

编号: 0258-7106(2011)03-0511-11

胶西北留村金矿成矿流体特征与矿床成因*

姜晓辉¹, 范宏瑞^{1*}, 胡芳芳¹, 杨奎锋¹, 孙宗锋², 孙之夫²

(1 中国科学院地质与地球物理研究所矿产资源研究重点实验室, 北京 100029;

2 山东黄金集团有限公司, 山东 莱州 264000)

摘要 留村金矿床位于胶东招远-莱州成矿带南端, 是发育于古老变质岩中的小型石英脉型金矿。流体包裹体研究表明, 留村金矿成矿流体为中低温、中低盐度的 H₂O-CO₂-NaCl 型流体体系, 成矿流体从初始 H₂O-CO₂-NaCl 体系逐渐演化成简单的低盐度 H₂O-NaCl 体系, 主成矿期的温度、压力分别为 161~354℃ 和 80~310 MPa。氢、氧同位素研究表明, 成矿流体主要源于岩浆热液, 后期可能有少量大气水的参与, 硫同位素研究表明成矿物质部分来自围岩, 同时也有深源硫的加入。减压降温导致的流体沸腾作用可能是留村金矿金沉淀成矿的主导因素。单颗粒黄铁矿 Rb-Sr 等时线测年数据表明, 留村金矿成矿时代为 (151.0 ± 2.7) Ma, 明显早于胶东地区大规模金成矿事件的时间 [(120 ± 10) Ma], 说明它们不是一个成矿事件的产物, 揭示胶西北在 150 Ma 左右时可能存在小规模的金矿化事件。

关键词 地球化学, 流体包裹体, 稳定同位素, 黄铁矿 Rb-Sr 等时线, 脉状矿床, 留村金矿, 胶西北

中图分类号: P618.51

文献标志码: A

Ore-forming fluids and genesis of Liucun gold deposit in northwestern Jiaodong Peninsula

JIANG XiaoHui¹, FAN HongRui¹, HU FangFang¹, YANG KuiFeng¹, SUN ZongFeng² and SUN ZhiFu²

(1 Key Laboratory of Mineral Resources, Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China; 2 Shandong Gold Group Co. Ltd., Laizhou 264000, Shandong, China)

Abstract

Located in the south of the Zhaoyuan-Laizhou gold ore belt of Jiaodong Peninsula, the Liucun gold deposit is a small typical quartz vein type gold deposit. Petrographic and fluid inclusion studies indicate that gold-bearing fluids of the Liucun gold deposit are characterized by H₂O-CO₂-NaCl with homogenization temperature being 161~354℃ and pressure conditions being 80~310 MPa at the main gold mineralization stage. Oxygen, hydrogen and sulfur isotope data show that ore fluids were mostly derived from magma. Water-rock interaction led to the formation of more crustal fluids with greater input of crust sulfur. Fluid immiscibility caused by cooling and pressure change was possibly responsible for gold precipitation. The Rb-Sr data of pyrites yield an isochron age of (151.0 ± 2.7) Ma, which is much earlier than the age of most gold deposits in Jiaodong peninsula [(120 ± 10) Ma]. There might have existed a small size gold mineralization in the Jiaodong gold province during 150 Ma.

Key words: geochemistry, fluid inclusion, stable isotope, pyrite Rb-Sr isochron age, vein type ore deposit, Liucun gold deposit, northwest Jiaodong Peninsula

* 本文得到国家自然科学基金项目(编号 40625010)和全国危机矿山接替资源找矿项目(编号 20089930)资助

第一作者简介 姜晓辉,女,1979年生,博士研究生,矿物、岩石和矿床学专业。Email:jiangxh@mail.igcas.ac.cn

** 通讯作者 范宏瑞,男,1963年生,研究员,岩石学和地球化学专业。Email:fanhr@mail.igcas.ac.cn

收稿日期 2010-12-20; 改回日期 2011-03-25。张绮玲编辑。

胶东是中国规模最大的金矿集区,前人将胶东矿集区自西向东划分为三大金成矿带,依次为招远-莱州、蓬莱-栖霞和牟平-乳山成矿带(陈光远等,1989)。其中,位于胶西北的招远-莱州成矿带是胶东金矿的主产区,其成矿时代主要集中在119~122 Ma(Yang et al., 2001; Zhang et al., 2003; Li et al., 2003)。

胶西北三山岛-仓上与新城-焦家断裂带位于莱州市北部,是胶东地区重要的金成矿带,留村金矿床位于这两大断裂控矿带南约35 km的留村断裂带附近(图1)。留村金矿规模较小,基础地质工作仍处于生产单位对围岩蚀变和地球化学原生晕及找矿预测等方面,对成矿机制及成矿时代的认识并不清楚。本文通过对留村金矿流体包裹体的详细研究,结合氢、氧、硫稳定同位素分析及单颗粒黄铁矿 Rb-Sr 等时线年代学测定,探讨该金矿的成矿流体演化及矿床成因。

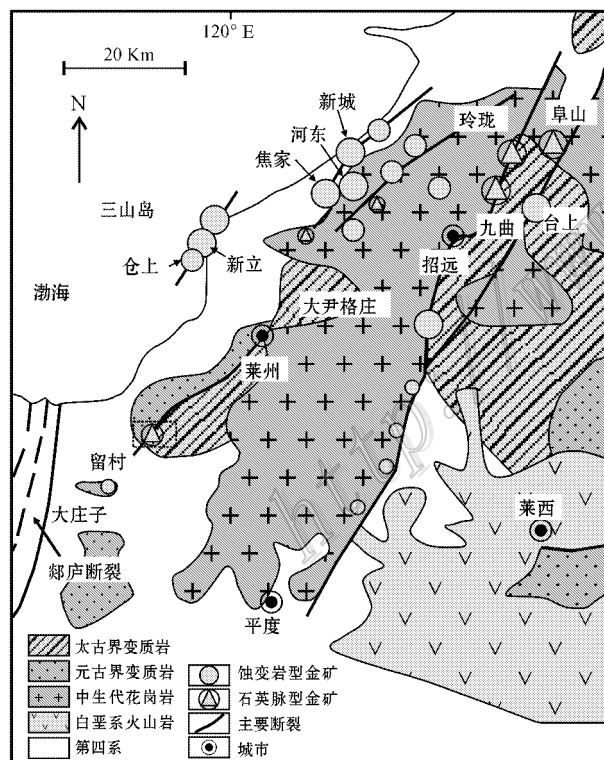


图1 胶东西北部金矿分布地质略图(底图据 Fan et al., 2003b; 范宏瑞等, 2005; Chen et al., 2005 修编)

Fig. 1 Geological sketch map of northwestern Jiaodong Peninsula, showing lithologic distribution, regional structure and locations of gold deposits(modified after Fan et al., 2003b; Fan et al., 2005; Chen et al., 2005)

1 区域与矿床地质

留村金矿床位于莱州市城区西南12 km的留村断裂带上,该断裂发育在新太古界胶东群与古元古界粉子山群的接触部位,走向15~50°,延伸4 km,断裂带宽20~40 m,倾向北西,倾角60~70°,断层泥比较发育。含金石英脉矿体产于接触带附近的构造破碎带中,矿体形态、产状严格受北东向断裂的控制(图2)。围岩蚀变具有对称分布的特征,从矿体向围岩依次为黄铁绢英岩或黄铁绢英岩化挤压片岩、钾硅化蚀变岩及弱蚀变的变质岩。围岩裂隙片理发育,几乎不含矿,局部发育断层泥。留村金矿矿石类型以低硫原生含金石英脉型为主,平均品位 $w(\text{Au})$ 3.5 g/t,矿体浅部平均厚度约1.5 m。钻孔工程表明在矿体下部发育蚀变岩型和细网脉型矿化。金属硫化物以黄铁矿为主,发育少量黄铜矿、方铅矿及闪锌矿等。金主要以自然金、银金矿产出,其赋存状态以裂隙金为主,其次是包体金。脉石矿物以石英为主,其次是绢云母、绿泥石、长石、方解石等。

根据野外脉体穿插关系、矿物共生组合和结构构造特点,结合室内显微镜下岩相学观察结果,可将留村金矿的成矿作用从早到晚分为3个主要阶段:Ⅰ黄铁矿-石英阶段,该阶段矿化在地表形成较宽的乳白色石英脉体,并零星发育少量浸染状粗粒黄铁矿、闪锌矿等硫化物。在矿体下部次级矿化带零星发育含黄铁矿的石英细脉;Ⅱ石英-黄铁矿阶段,该阶段发育大量黄铁矿及少量方铅矿、闪锌矿、黄铜矿和石英。黄铁矿以浸染状、块状和细网脉状为主,该阶段为金的主要沉淀成矿阶段;Ⅲ石英-碳酸盐阶段,主要以不含金属硫化物的石英-方解石细脉形式产出,为成矿晚期的产物。

2 流体包裹体研究

成矿流体活动记录在热液矿物及其流体包裹体中(陈衍景等,2007),流体包裹体是研究流体成分、密度和温度等流体介质条件的主要对象。本次流体包裹体的研究系统采集了留村矿区地表及岩芯中与成矿关系密切的石英硫化物脉及黄铁绢英岩等样品19件。先将这些样品磨制成厚度约为0.2 mm左右的双面抛光的薄片,进行岩相学和流体包裹体观察,

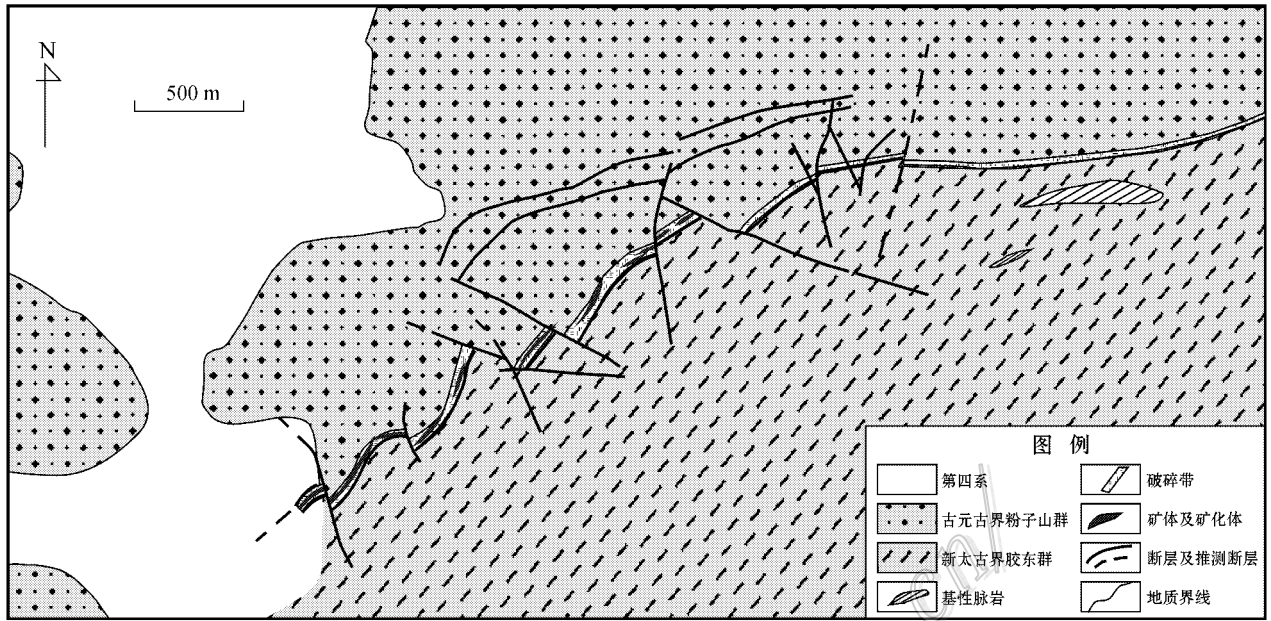
图2 留村矿区地质略图^①

Fig. 2 Geological sketch map of the Liucun gold deposit

然后选择有代表性的样品 10 件进行激光拉曼探针分析和包裹体显微测温。同时选择了 4 件石英硫化物脉挑选单矿物石英,进行流体包裹体群体成分分析,以判定成矿流体的成分、性质及其演化规律。

流体包裹体实验工作是在中国科学院地质与地球物理研究所矿产资源研究重点实验室流体包裹体实验室进行的。利用 Linkam THMS 600 型冷热台结合 ZEISS Axio 型光学显微镜,在 800 倍下对脉石矿物石英中的流体包裹体进行显微测温,单个包裹体物质成分是在英国 Renishaw 公司生产的 RM-2000 型激光拉曼探针仪上完成,激光拉曼仪器参数及冷热台仪器参数、实验测试方法和步骤见文献 (Fan et al. 2003b, 胡芳芳等 2005, 2008)。

2.1 流体包裹体岩相学研究

按室温下包裹体中物相组成,可区分出以下 2 类包裹体:I 型 H_2O-CO_2-NaCl 包裹体,可进一步区分为富水的 I a 型 H_2O-CO_2-NaCl 两相或三相包裹体和富 CO_2 的 I b 型 H_2O-CO_2-NaCl 两相或三相包裹体;II 型 $H_2O-NaCl$ 包裹体,包括气液两相和单液相 $H_2O-NaCl$ 包裹体。

I a 型包裹体为负晶形、椭圆形或不规则形,大小一般 $3\sim 12\ \mu m$,室温下呈 2~3 相 ($L_{H_2O} + L_{CO_2} \pm$

V_{CO_2}), $V_{CO_2} + L_{CO_2}$ 通常占包裹体体积的 40% 以下 (图 3a~d, 3h); I b 型富 CO_2 包裹体室温下以两相为主, $V_{CO_2} + L_{CO_2}$ 变化较大,占总体积的 40%~90% (图 3e~g),有时高达 95% 以上 (图 3f)。这类包裹体为负晶形、椭圆形或长条形,大小一般 $3\sim 16\ \mu m$; II 型 $H_2O-NaCl$ 溶液包裹体由 H_2O 气相和液相 ($V_{H_2O} + L_{H_2O}$) 组成,气相分数 5%~25%,长条形、椭圆形或不规则状 (图 3d, 3g, 3i),个体变化较大 ($3\sim 20\ \mu m$)。晚期矿化同时发育单相水溶液包裹体。

镜下观察表明,不同成矿阶段石英中的流体包裹体类型、分布及包裹体组合差别显著。成矿早期乳白色石英呈他形或半自形,镜下可见波状消光,该阶段石英中含有大量细小的米粒状包裹体,只有少数大小约 $4\sim 8\ \mu m$ 的原生 I 型 H_2O-CO_2-NaCl 包裹体可测,同时发育后期强烈的微裂隙化和愈合作用下形成的次生 I 型 H_2O-CO_2-NaCl 包裹体和 II 型 $H_2O-NaCl$ 溶液包裹体 (图 3a); 在主成矿阶段石英-黄铁矿脉中,石英干净透明或由于其中赋存细粒浸染状黄铁矿而呈烟灰色,在干净透明的石英中包裹体相对发育,局部呈群状 (图 3b) 或条带状 (图 3c, 3d, 3h),并可见少量浑圆状富 CO_2 包裹体孤立状或

① 中国科学院地质与地球物理研究所. 2010. 山东省莱州市南部地区构造-岩浆岩-金成矿模型与资源预测地质报告.

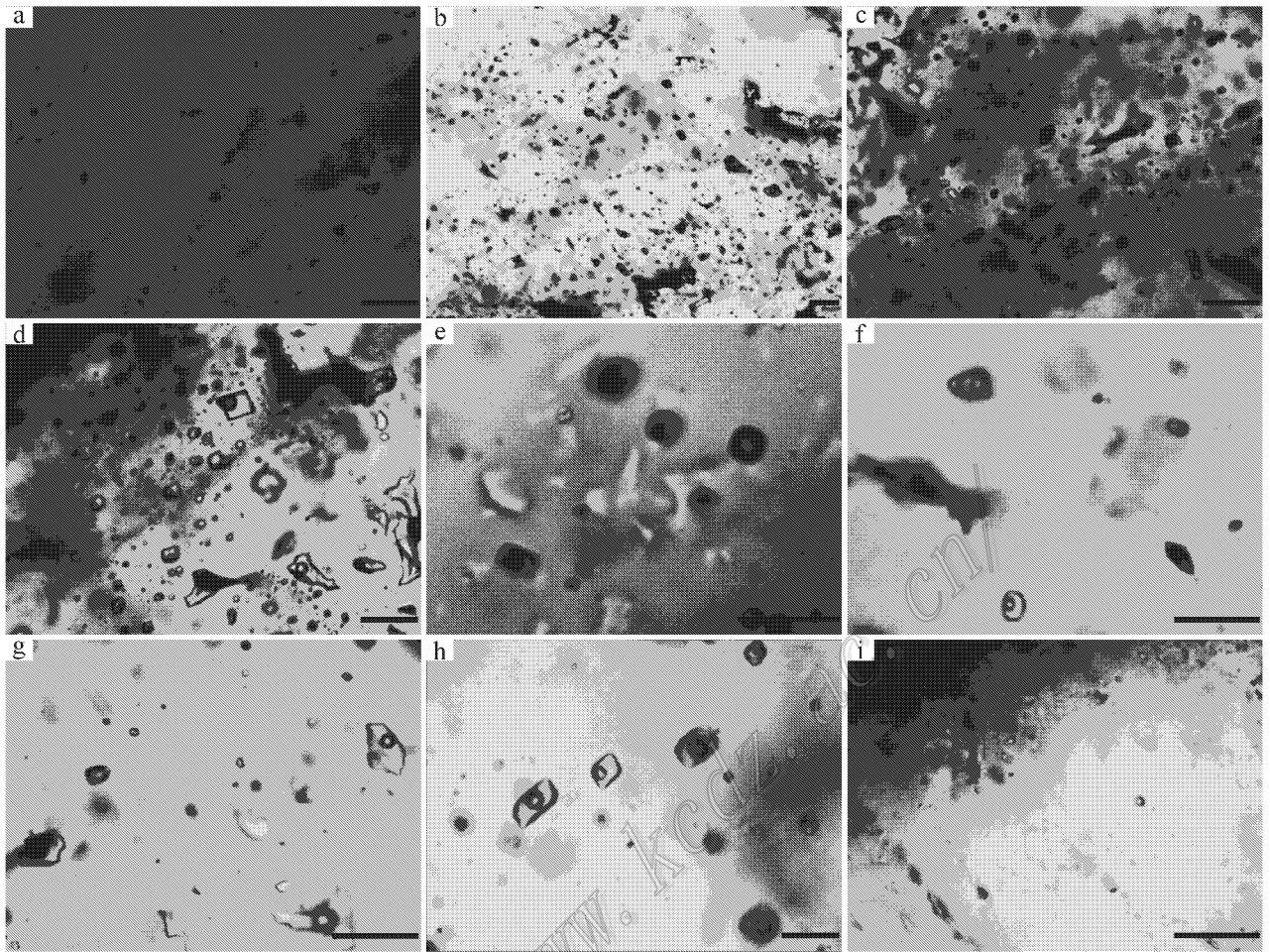


图3 留村金矿石英中流体包裹体显微照片(图中比例尺为 $20\mu\text{m}$)

a. 早期石英中次生 I a 型包裹体和 II 型包裹体; b~d. 烟灰色石英中 I a 型和 I b 型包裹体; e~g. 透明石英中 I a 型和 I b 型包裹体共存;
h. 透明石英中 I a 型包裹体群; i. 黄铁矿边缘细小原生 I b 型包裹体及次生 II 型包裹体

Fig. 3 Photomicrographs of fluid inclusions in the Liucun gold deposit (scale: $20\mu\text{m}$)

a. Coexistence of secondary fluid inclusions (type I a and type II) in the early stage quartz; b~d. Type I a and I b fluid inclusions in the smoky gray quartz; e~g. Coexistence of type I a and type I b fluid inclusions in the transparent quartz; h. Type I a fluid inclusion assemblage in the transparent quartz; i. Tiny primary type I b fluid inclusions and secondary type II fluid inclusions near pyrite at the main mineralization stage

随机分布,并与 II 型 $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$ 包裹体共存(图 3e~g);成矿晚期方解石-石英细脉中的透明自形-半自形石英中包裹体丰度明显减小,以原生 II 型 $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$ 包裹体为主,这类包裹体在成矿期透明石英中沿次生裂隙发育(图 3i),可被认为是从最晚期热液中捕获的流体包裹体。

2.2 显微测温结果及讨论

对留村矿区不同成矿阶段代表性样品中各类流体包裹体进行了详细的显微测温。留村矿区 $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}$ 包裹体是成矿流体的主要类型,在测温过程中, $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}$ 包裹体完全被冷冻后回温,发生的第一个相变化为固态 CO_2 的熔化(t_{m,CO_2}),所测得温度区间与纯 CO_2 的三相点(-56.6°C)比较,若

非常接近则表明它基本为纯 CO_2 ,若明显低于 -56.6°C 则表明其中可能有 CH_4 等物质的加入;第二个相变化为笼合物的熔化($t_{m,\text{clath}}$),其熔化温度表征流体体系的盐度;其后为包裹体内 CO_2 部分均一温度(t_{h,CO_2});最后为包裹体的完全均一温度($t_{h,\text{tot}}$,大多均一至液相,少量临界均一)。对成矿期及成矿晚期的 $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$ 包裹体测温时,首先将两相包裹体过冷却后冷冻回温,发生的第一个相变温度为固态冰融化温度($t_{m,\text{ice}}$),其后为包裹体的完全均一温度。将所测定的温度数据对(近 400 对测温数据)进行统计(表 1),并利用 MacFlincon 程序(Brown et al., 1995)计算相应的 $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}$ 包裹体参数。

显微测温结果(表 1)表明,成矿流体从早到晚连

表1 留村金矿流体包裹体显微测温结果

Table 1 Microthermometric data of fluid inclusions in the Liucun gold deposit

成矿阶段	包裹体主要类型(测试数)	$t_{m,CO_2}/^{\circ}C$	$t_{m,cl}/^{\circ}C$	$t_{h,CO_2}/^{\circ}C$	$t_{m,ice}/^{\circ}C$	$t_{h,tot}/^{\circ}C$	$w(NaCl_{eq})/\%$
成矿早期 (第I阶段)	I a 型 H ₂ O-CO ₂ -NaCl (68)	-56.9~-56.6	1.5~8.1	10.4~31.1		240~387	3.76~13.87
主成矿期 (第II阶段)	I a 型和 I b 型 H ₂ O-CO ₂ -NaCl (221)	-60.3~-56.6	1.3~9.4	9.3~31.1		183~323	1.23~14.33
	II 型 H ₂ O-NaCl (48)				-7.6~-0.1	161~354	0.18~11.22
成矿晚期 (第III阶段)	II 型 H ₂ O-NaCl (50)				-4.2~-0.2	132~233	0.35~6.74

注 括号内为测试包裹体数目; t_{m,CO_2} —固相 CO₂ 的熔化温度; $t_{m,clath}$ —笼合物的融化温度; t_{h,CO_2} —CO₂ 的部分均一温度(大多数部分均一至液相,少量临界均一); $t_{m,acc}$ —冰点; $t_{h,tot}$ —完全均一温度(大多数均一至液相,少量临界均一)。

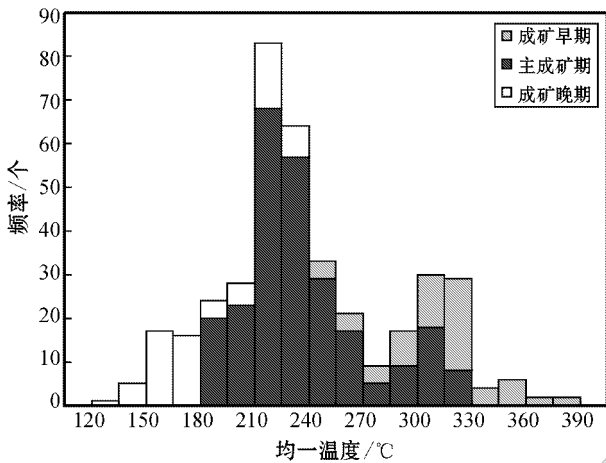


图4 留村金矿不同成矿阶段流体包裹体均一温度直方图

Fig. 4 Histograms showing homogenization temperature of fluid inclusions in the Liucun gold deposit

续演化,由成矿早期和主成矿期的 H₂O-CO₂-NaCl 流体体系逐渐演化为以 H₂O-NaCl 溶液为主的盐水体系,成矿早期均一温度区间介于 240~387℃ 之间,主成矿期温度范围相对比较宽泛(161~354℃),而成矿晚期均一温度明显降低(132~233℃)(图 4、图 5)。结合各成矿阶段流体包裹体均一温度与盐度分析(图 5),判断流体盐度整体为中低盐度($w(NaCl_{eq}) < 15\%$),主成矿阶段流体盐度相对更为分散, $w(NaCl_{eq})$ 从 0.18%~14.33% 不等,成矿晚期流体盐度 $w(NaCl_{eq})$ 整体偏低至 0.35%~6.74%,反映了成矿流体具有温度、盐度逐渐降低的连续演化趋势。

镜下观察及流体测温结果表明,I a 型和 I b 型 H₂O-CO₂-NaCl 包裹体与成矿关系密切,是留村矿区的主要包裹体类型。利用 MacFlincor 程序(Brown et al., 1995)对 H₂O-CO₂-NaCl 包裹体的含碳相密度

和包裹体总密度等进行分析,成矿早期流体含碳相密度(ρ_{CO_2})和包裹体总密度(ρ)分别为 0.17~0.85 g/cm³ 和 0.73~0.98 g/cm³。主成矿期流体含碳相密度(ρ_{CO_2})和包裹体总密度(ρ)分别为 0.01~0.69 g/cm³ 和 0.68~0.99 g/cm³,在主成矿阶段可见含碳相密度显著差异的 H₂O-CO₂ 包裹体在同一视域出现,其均一温度大体相近(图 3f)。H₂O-CO₂-NaCl 包裹体的 CO₂ 固相熔化温度多集中于 CO₂ 的三相点(-56.6℃)附近,成矿早期只有少数略低,为 -56.9~-56.7℃(表 1 及图 5),表明成矿流体为简单的 H₂O-CO₂-NaCl 的流体,而主成矿期低于 CO₂ 三相点的 H₂O-CO₂-NaCl 的包裹体相对增多,表明成矿流体成分可能发生了变化,局部有 CH₄ 等成分的加入。

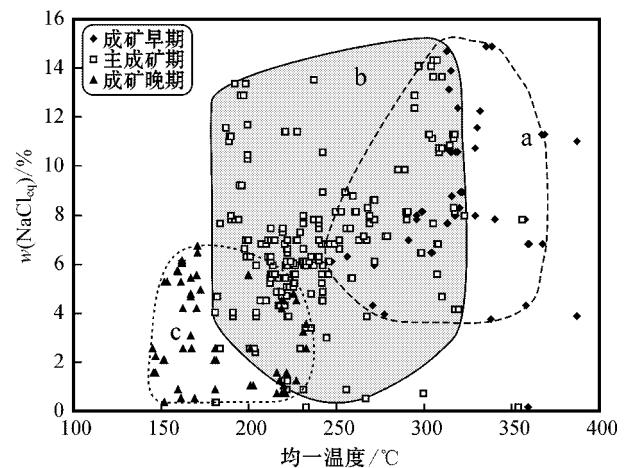


图5 留村金矿流体包裹体均一温度与盐度关系图解

a. 成矿早期 H₂O-CO₂-NaCl 包裹体; b. 主成矿期 H₂O-CO₂-NaCl 包裹体和 H₂O-NaCl 溶液包裹体; c. 成矿晚期 H₂O-NaCl 溶液包裹体

Fig. 5 Homogenization temperature versus salinity diagram of fluid inclusions in the Liucun gold deposit

a. H₂O-CO₂-NaCl fluid inclusions at the early stage; b. H₂O-CO₂-NaCl fluid inclusions and H₂O-NaCl fluid inclusions at the main mineralization stage; c. H₂O-NaCl fluid inclusions at the late stage

Ia型和Ib型包裹体在9.3~31.1℃温度区间内CO₂部分均一,大多数流体包裹体部分均一至液相,少量部分均一至气相,I型包裹体大多完全均一至液相,只有极少数包裹体完全均一至气相。主成矿阶段低密度与高密度H₂O-CO₂-NaCl包裹体和水溶液包裹体共存(图3e),测温结果显示两种不同密度的H₂O-CO₂包裹体和水溶液包裹体均一温度比较接近,可以认为成矿流体在被捕获过程中可能发生了沸腾不混溶(范宏瑞等,2003a;卢焕章等,2004;胡芳芳等,2008)。根据测温结果,这些组合显示的沸腾温度为221~255℃。

II型H₂O-NaCl包裹体在主成矿阶段石英中随机分布,在成矿晚期石英-方解石脉中显示出原生发育的状态。包裹体的冰点、均一温度整体上低于主成矿期。

留村金矿床成矿早期和主成矿期石英中发育大量含CO₂包裹体,为流体捕获压力的估算提供了可能。根据上述显微测温结果,流体包裹体的压力估算参照(Brown et al., 1989)H₂O-CO₂-NaCl体系*p-x*相图,获得的成矿前期流体捕获压力介于100~435 MPa之间,主成矿期流体捕获压力为80~310 MPa。随着成矿流体的演化,流体捕获压力趋于降低。

2.3 流体包裹体成分分析

单个包裹体的激光拉曼探针分析选择了部分有代表性的I型包裹体。测试结果表明,除寄主矿物石英的特征峰外,I型包裹体的气相成分出现CO₂特征峰(1281 cm⁻¹和1387 cm⁻¹)和液相水特征峰(3310~3610 cm⁻¹) (图6)。

流体包裹体群体成分分析在中国科学院地质与

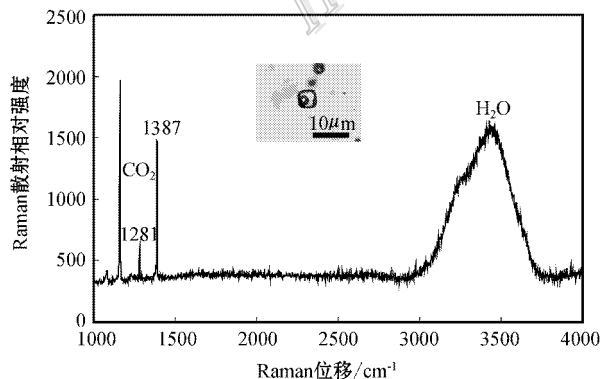


图6 留村金矿H₂O-CO₂包裹体激光拉曼光谱

Fig. 6 Laser Raman spectra of typical H₂O-CO₂ inclusions in the Liucun gold deposit

地球物理研究所流体包裹体实验室完成。在DT-4型矿物包裹体爆裂温度测试仪上测定石英包裹体的爆裂曲线。液相成分分析,将已经清洗的样品用爆裂法打开,再将清洗液送至HIC-6A离子色谱仪测定液相中离子成分,数据处理为Quadstar TM 422分析软件;气相成分分析,将爆裂打开的包裹体气体送入日本产RG202型四极质谱(QMS)仪测定包裹体气相组分。

本文对含团块状及浸染状黄铁矿的脉石英及黄铁绢英岩中的石英进行了群体成分分析(表2)。结果表明,气相成分以H₂O和CO₂为主并含有少量的CH₄和N₂。在包裹体液相成分中,阳离子以Na⁺、K⁺为主,其次为Ca²⁺,阴离子以Cl⁻为主,其次为SO₄²⁻,成矿流体成分整体上属于Na-Cl型。

2.4 成矿流体演化

流体包裹体研究表明,留村金矿成矿流体早期为H₂O-CO₂-NaCl流体,主成矿期为H₂O-CO₂-NaCl ± CH₄流体,成矿晚期则演化为简单的H₂O-NaCl流体,基本不含CO₂组分,属于典型的中低温、中低盐度流体体系。

留村金矿主成矿阶段局部富CO₂的包裹体中含有少量CH₄(摩尔分数0.01%~0.22%),而成矿早期捕获的流体包裹体基本上为H₂O-CO₂-NaCl包裹体,这表明成矿流体从初始H₂O-CO₂流体演化为有CH₄加入的H₂O-CO₂-NaCl ± CH₄流体。CH₄的来源可能与H₂渗透进入到流体包裹体内发生的再平衡作用有关(Hall et al., 1990; 1995; Sterner et al., 1995; Ridley et al., 1999; 胡芳芳等, 2008)。主成矿期石英中局部可见2至3相的富CO₂包裹体和H₂O包裹体共存,它们具有不同相比例和不同密度,其均一温度比较相近,反映该期流体在被捕获时有沸腾不混溶现象发生(Ramboz et al., 1982; Roedder, 1984; Shepherd et al., 1985; 卢焕章等, 2004; 胡芳芳等, 2008)。通过流体包裹体测温数据计算获得成矿早期(100~435 MPa)至主成矿期(80~310 MPa)流体压力有所降低,结合野外观察表明,成矿早期主要以压扭性构造为主,到主成矿期压扭性构造向张性构造转变,流体压力下降,这可能是流体发生沸腾不混溶作用的主导因素之一。

3 稳定同位素研究

本文选取留村金矿不同成矿阶段硫化物石英脉

表 2 留村金矿石英中流体包裹体群体成分特征
Table 2 Composition of fluid inclusions in the Liucun gold deposit

样品编号	岩性	x (气相) $\%$					τ (液相离子) $\%$ ($\mu\text{g/g}$)					
		H ₂ O	N ₂	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
08LZ034	含硫化物脉石英	93.87	0.13	5.89	0.08	0.01	6.12	1.07	5.07	0.27	-	0.16
L03-24	含硫化物脉石英	97.25	0.11	2.49	0.12	0.02	3.93	13.92	4.62	0.34	-	0.49
L04-04	含硫化物脉石英	95.76	0.12	4.00	0.09	0.02	7.86	2.79	5.70	0.37	-	1.04
L11-28	黄铁绢英岩	97.94	0.21	1.55	0.22	0.03	4.62	4.08	3.99	0.57	0.03	0.23

注：CO₂、F⁻ 未检出未列入表格；“-”为未检出。中国科学院地质与地球物理研究所流体包裹体实验室朱和平测试。

表 3 留村金矿主成矿阶段氢、氧同位素组成
Table 3 Oxygen and hydrogen isotope analyses of the Liucun gold deposit

样号	采样位置	样品性质	成矿阶段	$\delta^{18}\text{O}_{\text{石英}}/\text{‰}$	$t_h/\text{°C}$	$\Delta t_p/\text{°C}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{水}}/\text{‰}$	$\delta\text{D}_{\text{水}}/\text{‰}$
08LZ034	留村矿带南端	含方铅矿石英脉	主成矿期	12.2	234	80	5.8	-66.2
L03-24	ZK-6-1(-176.3 m)	含黄铁矿石英脉	主成矿期	12.5	215	80	5.4	-65.2
L11-28	ZK-6-2(-198 m)	黄铁绢英岩	成矿早期	12.6	257	140	8.5	-69.1
L04-04	ZK28-3(-279.5 m)	片麻岩中石英脉	成矿早期	12.8	248	140	8.5	-64.0

注 $\delta^{18}\text{O}_{\text{水}}$ 由 $10^3 \ln\alpha = \delta^{18}\text{O}_{\text{石英}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 计算得出, $10^3 \ln\alpha$ 采用 $3.38 \times 10^6/T^2 - 3.40$ (Clayton et al., 1972), T 为主成矿期包裹体均一温度 (t_h) 与压力校正温度 (Δt_p) 之和。

中的石英、黄铁矿和方铅矿分别进行 H、O 和 S 稳定同位素分析, 并与矿区围岩进行对比。

样品处理过程中, 首先将代表性样品粉碎至 40~80 目, 手工挑选出纯度大于 99% 的纯净石英 (10 g)、黄铁矿和方铅矿 (各 2 g) 用于稳定同位素分析。样品分析测试均在核工业北京地质研究院分析测试中心完成。氢同位素分析采用热爆法, 首先从石英样品中提取包裹体 H₂O, 使之与金属铬在 800°C 条件下反应生成 H₂, 然后用质谱进行氢同位素测定。氧同位素分析采用 BrF₅ 法, 将石英在 550~700°C 条件下与 BrF₅ 反应生成 O₂, 再使 O₂ 与碳棒反应生成 CO₂, 然后用质谱测定其中的氧同位素, 测试结果以 SMOW 为标准。硫同位素分析将硫化物与 V₂O₅ 在高温下反应生成 SO₂, 用质谱测定其中的硫同位素 $\delta^{34}\text{S}$ 以 CDT 为标准。氢、氧和硫同位素测定仪器为 MAT-253, 分析精度 $\pm 0.2\text{‰}$ 。

3.1 氢、氧同位素研究

选取地表及岩芯代表性含硫化物石英脉, 通过脉石英氧同位素及石英内包裹体水氢同位素组成分析, 研究留村金矿成矿热液的来源和演化。同时与区域老地层及位于留村金矿南部的大庄子矿区硫化物石英脉中的氢、氧同位素进行对比分析。测试结果列于表 3 和表 4 中, 所列数据均相对于国际标准 SMOW 值。

根据 Clayton 等 (1972) 的平衡方程 $10^3 \ln\alpha = 3.38 \times 10^6/T^2 - 3.40$ (T 为测试样品流体包裹体均

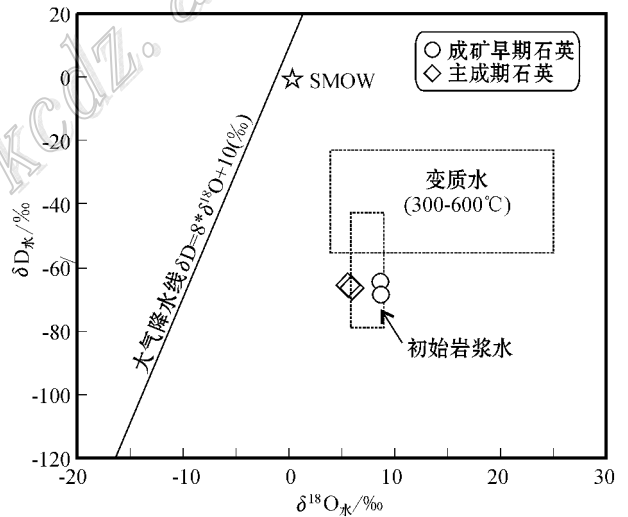


图 7 留村金矿石英流体包裹体氢氧同位素关系图 (底图据 Taylor, 1979)

Fig. 7 Fluid $\delta\text{D}-\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ characteristics of the Liucun gold-deposit, showing the isotopic fields for common geological waters (after Taylor, 1979)

一温度平均值与压力校正温度之和), 计算获得与石英达到平衡时成矿热液的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{水}}$ 值介于 5.4‰~8.5‰之间 (表 3), 实验直接测定流体包裹体水, 获得成矿热液 $\delta\text{D}_{\text{水}}$ 值范围为 -69.1‰~-64.0‰。在 $\delta\text{D}-\delta^{18}\text{O}$ 关系图上 (图 7), 留村矿区成矿热液投影点落在岩浆水范围及附近, 这表明留村金矿成矿流体主要来源于岩浆水, 成矿后期有少量大气水的混入。

表4 留村金矿硫同位素组成
Table 4 Sulfur isotope compositions of the Liucun gold deposit

采样位置及样品编号	岩性(样品位置)	单矿物	$\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}/\text{‰}$
矿体及矿化带			
08LZ34	含方铅矿的石英脉(地表)	方铅矿	7.3
08LZ082	含黄铁矿的石英脉(地表)	黄铁矿	10.4
08LZ38	含方铅矿、黄铁矿的石英脉(地表)	黄铁矿	8.8
08LZ071	弱蚀变的黄铁绢英岩(-378 m)	黄铁矿	11.2
L05-14	含黄铁矿的石英脉体(-206.7 m)	黄铁矿	9.1
L03-13	片麻岩中含黄铁矿石英脉(-216.8 m)	黄铁矿	10.2
L03-24	片麻岩中含黄铁矿的石英脉(-176.3 m)	黄铁矿	12.2
L11-28	黄铁绢英岩(-198 m)	黄铁矿	10.3
L13-09	黄铁绢英岩中含黄铁矿石英脉(-115 m)	黄铁矿	11.4
L04-13	黄铁绢英岩化片麻岩(-241 m)	黄铁矿	3.6
L16-03	强变形绢英岩化变粒岩(-339.4 m)	黄铁矿	2.2
L16-13	黄铁绢英岩中含黄铁矿石英脉(-304 m)	黄铁矿	-0.1
L05-13	黄铁绢英岩(-211.3 m)	黄铁矿	-0.8
矿区围岩			
08LZ010	斜长角闪岩中顺层石英脉(东宋铁矿1#采井)	黄铁矿	10
08LZ011	斜长角闪岩中顺层石英脉(东宋铁矿1#采井)	黄铁矿	10
08LZ012	角闪岩中中层石英脉(东宋铁矿1#采井)	黄铁矿	10.2

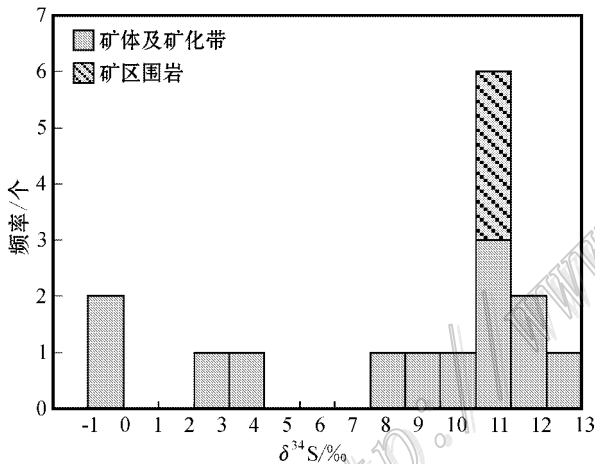


图8 留村金矿硫同位素组成直方图

Fig. 8 Histogram of sulfur isotope compositions of the Liucun gold deposit

3.2 硫同位素研究

留村金矿金主要赋存在硫化物中,硫化物中硫的来源可以代表成矿物质来源。实验测试结果表明,留村矿区 $\delta^{34}\text{S}$ 分布相对离散(表4),其中部分样品的 $\delta^{34}\text{S}$ 值介于7.3‰~12.2‰,集中于10‰附近,与围岩粉子山群的 $\delta^{34}\text{S}$ 值(10‰)具有一致的分布特征(图8),与胶东群变质岩中 $\delta^{34}\text{S}$ 值(7.2‰~7.8‰)也比较接近(杨忠芳等,1998;毛景文等,2002,2005),由此可以认为硫部分来自于围岩,为典型的壳源硫(王义文等,2002);另外部分样品的 $\delta^{34}\text{S}$ 值分布在-0.8‰~3.6‰之间,属于低正值或近于

零值,即以富重硫为特征,具有深源硫特征(毛景文等,2002,2005)。以往研究表明,大多数金矿床 $\delta^{34}\text{S}$ 值主体集中在0~10‰,也有部分显示明显负值(陈衍景等,2004;毛景文等,2005;王义文等,2002)。近年来越来越多的研究认为深部流体对成矿作用具有重要意义(毛景文等,2005)。从样品的采样位置来看,较低 $\delta^{34}\text{S}$ 值的样品主要采自矿区深部钻孔岩芯,浅表样品中黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$ 值普遍在10‰附近,夏林(2003)曾在留村地表黄铁矿中获得高达13.4‰的 $\delta^{34}\text{S}$ 值。因此,留村矿区的金矿化可以解释为深源流体沿主构造带上升过程中混染了围岩组分并在构造有利地段沉淀成矿。

4 成矿时代

为了确定留村金矿的成矿时代,本次研究选择了矿区内强蚀变黄铁绢英岩中单颗粒黄铁矿进行超低本底Rb-Sr等时线定年。该方法不仅可以避免不同矿物由于封闭温度差异造成的同位素体系不平衡,同时又可以减少样品用量(小于1 mg),提高测年的精度与准确性。

首先将取自钻孔岩芯的黄铁绢英岩样品破碎至40~60目,在双目镜下手工挑选自形程度较好的纯净单颗粒黄铁矿,Rb-Sr化学分离与质谱测试在中国科学院地质与地球物理研究所固体同位素地球化学实验室完成,全流程本底Rb低于4 pg,Sr低于6 pg(较常规流程本底低2个数量级)。质谱测试在该实

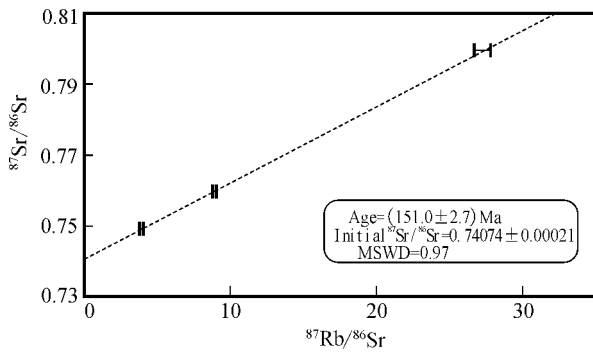


图9 留村矿区单颗粒黄铁矿 Rb-Sr 等时线

Fig. 9 Rb-Sr isochron of single pyrite from the Liucun gold deposit

实验室的 IsoProbe-T 固体热电离子质谱计上完成。仪器参数及操作流程详见文献(陈福坤等, 2005)。

测试结果表明,留村金矿单颗粒黄铁矿的 Rb-Sr 等时线年龄为 $(151.0 \pm 2.7) \text{Ma}$ (图9)。近年来不同学者在胶东不同金矿集区获得的金成矿年龄集中在 $(120 \pm 10) \text{Ma}$ 的范围内(Yang et al., 2001; Zhai et al., 2001, 2002, 2004; Yang et al., 2003; Hu et al., 2004; Chen et al., 2005), 表明胶东大多数金矿成矿作用是同一成矿背景和同一构造-岩浆-流体体系的产物(Zhai et al., 2004; 胡芳芳等, 2005; 2008)。留村金矿 $(151.0 \pm 2.7) \text{Ma}$ 的成矿时代明显早于胶东地区大规模金成矿事件 $(120 \pm 10) \text{Ma}$, 说明它与胶东大多数金矿不是一个成矿事件的产物, 因此可以认为在招-莱成矿带除了 120Ma 左右的金主成矿事件外, 还存在着 150Ma 左右的小规模金矿化事件。留村金矿内侵入岩年代学研究表明, 没有与成矿相关的中生代侵入体, 而在留村矿区外围的莱州市东部发育玲珑-滦家河岩体, 其侵位时代为 $157 \sim 159 \text{Ma}$ (未刊资料), 这一时限早于留村金矿的金矿化时代, 表明二者可能存在成因联系, 留村韧性剪切带内的金矿化事件很可能与东部滦家河岩体和玲珑岩体的侵位有关。结合含矿石英脉中流体包裹体测温结果及矿体与岩体的位置关系(中低温热液型矿床与岩体一般相距 $5 \sim 10 \text{km}$) 分析, 留村金矿区很可能属于岩浆期后的中低温热液矿床。

5 结论

(1) 留村金矿成矿流体为典型的中低温、中低盐度流体体系, 成矿流体从初始的 $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}$ 体

系演化为 $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl} \pm \text{CH}_4$ 的成矿流体, 成矿晚期则演化成简单的低盐度 $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$ 体系。成矿早期流体压力介于 $100 \sim 435 \text{MPa}$ 之间, 主成矿期流体压力为 $80 \sim 310 \text{MPa}$, 成矿流体捕获压力趋于降低, 减压降温导致的流体沸腾作用可能是留村金矿沉淀成矿的主导因素。

(2) 氢、氧同位素研究表明, 成矿流体主要源于岩浆热液, 后期可能有少量大气水的参与, 硫同位素研究表明成矿物质部分来自围岩, 同时也有深源硫的加入。

(3) 单颗粒黄铁矿 Rb-Sr 等时线测年表明, 留村金矿成矿时代为 $(151.0 \pm 2.7) \text{Ma}$, 明显早于胶东地区大规模金成矿事件 $(120 \pm 10) \text{Ma}$, 说明它们不是一个成矿事件的产物, 胶西北可能存在 150Ma 左右的小规模金矿化事件。

志 谢 野外工作中得到山东黄金集团莱州市地质矿产勘查有限公司领导和地测科人员的大力支持和协助, 匿名审稿专家提出了宝贵的修改意见, 谨致谢忱。

References

- Brown P E and Hagemann S G. 1995. MacFlincon and its application to fluids in Archean lode-gold deposits [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59: 3943-3952.
- Brown P E and Lamb W M. 1989. P-V-T properties of fluids in the system $\text{CO}_2 \pm \text{H}_2\text{O} \pm \text{NaCl}$: New graphical presentations and implications for fluid inclusion studies [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53: 1209-1221.
- Chen F K, Li Q L, Li C F, Li X H, Wang X L and Wang F. 2005. Prospect of Hi precision mass spectrometer in isotope geochemistry [J]. *Earth Science*, 30(6): 639-645 (in Chinese with English abstract).
- Chen G Y, Shao W and Sun D S. 1989. Genetic mineralogy of gold deposits in Jiaodong region with emphasis on gold prospecting [M]. Chongqing: Chongqing Publishing House. 125-234 (in Chinese with English abstract).
- Chen Y J, Pirajno F, Lai Y and Li C. 2004. Metallogenic time and tectonic setting of the Jiaodong gold province, eastern China [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 20(4): 907-922 (in Chinese with English abstract).
- Chen Y J, Pirajno F and Qi J P. 2005. Origin of gold metallogeny and sources of ore-forming fluids, Jiaodong Province, eastern China [J]. *International Geology Review*, 47: 530-549.
- Chen Y J, Ni P, Fan H R, Pirajno F, Lai Y, Su W C and Zhang H.

2007. Diagnostic fluid inclusions of different types hydrothermal gold deposits [J]. *Acta Petrologica Sinica* , 23(9): 2085-2108 (in Chinese with English abstract).
- Clayton R N , O'Neil J R and Mayeda T K. 1972. Oxygen isotope exchange between quartz and water [J]. *Geophysical Research Letters* , 77 : 3057-3067.
- Fan H R , Xie Y H , Zhai M G and Jin C W. 2003a. A three stage fluid flow model for Xiaqingling lode gold metallogenesis in the He 'nan and Shanxi Provinces , central China [J]. *Acta Petrologica Sinica* , 19(2): 260-266 (in Chinese with English abstract).
- Fan H R , Zhai M G , Xie Y H and Yang J H. 2003b. Ore-forming fluids associated with granite-hosted gold mineralization at the Sanshandao deposit , Jiaodong gold province , China [J]. *Mineralium Deposita* , 38 : 739-750.
- Fan H R , Hu F F , Yang J H , Shen K and Zhai M G. 2005. Fluid evolution and large-scale gold metallogeny during Mesozoic tectonic transition in the eastern Shandong Province [J]. *Acta Petrologica Sinica* , 21(5): 1317-1328 (in Chinese with English abstract).
- Hall D L and Bodnar R J. 1990. Methane in fluid inclusions from granulites : A product of hydrogen diffusion [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* , 54 : 641-651.
- Hall D L and Sterner S M. 1995. Experimental diffusion of hydrogen into synthetic fluid inclusions in quartz [J]. *Journal of Metamorphic Geology* , 13 : 345-355.
- Hu F F , Fan H R , Yang J H , Wan Y S , Liu D Y , Zhai M G and Jin C W. 2004. Mineralizing age of the Rushan lode gold deposit in the Jiaodong Peninsula : SHRIMP U-Pb dating on hydrothermal zircon [J]. *Chinese Science Bulletin* , 49(15): 1629-1636.
- Hu F F , Fan H R , Shen K , Zhai M G , Jin C W and Chen X S. 2005. Nature and evolution of ore-forming fluids in the Rushan lode gold deposit , Jiaodong Peninsula of eastern China [J]. *Acta Petrologica Sinica* , 21(5): 1329-1338 (in Chinese with English abstract).
- Hu F F , Fan H R , Yu H , Liu Z H , Song L F and Jin C W. 2008. Fluid inclusions in the Sanjia lode gold deposit , Jiaodong Peninsula of eastern China [J]. *Acta Petrologica Sinica* , 24(9): 2037-2044 (in Chinese with English abstract).
- Li J W , Vasconcelos P M , Zhang J , Zhou M F , Zhang X J and Yang F H. 2003. $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ constraints on a temporal link between gold mineralization , magmatism , and continental margin transtension in the Jiaodong gold province , Eastern China [J]. *Journal of Geology* , 111 : 741-751.
- Lu H Z , Fan H R , Ni P , Ou G X , Shen K and Zhang W H. 2004. Fluid inclusion [M]. Beijing : Science Press. 1-450 (in Chinese).
- Mao J W , He Y and Ding T P. 2002. Mantle fluids involved in metallogenesis of Jiaodong (East Shandong) gold district : Evidence of C , O and H isotopes [J]. *Mineral Deposits* , 22 : 121-128 (in Chinese with English abstract).
- Mao J W , Li H M , Wang Y T , Zhang C Q and Wang R T. 2005. The relationship between mantle-derived fluid and gold ore-formation in the Eastern Shandong Peninsula : Evidences from D-O-C-S isotopes [J]. *Acta Geologica Sinica* , 79 : 839-857 (in Chinese with English abstract).
- Ramboz C , Pichavant M and Weisbrod A. 1982. Fluid immiscibility in natural processes : Use and misuse of fluid inclusion data. II. Interpretation of fluid inclusion data in terms of immiscibility [J]. *Chemical Geology* , 37 : 29-46.
- Ridley J R and Hagemann S G. 1999. Interpretation of post-entrapment fluid-inclusion re-equilibration at the Three Mile Hill , Marvel Loch and Griffins Find high-temperature lode-gold deposits , Yilgarn Craton , Western Australia [J]. *Chemical Geology* , 154 : 257-278.
- Roedder E. 1984. Fluid inclusions [M]. *Review in Mineralogy* , 12 : 1-644.
- Shepherd T J , Rankin A H and Alderton D H M. 1985. A practical guide to fluid inclusion studies [M]. London : Blackie & Son Ltd. 1-239.
- Sterner S M , Hall D L and Keppler H. 1995. Compositional re-equilibration of fluid inclusions in quartz [J]. *Contribution to Mineralogy and Petrology* , 119 : 1-15.
- Taylor H P. 1979. Oxygen and hydrogen isotope relations in hydrothermal ore deposits [A]. In : Barnes H L , ed. *Geochemistry of hydrothermal ore deposits* [C]. New York : Wiley. 236-277.
- Wang Y W , Zhu F S and Gong R T. 2002. Tectonic isotope geochemistry-further study on sulphur isotope of Jiaodong gold concentration area [J]. *Gold* , 23(4): 1-16 (in Chinese with English abstract).
- Xia L. 2003. Tectonic physicochemistry study on regional fluid in East Shandong area during Mesozoic gold mineralization (Ph. D dissertation) [D]. Supervisor : Lu G X. Beijing : Chinese Academy of Geological Sciences. 107p (in Chinese with English abstract).
- Yang J H and Zhou X H. 2001. Rb-Sr , Sm-Nb , and Pb isotope systematics of pyrite : Implications for the age and genesis of lode gold deposits [J]. *Geology* , 29 : 711-714.
- Yang J H , Wu F Y and Wilde S A. 2003. A review of the geodynamic setting of large-scale Late Mesozoic gold mineralization in the North China Craton : An association with lithospheric thinning [J]. *Ore Geology Reviews* , 23 : 125-152.
- Yang Z F , Xu J K and Zhao L S. 1998. The tectonic evolution of the crust and the geochemistry of gold mineralization in Jiaodong district [M]. Beijing : Geol. Pub. House. 1-157 (in Chinese).
- Zhai M G , Yang J H and Liu W J. 2001. Large clusters of gold deposits and large-scale metallogenesis in the Jiaodong Peninsula , eastern China [J]. *Science in China (Series D)* , 44 : 758-768.
- Zhai M G , Yang J H , Fan H R , Miao L C and Li Y G. 2002. A large-scale cluster of gold deposits and metallogenesis in the Eastern North China Craton [J]. *International Geology Review* , 44 : 458-476.
- Zhai M G , Zhu R X , Liu J M , Meng Q R , Hou Q L , Hu S B , Li Z , Zhang H F and Liu W. 2004. Time range of Mesozoic tectonic regime inversion in eastern North China Block [J]. *Science in China*

(Series D), 47(2): 151-160.

Zhang L C, Shen Y C, Liu T B, Zeng Q D, Li G M and Li H M. 2003. $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ and Rb-Sr isochron dating of the gold deposits on northern margin of the Jiaolai Basin, Shandong, China[J]. Science in China(Series D), 46(7): 708-718.

附中文参考文献

陈福坤,李秋立,李潮峰,李向辉,王秀丽,王芳. 2005. 高精度质谱计在同位素地球化学的应用前景[J]. 地球科学, 30(6): 639-645.

陈光远,邵伟,孙岱生. 1989. 胶东金矿成因矿物学与找矿[M]. 重庆:重庆出版社. 125-234.

陈衍景, Pirajno F, 赖勇, 李超. 2004. 胶东矿集区大规模成矿时间和构造环境[J]. 岩石学报, 20(4): 907-922.

陈衍景, 倪培, 范宏瑞, Pirajno F, 赖勇, 苏文超, 张辉. 2007. 不同类型热液金矿系统的流体包裹体特征[J]. 岩石学报, 23(9): 2085-2108.

范宏瑞, 谢奕汉, 翟明国, 金成伟. 2003. 豫陕小秦岭脉状金矿床三期流运移成矿作用[J]. 岩石学报, 19(2): 260-266.

范宏瑞, 胡芳芳, 杨进辉, 沈昆, 翟明国. 2005. 胶东中生代构造

体制转折过程中流体演化和金的大规模成矿[J]. 岩石学报, 21(5): 1317-1328.

胡芳芳, 范宏瑞, 沈昆, 翟明国, 金成伟, 陈绪松. 2005. 胶东三山脉状金矿床成矿流体性质与演化[J]. 岩石学报, 21(5): 1329-1338.

胡芳芳, 范宏瑞, 于虎, 刘振豪, 宋林夫, 金成伟. 2008. 胶东三甲金矿床流体包裹体特征[J]. 岩石学报, 24(9): 2037-2044.

卢焕章, 范宏瑞, 倪培, 欧光习, 沈昆, 张文淮. 2004. 流体包裹体[M]. 北京: 科学出版社. 1-450.

毛景文, 赫英, 丁梯平. 2002. 胶东金矿形成期间地幔流体参与成矿过程的碳氧氢同位素证据[J]. 矿床地质, 22: 121-128.

毛景文, 李厚民, 王义天, 张长青, 王瑞廷. 2005. 地幔流体参与胶东金矿成矿作用的氢氧碳硫同位素证据[J]. 地质学报, 79: 839-857.

王义文, 朱奉三, 宫润谭. 2002. 构造同位素地球化学-胶东金矿集中区硫同位素再研究[J]. 黄金, 23(4): 1-16.

夏林. 2003. 胶东中生代金成矿期区域流体的构造物理化学研究(博士学位论文)[D]. 北京: 中国地质科学院. 101-117.

杨忠芳, 徐景奎, 赵伦山. 1998. 胶东区域地壳演化与金成矿作用地球化学[M]. 北京: 地质出版社. 1-107.

<http://www.kcdz.com>