

文章编号: 0258-7106 (2002) 03-0283-09

陕西金龙山卡林型金矿带成矿流体地球化学研究^{*}张 静^{1,2} 陈衍景^{1,2} 张复新³ 李 超¹

(1 北京大学地球与空间科学学院, 北京 100871; 2 南京大学内生矿床国家重点实验室, 江苏 南京 210093; 3 西北大学地质学系, 陕西 西安 710069)

摘 要 陕西金龙山金矿的流体包裹体研究表明,成矿流体属于 $\text{Na}^+ - \text{Cl}^-$ 型;从成矿早期到晚期,流体的氧化性逐渐增强,成矿深度逐渐变浅,大气降水混入增多,有机组分增多。石英包裹体的 Na^+ 、 K^+ 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 以及阴、阳离子总量都高于同期共生的方解石,而 Mg^{2+} 和 F^- 则相反;含铁方解石的 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 和包裹体 δD 均低于方解石和石英。用配位化学理论将这些差异解释为同一流体系统水岩作用的结果。氢、氧、碳同位素指示了流体主要来自建造水和大气降水;流体中的碳主要来自围岩地层。

关键词 成矿流体 金龙山金矿带 卡林型金矿 同位素 包裹体

中图分类号: P618.51

文献标识码: A

陕西南部镇安县的金龙山卡林型金矿带,是 20 世纪 80 年代末在秦岭泥盆系成矿带中发现的,由东至西分为金龙山、腰俭、丘岭和古楼山 4 个金矿床(图 1)。矿床定位具有层控特征,成矿地质背景和成矿作用演化具有造山带型金矿的特点(Zhang et al., 2000;张复新等,2001),矿带展布与矿体定位空间受地层岩相及韧性剪切变形构造的严格控制(张复新等,1997),是揭示碰撞造山带地区卡林型金矿流体成矿规律的理想研究对象。但是,有关金龙山金矿带成矿流体的地球化学研究则较为薄弱,限制了对该矿带成矿机制和规律的认识,因此本文旨在补充该方面的研究结果。

1 地质概况

金龙山金矿带位于秦岭造山带之秦岭微板块东部镇旬裂陷盆地晚古生代热水沉积盆地近中心部位,赋存于旬阳盆地的上泥盆统南羊山组(D_3n)和下石炭统袁家沟组(C_1y)地层中(图 1B),其中南羊山组是金矿床的主要赋矿层位,含矿岩系普遍含有机质(Zhang et al., 2000)。矿带位于金鸡岭复式向斜北翼(图 1A)次一级松枣背斜南翼,矿体赋存于短轴穿刺背斜金龙山、腰俭、丘岭背斜之中。区内近东西向断裂比较发育,并多具压扭性逆冲特点,受控于北

侧的镇安-板岩镇大断裂,它的次级断裂 F_2 和 F_3 控制了矿区的南北边界。总之,该地区的构造经历了先褶皱和后断裂的过程,具有“背斜加一刀”的特征;矿带的控矿构造为韧性、脆性或脆性剪切带(Zhang et al., 1996);本区变形强烈,破裂面发育,流体作用强烈,矿化蚀变也较强。

综合室内外的工作,将金龙山金矿带的热液成矿作用划分为 3 个主要阶段:①金矿化阶段,主要发生含金黄铁矿化,伴随绢云母化、细粒硅化、含铁方解石化和毒砂化,Fe、As、Au 含量较高;②锑矿化阶段,以辉锑矿-辰砂组合形成为特征,伴随石英-方解石脉的形成,含有较多黄铁矿;③碳酸盐化阶段,主要表现为细的碳酸盐网脉沿裂隙或张性构造充填,常见晶洞构造、梳状构造等,Au、As、Sb 等元素含量低,对成矿贡献较小。本文重点对这 3 个阶段的石英、方解石单矿物进行了流体包裹体的特征、成分、同位素等研究。

2 金龙山-丘岭金矿带的流体包裹体研究

2.1 流体包裹体的类型和特征

据镜下观察(表 1),金龙山金矿带的包裹体比较

^{*} 本文由国家攀登课题(95-预 39-04)南京大学内生矿床国家重点实验室、自然科学基金项目(编号:49672119 和 49972035)和教育部跨世纪人才基金项目资助

第一作者简介 张 静,女,1977 年生,博士研究生,矿床学专业。

收稿日期 2001-11-02;改回日期 2002-03-19。张绮玲编辑。

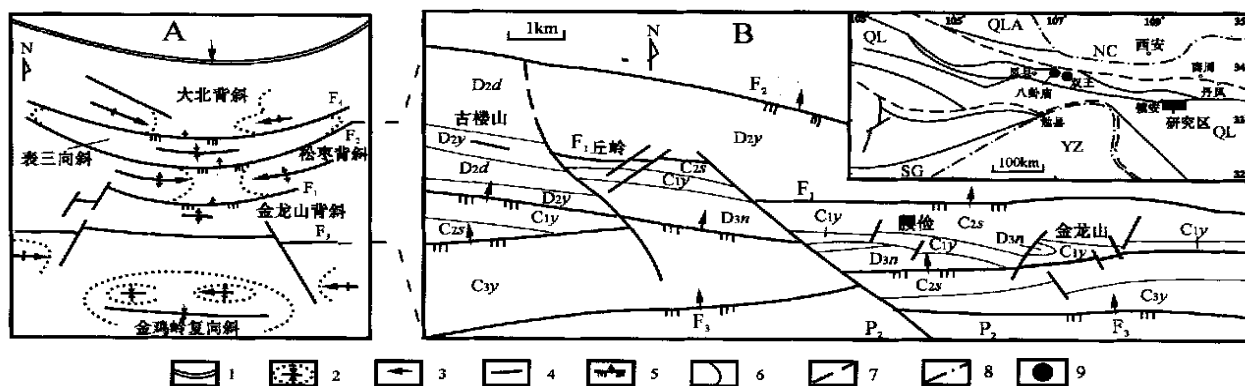


图1 金龙山金矿带区域构造示意图(A) 地质略图(B) (据胡建民等(1994)修改简化) 及大地构造背景

1—凤县-山阳深大断裂; 2—褶皱核部; 3—主要构造应力方向; 4—断裂; 5—逆冲断层; 6—地质界线; 7—秦岭造山带的南北缝合带; 8—华北陆块(NC)与扬子陆块(YZ)边界; 9—金矿; F_1 —丘岭-破筒垭断裂; F_2 —镇安-板岩镇断裂; F_3 —米梁川-安家门断裂; F_4 —大坪南-长沟口断裂; D_2d —中泥盆统大枫沟组; D_2y —中泥盆统杨岭沟组; D_3n —上泥盆统南羊山组; C_1y —下石炭统袁家沟组; C_2s —中石炭统四峡口组; C_3y —上石炭统羊山组; P_2 —上二叠统; NC—华北陆块; QLA—祁连山造山带; QL—秦岭造山带; YZ—扬子陆块; SG—松潘-甘孜造山带

Fig. 1 Structural sketch map (A) and geological outline (B) of the Jinlongshan gold ore belt (modified from Hu et al., 1994)
1—Fengxian-Shanyang deep fault; 2—Fold core; 3—Direction of main stress; 4—Fault; 5—Overthrusting fault; 6—Geological boundary; 7—South-north suture zone of Qinling orogenic belt; 8—Boundary between North China (NC) craton and Yangtze (YZ) craton; 9—Gold deposit; F_1 —Quling-Potongya fault; F_2 —Zhen'an-Banyanzhen fault; F_3 —Miliangchuan-Anjiamen fault; F_4 —Dapingnan-Changgoukou fault; D_2d —Middle Devonian Dafenggou Formation; D_2y —Middle Devonian Yanglinggou Formation; D_3n —Upper Devonian Nanyangshan Formation; C_1y —Lower Carboniferous Yuanjiagou Formation; C_2s —Middle Carboniferous Sixiakou Formation; C_3y —Upper Carboniferous Yangshan Formation; P_2 —Upper Permian; NC—North China craton; QLA—Qilian orogenic belt; QL—Qinling orogenic belt; YZ—Yangtze craton; SG—Songpan-Ganzi orogenic belt

表1 金龙山金矿带的流体包裹体特征及均一温度

Table 1 Characteristics and homogenization temperatures of inclusions in the Jinlongshan gold ore belt

矿床及矿化阶段	样品号	寄主矿物	包裹体形状	大小/ μm	$\phi_{\text{气相}}/\%$	$t_h/^\circ\text{C}$
金龙山						
金矿化	J153-2	石英	卡脖子状, 似球状, 不规则状	1~5	6~30	158, 199, 207
锑矿化	J-PD7-Ca	方解石	不规则状, 椭圆状	1~3	10~20	151, 218, 246
碳酸盐化	J131, J138, J-mg-1, -2, -5	石英, 方解石	三角形, 不规则状, 似球状, 菱形等	1~8	5~15	81, 136, 139, 142, 157, 160, 178
丘岭						
金矿化	Q-PD0-IV, Q-PD7-1(1)	石英	不规则状, 椭圆状, 蠕虫状, 负晶形	1~2	5~25	182, 198, 215, 217, 253, 268
锑矿化	Q-Tc0-Ca, Q304-7	石英, 方解石	不规则状, 椭圆状, 细管状	3~6	5~25	181, 184, 187, 205, 277
碳酸盐化	Q304-5, Q304-6	方解石	似球状, 椭圆状, 长条状, 菱形, 卡脖子状	5~8	10~40	149, 153, 161, 184, 212
腰堡						
锑矿化	Y30-1	石英	细管状, 长条状	0.5~3	2~25	120, 167
碳酸盐化	Y40-9	石英	三角状, 眼球状, 不规则状, 圆形, 长条状	0.5~4	4~40	120, 192
古楼山						
锑矿化	D3-5	石英	长方形, 不规则状, 纤状	1~3	5~30	142, 144

注: 根据张复新(1997)、赵利青(1997)以及本人的观察和测温结果汇总。

发育,但个体偏小,绝大多数小于 $5\mu\text{m}$,一般在 $1\sim3\mu\text{m}$,而且从金矿化、锑矿化阶段到碳酸盐化阶段,包裹体个体逐渐变大,包裹体以液相和气液相为主,气

液比集中在 $5\%\sim25\%$ 之间。为似球状、椭圆状、长条状、不规则状等,在 40×10 倍的显微镜下可见晚期样品中有很多以小黑点形态存在的气相在液相包裹

体中跳动。金矿化阶段的包裹体的均一温度范围为 158 ~ 268 ℃,集中在 180 ~ 220 ℃,盐度 $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 为 5.7 % ~ 7.85 % (张复新等,1997); 锑矿化阶段均一温度 120 ~ 277 ℃,集中在 140 ~ 220 ℃, $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 为 8.3 % ~ 8.6 % (张复新等,1997); 而成矿晚期的均一温度为 81 ~ 184 ℃,集中在 130 ~ 180 ℃。表明从主成矿期到成矿晚期,均一温度逐渐降低,同时显示了成矿流体具有中低温、中低盐度的特征,符合微细浸染型金矿床的一般特征。

2.2 流体包裹体的液相成分

从表 2 中可以看出,成矿流体总体上 $\text{Cl}^- > \text{F}^-$ 、 $\text{Na}^+ > \text{K}^+$,属于 $\text{Cl}^- - \text{Na}^+$ 型流体。总体而言,每个矿床的金、锑矿化阶段包裹体的 F^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 Na^+ 、 K^+ 含量明显比成矿晚期的高,而且阴离子、阳离子的总量也比晚期的高,说明主成矿阶段的成矿流体具有更强的溶解成矿物质的能力。在主成矿阶段,大量的金属矿物沉淀,同时捕获了大量的流体包裹体。

同一期次的样品中,石英中包裹体的 Na^+ 、 K^+ 、

SO_4^{2-} 、 Cl^- 以及阴、阳离子的总量都高于方解石中的,而 Mg^{2+} 和 F^- 则恰好相反(图 2); 而且石英中的 $\text{SO}_4^{2-} / \text{Cl}^-$ 比值要比方解石的低一个数量级。该现象的原因可能是:石英的存在意味着 Si-O 络阴离子含量高,而在 Si-O 络阴离子浓度高时, Mg^{2+} 可与 Si-O 络阴离子结合为 MgSiO_4 ,并以含镁硅酸盐矿物形式沉淀,使热液中 Mg^{2+} 浓度只能保持在较低水平,相反, Na^+ 和 K^+ 则可以作为稳定的外界阳离子溶解于流体中;同时, F^- 可以破坏 Si-O 键,形成 SiF_4 而气化逸失,故 F^- 活度在 Si-O 络阴离子含量高的酸性热液中必定较低, Cl^- 含量则相对较高。对于方解石而言,其沉淀要求 CO_3^{2-} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等离子活度较高, Si-O 络阴离子活度相对较低;较低的 Si-O 络阴离子活度使得 F^- 离子能够稳定存在于流体中,造成封存流体的氟离子含量较高。由于 CaCO_3 溶度积小于 MgCO_3 而优先沉淀,造成 Mg^{2+} 滞留于流体中,使包裹体中 Mg^{2+} 含量较高,又由于同离子效应,较高的 Mg^{2+} 含量使流体中 Na^+ 、 K^+ 含量相对较低。

表 2 金龙山金矿带的流体包裹体液相成分

Table 2 Liquid components of fluid inclusions in the Jinlongshan gold ore belt

矿床及样号	期次	矿物	$w_B/\times 10^{-6}$										Cl^-/F^-	Na^+/K^+	备注
			F^-	Cl^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	$\Sigma \text{M}^{①}$	$\Sigma \text{M}^{②}$			
金龙山															
J-PD5-1	金矿化	石英	2.23	3.38	12.99	10.37	1.23	18.44	—	—	18.60	19.67	1.52	0.07	*
Jl53-1	金矿化	石英	0.44	49.40	1.85	—	30.88	4.71	0.95	0.00	51.69	36.54	112.27	6.56	**
J-PD7- Ca	锑矿化	方解石	0.89	4.78	53.60	—	2.54	0.38	—	—	59.27	2.92	5.37	6.68	*
J-mg-3	碳酸盐化	方解石	0.35	1.41	1.44	—	0.63	0.33	2.08	—	3.20	3.04	4.03	1.91	
J-mg-4	碳酸盐化	方解石	0.05	0.24	0.29	—	0.28	0.29	1.26	—	0.58	1.83	4.90	0.97	
J-mg-5	碳酸盐化	方解石	0.64	1.35	1.20	—	0.66	0.38	2.42	—	3.19	3.46	2.11	1.74	
丘岭															
Q-PD0- IV-2	金矿化	石英	0.04	1.29	2.00	18.31	1.06	1.36	—	—	3.33	2.42	32.25	0.78	*
Q-PD7- Ca	锑矿化	方解石	1.40	7.45	量大	—	3.14	0.49	—	—	量大	3.63	5.32	6.41	*
Q804-7	锑矿化	方解石	0.31	3.56	0.96	—	1.26	0.40	1.57	—	4.83	3.23	11.48	3.15	
Q804-7	锑矿化	石英	0.05	21.00	1.20	—	9.67	1.34	0.07	0.62	22.25	11.08	428.57	7.22	
Q804-6(2)	碳酸盐化	方解石	0.15	1.30	1.20	—	0.39	0.30	0.72	—	2.65	1.41	8.67	1.30	
Q804-6(5)	碳酸盐化	方解石	0.30	1.35	0.72	—	0.74	0.29	1.56	—	2.37	2.59	4.50	2.55	
腰位															
Y30-1	金矿化	石英	0.52	25.9	0.62	—	11.47	10.88	0.02	0.00	27.04	22.37	49.81	1.05	**
Y36-3-1	锑矿化	方解石	1.55	4.90	0.44	—	2.19	0.42	1.87	0.00	6.89	4.48	3.16	5.21	**
古楼山															
DB-4	金矿化	石英	0.71	24.9	1.85	—	15.44	3.41	0.04	0.00	27.46	18.89	35.07	4.53	**

注: ① 未计 HCO_3^- ; ② 未计 Ca^{2+} ; * 引自张复新等(1997), ** 引自赵利青(1997); 其它由中国科学院地质与地球物理所矿物资源探查研究中心的朱和平采用液相离子色谱法测定,仪器型号为日本岛新制作所的 LC-10A 型; 相对分析误差 $< 5\%$ 。“—”为低于检测限。

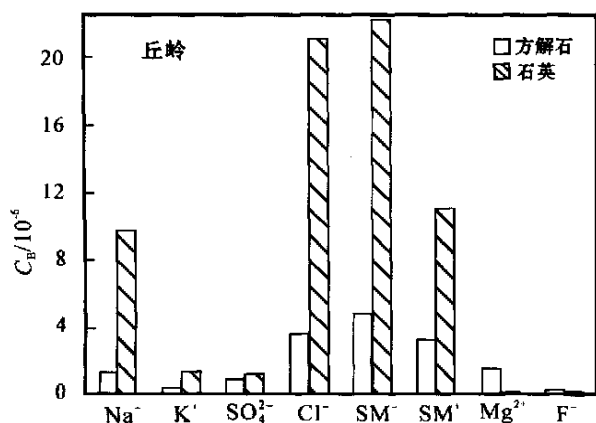


图2 共生方解石和石英中包裹体离子浓度对比图(以丘岭锑矿化阶段为例)

Fig. 2 Comparison of ion concentration between the inclusions in coexisting calcite and those in quartz (With Sb mineralization of the Qiuling deposit as an example)

因此,石英包裹体富 Na^+ 、 K^+ 、 Cl^- 等,而方解石则富 Mg^{2+} 和 F^- 。值得注意的是,同样产在秦岭泥盆系地层中的双王金矿床(图1)中石英和铁白云石的包裹体也存在上述差别。各矿床主成矿期 SO_4^{2-} 含量比晚期明显高(表2),反映成矿期流体 HS^- 、 S^{2-} 活度高于晚期,这是因为测试过程中各种形式的硫都被氧化为 SO_4^{2-} 。由于主成矿期大量沉淀金属硫化物,大量消耗流体的 HS^- 、 S^{2-} 和金属离子,导致晚期流体中这些离子的含量急剧降低,说明晚期对矿化的贡献已经较小。

作者在石油大学(东营)环境资源与岩石圈动力学实验室进行了激光拉曼光谱分析,发现流体包裹体中普遍存在 CO_3^{2-} (图3),说明成矿流体可能主要

来自以碳酸盐和碎屑岩为主的地层。

2.3 流体包裹体的气相成分

包裹体气相成分和相关参数列于表3。从金、锑矿化阶段到碳酸盐化阶段,包裹体中 N_2 、 CO_2 含量增加,碳酸盐化阶段还测到了一定量的 O_2 (表3),说明随成矿作用演化,成矿流体系统愈趋开放,越来越多的大气降水加入到成矿流体中,指示成矿深度逐渐变浅,成矿过程中发生了地壳隆升。

从早到晚,成矿流体中 H_2O 含量降低, CO_2 含量增加, $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ 比值明显降低(表3),表明 CO_2 的浓度在逐渐增加,根据化学平衡的原理,溶液中的 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 离子的含量也应增加。遗憾的是,由于测试技术的限制,未能获得 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 的确切含量,但激光拉曼光谱分析证实晚期样品的包裹体中存在大量 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 离子(图3)。值得强调的是,上述 CO_2 和 CO_3^{2-} 逐渐增高的特征反映了围岩蚀变中的去碳酸盐化(decarbonation)的重要性,指示流体-岩石反应时, SiO_4^{4-} 取代了 CO_3^{2-} ,使越来越多的 CO_2 和 CO_3^{2-} 进入流体,造成含矿构造带中碳酸盐矿物逐渐聚集,与该区双王、八卦庙金矿(图1)成矿流体的 $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ 比值变化特征一致(樊硕成等,1994;韦龙明等,1994),与典型卡林型金矿特征(Kerrick et al., 2000; Berger et al., 1991)一致,也与金龙山金矿带的矿物组合顺序吻合;同时,该特征还反映成矿过程中没有明显的流体沸腾发生(否则, CO_2 应大量沸腾散失),流体来源和成矿深度较浅,温度和压力较低。此外,该特征与产于绿岩带和火山岩中的造山带型金矿成矿流体演化规律相反,如加拿大 Abitibi 金矿省(Kerrick et al., 1992)、澳大利亚 Kalgoorlie 金矿省(Hoetal., 1990)、河南小秦

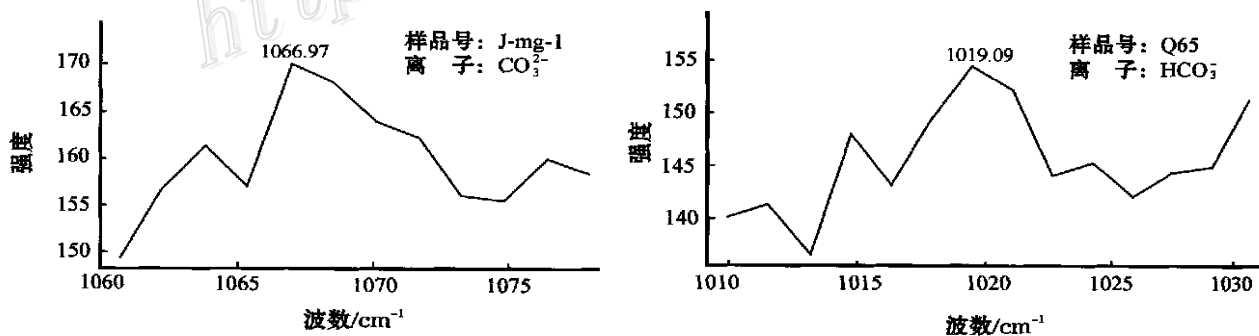


图3 流体包裹体中 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 离子的激光拉曼谱图

Fig. 3 Raman spectra of CO_3^{2-} and HCO_3^- in fluid inclusions

表 3 金龙山金矿带流体包裹体气相成分

Table 3 Gas components of fluid inclusions in the Jinlongshan gold ore belt

矿床及样号	期次	矿物	x(B) / %									H ₂ O	CO ₂	CH ₄	CO ₂	R	备注
			CH ₄	H ₂ O	CO	N ₂	C ₂ H ₆	CO ₂	O ₂	H ₂ S	Ar	CO ₂	CH ₄	CO	CO		
金龙山																	
J-PD5-1	金矿化	石英	0.22	96.89	0.09	0.21	—	2.58	—	—	—	37.52	11.67	2.40	27.99	0.12	*
JL53-1	金矿化	石英	0.34	98.63	0.01	0.13	—	0.89	—	—	—	110.35	2.63	38.18	100.37	0.39	**
J-PD7- Ca	铋矿化	方解石	0.06	95.47	0.06	0.42	—	3.99	—	—	—	23.94	66.95	0.94	63.25	0.03	*
J-mg-3	碳酸盐化	方解石	0.36	92.97	0	0.22	0.62	5.56	0.07	0.07	0.11	16.68	15.44	∞	∞	0.06	
J-mg-4	碳酸盐化	方解石	0.29	94.93	0.38	0.22	0.73	3.21	0.08	0.10	0.06	29.61	10.90	0.77	8.44	0.21	
J-mg-5	碳酸盐化	方解石	0.23	94.78	0.10	0.56	0.76	3.23	0.13	0.12	0.09	29.37	13.85	2.43	33.61	0.10	
丘岭																	
Q-PD IV-2	金矿化	石英	0.22	95.81	0.08	0.44	—	3.46	—	—	—	27.72	15.91	2.67	42.49	0.09	*
Q-PD7- Ca	铋矿化	方解石	0.27	94.08	0.11	0.19	—	5.34	—	—	—	17.62	19.47	2.44	47.47	0.07	*
Q304-7	铋矿化	石英	0.40	93.48	0.55	1.24	0.47	3.48	0.08	0.12	0.18	26.85	8.64	0.73	6.34	0.27	
Q304-7	铋矿化	方解石	0.46	92.58	0	0.06	0.96	5.41	0.05	0.07	0.42	17.11	11.79	∞	∞	0.08	
Q-CS-7	铋矿化	方解石	0.38	86.21	0	0	1.10	10.25	0	0.21	0.95	8.41	26.69	∞	∞	0.04	
Q304-6(2)	碳酸盐化	方解石	0.69	74.56	0	0.56	4.50	17.70	0.17	0.21	1.63	4.21	25.68	∞	∞	0.04	
Q304-6(5)	碳酸盐化	方解石	0.52	84.83	0	0	0	14.48	0	0.09	0.08	5.86	27.68	∞	∞	0.04	
腰岔																	
Y30-1	金矿化	石英	0.21	95.50	0.01	0.69	—	3.60	—	—	—	26.56	16.89	31.25	527.73	0.06	**
Y36-3-1	铋矿化	方解石	0.02	96.06	0.09	0.05	—	3.77	—	—	—	25.47	164.46	0.25	41.12	0.03	**
楼山																	
DB-4	金矿化	石英	0.08	98.71	0.02	0.15	—	1.05	—	—	—	94.39	13.64	4.85	66.08	0.09	**

注: 还原参数 $R = (\text{H}_2 + \text{CO} + \text{CH}_4) / \text{CO}_2$; * 引自张复新等(1997); ** 引自赵利青(1997); 其它由中国科学院地质与地球物理所矿物资源探查研究中心的朱和平采用四级质谱法测定,四级质谱型号为日本真空技术株式会社的RG202型,工作条件为:SEM电压, - 1.76 kV;电离方式, EI; 离子能, 50 eV; 测量速度, 50 ms/mau; 真空度, 5×10^{-6} Pa; 相对分析误差 < 5%。“—”为低于检测限。

岭金矿田(徐九华等, 2001)、熊耳山金矿田的上宫金矿(范宏瑞等, 1998)、康山金矿(王海华等, 2001)和铁炉坪银矿(Sui et al., 2000)等, 其流体中 $\text{H}_2\text{O} / \text{CO}_2$ 从早到晚增高, 反映成矿流体演化和矿石矿物组合受围岩性质影响较大(陈衍景等, 1992; Kerrich, 1993; Groves et al., 1991)。

流体包裹体中 C_2H_6 的含量明显地比 CH_4 高; 从金龙山和丘岭金矿床来看, 晚期包裹体中 CH_4 、 C_2H_6 的含量高于金铋矿化阶段, 这可能是因为赋矿地层的有机质含量较高, 在成矿热液作用下, 氧化分解产生 CH_4 、 C_2H_6 和 CO_2 等, 从而导致晚期的轻烃的含量高于主矿化阶段; 另一原因是晚期成矿温度低, 有利于 C_2H_6 等的稳定存在。

3 成矿流体氢-氧-碳同位素体系及其成因意义

从表 4 中可以看出, 矿物 $\delta^{18}\text{O}$ 集中在 +16.5‰ ~ +25.5‰, 富集 ^{18}O , 与沉积岩 $\delta^{18}\text{O}$ 范围(+5‰ ~ +25‰; 魏菊英等, 1988) 接近, 其原因可能是成矿流

体来自 $\delta^{18}\text{O}$ 较高的围岩地层或者与围岩进行了强烈的同位素交换。已知南秦岭海西-印支构造层和赋矿围岩为碳硅泥岩建造, 层状硅质岩 $\delta^{18}\text{O}$ 稳定在 20‰ 左右(张理刚, 1989), 灰岩中燧石 $\delta^{18}\text{O}$ 为 20.5‰ ~ 21.4‰, 金龙山矿区生物灰岩 $\delta^{18}\text{O}$ 为 23.4‰, 完全具备提供高 $\delta^{18}\text{O}$ 流体的能力。

从金龙山矿床 $\delta^{18}\text{O}$ 的特征可以看出, 从金矿化阶段(24.3‰ ~ 25.9‰) 到碳酸盐化阶段(16.5‰ ~ 17.9‰) 有降低的趋势, 加之矿化过程的温度是降低的, 故流体的 $\delta^{18}\text{O}$ 应是逐渐降低的, 表明大气降水的加入量增多。从早到晚, 流体包裹体的 δD 值逐渐增加(表 4)。金龙山矿床主成矿阶段流体 δD 平均值为 -87‰, 而晚期为 -65‰; 丘岭矿床由 -83‰ 变化到 -69‰; 这些 δD 值在当地中生代(J-K) 大气降水 δD ($\delta\text{D} = -88\text{‰}$) (张理刚, 1985) 附近波动。在成矿流体 δD - $\delta^{18}\text{O}$ 的关系图上(图 4), 研究区成矿流体投影点位于岩浆水的区间内或左右两侧, 变质水的下边界附近, 绝大部分样品的投影点相对于大气降水线都明显向右漂移, 表明流体与围岩进行了充分的交换或者来自围岩, 从而富集了 $\delta^{18}\text{O}$; 也表明成矿流体

可能是由来源于大气降水的沉积建造水演化而成。图 4 还显示从早到晚,成矿流体有向大气降水演化的趋势。金龙山金矿带在 δD - $\delta^{18}O$ 图上的投影点分布情况与该区同在泥盆系中的八卦庙金矿(图 1)(石英包裹体的 δD 、 $\delta^{18}O$ 值分别为 $-117.9\text{‰} \sim -53.5\text{‰}$ 和 $-3.07\text{‰} \sim 13.3\text{‰}$ (韦龙明等,1994))和双王金矿(石英、方解石和铁白云石包裹体的 δD 、 $\delta^{18}O$ 分别为 $-62.2\text{‰} \sim -131.9\text{‰}$ 和 $8.31\text{‰} \sim 15.20\text{‰}$ (樊硕成等,1994))相似;同时还与整个中国微细浸染型金矿(刘东升等,1994)类似。

此外,对于双王金矿的研究也可以发现,从成矿早期到晚期,流体包裹体 δD 的平均值分别为 -98.0‰ (4 个样品)、 -78.6‰ (6 个样品)和 -32.6‰ (1 个样品)(樊硕成等,1994),逐渐增加;而 $\delta^{18}O$ 平均值分别为 13.9‰ 、 10.8‰ 和 -7.63‰ ,依次降低;这一变化趋势和金龙山金矿带是一致的。

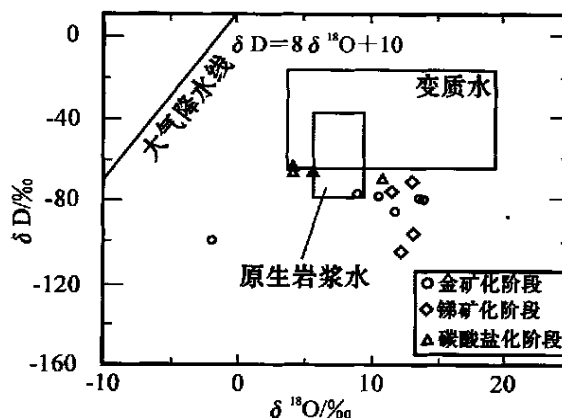


图 4 金龙山金矿带成矿流体 δD - $\delta^{18}O$ 关系图(底图据中国科学院矿床地球化学开放研究实验室,1997)

Fig. 4 δD - $\delta^{18}O$ diagram of the ore fluid in the Jinlongshan gold ore belt

表 4 金龙山金矿带矿物及矿物流体包裹体碳(PDB标准)和氢、氧(SMOW标准)同位素组成

Table 4 $\delta^{13}C_{PDB}$, δD_{SMOW} , and $\delta^{18}O_{SMOW}$ of minerals and fluid inclusions in the Jinlongshan gold ore belt

矿床及样品号	期次	矿物	$\delta D_{H_2O}/\text{‰}$	$\delta^{18}O_{\text{矿物}}/\text{‰}$	$\delta^{18}O_{H_2O}/\text{‰}$	$\delta^{13}C_{\text{包裹体}}/\text{‰}$	$\delta^{13}C_{\text{矿物}}/\text{‰}$	备注
金龙山								
JPD52-1	金矿化	石英	-79	25.1	13.7	—	—	*
J153-1	金矿化	方解石	—	24.3	—	—	1.5	**
J153-2	金矿化	石英	-86	25.9	11.8	—	—	**
JPD7-Ca	锑矿化	含铁方解石	-97	22.7	13.2	—	-4.0	*
J-mg-3	碳酸盐化	方解石	-66	17.9	5.5	-1.8	0.2	
J-mg-4	碳酸盐化	方解石	-63	16.5	4.1	-3.1	0.8	
J-mg-5	碳酸盐化	方解石	-66	16.5	4.1	-2.8	1.0	
J112	围岩地层	生物灰岩	—	23.4	—	—	1.5	**
丘岭								
qPD0-3-2	金矿化	石英	-80	25.3	13.9	—	—	*
Q64-5	金矿化	含铁方解石	—	20.4	—	—	-5.1	**
qPD7-Ca	锑矿化	方解石	-105	21.8	12.3	—	0.3	*
Q304-7	锑矿化	方解石	-76	22.3	11.6	-1.2	-0.7	
Q304-7	锑矿化	石英	-71	25.5	13.1	-0.1	—	
Q304-6-2	碳酸盐化	方解石	-69	22.0	10.7	-1.5	-1.6	
Q304-6-5	碳酸盐化	方解石	-69	22.1	10.8	-1.3	-3.6	
腰位								
Y30-1	金矿化	石英	-77	23.0	8.9	—	—	**
Y36-3-1	锑矿化	含铁方解石	-100	6.7	-1.9	—	-2.9	**
Y36-3-2		方解石	—	21.8	—	—	-2.6	**
古楼山								
D3-4	金矿化	石英	-78	24.6	10.5	—	—	**
DI-2	锑矿化	含铁方解石	—	20.8	—	—	-3.9	**

注: $\delta^{18}O_{H_2O}$ 为计算值,石英和方解石与水的分馏方程分别采用: $1000 \ln \alpha_{\text{石英-水}} = 3.42 \times 10^6 T^{-2} - 2.86$ (张理刚,1985,200 ~ 500 °C); $1000 \ln \alpha_{\text{方解石-水}} = 2.78 \times 10^6 T^{-2} - 2.89$ (O'Neil,1969,0 ~ 800 °C)。其余栏目均为实测值。* 者引自张复新等(1997), ** 者引自赵利青(1997),未加注者由中国地质科学院同位素开放实验室测试,质谱计型号为 MAT251 EM,碳和氧同位素分析精度为 0.2 ‰,氢同位素分析精度为 2 ‰;“—”为未测者。

这些相似的特征可能是与它们具有相同的大地构造背景,从而导致相似的流体演化过程有关。

10 个方解石样品的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 平均值为 -0.87% (表 4), 与 Keith 和 Weber(1964) (转引自魏菊英等, 1988) 确定的海相碳酸盐的平均值 $0.56\% \pm 1.55\%$ 接近, 略低于矿区生物灰岩的 $\delta^{13}\text{C}$ (1.5%), 与自然界其它碳形式的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ (Hoefs, 1997) 差别较大, 表明碳主要来自含矿岩系。此外, 除含铁方解石以外, 无论是流体还是方解石, 其 $\delta^{13}\text{C}$ 都在一定程度上显示了从早到晚降低的趋势, 例如锑矿化阶段 $\delta^{13}\text{C}$ 流体为 $-0.1\% \sim -1.2\%$, 晚期碳酸盐阶段为 $-1.3\% \sim -3.1\%$ 。 $\delta^{13}\text{C}$ 降低的原因可能是: ① 晚期流体中建造水(含封存的卤水)相对减少, 而大气降水(含大气 CO_2) 相对增多; ② 含矿岩系中普遍含有机质 (Zhang et al., 2000), 有机质在氧逸度较高的流体作用下被氧化和分解而产生富 ^{12}C 的 CO_2 或 CH_4 和 C_2H_6 , 这些产物加入到流体中, 降低了 $\delta^{13}\text{C}$ 流体, 并导致热液方解石的 $\delta^{13}\text{C}$ 也相应降低。在这两个可能的原因中, 后者与前述流体包裹体成分研究揭示的特征吻合, 即晚期流体的 CO_2 、 CH_4 、 C_2H_6 、 O_2 等含量增高, 显示后者可能是导致晚期流体和方解石 $\delta^{13}\text{C}$ 降低的主要因素。

表 4 中, 不仅含铁方解石的 $\delta^{13}\text{C}$ 明显低于方解石, 而且其 $\delta^{18}\text{O}$ 和包裹体 δD 值都低于同期石英或方解石。其原因是, 含铁方解石中 $\text{Fe}-\text{O}$ 键和 $\text{C}-\text{O}$ 键的键强弱于石英 $\text{Si}-\text{O}$ 键, 是 Fe^{2+} 或 C 与 ^{18}O 或 OD^- 结合的能力不及 Si , 造成其矿物 $\delta^{18}\text{O}$ 和包裹体水的 δD 低于石英; 由于 Fe^{2+} 属于交界酸, 而 Ca^{2+} 属于硬酸(戴安邦等, 1979), 使前者易与 $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_3^{2-}$ 配合, 后者则易与 $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_3^{2-}$ 配合, 故导致含铁方解石的 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 值低于方解石。因此, 本文中菱铁矿和含铁方解石的 $\delta^{13}\text{C}$ 较低, 接近地幔初生碳 (-5%), 但其远不能说明碳或成矿流体来自地幔。

4 主要结论

(1) 金龙山金矿带属于较典型的卡林型金矿带, 为中低温流体作用所形成。其成矿流体属于 Na^+-Cl^- 型, 从金、锑矿化阶段到晚期碳酸盐化阶段, 包裹体中阴阳离子的总量逐渐降低, 流体的氧化性逐渐增强, 大气降水混入增强, 成矿深度逐渐变浅, 矿床形成于地壳隆升过程中, 与造山带型金矿的

形成构造环境相似。

(2) 虽然金龙山金矿带的成矿过程和构造环境与典型造山带型金矿一致, 但其流体岩石相互作用和成矿流体的演化特征却与产于绿岩带、火山岩地体中的造山带型金矿明显不同, 突出表现在: 前者围岩蚀变以去碳酸盐化为特征, 后者则为碳酸盐化; 前者成矿流体来源浅, CO_2 、 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 等从早到晚增高, 后者成矿流体来源偏深, CO_2 、 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 等从早到晚降低。主要原因是围岩建造性质的不同, 而非成矿机制和过程的不同。

(3) 氢、氧、碳同位素研究表明, 金龙山成矿带成矿流体主要来自封存于围岩建造中的建造水和大气降水, 早期以建造水为主, 晚期以大气降水为主; 围岩地层 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 高背景值导致成矿流体的碳、氧同位素组成偏高, 进而造成矿床中石英、碳酸盐矿物的碳、氧同位素组成较高; 成矿流体氧逸度的增加, 使围岩中有机质的氧化产生富 ^{12}C 的 CO_2 并进入流体, 导致晚期方解石等矿物和流体的 $\delta^{13}\text{C}$ 降低。

(4) 石英包裹体的 Na^+ 、 K^+ 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 以及阴、阳离子总量等都高于共生的同期方解石的包裹体的, 而 Mg^{2+} 和 F^- 则相反。配位化学理论表明是流体作用过程中不同组分之间的相互作用所造成。这表明, 地质流体作用非常复杂, 包裹体性质和成分的相似或差异不可被简单地用于流体来源和作用过程之相似或差异的依据。

(5) 含铁方解石的 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 和包裹体 δD 均低于方解石和石英, $\delta^{13}\text{C}$ 与地幔初生碳的同位素组成接近, 配位化学同位素理论分析表明, 这并不反映来源的多重性(如二元混合), 也不反映其来自地幔或岩浆, 而是不同物相之间同位素分馏的必然结果。

致谢 野外工作得到了中国人民武装警察部队黄金第十四支队的大力支持, 陈华勇、张增杰在样品测试方面给予了很大的帮助, 特此感谢!

References

- Berger B R and Bagby W C. 1991. The geology and origin of Carlin-type gold deposits [A]. In: R P Foster ed. Gold metallogeny and exploration [C]. Glasgow and London: Blackie. 210 ~ 248.
- Chen Y J and Fu S G. 1992. Gold mineralization in West Henan [M]. Beijing: Seismological Press. 1 ~ 234 (in Chinese).
- Dai A B and Shen M C. 1979. Explanation of periodic table [M]. Shanghai: Science and Technology Publishing House of Shanghai. 1

- ~ 34 (in Chinese) .
- Fan H R, Xie Y H and Wang Y L. 1998. Fluid-rock interaction during mineralization of the Shanggong structure-controlled alteration-type gold deposit in Western Henan province, Central China [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 14(4) : 529 ~ 541 (in Chinese with English abstract) .
- Fan S C and Jin Q H. 1994. Shuangwang type gold deposits in Shaanxi province [A]. In: Liu D S eds. *Carlin-type gold deposits in China* [C]. Nanjing: Nanjing University Press. 254 ~ 285 (in Chinese) .
- Groves D I and Foster R P. 1991. Archean lode gold deposits [A]. In: Foster ed. *Gold metallogeny and exploration* [C]. Glasgow and London: Blackie. 63 ~ 103 .
- Ho S E, Groves D I and Bennett J M. 1990. Gold deposits of the Archean Yilgarn block, western Australia: Nature, Genesis and Exploration Guides [M]. Geology Department and University Extension: University of Western Australia Publication. 1 ~ 407 .
- Hoefs J. 1997. Stable isotope geochemistry [M]. 3rd ed. Berlin: Springer-Verlag. 1 ~ 201 .
- Hu J M and Zhang H S. 1994. The geological characteristics of Jinlongshan microscopic disseminated gold deposit in Shaanxi province [A]. In: Liu D S eds. *Carlin-type gold deposits in China* [C]. Nanjing: Nanjing University Press. 306 ~ 316 (in Chinese) .
- Kerrick R. 1993. Perspectives on genetic models for lode gold deposits [J]. *Mineralium Deposita*, 28 : 362 ~ 365 .
- Kerrick R and Feng R. 1992. Archean geodynamics and the Abitibi-Pontiac collision: implications for advection of fluids at transpressive collisional boundaries and the origin of giant quartz vein systems [J]. *Earth Science Reviews*, 32 : 33 ~ 60 .
- Kerrick R, Goldfarb R, Groves D, et al. 2000. The characteristics, origins and geodynamic settings of supergiant gold metallogenic provinces [J]. *Science in China, Series D*, 43(supp.) : 1 ~ 68 .
- Liu D S, Tan Y J, Wang J Y, et al. 1994. Carlin-type gold deposits in China [A]. In: Liu D S eds. *Carlin-type gold deposits in China* [C]. Nanjing: Nanjing University Press. 1 ~ 38 (in Chinese) .
- Open Laboratory of Deposit Geochemistry of Chinese Academy of Science. 1997. *Geochemistry of deposit* [M]. Beijing: Geological Publishing House. 1 ~ 538 (in Chinese) .
- Sui Y H, Wang H H, Gao X L, et al. 2000. Ore fluid of the Tieluping silver deposit of Henna Province and its illustration of the tectonic model for collisional petrogenesis, metallogenesis and fluidization [J]. *Science in China, Series D*, 43(supp.) : 108 ~ 121 .
- Wang H H, Chen Y J, Gao X L, et al. 2001. Isotope geochemistry of the Kangshan gold deposit in Henan province and its illustration of the CPMF model [J]. *Mineral Deposits*, 20(2) : 190 ~ 198 (in Chinese with English abstract) .
- Wei J Y and Wang G Y. 1988. *Isotope geochemistry* [M]. Beijing: Geological Publishing House. 1 ~ 149 (in Chinese) .
- Wei L M, Cao Y G and Wang M L. 1994. Geological characteristics and genesis analysis of Baguamiao gold deposit in Shaanxi province [A]. In: Liu D S eds. *Carlin-type gold deposits in China* [C]. Nanjing: Nanjing University Press. 286 ~ 305 (in Chinese) .
- Xu J H, Xie Y L and Qian D Y. 2001. Compositional features of ore fluids of gold deposits in collision orogenic setting [A]. In: Chen Y J eds. *Continental Geodynamics and Metallogenesis* [C]. Beijing: Seismological Press. 73 ~ 79 (in Chinese) .
- Zhang F X and Ma J Q. 1996. Formation of the micro-disseminated strata-bound gold deposits, with special reference to structural evolution, Miliang Area, Zhen'an county, Shaanxi province, China [J]. *Chinese Journal of Geochemistry*, 15(4) : 314 ~ 323 .
- Zhang F X, Wei K Y, Ma J Q, et al. 1997. Geology and prospecting of micro-disseminated gold deposits in the South Qinling [M]. Xi'an: Northwest University Press. 75 ~ 103 (in Chinese) .
- Zhang F X, Chen Y J, Li C, et al. 2000. Geological and geochemical character and genesis of the Jinlongshan-Qiuling gold deposits in Qinling orogen: metallogenic mechanism of the Qinling-pattern Carlin-type gold deposits [J]. *Science in China, Series D*, 43(supp.) : 95 ~ 107 .
- Zhang F X and Zhang J. 2001. The geological-geochemical characters and metallogenic mechanism of Carlin-type gold deposits in Jinlongshan-Qiuling area, Qinling [A]. In: Chen Y J eds. *Continental Geodynamics and Metallogenesis* [C]. Beijing: Seismological Press. 119 ~ 132 (in Chinese) .
- Zhang L G. 1985. The application of stable isotope in geological science [M]. Xi'an: Science and Technology Publishing House of Shaanxi Province. 1 ~ 267 (in Chinese) .
- Zhang L G. 1989. Petrogenetic and minerogenetic theories and prospecting [M]. Beijing: Press of Beijing University of Technology. 1 ~ 200 (in Chinese) .
- Zhao L Q. 1997. Geology, geochemistry and metallogeny of Jinlongshan mineral belt, east Qinling (south part) (Ph. D.'s thesis) [D]. Supervisor: Feng Z Y. Beijing: Department of Geology, Peking University. 1 ~ 97 (in Chinese) .

附中文参考文献

- 陈衍景, 富士谷. 1992. 豫西金矿成矿规律 [M]. 北京: 地震出版社. 1 ~ 234 .
- 戴安邦, 沈孟长. 1979. 元素周期表说明 [M]. 上海: 上海科学技术出版社. 1 ~ 34 .
- 范宏瑞, 谢奕汉, 王英兰. 1998. 豫西上宫构造蚀变岩型金矿成矿过程中的流体-岩石反应 [J]. *岩石学报*, 14(4) : 529 ~ 541 .
- 樊硕成, 金勤海. 1994. 陕西双王型金矿床 [A]. 见: 刘东升(主编), 中国卡林型(微细浸染型)金矿 [C]. 南京: 南京大学出版社. 254 ~ 285 .
- 胡建民, 张海山. 1994. 陕西金龙山微细浸染型金矿床地质特征 [A]. 见: 刘东升(主编), 中国卡林型(微细浸染型)金矿 [C]. 南京: 南京大学出版社. 306 ~ 316 .
- 刘东升, 谭运金, 王建业, 等. 1994. 中国的卡林型金矿床 [A]. 见: 刘东升(主编), 中国卡林型(微细浸染型)金矿 [C]. 南京: 南京大学出版社. 1 ~ 38 .
- 王海华, 陈衍景, 高秀丽, 等. 2001. 河南康山金矿同位素地球化学及其对 CPMF 模式的例证 [J]. *矿床地质*, 20(2) : 190 ~ 198 .
- 魏菊英, 王关玉. 1988. 同位素地球化学 [M]. 北京: 地质出版社. 1

~ 149.

韦龙明, 曹远贵, 王民良. 1994. 陕西八卦庙金矿床地质特征及其成因分析[A]. 见: 刘东升(主编). 中国卡林型(微细浸染型)金矿[C]. 南京: 南京大学出版社. 286 ~ 305.

徐九华, 谢玉玲, 钱大益. 2001. 碰撞造山环境下热液金矿床的成矿流体成分特征[A]. 见: 陈衍景(主编), 大陆动力学与成矿作用[C]. 北京: 地震出版社. 73 ~ 79.

张复新, 魏宽义, 马建泰, 等. 1997. 南秦岭微细粒浸染型金矿床地质与找矿[M]. 西安: 西北大学出版社. 75 ~ 103.

张复新, 张 静. 2001. 金龙山-丘岭卡林型金矿床地质地球化学特征及其成矿地球动力学机制[A]. 见: 陈衍景(主编), 大陆动力

学与成矿作用[C]. 北京: 地震出版社. 119 ~ 132.

张理刚. 1985. 稳定同位素在地质科学中的应用[M]. 西安: 陕西科学技术出版社. 1 ~ 267.

张理刚. 1989. 成岩成矿理论与找矿[M]. 北京: 北京工业大学出版社. 1 ~ 200.

赵利青. 1997. 东秦岭(南部)金龙山矿带地球化学特征及成矿作用研究(博士论文)[D]. 导师: 冯钟燕. 北京: 北京大学地质学系. 1 ~ 97.

中国科学院矿床地球化学开放研究实验室. 1997. 矿床地球化学[M]. 北京: 地质出版社. 1 ~ 538.

Geochemical Study of Ore Fluid in Jinlongshan Carlin-type Gold Ore Belt in Southwestern Shaanxi Province

Zhang Jing^{1,2}, Chen Yanjing^{1,2}, Zhang Fuxin³ and Li Chao¹

(1 School of Earth and Space Sciences, Peking University, Beijing 100871, China; 2 State Key Laboratory of Endogenetic Deposits of Nanjing University, Nanjing 210093, Jiangsu, China; 3 Department of Geology, Northwest University, Xi'an 710069, Shaanxi, China)

Abstract

The Jinlongshan gold ore belt in Shaanxi Province is a Carlin-type gold deposit in a typical collisional orogenic zone. Its fluid inclusions are of the $\text{Na}^+ - \text{Cl}^-$ type. From main metallogenic stage to late stage, the total quantity of anions and cations, temperature, and deoxidation parameter R of fluid inclusions all gradually decreased, which suggests the gradual intensification of fluid oxidation, the reduction of metallogenic depth, and the increase of meteoric water and organic components. The deposits were formed during the uplifting of the crust in the orogenic belt and hence had the similar tectonic setting with orogenic gold deposits. The CO_2 and $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ values of the ore fluid increase from early to late, and the wall-rock alteration is represented by decarbonation, which is quite inconsistent with the rule of ore fluid evolution and water-rock interaction of orogenic gold deposits in greenstone belt and volcanic rock body. The analyses of H, O, C isotopes indicate that the water in ore fluid is interlayer water and meteoric water stored in wall rock formation. The high $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ background values in the wall rock resulted in the relatively high $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ values of ore fluid and also the rather high $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ values of the quartz and carbonate minerals in this deposit. The carbon in ore fluid mainly came from the surrounding strata. It is also discovered that Na^+ , K^+ , SO_4^{2-} , Cl^- and total quantity of anions and cations in the inclusions in quartz are all higher than their values in the coexisting calcite; nevertheless, things are just the opposite for Mg^{2+} and F^- . The $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ values of Fe-calcite and δD of inclusions are lower than these values in calcite and quartz. With ligand chemistry theory, all these differences can be explained as the result of water-rock reaction in the same fluid system instead of as the multisource nature of the fluid (e.g. binary mixture).

Key words: ore fluid, Jinlongshan gold ore belt, Carlin-type gold deposit, isotope, inclusion