

栖霞金矿矿物、流体和同位素特征及意义^{*}

翟建平 徐光平 胡 凯

(南京大学地球科学系; 南京大学成矿机制研究国家重点实验室, 南京)

提 要: 栖霞金矿床伴生的黑钨矿是低温热液的产物。成矿流体的成分与典型的大气降水热液组分相类似, 其 $\delta^{18}\text{O}$ 约为 $-3.6\text{‰} \sim 4.5\text{‰}$, δD 约为 $-56\text{‰} \sim -95\text{‰}$, 变化范围较大, 但这些氢、氧同位素值很好地反映了大气降水在不同温度和 W/R 比值条件下与胶东群变质岩交换后的分布特征, 成矿作用以 W/R 比值较低为特点。金矿床的 Rb-Sr 等时线年龄为 $125.8 \times 10^6 \text{ a}$, 与胶东群变质岩系和混合花岗岩的时差较大, 矿化物质的 Sr 同位素初始比高达 0.7168, 大气降水深循环对流作用是形成栖霞金矿床的主要原因。

关键词: 石英脉型金矿 黑钨矿 流体包裹体 氢、氧、锶同位素 矿床成因

对栖霞金矿的成因尚有不同的认识, 主要有变质热液^[1]、深部岩浆热液^[2,3]、变质热液和岩浆热液^[4]及重熔岩浆水和天水混合成因^[5]等, 对栖霞金矿床的矿物学、流体成分和同位素地球化学等方面进一步详细研究表明, 这些成因模式解释该矿床的成因特征仍有诸多困难。

1 矿区地质概况

栖霞金矿区内出露的地层比较简单(图 1), 除沟谷、河床内有少量零星分布的第四系外, 均为胶东群蓬乔组, 其原岩为一套基性-超基性火山岩建造, 且含有与科马提岩相类似的成分, 局部夹陆源碎屑沉积物。该组地层遭受了程度达角闪岩相的区域变质作用, 变质年龄为 $2670 \times$

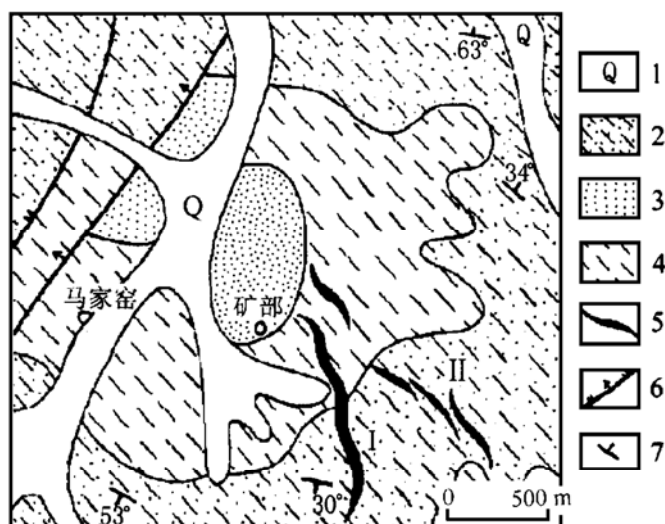


图 1 栖霞金矿床矿区地质简图

1—第四系; 2—胶东群角闪黑云斜长片麻岩; 3—胶东群黑云变粒岩和白云母片岩; 4—胶东群斜长角闪岩; 5—含金石英脉; 6—马家窑-上庄头断裂; 7—地层产状

Fig. 1. Geological sketch map of the Qixia gold deposit.

1—Quaternary; 2—Hornblende biotite plagioclase gneiss of Jiaodong Group; 3—Biotite leptynite and muscovite schist of Jiaodong Group; 4—Amphibolite of Jiaodong Group; 5—Auriferous quartz vein; 6—Majiayao-Shangzhuangtou fault; 7—Attitude of strata.

^{*} 国家自然科学基金资助项目, 编号: 49000020

翟建平, 男, 1955 年生, 博士, 副教授, 从事矿床地球化学等方面的研究。邮政编码: 210093

1998-04-06 收稿, 1998-06-22 修改回

$10^6\text{ a}^{[1]}$ 。在矿区及附近未见有较大的火成岩体出露, 仅见一些岩脉, 按其形成顺序从早到晚为: 细粒闪长岩、细晶岩、闪长玢岩、辉绿岩和煌斑岩等, 前人认为这些岩脉均为成矿后岩脉^[2], 但笔者在矿区 143 m 中段见到煌斑岩被含金石英硫化物脉错断, 即成矿前亦有岩脉活动。

栖霞金矿床产于蓬乔组的角闪黑云斜长片麻岩和斜长角闪岩中(图 1), 近矿围岩蚀变较简单, 蚀变宽度不大, 明显局限于矿脉两侧, 主要为黄铁绢英岩化、硅化、绿泥石化和碳酸盐化等。根据矿物成分、组合特征和结构构造及相互穿插等特点, 可将成矿作用划分为成矿早期黄铁矿黑钨矿阶段(Ⅰ)、主成矿期石英多金属硫化物阶段(Ⅱ)和成矿晚期石英碳酸盐阶段(Ⅲ), 金的富矿体大多位于多期矿化叠加的中心部位。

2 黑钨矿的成分特征和成因意义

在胶东诸多金矿床中, 栖霞金矿是最早发现有黑钨矿和白钨矿的^[2]。黑钨矿主要产于成矿早期, 大多呈孤岛状出现在乳白色石英中, 少量的亦与后期石英呈脉状共生; 白钨矿则与黑钨矿密切共生, 通常分布在黑钨矿的边缘形成环边结构, 有时还可看到白钨矿交代黑钨矿, 形成各种交代结构, 白钨矿的外边往往又结晶了自形的黄铁矿、他形的闪锌矿等。黑钨矿电子探针波谱成分分析结果列于表 1。

黑钨矿曾是栖霞金矿床岩浆热液成因论的一个重要证据^[2~4]。在矿物学中, 黑钨矿通常是指一个矿物族, 其中含 MnWO_4 分子在 80% 以上者称为钨锰矿, 含 FeWO_4 分子在 80% 以上者称为钨铁矿, 介于两者之间则称为钨锰铁矿, 钨锰铁矿主要是由气化-高温热液作用形成的, 但钨铁矿和钨锰矿则形成于低温热液条件下^[15]。栖霞金矿床中发现的黑钨矿, 其含 FeWO_4 分子平均高达 90% 左右(表 1), 属于钨铁矿, 这种黑钨矿(钨铁矿)显然不能作为高温岩浆热液成因的代表。Boyle (1979) 也发现在许多侧分泌(非岩浆热液)成因的金矿床中, 都可能出现白钨矿和黑钨矿, 甚至形成它们的富矿体^[6]。

表 1 栖霞金矿黑钨矿电子探针波谱成分 (%)

Table 1. Electron microprobe analyses of wolframite from the Qixia gold deposit

序号	MgO	MnO	FeO	CaO	SnO ₂	TiO ₂	ScO ₃	Tb ₂ O ₃	Tm ₂ O ₃	Nb ₂ O ₅	WO ₃	Σ
1	0.084	2.342	21.402	0.038	0.067	0.201	0.016	0.047	0.001	0.174	74.897	99.251
2	0.067	2.803	22.721	0.046	0.089	0.314	0.019	0.023	0.003	0.121	73.206	99.412
3	0.054	2.137	23.614	0.042	0.077	0.292	0.020	0.031	0.003	0.163	72.972	99.357

注: 由马鞍山矿山研究院测定, 仪器为 JEOL-733 电子探针

3 矿床流体包裹体地球化学

栖霞金矿床的石英流体包裹体均一温度范围较宽, 绝大部分在 120~310℃ 区间内变化, 少数包裹体的均一温度可达 380℃ 左右。成矿早期至晚期成矿流体的温度逐渐降低, 成矿早期均一温度在 180~310℃ 之间变化, 众数为 250℃; 主成矿期在 160~270℃ 之间, 众数为 210℃; 成矿晚期在 120~220℃ 之间, 众数为 160℃。

栖霞金矿床石英流体包裹体的气相成分(表 2)以 H₂O 和 CO₂ 占绝对优势,CO、CH₄ 和 H₂ 等还原性气体的含量较低。液相成分中的 Na⁺和 Cl⁻离子的含量较高,而 K⁺和 F⁻离子的含量较低。所有分析的 7 个样品,Na⁺/K⁺比值均大于 10,F⁻/Cl⁻比值则≤0.01,而且 Ca²⁺

表 2 栖霞金矿床石英流体包裹体气、液相成分

Table 2. Gaseous and liquid compositions of fluid inclusions in quartz from the Qixia gold deposit

矿化阶段	样品数	气相成分/10 ⁻⁶					液相成分/10 ⁻⁶									
		CO ₂	CH ₄	H ₂	CO	H ₂ O	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	F ⁻	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺ /K ⁺	F ⁻ /Cl ⁻
I	2	73.2	0.55	0.25	4.35	155.7	1.68	18.84	20.62	0.48	0.24	23.96	18.6	6.47	11.21	0.01
II	3	60.6	0.85	0.36	5.52	127.4	0.84	11.78	16.56	0.35	0.20	28.74	14.64	4.33	14.02	0.007
III	2	48.4	0.60	0.53	8.94	178.6	1.09	14.32	8.54	0.40	0.16	19.45	19.48	7.56	13.14	0.008

注：气相色谱检出限大于 10⁻⁵，液相成分检出限大于 10⁻⁹；由南京大学成矿机制研究国家重点实验室测定

的含量较高,有 5 个样品分析的平均值(表 2)Ca²⁺>Na⁺>K⁺,2 个样品分析的平均值 Na⁺>Ca²⁺>K⁺,另外一些研究者所进行的分析也显示出相类似的结果^[2,4]。流体的成分可作为判别其来源的一个重要标志,岩浆热液的 Na⁺/K⁺比值一般小于 1,F⁻/Cl⁻比值很小时则反映原生沉积或地下热卤水成因^[7];同样,岩浆结晶不可能产生富钙的热液,大气降水转化而成的地下热水或热卤水常常具有富钙(Ca²⁺>Na⁺>K⁺)或钙含量较高(Na⁺>Ca²⁺>K⁺)的特征^[8]。与这些相比较,栖霞金矿床成矿流体的成分显然与大气降水热液的成分相类似。

栖霞金矿床液体包裹体的冰点(最后一个冰晶消失温度)在-2.5~-5.0℃区间内变化,由此确定的成矿流体盐度约为 4.2%~7.9%NaCl,数据分布较集中,说明成矿流体盐度较低,这也与大气降水热液的特点相一致。

4 成矿流体氢、氧同位素组成和热液来源

栖霞金矿床不同成矿阶段的氢、氧同位素分析结果列于表 3,其中 δ¹⁸O_{H₂O}由 δ¹⁸O_{石英}经分馏方程^[9]计算而得,δD_{H₂O}则直接由石英流体包裹体水测得。依据水/岩反应过程中质量平衡方程^[16,17],经计算得到不同温度和不同水/岩(W/R)比条件下,岩浆水和大气降水与胶东群变质岩交换过程中所形成热液的氢、氧同位素组成演化曲线(图 2),其中初始参数参照栖霞金矿的具体情况,胶东群变质岩、岩浆水和大气降水的 δ¹⁸O 值分别取 9.5‰、9.0‰和-15.0‰,δD 值分别为-90‰、-90‰和-110‰^[10,11]。

栖霞金矿床不同矿化阶段成矿溶液的氢、氧同位素值在图 2 中的投影点,总体上来看与岩浆水演化曲线相差较大,而与相应温度的大

表 3 栖霞金矿床的氢、氧同位素组成

Table 3. Oxygen and hydrogen isotopic compositions of the Qixia gold deposit

序号	产 状	δ ¹⁸ O _{石英} /‰	δ ¹⁸ O _{H₂O} /‰	δD _{H₂O} /‰	t/℃
1	成矿早期黄 铁绢云岩化 阶段(I)	13.4	4.5	-56	250
2		13.3	4.3	-70	
3		11.8	2.8	-68	
4		12.4	3.5	-62	
5	主成矿期多 金属硫化物 阶段(II)	13.8	2.8	-81	210
6		12.0	0.9	-84	
7		11.9	0.8	-86	
8		11.2	0.1	-80	
9	成矿晚期石 英碳酸盐阶 段(III)	12.3	1.2	-60	160
10		12.4	-2.3	-92	
11		11.0	-3.6	-95	
12		13.9	-0.8	-90	
13		11.7	-2.9	-88	

注：δ¹⁸O 和 δD 的精度分别为±0.2‰和±2‰；由南京大学成矿机制研究国家重点实验室测定

气降水演化曲线比较吻合。如成矿早期的投影点位于 250~300℃ 大气降水演化曲线 C 和 D 附近,流体包裹体均一温度平均为 250℃;成矿期的投影点位于 200~250℃ 曲线 B 和 C 之间,均一温度平均为 210℃;矿后期的投影点位于 150~200℃ 曲线 A 和 B 附近,均一温度平均为 160℃。虽然成矿早期的投影点似乎与岩浆水演化曲线 E 也比较接近,但成矿早期热液的温度没有那么高。从成矿早期至晚期,大气降水与变质岩相互作用的有效 W/R 比值有增大的趋势,成矿早期的 W/R 比值约为 0.005~0.01,成矿期 W/R 比值约为 0.01~0.05,矿后期 W/R 比值比较接近 0.05。即栖霞金矿成矿热液的氢、氧同位素值分布,很好地反映了大气降水在不同温度和不同 W/R 比值条件下与胶东群变质岩交换后的特征。此外,综观栖霞金矿床的成矿过程,其有效 W/R 比值较低 (0.001~0.05),这也是造成该矿床围岩蚀变不甚强烈、规模偏小的一个主要原因。

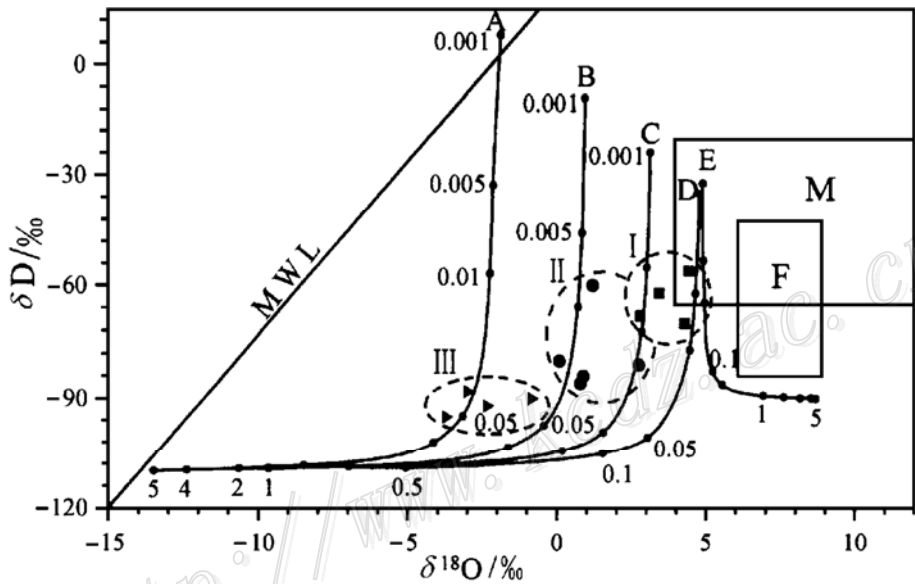


图 2 大气降水和岩浆水与变质岩交换过程中的氢氧同位素演化

图中曲线 A、B、C、D 分别为大气降水在 150℃、200℃、250℃ 和 300℃ 时在水/岩交换过程中的演化曲线, E 为岩浆水在 300℃ 时的演化曲线;所有曲线上每一个黑点对应的数字代表有效 (W/R)_{质量} 值;MWL 为大气降水线;F 和 M 为岩浆水和变质水同位素组成^[18]; I、II 和 III: 分别为栖霞金矿床成矿早期、主成矿期和成矿晚期热液的投影点

Fig. 2. Evolutional model of hydrogen and oxygen isotopic compositions of meteoric and magmatic water during water/metamorphic rock interaction in a hydrothermal system.

5 成矿时代和成矿物质来源的 Rb-Sr 同位素示踪

栖霞金矿 I 号矿体黄铁绢英岩蚀变带 6 个样品所构成的 Rb-Sr 同位素等时线相关性较好 (表 4 和图 3), 黄铁绢英岩化带紧挨矿体位于蚀变带中心, 其主要矿物组成为黄铁矿、绢云母、石英等, 这些矿物基本上都是伴随着金矿化同时形成, 因此等时线年龄 $(125.8 \pm 1.7) \times 10^6$ a 可代表金矿化年龄, 等时线 $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i$ 为 0.7168, 代表了成矿物质源区的属性。

栖霞金矿的赋矿围岩胶东群蓬乔组的变质年龄为 2670×10^6 a^[1], 金矿床的 Rb-Sr 等时线年龄仅为 125.8×10^6 a, 而且 I 号矿体在地表沿走向延续 1000 余米, 不受变形构造所控制; 成矿流体的成分和氢、氧同位素特征及矿床的矿物共生组合和微量元素等特征也均与典型的

变质成因金矿床有较大的区别^[2]，因此，用变质热液模式解释栖霞金矿的成因比较困难。

表 4 栖霞金矿 I 矿体黄铁绢英岩的 Rb、Sr 同位素组成

Table 4. Rb-Sr isotopes composition of sericite beresite from No. 1 orebody of the Qixia gold deposit

序号	样品名称	Rb/ 10^{-6}	Sr/ 10^{-6}	$^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$
1	矿化绢云母	278.344	32.63	24.6184	0.76055 ± 2
2	矿化绢云母	208.788	38.46	15.6989	0.74547 ± 1
3	矿化绢云母	96.459	40.71	6.8441	0.72854 ± 7
4	矿化绢英岩	58.276	112.36	1.4891	0.72011 ± 8
5	矿化绢英岩	26.327	64.57	1.1703	0.71892 ± 6
6	矿化绢英岩	8.824	35.72	0.7139	0.71761 ± 3

注：由南京大学现代分析中心测定

近年来的研究表明，胶东与金矿化有密切关系的混合花岗岩的成岩时代集中在 150×10^6 a 左右^[12]。与此相对照，花岗岩成岩与栖霞金矿成矿作用的时差可达 25×10^6 a，而据热传导理论估算，一个大的侵入岩体的冷凝时间通常仅需 10×10^6 a^[13]，即栖霞金矿不大可能是由岩浆热液形成的。栖霞金矿成矿流体的盐度、成分和氢、氧同位素特征也与岩浆热液明显不同，矿化物质的 Sr 初始比较高，亦说明成矿物质主要来源于赋矿地层胶东群变质岩系和固结了的混合花岗岩。

目前许多研究工作表明，胶东群变质岩中的原中基性火山岩系即蓬乔组是胶东地区金矿化的原始矿源层^[14]，在晚太古代 (2600×10^6 a 左右) 胶东群遭受了大规模区域变质作用，形成各种变质岩并导致局部金的预富集。栖霞金矿成矿时代约 125.8×10^6 a，表明其形成直接与该区自白垩纪以来，由以大规模花岗岩浆活动为特征的挤压、剪切环境逐步变成以红盆地标志的拉张环境有关。拉张构造活动使得大气降水广泛渗入，下渗最大深度可达 12 km^[19]，以各种脉岩为代表的深部中基性或中酸性岩浆活动为维持大气降水长时间的对流深循环提供了足够的能量，这种热驱动深循环地下水与流经的岩石(各种变质岩或火成岩)相互作用，可从中萃取大量的 Au 等成矿物质，故其锶初始比也较高。成矿早期，由大气降水演化而来的成矿热液温度较高，沿着各种断裂破碎带集中向上扩散，随着水/岩作用的进行，成矿热液温度逐渐降低，若成矿热液在运移过程中遇到物理化学条件剧变，则可导致其 Au 及各种伴生元素沉淀富集，形成类似于栖霞金矿等赋存在变质岩中的石英脉型金矿床。由于拉张构造也较利于各种晚期岩脉侵位，因此在矿区可见到较多的伴生脉岩。

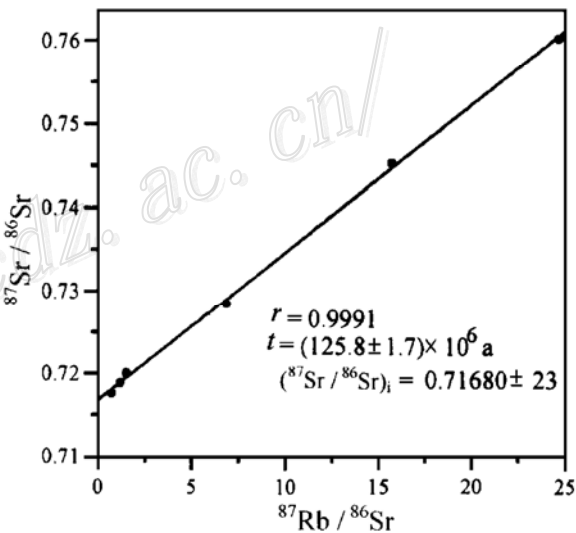


图 3 栖霞金矿黄铁绢英岩铷锶等时线
Fig. 3. Rb-Sr isochron age of sericite beresite in the Qixia gold deposit.

6 结 论

(1) 栖霞金矿属中低温热液矿床, 矿区发现的钨铁矿也是低温热液的产物; 成矿流体的成分与典型的大气降水热液组分相类似, 其 $\delta^{18}\text{O}$ 约为 $-3.6\text{‰} \sim 4.4\text{‰}$ 、 δD 约为 $-56\text{‰} \sim -92\text{‰}$, 氢、氧同位素值的分布很好地反映了大气降水在不同的温度和 W/R 比值条件下与胶东群变质岩交换后的特征, 成矿作用以 W/R 比值较低为特点。

(2) 栖霞金矿床的 Rb-Sr 等时线年龄约为 $125.8 \times 10^6 \text{ a}$, 与胶东群变质岩系和混合花岗岩的时差较大, 变质热液和 (或) 岩浆热液成因模式与栖霞金矿的实际情况不相符合, 大气降水受热驱动对流深循环作用从各种岩石中萃取大量的 Au, 是形成栖霞金矿床的一个主要原因。

参 考 文 献

- 1 裘有守, 王孔海, 杨广华等. 山东招远-掖县地区金矿区域成矿条件. 沈阳: 辽宁科学技术出版社, 1988, 28~247.
- 2 陈光远, 邵伟, 孙岱生等. 胶东金矿成因矿物学与找矿. 重庆: 重庆出版社, 1989, 125~234.
- 3 鲍庆忠. 马家窑金矿地质特征及成因. 沈阳地质矿产研究所所刊, 1990, 21: 34~52.
- 4 李兆龙, 张连营, 肖秀梅等. 胶东马家窑金矿地质地球化学特征及矿床成因. 地质找矿论丛, 1990, 5 (3): 36~48.
- 5 林文蔚, 赵一鸣, 赵国红等. 胶东西北部金矿的控制因素. 矿床地质, 1997, 16 (2): 107~119.
- 6 Boyle R W. 金的地球化学及金矿床. 马万钧等译. 北京: 地质出版社, 1984, 236~238.
- 7 卢焕章, 李秉伦, 沈昆等. 包裹体地球化学. 北京: 地质出版社, 1990, 102~154.
- 8 季克俭, 王立本. 热液源研究的重要进展和“三源”交代热液成矿学说. 地学前沿, 1994, 1 (4): 126~132.
- 9 张理刚. 稳定同位素在地质科学中的应用. 西安: 陕西科学技术出版社, 1985, 23~38.
- 10 翟建平, 胡凯, 陆建军. 乳山金矿床煌斑岩及流体和氢、氧、锶同位素研究. 矿床地质, 1996, 15 (4): 358~364.
- 11 张理刚, 陈振胜, 刘敬秀等. 焦家式水/岩交换作用——成矿流体氢氧同位素组成研究. 矿床地质, 1994, 13 (3): 193~200.
- 12 李华芹, 刘家齐, 魏林. 热液矿床流体包裹体年代学研究及其地质应用. 北京: 地质出版社, 1993, 88~91.
- 13 马昌前, 杨坤光, 唐仲华. 花岗岩类岩浆动力学. 武汉: 中国地质大学出版社, 1994, 97~99.
- 14 王孔海, 杨广华. 招远—栖霞地区胶东群变质岩系与金矿成矿关系. 见: 沈阳地质矿产研究所编. 金矿地质文集. 北京: 地质出版社, 1986, 218~231.
- 15 Kwak T A P. W-Sn skarn deposits and related metamorphic skarns and granitoids. Elsevier Science Publishers, 1987, 55~57.
- 16 Taylor H P. Water/rock interactions and the origin of H_2O in granitic batholith. Jour. Geol. Soc., 1977, 133(6): 509~558.
- 17 Nabelek P I. General equations for modeling fluid/rock interaction using trace elements and isotopes. Geochim Cosmochim Acta, 1987, 51: 1765~1769.
- 18 Sheppard S M F. The Cirnubian batholith, SW England: D/H and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ studies of kaolinite and other alteration minerals. J. Geol. Soc. Lond., 1977, 133: 573~591.
- 19 Nesbitt B E. Gold deposit continuum: A genetic model for lode Au mineralization in the continental crust. Geology, 1988, 16 (11): 1044~1048.

MINERAL, ORE-FORMING FLUID AND ISOTOPE CHARACTERISTICS OF THE QIXIA GOLD DEPOSIT AND THEIR IMPLICATIONS

Zhai Jianping, Xu Guangping and Hu kai

(Department of Earth Sciences, State Key Laboratory of Mineral Deposits, Nanjing University, Nanjing 210093)

Key words: quartz-vein type gold deposit, wolframite, fluid inclusion, H, O, Sr isotopes, metallogenic mechanism

Abstract

The Qixia gold deposit is one of the important quartz-vein type deposits hosted in metamorphic rocks in eastern Shandong. Wolframite associated with gold mineralization of the deposit is rich in iron but poor in manganese, suggesting that the mineral is crystallized from hydrothermal solution at low temperatures. The main metallogenic stage of Qixia gold deposit has temperature of 160~270°C, and the gaseous phase in the fluid inclusions is dominated by H₂O and CO₂. Na⁺, Ca²⁺ and Cl⁻ are the major components of the liquid phase while K⁺ and F⁻ are present in relatively small amounts; the wt% NaCl equiv. values of fluids are between 4% and 8%. In addition, the fluid is characterized by either Ca²⁺ > Na⁺ > K⁺ (in five samples) or Na⁺ > Ca²⁺ > K⁺ (in two samples), quite similar to the composition of the ore-forming fluid derived from meteoric water. Initial data of the hydrogen and oxygen isotopic compositions of ore-forming fluid fall within a wide range: $\delta D_{H_2O} = -56\text{‰} \sim -95\text{‰}$ and $\delta^{18}O_{H_2O} = -3.6\text{‰} \sim 4.5\text{‰}$, relative to SMOW. These isotopic values fully reflect the distributive features of meteoric water exchanging with metamorphic rocks of Jiaodong Group under the conditions of different temperatures and W/R ratios, and the metallogenic process is characterized by low W/R ratios. The Rb-Sr isochron age of the Qixia gold deposit is $(125.8 \pm 1.7) \times 10^6$ a, with $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i$ being 0.7168. The time interval between the gold deposit and its country rocks (granite or metamorphic rocks) is very long. The formation of Qixia gold deposit is directly related to the evolution of geological history in eastern Shandong, and a genetic model in which the deep convective circulating meteoric water react with country rocks can be used to explain the metallogenic mechanism of the deposit.