

文章编号: 0258-7106 (2018) 05-1091-20

Doi: 10.16111/j.0258-7106.2018.05.012

山西中条山铜矿峪斑岩型铜矿床成矿流体特征 *

李洪英¹, 骆文娟^{1**}, 孙军刚², 杨磊³, 谢坤琪⁴, 周新鹏⁵, 薛生升⁵,
尹德威⁵, 郭双龙⁶, 赵凤春⁶, 吕峰杰⁶, 陈永平⁶

(1 自然资源部成矿作用与资源评价重点实验室 中国地质科学院矿产资源研究所, 北京 100037; 2 武警黄金第七支队,
山东 烟台 264000; 3 中海油研究总院有限责任公司, 北京 100027; 4 武警黄金第十支队, 云南 昆明 650111;
5 山西省地球物理化学勘察院, 山西 运城 044004; 6 中条山有色金属集团有限公司, 山西 垣曲 043700)

摘要 铜矿峪铜矿床位于中条山铜多金属成矿带, 是目前中国最古老的斑岩型铜矿床之一。基于详尽的野外地质调查, 结合流体包裹体岩相学、显微测温、群包裹体成分和碳、氢、氧、硫同位素分析等研究, 探讨铜矿峪铜矿床成矿流体来源、性质及其演化和成矿物质来源。铜矿峪铜矿床的成矿阶段可划分为红钠化(石英-钠长石)阶段, 钾长石-石英阶段, 石英-硫化物阶段, 石英-碳酸盐阶段(石英-方解石-硫化物阶段和石英-铁白云石-硫化物阶段)和碳酸盐阶段。流体包裹体类型主要有富液相气液两相包裹体(I型)、含子晶包裹体(II型)和CO₂包裹体(III型), 还有少量的富气相包裹体(IV型)和液相包裹体(V型), 成矿流体系统早期为中高温、高氧逸度、富CO₂的岩浆热液, 中阶段经过流体沸腾、温度降低、氧逸度降低、CO₂逸失等过程演化为还原性流体, 使得大量金属硫化物沉淀, 最后由于大气降水的不断加入和降温等过程, 形成晚期的低温、中低氧逸度、低盐度、贫CO₂的大气降水热液。氢、氧同位素组成($\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 值变化范围为6.5‰~11.0‰, δD 值变化范围为-99‰~-58‰)显示, 从早阶段到晚阶段, 成矿流体从以原生岩浆水为主, 到晚期大气降水为主。9件硫化物样品 $\delta^{34}\text{S}$ 值变化于1.1‰~4.8‰, 平均值为2.44‰。表明成矿物质具有深源的特征。

关键词 地球化学; 斑岩型铜矿床; 流体包裹体; 成矿流体; 中条山; 铜矿峪

中图分类号:P618.42

文献标志码:A

Characteristics of ore-forming fluids of Tongkuangyu porphyry copper deposit in Zhongtiao Mountain, Shanxi Province

LI HongYing¹, LUO WenJuan¹, SUN JunGang², YANG Lei³, XIE KunQi⁴, ZHOU XinPeng⁵, XUE ShengSheng⁵,
YIN DeWei⁵, GUO ShuangLong⁶, ZHAO FengChun⁶, LÜ FengJie⁶ and CHEN YongPing⁶

(1 MNR Key Laboratory of Metallogeny and Mineral Assessment, Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China; 2 No. 7 Gold Geological Party, CAPF, Yantai 264000, Shandong, China; 3 No.10 Gold Geological Party, CAPF, Kunming 650111, Yunnan, China; 4 CNOOC Research Institute Co., Ltd., Beijing 100027, China;
5 Institute of Geophysical and Geochemical Exploration of Shanxi Province, Yuncheng 044004, Shanxi, China;
6 Zhongtiaoshan Non-ferrous Metals Group Co., Ltd., Yuanqu 043700, Shanxi, China)

Abstract

Located in the Zhongtiao Mountain copper metallogenic belt, the Tongkuangyu copper deposit is one of the oldest porphyry Cu (Mo) deposits in China. Through detailed field geological survey and petrographic as well as

* 本文得到国家自然基金项目(编号:41602074)、中国地质调查局项目(编号:DD20160124)和中央级公益性科研院所基本科研业务专项资金(编号:K1408、YYWF201510)资助

第一作者简介 李洪英,女,1976年生,高级工程师,从事岩石学、矿物学和矿床学研究。Email:lihongying@163.com

* * 通讯作者 骆文娟,女,1986年生,助理研究员,从事岩石学、矿物学和矿床学研究。Email:379031794@qq.com

收稿日期 2017-08-07; 改回日期 2018-06-06。张绮玲编辑。

microthermometric studies of fluid inclusions, the authors investigated the origin, characteristics and evolution of ore-forming fluid and the source of ore-forming materials. The ore-forming process of the Tongkuangyu copper deposit can be divided into five stages: red albitization (quartz-albite) stage, potash feldspar-quartz stage, quartz-sulfide stage, quartz-carbonate stage (quartz-calcite-sulfide stage and quartz-sulfide-ankerite stage), and carbonate stage. Quartz and calcite associated with the mineralization contain abundant fluid inclusions. According to the fluid inclusion compositions and the phases presented at room temperature, five different types of fluid inclusions were distinguished: liquid-vapor inclusion (I-type), multi-phase inclusion (II-type), aqueous-CO₂ inclusion (III-type), vapor-rich or gas inclusion (IV type) and pure liquid inclusion (V). Group inclusions composition and H, O, S isotopes were used to study the origin, property and evolution of the ore-forming fluids as well as ore-forming materials. On such a basis, the genesis of the Tongkuangyu copper deposit was revealed. The ore-forming fluid was magmatic fluid with medium-high temperature, high oxygen fugacity, rich CO₂ at the early stage, whereas the middle stage fluids evolved into reducing fluids due to boiling, temperature decreasing, dropping of oxygen fugacity, and escaping of CO₂ and led to the precipitation of metal sulfide. With the addition of atmospheric precipitation and cooling, metamorphic hydrothermal fluids with low temperature, medium-low oxygen fugacity, low salinity, and poor-CO₂ were formed. The isotope composition of oxyhydrogen-oxygen ($\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ values from -6.5‰ to -1.10‰, and $\delta\text{D}_{\text{VSMOW}}$ values from -99‰ to -58‰) shows that, from the early stage of mineralization to the post-ore stage, the fluids were characterized by the evolution from mainly deep-sourced fluids to the gradual addition of shallow-sourced meteoric water. 9 samples from the Tongkuangyu copper deposit yielded a range of sulfur isotope values (1.1‰ to 4.8‰, 2.44‰ on average), and also suggest that the ore-forming materials mainly came from deep region.

Key words: geochemistry, porphyry copper deposit, fluid inclusions, ore-forming fluid, Zhongtiao Mountain

铜矿峪矿床位于山西省垣曲县北部,元头山高山区的东南部(图1),是中国大型铜矿床之一。多年来,许多专家学者在此进行过大量和系统的科学的研究(《中条山铜矿地质》编写组,1978;芮宗瑶等,1984;孙海田等,1990a;1990b;1995;冀树楷等,1992;孙大中等,1991;陈平等,1996;薛克勤等,2006;赵凤清,2006;苗培森等,2013;姜玉航等,2013;张晗等,2013;崔春香等,2013,孙军刚等,2014;2015)。关于铜矿峪铜矿床的成因,普遍认为它是世界上最古老的斑岩型铜矿床((2108±32) Ma~(2129±28) Ma,陈文明等,1998;王植等,1957;许庆林,2010;真允庆,1999),此外,还有沉积再生型矿床(Hsieh, 1963)、气水热液喷气成因(孙海田等,1990a)以及铁氧化物型矿床(周雄,2007)等观点。成矿背景方面也存在不同的认识,如翟明国等(2007)认为华北在新太古代末初步克拉通化之后,在2300~1950 Ma之间经历基底拉伸-破裂作用;孙大中等(1991;1992)和杨崇辉等(2011)认为为中条山裂谷;陈兆衡等(2014)认为存在2.2~2.1 Ga的岩浆活动,一些学者(杨崇辉等2015;耿元生等2003;

杜利林等,2012)认为该期岩浆活动具有岛弧性质,可能与造山事件有关、古陆块活动大陆边缘,经历了古元古代俯冲造山(2179 Ma)、造山后伸展(2142 Ma)等地质演化过程。对铜矿峪斑岩型铜矿床的成矿流体,前人已作过大量详细的研究,已发表的论著众多(李宁波等,2013;Jiang et al., 2014;王键等,2013),但由于地质环境复杂及各种条件的限制,如在不同成矿阶段成矿流体是如何演化的及成矿物质是如何沉淀和运移的;后期的区域变质、变形,对矿石及其中流体包裹体有怎样的影响。本文基于铜矿峪斑岩型铜矿成矿期次和成矿阶段的划分及详细的薄片鉴定基础之上,将受到后期区域变质和变形影响的包裹体(如形状不规则,同一包裹体群里的气相分数变化较大的包裹体)进行了剔除,选取不同成矿阶段石英和方解石脉中的代表性流体包裹体进行显微测温、离子色谱分析及其碳、氢、氧、硫同位素,厘定铜矿峪斑岩型铜矿床成矿系统的温度、盐度及探讨成矿流体来源,尤其是地幔流体参与成矿的程度,进而探讨了铜矿峪铜矿床流体演化特征和成矿机理。

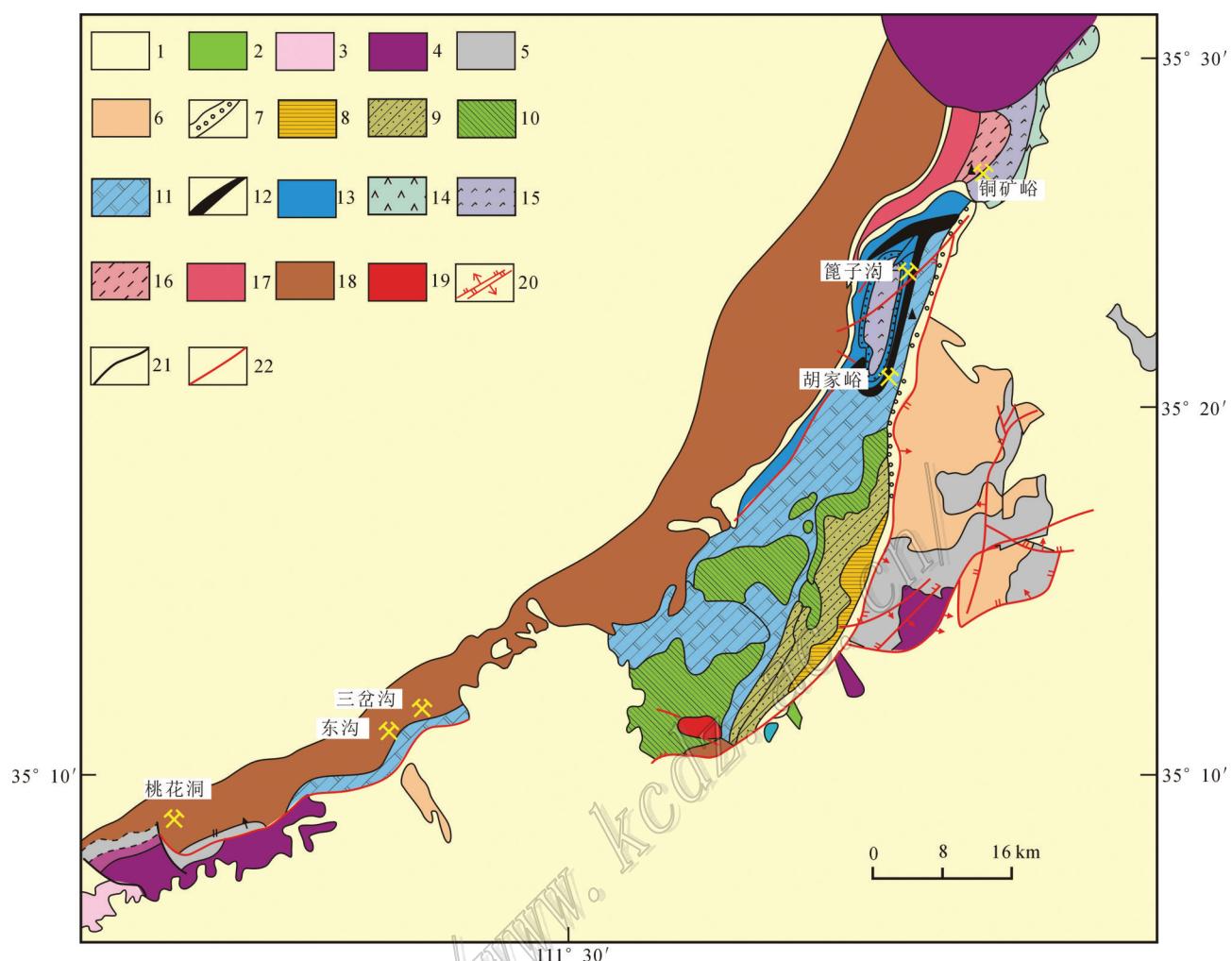


图1 中条山地区区域地质略图(据《中条山铜矿地质》编写组,1978修改)

1—第四系;2—二叠系石英砂岩、页岩、薄层煤;3—奥陶系碳酸盐岩;4—中元古界芮城群洛峪口组砂砾岩、灰岩、白云岩;5—中元古界崔庄组-水幽组紫红色碎屑岩;6—中元古界西阳河群安山岩、玄武安山岩;7—古元古界担山石群变质砾岩、石英岩;8—古元古界担山石群陈家山组千枚岩;9—古元古界中条群吴家坪组石英岩;10—古元古界中条群温峪组蓝色片岩;11—古元古界中条群余家山组白云质大理岩;12—古元古界中条群篦子沟组浅粒岩;13—古元古界中条群余元下组和龙峪组白云石大理岩和千枚岩、片岩;14—新太古界绛县群宋家山组碎屑岩夹碳酸盐岩、基性火山岩;15—新太古界绛县群竖井组变质火山岩;16—新太古界绛县群骆驼峰组绢云石英片岩;17—新太古界绛县群骆驼峰组石英岩;18—中太古界涑水杂岩;19—元古界花岗岩;20—正/逆断层;21—地质界线;22—断层

Fig. 1 Regional geological sketch map of Zhongtiao Mountains(modified after Zhongtiao Copper Geological Group, 1978)

1—Quaternary; 2—Permian sandstone, shale and coal seam; 3—Ordovician carbonate; 4—Mesoproterozoic Ruicheng Group Luoyu Formation dolomite, limestone and sandy conglomerate; 5—Mesoproterozoic Cuizhuang Formation - Shuiyou Formation clastic rock; 6—Mesoproterozoic Xiyanghe Group andesite; 7—Paleoproterozoic Danshanshi Group metaconglomerate; 8—Paleoproterozoic Danshanshi Group Chenjiashan Formation phyllite; 9—Pateoproterozoic Jiangxian Group Wujiaping Formation quartzite; 10—Zhongtiao Group Wenyu Formation blue schist; 11—Paleoproterozoic Zhongtiao Group Yujiashan Formation dolomitic marble; 12—Paleoproterozoic Bizigou Group Bizigou Formation granulite; 13—Paleoproterozoic Zhangtiao Group Yuyuanxia and Longyu Formation marble, schist and phyllite; 14—Paleoproterozoic Jiangxian Group Songjiashan Formation clastic rocks intercalated with mafic volcanic rocks and carbonate; 15—Paleoproterozoic Jiangxian Group Shujinggou Formation metavolcanic rock; 16—Paleoproterozoic Jiangxian Group Luotufeng Formation muscovite quartz shist; 17—Neoarchean Jiangxian Group Luotufeng Formation quartzite; 18—Paleo-Mesoarchean gneiss plagioclase and magnetite quartzite; 19—Proterozoic granite; 20—Normal/thrust fault; 21—Geological boundary; 22—Fault

1 区域和矿床地质概况

铜矿峪铜矿大地构造位置位于华北克拉通南缘,秦岭造山带的北侧。铜矿峪铜矿区出露地层主要有新太古界绛县群铜矿峪亚群骆驼峰组变质钠长花岗斑岩及变质石英晶屑凝灰岩,及其上部的由西井沟组和竖井沟组构成的变超钾质火山岩系(图2a)。矿区内构造以劈理和片理为主,表现为构造角砾片岩带、强片理带及强劈理带。地层总体走向呈北东向,倾向北西,倾角40°~60°,劈理和片理广泛发育,劈理、片理与层理平行或近于平行。铜矿峪亚群为一倒转褶皱。北翼为正常翼,南翼为倒转翼。矿区位于铜矿峪复式向斜的南翼。矿区内岩浆岩有变酸性流纹岩及变基性火山岩,见有变辉长辉绿岩呈岩席侵入。与斑岩型铜矿关系密切的有花岗闪长斑岩((2217±15) Ma;待发表数据),二长花岗斑岩((2148±39) Ma;待发表数据)及石英斑岩((2159±19) Ma;待发表数据)等,还有不同方向的多种岩脉。

铜矿峪矿体产于变质花岗闪长(斑)岩及变质基性侵入岩中,围岩为绢英片岩及绢英岩,含矿岩石与围岩多呈渐变关系(图2b),一般中细粒结构

的岩石含矿好,粗斑状的岩石含矿贫。铜矿峪铜矿床主要有1、2、3、4、5号五条矿体(图2b)。其中以4、5号矿体规模最大,产于变质钠长花岗斑岩((2122±12) Ma~(2217±15) Ma; Liu et al., 2016; 笔者待发表数据)内(图3a~d);1、2、3号矿体规模较小,主要赋存于变基性火山岩中(图3)。矿化类型主要有细脉浸染型和脉型2种类型。金属矿物以黄铜矿、黄铁矿为主,次为磁铁矿、赤铁矿和斑铜矿等。脉石矿物以蚀变矿物为主,主要有石英、绢云母、方解石、电气石、钠长石、绿泥石和黑云母等。矿石结构多样,包括半自形-他形粒状结构、交代溶蚀结构、固溶体分离结构和压碎结构等。构造主要为浸染状、充填状、团块状构造(图4a~h)。

铜矿峪斑岩型铜矿床发育有斑岩型矿床典型的围岩蚀变:钠硅酸盐化、钾硅酸盐化(钾长石化和黑云母化)、青磐岩化(绿泥石化和绿帘石化)、石英绢云母化、泥化。深部的钾硅酸盐化通常被后期的石英绢云母化叠加,少量被绿泥石化叠加,矿床内石英绢云母化与泥化通常交叉在一起,在空间上很难分清楚,可以统一合并为长石分解蚀变;蚀变在空间上具有一定的分带性,从深到浅可以分为钠硅酸盐化、钾硅酸盐化交代钠硅酸盐化、长石分解蚀变叠加钾硅酸盐化、长石分解蚀变和高岭土化(孙军刚等,2014)。

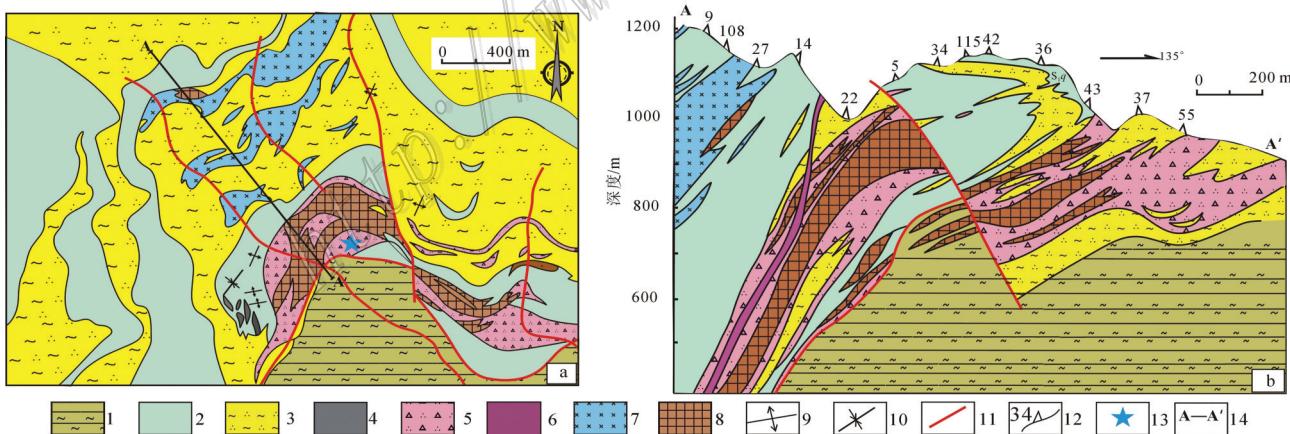


图2 铜矿峪地区地质图(a)和主要矿脉剖面图(b)(据《中条山铜矿地质》编写组,1978修改)
1—古元古代变质基性火山岩;2—古元古代变质云母石英岩;3—绢云母石英片岩;4—电气石石英岩;5—蚀变斑岩体;
6—闪长岩脉;7—变辉绿岩;8—铜矿体;9—背斜褶皱;10—向斜褶皱;11—断层;12—钻孔位置;13—采样位置

Fig. 2 Geological map of Tongkuangyu area and geological section of the main ore veins
(modified after Zhongtiao Copper Geological Group, 1978)

- 1—Paleoproterozoic metamorphosed volcanic rock; 2—Paleoproterozoic metamorphosed mica-quartz rock;
- 3—Sericite quartz schist; 4—Tourmaline quartz rock; 5—Altered porphyry; 6—Diorite dike; 7—Metagabbro;
- 8—Cu orebody; 9—Anticline; 10—Syncline; 11—Fault, 12—Drill hole, 13—Sampling location

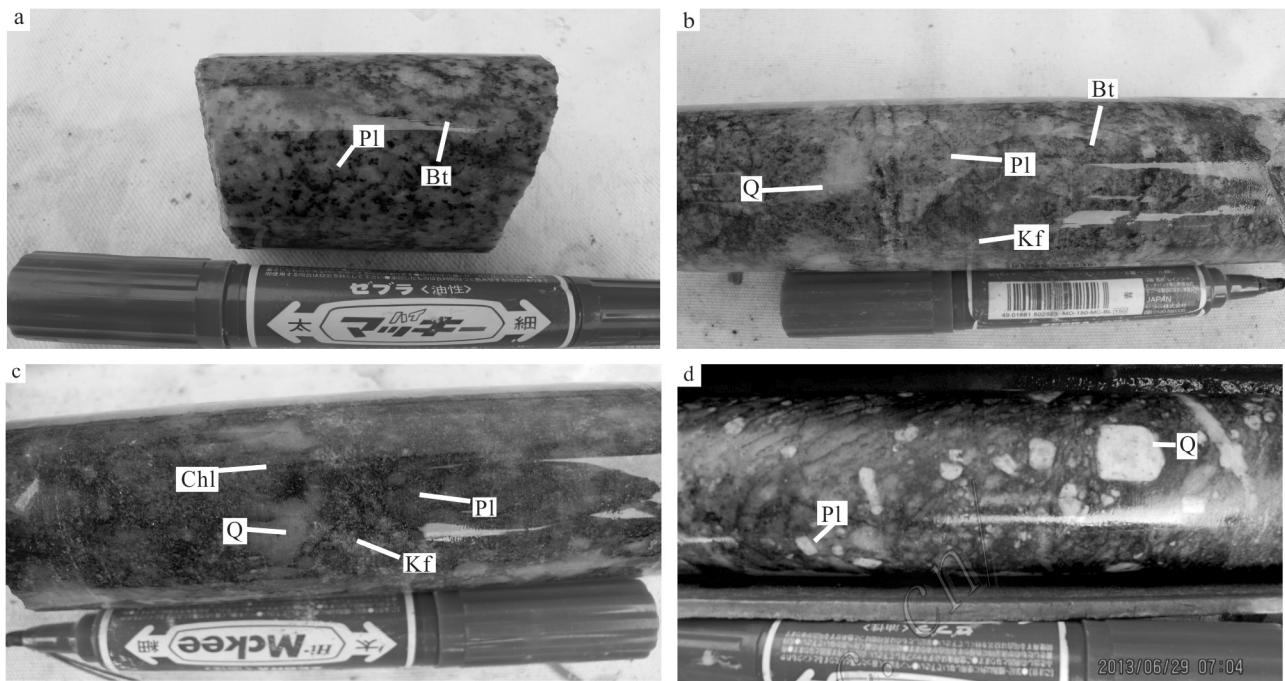


图3 铜矿峪铜矿床主要侵入岩特征

a. 花岗斑岩;b. 二长花岗斑岩;c. 石英斑岩;d. 石英二长斑岩

Pl—斜长石;Bt—黑云母;Q—石英;Kf—钾长石;Chl—绿泥石

Fig. 3 Characteristics of the major intrusive rocks in the Tongkuangyu porphyry deposit

a. Granite porphyry; b. Monzonite porphyry with albite, sericite and chlorite; c. Quartz porphyry with feldspar, chlorite and sericite; d. Quartz monzonite porphyry

Pl—Plagioclase; Bt—Biotite; Q—Quartz; Kf—Feldspar; Chl—Chlorite

铜矿峪铜矿床以浸染状和脉状矿化为特征,脉体具有多样性、多期次的特征。通过对各种脉体穿插关系的厘定确定了铜矿峪铜矿床矿化阶段如下:

(1) 红钠化(石英-钠长石)阶段,最早形成的脉体为石英-钠长石脉,主要产于深部的石英斑岩中,脉中可见电气石、黑云母、黄铜矿、磁铁矿等矿物(图5a,b);

(2) 钾长石-石英阶段,主要有2种矿物组合:一种为最早形成的脉体——钾长石细脉(图5a,h),另一种是石英-钾长石-硫化物脉(图5b,f,g);

(3) 石英-硫化物阶段共产出3种脉体,分别为石英±硬石膏±黄铁矿脉(石英-黄铁矿亚阶段)、石英±黄铁矿±黄铜矿±辉钼矿脉(石英-辉钼矿亚阶段)和石英±黄铜矿±黄铁矿±斑铜矿脉(石英-斑铜矿亚阶段)(图5c,e);

(4) 石英-碳酸盐阶段(石英-方解石-硫化物阶段和石英-铁白云石-硫化物阶段)主要产出3种脉体,分别为石英+方解石+黄铁矿脉、石英+方解石+

黄铜矿+黄铁矿脉和石英+方解石+黄铜矿+黄铁矿+镜铁矿脉(图5g);

(5) 碳酸盐阶段主要产出方解石+黄铜矿+斑铜矿脉和铁白云石+方解石脉2种脉体(图5i)。

2 样品及分析方法

本次对铜矿峪铜矿床石英-钾长石阶段、石英-硫化物阶段、石英-方解石-硫化物阶段以及方解石-硫化物阶段的石英、方解石和碳酸盐样品进行了流体包裹体显微测温、单个包裹体激光拉曼成分分析和群包裹体成分分析,采样位置见图2a。分析工作在自然资源部成矿作用与资源评价重点实验室完成。

(1) 流体包裹体显微测温:将样品磨制成厚度为0.25~0.3 mm的双面抛光薄片,对其中的热液矿物石英进行流体包裹体岩相学和均一温度研究,均一温度重现误差小于2℃,冰点温度重现误差小于0.2℃,冷冻测温时,利用液氮对包裹体降温,

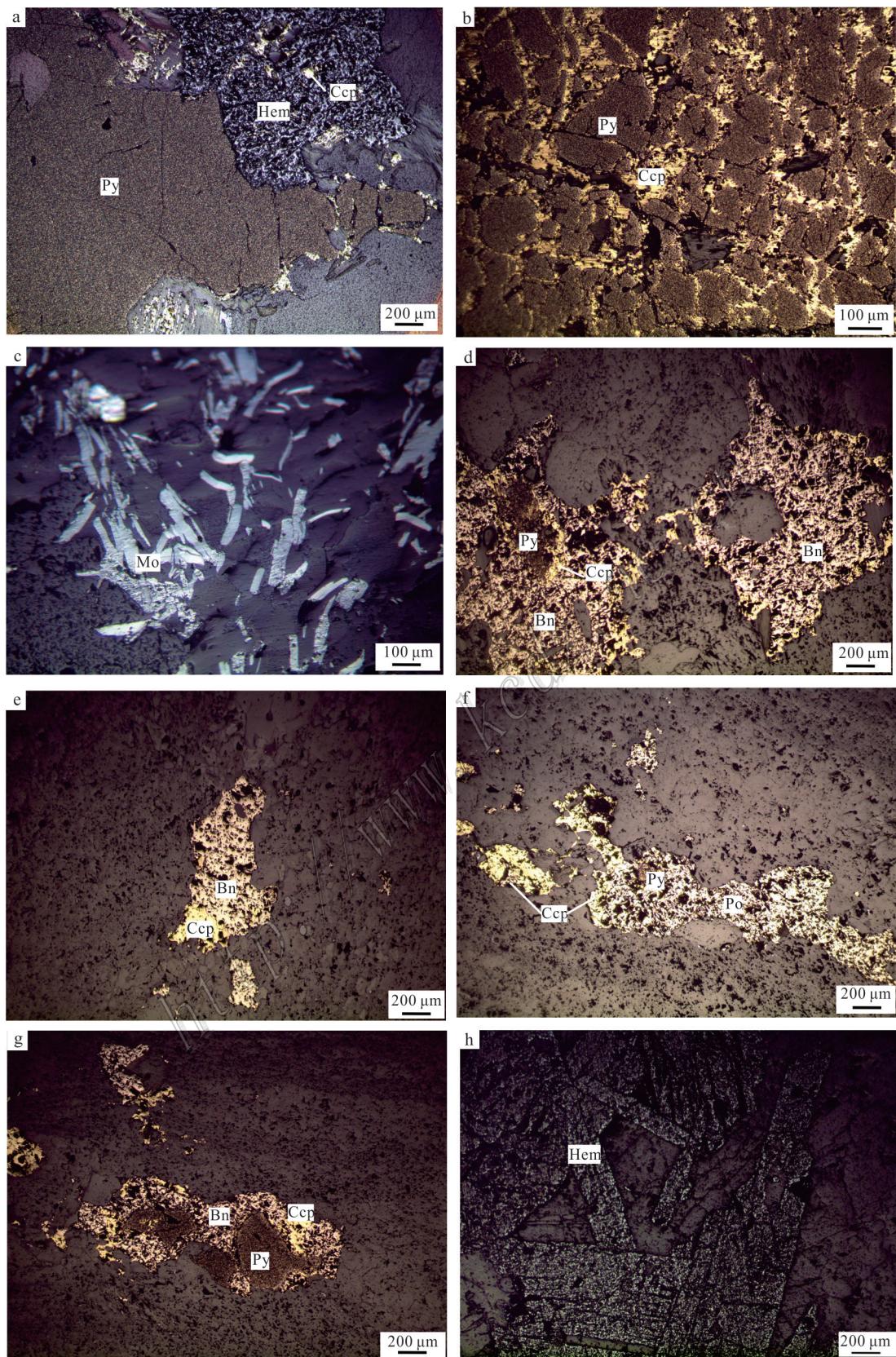


图4 铜矿峪铜矿床矿石结构构造特征

a. 赤铁矿和黄铁矿交代黄铜矿; b. 黄铁矿交代黄铜矿; c. 叶片状辉钼矿; d. 斑铜矿交代黄铁矿和黄铜矿; e. 斑铜矿交代黄铜矿;

f. 磁黄铁矿交代黄铜矿和黄铁矿; g. 磁黄铁矿交代黄铜矿和黄铁矿, 黄铜矿交代黄铁矿; h. 柱状赤铁矿
Py—黄铁矿; Ccp—黄铜矿; Bn—斑铜矿; Po—磁黄铁矿; Mo—辉钼矿; Hem—赤铁矿

Fig. 4 Textural characteristics of ores in the Tongkuangyu Cu deposit

a Hematite and pyrite metasomatic chalcopyrite; b. Pyrite metasomatic chalcopyrite; c. Leaf-shaped molybdenite; d. Bornite metasomatic pyrite and chalcopyrite; e. Bornite metasomatic chalcopyrite; f. Pyrrhotite metasomatic pyrite and chalcopyrite; g. Pyrrhotite metasomatic pyrite and chalcopyrite; chalcopyrite metasomatic pyrite; h. Columnar hematite
Py—Pyrite; Ccp—Chalcopyrite; Bn—Bornite; Po—Pyrrhotite; Mo—Molybdenite; Hem—Hematite

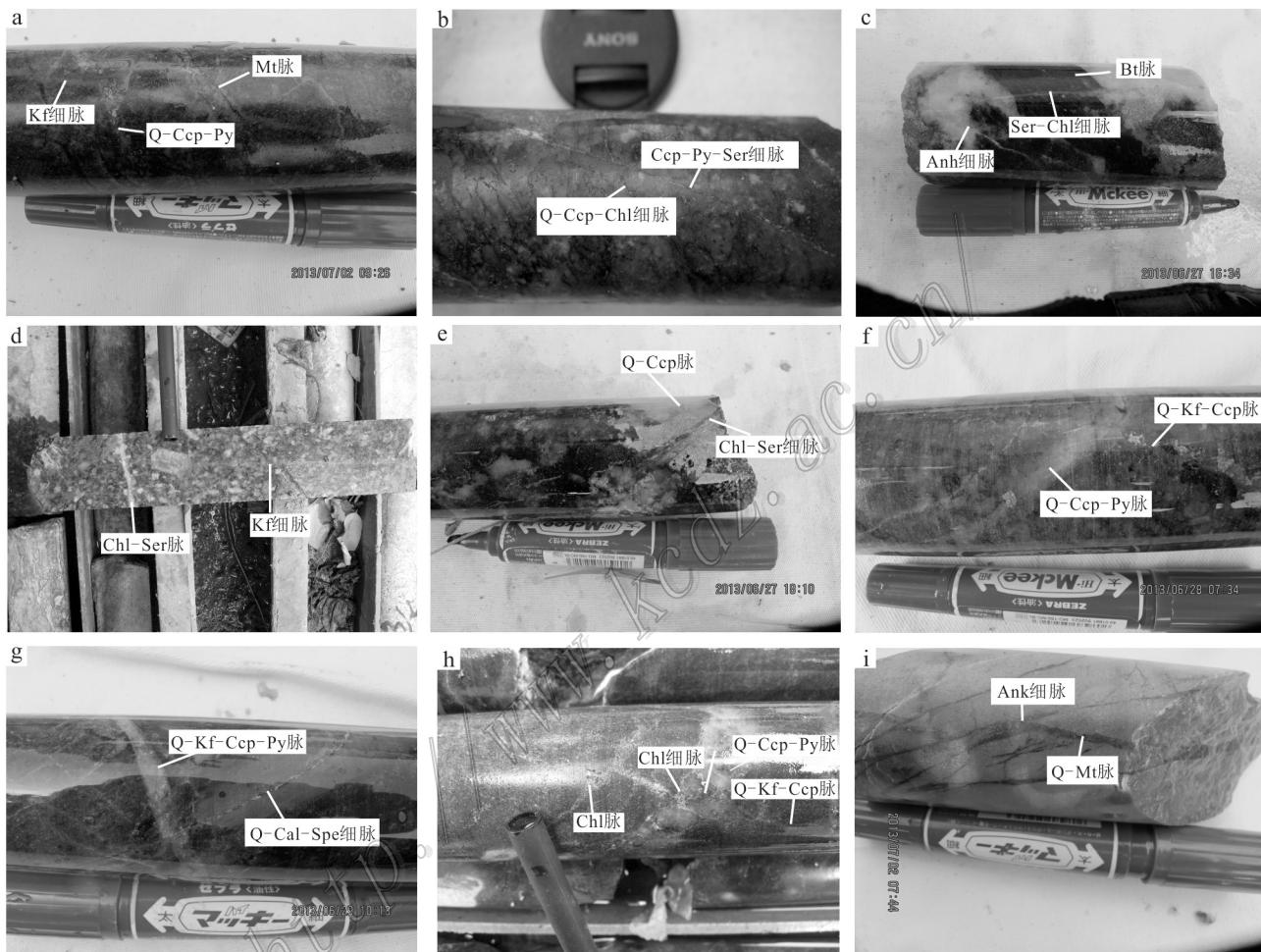


图5 铜矿峪铜矿各种脉体及其相互之间的切穿关系

a.石英-黄铜矿-黄铁矿脉、磁铁矿脉穿切钾长石细脉;b.黄铜矿-黄铁矿-绢云母细脉穿切石英-黄铜矿-绿泥石细脉;c.绢云母-绿泥石细脉穿切黑云母脉,石膏细脉穿切绢云母-绿泥石细脉;d.绿泥石-绢云母细脉穿切钾长石细脉;e.绿泥石-绢云母细脉穿切石英-黄铜矿脉;f.石英-黄铁矿-黄铜矿脉穿切石英-钾长石-黄铜矿脉;g.石英-方解石-镜铁矿细脉穿切石英-钾长石-黄铜矿-黄铁矿脉;h.石英-黄铜矿-黄铁矿脉穿切石英-钾长石-黄铜矿细脉,绿泥石细脉穿切石英-黄铜矿-黄铁矿脉和石英-钾长石-黄铜矿细脉;i.铁白云石细脉穿切石英-磁铁矿脉

Q—石英;Py—黄铁矿;Ccp—黄铜矿;Ser—绢云母;Chl—绿泥石;Gy—石膏;Ep—绿帘石;

Cal—方解石;Spe—镜铁矿;Kf—钾长石;Bt—黑云母;Mt—磁铁矿

Fig. 5 Characteristics of various veins and the relationship between them in the Tongkuangyu porphyry deposit

a. Quartz-chalcopyrite-pyrite vein and magnetite vein cutting feldspar veinlet; b. Chalcopyrite-pyrite-sericite veinlet cutting quartz-chalcopyrite-chlorite veinlet; c. Sericite-chlorite veinlet cutting biotite vein, gypsum veinlet cutting sericite-chlorite veinlet; d. Chlorite-sericite veinlet cutting feldspar veinlet; e. Chalcopyrite-sericite veinlet cutting quartz-chalcopyrite vein; f. Quartz-chalcopyrite-pyrite vein cutting quartz-feldspar-chalcopyrite-pyrite vein; g. Quartz-calcite-specular vein cutting quartz-feldspar-chalcopyrite-pyrite vein; h. Quartz-chalcopyrite-pyrite vein cutting quartz-feldspar-chalcopyrite veinlet, chlorite veinlet cutting quartz-chalcopyrite-pyrite vein and quartz-feldspar-chalcopyrite veinlet; i. Ankerite veinlet cutting quartz-magnetite vein

Q—Quartz; Py—Pyrite; Cp—Chalcopyrite; Ser—Sericite; Chl—Chlorite; Gy—Gypsum; Ep—Epidote;
Cal—Calcite; Spe—Specular hematite; Kf—Feldspar; Bt—Biotite; Mt—Magnetite

在温度下降过程中观察包裹体的变化,包裹体冷冻后,缓慢升温,至冰晶完全融化,记录冰点温度。

(2) 氢同位素:将石英单矿物样品清洗、去除吸附水和次生包裹体后,用加热爆裂法从样品中提取原生流体包裹体中的H₂O,将H₂O同Zn在400℃条件下反应30 min制取H₂,然后在质谱计上测定H₂的δD值,测试精度为3‰。

(3) 氧同位素:石英氧同位素组成分析采用BrF₅法,在质谱计上测定δ¹⁸O值,测试精度为0.2‰。

(4) 硫同位素:将黄铁矿样品同CuO、V₂O₅混合氧化剂在高温真空条件下进行反应制取SO₂,然后在质谱计上测定SO₂的δ³⁴S值,测试精度为±0.2‰。

(5) 流体包裹体成分分析:用于群体包裹体成分的石英单矿物样品系在显微镜下挑选出的纯度大于99%、粒度为40~60目的石英颗粒。样品预处理为:将石英样品装入烧杯,加入王水30 ml、去离子水20 ml,电热板80~100℃保温3 h,其间勤于搅拌,倾去酸液,用去离子水洗涤样品,直到洗涤液电导与去离子水电导一致,用去离子水浸泡过夜,定量滤纸过滤后将试样于90~95℃烘干4 h,干燥后备用(杨丹等,2007)。流体包裹体的离子色谱分析程序为称取适量经过清洗的试样于瓷皿中,加盖置于马弗炉中,于450~500℃下加热0.5 h,使包裹体充分爆裂,冷却后将试样倒入石英烧杯中,加适量纯水,置于超声波清洗器中,数分钟后取出,将溶液倒入样品管,如此4次,制成大约30 ml溶液,继续浸取3次,制成空白溶液,将已处理过的空白溶液及试样溶液进行测试。实验所用仪器为Shimadzu HIC-SP Super型离子色谱仪。

3 流体包裹体的岩相学特征

根据铜矿峪铜矿床发育的流体包裹体在显微镜下的特征将其分为原生包裹体和次生包裹体(卢焕章等,2000)。该矿床的原生包裹体主要呈孤立状分布,大小为3~25 μm,主要分布于10~15 μm之间;次生包裹体大部分为3~8 μm。因此实验时尽量避开次生包裹体,选择原生包裹体进行研究。

根据铜矿峪铜矿床的流体包裹体的显微镜下特征,可将流体包裹体划分为以下5种类型:富液相气液两相包裹体(I型)、含子晶包裹体(II型)和CO₂包裹体(III型),此外还有少量的富气相包裹体(IV型)和液相包裹体(V型)(图6,表1)。

(1) I型包裹体:主要为气液两相包裹体,也是该矿床最主要的包裹体类型之一,大多数呈孤立状分布,形态为圆形、椭圆形以及各种不规则状,大小3~30 μm,气相分数5%~30%,该种类型的包裹体广泛分布于各个成矿阶段。

(2) II型包裹体:显微镜下常见三相或多相的包裹体,由气相(V)、液相(L)、一种或者多种子晶(S)组成,子晶类型主要为NaCl、少量KCl,此外还有少量的赤铁矿、黄铜矿等。该类包裹体主要呈孤立状分布,大小5~30 μm,气相分数5%~20%。该类包裹体主要发育于成矿早期阶段,在成矿晚期阶段则发育较少。

(3) III型包裹体:根据显微镜下CO₂的不同产状,将其划分为IIIa型和IIIb型。IIIa型包裹体在室温下由液相水溶液(L)、液相CO₂(L_{CO₂})和气相CO₂(V_{CO₂})组成的三相包裹体,而IIIb型包裹体在室温下由液相水溶液(L)和气相CO₂(V_{CO₂})组成的两相包裹体,而当温度降到-78.5℃以下时可以观察到固态CO₂的结晶。III型包裹体形态为圆形、椭圆形或其他不规则状,大小一般为5~8 μm,气相分数10%~70%。III型包裹体在石英-钾长石阶段和石英-硫化物阶段均有分布,而在其他成矿阶段则分布较少。

(4) IV型包裹体:IV型包裹体为富气相包裹体,在室温下为气液两相或者为纯气相,气相分数可达60%~70%,大小一般为3~8 μm。该类型包裹体在石英-钾长石阶段和石英-硫化物阶段均有分布,而在其他成矿阶段则分布较少。

(5) V型包裹体:V型包裹体为液相包裹体,大小一般为3~8 μm。该类型包裹体主要在石英-方解石-硫化物阶段分布,其他阶段则很少发现。

4 流体包裹体显微测温及盐度研究

最早形成的红钠化(石英-钠长石)阶段主要

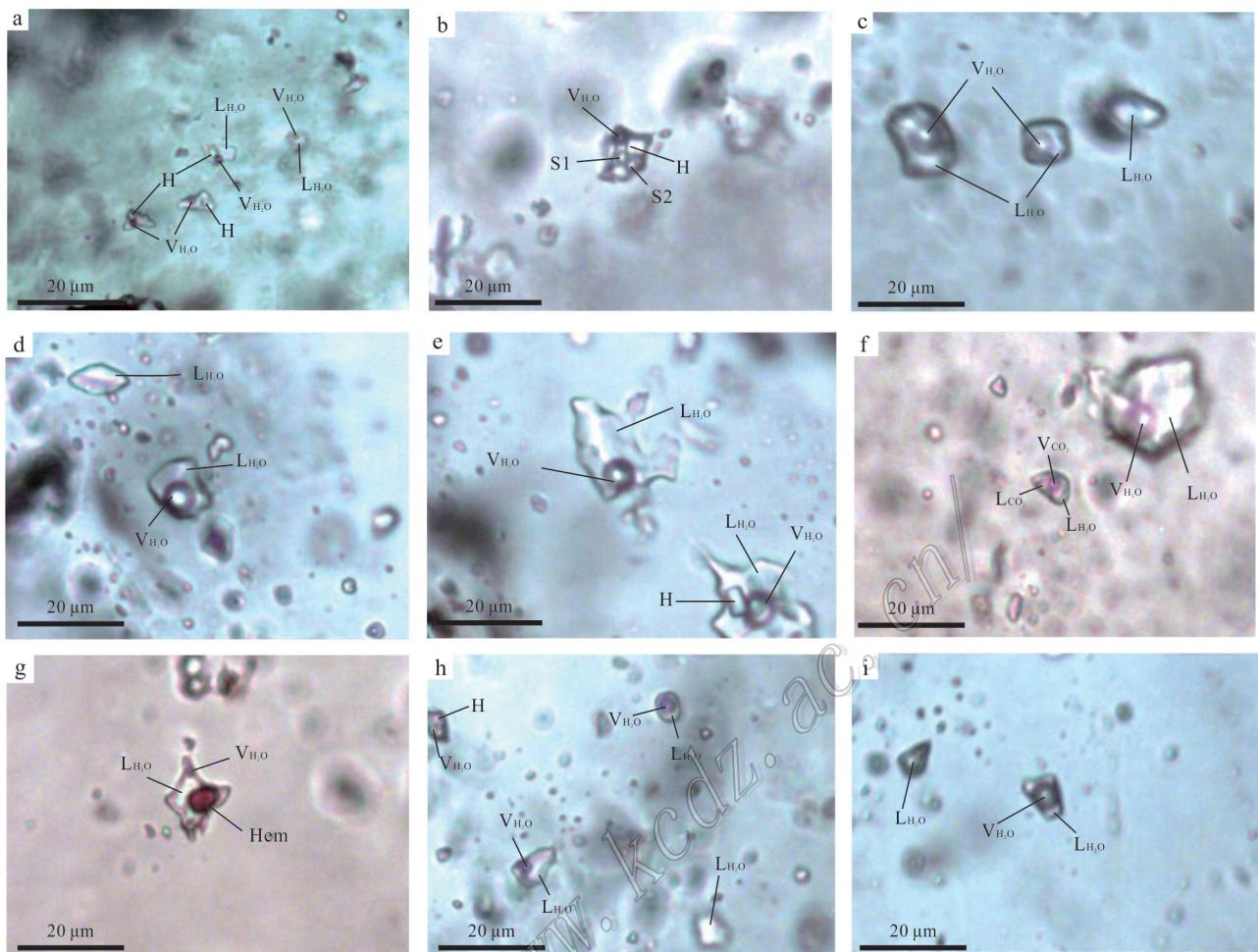


图6 铜矿峪铜矿床主成矿阶段代表性流体包裹体照片

a. 含石盐子晶的三相包裹体;b. 含多子晶的三相包裹体;c. 富气相包裹体和富液相包裹体共存;d. 气液两相包裹体和纯液相包裹体共存;e. 气液两相包裹体和含食盐子晶三相包裹体共存;f. 含CO₂三相包裹体和气液两相包裹体共存;g. 含赤铁矿子晶三相包裹体;h. 含食盐子晶三相包裹体、富气相包裹体、气液相包裹体和纯液相包裹体共存,显示出沸腾现象;i. 富气相包裹体和富液相包裹体共存。

V_{H₂O}—气相水;L_{H₂O}—液相水;V_{CO₂}—气相二氧化碳;L_{CO₂}—液相;H—石盐;S1、S2—浑圆状不透明矿物;Hem—赤铁矿

Fig. 6 Petrographic characteristics of fluid inclusions in quartz grains of the Tongkuangyu Cu deposit

a. Halite-bearing inclusions; b. Three-phase inclusions containing some daughter crystals; c. Two-phase vapor-rich inclusions, two-phase liquid-rich inclusions; d. Gas inclusions, liquid-vapor inclusions; e. Liquid - vapor inclusions, halite-bearing inclusions; f. Three-phase CO₂, gas-liquid inclusion; g. Hematite-bearing inclusions; h. Halite-bearing inclusions, two-phase vapor-rich inclusions, two-phase liquid-rich inclusions; i. Two-phase vapor-rich inclusions, two-phase liquid-rich inclusion

V_{H₂O}—Gas H₂O; L_{H₂O}—Liquid H₂O; V_{CO₂}—Gas CO₂; L_{CO₂}—Liquid CO₂; H—Salt;
S1,S2—Perfect circle opaque minerals; Hem—Hematite

产于深部的石英斑岩中,包裹体很小,测温计相关研究时无法观察到相关相变化特征,因此,本次测温主要是对石英-钾长石阶段、石英-硫化物阶段、石英-方解石阶段和方解石-硫化物阶段,详细结果如下(图7)。

4.1 石英-钾长石阶段

I型包裹体是石英-钾长石阶段的重要的包裹

体类型,形态较为规则,大部分呈圆状、椭圆状以及少量的不规则状。大小一般为3~15 μm。气相分数一般为5%~25%。均一温度为220~476°C,平均323°C,都均一到液相。冰点温度为-12.5~-9.6°C。利用Hall等(1988)的盐度计算公式:w=0.00+1.78t_m+0.0442t_m²+0.000557t_m³,可得对应盐度w(NaCl_{eq})为14.15%~22.2%,平均为20.3%;应用刘斌等

表 1 铜矿峪铜矿床流体包裹体基本特征

Table 1 Basic characteristics of fluid inclusions of the Tongkuangyu Cu deposit

成矿阶段	包裹体类型	笼合物熔化温度/°C	冰点温度/°C	CO ₂ 部分均一温度/°C	子晶融化温度/°C	完全均一温度/°C	w(NaCl _{eq})/%	密度/(g/cm ³)
石英-钾长石阶段	I		-10.2~12.5(26)			220~475(26)	14.15~22.38	0.73~1.02
	II			272.4~500(8)	266~421(8)	36.85~59.76	1.15~1.20	
	III b	-8.6(1)		27.8(1)		341(1)	21.1	0.78
	IV		-19.6~20(2)			391~500(2)	22.10~22.38	0.69~0.83
石英硫化物阶段	II			199~345(25)	143~252(25)	31.95~42.98	1.12~1.20	
	I		-9.2~19.1(12)		160~285(12)	13.07~21.75	0.92~1.03	
	III a	4.6(1)		28.4(1)		325(1)	9.59	0.7
石英-方解石-硫化物阶段	I		-5.6~20.6(41)		166~333(41)	8.68~21.68	0.82~1.06	
	II			187.7~450(16)	152~308(16)	31.19~37.71	1.09~1.16	
方解石-硫化物阶段	I		-0.4~5.6(36)		166~358(36)	0.7~8.68	0.83~0.98	

注:括号内数字为样品数。

(1987) 的经验公式求得流体密度为 0.73~0.94 g/cm³, 平均为 0.89 g/cm³。

II 型包裹体在室温下可见子晶、气相、液相三相。子晶主要为 NaCl, 形态为立方体、负晶形或不规则, 大小为 3~12 μm, 气相百分数为 5%~15%, 气、液相均为无色。在显微测温过程中, 包裹体一般气泡先消失, 子矿物后消失, 这说明溶液为过饱和。包裹体的均一温度为 217~420°C, 平均为 319°C。NaCl 子矿物消失温度为 272~359°C, 平均 322°C; 还有 5 个子晶在温度升至 500°C 以上包裹体发生爆裂时仍未融化, 推测其子晶矿物可能为 KCl、CaCl₂ 或赤铁矿。II 类包裹体的盐度可通过子晶融化温度(*t*)换算(Hall et al., 1988), 公式为: $w_{\text{NaCl}} = 26.242 + 4.928 \times 10^{-3}t + 1.420 \times 10^{-4}t^2 - 2.330 \times 10^{-7}t^3 + 4.129 \times 10^{-10}t^4 + 6.295 \times 10^{-13}t^5 - 0.967 \times 10^{-15}t^6 + 1.112 \times 10^{-18}t^7$, [0.1°C ≤ *t* ≤ 801°C]。盐度 *w*(NaCl_{eq}) 为 38.06%~59.76%, 平均为 48.24%; 流体密度为 1.09~1.20 g/cm³, 平均为 1.15 g/cm³。

III b 型包裹体在室温下由液相水溶液(L)和气相 CO₂(V_{CO₂})组成的两相包裹体, 而当温度降到-130°C 时可以观察到固态 CO₂ 的结晶。在石英钾长石阶段, III b 型包裹体较少, 只观察到一个此类包裹体。其大小为 3~7 μm, 常温下其气相分数为 70%; 其三相点温度-58.2°C, 低于纯 CO₂ 的三相点温度(-57°C), 表明其含碳相除了 CO₂ 外, 还含有其他挥发分, 完全均一温度为 341°C。

IV 型包裹体形态一般为规则或负晶形, 大小 3~10 μm, 数量较少, 在石英中孤立出现, 包裹体较小,

温度未测试, 可认为其为原生包裹体。

4.2 石英-硫化物阶段

II 型包裹体是石英硫化物阶段重要的包裹体类型, 形态较为规则, 大部分呈圆形、椭圆形以及少量的不规则状。大小一般为 3~20 μm。气相分数一般为 5%~20%。在显微测温过程中, 大部分包裹体气泡先消失, 子矿物后消失。包裹体的均一温度为 143~252°C, 平均为 179°C。子矿物消失温度为 199~348°C, 平均为 244°C。另外有一个包裹体的气泡消失温度为 203°C, 子晶消失温度为 202°C, 两者温度基本相同。求得盐度 *w*(NaCl_{eq}) 为 31.95%~42.98%, 平均为 35.02%; 流体密度为 1.12~1.20 g/cm³, 平均为 1.17 g/cm³。

I 型包裹体在石英硫化物阶段也比较发育, 呈圆状、椭圆状及其他不规则状, 大小一般为 2~23 μm。气相分数一般为 5%~15%。均一温度为 160~285°C, 平均为 207°C。冰点温度为-19.1~-9.2°C, 平均为 -14°C。求得盐度 *w*(NaCl_{eq}) 为 13.07%~21.75%, 平均为 17.91%; 流体密度为 0.95~1.02 g/cm³, 平均为 1.00 g/cm³。

III a 型包裹体在石英硫化物阶段发育较少, 由液相水溶液(L)、液相 CO₂(L_{CO₂}) 和气相 CO₂(V_{CO₂}) 组成的三相包裹体。其大小为 7~8 μm, 常温下其气相分数为 70%; 其三相点温度-57.8°C, 完全均一温度为 325°C。

4.3 石英-方解石-硫化物阶段

石英-方解石-硫化物阶段的包裹体类型主要有

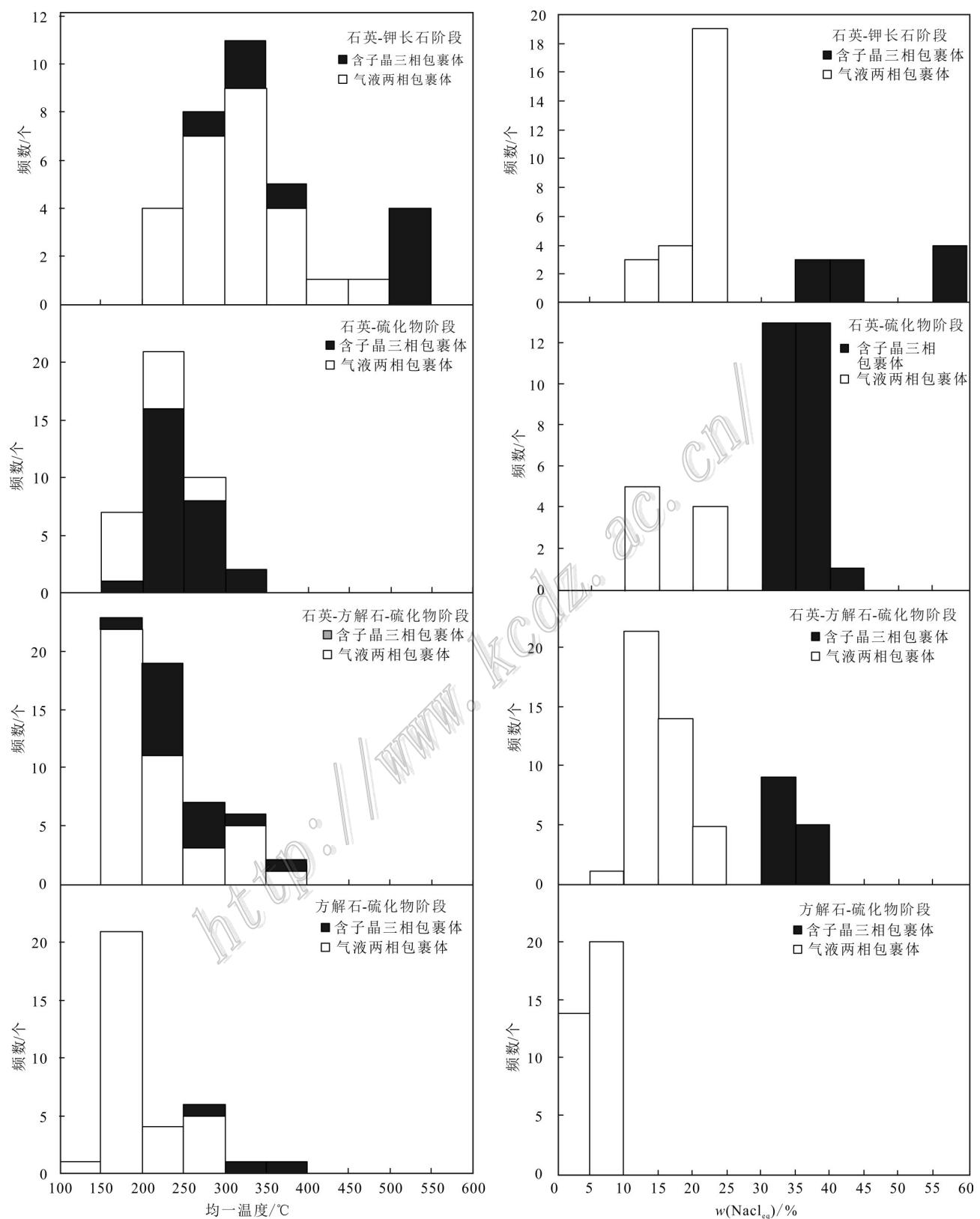


图7 铜矿峪铜矿床流体均一温度与盐度直方图

Fig. 7 The histograms of homogenization temperature and salinity at the every stage of the Tongkuangyu Cu deposit

I型包裹体和II型包裹体。

I型包裹体大小一般为3~30 μm。气相分数一般为5%~30%。均一温度为166~339°C,平均为218.4°C。冰点为-20.6~-5.6°C,平均为-11.8°C。求得盐度 $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 为8.9%~22.8%,平均为15.5%;流体密度为0.80~1.06 g/cm³,平均为0.96 g/cm³。

II型包裹体大小一般为5~30 μm。气相分数为5%~20%。在显微测温过程中,大部分包裹体气泡先消失,而后子矿物后消失。包裹体的气泡消失温度为152~308°C。子矿物消失温度为188~294°C。一个包裹体的子晶在大于450°C还没有融化,另外2个多子晶包裹体,有的子晶在300°C消失,有的在450°C还没有融化,推测其子晶矿物可能为KCl或CaCl₂。

V型包裹体在该阶段也有分布,呈负晶形、次圆形或不规则状,大小一般为3~8 μm。

4.4 方解石-硫化物阶段

方解石-硫化物阶段的包裹体类型主要有I型包裹体,此外还有少量的II型包裹体、IV型包裹体和V型包裹体。

I型包裹体大小一般为3~20 μm。气相分数一般为5%~30%。均一温度为148~354°C,平均为195°C。冰点温度为-5.8~-0.4°C,平均为-3.4°C。盐度 $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 为0.7%~8.95%,平均为5.39%;流体密度为0.65~0.98 g/cm³,平均为0.87 g/cm³。

观测到一个II型包裹体,包裹体的气相消失温度为229°C,子矿物消失温度为281°C,求得盐度 $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 为37.47%;流体密度为1.15 g/cm³。还有2个包裹体子晶在大于500°C时仍然未消失,推测其子晶矿物可能为CaCl₂。

观测到一个IV型包裹体,大小为5~8 μm,均一温度为358°C,冰点为-3.4°C,求得盐度 $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 5.56%;流体密度为0.66 g/cm³。

V型包裹体在该阶段也有少量分布,呈负晶形、次圆形或不规则状,大小一般为4~10 μm。

5 流体包裹体主要成分分析

3件石英包裹体和4件碳酸盐包裹体气相和液相成分色谱分析样品分别采自铜矿峪铜矿不同成矿阶段,其中石英I采自花岗斑岩体内的石英-钾长石硫化物脉,石英II采自石英-硫化物脉,石英III和方解石III采自石英-方解石-硫化物脉,方解石IV采自方

解石-硫化物脉,白云石V采自碳酸盐脉。流体包裹体成分分析结果表明,铜矿峪铜矿床成矿流体,气相成分以N₂、H₂O、CO₂和O₂为主,少量C₂H₂和C₂H₄,还有微量的CH₄;液相成分中阳离子主要有Ca²⁺、Na⁺、K⁺、Mg²⁺。 $(\text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_4)/\text{CO}_2$ 比值通常可以作为还原参数来判断成矿流体的还原程度(陈小丹,2012),从表2可知,从石英-钾长石-硫化物阶段到石英-硫化物阶段,再到石英-方解石-硫化物阶段, $(\text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_4)/\text{CO}_2$ 比值依次降低,而从石英-方解石-硫化物阶段到方解石-硫化物阶段, $(\text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_4)/\text{CO}_2$ 比值有所升高,反映了在成矿过程中成矿流体的环境先由相对氧化的环境向相对还原的环境转变,而后再向相对氧化的环境转变。另外,表2还显示:①在成矿过程中有CO₂的逸失;②在成矿过程中Cl⁻含量先增高再降低,说明盐度在成矿过程中先升高再降低。

对石英多金属硫化物阶段的石英气、液相成分进行了系统测试。从表中可知,液相成分中含有阳离子Ca²⁺、K⁺和Na⁺及少量Mg²⁺,其中Na⁺/K⁺比值>1,Cl⁻/F⁻比值>1,说明成矿溶液相对富Na⁺、Cl⁻;常见的阴离子有Cl⁻、SO₄²⁻、F⁻,以Cl⁻为主,次为SO₄²⁻;在气相组分中,包裹体以H₂O和CO₂为主,其次为N₂和O₂,还含有少量的CH₄、C₂H₂+C₂H₄、C₂H₆等。通常流体中Na⁺/K⁺比值<2,表明流体为壳源,Na⁺/K⁺比值>10的流体为幔源(Roedder, 1972; 卢焕章等, 1990; 张德会等, 1998),铜矿峪铜矿的Na⁺/K⁺比值介于1.1~2.6之间,因此其来源主要为地壳来源,但是有幔源物质的加入。由表2可知,成矿流体含有一定量的CH₄,说明流体处于相对还原条件(据石英霞等,2009),系统的还原性有利于硫化物的大量沉积。

6 稳定同位素特征

6.1 氢、氧同位素组成

所选样品分别取自不同成矿阶段的7件石英样品进行氢、氧同位素分析,详见表3。 $\delta^{18}\text{O}$ 值用Fridman (1977)的平衡方程 $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}} = 1.03086 \delta^{18}\text{O}_{\text{V-PDB}} + 30.86$ 换算为SMOW标准,分析结果见表3。石英-钾长石-硫化物阶段中石英的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ 值为12.2‰~12.6‰,平均为12.4‰;与石英平衡的流体 $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 值为6.1‰~6.5‰,平均为6.3‰; δD 值为-99‰~-92‰,平均为-95.5‰。石英-硫化物阶段石英的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ 值为12.1‰~12.5‰,平均为

表2 铜矿峪铜矿床流体包裹体成分
Table 2 The composition of fluid inclusion of the Tongkuangyu Cu deposit

原编号	矿物名称	<i>w</i> (阴阳离子)/(μg/g)							$\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$		
		Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	F^-	Cl^-	SO_4^{2-}			
5147-4	石英(I)	49.90	20.88	1.37	50.12	0.16	142.93	7.75	0.42	0.97	18.43
D10	石英(II)	32.05	12.07	0.81	29.83	0.07	73.99	3.72	0.38	1.05	19.87
5147-13	石英(III)	5.74	5.29	0.62	26.76	0.07	29.84	3.53	0.92	0.21	8.46
4s'-11	方解石(III)	99.77	71.15	34.23	245.53	0.64	253.05	239.11	0.71	0.36	1.06
D9	方解石(IV)	63.93	55.82	32.44	228.85	0.21	184.44	81.19	0.87	0.24	2.27
D5	方解石(IV)	16.95	6.82	4.62	80.59	0.87	75.62	56.18	0.40	0.20	1.35
5147-5	白云石(V)	42.93	25.82	129.90	382.59	3.46	316.80	1287.07	0.60	0.08	0.25

原编号	矿物名称	<i>w</i> (气相成分)/(μg/g)							$\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$	$(\text{CH}_4+\text{C}_2\text{H}_6+\text{C}_2\text{H}_2+\text{C}_2\text{H}_4)/\text{CO}_2$	
		CH_4	$\text{C}_2\text{H}_2+\text{C}_2\text{H}_4$	C_2H_6	CO_2	H_2O	O_2	N_2			
5147-4	石英(I)	0.04	0.11	0	144.97	197.05	124.58	602.62	8.33	0.74	0.00099
D10	石英(II)	0.07	0.24	0	367.30	406.78	133.54	684.73	12.74	0.90	0.00082
5147-13	石英(III)	0.07	0.19	0	308.07	323.70	167.06	848.07	nd	0.95	0.00085
4s'-11	方解石(III)	0.11	0.22	0	500.06	377.91	89.62	519.17	14.09	1.32	0.00065
D9	方解石(IV)	0.10	0.22	0	393.56	473.96	137.56	724.01	12.27	0.83	0.00080
D5	方解石(IV)	0.13	0.26	0	375.35	439.56	131.75	710.08	16.65	0.85	0.00103
5147-5	白云石(V)	0.13	0.25	0	584.31	409.23	207.89	1143.85	nd	1.43	0.00064

12.3‰;与石英平衡的流体 $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 值为 1.81‰~2.20‰, 平均为 2.01‰; δD 为 -58‰~-51‰, 平均为 -55‰。石英-方解-石硫化物阶段石英的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{v-SMOW}}$ 值为 12.4‰~13.5‰, 平均为 12.95‰;与石英平衡的流体 $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 值为 -1.10‰~-0.02‰, 平均为 0.56‰; δD 值为 -71‰~-58‰, 平均为 -64.5‰。

对照不同阶段样品及其在图中的投点发现(图8),成矿早期阶段样品的投点靠近岩浆水区域;主成矿阶段样品的投点主要集中在原始岩浆水的左侧;而成矿后阶段,样品投点向雨水线偏移。这可能是由于岩浆水与大气水的混合造成了氢、氧同位素组

成向大气水线的“漂移”,而且混入的大气水愈多,“漂移”愈强烈(张理刚,1985)。晚阶段矿的氢同位素值要比早阶段的低,可能是因为晚阶段的流体包裹体中次生包裹体比较多。

上述特征表明,成矿后阶段流体中有氢同位素组成变化较大的流体加入,从而在很大程度上改变了原始流体的成分和物理化学参数,主成矿前阶段、主成矿阶段和成矿后阶段的流体有各自的特点。从图8中还可以看出,随着成矿作用的进行,从主成矿早阶段→主成矿阶段→成矿晚阶段,成矿温度逐渐降低,氢、氧同位素组成也逐渐向大气雨水线靠近(图

表3 铜矿峪铜矿床成矿流体的氢、氧同位素特征
Table 3 Oxygen and hydrogen isotope composition of the Tongkuangyu Cu deposit

原样号	矿脉组成	成矿阶段	测试矿物	$\delta^{18}\text{O}_{\text{v-SMOW}}/\text{\textperthousand}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{石英-水}}/\text{\textperthousand}$	$\delta\text{D}_{\text{v-SMOW}}/\text{\textperthousand}$	$t/^\circ\text{C}$
4S-15	石英钾长石硫化物脉	I	石英	12.2	6.10	-92	325
4143-2	石英钾长石硫化物脉	I	石英	12.6	6.50	-99	325
5S-9	石英硫化物脉	II	石英	12.5	2.20	-51	225
4S'-3	石英硫化物脉	II	石英	12.1	1.81	-58	225
S5-6	石英硫化物脉	II	石英	12.3	2.01	-56	225
4S-4	石英方解石硫化物脉	III	石英	13.5	-0.02	-71	175
D8	石英方解石硫化物脉	III	石英	12.4	-1.10	-58	175

注: $\delta^{18}\text{O}_{\text{石英-水}}$ 值采用公式 $1000\ln a = -3.31 + 3.34 \times 10^6 / t^2$ (Clayton et al., 1972) 计算。

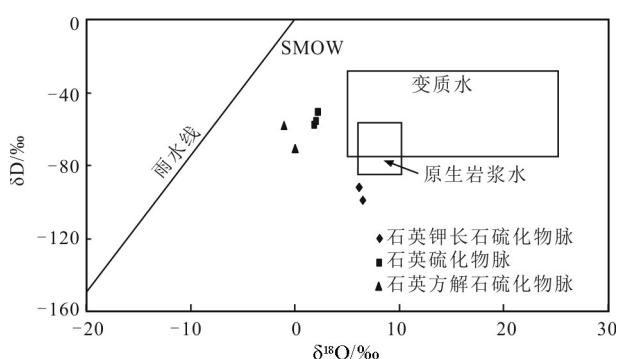


图 8 铜矿峪铜矿床成矿流体 $\delta D - \delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 图解
(Rollinson, 1993; Taylor, 1974; 张理刚, 1985)

Fig. 8 $\delta D - \delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ diagram of ore-forming fluids in the Tongkuangyu Cu deposit
(after Rollinson, 1993; Taylor, 1974; Zhang, 1985)

8), 说明随着成矿作用的进行, 大气水的加入越来越多, 导致流体不断被稀释, 温度不断降低, 流体中的铜大量沉淀。主成矿阶段成矿流体为岩浆水和大气降水的混合, 而成矿后阶段, 大气降水的混入则更多, 主要为大气降水。

6.2 硫同位素组成

选取主成矿阶段石英黄铁矿黄铜矿脉的3件黄铁矿和2件黄铜矿样品, 石英黄铜矿脉的4件黄铜矿样品进行了硫同位素分析, 详见表4。

测试结果如图(9a)所示, 9件硫化物样品 $\delta^{34}\text{S}$ 值变化于 1.1‰~4.8‰, 平均值为 2.44‰。其中黄铁矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 值变化于 2.2‰~4.8‰, 平均值为 3.57‰; 黄铜

矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 值变化于 1.1‰~3‰, 平均值为 1.88‰。根据不同储库硫化物分布图(图 9b)可以判断, 矿物的 S 可能主要来源于岩浆硫。徐文忻等(1995)通过对铜矿峪铜矿床中硫化物中的硫同位素研究, 估算出铜矿峪铜矿 $\delta^{34}\text{S}_{\Sigma\text{S}}$ 值约为 +10‰, 这比岩浆来源的总硫 $\delta^{34}\text{S}_{\Sigma\text{S}}$ (0~5‰) 高, 表明在成矿过程中有外来硫加入。张理刚(1985)认为共生硫化物的 $\delta^{34}\text{S}$ 值按硫酸盐、辉钼矿、黄铁矿、磁黄铁矿和闪锌矿、黄铜矿、方铅矿的顺序依次递减, 而铜矿峪铜矿床黄铁矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 值普遍大于黄铜矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 值, 这说明该矿床的主要硫化物沉淀于同一物理化学条件体系之中, 且不同矿物之间的硫同位素分馏基本达到了平衡。研究表明, 硫化物的 $\delta^{34}\text{S}$ 总是低于流体系统中总硫的初始 $\delta^{34}\text{S}$, 铜矿峪铜矿床的硫化物的 $\delta^{34}\text{S}$ 均为正值, 因而初始流体系统的 $\delta^{34}\text{S}$ 应该有较高的正值。如此正值的硫不可能仅仅只来源于有机硫($\delta^{34}\text{S}$ 为很低的负值)、地幔硫或岩浆硫($\delta^{34}\text{S}=0\sim 2\text{‰}$)或者沉积硫酸盐(海相沉积物或蒸发岩)(通常为较大的正值), 而是不同的硫源(如地幔或岩浆硫, 甚至有机硫)的混合、再平衡作用所致。

7 讨 论

7.1 成矿流体性质及来源

石英-钾长石阶段包裹体主要有富液相包裹体和含子矿物包裹体, 另外还有少量富气相包裹体和富 CO_2 包裹体。该阶段虽然有少量的富气相包裹

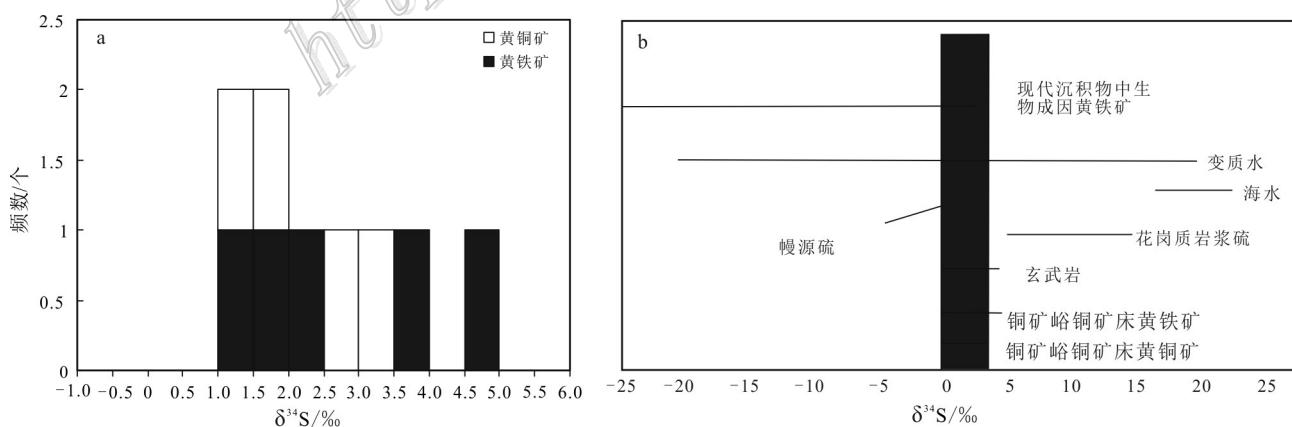


图 9 铜矿峪铜矿床硫同位素组成直方图(a)和储库图(b), 底图据郑永飞等, 2000)
Fig. 9 The histogram of $\delta^{34}\text{S}$ (a) and repository diagram (b, base map after Zheng et al., 2000)
of frequencies of sulfur in various types of deposits

表4 铜矿峪铜矿床的硫同位素特征
Table 4 Sulfur isotope composition
of the Tongkuangyu Cu deposit

样品号	成矿阶段	矿化特征	样品名称	$\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}/\text{\textperthousand}$
4S-8	II	石英黄铁矿黄铜矿脉	黄铁矿	4.8
5S-10	II	石英黄铁矿黄铜矿脉	黄铁矿	2.2
4S-6	II	石英黄铁矿黄铜矿脉	黄铁矿	3.7
5S-9	II	石英黄铁矿黄铜矿脉	黄铜矿	1.3
5S-10	II	石英黄铁矿黄铜矿脉	黄铜矿	1.7
D8	II	石英黄铜矿脉	黄铜矿	3.0
5147-16	II	石英黄铜矿脉	黄铜矿	1.6
5S-21	II	石英黄铜矿脉	黄铜矿	2.6
D9	II	石英黄铜矿脉	黄铜矿	1.1

体,但基本呈孤立状态,不与含子矿物的包裹体共生,而且与含子矿物多相包裹体的均一温度差别较大。因此,石英-钾长石阶段的包裹体不可能通过流体的沸腾作用或者不混溶作用形成,而是由岩浆热液演化形成。那么这2种岩相特征相似但盐度相差悬殊的不同类型的包裹体是如何形成的,有2种可能:一种可能是这2种包裹体是同时捕获的。根据Fournier(1999)提出的模型,含子矿物的高盐度包裹体是由卤水经过脆-韧性转换带从深部岩浆系统零星注入以低盐度包裹体为代表的上部热液系统而形成的;另一种可能就是2种包裹体并非同时期形成的,它们代表了热液系统演化的不同阶段。该阶段的2件石英样品做氢、氧同位素分析,以325°C来计算铜矿峪铜矿床与该种石英矿物平衡的流体的氧同位素组成, $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 落入岩浆水范围, 氢同位素也位于岩浆水范围下方稍许。另外,铜矿峪铜矿床的3件黄铁矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 值为2.2‰~4.8‰, 平均为3.7‰, 比较接近岩浆硫(4‰; Taylor, 1974)的值, 将该阶段的流体解释为岩浆流体为主导是比较合理的, 表明石英-钾长石阶段存在中-高温的岩浆流体。

石英-硫化物阶段的包裹体主要有含子矿物包裹体和富液相包裹体, 另外还有少量的富CO₂包裹体。含子矿物包裹体一般气泡先消失, 而后子矿物后消失。此阶段含子矿物的包裹体和富液相包裹体在同一石英中共存(图6e), 并且具有相似的均一温度, 这是典型的流体不混溶作用或沸腾作用的特征(李光明等, 2007; 卢焕章等, 2004)。另外, 在本阶

段, 较高盐度的包裹体与低盐度的包裹体共存, 而且它们具有相似的均一温度, 这也说明成矿流体发生了不混溶作用或沸腾作用。该阶段流体的氢、氧同位素在 $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}\text{-}\delta\text{D}$ 图(图8)中, 所有样品基本位于岩浆水和雨水线中间, 向雨水线靠近, 说明随着成矿热液的演化, 大气水参与成矿的成分越来越多, 并与岩浆热液发生混合, 成矿流体的温度、盐度逐渐下降, 大量硫化物相继沉淀。

石英-方解石-硫化物阶段的包裹体主要有富液相包裹体和含子矿物包裹体。该阶段流体的氢、氧同位素特征显示, 成矿流体中大气水的比例越来越高, 成矿流体不断被稀释/冷却, 包裹体的均一温度和盐度也逐渐降低。

总之, 铜矿峪铜矿床成矿流体从早到晚发生了一系列有规律的变化: 温度逐渐降低, 从石英-钾长石阶段319.4~340.6°C, 到石英-硫化物阶段207.4~244.2°C, 到石英-方解石-硫化物阶段208.8~237.1°C, 再到方解石-硫化物阶段148.4~194.8°C; 盐度逐渐降低, $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 从石英-钾长石阶段14.15%~59.76%, 到石英-硫化物阶段13.07%~35.02%, 到石英-方解石-硫化物阶段8.68%~22.78%, 再到方解石-硫化物阶段0.7%~8.95%; 流体中CO₂的含量逐渐降低, 在石英-钾长石阶段、石英硫化物阶段可观察到含CO₂的三相包裹体, 而在石英-方解石-硫化物阶段、方解石-硫化物阶段却未发现富含CO₂的三相包裹体, 指示成矿流体由富CO₂、高盐度的成矿流体演化为贫CO₂、低盐度的成矿流体。早阶段的成矿流体富含CO₂, 包裹体中含有赤铁矿、钾盐等子矿物, 矿物组合中含磁铁矿等而硫化物较少, 表明早阶段成矿流体中的氧逸度较高; 中阶段的成矿流体CO₂含量降低, 大量硫化物沉淀, 指示成矿流体的氧逸度较低; 晚阶段的CO₂含量降低, 也有较多的硫化物沉淀, 说明该阶段的氧逸度中等。结合流体包裹体氢、氧同位素研究成果, 认为铜矿峪铜矿床的成矿流体由早阶段的岩浆热液向晚阶段的大气降水热液演化(图10)。

7.2 流体演化与成矿

铜矿峪铜矿成矿流体系统由早期的中高温、高氧逸度、富CO₂的岩浆热液, 经过中阶段的流体沸腾、温度降低、氧逸度较低、CO₂逸失等过程演化为还原性流体, 导致大量金属硫化物的沉淀, 再通过大气降水的不断加入和降温等过程, 形成晚期的低温、中低氧逸度、低盐度、贫CO₂的大气降水热液。成矿

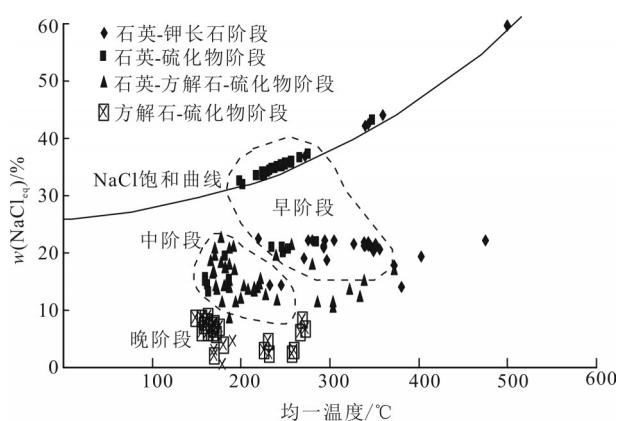


图10 流体包裹体均一温度和盐度相关关系
(底图据 Bodnar, 1983)

Fig. 10 Homogenization temperature-salinity diagram of fluid inclusions(after Bodnar et al., 1983)

流体的这些有规律的变化必然导致成矿过程和围岩蚀变规律性的演化,具体过程如下:

成矿早期,成矿流体主要为岩浆热液,成矿热液具有高温、高氧逸度、富CO₂等特征,这种热液对活化(氧化)、萃取围岩中的Mo、Cu等成矿元素非常有利,从而使早期的成矿流体中富集大量的高价态的成矿元素。随着温度逐渐降低,这种流体导致钠长石、钾长石、黑云母、磁铁矿、赤铁矿等矿物的形成,常表现为“碱交代”或者石英-钾长石阶段,也就是常见的“钾化带”(胡受奚等,2002),其包裹体中常常能见到赤铁矿等子矿物,也可见含CO₂的三相包裹体。该阶段由于氧逸度和CO₂含量较高,导致成矿流体中S²⁻的活度较低,从而不利于硫化物的沉淀,因次该阶段没有大量硫化物的出现。

成矿早期的蚀变,会使成矿流体系统发生一系列的变化:①流体系统的热量和溶质发生消耗;②流体的温度降低,盐度降低;③由于早期发生“碱交代”作用,流体中的OH⁻离子大量消耗,H⁺活度增加,从而使流体的酸性程度增高;④流体系统中的SiO₃²⁻大量消耗,使流体的粘度较低,渗透能力增强,流体携带金属的能力也增强;⑤由于围岩中Fe的作用(Heinrich, 2005),流体中的氧逸度降低,从而导致黄铜矿等硫化物的沉淀;⑥H⁺和CO₂活度增高,导致2H⁺+CO₃²⁻→H₂O+CO₂,从而导致CO₂的逸出。成矿流体发生上述的一系列变化就会导致在早期的“碱交代”之后,流体发生沸腾,CO₂逸失,大量硫化物开始沉淀,伴随着这些过程,成矿流体就会发生广

泛的“酸交代”(胡受奚等,2002),因此在该阶段发生硅化、绢云母、绿泥石化等蚀变,同时也沉淀硫化物,进而形成大量细脉浸染状的黄铜矿、黄铁矿。

成矿流体的沸腾作用使围岩产生裂隙甚至破裂,从而为流体的循环打开了通道。斑岩中岩浆-热液系统的高温富气相流体不断上升、喷气,同时封存于围岩中的较低温度、较高密度的流体-大气降水热液也不断的进入岩浆-热液系统,并被斑岩岩浆系统加热并上升,从而形成流体的对流循环系统,在斑岩体或者其附近发生冷、热2种流体的混合,从而导致大量多金属硫化物沉淀并以细脉浸染状充填于裂隙中。前人(朱训等,1983;孟祥金等,2005;武广等,2009)研究表明,铜在流体中主要以CuCl₂等氯的络合物的形式存在和迁移,且Cu的溶解度与Cl的浓度成正比,当温度、压力、酸度、盐度降低时,就会有利于黄铜矿等硫化物的沉淀和析出。该阶段为铜矿峪铜矿床的主要成矿阶段,黄铜矿、斑铜矿、黄铁矿等硫化物在该阶段大量形成。黄铜矿等硫化物的大规模形成,常伴随着绢英岩化、绿泥石化等蚀变。

成矿晚阶段,随着地下水不断加入,并加入到成矿流体的对流循环系统之中,由斑岩岩浆带来的热能不断消耗,成矿流体的氧逸度、酸度不断增高,而其温度、盐度和CO₂的含量不断降低,初始的岩浆流体中大气降水的成分越来越多,直到最后被大气降水热液所替代。在晚阶段,仅有少量硫化物的形成,围岩蚀变主要以绢云母化、硅化、碳酸盐化、高岭土化等,以酸性淋滤为特征。

8 结 论

(1) 通过本次的成矿流体研究可以看出,铜矿峪铜矿床具有典型斑岩铜矿的成矿流体特征。成矿流体系统由早期的中高温、高氧逸度、富CO₂的岩浆热液,经过中阶段的流体沸腾、温度降低、氧逸度较低、CO₂逸失等过程演化为还原性流体,导致大量金属硫化物的沉淀,再通过大气降水的不断加入和降温等过程,形成晚期的低温、中低氧逸度、低盐度、贫CO₂的大气降水热液。

(2) 氢、氧同位素特征显示,在成矿的早期阶段,成矿流体以原生岩浆水为主,随着成矿演化,在成矿晚阶段,大气降水混入的比例则越来越多。硫同位素特征显示成矿物质具有深源的特征。

References

- Bodnar R J. 1983. A method of calculating fluid inclusion volumes based on vapor bubble diameters and PVTX properties of inclusion fluids[J]. *Econ. Geol.*, 78: 535-542.
- Chen P, Chen J M and Li R J. 1996. Metallogenic series and metallogenetic model of Cu-Fe-Au deposits in Zhongtiaoshan-Ta'ershishan metallogenetic zone[J]. *Journay Geology Mineral Resource North China*, 11(3): 29-36(in Chinese with English abstract).
- Chen W M and Li S P. 1998. Rhenium-Osmium isotopic ages of sulfides from the Tongkuangyu porphyry copper deposit in the Zhongtiao Mountain[J]. *Mineral Deposits*, 17 (3): 224-228(in Chinese with English abstract).
- Chen X D. 2012. Characteristics of ore-forming fluids of the Leimen-gou porphyry Mo deposit, western Henan Province, and its geological significance[C]. Beijing: China University of Geosciences, 32-35 (in Chinese).
- Chen Z H, Yang Y C, Han S J and Zhang G B. 2014. Geochemical characteristics of ore-bearing rock series and ore genesis of Tongkuangyu copper deposit in Zhongtiao mountains[J]. *Global Geology*, 33(2): 348-357(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]. *Geophys. Reservoir*, B77: 3057-3067.
- Cui C X and Zhen Y Q. 2013. Geology, alteration and metallogenesis of giant Tongkuangyu porphyry copper deposit in Zhongtiao area[J]. *Contributions to Geology and Mineral Resources Research*, 28(1): 1-11(in Chinese with English abstract).
- Du L L, Yang C H, Ren L D, Song H X, Geng Y S and Wan Y S. 2012. The 2.2~2.1 Ga magmatic event and its tectonic implication in the Lüliang Mountains, North China Craton[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 28(9): 2751-2769.
- Editing Group for《the Copper Deposit of Zhongtiao Mountain》. 1978. The copper deposit of Zhongtiao[M]. Mountain Beijing: Geological Publishing House. 25-88(in Chinese).
- Fournier R O. 1999. Hydrothermal processes related to movement of fluid from plastic to brittle rock in the magmatic-epithermal environment[J]. *Econ. Geol.*, 94: 1193-1212.
- Fridman I and O' Neil J R. 1977. Complication of stable isotope fractionation factors of geochemical interest in data of geochemistry[A]. Fleischer M, ed. Geological professional paper[C]. U.S. Geological Survey, 440p.
- Geng Y S, Wan Y S and Yang C H. 2003. The Palaeoproterozoic rift-type volcanism in Luliangshan area, Shanxi Province, and its geological significance[J]. *Acta Geoscientia Sinica*, 24(2): 97-104(in Chinese with English abstract).
- Hall D L, Sternier S M and Bodnar R J. 1988. Freezing point depression of NaCl-KCl-H₂O solutions[J]. *Econ. Geol.*, 83(1): 197-202.
- Heinrich C A. 2005. The physical and chemical evolution of low-salinity magmatic fluids at the porphyry to epithermal transition: A thermodynamic study[J]. *Mineralium Deposita*, 39: 864-889.
- Hsieh C Y. 1963. Problems Pertaining to geology and ore deposits of a copper deposits in Shanxi Province[J]. *Science in China (Series A)*: Mathematics,12(9): 1345-1355.
- Hu S X, Zhao Y Y, Sun J G, Lin H F, Ye Y, Lu B, Ji H Z, Xu B, Liu H Y and Fang C Q. 2002. Fluid and their source for gold mineralizations in the North China platform[J]. *Journal of Nanjing University (Natural Science)*, 38(3): 381-391(in Chinese with English abstract).
- Ji S K, Fu S R and Li S P. 1992. A new metallogenetic model and prospecting model for Zhongtiaoshan Cu deposits[M]. Beijing: Geological Publishing House. 1-117(in Chinese).
- Jiang Y H, Niu H C and Yan S. 2013. Characteristics of primary metallogenetic mechanism in Tongkuangyu Cu deposit[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 33(S2): 390-391(in Chinese with English abstract).
- Jiang Y H, Niu H C, Bao Z W, Li N B, Shan Q and Yang Wu B. 2014. Fluid evolution of the Tongkuangyu porphyry copper deposit in the Zhongtiaoshan region: Evidence from fluid inclusions[J]. *Ore Geology Reviews*, 42: 2-16.
- Li G M, Li J X, Qin K Z, Zhang T P and Xiao B. 2007. High temperature, salinity and strong oxidation ore-forming fluid at Duobuza gold-rich porphyry copper deposit in the Bangonghu tectonic belt, Tibet: Evidence from fluid inclusions[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 23(5): 935-952 (in Chinese with English abstract).
- Li N B, Luo Y, Guo S L, Jiang Y H, Zeng L J and Niu H C. 2013. Zircon U-Pb geochronology and Hf isotope geochemistry of metamorphic quartz-monzonite porphyry from Tongkuangyu area, Zhongtiao Mountain and its geological implications[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 29(7): 2416-2424(in Chinese with English abstract).
- Liu B and Duan G X. 1987. Density formula and esochoric formula of

- NaCl-H₂O fluid inclusion and their application[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 7(4): 345-352(in Chinese with English abstract).
- Liu X, Fan H R, Santosh M, Yang K F, Qiu Z J, Hu F F and Wen B J. 2016. Geological and geochronological constraints on the genesis of the giant Tongkuangyu Cu deposit (Palaeoproterozoic), North China Craton[J]. *International Geology Review*, 58(2):155-170.
- Lu H Z, Li B L and Shen K. 1990. Fluid inclusion geochemistry[M]. Beijing: Geological Publishing House. 1-242(in Chinese with English abstract).
- Lu H Z and Guo D J. 2000. Progress and Trends of researches on fluid inclusions[J]. *Geological Review*, 46(4): 385-392(in Chinese with English abstract).
- Lu H Z, Fan H R and Ni P. 2004. Fluid inclusion[M]. Beijing: Science Press. 1-444(in Chinese).
- Meng X J, Hou Z Q and Li Z Q. 2005. Fluid inclusions and ore-forming processes of three porphyry copper deposits in Gangdese belt, Tibet[J]. *Mineral Deposits*, 24(4): 398-408(in Chinese with English abstract).
- Miao P S and Zhao F Q. 2013. A study of Palaeoproterozoic formation of Zhongtiao Mountains and their adjacent areas[J]. *Journal of Stratigraphy*, 37(4): 639(in Chinese with English abstract).
- Rodder E. 1972. Composition of fluid inclusions[J]. US Geological Survey Professional Paper. 440-164.
- Rollinson H R. 1993. Using geochemical data: Evolution, presentation, interpretation[J]. Longman Scientific and Technical, 81: 266-315.
- Rui Z Y and Zhang H T. 1984. Research status of Sanjiang porphyry copper (molybdenum) deposit[A]. Geological institute of geological sciences of China' anthology (11) [C]. 1-12 (in Chinese).
- Shi Y X, Li N and Yang Y. 2009. Ore geology and fluid inclusion geochemistry of the Sandaozhuang Mo-W deposit in Luanchuan County, Henan Province[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 25(10): 2575-2587 (in Chinese with English abstract).
- Sun D Z, Li H M, Lin Y X, Zhou H F, Zhao F Q and Tang M. 1991. Precambrian geochronology, chronotectonic framework and model of chronocrustal structure of the Zhongtiao Mountains[J]. *Acta Geologica Sinica* 10(3): 216-231(in Chinese with English abstract).
- Sun H T, Ge C H and Ji S K. 1990a. Isotopic ages of Precambrian strata in the Zhongtiao Mountains and their significance[J]. *Regional Geology of China*, 8(3): 237-248(in Chinese with English abstract).
- Sun H T and Ge C H. 1990b. Zhongtiaoshan style sedimentary exhalative copper deposit[M]. Beijing: Beijing Science and Technology Press. 1-135(in Chinese).
- Sun H T, Ji S K and Zhen Y Q. 1995. The copper deposits in the Zhongtiao Rift[M]. Beijing: Geological Publishing House. 1-194 (in Chinese).
- Sun J G, Li H Y, Liu X H, Xie K Q, Li B L and Yin D W. 2014. Alteration and mineralization characteristics of Tongkuangyu copper deposit in Zhongtiao Mountain, Shanxi Province[J]. *Mineral Deposits*, 33(6): 1306-1324(in Chinese with English abstract).
- Sun J G, Li H Y, Liu X H, Xie K Q, Chen W, Xue S S and Sun X L. 2015. Characteristics of chlorite from the Tongkuangyu copper deposit in Shanxi Province and their geological implications[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 34(6): 1142-1154(in Chinese with English abstract).
- Taylor H P. 1974. The application of oxygen and hydrogen isotope studies to problem of hydrothermal alteration and ore deposition[J]. *Econ. Geol.*, 69(6): 843-883.
- Wang J, Li B L, Zhang H and Xu L Q. 2013. Evolution characteristics of Tongkuangyu copper fluid in the Zhongtiaoshan mountains, Shanxi Province[J]. *Global Geology*, 32(2): 200-211.
- Wang Z and Wen G. 1957. Zhongtiaoshan-type porphyrycopper deposits[J]. *Acta Geologica Sinica*, 37(4): 401-415(in Chinese with English abstract).
- Wu G, Liu J, Zhong W, Zhu M T, Mei M and Wan Q. 2009. Fluid inclusions study of the Tongshan porphyry copper deposit, Heilongjiang Province, China[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 25(11): 2995-3006(in Chinese with English abstract).
- Xu Q L. 2010. Study on the geological characteristics and ore genesis of Tongkuangyu copper deposit in the Zhongtiaoshan mountains, Shanxi Province[D]. Master's degree thesis. Changchun: College of Earth Sciences, Jilin University(in Chinese).
- Xu W X, Guo X S, Ji S K, Lu J R and Li S P. 1995. A study of geochemistry for Tongkuangyu copper deposit[J]. *Mineral Resources and Geology*, 9(2):77-86(in Chinese with English abstract).
- Xue K Q, Deng J and Shang P L. 2006. Mesozoic hydrothermal metallogenetic systemanalysis in the Southwest part of Zhongtiao Mountain[J]. *Geology and Prospecting*, 42(2): 7-12(in Chinese with English abstract).
- Yang C H, Du L L, Ren L D, Song H X, Wan Y S, Xie H Q and Liu Z X. 2011. The age and petrogenesis of the Xuting granite in the

- Zanhuang Complex, Hebei Province: Constraints on the structural evolution of the Trans-North China Orogen, North China Craton[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 27(4): 1003-1016(in Chinese with English abstract).
- Yang C H, Du L L, Ren L D, Song H X, Geng Y S, Wang Y B, Lu Z L, Wang H and Li Y H. 2015. The age and tectonic setting of metavolcanic rocks in the Tongkuangyu deposit, Zhongtiao Mountain, and their constraints on copper mineralization[J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 36(5): 613-633(in Chinese with English abstract).
- Yang D, Xu W Y, Cui Y H, Chen W S and Lian Y. 2007. Determination of gaseous components in fluid inclusion samples two-dimensional gas chromatography[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 26(6): 451-454(in Chinese with English abstract).
- Zhai M G and Peng P. 2007. Paleoproterozoic in the Nortn China Cra-ton[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 23(11): 2665-2682(in Chinese with English abstract).
- Zhang D H and Liu W. 1998. Composition of fluid inclusion and source of ore-forming fluid for gold deposit[J]. *Geological Science and Technology Information*, 17(Supp.): 67-71(in Chinese with English abstract).
- Zhang H, Sun F Y and Hu A X. 2013. Geochemistry and geochronology of Shangyupo biotite schist in the Zhongtiaoshan Mountains: Implications for its petrogenesis[J]. *Earth Science-Journal of China University of Geosciences*, 38(1): 10-24(in Chinese with English abstract).
- Zhang L G. 1985. The applying of the stable isotope to geology[M]. Xi'an: Shaanxi and Technology Publishing House. 54-250(in Chinese).
- Zhao F Q. 2006. Geochronologic and geochemical constraints on the Paleoproterozoic crustal evolution of Zhongtiao Mountains from Shanxi Province[D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing)(in Chinese).
- Zhen Y Q. 1999. Metallogenesis and prospecting of copper ores in the Zhongtiao rift zone[J]. *Journal of Guilin Institute of Technology*, 19(1): 9-18(in Chinese with English abstract).
- Zheng Y F and Chen J F. 2000. Stable isotope geochemistry[M]. Beijing: Science Press. 1-64(in Chinese).
- Zhou X. 2007. Studies on geological-geochemical characteristics of Tongkuangyu Iron oxide-copper-gold deposit in Zhongtiao Mountains, Shanxi Province[D]. Changsha: Central South University. 1-69(in Chinese).
- Zhu X, Huang C K and Rui Z Y. 1983. Dexin porphyry copper deposit[M]. Beijing: Geological Publishing House. 1-336(in Chinese).
- ### 附中文参考文献
- 陈平,陈俊明,李瑞俭. 1996. 中条山—塔儿山成矿带Cu-Fe-Au矿床成矿系列及成矿模式[J]. 华北地质矿产杂志, 11(3): 29-36.
- 陈文明,李树屏. 1998. 中条山铜矿峪斑岩铜矿金属硫化物的铼-锇同位素年龄及地质意义[J]. 矿床地质, 17(3): 224-228.
- 陈小丹. 2012. 豫西雷门沟斑岩铜矿床流体成矿作用研究[D]. 北京: 中国地质大学. 32-35.
- 陈兆衡,杨言辰,韩世炯,张国宾. 2014. 中条山铜矿峪铜矿含矿岩系地球化学特征及矿床成因[J]. 世界地质, 33(2): 348-357.
- 崔春香,真允庆. 2013. 中条山铜矿峪超大型斑岩铜矿床:地质、蚀变与成矿[J]. 地质找矿论丛, 28(1): 1-11.
- 杜利林,杨崇辉,任留东,宋会侠,耿元生,万渝生. 2012. 吕梁地区2.2~2.1Ga岩浆事件及其构造意义[J]. 岩石学报, 28(9): 2751-2769.
- 耿元生,万渝生,杨崇辉. 2003. 吕梁地区古元古代的裂陷型火山作用及其地质意义[J]. 地球学报, 24(2): 97-104.
- 胡受奚,赵乙英,孙景贵,凌洪飞,叶瑛,卢冰,季海章,徐兵,刘红缨,方长泉. 2002. 华北地台重要金矿成矿过程中的流体作用及其来源研究[J]. 南京大学学报(自然科学版), 38(3): 381-391.
- 冀树楷,傅昭仁,李树屏. 1992. 中条山铜矿成矿模式及勘查模式[M]. 北京: 地质出版社. 1-117.
- 姜玉航,牛贺才,严爽. 2013. 中条山铜矿峪铜矿成矿机制初探[J]. 矿物学报, 33(S2): 390-391.
- 李光明,李金祥,秦克章,张天平,肖波. 2007. 西藏班公湖带多不杂超大型富金斑岩铜矿的高温高盐高氧化成矿流体: 流体包裹体证据[J]. 岩石学报, 23(5): 935-952.
- 李宁波,罗勇,郭双龙,姜玉航,曾令君,牛贺才. 2013. 中条山铜矿峪变石英二长斑岩的锆石U-Pb年龄和Hf同位素特征及其地质意义[J]. 岩石学报, 29(7): 2416-2424.
- 刘斌,段光贤. 1987. NaCl-H₂O溶液包裹体的密度式和等容式及其应用[J]. 矿物学报, 7(4): 345-352.
- 卢焕章,李秉伦,沈昆. 1990. 包裹体地球化学[M]. 北京: 地质出版社. 1-242.
- 卢焕章,郭迪江. 2000. 流体包裹体研究的进展和方向[J]. 地质论评, 46(4): 385-392.
- 卢焕章,范宏瑞,倪培. 2004. 流体包裹体[M]. 北京: 科学出版社. 1-444.

- 孟祥金,侯增谦,李振清. 2005. 西藏冈底斯三处斑岩铜矿床流体包裹体及成矿作用研究[J]. 矿床地质, 24(4):398-408.
- 苗培森,赵凤清. 2013. 中条山及其邻区古元古代地层对比研究[J]. 地层学杂志, 37(4):639.
- 芮宗瑶,张洪涛. 1984. 三江斑岩铜(钼)矿研究现状[A]. 中国地质科学院矿床地质研究所文集(11)[C]. 1-12.
- 石英霞,李诺,杨艳. 2009. 河南省栾川县三道庄钼钨矿床地质和流体包裹体研究[J]. 岩石学报, 25(10): 2575-2587.
- 孙大中,李惠民,林源贤,周慧芳,赵凤清,唐敏. 1991. 中条山前寒武纪年代学、年代构造格架和年代地壳结构模式的研究[J]. 地质学报, 10(3):216-231.
- 孙海田,葛朝华,冀树楷. 1990a. 中条山地区前寒武纪地层同位素年龄及其意义[J]. 中国区域地质, 8(3):237-248.
- 孙海田,葛朝华. 1990b. 中条山式热液喷气成因铜矿床[M]. 北京: 北京科学技术出版社. 1-135.
- 孙海田,冀树楷,真允庆. 1995. 中条裂谷铜矿床[M]. 北京: 地质出版社. 1-194.
- 孙军刚,李洪英,刘晓煌,谢坤琪,李宝龙,尹德威. 2014. 中条山铜矿峪铜矿床蚀变及矿化特征研究[J]. 矿床地质, 33 (6): 1306-1324.
- 孙军刚,李洪英,刘晓煌,谢坤琪,陈伟,薛生升,孙兴丽. 2015. 山西铜矿峪铜矿床绿泥石特征及其地质意义[J]. 矿物岩石地球化学通报, 34(6):1142-1154.
- 王键,李碧乐,张晗,许庆林. 2013. 山西中条山铜矿峪铜矿流体演化特征[J]. 世界地质, 32(2): 200-211.
- 王植,闻广. 1957. 中条山式斑岩铜矿[J]. 地质学报, 37 (4): 401-415.
- 武广,刘军,钟伟,朱明田,糜梅,万秋. 2009. 黑龙江省铜山斑岩铜矿床流体包裹体研究[J]. 岩石学报, 25(11):2995-3006.
- 徐文忻,郭新生,冀树楷,路九如,李树屏. 1995. 铜矿峪铜矿床地球化学的研究[J]. 矿产与地质, 9(2): 77-86.
- 许庆林. 2010. 山西中条山铜矿峪铜矿床地质特征及成因研究[D]. 吉林大学. 1-56.
- 薛克勤,邓军,商培林. 2006. 中条山西南段中生代热液成矿系统分析[J]. 地质与勘探, 42(2):7-12.
- 杨崇辉,杜利林,任留东,宋会侠,耿元生,王彦斌,路增龙,王昊,李有核. 2015. 中条山铜矿峪变质火山岩的时代、构造背景及对成矿的制约[J]. 地球学报, 36(5): 613-633.
- 杨崇辉,杜利林,任留东,宋会侠,万渝生,颉颃强,刘增校. 2011. 河北赞皇地区许亭花岗岩的时代及成因: 对华北克拉通中部带构造演化的制约[J]. 岩石学报, 27(4): 1003-1016.
- 杨丹,徐文艺,崔艳合,陈伟十,连玉. 2007. 二维气相色谱法测定流体包裹体中气相成分[J]. 岩矿测试, 26(6): 451-454.
- 翟明国,彭澎. 2007. 华北克拉通古元古代构造事件[J]. 岩石学报, 23 (11): 2665-2682.
- 张德会,刘伟. 1998. 流体包裹体成分与金矿床成矿流体来源[J]. 地质科技情报, 17 (增刊): 67-71.
- 张晗,孙丰月,胡安新. 2013. 中条山上玉坡地区黑云母片岩成岩时代及成因[J]. 地球科学(中国地质大学学报), 38(1):10-24.
- 张理刚. 1985. 稳定同位素在地质学中的应用[M]. 西安:陕西科学技术出版社. 54-250.
- 赵凤清. 2006. 山西中条山地区古元古代地壳演化的年代学和地球化学制约[D]. 北京:中国地质大学. 1-46.
- 真允庆. 1999. 中条裂谷铜矿床的成矿规律及其找矿方向[J]. 桂林工学院学报, 19(1): 9-18.
- 郑永飞,陈江峰. 2000. 稳定同位素地球化学[M]. 北京: 科学出版社. 1-64.
- 《中条山铜矿地质》编写组. 1978. 中条山铜矿地质[M]. 北京: 地质出版社. 25-88.
- 周雄. 2007. 中条山铜矿峪铁氧化物型矿床地质地球化学特征研究[D]. 长沙:中南大学. 1-169.
- 朱训,黄崇轲,芮宗瑶. 1983. 德兴斑岩铜矿[M]. 北京: 地质出版社. 1-336.