

山东沂南金铜铁矿床中的液态不混溶作用与成矿： 流体包裹体和氢氧同位素证据^{*}

顾雪祥¹, 刘 丽¹, 董树义^{1,2}, 章永梅¹, 李 科³, 李葆华²

(1 中国地质大学地质过程与矿产资源国家重点实验室, 北京 100083; 2 成都理工大学地球科学学院, 四川 成都 610059; 3 四川省冶金地质勘查院, 四川 成都 610051)

摘 要 沂南矽卡岩型金铜铁矿床产于燕山期中酸性侵入岩与新太古界—寒武系地层接触带附近。氢、氧同位素研究表明, 早期干矽卡岩阶段(Ⅰ)和湿矽卡岩—磁铁矿阶段(Ⅱ)的成矿流体主要为岩浆水, 晚期石英—硫化物阶段(Ⅲ)和碳酸盐阶段(Ⅳ)的成矿流体则显示有大气降水混入的岩浆水特点。流体包裹体研究表明, 成矿各阶段热液矿物中的包裹体类型丰富, 以气液两相盐水包裹体、含子晶多相包裹体和 CO₂-H₂O 包裹体为主, 次为纯液相水包裹体和纯气相水包裹体, 偶见晶质熔融包裹体。由Ⅰ→Ⅱ→Ⅲ→Ⅳ阶段, 气液水包裹体均一温度(520~430℃→430~340℃→250~190℃→190~130℃)呈现逐渐降低的趋势。在Ⅰ、Ⅱ阶段的石榴子石和绿帘石中, 晶质熔融包裹体与同期次捕获的具不同气相分数的气液水包裹体及含子晶的多相包裹体共生, 表明它们被捕获时是一种熔体与流体共存的不混溶状态。在Ⅲ阶段的石英(少量Ⅱ阶段的绿帘石)中, 常见气相充填度变化很大的气液水包裹体与同期次捕获的纯液相水包裹体、纯气相水包裹体、含子晶的多相包裹体以及 CO₂-H₂O 包裹体共生, 且共生的不同类型包裹体均一温度相近, 表明此阶段成矿流体曾发生过广泛的沸腾(不混溶)。因而认为, 在沂南矿床由岩浆结晶分异到热液成矿的整个演化过程中, 可能先后经历了两种液态不混溶作用, 早期岩浆熔体与气液相流体的不混溶导致含矿气水热液的析出, 晚期气相与液相组分的不混溶(沸腾)则导致了金、铜、铁的沉淀。

关键词 地球化学; 液态不混溶; 沸腾; 流体包裹体; 氢、氧同位素; 沂南金铜铁矿床; 山东

中图分类号: P618.51; P618.41; P618.31

文献标识码: A

Immiscibility during mineralization of Yinan Au-Cu-Fe deposit, Shandong Province: Evidence from fluid inclusions and H-O isotopes

GU XueXiang¹, LIU Li¹, DONG ShuYi^{1,2}, ZHANG YongMei¹, LI Ke³ and LI BaoHua²

(1 State Key Laboratory of Geological Processes and Mineral Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China; 2 College of Earth Sciences, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, Sichuan, China; 3 Sichuan Institute of Metallurgical Geology and Exploration, Chengdu 610051, Sichuan, China)

Abstract

The Yinan skarn-type Au-Cu-Fe deposit occurs at the contact zone between the Yanshanian intrusives and the Neo-Archean-Cambrian sedimentary rocks. Hydrogen and oxygen isotopic geochemistry shows that the early ore-forming fluids of the anhydrous skarn stage (Ⅰ) and the hydrous skarn-magnetite stage (Ⅱ) were mainly derived from magmatic water, whereas the late fluids of the quartz-sulfide stage (Ⅲ) and the carbonate stage (Ⅳ) came mainly from magmatic water mixed with small amounts of meteoric water. Various types of fluid inclusions, which include mainly vapor-or liquid-rich two-phase aqueous inclusions, daughter minerals-

^{*} 本文由国家自然科学基金(40772060, 40930423, 40873036)、国家重点基础研究发展计划(2009CB421003-01)、长江学者和创新团队发展计划、高等学校学科创新引智计划(B07011)、中国地质大学地质过程与矿产资源国家重点实验室基金(GPMR0531)共同资助

第一作者简介 顾雪祥, 男, 1963年生, 博士, 教授, 博士生导师, 矿床学和地球化学专业。Email: xuexiang-gu@cugb.edu.cn

收稿日期 2009-09-28; 改回日期 2009-11-13。张绮玲编辑。

bearing multiphase inclusions and $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ inclusions, subordinately liquid inclusions and vapor inclusions, and minor melt inclusions, are present in minerals of different stages. The homogenization temperature of the aqueous fluid inclusions decreases from stage I ($520\sim 430^\circ\text{C}$), through stage II ($430\sim 340^\circ\text{C}$) and III ($250\sim 190^\circ\text{C}$), to stage IV ($190\sim 130^\circ\text{C}$). The coexistence of melt inclusions with simultaneously trapped vapor- or liquid-rich two-phase aqueous inclusions and daughter minerals-bearing multiphase inclusions in garnet and epidote of stages I and II suggests an immiscibility between silicate melt and hydrothermal fluid. In the quartz of stage III, the aqueous fluid inclusions with various vapor/liquid ratios ($<10\%$ or $>65\%$) commonly coexist with simultaneously trapped liquid inclusions, vapor inclusions, daughter minerals-bearing multiphase inclusions and $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ inclusions, and different kinds of fluid inclusions have similar homogenization temperatures. This indicates that boiling extensively took place at stage III. It is thus suggested that two kinds of immiscibility occurred in the process from magmatic crystallization and differentiation to hydrothermal mineralization in the Yinan ore deposit. The earlier immiscibility between silicate melt and hydrothermal fluid caused the escape of ore-bearing fluids from the magma, whereas the later immiscibility between gaseous and liquid phases (boiling) resulted in Au-Cu-Fe mineralization.

Key words: geochemistry, immiscibility, boiling, fluid inclusions, hydrogen and oxygen isotopes, Yinan Au-Cu-Fe deposit, Shandong

在自然界中,与液态不混溶相关的成矿作用主要包括 3 类:① 岩浆熔体的不混溶分离形成岩浆和硅酸盐熔浆,如铜镍硫化物与硅酸盐熔浆的不混溶可形成铜镍硫化物矿床(Naldrett, 1989);② 岩浆结晶作用晚期硅酸盐熔体与 H_2O 、 CO_2 、 H_2S 等挥发组分不混溶分离,形成的含矿气水热液经交代充填作用形成矿床(金明霞等, 1999; Campos et al., 2002; Reyf, 2004; Cesare et al., 2007);③ 各种成因的含矿气水热液由于减压沸腾而发生相分离,导致成矿物质的沉淀富集(Reed et al., 1985; 朱永峰, 1999; Gu et al., 2003; Calagari, 2004)。氢、氧同位素和流体包裹体常常记录了这些矿床中成矿流体来源、演化以及液态不混溶成矿作用过程的许多微观信息。

山东沂南金铜铁矿床是鲁西地区矽卡岩型金多金属矿床的典型代表,也是一个接替资源面临严重危机的老矿山。近年来,在该矿区深边部的找矿勘查虽取得了重要进展(顾雪祥等, 2008a),但有关该矿床的基础研究仍较为薄弱,从而制约了对成矿规律和控矿因素的深入认识。本文通过对成矿各阶段热液矿物的氢、氧同位素和流体包裹体研究,分析了沂南金铜铁矿床的成矿流体来源,探讨了矿床中的 2 种液态不混溶作用及其与成矿的关系。

1 区域地质背景

沂南金铜铁矿床位于华北板块东南缘沂沭断裂带(郯庐断裂带中段)西侧的鲁西地区,由相距约 6 km 的铜井和金场 2 个矿区组成(图 1)。鲁西地区于太古宙—古元古代早期经历了沉积、变质、混合岩化、岩浆活动、上隆固结、陆核生成等一系列地质作用过程,形成基底岩石,随后上升、剥蚀,缺失了古元古代晚期至中元古代沉积,形成不整合面。新元古代早期,泰山陆核发生纵张,形成沂沭海峡,沉积了新元古代至古生代地层,构成不整合面之上的盖层(山东省地质矿产局, 1982; 曹国权, 1995; 宋明春等, 2001; 侯贵廷等, 2004)。

燕山期,鲁西地区发生了广泛的构造岩浆活动。受太平洋板块向欧亚板块俯冲的影响,郯庐断裂带发生大规模左行走滑拉张,诱发深源的中酸性岩浆沿 NE 向断裂(郯庐断裂带的分支断裂)与 NW 向盖层断裂的复合部位上侵就位(邹为雷等, 2001; 朱光等, 2002; 沈远超等, 2003; 吴根耀等, 2007; 李进文等, 2004)。鲁西地区的矽卡岩型、热液交代型和隐爆角砾岩型金多金属矿床与该时期的中酸性岩浆活动有关(徐金方等, 1999; 刘金友等, 2002; 徐贵忠等, 2002)。

2 矿床地质特征

沂南金铜铁矿床产于铜井和金场两个燕山期中酸性杂岩体与新太古界—寒武系地层的内外接触带(图 2),受岩浆岩、地层岩性以及构造的复合控制,显示出典型矽卡岩矿床的特点(顾雪祥等, 2008b)。

铜井杂岩体(铜井矿区)呈岩株状产出,其边缘有似层状或舌状岩体侵入围岩中,地表形态不规则,出露面积约为 4.4 km^2 (图 2a)。杂岩体西部以石英闪长岩为主,全岩 K-Ar 年龄为 125.5 Ma (郑子恒等, 1996);东部主要为石英闪长玢岩,全岩 K-Ar 年龄为 117.5 Ma (郑子恒等, 1996)。金场杂岩体(金场矿区)由复式岩颈和岩枝组成,西部为金场复式岩颈,东部为冶官墓岩枝,杂岩体周围分布有环状、放射状岩脉群(图 2b)。金场复式岩颈地表呈浑圆形,面积约 0.2 km^2 ,中心为斑状中细粒二长花岗岩,周边镶有花岗斑岩环,再向外则过渡为岩脉和岩墙。冶官墓岩枝主要由花岗斑岩组成,地表呈 NE 向延伸的哑铃形,面积约 0.1 km^2 ,其全岩的 K-Ar 年龄为 121 Ma ^①。地球化学研究(顾雪祥等, 2008b)表明,上述成矿杂岩体主要为钙碱性岩,在化学成分上具有 Meinert (1989; 1998; 2000)所定义的与氧化型含金矽卡岩有关的侵入岩特点,即氧化系数较高 [$w(\text{Fe}_2\text{O}_3)/w(\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}) > 0.5$], 相对富硅质和碱质以及磁铁矿含量较高等。

① 万天丰, 郑子恒, 郑宽喜. 1992. 铜井、金场矿田成矿规律与成矿预测报告.(内部资料).

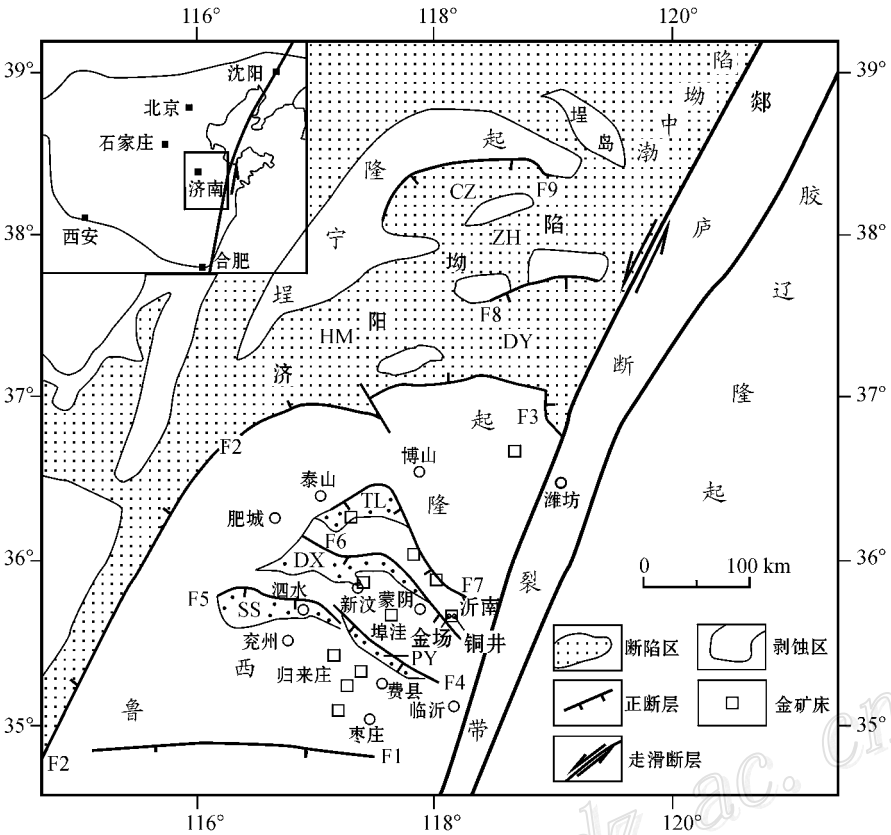


图 1 鲁西地区地质构造简图(据李理等, 2007 修改)

凹陷及断裂带名称：PY—平邑凹陷；SS—泗水凹陷；DX—大汶口-新泰凹陷；TL—泰莱凹陷；HM—惠民凹陷；DY—东营凹陷；ZH—沾化凹陷；CZ—车镇凹陷；F1—丰沛断裂；F2—聊城-兰考断裂带；F3—齐河-广饶断裂带；F4—蒙山断层；F5—汶泗断层；F6—新泰-垛庄断层；F7—泰山-铜冶店断层；F8—陈南断层；F9—埭南断层

Fig. 1 Simplified geological-tectonic map of western Shandong Province(modified from Li et al. , 2007)

Depressions and fault zones : PY—Pingyi depression ; SS—Sishui depression ; DX—Dawenkou-Xintai depression ; TL—Tailai depression ; HM—Huimin depression ; DY—Dongying depression ; ZH—Zhanhua depression ; CZ—Chezhen depression ; F1—Fengpei fault ; F2—Liaocheng-Lankao fault zone ; F3—Qihe-Guangrao fault zone ; F4—Mengshan fault ; F5—Wensi fault ; F6—Xintai-Duo Zhuang fault ; F7—Taishan-Tongyedian fault ; F8—Chennan fault ; F9—Enan fault

矿区内地层有新太古界(新太古界—古元古界?)泰山岩群雁翎关组(Ar_{3tY})、新元古界土门群佟家庄组(Z_{tT})、寒武系下统长清群(ϵ_c)和中-上统九龙群(ϵ_j)。其中太古宇雁翎关组为结晶基底,新元古界和寒武系构成盖层,两者之间为角度不整合(图2、图3)。太古宇基底岩石主要为花岗片麻岩、斜长角闪岩、角闪变粒岩等,由一套钙镁铁质火山沉积岩系经中高级区域变质作用形成。新元古界土门群佟家庄组为一套浅海相沉积,底部为灰白色中细粒砂岩、含砾砂岩,中-上部为灰黄、灰紫色页岩夹薄层泥灰岩。寒武系长清群自下而上由李官组(ϵ_{cl})、朱砂洞组(ϵ_{cz})和馒头组(ϵ_{cm})组成,主要为一套细碎屑岩、钙质泥岩、页岩与薄层泥灰岩、鲕粒灰岩、砂屑灰岩、白云质灰岩的互层;寒武系九龙群自下而上包括张夏组(ϵ_{jz})、崮山组(ϵ_{jg})、炒米店组(ϵ_{jc})和三山子组(ϵ_{js})。岩性以薄层灰岩、竹叶状灰岩、鲕粒灰岩、生物碎屑灰岩和泥质白云

岩为主,局部夹页岩。不整合面之上的各组地层,以燕山期中酸性杂岩体为中心向四周缓倾斜(倾角 $<15^\circ$)展布,远离岩体,地层产状趋于水平,显示出由岩浆侵位引起的穹隆构造特点。

矿床中共有 8 个含矿层位、14 层矿体,均产于燕山期中酸性杂岩体接触带及其外侧新元古界—寒武系围岩中,其中太古宇基底不整合面上以及新元古代地层中产有 2 层矿体,寒武系中产有 6 个含矿层、12 个矿体(图 3)。矿体的产出受控于岩体接触带构造以及新太古界—寒武系围岩中的构造薄弱带(不整合面、层间破碎带、滑脱带)以及顺层侵入的岩床或岩舌,在距接触带 200~300 m 的范围内围绕岩体呈环带状产出。矿体形态复杂,多呈似层状、扁豆状、透镜状、囊状或不规则状,一般走向延长 140~200 m,倾向延深 100~150 m,厚度变化大,平均变化于 0.5~11.6 m。矿体的平均品位: Au 1~5g/t, Cu 0.5%~0.8%, TFe 27%~33%。

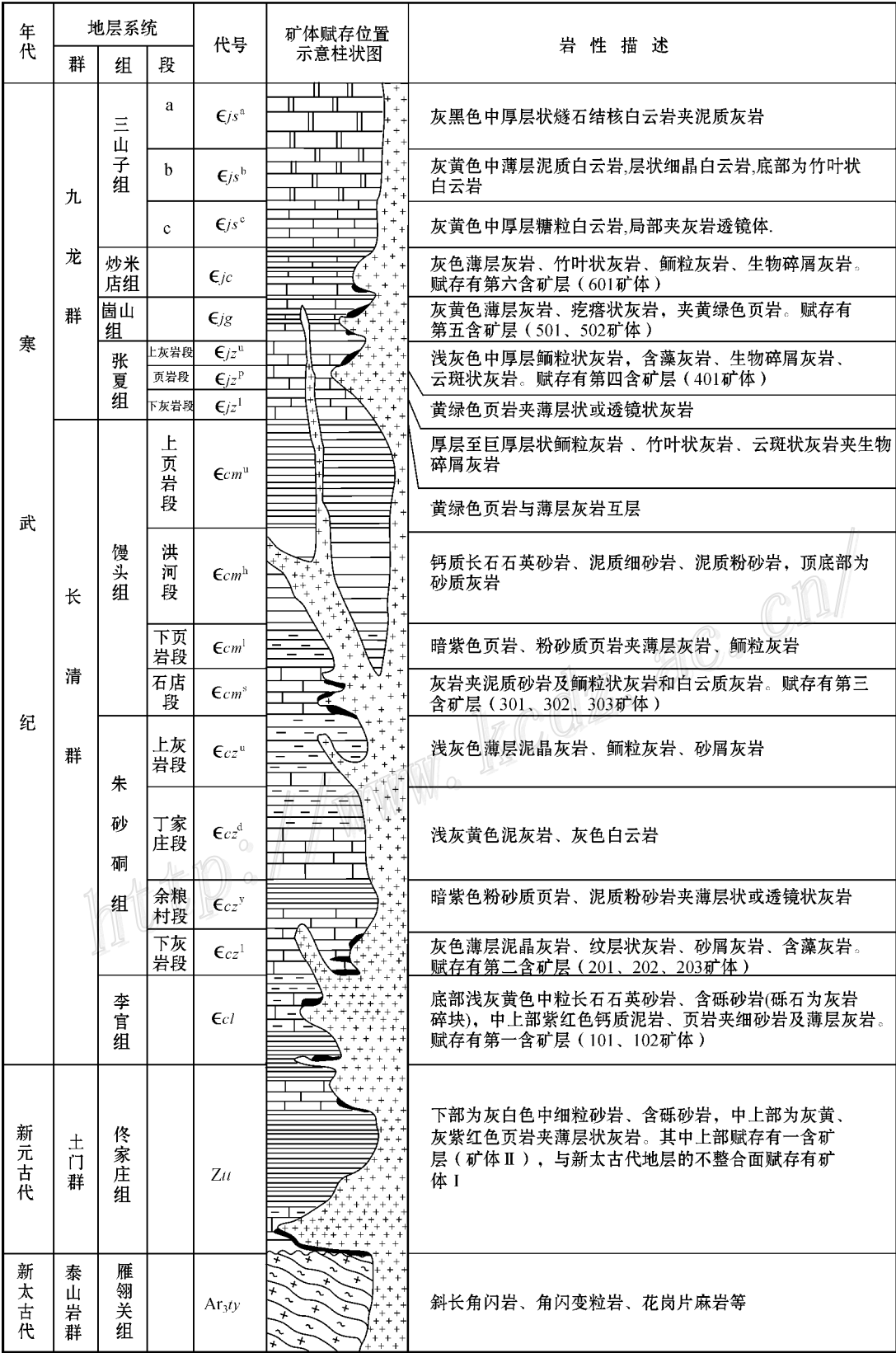


图 3 沂南金铜铁矿床中地层与矿体赋存关系示意图

Fig. 3 Sketch geological map showing the relationship between strata and ore bodies in the Yinan Au-Cu-Fe ore deposit

矿石中主要金属矿物有自然金、黄铜矿、黄铁矿、斑铜矿、磁铁矿、镜铁矿, 非金属矿物主要为石榴子石、透辉石、绿帘石、绿帘石、石英、方解石等(图4)。矿石结构以粒状的自形晶、半自形晶、他形晶结构为主, 次为交代残余结构、包含结构、骸晶结构、假象结构、压碎结构等。矿石构造主要有块状、浸染状、脉状-网脉状、条带状和角砾状构造等, 其中角砾状构造在本矿床中普遍发育, 表现为早期形成的矽卡岩矿物和磁

铁矿等通常破碎并被后期的石英、硫化物胶结, 而后者破碎后又往往被更晚期的石英、方解石等所胶结(图4C、4D、4E)。在铜井矿区堆金山矿段的岩体边部, 局部还见有隐爆角砾岩型金铜矿石。根据矿物共生组合和脉体间的穿插关系, 成矿大致可分为4个阶段, 即干矽卡岩阶段(Ⅰ, 石榴子石+透辉石)、湿矽卡岩-磁铁矿阶段(Ⅱ, 绿帘石+磁铁矿+镜铁矿±透闪石±阳起石±石英)、石英-硫化物阶段(Ⅲ, 石英+黄铜

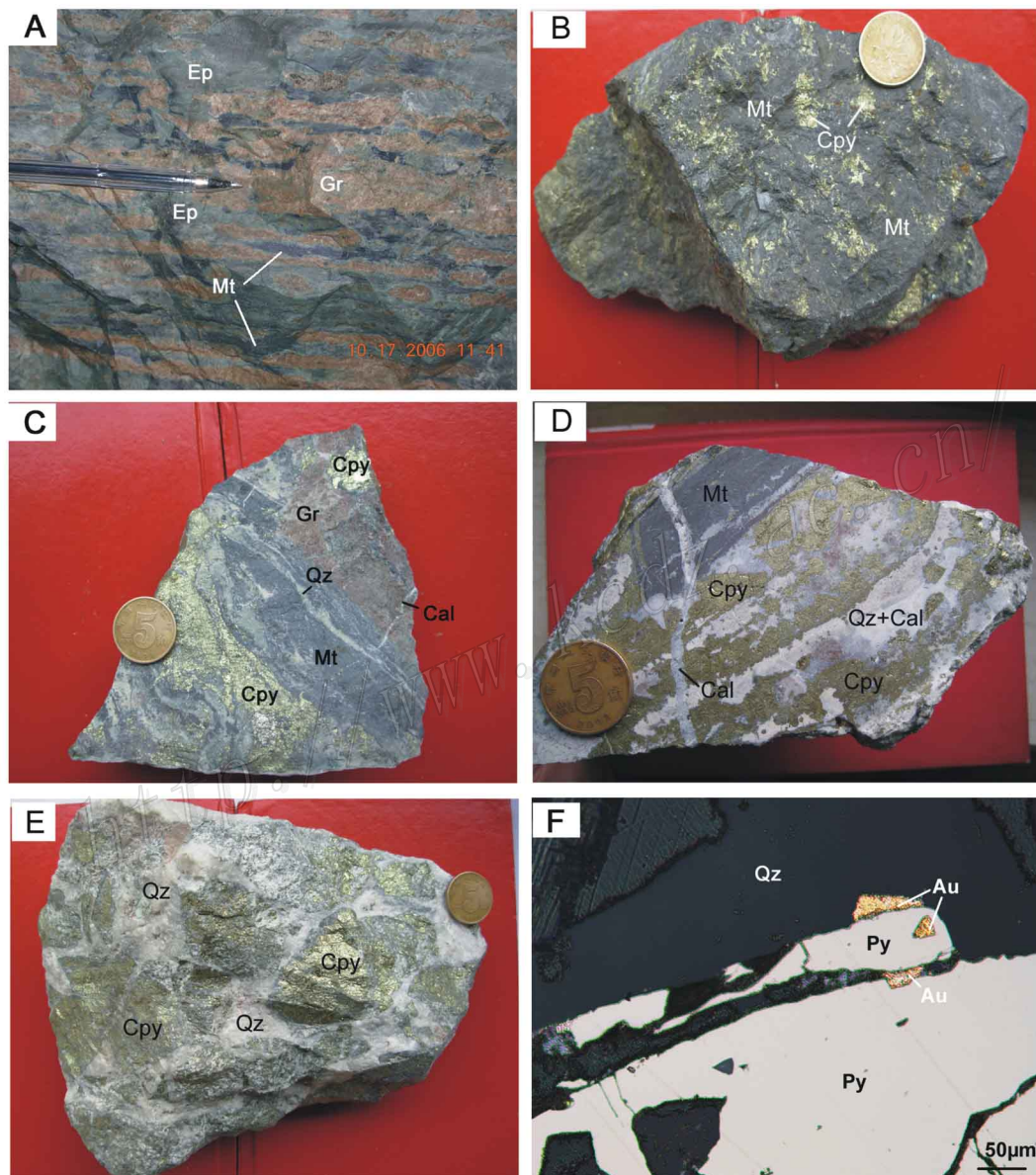


图4 沂南金铜铁矿床中的典型矿石和矿物共生组合

A. 条带状石榴子石-绿帘石-磁铁矿矿石, 坑道掌子面; B. 含金磁铁矿-黄铜矿矿石; C. 石榴子石-磁铁矿矿石破碎并被黄铜矿胶结, 晚期又被方解石脉穿插; D. 磁铁矿破碎呈角砾并被石英、方解石胶结, 两者又被晚期的方解石细脉穿插; E. 角砾状石英-黄铜矿矿石; F. 自然金呈他形粒状产于黄铁矿边部或黄铁矿与石英颗粒之间, 反光镜下, 单偏光。矿物代号: Gr—石榴子石; Ep—绿帘石; Mt—磁铁矿; Cpy—黄铜矿; Py—黄铁矿; Au—自然金; Qz—石英; Cal—方解石

Fig. 4 Typical ores and mineral associations in the Yinan Au-Cu-Fe ore deposit

A. Banded garnet-epidote-magnetite ore, tunnel face; B. Au-bearing magnetite-chalcopyrite ore; C. Fractured magnetite ore cemented by chalcopyrite and penetrated by later calcite veins; D. Magnetite fractured and cemented by quartz and calcite, which were both penetrated by later calcite veinlets; E. Brecciated quartz-chalcopyrite ore; F. Anhedral native gold at the edge of pyrite or between pyrite and quartz, reflected light, plainlight. Gr—Garnet, Ep—Epidote, Mt—Magnetite, Cpy—Chalcopyrite, Py—Pyrite, Au—Native gold, Qz—Quartz, Cal—Calcite

矿+黄铁矿+自然金(绿泥石)和碳酸盐(Ⅳ,方解石±石英)阶段。

与成矿作用有关的围岩蚀变发育,主要有热接触变质(角岩化、大理岩化)、接触交代(矽卡岩化)和热液蚀变(硅化、绿泥石化、碳酸盐化、钾长石化、钠长石化、绢云母化、石膏化等)B类,广泛分布于杂岩体与围岩接触带及其附近层间破碎带和不整合面的上、下,蚀变范围距接触带可达200~300 m或者更远。

3 流体包裹体和氢、氧同位素特征

3.1 样品采集和分析方法

本文测试分析样品均采自沂南矿床的坑道掌子面和钻孔岩芯,采样时尽量选取不同成矿阶段的代表性样品。包裹体岩相学观察和显微测温在成都理工大学包裹体实验室完成,使用仪器为英国产 Linkam THMS600 型冷热台,技术参数为:铂电阻传感器,测温范围-196~600℃,温度显示0.01℃,控制稳定温度 $\pm 0.01^\circ\text{C}$,光孔直径1.3 mm,样品轴向移动16 mm,加热/冷冻速率0.01~130℃/min。仪器标定采用标准物质(KNO_3 、 K_2CrO_3 、 CCl_4 以及人工配制的NaCl标准溶液),400℃时相对于标准物质误差为 $\pm 2^\circ\text{C}$, -22°C 时误差为 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 。在加热或冷冻过程中设置的控温速率一般为20℃/min,在相变点附近速率一般 $<4^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

氢、氧同位素分析在中国地质科学院矿产资源研究所稳定同位素实验室完成,所用仪器为 Finnigan MAT253 型质谱仪。矿物的氧同位素分析采用 BrF_5 法(Clayton, 1963),包裹体水的氢同位素分析采用爆裂法取水、锌法制氢,爆裂温度为550℃。氢、氧同位素分析精度分别为 $\pm 2\text{‰}$ 和 $\pm 0.2\text{‰}$,分析结果均以 SMOW 为标准。

3.2 包裹体岩相学特征

可供岩相学观察和显微测温的流体包裹体寄主矿物主要为石榴子石、绿帘石、石英和方解石,它们大致分别代表了干矽卡岩阶段(Ⅰ)、湿矽卡岩-磁铁矿阶段(Ⅱ)、石英-硫化物阶段(Ⅲ)和碳酸盐阶段(Ⅳ)的产物。

各类热液矿物中的流体包裹体个体较小,一般为5~10 μm ,最小者 $<1 \mu\text{m}$,最大为25~30 μm 。包裹体形态多样,有负晶形、椭圆形、方形、长条形及不规则状等。按室温(25℃)下的成分相态特征,包裹体类型主要有气液两相盐水包裹体、含子晶多相包裹体和 CO_2 - H_2O 包裹体,次为纯液相水包裹体和纯气相水包裹体,偶见晶质熔融包裹体(图5)。气液水包裹体分布最广,室温下由气相水和液相水两相组成,气相分数变化于1%~75%,一般为5%~35%。含子晶的多相包裹体主要由气相水、液相水和固相子晶组成,其中气相所占体积多为5%~10%,固体子矿物所占体积一般为3%~20%。子矿物分透明和不透明2类,透明子矿物呈立方体状,棱角分明,从其镜下特征判断主要成分为石盐(NaCl);不透明子矿物多为浑圆状,颜色以黑色为主,次为红色,根据镜下特征推测黑

色者可能为磁铁矿或黄铜矿,红色者可能为赤铁矿。 CO_2 - H_2O 包裹体多由气相 CO_2 、液相 CO_2 和液相水溶液三相组成, CO_2 占包裹体总体积的10%~90%,其中以气相 CO_2 为主。晶质熔融包裹体偶见于石榴子石、绿帘石和石英中,由多个长英质子矿物和气泡组成,子矿物在正交偏光镜下的干涉色与寄主矿物明显不同,加温至600℃仍不见相态变化。本次观测的各类矿物中均以原生包裹体为主,多为呈星散状分布的负晶形或椭圆形,局部见少量沿愈合裂隙排列的次生包裹体,多呈长条形或不规则状,且主要为气液水包裹体或纯液相水包裹体。以下测试分析和讨论的对象均为各类原生包裹体。

不同热液矿物中包裹体的类型和组合特征有着一定差异,反映了不同成矿阶段流体的演化特征。石榴子石(Ⅰ阶段)中以气液两相盐水包裹体和含子晶多相包裹体为主,偶见晶质熔融包裹体和纯液相水包裹体。绿帘石(Ⅱ阶段)中以气液水包裹体和含不透明子晶多相包裹体为主,次为含透明子晶(NaCl)多相包裹体,偶见纯气相水包裹体和晶质熔融包裹体,有时见不同类型包裹体在同一视域中共生。石英最主要见于Ⅲ阶段,多呈团块状、脉状与黄铜矿、黄铁矿等金属硫化物共生,Ⅱ和Ⅳ阶段的石英少见且因粒度细小而难以开展包裹体的岩相学和显微测温工作。Ⅲ阶段石英中发育各种类型包裹体,包括气液水包裹体、含子晶多相包裹体、 CO_2 - H_2O 包裹体、纯液相水包裹体和纯气相水包裹体,在与绿帘石共生的Ⅱ阶段石英中偶见晶质熔融包裹体。在Ⅲ阶段石英单矿物的镜下同一视域中,气相分数变化很大($<10\%$ 或 $>65\%$)的气液水包裹体与其他各类包裹体的共生现象十分普遍,显示出流体的沸腾(不混溶)特征。方解石(Ⅳ阶段)中主要为气液水包裹体,次为纯液相水包裹体。

3.3 包裹体均一温度和盐度

本次研究重点对不同成矿阶段热液矿物中的原生气液水包裹体进行了均一温度测定,结果见表1和图6。Ⅰ阶段石榴子石中气液水包裹体的均一温度变化于427~547℃,多数为430~520℃,平均478℃。Ⅱ阶段绿帘石中包裹体的均一温度变化于290~438℃,大多为340~430℃,平均367℃。Ⅲ阶段石英中包裹体的均一温度变化于130~335℃,多数为190~250℃,平均215℃。Ⅳ阶段方解石中包裹体的均一温度变化于102~268℃,多数为130~190℃,平均163℃。可见,随着成矿作用的进行,成矿流体的温度逐渐降低。

通过测定气液水包裹体的冰点温度和含NaCl子晶包裹体的融化温度获得了包裹体的盐度(表1,图6)。在冷冻-升温过程中,观察到少量气液水包裹体的初熔现象,初熔温度为 $-31.2\sim -27.5^\circ\text{C}$,低于纯 NaCl - H_2O 体系标准低共熔点(-20.8°C),说明热液流体中除 Na^+ 外,还含有一定量的 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等阳离子成分(卢焕章等,2004)。绿帘石、石英、方解石中气液水包裹体的冰点温度变化区间分别为 $-21.1\sim -19.8^\circ\text{C}$ 、 $-13.5\sim -4.0^\circ\text{C}$ 和 $-11.8\sim -1.2^\circ\text{C}$,根据 Potter 等(1978)的冰点温度-盐度计算公式获得盐度 $\alpha(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 分别为22.2%~23.1%、6.5%~17.3%和2.1%

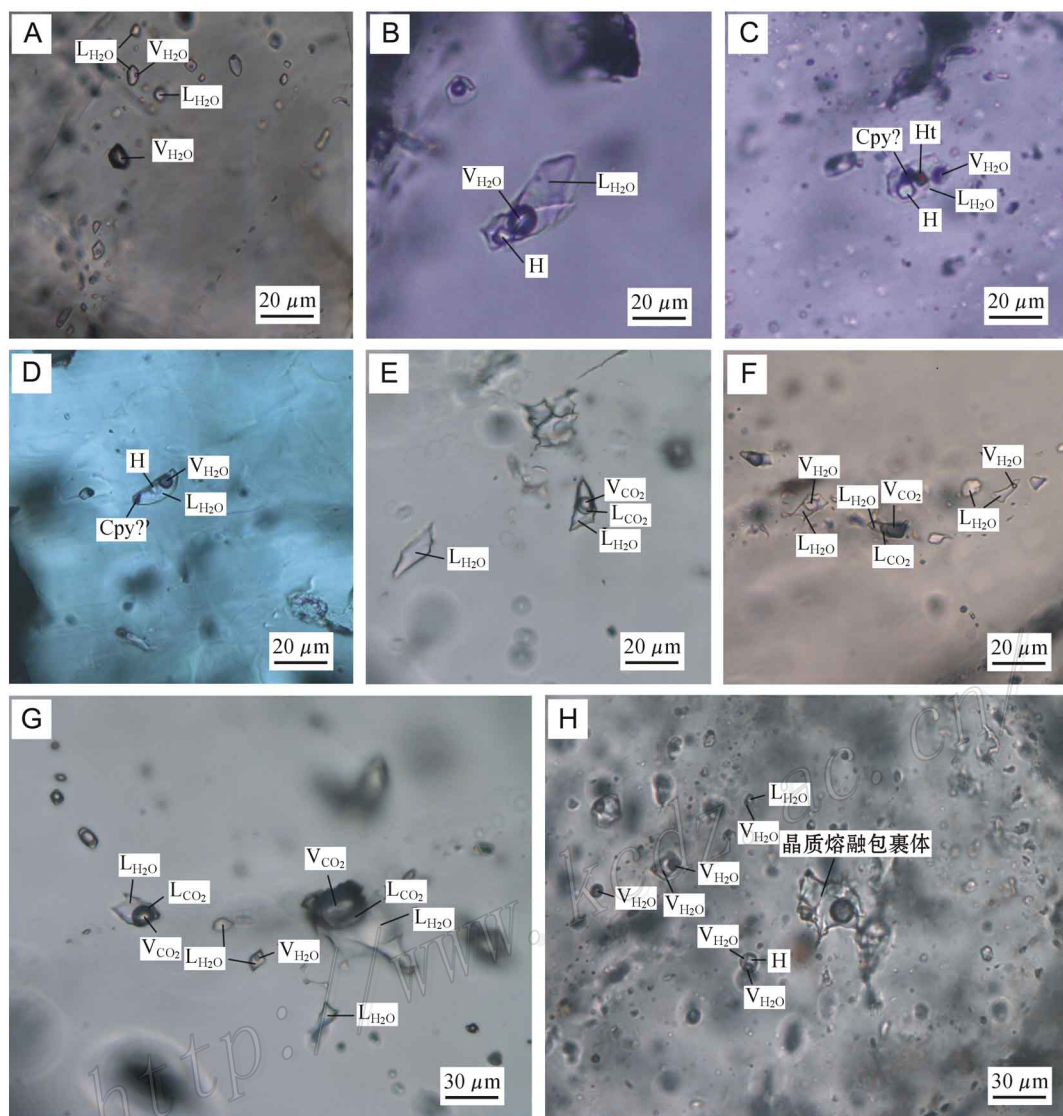


图 5 沂南金铜铁矿床中流体包裹体主要类型

A. 石英中气液水两相包裹体与纯液相水包裹体、纯气相水包裹体共生; B. 石英中含 NaCl 子晶的三相包裹体; C. 石英中含不同子晶的多相包裹体; D. 绿帘石中含两种子晶的多相包裹体; E. 石英中的 CO_2 - H_2O 包裹体和纯液相水包裹体; F. 石英中的 CO_2 - H_2O 包裹体、不同气相分数的气液水两相包裹体及纯液相水包裹体; G. 石英中的 CO_2 - H_2O 包裹体、气液水两相包裹体和纯液相水包裹体; H. 石英中晶质熔融包裹体与含 NaCl 子晶多相包裹体、不同气相分数的气液水包裹体及纯气相水包裹体共生。 $\text{V}_{\text{H}_2\text{O}}$ —气相水, $\text{L}_{\text{H}_2\text{O}}$ —液相水,

V_{CO_2} —气相 CO_2 , L_{CO_2} —液相 CO_2 , H—NaCl 子晶, Ht—赤铁矿子晶, Cpy—黄铜矿子晶

Fig. 5 Typical fluid inclusions in the Yinan Au-Cu-Fe deposit

A. Coexistence of vapor-liquid two-phase inclusions with liquid inclusions and vapor inclusions in quartz; B. NaCl crystal-bearing three-phase inclusions in quartz; C. Multiphase inclusions with different daughter minerals in quartz; D. Multiphase inclusions with two kinds of daughter minerals in epidote; E. CO_2 - H_2O inclusions and liquid inclusions in quartz; F. CO_2 - H_2O inclusions, two-phase inclusions with various vapor/liquid ratios, and liquid inclusions in quartz; G. CO_2 - H_2O inclusions, vapor-liquid two-phase inclusions and liquid inclusions in quartz; H. Coexistence of melt inclusions with NaCl crystal-bearing multiphase inclusions in quartz, two-phase inclusions with various vapor/liquid ratios, and vapor inclusions. $\text{V}_{\text{H}_2\text{O}}$ —Vapor H_2O , $\text{L}_{\text{H}_2\text{O}}$ —Liquid H_2O , V_{CO_2} —Vapor CO_2 , L_{CO_2} —Liquid CO_2 , H—NaCl crystal, Ht—Hematite crystal, Cpy—Chalcopyrite crystal

~15.8%, 平均值分别为 22.7%、11.5% 和 9.1% (表 1)。含 NaCl 子晶包裹体在石英中普遍发育, 在石榴子石和绿帘石中偶见。根据 NaCl 子晶的消失温度, 利用 Hall 等(1988)的

盐度计算公式获得石榴子石中 1 个含 NaCl 子晶包裹体的盐度 $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 为 56.7%, 绿帘石中 2 个含 NaCl 子晶包裹体的盐度为 52.2%~53.5% (平均 52.9%), 石英中 16 个含 NaCl 子

表 1 沂南金铜铁矿床流体包裹体温度和盐度测定结果

Table 1 Microthermometric and salinity data of fluid inclusions from the Yinan Au-Cu-Fe ore deposit

寄主矿物/ 成矿阶段	包裹体 类型	均一温度 $t_h/^\circ\text{C}$		冰点温度 $t_{ice}/^\circ\text{C}$		NaCl 子晶熔化温度 $t_m/^\circ\text{C}$		盐度 $\tau_c(\text{NaCl}_{eq})/\%$	
		范围(测定数)	均值	范围(测定数)	均值	范围(测定数)	均值	范围(测定数)	均值
石榴子石/I	V-L	427~547(22)	478						
	S-V-L					477(1)	477	56.7(1)	56.7
绿帘石/II	V-L	290~438(30)	367	-21.1~-19.8(2)	-20.5			22.2~23.1(2)	22.7
	S-V-L					440~452(2)	446	52.0~53.5(2)	52.9
石英/III	V-L	130~335(48)	215	-13.5~-4.0(16)	-8.0			6.5~17.3(16)	11.5
	S-V-L					352~480(16)	403	42.6~57.1(16)	48.0
	CO ₂ -V-L	完全均一温度 261~300(6)	286	CO ₂ 部分均一温度 25.4~29.3(5)	26.8	笼合物熔化温度 4.7~6.9(5)	5.8	5.9~9.4(5)	8.1
方解石/IV	V-L	102~268(49)	163	-11.8~-1.2(12)	-6.1			2.1~15.8(12)	9.1

注：V-L 为气液水两相盐水包裹体，S-V-L 为含盐子晶的多相包裹体，S-V-CO₂ 为 CO₂-H₂O 三相包裹体；I—干砂卡岩阶段，II—湿砂卡岩-磁铁矿阶段，III—石英-硫化物阶段，IV—碳酸盐阶段。

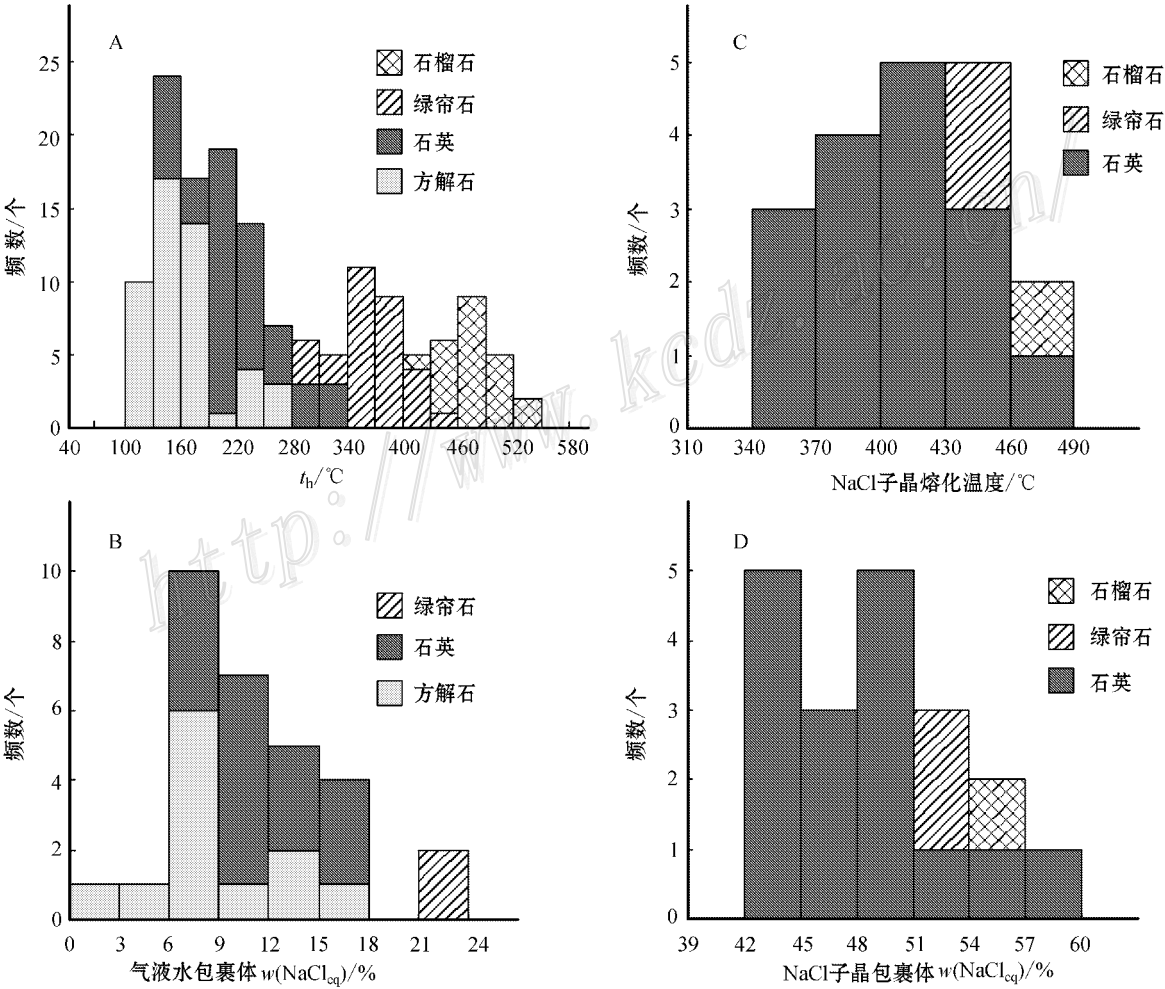


图 6 沂南金铜铁矿床流体包裹体均一温度(A)、子晶熔化温度(C)和盐度(B、D)频数直方图

Fig. 6 Histogram showing homogenization temperatures(A), melt temperatures of daughter mineral halite(C) and salinities(B、D) of fluid inclusions from the Yinan Au-Cu-Fe ore deposit

晶包裹体的盐度 $\tau_c(\text{NaCl}_{eq})$ 为 42.6%~57.1%(平均 48.0% ; 表 1)。值得注意的是,含 NaCl 子晶的多相包裹体在加热过程中均为气泡先消失,然后 NaCl 子晶消失达到均一,而且

NaCl 子晶融化温度(t_m)均高于共生的气液水包裹体的均一温度(t_h ,表 1),这表明这些含子晶的多相包裹体捕获的是一种相对于 NaCl 过饱和的溶液(NaCl 子晶 + 盐水溶液;Cala-

gari, 2004) ,其捕获温度应相当于共生的气液水包裹体的均一温度(t_h)。

此外,石英中含 $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 三相包裹体在冷冻到 $-58.2 \sim -57.1^\circ\text{C}$ 时出现 CO_2 三相点,略低于纯 CO_2 三相点温度 (-56.6°C) 表明包裹体中除含 CO_2 外,可能还有 CH_4 、 H_2S 等挥发性组分。温度逐渐升高,获得 CO_2 笼合物的融化温度为 $4.7\sim 6.9^\circ\text{C}$,温度继续升高, CO_2 气液两相部分均一到气相,部分均一温度为 $25.4\sim 29.3^\circ\text{C}$ (表 1)。根据 CO_2 笼合物熔化温度和盐度的关系(Collins, 1979),获得此类包裹体盐度 $\omega(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 为 $5.9\%\sim 9.4\%$,平均为 8.1% ,与根据石英中气液水包裹体冰点温度计算获得的盐度值大致相当(表 1)。

3.4 氢、氧同位素组成

矿床中代表不同成矿阶段热液矿物的氧同位素组成和包裹体水的氢同位素组成测试结果见表 2,根据矿物与水的氧同位素平衡分馏方程和包裹体均一温度计算获得成矿流体的氧同位素组成也列于表 2,计算所采用的方程式为:① 镜铁矿-水: $1000\ln\alpha = 0.75 \times 10^6 T^{-2} - 8.0$ (O'Neil et al., 1966);② 石榴子石-水: $1000\ln\alpha = 1.14 \times 10^6 T^{-2} - 3.70$ (卢武长等,1982);③ 磁铁矿-水: $1000\ln\alpha = 2.88 \times 10^6 T^{-2} - 11.36$ (郑永飞等,2000);④ 方解石-水: $1000\ln\alpha = 2.78 \times 10^6 T^{-2} - 2.89$ (O'Neil et al., 1969)。表 2 中石榴子石、石英、方解石的形成温度为同一样品中该矿物气液水包裹体均一温度的平均值,磁铁矿、镜铁矿的形成温度取样品中与其共生的绿帘石气液水包裹体均一温度的平均值。

4 讨论

4.1 成矿流体来源

沂南金铜铁矿床中不同阶段热液矿物的氢、氧同位素资

料提供了成矿流体来源及其演化的重要信息。代表干砂卡岩阶段 I 的 1 个石榴子石样品的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 值(6.8‰)和 $\delta\text{D}_{\text{H}_2\text{O}}$ 值(-73‰)位于正常岩浆水($\delta^{18}\text{O} 5.5\text{‰} \sim 9.0\text{‰}$, $\delta\text{D} -80\text{‰} \sim -40\text{‰}$;Taylor, 1974)范围内(图 7)。湿砂卡岩-磁铁矿阶段 II 的磁铁矿和镜铁矿氢、氧同位素组成变化较大, $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 值除一个样品为 11.6‰ 外,其余 3 个样品变化于 $7.9\text{‰} \sim 8.3\text{‰}$,总体也具岩浆水特征; $\delta\text{D}_{\text{H}_2\text{O}}$ 值偏低且变化较大,为 $-112\text{‰} \sim -82\text{‰}$,与张理刚(1985)定义的金-铜和铁-钴系列花岗岩类初始混合岩浆水的氢氧同位素组成($\delta\text{D} -110\text{‰} \sim -65\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O} 6.0\text{‰} \sim 9.0\text{‰}$)相似,表明此阶段成矿流体仍主要为岩浆水,但不排除有少量天水混入的可能性。根据张理刚(1985)的定义,初始混合岩浆水是指受地表水(大气降水、海水等)循环作用影响过的地壳物质,经熔融作用形成的混合岩浆所分泌出的岩浆水。初始混合岩浆水通过对已冷凝固化的或亚凝固状态的岩石发生蚀变作用(伴随着同位素交换作用),形成含矿的再平衡混合岩浆水热液(张理刚, 1985)。与初始混合岩浆水相比,再平衡混合岩浆水通常富 D,因此从初始和再平衡混合岩浆热液中沉淀的磁铁矿与镜铁矿的 $\delta\text{D}_{\text{H}_2\text{O}}$ 值有较大的变化范围。至石英-硫化物阶段(III)和碳酸盐阶段(IV),成矿流体的 $\delta\text{D}_{\text{H}_2\text{O}}$ 值($-87\text{‰} \sim -67\text{‰}$)仍具岩浆水特征,但 $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 值($-2.9\text{‰} \sim -0.4\text{‰}$)明显偏低,显示出具“ $\delta^{18}\text{O}$ 漂移”的大气降水成矿热液特征,表明此阶段的成矿流体为岩浆水与大气降水的混合热液。

沂南矿床中热液矿物氢、氧同位素组成的上述特点,从一个侧面反映了砂卡岩矿床成矿过程的复杂性,但与国内外典型砂卡岩型铜金矿床成矿流体早期以岩浆水为主,晚期有大气降水混入的总体规律一致(表 2,图 7)。美国 Elkhorn 金矿床早期砂卡岩阶段成矿流体的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 值变化于 $7.6\text{‰} \sim 12.9\text{‰}$, $\delta\text{D}_{\text{H}_2\text{O}}$ 值变化于 $-63\text{‰} \sim -54\text{‰}$ (Bowman et al., 1985);

表 2 沂南金铜铁矿床中热液矿物的氢、氧同位素组成(SMOW)

Table 2 Hydrogen and oxygen isotopic compositions (SMOW) of hydrothermal minerals from the Yinan Au-Cu-Fe ore deposit						
样品号或矿床	矿物/成矿阶段	$\delta^{18}\text{O}_{\text{矿物}}/\text{‰}$	$\delta\text{D}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{‰}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{‰}$	$t/^\circ\text{C}$	数据来源
KG16-9	石榴子石/I	5.4	-73	6.8	430	本文
KS10-12	磁铁矿/II	4.6	-107	8.3	340	
MW280-B1	磁铁矿/II	4.6	-112	8.0	330	
KG16-9	镜铁矿/II	2.2	-82	7.9	300	
KS10-2	镜铁矿/II	6.0	-84	11.6	290	
5	石英/III	8.1	-87	-0.4	260	邱检生等, 1996
KS10-10	方解石/IV	10.55	-72	-2.9	140	
SI0-8	方解石/IV	12.70	-67	-2.4	120	
安徽铜陵马山金硫矿床	石英/III		-69~-62	6.9~10.7	380	田世洪等, 2007
	石榴子石等矿物/I	7.0~15.4	-50~-108	5.1~10.7	260~720	
	磁铁矿/II	6.6~8.4		13.5~15.9	350~400	
	石英、方解石/III	14.6~17.4	-54~-63	2.0~5.1	150~247	
铜陵小铜官山铜金矿床	方解石/IV	13.4~13.5	-77	0.8~0.9	150	田世洪等, 2005
美国 Elkhorn 金矿床	砂卡岩/I, II		-63~-54	7.6~12.9	525	Bowman et al., 1985
美国 Copper Canyon 铜金矿床	石英/III	11.3~15.1	-102~-76	2.7~9.2	280~395	Batchelder, 1977

注:方解石样品由核工业北京地质研究院分析测试研究中心测定,其他样品由中国地质科学院矿产资源研究所测定; t 为包裹体均一温度的平均值。

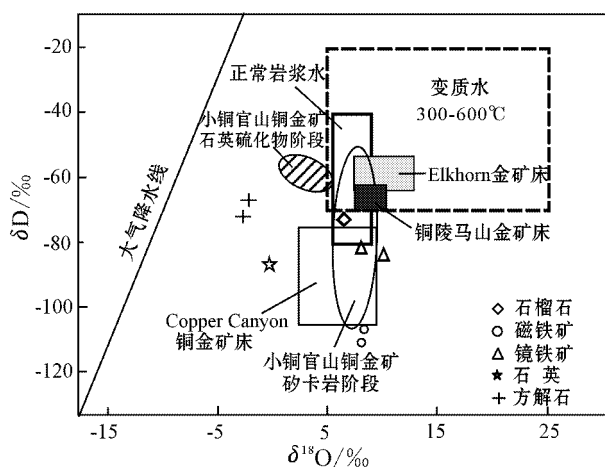


图7 沂南金铜铁矿床成矿流体氢、氧同位素组成

正常岩浆水和变质水的同位素组成据 Taylor (1974), 雨水线据 Craig (1961); 小铜官山铜金矿床据田世洪等 (2005); 铜陵马山金矿床据田世洪等 (2007); Copper Canyon 铜金矿床据 Batchelder (1977); Elkhorn 金矿床据 Bowman 等 (1985)

Fig. 7 Plot of δD versus $\delta^{18}O$ for ore-forming fluids in the Yinan Au-Cu-Fe ore deposit

Isotopic compositions of magmatic and metamorphic waters after Taylor (1974), meteoric water line after Craig (1961), the Xiaotungguanshan Cu-Au ore deposit after Tian et al. (2005), the Mashan Au ore deposit in Tongling after Tian et al. (2007), the Copper Canyon Cu-Au ore deposit after Batchelder (1977), and the Elkhorn Au ore deposit after Bowman et al. (1985)

铜陵马山金矿床石英-硫化物阶段包裹体水的 $\delta^{18}O_{H_2O}$ 值为 $6.9\text{‰} \sim 10.7\text{‰}$, δD_{H_2O} 值为 $-69\text{‰} \sim -62\text{‰}$ (田世洪等, 2007) 表明上述两个矿床在形成矽卡岩和矿体时的热液主要为岩浆水, 没有或含很少量的大气降水。铜陵小铜官山铜金矿床成矿流体的 $\delta^{18}O_{H_2O}$ 值由早期矽卡岩形成时的 $5.1\text{‰} \sim 10.7\text{‰}$ 降为晚期石英-硫化物和碳酸盐沉淀时的 $0.8\text{‰} \sim 5.1\text{‰}$ 表明早期以岩浆水为主, 晚期大气降水的比例逐渐增大 (田世洪等, 2005)。美国 Copper Canyon 铜金矿床中石英包裹体水的氢、氧同位素组成 ($\delta^{18}O$ $2.7\text{‰} \sim 9.2\text{‰}$, δD $-102\text{‰} \sim -76\text{‰}$) 则显示含矿流体很可能是与部分大气降水相混合的岩浆水 (Batchelder, 1977)。

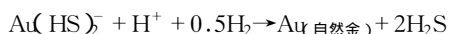
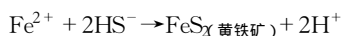
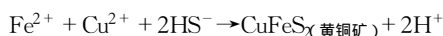
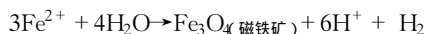
4.2 液态不混溶作用与成矿

熔融包裹体是被各类岩浆岩矿物在其生长期捕获的岩浆珠滴 (硅酸盐熔体), 随着寄主矿物冷却, 它们或淬火凝结成玻璃, 或进一步结晶析出硅酸盐矿物和流体相 (固相和气相)。在沂南金铜铁矿床矽卡岩期形成的石榴子石和绿帘石中 (偶见于石英中), 见有由固相长英质和气相组成的熔融包裹体, 在加热至 600°C 仍未见相态的变化, 表明它们是在高温的岩浆熔体中捕获的。有趣的是, 这些熔融包裹体常与具不同气相分数的气液水包裹体及含子晶的多相包裹体在同一矿物晶体内, 甚至在同一微小的视域内共生 (图

5H), 而且没有任何岩相学证据显示它们是不同的期次捕获的, 这说明捕获时是一种熔体与流体共存的不混溶状态。在矽卡岩期后的石英-硫化物阶段和碳酸盐阶段均未见有熔融包裹体出现。以上事实进一步暗示了成矿与岩浆作用的成因联系, 成矿流体来自于岩浆分泌的气水热液, 成矿经历了由岩浆熔体 $\rightarrow$ 熔体 + 流体 $\rightarrow$ 流体的演化过程。通常认为, 在岩浆演化过程中, 随着硅酸盐矿物的晶出和温度压力的降低, 挥发分/硅酸盐熔浆的比率逐渐增高, 当岩浆中的挥发分达过饱和时便发生液态不混溶, 形成独立的富含挥发分和高盐度的热流体以及残余的硅酸盐熔体, 此时结晶的矿物可同时捕获流体和熔体两相。研究表明, 这种发生于岩浆和热液作用过渡阶段的液态不混溶所形成的富含挥发分的高盐度热流体, 具有很强的携带金属的能力 (Davidson et al., 2001), 它们往往是随后发生的矽卡岩和 (或) 斑岩型矿化系统中热液和金属的主要贡献者 (Candela, 1989; Bodnar, 1995; Hedenquist et al., 1999; Kamenetsky et al., 1999; Meinert et al., 1997; 2003)。

在沂南金铜铁矿床中还广泛存在着另一种液态不混溶作用。如前所述, 在 II 阶段的绿帘石和 III 阶段的石英中均见有沸腾包裹体, 在石英中尤为普遍发育。在矿物的同一视域中, 经常见有气相充填度变化很大 (从 $\leq 10\%$ 到 $> 65\%$) 的气液水包裹体与纯液相水包裹体、纯气相水包裹体、含子晶的多相包裹体以及 CO_2 - H_2O 包裹体等不同类型的包裹体共生, 岩相学观察表明它们是同期次捕获的原生包裹体, 而且共生的不同气相分数盐水包裹体与 CO_2 - H_2O 包裹体的均一温度相近, 但气液水包裹体与共生的含子晶多相包裹体的盐度差别甚大 [绿泥石中 $w(NaCl_{eq})$ 分别变化于 $22.2\% \sim 23.1\%$ 和 $52.0\% \sim 53.5\%$, 石英中 $w(NaCl_{eq})$ 分别变化于 $6.5\% \sim 17.3\%$ 和 $42.6\% \sim 57.1\%$], 表明它们是在两种性质不同的流体中捕获的, 即一种为较低盐度、较低密度流体, 另一种为高盐度、高密度流体, 这是流体沸腾 (不混溶) 的直接证据 (卢焕章等, 2004)。有时, 在一些气相分数中等 ($40\% \sim 60\%$) 的气液两相包裹体中, 当温度加热到 400°C 以上时气泡都没有明显变化, 说明它们是在沸腾状态下的不均匀流体相 (液相 + 气相) 中捕获的。岩相学观察和显微测温表明, 沸腾作用发生的温度区间较宽, 变化于 $430 \sim 130^\circ\text{C}$, 但主要集中在石英-硫化物大量沉淀的 $280 \sim 190^\circ\text{C}$ 区间。

作为天然流体不混溶作用的主要方式之一, 成矿流体的沸腾被认为是许多热液矿床金属沉淀富集的重要机制 (Rodder, 1984; Reed et al., 1985; Logan, 1999; Yao, 2001; Zhou et al., 2005; 沈昆等, 2000; 2001; Ruano et al., 2002; Gu et al., 2003; Calagari, 2004)。由于沸腾过程中气相 H_2O 以及 H_2S 、 CO_2 、 HCl 等酸性组分从原先均匀的流体相中不断逸出, 导致流体的 pH 值升高、温度降低、盐度增高。pH 值的升高和温度的降低促使金属络合物分解, 导致金属氧化物 (磁铁矿)、硫化物 (黄铜矿、黄铁矿) 以及自然金的沉淀 (Reed et al., 1985)。



在本矿床绿帘石和石英的沸腾包裹体群中,含不透明矿物(磁铁矿、黄铜矿等)多相包裹体的大量出现,显示沸腾是导致金属矿物沉淀的主要机制。通常认为,流体的沸腾主要是由于压力的突然降低(静岩压力转化为静水压力)造成的,而这种压力的快速释放则要么与断裂作用有关,要么是由于流体的压力大于上覆岩石的抗破裂强度而导致的水力压裂作用(hydrofracturing)所引起。因此,除出现大量沸腾包裹体群的微观地质标志外,沸腾成矿的宏观地质标志是,矿石中往往发育大量的角砾状构造。在沂南矿床的湿砂卡岩-磁铁矿阶段(Ⅱ)以及石英-硫化物阶段(Ⅲ),常见早期形成的砂卡岩矿物和磁铁矿等破碎成角砾并为后期的石英、黄铜矿、黄铁矿等胶结,而后者破碎后又往往被更晚期的石英、方解石等矿物所胶结(图4C、4D、4E、4F),同时在岩体边部局部地段还发育有隐爆角砾岩型矿石,这些均是沸腾成矿的重要表征。

沂南金铜铁矿床中多期次角砾状构造矿石的发育以及沸腾的温度区间较宽,暗示了沸腾作用可能多次发生(Calagari, 2004)。在每次沸腾作用之初,矿物中捕获的流体包裹体盐度相对较低(NaCl 不饱和溶液),但随着沸腾作用的进行,残余流体的盐度不断增高,矿物中捕获的多为富含石盐子晶的多相包裹体。由于矿物的大量沉淀,断裂或水力压裂形成的构造空间逐渐被沉淀的石英和硫化物等所充填,后续上升的流体通道被堵塞,流体由静水压力逐渐转化为静岩压力,沸腾作用停止。此后,随着流体内压的不断增高,当新一轮构造破碎发生时,沸腾作用便可能再次发生。

综合以上分析认为,在沂南金铜铁矿床由岩浆结晶分异到热液成矿的整个演化过程中,可能先后经历了两种不同的液态不混溶作用,早期岩浆熔体与气液相流体的不混溶导致含矿气水热液的析出,晚期气相与液相组分的不混溶(沸腾)则导致了金铜铁的沉淀富集。

5 结 论

沂南金铜铁矿床为产于燕山期中酸性侵入岩与新太古界—寒武系地层接触带上的砂卡岩型矿床。氢、氧同位素研究表明,早期干砂卡岩阶段(Ⅰ)和湿砂卡岩-磁铁矿阶段(Ⅱ)的成矿流体主要来自于岩浆水,晚期石英-硫化物阶段(Ⅲ)和碳酸盐阶段(Ⅳ)的成矿流体则显示有大气降水混入的岩浆水特点。流体包裹体研究表明,早期砂卡岩矿物形成时为一种硅酸盐熔体与气液相流体共存的不混溶状态,这种不混溶直接导致含矿气水热液从岩浆体系中析出,并为后期热液成矿奠定了物质基础,晚期热液成矿阶段,成矿流体发生了以气、液相分离为主要标志的不混溶(沸腾)作用,且这种减压

沸腾可能多次重复发生,从而导致了金铜铁的大量沉淀富集。

志 谢 感谢审稿人和编辑部的建设性意见。本项研究得到了翟裕生先生的悉心指导与帮助,值此翟先生从事地质工作 60 年暨 80 寿辰之际,谨以此文献给尊敬的翟先生,真诚感谢他多年来的言传身教和精心提携,衷心祝愿他健康长寿、阖家幸福!

References

- Batchelder J N. 1977. Light stable isotope and fluid inclusion study of the porphyry copper deposit at Copper Canyon, Nevada[J]. *Econ. Geol.*, 72(1):60-70.
- Bodnar R J. 1995. Fluid inclusion evidence for a magmatic source of metals in porphyry copper deposits[A]. In: Thompson J F H, ed. *Magma, fluid and ore deposits*[C]. Mineralogical Association of Canada Short Course Series 23, 139-152.
- Bowman J N, O'Neil J R and Essene J. 1985. Contact skarn formation at Elkhorn, Montana II: Origin and evolution of C-O-H skarn fluid[J]. *Econ. Geol.*, 285(7):621-660.
- Calagari A A. 2004. Fluid inclusion studies in quartz veinlets in the porphyry copper deposit at Sungun, East-Azarbaidjan, Iran[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 23:179-189.
- Campos E, Touret J L R, Nikogosian I and Delgado J. 2002. Overheated, Cu-bearing magmas in the Zaldívar porphyry-Cu deposit, Northern Chile: Geodynamic consequences[J]. *Tectonophysics*, 345:229-251.
- Candela P A. 1989. Magmatic ore-forming fluids: Thermodynamic and mass transfer calculations of metal concentrations[J]. *Reviews in Economic Geology* 4, 203-221.
- Cao G Q. 1995. The early Cambrian crustal evolution in western Shandong[J]. *Shandong Geology*, 11(2):1-14 (in Chinese with English abstract).
- Cesare B, Maineri C, Toaldo A B, Pedron D and Vigil A A. 2007. Immiscibility between carbonic fluids and granitic melts during crustal anatexis: A fluid and melt inclusion study in the enclaves of the Neogene Volcanic Province of SE Spain[J]. *Chemical Geology*, 237:433-449.
- Clayton R N. 1963. The use of bromine pentafluoride in the extraction of oxygen from oxides and silicates for isotopic analysis[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 27(1):43-52.
- Collins P L F. 1979. Gas hydrates in CO₂-bearing fluid inclusions and the use of freezing data for estimation of salinity[J]. *Econ. Geol.*, 74:1435-1444.
- Craig H. 1961. Isotopic variations in meteoric waters[J]. *Science*, 133:

- 1702-1703.
- Davidson P and Kamenetaky S V. 2001. Immiscibility and continuous felsic melt-fluid evolution within the Rio Blanco porphyry system, Chile: Evidence from inclusions in magmatic quartz[J]. *Econ. Geol.*, 96: 1921-1929.
- Geology and Mineral Resources Bureau of Shandong Province. 1982. Annals of regional geology of Shandong Province[M]. Beijing: Geol. Pub. House. 514-518(in Chinese).
- Gu X X, Dong S Y, Wang Y H, Hu G Z, Du S H and Jiao P. 2008a. A new example of unconformity-related endogenic metallization: the Yinan Au-Cu-Fe deposit in Shandong Province, China[J]. *Geoscience*, 22(2): 151-161(in Chinese with English abstract).
- Gu X X, Dong S Y, Liu L, Li K, Zhang Y M, Tao T and Wang Y H. 2008b. Ore-forming conditions and significance of unconformity in the mineralization of the Yinan Au-Cu-Fe deposit, North China[J]. *Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 27(3): 254-268(in Chinese with English abstract).
- Gu X X, Tang J X, Wang C S, Chen J P and He B B. 2003. Himalayan magmatism and porphyry copper-molybdenum mineralization in the Yulong ore belt, East Tibet[J]. *Mineralogy and Petrology*, 78: 1-20.
- Hall D L, Sterner S M and Bodnar R J. 1988. Freezing point depression of NaCl-KCl-H₂O solutions[J]. *Econ. Geol.*, 83: 197-202.
- Hedenquist J W, Arribas A and Reynolds T J. 1999. Evolution of an intrusion centered hydrothermal system: Far Southeast-Lepanto porphyry and epithermal Cu-Au deposit[J]. *Econ. Geol.*, 93: 373-404.
- Hou G T, Li J H, Jin A W and Qian X L. 2004. New comment on the early Precambrian tectono-magmatic subdivision and evolution in the western Shandong Block[J]. *Geological Journal of China Universities*, 10(2): 239-249(in Chinese with English abstract).
- Jin M X, Wang J M and Gao J X. 1999. Ebullition of the residual magma and Sn-W mineralization[J]. *Acta Geoscientia Sinica*, 20(3): 265-271(in Chinese with English abstract).
- Kamenetsky V S, Wolfe R C, Eggins S M, Mernagh T P and Bastrakov E. 1999. Volatile exsolution at the Dinkidi Cu-Au porphyry deposit, Philippines: A melt inclusion record of the initial ore-forming processes[J]. *Geology*, 27: 691-694.
- Li L, Zhang J J, Zhong D L and Wang X M. 2007. Main characteristics of the decollement structures along the Cambrian/Archean unconformity surface in western Shandong[J]. *Chinese Journal of Geology*, 42(2): 335-352(in Chinese with English abstract).
- Li J W, Pei R F and Mei Y X. 2004. Vertical zoning of orefield structure in Tonggore concentration area, Anhui Province[J]. *Mineral Deposits*, 23(2): 206-215(in Chinese with English abstract).
- Liu J Y, Gao C X and Zhao X F. 2002. Intrusive rocks of Yanshan period and gold mineralization in Middle-South of Shandong[J]. *Gold Geology*, 8(2): 54-57(in Chinese with English abstract).
- Logan. M A V. 1999. Mineralogy and geochemistry of the Gualil'an skarn deposit in the Precordillera of western Argentina[J]. *Ore Geology Reviews*, 17: 113-138.
- Lu H Z, Fan H R, Ni P, Ou G X, Shen K and Zhang W H. 2004. Fluid inclusion[M]. Beijing: Science Press. 370-394(in Chinese).
- Lu W C and Yang S Q. 1982. Use of oxygen bonds to calculate fractionation on equations of oxygen isotope for minerals containing kyanite and staurolite[J]. *Journal of Mineralogy and Petrology*, 2: 106-112(in Chinese with English abstract).
- Meinert L D, Hedenquist J W, Satoh H and Matsuhisa Y. 2003. Formation of anhydrous versus hydrous skarn in Cu-Au ore deposits by magmatic fluids[J]. *Econ. Geol.*, 98: 147-156.
- Meinert L D, Hefton K K, Mayes D and Tasiran I. 1997. Geology zonation and fluid evolution of the Big Gossan Cu-Ag skarn deposit, Ertsberg district, Jay[J]. *Econ. Geol.*, 92(5): 509-534.
- Meinert L D. 1989. Gold skarn deposits-geology and exploration criteria [J]. *Econ. Geol.*, Monograph 6: 537-552.
- Meinert L D. 1998. A review of skarns that contain gold[R]. *Mineralogical Association of Canada, Short Course Series* 26: 359-414.
- Meinert L D. 2000. Gold in skarns related to epizonal intrusions[A]. In: Hagemann S G and Brown P E, (ed). *Gold in 2000*[C]. *Reviews in Economic Geology* 13: 347-375.
- Naldrett A J. 1989. Sulfide melts-Crystallization temperature, solubilities in silicate melts, and Fe, Ni, and Cu partitioning between basaltic magmas and olivine[J]. *Reviews in Economic Geology* 4, 5-20.
- O'Neil J R and Epstein S. 1966. Oxygen isotope fractionation in the system dolomite-calcite-carbon dioxide[J]. *Science*, 152(3719): 198-201.
- O'Neil J R, Clayton R N and Mayeda T K. 1969. Oxygen isotope fractionation in divalent metal carbonates[J]. *J. Chem. Phys.*, 51(12): 5547-5558.
- Potter R W I, Clyne M A and Brown D L. 1978. Freezing point depression of aqueous sodium chloride solutions[J]. *Econ. Geol.*, 73: 284-285.
- Qiu J S, Wang D Z and Ren Q J. 1996. Geological-geochemistry characteristics and genesis of the Jinchang skarn type gold-copper deposit, Yinan county, Shandong Province[J]. *Mineral Deposits*, 15(4): 331-340(in Chinese with English abstract).
- Reed M H and Sycher N F. 1985. Boiling, cooling, and oxidation in epithermal systems: A numerical modeling approach[J]. *Reviews in Economic Geology* 1, 249-272.
- Rey F G. 2004. Immiscible phases of magmatic fluid and their relation to Be and Mo mineralization at the Yermakovka F-Be deposit, Transbaikalia, Russia[J]. *Chemical Geology*, 210: 49-71.
- Rodder E. 1984. Fluid inclusions[J]. *Reviews in Mineralogy* 12, 1-

- 644.
- Ruano S M, Both R A and Golding S D. 2002. A fluid inclusion and stable isotope study of the Moonta copper-gold deposits, South Australia: Evidence for fluid immiscibility in a magmatic hydrothermal system[J]. *Chemical Geology*, 192: 211-226.
- Shen K, Hu S X, Sun J G, Ling H F, Zhao Y Y and Sun M Z. 2000. Characteristics of ore-forming fluids of the Dayingezhuang gold deposit in Eastern Shandong, China[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 16(4): 542-550 (in Chinese with English abstract).
- Shen K, Ni P and Lin J Q. 2001. Characteristics and evolution of ore fluids in Gui Lai-zhuang gold deposit[J]. *Chinese Journal of Geology*, 36(1): 1-13 (in Chinese with English abstract).
- Shen Y C, Zeng Q D, Liu T B, Li G M, Shen P and Sun X Y. 2003. The Tanlu fault zone and gold ore metallogenesis[J]. *Global Geology*, 22(1): 41-44 (in Chinese with English abstract).
- Song M C and Li H K. 2001. Study on regional geological structural evolution in Shandong Province[J]. *Shandong Geology*, 17(6): 12-21 (in Chinese with English abstract).
- Taylor H P. 1974. The application of oxygen and hydrogen isotope studies to problems of hydrothermal alteration and ore deposition[J]. *Econ. Geol.*, 69(6): 843-883.
- Tian S H, Ding T P, Hou Z Q, Yang Z S, Xie Y L, Wang Y B and Wang X C. 2005. REE and stable isotope geochemistry of the Xiaotongguanshan copper deposit, Tongling, Anhui[J]. *Geology in China*, 32(4): 604-612 (in Chinese with English abstract).
- Tian S H, Hou Z Q, Yang Z S, Ding T P, Meng Y F, Zeng P S, Wang Y B and Wang X C. 2007. REE and stable geochemical characteristics of the Mashan Au-S deposit in Tongling, Anhui[J]. *Acta Geological Sinica*, 81(7): 929-938 (in Chinese with English abstract).
- Wu G Y, Liang X and Chen H L. 2007. An approach to the Tancheng-Lujiang fault zone: Its creation, evolution and character[J]. *Chinese Journal of Geology*, 42(1): 160-175 (in Chinese with English abstract).
- Xu G Z, Zhou R, Wang Y F, She H Q, Li B, Du B M and Song M C. 2002. The intrinsic factors causing the significant differences in Mesozoic mineralization between Jiaodong and Luxi areas[J]. *Geoscience*, 16(1): 9-18 (in Chinese with English abstract).
- Xu J F, Shi Y C, Liu C C and An F Q. 1999. Genetic type, spatial distribution and ore-generating geological anomalies of gold deposits, western Shandong Province, China[J]. *Earth Science*, 24(5): 468-471 (in Chinese with English abstract).
- Yao Y. 2001. Fluid characteristics of granitoid-hosted gold deposits in the Birimian Terrane of Ghana: A fluid inclusion microthermometric and Raman spectroscopic study[J]. *Econ. Geol.*, 96: 1611-1643.
- Zhang L G. 1985. The application of the stable isotope to geology[M]. Xi'an: Shanxi Science and Technology Publishing House. 152-185 (in Chinese).
- Zheng Y F and Chen J F. 2000. Stable isotope geochemistry[M]. Beijing: Science Press. 143-245 (in Chinese).
- Zheng Z H and Luo G Q. 1996. Forecasting of blind skarn-type orebodies on basis of marginal form of intrusions[J]. *Non-Ferrous Metals*, (6): 26-29 (in Chinese).
- Zhou T F, Yuan F, Yue S C, Liu X D, Zhang X and Fan Y. 2005. Geochemistry and evolution of ore-forming fluids of the Yueshan Cu-Au skarn and vein-type deposits, Anhui Province, South China[J]. *Ore Geology Reviews*, 31: 279-303.
- Zhu G, Niu M L, Liu G S, Wang D X and Song C Z. 2002. Structural, magmatic and sedimentary events of the Tan-Lu fault belt during its early Cretaceous strike-slip movement[J]. *Acta Geologica Sinica*, 76(3): 325-334 (in Chinese with English abstract).
- Zhu Y F. 1999. Fluid immiscibility as a mechanism of ore-forming process: the gold deposits in the Taihan Mountains as an example[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 18(1): 206-209 (in Chinese with English abstract).
- Zou W L and Shen Y C. 2001. A discussion on metallogenic pattern of gold ore in Yishu fault system[J]. *Geology and Prospecting*, 37(1): 20-26 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 曹国权. 1995. 鲁西山区早前寒武纪地壳演化再探讨[J]. *山东地质*, 11(2): 1-14.
- 顾雪祥, 董树义, 王银宏, 胡贵增, 杜树浩, 焦鹏. 2008a. 不整合面控制内生金属成矿的新实例: 山东沂南金铜铁矿床[J]. *现代地质*, 22(2): 151-161.
- 顾雪祥, 董树义, 刘丽, 李科, 章永梅, 陶涛, 王艳慧. 2008b. 山东沂南金-铜-铁矿床成矿条件分析——兼论不整合面的控矿作用[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 27(3): 254-268.
- 侯贵廷, 李江海, 金爱文, 钱祥麟. 2004. 鲁西地块早前寒武纪构造-岩浆活动区划及演化的新认识[J]. *高校地质学报*, 10(2): 239-249.
- 金明霞, 王洁民, 高锦曦. 1999. 残浆沸腾与锡钨成矿作用[J]. *地球学报*, 20(3): 265-271.
- 李理, 张进江, 钟大赉, 王先美. 2007. 鲁西地区沿寒武系/太古宇不整合面滑脱构造的主要特征及形成机制[J]. *地质科学*, 42(2): 335-352.
- 李进文, 裴荣富, 梅燕雄. 2004. 铜陵矿集区矿田构造垂直分带[J]. *矿床地质*, 23(2): 206-215.
- 刘金友, 高池兴, 赵新峰. 2002. 鲁中南地区燕山期侵入岩与金成矿[J]. *黄金地质*, 8(2): 54-57.
- 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. 370-394.
- 卢武长, 杨绍全. 1982. 利用氧键计算兰晶石、十字石等矿物的氧同

- 位素分馏方程[J]. 矿物岩石, 24(1):106-112.
- 邱检生, 王德滋, 任启江. 1996. 山东沂南金场矽卡岩型金铜矿床地质地球化学特征及矿床成因[J]. 矿床地质, 15(4):331-340.
- 山东省地质矿产局. 1982. 山东省区域地质志[M]. 北京:地质出版社. 514-518.
- 沈昆, 胡受奚, 孙景贵, 凌洪飞, 赵懿英, 孙明志. 2000. 山东招远大尹格庄金矿成矿流体特征[J]. 岩石学报, 16(4):542-550.
- 沈昆, 倪培, 林景仟. 2001. 鲁西南归来庄金矿成矿流体特征和演化[J]. 地质科学, 36(1):1-13.
- 沈远超, 曾庆栋, 刘铁兵, 李光明, 申萍, 孙秀英. 2003. 郯庐断裂与金矿成矿[J]. 世界地质, 22(1):41-44.
- 宋明春, 李洪奎. 2001. 山东省区域地质构造演化探讨[J]. 山东地质, 17(6):12-21.
- 田世洪, 丁悌平, 侯增谦, 杨竹森, 谢玉玲, 王彦斌, 王训诚. 2005. 安徽铜陵小铜官山铜矿床稀土元素和稳定同位素地球化学研究[J]. 中国地质, 32(4):604-612.
- 田世洪, 侯增谦, 杨竹森, 丁悌平, 蒙义峰, 曾普胜, 王彦斌, 王训诚. 2007. 安徽铜陵马山金硫矿床稀土元素和稳定同位素地球化学研究[J]. 地质学报, 81(7):929-938.
- 吴根耀, 梁兴, 陈焕疆. 2007. 试论郯城-庐江断裂带的形成、演化及性质[J]. 地质科学, 42(1):160-175.
- 徐贵忠, 周瑞, 王艺芬, 余宏全, 李兵, 杜本明, 宋明春. 2002. 胶东和鲁西地区中生代成矿作用重大差异性的内在因素[J]. 现代地质, 16(1):9-18.
- 徐金方, 石玉臣, 刘长春, 安丰芹. 1999. 鲁西金矿成因类型、空间分布及其致矿地质异常[J]. 地球科学, 24(5):468-471.
- 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. 152-185.
- 郑永飞, 陈江峰. 2000. 稳定同位素地球化学[M]. 北京:科学出版社. 143-245.
- 郑子恒, 罗根全. 1996. 利用岩体边部构造形态预测矽卡岩型矿床盲小矿体[J]. 有色金属(矿山部分), (6):26-29.
- 朱光, 牛漫兰, 刘国生, 王道轩, 宋传中. 2002. 郯庐断裂带早白垩世走滑运动中的构造、岩浆、沉积事件[J]. 地质学报, 76(3):325-334.
- 朱永峰. 1999. 液态不混溶作用:成矿机制之一——以太行山地区的金矿为例[J]. 矿物岩石地球化学通报, 18(1):206-209.
- 邹为雷, 沈远超. 2001. 浅议沂沭断裂系及其邻区金矿成矿作用演化[J]. 地质与勘探, 37(1):20-26.