

胶东金青顶金矿床成矿流体来源的黄铁矿 微量元素及 He-Ar 同位素证据

张运强¹ 李胜荣² 陈海燕¹ 张秀宝²
周起凤² 崔举超² 宋玉波³ 郭 杰⁴

(1.河北省区域地质矿产调查研究所,河北 廊坊 065000;2.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;3.山东金洲矿业集团有限公司,山东 乳山 264500;
4.中国石油集团工程设计有限公司华北分公司,河北 任丘 062552)

摘要:金青顶金矿床是目前国内最大的石英单脉型金矿,其金储量超过 50 t,规模为大型。对该矿床成矿流体性质和来源的研究十分必要。笔者通过 II 号矿体主要载金矿物黄铁矿微量元素的研究发现,其 Co/Ni 为 2.317~11.734(平均 7.17),显示主要为热液成因;高场强元素(HFSE)特征显示,成矿早期以富 F 流体为主,主成矿期以富 Cl 流体为主;稀土配分模式显示成矿物质并不是直接来源于围岩昆崙山二长花岗岩。对黄铁矿流体包裹体 He、Ar 同位素特征的研究表明,³He/⁴He、⁴⁰Ar/³⁶Ar 分别为 0.1~2.2 Ra(平均值 0.60 Ra),462.7~1 507.5(平均值 831),显示成矿流体主要源自地壳,并与深部幔源流体发生了不同程度的混合,且上升过程中有少量大气降水加入。

关键词:黄铁矿;微量元素;氦氩同位素;成矿流体;金青顶金矿;胶东

中图分类号:P618.51 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-3657(2012)01-0195-10

金青顶金矿床位于山东牟平—乳山成矿带中部,是目前中国最大的石英单脉型金矿,据金洲矿业集团 2009 年底储量核实,金储量在 50 t 以上,矿床规模为大型,具有重要的科学研究价值。自 20 世纪 60 年代以来,国内地质学家对该矿床的研究从未间断过,在其矿床地质特征^[1-3]、叠加晕特征^[4]、围岩蚀变^[5]、成矿年龄^[6]、成矿物质及成矿流体^[7,8]等方面取得了大量成果。黄铁矿作为最主要载金矿物,普遍产于各种类型的金矿床中,在其形成过程中会经历成矿环境的各种变化,如温度、压力、酸碱度、氧化还原电位等,这些环境的转变都会在其颗粒中留下种种痕迹,因此其成分的变化正体现了成矿流体成分以及流体与围岩相互作用的结果。稀有气体具有化学惰性,在其参与的各种地质作用过程中基本保持不变,可以反映出成矿流体来源的原始信息。已有研究表

明,黄铁矿是研究成矿流体稀有气体同位素组成的理想寄主矿物^[9]。

前人对金青顶黄铁矿微量元素的研究仅限于 -385 m 水平以上,缺少对深部矿体中黄铁矿微量元素的研究^[10]。另外对成矿流体来源和演化的研究,主要侧重于 C、H、O、S、Pb 等稳定同位素方面^[11,2],尚未进行过流体包裹体稀有气体同位素研究。本文综合前人测试数据,系统研究了本区黄铁矿微量元素特征及其对矿床成因的标识,分析了黄铁矿流体包裹体中 He、Ar 同位素的组成特征,以期探查该矿床成矿流体的来源及矿床的成因机制。

1 矿区地质概况

金青顶金矿体产于中生代昆崙山杂岩体中,受 NNE 向将军石断裂控制,成矿年龄为(117±3)Ma^[6]。

收稿日期:2011-10-28;改回日期:2011-12-15

基金项目:国家自然科学基金项目(90914002)、全国危机矿山接替资源找矿项目(20089937)和高等学校学科创新引智计划项目(B07011)资助。

作者简介:张运强,男,1982 年生,硕士,从事区域地质调查及矿床地质研究工作;E-mail:zhyqok@163.com。

区内出露地层有古元古界粉子山群和荆山群变质岩系及第四系。岩浆岩以灰色中粗粒含黑云二长花岗岩(昆崙山岩体)分布最广泛,锆石 SHRIMP 法测得其 U-Pb 年龄为 140~160 Ma^[1]。区内断裂构造以 NNE 和 NE 向两组最为发育,呈近似等间距排布(图 1)。

该矿床由 18 个矿体组成,其中 II 号矿体(图 2)是矿区内规模最大的一条石英单脉矿体,该矿体在地表出露约 250 m,总体走向 50°~30°,倾向 SE,局部反倾,倾角 83°~90°。矿体向 NNE 侧伏,侧伏角 55°~65°,侧伏斜深大于 1 100 m。矿体平均厚度 2.10 m,呈似板状,严格受断裂构造带控制。矿石类型为黄铁矿石英脉型和多金属硫化物型,金属矿物以黄铁矿为主,其次为黄铜矿、方铅矿、闪锌矿、磁黄铁矿、碲金银矿等。金主要以自然金产出,其次为银金矿和碲金银矿,赋存状态以裂隙金为主,次为晶隙

金和包体金。脉石矿物以石英为主,其次为方解石、菱铁矿、绿泥石、铁白云石、铁方解石和重晶石等。矿石结构主要有自形、半自形、他形粒状结构,压碎、包含结构,交代残余结构,溶蚀结构等。矿石构造主要有块状、梳状、浸染状、网脉状、条带状、晶洞状及角砾状^[2]。

围岩蚀变具分带特征,不同蚀变带之间呈渐变关系,一般以含金石英脉为中心向两侧依次对称出现黄铁绢英岩化带、绢英岩化带、钾长石化带。

黄铁矿是该矿床的主要载金矿物,本次工作重点研究了垂深-385 m 以下矿石矿物组合及穿插关系,结合显微镜下观察结果,得出黄铁矿具有多期多阶段的产出特征。

2 黄铁矿微量、稀土元素特征

2.1 分析对象及方法

本次研究所有样品均采自金青顶金矿 II 号矿

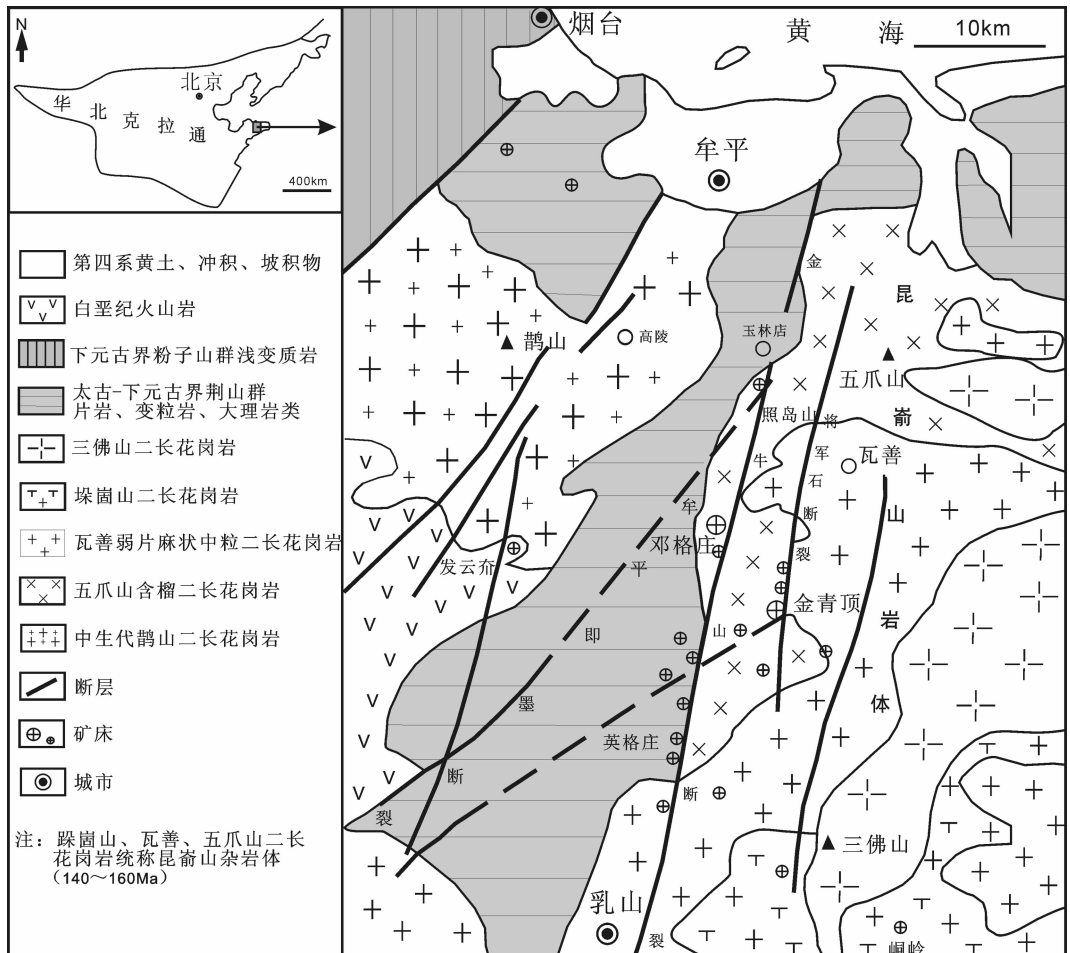


图 1 山东牟平—乳山地区区域地质略图(据文献[2, 12, 13]改绘)

Fig.1 Regional geological sketch map of Mouping-Rushan area (modified after [2, 12, 13])

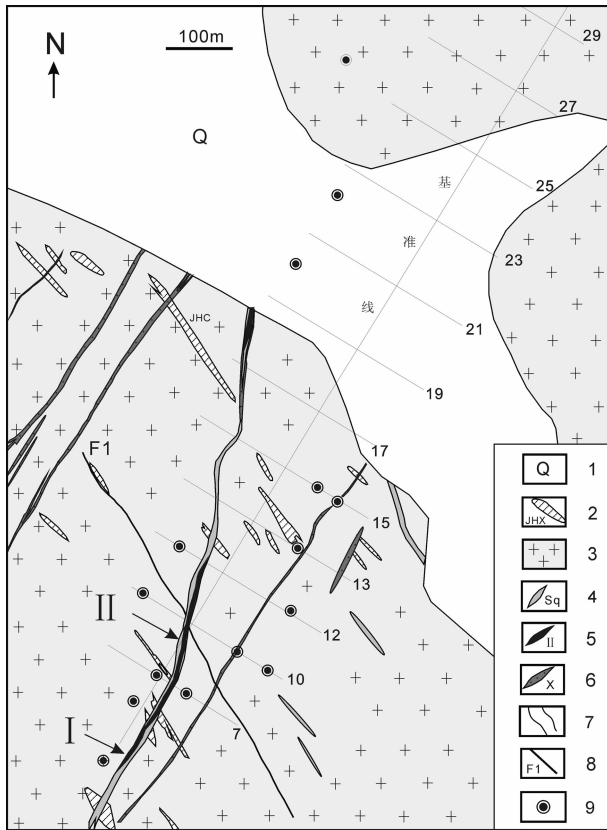


图 2 金青顶金矿矿区地质略图
(据山东正元地质勘查资料^①修编)

- 1—第四系;2—角闪黑云斜长片麻岩;3—含黑云二长花岗岩;
4—硅化绢云母化石英脉;5—矿体及编号;6—煌斑岩脉;
7—地层边界线;8—断层及编号;9—钻孔

Fig.2 Geological sketch map of the Jinqingding gold ore district (modified after Zhengyuan Geological Prospecting Institute of Shandong Province)

- 1-Quaternary;2-Hornblende-biotite plagioclase gneiss;
3-Biotite-bearing monzonitic granite;4-Silicified sericitized quartz vein;
5-Ore body and its serial number;6-Lamprophyre vein;
7-Stratigraphic boundary;8-Fault and its serial number;9-Drill hole

体-285 m~-785 m 中段坑道新鲜工作面上,挑选与金成矿密切相关的矿石,经破碎、筛选后在双目镜下挑选 40~60 目的纯净黄铁矿颗粒,纯度达 99%以上。微量元素测试在核工业北京地质研究院完成,实验仪器为 Finnigan MAT 生产的 Element I 型等离子质谱仪,分辨率 300,RF 功率 1.25 kW。分析方法据 Balaram et al.(1995)^[14],分析温度 20℃,相对湿度 30%。

2.2 微量元素特征

微量元素的存在,与其形成的地质和物理化学环境有关,研究黄铁矿微量元素含量及其比值,对探讨矿床成因,确定成矿物质来源具有十分重要的意义^[15]。

2.2.1 Co/Ni 对矿床成因的标识

Bajwah 等(1987)^[16]研究不同成因黄铁矿 Co、Ni 含量认为,沉积型黄铁矿 Co、Ni 含量普遍较低,Co/Ni<1,平均 0.63;热液成因(脉状)黄铁矿 Co、Ni 含量及 Co/Ni 比值变化较大,1.17<Co/Ni<5;火山喷气块状硫化物矿床以高 Co (平均 480×10^{-6}),低 Ni (小于 100×10^{-6}),高 Co/Ni(5~50,平均 8.7)为特征。

本次测试黄铁矿 Co、Ni 含量变化较大,Co = $78 \times 10^{-6} \sim 431 \times 10^{-6}$,平均 207.67×10^{-6} ;Ni = $14.9 \times 10^{-6} \sim 186 \times 10^{-6}$,平均 55.72×10^{-6} ;Co/Ni 比值变化亦较大(2.317~11.734),平均 7.17(表 1),与热液黄铁矿的特征相似,总体上反映黄铁矿的热液成因,部分高 Co 黄铁矿则可能是继承了早期火山成因黄铁矿发育而成。深部矿石黄铁矿 Co/Ni 投点主要落在火山成因和热液成因区域内,浅部矿石黄铁矿落点范围较宽,部分落在沉积成因区域内(图 3),推测是由于接近地表处矿体受沉积物质混染较多。

2.2.2 高场强元素对流体性质的标识

高场强元素(HFSE)指离子半径较小、电价较高、离子场强较高的元素,其稳定性强,不易受变质、蚀变和风化等作用影响,典型代表为 Nb、Ta、Zr、Hf、Th 等^[21]。研究认为,富 Cl 与富 F 流体均易迁移 LREE,但富 Cl 热液富集 LREE,Hf/Sm、Nb/La 和 Th/La 值一般小于 1,而富 F 热液富集 LREE 和 HFSE,Hf/Sm、Nb/La 和 Th/La 值一般大于 1,因此,虽然 F 和 Cl 都能富集 LREE,只有 F 才能同时有效富集 LREE 和 HFSE^[21,22]。REE 和 HFSE 很难类质同象代替 Fe^{2+} ,它们在黄铁矿中最可能存在于流体包裹体或晶体缺陷中,表明黄铁矿中的 REE 和 HFSE 受晶体结构影响不大,而主要受形成黄铁矿的介质的 REE 和 HFSE 特征控制,因此,金矿床黄铁矿 REE 和 HFSE 特征基本能代表成矿流体 REE 和 HFSE 的特征^[23]。Y-Ho、Zr-Hf 和 Nb-Ta 具有两两相近的离子半径和电价,在同一热液体系中比值稳定,当体系受到干扰,如发生水岩反应和交代作用时,这些元素对会发生明显分异,表现为不同样品间同一元素对的比值有较大的变化范围^[24]。地球上大

①中国冶金地质总局山东正元地质勘察院.山东省乳山市金青顶、三甲金矿接替资源勘查设计,2007.

表1 金青顶金矿黄铁矿微量、稀土元素含量及特征值(μg/g)
Table 1 Trace elements and REE compositions and features of gold-bearing pyrite from the Jinqingding gold deposit (μg/g)

阶段	成矿早期			主要成矿期		
	①	②	③	④	⑤	⑥
Co	228	289	318	280	431	78
Ni	22.5	40.6	27.1	43.2	186	14.9
As	1086	442	644	155	10.5	1699
Th	0.214	1.52	—	—	—	—
Y	3.58	0.704	0.219	0.161	0.067	0.508
Zr	7.82	3.72	0.368	0.122	0.266	0.279
Nb	2.1	1.28	0.087	0.013	0.039	0.019
Hf	0.209	0.077	0.002	0.023	0.017	0.002
Ta	0.093	0.072	0.007	0.007	0.004	0.004
La	1.31	8.08	1.34	2.75	0.043	4.93
Ce	2.09	13.7	2.49	4.39	0.093	8.4
Pr	0.24	1.45	0.323	0.433	0.01	0.92
Nd	0.753	5.34	2.64	1.42	0.035	3.39
Sm	0.181	0.74	0.195	0.193	—	0.561
Eu	0.14	0.17	0.021	0.078	—	0.12
Gd	0.269	0.564	0.115	0.145	—	0.483
Tb	0.072	0.067	0.014	0.012	0.002	0.043
Dy	0.501	0.186	0.045	0.02	0.006	0.16
Ho	0.113	0.032	0.008	0.004	0.001	0.017
Er	0.368	0.087	0.024	0.015	0.006	0.028
Tm	0.061	0.014	0.001	0.001	0.001	0.005
Yb	0.376	0.061	0.014	0.006	0.006	0.013
Lu	0.059	0.012	0.002	0.002	0.001	0.002
ΣREE	6.533	30.503	7.232	9.469	0.204	19.072
δ Ce	0.835	0.894	0.884	0.884	0.875	0.887
δ Eu	1.937	0.775	0.396	0.347	1.37	0.689
(La/Yb) _N	2.349	89.303	64.53	5.879	309.005	255.675
(Gd/Lu) _N	0.584	6.025	7.371	0.526	9.293	30.957
Co/Ni	10.133	7.118	11.734	6.481	2.317	5.235
HFSE	13.802	5.853	0.683	0.326	0.393	0.812
Hf/Sm	1.155	0.104	0.01	0.119	—	0.004
Nb/La	1.603	0.158	0.065	0.005	0.907	0.004
Th/La	0.163	0.188	—	—	—	—
Y/Ho	31.68	22	27.375	40.25	67	29.882
Zr/Hf	37.416	48.312	184	5.304	15.647	139.5
Nb/Ta	22.581	17.778	12.429	1.857	9.75	4.75

注:由核工业北京地质研究院(2010)测试;样号:①J285-N2;②J785-SB1;③J635-SB13;④J785-N9;⑤J735-N1;⑥J685-N17。

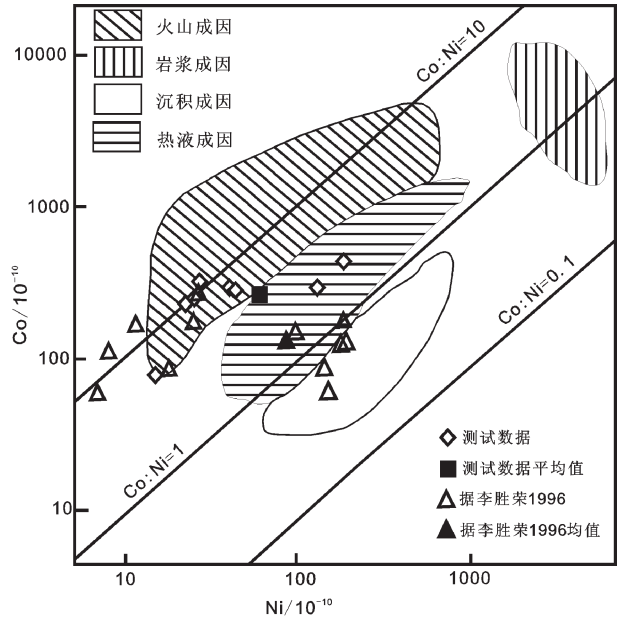


图3 金青顶金矿矿石黄铁矿的 Co-Ni 分布图
(底图据 Bajwah et al., 1987^[16]; Brill, 1989^[17])

Fig.3 Co/Ni distribution diagram of pyrites from the Jinqingding gold deposit

多数岩浆岩和碎屑沉积物都保持着球粒陨石的 Y/Ho 比值 28±, 花岗岩样品中, 当 Y/Ho 比值大于 28 时, 通常是由 F 的络合物引起的, 指示存在富 F 流体参与的结果; 而当存在重碳酸盐络合物时, 则 Y/Ho 比值小于 28^[25]。

本区成矿流体均相对富集 LREE, HFSE = 0.326 × 10⁻⁶ ~ 13.802 × 10⁻⁶, Hf/Sm = 0.004 ~ 1.155、Nb/La = 0.004 ~ 1.603、Th/La = 0.163 ~ 0.188(表 1), 说明不同成矿期流体性质不同, 早期成矿流体以富 F 流体为主, 主成矿期以富 Cl 流体为主, 成矿过程中有外来热液加入, 且外来热液的加入改变了流体相对富 Cl 或 F 的性质, 这与前人测试石英流体包裹体液相成分早期为富 F 流体, 晚期为富 Cl 流体, 及 H、O 同位素测试得出的成矿流体早期为岩浆水, 后期有大气降水混入的结果相吻合^[2]。黄铁矿 Y/Ho = 22 ~ 67、Zr/Hf = 5.304 ~ 184、Nb/Ta = 1.857 ~ 22.581, 变化范围较大, 说明成矿过程中热液体系曾受到干扰, 发生了交代作用或有外来热液加入。将 Y/Ho 比值与中国东部大陆地壳、华北地台斜长角闪岩、超镁铁质岩石和现代海底热液流体之间进行对比显示(图 4), 黄铁矿 Y/Ho 集中区与昆崙山二长花岗岩和中国东部大陆地壳很相似, 而与现代海底热液及超镁铁质岩石 Y/

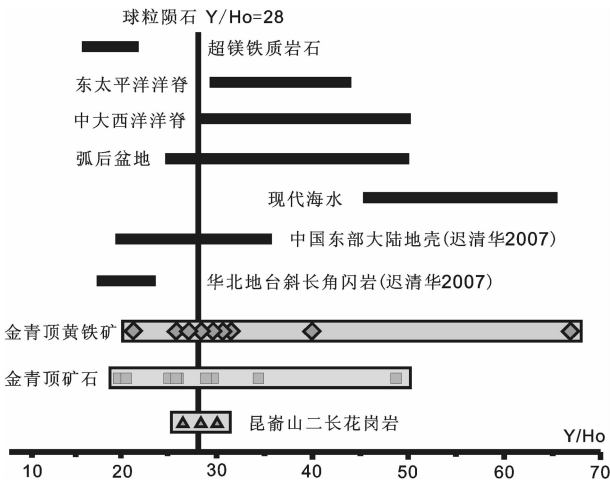


图 4 金青顶金矿矿石与黄铁矿 Y/Ho 比值特征

(底图参数数据 Bau et al, 1999^[18]; Douville et al^[19], 1999; 迟清华, 2007^[20])
Fig.4 Y/Ho ratios of pyrites from the Jinqingding gold deposit

Ho 比值变化相差较大。因此,黄铁矿 Y/Ho 比值,一方面表明与金成矿关系密切的热液流体来源与地壳关系密切,而不是以地幔流体为主;另一方面也说明成矿过程中热液体系曾受到干扰,有外来热液的加入或与围岩发生了交代作用。

明成矿过程中热液体系曾受到干扰,有外来热液的加入或与围岩发生了交代作用。

2.3 稀土元素特征

REE 分析显示,本区黄铁矿、金矿石、昆崙山二长花岗岩、荆山群斜长角闪岩四者 REE 曲线均为右倾型(图 5),LREE 富集,HREE 亏损,LREE 明显分馏,而 HREE 分馏不明显,说明四者有一定的渊源关系。但本区黄铁矿 Σ REE 为 $0.204 \times 10^{-6} \sim 30.503 \times 10^{-6}$ (表 1),远低于昆崙山二长花岗岩(156.73×10^{-6})、三佛山岩体(130.54×10^{-6})和荆山群斜长角闪岩(128.48×10^{-6}),且本区黄铁矿和金矿石比围岩具明显的 δ Eu 负异常及较高的 $(La/Yb)_N$ 和 $(Gd/Lu)_N$ 值(表 2),反映成矿物质并不是直接来源于昆崙山二长花岗岩或荆山群斜长角闪岩。

3 黄铁矿 He、Ar 同位素组成

3.1 分析对象及方法

样品取自矿区 II 号矿体-635m~-785m 中段含金石英脉中,经破碎、筛选后,在双目镜下挑选 20~

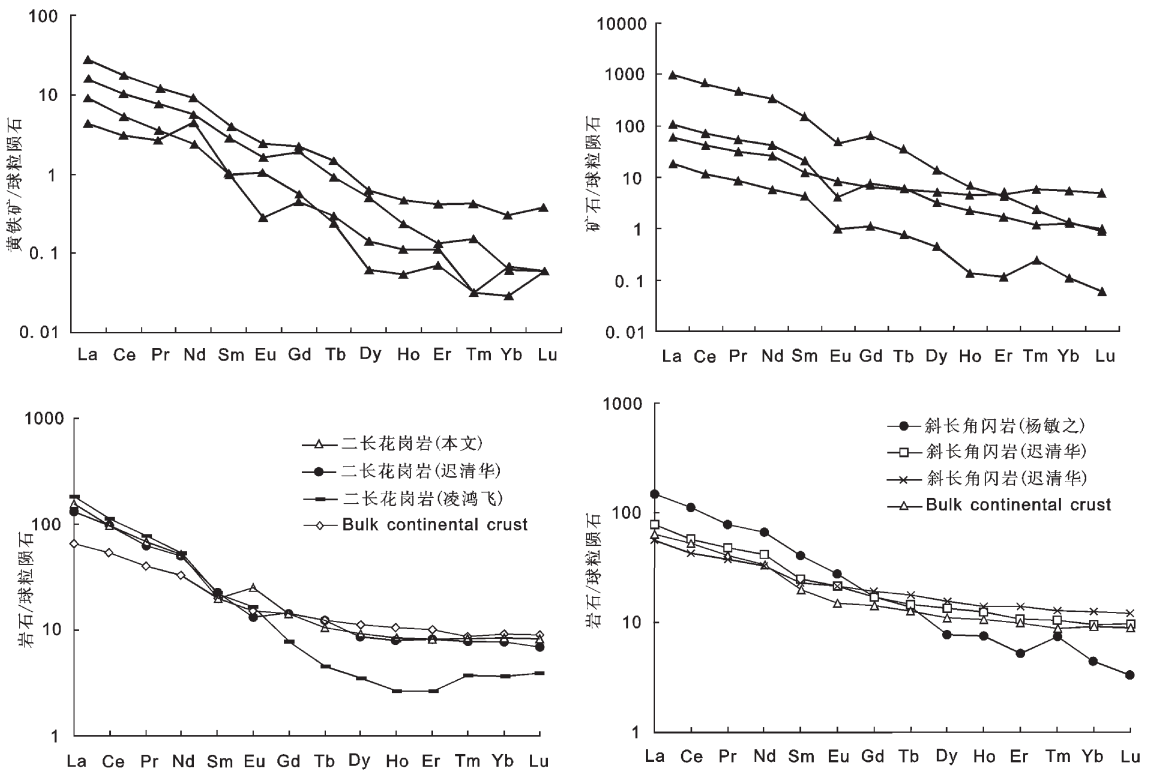


图 5 金青顶金矿黄铁矿、金矿石、花岗岩及斜长角闪岩 REE 配分模式图

Fig.5 Chondrite-normalized REE patterns of pyrite, ores, monzonitic granite and amphibolite in the Jinqingding gold deposit

表 2 金青顶金矿床黄铁矿、金矿石及本区其他地质体 REE 特征值 ($\mu\text{g/g}$)
 Table 2 REE compositions for pyrite, ores and other geological bodies from the
 Jinqingding gold deposit ($\mu\text{g/g}$)

		黄铁矿 (6)	金矿石 (6)	昆崙山二长花岗岩*	三佛山岩体**	斜长角闪岩***
Σ REE	含量区间	7.23~30.50	21.95~1201.3	143.59~187.14		83.53~206.38
	均值	16.57	284.30	156.73	130.54	128.48
Σ LREE	含量区间	7.01~29.48	21.41~1175.8	135.47~175.19		67~195.6
	均值	16.02	273.50	146.81	122.15	113.35
Σ HREE	含量区间	0.21~1.02	0.54~25.49	5.12~11.95		10.78~17.96
	均值	0.55	10.81	9.92	8.39	15.13
LREE/HREE	含量区间	24.40~45.19	5.16~46.13	14.20~16.68		4.05~18.15
	均值	32.46	26.71	14.87	14.56	8.47
δ Ce	含量区间	0.88~0.89	0.87~0.92	0.90~1.02		0.92~1.01
	均值	0.89	0.90	0.96	0.93	0.95
δ Eu	含量区间	0.40~1.37	0.29~1.42	0.70~1.41		0.92~1.05
	均值	0.81	0.70	0.91	0.85	1.01
(La/Yb)N	含量区间	64.53~309.01	4.76~748.08	14.71~27.24		3.93~32.62
	均值	179.63	178.47	18.25	15.34	12.30
(La/Sm)N	含量区间	4.32~8.96	3.219~6.82	4.86~7.68		2.26~3.54
	均值	6.42	4.96	6.37	7.16	2.85
(Gd/Lu)N	含量区间	6.02~30.96	1.07~74.35	1.40~2.12		1.49~5.48
	均值	13.41	17.80	1.74	1.88	2.58

注: * * * 据迟清华等,2007^[23]; * * 据杨敏之等,1998^[24]; * 据凌鸿飞等,2002^[5]。

60 目新鲜黄铁矿颗粒,纯度达 99%以上,在中国科学院兰州地质研究所地球化学实验室进行 He、Ar 同位素测定,测试仪器为英国 Micromass 公司生产的 MM5400 型气体质谱仪。实验条件:发射电流 $I_t=800$ mA, $I_{t_0}=200$ mA;高压 9.000 kV;1600°C 时的热本底为: $^4\text{He}=1.10\times 10^{-14}$ cm³, $^{20}\text{Ne}=1.82\times 10^{-14}$ cm³, $^{40}\text{Ar}=6.21\times 10^{-13}$ cm³, $^{84}\text{Kr}=1.37\times 10^{-16}$ cm³, $^{132}\text{Xe}=5.65\times 10^{-18}$ cm³。标准样为兰州市皋兰山顶空气(AIRLZZO03),详细分析过程见 Ye XR et al.(2007)^[27]。

3.2 结果及讨论

分析结果见表 3。由于稀有气体在大气中含量极低,不足以对地壳流体中 He 的丰度和同位素组成产生明显影响,且研究样品的 $F^4\text{He}$ 远远大于 1,最高可达 39 937 倍,故可以排除大气对流体包裹体中氦的混染作用^[28]。因此,测试的黄铁矿流体包裹体中 He 和 Ar 同位素组成可以代表原生包裹体或成矿流体的初始值。热液流体中惰性气体可能有 4 种来源:(1)大气饱和水(ASW),包括大气降水和海水,其典型 He、Ar 同位素组成为: $^3\text{He}/^4\text{He}=1$ Ra (Ra 代表大

气氦 $^3\text{He}/^4\text{He}=1.4\times 10^{-6}$), $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}=295.5$;(2)地幔流体,具有高 ^3He 特征, $^3\text{He}/^4\text{He}$ 特征值为 6~9 Ra, $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 变化较大,一般大于 40 000;(3)地壳放射成因的 He 和 Ar, $^3\text{He}/^4\text{He}$ 特征值为 0.01~0.05 Ra, $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 也很高;(4)大气 He 和 Ar,由于大气 He 含量很低,不足以对地壳流体中 He 同位素组成产生影响,但目前无法区别流体中是否有大气 Ar 的混入^[29]。

本区黄铁矿流体包裹体中 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 比值为 0.1~2.2 Ra,平均 0.60 Ra,远高于地壳特征值(0.01~0.05 Ra),是地壳比值的 2~200 倍,但又明显低于地幔特征值(6~9 Ra)。 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 比值为 462.7~1 507.5,平均 831,除样品 JQD-B10 外,其余样品 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 值均略高于饱和大气水的特征值,均含有一定量过剩 ^{40}Ar (即 $^{40}\text{Ar}^*$)。在 ^3He - ^4He 同位素演化图解上(图 6),成矿流体氦同位素组成投点位于地壳与地幔组成的过渡带,并偏向地壳组成一侧,其 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 比值为 10^{-6} ~ 10^{-7} ,显示了地幔与地壳混合组成的特点。根据地壳-幔混合二元模型,地幔氦所占比例可以计算出来,表达式为: $f_{\text{He 地幔}}(\%)=[(^3\text{He}/^4\text{He})_{\text{样品}}-(^3\text{He}/^4\text{He})_{\text{地壳}}]$

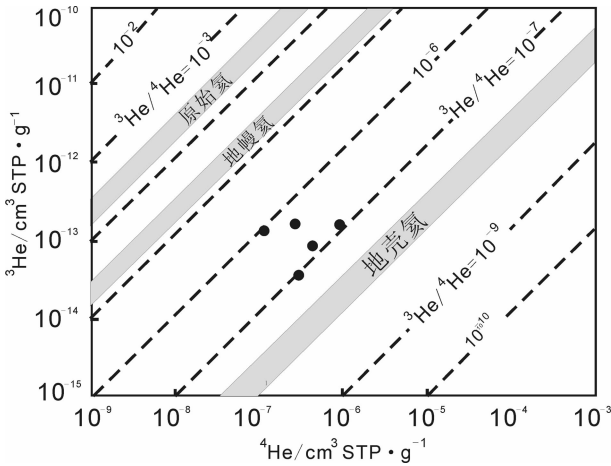


图 6 金青顶金矿床黄铁矿流体包裹体 ³He-⁴He 图解(底图据 Mamyrin et al, 1984^[31])

Fig.6 ³He-⁴He diagram of fluid inclusions in pyrite from the Jinqingding gold deposit

$[(^3\text{He}/^4\text{He})_{\text{地幔}} - (^3\text{He}/^4\text{He})_{\text{地壳}}] \times 100$, 其中地壳 ³He/⁴He 的端元值为 2×10^{-8} , 地幔 ³He/⁴He 的端元值为 1.1×10^{-5} (Stuart et al, 1995), 经计算, 本区黄铁矿流体包裹体中幔源 He 所占比例为 1.1%~27.9% (表 3), 平均为 7.5%, 说明成矿流体中主要是放射性地壳 He, 存在少量地幔 He 的加入, 说明成矿流体以地壳流体为主, 有少量地幔流体的参与。

成矿流体的 ⁴⁰Ar*/⁴He 比值为 0.183 3~0.903 4, 平均 0.373 (表 3), 也位于地壳 (0.156) 与地幔 (0.33~

0.56) 流体之间^[29]。已有研究表明, 地下水在地壳中获取放射性成因 ⁴⁰Ar 和 ⁴He, 与氦和氩的封闭温度有关, 对于大多数矿物而言, 氦的封闭温度很低 (200℃), 而氩的封闭温度则高得多 (>200℃)^[30]。本区成矿流体中地壳流体端元 ⁴⁰Ar*/⁴He 高于正常地壳流体的 ⁴⁰Ar*/⁴He 比值, 大气降水在流经地壳岩石过程中捕获了部分放射性成因 ⁴⁰Ar, 成矿流体温度较高 (>200℃), 这与该矿床成矿温度为 170~324℃, 且大多高于 200℃ 的事实一致^[8]。因此, 本区成矿流体主要来源于地壳, 并与深部幔源流体发生不同程度的壳幔混合, 幔源 He 所占平均比例为 7.5%, 成矿流体上升过程中曾有少量大气降水的参与。

4 结论

黄铁矿中 Co、Ni 及 Co/Ni 比值与热液黄铁矿的特征相似, 总体上反映了黄铁矿的热液成因。高场强元素 (HFSE) 研究显示, 早期成矿流体以富 F 流体为主, 主成矿期以富 Cl 流体为主, 成矿过程中有外来热液的加入; Y/Ho=22~67, 表明成矿流体主要来源于地壳流体; 另外成矿过程中体系内有外来热液的加入或发生了交代作用。黄铁矿 REE 特征显示成矿物质不是直接来源于昆嵛山二长花岗岩或荆山群斜长角闪岩, 而应来源于深部地壳流体。

黄铁矿流体包裹体 ³He/⁴He 比值远高于地壳特

表 3 金青顶金矿床黄铁矿流体包裹体 He、Ar 同位素组成

Table 3 Helium and argon isotopic components of the Jinqingding gold deposit

样品编号	JQD-KD-2	JQD-785-3	JQD-585-13	JQD-635-01	JQD-B10
⁴ He/10 ⁻⁷	3.43±0.25	0.42±0.05	6.41±0.45	4.01±0.29	9.65±0.67
³ He/10 ⁻¹³	2.257	1.294	0.897	0.618	1.756
Rc/10 ⁻⁶	0.658	3.08	0.14	0.154	0.182
Rc/Ra	0.47±0.021	2.2±0.097	0.1±0.003	0.115±0.01	0.126±0.01
⁴⁰ Ar/ ³⁶ Ar	474.6±111.5	462.7±128.2	728.3±37.7	981.8±38.6	1507.5±125.1
⁴⁰ Ar/10 ⁻⁷	3.36±0.23	1.05±0.081	2.39±0.17	1.08±0.081	2.2±0.16
⁴⁰ Ar*/10 ⁻⁷	1.26786	0.37922	1.42076	0.75495	1.76857
³⁶ Ar/10 ⁻⁷	0.00708	0.00227	0.00328	0.0011	0.00146
⁴⁰ Ar/ ⁴ He	0.98	2.5	0.373	0.269	0.228
F ⁴ He	2927	1118	11808	22027	39937
⁴⁰ Ar*/ ⁴ He	0.3697	0.9034	0.2216	0.1883	0.1833
幔源 He/%	5.811	27.87	1.093	1.22	1.475

注: 数据由中国科学院兰州地质所李保东测试; F⁴He 为样品中 ⁴He/³⁶Ar 与大气 ⁴He/³⁶Ar 的比值 (大气的 ⁴He/³⁶Ar=0.1655)。假如样品中含有大气氦, 则 F⁴He =1; Ra 为空气中 ³He/⁴He 比值 (1.4×10⁻⁶); Rc 为样品中 ³He/⁴He 比值。

征值,但又明显低于地幔特征值, $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 比值为 462.7~1 507.5,显示本区成矿流体主要来源于地壳,并与深部幔源流体发生不同程度的混合,根据壳-幔混合二元模型,得出幔源 He 所占平均比例为 7.5%,成矿流体上升过程中曾有少量大气降水的参与。

致谢: 野外工作中得到山东金洲矿业集团有限公司李振江总经理,于虎副总经理和地勘公司柳玉明经理及工作人员的大力协助;研究工作得到山东金洲矿业集团有限公司地质探矿专家组指导,并承蒙中国地质大学(北京)申俊峰教授、张华锋博士等对初稿提出宝贵修改意见,在此一并表示衷心感谢。

参考文献 (References):

- [1] 李治平. 胶东乳山金矿床成因[J]. 矿床地质, 1992, 11(2):165-178.
Li Zhiping. Genesis of Rushan gold deposit in Jiaodong province[J]. Mineral Deposits, 1992, 11 (2):165-178 (in Chinese with English abstract).
- [2] 李胜荣, 陈光远, 邵伟, 等. 胶东乳山金矿田成因矿物学 [M]. 北京:地质出版社, 1996:1-24, 78-93.
Li Shengrong, Chen Guangyuan, Shao Wei, et al. Research on Genetic Mineralogy in Rushan Gold Deposit [M]. Beijing: Geological Publishing House, 1996:1-24,78-93 (in Chinese with English abstract).
- [3] 陈海燕, 李胜荣, 张秀宝, 等. 胶东金青顶金矿床黄铁矿热电性标型特征及其地质意义[J]. 矿床地质, 2010, 29(6):1126-1138.
Chen Haiyan, Li Shengrong, Zhang Xiubao, et al. Thermoelectric character of pyrite and its significance from Jinqingding gold deposit in eastern Shandong Province [J]. Mineral Deposits, 2010, 29 (6): 1126-1138(in Chinese with English abstract).
- [4] 李惠. 对山东金青顶金矿床原生叠加晕特征的跟踪研究及预测[J]. 地质找矿论丛, 2000, 15(2):151-157.
Li Hui. Overprint halo feature research on Jinqingding Au deposit and ore prediction following ore exploration [J]. Contributions to Geology and Mineral Resources Research, 2000, 15 (2):151-157 (In Chinese with English abstract).
- [5] 凌鸿飞, 胡受奚, 孙景贵, 等. 胶东金青顶和大尹格庄金矿床花岗岩围岩的蚀变地球化学研究[J]. 矿床地质, 2002, 21(2):187-197.
Ling Hongfei, Hu Shouxi, Sun Jinggui, et al. Geochemical study of granitic wall-rock alteration in Dayingezhuang gold deposit of quartz-vein type[J]. Mineral Deposits, 2002, 21 (2):187-197 (in Chinese with English abstract).
- [6] Hu F F, Fan H R, Yang J H, et al. Mineralizing age of the Rushan lode gold deposit in the Jiaodong Peninsula:SHRIMP U-Pb dating on hydrothermal zircon [J]. Chinese Science Bulletin, 2004, 49(15): 1629-1636.
- [7] 陈绪松, 徐九华, 刘建明. 山东金青顶金矿床和七宝山金矿床的流体包裹体 REE 组成[J]. 矿床地质, 2002, 21(4):387-392.
Chen Xusong, Xu Jiuhua, Liu Jianming. REE composition of fluid inclusions in Jinqingding and Qibaoshan gold deposits, Jiaodong area [J]. Mineral Deposits, 2002, 21 (4):387-392 (In Chinese with English abstract).
- [8] Hu F F, Fan H R, Shen K, et al. Nature and evolution of ore-forming fluids in the Rushan lode gold deposit, Jiaodong peninsula of eastern China [J]. Acta Petrologica Sinica, 2005, 21 (5):1329-1338.
- [9] Hu R Z, Burnard P G, Bi X W, et al. Helium and argon isotope geochemistry of alkaline intrusion-associated gold and copper deposits along the Red River-Jinshajiang fault belt, SW China [J]. Chem. Geol.,2004, 203:305-317.
- [10] 李胜荣, 陈光远, 邵伟, 等. 胶东乳山金青顶金矿区黄铁矿化学成分研究[J]. 黄金科学技术, 1994, 2(6):7-12.
Li Shengrong, Chen Guangyuan, Shao Wei. Research on chemical composition of pyrite in Jinqingding gold deposit [J]. Gold Science and Technology, 1994, 2 (6):7-12 (in Chinese with English abstract).
- [11] 郭敬辉, 陈福坤, 张晓曼, 等. 苏鲁超高压带北部中生代岩浆侵入活动与同碰撞-碰撞后构造过程:锆石 U-Pb 年代学[J]. 岩石学报, 2005, 21(4):1281-1301.
Guo Jinghui, Chen Fukun, Zhang Xiaoman. Evolution of syn- to post-collisional magmatism from north Sulu UHP belt, eastern China:zircon U-Pb geochronology [J]. Acta Petrologica Sinica, 2005, 21 (4):1281-1301(In Chinese with English abstract).
- [12] 张华锋, 翟明国, 等. 胶东崑崙山杂岩中高锆花岗岩地球化学成因及其意义[J]. 岩石学报, 2004, 20(3):369-380.
Zhang Huafeng, Zhai Mingguo, He ZF. Petrogeneses and implications of the sodium-rich granites from the Kunyushan complex, eastern Shandong Province [J]. Acta Petrologica Sinica, 2004, 20 (3):369-380(In Chinese with English abstract).
- [13] 范宏瑞, 胡芳芳, 杨进辉, 等. 胶东中生代构造体制转折过程中流体演化和金的大规模成矿 [J]. 岩石学报, 2005, 21 (5):1317-1328.
Fan Hongrui, Hu Fangfang, Yang Jinhui, et al. Fluid evolution and large-scale gold metallogeny during Mesozoic tectonic transition in the eastern Shandong Province[J]. Acta Petrologica Sinica, 2005, 21 (5):1317-1328(in Chinese with English abstract).
- [14] Balam V, Anjaiah KV, Reddy M R P. Comparative study on the trace and rare earth element analysis of an Indian polymetallic nodule reference sample by inductively coupled plasma atomic

- emission spectrometry and inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Analyst*, 1995, 120:1401-1406.
- [15] 周家云, 郑荣才, 朱志敏, 等. 拉拉铜矿黄铁矿微量元素地球化学特征及其成因意义[J]. *矿物岩石*, 2008, 28(3):64-71.
Zhou Jiayun, Zheng Rongcai, Zhu Zhimin, et al. Trace element features of pyrite and their genetic significance in Lala gold deposit [J]. *Journal of Mineralogy and Petrology*, 2008, 28 (3):64-71 (in Chinese with English abstract).
- [16] Bajwah Z U, Seccombe P K, Offler R. Trace element distribution, Co:Ni ratios and genesis of the Big Cadia iron-copper deposit, New South Wales, Australia [J]. *Mineral Deposita*, 1987, 22:292-300.
- [17] Brill B A. Trace-element contents and partitioning of elements in ore minerals from the CSA Cu-Pb-Zn deposit, Australia [J]. *Can. Mineral*, 1989, 27:263-274.
- [18] Bau M, Dulski P. Comparing yttrium and rare earths in hydrothermal fluids from the Mid-Atlantic Ridge: Implications for Y and REE behavior during near-vent mixing and for the Y/Ho ratio of Proterozoic seawater[J]. *Chem. Geol.*, 1999, 155:77-90.
- [19] Douville E, Bienvenu P, Charlou J I. Yttrium and rare earth elements in fluids from various deep-sea hydrothermal systems[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1999, 63:627-643.
- [20] 迟清华, 鄢明才. 应用地球化学元素丰度数据手册[M]. 北京:地质出版社, 2007:8, 75.
Chi Qinghua, Yan Mingcai. *Date Book for Abundance of Element about Applied Geochemistry* [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2007:8, 75 (in Chinese with English abstract).
- [21] Keppler H. Constraints from partitioning experiments on the composition of subduction zone fluids[J]. *Nature*, 1996, 380:237-240.
- [22] Haas J R, Shock E L, Sassani D C. Rare earth elements in hydrothermal systems: Estimates of standard partial modal thermodynamic properties of aqueous complexes of the rare earth elements at high pressures and temperatures [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1995, 59:4329-4350.
- [23] 毕献武, 胡瑞忠, Cornell D H. 富碱侵入岩与金成矿关系: 云南省姚安金矿床成矿流体形成演化的微量元素和同位素证据[J]. *地球化学*, 2001, 30 (3):263-272.
- Bi Xianwu, Hu Ruizhong, Cornell D H. Trace element and isotope evidence for the evolution of ore forming fluid of Yao'an gold deposit, Yunnan Province [J]. *Geochemica*, 2001, 30(3):263-272 (in Chinese with English abstract).
- [24] Yaxley G M, Green D H, Kamenetsky V. Carbonatite metasomatism in the southeastern Australian lithosphere [J]. *Journal of Petrology*, 1998, 39:1917-1930.
- [25] Bau M, Dulski P. Comparative study of yttrium and rare earth element behaviors in fluorite-rich hydrothermal fluids [J]. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 1995, 119:213-223.
- [26] 杨敏之. 金矿床围岩蚀变带地球化学-以胶东金矿为例 [M]. 北京:地质出版社, 1998, 11-81.
Yang Minzhi. *The Geochemistry of Wallrock Alteration Zone of Gold Deposits - as Exemplified by Jiaodong Gold Deposits* [M]. Beijing: Geological Publishing House, 1998:11-81 (in Chinese with English abstract).
- [27] Ye X R, Tao M X, Yu Ch A, et al. Helium and neon isotopic compositions in the ophiolites from the Yarlung Zangbo River, Southwestern China: The information from deep mantle[J]. *Science in China (Series D)*, 2007, 50:801-812.
- [28] Stuart F M, Turner G, Duckworth R C. Helium isotopes as tracers of trapped hydrothermal fluids in ocean floor sulfides [J]. *Geology*, 1994, 22:823-826.
- [29] Stuart F M, Bunard P G, Taylor R P, et al. Resolving mantle and crustal contributions to ancient hydrothermal fluids: He-Ar isotopes in fluid inclusions from Dae Hwa W-Mo mineralization, South Korea [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1995, 59:4663-4673.
- [30] Ballentine C J, Burgess R, Marty B. Tracing fluid origin, transport and interaction in the crust [J]. *Rev. Mineral. Geochem.*, 2002, 47: 539-614.
- [31] Mamyrin B A, Tolstikhin I N. Helium isotopes in nature [C]// Fyfe W S, (ed.). *Developments in geochemistry*. Elsevier, Amsterdam, 1984, 273.

Trace element and He–Ar isotopic evidence of pyrite for the source of ore-forming fluids in the Jinqingding gold deposit, eastern Shandong Province

ZHANG Yun-qiang¹, LI Sheng-rong², CHEN Hai-yan¹, ZHANG Xiu-bao²,
ZHOU Qi-feng², CUI Ju-chao², SONG Yu-bo³, GUO Jie⁴

(1. Hebei Institute of Regional Geology and Mineral Resources Survey, Langfang 065000, Hebei, China;

2. State Key Laboratory of Geological Process and Mineral Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China;

3. Gold Continent Geological Prospecting Group Co., Ltd., Rushan 264501, Shandong, China;

4. China Petroleum Engineering co.ltd HuaBei branch, Renqiu 062552, Hebei, China)

Abstract: The Jinqingding gold deposit with identified reserves of more than 50t is currently the largest lode gold deposit in terms of single vein gold resources and is also a superlarge gold deposit located in the middle part of the Muping–Rushan gold belt in Jiaodong; nevertheless, the genetic type and source of ore-forming fluids in the gold deposit constitute a problem that needs urgent solution. A study of trace elements and REE compositions and features of gold-bearing pyrite from No. II ore body of the Jinqingding gold deposit reveals that the pyrite displays hydrothermal characteristics with Co/Ni ratios from 2.317 to 11.734 (7.17 on average). The HFSE indicates that the ore-forming fluid originally belonged to the F-rich system and generally evolved into the Cl-rich system at the chief metallogenic stage, and the distribution patterns of REE shows that the source of metallogenic materials was not mainly from Mesozoic Kunyunshan monzonitic granite. According to an analysis of the characteristic parameters ($^3\text{He}/^4\text{He}=0.1\sim 2.2$ Ra (0.60 Ra on average)), $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}=462.7\sim 1507.5$ (831 on average), it is considered that the source of metallogenic materials was mainly derived from the lower crust and was contaminated by meteoric water during the intrusion, and the mantle fluids were involved in the metallogenic process.

Key words: pyrite, trace elements; He–Ar isotope; ore-forming fluids; Jinqingding gold deposit; Jiaodong

About the first author: ZHANG Yun-qiang, male, born in 1982, master, mainly engages in regional geological survey and the study of ore deposit geology; E-mail: zhyqok@163.com.