

南泥湖—三道庄钼(钨)矿床成矿流体的碳氢氧同位素研究及其启示

向君峰¹ 裴荣富¹ 叶会寿¹ 王春毅² 田志恒³

(1. 中国地质科学院矿产资源研究所, 国土资源部成矿作用与资源评价重点实验室, 北京 100037;
2. 洛阳栾川钼业集团矿山公司, 河南 洛阳, 471542; 3. 栾川龙宇钼业有限公司, 河南 洛阳, 471500)

摘要:南泥湖—三道庄钼(钨)矿的成矿阶段从早到晚可以划分为(1)矽卡岩化阶段和角岩化阶段,(2)石英钾长石阶段和退化蚀变作用阶段,(3)石英硫化物阶段以及(4)石英碳酸盐阶段。通过对各阶段流体包裹体的碳、氢和氧稳定同位素研究,认为形成该矿床的成矿流体来源以岩浆源为主,含少量有机质的碳酸盐地层的贡献次之,大气降水可能没有贡献。从矽卡岩阶段到石英硫化物阶段再到石英方解石阶段,成矿流体依次经历了硅酸盐熔体与富挥发分热液流体的不混溶、水岩反应和富气流体的减压沸腾,其中气体的大规模逸出发生在石英方解石阶段。

关键词:东秦岭;南泥湖;流体包裹体;成矿流体;稳定同位素

中图分类号:P597;P618.65 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-3657(2012)06-1778-12

成矿流体历来是国内外矿床地质学家关注的焦点^[1-7],来源和演化是成矿流体研究的两个重要方面^[1,7-9],流体的稳定同位素研究是探讨成矿流体来源和演化的重要方法^[2,8,10-15],而正确识别成矿阶段则是深入探讨成矿流体演化的重要基础。

南泥湖—三道庄钼(钨)矿床是中国东秦岭钼矿带内的一个超大型斑岩-矽卡岩型矿床^[16-18]。有学者曾在成矿流体方面做过一些研究,如,刘孝善等^[19]曾研究了热液期不同成矿阶段石英中流体包裹体的显微测温与群体包裹体离子成分以及矿物的碳、氧同位素特征,徐兆文等^[20]也针对三道庄矿区矽卡岩内的方解石测得了少量碳、氧同位素数据,杨永飞等^[21]和石英霞等^[22]则分别研究了南泥湖矿区和三道庄矿区不同成矿阶段流体包裹体的显微测温和单个流体包裹体的气体和矿物成分,叶会寿等^[23]总结并发表了少量氢氧同位素数据。目前取得的主要认识:在成矿流体来源方面,一致的认识是成矿流体早期以岩浆水为主,晚期有大量大气降水的参与^[16,19,23];在成矿

流体演化方面,杨永飞等^[21]和石英霞等^[22]都识别出在石英硫化阶段有流体沸腾作用的存在。然而还缺少针对不同成矿阶段流体系统性的 C、H、O 稳定同位素研究。

本次研究系统地开展野外观察,在划分成矿阶段的基础上开展相应的 C、H、O 稳定同位素分析,以期能够揭示成矿流体来源,并结合矿床地质特征探讨成矿流体演化过程。

1 区域地质背景

南泥湖—三道庄钼(钨)矿床位于东秦岭钼多金属成矿带中部,大地构造属于华北地台南缘(图 1)。区域性断裂构造以北西西-北西向组最为发育,控制了东秦岭地区钼钨矿带的展布,北东向组次之,其与北西西-北西向断裂的交汇部位控制了多数岩体的侵位^[16-17]。矿区以南的栾川断裂带分隔了华北地台南缘和北秦岭,北部的马超营断裂带则是华北地台南缘内重要的断裂带。在这两断裂带之间,中元古

收稿日期:2012-04-02;改回日期:2012-11-29

基金项目:国土资源部公益性行业科研专项课题(200911007-08)、中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金(K1018)、国家科技支撑计划项目课题(2010BAB04B06)和全国危机矿山接替资源找矿项目(20089949 和 200841019)联合资助。

作者简介:向君峰,男,1982年生,矿产普查与勘探专业;E-mail:xj2929@163.com。

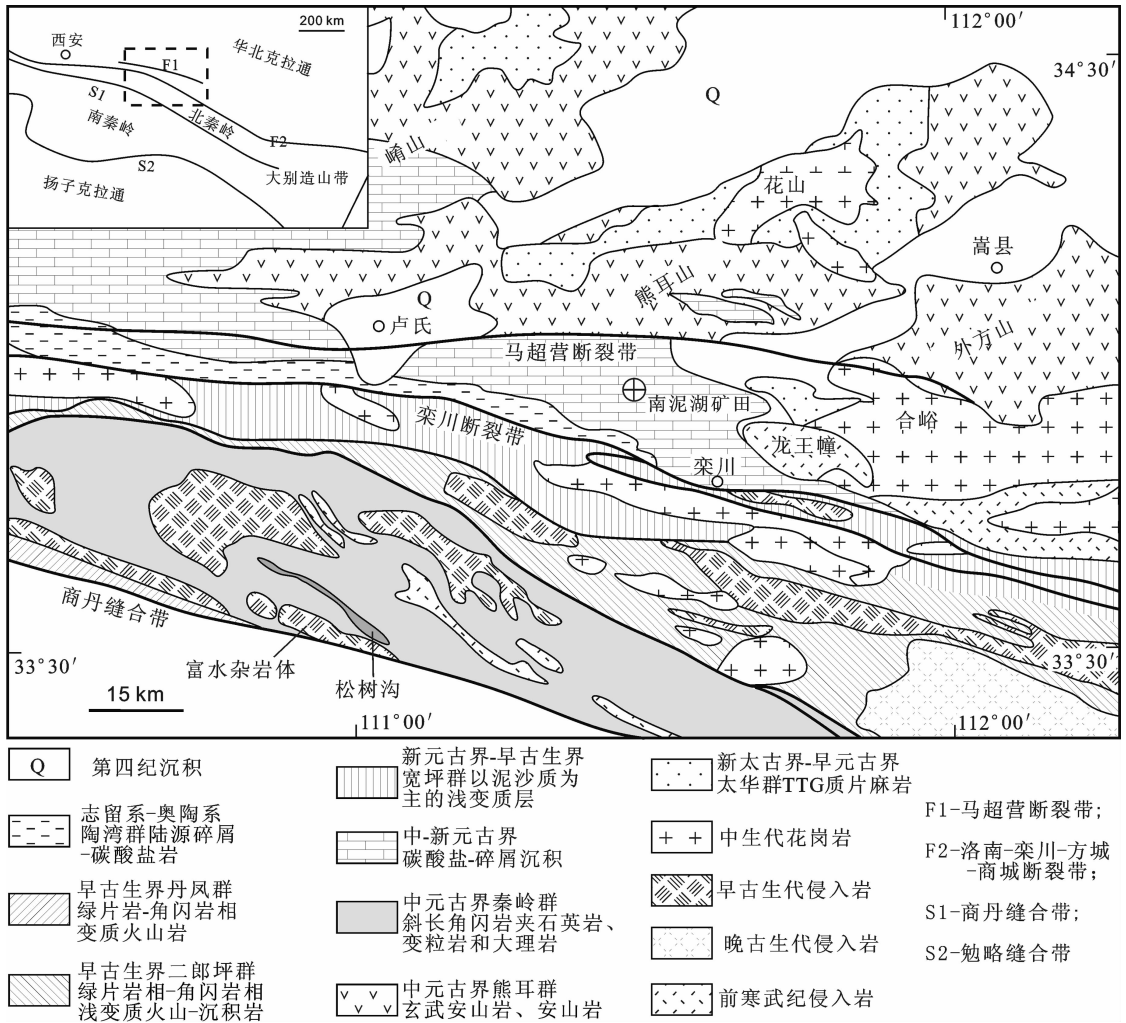


图 1 华北地台南缘豫西地区地质简图^[27]

Fig.1 Simplified geological map of western Henan area on the southern margin of North China Craton

界官道口群滨海-浅海相碎屑岩-碳酸盐岩和新元古界栾川群陆源-浅海相碎屑岩-碳酸盐岩地层呈东西向带状展布,志留纪—奥陶纪陶湾群碎屑岩和碳酸盐岩平行不整合于栾川群之上。在马超营断裂以北,新太古代(2.6~2.9Ga)片麻岩、麻粒岩和混合岩组成结晶基底^[24],中元古代(1 780~1 770 Ma)熊耳群火山岩不整合上覆于基底岩石之上^[25],上石炭统夹海相碳酸盐岩和煤线的陆源碎屑岩不整合覆盖在太古宙和元古宙地层上,二叠纪含煤线的陆源碎屑岩覆盖在上石炭统之上。随后依次出现三叠纪冲积相碎屑岩地层、侏罗纪陆相地层以及白垩纪陆相火山沉积岩^[26]。晚奥陶世—早石炭世地层在该区缺失。

秦岭造山带及邻区自三叠纪进入陆内造山演化阶段以来^[24],最引人瞩目的是在华北地台南缘及北

秦岭一带发育大量晚中生代岩浆岩。已有的年龄数据显示,区内花岗岩的侵位从 160 Ma 持续到 110 Ma,岩石类型具有从 S 型到 I 型、再到 A 型的演化趋势^[28-32];在约 128 Ma 左右,华北地台南缘发育大量基性岩墙^[33-35];火山岩则主要沿三门峡—宝丰断裂带发育,并向东一直延伸到北淮阳构造带,其中宝丰盆地内大营组钾玄质火山岩的 SHRIMP 锆石 U-Pb 年龄为(117±2)Ma^[36]。

2 矿床地质特征

南泥湖—三道庄钼(钨)矿床产于南泥湖花岗斑岩体内外接触带上,因规模巨大,在勘探时被人划为南泥湖和三道庄两个矿区,南泥湖矿区位于南庄口—三道庄岭箱状背斜南翼及其向西的倾伏端

和包头砦—南泥湖向斜的东端翘起部分,三道庄矿区矿体主要赋存于该箱状背斜轴部及其两翼(图 2)。其中南泥湖矿区内矿石主要赋存于花岗斑岩体和角岩化的南泥湖组中,矿石类型以黑云母长英角岩型为主,矿石结构以细脉状为主,而三道庄矿区内矿石则主要赋存于矽卡岩化和角岩化的三川组中,矿石类型以矽卡岩型为主,矿石结构以浸染状为主^[18]。最近,又在三道庄矿区深部发现了赋存于白术沟组上段的下层矿^[17]。最新的测年结果显示成岩与成矿作用同时发生于 146 Ma,表明南泥湖岩体与成矿有关^[38]。关于矿区内出露地层的详细描述见向君峰等^[38]。

3 成矿阶段划分

成矿阶段划分是开展成矿流体来源与演化研究的基础。以往研究已经对该矿床的成矿阶段做过较详细的划分与描述^[16,17,19,39],大致相同但也有区别,其中罗铭玖等^[17]的划分方案中在石英硫化物阶段之后存在以出现石膏为代表的硫酸盐阶段,并且划分出了表生期。杨永飞等^[21]和石英霞等^[22]则将该矿床的南泥湖矿区和三道庄矿区分别划分成斑岩型矿床和矽卡岩型矿床。由于矿区内各种矿脉的穿切关系非

常复杂,根据前人的划分在野外很难判断具体矿脉的所属阶段。笔者在系统开展野外工作的基础上,基本查清了各种热液脉体的类型、产状及其先后关系。

3.1 不同类型热液脉体的产状及其切割关系

矿床内的热液脉体主要包括无矿石英脉(图 3-a)、钾长石脉(图 3-b)、石英钾长石脉(图 3-b,c)、辉钼矿脉(图 3-g,h)、石英辉钼矿脉(图 3-h,i,j)、石英钾长石辉钼矿黄铁矿脉(图 3-e)、石英钾长石萤石辉钼矿脉(图 3-f)、石英黄铁矿脉(图 3-i)、石英碳酸盐脉(图 3-j,k)和碳酸盐脉(图 3-l)。

无矿石英脉(图 3-a)在南泥湖采场和三道庄采场都有分布,主要呈网脉状产于黑云母长英角岩中,在花岗斑岩岩体内也有产出,脉的宽度比较均匀,为 0.1 ~ 0.5 cm。当围岩中黑云母含量较高(黑云母化蚀变较强)时,石英脉可以转变为石英钾长石脉,若转变彻底是可以形成钾长石脉的(图 3-b)。在三道庄矿区的透辉石斜长石角岩内可见黑云母团块,当石英辉钼矿脉切过时,经过黑云母团块直接接触的部分便会生成钾长石(图 3-c)。在三道庄矿区,无矿石英脉可以被淡色花岗斑岩脉切割,花岗斑岩脉又被石英辉钼矿脉切割,石英辉钼矿脉又被石英黄铁矿脉

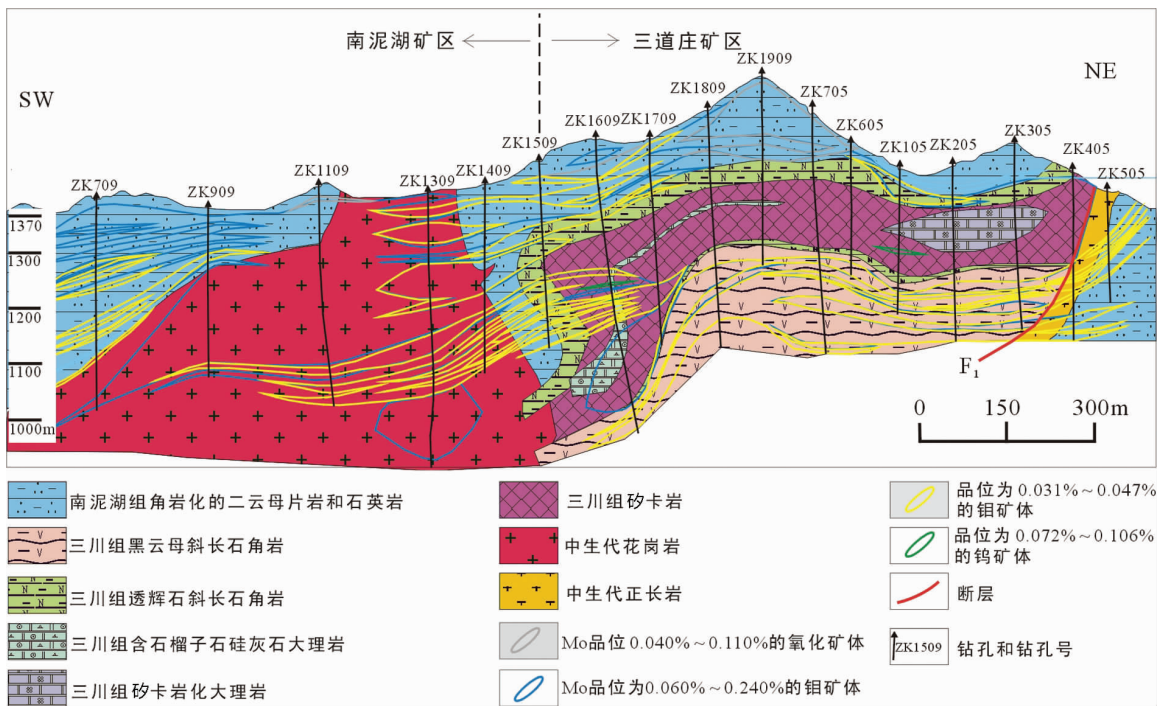


图 2 南泥湖—三道庄矿床横 9 勘探线剖面图^①

Fig.2 Geological section along No. 9 exploration line of the Nannihu-Sandaozhuang Mo (W) deposit

①河南省地矿局地调一队,河南省栾川县南泥湖钼(钨)矿区详细普查地质报告, 1985.

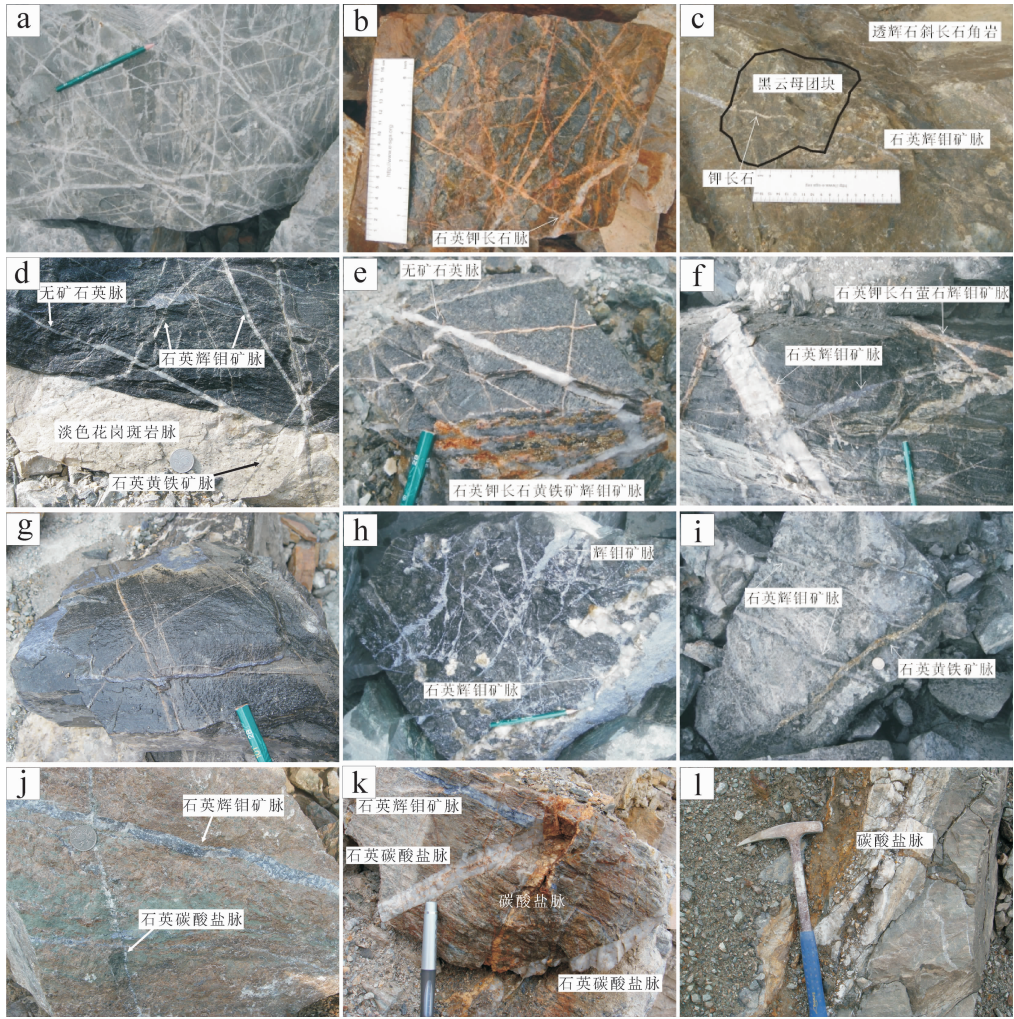


图 3 各种热液脉体相互切割关系(详细解释见正文)

Fig.3 Crosscutting relationships between different veinlets (see the text for detailed description)

切割(图 3-d)。在南泥湖采场,无矿石英脉被石英钾长石黄铁矿辉钼矿脉切割,将后者打开可以发现,脉中的钾长石和石英呈条带状产出,其中的钾长石条带与角岩中的黑云母层相对应,石英条带与角岩中的长英质层相对应(图 3-e)。也可观察到石英钾长石萤石辉钼矿脉与石英辉钼矿脉相互切割(图 3-f)。石英钾长石脉呈网状切过围岩变形面理,而纯辉钼矿脉则顺面理切割石英钾长石脉(图 3-g),也可见细窄的辉钼矿脉被较宽的石英辉钼矿脉切割(图 3-h),石英辉钼矿脉又被石英黄铁矿脉切割(图 3-i)。在三道庄矿区,可见石英辉钼矿脉切割矽卡岩后又被石英碳酸盐脉切割,两者没有发生相对位移(图 3-j)。在石英碳酸盐脉切割石英辉钼矿脉之后,被碳酸盐脉切割使得石英碳酸盐脉发生明显位移(图 3-k),这种

碳酸盐脉多沿张性断裂充填(图 3-l)。

3.2 成矿阶段划分

根据以上观察,在进行成矿阶段划分之前有必要分析一下无矿石英脉与石英钾长石脉的关系及其在成矿作用阶段中所处的位置,这也是前人划分方案中的出入所在。

在野外观察中,笔者在矽卡岩中未发现含钾长石热液脉,胡受奚等^[19]也曾表示“未发现早期矽卡岩中有更早期不含矿的钾长石化及早期矽卡岩矿物穿插交代更早期钾长石”。而刘孝善等^[40]研究发现,角岩中的 K 元素在蚀变过程中被强烈带出。因此,热液脉中钾长石的形成可能依赖于角岩发生蚀变所提供的 K 元素,这可能就是在矽卡岩中未发现含钾长石热液脉的原因。综上,笔者认为围岩中的无矿石英

脉和钾长石(石英)脉应该是同一流体与不同围岩相互作用的结果。

另外,在三道庄采场顶部当含辉钼矿的石英脉切过透辉石斜长角岩中的黑云母团块时在脉体中生成钾长石(图 3-c),并且在整个矿区都没有发现无矿石英脉切割石英硫化物脉的现象。据此,笔者认为从围岩中的无矿石英脉到钾长石石英脉的形成是一个连续的热液过程,围岩中的无矿石英脉应在围岩开始角岩化之后但在大规模热液蚀变作用开始之前形成,石英钾长石脉则多形成于围岩经历了一定程度的退化蚀变作用之后,但其结束时间明显早于退化蚀变作用的结束时间。对于花岗岩体中的无矿石英脉,胡受奚等^[6]曾认为是退化蚀变阶段晚期与石英硫化物阶段早期之间的产物,但笔者在三道庄矿区顶部退化蚀变岩中没有发现无矿石英脉,据此笔者认为花岗岩体中的无矿石英脉与地层中的无矿石英脉在形成时间上应该是一致的。笔者将这些无矿石英脉与钾长石石英脉划归为石英钾长石阶段。

矿床地质特征、各种脉体的穿插关系以及脉体的矿物共生组合是划分成矿阶段的依据。将前人的划分方案与我们上述的野外观察经过比较之后,将成矿阶段划分为:(1) 矽卡岩化阶段和角岩化阶段,花岗斑岩体侵入与碳酸盐岩经接触交代形成钙质矽卡岩,主要由石榴子石和透辉石-钙铁辉石组成,还有少量硅灰石;围岩中南泥湖组地层受热变质作用形成致密的含黑云母长英角岩,三道庄组碳酸盐地层则受热形成大理岩;(2) 石英钾长石阶段和退化蚀变作用阶段,流体在角岩化的硅铝质岩石中主要沿裂隙产生形成石英细脉,无矿化或微弱的矿化,当角岩开始热液蚀变之后,石英脉与之作用生成钾长石,形成石英钾长石脉,在矽卡岩中则形成一定量的含水硅酸盐矿物阳起石、绿泥石和绢云母,金属矿物有磁铁矿、辉钼矿、白钨矿;(3) 石英硫化物阶段,形成大量的辉钼矿和黄铁矿及少量磁黄铁矿、黄铜矿、闪锌矿、方铅矿等硫化物,并与石英、钾长石、方解石、萤石、沸石等组成各种细脉,表现为辉钼矿脉、石英辉钼矿脉、石英钾长石辉钼矿黄铁矿脉、石英辉钼矿黄铁矿脉、石英黄铁矿脉等热液脉体,充填于矽卡岩、角岩及斑岩裂隙中,石英硫化物阶段的作用时间较长;(4) 石英碳酸盐阶段,钼矿化至此已经很弱或停止,碳酸盐矿物在脉体中的含量越来越高,脉体宽度越来越大,伴有明显的张性断裂活动。

在野外识别时,笔者注意到从石英钾长石阶段到石英硫化物阶段再到石英碳酸盐阶段,各种矿物的含量在脉体内的含量具有明显的变化规律。一般而言,从早到晚钾长石矿物的含量逐渐减少,碳酸盐矿物的含量逐渐增多,而辉钼矿和黄铁矿在石英硫化物阶段脉体中呈此消彼长的关系,辉钼矿在石英硫化物阶段早期含量最高,以辉钼矿脉和石英辉钼矿脉最为明显。

4 样品采集、处理与测试方法

在划分成矿阶段的基础上,针对不同成矿阶段的热液脉体采样,开展碳、氧、氢同位素研究,样品及其描述见表 1。

首先挑选用于碳、氢和氧同位素测试的石英和方解石单矿物,纯度达 99%以上,破碎至 60~80 目,用于测定矿物同位素的样品破碎至 200 目。测试对象包括以下石英矿物中流体包裹体的氢同位素及其中 CO₂ 的碳同位素、石英矿物的氧同位素,方解石矿物的碳、氧同位素及其中流体包裹体的氢同位素。样品经前处理后在中国地质科学院矿产资源研究所国土资源部成矿作用与资源评价重点实验室进行,仪器型号为 MAT253EM 型质谱仪。

石英矿物中流体包裹中 CO₂ 的碳同位素:将碎好的样品先用稀盐酸在室温下浸泡,加热,以除去其中的碳酸盐矿物。然后用蒸馏水反复清洗,直至洗液澄清,将洗净的样品放入烘箱内保持 105℃烘干。将足量的样品放入石英管中,在实验台上抽成真空,然后加热至 650℃,持续 20 min,使流体包裹体爆裂。将爆裂释放出的气体用酒精-干冰冷液将水分离,再用液氮将 CO₂ 冷凝收集测试。

石英矿物的氧同位素:首先将纯净的石英样品与 BrF₃ 反应 15 h,萃取氧。分离出的氧进入 CO₂ 转化系统,温度为 700℃,时间为 12 min,最后收集 CO₂^[41],然后用质谱计测定 CO₂ 中的 δ¹⁸O。

方解石矿物的碳、氧同位素:首先在 25℃条件下,使方解石与磷酸反应释放 CO₂^[43]并收集,然后用质谱计测定 CO₂ 中的 δ¹³C_{PDB} 和 δ¹⁸O_{PDB}。方解石样品的 δ¹³C_{PDB} 和 δ¹⁸O_{PDB} 值直接从 CO₂ 测得。δ¹⁸O_{PDB} 和 δ¹⁸O_{SMOW} 的换算使用方程:δ¹⁸O_{SMOW} = 1.03086 × δ¹⁸O_{PDB} + 30.86^[42]。

流体包裹体中的氢同位素:加热石英和方解石包裹体样品使其爆裂,释放挥发分,提取水蒸气,然

表 1 不同成矿阶段样品产状及其碳、氢、氧同位素组成
 Table 1 Samples description and their Carbon、Hydrogen and Oxygen isotope composition from different ore-forming stages of hydrothermal veins in the Nannihu-Sandaozhuang deposit

阶段	样号	产状	矿物组合 (寄主矿物)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}/\text{‰}$	$\delta \text{D}_{\text{V-SMOW}}/\text{‰}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}/\text{‰}$	温度/ $^{\circ}\text{C}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{水}}/\text{‰}$
石英钾长石阶段	110623-1	花岗岩中的无矿石英脉	Qz(Qz)	-1	-93	9.6	327	3.64
	110623-2	花岗岩中的无矿石英脉	Qz(Qz)	-0.5	-100	9.7	327	3.74
	110623-3	花岗岩中的无矿石英脉	Qz(Qz)	-1.5	-97	10.3	327	4.34
石英硫化物阶段	110624-12	砂卡岩中的无矿石英脉	Qz(Qz)	1.4	-98	10	327	4.04
	110624-2	黑云母长英角岩(透辉石化)中的石英辉钼矿黄铁矿脉	Qz、Py、Mo (Qz)	-0.8	-92	9.8	311	3.32
	110624-7	石榴子石砂卡岩中的石英辉钼矿脉, 石英发育自形晶	Qz、Mo(Qz)	-0.3	-96	8.9	343	3.41
	110624-8	切割纹层状砂卡岩的石英黄铁矿脉	Qz、Py(Qz)	-1	-94	9.3	315	2.95
	110624-10	砂卡岩中石英辉钼矿脉	Qz、Mo(Qz)	5.9	-92	10.2	343	4.71
	110625-15	石榴子石砂卡岩中的石英辉钼矿脉	Qz、Mo(Qz)	1	-91	11	343	5.51
	110625-18	砂卡岩中的石英辉钼矿脉	Qz、Mo(Qz)	-0.4	-102	10.2	343	4.71
	110627-1	石英黄铁矿辉钼矿脉	Qz、Py、Mo(Qz)	-0.1	-92	10.4	311	3.92
	110627-2	石英辉钼矿脉	Qz、Mo(Qz)	-0.3	-93	9.5	307	2.89
	110627-4	石英辉钼矿黄铁矿脉	Qz、Py、Mo(Qz)	0.5	-85	9.7	311	3.22
石英方解石阶段	110627-5	石英辉钼矿脉	Qz、Mo(Qz)	4.2	-79	8.9	307	2.29
	110624-3	产于黑云母长英角岩中, 石英方解石萤石辉钼矿脉, 石英呈砂糖状	Qz、Mo、Cal、Fl(Qz)	-0.8	-90	10.2	200	-1.41
	110624-9	砂卡岩中的石英方解石脉	Qz、Cal(Qz)	-0.2	-93	9.5	200	-2.11
	110627-6	石英辉钼矿方解石黄铁矿脉	Qz、Mo、Cal、Py(Qz)	1.1	-76	12.5	200	0.89
	110625-5	石榴子石砂卡岩中的方解石脉	Cal(Cal)	-9.1	-76	14.7	170	1
	110625-20	砂卡岩中方解石脉	Cal(Cal)	-6.4	-80	12.3	170	1.53
	110625-22	方解石萤石脉	Cal、Fl(Cal)	-1.7	-84	7.8	170	-2.97
110627-10	石英辉钼矿方解石黄铁矿脉	Qz、Mo、Cal、Py(Cal)	-1.6	--	13.2	170	2.43	

注: Grt=石榴子石, Qz=石英, Mo=辉钼矿, Cal=方解石, Fl=萤石, Kfs=钾长石, Py=黄铁矿, () 中的矿物表示测试对象的寄主矿物, $\delta^{18}\text{O}_{\text{水}}/\text{‰}$ 值通过方程 $1000\ln \alpha_{\text{方解石-水}}=2.78(10^6/T^2)-3.39(\text{O}'\text{Neil et al., 1969})$ 和 $1000\ln \alpha_{\text{石英水}}=3.34(10^6/T^2)-3.31$ (Matsuhisa et al., 1979)计算得来, 温度取自各阶段与该样品矿物组合相同的流体包裹体的显微测温结果平均值(未发表数据)

后在 400 $^{\circ}\text{C}$ 条件下使水与锌反应产生氢气, 再用液氮冷冻后, 收集到有活性炭的样品瓶中待测^[49]。

5 测试结果

石英钾长石阶段、石英硫化物阶段和石英碳酸盐阶段脉体中石英矿物氧同位素及其中流体包裹体中 CO_2 的碳同位素和水的氢同位素、方解石矿物的碳-氧同位及其包裹体中水的氢同位素测试结果列于表 1。矿物与流体水的氧同位素值换算时, 采用与表中样品产状、矿物成分一致或相近的样品通过显微测温所获得的完全均一温度平均值(未发表数据)。表中的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{水}}/\text{‰}$ 值通过方程 $1000\ln \alpha_{\text{方解石-水}}=2.78(10^6/T^2)-3.39$ ^[49]和 $1000\ln \alpha_{\text{石英水}}=3.34(10^6/T^2)-3.31$ ^[49]计算得来。文中涉及到的计算得来的方解石的 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值, $\delta^{13}\text{C}$ 值采用公式 $1000\ln \alpha_{\text{CO}_2\text{-方解石}}=-2.9880 \times 10^6/T^2+7.6663 \times 10^3/T-2.4612$ (转引自^[47]) 计算, $\delta^{18}\text{O}$ 值采用公式 $1000\ln \alpha_{\text{石英-方解石}}=0.47 \times 10^6/$

$T^2-0.1 \times 10^3/T$ ^[48], 计算过程中的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 测试对象石英流体包裹体中 CO_2 , $\delta^{18}\text{O}$ 石英测试对象为石英矿物。

6 讨论

6.1 成矿流体来源踪

关于南泥湖—三道庄钼矿的成矿流体来源, 前人已经有过一些判断, 达成的基本共识是: 成矿早期热液属岩浆水, 晚期有大气水的加入^[16,19,23], 并认为大气水的混入量能占到 50%^[19]。此次研究再次确认了岩浆来源的贡献, 并识别出了碳酸盐地层对流体组分的贡献, 但对晚期大气水的加入的观点持怀疑态度。

6.1.1 岩浆来源

此次测得各阶段石英 $\delta^{18}\text{O}/\text{‰}$ 值为 8.9 ~ 12.5, 胡受奚等^[16] 测得成矿期石英 $\delta^{18}\text{O}$ 值为 8.4 ‰ ~ 12.5 ‰, 接近或高于南泥湖岩体全岩或石英的 $\delta^{18}\text{O}$ 值, 被认为是岩浆来源的证据。在成矿各阶段流体水的 $\delta^{18}\text{O}-\delta \text{D}$ 图解中(图 4), 石英硫化物阶段流体

的 H-O 同位素组成位于原生岩浆水下方, 虽然此次没有针对矽卡岩阶段的流体水开展研究, 但 Meinert et al.^[49] 的经典研究表明, 从矽卡岩阶段到退化蚀变岩阶段, 硅酸盐熔体和流体的不混溶作用会使得流体沿着图中途径①演化, 暗示着成矿流体来源于岩浆。方解石的碳、氧同位素在识别流体的来源和相关作用过程方面比较有效^[2,50,51]。笔者将测得的方解石碳氧同位素数据和通过同位素分馏方程计算得来的方解石的碳氧同位素数据, 以及前人发表的方解石碳氧同位素数据, 都投在碳酸盐矿物的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 图解中(图 5), 确实显示出了很强的岩浆来源的信息。事实上, 前人通过对矿床内金属硫化物的 S 同位素分析, 获得 $\delta^{34}\text{S}$ 算数平均值为 2.91‰~3.23‰, 变化范围窄, 成矿热液的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SS}}$ 值为 2.65‰~2.75‰, 显示热液硫主要为深源硫^[16,19]。

6.1.2 含有机质碳酸盐地层的贡献

根据矿区内三道庄碳酸盐地层和热液方解石的 C-O 同位素数据, $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 值为 -9.1 ~ 2.0, 相对变化范围较小, 指示碳可能来自深部或来自碳酸盐与有机质的 CO_2 的混合作用^[52]。在 $\delta^{18}\text{O} - \delta^{13}\text{C}$ 图解中(图 5)亦显示源自深部或花岗岩浆的 CO_2 与有机质之间混合作用的存在。但方解石的 $\delta^{13}\text{C}$ 值变化范围窄, 且大于有机质的碳同位素组成, 可认为有机质不是方解石中碳的主要提供者^[51]。同时, $\delta^{18}\text{O} - \delta^{13}\text{C}$ 图解中还表现出了海相碳酸盐岩经碳酸盐溶解作用与源自深部或花岗岩浆的 CO_2 的混合作用, 关于碳酸盐地层对流体中 C 的贡献, 矿区内矽卡岩的形成是最好的说明。笔者测得的石英流体包裹体

中 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 值主要介于 -0.8~1.4, 反映了碳酸盐地层的贡献不容忽视, 另外 2 个样品 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 值分别为 4.2 和 5.9, 可能反映了 CH_4 等有机气体的逸出。由于南泥湖—三道庄钼矿与其外围冷水北沟铅锌矿属于统一的成矿系统^[23,39], 而冷水北沟矿床成矿流体为含 CH_4 的碳水体系^[53], 可能正是 CH_4 等有机气体混入的结果。

6.1.3 可能不存在大气降水的贡献

在同位素分馏理论应用的实践中, 我们经常能遇到这样的情况, 即在流体水 $\delta^{18}\text{O} - \delta\text{D}$ 图解中, 从成矿作用的早期到晚期, 流体水的 δD 值和 $\delta^{18}\text{O}$ 值越来越靠近大气降水线大气降水的范围值。流体水的 δD 和 $\delta^{18}\text{O}$ 的这种分布型式, 被目前多数矿床学家接受为大气降水成矿流体贡献的证据。由于引起流体水 δD 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值变化的原因很多^[54,55], 因此大气降水参与成矿流体并不是其氢氧同位素数据在 $\delta^{18}\text{O} - \delta\text{D}$ 图解向大气降水线漂移的唯一解释。

在南泥湖—三道庄矿床, 以往研究一致认为随着成矿作用从早到晚, 流体水的 H-O 同位素特征逐渐向东秦岭地区中生代大气降水范围靠近, 代表成矿作用晚期的石英碳酸盐阶段的流体的 $\delta\text{D}_{\text{SMOW}}\%$ 值介于 -90~-76, 与东秦岭地区中生代大气降水的值非常接近^[47], 被认为大气降水的贡献^[16,19,23], 这也是目前认为大气降水对成矿流体有贡献的唯一证据。但是, 我们从矿区内方解石的 $\delta^{18}\text{O} - \delta^{13}\text{C}$ 图解(图 5)中也没有发现有大气降水混入的迹象。

事实上, 至少还有一种途径能够塑造出流体水氢氧同位素的这种分布型式。根据同位素分馏理论,

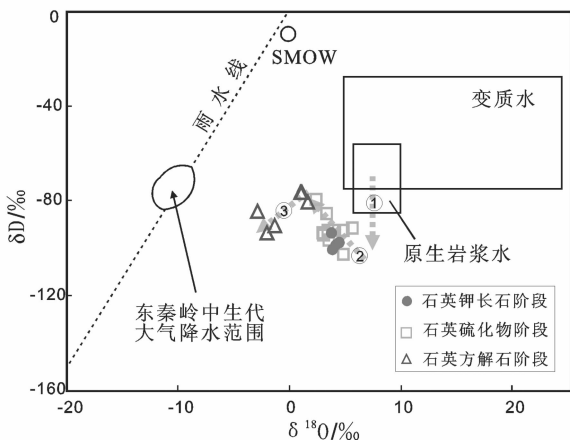


图 4 成矿各阶段流体水的 $\delta\text{D} - \delta^{18}\text{O}$ 图解(详细解释见正文)
Fig. 4 $\delta\text{D} - \delta^{18}\text{O}$ diagram of water in ore fluid from different ore-forming stages (see the text for detailed description)

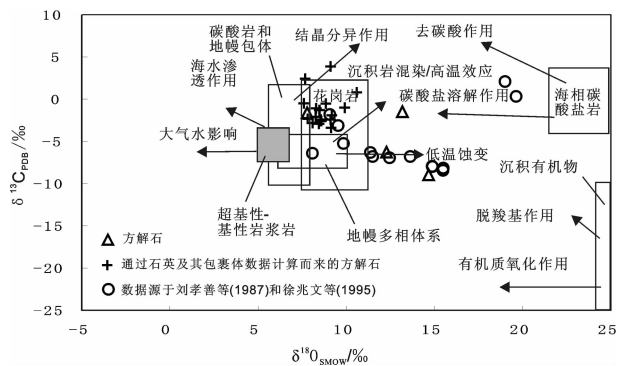


图 5 方解石的 $\delta^{13}\text{C} - \delta^{18}\text{O}$ 图解(详细解释见正文)
Fig. 5 $\delta^{13}\text{C} - \delta^{18}\text{O}$ diagram of calcite (see the text for detailed description)

硅酸盐矿物中阳离子与氧的结合键越短,键力越强,越富集 ^{18}O ,石英中 Si-O 键在硅酸盐结构中是最强的;此外,与温度有关,温度越高,同位素分馏作用越弱,随着温度的降低,同位素分馏作用增强。在岩浆岩中,从超基性岩到酸性岩 $\delta^{18}\text{O}$ 明显增高,就是这个道理。其实, $\delta^{18}\text{O}$ 的这种分馏作用延伸到热液期也是适用的。我们在矿区观察到的地质事实是,从矽卡岩阶段、石英钾长石阶段和退化蚀变岩阶段到石英硫化物阶段以及石英方解石阶段,金属硫化物的沉淀都伴随着大量硅酸盐矿物的形成(如,石榴子石、辉石、石英和黑云母),随着这些硅酸盐矿物的形成,残余流体中的 $\delta^{18}\text{O}$ 值势必会显著减小。随着成矿作用的进行,流体中 $\delta^{18}\text{O}$ 值的减小将是必然趋势,不需要大气降水的加入。

6.2 成矿流体演化过程

6.2.1 矽卡岩阶段—硅酸盐熔体与富挥发分流体的混溶

南泥湖—三道庄矿床成矿流体的岩浆来源已经确定,但 $\delta^{18}\text{O}-\delta\text{D}$ 图解显示热液期初始流体水的 δD 值要明显低于原生岩浆水的范围且 $\delta^{18}\text{O}$ 值略低于岩浆水的范围(图 4)。虽然我们没有针对这一过程进行采样分析,但 Meinert et al.(2003)^[49] 的经典研究表明,从矽卡岩阶段到退化蚀变岩阶段,通过硅酸盐熔体和流体的不混溶作用分离出来的流体会出现明显的 δD 值降低,而 $\delta^{18}\text{O}$ 值降低不明显。这就解释了矿区内热液期流体水的初始 δD 值和 $\delta^{18}\text{O}$ 值较低的原因。这一过程在 $\delta^{18}\text{O}-\delta\text{D}$ 图解(图 4)中表示为途径①。

6.2.2 石英钾长石阶段和石英硫化物阶段—水岩反应

在流体水的 $\delta^{18}\text{O}-\delta\text{D}$ 图解中(图 4),石英钾长石阶段和石英硫化物阶段的 $\delta^{18}\text{O}$ 值略微降低,但 δD 值有显著增大,对应于图中的途径②。此阶段内 $\delta^{18}\text{O}$ 值的略微降低可以用成矿流体与围岩发生水岩反应和硅酸盐矿物的沉淀来解释,水岩反应在碳酸盐矿物的 $\delta^{18}\text{O}-\delta^{13}\text{C}$ 图解(图 5)中有所显示(即低温蚀变),矿区内广泛发育的黑云母化和面积广阔的低温蚀变带、含矿的石英脉以及与矿化密切相关的硅化和矽卡岩化就是强有力的实证支持。

关于 δD 值的变化,陈衍景等^[57]认为,对于脉状硫化物矿石,流体水的 δD 值会随着金属硫化物的沉淀而显著降低。我们注意到在南泥湖—三道庄矿床内,流体水的 δD 值在硫化物大量沉淀的石英

硫化物阶段有显著的升高。从理论上分析,要使流体水的 δD 值升高可以有两种途径:(1) H_2S 、 CH_4 、 H_2O 以及有机气体等相对于流体水强烈亏损 D 的气体从流体中逃逸;(2)流体与围岩发生水岩反应生成亏损 D 的矿物(如:黑云母)。第 2 种途径前已论述是确定存在的,陈振胜等^[58]认为蚀变围岩经历岩浆热液水的面型蚀变时,蚀变后的岩石中 $\delta^{18}\text{O}$ 值较原岩中的升高, δD 值则降低。第 1 种途径是否存在呢?虽然已有研究在南泥湖采场和三道庄采场的石英硫化物阶段均识别出了流体曾经发生沸腾作用的流体包裹体证据^[21,22]。但该阶段的流体沸腾作用并没有发生气体的大规模逸出(见后文分析)。因此,流体水 δD 值在石英钾长石和石英硫化物阶段的显著增高,主要由于流体与围岩发生水岩作用强度远大于金属硫化物沉淀效应的结果。

6.2.3 石英碳酸盐阶段—富气流体发生减压剧烈沸腾

在碳酸盐的 $\delta^{18}\text{O}-\delta^{13}\text{C}$ 图解(图 5)中, $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 总体呈线性负相关关系, $\delta^{13}\text{C}$ 值和 $\delta^{18}\text{O}$ 值变化范围均较大。郑永飞^[60]曾指出,这种关系是以 H_2CO_3 为主要溶解碳物种的流体剧烈沸腾,导致大量 CO_2 的逸出而出现的。这与我们所观察到的地质事实是一致的,矿区内的方解石脉普遍伴随有正断层活动,并在断裂内发育层状方解石晶簇。这也印证了成矿流体在石英硫化物阶段没有发生过大规模剧烈的沸腾作用。

在流体的 $\delta^{18}\text{O}-\delta\text{D}$ 图解(图 4)中, δD 值和 $\delta^{18}\text{O}$ 值在石英方解石阶段都表现为显著的下降趋势,对应于图 4 中的途径③。由于这一阶段方解石脉的形成是由流体骤然减压沸腾导致大量 CO_2 去气引起的,在这一过程中,流体温度迅速降低从而失去与围岩发生同位素交换的能量,水岩相互作用急剧减弱。因此,低温围岩蚀变不再可能是流体水 $\delta^{18}\text{O}$ 值减小的原因,由于 CO_2 相对于水富集 ^{18}O ,大量 CO_2 的逃逸势必会降低流体水的 $\delta^{18}\text{O}$ 值。

既然水岩反应已经急剧减弱,那么流体的 δD 值在此过程中的显著降低就该重新考虑。我们注意到,无论是在南泥湖—三道庄矿床内,还是在包括其外围铅锌矿在内的整个南泥湖矿田内,成矿流体演化到石英方解石阶段时,其中的金属硫化物已经沉淀殆尽^[63]。前文已经提到,金属硫化物的沉淀会导致流体水的 δD 值显著降低^[57]。这可能也暗示了流体中 CH_4 和有机气体的含量非常低,这些气体的逸

出不足以改变 δD 值显著降低的趋势。

7 结 论

(1) 成矿阶段从早到晚划分为矽卡岩化阶段和角岩化阶段,石英钾长石阶段和退化蚀变作用阶段,石英硫化物阶段,石英碳酸盐阶段。从石英钾长石阶段到石英硫化物阶段再到石英碳酸盐阶段,各矿物的含量在热液脉体内的含量具有明显的变化规律。一般而言,从早到晚钾长石矿物的含量逐渐减少,碳酸盐矿物的含量逐渐增多,而辉钼矿和黄铁矿在石英硫化物阶段脉体中呈此消彼长的关系,辉钼矿在石英硫化物阶段早期含量最高,以辉钼矿脉和石英辉钼矿脉最为明显。石英碳酸盐阶段钼矿化已经很弱或基本停止,方解石脉的形成往往伴随有明显的张性断裂活动。

(2) 形成南泥湖—三道庄矿床的成矿流体来源以岩浆来源为主,含有机质的碳酸盐地层的贡献次之,而大气降水则可能对成矿流体没有贡献。

(3) 成矿流体从矽卡岩阶段到石英硫化物阶段再到石英方解石阶段,依次经历了硅酸盐熔体与富挥发分热液流体的不混溶、水岩反应和富气流体的减压剧烈沸腾,其中气体的大规模逸出发生在石英方解石阶段。

致谢:野外工作得到洛钼集团矿山公司和栾川龙宇钼业有限公司领导和同行朋友的大力支持和帮助,在此表示衷心感谢!

参考文献(References):

- [1] Bow man J R, Parry W T, Kropp W P, et al. Chemical and isotopic evolution of hydrothermal solutions at Bingham, Utah[J]. *Economic Geology*, 1987, 82:395-428.
- [2] 毛景文, 赫英, 丁梯平. 胶东金矿形成期间地幔流体参与成矿过程的碳氧氢同位素证据[J]. *矿床地质*, 2002, 21(2):121-128.
Mao Jingwen, He Ying, Ding Tiping. Mantle fluids involved in metallogenesis of Jiaodong(East Shandong) gold district:Evidence of C, O and H isotopes[J]. *Mineral Deposits*, 2002, 21(2):121-128(in Chinese with English abstract).
- [3] 卢焕章, 范宏瑞, 欧光习, 等. 流体包裹体[M]. 北京: 科学出版社, 2004.
Lu Huanzhang, Fan Hongrui, Ou Guangxi, et al. *Fluid Inclusion* [M]. Beijing: Science Press, 2004(in Chinese).
- [4] 张作衡, 王志良, 陈伟十, 等. 西天山达巴特斑岩型铜矿床流体地球化学特征和成矿作用. *岩石学报*, 2009, 25(6):1310-1318.
Zhang Zuoheng, Wang Zhiliang, Chen Weishi, et al. Mineralization and fluid geochemistry of Dabate porphyry copper deposit, western

- Tianshan in Xinjiang[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2009, 25(6):1310-1318(in Chinese with English abstract).
- [5] 陈衍景, 李诺. 大陆内部浆控高温热液矿床成矿流体性质及其与岛弧区同类矿床的差异[J]. *岩石学报*, 2009, 25(10):2477-2508.
Chen Yanjing, Li Nuo. Nature of ore-fluid of intracontinental intrusion-related hypothermal deposits and its difference from those in island arcs [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2009, 25 (10):2477-2508 (in Chinese with English abstract).
- [6] 徐九华, 肖星, 迟好刚, 等. 阿尔泰南缘克兰盆地的脉状金-铜矿化及其流体演化[J]. *岩石学报*, 2011, 27(5):1299-1310.
Xu Jiuhua, Xiao Xing, Wang Linlin, et al. Fluid inclusion study on gold-copper mineralization in Lower Devonian strata of the Kelan basin, Altay, China[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2011, 27(5):1299-1310(in Chinese with English abstract).
- [7] Rusk B G, Reed M H. Fluid inclusion evidence for magmatic-hydrothermal fluid evolution in the porphyry Copper-Molybdenum deposit at Butte, Montana [J]. *Economic Geology*, 2008, 103:307-334.
- [8] Zaw Khin, Gemmell J B, Large R R, et al. Evolution and source of ore fluids in the stringer system, Hellyer VHMS deposit, Tasmania, Australia:evidence from fluid inclusion microthermometry and geochemistry[J]. *Ore Geology Reviews*, 1996, 10:251-278.
- [9] Fan Hongrui, Hu Fangfang, Yang Kuifeng, et al. Fluid unmixing/immiscibility as an ore-forming process in the giant REE-Nb-Fe deposit, Inner Mongolian, China:Evidence from fluid inclusions[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2006, 89(1-3):104-107.
- [10] 刘敏, 张作衡, 王永强, 等. 新疆阿尔泰大东沟铅锌矿床流体包裹体特征及成矿作用[J]. *矿床地质*, 2009, 28(3):282-296.
Liu Min, Zhang Zuoheng, Wang Yongqiang, et al. Fluid inclusion characteristics and mineralization of Dadonggou Pb-Zn ore deposit in Altay, Xinjiang [J]. *Mineral Deposits*, 2009, 28 (3):282-296(in Chinese with English abstract).
- [11] 周振华, 王挨顺, 李涛. 内蒙古黄岗锡铁矿床流体包裹体特征及成矿机制研究[J]. *矿床地质*, 2011, 30(5):867-889.
Zhou Zhenhua, Wang Aishun, Li Tao. Fluid inclusion characteristics and metallogenic mechanism of Huanggang Sn-Fe deposit in Inner Mongolia[J]. *Mineral Deposits*, 2011, 30(5):867-889(in Chinese with English abstract).
- [12] Xu Jiuhua, Ding Rufu, Xie Yuling, et al. The source of hydrothermal fluids for the Sarekoubu gold deposit in the southern Altai, Xinjiang, China:Evidence from fluid inclusions and geochemistry [J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2008, 32(2/4):247-258.
- [13] Johnson James P, McCulloch Malcolm T. Sources of mineralising fluids for the Olympic Dam deposit (South Australia) :Sm-Nd isotopic constraints [J]. *Chemical Geology*, 1995,121 (1-4):177-199.
- [14] Gleeson S A, Smith M P. The sources and evolution of mineralising fluids in iron oxide-copper-gold systems, Norrbotten, Sweden:Constraints from Br/Cl ratios and stable Cl isotopes of fluid inclusion leachates [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2009, 73(19):5658-5672.

- [15] David Ofra Klein-Ben, Pearson D. Graham, Nowell Geoff M, et al. Mixed fluid sources involved in diamond growth constrained by Sr-Nd-Pb-C-N isotopes and trace elements [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2010, 289(1/2):123-133.
- [16] 胡受奚, 林潜龙, 等. 华北与华南古板块拼合带地质和成矿[M]. 南京:南京大学出版社, 1988:1-489.
Hu Shouxi, Lin Qianlong, et al. The geology and metallogeny of the amalgamation zone between ancient North China and South China Plate (Taking Qinling-Tongbai as an example) [M]. Nanjing:Nanjing University Press, 1988:1-489 (in Chinese with English abstract).
- [17] 罗铭玖, 张辅民, 董群英, 等. 中国钼矿床[M]. 郑州:河南科学技术出版社, 1991:1-408.
Luo Mingjiu, Zhang Fumin, Dong Qunying, et al. Molybdenum Deposits in China[M]. Zhengzhou:Henan Science and Technology Press, 1991:1-408(in Chinese with English abstract).
- [18] Mao J W, Pirajno F, Xiang J F, et al. Mesozoic molybdenum deposits in the east Qinling - Dabie orogenic belt:characteristics and tectonic settings[J]. *Ore Geology Reviews*, 2011, 43:264-293.
- [19] 刘孝善, 吴澄宇, 黄标. 河南栾川南泥湖—三道庄钼(钨)矿床热液系统的成因与演化[J]. *地球化学*, 1987, (3):199-207.
Liu Xiaoshan, Wu Chengyu, Huang Biao. Origin and evolution of the hydrothermal system in Nannihu-Sandaozhuang Molybdenum (Tungsten) ore deposit, Luanchuan County, Henan Province [J]. *Geochimica*, 1987, (3):199-207.
- [20] 徐兆文, 任启江, 邱检生. 河南省栾川三道庄和黄背岭矿区含矿矽卡岩的对比研究[J]. *矿物学报*, 1995, 15(1):88-97.
Xu Zhaowen, Ren Qijiang, Qiu Jiansheng. A comparative investigation of ore-bearing skarns in Sandaozhuang and Huangbeiling, Luanchuan County, Henan Province [J]. *Acta Mineralogical Sinica*, 1995, 15(1):88-97(in Chinese with English abstract).
- [21] 杨永飞, 李诺, 杨艳. 河南省栾川南泥湖斑岩型钼钨矿床流体包裹体研究[J]. *岩石学报*, 2009, 25(10):2550-2562.
Yang Yongfei, Li Nuo, Yang Yan. Fluid inclusion study of the Nannihu porphyry Mo-W deposit, Luanchuan county, Henan Province [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2009, 25(10):2550-2562 (in Chinese with English abstract).
- [22] 石英霞, 李诺, 杨艳. 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*, 2009, 25(10):2575-2587.
Shi Yingxia, Li Nuo, Yang Yan. Ore geology and fluid inclusion geochemistry of the Sandaozhuang Mo-W deposit in Luanchuan county, Henan province [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2009, 25(10):2575-2587.
- [23] 叶会寿, 毛景文, 李永峰, 等. 豫西南泥湖矿田钼钨及铅锌银矿床地质特征及其成矿机理探讨[J]. *现代地质*, 2006, 20(1):165-174.
Ye Huishou, Mao Jingwen, Li Yongfeng, et al. Characteristics and Metallogenic mechanism of Mo-W and Pb-Zn-Ag deposits in Nannihu ore field, western Henan Province [J]. *Geoscience*, 2006, 20(1):165-174.
- [24] 张国伟, 张本仁, 袁学诚, 等. 秦岭造山带与大陆动力学 [M]. 北京:科学出版社, 2001:1-855.
Zhang Guowei, Zhang Benren, Yuan Xuecheng, et al. *Qinling Orogenic Belt and Continental Dynamics* [M]. Beijing:Science Press, 2001:1-855(in Chinese with English abstract).
- [25] Peng P, Zhai M G, Ernst R E, et al. A 1.78Ga large igneous province in the North China Craton;the Xiong'er Volcanic Province and the North China Dyke Swarm[J]. *Lithos*, 2008, 101:260-280.
- [26] Mao J W, Xie G Q, Bierlein F, et al. Tectonic implications from Re-Os dating of Mesozoic molybdenum deposits in the East Qinling-Dabie orogenic belt [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2008, 72:4607-4626.
- [27] Han Yigui, Zhang Shihong, Franco Pirajno, et al. New ⁴⁰Ar-³⁹Ar age constraints on the deformation along the Machaoying fault zone:Implications for Early Cambrian tectonism in the North China Craton[J]. *Gondwana Research*, 2009, 16:255-263.
- [28] 毛景文, 李晓峰, 张荣华, 等. 深部流体成矿系统[M]. 北京:中国大地出版社. 2005:1-365.
Mao Jingwen, Li Xiaofeng, Zhang Ronghua, et al. *Mantle-derived Fluid-related Ore-forming System* [M]. Beijing:China Land Publishing House, 2005:1-365(in Chinese with English abstract).
- [29] 李永峰. 豫西熊耳山地区中生代花岗岩类时空演化与钼(金)成矿作用[D]. 中国地质大学(北京)博士学位论文, 2005:1-135.
Li Yongfeng. The Temporal-spatial Evolution of Mesozoic Granitoids in Xiong'ershan Area and Their Relationships to Molybdenite-gold Mineralization [D]. Ph. D Thesis, China University of Geosciences (Beijing), 2005:1-135 (in Chinese with English abstract)(unpubl.).
- [30] 朱赖民, 张国伟, 郭波, 李彝. 东秦岭金堆城大型斑岩钼矿床 LA-ICP-MS 锆石 U-Pb 定年及成矿动力学背景 [J]. *地质学报*, 2008, 82(2):204-220.
Zhu Laimin, Zhang Guowei, Guo Bo, et al. U-Pb (LA-ICP-MS) Zircon Dating for the Large Jinduicheng Porphyry Mo Deposit in the East Qinling, China, and Its Metallogenic Geodynamical Setting[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2008, 82(2):204-218(in Chinese with English abstract).
- [31] Mao J W, Xie G Q, Pirajno F, et al. Late Jurassic-Early Cretaceous granitoid magmatism in East Qinling, central-eastern China;SHRIMP zircon U-Pb ages and tectonic implications [J]. *Australian Journal of Earth Sciences*, 2010, 57, 51-78.
- [32] 向君峰, 赵海杰, 李永峰, 等. 华北地台南缘张士英岩体的锆石 SHRIMP U-Pb 测年、Hf 同位素组成及其地质意义 [J]. *岩石学报*, 2010, 26(3):871-887.
Xiang Junfeng, Zhao Haijie, Li Yongfeng et al., SHRIMP zircon U-Pb ages and Hf isotopic compositions of Zhangshiying intrusive complex in the southern margin of the North China Craton and their geological implications [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2010, 26(3):871-887.
- [33] 韩以贵. 豫西地区构造岩浆作用与金成矿的关系——同位素年代学的新证据[D]. 中国地质大学(北京)博士学位论文, 2007:1-136.
Han Yigui. Structural and magmatic evolution in Western Henan Province and their implications to gold mineralization:New

- geochronological evidence [D]. Ph. D thesis, China University of Geosciences (Beijing):2007:1-118 (in Chinese with English abstract).
- [34] 王团华, 毛景文, 王彦斌, 等. 小秦岭-熊耳山地区岩墙锆石 SHRIMP 年代学研究——秦岭造山带岩石圈拆沉的证据[J]. 岩石学报, 2008, 24(6):1273-1287.
Wang Tuanhua, Mao Jingwen, Wang Yanbin, et al. Research on SHRIMP U-Pb chronology in Xiaoqinling-Xionger'shan area: the evidence of delamination of lithosphere in Qinling orogenic belt [J]. Acta Petrologica Sinica, 2008, 24 (6):1273-1287 (in Chinese with English abstract).
- [35] 王团华, 毛景文, 谢桂青. 河南商城地区岩墙的锆石 SHRIMP U-Pb 年龄及其地质意义 [J]. 矿物岩石地球化学通报, 2008, 27(4):369-377.
Wang Tuanhua, Mao Jingwen, Xie Guiqing, Zircon SHRIMP U-Pb dating and its geological significance of dikes in Shangcheng area, Henan Province, Central China [J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2008, 27 (4):369-377 (in Chinese with English abstract).
- [36] 谢桂青, 毛景文, 李瑞玲, 等. 东秦岭宝丰盆地大营组火山岩 SHRIMP 定年及其意义[J]. 岩石学报, 2007, 23(10):2387-2396.
Xie Guiqing, Mao Jingwen, Li Ruiling, et al.. SHRIMP zircon U-Pb dating for volcanic rocks of the Daying Formation from Baofeng basin in eastern Qinling, China and its implications [J]. Acta Petrologica Sinica, 2007, 23(10):2387-2396(in Chinese with English abstract).
- [37] 汪江河. 河南三道庄钨钼矿区深部下层矿的找矿意义[J]. 地质调查与研究, 2009, 32(4):291-296.
Wang Jianghe. Significance of the Deep Ore Prospecting in Henan Sandaozhuang W-Mo Deposit[J]. Geological Survey and Research, 2009, 32(4):291-296(in Chinese with English abstract).
- [38] 向君峰, 毛景文, 裴荣富, 等. 南泥湖-三道庄钨(钼)矿的成岩成矿年龄新数据及其地质意义[J]. 中国地质, 2012, 39(2):458-473.
Xiang Junfeng, Mao Jingwen, Pei Rongfu, et al. New geochronological data of granites and ore from the Nannihu - Sandaozhuang Mo(W) deposit[J]. Geology in China, 2012, 39(2):458-473(in Chinese with English abstract).
- [39] 毛景文, 叶会寿, 王瑞廷, 等. 东秦岭中生代钨铅锌银多金属矿床模型及其找矿评价[J]. 地质通报, 2009, 28(1):72-79.
Mao Jingwen, Ye Huishou, Wang Ruiting, et al. Mineral deposit model of Mesozoic porphyry Mo and vein-type Pb-Zn-Ag ore deposit in the eastern Qingling, Central China and its implication for prospecting[J]. Geological Bulletin of China, 2009, 28(1):72-79(in Chinese with English abstract).
- [40] 刘孝善, 吴澄宇, 严正富, 等. 河南栾川南泥湖-三道庄钨(钼)矿床围岩蚀变的地质地球化学研究[J]. 地质找矿论丛, 1986, 1(4):27-39.
Liu Xiaoshan, Wu Chengyu, Yan Zhengfu, et al. Studies on geological geochemistry of wall-rock alteration of molybdenum (Tungsten) deposit from Nannihu -Sandaozhuang, Luanchuan County, Henan Province, China [J]. Contributions to Geology and Mineral Resources Research, 1986, 1(4):27-39.
- [41] Mao J W, Wang Y T, Ding T P, et al. Dashuiguo tellurium deposit in Sichuan Province, China:S, C, O and H isotope data and their implications on hydrothermal mineralization[J]. Resource Geology, 2002, 52:15-23.
- [42] Friedman I, O'Neil J R. Complication of stable isotope fractionation factors of geochemical interest in data of geochemistry [C]//Fleicher M (ed.). Geological Professional Paper. U. S. Geological Survey. 6th ed. 1977:440.
- [43] McCrea M. The isotopic chemistry of carbonates and a paleotemperature scale[J]. J. Chem. Phys., 1950, 18:849-857.
- [44] Coleman M L, Sheppard T J, Durham J J, et al. Reduction of water with zinc for hydrogen isotope analysis [J]. Analytical Chemistry, 1982, 54:993-995.
- [45] O'Neil J R, Clayton R N, Mayeda Toshiko K. Oxygen Isotope Fractionation in Divalent Metal Carbonates[J]. Journal of Chemical Physics, 1969, 51(2):
- [46] Matsuhisa Y, Goldsmith J R, Clayton R N. Oxygen isotope fractionation in the systems quartz-albite-anorthite-water [J]. Geochimica Cosmochimica Acta, 1979, 43:1131-1140.
- [47] 张理刚. 稳定同位素在地质科学中的应用——金属活化热液成矿作用及找矿[M]. 西安:陕西科学技术出版社, 1985:1-267.
Zhang Ligang, Geological Application for the Stable Isotope to Geology—The Hydrothermal Mineralization of Metal Activation and Its Prospecting [M]. Xi'an:Shaanxi Science and Technology Publishing House, 1985:1-267(in Chinese).
- [48] 郑永飞, 周根陶, 龚冰. 碳酸盐矿物氧同位素分馏的理论研究[J]. 高校地质学报, 1997, 3(3):242-255.
Zheng Yongfei, Zhou Gentao, Gongbing. Theoretical study of Oxygen isotope fractionation in carbonate minerals [J]. Geological Journal of China Universities, 1997, 3(3):241-255.
- [49] Meinert L D, Hedenquist J W, Satoh H, et al. Formation of anhydrous and hydrous skarn in Cu-Au ore deposits by magmatic fluids[J]. Economic Geology, 2003, 98:147-156.
- [50] 刘建明, 叶杰, 徐九华, 等. 胶东金矿床碳酸盐矿物的碳-氧和铈-钕同位素地球化学研究[J]. 岩石学报, 2003, 19(4):775-784.
Liu Jianming, Ye Jie, Xu Jiuhua, et al. C-O and Sr-Nd isotopic geochemistry of carbonate minerals from gold deposits in East Shandong, China[J]. Acta Petrologica Sinica, 2003, 19(4):775-784 (in Chinese with English abstract).
- [51] 刘家军, 何明勤, 李志明, 等. 云南白秧坪银铜多金属矿集区碳氧同位素组成及其意义[J]. 矿床地质, 2004, 23(1):1-10.
Liu Jiajun, He Mingqin, Li Zhiming, et al. Oxygen and Carbon Isotopic geochemistry of Baiyangping Silver-Copper polymetallic ore concentration area in Lanping Basin of Yunnan Province and its significance[J]. Mineral Deposits, 2004, 23(1):1-10(in Chinese with English abstract).
- [52] Hoefs J. Stable Isotope Geochemistry (4th Edition). Berlin: Springer-Verlag, 1997:1-201.
- [53] 祁进平, 陈衍景, 倪培, 等. 河南冷水北沟钨铅银矿床流体研究及矿床成因[J]. 岩石学报, 2007, 23(9):2119-2130.
Qi Jinping, Chen Yanjing, Ni Pei, et al. Fluid inclusion constraints on the origin of the Lengshuibeiou Pb-Zn-Ag deposit, Henan

- Province [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2007, 23 (9):2119–2130(in Chinese with English abstract).
- [54] 郑永飞, 陈江峰. 稳定同位素地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 2000:1–316.
- Zheng Yongfei, Chen Jiangfeng. *Stable Isotope Geochemistry*[M]. Beijing: Science Press, 2000:1–316(in Chinese).
- [55] 翟建平, 胡凯, 陆建军. 应用氢氧同位素研究矿床成因的一些问题探讨[J]. *地质科学*, 1996, 31(3):229–237.
- Zhai Jianping, Hu Kai, Lu Jianjun. Discussions on the applications of hydrogen and oxygen isotopes to the problems of ore genesis [J]. *Science Geologica Sinica*, 1996, 31 (3):229–237 (in Chinese with English abstract).
- [56] 陈衍景, 张莉. 含硫化物脉状矿床成矿流体的中阶段 δD 亏损: 实例和原因[J]. *地球化学*, 2008, 37(4):353–360.
- Chen Yanjing, Zhang Li. Middle-stage δD -depletion in ore fluids of sulfide-bearing lode deposits: Examples and origin [J]. *Geochimica*, 2008, 37(4):353–360(in Chinese with English abstract).
- [57] 陈振胜, 张理刚. 蚀变围岩氢氧同位素组成的系统变化及其地质意义: 以西华山钨矿为例[J]. *地质找矿论丛*, 1990, 5(4):69–79.
- Chen Zhensheng, Zhang Ligang. Hydrogen and Oxygen isotope study on altered rocks and its geological significance -- with the example of Xihuashan Tungsten ore deposit [J]. *Contributions to Geology and Mineral Resources Research*, 1990, 5 (4):69–79(in Chinese with English abstract).
- [58] 刘伟, 李新俊, 谭骏. 内蒙古大井铜-锡-银-铅-锌矿床的流体混合作用—流体包裹体和稳定同位素证据[J]. *中国科学(D 辑)*, 2002, 32(5):405–414.
- Liu Wei, Li Xinjun, Tanjun. Fluid mixing as the mechanism of formation of the Dajing Cu-Sn-Ag-Pb-Zn ore deposit, Inner Mongolia—Fluid inclusion and stable isotope evidence [J]. *Science in China(Series D)*, 2003, 46(7):652–663.
- [59] 郑永飞. 稳定同位素体系理论模式及其矿床地球化学应用[J]. *矿床地质*, 2001, 20(1):57–70.
- Zheng Yongfei. Theoretical modeling of stable isotope systems and its applications to geochemistry of hydrothermal ore deposits [J]. *Mineral Deposits*, 2001, 20(1):57–70(in Chinese with English abstract).
- [60] Barnes H L. *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits* [M]. 3rd Edition. New York: John Wiley and Sons, 1997:972p.
- [61] Canet Carles, Franco Sara I., Prol-Ledesma Rosa María, González-Partida Eduardo, Villanueva-Estrada Ruth Esther. A model of boiling for fluid inclusion studies: Application to the Bolaños Ag-Au-Pb-Zn epithermal deposit, Western Mexico [J]. *Journal of Geochemical Exploration* 2011, 110:118–125.
- [62] 祁进平. 河南栾川地区脉状铅锌银矿床地质地球化学特征及成因[D]. 北京大学: 博士学位论文, 2006:1–125.
- Qi Jinping. *Geology, Geochemistry and Genesis of Vein-Type Lead-zinc-silver Deposits in Luanchuan, Henan* [D]. Peking University: Ph.D thesis, 2006:1–125.

Source and evolution of the ore-forming fluid in the Nannihu–Sandaozhuang Mo (W) deposit: Constraints from C–H–O stable isotope data

XIANG Jun-feng¹, PEI Rong-fu¹, YE Hui-shou¹, WANG Chun-yi², TIAN Zhi-heng³

(1. *MRL Key Laboratory of Metallogeny and Mineral Assessment, Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China*; 2. *China Molybdenum Co., Ltd., Luoyang, 471542, Henan, China*; 3. *Luanchuan Longyu Molybdenum Co., Ltd., Luoyang, 471500, Henan, China*)

Abstract: The hydrothermal ore-forming process of the Nannihu–Sandaozhuang Mo (W) deposit can be divided into four stages, i.e., from early to late, (1) skarn and hornfels stage, (2) quartz – K-feldspar and retrograde stage, (3) quartz – sulfides stage and (4) quartz – carbonate stage. Based on studies of carbon, hydrogen and oxygen isotopes of different stages, the authors hold that the ore-forming fluid was derived mainly from the magmatic system and subordinately from the carbonate strata with minor organic matter. The atmospheric water probably made very little contribution to the ore-forming process. From early to late stage, the ore-forming process probably experienced immiscibility between melt and volatile-rich hydrothermal fluid, water-rock reaction, and phase separation of CO₂ rich gas from ore fluid caused by sudden decompression.

Key words: eastern Qinling; Nannihu; fluid inclusion; ore fluid; stable isotope

About the first authors: XIANG Jun-feng, male, born in 1982, engages in mineral resources survey and exploration; E-mail: xjf2929@163.com.