

河南省内乡县银洞沟银矿床流体成分研究*

张静¹ 祁进平^{2,3} 仇建军⁴ 尤世娜¹ 李国平⁴

ZHANG Jing¹, QI JinPing^{2,3}, QIU JianJun⁴, YOU ShiNa¹ and LI GuoPing⁴

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. 中国科学院广州地球化学研究所 成矿动力学重点实验室, 广州 510640

3. 南京大学 成矿作用国家重点实验室, 南京 210093

4. 河南省有色金属地质勘查总院, 郑州 450052

1. State Key Laboratory of Geological Processes and Mineral Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China

2. Key Laboratory of Metallogenic Dynamics, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China

3. State Key Laboratory for Endogenic Metal Deposits Research, Nanjing University, Nanjing 210093, China

4. Geological Survey of Henan Bureau of Nonferrous Metals, Zhengzhou 450052, China

2007-04-12 收稿, 2007-08-20 改回.

Zhang J, Qi JP, Qiu JJ, You SN and Li GP. 2007. Compositional study on ore fluid of the Yindonggou silver deposit in Neixiang county, Henan province, China. *Acta Petrologica Sinica*, 23(9):2217–2226

Abstract The Yindonggou silver deposit is a fault-controlled lode deposit, occurring in the Erlangping Terrane, the northeastern Qinling Orogen. It is hosted in the sericite-quartz schist of the Xiaozhai Formation, Erlangping Group. In this paper the deposit is determined to be of orogenic-type in terms of a systematic study of the molecular, ion and rare earth elements compositions of fluid inclusions. With CO₂-content ranging 12.829% ~ 22.172mol%, the fluid inclusions are dominated by CO₂-NaCl-H₂O composition, which characterizes the orogenic-type fluid-systems worldwide. The ore-fluids were mainly derived from metamorphic devolatilization of marine carbonate-containing lithologies in early stage, and boiled in middle stage and evolved into a meteoric water-dominated fluid-system in late stage. The ore metals, such as Ag, through coordinating with Cl⁻ and other anions, were extracted and enriched into fluids and then transported in early stage. Fluid-boiling probably caused rapid precipitation of ore metals in middle stage. Differences in contents of REE, Mg²⁺, Ca²⁺ and other ions in fluid inclusions between different levels and/or metallogenic stages can be related to hydrothermal alterations of wall-rocks.

Key words Ore-fluid, Orogenic-type deposit, Yindonggou silver deposit, Qinling orogen, Henan province

摘要 河南省内乡县银洞沟银矿床是产于东秦岭北部二郎坪地体中的断控脉状矿床, 主要赋矿围岩为二郎坪群小寨组绢云石英片岩。流体包裹体的气相、液相和稀土元素研究表明, 成矿流体的 CO₂ 含量为 12.829% ~ 22.172mol%, 属于 CO₂-NaCl-H₂O 体系, 与世界造山型流体成矿系统一致。成矿流体系统在早阶段主要为来自赋矿地层改造-变质脱水作用的深源变质水, 经中阶段沸腾, 向晚阶段大气降水热液演化。在早阶段, Ag 等成矿元素通过与 Cl⁻ 等离子络合而被萃取、富集到成矿流体中, 并被搬运; 流体沸腾导致大量金属成矿物质在中阶段快速沉淀。而不同深度、不同阶段的流体包裹体中 Mg²⁺、Ca²⁺、REE 等含量差异可由围岩的热液蚀变所致。

关键词 流体成分; 银洞沟银矿; 造山型银矿; 秦岭碰撞带; 河南

中图法分类号 P618.52

* 自然科学基金项目(40502012, 40425006)、国家 973 项目(2006CB403506 和 2006CB403508) 和南京大学内生矿床国家重点实验室以及高等学校学科创新引智计划(B07011)的资助。

第一作者简介: 张静, 女, 1977 年生, 博士, 副教授, 矿床地球化学专业, E-mail: zhangjing@cugb.edu.cn

20世纪70年代以来,造山-成矿问题成为固体地球科学研究的前缘。随着研究深入,科学家相继提出了造山型金矿(Bohlke, 1982; Groves *et al.*, 1998)和造山型矿床(陈衍景, 2006a)的概念,将大批脉状中温热液金矿床确定为造山型(Kerrick *et al.* 2000; Goldfarb *et al.*, 2001; Bielerin and Groves, 2006),陆续识别出一些造山型银矿(陈衍景等, 2003; 张静等, 2004; Chen *et al.*, 2004, 2005)、铅锌矿(祁进平等, 2007)、铜矿(Li *et al.*, 2005; 李文博等, 2007)、钼矿等(陈衍景, 2006a)。现在的问题是,在造山过程中,为什么有些流体系统形成金矿,而有些则形成银矿、铜矿、钼矿或其他矿种呢?显然,要解决这一问题,掌握成矿规律,就必须首先查明不同矿种成矿流体系统的成分特征,比较其差异和相似性(涂光炽和李朝阳, 2006)。然而,确定成矿流体成分是一项难度大、费时长的工作,目前研究薄弱,严重限制着元素成矿规律的认识和成矿预测。

银洞沟银矿床(伴金、铅锌)是继桐柏县破山银矿和洛宁县铁炉坪银矿之后,于1999年在东秦岭(河南省)发现的第三个大型银矿。该矿床发现于陈衍景和富士谷(1992)预测

的“夏馆银金铅矿段”内,是碰撞造山成岩成矿和流体作用模式(即CMF模式)(陈衍景, 1996; Chen, 1998)成功运用于成矿预测的典型实例。银洞沟矿床地质和地球化学特征与造山型金矿一致,已被厘定为造山型银矿(张静等, 2004, 2005),并被作为造山型矿床的典型代表(陈衍景, 2006a)。因此,研究银洞沟矿床的成矿流体成分特征,揭示成矿流体性质、来源、演化以及成矿物质的富集规律,不但有助于认识银洞沟矿床的成因,开展研究区成矿预测,而且可窥探造山型银矿形成的规律,为构建“华北大陆边缘造山-成矿理论体系”(陈衍景, 2006b)提供必要的依据。

1 矿床地质

内乡县银洞沟银矿床产于东秦岭造山带北坡的二郎坪地体(图1A; 张静等, 2004),南距朱夏断裂约4km(王志光等, 2003)。赋矿围岩为晚元古代—早古生代的二郎坪群,多数矿体产于二郎坪群上部小寨组含碳质细碎屑岩中,

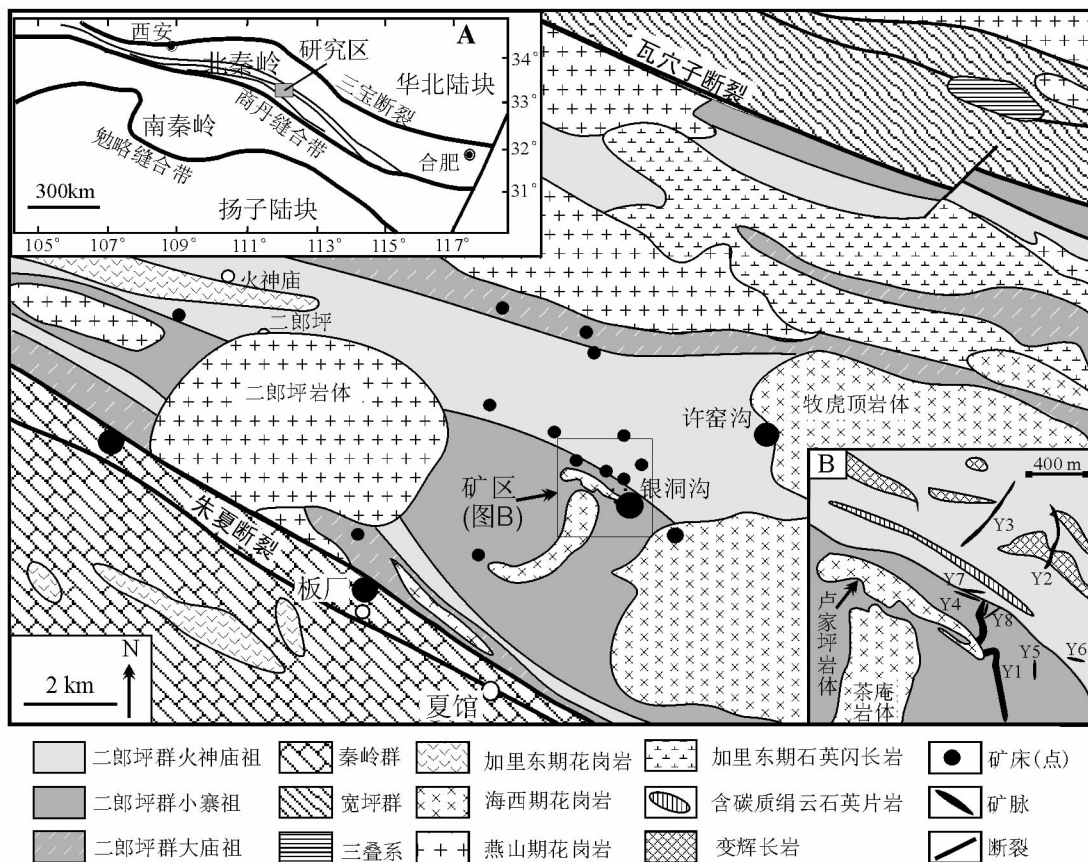


图1 银洞沟银矿地质图

A-秦岭造山带构造框架; B-主要矿脉分布

Fig.1 Geological map of the Yindonggou deposit. Figure A showing the tectonic framework of the Qinling Orogen; Figure B showing the distribution of main ore-lodes of the Yindonggou deposit.

主要岩性为绢云石英片岩;部分矿体产在火神庙组细碧角斑岩系中(王志光等,2001)(图1)。区域内岩浆岩发育,尤以晚加里东期、海西(-印支)期和燕山期花岗岩类最为醒目,而矿区主要发育卢家坪、茶庵等海西(-印支)期花岗岩类(图1)。

研究表明(张静等,2004,2005; Zhang and Chen,2005),朱夏断裂北侧的次级断裂构造控制了矿体/矿脉的定位,使已发现的8条矿脉的产状均与断裂构造一致。矿石可划分为石英脉型及蚀变岩型两大类。围岩蚀变主要有硅化、绢云母化、碳酸盐化、绿泥石化和粘土化等。常见的矿石矿物为自然银、辉银矿、黝铜矿-银黝铜矿、方铅矿、闪锌矿、黄铁矿、黄铜矿等;脉石矿物为石英、绢云母、绿泥石、方解石等。成矿构造背景经历了由挤压经剪切向伸展的转变,成矿过程也分为3个阶段,早阶段发育粗粒石英-毒砂-黄铁矿组合,中阶段发育细粒石英-闪锌矿-方铅矿-银金矿物组合,晚阶段发育石英-碳酸盐细脉。银-多金属矿化主要发生在中阶段。石英和碳酸盐矿物中的流体包裹体可分为富 CO_2 型、 CO_2 - H_2O - NaCl 型和 NaCl - H_2O 型3类,成矿流体具有中温(集中于 270°C ~ 370°C)、低盐度($<10\%$)的特点。从早到晚,流体盐度、压力降低,成矿深度变浅,成矿系统趋向开放。

在8条矿脉中,Y1矿脉规模最大($>1200\text{m}$)(图1B),矿化最好;该矿脉既切入二郎坪群地层,又穿过卢家坪花岗岩体(图1B),当矿脉切穿花岗岩体时,矿体与围岩界线清楚,蚀变带较窄,矿石品位增高,矿石类型主要为石英脉型。因此,Y1矿脉最具代表性,是本文研究的重点。

2 样品与测试

2.1 样品概述

研究样品主要采自银洞沟银矿床最大、最具代表性和复杂性的Y1号矿脉。流体包裹体样品选取不同成矿阶段的石英(表1):样品YDG13是早阶段的粗大、洁净的石英脉,变形微弱;样品YDG12、YDG14到YDG16和YDG31为富含多金属硫化物的中阶段样品(图2A),其石英粒度细小,多为烟灰色,可见波状消光、细粒化等应力变形特征(图2B);样品YDG17和YDG33为晚阶段的石英-碳酸盐脉,几乎不含硫化物(图2C)。样品YDG2、YDG4和YDG32手标本表现为早阶段特征,而显微镜下可见中阶段矿化的叠加现象(图2D),故本文将其作为早(中)阶段样品进行讨论。

表1 流体成分研究样品采样位置及特征

Table 1 Positions and features of the samples for studying fluid composition in the Yindonggou Ag deposit

序号	样品号	样品名称	取样位置	成矿阶段	测试对象
1	YDG1	小寨组含绢云母石英片岩(变质硅质岩)	远离矿体		全岩
2	YDG2	黄铁绢英岩型矿石	810m中段	早(中)	石英,全岩
3	YDG3	矿体下盘强蚀变(花岗岩)	810m中段		全岩
4	YDG4	贯入花岗岩中的黄铁绢英岩型矿石	810m中段	早(中)	石英
5	YDG5	矿体上盘弱蚀变(花岗岩)	810m中段		全岩
6	YDG6	矿体上盘花岗岩	810m中段		全岩
7	YDG8	远离矿体的花岗岩体	810m中段		全岩
8	YDG9	破碎带内的花岗岩	810m中段		全岩
9	YDG10	新鲜的花岗岩	810m中段		全岩
10	YDG12	石英多金属脉,富闪锌矿、方铅矿	760m中段	中	石英
11	YDG13	洁净石英脉	760m中段	早	石英
12	YDG14	石英多金属脉,硫化物颗粒较细	760m中段	中	石英,全岩
13	YDG15	条带状矿石,闪锌矿为主	760m中段	中	石英
14	YDG16	块状矿石,闪锌矿为主	760m中段	中	石英
15	YDG17	石英-方解石脉细及小寨组绢英片岩	760m中段	晚	石英,全岩
16	YDG31	石英多金属脉,硫化物颗粒较细	900m中段	中	石英
17	YDG32	石英多金属脉型矿石,硫化物颗粒较粗	900m中段	(早)中	石英
18	YDG33	碳酸盐脉	地表	晚	全岩

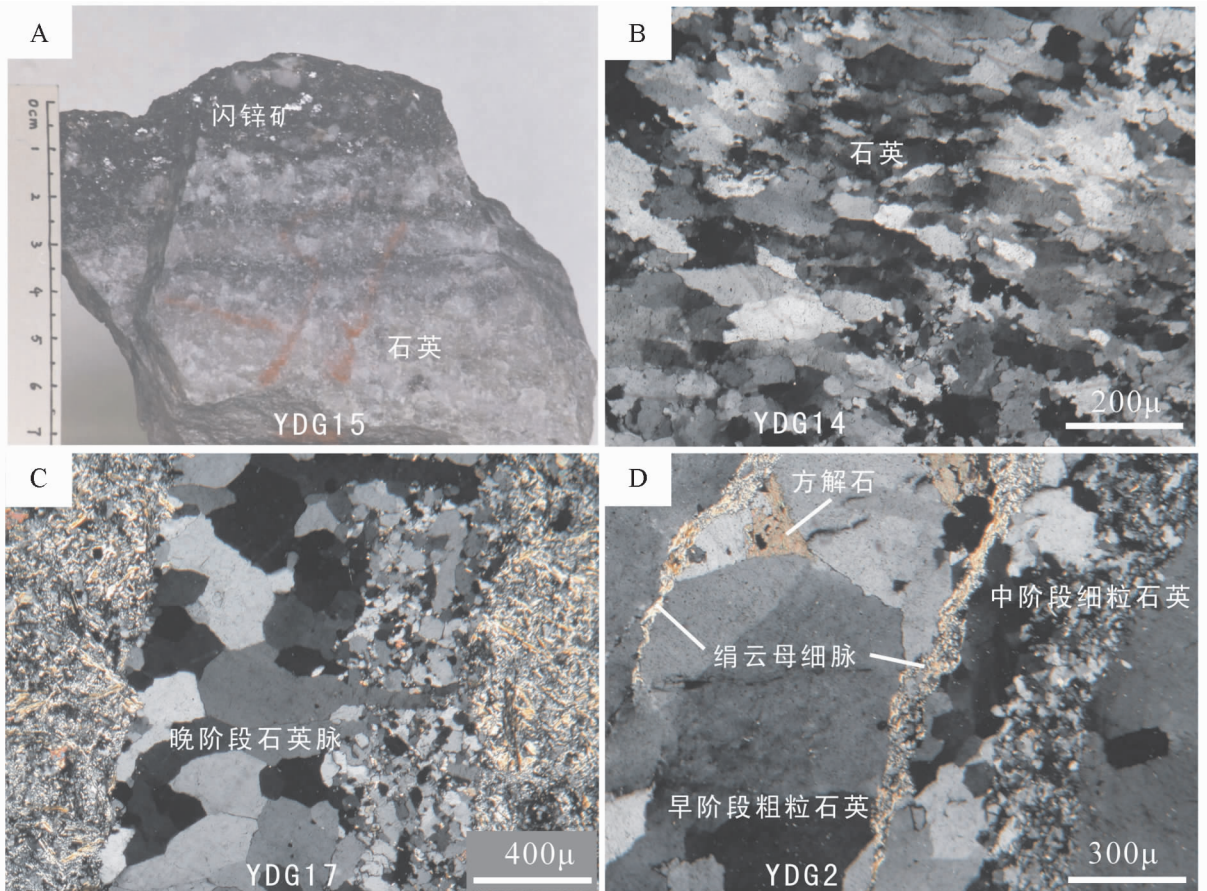


图2 银洞沟银矿床矿石及岩相学特征

A-条带状矿石; B-中阶段细粒石英及其波状消光现象; C-贯入地层的晚阶段粗粒半自形石英脉; D-中阶段细粒石英、绢云母交代、穿切早阶段石英

Fig.2 Photos showing ore petrography of the Yindonggou Ag deposit

A-banded structure of ore; B-the middle-stage fine-grained quartz with undulose extinction; C-The late-stage coarse-grained, euhedral quartz vein filling into sericite schist; and D-The early-stage quartz replaced and cut by middle-stage sericite veins and/or fine-grained quartz veins

2.2 实验方法及测试结果

流体包裹体气相、液相和稀土元素含量的分析测试工作在中国科学院地质与地球物理所矿物资源探查研究中心完成,样品制备、测试过程、实验条件和精确度如下:

(1) 包裹体样品清洗和制备

在显微镜下挑选出纯度大于99%、粒度为40~60目的石英样品,然后放入100mL烧杯中,加入1:1的HNO₃,并在60℃~80℃下加热12h;倒掉酸后,用蒸馏水清洗样品4~6遍,超声震荡5min,再用蒸馏水浸泡一周,每天换水一次;之后在60℃恒温烘箱内烘干样品,备用。

(2) 气相成分的提取和测试

取50mg石英样品放入洁净的石英管内,逐渐升温到100℃,抽真空,待分析管内压低于 6×10^{-6} Pa后,以1℃/3s的速度将爆裂炉内的温度逐渐升高到550℃,提取气体。然后用四极质谱仪测试包裹体的气相成分,四极质谱的型号为

日本真空技术株式会社生产的RG202型。工作条件为:SME电压-1.76V;电离方式EI;离子电压50eV;测量速度50msec/amu;仪器重复测定精密精度<5%。

(3) 液相成分的提取和测试

取石英样品1g在马福炉中爆裂10min,爆裂温度为500℃,然后加入5mL蒸馏水、超声离心震荡10min;提取离心后的清液,用离子色谱测量阴、阳离子成分。测试仪器为日本岛津公司(SHIMADZU)生产的HIC-6A型C-R5A色谱处理机,淋洗液是2.5mM邻苯二甲酸-2.4mM三(羟)甲基氨基甲烷;流速为阴离子1.2mL/min,阳离子1.0mL/min;重复测定精密精度<5%。

(4) 流体包裹体稀土元素的测试

将样品在150℃下烘干去除次生包裹体,然后放入石英管内,500℃爆裂15min,冷却后加3mL 5% HNO₃溶液,超声震荡10min,离心。浸取液用 1×10^{-9} Rh做内标,使用Finnigan MAT公司的ELEMENT等离子质谱计测试。主要实

验参数:RF 功率 1250W,分辨率 300,采样锥 1.1mm,Ni,截取锥 0.8mm,Ni;样品气流量 1.04L/min,辅助气流量 0.96L/min,冷却气流量 14.0L/min。仪器的检出限为 $n \times 10^{-12} \sim 0. n \times 10^{-12}$,相对误差 <15%。

银洞沟银矿床的矿石、地层和花岗岩类的稀土元素测试在南京大学成矿作用国家重点实验室完成。溶样过程和测试条件如下:①称取 50mg 样品置于洗净的 Teflon 溶样罐中,加入 1mL HF,敞口于 150℃ 蒸干;②加入 1.0mL HF,0.6mL HNO₃,盖好置于 190℃ 烘箱内加热,保温 96h 后开盖,敞口于电热板上蒸发至样品溶液呈液滴状;③除去样品中过量的 HF,加入 1mL 的浓硝酸,继续蒸发至呈液滴状,重复此步骤两次;④加 1.6mL HNO₃,拧紧钢套盖后置于 140℃ 烘箱内保温 3~5h,将样品溶解;⑤将溶液完全转移到 50mL 容量瓶中,在离心管中加入 1mL 500×10^{-9} 的 Rh 内标;再将样品溶液稀摇匀,转移到 50mL 离心管中,等待测试。测试使用的 ICP-MS 仪器型号是 Finnigan MAT Element 2,分析误差

<10% ,

3 测试结果与讨论

3.1 流体气相成分与矿床成因

银洞沟矿床包裹体气相成分以 H₂O 和 CO₂ 为主(表 2),含量分别为 75.415% ~ 86.008mol% 和 12.829% ~ 22.172mol%,其余为少量的 CH₄ (<0.532mol%)、C₂H₆ (0.179% ~ 0.604mol%)、N₂ (0.871% ~ 1.223mol%)、H₂S (0.002% ~ 0.012mol%)、Ar (<0.106mol%) 等。

在各类金矿系统中,造山型金矿流体系统的(CO₂ + CH₄)最高,达 5% ~ 30mol% (Kerrick *et al.*, 2000; 陈衍景, 2006a, 2007)。而银洞沟银矿床流体包裹体中,仅 CO₂ 含量即达 12.829% ~ 22.172mol%,应属典型造山型矿床成矿流体系统。

表 2 银洞沟矿床 Y1 矿脉石英中流体包裹体气相(mol%) 和液相($\times 10^{-6}$) 成分

Table 2 Molecule (mol%) and ion ($\times 10^{-6}$) contents in fluid inclusions of quartz separated from the Y1 vein, Yindonggou Deposit

中段	900m		810m		760m						
	样品号	YDG31	YDG32	YDG4	YDG2	YDG13	YDG12	YDG14	YDG15	YDG16	YDG17
成矿阶段	中	(早)中	早(中)	早(中)	早	中	中	中	中	中	晚
CH ₄	—	—	—	0.390	—	—	—	0.226	0.032	0.532	
H ₂ O	82.650	82.158	78.708	80.916	78.314	80.795	81.662	84.210	86.008	75.413	
N ₂	0.911	0.958	1.098	1.129	0.874	0.909	0.966	0.966	0.871	1.223	
C ₂ H ₆	0.422	0.290	0.436	0.367	0.312	0.262	0.227	0.179	0.225	0.604	
H ₂ S	0.004	0.004	0.002	0.012	0.005	0.005	0.004	0.005	0.004	0.005	
Ar	0.007	0.031	0.011	0.106	—	—	0.005	0.027	0.030	0.051	
CO ₂	16.006	16.560	19.745	17.080	20.495	18.030	17.136	14.387	12.829	22.172	
H ₂ O/CO ₂	5.160	4.960	3.990	4.737	3.820	4.480	4.770	5.850	6.700	3.400	
F ⁻	1.099	1.376	0.025	0.669	0.025	0.673	0.055	0.382	0.326	0.119	
Cl ⁻	13.368	15.281	11.063	11.641	14.397	19.274	14.432	3.089	3.319	2.553	
SO ₄ ²⁻	6.139	7.125	5.781	6.944	3.627	3.707	3.618	4.046	2.736	1.043	
Na ⁺	18.665	18.622	10.715	14.438	14.199	13.869	11.994	7.040	7.062	4.758	
K ⁺	2.906	2.752	1.096	6.345	1.321	1.428	0.732	1.849	1.481	0.661	
Mg ²⁺	0.066	0.074	0.090	0.072	0.063	0.092	0.054	0.090	0.063	0.111	
Ca ²⁺	0.668	0.673	0.708	0.515	0.703	0.460	0.587	0.679	1.872	3.377	
∑M ⁻	20.606	23.781	16.869	19.255	18.049	23.654	18.105	7.516	6.380	3.715	
∑M ⁺	22.306	22.121	12.609	21.370	16.286	15.849	13.367	9.658	10.478	8.906	
Cl/F	12.16	11.11	442.5	17.40	575.88	28.64	262.4	8.09	10.18	21.45	
Cl ⁻ /SO ₄ ²⁻	2.2	2.1	1.9	1.7	4.0	5.2	4.0	0.8	1.2	2.4	
Na ⁺ /K ⁺	6.4	6.8	9.8	2.3	10.7	9.7	16.4	3.8	4.8	7.2	

注:“—”表示低于检测限。

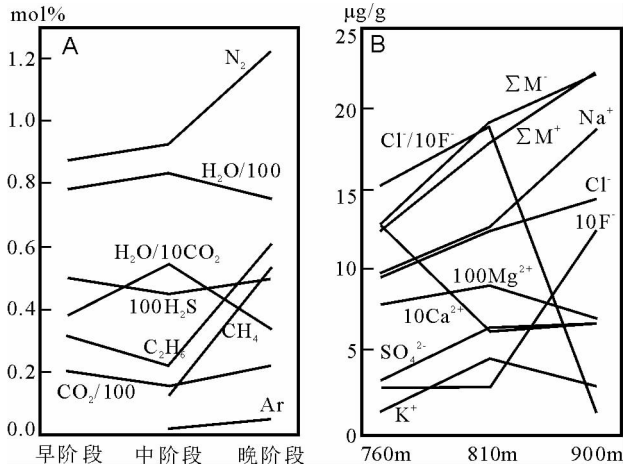


图3 不同成矿阶段和中段的流体成分变化

Fig. 3 Compositional variations of fluids between different metallogenic stages or levels

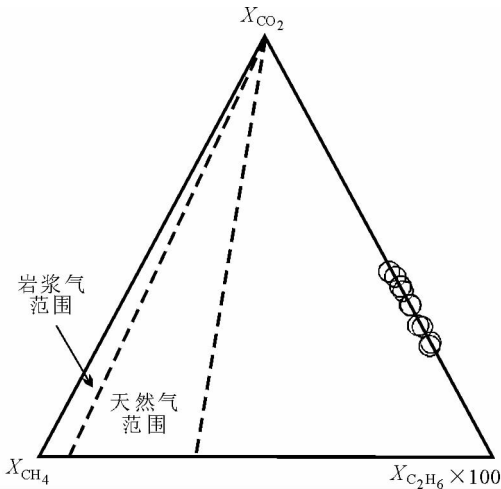


图4 成矿流体 X_{CH_4} - X_{CO_2} - $X_{C_2H_6} \times 100$ 图解

(底图据 Giggenbach *et al.*, 1994)

Fig. 4 X_{CH_4} - X_{CO_2} - $X_{C_2H_6} \times 100$ ternary diagram of the ore-forming fluid

Y1 矿脉不同中段之间的包裹体气相成分没有显著差异,但从早到晚显示了相似的成分变化。以 760m 中段为例(图 3A), CH_4 和 C_2H_6 含量在成矿早-中阶段较低,晚阶段较高; N_2 和 Ar 含量从早到晚逐渐增加; H_2O 含量在中阶段增高,而 CO_2 含量则在中阶段相应地减少, H_2O/CO_2 比值在中阶段增高。以上情况在一定程度上符合造山型金矿侧向分带清楚、垂向分带较弱的特点。

Giggenbach *et al.* (1994) 研究表明,流体中 CH_4/C_2H_6 是区分流体源区性质的重要指标,“岩浆气”基本不含 C_2H_6 ,而富集 CH_4 ;相反,来自地壳沉积物变质、改造的流体中的 C_2H_6 含量高。在 4 图上,银洞沟矿包裹体成分与岩浆型流体相差甚远,而落在“天然气”范围,表明成矿流体与岩浆

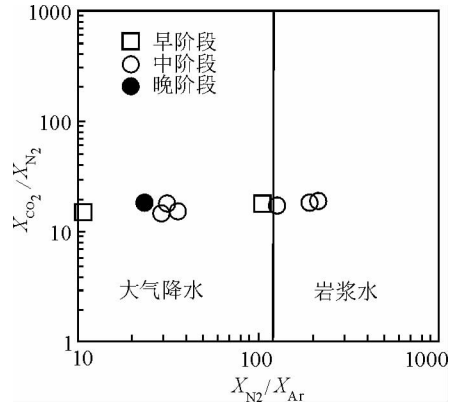


图5 成矿流体 X_{CO_2}/X_{N_2} - X_{N_2}/X_{Ar} 图解

(底图据 Norman *et al.*, 2002)

Fig. 5 X_{CO_2}/X_{N_2} - X_{N_2}/X_{Ar} diagram of the ore fluids

(Base map after Norman *et al.*, 2002)

作用关系不大,而应主要来自沉积地层的改造-变质脱水作用。

众所周知,与地球内部相比,地球表层系统(特别是大气圈)富集 N_2 和 Ar,因此,浅源的大气降水热液比深源的岩浆或变质热液具有更高的 N_2 和 Ar 含量(Chen *et al.*, 2001)。就银洞沟矿床而言,从早阶段到晚阶段, N_2 含量逐渐升高,即 $0.874\text{mol}\% \rightarrow 0.928\text{mol}\% \rightarrow 1.223\text{mol}\%$,指示成矿系统成矿流体系统逐渐开放,大气水热液不断混入流体成矿系统。同时,Ar 含量也从早到晚逐渐增高(图 3A),且流体中 K^+ 含量没有增高趋势(表 2)而排除了 K 衰变导致 Ar 含量增高的可能,因此,流体中的 Ar 应主要来自大气,同样指示大气降水在晚阶段混入成矿流体系统。此外,以上认识可以直观地显示在图 5 中,即成矿流体从深源的变质/岩浆热液演化为大气降水热液。

造山型成矿流体系统以富含 CO_2 为特征。高 CO_2 含量易使流体在上升过程中或在区域减压构造环境下发生沸腾,“沸腾使流体中 CO_2 大量逸失,导致 H_2O/CO_2 增高, HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 含量降低,Eh 值降低,pH 值增高,离子浓度增高,含金金属的配合物失稳分解,硫化物大量沉淀, Ag^+ 、 Au^+ 被还原为自然银和金而沉淀”(Chen *et al.*, 2001)。以上认识已被 Phillips and Evans(2004)模拟证实,因此 H_2O/CO_2 增高可作为流体沸腾的标志之一。表 2 和图 3 显示,银洞沟矿床中段阶段流体的 H_2O/CO_2 和阴、阳离子含量均显著高于早阶段和晚阶段,与铁炉坪铁矿(Chen *et al.*, 2001)、上宫金矿(Chen *et al.*, 2006)、康山金矿(王海华等, 2001)的情况一致,应指示中段阶段流体沸腾现象的存在。在流体 CO_2/N_2 - $(CO_2 + N_2)$ 关系图(图 6)中,银洞沟成矿阶段样品投影点落在沸腾流体范围内,也说明流体在中阶段发生沸腾作用(Norman *et al.*, 2002)。

综合上述,成矿流体系统属于造山型,早阶段为深源变质流体,经中段沸腾,向晚阶段大气降水热液演化。该结

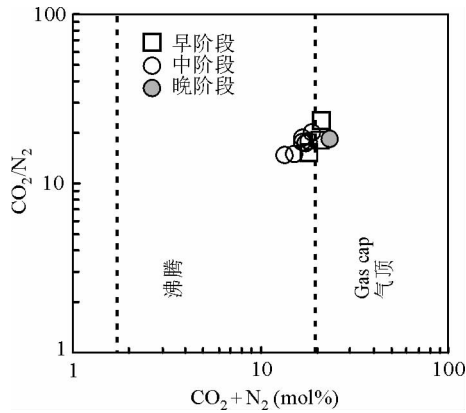


图6 不同成矿阶段流体的 $\text{CO}_2/\text{N}_2 \sim (\text{CO}_2 + \text{N}_2)$ 图解
(底图据 Norman *et al.*, 2002)

Fig. 6 CO_2/N_2 vs. $(\text{CO}_2 + \text{N}_2)$ diagram of the fluid inclusions from different metallogenic stages

论与流体包裹体均一温度从早到晚逐渐降低,成矿压力从早到晚由 280 ~ 320MPa 经 250 ~ 270MPa 降为 90MPa 等研究结果(详见张静等, 2004)相一致; 也与氢-氧-碳同位素体系揭示的流体系统由变质热液经变质-大气降水混合热液向大气降水热液演化的结论(张静等, 2005)相一致。

3.2 流体液相成分及其成因意义

在包裹体液相成分中,阳离子以 Na^+ 和 K^+ 为主,含量分别为 $4.758 \times 10^{-6} \sim 18.665 \times 10^{-6}$ 和 $0.661 \times 10^{-6} \sim 6.345 \times 10^{-6}$, 其次为 Ca^{2+} 离子 ($0.460 \times 10^{-6} \sim 3.377 \times 10^{-6}$) 和 Mg^{2+} 离子 ($0.063 \times 10^{-6} \sim 0.111 \times 10^{-6}$)。阴离子以 Cl^- 离子为主,含量为 $2.553 \times 10^{-6} \sim 19.274 \times 10^{-6}$, 其次为 SO_4^{2-} 离子 ($1.043 \times 10^{-6} \sim 7.125 \times 10^{-6}$) 和 F^- 离子 ($0.119 \times 10^{-6} \sim 1.376 \times 10^{-6}$)。流体中 Na^+/K^+ 比值为 2.3 ~ 16.4, $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ 比值为 0.8 ~ 5.2, Cl^-/F^- 比值大于 8(表 2), 因此,成矿流体在成分上总体属于 Na-Cl 型。实验研究(曾贻善, 1993)表明, Cl^- 离子易与 Ag 等成矿元素形成稳定络合物,有利于流体萃取、富集成矿元素。

在时间上,成矿流体系统的成分发生了规律性的变化。成矿早、中阶段流体的 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 Na^+ 、 K^+ 离子含量以及阴、阳离子总量都明显高于晚阶段(表 2, 图 3B), 说明早、中阶段流体浓度大,溶解成矿物质的能力强,在经过中阶段成矿物质大量沉淀后,流体浓度降低,导致晚阶段流体中离子含量降低。但是,从早、中阶段到晚阶段, Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 含量增高, Mg^{2+} 含量从 $0.063 \times 10^{-6} \sim 0.092 \times 10^{-6}$ 增高到 0.111×10^{-6} , Ca^{2+} 含量从 $0.460 \times 10^{-6} \sim 1.872 \times 10^{-6}$ 增高到 3.377×10^{-6} 。其原因可能是:(1)早、中阶段流体中 Cl^- 、 SO_4^{2-} 含量高, Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 离子无法沉淀,从而积累在流体中;(2)在硅化、钾化、钠化、绢英岩化等围岩蚀变过程中,流体萃取了围岩中的 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 离子。事实上,该解释已被野外观察和

显微岩相学研究(张静等, 2004)所证明,即硅化、绢云母化和硫化物化等围岩蚀变主要发生在成矿早、中阶段,而晚阶段较弱,而这些蚀变均可使围岩中的 Mg、Ca 等成分进入流体,使流体中的 Si、K、S 等成分沉淀; 相反,绿泥石化和碳酸盐化在早、中阶段较弱,在晚阶段较强而普遍,发育绿泥石脉和碳酸盐脉,此应属流体中 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 离子积累并沉淀的结果,因为绿泥石和碳酸盐都是富含 Mg、Ca 的矿物,而探针分析表明,银洞沟矿床 YDG7 和 YDG30 样品中绿泥石含 Mg 为 4.22% 和 4.45%。

在空间上,成矿流体的成分也有规律性变化。从深部(760m 中段)到浅部(900m 中段),流体包裹体的 F^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 Na^+ 离子含量以及阴阳离子总量逐渐增高(表 3, 图 3),其可能原因是:在流体自下而上的运移过程中,由于压力减小,气相组分(如 CO_2 、 H_2O 、 CH_4 等)逐渐沸腾逸失,导致流体成矿物质浓度相对增大。此外, Mg^{2+} 离子含量在 810m 中段最高, Ca^{2+} 离子含量在 900m 中段最高(表 2, 表 3, 图 3B),恰与在 810m 中段的绿泥石细脉较多,在 900m 中段及近地表碳酸盐脉较多的地质现象(张静等, 2004)相吻合。

表 3 不同标高石英中流体包裹体离子含量 ($\times 10^{-6}$) 的平均值

Table 3 Averages ($\times 10^{-6}$) of ion contents in fluid inclusions from quartz of different levels

标高	760m	810m	900m
样品个数	6	3	2
F^-	0.263	0.276	1.237
Cl^-	9.511	12.357	14.324
SO_4^{2-}	3.129	6.353	6.632
Na^+	9.82	12.641	18.644
K^+	1.245	4.492	2.829
Mg^{2+}	0.079	0.090	0.070
Ca^{2+}	1.280	0.622	0.671
ΣM^-	12.903	18.986	22.194
ΣM^+	12.424	17.845	22.213
Cl^-/F^-	152.3	189.4	11.6
$\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$	3.04	1.95	2.16

注:各项平均值由表 2 计算所得; M^+ 为阳离子; M^- 为阴离子。

3.3 稀土元素地球化学特征及其意义

银洞沟矿床流体包裹体以及围岩地层、花岗岩体、矿石及蚀变岩的稀土元素分析结果列于表 4。

样品 YDG6-YDG10 为 Y1 矿脉切穿的卢家坪花岗岩,其 $\Sigma \text{REE} = 101.497 \times 10^{-6} \sim 119.910 \times 10^{-6}$, $\delta \text{Eu} = 0.421 \sim 0.834$ (平均 0.591), L/H 比值为 10.417 ~ 13.518, 稀土配分曲线样式相似(图 7), 且具有壳源花岗岩的 REE 特征(Chen *et al.*, 2000)。从表 1、表 4 可见,样品 YDG9 采自破碎带,其 $\Sigma \text{REE} = 94.798 \times 10^{-6}$, 略低于其它样品,可能由于破碎带易于发生风化和热液蚀变所致。

表4 银洞沟矿床流体包裹体、矿石和围岩的稀土元素分析结果

Table 4 REE analyses of fluid inclusions, ores and wall-rocks of the Yindonggou Ag deposit

样品名称 样号	地层 (10^{-6})		蚀变及未蚀变花岗岩 (10^{-6})						脉体或矿石 (10^{-6})			包裹体 (10^{-12})	
	YDG1	YDG17	YDG3	YDG5	YDG6	YDG8	YDG9	YDG10	YDG2	YDG14	YDG33	YDG4	YDG13
La	1.157	24.036	15.695	25.181	31.474	29.450	22.178	28.071	1.803	2.489	1.747	101.6	41.7
Ce	2.143	45.366	26.836	47.904	51.766	47.460	40.294	41.349	2.880	6.090	4.143	135.8	38.8
Pr	0.221	5.561	2.760	4.967	5.743	5.400	4.094	5.440	0.260	0.884	0.750	15.2	8.5
Nd	1.032	18.590	8.936	14.207	17.732	16.663	15.487	14.669	0.883	4.744	4.781	51.7	22.9
Sm	0.204	4.562	1.984	3.147	3.691	3.154	3.832	4.095	0.194	2.707	3.273	9.9	8.8
Eu	0.082	0.962	0.254	0.553	0.535	0.659	0.610	0.882	0.037	2.011	1.655	11.3	10.9
Gd	0.191	4.270	1.957	4.085	4.165	3.528	3.747	2.607	0.134	3.041	3.257	12.6	11.9
Tb	0.043	0.700	0.211	0.407	0.400	0.432	0.400	0.341	0.023	0.700	0.739	1.7	2.8
Dy	0.178	2.905	1.221	2.080	2.265	2.145	2.095	1.564	0.113	3.429	3.206	7.1	10.0
Ho	0.023	0.636	0.186	0.338	0.423	0.435	0.318	0.342	0.017	0.670	0.698	1.4	2.3
Er	0.065	1.378	0.476	0.841	0.857	1.028	0.835	0.741	0.061	1.617	2.062	3.1	5.1
Tm	0.007	0.255	0.069	0.134	0.100	0.150	0.127	0.140	0.009	0.245	0.354	0.4	1.1
Yb	0.048	2.345	0.456	0.944	0.644	0.952	0.680	1.097	0.043	1.437	3.033	1.3	3.7
Lu	0.006	0.300	0.071	0.145	0.115	0.135	0.102	0.158	0.007	0.182	0.439	0.6	1.4
Σ REE	5.401	111.865	61.113	104.933	119.910	111.590	94.798	101.497	6.464	30.246	30.139	353.7	170.0
δ Eu	1.282	0.673	0.399	0.476	0.421	0.610	0.497	0.834	0.714	2.164	1.566	3.1	3.3
L/H	8.622	7.747	12.151	10.694	12.368	11.674	10.417	13.518	14.877	1.672	1.186	11.5	3.4

注: L/H 表示轻稀土/重稀土之比。

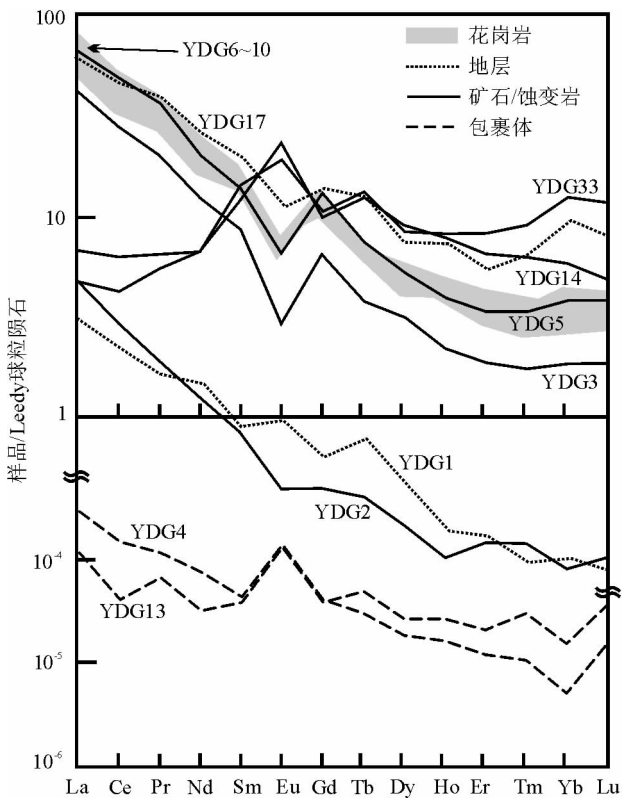


图7 银洞沟矿床稀土元素配分模式图

Fig. 7 Chondrite-normalized REE patterns for studied samples from Yindonggou Ag deposit

YDG5 和 YDG3 分别是采自矿体上、下盘的蚀变花岗岩, 其 Σ REE 也低于未蚀变花岗岩(图 7), 而且, 样品 YDG3 的蚀变程度强于样品 YDG5, 其 Σ REE 也显著低于样品 YDG5, 只有 61.113×10^{-6} , 说明成矿流体 REE 含量低, 成矿过程的水岩作用导致围岩 REE 降低。与样品 YDG5 和样品 YDG3 的 δ Eu 分别为 0.476 和 0.399, 显著低于未蚀变花岗岩的平均 δ Eu (0.591), 说明在水岩相互作用过程中, Eu 较其他稀土元素更易活化迁移。鉴于 Eu 有 Eu^{2+} 和 Eu^{3+} , 而其它稀土元素基本为正三价, 使 Eu 活动性较强的流体只能是还原性流体 (Chen and Fu, 1991; Chen and Zhao, 1997; Chetty and Frimmel, 2000; Distler *et al.*, 2004), 因此确定银洞沟矿床成矿流体系统总体属于性质。

表 4 和图 7 可见, 流体包裹体 (样品 YDG4-1 和 YDG13) 的 Σ REE 分别为 170.0×10^{-12} 和 353.7×10^{-12} , δ Eu 分别为 3.1 和 3.3, 与还原性流体 Σ REE 低、 δ Eu > 1 的特征 (Chen and Zhao, 1997) 完全一致, 进一步证明流体确属还原性。脉状矿石 (样品 YDG14) 和碳酸盐脉 (样品 YDG33) Σ REE 分别为 30.246×10^{-6} 和 30.139×10^{-6} , δ Eu 分别为 2.164 和 1.566, 正 Eu 异常显著, 同样证明它们确属还原性流体的沉淀物。样品 YDG2 是通过流体-花岗岩相互作用而形成的蚀变岩型矿石, 其 Σ REE = 6.464, δ Eu = 0.714, 二者均恰恰介于花岗岩和流体之间, 不但证明了前面关于流体性质认识的正确性, 而且证明了流体稀土元素地球化学作用规律 (Chen and Fu, 1991; 李伟强等, 2006) 的科学性。

稀土元素是示踪成矿流体来源的指示剂(黄智龙等, 2001; 李伟强等, 2006)。前述流体、矿石、花岗岩的稀土元素地球化学特征及其相互关系表明,成矿流体难以来自花岗岩浆作用。表4中,小寨组绢云石英片岩(样品YDG1)的 $\Sigma\text{REE} = 5.401 \times 10^{-6}$, $\delta\text{Eu} = 1.282$; 近矿围岩绢云石英片岩(YDG17)的 $\Sigma\text{REE} = 111.865 \times 10^{-6}$, $\delta\text{Eu} = 0.673$ 。虽然二者差异较大,但其总体特征与成矿流体接近,如果小寨组或类似岩石在深部缺氧条件下发生变质脱水,完全可以派生低 ΣREE 、高 δEu 的成矿流体。事实上,我们已经通过流体包裹体热力学和稳定同位素地球化学研究证明了成矿流体系统缘于陆内俯冲有关的变质脱水作用(张静等, 2004, 2005)。

4 结论

(1)成矿流体中 CO_2 含量高达12.829%~22.172mol%, Na^+ ($4.758 \times 10^{-6} \sim 18.665 \times 10^{-6}$)含量高于 K^+ ($0.661 \times 10^{-6} \sim 6.345 \times 10^{-6}$), Cl^- 含量 ($2.553 \times 10^{-6} \sim 19.274 \times 10^{-6}$)高于 SO_4^{2-} ($1.043 \times 10^{-6} \sim 7.125 \times 10^{-6}$),属于 CO_2 - $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ 体系,与典型的造山型矿床成矿流体系统一致;

(2)早阶段成矿流体主要来自沉积地层的改造-变质脱水作用,中阶段流体沸腾作用强烈,晚阶段流体主要来自大气降水热液循环;

(3)流体通过 Cl^- 离子与Ag等成矿元素的配合作用而活化萃取、富集和搬运了成矿物质,并通过沸腾使流体浓缩、还原,快速而大量沉淀成矿物质,形成矿床;

(4)流体包裹体、矿石、花岗岩和围岩地层的稀土元素地球化学特征表明,成矿流体总体属于还原性质,不可能来自矿区的花岗岩类,而可能来自围岩地层或相似岩石在缺氧条件下的变质脱水作用。

致谢 研究工作得到了陈衍景、阎国翰等教授的悉心指导,实验工作得到了陆建军教授以及朱和平、高剑峰高级工程师的帮助,向世红、王建明等高级工程师参加了野外工作,一并表示感谢。

References

Beilerin FP, Groves DI, Goldfarb RJ and Dube B. 2006. Lithospheric controls on the formation of provinces hosting giant orogenic gold deposit. *Mineralium Deposita*, 40: 874-88

Bohlke JK. 1982. Orogenic (metamorphic-hosted) gold-quartz veins. U. S. Geological Survey: Open-file Report 795, 70-76

Chen YJ. 1996. Fluidization model for intracontinental collision and its metallogenic significance: Theoretical inference and evidences from gold deposits in eastern Qinling Mountains. *Earth Science*, 3(4): 282-289 (in Chinese with English abstract)

Chen YJ. 1998. Fluidization model for continental collision in special reference to study on oreforming fluid of gold deposits in the eastern

Qinling Mountains, China. *Progress in Natural Sciences*, 8(4): 385-393 (in Chinese with English abstract)

Chen YJ. 2006a. Orogenic-type deposits and their metallogenic model and exploration potential. *Geology in China*, 33: 1181-1196 (in Chinese with English abstract)

Chen YJ. 2006b. Marginal Orogeny and Metallogeny Surround Sinokorea Continent. Proposal for National 973-Project, Chinese Academy of Sciences, 49 (in Chinese)

Chen YJ and Fu SG. 1991. Variation of REE patterns in early Precambrian sediments: Theoretical study and evidence from the southern margin of the northern China craton. *Chinese Science Bulletin*, 36: 1100-1104.

Chen YJ and Fu SG. 1992. Gold Mineralization in West Henan, China (in Chinese). Beijing: Chinese Seismological Press, 234 (in Chinese with English abstract)

Chen YJ, Li C, Zhang J, Li Z and Wang HH. 2000. Sr and O isotopic characteristics of porphyries in the Qinling molybdenum deposit belt and their implication to genetic mechanism and type. *Science in China Series D*, 43(S): 82-94

Chen YJ, Li J, Pirajno F, Lin ZJ and Wang HH. 2004b. Hydrothermal metallogeny of the Shanggong gold deposit: Studies on ore geology and fluid inclusion geochemistry. *Journal of Mineralogy and Petrology*, 24(3): 1-12 (in Chinese with English abstract)

Chen YJ, Ni P, Fan HR, Pirajno F, Lai Y, Su WC and Zhang H. 2007. Diagnostic fluid inclusions of different types hydrothermal gold deposits. *Acta Petrologica Sinica*, 23(9): 2085-2108 (in Chinese with English abstract)

Chen YJ, Pirajno F and Sui YH. 2004a. Isotope geochemistry of the Tieluping silver deposit, Henan, China: A case study of orogenic silver deposits and related tectonic setting. *Mineralium Deposita*, 39: 560-575

Chen YJ, Pirajno F and Sui YH. 2005. Geology and D-O-C isotope systematics of the Tieluping silver deposit, Henan, China: Implications for ore genesis. *Acta Geologica Sinica*, 79: 106-119

Chen YJ, Sui YH and Gao XL. 2001. Fluid geochemistry of Tieluping Ag ore and its implications for the CPMF model. In: Swets and Zeitlinger (eds). *Water-Rock Interaction*. Lisse, 689-692

Chen YJ and Zhao YC. 1997. Geochemical characteristics and evolution of REE in the Early Precambrian sediments: Evidences from the southern margin of the North China craton. *Episodes*, 20: 109-116

Chetty D and Frimmel HE. 2000. The role of evaporites in the genesis of base metal sulphide mineralisation in the Northern Platform of the Pan-African Damara Belt, Namibia. *Mineralium Deposita*, 35: 364-376

Distler VV, Yudovskaya MA, Mitrofanov GL, Prokof'ev VY and Lishnevskii EN. 2004. Geology, composition, and genesis of the Sukhoi Log noble metals deposit, Russia. *Ore Geology Reviews*, 24: 7-44

Giggenbach WF, Sheppard DS and Robinson BW. 1994. Geochemical structure and position of the Waiotapu geothermal field, New Zealand. *Geothermics*, 23: 599-644

Goldfarb R, Groves D and Cardoll S. 2001. Orogenic gold and geologic time: A global synthesis. *Ore Geology Reviews*, 18: 1-75

Groves D, Goldfarb R, Gebre M and Kerrich R. 1998. Orogenic gold deposits: A proposed classification in the context of their crustal distribution and relationship to other gold deposit types. *Ore Geology Reviews*, 13: 7-27

Huang ZL, Chen J, Han RS, Li WB, Gao DR, Zhao DS and Liu CQ. 2001. REE geochemistry of calcite-a gangue mineral in the Huize ore deposit, Yunnan. *Acta Mineralogica Sinica*, 21: 659-666 (in Chinese with English abstract)

Kerrich R, Goldfarb R, Groves D, Garwin S and Jia YF. 2000. The characteristics, origins and geodynamic settings of supergiant gold metallogenic provinces. *Science in China (D)*, 43 (supp.): 1-68

- Li WB, Chen YJ and Lai Y. 2005. The Bainaimiao Cu deposit in Inner Mongolia, China: A possible orogenic-type Cu deposit. In: Mao JW and Bierlein FP (eds.). Mineral Deposit Research: Meeting the Global Challenge. Berlin: Springer, 1321–1322
- Li WB, Lai Y, Sun XW and Wang BG. 2007. Fluid inclusion study of the Bainaimiao Cu-Au deposit in Inner Mongolia, China. *Acta Petrologica Sinica*, 23(9): 2165–2176 (in Chinese with English abstract)
- Li WQ, Gu LX, Tang JH, Zheng YC and Wu CZ. 2006. Behavior of Rare Earth Elements during Weathering of Sulphide at Wushan Copper Mine, Jiangxi Province, China. *Journal of the Chinese Rare Earth Society*, 24: 350–356 (in Chinese with English abstract)
- Norman DI, Blamey N and Joseph NM. 2002. Interpreting geothermal processes and fluid sources from fluid inclusion organic compounds and CO₂/N₂ ratios. In: Proceedings, 27th Workshop on Geothermal Reservoir Engineering. Stanford University, Stanford, California, 28–30
- Phillips GN and Evans KA. 2004. The role of CO₂ in the formation of gold deposits. *Nature*, 429: 860–863
- Qi JP, Chen YJ, Ni P, Lai Y, Ding JY, Song YW and Tang GJ. 2007. Fluid inclusion constraints on the origin of the Lengshuibeiou Pb-Zn-Ag deposit, Henan province. *Acta Petrologica Sinica*, 23(9): 2119–2130 (in Chinese with English abstract)
- Tu GC and Li CY. 2006. On comparative metallogeny. *Geochemica*, 35: 1–5 (in Chinese with English abstract)
- Wang HH, Chen YJ and Gao XL. 2001. The isotope geochemistry of the Kangshan gold deposit, Henan and its illustration of the CPMF model. *Mineral Deposit*, 20(2): 190–198 (in Chinese with English abstract)
- Wang ZG, Liu XD and Zhang ZB. 2001. The metallogenic condition and prospecting foreground of the silver poly-metals deposits in Erlangping Terrane in East Qinling Orogen. *Geology in China*, 28(7): 32–36 (in Chinese with English abstract)
- Wang ZG, Xiang SH and Liu XD. 2003. Geological character of Yindonggou large scale silver and gold poly metallic deposit in Henan province and its discovery process and geological signification. *Mineral Resource and Geology*, 17(supp.): 365–368 (in Chinese with English abstract).
- Zeng YS. 1993. The element migration in hydrothermal solution. Beijing: Geological Publishing House, 1–198 (in Chinese)
- Zhang J, Chen YJ, Li GP, Li ZL and Wang ZG. 2004. Characteristics of ore geology and fluid inclusion of the Yindonggou silver deposit, Neixiang county, Henan province: Implication for metallogenic type. *Journal of Mineralogy and Petrology*, 24(3): 55–64 (in Chinese with English abstract).
- Zhang J and Chen YJ. 2005. Ore Geology and Fluid-system of the Yindonggou Ag Deposit, Henan: Implications for Genetic Type. In: Mao JW and Bierlein FP (eds.). Mineral deposit research: Meeting the global challenge. Springer, 1447–1450
- Zhang J, Yan GP, Ye L, Li GP, Li ZL and Wang ZG. 2005. The C-H-O isotope systematics of the Yindonggou Ag-dominated poly-metals deposit in the Neixiang country, Henan province. *Acta Petrologica Sinica*, 21(2): 1359–1364 (in Chinese with English abstract)
- ### 附中文参考文献
- 陈衍景, 富士谷. 1992. 豫西金矿成矿规律. 北京: 地震出版社, 234
- 陈衍景, 李晶, Pirajno F, 林治家, 王海华. 2004. 东秦岭上宫金矿流体成矿作用: 矿床地质和包裹体研究. *矿物岩石*, 24(3): 1–12
- 陈衍景, 倪培, 范宏瑞, Pirajno F, 赖勇, 苏文超, 张辉. 2007. 不同类型热液金矿系统的流体包裹体特征. *岩石学报*, 23(9): 2085–2108
- 陈衍景, 隋颖慧, Pirajno F. 2003. CMF模式的排他性证据和造山型银矿的实例: 铁炉坪银矿同位素地球化学. *岩石学报*, 19(3): 551–568
- 陈衍景. 1996. 碰撞造山体制的流体演化模式: 理论推导和东秦岭金矿床氧同位素证据. *地质前缘*, 3(4): 282–289
- 陈衍景. 2006a. 造山型矿床、成矿模式及找矿潜力. *中国地质*, 33: 1181–1196
- 陈衍景. 2006b. 华北大陆边缘造山过程与成矿. 国家973项目申请书, 中国科学院, 1–49
- 黄智龙, 陈进, 韩润生等. 2001. 云南会泽超大型铅锌矿脉石矿物方解石REE地球化学. *矿物学报*, 21: 659–666.
- 李伟强, 顾连兴, 唐俊华, 郑远川, 吴昌志. 2006. 江西武山块状硫化物矿石表生风化过程中稀土元素地球化学行为. *中国稀土学报*, 24: 350–356.
- 李文博, 赖勇, 孙希文, 王保国. 2007. 内蒙古白乃庙铜金矿床流体包裹体研究. *岩石学报*, 23(9): 2165–2176
- 祁进平, 陈衍景, 倪培, 赖勇, 丁俊英, 宋要武, 唐国军. 2007. 河南冷水北沟铅锌银矿床流体包裹体研究及矿床成因. *岩石学报*, 23(9): 2119–2130
- 涂光炽, 李朝阳. 2006. 浅议比较矿床学. *地球化学*, 35: 1–5
- 王海华, 陈衍景, 高秀丽. 2001. 河南康山金矿同位素地球化学及其对CPMF模式的例证. *矿床地质*, 20(2): 190–198
- 王志光, 刘新东, 张振邦. 2001. 东秦岭二郎坪地体银多金属矿床成矿环境与找矿前景. *中国地质*, 28(7): 32–36
- 王志光, 向世红, 刘新东. 2003. 河南内乡县银洞沟大型银金多金属矿床地质特征、发现过程及其地质意义. *矿产与地质*, 17(增刊): 365–368
- 曾贻善. 1993. 热水溶液中化学元素的迁移形式. 北京: 地质出版社. 1–198
- 张静, 陈衍景, 李国平, 李忠烈, 王志光. 2004. 河南内乡县银洞沟银矿地质和流体包裹体特征及成因类型. *矿物岩石*, 24(3): 55–64
- 张静, 燕光谱, 叶霖, 李国平, 李忠烈, 王志光. 2005. 河南内乡县银洞沟银多金属矿床碳-氢-氧同位素地球化学. *岩石学报*, 21(5): 1359–1364