

山东七宝山Au-Cu矿床流体演化及成矿机理研究*

李顺达, 陈川[†], 夏芳, 高玲玲

(新疆大学 地质与矿业工程学院, 新疆中亚造山带大陆动力学与成矿预测自治区重点实验室, 新疆 乌鲁木齐 830047)

摘要: 矿床位于山东半岛SW部. 角砾状及脉状矿化发育在石英闪长玢岩与辉石闪长岩中. 成矿阶段划分为: I镜铁矿-自然金-石英阶段, II黄铁矿-黄铜矿-石英阶段, III贫硫化物-石英-方解石阶段. I阶段石英中发育富气相与含子矿物包裹体, 盐度分别为0.7~5.4 wt.%与40.6~51.3 wt.%, 均一温度352~479 °C; II阶段石英中发育富液相、富气相及含子矿物包裹体, 盐度分别为0.7~2.1 wt.%, 4.2~18.4 wt.%, 34.5~40.2 wt.%, 均一温度233~342 °C; III阶段仅发育富液相包裹体, 盐度5.0~9.9 wt.%, 均一温度135~246 °C. 石英样品氢氧碳同位素分析结果指示成矿流体初始为岩浆水, 随后大气降水混入, 并与含碳地层发生水-岩交换. 黄铁矿及黄铜矿硫同位素指示成矿物质源于石英闪长玢岩及部分其他围岩. 矿床属于典型的中温岩浆热液矿床.

关键词: 流体包裹体; 同位素地球化学; 岩浆热液矿床; 山东半岛

DOI: 10.13568/j.cnki.651094.651316.2020.05.12.0001

中图分类号: P611.1⁺1; P597⁺.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 2096-7675(2021)03-0321-013

引文格式: 李顺达, 陈川, 夏芳, 等. 山东七宝山Au-Cu矿床流体演化及成矿机理研究[J]. 新疆大学学报(自然科学版)(中英文), 2021, 38(3): 321-333.

英文引文格式: LI S D, CHEN C, XIA F, et al. Fluid evolution and mineralization mechanism in qibaoshan Au-Cu deposit, Shandong province[J]. Journal of Xinjiang University(Natural Science Edition in Chinese and English), 2021, 38(3): 321-333.

Fluid Evolution and Mineralization Mechanism in Qibaoshan Au-Cu Deposit, Shandong Province

LI Shunda, CHEN Chuan, XIA Fang, GAO Lingling

(School of Geology and Mining Engineering, Xinjiang Key Laboratory for Geodynamic Processes and Metallogenic Prognosis of the Central Asian Orogenic Belt, Xinjiang University, Urumqi Xinjiang 830047, China)

Abstract: The Qibaoshan Au-Cu deposit is located in the southwestern Shandong Peninsula. Mineralization occurs in breccia and veins within pyroxene diorite and quartz diorite porphyry. Three paragenetic stages are identified in Qibaoshan Au-Cu deposit: stage I specularite-gold-quartz, stage II pyrite-chalcopyrite-quartz, and stage III poor sulfide-quartz-calcite. Stage I fluids in vapor-rich and daughter mineral bearing inclusions have salinities of 0.7~5.4 wt.% and 40.6~51.3 wt.% homogenization temperature of 352~479 °C; Stage II fluids in liquid-rich, vapor-rich and daughter mineral bearing inclusions have salinities of 0.7~2.1 wt.%, 4.2~18.4 wt.%, 34.5~40.2 wt.%, respectively, homogenization temperature of 233~342 °C; Stage 3 fluids in liquid-rich inclusions have salinities of 5.0~9.9 wt.% and homogenization temperature of 135~246 °C. Oxygen, hydrogen, and carbon isotopic data of quartz indicate that the ore-forming fluids were of magmatic origin, then mixed with meteoric water, and had a water-rock reaction with carbon-bearing strata. Sulfur isotopic data for chalcopyrite and pyrite reveal that the ore-forming materials were mainly derived from quartz diorite porphyry, with minor contributions from wall rocks Qibaoshan is a mesothermal magmatic hydrothermal deposit.

Key words: fluid inclusion; isotope geochemistry; magmatic hydrothermal deposit; Shandong Peninsula

0 引言

矿床形成起源于丰富的热液系统, 流体包裹体记录了成矿热液的演化过程. 不同地质背景下的金属矿床呈

* 收稿日期: 2020-05-12

基金项目: 新疆大学博士科研启动基金(620312389).

作者简介: 李顺达(1992-), 男, 博士, 副教授, 从事矿床成因及成矿规律研究, E-mail: Shunda@xju.edu.cn.

[†] 通讯作者: 陈川(1972-), 男, 博士, 副教授, 从事空间地质信息集成与成矿预测研究, E-mail: xjzycc2017@163.com.

现迥异的流体包裹体特征^[1];造山型金矿通常富集低盐度的CO₂包裹体^[2];斑岩型铜矿以发育富气相与含子矿物包裹体为特征^[3,4];浅成低温热液矿床常见低盐度纯水包裹体^[5];IOCG型矿床的包裹体多源于H₂O-CO₂-NaCl体系^[6,7];MVT型矿床的包裹体则属于H₂O-NaCl-CaCl₂体系^[8].流体包裹体研究是解读成矿流体组成、温度、压力及矿床成因的关键.

七宝山Au-Cu矿床位于中国著名的黄金产地—山东半岛SW部.矿床由山东省第四地质勘查院于1978年发现,自矿山成立以来,已完成探槽工程45 000 m³,钻孔工程11 km,现已经探明Au金属量11.2 t, Cu金属量46 000 t.前人研究主要围绕矿床地质特征、年代学及硫、铅同位素等方面开展^[9-11],缺乏对成矿期次阶段、围岩蚀变特征、成矿流体性质的总结.有关矿床成因仍存在中低温热液型^[10,12]、隐爆角砾岩型^[11,13]、铁氧化物型等多种争论^[14].

本次研究在详细野外调研的基础上,重点关注地质特征、围岩蚀变、矿物共生组合及成矿流体.通过流体包裹体岩相学及显微测温研究成矿流体的相比比例、组成成分、捕获压力等特征,应用H-O-C-S同位素示踪成矿流体及物质来源,探讨流体演化过程并建立成矿模型,以期为进一步的找矿勘查工作提供理论依据与指导.

1 地质背景

1.1 区域地质

山东半岛西以NE-SW向延伸的郯庐断裂带为界,毗邻华北板块与扬子板块碰撞形成的苏鲁-大别超高压变质带^[15,16](图1(a)).中生代晚期,区域处于太平洋板块向西俯冲的构造背景下,形成大量NE-SW、NNE-SSW及E-W向断裂构造,包括发生大规模左旋剪切运动的郯庐巨型断裂带.区域从老到新,出露太古代、元古代、三叠纪、白垩纪及第四纪地层(图1(b)).太古代地层由麻粒岩、角闪岩和海相碳酸盐岩组成.元古代地层包括片岩、石墨片岩及角闪岩等.这些古老的变质岩主要分布在山东半岛北部.三叠纪超高压变质岩由花岗片麻岩、榴辉岩及大理岩组成.白垩纪地层主要为湖泊相沉积岩与陆相酸性火山岩.

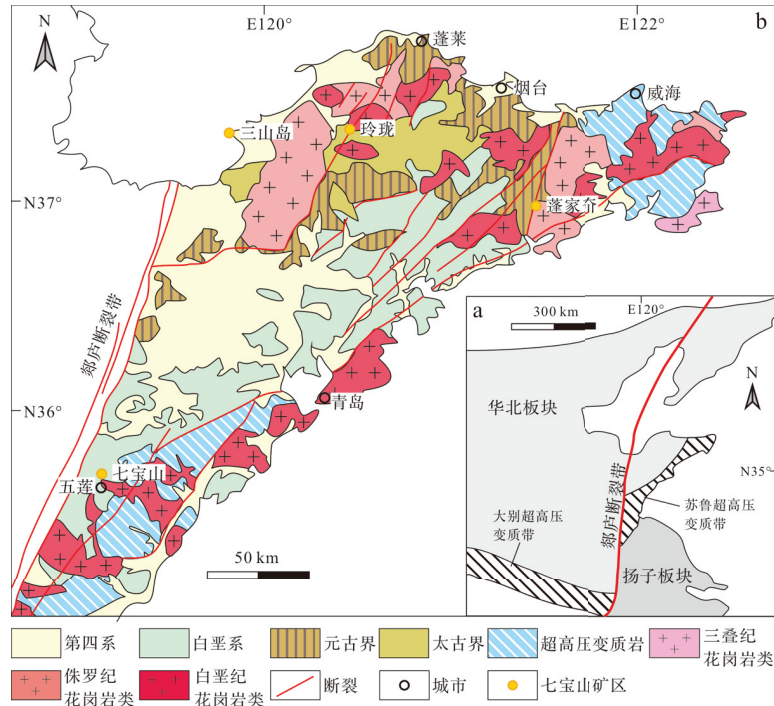


图 1 (a) 中国东部构造单元简图; (b) 山东半岛区域地质图(据参考文献[15]修改)

Fig 1 (a) Tectonic map of eastern China; (b) Regional geological map of the Shandong Peninsula (modified after reference [15])

中生代岩浆岩在山东半岛分布广泛.晚三叠世岩浆岩主要由石英正长岩、辉石正长岩、碱性辉长岩组成,锆石U-Pb年龄225 ~ 205 Ma^[17-19],岩石具有典型的幔源特征,形成于华北板块与扬子板块碰撞环境;晚侏罗世岩浆岩主要由偏铝质-弱过铝质的黑云母花岗岩、花岗闪长岩和二长花岗岩组成,锆石U-Pb年龄160 ~ 150

Ma^[20-22], 起源于太古代下地壳的部分熔融; 早白垩世岩浆岩包括花岗闪长岩、斑状花岗岩及二长花岗岩等, 锆石U-Pb年龄130~105 Ma^[23,24], 属于壳幔混合来源。

1.2 矿区地质

七宝山Au-Cu矿床产于山东五莲县NE部的一处火山杂岩体中, 距离五莲县约15 km. 该火山杂岩体由辉石闪长岩(175 Ma)、安山玢岩(130 Ma)、石英闪长玢岩(125 Ma)先后侵位形成^[25]. 矿区内主要发育NE、EW、NS向断裂构造(图2(a)). NE与EW向走滑断裂形成于矿化作用之前, 部分矿体赋存其中, 两组断裂交汇处形成隐爆角砾岩筒状构造. NS向断裂形成于矿化之后, 局部切割矿体。

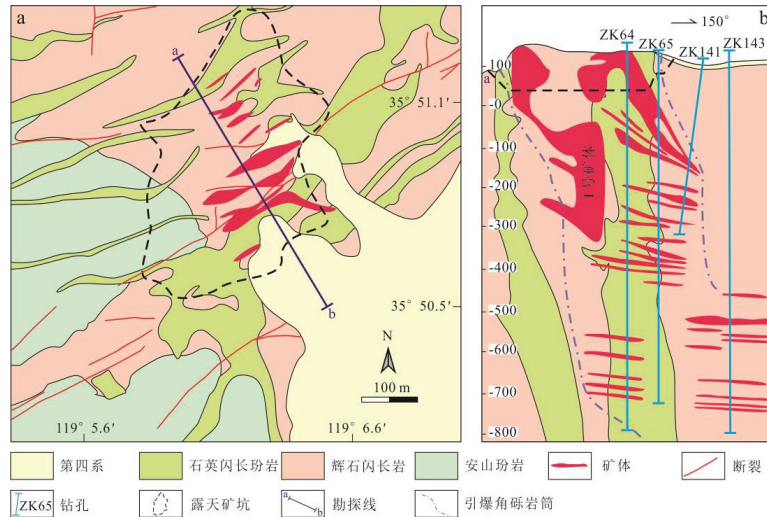


图 2 (a) 七宝山Au-Cu矿床矿区地质图(据参考文献[11]修改); (b) 矿体剖面图(据参考文献[11]修改)

Fig 2 (a) Geological map of the Qibaoshan Au-Cu deposit (modified after reference [11]); (b) Geological cross-section of the ore bodies (modified after reference [11])

矿区现已查明5条成矿带, 45条矿体. 矿体产出受隐爆角砾岩筒控制, 主要赋存于石英闪长玢岩及其邻近的辉石闪长岩中(图2(b)). 该隐爆角砾岩筒横截面呈椭圆状, 纵剖面呈管状, 整体倾向150°~160°, 倾角60°~70°, 平面上长750~800 m, 宽250~300 m. I号矿体规模最大, 经济价值最高, 占矿区Cu储量的74%, Au储量的46%. I号矿体长350 m, 平均厚度14 m, 整体倾向SE, 倾角45°, 平均Au品位2.89 g/t, 平均Cu品位0.96%. 其他矿体多呈脉状或透镜状产出, 倾向SE, 倾角约10°, Au品位2.46~4.44 g/t, Cu品位0.26~0.71%。

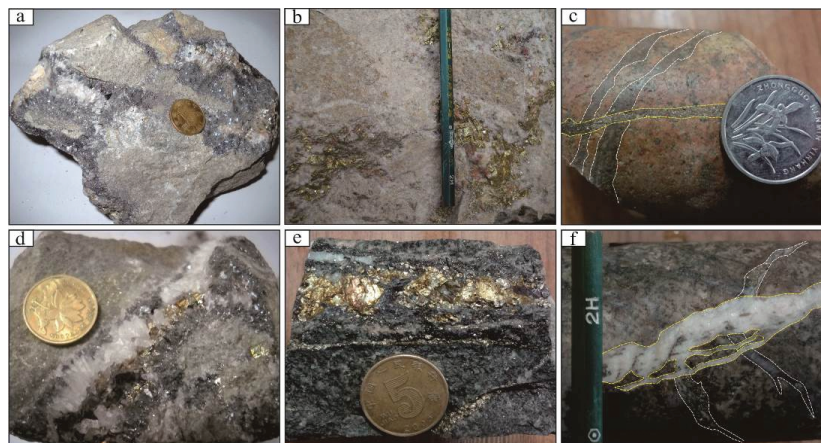


图 3 七宝山Au-Cu矿床矿石特征

Fig 3 Photographs of ore from the Qibaoshan Au-Cu deposit

- a. 角砾状矿石; b. 钾化角砾状矿石; c. 黄铁矿-黄铜矿-石英脉穿切镜铁矿-自然金-石英脉; d. 镜铁矿-黄铁矿-石英脉;
- e. 钾化黄铁矿-黄铜矿-石英脉; f. 贫硫化物-石英-方解石脉穿切黄铁矿-黄铜矿-石英脉。

矿石中主要金属矿物为镜铁矿、黄铜矿、黄铁矿和自然金, 次为方铅矿、闪锌矿、斑铜矿、方辉铜矿、辉铋矿、磁铁矿及菱铁矿(图3, 图4)。脉石矿物主要有石英、钾长石、黑云母、重晶石、方解石、绢云母、绿泥石及绿帘石等。角砾状矿化是矿区最主要的矿化类型, 矿石由胶结物(40%)与角砾(60%)组成(图3(a), 图3(b))。角砾主要成分为石英闪长玢岩和辉石闪长岩, 粒径10~25 cm。胶结物主要成分为金属矿物(镜铁矿、黄铁矿、黄铜矿等)与蚀变矿物(石英、钾长石、绢云母等)。脉状矿化也较为常见(图3(c)~图3(f)), 矿脉宽几毫米至几厘米不等, 主要由黄铁矿、黄铜矿、石英及绿帘石组成。

矿区内围岩蚀变发育, 从深部至浅部, 出现钾化-硅化→青磐岩化→绢云母化的蚀变分带。钾化-硅化空间上与Au-Cu矿化关系密切, 主要分布在矿脉及矿化角砾岩附近(图3(b), 图3(e)), 热液钾长石呈肉红色, 常见黑云母替代辉石、角闪石等镁铁质矿物; 青磐岩化广泛存在于辉石闪长岩、安山岩玢岩及石英闪长玢岩中, 铁镁质及长石类矿物发生蚀变, 形成大量的绿泥石、绿帘石及方解石。绢云母化主要分布在近地表的石英闪长玢岩及其与辉石闪长岩的接触带附近, 长石蚀变为绢云母, 并伴生少量石英。

据矿物组合特征及矿脉之间的穿切关系, 将热液成矿期划分为3个成矿阶段: I. 镜铁矿-自然金-石英阶段, 该阶段是Au的主要产出阶段, 伴生有少量磁铁矿、黄铁矿和重晶石等矿物。叶片状的镜铁矿广泛分布于石英胶结物中, 大小约几毫米, 局部呈细粒聚合体, Au主要呈裂隙金及包体金赋存于镜铁矿及石英颗粒中(图4(e), 图4(f)); II. 黄铁矿-黄铜矿-石英阶段, 该阶段是Cu的主要产出阶段, 主要矿物有石英、黄铁矿、黄铜矿及少量斑铜矿与辉铜矿。矿石中可观察到黄铁矿-黄铜矿-石英脉穿切早期镜铁矿-自然金-石英脉(图3(c)); III. 贫硫化物-石英-方解石阶段, 该阶段主要产出方解石及少量方铅矿、闪锌矿、菱铁矿、石英等矿物。方解石脉主要出现在矿化中心外围, 穿切早期矿脉(图3(f)), 显示其后生属性。

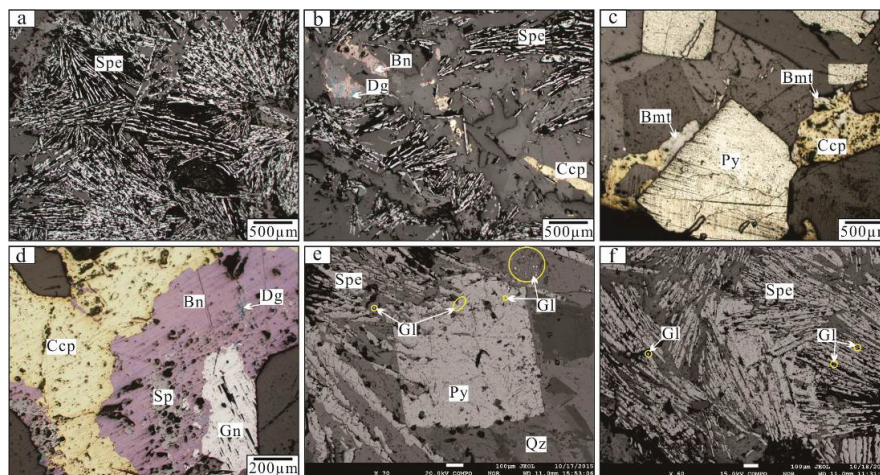


图4 七宝山Au-Cu矿床矿物显微镜及电镜特征

Fig 4 Photomicrographs and backscattered electron images showing important mineral assemblages of the Qibaoshan Au-Cu deposit

a. 叶片状的镜铁矿; b. 黄铜矿-斑铜矿交代镜铁矿; c. 黄铜矿-辉铋矿交代黄铁矿; d. 方铅矿-闪锌矿交代黄铜矿-斑铜矿-方辉铜矿; e. 赋存于石英及黄铁矿晶隙间的自然金(电镜); f. 赋存于镜铁矿中的自然金。Qz为石英; Py为黄铁矿; Spe为镜铁矿; Ccp为黄铜矿; Bn为斑铜矿; Dg为方辉铜矿; Sp为闪锌矿; Gn为方铅矿; Bmt为辉铋矿; Gl为自然金。

2 样品及分析方法

2.1 流体包裹体

不同阶段具有代表性的37件石英样品研磨为0.2~0.25 mm厚的测温片, 丙酮浸泡3~4小时, 清水冲洗, 彻底干燥后, 用于分析。通过岩相学观察, 对包裹体的形状、分布、气液比等进行详细刻画, 挑选17件发育典型包裹体的样品进行显微测温。流体包裹体分析在新疆大学地质与矿业工程学院新疆中亚造山带大陆动力学与成矿预测实验室完成, 分析仪器采用Nikon LV-150N型显微镜和Linkam THMS600型冷热台, 测温量程-196~600 °C, 0 °C以下精度为±0.2 °C, 100~600 °C精度为±2 °C。NaCl-H₂O体系气液两相包裹体, 通过冰点温度

估算其盐度^[26]. 含石盐子矿物包裹体,通过子矿物消失温度估算其盐度^[27].

2.2 H-O-C-S同位素

不同阶段的石英、黄铁矿、黄铜矿样品粉碎后在双目显微镜下进行挑选,保证纯度>99%,粒度40~60目. 相关的稳定同位素分析在核工业北京地质研究院分析测试研究中心完成,采用MAT253型质谱仪,分析精度<0.1‰. 氢同位素分析,将石英样品在150℃真空加热3小时,剔除不稳定挥发分,再将样品在反应炉中加热至500℃,释放包裹体中的H₂O,在410℃与锌粉反应转化为H₂进行测定^[28];氧同位素分析,使用BrF₅法^[29],在具有铂涂层的碳棒上转化为CO₂再进行测定;碳同位素分析,将石英样品在50℃下用H₃PO₄处理24小时转化为CO₂进行测定;硫同位素分析,将硫化物与Cu₂O反应,直到完全转化为SO₂再进行测定^[30].

3 实验结果

3.1 包裹体岩相学

流体包裹体岩相学观察,利用Hollister and Burruss^[31]的标准对石英颗粒中不同属性的包裹体进行区分:(1)成群分布或沿石英生长环带发育的包裹体为原生包裹体;(2)每一个沿着石英生长环带分布的包裹体簇群为一个流体包裹体组合^[32];(3)沿石英裂隙及晶体界面出现的簇状或线状排列的包裹体为次生包裹体,该类包裹体形成于成矿后,无需分析. 通过包裹体室温下的相态特征及冷却-加热条件下的相态变化^[33],各阶段石英颗粒中识别出3种类型的包裹体:富液相(LV型)、富气相(VL型)、含子矿物(S型)包裹体(图5).

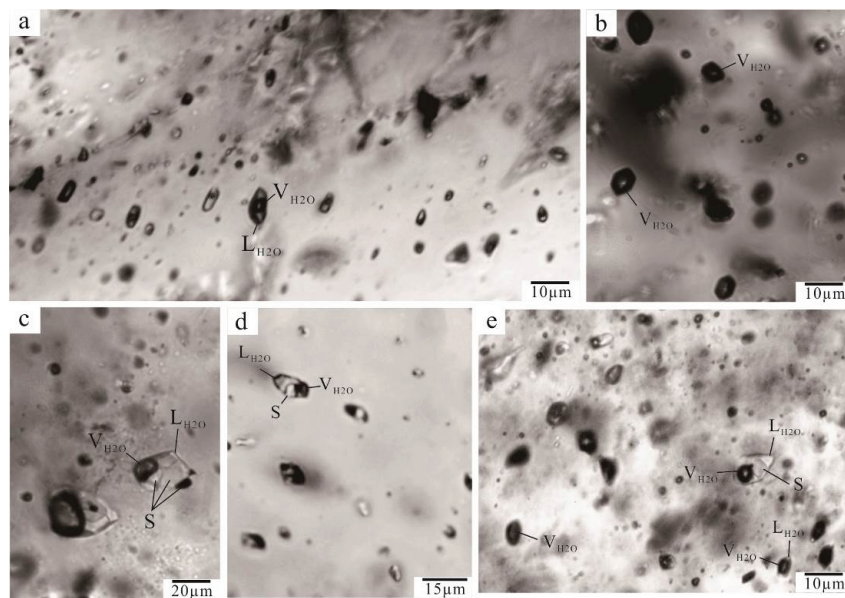


图5 七宝山Au-Cu矿床石英颗粒中流体包裹体岩相学特征

Fig 5 Photomicrographs of fluid inclusions in quartz grains of the Qibaoshan Au-Cu deposit

a. LV型包裹体; b. VL型包裹体; c. S₁型包裹体; d. S₂型包裹体; e. 沸腾包裹体组合. L_{H₂O}为液相; V_{H₂O}为气相; S为子矿物.

LV型包裹体(图5(a))常温下由气相水和液相水组成(V_{H₂O}+L_{H₂O}),气液比10~20%,大小6~12 μm,呈长方形或椭圆形,主要在II-III阶段石英颗粒中呈簇群或平行阵列产出.

VL型包裹体(图5(b))常温下由单一气相水(V_{H₂O})或气相水与液相水共同组成(V_{H₂O}+L_{H₂O}),后者气液比70~90%. VL型包裹体大小8~12 μm,呈椭圆状或次圆状,通常成群分布于I-II阶段石英颗粒生长环带中.

S型包裹体常温下由气相水、液相水及子矿物(V_{H₂O}+L_{H₂O}+S_{矿物})组成,根据所含子矿物类型与数目,划分为2个亚类:S₁型包裹体(图5(c))含有多个形状各异的子矿物,子矿物占包裹体容积的30~70%. S₁型包裹体多呈不规则形状,大小10~25 μm,气液比15~35%,部分包裹体中发育不透明子矿物,推测为金属矿物,该类包裹体仅少量出现于I阶段石英颗粒中;S₂型包裹体(图5(d))仅含有一个立方体晶型的石盐子矿物,包裹体呈椭圆状或次圆状,大小6~20 μm,气液比10~25%,通常与VL型包裹体共存于I-II阶段的石英颗粒中

(图5(e)).

3.2 包裹体显微测温

各阶段形状规则、大小 $>5\ \mu\text{m}$ 的原生流体包裹体用于显微测温(表1).

表 1 七宝山Au-Cu矿床各阶段石英中流体包裹体显微测温数据

Tab 1 Microthermometric data from fluid inclusions in hydrothermal quartz of the Qibaoshan Au-Cu deposit

样品	阶段	类型	数目	气液比	$T_{m(\text{ice})}$ ($^{\circ}\text{C}$)	$T_{m(\text{NaCl})}$ ($^{\circ}\text{C}$)	盐度(wt.%)	T_h ($^{\circ}\text{C}$)
QB-01	I	VL	15	70 ~ 80	-0.7 ~ -3.3		1.2 ~ 5.4	365 ~ 411
		S ₂	9			351 ~ 432	43.5 ~ 51.1	352 ~ 432
QB-03	I	VL	14	80 ~ 90			0.7 ~ 3.8	363 ~ 398
		S ₂	9			378 ~ 433	45.1 ~ 51.3	378 ~ 433
QB-05	I	S ₂	16			331 ~ 382	40.7 ~ 45.5	355 ~ 403
QB-06	I	S ₁	7	15 ~ 30				447 ~ 479
QB-09	I	VL	5	75 ~ 85	-2.8 ~ -0.9		1.6 ~ 4.6	369 ~ 412
		S ₂	16			330 ~ 369	40.6 ~ 44.2	356 ~ 387
QB-11	I	S ₂	12			368 ~ 410	44.9 ~ 48.5	368 ~ 412
		VL	6	75 ~ 85	-0.9 ~ -2.1		1.6 ~ 3.5	367 ~ 405
QB-13	I	VL	5	~ 95				395 ~ 425
QB-18	II	LV	18	15 ~ 25	-14.7 ~ -8.7		12.5 ~ 18.4	249 ~ 329
		S ₂	8			258 ~ 322	35.0 ~ 39.9	265 ~ 322
QB-22	II	LV	12	20 ~ 25	-5.2 ~ -2.5		4.2 ~ 8.1	288 ~ 339
		VL	5	~ 70	-0.4 ~ -1.2		0.7 ~ 2.1	307 ~ 342
QB-25	II	LV	16	20 ~ 25	-11.4 ~ -8.7		12.5 ~ 15.4	243 ~ 315
		S ₂	7			254 ~ 325	34.5 ~ 40.2	257 ~ 298
QB-28	II	LV	15	15 ~ 25	-7.3 ~ -4.2		6.9 ~ 10.9	233 ~ 264
QB-29	II	S ₂	12			265 ~ 313	35.6 ~ 39.2	260 ~ 322
QB-31	III	LV	16	20 ~ 25	-6.5 ~ -3.5		5.7 ~ 9.9	135 ~ 187
QB-32	III	LV	12	15 ~ 20	-5.6 ~ -3.4		5.6 ~ 8.7	165 ~ 246
QB-36	III	LV	9	15 ~ 20	-5.0 ~ -3.6		5.9 ~ 7.9	156 ~ 223
QB-37	III	LV	21	20 ~ 25	-6.3 ~ -3.0		5.0 ~ 9.6	147 ~ 203

注: $T_{m(\text{ice})}$ 为冰点温度; $T_{m(\text{NaCl})}$ 为石盐子矿物完全溶解温度; T_h 为均一温度.

I. 镜铁矿-自然金-石英阶段主要发育S₂、S₁、VL型包裹体, 分别占比60%、30%、10%. 升温时, S₂型包裹体展现出3种不同的均一方式:(1) 气相先消失, 子矿物后消失, 包裹体均一至液相;(2) 子矿物先消失, 气相后消失, 包裹体均一至液相;(3) 气相与子矿物近同时消失, 包裹体均一至液相. 其中方式(3)最为普遍. S₂型包裹体均一温度352 ~ 433 $^{\circ}\text{C}$, 子矿物消失温度295 ~ 433 $^{\circ}\text{C}$, 对应盐度37.8 ~ 51.3 wt.%; S₁型包裹体以子矿物逐一溶解达到均一, 均一温度447 ~ 479 $^{\circ}\text{C}$; VL型包裹体冰点温度-3.3 ~ -0.7 $^{\circ}\text{C}$, 对应盐度1.2 ~ 5.4 wt.%, 包裹体均一至气相, 均一温度363 ~ 425 $^{\circ}\text{C}$.

II. 黄铁矿-黄铜矿-石英阶段主要发育LV、VL、S₂型包裹体, 分别占比50%、30%、20%. LV型包裹体冰点温度-2.5 ~ -14.7 $^{\circ}\text{C}$, 对应盐度4.2 ~ 18.4 wt.%, 包裹体均一至液相的温度为233 ~ 339 $^{\circ}\text{C}$; VL型包裹体冰点温度-1.2 ~ -0.4 $^{\circ}\text{C}$, 对应盐度0.7 ~ 2.1 wt.%, 包裹体均一至气相的温度为307 ~ 342 $^{\circ}\text{C}$; S₂型包裹体表现出与I阶段相似的3种均一方式, 子矿物溶解温度254 ~ 325 $^{\circ}\text{C}$, 对应盐度34.5 ~ 40.2 wt.%, 包裹体均一至液相的温度为257 ~ 322 $^{\circ}\text{C}$.

III. 贫硫化物-石英-方解石阶段仅发育LV型包裹体, 记录了成矿热液体系的最低温度与盐度. LV型包裹体冰点温度-6.5 ~ -3.0 $^{\circ}\text{C}$, 对应盐度5.0 ~ 9.9 wt.%, 包裹体均一至液相的温度为135 ~ 246 $^{\circ}\text{C}$.

3.3 H-O-C-S同位素

I-III阶段12件石英样品H-O-C同位素分析结果显示(表2): $\delta^{18}\text{O}_{\text{石英}}$ 值范围11.1 ~ 13.4‰, $\delta D_{\text{H}_2\text{O}}$ 值范围-106.2 ~ -86.6‰, $\delta^{13}\text{C}$ 值范围-24.7 ~ -1.9‰, 根据Clayton^[34]的石英-水平衡函数($1000\ln\alpha_{\text{石英-水}} = 3.38 \times 10^6 \times T^{-2} - 3.40$), 计算流体包裹体 $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 值范围-2.5 ~ 7.9‰. 硫同位素分析结果显示(表3): 5件黄铜矿样品 $\delta^{34}\text{S}$ 值范围0.8 ~ 4.8‰, 平均值2.9‰, 5件黄铁矿样品 $\delta^{34}\text{S}$ 值范围0.4 ~ 6.1‰, 平均值4.4‰.

表 2 七宝山Au-Cu矿床各阶段石英H-O-C同位素分析结果

Tab 2 H-O-C isotope data from quartz of the Qibaoshan Au-Cu deposit

样品	阶段	矿物	$\delta^{18}\text{O}_{\text{石英}}(\text{‰})_{\text{SMOW}}$	$\delta\text{D}_{\text{H}_2\text{O}}(\text{‰})_{\text{SMOW}}$	T_h (°C)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}(\text{‰})_{\text{SMOW}}$	$\delta\text{C}_{\text{H}_2\text{O}}(\text{‰})_{\text{PDB}}$
QB-01	I	石英	11.3	-86.6	370	6.5	-1.9
QB-03	I	石英	11.7	-89.1	410	7.9	-6.2
QB-09	I	石英	11.6	-92.4	370	6.8	-5.5
QB-11	I	石英	11.4	-92.2	410	7.6	-11.0
QB-18	II	石英	11.4	-101.9	300	4.5	-12.9
QB-22	II	石英	11.9	-101.2	260	3.4	-13.3
QB-25	II	石英	11.2	-104.5	300	4.3	-15.1
QB-28	II	石英	11.1	-104.1	260	2.6	-7.6
QB-31	III	石英	12.1	-105.2	160	-2.5	-16.3
QB-32	III	石英	12.0	-105.3	200	0.3	-15.8
QB-36	III	石英	13.4	-106.2	160	-1.2	-24.7
QB-37	III	石英	12.8	-103.8	200	1.1	-20.1

表 3 七宝山Au-Cu矿床黄铜矿及黄铁矿硫同位素分析结果

Tab 3 Sulfur isotope data from chalcopyrite and pyrite of the Qibaoshan Au-Cu deposit

样品	矿物	$\delta^{34}\text{S}_{\text{硫化物}}(\text{‰})_{\text{CDT}}$	采样位置
JT-1-1	黄铜矿	4.8	钻孔ZK64, -42 m 标高
JT-2-1	黄铜矿	2.8	钻孔ZK65, -75 m 标高
JT-2-2	黄铜矿	2.7	钻孔ZK65, -371 m 标高
JT-4-1	黄铜矿	3.6	钻孔ZK141, -150 m 标高
JT-7-1	黄铜矿	0.8	钻孔ZK143, -545 m 标高
JT-3-1	黄铁矿	0.4	钻孔ZK64, -40 m 标高
JT-3-2	黄铁矿	4.9	钻孔ZK64, -45 m 标高
JT-5-1	黄铁矿	6.1	钻孔ZK65, -370 m 标高
JT-6-1	黄铁矿	5.3	钻孔ZK141, -152 m 标高
JT-6-2	黄铁矿	5.5	钻孔ZK143, -540 m 标高

4 讨论

4.1 流体沸腾及压力估算

流体沸腾属于流体不混融的特殊形式^[35]. 七宝山Au-Cu矿床I-II阶段流体沸腾作用明显, 并被下述现象证实:(1) I-II阶段石英颗粒中普遍出现富气相包裹体(VL型), 指示流体捕获时含有大量的气体挥发分;(2) 共生的富气相(VL型)及含子矿物包裹体(S型)具有一致的均一温度, 说明其近同时捕获, 并代表沸腾流体包裹体组合(图5(e));(3) 含子矿物包裹体(S型), 表现出子矿物与气相近同时消失的均一方式, 指示流体捕获于沸腾状态下的临界环境.

沸腾包裹体组合的均一温度与石英结晶温度相近, 可近似代表成矿温度. 通过Driesner and Heinrich^[36]的P-T- X_{NaCl} 图解(图6), I-II阶段流体的捕获压力可通过沸腾包裹体组合的均一温度与盐度进行估算, 而III阶段缺乏流体沸腾证据, 仅能通过LV型包裹体的均一温度与盐度估算其最小捕获压力. 矿体与围岩界线清晰, 并赋存于断裂构造中, 说明成矿于静水环境^[37], 估算成矿压力为80 ~ 200 bar, 成矿深

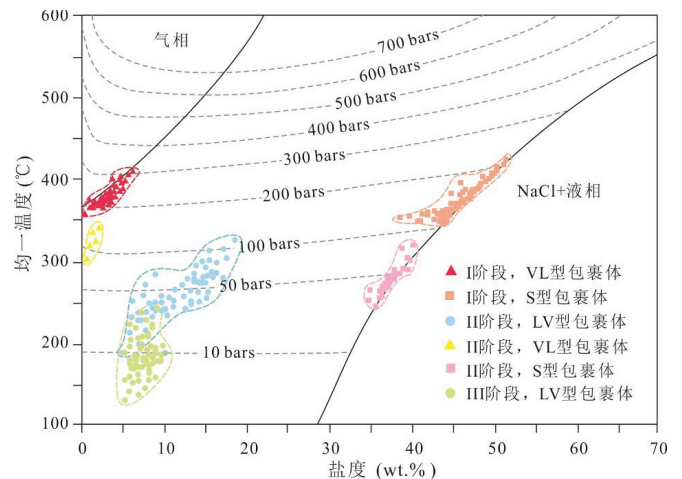


图 6 七宝山Au-Cu矿床NaCl-H₂O体系P-T- X_{NaCl} 图解(底图据参考文献[36])

Fig 6 P-T- X_{NaCl} diagram of NaCl-H₂O system in Qibaoshan Au-Cu deposit (after reference [36])

度0.8 ~ 2.0 km.

矿石中出现镜铁矿及重晶石等氧化物相, 指示矿区剥蚀深度较浅, 深部可能出现硫化物相. 矿化形式从浅部的角砾状矿化逐渐向深部的脉状、网脉状矿化转化, 暗示矿区深部有形成斑岩型矿化的可能, 成矿前景较好.

4.2 成矿流体来源及演化

流体包裹体岩相学特征及显微测温结果指示成矿早期至晚期, 流体组分与P-T条件不断变化, 成矿流体可能具有多种来源, 应用H-O-C同位素可进一步示踪流体来源并探究其演化过程^[38].

I阶段样品点落在氢氧图解岩浆水范围下方(图7), 该范围同时与变质水部分重叠, 但鲁南地区缺少早白垩世的区域变质作用, 可排除变质流体来源的可能. VL与S₂型包裹体捕获于流体沸腾体系, 而含有多个子矿物的S₁型包裹体可能属于熔-流包裹体的范畴^[39], 该类包裹体记录了硅酸盐熔体向卤水溶液的转变过程, 富含成矿元素, 形成于母质岩浆流体出溶作用. 综上所述, I阶段成矿流体以岩浆水为主, 几乎没有大气降水的参与. II阶段样品点出现向大气降水线偏移的趋势. 相较于I阶段, VL型包裹体数目明显减少, 指示成矿流体从大规模沸腾转变为局部沸腾, 而熔-流包裹体(S₂型)的缺失与低盐度包裹体(LV型)的出现则暗示大气降水的参与. II阶段随着大气降水的混入, 成矿流体温度与盐度不断降低, 大量气相组分逸出, LV型包裹体占据主导. III阶段样品点更靠近大气降水线, 石英颗粒中仅捕获低温、低盐度的LV型包裹体. 从II到III阶段, 出现“¹⁸O同位素漂移”现象^[38](图7), δD 值几乎无变化, 这一特征反映随着时间的推移, 大气降水的混入量逐渐增加.

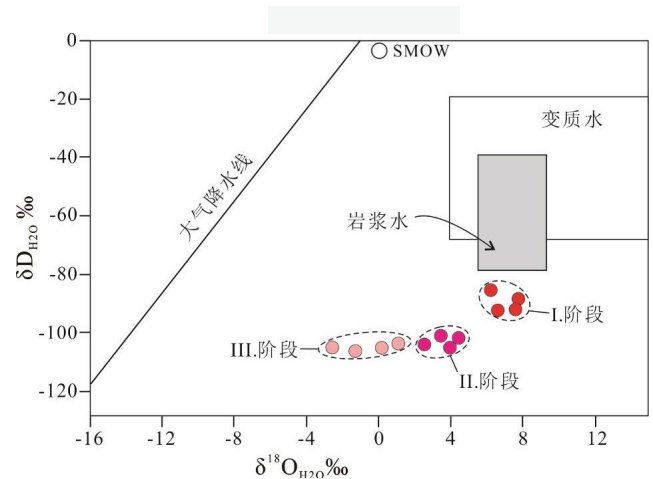


图7 七宝山Au-Cu矿床氢氧同位素图解(底图据参考文献^[38])

Fig 7 δD vs. $\delta^{18}O$ diagram in Qibaoshan Au-Cu deposit (after reference ^[38])

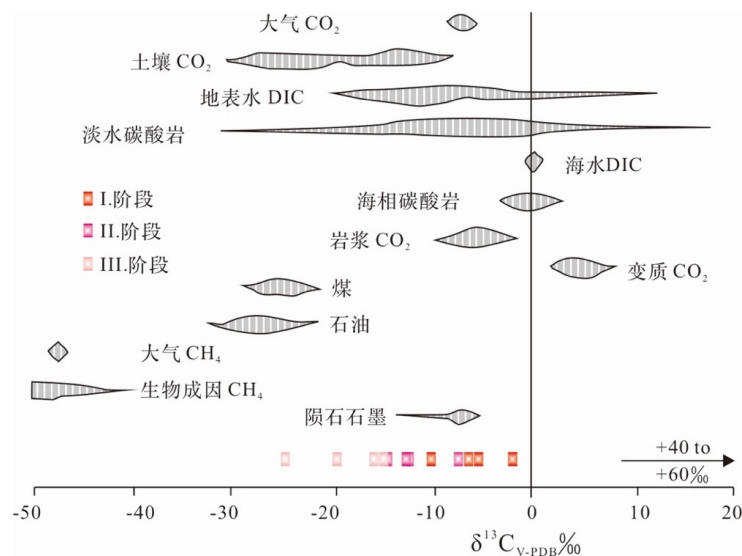


图8 自然界碳同位素储库范围(底图据参考文献^[44])

Fig 8 Geological reservoirs of $\delta^{13}C$ values (after reference ^[44])

值得注意的是各阶段的 δD 值均明显偏低, 并投影在岩浆水范围下方. δD 值的变化受到多方面因素的制约:(1) 岩浆去气作用可引起大规模的同位素分馏, 使岩浆水的 δD 值降低50 ~ 80%^[40], 但这种去气作用也伴随着 $\delta^{34}S$ 值的降低, 矿区硫化物 $\delta^{34}S$ 值并未发生明显变化, 排除了岩浆去气作用的可能;(2) 水-岩交换作用也会

影响流体中的 δD 值变化^[41]. 黑云母与角闪石等造岩矿物的 δD 值可低至-170^[42], 这些矿物普遍存在于矿区的辉石闪长岩和石英闪长玢岩中. 当成矿流体与这些围岩发生水-岩交换作用, 可导致流体中 δD 值降低. 相较于大气降水, 岩浆水的流动范围有限, 水-岩交换作用主要影响成矿II-III阶段; (3) 沸腾作用对流体 δD 值的影响主要发生在相分离过程中, 蒸汽相D相对富集, 而剩余流体相D相对亏损^[43]. 流体沸腾主要影响成矿I-II阶段; (4) 大气降水通常含有较低的 δD 值^[38], 当大气降水与岩浆水发生混合时, 混合体系中的 δD 值降低. 流体混合主要影响成矿II-III阶段.

当矿床脉石矿物中缺少石墨类矿物, 脉石矿物的碳同位素组成可近似代表成矿流体中的碳同位素组成^[44,45]. 矿区各阶段石英包裹体的 $\delta^{13}C$ 值为-1.9 ~ -24.7‰, 宽泛的 $\delta^{13}C$ 值变化, 反应其多源成因. 成矿体系中 ^{13}C 的端元组成分别与岩浆 CO_2 与含碳有机质(石油、煤、化石等)相对应(图8), 推测成矿流体中的 ^{13}C 最初源于岩浆 CO_2 , 随着大气降水的混入与循环对流, 成矿流体不断从区域地层萃取有机碳组分.

综上所述, 基于流体包裹体及H-O-C同位素分析, 笔者认为形成七宝山Au-Cu矿床的成矿流体最初为岩浆成因, 随后大气降水逐渐混入, 流体不断与围岩发生水-岩交换作用并萃取成矿有利组分, 成矿流体记录了从沸腾体系到混合体系的变化过程.

4.3 成矿物质来源

硫化物广泛存在于各类金属矿床中, 其硫同位素组成可示踪成矿流体及物质来源^[46-49]. Ohmoto^[50]指出热液矿物硫同位素组成是总硫同位素组成、氧逸度、酸碱度、离子强度及温度的函数, 即 $\delta^{34}S = f(\delta^{34}S_{\Sigma S}, fO_2, pH, I, T)$, 当硫同位素达到分馏平衡时, 矿物硫可近似代表流体中的硫同位素组成($\delta^{34}S_{\text{矿物}} \approx \delta^{34}S_{\text{流体}}$). 本次研究结合前人数据显示, 各类硫化物 $\delta^{34}S$ 值具有 $\delta^{34}S_{\text{黄铁矿}} > \delta^{34}S_{\text{闪锌矿}} > \delta^{34}S_{\text{黄铜矿}} > \delta^{34}S_{\text{方铅矿}}$ 的规律(图9), 与硫化物结晶顺序一致, 指示硫同位素已达到分馏平衡, 即 $\delta^{34}S_{\text{矿物}} \approx \delta^{34}S_{\text{流体}}$. 矿区硫化物 $\delta^{34}S$ 值范围0.3 ~ 6.1‰, 平均值3.5‰, 与花岗岩类 $\delta^{34}S$ 储库相近($\delta^{34}S = -3 \sim 3 \text{‰}$)^[50], 说明岩浆为成矿提供了重要的物质来源, 偏高的 $\delta^{34}S$ 值(>3‰)可能源于流体与围岩的水-岩交换作用.

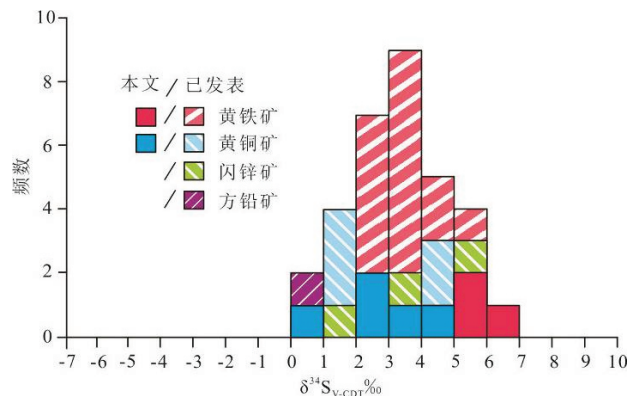


图9 七宝山Au-Cu矿床硫同位素直方图(已发表数据引自参考文献[9,10])
Fig 9 Histogram of sulfur isotope data for the Qibaoshan Au-Cu deposit (published data from [9,10])

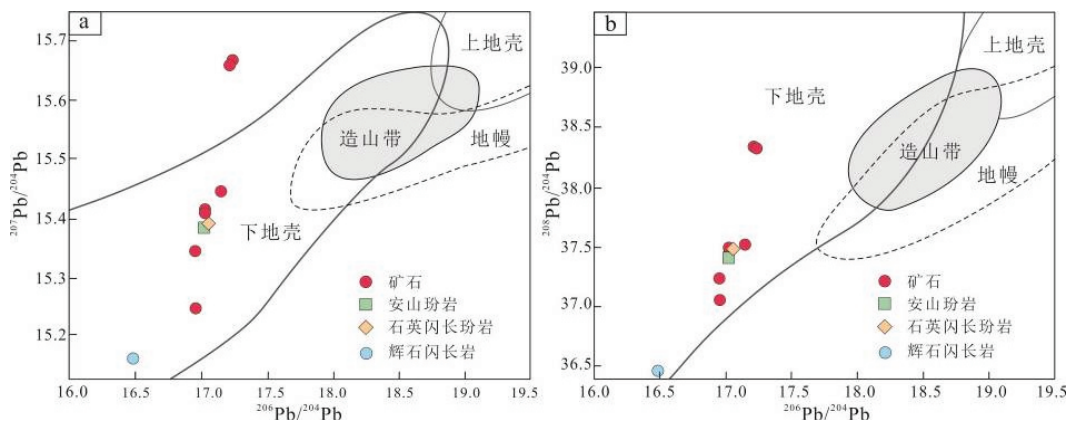


图10 七宝山Au-Cu矿床铅同位素构造判别图解(底图据参考文献[51])

Fig 10 Lead isotope tectonic environment discrimination diagram (after reference [51])

铅同位素用于进一步限定成矿物质来源. 前人矿石及围岩铅同位素组成显示^[9,10], 矿石铅同位素组成铀铅相对富集, 钍铅相对亏损, 投点落于构造判别图下地壳范围内(图10), 与辉石闪长岩铅同位素组成差异较大, 与安山岩玢岩及石英闪长岩玢岩的铅同位素组成相近, 暗示其可能具有相同来源. 此外, 孙思等^[13]在对矿区蚀

变石英闪长玢岩石英斑晶中的流体包裹体进行扫描电镜分析时,发现了大量赤铁矿及硫化物子矿物,再次证实石英闪长玢岩是重要的成矿物质来源。

综上所述,笔者认为七宝山Au-Cu矿床的成矿物质主要来源于石英闪长玢岩,少部分来源于其他围岩组分。

4.4 成矿模型

山东半岛是我国重要的黄金产地,已发现玲珑、三山岛、蓬家夙等一系列大型-超大型金矿床,这些矿床主要形成于130~100 Ma^[52-54]。前人研究表明,早白垩纪山东半岛处于太平洋板块向欧亚板块俯冲背景下的伸展环境,俯冲板片的部分熔融形成大量岩浆^[55,56],区域矿化与岩浆活动关系密切(图11(a))。与七宝山Au-Cu矿化相关的石英闪长玢岩(125 Ma)可能形成于相同的伸展环境中。

在七宝山Au-Cu矿区,早期岩浆活动形成的辉石闪长岩(175 Ma)堵塞了火山通道,后期岩浆与热液不断上涌并积聚压力,当压力超过围岩承受范围时,在未完全结晶的石英闪长玢岩中发生隐爆。瞬时降压使岩浆热液发生大规模沸腾,开启矿化过程,并形成I阶段富金角砾状矿化。随着成矿作用的进行,低温、低矿化度的大气降水与岩浆水发生混合,并在岩浆热动力的驱动下不断从围岩中萃取成矿组分,形成II阶段富铜脉状矿化。随后,大气降水混入量增加,岩浆冷却结晶,在矿化中心外围形成低温、低盐度的III阶段贫硫化物-石英-方解石脉。隐爆角砾岩筒及断裂构造既为成矿热液的运移提供了必要通道,又为成矿元素的沉淀提供了赋存空间(图11(b))。

5 结论

(1) 矿床成矿流体初始为岩浆水,随后大气降水混入,并与围岩发生水-岩交换作用;

(2) 矿床成矿物质主要来源于石英闪长玢岩,少量来源于其它围岩;

(3) 流体沸腾和流体混合是成矿物质主要的沉积机制;

(4) 七宝山Au-Cu矿床属于典型中温岩浆热液矿床。

参考文献:

- [1] ROEDDER E. Fluid inclusions[J]. Reviews in Mineralogy, 1984, 12: 644.
- [2] LI X F, WANG C, HUA R, et al. Fluid origin and structural enhancement during mineralization of the Jinshan orogenic gold deposit, South China[J]. Mineralium Deposita, 2010, 45: 583-597.
- [3] CALAGAEI AA. Fluid inclusion studies in quartz veinlets in the porphyry copper deposit at Sungun, East-Azarbaidjan, Iran[J]. Journal of Asian Earth Sciences, 2004, 23: 179-189.
- [4] 侯辉, 马海杰, 汪立今, 等. 新疆加曼特金矿与斑岩型金矿的对比研究[J]. 新疆大学学报(自然科学版), 2015, 32(1): 17-20.
HOU H, MA H J, WANG L J, et al. Comparative study of porphyry-type gold deposit and Jiamante gold deposit in Xinjiang[J]. Journal of Xinjiang University (Natural Science Edition), 2015, 32(1): 17-20. (in Chinese)
- [5] IZAWA E, URASHIMA Y, IBARAKI K, et al. The Hishikari gold deposit: high-grade epithermal veins in Quaternary volcanics of southern Kyushu, Japan[J]. Journal of Geochemical Exploration, 1990, 36: 1-56.

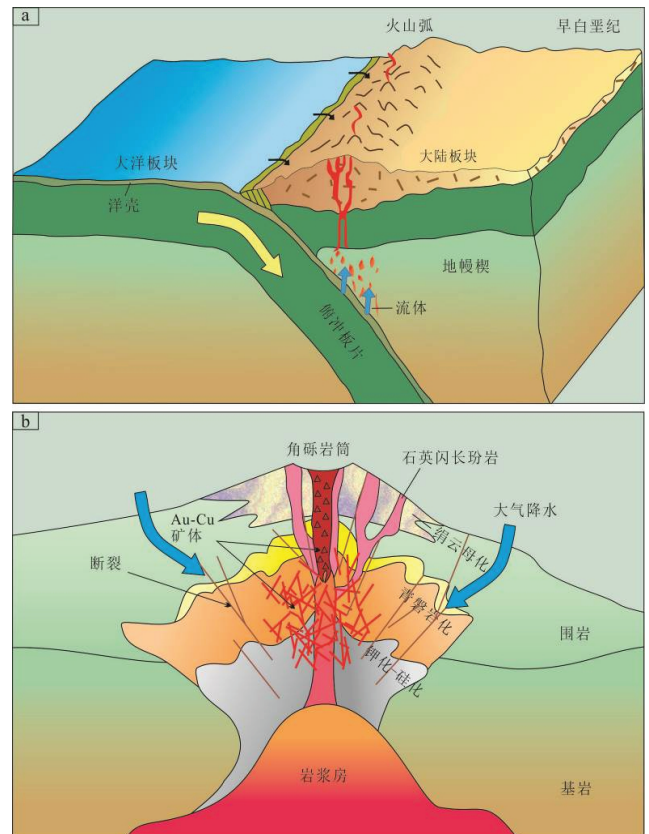


图 11 (a) 山东半岛早白垩世构造背景图(据参考文献[56]修改); (b)七宝山Au-Cu矿床成矿模式图

Fig 11 (a) Tectonic model of Early Cretaceous gold deposits on the Shandong Peninsula (after reference [56]); (b) Metallogenic model of the Qibaoshan Au-Cu deposit

- [6] HITZMAN M W, ORESKES N, EINAUDI M T. Geological characteristics and tectonic setting of proterozoic iron oxide (Cu-U-Au-REE) deposits[J]. *Precambrian Research*, 1992, 58: 241-287.
- [7] SILLITOE R. Iron oxide-copper-gold deposits: an Andean view[J]. *Mineralium Deposita*, 2003, 38: 787-812.
- [8] KESKER S E, APPOLD M S, MARTINI A M, et al. Na-Cl-Br systematics of mineralizing brines in Mississippi Valley-type deposits[J]. *Geology*, 1995, 23: 641-644.
- [9] 王郁. 山东七宝山金矿床地质特征及成因探讨[J]. *地质论评*, 1991, 37(4): 329-337.
WANG Y. Geological characteristics and origin of Qibaoshan gold deposit in Shandong province[J]. *Geological Review*, 1991, 37(4): 329-337. (in Chinese)
- [10] 张连营, 程敏清. 山东五莲七宝山金铜矿床地球化学特征及成因分析[J]. *地质找矿论丛*, 1996, 1: 18-24.
ZHANG L Y, CHENG M Q. Geochemical characteristics of Qibaoshan Au-Cu deposit Shandong province and its genesis[J]. *Contributions to Geology and Mineral Resources Research*, 1996, 1: 18-24. (in Chinese)
- [11] 徐文刚, 范宏瑞, 胡芳芳, 等. 山东七宝山隐爆角砾岩型Cu-Au矿床流体包裹体及成矿流体演化特征[J]. *岩石学报*, 2015, 31(4): 1015-1030.
XU W G, FAN H R, HU F F, et al. Fluid inclusions of the Qibaoshan Cu-Au deposit, Shandong Province, China[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2015, 31(4): 1015-1030. (in Chinese)
- [12] 王永, 范宏瑞, 胡芳芳, 等. 山东五莲七宝山Cu-Au矿床成矿流体特征及成矿作用[J]. *岩石学报*, 2008, 24(9): 2029-2036.
WANG Y, FAN H R, HU F F, et al. Ore-forming fluids and metallogenesis of the Qibaoshan Cu-Au deposit in the Wulian County, Shandong Province, China[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2008, 24(9): 2029-2036. (in Chinese)
- [13] 孙思, 李永刚, 张小允, 等. 山东七宝山隐爆角砾岩型金铜矿床含矿蚀变斑岩石英颗粒中高温高盐度沸腾包裹体的发现及其意义[J]. *岩石学报*, 2010, 26(11): 3319-3326.
SUN S, LI Y G, ZHANG X Y, et al. Boiling fluid inclusions of high temperature and high salinity in the quartz grains in altered porphyry from the Au-Cu-bearing cryptoexplosion breccia pipe at Qibaoshan, Shandong Province and their significance[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2010, 26(11): 3319-3326. (in Chinese)
- [14] 张森. 山东省五莲县七宝山铁氧化物-金-铜 (IOCG) 型矿床地质特征及矿床成因[D]. 长春: 吉林大学, 2016.
ZHANG M. Geological characteristics and genesis of Qibaoshan Iron Oxide-Copper-Gold (IOCG) deposit, Wulian County, Shandong Province[D]. Changchun: Jilin University, 2016. (in Chinese)
- [15] 周建波, 郑永飞, 吴元保. 苏鲁造山带西北缘五莲花岗岩中锆石U-Pb年龄及其地质意义[J]. *科学通报*, 2002, 22: 1745-1750.
ZHOU J B, ZHENG Y F, WU Y B. Zircon U-Pb age and geological significance of the Wulian granite in northwest Sulu orogenic belt[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2002, 22: 1745-1750. (in Chinese)
- [16] ZHENG Y F, CHEN R X, ZHAO Z F. Chemical geodynamics of continental subduction-zone metamorphism: Insights from studies of the Chinese Continental Scientific Drilling (CCSD) core samples[J]. *Tectonophysics*, 2009, 475: 327-358.
- [17] CHEN J F, XIE Z, LI H M. U-Pb zircon ages for a collision-related K-rich complex at Shidao in the Sulu ultrahigh pressure terrane, China[J]. *Geochemical Journal*, 2003, 37: 35-46.
- [18] 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 J H, CHEN F K, ZHANG X M, et al. 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)
- [19] YANG J H, CHUNG S L, WILDE S A, et al. Petrogenesis of post-orogenic syenites in the Sulu Orogenic Belt, East China: geochronological, geochemical and Nd-Sr isotopic evidence[J]. *Chemical Geology*, 2005, 214: 99-125.
- [20] YANG K F, FAN H R, SANTOSH M, et al. Reactivation of the Archean lower crust: Implications for zircon geochronology, elemental and Sr-Nd-Hf isotopic geochemistry of late Mesozoic granitoids from northwestern Jiaodong Terrane, the North China Craton[J]. *Lithos*, 2012, 146/147: 112-127.
- [21] YANG Q Y, SANTOSH M, SHEN J F, et al. Juvenile vs. recycled crust in NE China: Zircon U-Pb geochronology, Hf isotope and an integrated model for Mesozoic gold mineralization in the Jiaodong Peninsula[J]. *Gondwana Research*, 2014, 25: 1445-1468.
- [22] MA L, JIANG S Y, DAI B Z, et al. Multiple sources for the origin of Late Jurassic Linglong adakitic granite in the Shandong Peninsula, eastern China: Zircon U-Pb geochronological, geochemical and Sr-Nd-Hf isotopic evidence[J]. *Lithos*, 2013, 162/163 (Complete): 251-263.
- [23] GOSS S C, WILDE S A, WU F, et al. The age, isotopic signature and significance of the youngest Mesozoic granitoids in the

- Jiaodong Terrane, Shandong Province, North China Craton[J]. *Lithos*, 2010, 120: 309-326.
- [24] GUO P, SANTOSH M, LI S. Geodynamics of gold metallogeny in the Shandong Province, NE China: An integrated geological, geophysical and geochemical perspective[J]. *Gondwana Research*, 2013, 24: 1172-1202.
- [25] YU G Y, WANG Z G, WANG K Y, et al. The magma evolution sequence and geodynamic setting in the Qibaoshan ore area, Wulian County, Shandong Province, China[J]. *Geological Journal*, 2018, 54: 1238-1253.
- [26] BODNAR R J. Revised equation and table for determining the freezing point depression of H₂O–NaCl solutions[J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 1993, 57: 683-684.
- [27] BODNAR J R, VITYK M O. Interpretation of microthermometric data for H₂O–NaCl fluid inclusions[C] In: De Vivo, B and Frezzotti, M L, Eds, *Fluid Inclusions in Minerals: Methods and Application*, Pontignsno–Siena, Virginia Technical Institute, 1994, 117-130.
- [28] FRIEDMAN I. Deuterium content of natural waters and other substances[J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 1953, 4: 89-103.
- [29] CLAYTON R N, MAYEDA T K. The use of bromine pentafluoride in the extraction of oxygen from oxides and silicates for isotopic analysis[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1963, 27: 43-52.
- [30] ROBINSON B W, KUSAKABE M. Quantitative preparation of sulfur dioxide, for ³⁴S/³²S analyses, from sulfides by combustion with cuprous oxide[J]. *Analytical Chemistry*, 1975, 47: 1179-1181.
- [31] HOLLISTER L S, BURRUSS R C. Phase equilibria in fluid inclusions from the Khtada Lake metamorphic complex[J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 1976, 40: 163-175.
- [32] GOLDSTEIN R H, REYNOLD T J. Systematics of fluid inclusions in diagenetic minerals[M]. Canada : SEPM Short Course, 1994.
- [33] SHEPHERD T J, RANKIN A H, ALDERTON D. A Practical Guide to Fluid Inclusion Studies[M]. Glasgow : Blackie and Son, 1985.
- [34] CLAYTON R N, O'NEIL J R, MAYEDA T K. Oxygen isotope exchange between quartz and water[J]. *Journal of Geophysical research*, 1972, 77: 3057-3067.
- [35] RAMBOZ C, PICHAVANT M, WEISBROD A. Fluid immiscibility in natural processes: use and misuse of fluid inclusion data: II. Interpretation of fluid inclusion data in terms of immiscibility[J]. *Chemical Geology*, 1982, 37: 1-27.
- [36] DRIESNER T, HEINRICH C A. The system H₂O–NaCl. Part I: correlation formulae for phase relations in temperature–pressure–composition space from 0 to 1 000 °C, 0 to 5 000 bar and 0 to 1 X NaCl[J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 2007, 71: 4880-4901.
- [37] SIAHCHESHM K, CALAGARI A A, ABEDINI A. Hydrothermal evolution in the Maher–Abad porphyry Cu–Au deposit, SW Birjand, Eastern Iran: Evidence from fluid inclusions[J]. *Ore Geology Reviews*, 2014, 58: 1-13.
- [38] TAYLOR H. The application of oxygen and hydrogen isotope studies to problems of hydrothermal alteration and ore deposition[J]. *Economic Geology*, 1974, 69: 843-883.
- [39] LI S D, ZHANG X B, GAO L L. Ore genesis at the Jinchang gold–copper deposit in Heilongjiang Province, northeastern China: evidence from geology, fluid inclusions, and H–O–S isotopes[J]. *Minerals*, 2019, 9: 99.
- [40] SHMULOVICH K I, LANDWEHR D, SIMON K, et al. Stable isotope fractionation between liquid and vapour in water–salt systems up to 600 °C[J]. *Chemical Geology*, 1999, 157: 343-354.
- [41] TAYLOR B E. Magmatic volatiles: isotopic variations of C, H and S[J]. *Reviews in Mineralogy*, 1986, 16: 185-225.
- [42] LI S D, WANG K Y, WANG Y C, et al. Genesis of the Bairendaba Ag–Zn–Pb deposit, Southern Great Xing'an Range, NE China: a fluid inclusion and stable isotope study[J]. *Geofluids*, 2017, 11: 1-18.
- [43] KODERA P, LEXA J, RANKIN A H, et al. Epithermal gold veins in a caldera setting: Banská Hodruša, Slovakia[J]. *Mineralium Deposita*, 2005, 39: 921-943.
- [44] CLAEK I D, FRITZ P. *Environmental Isotopes in Hydrogeology*[M]. New York : Lewis Publishers, 1997.
- [45] OHMOTO H, RYE R O. *Isotopes of sulfur and carbon* [M]. New York : John Wiley and Sons, 1979.
- [46] OHMOTO H, GOLDBERGER M. Sulphur and carbon isotopes. In: Barnes HL (ed) *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*[M]. New York : Wiley, 1997.
- [47] 弓小平, 李晓光. 西天山阿吾拉勒铁成矿带西段含矿地层地球化学特征及成矿过程分析[J]. *新疆大学学报(自然科学版)*, 2017, 34(3): 273-278.
- GONG X P, LI X G. The analysis of the geochemical characteristics for mineral-bearing formation and metallogenic processes in the Awulale Iron Metallogenic Belt West Tianshan[J]. *Journal of Xinjiang University (Natural Science Edition)*, 2017, 34(3): 273-278. (in Chinese)

- [48] 张博文,展新忠,陈川,等. 西天山喇嘛苏外围铜矿床岩石地球化学及成矿背景研究[J]. 新疆大学学报(自然科学版), 2018, 35(1): 86-95.
ZHANG B W, ZHANG X Z, CHEN C, et al. Study on petrogeochemistry and metallogenic background of Lamasuwaiwei copper deposit in Western Tianshan Orogenic[J]. Journal of Xinjiang University (Natural Science Edition), 2018, 35(1): 86-95. (in Chinese)
- [49] 韩秉峻,弓小平,刘祥,等. 新疆冰草沟地区铀矿地球化学及成矿特征[J]. 新疆大学学报(自然科学版), 2018, 35(4): 513-521.
HAN B J, GONG X P, LIU X, et al. Geochemical and metallogenic characteristics of uranium deposit in Bingcaogou region, Xinjiang[J]. Journal of Xinjiang University (Natural Science Edition), 2018, 35(4): 513-521. (in Chinese)
- [50] OHMOTO H. Systematics of sulfur and carbon isotopes in hydrothermal ore deposits[J]. Economic Geology, 1972, 67: 551-578.
- [51] ZARTMAN R E, DOE B R. Plumbotectonics—the Model[J]. Tectonophysics, 1981, 75: 135-162.
- [52] LI Q L, CHEN F, YANG J H, et al. Single grain pyrite Rb-Sr dating of the Linglong gold deposit, eastern China[J]. Ore Geology Reviews, 2008, 34: 263-270.
- [53] HU F F, FAN H R, JIANG X H, et al. Fluid inclusions at different depths in the Sanshandao gold deposit, Jiaodong Peninsula, China[J]. Geofluids, 2013, 13: 528-541.
- [54] ZHANG L C, LIU T B, SHEN Y C, et al. Structure, isotopes and $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating of the Pengjiakuang gold deposit, Mesozoic Jiaolai basin, eastern China[J]. International Geology Review, 2003, 45: 691-711.
- [55] MAO J W, XIE G Q, ZHANG Z H, et al. Mesozoic large-scale metallogenic pulses in North China and Corresponding geodynamic setting[J]. Acta Petrologica Sinica, 2005, 21: 169-188.
- [56] MAO J W, PIRINO F, COOK N. Mesozoic metallogeny in East China and corresponding geodynamic settings—An introduction to the special issue[J]. Ore Geology Reviews, 2011, 43: 1-7.

责任编辑: 赵新科

(上接第 299 页)

- [16] 黄胡晏,饶从军. 一种新型混沌图像加密算法[J]. 华中师范大学学报(自然科学版), 2017, 51(4): 441-448.
HUANG H Y, RAO C J. A new chaotic image encryption algorithm[J]. Journal of Central China Normal University (Nat Sci), 2017, 51(4): 441-448. (in Chinese)
- [17] 庄志本,李军,刘静漪,等. 基于新的五维多环多翼超混沌系统的图像加密算法[J]. 物理学报, 2020, 69(4): 50-63.
ZHUANG Z B, LI J, LIU J Y, et al. Image encryption algorithm based on new five dimensional multi ring multi wing hyperchaotic system[J]. Acta Physica Sinica, 2020, 69(4): 50-63. (in Chinese)
- [18] 刘志军,刘丹. 基于耦合混沌和循环移位的彩色图像加密算法[J]. 新疆大学学报(自然科学版), 2017, 34(4): 440-445.
LIU Z J, LIU D. Color image encryption algorithm based on coupled chaos and cyclic shift[J]. Journal of Xinjiang University(Nat Sci), 2017, 34(4): 440-445. (in Chinese)
- [19] 余萍,闻恺. 基于混沌交换控制表与关联动态引擎的图像加密算法[J]. 新疆大学学报(自然科学版), 2017, 34(4): 459-466.
YU P, WEN K. Image encryption algorithm based on chaos exchange control table and correlation dynamic engine[J]. Journal of Xinjiang University(Nat Sci), 2017, 34(4): 459-466. (in Chinese)
- [20] 古丽孜拉,王兴元. 基于多个一维混沌映射系统的多重加密算法[J]. 新疆大学学报(自然科学版), 2008, 26(2): 228-234.
Gulizila, WANG X Y. Multiple encryption algorithm based on multiple one-dimensional chaotic mapping systems[J]. Journal of Xinjiang University(Nat Sci), 2008, 36(2): 228-234. (in Chinese)
- [21] 杨帆,臧睿. 基于伪中心可逆矩阵的图像加密[J]. 数学的实践与认识, 2020, 50(19): 253-260.
YANG F, ZANG R. Image encryption based on pseudo central invertible matrix[J]. Practice and Understanding of Mathematics, 2020, 50(19): 253-260. (in Chinese)
- [22] 黄林荃,刘会,王志颖,等. 结合混沌映射与DNA计算的自适应图像加密算法[J]. 小型微型计算机系统, 2020, 41(9): 1959-1965.
HUANG L Q, LIU H, WANG Z Y, et al. Adaptive image encryption algorithm based on chaotic mapping and DNA computing[J]. Minicomputer System, 2020, 41(9): 1959-1965. (in Chinese)
- [23] 梁颖,张绍武. 位级同步置乱扩散和像素级环形扩散图像加密算法[J]. 中国图象图形学报, 2018, 23(6): 814-826.
LIANG Y, ZHANG S W. Bit level synchronous scrambling diffusion and pixel level ring diffusion image encryption algorithm[J]. Chinese Journal of Image Graphics, 2018, 23(6): 814-826. (in Chinese)

责任编辑: 赵新科