

北秦岭河南省南召县水洞岭铜锌矿形成机制

徐兆文, 陆现彩, 陈伟, 陈进全, 马野牧, 王浩

内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室, 南京大学地球科学与工程学院, 南京, 210093

内容提要:河南省南召县水洞岭铜锌矿床位于北秦岭造山带, 隶属于洞街—白石尖—水洞岭多金属成矿带。本文在野外地质工作基础上, 运用流体地球化学和同位素地球化学等方法, 依据流体包裹体特征和 H—O—S—Pb 同位素组成以及 K/Ar 年龄, 探讨了矿床的形成机制。研究表明: 流体包裹体主要以富液相的两相水溶液包裹体为主, 均一温度介于 98 ~ 354 °C 之间, 盐度介于 0.1% ~ 19.99% NaCl_{eq} 之间; 激光拉曼分析表明成矿流体以 H₂O 为主, 含有少量 CO₂。H、O 同位素研究表明, 成矿流体为岩浆水和大气水混合成因; 矿石硫同位素 $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ 介于 1.82‰ ~ 9.67‰ 之间, 矿石铅同位素比值 $n(^{206}\text{Pb})/n(^{204}\text{Pb})$ 、 $n(^{207}\text{Pb})/n(^{204}\text{Pb})$ 和 $n(^{208}\text{Pb})/n(^{204}\text{Pb})$ 分别介于 17.341 ~ 17.930、15.490 ~ 15.573、37.266 ~ 37.960 之间, 具有变化范围窄, 相对均一的特点, 反映了成矿物质主要为幔源, 由于成矿过程受岩浆活动的影响, 可能混入部分地壳物质。黑云母和白云母 K/Ar 年龄分别为 376.2 ± 3.8 Ma 和 350.8 ± 3.5 Ma, 相当于晚古生代。以上研究表明, 水洞岭铜锌矿床属于热液改造型矿床。

关键词: 流体包裹体; 同位素地质; 成矿机制; 水洞岭铜锌矿床; 南召县; 北秦岭

水洞岭铜锌矿床发现于 1954 年的普查找矿工作中, 经 1970 年至 1977 年普查评价, 确定为小型铜锌矿床。1990 年豫西地区新一轮多金属矿找矿时, 提出水洞岭铜锌矿属于海相火山喷发沉积—弱改造型矿床(任启江等^①), 并以此思路指导深部勘探找矿及周边普查找矿取得了良好的效果, 使矿床规模变成富锌的中型矿床(河南省有色地质勘查局第三地质队^②)。随后, 很多地质部门和科研院所相继来此开展专项地质研究工作, 取得许多研究成果。例如黄永平(1996), 伏雄(2002)通过矿区地质研究, 阐明了水洞岭铜锌矿床地质特征; 杨荣勇等(1996), 王昊等(2008), 张智慧等(2008)通过流体包裹体研究, 阐明水洞岭铜锌矿床形成的物理化学条件; 杨荣勇等(1996), 葛军(2003), 俸月星(1995), 王昊等(2008)通过同位素研究, 阐明水洞岭铜锌矿床成矿物质来源; 张瑜麟和张林(1998), 陈伟民(1998)通过物理化学探矿, 分别介绍和总结了水洞岭矿区找矿实践。此外, 杨荣勇等(1993, 1995)还对矿区周边二郎坪群进行了专门研究。然而, 尽管水洞岭铜锌矿床研究持续时间比较长, 但成矿机制研究还不够深入。本文在前人研究工作的基

础上, 运用流体地球化学、同位素地球化学等方法, 通过矿床地质特征、流体包裹体、矿石氢、氧、硫、铅同位素和 K/Ar 同位素定年等综合研究, 深入探讨水洞岭铜锌矿床的形成机制。

1 矿区地质概况及矿床地质特征

水洞岭铜锌矿床位于河南省南召县北土岗镇与南河店镇接壤部位, 地理坐标为东经 112°18'45" ~ 112°21'05", 北纬 33°21'15" ~ 33°23'19", 处于北秦岭褶皱带东端, 隶属洞街—白石尖—水洞岭多金属成矿带。矿区出露地层主要为新元古界至下古生界二郎坪群火神庙组(Pt₃—Pz₁h)和大庙组(Pt₃—Pz₁d)的变细碧岩、石英角斑岩、石英角斑凝灰岩和石英绢云母片岩, 属于一套海相火山沉积岩系。由于区域构造作用, 矿区内火山岩已片理化; 褶皱构造为北西向展布的青山背斜, 断裂构造主要为北西向、近南北向, 次为近东西向; 火成岩为辉绿岩(图1), 邻近矿区南部出露有海西期五朵山黑云母花岗岩(任启江等^①)。

水洞岭铜锌矿床是由水洞岭、红石崖和桑树坪三个矿段组成, 地表控制长度约 1500 m, 宽 2 ~ 100

注: 本文为国家自然科学基金资助项目(批准号 40973030)的成果。

收稿日期: 2012-11-15; 改回日期: 2013-01-25; 责任编辑: 章雨旭。

作者简介: 徐兆文, 男, 1950 年生。教授, 博士生导师。主要从事与花岗岩、火山岩有关矿床研究。通讯地址: 210093, 江苏省南京市汉口路 22 号南京大学地球科学与工程学院。Email: xzwen@nju.edu.cn。

m,延深60~500 m。矿体主要赋存于火神庙组石英角斑岩、石英角斑凝灰岩和石英绢云母片岩中,矿体产状基本与地层一致。经勘探,共圈出矿体8个,水洞岭矿段为I~VI号矿体,桑树坪矿段为VII、VIII号矿体,其中IV、V、VI矿体规模大、品位富,锌品位最高达7.16%;仅水洞岭矿段铜、锌资源达13万吨(锌12万吨,铜1万吨),属于中型铜、锌多金属矿床。矿体主要呈层状、似层状、透镜状和脉状。矿石矿物主要有闪锌矿、黄铜矿、黄铁矿和方铅矿,表生氧化矿物有孔雀石、铅矾;脉石矿物主要有石英、重晶石、绢云母。矿石结构主要为粒状结构、出溶结构和交代残余结构,矿石构造主要有块状构造、浸染状构造、细脉浸染状构造、角砾状构造和脉状构造等。矿石类型主要有块状方铅矿—闪锌矿矿石,层纹状黄铁矿—方铅矿—闪锌矿及少量黄铜矿矿石,脉状黄铁矿—方铅矿—黄铜矿—石英矿石和脉状黄铁矿—闪锌矿—黄铜矿—石英矿石。围岩蚀变类型主要有硅化、重晶石化、黄铁矿化、金云母化、绿泥石化、碳酸盐化和绢云母化等。

2 样品及分析方法

2.1 样品

测试样品主要采自水洞岭和桑树坪矿段地表和坑道的含方铅矿—闪锌矿—黄铁矿块状矿石,含黄

铜矿—黄铁矿—闪锌矿石英脉和含方铅矿—闪锌矿—黄铁矿石英脉矿石(部分脉状矿石中含有白云母和黑云母)。将样品磨制成双面抛光的包裹体薄片,开展流体包裹体岩相学观察、显微测温和显微激光拉曼光谱分析。选取其中代表性矿石样品,粉碎至50~80目,在双目显微镜下手工挑选出纯净的石英、闪锌矿、黄铁矿、黄铜矿、方铅矿、白云母和黑云母单矿物,石英单矿物用于开展氢和氧同位素分析,闪锌矿、黄铁矿、黄铜矿和方铅矿单矿物用于开展硫和铅同位素分析,白云母和黑云母单矿物用于K/Ar年龄测试。

2.2 分析方法

流体包裹体显微测试在内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室的LinKam THMS600型冷热台上完成,温度范围为-196~+600℃;当实验测度低于31℃时,误差为±0.2℃;介于31~300℃之间,误差为±1℃;高于300℃,误差为±2℃。根据冰点温度查表换算盐度(Bodnar, 1983),该表基于公式:

$$W_{NaCl} = 0.00 + 1.78T_m - 4.42 \times 10^{-2}T_m^2 + 5.57 \times 10^{-4}T_m^3$$

式中 T_m 为冰点绝对温度值(Hall et al., 1988)。计算软件为 *sowatline inclusion*。

流体包裹体的气液成分分析由内生金属矿床成

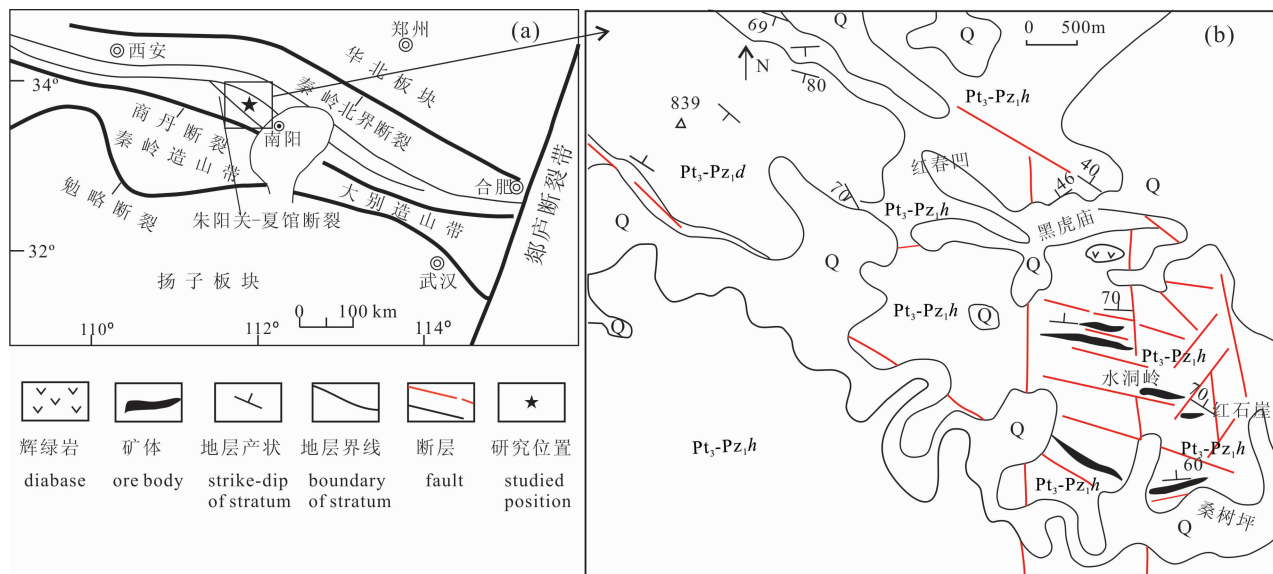


图1 北秦岭南召县水洞岭矿区地质简图[其中(a)图引自张国伟等(2001)]

Fig. 1 Geological sketch map of the Shuidongling orefield, Nanzhao County, northern Qinling Mountains

[Fig. (a) is from Zhang Guowei et al., 2001]

Q—第四系;Pt₃—Pz₁d—新元古界—下古生界大庙组;Pt₃—Pz₁h 新元古界—下古生界火神庙组

Q—Quaternary;Pt₃—Pz₁d—Neoproterozoic—Lower Paleozoic Damiao Fm.;Pt₃—Pz₁h— Neoproterozoic—Lower Paleozoic Huoshenmiao Fm.

矿机制研究国家重点实验室 RM-2000 型显微激光拉曼探针测定, 实验条件: 温度 23℃, Ar 离子激光器 (514nm), 风冷, 狭缝宽 50μm, 光栅 1800, 包裹体扫描时间为 30 s, 扫描次数 1 次 (倪培等, 2005; 于文等, 2012)。

氢、氧同位素分析由内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室完成。氢同位素测试先对石英单矿物样品清洗、去除吸附水和次生包裹体, 再通过加热爆裂法 (400℃) 提取原生流体包裹体中的 H₂O, 使之与 Zn 充分反应制取 H₂, 然后在 MAT-251 EM 型质谱计上测定 δD 值, 测试精度为 ±3 ‰。氧同位素分析采用 BrF₅ 法提取矿物氧 (Clayton and Mayeda, 1963), 并在 MAT-252 型质谱仪上测定 δ¹⁸O 值, 测试精度为 ±0.2 ‰。

金属硫化物的硫同位素分析在南京大学地球科学系中心实验室完成, 以 Cu₂O 做氧化剂制备测试样品, 用 MAT-251 质谱仪测定, 采用 V-CDT 国际标准, 分析精度好于 ±0.2 ‰。

铅同位素分析由核工业地质分析测试研究中心完成。样品先用三酸分解, 然后用树脂交换法分离出铅, 蒸干后进行同位素测定。所用仪器为热离子质谱计 MAT-261, 分析精度对 1 μg/g 铅含量其 $n(^{204}\text{Pb})/n(^{206}\text{Pb})$ 相对误差低于 0.05%, $n(^{208}\text{Pb})/n(^{206}\text{Pb})$ 一般不大于 0.005%, 对国际标样 NBS981 的测试结果为 0.01%。

K/Ar 同位素稀释放定年由 中国地质科学院南京地质矿产研究所完成, 具体测试方法参见王松山等 (1979) 和桑海清等 (2006)。

3 流体包裹体研究

3.1 流体包裹体岩相学特征及类型

显微观察表明, 水洞岭铜锌矿床流体包裹体比较发育、体积较大。按室温下包裹体中物相种类和比例 (卢焕章等, 1990), 流体包裹体可分为富液相两相水溶液包裹体 (I 型, L + V, 图 2)、富气相两相水溶液包裹体 (II 型, V + L, 图 2); 此外还有少量液相包裹体 (L) (图 2b), 以及极少量含子晶三相水溶液包裹体 (L + V + S) (图 2d), 因为液相包裹体和含子晶三相水溶液包裹体数量少, 故本次未作专门研究。L 为液相, V 为气相, S 为固相。

I 型包裹体: 大小介于 6 ~ 18 μm 之间, 形态以负晶形和椭圆形为主, 少数为长条形, 充填度 (气/液比) 介于 0.2 ~ 0.4 之间, 以 0.2 ~ 0.3 为主, 加热后气泡先消失, 均一为液相。II 型包裹体: 数量较

少, 大小介于 8 ~ 12 μm 之间, 晶形以椭圆形为主, 充填度 (气/液比值) 介于 0.5 ~ 0.8 之间, 以 0.5 ~ 0.6 为主, 加热后均一为气相。

3.2 流体包裹体显微测温

包裹体均一温度测试及盐度计算的结果见表 1。I 型包裹体的均一温度介于 98 ~ 354℃ 之间, 均值为 167℃; 冰点介于 -16.7 ~ -0.1℃ 之间, 均值为 -4.77℃; 计算得出的盐度介于 0.1% ~ 19.99% NaCl_{eq} 之间, 均值为 6.80% NaCl_{eq}。II 型包裹体包裹体均一温度介于 214 ~ 465℃ 之间, 均值为 356℃; 冰点介于 -5.9 ~ -0.3℃ 之间, 均值为 -2.22℃; 计算得出盐度介于 0.53% ~ 9.08% NaCl_{eq} 之间, 均值为 3.75% NaCl_{eq}。

从均一温度和盐度的直方图可见, 均一温度峰值介于 170 ~ 190℃ 之间 (图 3a), 盐度峰值分别为 0.1% ~ 2% NaCl_{eq} 和 6% ~ 8% NaCl_{eq} 区间 (图 3b)。表明富液相包裹体主要是在中低温中低—低盐度环境下捕获, 而富气相包裹体则是在高温低盐度环境下捕获。根据流体包裹体的显微测温结果, 对于 L 型和 V 型不同盐度的 NaCl—H₂O 溶液包裹体进行流体密度计算, 密度计算据公式 $\rho = A + Bt + Ct^2$ (刘斌和段光贤, 1987; 刘斌和沈昆, 1999; 刘斌, 2001)。式中: ρ 为盐水溶液密度 (g/cm³), t 为均一温度 (℃), A、B、C 为盐度的函数, 盐度适用范围介

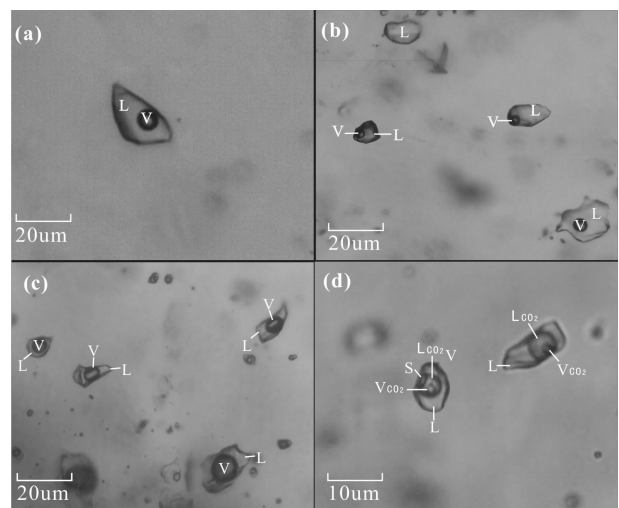


图 2 北秦岭南召县水洞岭铜锌矿流体包裹体照片 (单偏光)

Fig. 2 Microphotographs of the quartz-hosted fluid inclusions from the Shuidongling Cu—Zn deposit, Nanzhao County, northern Qinling Mountains

L—liquid; V—gas; S—solid (子晶)

L—liquid; V—gas; S—solid (daughter mineral)

表1 流体包裹体显微测温结果

Table 1 Microthermometric data from fluids inclusions in the Shuidongling Cu—Zn deposit

	样号	个数	充填度	均一温度(°C)		冰点温度(°C)		盐度(% NaCl _{eq})	
				范围	平均	范围	平均	范围	平均
富液相两相水溶液包裹体	S4	8	0.2~0.4	99~170	139	-0.1~-1.1	-0.49	0.18~1.91	0.85
	S55	6	0.1~0.3	103~183	137	-0.5~-2.1	-0.64	0.35~3.55	1.09
	S70	7	0.2~0.3	105~178	133	-0.8~-8.8	-6.46	1.40~13.07	9.56
	S72	7	0.2~0.3	120~150	133	-3.3~-6.0	-2.74	9.21~5.41	4.51
	S73	7	0.1~0.2	98~324	183	-6.4~-13.3	-10.2	9.23~16.43	14.0
	S76	3	0.2~0.4	126~158	142	-0.1~-2.3	-0.97	0.18~3.87	1.64
	S77	7	0.1~0.3	212~125	169	-13.8~-7.3	-10.46	10.85~17.61	14.29
	S78	3	0.2~0.3	183~341	258	-0.5~-5.6	-3.53	0.88~8.68	5.58
	S86	3	0.2~0.3	181~203	191	-1.2~-2.9	-1.97	2.07~4.80	1.87
	S90	7	0.2~0.3	130~204	148	-3.0~-16.7	-8.63	0.1~19.99	11.92
	S93	7	0.2~0.3	107~227	171	-1.2~-10.7	-7.01	2.07~14.67	10.07
	S94	10	0.2~0.3	159~167	163	-0.3~-1.6	-0.98	0.53~2.74	1.69
	S97	8	0.2~0.3	121~166	154	-1.0~-1.9	-1.41	1.74~3.23	2.42
	S98	7	0.1~0.3	129~284	203	-4.5~-13.9	-9.39	7.17~17.70	12.97
	S99	4	0.2~0.3	123~160	181	-0.2~-3.8	-1.94	0.35~6.16	3.20
L9-2	4	0.2~0.4	204~354	271	-1.0~-15.3	-6.48	1.74~18.88	8.94	
富气相两相水溶液包裹体	S76	1	0.6	214	214	-0.3	-0.3	0.53	0.53
	S99	1	0.8	305	305	-0.6	-0.6	1.05	1.05
	L9-2	2	0.5~0.7	441~465	453	-2.06~-5.9	-3.98	9.08~4.34	6.71

注:内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室测试。

于 1.00% ~ 90.00% NaCl_{eq} 之间。对于盐度小于 1% 的盐水溶液,应用单组分 H₂O 体系计算密度,其公式为: $\rho = A + Bt + Ct^2 + Dt^3$ (刘斌和沈昆, 1999);

式中: ρ 为流体密度(g/cm³), t 为均一温度(°C), A 、 B 、 C 、 D 在不同盐度温度范围有不同的值。通过计算,水洞岭铜锌矿床的 L、V 型包裹体密度介于 0.40

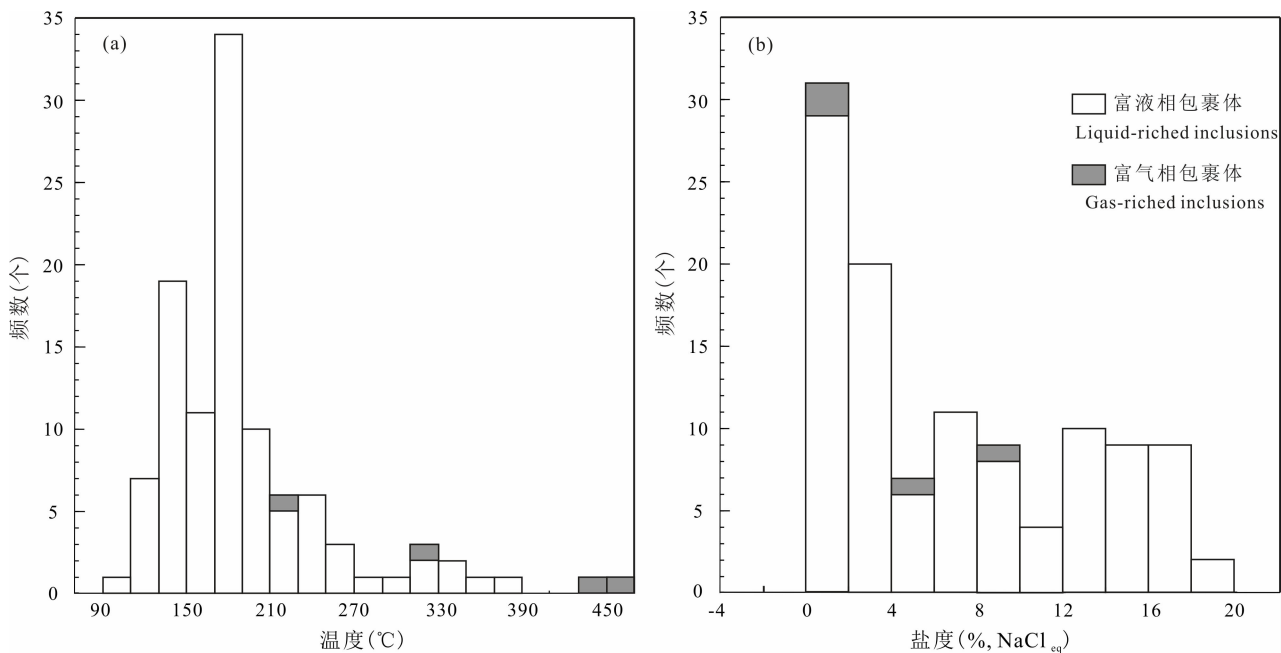


图3 石英流体包裹体均一温度(a)和盐度直方图(b)

Fig. 3 Histograms of homogenization temperature (a) and salinity (b) of original fluid inclusions in the Shuidongling Cu—Zn deposit

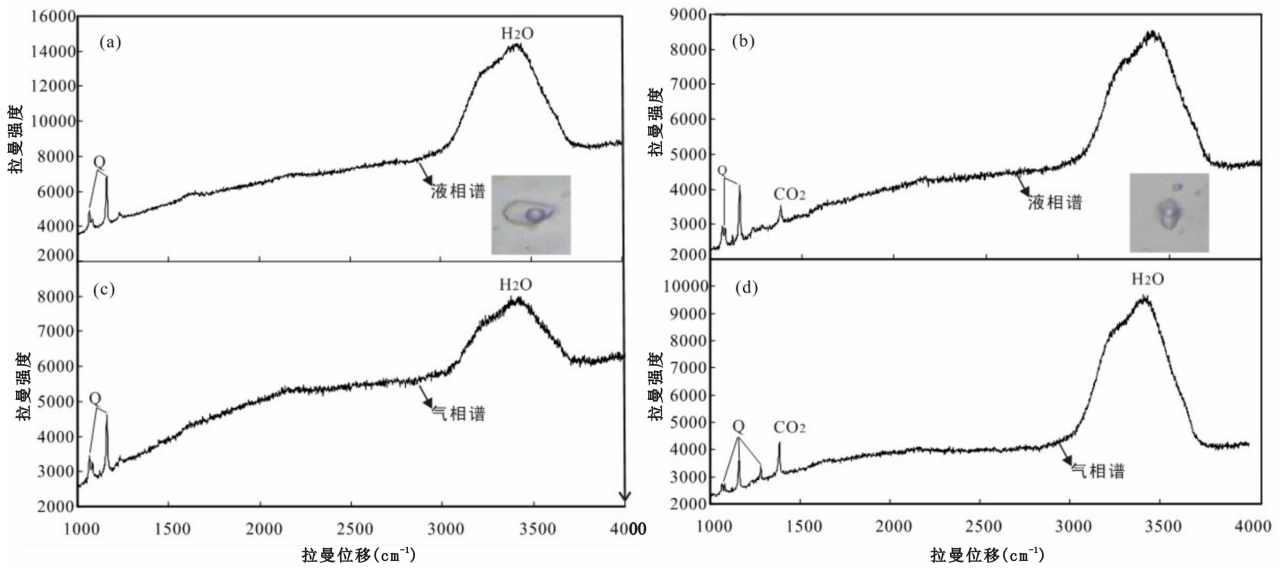


图 4 流体包裹体激光拉曼光谱图

Fig. 4 Laser Raman Spectra for fluid inclusions of quartz from the Shuidongling Cu—Zn deposit

(a)、(c)富液相两相水溶液包裹体气相拉曼谱和液相拉曼谱；(b)、(d)富气相两相水溶液包裹体气相拉曼谱和液相拉曼谱
Raman spectrum of gaseous phase (a) and liquid phase (c) in liquid-rich two-phase inclusion. Raman spectrum of gaseous phase (b) and liquid phase (d) in gas-rich two-phase inclusion

~ 1.07 g/cm³之间,均值为 0.93g/cm³。

3.3 流体包裹体成分分析

显微激光拉曼光谱分析显示：富液相流体包裹体的液相和气相成分主要是 H₂O(图 4a、c)；富气相流体包裹体的液相成分主要是 H₂O(图 4b)，而气相成分除了 H₂O 之外，还可观察到 CO₂ 的特征光谱(图 4b、d)。

3.4 包裹体捕获温度和压力估算

通常认为，从均匀流体中捕获的包裹体，其均一温度和均一时的压力仅代表其形成温度和压力的下限。而从沸腾流体中捕获的包裹体，其均一温度和均一压力(最小值)即为形成时的温度和压力，无需温度和压力校正。水洞岭铜锌矿床成矿流体为 NaCl—H₂O 体系，根据 Bischoff(1991)的 T—P 相图，可投点估算出均一压力，即最小捕获压力。如图 5 中，除少数富气相包裹体均一温度较高外，其他大部分包裹体均一压力介于 0.5 ~ 22 MPa 之间，换算成静水深度为 50 ~ 2200m，表明矿床形成于浅成低压环境下。

4 同位素研究

4.1 氢氧同位素

表 2 为氢氧同位素分析结果，由表可见 δ¹⁸O_{SMOW} 介于 7.26 ‰ ~ 11.82 ‰ 之间，均值为

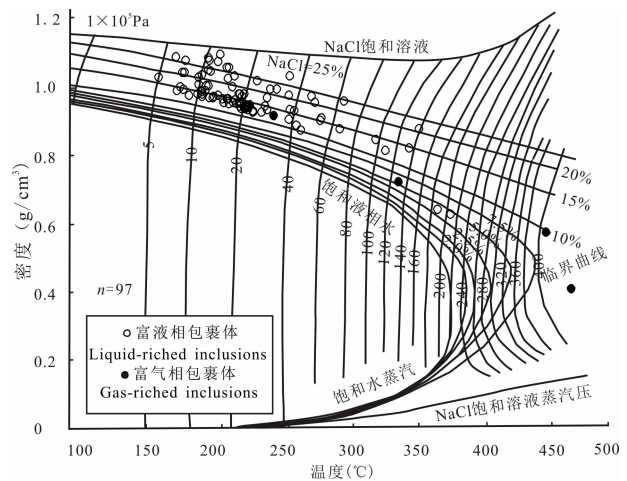


图 5 NaCl—H₂O 体系 T—P 相图(据 Bischoff, 1991)

Fig. 5 T vs. P phase diagram for the system of NaCl—H₂O (after Bischoff, 1991)

9.63‰; δD_{SMOW} 介于 -73.30‰ ~ -58.19‰ 之间，均值为 -65.98‰；利用流体包裹体均一温度平均值及 Clayton(1972)平衡分馏方程计算可获得与石英达到平衡时成矿流体的 δ¹⁸O_{H₂O, SMOW} 值。计算的 δ¹⁸O_{H₂O, SMOW} 值和石英中的流体包裹体水的 δD_{SMOW} 测定值分别代表了石英圈闭时成矿流体的氢氧同位素组成 (Rollinson, 1993; 申萍等, 2004)。本次计算获

得水洞岭铜锌矿流体的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}, \text{SMOW}}$ 值介于 $-6.03\text{‰} \sim -2.48\text{‰}$ 之间, 均值为 -4.01‰ 。由于岩浆水的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}, \text{SMOW}}$ 为 $5.50\text{‰} \sim 9.50\text{‰}$, $\delta\text{D}_{\text{SMOW}}$ 为 $-80\text{‰} \sim -40\text{‰}$ (Sheppard, 1986; Hedenquist and Lowenstern, 1994), 由此可见水洞岭铜锌矿成矿流体的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}, \text{SMOW}}$ 值已偏离岩浆水范围。在 $\delta\text{D}_{\text{SMOW}}$ 与 $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}, \text{SMOW}}$ 关系图上(图 6), 显示出较为明显的 $\delta^{18}\text{O}$ 漂移特征, 反映大气降水与岩石中的氧同位素发生了不同程度的交换。氢氧同位素组成表明除岩浆水以外, 加热补给的大气降水在成矿作用过程中也起到一定的作用, 矿化和蚀变作用是在水/岩比值较高的体系中进行的。因此 $\delta\text{D}_{\text{SMOW}}$ 与 $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}, \text{SMOW}}$ 的变化受水/岩作用的温度、主岩的氢氧同位素组成、原始水的氢氧同位素组成等的影响(翟建平等, 1996)。所以水洞岭铜锌矿成矿流体以岩浆水为主, 在侵入到浅层时受到大气降水的混染, 造成 $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 降低。

4.2 矿石硫同位素

硫同位素分析显示(表 3), 水洞岭铜锌矿矿石 $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ 值介于 $1.82\text{‰} \sim 9.67\text{‰}$ 之间, 均值为 4.83‰ , 峰值介于 $3\text{‰} \sim 5\text{‰}$ 区间; 其中闪锌矿介于 $1.82\text{‰} \sim 4.50\text{‰}$ 之间, 均值为 3.01‰ ; 方铅矿介于 $3.94\text{‰} \sim 8.85\text{‰}$ 之间, 均值为 6.06‰ , 黄铁矿介于 $3.39\text{‰} \sim 9.67\text{‰}$ 之间, 均值为 5.52‰ , 黄铜矿介于 $3.67\text{‰} \sim 4.05\text{‰}$ 之间, 均值为 3.86‰ 。硫同位素直方图呈现明显的塔式效应(图 7), 表明硫相对均一, 其结果与黑矿型矿床硫化物的硫同位素分布范围大致相近(杨荣勇等, 1996), 说明水洞岭铜锌矿矿石中的硫来自深部, 可能与海底火山喷气岩浆来源的硫有关。

表 2 水洞岭铜锌矿床矿化脉石英的氢、氧同位素组成

Table 2 Hydrogen and oxygen isotopic composition of ore-forming quartz of the Shuidongling Cu—Zn deposit

序号	编号	产状	矿物	t (°C)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ (‰)	$\delta\text{D}_{\text{SMOW}}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}, \text{SMOW}}$ (‰)
1	S76	闪锌矿—方铅矿—黄铁矿—石英矿石	石英	177	7.26	-65.80	-6.03
2	坑4	黄铁矿—闪锌矿—黑云母—石英矿脉	石英	164	11.82	-70.30	-2.48
3	S86	闪锌矿—黄铁矿—石英矿脉	石英	191	9.60	-62.30	-2.70
4	S94	方铅矿—黄铁矿—石英脉	石英	163	9.72	-58.19	-4.66
5	S55	黄铁矿—闪锌矿—石英矿脉	石英	169	9.74	-73.30	-4.18

注: 内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室分析, 计算所采用的分馏方程为 $\delta^{18}\text{O}_{\text{石英}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{水}} = 1000\ln(\frac{\text{石英-水}}{3.38(10^6/T^2) - 3.40})$ (Clayton et al., 1972)。

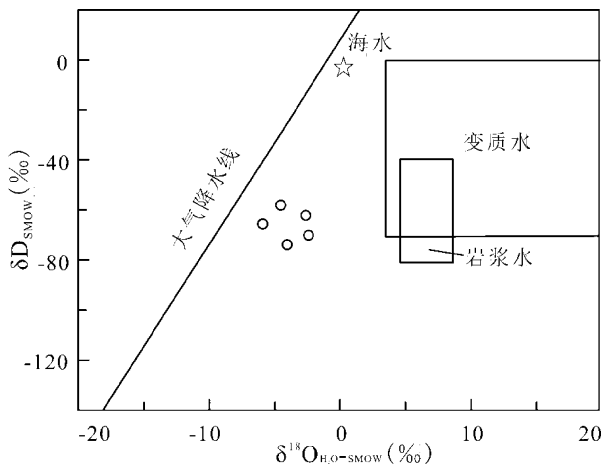


图 6 水洞岭铜锌矿床成矿流体 $\delta\text{D}_{\text{SMOW}}$ — $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}, \text{SMOW}}$ 图解(据 Taylor, 1979)

Fig. 6 $\delta\text{D}_{\text{SMOW}}$ vs. $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}, \text{SMOW}}$ diagram of the Shuidongling Cu—Zn deposit(after Taylor, 1979)

4.3 矿石铅同位素

铅同位素分析显示(表 4), 水洞岭铜锌矿床矿石铅同位素的 $n(^{206}\text{Pb})/n(^{204}\text{Pb})$ 比值介于 $17.841 \sim 17.930$ 之间, 均值为 17.882 ; $n(^{207}\text{Pb})/n(^{204}\text{Pb})$ 比值介于 $15.490 \sim 15.573$ 之间, 均值为 15.533 ; $n(^{208}\text{Pb})/n(^{204}\text{Pb})$ 比值介于 $37.766 \sim 37.960$ 之间, 均值为 37.866 。说明水洞岭铜锌矿矿石的铅同位素比较均一, 总体变化范围不大, 具有近似地幔铅同素特征。其结果与大河铜矿床(胡受奚等, 1988)和甘肃白银厂块状硫化物矿床(宋子高, 1982)的矿石铅大致相近。

在 $n(^{207}\text{Pb})/n(^{204}\text{Pb})$ 与 $n(^{206}\text{Pb})/n(^{204}\text{Pb})$ 相关图上(图 8a), 水洞岭铜锌矿床矿石铅同位素数据点均落在地球等时线(GEOCHRON)的右侧, 北半球参考线(NHRL)之上, 地幔线与上地壳线之间, 相对靠近地幔线; 在 $n(^{208}\text{Pb})/n(^{204}\text{Pb})$ 与 $n(^{206}\text{Pb})/n(^{204}\text{Pb})$ 关系图上(图 8b), 矿石铅数据点落在北半球参考线(NHRL)之上, 紧靠地幔线, 相对接近上地壳线, 表明矿石铅主要

表 3 水洞岭铜锌矿床矿石的 S 同位素组成

Table 3 Sulphure isotopic compisiton of ore from the Shuidongling Cu—Zn deposit

序号	样号	位置	产状	矿物	$\delta^{34}S_{V-CDT}$ (‰)
1	S87	桑树坪矿段	方铅矿—闪锌矿—黄铁矿—石英脉	闪锌矿	1.82
2	S89	桑树坪矿段	黄铁矿—石英脉	黄铁矿	4.17
3	S91	桑树坪矿段	方铅矿—黄铜矿—黄铁矿—石英脉	黄铁矿	7.09
4	S91	桑树坪矿段	黄铜矿—黄铁矿—石英脉	黄铁矿	6.58
5	S92	桑树坪矿段	闪锌矿—黄铁矿—石英脉	闪锌矿	2.71
6	S94	桑树坪矿段	方铅矿—黄铁矿—石英脉	黄铁矿	5.08
7	S94	桑树坪矿段	方铅矿—黄铁矿—石英脉	方铅矿	3.94
8	S95	桑树坪矿段	黄铁矿—石英脉	黄铜矿	4.05
9	S100	桑树坪矿段	黄铁矿—石英脉	黄铁矿	3.54
10	S9	水洞岭矿段	黄铁矿—石英脉	黄铁矿	4.60
11	S6	水洞岭矿段	方铅矿—黄铁矿—石英脉	黄铁矿	9.67
12	S6	水洞岭矿段	方铅矿—黄铁矿—石英脉	方铅矿	8.85
13	S76	水洞岭矿段	闪锌矿—方铅矿—黄铁矿—石英矿石	方铅矿	5.40
14	S76	水洞岭矿段	闪锌矿—方铅矿—黄铁矿—石英矿石	闪锌矿	4.50
15	S85	水洞岭矿段	黄铜矿—黄铁矿—黑云母—石英脉	黄铁矿	3.39
16	S85	水洞岭矿段	黄铜矿—黄铁矿—黑云母—石英脉	黄铜矿	3.67

注：南京大学地球科学系中心实验室分析。

来自地幔，可能混有地壳物质。

4 黑云母和白云母 K/Ar 年龄

水洞岭铜锌矿床矿化脉中黑云母和白云母 K/Ar 稀释法定年显示(表 5)，黑云母和白云母 K/Ar 年龄分别为 $376.2 \pm 3.8\text{Ma}$ 和 $350.8 \pm 3.5\text{Ma}$ ，表明水洞岭脉状铜锌矿化形成于晚古生代。

5 讨论

5.1 成矿机制

流体的沸腾作用和混合作用是成矿的两种重要机制，此外还有盐水体系中有机的参与(活化萃取、形成金属有机络合物迁移、沉淀聚集、提供成矿所需的热源)、水—岩反应、物理化学条件改变等机制(张文淮等, 1996)，尤其在斑岩型矿床和浅成热液型矿床中显得更为重要(Roedder, 1984; Drummond et al., 1985)。

在均一温度与盐度变异图上，沸腾和混合都表

现为线性关系(张文淮等, 1996)，沸腾作用特征是随着均一温度的降低，盐度增高，斜率为负值；而混合作用则表现为随着均一温度降低，盐度降低，斜率为正值。水洞岭铜锌矿床的温度与盐度变异图呈正相关的混合演化趋势(图 9)，而未出现负相关的沸腾演化趋势，说明成矿流体演化可能相对比较单一。虽然盐度直方图上出现双峰现象(图 3b)，但这种低盐度峰值还不足以表明流体在演化成矿过程中曾发生过强烈的沸腾作用，尽管显微观察也曾见有极少量含子晶三相水溶液包裹体，相比之下，混合作用可能是水洞

岭铜锌矿床成矿流体演化成矿的主要机制，这一论断也同样得到氢氧同位素实验结果的印证。参照 S、Pb 同位素研究结果，表明水洞岭铜锌矿床形成于中—低温浅成环境，属于热液改造型矿床，成矿物质

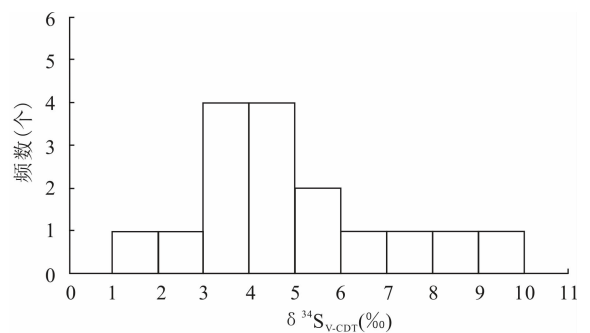


图 7 水洞岭铜锌矿床矿石矿物硫同位素直方图

Fig. 7 Histograms of sulfur isotope of ore minerals from the Shuidongling Cu—Zn deposit

表 4 水洞岭铜锌矿床矿石的 Pb 同位素组成

Table 4 Lead isotopic compisiton of ore from the Shuidongling Cu—Zn deposit

序号	样号	产状	矿物	$n(^{206}\text{Pb})/n(^{204}\text{Pb})$	$n(^{207}\text{Pb})/n(^{204}\text{Pb})$	$n(^{208}\text{Pb})/n(^{204}\text{Pb})$	位置
1	4-6	方铅矿—黄铜矿—石英脉	方铅矿	17.841 ± 0.025	15.490 ± 0.022	37.766 ± 0.538	水洞岭矿段
2	8-4	方铅矿—黄铜矿—石英脉	方铅矿	17.930 ± 0.015	15.573 ± 0.049	37.960 ± 0.118	水洞岭矿段
3	S87	方铅矿—闪锌矿—黄铁矿—石英脉	方铅矿	17.905 ± 0.067	15.563 ± 0.058	37.944 ± 0.142	桑树坪矿段
4	S91	方铅矿—黄铜矿—黄铁矿—石英脉	方铅矿	17.851 ± 0.011	15.504 ± 0.01	37.794 ± 0.024	桑树坪矿段

注：核工业地质分析测试研究中心分析。

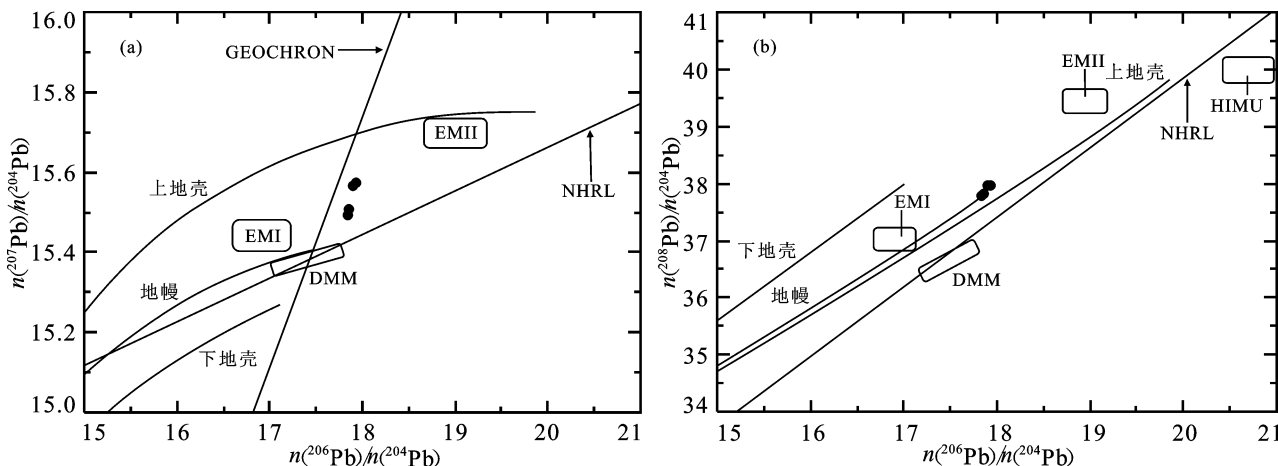


图 8 水洞岭铜锌矿矿石 $n(^{207}\text{Pb})/n(^{204}\text{Pb})$ — $n(^{206}\text{Pb})/n(^{204}\text{Pb})$ (a) 和 $n(^{208}\text{Pb})/n(^{204}\text{Pb})$ — $n(^{206}\text{Pb})/n(^{204}\text{Pb})$ 图 (b) (仿 Zartman and Doe, 1981)

Fig. 8 $n(^{207}\text{Pb})/n(^{204}\text{Pb})$ vs. $n(^{206}\text{Pb})/n(^{204}\text{Pb})$ (a) and $n(^{208}\text{Pb})/n(^{204}\text{Pb})$ vs. $n(^{206}\text{Pb})/n(^{204}\text{Pb})$ diagram (b) of the ore from the Shuidongling Cu—Zn deposit (after Zartman and Doe, 1981)

Pb 演化线引自李龙等(2001), DMM、EM I 和 EM II 地幔端元引自 Zindler and Hart(1986) 和 Hofmann(2004)。北半球参照线 (NHRL) 位置 $\text{Th}/\text{U} = 4.0$, 地球年龄线 (GEOCHRON) 年龄为 4.55Ga。DMM—亏损地幔, EM I 和 EM II—富集地幔, HIMU—具有高 U/Pb 比值的地幔
Lead evolution line is from Li Long et al. (2001). End members of the DMM, EM I and EM II mantle are from Zindler and Hart (1986) and Hofmann (2004). The northern hemisphere reference line (NHRL) at position $\text{Th}/\text{U} = 4.0$, and GEOCHRON age is 4.55 Ga. DMM-depleted mantle, EM I and EMII-enrichment mantle, HIMU-mantle were of high U/Pb ratios

主要来自地幔,但在上侵过程中可能混染了部分地壳物质。

5.2 成矿环境与时代

水洞岭铜锌矿床位于北秦岭造山带东端,矿体主要呈层状—似层状,透镜状、脉状赋存于二郎坪群火山岩之中。新元古代时,华北板块与扬子板块发生第一次碰撞,使秦岭群与宽坪群会聚拼合发生强烈的变质和变形(张国伟等, 2001;朱赖民等,2008)。之后拼合部位开始发生南北向拉张,拉张中心部位逐渐形成裂谷洋盆。随着作用的增强,洋盆不断加深,产生了强烈的海底基性火山喷发(张国伟等, 2001;朱赖民等,2008)。基性岩浆上涌过程中引发了地壳重熔,形成双模式特征的角斑岩和石英角斑岩类长英质火山岩,并伴有层状铅锌矿化(Stanton, 1990),沿弧后盆地两侧还形成复理石碎屑建造。新

古生代末期,秦岭造山带发生第二次拼合,即洋壳消减期,伴随着弧后盆地逐渐消亡,相应发生了区域变质作用(张国伟等,2001;王涛等,2009),在此过程中,形成交代充填型脉状铜铅锌矿化。因此水洞岭铜锌矿床大致可以划分为两期,早期为层状矿床,

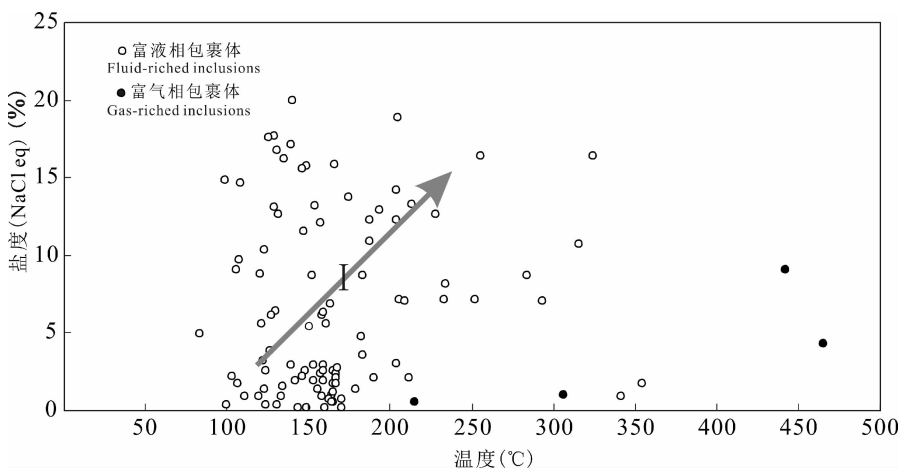


图 9 水洞岭铜锌矿床流体包裹体均—温度—盐度关系图

Fig. 9 Homogenization temperature vs. salinity of fluid inclusions from the Shuidongling Cu—Zn deposit

趋势 I 代表流体伴随成矿系统温度降低而冷凝并注入大气降水—岩浆水混合流体(据张文淮等,1996)

Trend I represents the condensation of the geofluids as the temperature of the metallogenic system reducing and the afflux of meteoric water (after Zhang Wenhui et al., 1996)

表 5 水洞岭铜锌 K/Ar 同位素地质年龄

Table 5 K/Ar isotopic geologic ages of the Shuidongling Cu—Zn deposit

序号	样号	矿物	K (%)	$n(^{40}\text{Ar})$ (mol/g)	$n(^{40}\text{Ar})^*$ (%)	$\frac{n(^{40}\text{Ar})}{n(^{40}\text{K})}$	年龄 (Ma)
1	S85	黑云母	7.72	5.6020×10^{-9}	98.10	2.4312×10^{-2}	376.2 ± 3.8
2	坑 4	白云母	8.13	5.4574×10^{-9}	96.85	2.2489×10^{-2}	350.8 ± 3.5

注:中国地质科学院南京地质矿产研究所分析。

属于典型的块状硫化物矿床(黑矿型),形成时代相当于新元古代末至早古生代初,与石英角斑岩形成时代相当。第二期为脉状矿化,形成于晚古生代早阶段(376 ~ 350 Ma),主要呈脉状穿插于层状矿体中,属于晚期热液改造型矿化,流体包裹体以富液相为主,含有少量富气相包裹体。综上所述,水洞岭铜锌矿床应属于热液改造型矿床,由于后期构造和热液作用,以致早期成矿特征仅仅体现在地质特征上。

6 结论

(1) 水洞岭铜锌矿床以富液相包裹体为主,均一温度介于 98 ~ 354°C 之间,盐度介于 0.1% ~ 19.99% NaCl_{eq} 之间,估算形成深度 50m ~ 2200m;激光拉曼光谱分析表明成矿流体主要为 H_2O ,其次为少量 CO_2 ;表明矿床形成于中—低温浅成环境。

(2) H、O 同位素研究表明,混合作用是水洞岭铜锌矿床的主要成矿机制。S、Pb 同位素研究表明,成矿物质主要来源地幔,可能混染部分地壳物质。

(3) 黑云母和白云母 K/Ar 年龄分别为 376.2 ± 3.8 Ma 和 350.8 ± 3.5 Ma,表明水洞岭脉状铜锌矿化形成于晚古生代。

注 释 / Notes

- 任启江,徐兆文,杨荣勇,倪培,郑素娟,郭杰春. 1994. 北秦岭造山带东缘块状硫化物矿床和斑岩—角砾岩筒型铜矿床成矿环境及找矿靶区优选(专题报告). 南京:南京大学地球科学系.
- 河南省有色地质勘查局第三地质队. 1997. 河南省南召县水洞岭铜锌矿地质勘探报告.

参 考 文 献 / References

- 陈伟民. 1998. 河南水洞岭铜多金属矿床地球化学异常带特征及找矿标志. 矿产与地质, 12(58): 427 ~ 431.
- 伏雄. 2002. 河南南召水洞岭铜锌矿床特征及成因分析. 矿产与地质, 16(3): 160 ~ 164.
- 俸月星. 1995. 水洞岭地段应用铅同位素方法找矿评价的研究. 矿产与地质, 9(49): 379 ~ 383.
- 胡受奚, 林潜龙, 陈泽铭, 盛中烈, 黎世美. 1988. 华南与华北古板块拼合带地质与成矿. 北京: 地质出版社, 489 ~ 506.
- 黄永平. 1996. 河南水洞岭—桑树坪铜锌矿区找矿前景分析. 矿产与地质, 10(5): 325 ~ 329.

- 葛军. 2003. 水洞岭铜锌矿床硫、铅同位素地球化学特征及成矿机理探讨. 化工矿产地质, 25(4): 213 ~ 218.
- 李龙, 郑永飞, 周建波. 2001. 中国大陆地壳铅同位素演化的动力学模型. 岩石学报, 17(1): 61 ~ 68.
- 刘斌和段光贤. 1987. $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$ 溶液包裹体的密度式和等容式及其应用. 矿物学报, 7(4): 345 ~ 352.
- 刘斌和沈昆. 1999. 流体包裹体热力学. 北京: 地质出版社, 1 ~ 290.
- 刘斌. 2001. 中高盐度 $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$ 包裹体的密度式和等容式及其应用. 地质论评, 47(6): 617 ~ 622.
- 卢焕章, 李秉伦, 沈坤, 赵希澄, 喻铁阶, 魏家秀. 1990. 包裹体地球化学. 北京: 地质出版社, 1 ~ 238.
- 倪培, 田京辉, 朱筱婷, 凌洪飞, 蒋少涌, 顾连兴. 2005. 江西永平铜矿下盘网脉状矿化的流体包裹体研究. 岩石学报, 21(5): 1339 ~ 1346.
- 桑海清, 王非, 贺怀宇, 王英兰, 杨列坤, 朱日祥. 2006. K/Ar 法地质年龄国家一级标准物 ZBH-25 黑云母的研制. 岩石学报, 22(12): 3059 ~ 3078.
- 申萍, 沈远超, 曾庆栋, 刘铁兵, 李光明. 2004. 新疆阔尔真阔腊金矿床成矿流体包裹体研究. 岩石学报, 20(4): 969 ~ 976.
- 宋子高. 1982. 白银厂块状硫化物矿床形成环境及其成因意义. 地质论评, 28(4): 335 ~ 343.
- 王昊, 赵金洲, 秦旺, 张晔. 2008. 河南省南召水洞岭铜锌矿成矿地质特征及矿床成因. 地质与勘探, 44(3): 12 ~ 17.
- 王松山, 何娟华, 李若梅, 赵东植. 1979. 测定地质年代的钾、氩稀释法. 地质科学, 2: 139 ~ 150.
- 王涛, 王晓霞, 田伟, 张成立, 李伍平, 李舫. 2009. 北秦岭古生代花岗岩组合、岩浆时空演变及其对造山作用的启示. 中国科学(D辑), 39(7): 949 ~ 971.
- 杨荣勇, 任启江, 徐兆文, 郭杰春. 1993. 东秦岭二郎坪群形成的地质背景及其在秦岭造山带演化中的地位, 亚洲增生. 北京: 地震出版社, 113 ~ 116.
- 杨荣勇, 胡受奚, 任启江, 郭继春. 1995. 东秦岭二郎坪群蛇绿岩的地球化学特征及其成矿意义. 南京大学学报(自然科学), 31(1): 140 ~ 147.
- 杨荣勇, 徐兆文, 任启江, 郭杰春, 陆现彩. 1996. 河南南召水洞岭铜锌矿床的类型及成矿条件. 中山大学学报(自然科学), 35(4): 95 ~ 100.
- 于文, 倪培, 王国光, 商力, 江来利, 王波华, 张怀东. 2012. 安徽金寨县沙坪沟斑岩铜矿床成矿流体演化特征. 南京大学学报(自然科学), 48(3): 240 ~ 255.
- 翟建平, 胡凯, 陆建军. 1996. 应用氢氧同位素研究矿床成因的一些问题探讨. 地质科学, 31(3): 229 ~ 237.
- 张国伟, 张本仁, 袁学诚. 2001. 秦岭造山带与大陆动力学. 北京: 科学出版社, 1 ~ 729.
- 张文淮, 张志坚, 伍刚. 1996. 成矿流体及成矿机制研究. 地学前缘, 3(3~4): 245 ~ 252.
- 张智慧, 翟东旭, 张旭, 涂恩照. 2008. 河南水洞岭铜锌矿床特征、成

- 因及找矿潜力分析. 矿产与地质, 22(4):297~305.
- 张瑜麟和张林. 1998. 水洞岭铜锌矿区物性特征和物探找矿方法研究. 有色金属矿产与勘探, 7(1):36~40.
- 朱赖民, 张国伟, 李彝, 郭波. 2008. 秦岭造山带重大地质事件、矿床类型和成矿大陆动力学背景. 矿物岩石地球化学通报, 27(4):384~390.
- Bodnar B J. 1983. Revised equation and table for determining the freezing point depression of H₂O—NaCl solutions. *Geochemica Acta*, 57:683~684.
- Bischoff J L. 1991. Densities of liquids and vapors in boiling NaCl—H₂O solutions; A *PVTX* summary from 300°C to 500°C. *Amer. J. Sci.*, 291:309~338.
- Clayton R N and Mayeda T K. 1963. The use of bromine pentafluoride in the extraction of oxygen from oxides and silicates for isotopic analysis. *Geochemica et cosmochimica Acta*, 27:45~52.
- Clayton R N, O'Neil J R, Mayeda T K. 1972. Oxygen isotope exchange between quartz and water. *Journal of Geophysical Research*, 77:3057~3067.
- Drummond S E and Ohmoto H. 1985. Chemical evolution and mineral deposition in boiling hydrothermal systems. *Economic Geology*, 80(1):126~147.
- Hall D L, Sterner S M, Bodnar R J. 1988. Freezing point depression of NaCl—KCl—H₂O Solutions. *Economic Geology*, 83:197~202.
- Hedenquist J W and Lowenstern J B. 1994. The role of magmas in the formation of hydrothermal ore deposits. *Nature*, 370:519~527.
- Hofmann A W. 2004. Sampling mantle heterogeneity through oceanic basalts: isotopes and trace elements. *Treatise on geochemistry. The Mantle and Core*, 2:61~103.
- Roedder E. 1984. Fluid inclusions. *Reviews in Mineralogy*, 12:438~439.
- Rollinson H R. 1993. *Using Geochemical Data: Evaluation, Presentation, Interpretation*. New York: Longman Scientific and Technical; 1~352.
- Shepherd S M F. 1986. Characterization and isotope variation in natural waters. In: Valley J W, Taylor H P Jr, O'Neil J R. eds. *Stable Isotopes in High Temperature Geological Processes*. *Reviews in Mineralogy*. Mineralogical Society of America, 165~184.
- Stanton R L. 1990. Magmatic evolution and the ore type—lava type affiliations of volcanic exhalative ore; Australasian Inst. Mining Metallurgy Mon., 16:101~107.
- Taylor H P. 1979. Oxygen isotope relationships. In: Barnes H L. ed. *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits (2nd edition)*. New York: Wiley, 236~277.
- Zartman R E and Doe B R. 1981. Plumbotectonics—the model. *Tectonophysics*, 75:135~162.
- Zindler A and Hart S R. 1986. Chemical geodynamics. *An Rev. Earth Planets Science*, 14:493~571.

Metallogenesis of the Shuidongling Cu—Zn Deposit in Nanzhao County, Northern Qinling Mountains

XU Zhaowen, LU Xiancai, CHEN Wei, CHEN Jinquan, MA Yemu, WANG Hao

State Key Lab. for Mineral Deposit Research, School of Earth Sciences and Engineering, Nanjing University, Nanjing, 210093

Abstract: The Shuidongling Cu—Zn deposit, Nanzhao County, Henan Province, is situated in the Northern Qinling Orogen. It belongs to the Dongjie—Baishijian—Shuidongling polymetallogenic belt. In this paper, based on field geological investigation, writers discussed on the metallogenesis of this deposit by employing multiple techniques of fluid inclusions microscopic measurements, analysis of H, O, S, and Pb isotopic compositions as well as K/Ar isotopic age. Analysis of fluid inclusions indicates that the inclusions are primarily liquid enriched vapor liquid inclusions, and their homogenization temperature ranges mainly from 98 °C to 354 °C, while the salinity ranges mainly from 0.1% to 19.99% NaCl_{eq}. Laser Raman spectra shows that the main composition of the ore-forming fluids is H₂O with small amount of CO₂. Hydrogen and oxygen isotopic compositions suggest that the fluids for mineralization should mainly have experienced mixing process of magmatic water and meteoric water. $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ of ores ranges in 1.82‰~9.67‰, $n(^{206}\text{Pb})/n(^{204}\text{Pb})$, $n(^{207}\text{Pb})/n(^{204}\text{Pb})$ and $n(^{208}\text{Pb})/n(^{204}\text{Pb})$ vary in 17.341~17.930, 15.490~15.573, and 37.266~37.960, respectively. All the isotopic composition are characterized by changing in narrow ranges and relatively homogeneous. It is indicated that the ore forming materials is mantle derived. But, there may be a part of the crust material mixed during ore forming processes. K/Ar isotopic ages of biotite and muscovite set respectively for 376.2 ± 3.8 Ma and 350.8 ± 3.5 Ma, equivalent to Late Paleozoic. All the results suggest that the Shuidongling Cu—Zn deposit should belong to transformational type deposits.

Key word: fluid inclusion; isotopic geology; metallogenetic mechanism; Shuidongling Cu—Zn deposit; Nanzhao county, Henan province; northern Qinling Mountains