

doi:10.12097/j.issn.1671-2552.2022.11.014

辽宁白云金矿流体包裹体研究:对流体演化及成矿机制的指示

贾宏翔¹, 陈仁义¹, 薛建玲^{2*}, 庞振山², 陈辉², 林鲁军³, 姚晓峰², 林成贵²
JIA Hongxiang¹, CHEN Renyi¹, XUE Jianling^{2*}, PANG Zhenshan², CHEN Hui², LIN Lujun³,
YAO Xiaofeng², LIN Chenggui²

1. 中国地质科学院矿产资源研究所, 北京 100037;

2. 中国地质调查局发展研究中心, 北京 100037;

3. 中国地质科学院地球物理与地球化学研究所, 河北 廊坊 065000

1. Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China;

2. Development and Research Center, China Geological Survey, Beijing 100037, China;

3. Institute of Geophysical and Geochemical Exploration, Chinese Academy of Geological Sciences, Langfang 065000, Hebei, China

摘要: 辽宁白云金矿位于华北克拉通东北缘, 是胶东-辽东-吉南成矿带内重要的大型金矿床之一。在矿床地质特征研究的基础上, 通过矿床的流体包裹体特征的系统研究, 探讨成矿流体的性质、演化及金的迁移沉淀机制。依据脉体间的穿插、矿物共生组合及矿物交代关系, 将白云金矿的成矿作用过程划分为石英-黄铁矿(早阶段)、石英-多金属硫化物(主阶段)和石英-碳酸盐(晚阶段)3个阶段。岩相学观察显示, 白云金矿主要发育的流体包裹体类型为H₂O两相包裹体(W型)、CO₂-H₂O三相包裹体(C型)和纯CO₂包裹体(PC型)。显微测温结果显示, 主成矿阶段流体包裹体的均一温度范围集中在240~280℃, 流体包裹体盐度范围集中在6%~8% NaCl eq., 计算出相应的流体密度为0.74~0.91 g/cm³, 具有中温、中低盐度、中等密度成矿流体的特征。氢-氧同位素结果显示, 成矿流体早期为岩浆热液, 成矿过程中逐渐有大气降水的混入。W型和C型和PC型包裹体存在同视域共存的现象, 并且这些包裹体的均一温度相近, 而均一方式不同, 表明流体发生不混溶作用。白云金矿围岩蚀变中发育与矿化密切相关的硅化、绢云母化等蚀变, 以及黄铁矿-绢云母-石英的矿物组合特征, 暗示水岩反应的发生。因此, 流体不混溶和水岩反应是造成白云金矿床中金矿物沉淀富集的主要机制。在此基础上, 估算成矿压力为43.4~87.5 MPa, 对应的成矿深度为1.6~3.3 m, 并结合前人对区域剥蚀深度的估算, 推测白云金矿深部仍具有较大的资源潜力。

关键词: 流体包裹体; 显微测温; 沉淀机制; 白云金矿; 辽宁省; 矿产勘查工程

中图分类号: P618.51 **文献标志码:** A **文章编号:** 1671-2552(2022)11-2065-16

Jia H X, Chen R Y, Xue J L, Pang Z S, Chen H, Lin L J, Yao X F, Lin C G. Research on fluid inclusions of the Baiyun gold deposit, Liaoning Province: implications for fluid evolution and metallogenic mechanism. *Geological Bulletin of China*, 2022, 41 (11): 2065-2080

Abstract: The Baiyun gold deposit in Liaoning province is situated at the northeastern edge of the North China Craton and is one of the significant large-scale gold deposits in the Jiaodong-Liaodong-Jinan metallogenic belt. Based on its geological features, this study

收稿日期: 2022-07-05; 修订日期: 2022-09-20

资助项目: 中国地质调查局项目《地质矿产调查与评价专项矿集区矿产调查及深部找矿预测》(编号: DD20190570)和《全球矿产资源战略研究》(编号: DD20221795)、国家自然科学基金项目《大兴安岭南段白音查干锡多金属矿床锡成矿作用与银铅锌成矿作用关系研究》(批准号: 41802115)和《四川拉拉铜矿田红泥坡铜矿成矿流体与成矿机制的精细解剖》(批准号: 42002102)、四川省政府性投资地质勘查项目《四川省会理县海林铜矿普查》(批准号: DZ202107)

作者简介: 贾宏翔(1989-), 男, 博士, 助理研究员, 从事矿床学及找矿预测研究。E-mail: cugbjiahongxiang@126.com

* **通信作者:** 薛建玲(1980-), 女, 博士, 正高级工程师, 从事找矿预测、矿物学、矿床学研究。E-mail: xuejianling369@126.com

thoroughly examined the fluid inclusion characteristics of the deposit, analyzed the fluid properties, evolution, and gold movement and precipitation mechanisms. According to the interlacing of veins, mineral assemblage, and metasomatism, the metallogenic process of the Baiyun gold deposit can be divided into three stages: quartz-pyrite (early stage), quartz-polymetallic sulfide (main stage) and quartz-carbonate (late stage). Petrographic observation reveals that the fluid inclusions developed in the Baiyun gold deposit are primarily H_2O two-phase inclusions (W type), CO_2 - H_2O three-phase inclusions (C type) and pure CO_2 inclusions (PC type). Microthermometry results show that the homogenization temperature of fluid inclusions during the main ore-forming stage is between 240°C and 280°C , and their salinity varies between 6 and 8% NaCl eq. The corresponding fluid density is calculated to be $0.74\sim 0.91\text{ g/cm}^3$. These exhibit medium-temperature, medium-low salinity and medium-density ore-forming fluid the characteristics. H-O isotopic results suggest that the ore-forming fluid was originally magmatic hydrothermal, and atmospheric water was gradually mixed in during the ore-forming process. W type, C type and PC type inclusions coexist in the same field of view, and while the homogenization temperatures of these inclusions are comparable, their modes of homogenization are distinct, indicating the presence of fluid immiscibility. The existence of water-rock interaction is suggested by silicification and sericite alteration, which are closely connected with mineralization in the surrounding rock alteration, as well as the pyrite-sericite-quartz mineral assemblage features. Therefore, the main mechanisms of gold mineral precipitation in the Baiyun gold deposit are fluid immiscibility and water-rock interaction. On this basis, it is estimated that the metallogenic pressure is $43.4\sim 87.5\text{ MPa}$, and the corresponding metallogenic depth is $1.6\sim 3.3\text{ km}$. Combined with the previous estimation of regional denudation depth, it is inferred that the Baiyun gold deposit still has great resource potential in the deep.

Key words: fluid inclusion; microthermometry; precipitation mechanism; Baiyun gold deposit; mineral exploration engineering; Liaoning Province

成矿作用是成矿物质通过成矿流体的溶解、迁移,到达有利的聚集地后由于物理化学条件发生突然变化从流体态变成以矿物为主体的固态的转换过程^[1]。而矿物流体包裹体是成岩成矿流体在矿物结晶生长过程中,被包裹在矿物晶格缺陷或穴窝中的、至今仍被封存在主矿物中并与主矿物有相的界限的那一部分物质,其来源、运移和卸载通常代表了整个成矿过程^[2]。因此,流体包裹体被认为是研究成矿作用必不可少的手段^[3],有助于了解成矿作用过程中物质的迁移方式、物理化学条件的变化及矿质的沉淀富集机制,对矿床成因提供指示性的信息并指导找矿勘探^[4-5]。

辽东地区位于华北克拉通的东北缘,地壳运动活跃,经历了古元古代构造演化和中生代碰撞造山的叠加^[6-7]。同时,华北克拉通在中生代发生的大规模岩石圈减薄和破坏,也赋予了辽东地区多期次的岩浆侵位和金多金属成矿作用^[8]。青城子矿集区是辽东地区重要的金多金属矿产资源集中地,较完整地记录了中生代华北克拉通的主要构造-岩浆-成矿事件。目前区内金多金属矿产的勘查深度基本上都较浅,在地表以下 $300\sim 500\text{ m}$,因而具有巨大的金多金属深部找矿前景。矿集区已探明的大中型矿床包括喜鹊沟、南山、本山、甸南等铅锌矿床,以及白云、桃源、林家三道沟、高家堡子、小佟家堡子、杨树等金(银)矿床;累计探明铅锌储量超过

$160\times 10^4\text{ t}$,金储量超过 300 t ,银储量超过 4000 t ^[9]。

白云金矿区是青城子矿集区最具代表性的大型金矿床。该矿床自 20 世纪 20 年代发现以来,已探获金资源量超过 36 t ,金平均品位 3.38 g/t ^[10]。近年来,前人对白云金矿开展的研究工作主要集中在矿床地质特征^[10]、构造控矿模式^[11]、矿石的石英 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 和载金黄铁矿 Re-Os 定年^[12-13]、脉岩的 LA-ICP-MS 锆石 U-Pb 定年^[14-16]、围岩和矿石矿物的硫-铅同位素组成^[17-18],以及碳、氢、氧、氮、氦稳定同位素地球化学特征^[17,19]研究,在控矿因素、成岩成矿时代、成矿物质、流体的来源及矿床成因研究等方面取得了一系列研究成果,但是对于该矿床的成矿流体性质、演化,以及金的迁移沉淀机制等方面的系统研究较薄弱。鉴于流体包裹体研究有助于揭示成矿流体的组成和性质、反演成矿物理化学条件和成矿作用过程,本文选取白云金矿为研究对象,对其开展流体包裹体和稳定同位素研究,探讨其成矿流体的演化过程和矿质沉淀机制,以期为进一步理解该矿床的形成过程和成因提供依据。

1 区域地质概况

白云金矿位于辽东地区青城子矿集区的西北部,在大地构造位置上位于华北克拉通东北缘,地处辽东裂谷带,该裂谷是古元古代东部陆块发育的胶-辽-吉造山带的一部分,在华北太古宙克拉通基

底下经地壳拉张裂解—快速沉降—慢速沉降—回返挤压—收缩上隆而形成的陆间裂谷^[6,20]。区域上胶东—辽东—吉南形成连续的成岩成矿带,经历了 2500~1900 Ma 的陆内裂谷作用及裂谷闭合、碰撞造山过程的古元古代演化历史^[21],而后在中生代进入构造活跃期^[7]。

区域出露的地层整体上除缺失上奥陶统、志留系、泥盆系、下石炭统外,其余各时代地层皆有不同程度的发育。其中,古元古界辽河群为区域主要赋存金银铅锌矿产层位,盖县组赋存区域内主要的金银矿产,大石桥组赋存区域主要的铅锌矿产。辽河群按层序自下而上被划分为浪子山组、里尔峪组、

高家峪组、大石桥组及盖县组(图 1)。区内发育的主要构造分为 2 期,其一是辽吉裂谷发展过程中形成的由断裂与褶皱共同组成的错综复杂的构造系统;其二是中生代滨太平洋构造系统,中生代为区域构造—岩浆活动最为强烈的时期,主要发育北北东向、北东向和北西向活化断裂构造。

区内岩浆活动强烈,按时代可分为古元古代和中生代 2 期。古元古代岩浆活动形成的花岗质岩浆岩(即辽吉花岗岩)是胶—辽—吉造山带的主要组成单位之一,其岩石类型主要包括条痕状角闪二长花岗岩类和斑状花岗岩类,并伴随发育碱性正长岩、

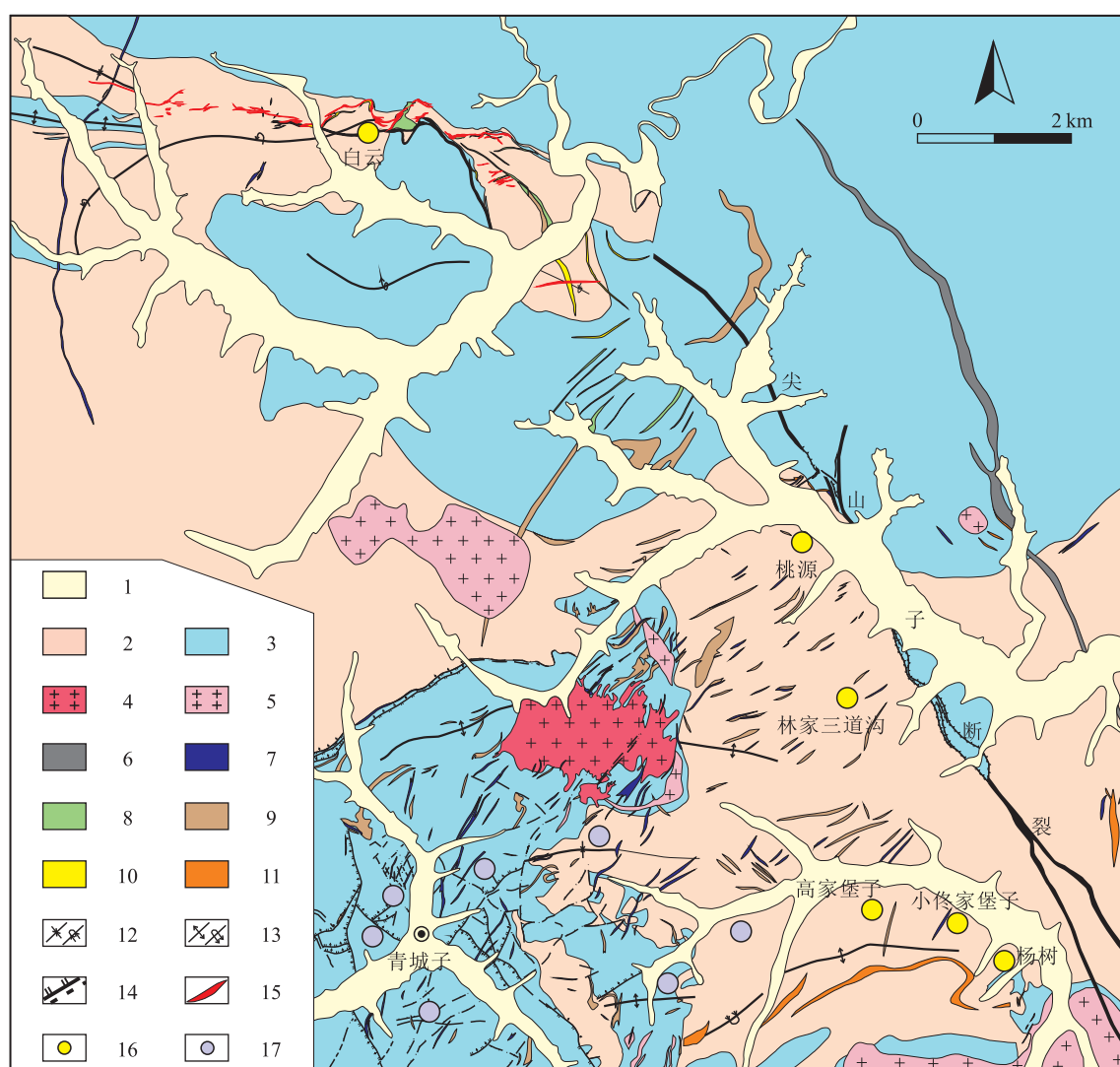


图 1 辽东青城子矿集区地质简图及白云金矿位置(据参考文献[10]修改)

Fig. 1 Simplified geological map of Qingchengzi ore concentrated area, showing the location of the Baiyun gold deposit

1—第四系;2—盖县组;3—大石桥组;4—三叠纪花岗岩;5—古元古代花岗岩;6—辉长岩;7—煌斑岩;8—闪长岩;9—花岗斑岩;10—石英斑岩;
11—伟晶岩;12—向斜/倒转向斜;13—背斜/倒转背斜;14—断裂;15—金矿体;16—金(银)矿床;17—铅锌矿床

碱性岩、伟晶岩等岩脉,以及基性岩墙群等。中生代岩浆作用主要有三叠纪(233~210 Ma)、侏罗纪(180~156 Ma)与白垩纪(131~117 Ma)3期^[22-23]。其中,晚三叠世发育碱性杂岩、辉绿岩、辉长岩、基性岩墙、花岗岩等;侏罗纪以发育花岗岩为主,有少量石英闪长岩、英云闪长岩,缺少基性岩;白垩纪发育镁铁质-超镁铁质、花岗质和闪长质侵入岩,以及流纹质、安山质火山岩夹玄武岩。

2 矿床地质特征

矿区出露地层主要为古元古界辽河群大石桥组和盖县组,以及第四系沉积物(图2)。地层整体走向为近东西向,与区域上大石桥-草河口复向斜基本一致。大石桥组的岩石组合主要为白云石大理岩、条带状大理岩、云母片岩等,为一套粘土质岩-碳酸盐岩建造夹少量火山岩;盖县组的岩石组合主要为二云片岩、矽线石云母片岩、黑云变粒岩等,为一套陆源碎屑岩建造。矿区的构造运动形式复杂,由西向东,主体构造以东西向为主,发育一系列的褶皱和韧性变形带、脆性断裂等构造。褶皱构

造规模大小不等,多呈紧闭背(向)斜或倒转、翻卷背(向)斜构造形式出现。断裂构造以近东西向逆冲推覆构造带为主体,在大石桥组、盖县组中顺层产出,具多期次活动特征,为主要的控矿构造和赋矿构造。矿区地表未见区域上不同时期的较大规模的侵入岩体出露,所见多为各类基性—中酸性岩脉。

白云金矿中已发现工业矿体60余个,规模较大的矿体有8个,包括1号脉、2号脉、3号脉、4号脉、10号脉、11号脉、44号脉和60号脉。其中,60号脉是白云金矿区最大的矿脉带(图3),位于矿区中部三道沟矿段和东部的荒甸子矿段。脉带内的矿体呈似层状、脉状、扁豆状产出;矿体具有分枝复合、尖灭再现的产出特点,主要分布于矿区内近东西向构造带主构造面上下盘、盖县组的层间破碎带及盖县组片岩(变粒岩)与大石桥组大理岩“硅钙界面”接触带中。矿体总体走向为近东西向($110^{\circ}\sim 290^{\circ}$),倾向南,受区内褶皱构造的影响,矿体在平面上多呈舒缓波状,倾角 $20^{\circ}\sim 45^{\circ}$,向南西侧伏,侧伏角 $30^{\circ}\sim 70^{\circ}$ 。单矿体一般延长50~900 m,倾斜延深70~670 m,垂厚1~12 m,单矿体最大厚度16 m。

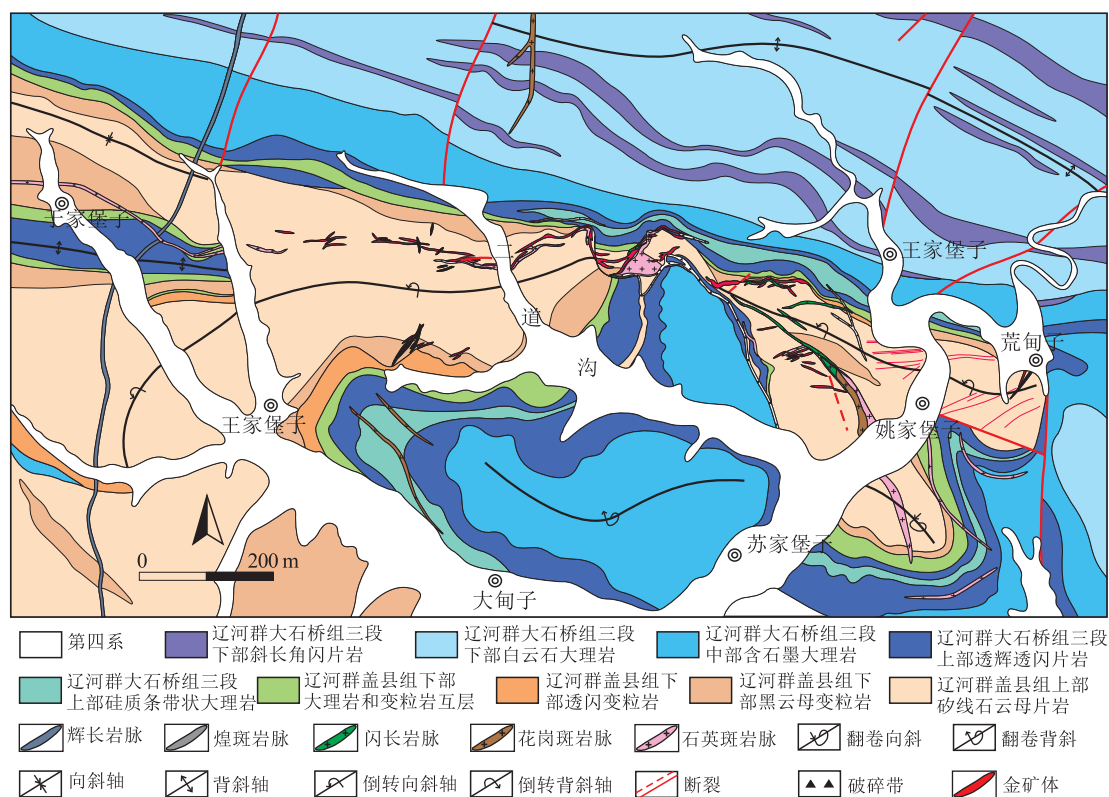


图2 白云金矿矿区地质图(据参考文献[16]修改)

Fig. 2 Geological map of the Baiyun gold deposit

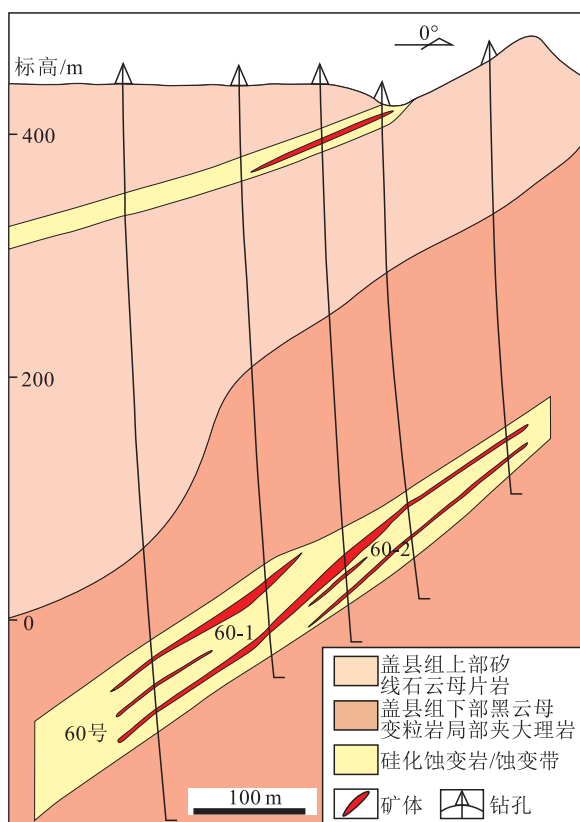


图 3 白云金矿荒甸子矿段 066 号勘探线 60 号脉剖面示意图
Fig. 3 Schematic diagram of No.60 vein profile of No.066 exploration line in the Huangdianzi ore section of the Baiyun gold deposit

矿石类型有蚀变岩型、角砾岩型和石英脉型 3 种。矿石矿物简单, 主要为黄铁矿、黄铜矿、自然金、银金矿, 以及少量方铅矿、闪锌矿、磁黄铁矿、辉钼矿等; 脉石矿物为石英、钾长石、绢云母、绿泥石、方解石等。矿石结构主要为自形一半自形粒状结构、他形粒状结构、交代结构、包含结构和碎裂结构; 矿石构造主要为浸染状构造、团块状构造、角砾状构造和脉状构造。矿区内围岩蚀变强烈, 发育硅化、黄铁矿化、绢云母化、绿泥石化、碳酸盐化等中低温热液蚀变, 以硅化、黄铁矿化和绢云母化为主; 围岩蚀变在空间上没有明显的分带性, 从矿脉向两侧围岩, 蚀变强度逐渐减弱。

根据脉体之间的相互穿切关系、矿物共生组合、蚀变交代等特征, 将白云金矿的成矿过程划分为石英-黄铁矿阶段、石英-多金属硫化物阶段和石英-碳酸盐阶段。石英-黄铁矿阶段(早阶段), 主要以形成乳白色石英脉、石英网脉为特征(图版 I-a、b), 并在石英脉中发育星散状、浸染状的自

形黄铁矿颗粒, 黄铁矿(PyI)主要为立方体晶形或五角十二面体晶形(图版 I-d), 或者形成连晶。石英-多金属硫化物阶段(主阶段), 发育的主要矿物为石英、绢云母、黄铁矿、黄铜矿, 以及少量磁黄铁矿、方铅矿、闪锌矿、辉钼矿等; 黄铁矿脉或石英硫化物脉常沿早期乳白色石英脉的破裂面贯入(图版 I-b)。该阶段石英呈灰白色-烟灰色, 黄铁矿(PyII)为中细粒他形一半自形集合体, 呈团斑状、细脉状-脉状发育于石英脉中(图版 I-e); 该阶段为主要的金矿化阶段, 含金矿物为自然金和银金矿, 以包裹金、裂隙金和粒间金的形式存在, 主要载金矿物为黄铁矿, 其次为黄铜矿和石英(图版 I-f~h)。石英-碳酸盐阶段(晚阶段), 为成矿作用的尾声, 几乎无矿化, 以形成方解石、铁白云石等碳酸盐矿物、少量石英为特征; 常呈碳酸盐脉或石英-碳酸盐脉、杂乱网脉穿插到围岩或矿体中(图版 I-c、i)。

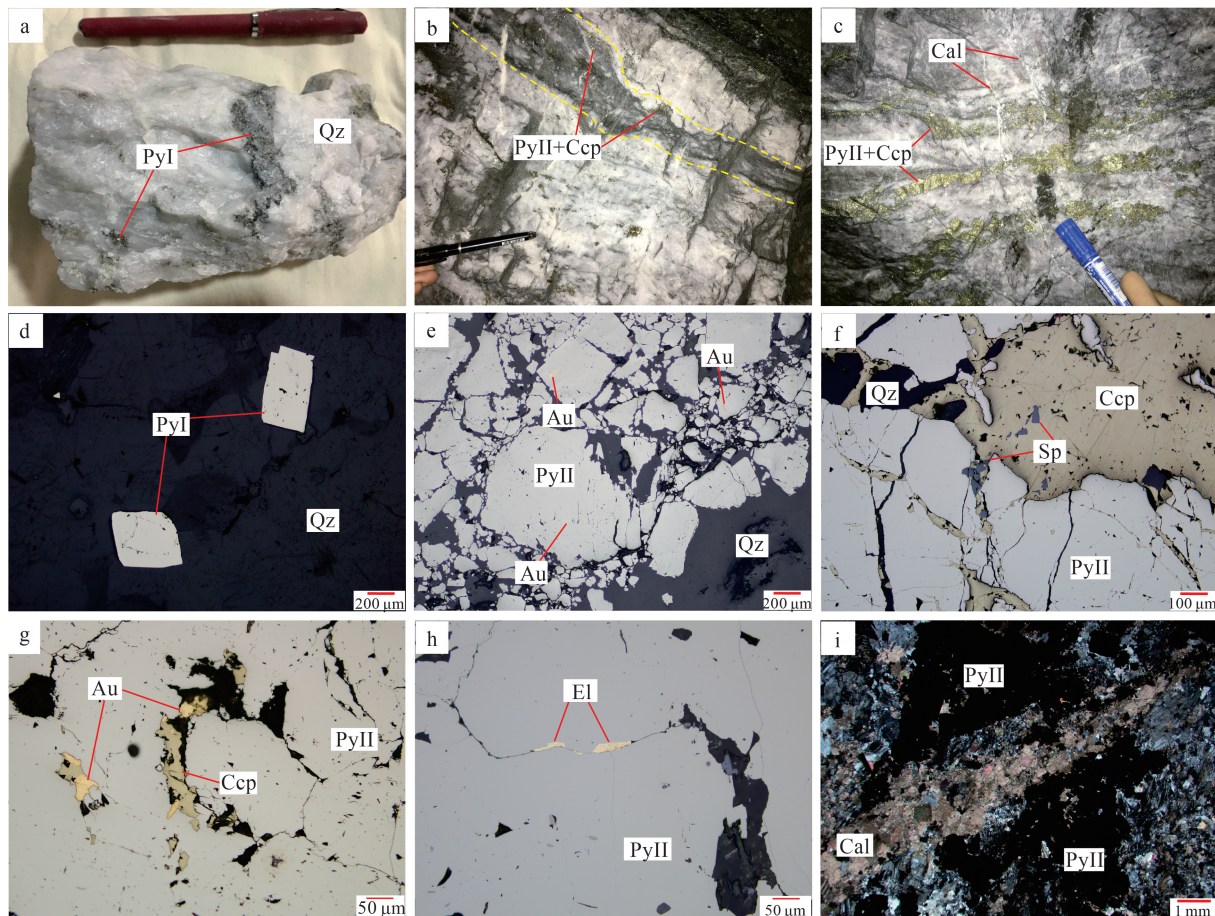
3 流体包裹体研究

3.1 样品采集与分析方法

本次样品主要采自白云矿区荒甸子矿段坑道(160 m、100 m、70 m 中段)、三道沟矿段坑道(80 m、0 m、-20 m 中段)和二道沟矿段坑道(350 m、320 m、280 m 中段), 采样位置如图 4 所示。首先, 选取不同成矿阶段具有代表性的样品制成流体包裹体片。然后, 在偏光显微镜下观察各成矿阶段石英中的流体包裹体岩相学特征。在此基础上, 选择不同成矿阶段具有代表性的流体包裹体开展均一法显微测温。随后, 对各阶段代表性的流体包裹体开展激光拉曼成分分析, 对单矿物开展氢-氧同位素组成分析。

流体包裹体的岩相学观察在自然资源部矿产勘查技术指导中心完成, 所用显微镜型号为 OLYMPUS BX53, 在此基础上选择具有代表性的流体包裹体样片用丙酮浸泡并清洗后, 进行显微测温。流体包裹体显微测温实验在中国地质大学(北京)流体包裹体实验室完成。实验测试使用的显微冷热台为英国 Linkam THSMG600 型冷热台, 测温范围为 -196~+600℃, 在 -196~0℃温度区间的测定精度为 ±0.1℃, 0~600℃区间的测定精度为 ±1℃。对各个成矿阶段代表性寄主矿物中典型的原生流体包裹体进行了冰点温度和均一温度的测定, 实验

图版 I Plate I



a. 早阶段乳白色石英及其中发育的星散状黄铁矿手标本; b. 野外宏观特征显示主阶段石英黄铁矿脉沿早阶段石英脉裂隙面贯入; c. 野外宏观特征显示晚阶段碳酸盐细脉穿切主阶段石英硫化物脉; d. 反射光下早阶段石英中发育的自形粒状黄铁矿, 黄铁矿中可见硅酸盐包裹体; e. 反射光下主阶段石英中发育的呈脉状的半自形-他形粒状黄铁矿; f. 反射光下黄铜矿穿插交代黄铁矿, 黄铁矿裂隙中见少量闪锌矿; g. 反射光下沿黄铁矿孔洞及裂隙充填的黄铜矿和自然金; h. 反射光下沿黄铁矿裂隙发育的银金矿; i. 正交偏光下晚阶段石英方解石脉穿切主阶段黄铁矿脉。Qz—石英; Cal—方解石; Py—黄铁矿; Ccp—黄铜矿; Sp—闪锌矿; Au—自然金; El—银金矿

过程中升、降温度速率 $\leq 20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (一般为 $5\sim 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$), 相变点附近升、降温度控制在 $\leq 1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (一般为 $0.1\sim 0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$)。

单个流体包裹体激光拉曼探针成分分析在核工业北京地质研究院分析测试研究中心完成, 使用 LABHR-VIS LabRAM HR800 型激光拉曼光谱仪, 采用 532 nm Yag 晶体倍频固体激光器激发光源, 拉曼位移范围为 $100\sim 4000\text{ cm}^{-1}$, 光谱分辨率为 $1\sim 2\text{ cm}^{-1}$, 光谱计数时间为 10 s, 测试时的温度和湿度分别为 25% 和 50%。

石英氢-氧同位素组成分析测试在核工业北京地质研究院分析测试中心完成。氢-氧同位素分析采用爆裂法释放 H_2O , 流体包裹体 H_2O 进入铬反应炉瞬间生成 H_2 , 然后按连续流方式用质谱仪 (型

号为 MAT-253) 测定 δD 值, 分析精度为 1‰; 氧同位素分析采用石英单矿物与 BrF_5 反应释放 O_2 , 用组合冷阱分离生成的 SiF_4 、 BrF_3 等杂质, 令纯化 O_2 在 700°C 铂催化作用下, 与碳棒逐级反应生成 CO_2 , 然后在质谱仪上测定 $\delta^{18}\text{O}$ 值, 分析精度为 0.2‰; 分析结果均以 SMOW 为标准。

3.2 流体包裹体岩相学

用于岩相学观察和显微测温的流体包裹体寄主矿物为成矿早阶段呈乳白色、透明度较差的石英, 主成矿阶段呈烟灰色-灰白色、透明度较好的石英, 以及成矿晚阶段方解石及共生的石英。在详细的流体包裹体岩相学观察基础上, 根据卢焕章等^[2]和 Roedder^[4]提出的流体包裹体原生、假次生和次生判别依据及分类准则, 将白云金矿的流体包裹体

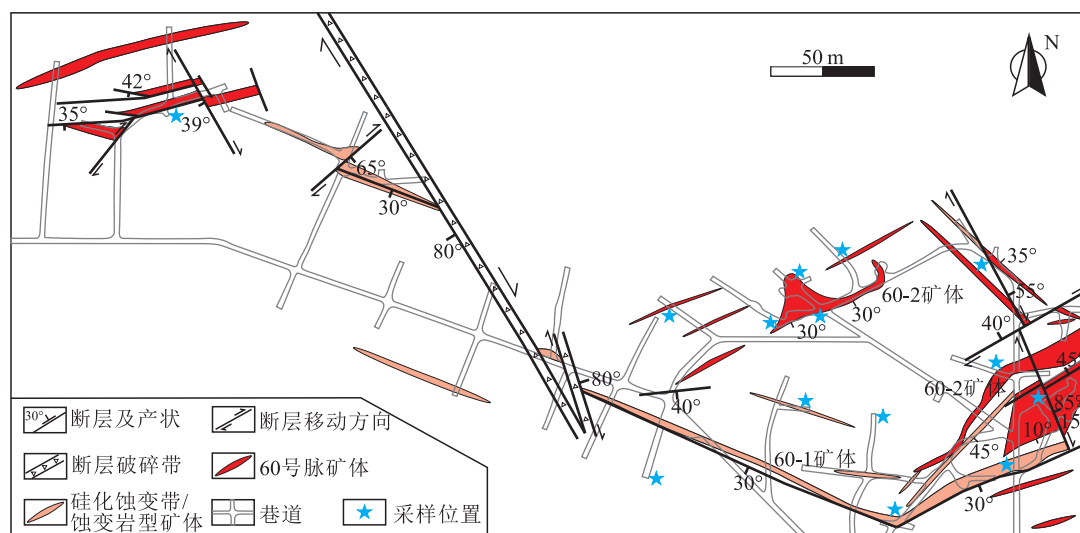


图 4 白云金矿荒甸子矿段 100 m 中段采样位置示意图

Fig. 4 Sampling location schematic diagram of 100 m mining section of the Huangdianzi ore section in the Baiyun gold deposit

分为以下几种类型(图版 II)。

W 型: H_2O 两相包裹体,可分为 WL 型和 WV 型 2 个亚类。WL 型,富液相气液两相水溶液包裹体,是研究区最常见的流体包裹体类型,室温下由气相(V)和液相(L)组成(图版 II-a~c,g),原生流体包裹体多孤立或成小群与其他类型流体包裹体共生,气液比多在 5%~20% 之间,大小主要集中在 4~10 μm ,呈椭圆形、负晶形、长条形、不规则状等;WV 型,富气相气液两相水溶液包裹体,是较少发育的流体包裹体类型,室温下由气相(V)和液相(L)组成,一般呈圆形、椭圆形和长条形,大小为 3~12 μm ,气相组分大于 50%,多集中在 50%~90% 之间,通常与 WL 型包裹体共生或孤立地分布。此外,可见次生 W 型流体包裹体常呈串珠状成群出现或呈线状定向排列,切过矿物边界,呈长条形、不规则状(图版 II-d),大小为 2~4 μm ,气液比一般小于 10%。

C 型: $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 三相包裹体,也是较发育的流体包裹体类型,室温下呈“双眼皮”结构,由 CO_2 气相(V_{CO_2})、 CO_2 液相(L_{CO_2})和 H_2O 液相($\text{L}_{\text{H}_2\text{O}}$)组成(图版 II-e,f), $\text{L}_{\text{CO}_2}+\text{V}_{\text{CO}_2}$ 相一般占包裹体总体积的 8%~60%,大小以 6~15 μm 为主,一般呈椭圆形、不规则状,常与 W 型包裹体共生。

PC 型: 纯 CO_2 包裹体,在研究区不常见,室温下仅由 CO_2 液相(L_{CO_2})单相组成,但在降温冷冻过程中,该类型包裹体中常出现 CO_2 气相(V_{CO_2}),大

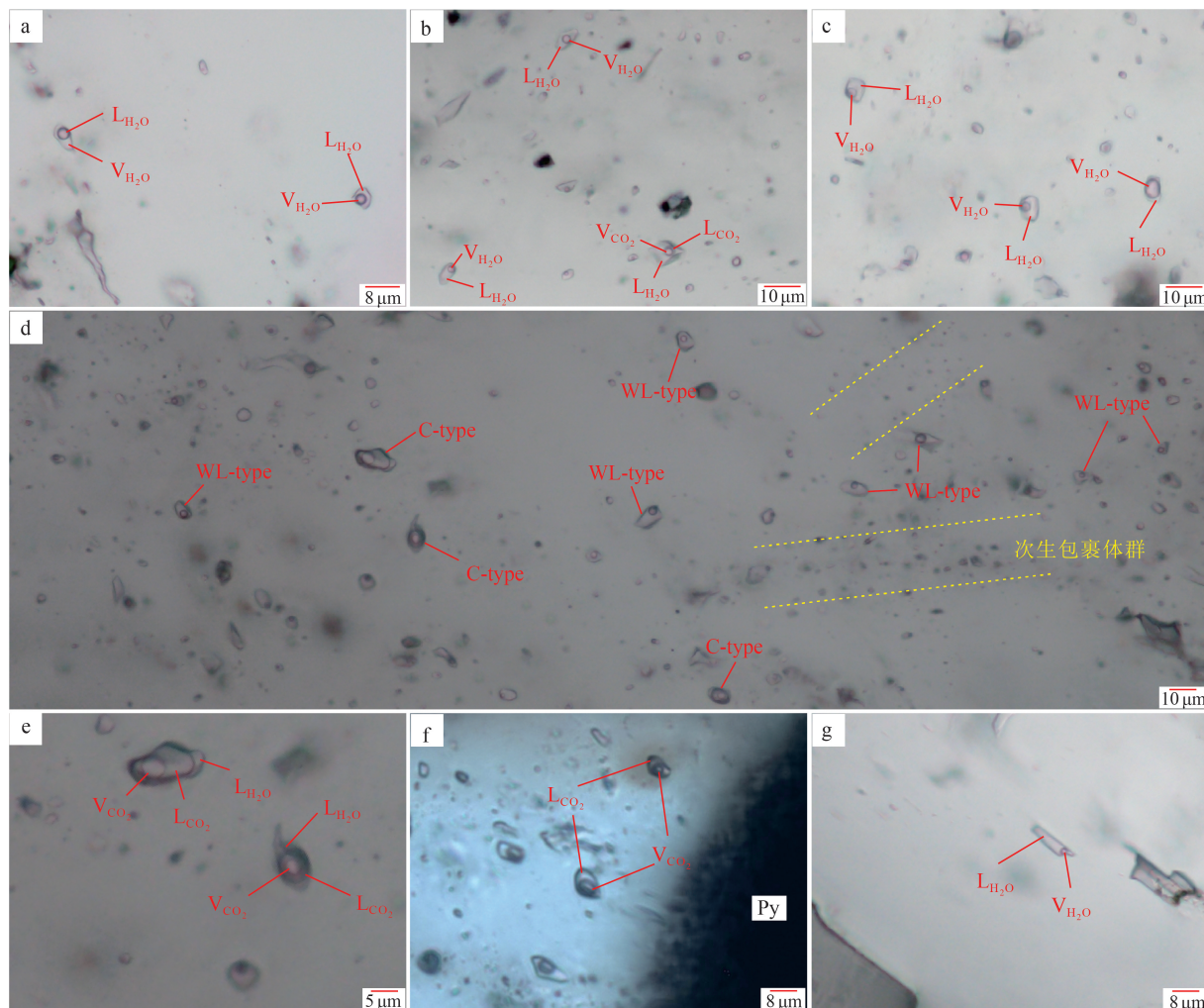
小为 5~12 μm ,呈椭圆形、不规则状,常与 C 型 CO_2 三相包裹体和 W 型水溶液包裹体共生呈小群地分布(图版 II-f)。

3.3 流体包裹体显微测温

成矿早阶段主要发育 WL 型包裹体和少量的 C 型包裹体。石英中的 WL 型包裹体最终均一至液相,其完全均一温度(T_h)范围为 256~388 $^{\circ}\text{C}$,峰值为 300~320 $^{\circ}\text{C}$;冰点温度(T_{m-ice})范围为 -3.3~-9.0 $^{\circ}\text{C}$ 。根据 Hall 等^[24]提出的盐度-冰点计算公式,获得其盐度为 5.4%~12.9% NaCl eq.,峰值为 8%~10% NaCl eq.;计算出的密度为 0.72~0.92 g/cm^3 。C 型包裹体固相 CO_2 初熔温度范围为 -57.7~-56.6 $^{\circ}\text{C}$;笼合物熔化温度为 4.0~9.2 $^{\circ}\text{C}$,获得对应的盐度为 1.6%~10.5% NaCl eq.; CO_2 相笼合物的熔化温度(T_{m-cla})为 3.3~8.9 $^{\circ}\text{C}$,获得相应的盐度为 2.2%~11.5% NaCl eq.; CO_2 相部分均一到液相和气相,温度($T_{h-\text{CO}_2}$)范围为 23.2~30.5 $^{\circ}\text{C}$,继续升温直至最终均一至液相和气相,获得 C 型包裹体完全均一温度为 281~323 $^{\circ}\text{C}$ (表 1;图 5-a,b);计算出的 CO_2 相密度为 0.34~0.74 g/cm^3 ,流体包裹体总密度为 0.78~0.95 g/cm^3 。

主成矿阶段主要发育 WL 型包裹体和 C 型包裹体,以及少量的 WV 型、PC 型包裹体。WL 型包裹体加热完全均一至液相,均一温度范围为 179~332.6 $^{\circ}\text{C}$,峰值为 240~260 $^{\circ}\text{C}$;冰点温度范围为 -1.1~

图版 II Plate II



a.早阶段石英中WL型包裹体;b.主阶段石英中W型与C型包裹体;c.主阶段石英中WL与WV型包裹体同视域共存;d.主阶段石英中原生及次生包裹体群,W型与C型包裹体在同视域共存;e.主阶段石英中C型包裹体;f.主阶段石英中PC型包裹体;g.晚阶段方解石中WL型包裹体

-8.1℃,获得的盐度为1.9%~11.8% NaCl eq.,峰值为6%~8% NaCl eq.;计算出的密度为0.74~0.91 g/cm³。WV型包裹体加热完全均一至气相,均一温度范围为275.5~348℃,由于气液比较大,并未获得有效的冰点温度及相应的盐度。与硫化物(主要是载金黄铁矿、黄铜矿)密切共生的石英中,C型包裹体经冷冻至-95℃以下回温过程中,测得其CO₂三相点温度(T_{m-CO_2})为-57.9~-56.6℃,略低于纯CO₂相的熔化温度(-56.6℃),表明C型包裹体CO₂相中还混有少量其他成分;笼合物熔化温度为4.0~9.2℃,对应的盐度为1.6%~10.5% NaCl eq.;CO₂相部分均一至液相和气相,温度范围为21.3~30.6℃;C型包裹体完全均一至气相和液相,均一温度范围为230~325℃,峰值为230~240℃;计算出的CO₂相密

度为0.33~0.73 g/cm³,流体包裹体总密度为0.76~0.90 g/cm³。PC型包裹体固相CO₂初熔温度为-57.8~-56.6℃,加热完全均一至液相,温度范围为21.3~26.8℃,计算出的密度为0.68~0.76 g/cm³(表1;图5-c、d)。

成矿晚阶段只发育WL型包裹体,气液比较小,在5%~10%之间。方解石中WL型包裹体加热完全均一至液相,均一温度为125.6~249℃,峰值为160~180℃;通过冰点温度计算出盐度为0.2%~6.5% NaCl eq.,峰值为2%~4% NaCl eq.。共生的石英中包裹体较少,WL型包裹体均一温度为150.8~228.2℃,盐度为0.2%~6.2% NaCl eq.(表1;图5-e、f)。计算出的流体包裹体密度为0.80~0.94 g/cm³。

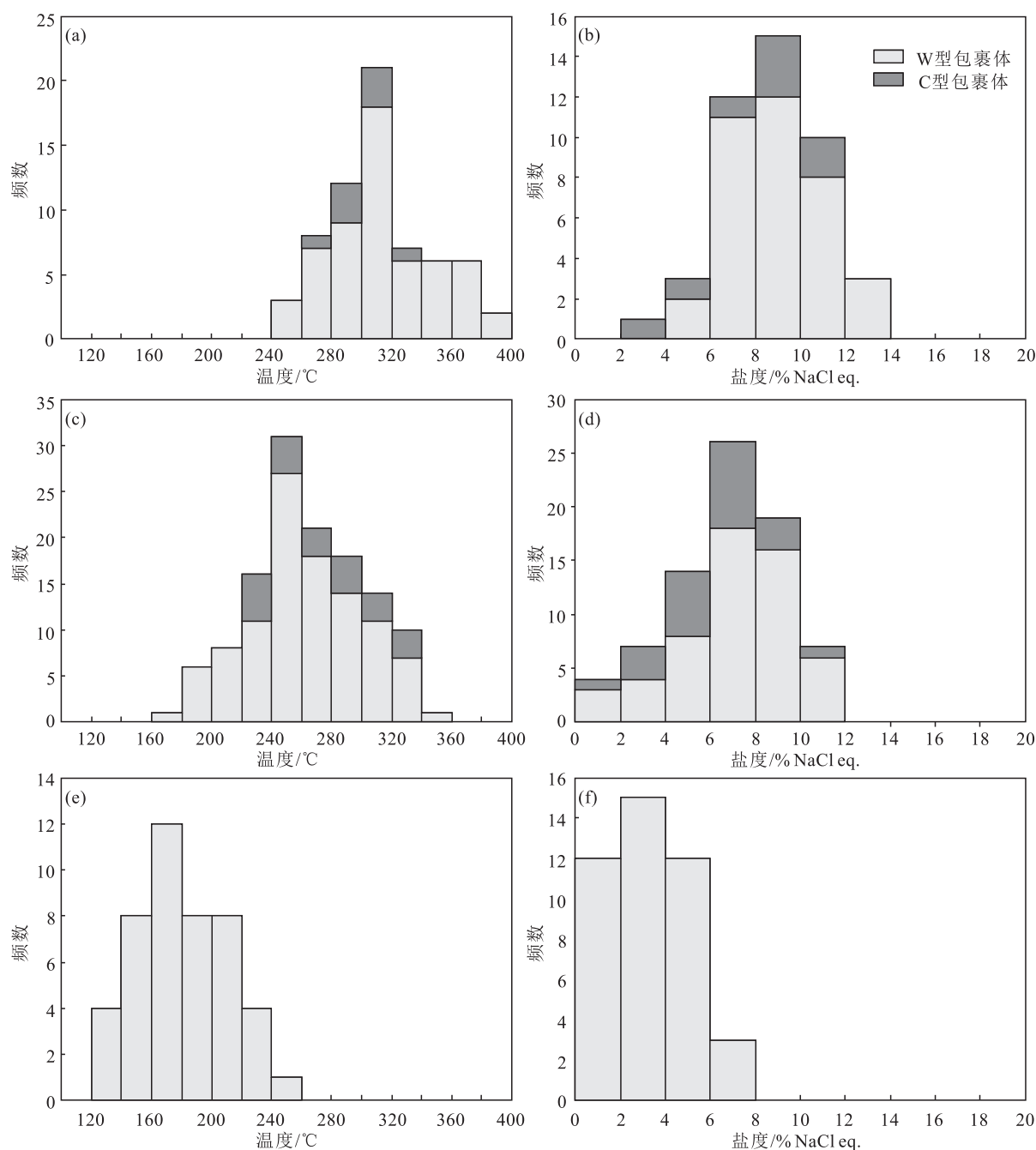


图 5 白云金矿各成矿阶段的流体包裹体均一温度、盐度频率直方图

Fig. 5 Histogram of homogenization temperature and salinity frequency of fluid inclusions in various ore-forming stages of the Baiyun gold deposit

a、b—早阶段流体包裹体均一温度和盐度直方图; c、d—主阶段流体包裹体均一温度和盐度直方图; e、f—晚阶段流体包裹体均一温度和盐度直方图

3.4 流体包裹体成分

本次分别对各成矿阶段寄主矿物中代表性的各类流体包裹体的气相、液相组分进行了单个流体包裹体的激光拉曼探针分析测试。结果显示, W 型富液相水溶液包裹体气相组分主要为 H_2O , 个别还

含有少量 CO_2 (图 6-a、b), 液相组分主要为 H_2O ; W 型富气相水溶液包裹体气相组分主要为 H_2O ; C 型 CO_2 - H_2O 三相包裹体气相组分除 CO_2 外, 还含有少量 H_2O , 部分包裹体还检测到 CH_4 的特征峰 (图 6-c)。此外, 在主成矿阶段 C 型包裹体中, 还

表 1 白云金矿流体包裹体显微测温结果

Table 1 Microthermometry results of fluid inclusions in the Baiyun gold deposit

阶段	寄主矿物	包裹体类型	$T_{m-CO_2}/^{\circ}C$	$T_{m-cla}/^{\circ}C$	$T_{m-ice}/^{\circ}C$	$T_{h-CO_2}/^{\circ}C$	$T_h/^{\circ}C$	盐度/ % NaCl eq.
早阶段	石英	WL			-3.3~-9.0		256~388	5.4~12.9
		C	-57.7~-56.6	3.3~8.9		23.2~30.5	281~323	2.2~11.5
主阶段	石英	WL			-1.1~-8.1		179~332.6	1.9~11.8
		WV					275.5~348	
		C	-57.9~-56.6	4.0~9.2		21.3~30.6	230~325	1.6~10.5
		PC	-57.8~-56.6			21.3~26.8		
晚阶段	方解石	WL			-0.1~-4.0		125.6~249	0.2~6.5
	石英	WL			-0.1~-3.8		150.8~228.2	0.2~6.2

注： T_{m-CO_2} —CO₂ 三相点温度； T_{m-cla} —CO₂ 相笼合物融化温度； T_{h-CO_2} —CO₂ 相部分均一温度； T_{m-ice} —冰点温度； T_h —完全均一温度

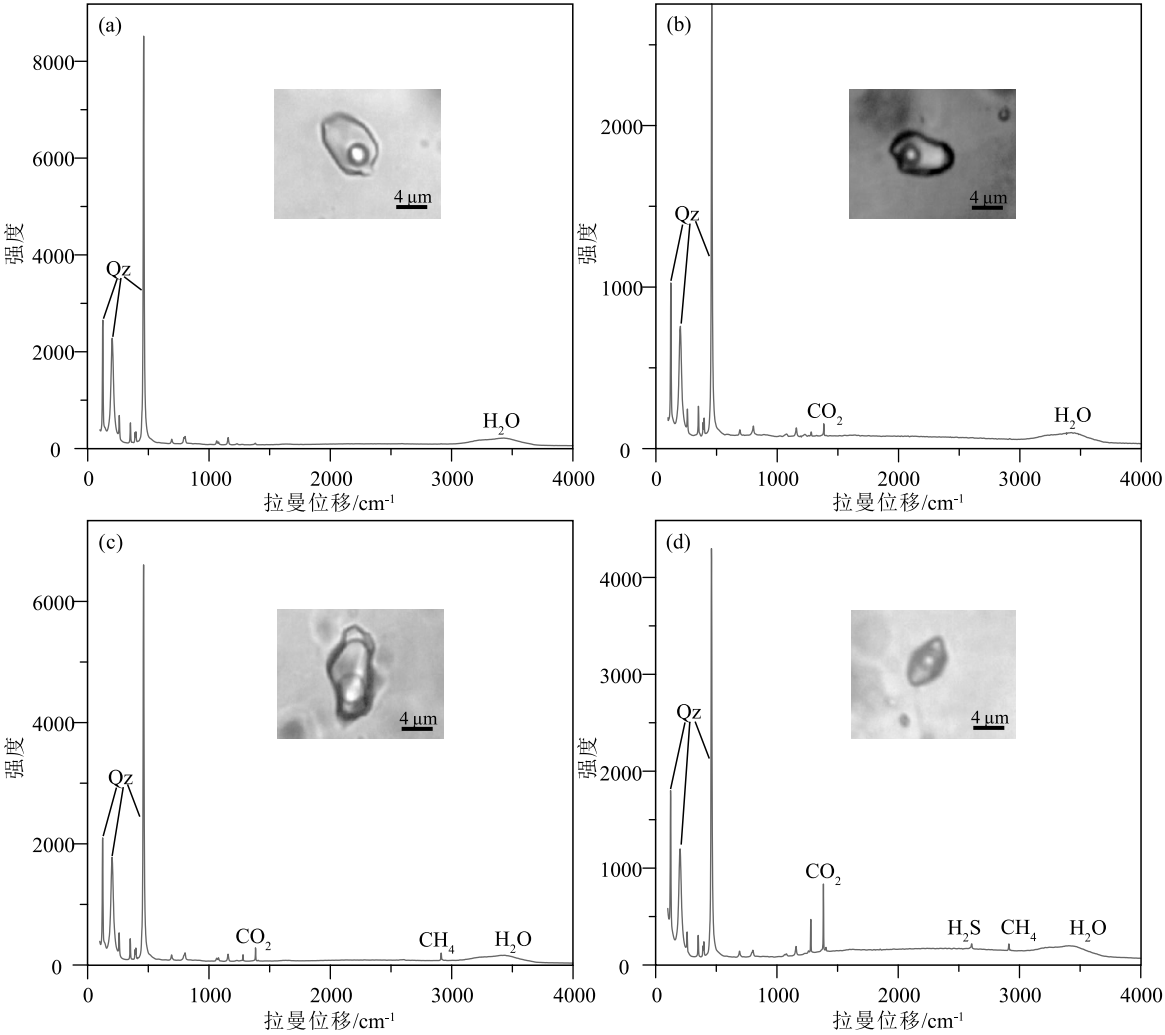


图 6 白云金矿代表性的流体包裹体激光拉曼图谱

Fig. 6 Laser Raman graph of representative fluid inclusions in the Baiyun gold deposit

a、b—W 型流体包裹体气相组分；c、d—C 型流体包裹体气相组分。Qz—石英

检测到少量 H₂S 的特征峰(图 6-d)。

3.5 石英氢氧同位素组成

白云金矿各成矿阶段矿物的氧同位素组成和流体包裹体水的氢同位素组成及相关计算结果列于表 2。其中,石英的 $\delta^{18}\text{O}$ 数值是根据 Clayton 等^[25] 提出的矿物与水的氧同位素平衡分馏方程: $1000\ln\alpha_{\text{石英-水}} = 3.38 \times 10^6 / T^2 - 3.40$ 计算获得。早阶段石英的 $\delta^{18}\text{O}$ 为 12.0‰~12.6‰,计算出的石英中成矿流体的 $\delta^{18}\text{O}$ 为 5.9‰~6.5‰;石英中提取的水的 $\delta\text{D}_{\text{H}_2\text{O}}$ 为 -86.3‰~-80.3‰。主阶段石英的 $\delta^{18}\text{O}$ 为 12.2‰~14.5‰,计算出石英的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 为 3.6~5.9‰;石英中提取的水的 $\delta\text{D}_{\text{H}_2\text{O}}$ 为 -97.7‰~-93.4‰。晚阶段石英的 $\delta^{18}\text{O}$ 为 11.9‰,计算出的石英 $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 为 -1.3‰;石英中提取的水的 $\delta\text{D}_{\text{H}_2\text{O}}$ 为 -90.2‰。

4 讨 论

4.1 成矿流体性质与来源

流体包裹体岩相学观察显示,白云金矿流体包裹体类型主要为 3 种: H₂O 包裹体、CO₂-H₂O 包裹体与纯 CO₂ 包裹体。显微测温结果表明,石英-黄铁矿阶段(早阶段)、石英-多金属硫化物阶段(主阶段)和石英-碳酸盐阶段(晚阶段)的成矿流体均一温度分别集中于 280~320℃、240~280℃、140~220℃,属于中温—中低温热液流体;相应成矿阶段的流体盐度分别集中于 6%~12% NaCl eq.、6%~10% NaCl eq.、1%~6% NaCl eq.,具有中低盐度的特征;通过计算获得各成矿阶段流体的密度介于 0.68~0.95 g/cm³ 之间,属于中等密度流体。激光拉曼探针结果显示,矿床成矿流体中含有 CO₂ 及少量

CH₄、H₂S 等还原性气体,暗示弱还原性的条件。此外,成矿过程中发生了大量的黄铁矿化、硅化、绢云母化、绿泥石化,表明成矿环境为弱酸性。

石英氢-氧同位素结果显示,白云金矿成矿早阶段和主阶段 $\delta^{18}\text{O}$ 值基本与正常岩浆水范围(5‰~7‰)一致^[26],而晚阶段 $\delta^{18}\text{O}$ 值明显低于正常岩浆水值。将白云金矿各成矿阶段的氢-氧同位素数据投点到 $\delta^{18}\text{O}$ - $\delta\text{D}_{\text{H}_2\text{O}}$ 图解(图 7)中可以看出,成矿早阶段数据点投影于原生岩浆水区域及稍偏下附近,反映早阶段流体来源于岩浆热液;主成矿阶段数据点落于岩浆水区域下方附近,并有向雨水线偏移的趋势,反映主阶段成矿流体除岩浆热液外可能有少量大气降水的加入,但岩浆热液仍占主导地位;晚阶段数据投点在岩浆水区域与雨水线之间,且明显偏向后者,表明成矿过程中明显地有大气降水或地下水等低温流体的混入,与成矿流体之间发生了氧同位素交换,使石英流体包裹体水的 $\delta^{18}\text{O}$ 值低于岩浆水,呈现向雨水线一侧偏移的趋势。

综合以上特征,笔者认为,白云金矿成矿流体属于中温、中低盐度、中等密度的 H₂O-CO₂-NaCl 流体体系;成矿环境处于一种弱酸性、弱还原性的环境;成矿早期流体为岩浆流体,成矿过程中存在大气降水的混合,晚期以大气降水为主。

表 2 白云金矿石英氢氧同位素组成

Table 2 Hydrogen and oxygen isotopic compositions of quartz in the Baiyun gold deposit

样品号	矿化阶段	温度 /℃	$\delta^{18}\text{O}$ /‰	$\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ /‰	$\delta^{18}\text{D}_{\text{H}_2\text{O}}$ /‰
BY022	早阶段	326	12.0	5.9	-86.8
BY024		326	12.6	6.5	-80.3
BY035	主阶段	260	12.2	3.6	-97.1
BY042		260	14.5	5.9	-97.7
BY043		260	14.2	5.6	-93.5
BY216		260	12.3	3.7	-93.4
BY090	晚阶段	179	11.9	-1.3	-90.2

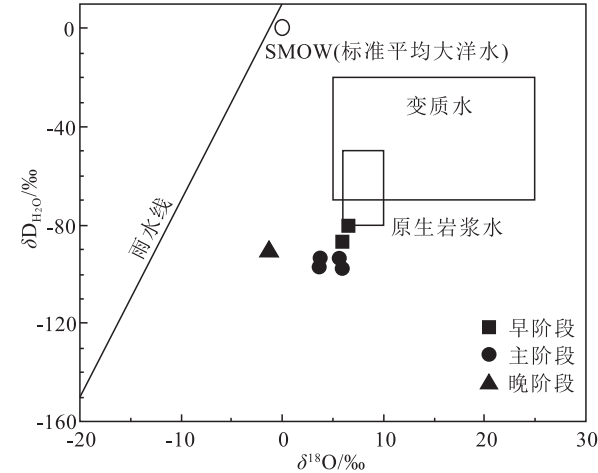


图 7 白云金矿各成矿阶段石英 $\delta^{18}\text{O}$ - $\delta\text{D}_{\text{H}_2\text{O}}$ 图解

(底图据参考文献[27])

Fig. 7 $\delta^{18}\text{O}$ - $\delta\text{D}_{\text{H}_2\text{O}}$ diagram of quartz at different stages in the Baiyun gold deposit

4.2 流体演化与金的沉淀机制

本次研究中,白云金矿主成矿阶段流体包裹体具有如下特征:①发育C型、PC型和W型3种类型的流体包裹体,且它们在主成矿阶段的寄主矿物石英中共存。②W型和C型流体包裹体具有从10%到90%区间不断变化的相比和充填度(图版II)。③在主成矿阶段,W型和C型流体包裹体有着相似的完全均一温度范围(图5);C型包裹体中的富液相($L+V \rightarrow L$)和富气相($L+V \rightarrow V$)包裹体表现出2种完全不同的均一模式,且有着相同的完全均一温度区间(表1);PC型包裹体与C型包裹体中 CO_2 同样有着相似的部分均一温度范围。表明这些流体包裹体是同时捕获的,可能源于同一 $\text{NaCl-H}_2\text{O-CO}_2$ 流体体系。④主成矿阶段中C型包裹体的盐度稍低于W型包裹体,这也与相分离的特征相一致^[28]。这些特征与Ramboz等^[29]定义的识别流体不混溶的标准较一致,暗示成矿流体可能经历了由流体不混溶导致的不均一捕获。尽管捕获后改造^[30](如拉伸、泄漏、卡脖子等)可能导致W型、C型和PC型包裹体在同一视域内共存,但在本次岩相学观察中,并未见到流体包裹体遭受捕获后改造导致的显著破坏或拉伸等剧烈变形,并且用于显微测温和激光拉曼探针分析的流体包裹体均为原生包裹体。因此,这些特征暗示主成矿阶段发生了流体不混溶。相比之下,成矿早阶段虽也同时发育C型包裹体和W型包裹体,但仍以W型包裹体为主,C型包裹体较少,且未显示出上述流体不混溶的特征;而成矿晚阶段石英中的流体包裹体类型较单一,仅发育富液相 H_2O 包裹体,并且该阶段均一温度、盐度明显降低。

从流体包裹体的均一温度与盐度关系图(图8)可以看出,成矿早阶段至成矿晚阶段流体包裹体的投影点分别集中于3个区域,不同区域之间存在重叠,随着成矿流体的演化,均一温度和盐度均逐渐降低且呈线性变化,显示了流体的继承演化特征;同时,各成矿阶段温度和盐度范围具有明显的交集,说明成矿流体源自统一的流体系统且不断发展演化。

结合氢、氧同位素数据及前人研究结果^[14, 16, 18],成矿早期流体为中高温—中温、中盐度的岩浆热液,成矿流体在长距离运移的过程中,伴随着大气降水的不断混入,到成矿晚期流体逐渐演化为中—低温、低盐度的岩浆热液与大气降水的混合流体。

金在热液中主要以金的氯基络合物($[\text{AuCl}_2]^-$)和金的硫氢基络合物($[\text{AuHS}_2]^-$)的形式迁移^[31-34]。通常情况下, $[\text{AuCl}_2]^-$ 主要存在于近中性—弱碱性、贫 H_2S 、高盐度、较高温度($>400^\circ\text{C}$)的成矿流体中^[35],而在近中性—弱酸性、较低温度($<400^\circ\text{C}$)的环境中, $[\text{AuHS}_2]^-$ 占主导地位^[36-37]。白云金矿主要的围岩蚀变中包含绢云母化,表明成矿流体为近中性—弱酸性($\text{pH}=5.2\sim 6.8$)^[38-39];成矿早阶段和主阶段的流体包裹体均一温度分别集中在 $300\sim 320^\circ\text{C}$ 和 $240\sim 260^\circ\text{C}$,小于 400°C ,并且成矿流体富含 CO_2 ,而 CO_2 可以缓冲成矿流体的 pH 值^[40]。因此,笔者认为,白云金矿床的金在成矿流体中主要以 $[\text{AuHS}_2]^-$ 的形式迁移,而在矿物共生组合中,金矿物常与硫化物(如黄铁矿、黄铜矿)共生的特征也证实了这一点。

实验模拟和理论研究显示,当温度低于 400°C 时,对于均一的流体组分,温度的降低会增加 $[\text{AuHS}_2]^-$ 的溶解度^[41]。因此,虽然白云金矿成矿早阶段流体温度和盐度变化范围较大,但是从早阶

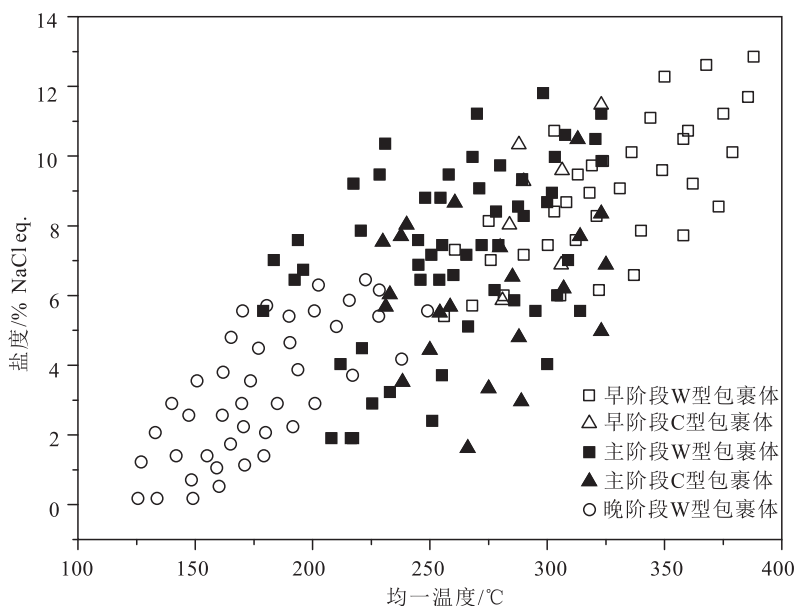
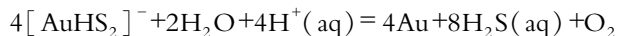
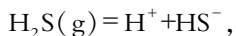


图8 白云金矿流体包裹体均一温度与盐度关系图

Fig. 8 Diagram of relationship between homogenization temperature and salinity of fluid inclusions in the Baiyun gold deposit

段到主阶段,流体的简单冷却降温并不是造成金沉淀的有效机制。相反, H_2S 作为金的迁移和沉淀的重要媒介, H_2S 的逸失和 HS^- 的失稳会降低金的络合物在流体中的溶解度,导致金矿物的沉淀,具体过程可由如下方程实现^[42]:



研究表明,流体不混溶(包括沸腾)和水岩反应会造成 H_2S 的逸失^[38-40]。前述流体包裹体岩相学观察显示,白云金矿主阶段石英中的原生包裹体存在流体不混溶的迹象;在流体发生不混溶(相分离)的过程中,流体中的挥发性组分(如 CO_2)极易进入气相而从流体系统中逸出^[43],同时 H^+ 被消耗: $\text{H}^+ + \text{HCO}_3^- = \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 。而 H^+ 的活动性在维持 HS^- 和金的二硫化物($[\text{AuHS}_2]^-$)稳定性上起着重要的作用,伴随着流体不混溶, H_2S 从液相分馏到气相中,导致流体中化学组分产生变化及 pH 值升高,造成 $[\text{AuHS}_2]^-$ 失稳,促使金矿物的沉淀^[44-46]。

古老变质岩在发生韧性变形的过程中常伴有显著的流体活动及流体-岩石间的水岩反应^[47-49]。这种高流体含量的地质过程不仅造成原岩中化学组分明显的带入和带出,而且对成矿作用过程中矿质的迁移起到至关重要的控制作用^[50]。白云金矿围岩蚀变中发育与矿化密切相关的硅化、绢云母化等蚀变,主成矿阶段黄铁矿-绢云母-石英的蚀变矿物组合常构成蚀变岩型矿石,郝立波等^①和张志超等^[51]在对比白云金矿强蚀变岩石和未蚀变的变质岩围岩时发现,在蚀变过程中热液带入的组分为 SiO_2 、 K_2O 、 CaO 、 TFe 、 Cu 、 Co 、 Ni 和 S ,迁出组分为 Na_2O ,这些特征都暗示成矿流体与围岩间发生了相互作用,而水岩反应过程会显著地改变成矿流体的物理化学条件,降低成矿流体中的 H_2S 浓度;伴随着水岩反应,成矿流体从围岩中萃取了铁而形成黄铁矿,加上挥发性组分的逸出、流体 pH 升高,引起流体中还原硫活度降低,导致 $[\text{AuHS}_2]^-$ 稳定性遭到破坏而分解,最终促使金沉淀^[31, 52]。此外,岩相学观察显示,矿石中的含金矿物(自然金、银金矿)与黄铁矿、黄铜矿和石英密切相伴,也证实水岩反应在金沉淀过程中起关键作用。

4.3 成矿压力和深度

流体包裹体不仅是最佳的地质温度计,同时还

是良好的地质压力计^[53]。在岩浆热液矿床中,应用流体包裹体的地质压力计法可以定量地估算矿床的成矿深度。

研究表明,通过流体包裹体测定压力有许多种方法,例如溶液蒸气压法、沸腾流体法、均一温度-盐度等容线法、含石盐子晶溶解最终均一法等^[54]。针对白云金矿成矿流体的特征,本文采用含 CO_2 流体包裹体等容线相交法对流体捕获压力进行估算^[55]。当流体发生不混溶时,均一的流体会分成一个高密度、高盐度的端元相和一个富含挥发分的端元相^[56];流体捕获压力可以通过不混溶条件下捕获的不同端元相的流体包裹体近似地估计^[57]。因此,可以用主成矿阶段发育的 C 型 CO_2 - H_2O 三相包裹体中含有最大和最小 CO_2 摩尔分数(X_{CO_2})的包裹体估算成矿压力;而对于早阶段发育的 C 型 CO_2 - H_2O 三相包裹体,可以假定该阶段也处于不混溶体系来近似估算最大成矿压力。相关的流体包裹体等容线采用 Flincor 软件及 Bowers 等^[57]提出的公式,基于 CO_2 - H_2O - NaCl 体系计算和绘制。

通过显微测温及相关计算可知,C 型包裹体的均一温度和总密度范围变化较大,因此,其上、下 2 个端元能更好地反映数据的分布。早阶段 C 型包裹体均一温度集中在 $300\sim 320^\circ\text{C}$,测得的区间范围内最小和最大均一温度分别为 300.3°C 和 319°C ;含有最小和最大 X_{CO_2} 的 C 型包裹体的总密度分别为 0.85 g/cm^3 和 0.77 g/cm^3 ;计算出的流体捕获压力范围为 $79.6\sim 128.3\text{ MPa}$ 。主阶段 C 型包裹体均一温度集中在 $240\sim 260^\circ\text{C}$,测得的区间范围内最小和最大均一温度分别为 240.1°C 和 260°C ;含有最小和最大 X_{CO_2} 的 C 型包裹体的总密度分别为 0.90 g/cm^3 和 0.76 g/cm^3 ;计算出的流体捕获压力范围为 $43.4\sim 87.5\text{ MPa}$ (图 9)。

通常根据静岩压力和静水压力估算成矿深度。白云金矿区出露的地层主要为辽河群变质岩系,因而假定岩石的密度为 2.7 g/cm^3 (上地壳岩石平均密度),由此计算出成矿早阶段流体捕获压力对应的深度为 $3.0\sim 4.8\text{ km}$,主成矿阶段流体捕获压力对应的深度为 $1.6\sim 3.3\text{ km}$ 。

由于热液成矿系统在主成矿阶段往往处于静岩压力和静水压力转换的状态,其最高压力单元对应静岩压力,最低压力单元则对应静水压力;如果考虑到白云金矿成矿期逆冲推覆构造附加的静水

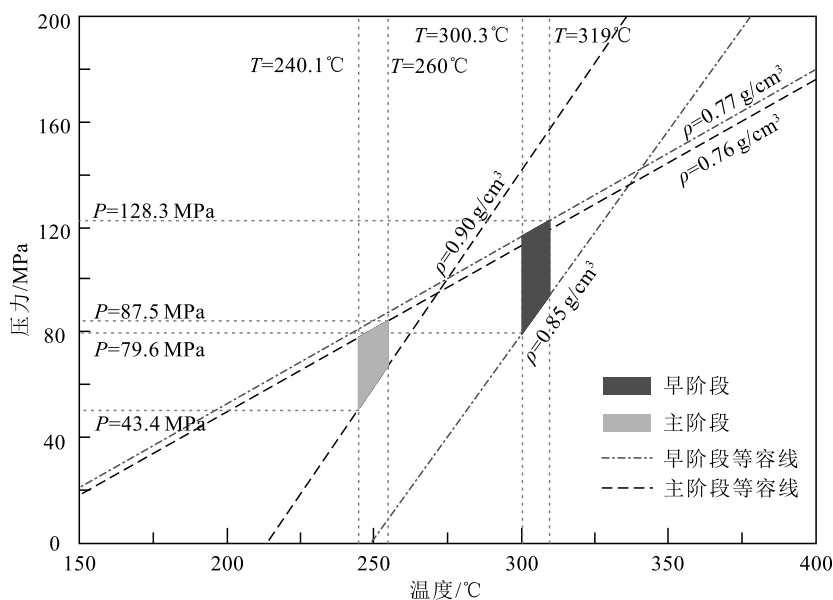


图9 白云金矿压力(P)-温度(T)等容线图(底图据参考文献[54])

Fig. 9 Pressure(P)-temperature(T) isochrony diagram of the Baiyun gold deposit

压力^[58],成矿深度可能更浅。因此,本文通过静岩压力估算的成矿深度为白云金矿的最大成矿深度,可能为1.6~3.3 km。从剥蚀程度看,已有研究从区域尺度对胶东地区和辽东地区的剥蚀深度进行了估算,获得胶东地区整体剥蚀量为5 km;辽东地区总体剥蚀程度明显较低,剥蚀量约为4 km。张拴宏等^[59]通过对比辽东2个主要矿集区的成矿和保存条件差异发现,自晚三叠世以来,五龙矿集区经历了强烈的剥蚀,造成区内主要发育中侏罗世—早白垩世岩体,较少见到三叠纪岩体出露,辽河群被抬升剥蚀;而青城子矿集区剥蚀较浅,导致区内辽河群广泛出露,并有大量三叠纪岩体及金多金属矿床保存。因此,结合前人对区域剥蚀程度的研究,考虑到白云金矿可能会遭受一定程度的剥蚀,笔者认为,白云金矿深部仍具有较大的资源潜力。

5 结 论

(1)白云金矿流体包裹体类型为 H_2O 两相包裹体、 CO_2-H_2O 三相包裹体和纯 CO_2 包裹体3种。成矿流体属于中温、中低盐度、中等密度的 H_2O-CO_2-NaCl 流体体系;成矿环境为弱酸性、弱还原性的环境;成矿早期流体为岩浆流体,成矿过程中存在大气降水的混合。

(2)流体包裹体研究表明,流体不混溶和水岩

反应是导致白云金矿含金矿物富集沉淀的主要机制。

(3)基于流体包裹体等容线相交法,本文估算白云金矿最大成矿深度可能为1.6~3.3 km。结合前人对区域剥蚀深度的估算,推测白云金矿深部具有较大的资源潜力。

致谢:感谢辽宁有色地质局一〇三队的技术人员及辽宁招金白云黄金矿业有限公司的工程师们在野外工作中提供的支持和帮助。同时感谢两位审稿专家在文章修改过程中提出的宝贵建议。

参考文献

- [1] 叶天竺,吕志成,庞振山,等.勘查区找矿预测理论与方法(总论)[M].北京:地质出版社,2014.
- [2] 卢焕章,范宏瑞,倪培,等.流体包裹体[M].北京:科学出版社,2004.
- [3] 倪培,迟哲,潘君屹,等.热液矿床的成矿流体与成矿机制——以中国若干典型矿床为例[J].矿物岩石地球化学通报,2018,37(3): 369-394.
- [4] Roedder E. Fluid inclusions [J]. Reviews in Mineralogy, 1984, 12: 1-646.
- [5] Hedenquist J W, Arribas A, Reynolds T J. Evolution of an intrusion-centered hydrothermal system; Far Southeast-Lepanto porphyry and epithermal Cu-Au deposits, Philippines [J]. Economic Geology, 1998, 93(4): 373-404.
- [6] 李三忠,李玺瑶,戴黎明,等.前寒武纪地球动力学(VI): 华北克拉通形成[J].地学前缘,2015,22(6): 77-96.

- [7] 李三忠, 刘建忠, 赵国春, 等. 华北克拉通东部地块中生代变形的关键时限及其对构造的制约——以胶辽地区为例[J]. 岩石学报, 2004, 20(3): 633–646.
- [8] 曾庆栋, 陈仁义, 杨进辉, 等. 辽东地区金矿床类型、成矿特征及找矿潜力[J]. 岩石学报, 2019, 35(7): 1939–1963.
- [9] 王玉往, 解洪晶, 李德东, 等. 矿集区找矿预测研究——以辽东青城子铅锌—金—银矿集区为例[J]. 矿床地质, 2017, 36(1): 1–24.
- [10] 王伟, 李德东, 邱金柱, 等. 辽宁白云金矿床成矿地质模型及潜力分析[J]. 矿产勘查, 2020, 11(8): 1592–1602.
- [11] 李德东, 王玉往, 张志超, 等. 辽宁白云金矿床成矿构造与成矿结构面特征浅析[J]. 地质力学学报, 2019, 25(S1): 10–20.
- [12] 刘国平, 艾永富. 辽宁白云金矿床成矿时代探讨[J]. 岩石学报, 2000, 16(4): 627–632.
- [13] 张朋, 李斌, 李杰, 等. 辽东裂谷白云金矿载金黄铁矿 Re–Os 定年及其地质意义[J]. 大地构造与成矿学, 2016, 40(4): 731–738.
- [14] Liu J, Liu F X, Li S H, et al. Formation of the Baiyun gold deposit, Liaodong gold province, NE China: Constraints from zircon U–Pb age, fluid inclusion, and C–H–O–Pb–He isotopes[J]. Ore Geology Reviews, 2019, 104: 686–706.
- [15] 贾宏翔, 陈仁义, 庞振山, 等. 辽东青城子矿集区白云金矿床煌斑岩的岩石成因: 年代学、地球化学与 Pb、Hf 同位素约束[J]. 中国地质, 2022, 49(5): 1605–1623.
- [16] Sun G T, Zeng Q D, Li T Y, et al. Ore genesis of the Baiyun gold deposit in Liaoning province, NE China: constraints from fluid inclusions and zircon U–Pb ages[J]. Arabian Journal of Geosciences, 2019, 12, 299: 1–17.
- [17] Zhang P, Kou LL, Zhao Y, et al. Fluid inclusions, H–O, S, Pb, and noble gas isotope studies of the Baiyun gold deposit in the Qingchengzi orefield, NE China [J]. Journal of Geochemical Exploration, 2019, 200: 37–53.
- [18] 杨凤超, 宋运红, 柴鹏, 等. 辽宁白云金矿床成矿流体特征、成矿物质来源及成因研究[J]. 矿物岩石, 2017, 37(1): 30–39.
- [19] 郝立波, 赵昕, 赵玉岩. 辽宁白云金矿床稳定同位素地球化学特征及矿床成因[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 2017, 47(2): 442–451.
- [20] Li S Z, Zhao G C, Sun M, et al. Are the South and North Liaohe Groups of North China Craton different exotic terranes? Nd isotope constraints[J]. Gondwana Research, 2006, 9: 198–208.
- [21] Li S Z, Zhao G C, Santosh M, et al. Palaeoproterozoic tectonothermal evolution and deep crustal processes in the Jiao–Liao–Ji Belt, North China Craton: a review[J]. Geological Journal, 2011, 46: 525–543.
- [22] Yang J H, Sun J F, Chen F K, et al. Sources and petrogenesis of Late Triassic dolerite dikes in the Liaodong Peninsula: Implications for post–collisional lithosphere thinning of the eastern North China Craton[J]. Journal of Petrology, 2007, 48(10): 1973–1997.
- [23] 吴福元, 杨进辉, 柳小明. 辽东半岛中生代花岗质岩浆作用的年代学格架[J]. 高校地质学报, 2005, 11(3): 305–317.
- [24] Hall D L, Sterner S M, Bodnar R J. Freezing point depression of NaCl–KCl–H₂O solutions[J]. Economic Geology, 1988, 83(1): 197–202.
- [25] Clayton R N, Rex R W, Syers J K, et al. Oxygen isotope abundance in quartz from Pacific pelagic sediments[J]. Journal of Geophysical Research, 1972, 77(21): 3907–3915.
- [26] 郑永飞. 稳定同位素地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 2000.
- [27] Taylor H P. The application of oxygen and hydrogen isotope studies to problems of hydrothermal alteration and ore deposition[J]. Economic Geology, 1974, 69(6): 843–883.
- [28] Lawrence D M, Treloar P J, Rankin A H, et al. A fluid inclusion and stable isotope study at the Loulo mining district, Mali, West Africa: implications for multifluid sources in the generation of orogenic gold deposits[J]. Economic Geology, 2013, 108(2): 229–257.
- [29] 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(1/2): 29–48.
- [30] Bodnar R J. Re-equilibration of fluid inclusions [C] // Samson I, Anderson A, Marshall D. Fluid inclusions: Analysis and interpretation. Mineralogical Association of Canada Short Course Series, 2003, 32: 213–230.
- [31] Seward T M. Thio complexes of gold and the transport of gold in hydrothermal ore solutions[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1973, 37(3): 379–399.
- [32] Hayashi K I, Ohmoto H. Solubility of gold in NaCl– and H₂S–bearing aqueous solutions at 250–350°C [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1991, 55(8): 2111–2126.
- [33] Stefánsson A, Seward T M. Stability of chloridogold(I) complexes in aqueous solutions from 300 to 600°C and from 500 to 1800 bar[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2003, 67(23): 4559–4576.
- [34] Stefánsson A, Seward T M. Gold(I) complexing in aqueous sulphide solutions to 500°C at 500 bar[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2004, 68(20): 4121–4143.
- [35] Gammons C H, Williams–Jones A E, Yu Y. New data on the stability of gold(I) chloride complexes at 300°C [J]. Mineralogical Magazine, 1994, 58A(1): 309–310.
- [36] Shenberger D M, Barnes H L. Solubility of gold in aqueous sulfide solutions from 150 to 350°C [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1989, 53(2): 269–278.
- [37] Benning L G, Seward T M. Hydrosulphide complexing of Au(I) in hydrothermal solutions from 150–400°C and 500–1500 bar [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1996, 60(11): 1849–1871.
- [38] Wang Z L, Yang L Q, Guo L N, et al. Fluid immiscibility and gold deposition in the Xincheng deposit, Jiaodong Peninsula, China: a fluid inclusion study[J]. Ore Geology Reviews, 2015, 65(3): 701–717.
- [39] Ma Y, Xiong S F, Li H L, et al. Origin and evolution of the ore–forming fluids in the Liyuan gold deposit, Central North China Craton: Constraints from fluid inclusions and H–O–C isotopic compositions[J]. Geofluids, 2017: 1–21.
- [40] Yang L Q, Deng J, Guo L N, et al. Origin and evolution of ore fluid, and gold–deposition processes at the giant Taishang gold deposit, Jiaodong Peninsula, eastern China[J]. Ore Geology Reviews, 2016, 72(1): 585–602.

- [41] Mikucki E J. Hydrothermal transport and depositional processes in Archean lode-gold systems: a review [J]. *Ore Geology Reviews*, 1998, 13(1/5): 307-321.
- [42] Williams-Jones A E, Bowtell R J, Migdisov A A. Gold in solution [J]. *Elements*, 2009, 5: 281-287.
- [43] Candela P A, Piccoli P M. Model of ore-metal partitioning from melts into vapor and vapor/brine mixtures [J]. *Mineralogical Association of Canada Short Course Series*, 1995, 23: 101-128.
- [44] Phillips G N, Evans K A. Role of CO_2 in the formation of gold deposits [J]. *Nature*, 2004, 429: 860-863.
- [45] Mernagh T P, Wygralak A S. Gold ore-forming fluids of the Tanami region, northern Australia [J]. *Mineralium Deposita*, 2007, 42(1/2): 145-173.
- [46] 王珊珊, 鲍中义, 戴长国, 等. 胶东主要金矿类型流体包裹体特征对比及其对成矿环境差异的指示——以纱岭、旧店和辽上金矿床为例 [J]. *地质通报*, 2022, 41(6): 1081-1094.
- [47] O' Hara K. Fluid flow and volume loss during mylonitization: an origin for phyllonite in an overthrust setting, North Carolina, U.S.A. [J]. *Tectonophysics*, 1988, 156: 21-36.
- [48] O' Hara K, Blackburn W H. Volume-loss model for trace-element enrichments in mylonites [J]. *Geology*, 1989, 17: 524-527.
- [49] 王建, 朱立新, 马生明, 等. 胶东三山岛北海域金矿床热液蚀变作用研究 [J]. *地质通报*, 2020, 39(11): 1807-1826.
- [50] 杨新岳, 谢国源, 李志纯. 变形过程中的流体-岩石作用和变形岩石质量平衡 [J]. *中国科学(B 辑)*, 1995, (3): 329-336.
- [51] 张志超, 王玉往, 李德东, 等. 辽宁白云金矿床围岩蚀变作用及其与金的成矿关系 [J]. *地球科学*, 2020, 45(11): 3900-3912.
- [52] Groves D I, Phillips G N. The genesis and tectonic control on Archean gold deposits of the western Australian Shield - A metamorphic replacement model [J]. *Ore Geology Reviews*, 1987, 2(4): 287-322.
- [53] 张德会, 徐九华, 余心起, 等. 成岩成矿深度: 主要影响因素与压力估算方法 [J]. *地质通报*, 2011, 30(1): 112-125.
- [54] Roedder E, Bodnar R J. Geologic pressure determinations from fluid inclusion studies [J]. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 1980, 8(1): 263-301.
- [55] Shepherd T J, Rankin A H, Alderton D H M. A practical guide to fluid inclusion studies [M]. Glasgow and London: Blackie, 1985.
- [56] Yardley B W D, Bodnar R J. Fluids in the continental crust [J]. *Geochemical Perspectives*, 2014, 3(1): 20-38.
- [57] Bowers T S, Helgeson H C. Calculation of the thermodynamic and geochemical consequences of nonideal mixing in the system $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}$ on phase relations in geologic systems: Equation of state for $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}$ fluids at high pressures and temperatures [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1983, 47(7): 1247-1275.
- [58] 吕古贤, 孔庆存, 邓军, 等. 山东玲珑和焦家金矿成矿深度研究与测算 [J]. *地质论评*, 1996, 42(6): 550-559.
- [59] 张拴宏, 张琪琪, 胡国辉, 等. 辽东五龙与青城子矿集区成矿和保存条件对比及其深部找矿意义 [J]. *地质学报*, 2022, 96(1): 232-248.
- ① 郝立波, 陆继龙, 赵玉岩, 等. 辽宁白云金矿床总结研究报告. 吉林大学, 2012.