



胶东金成矿系统的末端效应

范宏瑞^{1,2,3*}, 蓝廷广^{3,4}, 李兴辉^{1,3}, M. SANTOSH⁵, 杨奎锋^{1,2,3}, 胡芳芳^{1,2,3}, 冯凯^{1,2,6},
胡换龙^{1,2,4}, 彭红卫^{1,2,7}, 张永文^{1,2}

1. 中国科学院地质与地球物理研究所矿产资源研究重点实验室, 北京 100029;
2. 中国科学院大学地球与行星科学学院, 北京 100049;
3. 中国科学院地球科学研究院, 北京 100029;
4. 中国科学院地球化学研究所, 矿床地球化学国家重点实验室, 贵阳 550081;
5. 中国地质大学(北京), 地质过程与矿产资源国家重点实验室, 北京 100083;
6. 矿冶科技集团有限公司, 矿物加工科学与技术国家重点实验室, 北京 102628;
7. 中南大学地球科学与信息物理学院, 长沙 410012

* 通讯作者, E-mail: fanhr@mail.iggcas.ac.cn

收稿日期: 2020-11-25; 收修改稿日期: 2021-04-29; 接受日期: 2021-05-11; 网络版发表日期: 2021-07-15

科技部重点研发计划“深地资源勘查开采”重点专项项目(编号: 2016YFC0600105)和国家自然科学基金项目(批准号: 41672094、41772080)资助

摘要 胶东是中国最大的金矿集中区, 金成矿作用具有瞬时性, 是在同一成矿构造背景和同一流体成矿系统下完成的. 胶东金矿床中控制金沉淀的两个重要机制, 硫化和流体不混溶作用, 均消耗成矿流体中的硫. H_2S 从主成矿流体中逃逸, 总硫浓度降低, 不仅可导致金的高效沉淀, 还能引起还原性矿物磁黄铁矿和氧化性矿物磁铁矿等矿物的沉淀. 脉石矿物石英的溶解度受温度、压力和 CO_2 含量的影响, 在低温时受压力影响小、在高温时受压力影响大, 在低压时受温度影响小、在高压时受温度影响大. 可以根据建立的石英溶解度模型, 解释成矿脉体中石英溶解-再沉淀行为和不同类型石英脉的形成机制. 也正是多期成矿流体活动, 造成胶东金矿脉石英具有复杂的环带或溶蚀结构. 胶东金矿主成矿期内的黄铁矿在单颗粒尺度显示出复杂的显微结构特征, 微量元素(主要为富As环带与金的耦合)和硫同位素组成同样有一定规律性变化. 富As流体可能是由于初始成矿流体流经富As的变沉积岩地层所导致, 黄铁矿边部As-Au振荡环带的产生则与断层活动导致的压力波动和流体发生局部相分离有关. 胶东金矿床中存在金成色的时空演化, 水/岩反应(硫化作用)是早期金矿化的成矿机制, 形成相对高成色金, 而后期在浅部显著降压及伴随的流体相分离是晚期金矿化的成矿机制, 形成低成色金. 克拉通破坏背景下, 新生下地壳发生角闪岩相-麻粒岩相的变质脱水, 形成富含Au和 CO_2 的成矿流体. 流体沿深大断裂及其次生构造上升, 形成大规模断裂控制的金矿床.

关键词 矿物沉淀, 矿物组合, 金成色, 末端效应, 金矿床, 胶东

中文引用格式: 范宏瑞, 蓝廷广, 李兴辉, Santosh M, 杨奎锋, 胡芳芳, 冯凯, 胡换龙, 彭红卫, 张永文. 2021. 胶东金成矿系统的末端效应. 中国科学: 地球科学, 51(9): 1504–1523, doi: 10.1360/SSTe-2020-0335

英文引用格式: Fan H, Lan T, Li X, Santosh M, Yang K, Hu F, Feng K, Hu H, Peng H, Zhang Y. 2021. Conditions and processes leading to large-scale gold deposition in the Jiaodong province, eastern China. Science China Earth Sciences, 64(9): 1504–1523, <https://doi.org/10.1007/s11430-020-9789-2>

1 引言

成矿作用是指导致地壳和上地幔中一种或多种有用组分(元素或化合物)被搬运、迁移、集中形成矿床的地质过程,其探讨的“源”“运”“聚”是矿床学研究的三大基本问题。成矿的末端效应主要研究的是元素或化合物堆积(“聚”)时的条件、过程与规律,作为成矿作用的最终产物,通过“聚”的细节研究,也可以揭示“源”,反演“运”。大型-超大型热液矿床通常经历了持续或多期的流体供给与循环(Moncada等, 2019),在此过程中矿物、元素与同位素以及流体成分等不可避免地发生时间或空间上的变化。对这些变化及造成变化的原因开展精细研究,可为精准揭示成矿物质来源、元素搬运机理、矿质沉淀机制以及矿床成因等提供重要制约。

胶东是中国金矿产出最集中的地区,金的成矿与华北克拉通峰期破坏有强烈的对应关系(朱日祥等, 2015)。本文先从胶东西北部典型金矿矿物组合演化的热力学预测与模拟入手,探讨总硫浓度造成金沉淀的热力学机制,以及含CO₂体系流体不混溶与石英溶解-沉淀对金成矿的控制;再通过分析不同成矿期次载金矿物黄铁矿的微区元素和同位素地球化学特征和矿物微观生长历史,刻画微量元素和同位素在各成矿阶段的时间演化,探讨金的沉淀机制及金成色的时空演化;最后提出了类似高级变质作用形成造山型金矿的胶东金矿成因实体模型。

2 成矿地质背景与金矿床地质特征

2.1 区域地质背景

胶东半岛位于华北克拉通东南缘,西以郯庐断裂带为界与鲁西地块相邻,由五莲-烟台断裂分割成胶北地体和苏鲁超高压变质带两个构造单元。区内岩石主要包括由晚太古代胶东群(TTG片麻岩、斜长角闪岩和麻粒岩)、古元古代荆山群和粉子山群(高绿片岩相-高角闪岩相变质岩)和新元古代蓬莱群(低绿片岩相变质岩)组成的前寒武纪基底岩石,三叠纪超高压变质岩,以及由晚侏罗世玲珑和滦家河二长花岗岩(160~157Ma; Miao等, 1997)、早白垩世郭家岭花岗闪长岩(130~126Ma; Yang等, 2012)、早白垩世艾山花岗岩(118~115Ma; Li等, 2018a)和中基性脉岩(132~86Ma;

Cai等, 2013)组成的晚中生代岩浆岩(图1)。

自中生代以来,由于受到扬子板块俯冲和太平洋板块俯冲及俯冲方向-角度变化的影响,胶东半岛经历了复杂的构造演化史,应力场经历了多次转变(Sun等, 2007; Deng等, 2015)。扬子板块和华北板块在三叠纪发生碰撞,总体处于挤压构造背景(Zheng等, 2013);后受碰撞后拆沉作用和太平洋板块俯冲影响,在约160~140Ma开始从转换挤压构造变为伸展构造;之后整体处于拉伸背景,但在约125~122Ma受太平洋板块俯冲方向-角度变化影响,出现短暂的转换挤压构造;受太平洋板块俯冲-回撤作用,~110Ma又变为伸展构造;在约130~120Ma出现克拉通破坏及其金成矿作用(朱日祥等, 2015; 郑永飞等, 2018; Wu等, 2019b; Zheng等, 2019)。

2.2 金矿床地质特征

胶东半岛内金矿众多、储量巨大,构成了中国最大的金矿集中产出区,近十年找矿突破战略行动在胶东深部累计探获金资源量4600吨,已跃居为世界第三大金矿集区(宋明春等, 2019)。胶东矿集区内可分为三大金矿带,自西向东分别为招远-莱州成矿带、蓬莱-栖霞成矿带和牟平-乳山成矿带。其中以招远-莱州成矿带最为重要,金储量最多,发现了多个大型、超大型金矿,包括三山岛、海域、西岭、新城、藤家、焦家、纱岭、寺庄、玲珑、尹格庄和水旺庄等金矿床(图1)。

胶东地区金矿主要可分为两种类型——含硫化物石英脉型和破碎带蚀变岩型。少量特殊类型金矿化,如盆地边缘韧-脆性剪切带型,可归属为破碎带蚀变岩型。含硫化物石英脉型金矿,又称“玲珑式”金矿,以多阶段含金硫化物脉叠加于规模较大的石英脉有利构造部位为特征。矿体一般充填于区域断裂的次级构造,走向上可达数千米,宽几十厘米至十余米不等,倾斜延伸可达几百米至一千米以上;破碎带蚀变岩型金矿,也称为“焦家式”金矿,主要发育于基底变质岩与中生代花岗岩岩性接触界面,局部穿切中生代花岗岩的区域NE-NNE向断裂带内,严格受区域规模并呈缓倾斜的主断裂带、碎裂带和蚀变带复合控制,矿体常呈细脉浸染状产在断裂带下盘遭受广泛碎裂变形和热液蚀变带中。

对典型矿床蚀变带研究(Li等, 2013)表明,热液通

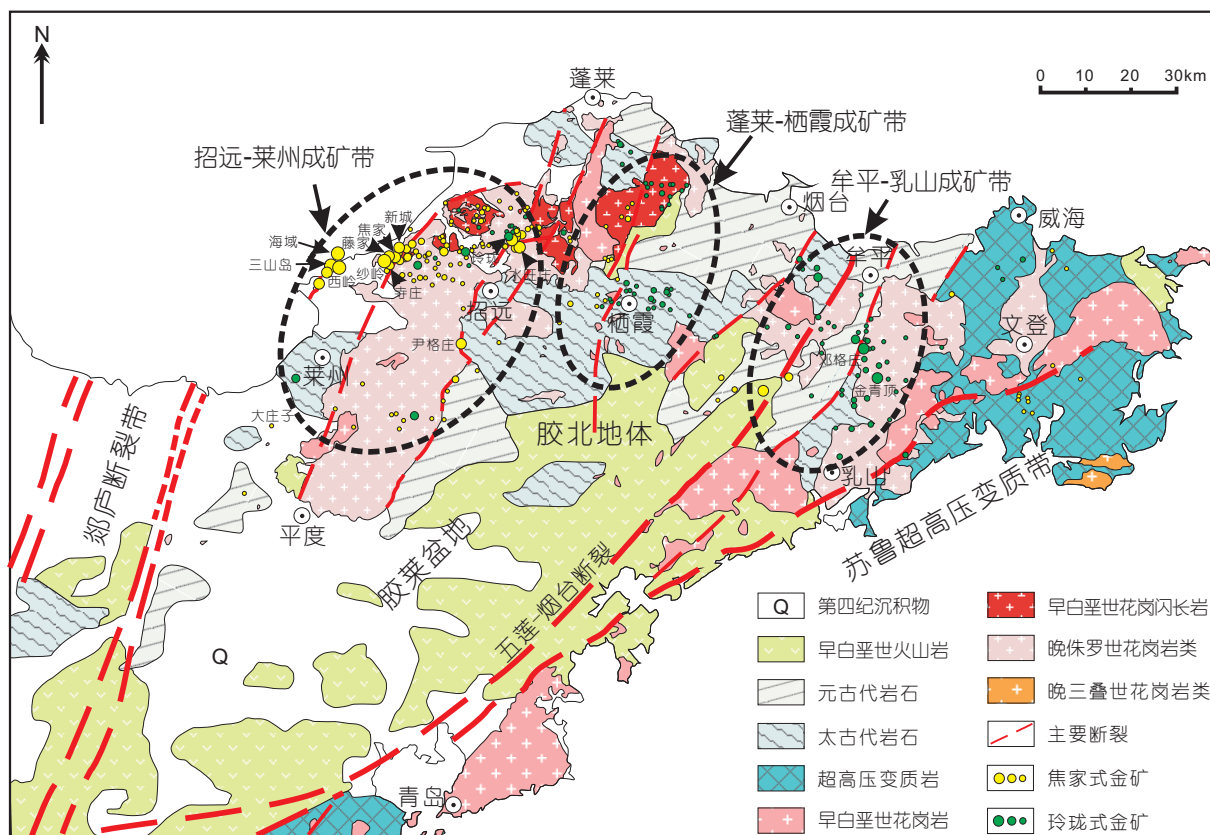


图1 胶东地区地质简图及金成矿带与金矿床分布图

据Fan等(2003)修改

过断裂往上运移并导致两侧围岩发生不同程度和规模的水/岩反应, 石英脉型矿床脉体两侧常形成对称式蚀变分带, 而在蚀变岩型矿床中, 断裂下盘的蚀变作用一般更加强烈. 基于断裂多期活动、热液脉动和蚀变叠加确认出的胶东金矿围岩蚀变先后顺序和特征为: (1) 早期热液活动在断裂两侧产生广泛的钾长石化和硅化蚀变; (2) 大规模绢英岩化叠加在钾-硅化带上; (3) 绢英岩化之后再发生规模不等的硅化, 它主要叠加在绢英岩化带上; (4) 缓倾斜的主断裂带再次活动, 在断裂面附近形成一层致密的灰白色或者黑色断层泥, 该断层泥可能阻止了后期成矿流体进入上盘, 造成上盘的围岩蚀变和矿化较弱; (5) 成矿流体与下盘蚀变岩石发生水/岩相互作用产生强烈的黄铁绢英岩化作用, 并发生金矿化, 同时伴有多金属硫化物的沉淀; (6) 到最晚期, 石英-方解石脉状沉淀, 穿插于各蚀变带中, 标志着大规模金成矿活动基本结束. 因此, 从近矿体(主断裂面)到围岩, 蚀变岩石依次为黄铁绢英岩、绢英岩、

绢云母化碎裂岩、钾化花岗岩或变质岩.

胶东金矿化具有多期多阶段叠加富集的特点, 多期次构造-成矿热液活动控制了金矿化. 成矿阶段可划分为贫矿石英阶段(I)、金-黄铁矿-石英阶段(II)、金-多金属硫化物-石英阶段(III)和石英-方解石(-菱铁矿)阶段(IV), 金矿化以II、III阶段为主(范宏瑞等, 2016). 两类金矿床矿物组合相似, 金属矿物主要有黄铁矿、黄铜矿、闪锌矿、方铅矿、磁黄铁矿、毒砂、磁铁矿和自然金、银金矿等, 而脉石矿物主要为石英、斜长石, 少量钾长石、白(绢)云母、铁白云石、方解石、菱铁矿和重晶石矿物等.

以往关于胶东金矿成矿定年工作, 众多学者通过绢云母或白云母Ar-Ar法, 钾长石K-Ar法、黄铁矿Rb-Sr法等获得的数据在130~100Ma范围内(例如, Yang和Zhou, 2001; Li等, 2006). 近十年来, 由于新技术新方法的开发, 高精度原位定年得以实现, 对含矿脉体中热液锆石和独居石等进行SHRIMP/LA-ICP-MS U-Pb

定年, 获得精确年龄, 将主成矿期限定在 (120 ± 5) Ma范围内(Hu等, 2013; Ma等, 2017; Yang等, 2018; Deng等, 2020; Zhang L等, 2020). 胶东矿集区三个成矿带上各个矿区和各种矿化类型的金矿成矿年龄具有惊人的一致性, 说明金成矿作用具有瞬时性, 是在很短时间内在同一成矿构造背景和同一流体成矿系统下完成的. 不同的构造应力可能导致不同矿化方式的发育, 矿区中的主干断裂构造往往控制蚀变岩型金矿, 主干断裂伴生或派生的小规模次级构造常控制石英脉型金矿; 在压扭性断裂为主的区段, 黄铁绢英岩带发育, 主要控制蚀变岩型金矿; 在扭性断裂占主导地位的区段, 往往控制石英脉型和蚀变岩型两者的混合型; 在张性或张扭性断裂为主的区段, 张性断裂、裂隙发育, 主要控制石英脉型金矿.

3 矿物共生组合与金沉淀的热力学环境

胶东金矿床矿物组成与成因序列整体一致, 仅部分金矿缺少富砷黄铁矿或者毒砂(Mills等, 2015a; Li等, 2018b; Hu等, 2020b; Zhang Y W等, 2020). 流体包裹体研究显示, 金沉淀伴随流体温度逐渐降低, 无后期高温流体叠加再成矿事件发生; 流体氢氧同位素组成特征则表明无复杂多源成矿流体加入(Fan等, 2003; Wang等, 2015; Wen等, 2015, 2016; Ma等, 2018), 这皆指示胶东金矿成矿流体起源与演化具有统一性. 然而, 部分研究提到在成矿最晚阶段有氧化性流体贯入, 依据是脉体中重晶石和磁铁矿组合的出现(Mills等, 2015b; Yang等, 2018); 沉淀多金属硫化物的第III阶段晚期经常出现磁黄铁矿, 或磁黄铁矿与磁铁矿共存(例如, 三山岛、焦家、寺庄、新城、玲珑、笏山、庄子等金矿), 磁黄铁矿出现则表明成矿流体处于还原条件(Wen等, 2015, 2016; Yang等, 2016; Hu等, 2020a). 尽管磁黄铁矿、磁铁矿、重晶石在胶东金矿矿体中属于少量矿物, 但它们对成矿流体的氧化还原特征具有很好的指示作用. 因此, 这些矿物的沉淀或者共存指示金成矿过程流体经历了复杂的变化, 其原因是多源流体脉冲还是单源流体演化还需要进一步工作揭示. 倘若单源流体演化, 那么成矿流体性质、金沉淀以及矿物组合演化之间的热力学过程如何协调自治, 还需要基于理论计算进行限定.

3.1 矿物组合演化的热力学预测

焦家金矿田焦家和寺庄金矿发生了强烈的水/岩相互作用, 沉淀除富砷黄铁矿以外其余胶东金矿主要的矿物组合, 这为研究成矿流体演化、矿物共生组合演化以及金沉淀之间的热力学联系提供了典型对象. 寺庄金矿第II和III阶段中黄铁矿原位 $\delta^{34}\text{S}$ 和微量元素分析表明, 这两阶段流体属于同源流体的不同演化阶段(Hu等, 2020a). 控制胶东金矿金沉淀的两个重要机制, 硫化和流体不混溶作用, 均消耗成矿流体中的硫(Wang等, 2015; Xu等, 2016). 因此, H_2S 从主成矿流体中逃逸, 也即总硫浓度($\sum \text{S}_{\text{total}}$)降低, 能够引起金沉淀, 并耦合磁黄铁矿、磁铁矿等矿物沉淀.

热力学模拟计算表明, 当总硫浓度从0.05m降低到0.003m, 磁黄铁矿氧逸度($\log f\text{O}_2$)稳定上限由-36.5增大至-34.2(图2a~2c). 磁铁矿的稳定域拓宽至更加酸性的条件, 并且在酸性条件下其稳定域随总硫浓度降低拓宽至更低和更高的氧逸度条件($\log f\text{O}_2 < -31.0$)(图2a~2d). 在总硫浓度为0.003m和300℃条件下, 黄铁矿、磁黄铁矿、磁铁矿可在低氧逸度、弱酸性条件下共存(图2c), 而黄铜矿稳定域在这个过程中始终增大. 因此, 在300℃、2000bar、中酸性和还原条件下, 将发生如下矿物沉淀过程: (1) 黄铁矿和黄铜矿首先从热液中沉淀; (2) 随着 H_2S 被黄铁矿消耗或者流体不混溶过程, H_2S 从主成矿流体中逃逸, 磁黄铁矿稳定域升高至氧逸度更高的条件而导致磁黄铁矿-黄铁矿-黄铜矿共沉淀; (3) 由于硫化和不混溶作用, H_2S 持续从主成矿流体中逃逸, 黄铜矿-磁黄铁矿-磁铁矿发生共沉淀, 之后黄铜矿-磁铁矿能稳定共存并交代先前形成的黄铁矿.

考虑到存在上述矿物组合变化趋势的可能性, Hu等(2020a)认为寺庄金矿矿物组合变化是由于单源成矿流体中 H_2S 持续消耗的结果: (1) 寺庄金矿成矿流体可能的 $\log f\text{O}_2$ -pH区间为图2a~2d中所限定的(a1)~(d1)框内; (2) 寺庄金矿矿物组合变化趋势与热力学计算预测相一致(图2a~2d); (3) 寺庄金矿中广泛发育固定还原性硫的硫化作用(图2a~2d)和流体不混溶(卫清等, 2015), 可以导致主成矿流体中 H_2S 大量丢失或者进入气相(Naden和Shepherd, 1989); (4) 在酸碱度(pH)条件近似不变(CO_2 缓冲)的情况下, 阶段III温度进一步降低可导致黄铜矿、方铅矿、闪锌矿沉淀(Reed和Palandri, 2006; Xu等, 2016), 此过程中多金属硫化物也能持续消

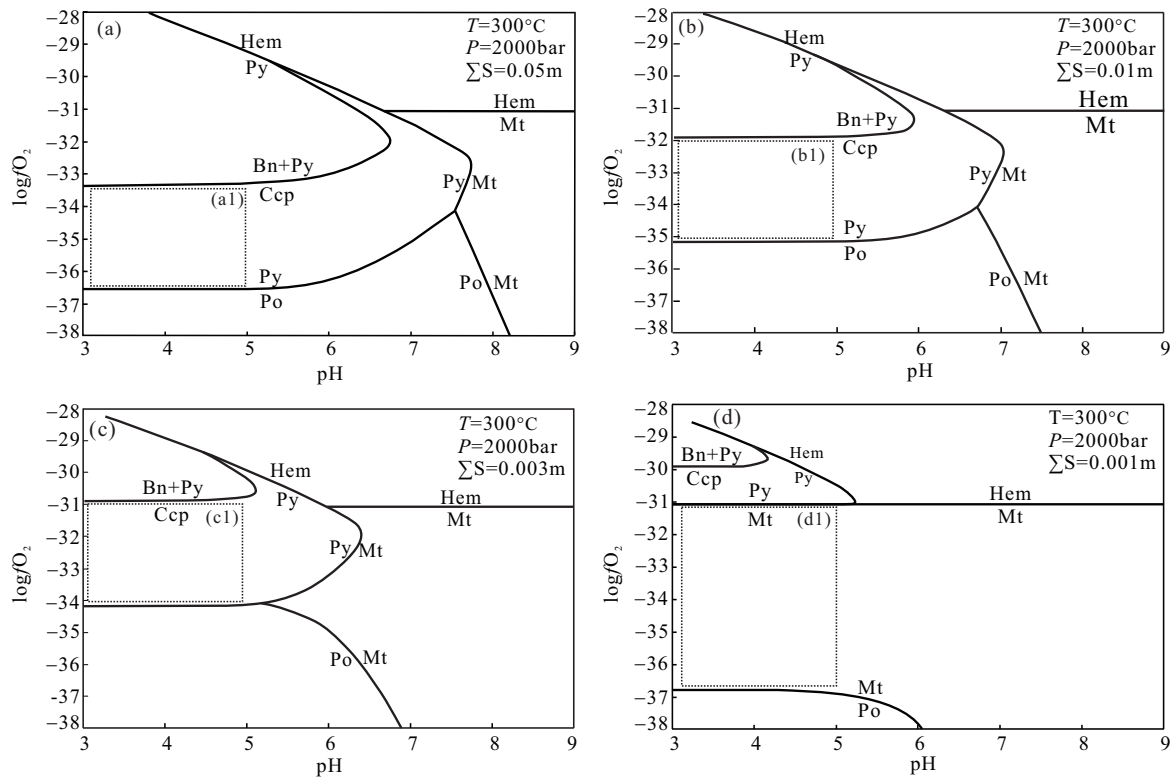


图 2 Fe-Cu-S-O-H体系中不同 ΣS_{total} 条件下矿物相稳定图

(a1)~(d1)方框区为根据寺庄金矿矿物组合限定的可能 \log/O_2 -pH区间. 矿物符号缩写: Bn=斑铜矿, Ccp=黄铜矿, Hem=赤铁矿, Mt=磁铁矿, Po=磁黄铁矿, Py=黄铁矿. 据Hu等(2020a)

耗主成矿流体中的硫; (5) 在阶段III最晚期, 仅有菱铁矿等碳酸盐充填沉淀, 可能指示成矿流体具有贫硫条件, 由化学反应式和勒夏特列原理可知菱铁矿会更加稳定, CO_2 的存在会迫使黄铁矿被交代形成菱铁矿, 同时向流体中补充还原性硫(Hu等, 2020a). 综合以上讨论, 寺庄金矿阶段II到III晚期矿物组合的演化可以通过主成矿流体自身持续消耗 H_2S 来实现.

3.2 金沉淀的热力学机制

总硫浓度从0.05m降低到0.001m(降低~50倍)可导致金溶解度降低2~3个数量级(图3(a1)~(d1)), 该溶解度变化区域正好对应黄铁矿、磁黄铁矿、磁铁矿和黄铜矿稳定域发生变化的区域(图2(a1)~(d1)). 总硫浓度降低不仅是导致金高效沉淀的机制, 而且还能引起磁黄铁矿、磁铁矿等矿物的耦合沉淀.

在寺庄金矿中, 阶段II和III早期硫化作用最为广泛, 该过程会降低主成矿阶段流体中 H_2S 浓度和金的溶解度. 因此, 硫化作用可被认为是控制金沉淀的关

键机制之一. 寺庄金矿成矿流体不混溶也可以导致主成矿阶段流体中的 H_2S 逃逸进入气相(Naden和Shepherd, 1989; 卫清等, 2015), 造成 H_2S 浓度降低, 致使金沉淀. 基于寺庄金矿中大量黄铁矿的沉淀和流体不混溶作用, 可以认为, 主成矿阶段 H_2S 持续丢失的金矿化过程在导致金快速沉淀的同时也能促使磁黄铁矿和磁铁矿沉淀(Hu等, 2020a). 该矿物组合演化过程同样适用于整个胶东金矿以及具有类似热力学条件的其他矿床类型.

另外两种能够导致金沉淀的物理化学条件变化路径如图3a中P1、P2所示. P1发生在氧化性环境, 该环境下稳定的矿物组合为赤铁矿-磁铁矿-重晶石, 但不出现磁黄铁矿. 寺庄金矿中阶段II磁黄铁矿的沉淀表明, 该氧化机制不是控制该矿床金沉淀的机制. P2发生在氧化性较低的环境并发生还原作用, 三山岛金矿在成矿过程中出现 CH_4 (Fan等, 2003; Li等, 2013), 指示该机制对金沉淀有贡献作用. 在寺庄金矿中, 流体包裹体内 CH_4 含量极低(卫清等, 2015), 因此还原机制不

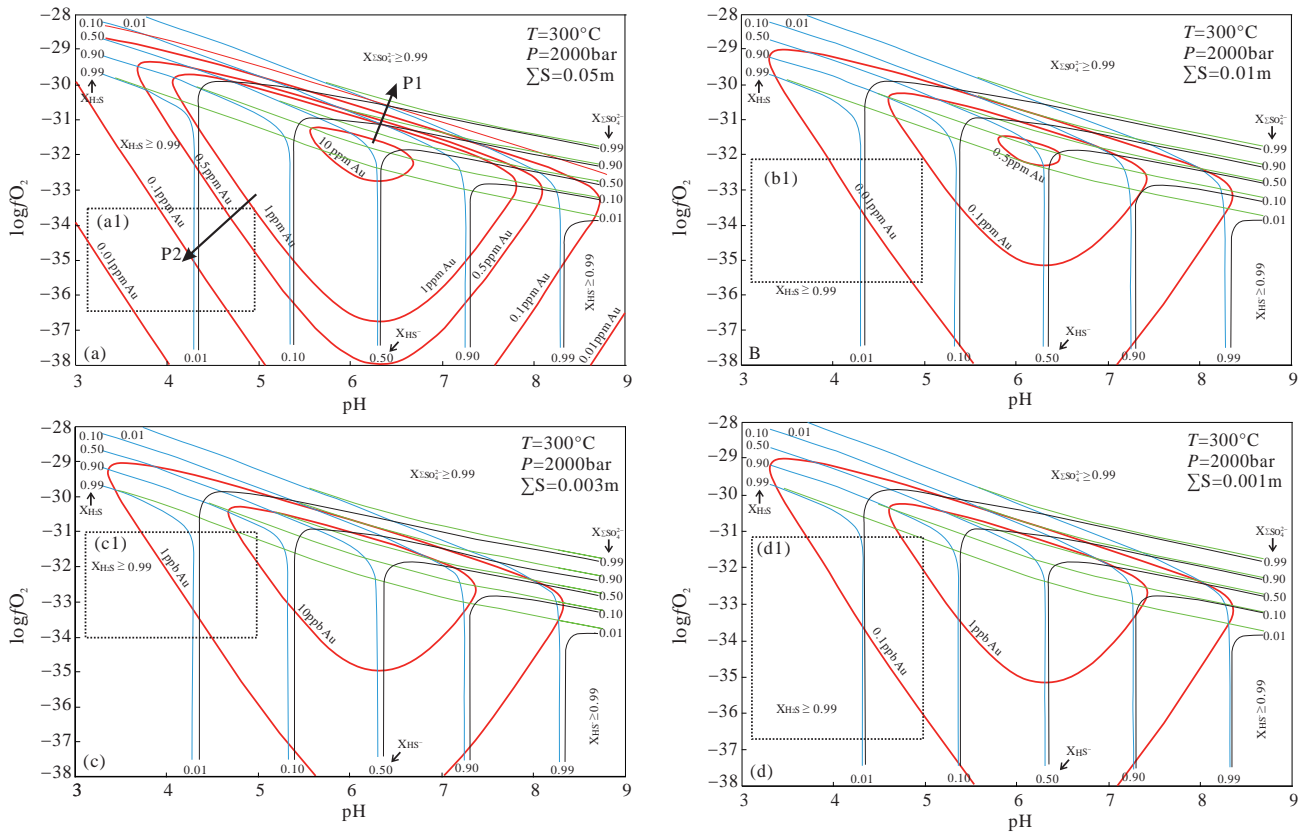


图3 水溶液中不同总硫浓度条件下含硫组分浓度相对于总硫浓度的摩尔百分数在logfO₂-pH下的分布特征, 以及同一条件下计算的金溶解度等浓度线

(a1)~(d1)为根据寺庄金矿物组合限定的可能logfO₂-pH区间, 对应图2(a1)~(d1)相应区域. P1指示氧逸度升高导致金溶解度降低, P2指示氧逸度和pH降低导致金溶解度降低(据Hu等, 2020a)

是该金矿金沉淀的主要机制. 冷却作用可间接控制金沉淀, 因为冷却不仅能引起溶液中金属络合物失稳, 也能促进流体不混溶作用(Diamond, 2001; Stefánsson和Seward, 2004).

4 含CO₂体系流体不混溶与石英溶解-沉淀对金成矿的控制

前人对胶东金矿成矿物理化学性质研究发现, 这些金矿成矿流体性质与造山型金矿相似, 以中低温(200~400°C)、较低盐度(0~10wt.%的NaCl eq.)和较高CO₂含量(4~25mol.%)的含水流体为特征(Ridley和Diamond, 2000; Fan等, 2003; Groves等, 2003; Bodnar等, 2014). 多期H₂O-NaCl-CO₂±CH₄流体叠加, 形成多期且结构复杂的含金硫化物±石英±碳酸盐脉. 在该成矿系

统中, 流体包裹体类型多样, 普遍存在三种类型的流体包裹体: 富CO₂流体包裹体(CO₂>90 mol.%, 类型I)、H₂O-NaCl-CO₂流体包裹体(50~80 mol.%的CO₂, 类型II a; 5~30mol.%的CO₂, 类型II b)和低盐度的H₂O-NaCl流体包裹体(类型III). 显微镜下常观察到不同类型的流体包裹体共存, 且具有相同的完全均一温度, 指示流体普遍发生不混溶过程(Wen等, 2015). 不同类型的流体包裹体如何形成, 能否代表成矿流体性质? 如何解释胶东金矿普遍发生的流体不混溶现象? 这对研究成矿流体演化和成矿过程发挥着重要作用. 另外, 胶东金矿床往往发育大规模的硅化蚀变带和石英脉, 金矿体直接产在蚀变带或石英脉中, 金与石英近同时沉淀, 两者关系密切. 因此, 研究石英在热液中的溶解-沉淀行为, 可以加深我们对金矿床中不同结构石英脉形成机制的认识, 从而限定与之相关的金矿化

条件.

关于以上问题, 前人进行了大量的模拟计算工作, 但基于简便性, 多以 $H_2O-NaCl$ 和 H_2O-CO_2 二元系统近似描述热液流体(Anderko和Pitzer, 1993; Driesner和Heinrich, 2007; Mao等, 2015). 在前人流体热力学研究基础上(Duan等, 1995; Gottschalk, 2007; Steele-MacInnis, 2018), Li等(2020)基于VBA编程, 对 $H_2O-NaCl-CO_2$ 三元混合流体系统开展了热力学模拟和石英溶解度计算研究, 系统正演了 $H_2O-NaCl-CO_2$ 流体在 $300\sim 500^\circ C$ 、 $0.001\sim 3.5\text{kbar}$ 、 $NaCl(0\sim 4\text{mol.}\%)$ 和 $CO_2(0\sim 20\text{mol.}\%)$ 范围内不同 $PVTx$ 下的相行为、流体密度以及 CO_2 和 $NaCl$ 在各相流体中的含量(图4), 讨论了流体不混溶及不同类型流体包裹体的形成机制.

模拟结果表明, CO_2 含量对固溶度曲线(solvus)位置(图4)影响很大, CO_2 含量越高、两相区范围越大. 而流体不混溶的发生受控于固溶度曲线位置, 间接受 CO_2 含量影响. 降温、降压均可使流体发生不混溶现象, 两种流体演化路径产生不同类型的流体包裹体: 降压导致的流体不混溶可产生盐度较高的富液相包裹体和 CO_2 含量较低的富气相包裹体(类型II b); 降温导致的流体不混溶可产生多种类型的流体包裹体, 包括盐度和 CO_2 含量较低的富液相包裹体(类型II b)和中-高 CO_2 含量的富气相包裹体(最高达 $\sim 65\text{mol.}\%$, 类型II a)(图4). 上述是流体不混溶过程中捕获的不同类型流体包裹体, 但通常观察到的流体包裹体组合(FIA)具有较低的 CO_2 含量(类型II b), 与成矿流体组分相似, 通常被认为是直接捕获了单相成矿流体的结果. 另外, 胶东金矿中常可见“纯 CO_2 ”流体包裹体. CO_2 含量等值线图表明在胶东金矿成矿压力-温度-流体组分条件下, 流体不混溶并不能产生“纯 CO_2 ”流体包裹体, 其可能是受后期变形影响, 由原含 CO_2 包裹体分离再形成. 流体不混溶是引起胶东矿集区大量金沉淀的重要机制(Fan等, 2003; Li等, 2018b). 通过分析流体不混溶过程中捕获的流体包裹体类型, 可获得引起流体不混溶发生的重要信息, 从而可探讨胶东成矿流体物理化学条件变化和成矿化条件, 该内容仍需进一步工作.

在 $H_2O-NaCl-CO_2$ 流体系统热力学模拟基础上, Li等(2020)还根据最新石英溶解度公式(Brooks和Steele-MacInnis, 2019)构建了石英在该系统中的溶解度模型(图5), 这对讨论胶东金矿床石英脉形成机制和石英微观结构具有重要意义. 石英溶解度受温度、压力和

CO_2 含量影响: 随着降温降压和 CO_2 含量增加, 石英溶解度降低, 但在L+V区或相边界局部区域存在相反行为, 这可解释石英的局部溶蚀结构; 石英溶解度在低温时受压力影响小、在高温时影响大, 同理, 在低压时受温度影响小、在高压时影响大(图5a). 根据石英溶解度模型, 可解释石英溶解-沉淀行为和不同类型石英脉形成机制: 剪切石英脉形成过程中, 以降压导致的石英沉淀占主导; 拉张石英脉形成过程中, 降压和降温都控制着石英的沉淀; 两种类型石英脉中流体包裹体类型也存在差异. 胶东破碎带蚀变岩型金矿和含硫化物石英脉型金矿产出的构造位置不同, 因此石英沉淀环境存在差异, 形成了不同结构的石英脉. 受石英溶解度和多期成矿流体活动的控制, 石英会发生溶解-再沉淀, 可表现为复杂的环带或溶蚀结构(图5b).

5 黄铁矿沉淀对金成矿精细过程的指示

黄铁矿是胶东金矿床中最主要的矿石矿物和最重要的载金矿物, 其沉淀过程也从金成矿早期一直延续到成矿晚期. 探究其显微尺度下的结构、元素成分及同位素上的变化, 将有助于我们了解黄铁矿的复杂生长历史, 精确厘定含矿物质来源与演化过程, 深入理解成矿机理与金沉淀机制(Reich等, 2005; Large等, 2009; Kusebauch等, 2019; Wu等, 2019a). 一般认为, 自形干净、不含孔隙和矿物包裹体的黄铁矿晶体或者集合体指示沉淀黄铁矿的流体处于相对稳定的物理化学环境, 在该条件下流体中的化学组分、pH以及氧逸度保持相对恒定(Large等, 2009; Román等, 2019). 而半自形-他形、具有成分环带、多孔结构或含丰富的微米-纳米级矿物包裹体(如方铅矿、闪锌矿、黄铜矿等多金属硫化物)的黄铁矿颗粒/集合体则可能暗示因流体快速降温而导致矿物快速沉淀过程(Cook等, 2013; Deditius等, 2014; Voute等, 2019), 或者其他地质过程(外来流体周期性地混入、断层活动诱发的流体沸腾等)所引发的流体成分与物理化学条件的较大变化(Williams-Jones和Heinrich, 2005; Peterson和Mavrogenes, 2014; Wu等, 2019a, 2020).

5.1 与含As黄铁矿相关的“不可见金”矿化

胶东金矿床金矿化大多以自然金或银金矿等“可见金”颗粒形式为主(Mills等, 2015a; 朱日祥等, 2015;

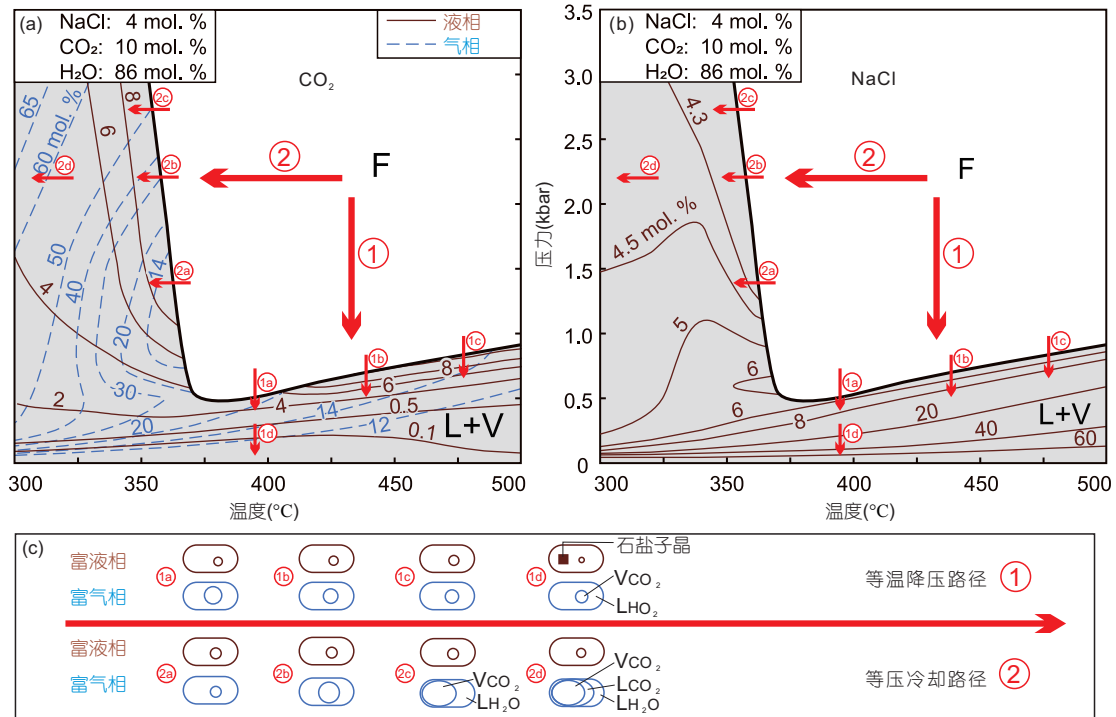


图4 H₂O-NaCl-CO₂流体等温降压和等压冷却路径示意图
(a) CO₂含量; (b) NaCl含量; (c) 室温下流体包裹体类型. 引自Li等(2020)

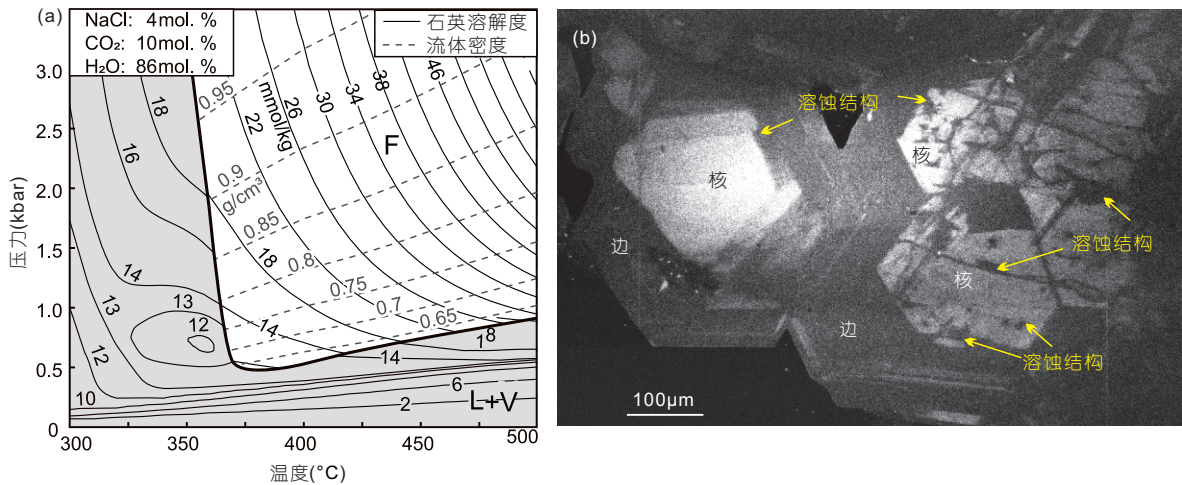


图5 H₂O-NaCl-CO₂系统中石英溶解度等值线(a)和胶东马家窑金矿多金属硫化物阶段石英呈现的复杂环带或溶蚀结构(b)
(a) 引自Li等(2020)

Yang等, 2016), 主要发育在黄铁矿的包裹体或裂隙内, 而寄主矿物黄铁矿本身的含金性以及其赋存状态形式至今少有细致研究. 胶西北地区的新城、夏甸、望儿山等蚀变岩型金矿中各个阶段内的黄铁矿普遍不具有复杂的内部结构特征(Mills等, 2015a; Yang等, 2016;

Hu等, 2020b), LA-ICP-MS原位微量元素结果表明这些黄铁矿As含量普遍较低(大多<1000ppm), 内部晶格Au含量也非常低(大多<1ppm), 仅局部可能存在纳米金颗粒. 然而, 在中部蓬莱-栖霞成矿带和东部牟平-乳山成矿带内多个高品位石英脉型金矿中, 主成矿期内

的黄铁矿在单颗粒尺度显示出复杂的显微结构特征, 微量元素(主要为富As环带与金的耦合)和硫同位素组成同样有一定规律性变化, 暗示成矿流体活动的复杂性(Feng等, 2018, 2020; Li等, 2018b; Zhang Y W等, 2020). 这些黄铁矿大多与方铅矿、闪锌矿、黄铜矿和毒砂等多金属硫化物共生(图6a、6b), 整体表现为贫As的暗色核部(与蚀变岩型金矿中低As黄铁矿类似)和富As的亮色环带边部(局部As含量可高达2~3%, Feng等, 2018, 2020; Li等, 2018b; Zhang Y W等, 2020).

最新LA-ICP-MS原位微量元素分析和Nano-SIMS面扫描分析技术结果表明, 相较于核部区域, 边部黄铁矿明显具有高As和高Au含量及较高 $\delta^{34}\text{S}$ 值(图6c、6d), 且表现出较好的正相关性(Feng等, 2018, 2020; Li等, 2018b; 范宏瑞等, 2018; Zhang Y W等, 2020), 这也与卡林型和造山型金矿含As黄铁矿中普遍存在的Au和As耦合规律相一致(Large等, 2009). 综合黄铁矿原位S同位素分析、流体包裹体测试和其他稳定同位素研究成果, 可以认为这些富As流体可能是由于初始成矿流体流经富As的变沉积岩(例如古元古界粉子山群、荆山群, 新元古代蓬莱群)地层所导致的(Feng等, 2018), 深

循环的大气水也可能对成矿热液系统有所贡献(Zhang Y W等, 2020). 而黄铁矿边部As-Au振荡环带的产生则与断层活动导致的压力波动和流体发生局部相分离有关(Li等, 2018b).

一般认为, 金倾向于以固溶体金(Au^+)或纳米颗粒金(Au^0)的“不可见”金形式在含As黄铁矿中富集, 而As通常以 As^- 形式替代黄铁矿晶格中 S^- 的位置(Mikhlin等, 2011). 因As离子替代S进入黄铁矿晶格后, 改变了黄铁矿本身的晶体结构特性, 使得Au易于通过化学吸附机制在相对还原的含砷黄铁矿生长界面聚集, 或者通过直接进入黄铁矿的晶格空位、缺陷和八面体位置进入黄铁矿晶格内部(Palenik等, 2004; Kusebauch等, 2019; Xing等, 2019), 从而导致在流体沉淀过程中金在黄铁矿内具有非常高的配分系数(Kusebauch等, 2019). 因此, 可以认为上述所揭示的富Au-As黄铁矿边部的形成, 更多地受控于流体As含量的变化, 而含As黄铁矿边部不可见金的富集则更有可能是一个被动的响应过程. 此外, 岩相学观察表明, 这些含As黄铁矿还与众多“可见金”颗粒具有密切时空关系, 这对高品位金矿石的形成具有重要作用. 三山岛、邓格庄等矿床

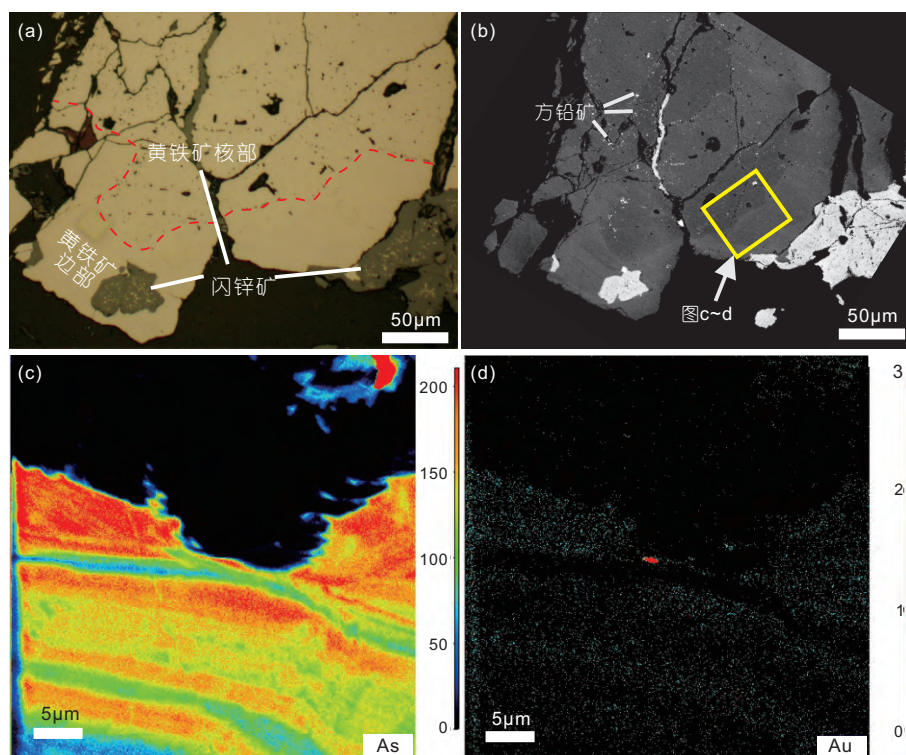


图6 牟平金矿成矿期黄铁矿具复杂结构特征((a)、(b))及Nano-SIMS面扫描As、Au元素分析图((c)、(d))

也陆续报道发现了大量含As矿物(如毒砂、砷黝铜矿等)和含As较高的黄铁矿(Hu等, 2006, 2013; Mills等, 2015a; Wen等, 2016; 范宏瑞等, 2018; Peng等, 2021), 这暗示胶东地区可能广泛存在与As密切有关的金矿化事件, As可作为指示元素用于胶东地区高品位矿石的进一步找矿勘探工作。

5.2 “可见金”矿化形成过程与沉淀机制

胶东金矿无论是石英脉型还是蚀变岩型, 金的主要矿化形式多以可见金为主。可见金的矿化可能是直接从成矿流体中过饱和沉淀, 或是在流体参与下通过交代过程(也常被称为耦合的溶解-再沉淀过程)将早期黄铁矿晶格中的不可见金活化迁移出来, 从而局部富集成可见金(Large等, 2009; Cook等, 2013)。对于蚀变岩型金矿来说, 黄铁矿普遍低As的特点导致其晶格内部几乎不含不可见金。而在石英脉型金矿中, 高As黄铁矿往往出现在可见金矿化之后或近同期(Feng等, 2018; Zhang Y W等, 2020)。早期核部黄铁矿的Au-As含量极为有限, 根据质量平衡定律, 即便其局部经历了强烈的溶蚀交代过程, 也难以以为晚阶段形成的可见金矿化提供足够物质基础。因此, 可以认为胶东金矿可见金的矿化, 更有可能是成矿流体体系达到金的过饱和从而直接沉淀所形成, 而非早期黄铁矿通过溶解-再沉淀所致。

前人对卡林型金矿的研究表明, 金的矿化形式(可见金或不可见金)及其矿石品位, 主要受控于成矿流体的As含量以及总硫含量(Kusebauch等, 2019)。富As黄铁矿的沉淀可以大规模萃取成矿热液中溶解的金, 使得黄铁矿化过程不会轻易造成成矿热液达到金的过饱和而发生可见金沉淀。这也是为什么在卡林型金矿和造山型金矿中, 原始的金矿化是以不可见金的形式为主, 而后期可见金矿化的出现大多是由流体活化早期黄铁矿中高含量的不可见金所致(Large等, 2009; Cook等, 2013; Kusebauch等, 2019), 并非是从成矿溶液中直接沉淀形成的。胶东金矿的黄铁矿原位微量元素研究表明, 即便对于含As相对较高的石英脉型金矿来说, 其黄铁矿中的平均As含量较卡林型与典型造山型金矿中的As含量明显低好几个数量级(Yang等, 2016; Feng等, 2018; Zhang Y W等, 2020)。因此, 胶东金矿沉淀的黄铁矿无法有效地萃取成矿热液中携带的Au。伴随着黄铁矿等硫化物的不断沉淀, 成矿热液中的总

硫含量的不断减少则是金发生过饱和和沉淀的关键控制因素。

与石英脉型金矿整体相比, 蚀变岩型金矿黄铁矿绢英岩化带中黄铁矿较为自形, 整体表现为贫砷、贫金和硫同位素变化较大的特征(Feng等, 2018, 2020; Hu等, 2020b; Zhang Y W等, 2020; Peng等, 2021), 这可能与两种类型金矿所经历的流体演化环境差异有密切关系。石英脉型金矿大多形成于剪切扭应力下区块旋转所诱发的突然张扭和快速降压过程, 该断裂成矿系统相对较为开放, 外来流体的混入和压力变化可引起流体发生剧烈不混溶(图7), 导致流体成分与成矿环境发生较大变化, 沉淀出的黄铁矿多具环带、富As、富孔隙和富矿物包裹体特征(Li等, 2018b; Feng等, 2018, 2020; Zhang Y W等, 2020; Peng等, 2021); 而蚀变岩型金矿主要形成于主断裂带内压扭性环境, 成矿流体系统相对较为封闭, 主要表现为大规模的蚀变矿化作用(例如, 水/岩反应与硫化反应), 流体成分与成矿物理化学条件具有相对温和演化特征。成矿流体即便在主成矿阶段经历过不混溶作用, 也是伴随着缓慢冷却和降压的相对温和演化过程(Hu等, 2020b)。

6 成矿作用对可见金成色的控制

可见金, 又可称为自然金或金银矿、银金矿等, 是不同类型金矿床中重要的一种金矿化形式, 也是金资源的主要来源。它在扫描电镜、光学显微镜下甚至是手标本尺度能被直接观察到单独存在的矿物颗粒(粒径至少为微米级), 而区别于以晶格金和纳米颗粒金形式赋存于其他矿物内部的“不可见金”。金颗粒中可含有多种元素, 其中银与金为完全固溶体, 因而金颗粒中的银含量可以很高并且变化很大(Gammons和Williams-Jones, 1995; Pal'yanova, 2008)。金颗粒中的银含量通常用金成色表达, 其计算公式为: $1000 \times \text{wt\% 的 Au} / (\text{wt\% 的 Au} + \text{wt\% 的 Ag})$ (Hough等, 2009)。

前人对不同类型矿床的金成色进行过统计, 发现不同类型矿床具有不同的金成色范围, 并且金成色的变化似乎与矿床形成深度具有相关性。Fisher(1945)发现深成热液矿床金成色为800~1000, 而浅成低温热液矿床金成色为500~800。Morrison等(1991)发现不同类型矿床中金成色均具有一定的变化范围, 但总体上, 形成深度较深的矿床(如前寒武造山型金矿)具有高金

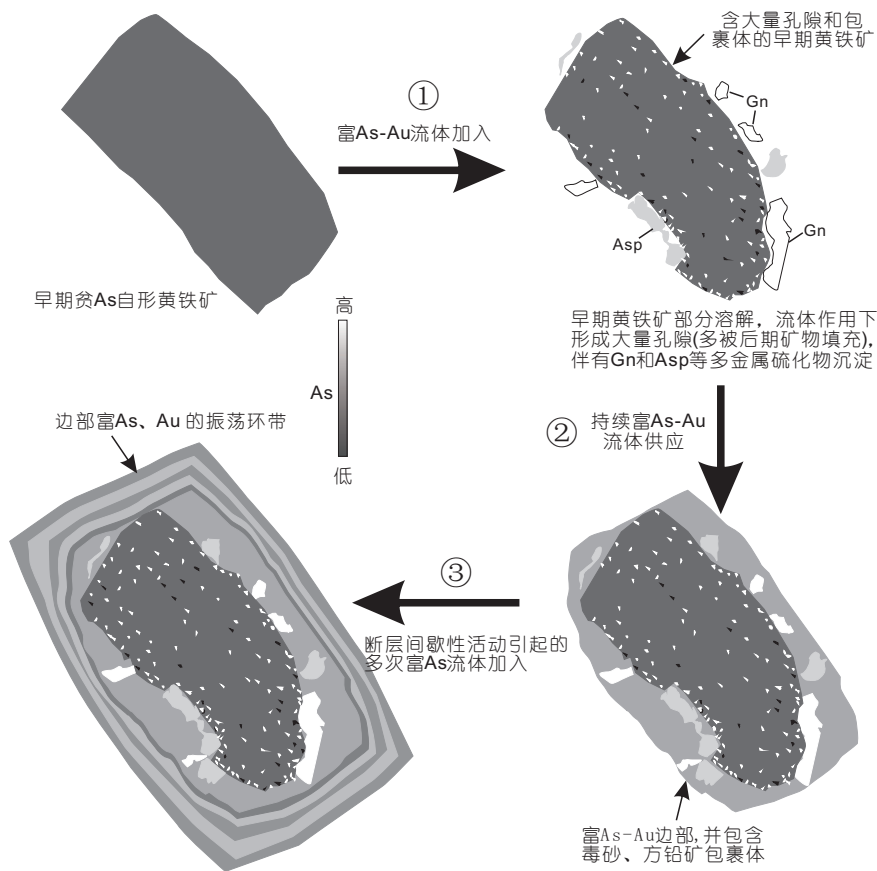


图7 胶东黑岚沟石英脉型金矿黄铁矿形成过程示意图

Asp为毒砂, Gn为方铅矿

成色且变化范围小的特征(集中在800~1000), 而浅成低温矿床具有低成色且变化范围大的特征(集中在400~1000)。

6.1 可见金成色的时空演化

胶东蚀变岩型和石英脉型金矿均有可见金矿化, 金颗粒主要产出在黄铁矿与其他硫化物的内部、粒间或裂隙中(Fan等, 2003; Yang等, 2016; Li等, 2018b; Feng等, 2018; Hu等, 2020a; Peng等, 2021)。孟繁聪等(1998)对胶东金矿床金成色进行过粗略统计, 发现金成色总体较低, 以550~750居多, 指示矿床形成深度可能总体较浅。但对该统计数据进行甄别后可以发现, 胶东蚀变岩型和石英脉型金矿在金成色上可能具有一定差异, 如界河、杜家崖等蚀变岩型金矿均为高金成色(>900), 而黑岚沟、玲珑、三甲、金青顶等石英脉型金矿成色则总体较低(600~800)。近年来的研究也支

持蚀变岩型金矿和石英脉型金矿之间可能存在金成色差别, 如典型蚀变岩型金矿-焦家金矿具有高金成色, 为自然金(>800; 胡换龙和范宏瑞, 2018), 而石英脉型金矿, 如庄子金矿和黑岚沟金矿则金成色较低, 主要为银金矿(<800; Feng等, 2018; Li等, 2018b)。

除蚀变岩型金矿和石英脉型金矿之间可能存在金成色差别外, 胶东的单个矿床内也存在金成色的变化。焦家金矿除发育高成色金外(胡换龙和范宏瑞, 2018), 同样有低成色金的记录(<800; 孟繁聪等, 1998)。Mills等(2015b)也发现, 焦家金矿陡倾斜的三号矿体(石英脉型矿化)以富Ag的金矿化而区别于主矿体内蚀变岩型矿化。此外, 焦家金矿由深部至浅部, 金、银比值有降低趋势(孙雨沁等, 2020)。这些特征表明焦家金矿可能存在金成色的时空演化。大尹格庄矿床在金矿化之后还发育以金银矿、辉银矿等为主的银矿化(Yuan等, 2019), 反映该矿床存在金成色和成矿作用的时间变

化. 此外, 新城金矿的金矿化虽然主要以银金矿为主, 但金颗粒的Au、Ag含量变化很大(Yang等, 2016), 也指示了该矿床不同成矿阶段具有金成色的变化. 这些实例表明, 胶东金矿床中可能广泛存在金成色的时空演化, 而金成色的时空演化可能与流体成矿作用的时空演化相联系.

6.2 三山岛金矿金成色时空演化的控制因素

三山岛是胶东最大的蚀变岩型金矿之一(Fan等, 2003), 该矿床还以发育毒砂为特征, 暗示矿床中除蚀变岩型矿化外, 可能还发育有以富As流体活动为特征的石英脉型矿化(Feng等, 2018; Li等, 2018b). 近年来, 三山岛矿区开展了一系列最深达4006.17m的钻探工程, 揭示金矿化延伸至2000m深以下(Wen等, 2016), 这为开展金成色与金成矿作用的时空演化提供了绝佳的平台.

三山岛金矿主要存在两期金矿化(Peng等, 2021). 早期主要包括黄铁绢英岩和石英黄铁矿细脉, 该期可见金矿化以与早期黄铁矿密切共生为特征; 晚期为石英多金属细脉, 该期可见金矿化与晚期黄铁矿及毒砂、方铅矿、黄铜矿和闪锌矿等密切共生(图8). 对系列超深钻孔详细编录发现, 早期可见金矿化最深可延

伸至2700m深, 而晚期金矿化则聚集在浅部, 最深样品发育在约1450m深.

黄铁矿原位微量元素分析表明, 早期黄铁矿结构均匀, 富Co、Ni和Bi, 贫As和Au, 并且由深至浅, Co和Ni含量降低, As含量呈升高趋势; 而晚期黄铁矿是交代早期黄铁矿形成的边部黄铁矿, 贫Co、Ni和Bi, 富As和Au. 两期显著不同的金矿化形式、矿物组合、黄铁矿结构和微量元素特征表明, 水/岩反应(硫化作用)是早期金矿化的成矿机制, 而后期在浅部显著降压并伴随流体相分离是晚期金矿化的成矿机制(Peng等, 2021).

在金成色方面, 三山岛金矿早期金矿化金成色较高(729~961), 并且金成色平均值由2650m深的870逐渐降低至420m深的752, 而晚期金矿化金成色显著降低(218~719)(图9). 形成三山岛金矿的热液为弱酸性、还原性流体(Fan等, 2003; Hu等, 2013; Li等, 2013), 在成矿流体运移过程中, Au与S络合, 而Ag与Cl络合(Morrison等, 1991; Pal'yanova, 2008). 在早期水/岩反应机制下, 黄铁矿沉淀, 流体脱硫, 导致Au-S络合物失稳, 这对Ag-Cl络合物影响有限, 进而形成相对高成色金. 而由深至浅, 流体温度(压力)逐渐降低、水/岩反应程度(+流体还原作用)增强, 使得形成的可见金矿化的

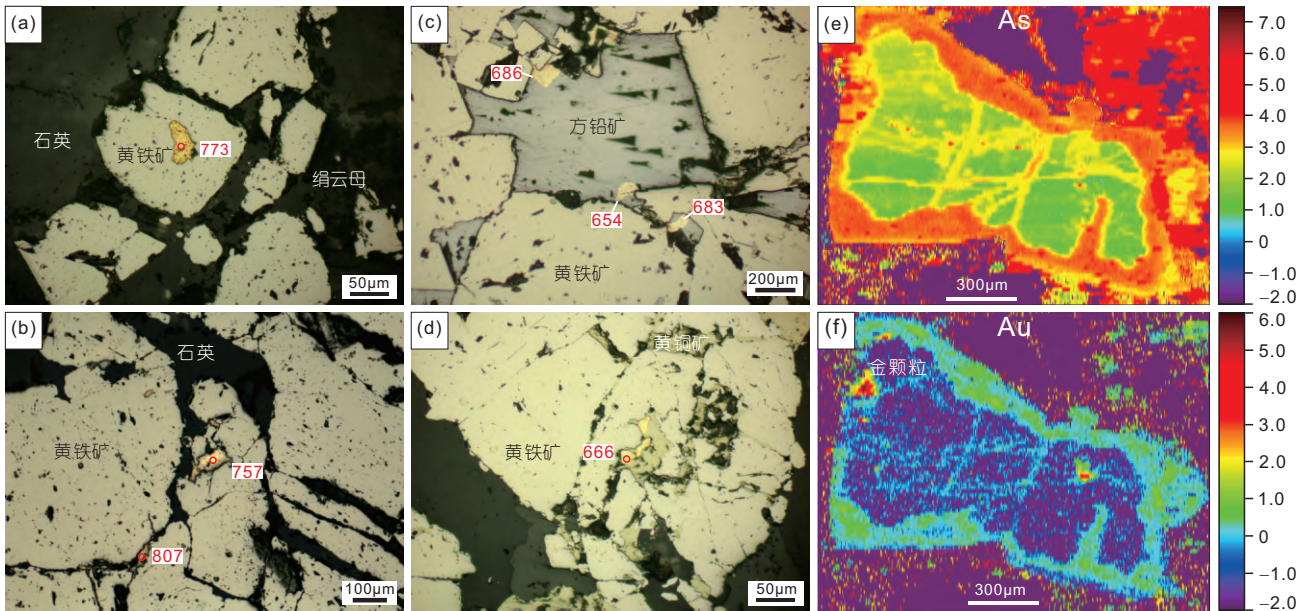


图8 三山岛金矿不同成矿阶段矿物组合及金的产出形式

(a) 黄铁绢英岩; (b) 石英黄铁矿脉; (c)、(d) 石英多金属脉, 金颗粒分别与方铅矿、黄铜矿共生; (e)、(f) 晚期黄铁矿As和Au元素的LA-ICP-MS面分析图像, 图像右侧比例尺为10的对数坐标, 单位为ppm

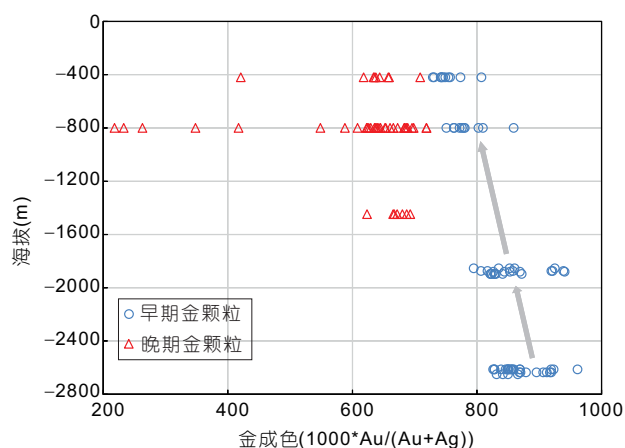


图9 (网络版彩图)胶东三山岛金矿成色的时空变化

金成色逐渐降低。而晚期显著降压并伴随的流体相分离背景下, Au-S和Ag-Cl络合物都会显著失稳, 进而形成低成色金; 同时, 其他成矿元素会共同沉淀, 形成多金属硫化物组合。

三山岛金矿中, 金成色与矿物组合、结构和成分呈现出耦合的时空演化特征, 揭示了成矿作用对金成色变化的控制, 也说明金成色的变化与成矿作用的时空演化密切相关。

7 成矿末端效应对胶东金矿成因的制约

通过前文对“聚”的研究, 胶东金矿的“运”可以得到很好的限定。前文研究的实例都是胶东代表性的金矿床, 涉及的地质、成矿现象在胶东金矿也具有一定的普适性, 结论可以为其他金矿研究所借鉴。胶东金矿不同热液阶段矿物组合皆以石英+硫化物为主, 反映主成矿流体为非氧化性热液, S以 H_2S 或者 HS^- 方式存在, 结合流体包裹体组分主要为 $NaCl-H_2O-CO_2$, 初始的成矿流体可能为含 H_2S 的 $NaCl-H_2O-CO_2$ 热液。根据 $NaCl-H_2O-CO_2$ 体系 $PTX-pH$ 相图(Li和Duan, 2007), 胶东金矿早期热液阶段的流体 pH 值大致为3~4。研究表明, 在中低温、低盐度、酸性的 $NaCl-H_2O-CO_2-H_2S$ 流体中, Au主要以 HS^- 络合物的方式运移(如 $Au(HS)_2^-$, Pokrovski等, 2014; Trigub等, 2017), 这可能是胶东金矿Au搬运的主要方式。值得一提的是, 近年来 S_3 被认为在高温($>350^\circ C$)、高压($>500\text{bar}$)、中酸性、氧逸度在 NNO 和 HM 缓冲线之间(H_2S-SO_2 或硫化物-硫酸盐可

共存)、含S($>0.5\text{wt}\%$)的S)流体中, 可以与Au形成非常稳定的络合物(如 $Au(HS)_3$), 其溶解度是 HS^- 的10~1000倍, 搬运Au的能力可媲美甚至超过 HS^- 络合物(Pokrovski和Dubrovinsky, 2011)。上述 $Au-S_3$ 络合物存在的条件, 在胶东金矿基本上可以满足, 那么胶东是否存在这种高效的Au搬运方式? 这是下一步需要研究的。此外, 胶体也被认为是一种重要的Au搬运方式(Herrington和Wilkinson, 1993; Saunders和Burke, 2017), 但胶体Au通常与胶体Si共存才能在热液中保持稳定, 且沉淀的金大量赋存在石英或隐晶质硅中, 形成的金颗粒因胶体聚合而呈不规则树枝状(Saunders和Burke, 2017), 这与胶东金矿地质事实不符。

对胶东部分代表性金矿(如望儿山、玲珑、夏甸、黑岚沟、庄子、姜家窑、邓格庄金矿等)进行系统的黄铁矿微区原位同位素以及微量元素研究(Li等, 2018b; Feng等, 2018; Hu等, 2020b; Zhang等, 2020), 发现以下现象: (1) 同一矿床甚至同一黄铁矿颗粒具有低和高两个端元的 $\delta^{34}S$ 值, 低 $\delta^{34}S$ 值可低至4‰, 高 $\delta^{34}S$ 值一般大于8‰, 甚至高至20‰; (2) 同一成矿带蚀变岩型金矿的 $\delta^{34}S$ 值总体上比石英脉型金矿高; (3) $\delta^{34}S$ 值的升高通常伴随As和Au等元素含量的升高。由于成矿流体体内矿物组合简单(主要为硫化物+石英), S同位素分馏难以解释低和高 $\delta^{34}S$ 值共存现象, 其更可能源自不同的物源。低 $\delta^{34}S$ 值与基性脉岩或基性岩的S同位素组成更接近, 结合其他同位素证据(如C-O-Sr-Nd-Pb-He-Ar)显示的幔源物质在胶东金矿的广泛存在(Li和Santosh, 2014; Wen等, 2016; Tan等, 2018), 其可能暗示了地幔相关或深部来源的流体作为主体参与了胶东大规模金矿的形成。高 $\delta^{34}S$ 值高于研究区中生代基性脉岩(平均2.4~6.9‰)、花岗岩-花岗闪长岩(平均6.7~7.7‰)以及晚太古代变质岩(0~7.8‰)(王义文等, 2002), 但接近古元古代海相沉积变质岩(8.2~12.0‰, 王义文等, 2002), 结合As和Au含量的协同升高, 可能是成矿流体在迁移过程中萃取了古元古代变质围岩中的S、As和Au而发生了进一步的富集。

蚀变岩型金矿比石英脉型金矿的 $\delta^{34}S$ 系统偏高证明, 水/岩相互作用可以导致 $\delta^{34}S$ 值的升高。流体在迁移过程中萃取围岩中成矿元素这种现象在其他热液矿床中并不少见, 特别是在卡林型金矿中广泛存在(Large等, 2011)。同一黄铁矿颗粒中低和高 $\delta^{34}S$ 值区共存并且呈补丁结构而不是早晚穿插关系, 可能指示了低和

高 $\delta^{34}\text{S}$ 值流体在局部地方发生了混合. 这两种具有不同 $\delta^{34}\text{S}$ 值的流体在流体包裹体性质方面无法区分开, 结合胶东金矿成矿时代的高度集中性((120±5)Ma, Zhang等, 2020), 其可能具有统一的初始来源. 一种可能的解释是, 初始流体大规模迁移沿着不同的路径进行, 部分流体经历了较少的水/岩相互作用及围岩混染, 而保持了较为原始的同位素特征, 而另一部分流体发生了强烈的水/岩相互作用, 在流经富含成矿元素的围岩时萃取其中的S、Au和As, 形成更为富集的成矿流体, 这两种流体在浅部有利环境可能发生了混合.

上述结果揭示了初始流体在迁移过程中发生的变化, 但大规模初始流体是如何产生的依然没有解决. 胶东金矿长期以来被认为具有造山型金矿的特征(Qiu等, 2002; Goldfarb和Santosh, 2014; Groves等, 2020), 其成矿流体温度、盐度以及 CO_2 含量等均落在造山型金矿区域. 为进一步揭示成矿流体性质及来源, 对胶东最具代表性的石英脉型金矿-玲珑金矿不同期次的流体包裹体及石英开展主、微量元素的详细LA-ICP-MS分析发现, 流体中元素含量和比值与高级变质流体或者造山型金矿流体更为相似, 明显不同于斑岩型、浅成低温热液型或卡林型矿床. 上述结果表明, 胶东金矿的成矿流体可能确实具有与造山型金矿相似的流体来源, 即变质流体来源, 且为高级变质作用的产物. 一般认为, 造山型金矿的成矿流体源自地壳浅部岩石(主要为沉积岩和基性岩)在绿片岩到角闪岩相变质作用的转变, 因为在此温压条件下最适合于大量的流体产生、硫化物的分解以及Au的释放(Tomkins和Grundy, 2009; Phillips和Powell, 2010; Zhong等, 2015). 然而符合上述变质条件的区域变质作用在胶东金成矿时期((120±5)Ma)并没有发生过, 那么地壳深部更高级的变质作用(角闪岩-麻粒岩相)能否产生与造山型金矿相似的成矿流体? 实验岩石学及热力学模拟表明, 基性岩可在500~550°C的角闪岩相变质条件下发生进一步脱水, 形成富含 CO_2 的流体(Elmer等, 2006; Starr和Pattison, 2019). 在更高级变质作用下, 如下地壳麻粒岩相变质作用, 可以产生大量富 CO_2 和高盐度流体(Touret, 2009; Manning, 2018), 这些流体在合适的条件下(如地震引起的薄弱带、断裂带)可以迁移出来, 形成富含 CO_2 的石英脉(Fu和Touret, 2014). 事实上, 麻粒岩相变质作用形成造山型金矿的观点很早就已经被提出来, 并进行了很好的论证(Cameron, 1989; Groves, 1993),

尽管近年来出现了一些争议(Phillips和Powell, 2009; Tomkins和Grundy, 2009). 最近对基性火山岩变质过程中Au活化的研究表明, Au含量为0.1~12ppb的基性火山岩在高角闪岩相变质作用下(>550°C), 59~77%的Au可被活化出来, 表明基性火山岩可作为造山型金矿的物源(Patten等, 2020).

最新的地球物理证据显示, 胶东地壳经历了强烈的伸展作用并具有厚的壳幔过渡带(Yu等, 2020), 指示中下地壳存在大量基性岩浆底侵(Zheng等, 2012; Ping等, 2019). 华北克拉通东部包括胶东地区, 中、新生代火山岩中的下地壳麻粒岩捕虏体通常存在157~114Ma的锆石U-Pb年龄(Liu等, 2001; Huang等, 2004; Ying等, 2010; Zhang, 2012; Tang等, 2014), 这为晚侏罗世-早白垩世华北东部发生强烈的基性岩浆底侵提供了直接证据. 同样, 最近系统的Pb同位素研究也表明胶东下地壳存在基性岩浆的底侵(Xiong等, 2020). 由于受到古太平洋俯冲板片的交代, 这些来自富集地幔的底侵岩浆相对富水、富金(Xia等, 2017; Wang等, 2019), 在中下地壳聚集可形成富含金及硫化物的角闪岩堆积体(Davidson等, 2007; Hou等, 2017), 这些堆积体有可能在后期软流圈上涌加热下发生角闪岩相-麻粒岩相变质脱水, 而形成富 CO_2 的含金流体.

综上, 结合华北克拉通东部中生代以来的岩石圈及构造演化过程, 我们提出了类似高级变质作用形成造山型金矿的胶东金矿床成因模式, 其成矿的主要过程如下:

(1) 扬子板块和华北板块在三叠纪时期的陆-陆碰撞造成胶东地区岩石圈增厚和下地壳拆沉. 随后大规模基性岩浆底侵, 堆积在中下地壳并形成了富水、富金的新生下地壳.

(2) 在130~120Ma期间, 华北克拉通发生峰期破坏, (古)太平洋板块俯冲方向的改变或者后撤引发软流圈强烈上涌. 下地壳被加热, 造成角闪岩相-麻粒岩相的变质脱水, 形成富含Au和 CO_2 的成矿流体. 流体沿深大(郯庐?)断裂及其次生构造上升, 在胶东形成大规模断裂控制的金矿床(图10).

(3) 金主要以 $\text{Au}(\text{HS})_2$ 等络合物的形式搬运. 含Au流体在上升过程中沿不同路径发生流体不混溶及不同程度的水/岩相互作用, 导致Au大规模沉淀, 在构造不同部位形成石英脉型和蚀变岩型Au矿化.

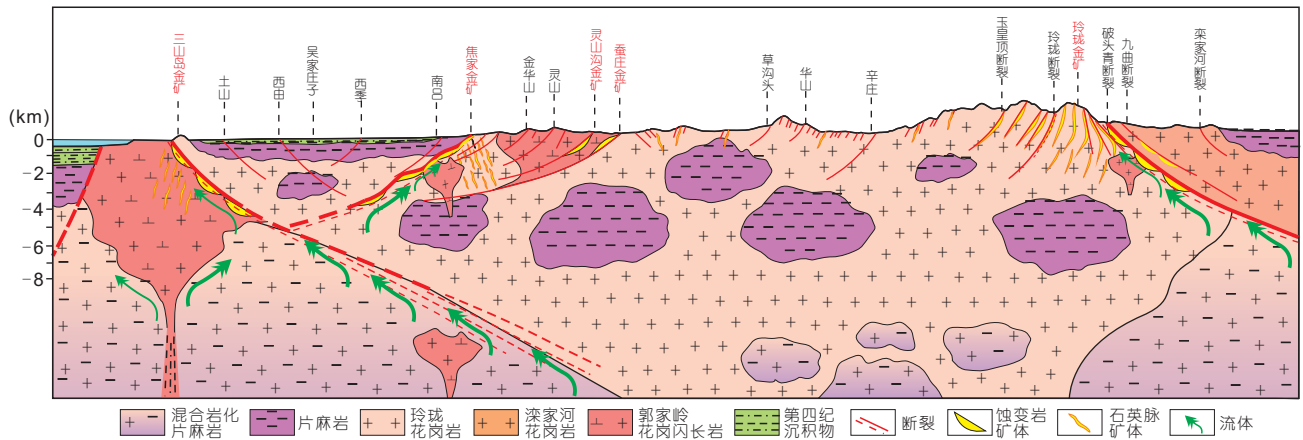


图 10 胶东金矿床成矿实体模型图

8 结语和展望

成矿末端效应是矿床学研究的重要基本内容, 研究成果对于揭示成矿流体时空演化与聚集过程、查明成矿元素赋存状态及元素与矿物共生组合的空间变化、阐明成矿系统演化及对元素运移与沉淀的制约、解析断裂性质对矿体最终形成空间定位与成矿类型的控制、识别造成矿质大规模沉淀的地球化学障、探讨元素巨量堆积成矿的主控机理、建议合理的成矿模型等具有重要的意义. 本文先从胶东典型金矿床矿物共生组合演化及与金沉淀间热力学联系入手, 认为成矿流体发生广泛硫化和流体不混溶作用, 导致了矿物相稳定域发生变化, 流体中总硫浓度的降低(H_2S 的丢失)更加高效地降低了金的溶解度. 但目前建立的热力学模型十分简单, 今后需要构建更加精确的模型去模拟预测水/岩相互作用对金属元素沉淀行为的控制. $H_2O-NaCl-CO_2$ 三元混合流体在岩浆、变质和热液系统中很常见, 在成岩和成矿中发挥着重要作用, 本文基于 $H_2O-NaCl-CO_2$ 流体系统在不同 $PVTx$ 下的相行为正演和石英在该系统中的溶解度的模型, 详细探讨了含 CO_2 体系流体不混溶与石英溶解-沉淀对金成矿的控制, 这对于今后讨论造山型及侵入体有关的金矿床中不同类型流体包裹体和石英脉的形成机制, 以及成矿精细过程具有重要意义. 黄铁矿是金矿床中最主要的贯通性矿石矿物和最重要的载金矿物, 常显示复杂的生长历史, 对于精确厘定含矿物质来源与金沉淀历程具有重要意义. 本文对胶东金矿床黄铁

矿的含金性以及金赋存状态形式进行了探讨, 认为富 $Au-As$ 黄铁矿边部的形成, 更多地是受控于流体 As 含量的变化, 而含 As 黄铁矿边部不可见金的富集则更有可能是一个被动的响应过程. 这表明在成矿过程中有异常富 $As-Au$ 成矿流体的加入. 该结果对今后探讨“不可见金”矿化和高品位金矿石的形成具有指示意义. 胶东金矿床主要以可见金(金颗粒)矿化为特征, 金颗粒的成分和金成色特征可以更直接地反演金成矿过程. 胶西北系列超深钻孔的实施, 为对比不同成矿深度金成色的变化原因及金成矿的时空演化提供了机缘. 基于三山岛金矿不同深度黄铁矿微量元素组合与变化及颗粒金的成色, 本文探讨了深、浅部水/岩反应(围岩硫化作用)和流体相分离对金沉淀成矿的贡献, 这对于认识造成矿质大规模沉淀的地球化学障、揭示金精细沉淀成矿过程有重要意义. 胶东金矿床与产于世界稳定克拉通内部的绿岩带型金矿在地质与成矿特征上明显存在差异, 一定程度上也有别于国外学者提出的造山带型金矿. 晚中生代发生的华北克拉通破坏与胶东大规模成矿应具有成因联系. 本文在对成矿末端效应讨论反映的地质事实基础上, 最后提出了类似高级变质作用形成造山型金矿的胶东金矿成因实体模型, 这对于完善克拉通破坏型金矿床成因模型有重要意义.

致谢 两位匿名审稿专家、责任编辑李建威教授和执行主编郑永飞院士对本文提出了建设性修改意见, 使得文章质量进一步提升, 在此表示衷心感谢.

参考文献

- 范宏瑞, 冯凯, 李兴辉, 胡芳芳, 杨奎锋. 2016. 胶东-朝鲜半岛中生代金成矿作用. 岩石学报, 32: 3225–3238
- 范宏瑞, 李兴辉, 左亚彬, 陈蕾, 刘尚, 胡芳芳, 冯凯. 2018. LA-(MC)-ICPMS和(Nano)SIMS硫化物微量元素和硫同位素分析及在矿床学中的应用. 岩石学报, 34: 3479–3496
- 胡换龙, 范宏瑞. 2018. 水/岩相互作用对焦家金矿成色的影响. 黄金科学技术, 5: 559–569
- 宋明春, 宋英昕, 丁正江, 魏绪峰, 孙绍立, 宋国政, 张军进, 张丕建, 王永国. 2019. 胶东焦家和三山岛巨型金矿床的发现及有关问题讨论. 大地构造与成矿学, 43: 92–110
- 孙雨沁, 于学峰, 单伟, 熊玉新, 张岩, 迟乃杰, 舒磊, 李敏, 程伟. 2020. 胶东焦家断裂带3000m深部矿化特征及金矿物赋存状态. 地球学报, 41: 919–937
- 孟繁聪, 孙岱生, 寸珪. 1998. 胶东金矿成色及其指示意义. 黄金地质, 4: 30–32
- 王义文, 朱奉三, 宫润潭. 2002. 构造同位素地球化学-胶东金矿集中区硫同位素再研究. 黄金, 23: 1–16
- 卫清, 范宏瑞, 蓝廷广, 刘玄, 姜晓辉, 文博杰. 2015. 胶东寺庄金矿床成因: 流体包裹体与石英溶解度证据. 岩石学报, 31: 1049–1062
- 郑永飞, 徐峥, 赵子福, 戴立群. 2018. 华北中生代镁铁质岩浆作用与克拉通减薄和破坏. 中国科学: 地球科学, 48: 379–414
- 朱日祥, 范宏瑞, 李建威, 孟庆任, 李胜荣, 曾庆栋. 2015. 克拉通破坏型金矿床. 中国科学: 地球科学, 45: 1153–1168
- Anderko A, Pitzer K S. 1993. Equation-of-state representation of phase equilibria and volumetric properties of the system NaCl-H₂O above 573 K. *Geochim Cosmochim Acta*, 57: 1657–1680
- Bodnar R J, Sanchez P L, Moncada D, Steele-MacInnes M. 2014. Fluid inclusions in hydrothermal ore deposits. In: Holland H D, Turekian K K, eds. *Treatise Geochem*, 13: 119–142
- Brooks H L, Steele-MacInnis M. 2019. A model for the solubility of minerals in saline aqueous fluids in the crust and upper mantle. *Am J Sci*, 319: 754–787
- Cai Y C, Fan H R, Santosh M, Liu X, Hu F F, Yang K F, Lan T G, Yang Y H, Liu Y. 2013. Evolution of the lithospheric mantle beneath the southeastern North China Craton: Constraints from mafic dikes in the Jiaobei terrain. *Gondwana Res*, 24: 601–621
- Cameron E M. 1989. Scouring of gold from the lower crust. *Geology*, 17: 26–29
- Cook N J, Ciobanu C L, Meria D, Silcock D, Wade B. 2013. Arsenopyrite-pyrite association in an orogenic gold ore: Tracing mineralization history from textures and trace elements. *Econ Geol*, 108: 1273–1283
- Deditius A P, Reich M, Kesler S E, Utsunomiya S, Chrysosoulis S L, Walshe J, Ewing R C. 2014. The coupled geochemistry of Au and As in pyrite from hydrothermal ore deposits. *Geochim Cosmochim Acta*, 140: 644–670
- Davidson J, Turner S, Handley H, MacPherson C, Dosseto A. 2007. Amphibole “sponge” in arc crust? *Geology*, 35: 787–790
- Deng J, Qiu K F, Wang Q F, Goldfarb R, Yang L Q, Zi J W, Geng J Z, Ma Y. 2020. *In-situ* dating of hydrothermal monazite and implications on the geodynamic controls of ore formation in the Jiaodong gold province, eastern China. *Econ Geol*, 115: 671–685
- Deng J, Wang C, Bagas L, Carranza E J M, Lu Y. 2015. Cretaceous-Cenozoic tectonic history of the Jiaojia Fault and gold mineralization in the Jiaodong Peninsula, China: Constraints from zircon U-Pb, illite K-Ar, and apatite fission track thermochronometry. *Miner Depos*, 50: 987–1006
- Diamond L W. 2001. Review of the systematics of CO₂-H₂O fluid inclusions. *Lithos*, 55: 69–99
- Driesner T, Heinrich C A. 2007. The system H₂O-NaCl. Part I: Correlation formulae for phase relations in temperature-pressure-composition space from 0 to 1000°C, 0 to 5000 bar, and 0 to 1 XNaCl. *Geochim Cosmochim Acta*, 71: 4880–4901
- Duan Z, Møller N, Weare J H. 1995. Equation of state for the NaCl-H₂O-CO₂ system: Prediction of phase equilibria and volumetric properties. *Geochim Cosmochim Acta*, 59: 2869–2882
- Elmer F L, White R W, Powell R. 2006. Devolatilization of metabasic rocks during greenschist-amphibolite facies metamorphism. *J Metamorph Geol*, 24: 497–513
- Fan H R, Zhai M G, Xie Y H, Yang J H. 2003. Ore-forming fluids associated with granite-hosted gold mineralization at the Sanshandao deposit, Jiaodong gold province, China. *Miner Depos*, 38: 739–750
- Feng K, Fan H R, Groves D I, Yang K F, Hu F F, Liu X, Cai Y C. 2020. Geochronological and sulfur isotopic evidence for the genesis of the post-magmatic, deeply sourced, and anomalously gold-rich Daliuhang orogenic deposit, Jiaodong, China. *Miner Depos*, 55: 293–308
- Feng K, Fan H R, Hu F F, Yang K F, Liu X, Shangguan Y N, Cai Y C, Jiang P. 2018. Involvement of anomalously As-Au-rich fluids in the mineralization of the Heilan'gou gold deposit, Jiaodong, China: Evidence from trace element mapping and *in-situ* sulfur isotope composition. *J Asian Earth Sci*, 160: 304–321
- Fisher N H. 1945. The fineness of gold, with special reference to the Morobe gold field, New Guinea. *Econ Geol*, 40: 449–495
- Fu B, Touret J L R. 2014. From granulite fluids to quartz-carbonate megashear zones: The gold rush. *Geosci Front*, 5: 747–758
- Gammons C H, Williams-Jones A E. 1995. Hydrothermal geochemistry of electrum: Thermodynamic constraints. *Econ Geol*, 90: 420–432
- Goldfarb R J, Santosh M. 2014. The dilemma of the Jiaodong gold deposits: Are they unique? *Geosci Front*, 5: 139–153

- Gottschalk M. 2007. Equations of state for complex fluids. *Rev Mineral Geochem*, 65: 49–97
- Groves D I. 1993. The crustal continuum model for late-Archaeon lode-gold deposits of the Yilgarn Block, Western Australia. *Miner Depos*, 28: 366–374
- Groves D I, Goldfarb R J, Robert F, Hart C J R. 2003. Gold deposits in metamorphic belts: Overview of current understanding, outstanding problems, future research, and exploration significance. *Econ Geol*, 98: 1–29
- Groves D I, Santosh M, Deng J, Wang Q, Yang L, Zhang L. 2020. A holistic model for the origin of orogenic gold deposits and its implications for exploration. *Miner Depos*, 55: 275–292
- Herrington R J, Wilkinson J J. 1993. Colloidal gold and silica in mesothermal vein systems. *Geology*, 21: 539–542
- Hou Z, Zhou Y, Wang R, Zheng Y, He W, Zhao M, Evans N J, Weinberg R F. 2017. Recycling of metal-fertilized lower continental crust: Origin of non-arc Au-rich porphyry deposits at cratonic edges. *Geology*, 45: 563–566
- Hough R M, Butt C R M, Fischer-Buhner J. 2009. The crystallography, metallography and composition of gold. *Elements*, 5: 297–302
- Hu F F, Fan H R, Jiang X H, Li X C, Yang K F, Mernagh T. 2013. Fluid inclusions at different depths in the Sanshandao gold deposit, Jiaodong Peninsula, China. *Geofluids*, 13: 528–541
- Hu F F, Fan H R, Zhai M G, Jin C W. 2006. Fluid evolution in the Rushan lode gold deposit of Jiaodong Peninsula, eastern China. *J Geochem Explor*, 89: 161–164
- Hu H L, Fan H R, Liu X, Cai Y C, Yang K F, Ma W D. 2020a. Two-stage gold deposition in response to H₂S loss from a single fluid in the Sizhuang deposit (Jiaodong, China). *Ore Geol Rev*, 120: 103450
- Hu H L, Fan H R, Santosh M, Liu X, Cai Y C, Yang K F. 2020b. Ore-forming processes in the Wang'ershan gold deposit (Jiaodong, China): Insight from microtexture, mineral chemistry and sulfur isotope compositions. *Ore Geol Rev*, 123: 103600
- Huang X L, Xu Y G, Liu D Y. 2004. Geochronology, petrology and geochemistry of the granulite xenoliths from Nushan, east China. *Geochim Cosmochim Acta*, 68: 127–149
- Kusebauch C, Gleeson S A, Oelze M. 2019. Coupled partitioning of Au and As into pyrite controls formation of giant Au deposits. *Sci Adv*, 5: eaav5891
- Large R R, Bull S W, Maslennikov V V. 2011. A carbonaceous sedimentary source-rock model for Carlin-type and orogenic gold deposits. *Econ Geol*, 106: 331–358
- Large R R, Danyushevsky L, Hollit C, Maslennikov V, Meffre S, Gilbert S, Bull S, Scott R, Emsbo P, Thomas H, Singh B, Foster J. 2009. Gold and trace element zonation in Pyrite using a laser imaging technique: Implications for the timing of gold in orogenic and Carlin-Style sediment-hosted deposits. *Econ Geol*, 104: 635–668
- Li D, Duan Z. 2007. The speciation equilibrium coupling with phase equilibrium in the H₂O-CO₂-NaCl system from 0 to 250°C, from 0 to 1000 bar, and from 0 to 5 molality of NaCl. *Chem Geol*, 244: 730–751
- Li J W, Vasconcelos P, Zhou M F, Zhao X F, Ma C Q. 2006. Geochronology of the Pengjiakuang and Rushan gold deposits, eastern Jiaodong gold province, northeastern China: Implications for regional mineralization and geodynamic setting. *Econ Geol*, 101: 1023–1038
- Li X C, Fan H R, Santosh M, Hu F F, Yang K F, Lan T G. 2013. Hydrothermal alteration associated with Mesozoic granite-hosted gold mineralization at the Sanshandao deposit, Jiaodong gold province, China. *Ore Geol Rev*, 53: 403–421
- Li X H, Fan H R, Zhang Y W, Hu F F, Yang K F, Liu X, Cai Y C, Zhao K D. 2018a. Rapid exhumation of the northern Jiaobei Terrane, North China Craton in the Early Cretaceous: Insights from Al-in-hornblende barometry and U-Pb geochronology. *J Asian Earth Sci*, 160: 365–379
- Li X H, Fan H R, Yang K F, Hollings P, Liu X, Hu F F, Cai Y C. 2018b. Pyrite textures and compositions from the Zhuangzi Au deposit, southeastern North China Craton: Implication for ore-forming processes. *Contrib Mineral Petrol*, 173: 73
- Li X H, Klyukin Y I, Steele-MacInnis M, Fan H R, Yang K F, Zoheir B. 2020. Phase equilibria, thermodynamic properties, and solubility of quartz in saline-aqueous-carbonic fluids: Application to orogenic and intrusion-related gold deposits. *Geochim Cosmochim Acta*, 283: 201–221
- Liu Y S, Gao S, Jin S Y, Hu S H, Sun M, Zhao Z B, Feng J L. 2001. Geochemistry of lower crustal xenoliths from Neogene Hannuoba basalt, North China craton: Implications for petrogenesis and lower crustal composition. *Geochim Cosmochim Acta*, 65: 2589–2604
- Ma W D, Fan H R, Liu X, Pirajno F, Hu F F, Yang K F, Yang Y H, Xu W G, Jiang P. 2017. Geochronological framework of the Xiadian gold deposit in the Jiaodong province, China: Implications for the timing of gold mineralization. *Ore Geol Rev*, 86: 196–211
- Ma W D, Fan H R, Liu X, Yang K F, Hu F F, Zhao K, Cai Y C, Hu H L. 2018. Hydrothermal fluid evolution of the Jintingling gold deposit in the Jiaodong peninsula, China: Constraints from U-Pb age, CL imaging, fluid inclusion and stable isotope. *J Asian Earth Sci*, 160: 287–303
- Manning C E. 2018. Fluids of the lower crust: Deep is different. *Annu Rev Earth Planet Sci*, 46: 67–97
- Mao S, Hu J, Zhang Y, Lü M. 2015. A predictive model for the PVTx properties of CO₂-H₂O-NaCl fluid mixture up to high temperature

- and high pressure. *Appl Geochem*, 54: 54–64
- Miao L, Luo Z, Huang J, Guan K, Wang G L, McNaughton J N, Groves I D. 1997. Zircon sensitive high resolution ion microprobe (SHRIMP) study of granitoid intrusions in the Zhaoye gold belt of Shandong province and its implication. *Sci China Ser D-Earth Sci*, 40: 361–369
- Mikhlin Y, Romanchenko A, Likhatski M, Karacharov A, Erenburg S, Trubina S. 2011. Understanding the initial stages of precious metals precipitation: Nanoscale metallic and sulfidic species of gold and silver on pyrite surfaces. *Ore Geol Rev*, 42: 47–54
- Mills S E, Tomkins A G, Weinberg R F, Fan H R. 2015a. Anomalous silver-rich vein-hosted mineralisation in disseminated-style gold deposits, Jiaodong gold district, China. *Ore Geol Rev*, 68: 127–141
- Mills S E, Tomkins A G, Weinberg R F, Fan H R. 2015b. Implications of pyrite geochemistry for gold mineralisation and remobilisation in the Jiaodong gold district, northeast China. *Ore Geol Rev*, 71: 150–168
- Moncada D, Rimstidt J D, Bodnar R J. 2019. How to form a giant epithermal precious metal deposit: Relationships between fluid flow rate, metal concentration of ore-forming fluids, duration of the ore-forming process, and ore grade and tonnage. *Ore Geol Rev*, 113: 103066
- Morrison G W, Rose W J, Jaireth S. 1991. Geological and geochemical controls on the silver content (fineness) of gold in gold-silver deposits. *Ore Geol Rev*, 6: 333–364
- Naden J, Shepherd T J. 1989. Role of methane and carbon dioxide in gold deposition. *Nature*, 342: 793–795
- Palenik C S, Utsunomiya S, Reich M, Kesler S E, Wang L, Ewing R C. 2004. “Invisible” gold revealed: Direct imaging of gold nanoparticles in a Carlin-type deposit. *Am Miner*, 89: 1359–1366
- Pal’yanova G. 2008. Physicochemical modeling of the coupled behavior of gold and silver in hydrothermal processes: Gold fineness, Au/Ag ratios and their possible implications. *Chem Geol*, 255: 399–413
- Patten C G C, Pitcairn I K, Molnár F, Kolb J, Beaudoin G, Guilmette C, Peillod A. 2020. Gold mobilization during metamorphic devolatilization of Archean and Paleoproterozoic metavolcanic rocks. *Geology*, 48: 1110–1114
- Peng H W, Fan H R, Liu X, Wen B J, Zhang Y W, Feng K. 2021. New insights into the control of visible gold fineness and deposition: A case study of the Sanshandao gold deposit (Jiaodong, China). *Am Miner*, 106: 135–149
- Peterson E C, Mavrogenes J A. 2014. Linking high-grade gold mineralization to earthquake-induced fault-valve processes in the Porgera gold deposit, Papua New Guinea. *Geology*, 42: 383–386
- Phillips G N, Powell R. 2009. Formation of gold deposits: Review and evaluation of the continuum model. *Earth-Sci Rev*, 94: 1–21
- Phillips G N, Powell R. 2010. Formation of gold deposits: A metamorphic devolatilization model. *J Metamorph Geol*, 28: 689–718
- Ping X, Zheng J, Xiong Q, Griffin W L, Yu C, Su Y. 2019. Downward rejuvenation of the continental lower crust beneath the southeastern North China Craton. *Tectonophysics*, 750: 213–228
- Pokrovski G S, Akinfiyev N N, Borisova A Y, Zotov A V, Kouzmanov K. 2014. Gold speciation and transport in geological fluids: Insights from experiments and physical-chemical modelling. *Geol Soc Lond Spec Publ*, 402: 9–70
- Pokrovski G S, Dubrovinsky L S. 2011. The S^{3-} ion is stable in geological fluids at elevated temperatures and pressures. *Science*, 331: 1052–1054
- Qiu Y, Groves D I, McNaughton N J, Wang L, Zhou T. 2002. Nature, age, and tectonic setting of granitoid-hosted, orogenic gold deposits of the Jiaodong Peninsula, eastern North China craton, China. *Miner Depos*, 37: 283–305
- Reed M H, Palandri J. 2006. Sulfide mineral precipitation from hydrothermal fluids. *Rev Mineral Geochem*, 61: 609–631
- Reich M, Kesler S E, Utsunomiya S, Palenik C S, Chryssoulis S L, Ewing R C. 2005. Solubility of gold in arsenian pyrite. *Geochim Cosmochim Acta*, 69: 2781–2796
- Ridley J R, Diamond L W. 2000. Fluid chemistry of orogenic lode gold deposits and implications for genetic models. *Society of Economic Geologists, Rev Econ Geol*, 13: 141–162
- Román N, Reich M, Leisen M, Morata D, Barra F, Deditius A P. 2019. Geochemical and micro-textural fingerprints of boiling in pyrite. *Geochim Cosmochim Acta*, 246: 60–85
- Saunders J, Burke M. 2017. Formation and aggregation of gold (electrum) nanoparticles in epithermal ores. *Minerals*, 7: 163
- Starr P G, Pattison D R M. 2019. Metamorphic devolatilization of basalts across the greenschist-amphibolite facies transition zone: Insights from isograd mapping, petrography and thermodynamic modelling. *Lithos*, 342-343: 295–314
- Steele-MacInnis M. 2018. Fluid inclusions in the system $H_2O-NaCl-CO_2$: An algorithm to determine composition, density and isochore. *Chem Geol*, 498: 31–44
- Stefánsson A, Seward T M. 2004. Gold(I) complexing in aqueous sulphide solutions to 500°C at 500 bar. *Geochim Cosmochim Acta*, 68: 4121–4143
- Sun W, Ding X, Hu Y H, Li X H. 2007. The golden transformation of the Cretaceous plate subduction in the west Pacific. *Earth Planet Sci Lett*, 262: 533–542
- Tan J, Wei J, He H, Su F, Li Y, Fu L, Zhao S, Xiao G, Zhang F, Xu J, Liu Y, Stuart F M, Zhu R. 2018. Noble gases in pyrites from the

- Guocheng-Liaoshang gold belt in the Jiaodong province: Evidence for a mantle source of gold. *Chem Geol*, 480: 105–115
- Tang H, Zheng J, Griffin W L, O'Reilly S Y, Yu C, Pearson N J, Ping X, Xia B, Yang H. 2014. Complex evolution of the lower crust beneath the southeastern North China Craton: The Junan xenoliths and xenocrysts. *Lithos*, 206-207: 113–126
- Tomkins A G, Grundy C. 2009. Upper temperature limits of orogenic gold deposit formation: Constraints from the granulite-hosted Griffin's find deposit, Yilgarn Craton. *Econ Geol*, 104: 669–685
- Touret J L R. 2009. Mantle to lower-crust fluid/melt transfer through granulite metamorphism. *Rus Geol Geophys*, 50: 1052–1062
- Trigub A L, Tagirov B R, Kvashnina K O, Lafuerza S, Filimonova O N, Nickolsky M S. 2017. Experimental determination of gold speciation in sulfide-rich hydrothermal fluids under a wide range of redox conditions. *Chem Geol*, 471: 52–64
- Voute F, Hagemann S G, Evans N J, Villanes C. 2019. Sulfur isotopes, trace element, and textural analyses of pyrite, arsenopyrite and base metal sulfides associated with gold mineralization in the Patay-Parcoy district, Peru: Implication for paragenesis, fluid source, and gold deposition mechanisms. *Miner Depos*, 54: 1077–1100
- Wang Z L, Yang L Q, Guo L N, Marsh E, Wang J P, Liu Y, Zhang C, Li R H, Zhang L, Zheng X L, Zhao R X. 2015. Fluid immiscibility and gold deposition in the Xincheng deposit, Jiaodong Peninsula, China: A fluid inclusion study. *Ore Geol Rev*, 65: 701–717
- Wang Z, Cheng H, Zong K, Geng X, Liu Y, Yang J, Wu F, Becker H, Foley S, Wang C Y. 2019. Metasomatized lithospheric mantle for Mesozoic giant gold deposits in the North China craton. *Geology*, 48: 169–173
- Wen B J, Fan H R, Santosh M, Hu F F, Pirajno F, Yang K F. 2015. Genesis of two different types of gold mineralization in the Linglong gold field, China: Constrains from geology, fluid inclusions and stable isotope. *Ore Geol Rev*, 65: 643–658
- Wen B J, Fan H R, Hu F F, Liu X, Yang K F, Sun Z F, Sun Z F. 2016. Fluid evolution and ore genesis of the giant Sanshandao gold deposit, Jiaodong gold province, China: Constrains from geology, fluid inclusions and H-O-S-He-Ar isotopic compositions. *J Geochem Explor*, 171: 96–112
- Williams-Jones A E, Heinrich C A. 2005. Vapor transport of metals and the formation of magmatic-hydrothermal ore deposits. *Econ Geol*, 100: 1287–1312
- Wu Y F, Evans K, Li J W, Fougereuse D, Large R R, Guagliardo P. 2019a. Metal remobilization and ore-fluid perturbation during episodic replacement of auriferous pyrite from an epizonal orogenic gold deposit. *Geochim Cosmochim Acta*, 245: 98–117
- Wu F Y, Yang J H, Xu Y G, Wilde S A, Walker R J. 2019b. Destruction of the North China Craton in the Mesozoic. *Annu Rev Earth Planet Sci*, 47: 173–195
- Wu Y F, Evans K, Fisher L A, Zhou M F, Hu S Y, Fougereuse D, Large R R, Li J W. 2020. Distribution of trace elements between carbonaceous matter and sulfides in a sediment-hosted orogenic gold system. *Geochim Cosmochim Acta*, 276: 345–362
- Xia Q K, Liu J, Kovács I, Hao Y T, Li P, Yang X Z, Chen H, Sheng Y M. 2017. Water in the upper mantle and deep crust of eastern China: Concentration, distribution and implications. *Natl Sci Rev*, 6: 125–144
- Xing Y, Brugger J, Tomkins A, Shvarov Y. 2019. Arsenic evolution as a tool for understanding formation of pyritic gold ores. *Geology*, 47: 335–338
- Xiong L, Zhao X, Wei J, Jin X, Fu L, Lin Z. 2020. Linking Mesozoic lode gold deposits to metal-fertilized lower continental crust in the North China Craton: Evidence from Pb isotope systematics. *Chem Geol*, 533: 119440
- Xu W G, Fan H R, Yang K F, Hu F F, Cai Y C, Wen B J. 2016. Exhaustive gold mineralizing processes of the Sanshandao gold deposit, Jiaodong Peninsula, eastern China: Displayed by hydrothermal alteration modeling. *J Asian Earth Sci*, 129: 152–169
- Yang J H, Zhou X H. 2001. Rb-Sr, Sm-Nd, and Pb isotope systematics of pyrite: Implications for the age and genesis of lode gold deposits. *Geology*, 29: 711–714
- Yang K F, Fan H R, Santosh M, Hu F F, Wilde S A, Lan T G, Lu L N, Liu Y S. 2012. 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. *Lithos*, 146-147: 112–127
- Yang K F, Jiang P, Fan H R, Zuo Y B, Yang Y H. 2018. Tectonic transition from a compressional to extensional metallogenic environment at ~120 Ma revealed in the Hushan gold deposit, Jiaodong, North China Craton. *J Asian Earth Sci*, 160: 408–425
- Yang L Q, Deng J, Wang Z L, Guo L N, Li R H, Groves D I, Danyushevsky L V, Zhang C, Zheng X L, Zhao H. 2016. Relationships between gold and pyrite at the Xincheng gold deposit, Jiaodong Peninsula, China: Implications for gold source and deposition in a brittle epizonal environment. *Econ Geol*, 111: 105–126
- Ying J F, Zhang H F, Tang Y J. 2010. Lower crustal xenoliths from Junan, Shandong province and their bearing on the nature of the lower crust beneath the North China Craton. *Lithos*, 119: 363–376
- Yu G, Xu T, Ai Y, Chen L, Yang J. 2020. Significance of crustal extension and magmatism to gold deposits beneath Jiaodong Peninsula, eastern North China Craton: Seismic evidence from

- receiver function imaging with a dense array. *Tectonophysics*, 789: 228532
- Yuan Z Z, Li Z K, Zhao X F, Sun H S, Qiu H N, Li J W. 2019. New constraints on the genesis of the giant Dayingezhuang gold (silver) deposit in the Jiaodong district, North China Craton. *Ore Geol Rev*, 112: 103038
- Zhang H F. 2012. Destruction of ancient lower crust through magma underplating beneath Jiaodong Peninsula, North China Craton: U-Pb and Hf isotopic evidence from granulite xenoliths. *Gondwana Res*, 21: 281–292
- Zhang L, Weinberg R F, Yang L Q, Groves D I, Sai S X, Matchan E, Phillips D, Kohn B P, Miggins D P, Liu Y, Deng J. 2020. Mesozoic orogenic gold mineralization in the Jiaodong Peninsula, China: A focused event at 120 ± 2 Ma during cooling of pregold granite intrusions. *Econ Geol*, 115: 415–441
- Zhang Y W, Hu F F, Fan H R, Liu X, Feng K, Cai Y C. 2020. Fluid evolution and gold precipitation in the Muping gold deposit (Jiaodong, China): Insights from *in-situ* trace elements and sulfur isotope of sulfides. *J Geochem Explor*, 218: 106617
- Zheng J P, Griffin W L, Ma Q, O'Reilly S Y, Xiong Q, Tang H Y, Zhao J H, Yu C M, Su Y P. 2012. Accretion and reworking beneath the North China Craton. *Lithos*, 149: 61–78
- Zheng Y, Mao J, Chen Y, Sun W, Ni P, Yang X. 2019. Hydrothermal ore deposits in collisional orogens. *Sci Bull*, 64: 205–212
- Zheng Y F, Xiao W J, Zhao G. 2013. Introduction to tectonics of China. *Gondwana Res*, 23: 1189–1206
- Zhong R, Brugger J, Tomkins A G, Chen Y, Li W. 2015. Fate of gold and base metals during metamorphic devolatilization of a pelite. *Geochim Cosmochim Acta*, 171: 338–352

(责任编辑: 李建威)