

岩石热液蚀变作用过程元素的活动性 ——河南祁雨沟金矿 IV 号岩体蚀变花岗斑岩的研究*

祁冬梅¹ 周汉文^{1,2**} 官勇军³ 熊索菲³ 贾耽¹ 张金⁴ 张旻玥¹

QI DongMei¹, ZHOU HanWen^{1,2**}, GONG YongJun³, XIONG SuoFei³, JIA Dan¹, ZHANG Jin⁴ and ZHANG MinYue¹

1. 中国地质大学地球科学学院, 武汉 430074

2. 中国地质大学地质过程与矿产资源国家重点实验室, 武汉 430074

3. 中国地质大学资源学院, 武汉 430074

4. 湖北省核工业地质局, 孝感 432099

1. Faculty of Earth Sciences, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

2. State Key Laboratory of Geological Process and Mineral Resources, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

3. Faculty of Earth Resources, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

4. Nuclear Industry Geological Bureau of Hubei Province, Xiaogan 432099, China

2013-05-18 收稿, 2015-05-01 改回.

Qi DM, Zhou HW, Gong YJ, Xiong SF, Jia D, Zhang J and Zhang MY. 2015. Element mobility during the fluid-rock hydrothermal alteration: Evidence from altered porphyritic granite in IV pipe of the Qiyugou gold deposit, Henan Province. *Acta Petrologica Sinica*, 31(9):2655–2673

Abstract The effects of hydrothermal alteration on major and trace element in porphyritic granite of the IV breccia pipe of Qiyugou gold deposits, Henan, were investigated by statistically comparing the chemical compositions of altered drill cuttings (taken above 340m depth) with those of fresh rock outcrop samples. Based on mineralogical and geochemical studies, three successive alteration stages have been identified from the top down by time (an early albitization, a middle K-feldsparization and a later pyritic-phyllitic alteration zone) with notable differences in major, REE and other trace elements behavior. Altered porphyritic granite show prominent positive Eu anomaly, whereas HFSE were mobilized as Zr, Hf were enriched and Nb, Ta, Y were significantly depleted. Therefore, the hydrothermal systems were alkalic, epithermal and low-sulphidation system, and a large proportion of Mg, P, LOI were externally supplied and Mn, Co, Zn were impoverished during these hydrothermal process, then the fluid turns out to be more acidic. The primal alkaline fluid tended to leach ore forming elements (Au, Cu, Pb, Zn) and REEs, and precipitated them into acidic alteration zone, so the study of the mobility of elements during hydrothermal alteration of granitic porphyry may play an important role in ore exploration.

Key words Hydrothermal alteration; Epithermal; Low-sulphidation system; Qiyugou gold deposit; Henan

摘要 本文以河南省祁雨沟金矿 IV 号角砾岩体不同中段 (标高 340m 以上) 的蚀变花岗斑岩角砾为研究对象, 对其蚀变过程中主量、微量元素的活动性进行了深入探讨。通过与地表新鲜花岗斑岩的矿物学和地球化学对比显示, 从深部到浅部的蚀变花岗斑岩角砾经历了早期钠长石化、中期钾长石化和晚期黄铁绢英岩化三个阶段的蚀变作用, 元素的行为也发生了相应的变化, 具有显著的正 Eu 异常, Zr、Hf 富集而 Nb、Ta、Y 强烈亏损等特点。引发热液蚀变的流体体系是碱性的、浅成低温的和低硫的, 迁入了大量的 Mg、P 和 LOI, 并将 Mn、Co 和 Zn 活化转移出体系。该流体的 pH 由最初的碱性逐渐向酸性转变, 碱性流体将成矿元素 Au、Cu、Pb、Zn 和稀土元素活化转移至酸性介质中沉淀富集, 因此钠长石化、钾长石化和黄铁绢英岩化蚀变作用可作为金矿床重要的找矿标志。

* 本文受全国危机矿山接替资源找矿项目 (20089939) 和国家自然科学基金项目 (90814004) 联合资助。

第一作者简介: 祁冬梅, 女, 1987 年生, 硕士生, 矿物学、岩石学、矿床学专业, E-mail: qidongmei1229@hotmail.com

** 通讯作者: 周汉文, 男, 1964 年生, 教授, 岩石学专业, E-mail: hwzhou@cug.edu.cn

关键词 热液蚀变; 浅成低温; 低硫; 祁雨沟金矿; 河南

中图法分类号 P5595; P588.121

热液矿床中围岩蚀变是流体-岩石相互作用的重要地质事实。流体-岩石的相互作用在宏观上表现为不同类型的蚀变分带,微观上则表现为元素的带入带出。地热体系中流体是非常重要的反应介质和运输介质,所运移的元素(金属元素)来自附近的火成岩或其上覆的岩石(Henley *et al.*, 1984)。在流体与岩石的相互作用过程中,为了使体系达到新的平衡,早期矿物就会变得不稳定而趋于形成新的更稳定的矿物,导致早期的矿物组合和化学组分发生相应的变化以适应新环境(Nicholson, 1993; Verma *et al.*, 2005),这些新生成的蚀变矿物记录了水岩相互作用过程的 *P-T* 条件及流体组成等信息(Cho *et al.*, 1986)。Ferry (1979)、Boyce *et al.* (2003) 研究表明水岩相互作用过程会影响花岗质岩石的地球化学性质。

祁雨沟隐爆角砾岩型金矿位于华北地台南缘,是我国著名金矿集中区(熊耳地体)最早(1958年)发现的金矿,金的年产量可达1t。目前对祁雨沟金矿的研究程度较高,却极少有文章涉及本区花岗斑岩的岩石地球化学特征(Han *et al.*, 2007; 姚军明等, 2009; 王卫星等, 2010)。前人的研究表明这些花岗斑岩属于碱性系列(罗铭玖等, 1991),多源于部分熔融的古老下地壳,产出于伸展减薄的构造环境,与金矿床近于同时形成,且二者关系十分密切(卢欣祥等, 2002; Chen *et al.*, 2004; Zhang *et al.*, 2005; 毛景文等, 2005; Fan *et al.*, 2011)。与热液蚀变相关的研究工作于二十世纪八十年代就已开始(栾文楼等, 1988; 张元厚, 2006),但有关该花岗斑岩经历的热液蚀变过程及其相应的矿物学和岩石地球化学变化特征的系统报道还未见及。

本文主要从矿物组合变化及岩石地球化学角度入手,详尽地阐述了流体与花岗斑岩角砾之间的相互作用过程。通过对矿物化学成分和岩石主量、微量及稀土元素数据的详细分析,进一步阐明热液蚀变过程中流体的物理化学性质及各相应元素在该过程的活动性。

1 区域及矿区地质背景

1.1 区域地质背景

祁雨沟爆破角砾岩型金矿产于熊耳地体东南缘。熊耳地体位于华北地台南缘,属秦岭造山带最北部的构造单元(陈衍景和富士谷, 1992; Mao *et al.*, 2002; 图1b),其南、北边界分别是马超营断裂和三门峡-宝丰断裂(陈衍景等, 1990),整体呈NE向楔形展布(陈衍景等, 1992; 图1c)。

区域出露地层主要为太古宇古元古界太华群和古元古界-中元古界熊耳群(图1a)。太华超群变质岩系作为该区古老的结晶基底,岩性主要由黑云斜长片麻岩、斜长角闪岩和混合岩组成,经历了角闪岩相和麻粒岩相高级变质作用(河

南省地质矿产局, 1989; Hacker *et al.*, 1996; 第五春荣等, 2007)。熊耳群为一套厚达3000~7600m、弱变质(发生钠化和绿泥石化(韩以贵等, 2006))、轻微变形的火山岩系(Zhao *et al.*, 2002),角度不整合于结晶基底太华群之上。其岩性为安山岩、安山玢岩、英安岩、流纹岩及少量玄武岩和粗面岩。

中生代强烈的造山作用使熊耳地体发育大量花岗岩类和热液矿床(陈衍景和富士谷, 1992; 范宏瑞等, 1993, 1994; Li *et al.*, 2001; 毛景文等, 2005; Chen *et al.*, 2008; 李诺等, 2009; 许令兵等, 2010)。北中部的五丈山岩体、蒿坪岩体等花岗岩体组成了花山花岗岩基,其东北侧发育大量燕山期花岗斑岩小岩株、岩脉和爆破角砾岩筒,它们呈北西向展布,控制了熊耳山北部地区构造蚀变岩型金矿床和爆破角砾岩型金矿床的时空分布规律,其中就蕴涵了著名的祁雨沟大型角砾岩型金矿(陈衍景和富士谷, 1992; 陈衍景等, 2007; Chen *et al.*, 2009; Pirajno, 2009; 熊索菲, 2011; 熊索菲等, 2013)和雷门沟大型斑岩钼矿床(Chen *et al.*, 2000; 李诺等, 2008)(图1a)。

区内断裂构造十分发育,它们主要控制着矿床的产出和分布。地体南界近EW向的马超营断裂引发了一系列NE和NNE向的次级断裂(图1a, c),这些断裂构造多是流体运移的主要通道,控制了矿床和浅侵位小岩体的分布,为良好的导矿和容矿构造。

1.2 祁雨沟IV号含金角砾岩体的地质特征

祁雨沟金矿产于太华超群变质结晶基底中(陈衍景等, 1992),矿区发育有35个东西向展布的角砾岩体,其中7个为含金角砾岩体(图1),且以II、IV号岩筒规模最大,总储量高达40t(Mao *et al.*, 2002),目前VII号角砾岩筒出露面积最大(姚军明等, 2009)。本次研究的IV号隐爆角砾岩体位于祁雨沟北东500m处,平面上近椭圆状或纺锤状,长轴走向北东,长轴达400m、宽达180m、面积为0.072km²,剖面上呈向西倾斜的漏斗状筒状体,延深达700m(罗铭玖, 1992; 罗铭玖等, 1996)。隐爆角砾岩体与围岩呈突变接触,由角砾和胶结物两部分组成。角砾成分以围岩为主,包括太古宙基底岩石、古元古代熊耳群火山岩及中生代花岗质岩石,角砾直径从几厘米到几米不等。角砾在迁移过程中经历了碰撞和高温流体的熔蚀作用,使其形态由棱角状向浑圆状转变(王宝德, 1991; Zhang *et al.*, 2007)。胶结物为岩屑、岩粉、蚀变矿物及一些金属矿物等。

2 花岗斑岩及其蚀变类型和阶段

2.1 样品采集及矿物成分分析方法

新鲜花岗斑岩样品(编号为MGH-10)采自美沟壕地表

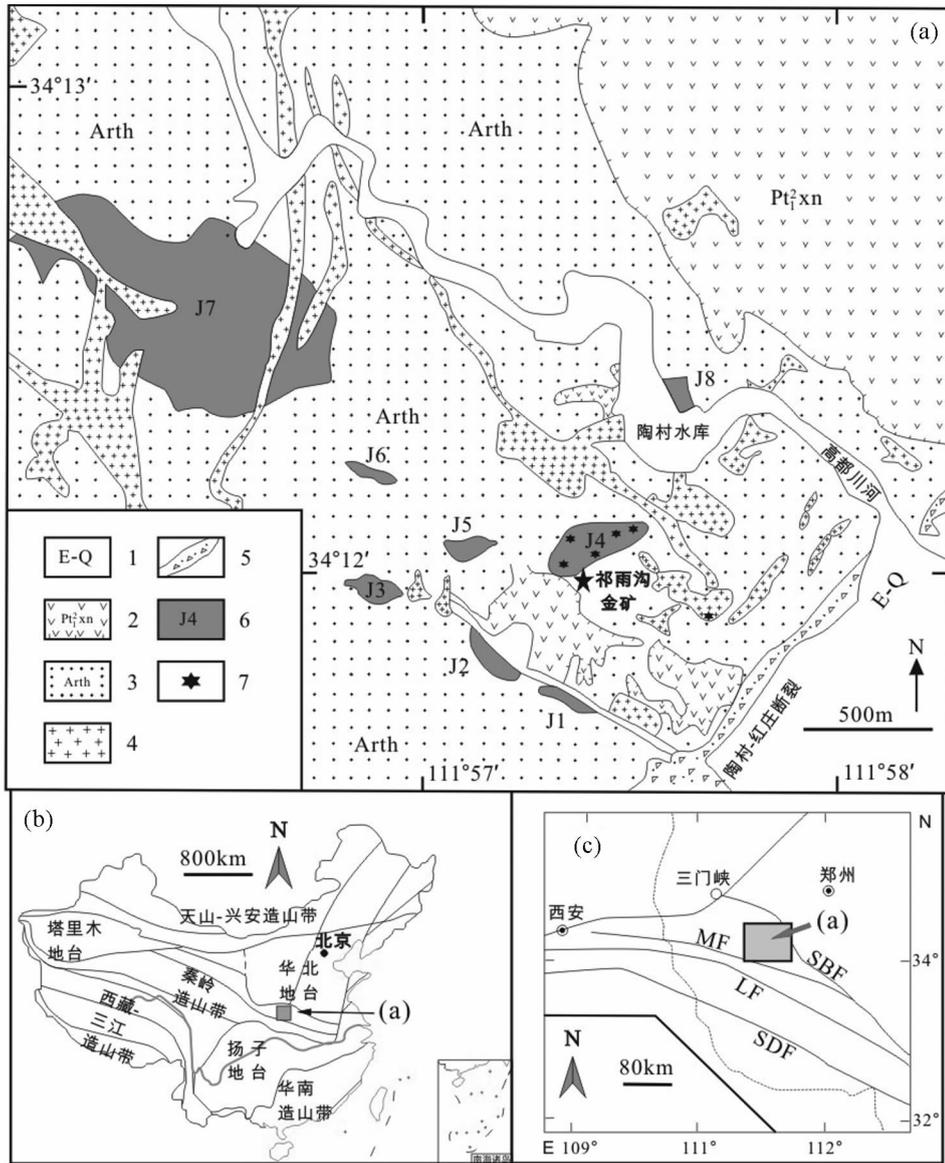


图1 祁雨沟金矿区域地质图(据陈衍景等,2003;韩以贵等,2007有改动)

(a)矿区地质图;(b)全国缩略图;(c)区域构造地质图. 1-古近系和第四系;2-中元古代熊耳群;3-太古界太华群片麻岩;4-燕山期花岗岩斑岩;5-断裂带;6-角砾岩体及编号;7-采样点;LF 栾川断裂;MF 马超营断裂;SBF 三门峡-宝丰断裂;SDF 商南-丹凤断裂

Fig.1 Geological map of the Qiyugou gold deposit (after Chen *et al.* , 2003; Han *et al.* , 2007)

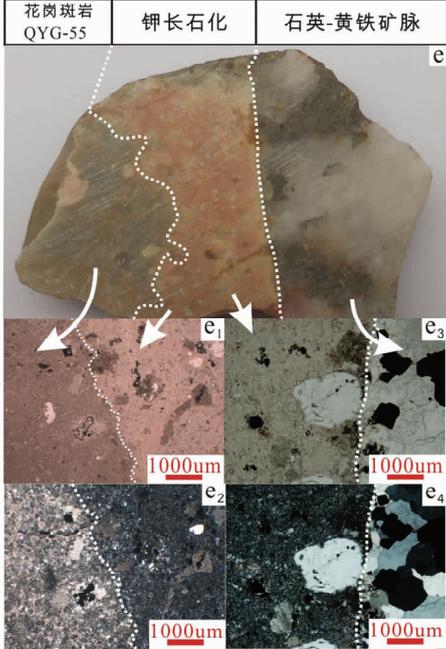
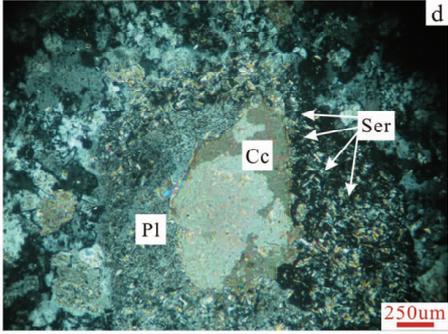
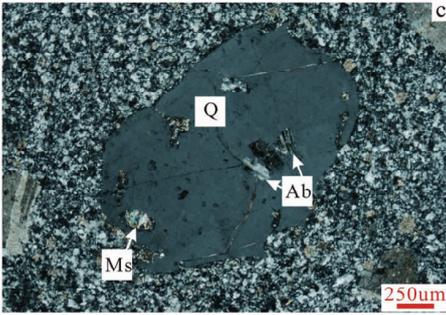
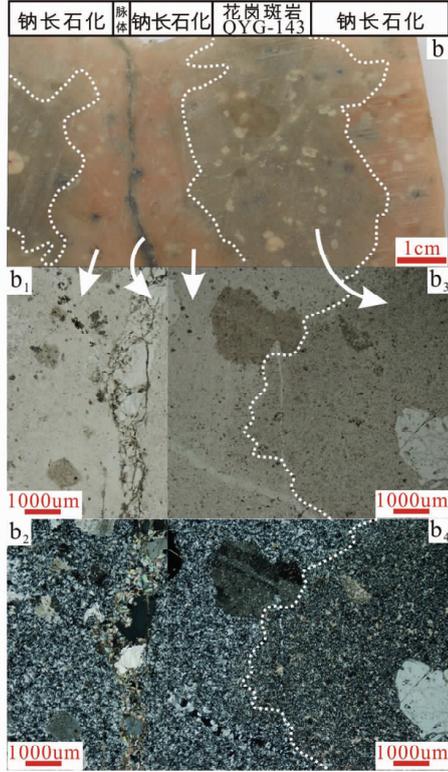
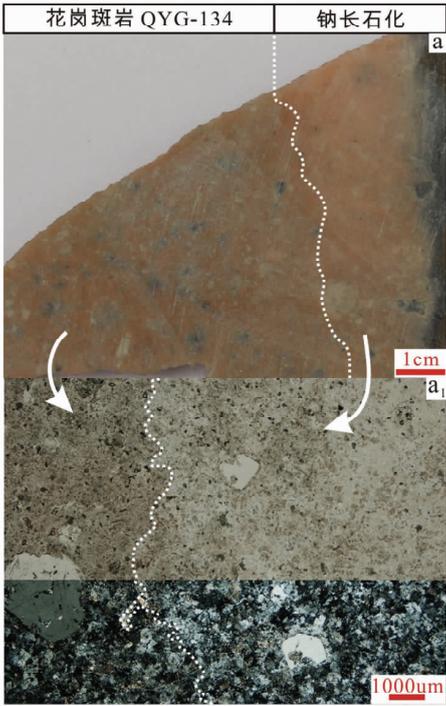
出露的花岗斑岩岩基(34°11'50.9"N,111°57'45.3"E)(图1a),12个蚀变花岗岩角砾均来自IV号角砾岩体的不同中段(标高340~620m),每件样品按其蚀变程度可划分为2~3部分(主要依据其在手标本上蚀变部分相对于弱蚀变部分的颜色变化,见图2a, b, e, f)。

矿物成分的电子探针分析是在中国地质大学(武汉)地质过程与矿产资源国家重点实验室完成,所用仪器型号为JCSA-733,实验条件为加速电压15kV,束流20nA,束斑直径2μm。总量100±1.5%。数据分析结果见表1。

2.2 花岗斑岩的岩相学特征

新鲜花岗斑岩采自美沟壕地表出露的花岗斑岩体。灰

白色,块状构造,斑状结构。斑晶为钾长石、斜长石、石英及少量白云母、黑云母。钾长石斑晶呈半自形-他形、长柱状、板状,粒径0.5~1.0mm,最大可达1.5mm,可见卡斯巴双晶,被绢云母、碳酸盐和粘土矿物交代,含量15%;斑晶斜长石半自形板状,粒径0.3~0.5mm,最大可达1mm,可见聚片双晶,发生绢云母化和碳酸盐化蚀变,含量10%;石英斑晶浑圆状,粒径0.2~0.6mm,可见波状消光,边部被熔蚀,暗示其形成于浅成环境,含量5%。基质为隐晶质结构,矿物组成为微晶长石(35%)、石英(20%)、白云母(10%)及碳酸盐(3%)。副矿物有锆石、榍石、磷灰石及不透明矿物。前人对该区花岗斑岩的研究还发现有磁铁矿、黄铁矿、钼石、金红石、锐钛



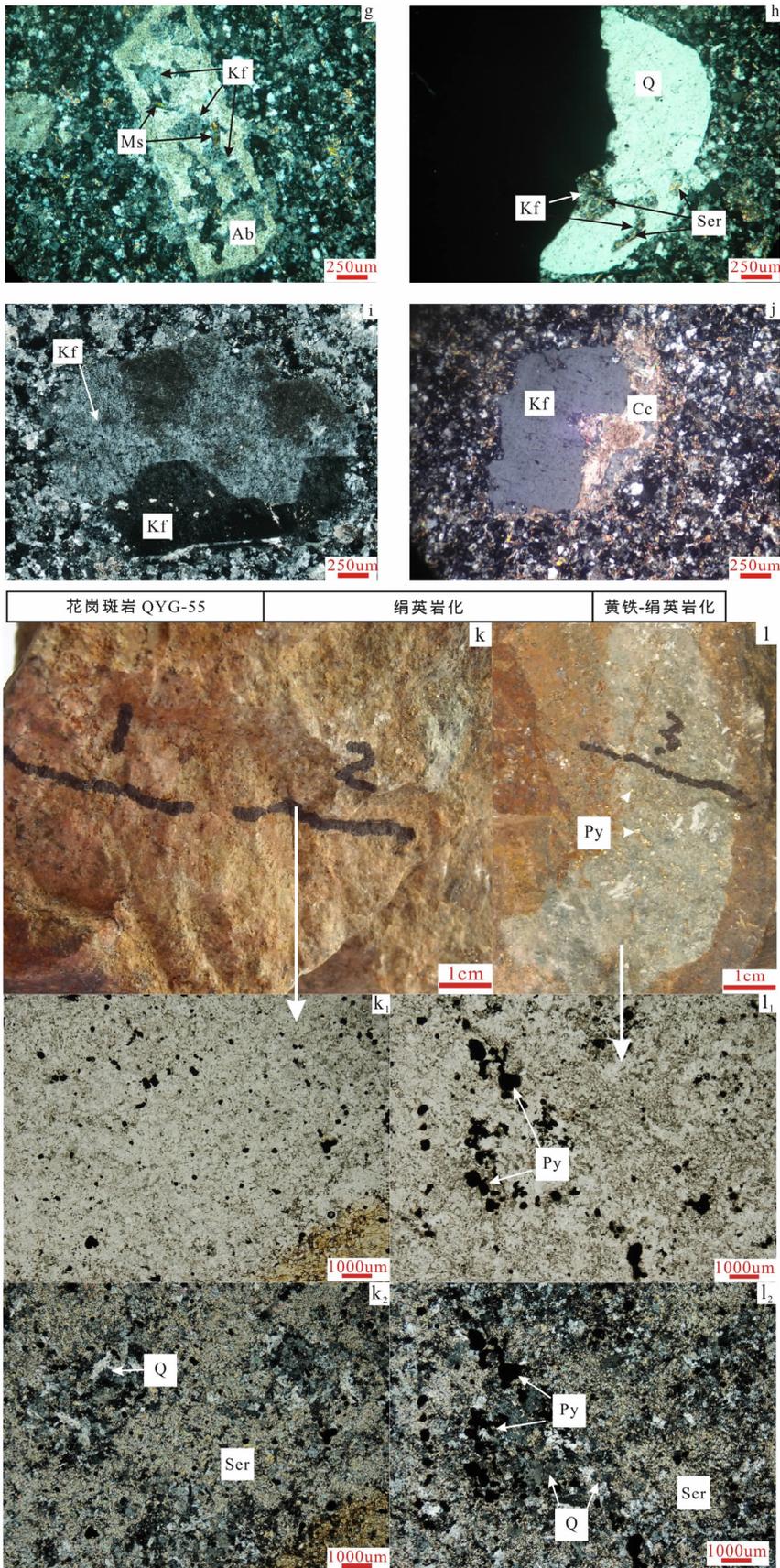


图2 祁雨沟金矿IV号岩体蚀变花岗岩野外及典型岩相学特征

Ab-钠长石; Cc-碳酸盐; Kf-钾长石; Ms-白云母; Pl-斜长石; Py-黄铁矿; Q-石英; Ser-绢云母

Fig.2 Field photographs and typical petrographic features of the altered porphyritic granite in IV pipe of Qiyugou gold deposit

矿和褐帘石等副矿物。

弱蚀变花岗斑岩为蚀变花岗斑岩角砾的核部。一般呈深灰色-深肉红色,斑状结构,基质为隐晶质结构(见图 2a, b, e, f, k)。岩石基本保留原岩的矿物组合和结构特征,基质和斑晶均已发生绢云母化和粘土化交代作用(30%以上,见图 2a₁, b₃, b₄, e₁, e₂, f₁及表 1)。由矿物成分分析得知,斜长石已变成钠长石仍保留聚片双晶纹。石英斑晶发生熔蚀后其残留的空洞被后期的绢云母(或白云母)交代充填,此外围绕早期石英斑晶边部生长了许多细粒的后期石英。

2.3 花岗斑岩角砾的主要蚀变类型

2.3.1 钠长石化花岗斑岩

样品 QYG-134: 采自 400m 中段,肉红色蚀变边宽约 0.5~0.7cm(图 2a)。其绢云母化和粘土化程度降低,基质粒度变粗(图 2a₁)。斑晶主要为钠长石(表 1)和石英。钠长石斑晶呈他形,粒径 0.3~0.5mm,含量 20%;石英斑晶他形,粒径 0.2~1.0mm,含量 5%。基质主要由钠长石(60%)和石英(25%)组成,绢云母和碳酸盐含量少于 5%。

样品 QYG-143: 采自 460m 中段,在弱蚀变的花岗斑岩边部发育一圈宽达 0.2~1.2cm 的肉红色蚀变边(图 2b)。斑晶以钠长石和石英为主(表 1),还有少量钾长石。钠长石斑晶呈半自形-他形、长柱状,粒径 0.3~0.5mm,含量 20%;石英斑晶他形,粒径 0.3~1.2mm,含量 10%;斑晶钾长石他形,粒径 0.2~0.5mm,含量 5%。基质主要由钠长石和石英组成(表 1),还出现了绿泥石、碳酸盐等矿物,其绢云母化和粘土化程度降低(少于 20%),基质粒度变粗(图 2b₁, b₂, b₃, b₄)。

本次研究发现的肉红色钠化蚀变边发育在暗色花岗斑岩角砾边部,粘土化和绢云母化减弱,基质中钠长石的含量增加(表 1)。钠长石交代矿物的方式有:(1)交代石英:次生矿物钠长石充填于早期石英斑晶熔蚀的裂隙和孔洞中,并发育有聚片双晶纹(图 2c);(2)斜长石的钠长石化始于边部并逐渐向中心交代,产生钠长石净边(表 2),还伴随有绢云母化、碳酸盐化和绿泥石化,尤其是钠长石和碳酸盐分别有选择性交代斜长石,形成两种矿物交替的环带状交代结构,碳酸盐矿物主要出露在中心,沿斜长石解理交代的绢云母分布在边部(图 2d,如胡受奚等,2004);(3)交代钾长石:糖粒状钠长石或沿着钾长石的解理、裂隙进行交代,或沿着钾长石的周边交代,从而形成交代净边结构。结合前人研究发现钠长石化蚀变作用主要形成于碱性、高温环境(表 2)。

2.3.2 钾化花岗斑岩

样品 QYG-052: 采自 620m 中段,在弱蚀变的花岗斑岩边部发育一圈宽达 0.5~1.0cm 的肉红色蚀变边,该角砾被石英-黄铁矿脉切过,接触关系截然(图 2e, e₃, e₄)。粘土化程度减弱且颜色变浅,绢云母化作用减弱(图 2e₁, e₂)。斑晶为钾长石、石英和斜长石。钾长石斑晶呈他形、长柱状,粒径 0.3~0.8mm,含量 15%;石英斑晶浑圆状,粒径 0.2~

1.2mm,熔蚀部分被次生钾长石充填,含量 10%;斑晶斜长石他形、板状,粒径 0.2~0.7mm,部分晶体可见绢云母残留于解理缝及边部,含量 5%。基质为显微晶质结构,组成矿物有他形长柱状钾长石(45%)、石英(20%)和绢云母(<5%)(见表 1)。副矿物有萤石。与石英-黄铁矿脉的接触部位有白云母产出(图 2e₃, e₄)。

样品 QYG-106: 采自 3400m 中段,在弱蚀变的花岗斑岩边部发育一圈宽度大于 1cm 的肉红色蚀变边,与方解石脉接触的强烈钾长石化部分近于白色(图 2f)。斑晶为钾长石、石英和斜长石。钾长石斑晶呈半自形-他形、长柱状,粒径 0.8~1.5mm,含量 20%;石英斑晶他形,粒径 0.2~0.5mm,含量 10%;斑晶斜长石他形、板状,粒径 0.2~0.3mm,含量 5%。基质粒度变粗,近于细粒结构,主要由钾长石(30%)、石英(15%)、绢云母(10%)和碳酸盐(10%)组成。基质中绢云母化程度降低(图 2f₁)、叠加了后期碳酸盐化(主要是方解石)交代作用(图 2j)。

前述可见本次研究的钾长石化部分以肉红色蚀变边包围弱蚀变花岗斑岩为特征,且较原岩的粘土化和绢云母化程度减弱,所以比原岩干净,基质变成显微晶质或微晶结构且钾长石的含量明显增加(表 1)。钾长石化的总体特征为:(1)交代斜长石:斑晶斜长石(主要是钠长石)被钾长石沿其边部交代,并残留于核心,伴随有绢云母化和方解石化发生(图 2g 及表 1);(2)交代石英:钾长石从边缘交代石英斑晶,或以次生矿物的方式充填于早期被熔蚀的裂隙和孔洞中(图 2h);(3)早期高岭土化的钾长石被次生钾长石交代并形成净化边(图 2i 及表 2);次生微斜长石出现在与石英脉接触的部位。前人所述钾长石化蚀变作用主要形成于碱性、高温环境(表 2)。

2.3.3 黄铁绢英岩化花岗斑岩(样品 QYG-55)

绢英岩化:土黄色(图 2k)。斑状结构逐渐被改造。矿物主要是石英和细粒绢云母(或白云母)(图 2k₁, k₂)。基质还有少量黑云母及由黑云母蚀变产生的绿泥石,长石被后期蚀变矿物所替代而完全消失。副矿物有磷灰石和锆石,黄铁矿含量少于 5%。

黄铁绢英岩化:青灰色(图 2l)。以其典型的矿物共生组合石英-绢云母-黄铁矿为特征(表 1),将先前斑状结构完全改造为花岗变晶结构(图 2l₁, l₂)。早期长石矿物消失殆尽,并伴随有绿泥石化。

黄铁绢英岩化蚀变作用形成于酸性、中温环境(表 2)。黄铁绢英岩化改造了岩石的斑状结构,基质的粒度明显变粗,早期矿物如长石等消失。

2.4 蚀变分带及阶段

结合野外和室内岩相学分析发现钠长石化主要分布于 400~460m;钾长石化主要分布于 580~620m,虽在岩体底部(340m 处)也采集到,但可能是由于蚀变分带在 J4 岩体垂直方向上对称分布所致(许令兵,2010);黄铁绢英岩化花岗斑

表1 蚀变矿物电子探针分析结果(wt%)

Table 1 Electronic probe analysis of altered minerals(wt%)

蚀变 样品号 产状 矿物	弱蚀变花岗岩岩				钠长石化				
	QYG-052 基质 Ser	QYG-106 基质 Ser	QYG-134 基质 Ser	QYG-143 基质 Ser	QYG-134 斑晶 Ab ₉₆ An ₂ Or ₂	QYG-143 斑晶 Ab ₉₈ An ₂	QYG-134 基质 Ab ₉₉ Or ₁	QYG-134 基质 Ab ₉₇ An ₂ Or ₁	QYG-143 基质 Ab ₉₉ An ₁
SiO ₂	50.36	53.26	50.44	50.35	70.74	69.36	68.31	69.26	69.23
TiO ₂	0.000	0.000	0.099	0.172	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Al ₂ O ₃	32.62	37.91	33.95	32.21	17.40	19.38	21.57	20.83	19.82
FeO	4.218	0.651	1.411	2.120	0.000	0.000	0.000	0.000	0.041
MnO	0.000	0.000	0.033	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
MgO	0.920	0.694	1.211	1.911	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
CaO	0.000	0.054	0.000	0.000	0.345	0.314	0.035	0.386	0.142
Na ₂ O	0.027	0.060	0.182	0.046	11.16	10.85	10.460	9.458	10.74
K ₂ O	8.132	2.384	8.731	8.073	0.361	0.051	0.160	0.070	0.022
Cr ₂ O ₃	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.047	0.000	0.000	0.000
Total	96.28	95.02	96.06	94.88	100.00	100.00	100.53	100.00	100.00

蚀变 样品号 产状 矿物	钠长石化	钾长石化			黄铁绢英岩化				
	QYG-143 基质 Ab ₉₇ An ₂ Or ₁	QYG-106 交代斑晶 Kf	QYG-106 斑晶 Ab ₉₉ An ₁	QYG-106 净化边 Kf	QYG-106 基质 Kf	QYG-052 基质 Kf	QYG-052 基质 Kf	QYG-055 变晶 Ser	QYG-055 变晶 Ser
SiO ₂	69.68	64.42	69.85	65.05	64.62	67.64	64.91	51.53	51.72
TiO ₂	0.000	0.006	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.218	0.104
Al ₂ O ₃	19.80	19.137	19.58	18.69	18.38	18.90	18.83	30.858	28.54
FeO	0.000	0.000	0.000	0.000	0.009	0.000	0.000	2.762	4.638
MnO	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
MgO	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	1.702	1.210
CaO	0.385	0.000	0.178	0.000	0.000	0.000	0.000	0.039	0.000
Na ₂ O	10.05	0.653	10.34	0.277	0.372	0.483	0.696	0.000	0.000
K ₂ O	0.079	15.27	0.045	15.74	16.33	13.88	15.18	8.163	9.939
Cr ₂ O ₃	0.000	0.023	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Total	100.00	99.51	100.00	99.75	99.70	100.91	99.61	95.27	96.15

注:Ser-绢云母;Kf-钾长石;Ab-钠长石

表2 祁雨沟金矿IV号岩体蚀变花岗岩斑岩角砾的岩相学特征

Table 2 Lithology of altered porphyritic granite in IV pipe of Qiyugou gold deposit

蚀变类型	颜色	岩石结构	蚀变矿物组合	pH	温度
弱蚀变花岗岩斑岩	深灰色	斑状结构,基质具有显微隐晶质结构	斑晶主要为钾长石、斜长石和石英,长石斑晶发生绢云母化和粘土化		
钠长石化花岗岩斑岩	肉红色	变余斑状结构,基质具微粒结构	斑晶主要为钠长石和石英,基质以钠长石为主	碱性	高温 600 ~ 300℃ (Smith and Brown, 1988; Leichmann <i>et al.</i> , 2003; 胡受奚等,2004; 陈亨亮,2008)
钾长石化花岗岩斑岩	肉红色	变余斑状结构,基质具显微晶质或微粒结构	斑晶主要为钾长石、斜长石和石英,基质以钾长石为主	碱性	高温 550 ~ 300℃ (王玉荣和胡受奚, 2000; 胡受奚等,2004; 郜松杰和罗明强,2005; 陈亨亮,2008)
黄铁绢英岩化花岗岩斑岩	青灰色	花岗变晶结构	石英-绢云母-黄铁矿	酸性	中温 300 ~ 200℃ (胡受奚等,2004; 陈亨亮,2008)

岩主要分布在620m。钠长石化作用先行于钾长石化作用的证据如下:(1)基于蚀变花岗岩斑岩角砾中的斜长石斑晶均为较纯净的钠长石(~Ab97,见表1),说明这些钠-更长石是岩石普遍遭受钠长石化的结果。另外,钾长石化花岗岩斑岩的斜长石斑晶(已发生钠化)变成钠长石之后又被后期钾长石和白云母交代(见图2g,反应方程式(7)、(8))。甚至黄铁绢英岩化花岗岩斑岩中的绢云母也变成了钠云母,这应该是也是由

于早期斜长石被Na交代的结果;(2)高永丰等(1995)对祁雨沟金矿含矿角砾岩体详细研究发现,正长斑岩角砾、变安山质角砾的周边均有一个钠长石蚀变壳,并认为它是整个矿化蚀变作用过程中最早的蚀变矿物,对应于流体包裹体的前锋成矿期且与最初火山颈侵位和主要爆发角砾岩筒同时形成,作为成岩-成矿作用的过渡标志,也表明初始成矿流体是富碱质的,并由此使后续成矿热液趋变于酸性。加之,许令

兵(2010)也指出热液蚀变主要为钠质交代且钠长石化发育最早,其次为钾长石化且发育于早中期与金矿化有密切的关系。田磊等(2011)认为钠长石化为早期蚀变产物,多交代安山岩类和正长(斑)角闪岩;正长石化发育于早中期,与金矿化最密切;方解石化在蚀变晚期较显著。

综上所述,祁雨沟金矿IV号岩体花岗斑岩角闪岩发生了强烈的蚀变作用,主要为钠长石化、钾长石化和黄铁绢英岩化。根据蚀变矿物及其在空间上的分布关系,热液蚀变作用可分为三个阶段:第一阶段为钠长石化;第二阶段为钾长石化;第三阶段为黄铁绢英岩化;同时伴随着成矿流体温度的逐渐降低(见表2)。这与前人对流体包裹总结的研究资料结果相吻合,张元厚(2006)、邵世才(1995)、范宏瑞等(2000)指出成矿流体的温度从早阶段到晚阶段是逐渐降低的,从岩体深部到浅部同样有下降的趋势,表明成矿流体来源于深部,并向上运移,向四周扩散。同时也论证了成矿热液体系的pH由碱性向酸性转变。

众多学者认为河南嵩县祁雨沟金矿是与中酸性侵入体有关的隐爆角闪岩型金矿床(陈衍景和富士谷,1992;邵克忠等,1992;邵世才,1995;谭文娟等,2006;李诺等,2008;Li *et al.*, 2012)。因此推断矿床的形成和定位是在超浅成中酸性侵入体结晶分异后期,岩浆熔体因水过饱和而发生“二次沸腾”,岩浆上升过程中由于减压作用而释放出的挥发分堆积在顶部,形成高压体系,从而在地表浅部发生隐爆作用释压,造成岩体坍塌形成各种角闪岩。早期高温(>300℃;邵世才,1995;范宏瑞等,2000)的碱性成矿热液交代花岗斑岩导致钠长石化作用的发生。随着含矿热液温度降低,压力减小,pH由弱碱性向酸性转变而导致固溶体相分离并破坏含Au络合物的溶解度,从而导致钾长石化和黄铁绢英岩化含矿角闪岩体的形成并伴随着Au沉淀成矿(Henley and Ellis, 1983; Colvine, 1989; Michard, 1989; Shenberger and Barnes, 1989; Pirajno, 2009)。所以,金矿化与钾长石化和黄铁绢英岩化关系更密切(王宝德和李胜荣,1996;许令兵,2010)。

3 花岗斑岩蚀变过程的地球化学特征

3.1 样品的地球化学测试方法

全岩主量元素分析在中国地质大学(武汉)生物地质与环境地质教育部重点实验室完成,样品置于105℃烘箱烘干2h,再经1000℃煅烧熔融后进行玻璃熔片制定,然后用XRF-1800波长扫描X射线荧光光谱仪测定。微量元素和稀土元素分析在中国地质大学(武汉)地质过程与矿产资源国家重点实验室(GPMR)用ICP-MS方法测定,测试方法同Liu *et al.* (2008),分析精度优于5%。主微量元素数据见表3。

3.2 蚀变花岗斑岩主微量元素等浓度图

3.2.1 衡量蚀变过程元素活动性的方法——等浓度线法

蚀变岩与其原岩相应组分的对比结果可以在一定程度

上作为衡量水岩相互作用过程元素活动性的指标,故本文采用Grant(1986)提出的等地球化学浓度图法(The Isocon Diagram)来揭示主微量元素在热液蚀变过程中的迁移规律。该方法基于Gresens(1967)的方程,因其简单易行已备受广大地质工作者推崇(Salvi and Williams-Jones, 1996; Petersson and Eliasson, 1997; Grant, 2005; Parsapoor *et al.*, 2009; Hezarkhani, 2010; Nishimoto and Yoshida, 2010)。

等浓度图的纵坐标和横坐标分别代表了蚀变岩和原岩对应元素的浓度,图示有一条过原点的直线,即等浓度线,它连接了所有具等地球化学浓度的点。在热液蚀变过程中,未发生迁移行为的元素将落在等浓度线上,位于其上方的元素表示该元素被热液带入体系而富集,而位于其下方的元素则表示从原岩中迁出而发生亏损。

本次研究采用前人广泛应用的不活动元素来建立等浓度方程,不活动元素有:Al₂O₃、TiO₂、P₂O₅、Zr、Hf、Nb、Ta和Y(Winchester and Floyd, 1977; Floyd and Winchester, 1978; Hynes, 1980; MacGeehan and MacLean, 1980; Finlow-Bates and Stumpfl, 1981; Costa *et al.*, 1983; Grant, 1986; Maclean and Kranidiotis, 1987; Eaton and Setterfield, 1993; Troll *et al.*, 2003; Donoghue *et al.*, 2008; Franzson *et al.*, 2008; Gong *et al.*, 2011),利用新鲜花岗斑岩及其蚀变最弱部分的不活动元素拟合最佳等浓度方程,公式如下:

$$C^A = (C_{\text{immobile}}^A / C_{\text{immobile}}^0) C^0 \quad (1)$$

方程中: C_{immobile}^A 代表弱蚀变岩中不活动组分浓度, C_{immobile}^0 代表新鲜花岗斑岩不活动组分浓度,immobile代表Al₂O₃、TiO₂、P₂O₅、Zr、Hf、Nb、Ta和Y这些组分。

蚀变岩相对于原岩各组分的富集与亏损程度可以利用等式(1)两边同除以 C_x^0 来表征,所得方程如下:

$$\frac{C_x^A}{C_x^0} = \frac{M^0}{M^A} \left(\frac{C_x^0}{C_x^0} + \frac{\Delta C_x}{C_x^0} \right) \quad (2)$$

整理后得:

$$(\Delta C_x / C_x^0) \times 100 = (C_{\text{immobile}}^0 / C_{\text{immobile}}^A) (C_x^A / C_x^0) - 1 \quad (3)$$

方程式(3)中:($\Delta C_x / C_x^0$) × 100代表蚀变岩相对于原岩组分x的百分比, $C_{\text{immobile}}^0 / C_{\text{immobile}}^A$ 为方程式(1)的斜率。

各组分在相应蚀变过程的迁移量和富集量见图3。

3.2.2 钠长石化花岗斑岩

由钠长石化花岗斑岩主微量元素数据拟合的等浓度图(图3c, d)可知,据公式(1)最佳拟合等浓度线的斜率($C_{\text{immobile}}^0 / C_{\text{immobile}}^A$)为0.87和0.90,表明在水岩相互作用过程中蚀变最弱的花岗斑岩其质量增加了11%~15%。

由图3c, d可以看出,钠长石化最弱部分相对于新鲜原岩在热液交代作用下以强烈富集MgO、Fe₂O₃、Sr和Cr,较富集K₂O、Rb和Zr;强烈亏损MnO、Co、Cu和Zn;SiO₂、Al₂O₃、Hf、Y、Nb和Ta为不活动组分。

较强钠长石化部分相对于原岩,强烈富集Na₂O、P₂O₅、Sr和Cr;较富集LOI、Ni和Zr;强烈亏损MnO、Co、Zn、Pb、Nb和Ta;较亏损K₂O和Y;而Al₂O₃和Hf为不活动组分。

表3 花岗岩角砾及其蚀变产物的主量元素(wt%)及微量元素($\times 10^{-6}$)分析结果

Table 3 Major (wt%) and trace ($\times 10^{-6}$) elements analyses of fresh porphyritic granite and its altered equivalents

岩性 蚀变 样品号	钠长石化花岗岩					钾长石化花岗岩					黄铁绢英岩化花岗岩		
	弱蚀变	强蚀变	弱蚀变	强蚀变	弱蚀变	弱蚀变	弱蚀变	弱蚀变	较强蚀变	强蚀变	绢英岩化	黄铁绢英岩化	
	MGH-10	QYG-134-1	QYG-134-2	QYG-143-3	QYG-143-1	QYG-052-1	QYG-052-2	QYG-106-1	QYG-106-2	QYG-106-3	QYG-055-1	QYG-055-2	QYG-055-3
SiO ₂	74.88	75.85	81.96	74.21	76.24	77.25	70.23	74.84	74.07	60.92	58.14	56.88	61.19
TiO ₂	0.05	0.04	0.03	0.03	0.04	0.05	0.02	0.04	0.02	0.00	0.21	0.21	0.25
Al ₂ O ₃	13.52	12.60	9.65	12.72	12.18	12.69	15.51	12.76	13.51	18.44	18.49	17.97	17.94
Fe ₂ O ₃	0.53	0.92	0.53	0.80	0.27	1.33	0.88	0.60	0.35	0.62	4.68	7.65	5.88
MnO	0.05	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.04	0.06	0.07
MgO	0.14	0.39	0.26	0.26	0.08	0.64	0.15	0.29	0.19	0.47	0.21	0.25	1.11
CaO	0.85	0.40	0.78	0.92	1.15	0.04	0.07	0.56	0.46	1.68	0.75	1.15	0.18
Na ₂ O	2.69	0.65	2.76	2.09	6.21	0.14	2.03	1.31	1.09	1.15	0.34	0.32	0.18
K ₂ O	5.39	6.83	2.58	6.54	1.17	4.66	8.86	7.22	8.59	12.42	13.10	12.41	8.59
P ₂ O ₅	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.07	0.08	0.07
LOI	1.38	1.60	1.70	1.49	2.14	2.72	1.73	1.40	1.42	2.81	1.82	2.25	5.02
Total	99.49	99.29	100.27	99.09	99.5	99.54	99.49	99.03	99.71	98.53	97.85	99.23	100.48
Cr	1.49	2.55	3.15	2.96	3.63	0.38	0.66	2.71	2.89	2.72	3.99	3.80	4.19
Co	39.5	0.33	0.27	0.81	0.46	0.85	2.70	0.77	0.32	0.82	12.3	6.42	15.9
Ni	1.18	1.22	1.37	1.33	1.64	1.55	0.98	0.61	0.89	1.04	2.92	1.86	6.34
Cu	7.45	1.81	5.78	3.19	4.75	27.6	40.4	2.31	1.73	1.20	58.2	122	125
Zn	40.0	13.1	9.34	16.4	3.93	19.3	5.92	10.7	6.99	15.0	18.4	14.8	38.9
Rb	207	285	144	252	59.6	239	248	241	291	403	351	371	319
Sr	73.0	189	167	219	190	34.6	327	267	371	1099	828	746	201
Y	7.15	5.52	4.72	6.21	3.76	3.21	2.54	6.35	2.87	5.23	12.7	11.4	11.1
Zr	65.7	71.9	73.5	76.1	80.8	66.0	65.7	78.6	80.7	94.0	304	299	288
Nb	13.8	11.3	1.94	12.0	1.04	10.1	2.48	10.0	4.71	2.28	13.2	14.0	9.56
Hf	3.02	3.07	3.20	3.14	3.25	2.92	2.93	3.30	3.31	4.16	6.90	6.73	6.77
Ta	0.58	0.40	0.14	0.41	0.15	0.39	0.12	0.43	0.33	0.30	0.44	0.43	0.40
Pb	91.4	118	21.2	73.8	9.53	17.8	46.8	57.2	13.6	22.6	235	451	34.2
La	7.08	6.28	7.03	5.42	2.91	0.97	1.11	6.88	1.87	2.73	26.9	33.8	19.3
Ce	12.3	11.6	13.5	10.1	6.29	1.92	1.99	12.7	3.62	5.32	39.4	54.3	32.1
Pr	1.18	1.16	1.45	1.05	0.75	0.25	0.26	1.31	0.41	0.60	5.17	6.28	3.85
Nd	3.37	3.72	4.87	3.30	2.72	0.84	0.89	4.12	1.31	2.21	18.1	22.0	13.2
Sm	0.56	0.60	0.77	0.56	0.49	0.19	0.20	0.61	0.22	0.43	3.22	3.67	2.42
Eu	0.16	0.29	0.25	0.29	0.13	0.11	0.58	0.27	0.16	0.41	1.27	1.28	0.76
Gd	0.54	0.58	0.61	0.55	0.40	0.23	0.20	0.61	0.23	0.49	2.38	2.61	2.05
Tb	0.084	0.097	0.096	0.098	0.066	0.043	0.039	0.11	0.037	0.090	0.32	0.33	0.30
Dy	0.56	0.68	0.61	0.71	0.41	0.35	0.32	0.72	0.25	0.56	1.89	1.82	1.79
Ho	0.14	0.15	0.13	0.17	0.099	0.087	0.074	0.18	0.068	0.13	0.40	0.35	0.35
Er	0.56	0.53	0.47	0.64	0.37	0.35	0.28	0.68	0.29	0.50	1.33	1.18	1.15
Tm	0.12	0.11	0.089	0.12	0.077	0.081	0.061	0.13	0.063	0.099	0.21	0.19	0.18
Yb	1.01	0.87	0.75	0.98	0.60	0.69	0.53	1.04	0.58	0.86	1.39	1.26	1.18
Lu	0.22	0.16	0.15	0.19	0.14	0.13	0.10	0.19	0.13	0.19	0.24	0.21	0.20
ΣREE	27.88	26.81	30.75	24.18	15.47	6.25	6.67	29.54	9.25	14.63	102.3	129.3	78.85
(La/Sm) _N	7.888	6.489	5.723	6.029	3.692	3.123	3.427	7.051	5.372	3.944	5.220	5.746	4.993
(La/Yb) _N	4.770	4.926	6.365	3.776	3.320	0.962	1.416	4.493	2.185	2.152	13.14	18.20	11.11
(Tb/Yb) _N	0.372	0.497	0.572	0.450	0.497	0.278	0.324	0.460	0.287	0.463	1.026	1.167	1.134
δEu	0.86	1.49	1.09	1.56	0.88	1.55	8.71	1.33	2.22	2.75	1.34	1.20	1.01
δCe	0.94	0.97	0.97	0.96	1.01	0.93	0.87	0.96	0.96	0.96	0.76	0.84	0.85

注: $\delta\text{Eu} = (\text{Eu}/\text{Eu}^*)_{\text{N}} = \text{Eu}_{\text{N}}/[1/2(\text{Sm}_{\text{N}} + \text{Gd}_{\text{N}})]$; $(\text{Ce}/\text{Ce}^*)_{\text{N}} = \text{Ce}_{\text{N}}/[1/2(\text{La}_{\text{N}} + \text{Pr}_{\text{N}})]$

综上所述,钠长石化过程富集的组分有 Na₂O、Sr、Cr 和 Zr, 亏损 K₂O、MnO、Co 和 Zn。随着钠长石化作用的加强, Na₂O、LOI、Ni 和 Zr 的含量显著增加, K₂O、Fe₂O₃、Rb、Zn、Pb、Y、Nb、Ta 的发生强烈亏损, 而 Al₂O₃ 和 Hf 表现出不活性。

3.2.3 钾长石化花岗岩

由钾长石化花岗岩主微量元素数据拟合的等浓度图

(图 3a, b) 可知, 最佳拟合等浓度线的斜率据公式(1)可知 $C_{\text{immobile}}^0/C_{\text{immobile}}^A$ 为 0.81 和 0.87, 表明在水岩相互作用过程中蚀变最弱的花岗斑岩的质量增加了 15% ~ 23%。

由图 3a, b 可知, 蚀变最弱部分相对于原岩在热液交代作用下以强烈富集 MgO 和 P₂O₅, 较富集 Fe₂O₃ 和 Rb; 强烈亏损 MnO 和 Co, 较亏损 CaO、Na₂O、Zn 和 Pb; Al₂O₃、Nb 和 Ta

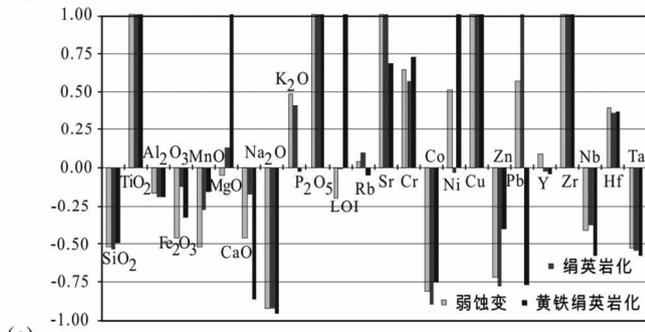
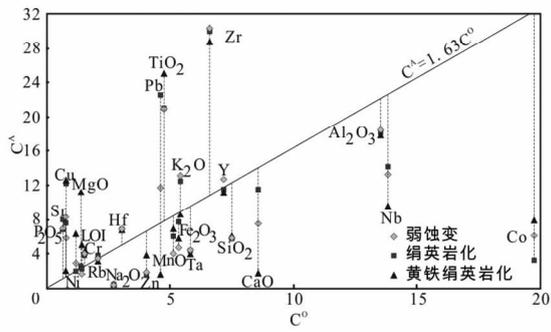
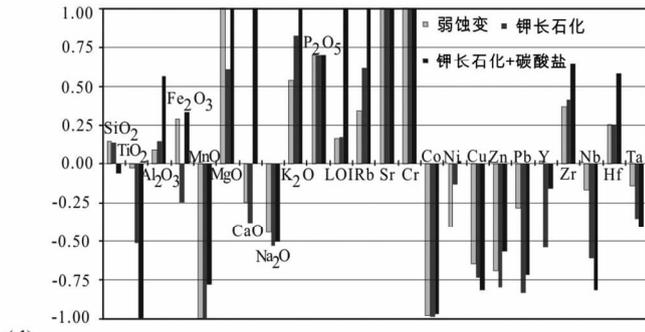
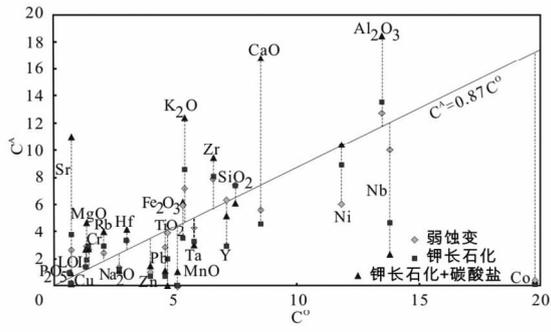
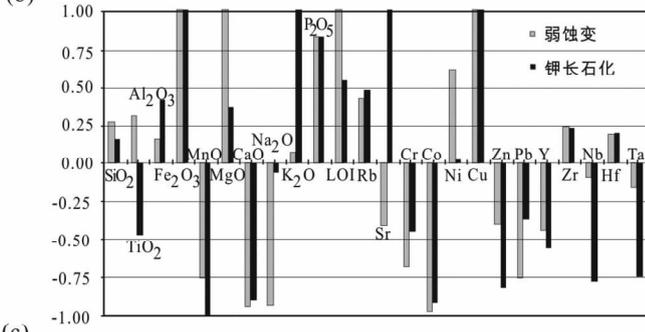
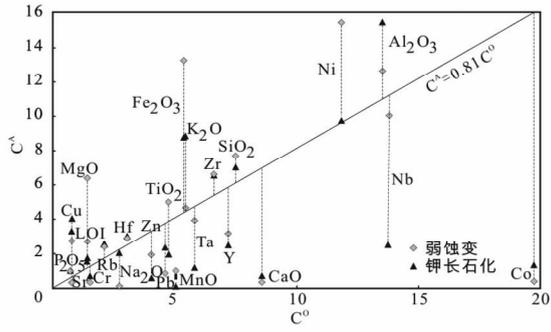
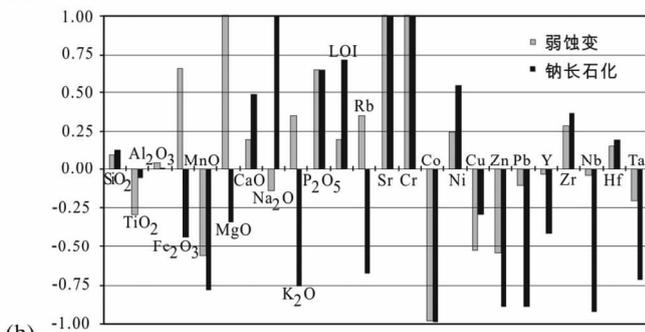
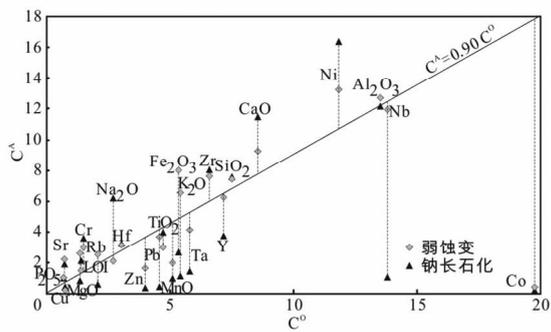
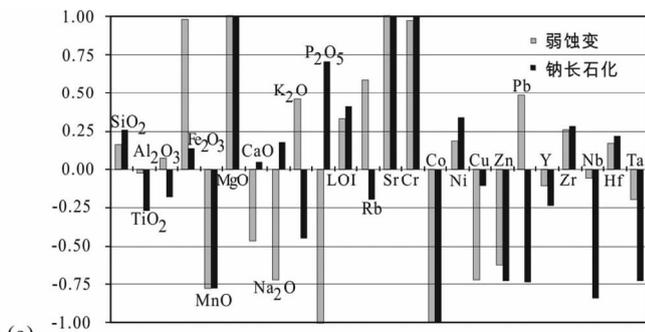
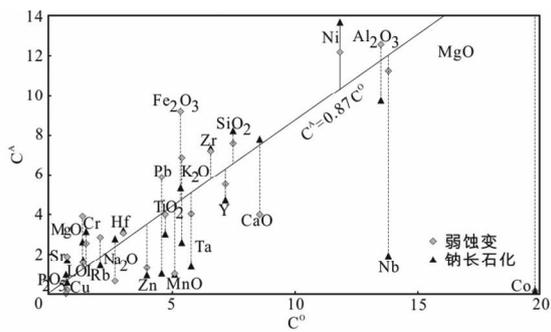


图3 祁雨沟IV号角砾岩体三种不同蚀变类型花岗斑岩角砾的等浓度图及其相应组分的亏损与富集柱状图

(a) QYG-134;(b) QYG-143;(c) QYG-052;(d) QYG-106;(e) QYG-055

Fig. 3 Isocon diagram of the three different alteration styles identified in porphyritic granite of IV pipe of Qiyugou gold deposit and histograms showing gains and losses of selected elements during hydrothermal alteration as calculated from isocon diagram method

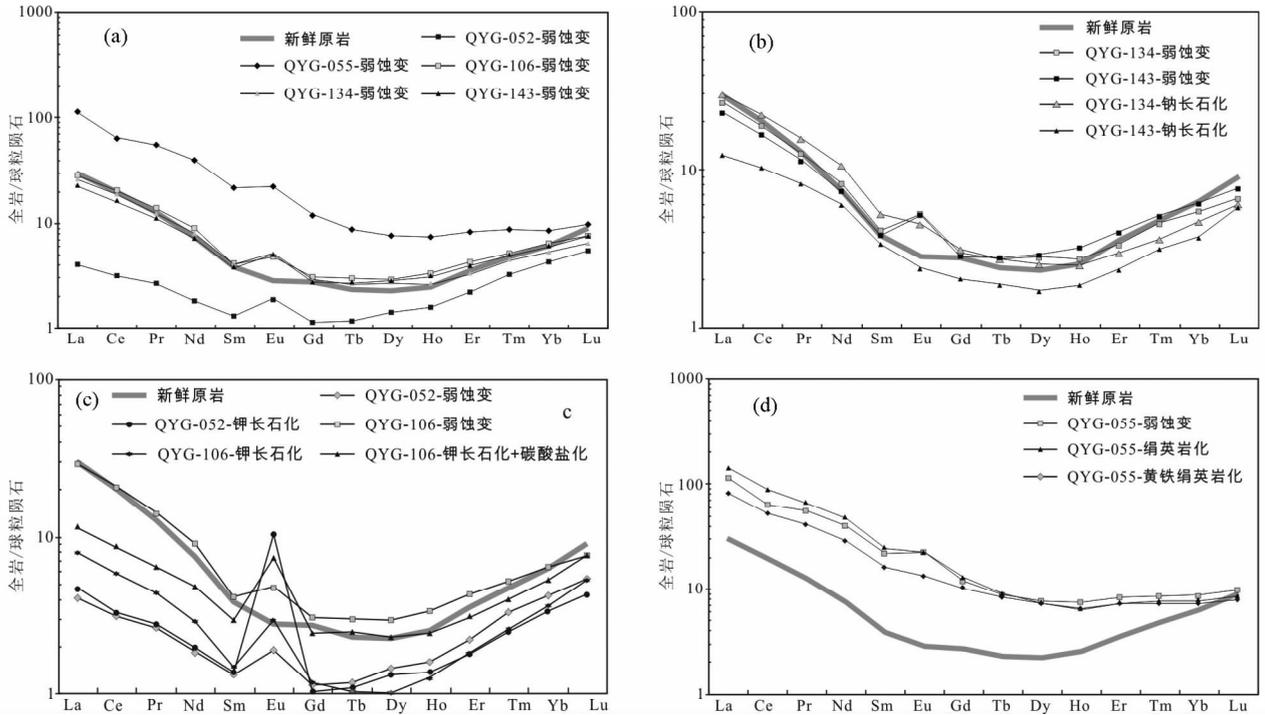


图4 球粒陨石标准化的花岗斑岩原岩及其蚀变产物REE分布曲线(标准化值据 McDonough and Sun,1995)

(a)弱蚀变花岗斑岩;(b)钠长石化花岗斑岩;(c)钾长石化花岗斑岩;(d)黄铁绢英岩化花岗斑岩

Fig. 4 Chondrite-normalized REE patterns of altered granitic porphyry compared to unaltered equivalent rocks (normalization values after McDonough and Sun,1995)

为不活动组分。

较强钾长石化部分相对于新鲜花岗斑岩原岩,强烈富集 K_2O 、 P_2O_5 、Rb 和 Sr, 较富集 MgO 、 Al_2O_3 和 Zr; 强烈亏损 MnO、Co、Zn、Y、Nb, 较亏损 CaO、 Na_2O 、 TiO_2 、Pb 和 Ta; SiO_2 和 Ni 为不活动组分。

强钾长石化并叠加碳酸盐化的部分显示, 强烈富集 CaO、 MgO 、 K_2O 、LOI、 Al_2O_3 、 P_2O_5 、Rb、Sr、Zr 和 Hf, 此外还引入了部分 Fe_2O_3 ; 强烈亏损 Na_2O 、 TiO_2 、MnO、Co、Cu、Nb、Zn 和 Pb; 而 SiO_2 、Ni 和 Y 为不活动组分。

综上所述, 钾长石化过程富集的组分有 K_2O 、 MgO 、 P_2O_5 、LOI、Rb、Zr 和 Hf, 亏损 Na_2O 、MnO、Co、Zn、Pb、Y、Nb 和 Ta。随着钾长石化作用的不断加强, K_2O 、 Al_2O_3 和 Rb 的含量显著增加, TiO_2 、Nb、Ta 的亏损量显著增加, SiO_2 含量逐渐减少, Zr 和 Hf 这两个高场强元素也显示出一定的富集性。

3.2.4 黄铁绢英岩化花岗斑岩

由黄铁绢英岩化花岗斑岩主微量元素数据拟合的等浓度图(图 3e)可知, 据公式(1)拟合最佳等浓度线的斜率 (C_{immob}^0/C_{immob}^A) 为 1.63, 表明在水岩相互作用过程中蚀变最弱花岗斑岩的质量减少了 61%。

由图 3e 可以看出, 蚀变最弱部分相对于新鲜原岩强烈富集 TiO_2 、 P_2O_5 、Sr、Cu 和 Zr, 较富集 K_2O 、Cr、Ni、Pb 和 Hf; 强烈亏损 Na_2O 和 Co, 较亏损 SiO_2 、MnO、CaO、 Fe_2O_3 、Zn、Ta 和 Nb; Al_2O_3 、 MgO 、Rb 和 Y 为不活动组分。

绢英岩化部分相对于原岩, 强烈富集 TiO_2 、 P_2O_5 、Sr、Cu、Pb 和 Zr, 较富集 K_2O 、Cr 和 Hf; 强烈亏损 Na_2O 、Co 和 Zn, 较亏损 SiO_2 、MnO、Ta 和 Nb; 而 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 MgO 、CaO、LOI、Rb、Ni 和 Hf 为不活动组分。

黄铁绢英岩化部分相对于新鲜原岩, 强烈富集 TiO_2 、 MgO 、 P_2O_5 、LOI、Ni、Cu 和 Zr, 较富集 Sr、Cr 和 Hf; 强烈亏损 Na_2O 、CaO、Co 和 Pb, 较亏损 SiO_2 、 Fe_2O_3 、Nb 和 Zn; Al_2O_3 、 K_2O 、Rb 和 Y 为不活动组分。

3.3 稀土元素在热液蚀变过程的活性

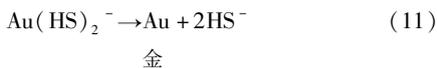
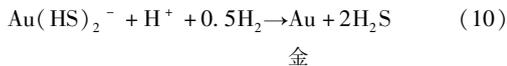
对稀土元素性质的探索是元素地球化学领域必不可少的研究工作之一, 同时, 它对矿产预测及矿床成因与围岩蚀变等方面有重要意义。过去地质学者一直认为, 稀土元素为不活动元素, 其稳定的化学性质使它们在研究围岩蚀变时常常被忽略。目前越来越多的研究表明, 稀土元素在热液循环

和 pH 介于近中性-碱性时很稳定 (Gammons and Barnes, 1989), 而 pH 值降低、氧逸度升高的氧化环境和沸腾机制, 或硫化物的沉淀引发 S 活性降低都会使 Au 发生沉淀而富集成矿。许令兵 (2010) 指出金不仅赋存于金属硫化物载体, 而且显著地以它形粒状金容包于钾长石、石英或其晶粒间隙中。

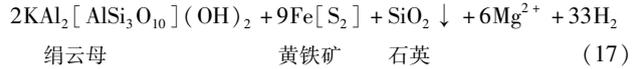
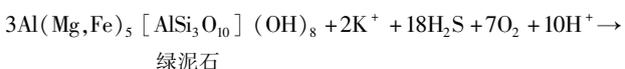
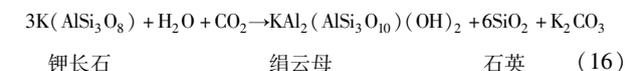
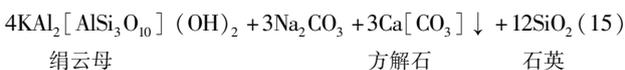
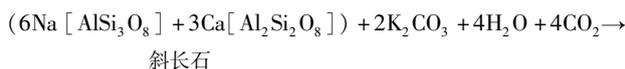
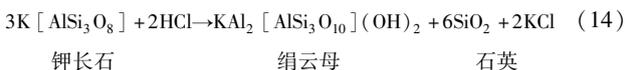
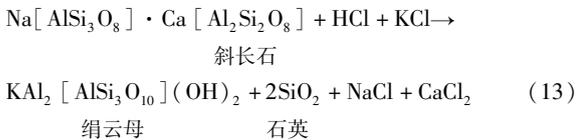
反应后溶液 pH 值降低, 碱性减弱并逐渐向酸性过渡。在这种酸性溶液中, SiO_2 饱和继而沉淀出石英晶体, 所以花岗斑岩中可见细石英脉 (图 2e)。

4.1.3 黄铁绢英岩化作用

在中等温度下, K^+ 活度降低或酸度升高时, 成矿热液会对铝硅酸盐等矿物进行绢英岩化和黄铁绢英岩化交代作用, 亦可划入钾交代之列 (胡受奚等, 2004)。绢云母和黄铁矿的出现是由于长石在含 H^+ 、 OH^- 、 K^+ 和 HS^- 的溶液中不稳定造成的 (Parsapoor *et al.*, 2009)。大量石英的出现表明, 热液性质逐渐向酸性转变 (黄志章等, 1984; 李生全, 2003)。前部已提及到当 pH 值改变时尤其是 pH 值降低时, 含金络合物的稳定性将遭到破坏, 从而导致 Au 发生沉淀 (反应式 10, 11), 同时溶液中存在的 S^{2-} 和 HS^- , 则会与 Fe^{2+} 结合形成大量的黄铁矿 (反应式 12), 所以自然金与黄铁矿的共生是一种常见的自然现象 (Shenberger and Barnes, 1989), 黄铁矿化也正是金沉淀集中 (成矿) 的重要时期 (王玉荣和胡受奚, 2000), 由此可知, 黄铁绢英岩化在金成矿过程中有重要的地质意义。



镜下观察发现, 岩石结构已变成花岗鳞片变晶结构, 局部还可以隐约见到先存的斑状结构。斑晶斜长石和钾长石被绢云母完全替代 (方程式 13、14、15、16), 且原岩中的暗色矿物基本消失 (方程式 17), 形成由石英、绢云母和黄铁矿构成的典型矿物组合 (方程式 12、13、14、15、16、17)。



4.2 花岗斑岩蚀变过程的元素地球化学迁移

热液蚀变过程必然会引起介质物理化学性质变化, 使元素原来的赋存状态变得不稳定, 为了与环境达到新的平衡, 元素原来的存在形式自动解体, 而结合成一种新的相对稳定的方式存在, 从而发生地球化学迁移。本文结合前人的研究将元素的活动与否分两类进行讨论。

4.2.1 不活动元素

根据前人的研究发现在热液蚀变过程中有一些元素表现出相对稳定的化学性质, 在水岩相互作用过程中不被流体所迁移。这些元素包括 Al、P、Ti、Zr、Hf、Nb、Ta 和 Y (Floyd and Winchester, 1978; Hynes, 1980; Finlow-Bates and Stumpfl, 1981; Costa *et al.*, 1983; Grant, 1986; Maclean and Kranidiotis, 1987; Lottermoser, 1990; Eaton and Setterfield, 1993; Lewis *et al.*, 1997; Troll *et al.*, 2003; Donoghue *et al.*, 2008; Franzson *et al.*, 2008)。

对祁雨沟IV号岩体蚀变花岗斑岩的研究表明, Zr、Hf 相对于其他高场强元素表现出较富集的特征, 尤其遭受碳酸盐化和黄铁绢英岩化作用时, Zr、Hf 被大量带入, 这可能与 CO_3^{2-} 、 F^- 、 HS^- 的络合作用有关; Sasaki *et al.* (2006) 和 Brendebach *et al.* (2007) 指出 Zr 的溶解度在强酸 ($\text{pH} < 3$) 和强碱 ($\text{pH} > 10 \sim 12$) 环境下会增加。Al 在钠长石化作用下表现出稳定的性质, 这是由于此过程只涉及到斜长石的脱钙化 (反应式 4、5) 和钾长石的 K^+ 被 Na^+ 置换 (反应式 6) 而未发生含 Al 矿物的溶解破坏; 钾长石化作用时表现为富集的特征, 可能与石英被钾长石交代而引入 Al 到该体系有关; 黄铁绢英岩化作用时发生亏损, 这是由于长石等含 Al 的矿物被强烈改造而将其释放到流体后被迁移带出。P 在蚀变过程中表现为强烈富集的特征, 以 PO_4^{3-} 的形式沉淀出磷灰石 (岩相学观察发现有粒径达 0.1mm 的热液磷灰石) 等矿物。Ti 在碱性蚀变带发生亏损, Rubin *et al.* (1993) 和 Jiang *et al.* (2003) 认为 Ti 的溶解度在中性环境中很低, 并随着酸度或碱度的增加而增大, 所以 Ti 可溶解于碱性流体中; 但黄铁绢英岩化作用下强烈富集 Ti, 这与富 F^- 的低温 ($< 200^\circ\text{C}$) 热液流体有关 (Salvi and Williams-Jones, 1996), 前述已提及萤石这种含 F^- 的矿物。Nb、Ta 和 Y 强烈亏损, 但 Y 在黄铁绢英岩化时表现出相对稳定的化学性质。

4.2.2 活动元素

根据元素的地球化学亲和性将活动元素分为以下三类进行讨论: 亲石元素、亲铁元素和亲硫元素。亲石元素主要为碱金属和碱土金属元素, 包括 K、Na、Ca、Mg、Rb 和 Sr。亲硫元素主要为 Cu、Pb、Zn, 亲铁元素主要为 Fe、Co、Ni。

4.2.2.1 亲石元素

K、Rb、Sr: 在蚀变过程中活泼, 易发生迁移并表现出一致亏损或富集行为。钠长石化带表现为随着蚀变作用的增强

而明显减少的趋势(强蚀变部分相对于弱蚀变部分减少程度达78%,最高超过100%),这种现象是由于富Na⁺的热液强烈交代花岗斑岩角砾外蚀变带含K⁺、Rb的矿物(如碱性长石)并将活化的K⁺、Rb扩散到核心(弱蚀变部分),这一过程保持了质量平衡,也说明引起钠长石化作用的热液不含K、Rb;在钾化带强烈富集(相对于原岩活化转移量达50%以上)并随着钾长石化作用的增强而增加;黄铁绢英岩化过程中其亏损程度增强,这也是由于碱性长石、黑云母等矿物不稳定而释放出这些元素(见反应式11)。Sr在所有蚀变过程中均表现为热液明显带入的元素。

Na、Ca:在蚀变过程中地球化学性质一致,在钠长石化带强烈富集(相对于原岩增量最高可超过100%),而在钾长石化带和黄铁绢英岩化带表现出强烈亏损(相对于原岩亏损量达25%以上,最高可达96%)。此外,Ca在叠加碳酸盐化过程时大量富集,这与岩相学的观察一致。在钾长石化带和黄铁绢英岩化带,含Na、Ca的矿物不稳定发生分解,从而导致Na、Ca含量的显著减少。在钠长石化带中大量次生钠长石的形成和伴随的碳酸盐化使Na、Ca含量明显增加。

Mg:富集于所有蚀变岩中,为热液迁入元素之一,在不同的蚀变作用下变化趋势有所不同。钠长石化和钾长石化作用下,Mg的富集程度较低(迁移量达50%以上),而在黄铁绢英岩化过程中Mg的富集程度增大(相对于最弱蚀变部分增量达80%),这一特征与该过程中形成的含Mg绿泥石有关。

4.2.2.2 亲硫元素

Cu、Pb、Zn:这些元素又被称作金属矿床成矿元素。Cu在黄铁绢英岩化带显著富集(远远大于100%),亏损于钠长石化带和钾长石化带;Pb、Zn表现出强烈亏损的行为(除Pb在绢英岩化带强烈富集),亏损量达30%以上,最高可达89%。

4.2.2.3 亲铁元素

Fe、Co、Ni:Co在各蚀变带都表现出明显的亏损行为(亏损量达90%以上,黄铁绢英岩带亏损量达75%),为热液迁出的元素;Fe、Ni在不同蚀变带性质有所差异。钾长石化带富集Fe、Ni,但随着钾化作用的加强Fe、Ni的增量减弱;钠长石化带Fe和Ni显示出富集的性质,但Fe的富集程度降低由最初的80%降至30%,Ni的富集程度由20%增至45%;绢英岩化带略微亏损Fe、Ni,而黄铁绢英岩化带亏损Fe(达30%)而强烈富集Ni(远大于100%),Fe的亏损是由于其参与形成黄铁矿(见反应式12)。

4.2.3 稀土元素

稀土元素通常被认为是相对稳定的、性质极为相似的地球化学元素组,目前越来越多的报道已证明稀土元素在热液循环过程可以活动(Alderton *et al.*, 1980; Michard and Albarède, 1986; Palacios *et al.*, 1986; Hopf, 1993; Fulignati *et al.*, 1998; Terakado and Fujitani, 1998; Chang-Bock *et al.*, 2002; Parsapoor *et al.*, 2009)。来自地球化学的研究表明REE的活动习性主要受控于原岩类型、蚀变形成的次生矿物

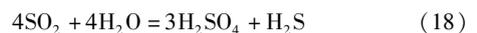
和热液流体中REE的含量(Michard and Albarède, 1986; Michard, 1989),此外热液体系赋存的络合剂(如CO₃²⁻、PO₄³⁻、F⁻和Cl⁻)以及低pH环境和高岩/水比都有利于REE的迁移(Michard, 1989; Wood, 1990; Haas *et al.*, 1995)。因此,不同蚀变带稀土元素表现的特征有所差异,前人对此作了大量的研究(如泥化带(Karakaya *et al.*, 2012)、硅化带(Khalili and Malekmahmoudi, 2012; Terakado and Fujitani, 1998)、绢英岩化带(Parsapoor *et al.*, 2009)、青磐岩化带(Fulignati *et al.*, 1999)、钠长石化带(Petersson and Eliasson, 1997)和钾长石化带(Taylor and Fryer, 1982, 1983)等)。

对祁雨沟金矿IV号岩体蚀变花岗斑岩的研究表明,REE在碱性-酸性热液交代过程表现出强烈活动的性质,均显示显著的正Eu异常,与原岩的弱负Eu异常形成鲜明对比。

4.2.3.1 各蚀变带稀土元素的活动性

稀土元素在黄铁绢英岩化过程富集量最大,钠长石化作用中轻、重稀土元素不变,仅中稀土元素发生轻微亏损,而钾长石化过程稀土元素整体表现出明显的亏损行为。

黄铁绢英岩化带强烈富集REE的原因如下:1)低温。岩相学观察表明大量的次生黄铁矿产生,证明此时已发生SO₂的歧化反应(见反应式18)。Sakai and Matsubaya (1977)研究表明,该反应只能发生于400℃以下的低温环境。此外,对角砾之间胶结物的观察也发现了低温蚀变矿物冰长石,栾文楼(1991)、张元厚(2006)和张元厚等(2006)也对该矿物进行了报道且认为其形成温度低于320℃、深度小于1.5km,而Pirajno (1992)认为其形成温度不会低于180℃。2)还原环境。REE常以硫酸盐的络合物形式被流体运移(Haas *et al.*, 1995; Wood, 1990),局部环境Eh的变化破坏了硫酸盐络合物稳定性,使硫酸盐矿物转变为硫化物,从而释放REE³⁺到流体,形成相应矿物,同时结晶出大量黄铁矿。3)低pH。REE在流体的富集程度随pH的降低而增加(Michard, 1989),Henley and Ellis(1983)也指出pH呈中性的热液含有的重金属元素浓度相对较低。前文也已提及到黄铁绢英岩化蚀变属于酸性交代过程(表2)。4)副矿物。与热液形成的含REE的次生副矿物有密切关系。黄铁矿的出现表明了体系处于还原环境,这种环境倾向于沉淀大量含REE的磷酸盐矿物(如磷灰石,见前述),Burnotte *et al.* (1989)、Schandl and Gorton(1991)、Schandl *et al.* (1994)也已给出这方面的相关报道。



花岗斑岩在钠长石化和钾长石化过程,REE以CO₃²⁻、SO₄²⁻或F⁻形式的络合物在这些碱性流体发生迁移(Herrmann, 1978),在祁雨沟金矿野外露头及镜下观察均发现萤石(CaF₂)对此提供了有力证据。

4.2.3.2 Eu的行为

相对于新鲜原岩,蚀变花岗斑岩显示出一致的明显正Eu异常,明显是因为其受到后期热液蚀变作用的影响。实际上所有的REE均显示稳定的正3价态,仅Eu呈正2价态。

Eu 以 Eu^{2+} 形式存在于该体系, Eu^{2+} 的稳定性不仅受控于该开放体系的温度、 pH f_{O_2} , 更主要的来源是后期热液蚀变矿物的补给。Sverjensky (1984) 和 Michard (1989) 认为, Eu^{2+} 在熔体中存在的温度高于 250°C , 而 Eu^{3+} 稳定存在于熔体中的温度低于 250°C 。 Eu^{2+} 的离子半径比 Eu^{3+} 大, 所以 Eu^{2+} 形成的氢氧络合物的稳定性高于 Eu^{3+} (Bau, 1991)。Sverjensky (1984) 和 Bau (1991) 的研究发现 Eu^{3+} 倾向在低 pH 值和 f_{O_2} 升高 (表征一种高硫萃取介质, Hedenquist (1995)) 的介质中存在。在还原环境下, Eu 从氧化态 Eu^{3+} 转变为 Eu^{2+} , 与其他三价的 REE 发生分馏, Eu^{2+} 在低 f_{O_2} 的体系中是稳定相态 (MacLean, 1988), 同时低 f_{O_2} 产生了黄铁矿 + 雌黄铁矿共生矿物组合。Klinkhammer *et al.* (1995) 和 Douville *et al.* (1999) 研究低硫喷气流体时发现其具有明显的正 Eu 异常, 另外, Germanet *et al.* (1999) 及 Mills and Elderfield (1995) 认为正 Eu 异常与热液流体中结晶出的硫化物有关。

钠长石化带 Eu 未显出异常行为, 是由于钠长石化作用中斜长石的 Ca^{2+} 被 Na^+ 置换 (见反应式 5, 6), 而 Ca^{2+} 与 Eu^{2+} 具有相似的离子半径且常以类质同象形式存在于斜长石中, 于是 Eu^{2+} 伴随着斜长石的脱钙化过程被流体迁移出体系。至于黄铁绢英岩化带 Eu 不显示异常, 可能与 Cl^- 的络合作用有关 (Michard, 1989; Lottermoser, 1992), 也可能与含 Eu 矿物如长石等的溶解和破坏有关。

钾长石化带正 Eu 异常最明显, 这与大量出现的蚀变矿物钾长石有密切的正相关性 (Alderton *et al.*, 1980)。另外, 次生石英也可容纳大量的 Eu^{2+} 在其晶格中 (Monecke *et al.*, 2002), Peucker-Ehrenbrink and Schnier (1992) 对德国 Bavaria 剪切带围岩中的石英进行了详细研究发现, 发生强烈的长石化蚀变的石英均显示正 Eu 异常, Vinokurov *et al.* (1999) 对金矿床中热液产出的石英研究也发现其具有明显的正 Eu 异常。绢云母这种层状硅酸盐也可将 Eu^{2+} 吸附在其表面, 所以会导致其富集 (Alderton *et al.*, 1980), 所以弱钠长石化带和绢英岩化部分的正 Eu 异常与绢云母这类蚀变矿物有关。

5 结论

祁雨沟金矿IV号爆破角砾岩体的花岗斑岩角砾经历了强烈的蚀变作用, 随着标高的增加从早到晚逐渐发生了钠长石化、钾长石化和黄铁绢英岩化。在此过程中形成的大量蚀变矿物如钾长石、钠长石、石英、绢云母、黄铁矿和方解石等, 其主、微量元素在各蚀变所用下表现出相异的活动性, 但显著的正 Eu 异常是各蚀变岩共有的特征。

综合岩相学和地球化学的研究表明, 交代花岗斑岩的热液体系是一种低温 (温度介于 $250 \sim 320^\circ\text{C}$ 之间) 和低硫 (f_{O_2} 较低) 体系, 该热液富含 Mg、P、Sr、Eu 和挥发分。交代过程中初始流体富含 Na、Ca、Si 转变为富含 K、Rb、Cu、Pb 的成矿热液, 并对化学性质非常稳定的高场强元素也进行了相应的活化转移, Zr、Hf 显示出一致的富集特征而 Nb、Ta、Y 发生强

烈亏损。流体的 pH 由最初的碱性向酸性转变, 并伴随着温度的逐渐降低。碱性流体将成矿元素 Au、Cu、Pb、Zn 活化转移至酸性介质中沉淀富集, 因此钠长石化、钾长石化和黄铁绢英岩化可作为重要的金矿找矿标志。

早阶段钠长石化带以斜长石的脱钙化为特征, 碱性流体迁入 Na、Ca、Si、Cr 和 Ni, 迁出了大量的 K、Rb、Ti、Cu、Pb、Zn, REE 在该带的活动性较弱, 且特征的正 Eu 异常变为无异常, 水/岩比值较高。

中阶段钾长石化带以斑晶斜长石和石英被钾长石交代和基质出现大量的钾长石为特征, 化学组成上以强烈富集 K、Al、Si、Rb, 亏损 Na、Ca、Ti、Ni、Cu、Pb、Zn 为特征, 除 Eu 其他的 REE 在此带被活化转移表现为明显的亏损, 水/岩比很低。

晚阶段黄铁绢英岩化带形成典型的矿物组合石英、绢云母、黄铁矿, 以富集 Ti、Mg、K、Rb、Cu 和 Pb, 亏损 Si、Na、Ca、Al、Fe 和 Zn 为特征, REE 在这个蚀变过程中强烈富集, 水/岩比值极低。

致谢 野外工作期间得到了河南省金源公司, 中国地质大学(武汉)徐鸣硕士和张庭忠学士的大力支持和帮助; 室内工作得到了中国地质大学(武汉)地质过程与矿产资源国家重点实验室刘慧芳老师、陈海红老师和刘硕老师的指导和帮助; 论文撰写过程得到了中国地质大学(武汉)地球科学学院钟增球老师的指点; 特此一并致谢!

References

- Alderton DHM, Pearce JA and Potts PJ. 1980. Rare earth element mobility during granite alteration: Evidence from southwest England. *Earth and Planetary Science Letters*, 49(1): 149 - 165
- Bau M. 1991. Rare-earth element mobility during hydrothermal and metamorphic fluid-rock interaction and the significance of the oxidation state of europium. *Chemical Geology*, 93(3 - 4): 219 - 230
- Boyce AJ, Fulignati P and Sbrana A. 2003. Deep hydrothermal circulation in a granite intrusion beneath Larderello geothermal area (Italy): Constraints from mineralogy, fluid inclusions and stable isotopes. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 126(3 - 4): 243 - 262
- Brendebach B, Altmair M, Rothe J, Neck V and Denecke MA. 2007. EXAFS study of aqueous Zr^{IV} and Th^{IV} complexes in alkaline CaCl_2 solutions: $\text{Ca}_3[\text{Zr}(\text{OH})_6]^{4+}$ and $\text{Ca}_4[\text{Th}(\text{OH})_8]^{4+}$. *Inorganic Chemistry*, 46(16): 6804 - 6810
- Bureau of Geology and Mineral Resources of Henan Province. 1989. Regional Geology of Henan Province. Beijing: Geological Publishing House, 1 - 774 (in Chinese)
- Burnotte E, Pirard E and Michel G. 1989. Genesis of gray monazites: Evidence from the Paleozoic of Belgium. *Economic Geology*, 84(5): 1417 - 1429
- Chang-Bock I, Sang-Mo K, Ho-Wan C *et al.* 2002. The geochemical behavior of altered igneous rocks in the Tertiary Gampo basin, Kyongsang Province, South Korea. *Geochemical Journal*, 36(5): 391 - 407
- Chen YJ, Hu SX and Fu SG. 1990. Evidence for the existence of the Sanmenxia-Baofeng fault and discussion on some related problems. *Journal of Nanjing University (Earth Sciences Edition)*, (3): 75 -

84 (in Chinese)

- Chen YJ and Fu SG. 1992. Mineralization of Gold Deposits in West Henan, China. Beijing: Seismological Press, 1 - 234 (in Chinese with English abstract)
- Chen YJ, Cui H, Fu SG, Chen ZM and Hu SX. 1992. Discussion on Qiyugou type gold deposit. *Mineral Resources and Geology*, 6(2): 103 - 110 (in Chinese with English abstract)
- Chen YJ, Li C, Zhang J, Li Z and Wang HH. 2000. Sr and O isotopic characteristics of porphyries in the Qinling molybdenum deposit belt and their implication to genetic mechanism and type. *Science in China (Series D)*, 43(Suppl. 1): 82 - 94
- Chen YJ, Sui YH and Pirajno F. 2003. Exclusive evidences for CMF model and a case of orogenic silver deposits; Isotope geochemistry of the Tieluping silver deposit, East Qinling orogen. *Acta Petrologica Sinica*, 19(3): 551 - 568 (in Chinese with English abstract)
- Chen YJ, Pirajno F and Sui YH. 2004. Isotope geochemistry of the Tieluping silver-lead deposit, Henan, China; A case study of orogenic silver-dominated deposits and related tectonic setting. *Mineralium Deposita*, 39(5 - 6): 560 - 575
- Chen YJ, Ni P, Fan HR, Pirajno F, Lai Y, Su WC and Zhang H. 2007. Diagnostic fluid inclusions of different types hydrothermal gold deposits. *Acta Petrologica Sinica*, 23(9): 2085 - 2108 (in Chinese with English abstract)
- Chen YJ, Pirajno F and Qi JP. 2008. The Shangong gold deposit, eastern Qinling orogen, China; Isotope geochemistry and implications for ore genesis. *Journal of Asian Earth Sciences*, 33(3 - 4): 252 - 266
- Chen YJ, Pirajno F, Li N, Guo DS and Lai Y. 2009. Isotope systematics and fluid inclusion studies of the Qiyugou breccia pipe-hosted gold deposit, Qinling orogen, Henan Province, China; Implications for ore genesis. *Ore Geology Reviews*, 35(2): 245 - 261
- Cho M, Liou JG and Maruyama S. 1986. Transition from the zeolite to prehnite-pumpellyite facies in the Karmutsen metabasites, Vancouver Island, British Columbia. *Journal of Petrology*, 27(2): 467 - 494
- Colvine AC. 1989. An empirical model for the formation of Archean gold deposits; Products of final cratonization of the Superior Province, Canada. *Economic Geology Monograph*, 6: 37 - 53
- Costa UR, Barnett RL and Kerrich R. 1983. The Mattagami Lake mine Archean Zn-Cu sulfide deposit, Quebec; Hydrothermal coprecipitation of talc and sulfides in a sea-floor brine pool: Evidence from geochemistry, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, and mineral chemistry. *Economic Geology*, 78(6): 1144 - 1203
- Diwu CR, Sun Y, Lin CL, Liu XM and Wang HL. 2007. Zircon U-Pb ages and Hf isotopes and their geological significance of Yiyang TTG gneisses from Henan Province, China. *Acta Petrologica Sinica*, 23(2): 253 - 262 (in Chinese with English abstract)
- Donoghue E, Troll VR, Harris C, O'Halloran A, Walter TR and Pérez Torrado FJ. 2008. Low-temperature hydrothermal alteration of intracaldera tuffs, Miocene Tejada caldera, Gran Canaria, Canary Islands. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 176(4): 551 - 564
- dos Muchangos AC. 2006. The mobility of rare-earth and other elements in the process of alteration of rhyolitic rocks to bentonite (Lebombo volcanic mountainous chain, Mozambique). *Journal of Geochemical Exploration*, 88(1 - 3): 300 - 303
- Douville E, Bienvenu P, Charlou JL, Donval JP, Fouquet Y, Appriou P and Gamo T. 1999. Yttrium and rare earth elements in fluids from various deep-sea hydrothermal systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(5): 627 - 643
- Eaton PC and Setterfield TN. 1993. The relationship between epithermal and porphyry hydrothermal systems within the Tavua Caldera, Fiji. *Economic Geology*, 88(5): 1053 - 1083
- Emmertmann R, Daieva L and Schneider J. 1975. Petrologic significance of rare earths distribution in granites. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 52(4): 267 - 283
- Fan HR, Xie YH and Wang YL. 1993. The properties of magmatic hydrothermal fluid of Huashan granitic batholith in western Henan Province and their relationship to gold mineralization. *Acta Petrologica Sinica*, 9(2): 136 - 145 (in Chinese with English abstract)
- Fan HR, Xie YH, Zhao R and Wang YL. 1994. Stable isotope geochemistry of rocks and gold deposits in the Xiongershan area western Henan Province. *Contributions to Geology and Mineral Resources Research*, 9(1): 54 - 64 (in Chinese with English abstract)
- Fan HR, Xie YH, Zheng XZ and Wang YL. 2000. Ore-forming fluids in hydrothermal breccia-related gold mineralization in Qiyugou, Henan Province. *Acta Petrologica Sinica*, 16(4): 559 - 563 (in Chinese with English abstract)
- Fan HR, Hu FF, Wilde SA, Yang KF and Jin CW. 2011. The Qiyugou gold-bearing breccia pipes, Xiong'er shan region, central China: Fluid-inclusion and stable-isotope evidence for an origin from magmatic fluids. *International Geology Review*, 53(1): 25 - 45
- Ferry JM. 1979. Reaction mechanisms, physical conditions, and mass transfer during hydrothermal alteration of mica and feldspar in granitic rocks from south-central Maine, USA. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 68(2): 125 - 139
- Finlow-Bates T and Stumpf EF. 1981. The behaviour of so-called immobile elements in hydrothermally altered rocks associated with volcanogenic submarine-exhalative ore deposits. *Mineralium Deposita*, 16(2): 319 - 328
- Floyd PA and Winchester JA. 1978. Identification and discrimination of altered and metamorphosed volcanic rocks using immobile elements. *Chemical Geology*, 21(3 - 4): 291 - 306
- Franzosa H, Zierenberg R and Schiffman P. 2008. Chemical transport in geothermal systems in Iceland; Evidence from hydrothermal alteration. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 173(3 - 4): 217 - 229
- Fulginiti P, Gioncada A and Sbrana A. 1998. Geologic model of the magmatic-hydrothermal system of Vulcano (Aeolian Islands, Italy). *Mineralogy and Petrology*, 62(3 - 4): 195 - 222
- Fulginiti P, Gioncada A and Sbrana A. 1999. Rare-earth element (REE) behaviour in the alteration facies of the active magmatic-hydrothermal system of Vulcano (Aeolian Islands, Italy). *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 88(4): 325 - 342
- Gammons CH and Barnes HL. 1989. The solubility of Ag_2S in near-neutral aqueous sulfide solutions at 25 to 300°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53(2): 279 - 290
- Gao YF, Luan WL, Wei RH and Li YS. 1995. Fluid inclusion studies of Qiyugou gold deposits, Henan. *Geochimica*, 24(Suppl. 1): 150 - 159 (in Chinese with English abstract)
- German CR, Hergt J, Palmer MR and Edmond JM. 1999. Geochemistry of a hydrothermal sediment core from the OBS vent-field, 21°N East Pacific Rise. *Chemical Geology*, 155(1 - 2): 65 - 75
- Gioncada A, Sbrana A and Teklemariam M. 1995. Hydrothermal alteration and fluid inclusion studies in the Vulcano geothermal wells (Italy). In: *Proceeding of the World Geothermal Congress, International Geothermal Association*, 18 - 21, Florence, 2, 1099 - 1104
- Gong QJ, Deng J, Yang LQ, Zhang J, Wang QF and Zhang GX. 2011. Behavior of major and trace elements during weathering of sericite-quartz schist. *Journal of Asian Earth Sciences*, 42(1 - 2): 1 - 13
- Grant JA. 1986. The isocon diagram; A simple solution to Gresens' equation for metasomatic alteration. *Economic Geology*, 81(8): 1976 - 1982
- Grant JA. 2005. Isocon analysis: A brief review of the method and applications. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 30(17 - 18): 997 - 1004
- Gresens RL. 1967. Composition-volume relationships of metasomatism. *Chemical Geology*, 2: 47 - 65
- Haas JR, Shock EL and Sassani DC. 1995. Rare earth elements in hydrothermal systems; Estimates of standard partial molal thermodynamic properties of aqueous complexes of the rare earth elements at high pressures and temperatures. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(21): 4329 - 4350
- Hacker BR, Wang X, Eide EA and Ratschbacher L. 1996. The Qinling-Dabie ultrahigh-pressure collisional orogen. In: Yin A and Harrison TM (eds.). *The Tectonic Evolution of Asia*. Cambridge: Cambridge University Press, 345 - 370
- Han YG, Zhang SH, Bai ZD and Dong J. 2006. Albitization of the volcanic rocks of the Xiong'er Group, western Henan, and its implications. *Journal of Mineralogy and Petrology*, 26(1): 35 - 42

(in Chinese with English abstract)

- Han YG, Zhang SH, Pirajno F and Zhang YH. 2007. Evolution of the Mesozoic granites in the Xiong'er-shan-Waifangshan region, western Henan Province, China, and its tectonic implications. *Acta Geologica Sinica*, 81(2): 253–265
- Han YG, Li XH, Zhang SH, Zhang YH and Chen FK. 2007. Single grain Rb-Sr dating of euhedral and cataclastic pyrite from the Qiyugou gold deposit in western Henan, central China. *Chinese Science Bulletin*, 52(11): 1307–1311 (in Chinese)
- Hedenquist JW. 1995. The ascent of magmatic fluid: Discharge versus mineralization. In: Thompson JFH. (ed.). *Magma, Fluids and Ore Deposits*. Mineralogical Association of Canada, Short Course, 23: 263–289
- Henley RW and Ellis AJ. 1983. Geothermal systems ancient and modern: A geochemical review. *Earth-Science Reviews*, 19(1): 1–50
- Henley RW, Truesdell AH and Barton Jr PB. 1984. Fluid-mineral equilibria in hydrothermal systems. In: *Reviews in Economic Geology*, Vol. 1. Society of Economic Geologists, El Paso, TX, USA, 1–267
- Herrmann AG. 1978. Yttrium and lanthanides. In: Wedepohl KH (ed.). *Handbook of Geochemistry*, Vol. II/2, 39. New York: Springer-Verlag, 57–71
- Hezarkhani A. 2010. Geochemical element mobility during alteration/mineralization in the Sungun porphyry copper deposit, Azerbaijan-Iran. *International Geology Review*, 53(8): 980–1002
- Hopf S. 1993. Behaviour of rare earth elements in geothermal systems of New Zealand. *Journal of Geochemical Exploration*, 47(1–3): 333–357
- Hu SX, Ye Y and Fang CQ. 2004. Petrology of the Metasomatically Altered Rocks and Its Significance in Prospecting. Beijing: Geology Publishing House, 1–264 (in Chinese)
- Huang ZZ, Li YX and Wang YL. 1984. Geochemistry of altered granitic uranium deposit. *Radiogeology*, (2): 18–26 (in Chinese)
- Hynes A. 1980. Carbonatization and mobility of Ti, Y, and Zr in Ascot Formation metabasalts, SE Quebec. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 75(1): 79–87
- Jiang N, Sun SH, Chu XL, Mizuta T and Ishivama D. 2003. Mobilization and enrichment of high-field strength elements during late- and post-magmatic processes in the Shuiquangou syenitic complex, northern China. *Chemical Geology*, 200(1–2): 117–128
- Karakaya MÇ, Karakaya N, Küpeli Ş and Yavuz F. 2012. Mineralogy and geochemical behavior of trace elements of hydrothermal alteration types in the volcanogenic massive sulfide deposits, NE Turkey. *Ore Geology Reviews*, 48: 197–224
- Khalili M and Malekmahmoudi F. 2012. Geochemical variations during alteration of an andesite-basalt to bentonite, in Khur, East of Isfahan, Iran. In: *Proceedings of the 10th International Congress for Applied Mineralogy (ICAM)*, 361–368
- Klinkhammer GP, Elderfield H, Edmond JM and Mitra A. 1994. Geochemical implications of rare earth element patterns in hydrothermal fluids from mid-ocean ridges. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(23): 5105–5113
- Klinkhammer GP, Chin CS, Wilson C and German CR. 1995. Venting from the Mid-Atlantic Ridge at 37° 17': The Lucky Strike hydrothermal site. *Geological Society, London, Special Publications*, 87(1): 87–96
- Kuschel E and Smith IEM. 1992. Rare earth mobility in young arc-type volcanic rocks from northern New Zealand. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56(11): 3951–3955
- Lewis AJ, Palmer MR, Sturchio NC and Kemp AJ. 1997. The rare earth element geochemistry of acid-sulphate and acid-sulphate-chloride geothermal systems from Yellowstone National Park, Wyoming, USA. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(4): 695–706
- Li C, Chen YJ and He SD. 2001. Age, mechanism and direction of East Qinling-Dabieshan lithosphere delamination: Petrological evidence and stipulation. *Chinese Journal of Geochemistry*, 20(1): 59–72
- Li N, Lai Y, Lu YH and Guo DS. 2008. Study of fluid inclusions and ore genetic type of the Qiyugou gold deposit, Henan. *Geology in China*, 35(6): 1230–1239 (in Chinese with English abstract)
- Li N, Chen YJ, Sun YL, Hu HZ, Li J, Zhang H and Ni ZY. 2009. Molybdenite Re-Os isochron age of the Yuchiling porphyry Mo deposit, Henan Province and its geological implications. *Acta Petrologica Sinica*, 25(2): 413–421 (in Chinese with English abstract)
- Li N, Carranza EJM, Ni ZY and Guo DS. 2012. The CO₂-rich magmatic-hydrothermal fluid of the Qiyugou breccia pipe, Henan Province, China: Implication for breccia genesis and gold mineralization. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 12(2): 147–160
- Li SQ. 2003. The characters of wall rock alteration and its relation to gold-mineralization in Xiaojianshan gold deposit in Shanshan. *Contributions to Geology and Mineral Resources Research*, 18 (Suppl. 1): 100–102 (in Chinese with English abstract)
- Liu YS, Zong KQ, Kelemen PB and Gao S. 2008. Geochemistry and magmatic history of eclogites and ultramafic rocks from the Chinese continental scientific drill hole: Subduction and ultrahigh-pressure metamorphism of lower crustal cumulates. *Chemical Geology*, 247(1–2): 133–153
- Lottermoser BG. 1990. Rare-earth element and heavy-metal behaviour associated with the epithermal gold deposit on Lihir Island, Papua New Guinea. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 40(4): 269–289
- Lottermoser BG. 1992. Rare earth elements and hydrothermal ore formation processes. *Ore Geology Reviews*, 7(1): 25–41
- Lu XX, Yu ZP, Feng YL, Wang YT, Ma WF and Cui HF. 2002. Mineralization and tectonic setting of deep-hypabyssal granites in East Qinling Mountain. *Mineral Deposits*, 21(2): 168–178 (in Chinese with English abstract)
- Luan WL, Liu HJ and Shao KZ. 1988. A preliminary discussion on the characteristics of the wall-rock alteration and its relationship with the mineralization, "Qiyugou type gold deposits". *Journal of Hebei College of Geology*, 11(4): 1–10 (in Chinese with English abstract)
- Luan WL. 1991. The discovery and origin of ultramicro inclusions of native copper in adularia in the Qiyugou gold deposit, Henan Province. *Acta Mineralogica Sinica*, 11(3): 281–284 (in Chinese)
- Ludden JN, Daigneault R, Robert F and Taylor RP. 1984. Trace element mobility in alteration zones associated with Archean Au lode deposits. *Economic Geology*, 79(5): 1131–1141
- Luo MJ, Zhang FM, Dong QY, Xu YR, Li SM and Li KH. 1991. Molybdenum Deposits in China. Zhengzhou: Henan Press of Science and Technology, 1–452 (in Chinese)
- Luo MJ. 1992. Gold Deposit in Henan. Beijing: Seismological Press, 1–312 (in Chinese)
- Luo MJ, Wang ZZ, Zhang PY *et al.* 1996. *Contributions to Geology, Mineral Resources and Environment of Henan Province*. Beijing: China Environmental Science Press, 1–342 (in Chinese with English abstract)
- MacGeehan PJ and MacLean WH. 1980. An Archean sub-seafloor geothermal system, 'calc-alkali' trends, and massive sulphide genesis. *Nature*, 286(5775): 767–771
- MacLean WH and Kranidiotis P. 1987. Immobile elements as monitors of mass transfer in hydrothermal alteration: Phelps Dodge massive sulfide deposit, Matagami, Quebec. *Economic Geology*, 82(4): 951–962
- MacLean WH. 1988. Rare earth element mobility at constant inter-REE ratios in the alteration zone at the Phelps Dodge massive sulphide deposit, Matagami, Quebec. *Mineralium Deposita*, 23(4): 231–238
- Mao JW, Goldfarb RJ, Zhang ZW, Xu WY, Qiu YM and Deng J. 2002. Gold deposits in the Xiaolinling-Xiong'er-shan region, Qinling Mountains, Central China. *Mineralium Deposita*, 37(3–4): 306–325
- Mao JW, Xie GQ, Zhang ZH, Li XF, Wang YT, Zhang CQ and Li YF. 2005. Mesozoic large-scale metallogenic pulses in North China and corresponding geodynamic settings. *Acta Petrologica Sinica*, 21(1): 169–188 (in Chinese with English abstract)
- Martin RF. 1969. The hydrothermal synthesis of low albite. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 23(4): 323–339
- McDonough WF and Sun SS. 1995. The composition of the earth.

- Chemical Geology, 120(3-4): 223-253
- Michard A and Albarède F. 1986. The REE content of some hydrothermal fluids. *Chemical Geology*, 55(1-2): 51-60
- Michard A. 1989. Rare earth element systematics in hydrothermal fluids. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53(3): 745-750
- Mills RA and Elderfield H. 1995. Rare earth element geochemistry of hydrothermal deposits from the active TAG Mound, 26° N Mid-Atlantic Ridge. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(17): 3511-3524
- Monecke T, Kempe U and Götze J. 2002. Genetic significance of the trace element content in metamorphic and hydrothermal quartz: A reconnaissance study. *Earth and Planetary Science Letters*, 202(3-4): 709-724
- Nicholson K. 1993. *Geothermal Fluids: Chemistry and Exploration Techniques*. Berlin: Springer-Verlag, 1-263
- Nishimoto S and Yoshida H. 2010. Hydrothermal alteration of deep fractured granite: Effects of dissolution and precipitation. *Lithos*, 115(1-4): 153-162
- Pirajno F. 2009. *Hydrothermal Processes and Mineral Systems*. New York: Springer Verlag, 355-533
- Palacios CM, Hein UF and Dulski P. 1986. Behaviour of rare earth elements during hydrothermal alteration at the Buena Esperanza copper-silver deposit, northern Chile. *Earth and Planetary Science Letters*, 80(3-4): 208-216
- Pandarinath K, Dulski P, Torres-Alvarado IS and Verma SP. 2008. Element mobility during the hydrothermal alteration of rhyolitic rocks of the Los Azufres geothermal field, Mexico. *Geothermics*, 37(1): 53-72
- Parsapour A, Khalili M and Mackizadeh MA. 2009. The behaviour of trace and rare earth elements (REE) during hydrothermal alteration in the Rangan area (central Iran). *Journal of Asian Earth Sciences*, 34(2): 123-134
- Petersson J and Eliasson T. 1997. Mineral evolution and element mobility during episyenitization (dequartzification) and albitization in the postkinematic Bohus granite, Southwest Sweden. *Lithos*, 42(1-2): 123-146
- Peucker-Ehrenbrink B and Schnier C. 1992. Investigation of rare earth elements in quartz from the Bavarian Pfahl, Germany, by means of instrumental neutron activation analysis. *Nuclear Geophysics*, 6(2): 249-260
- Pirajno F. 1992. *Hydrothermal Mineral Deposits*. Springer Science & Business Media
- Rubin JN, Henry CD and Jonathan GP. 1993. The mobility of zirconium and other "immobile" elements during hydrothermal alteration. *Chemical Geology*, 110(1-3): 29-47
- Sakai H and Matsubaya. 1977. Stable isotopic studies of Japanese geothermal systems. *Geothermics*, 5(1-4): 97-124
- Salvi S and Williams-Jones AE. 1996. The role of hydrothermal processes in concentrating high-field strength elements in the Strange Lake peralkaline complex, northeastern Canada. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(11): 1917-1932
- Sasaki T, Kobayashi T, Takagi I and Moriyama H. 2006. Solubility measurement of zirconium (IV) hydroxide. *Radiochimica Acta*, 94(9-11): 489-494
- Schandl ES and Gorton MP. 1991. Postore mobilization of rare earth elements at Kidd Creek and other Archean massive sulfide deposits. *Economic Geology*, 86(7): 1546-1553
- Schandl ES, Gorton MP and Davis DW. 1994. Albitization at 1700 ± 2Ma in the Sudbury-Wanapitei Lake area, Ontario; Implications for deep-seated alkalic magmatism in the Southern Province. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 31(3): 597-607
- Seward TM. 1979. Hydrothermal transport and deposition of gold. In: Glover JE and Groves DI (eds.). *Gold Mineralization*. Perth: Univ. Western Australia, Extension Service, 3: 45-55
- Shao KZ, Wang BD, Wu XG *et al.* 1992. Characteristics of Qiyugou gold deposits and their prospecting perspective geological setting. *Journal of Hebei College of Geology*, 15(2): 105-194 (in Chinese with English abstract)
- Shao SC. 1995. Genesis of the explosion breccia-type gold deposits and their emplacement mechanism as exemplified by the Qiyugou gold mine, Henan Province. *Acta Mineralogica Sinica*, 15(2): 230-235 (in Chinese with English abstract)
- Shenberger DM and Barnes HL. 1989. Solubility of gold in aqueous sulfide solutions from 150 to 350°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53(2): 269-278
- Sverjensky DA. 1984. Europium redox equilibria in aqueous solution. *Earth and Planetary Science Letters*, 67(1): 70-78
- Tan WJ, Wei JH, Zhang KQ, Lu JP, Zhao JX and Bao MX. 2006. Analysis on the metallogenic characters of cryptoexplosion breccia type gold deposits: Case study of Buziwan Au deposit, Shanxi and Qiyugou, Henan Province. *Contributions to Geology and Mineral Resources Research*, 21(1): 15-18 (in Chinese with English abstract)
- Taylor RP and Fryer BJ. 1982. Rare earth element geochemistry as an aid to interpreting hydrothermal ore deposits. In: Evans AM (ed.). *Metallization Associated with Acid Magmatism*. New York: Wiley, 357-365
- Taylor RP and Fryer BJ. 1983. Rare earth element litho-geochemistry of granitoid mineral deposits. *Bulletin of Canadian Institute Mine Metallurgy*, 76: 74-84
- Terakado Y and Fujitani T. 1998. Behavior of the rare earth elements and other trace elements during interactions between acidic hydrothermal solutions and silicic volcanic rocks, southwestern Japan. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(11): 1903-1917
- Tian L, Xu LB and Liu GH. 2011. Metallogenic characteristics of cryptoexplosion breccia type gold deposit in Qiyugou, Henan Province. *Geology and Mineral Resources of South China*, 27(3): 180-183 (in Chinese with English abstract)
- Troll VR, Sachs PM, Schmincke HU and Sumita M. 2003. The REE-Ti mineral chevkinite in comenditic magmas from Gran Canaria, Spain: A SYXRF-probe study. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 145(6): 730-741
- Verma SP, Torres-Alvarado IS, Satir M and Dobson PF. 2005. Hydrothermal alteration effects in geochemistry and Sr, Nd, Pb, and O isotopes of magmas from the Los Azufres geothermal field (Mexico): A statistical approach. *Geochemical Journal*, 39(2): 141-163
- Vinokurov SF, Kovalenker VA, Safonov YG and Kerzin AL. 1999. REE in quartz from epithermal gold deposits: Distribution and genetic implications. *Geochemistry International*, 37(2): 145-152
- Wang BD. 1991. Enrichment regularity of gold in the Qiyugou explosive breccias type gold deposits, Henan Province. *Geology and Prospecting*, (9): 9-15 (in Chinese with English abstract)
- Wang BD and Li SR. 1996. Geology and geochemical features of the Qiyugou explosive breccia type gold deposits, Henan Province. *Geology-Geochemistry*, (6): 37-44 (in Chinese)
- Wang WX, Deng J, Gong QJ, Han ZW, Wu FF and Zhang GX. 2010. Relationship of Wuzhangshan, Huashan and Heyu granite rockmass with gold mineralization, in Xiong'er shan area, western Henan Province. *Gold*, 31(4): 12-17 (in Chinese with English abstract)
- Wang YR and Hu SX. 2001. Experimental study of gold activation-transportation in the process of potash metasomatism-alteration; North China platform gold deposit taken as an example. *Science in China (Series D)*, 44(1): 64-76
- Winchester JA and Floyd PA. 1977. Geochemical discrimination of different magma series and their differentiation products using immobile elements. *Chemical Geology*, 20: 325-343
- Wood SA. 1990. The aqueous geochemistry of the rare-earth elements and yttrium: 2. Theoretical predictions of speciation in hydrothermal solutions to 350°C at saturation water vapor pressure. *Chemical Geology*, 88(1-2): 99-125
- Xiong SF. 2011. Ore-forming fluid and metallogenic mechanism of the Qiyugou gold deposit, Henan Province, China. Master Degree Thesis. Wuhan: China University of Geoscience, 1-62 (in Chinese with English summary)
- Xiong SF, Yao SZ, Gong YJ, He MC, Qi DM and Xiang P. 2013. Critical-supercritical fluid inclusions characteristics and ore-forming fluid evolution of Qiyugou gold deposit, Henan Province. *Journal of Jilin University (Earth Science Edition)*, 44(1): 120-133 (in Chinese with English abstract)
- Xu LB. 2010. Study on the mineralization and prognosis in Qiyugou gold deposit, Henan Province. Ph. D. Dissertation. Beijing: China

- University of Geosciences, 1 - 135 (in Chinese with English abstract)
- Xu LB, Wang WD, Qin Z, Liu GH and Wang Z. 2010. Study on ore-forming material source of Qiyugou breccia-type gold deposit. *Mineral Exploration*, 1(1): 39 - 49 (in Chinese with English abstract)
- Yao JM, Zhao TP, Li J, Sun YL, Yuan ZL, Chen W and Han J. 2009. Molybdenite Re-Os age and zircon U-Pb age and Hf isotope geochemistry of the Qiyugou gold system, Henan Province. *Acta Petrologica Sinica*, 25(2): 374 - 384 (in Chinese with English abstract)
- Zhao TP, Zhou MF, Zhai MG and Xia B. 2002. Paleoproterozoic rift-related volcanism of the Xiong'er Group, North China craton: Implications for the breakup of Columbia. *International Geology Review*, 44(4): 336 - 351
- Zhang YH, Zhang SH, Han YG, Han J, Zhao YB and Pirajno F. 2005. Low-sulphidation epithermal gold-bearing Qiyugou breccia pipes, Xiong'er Mountain, China. In: Mao JW and Bierlein FP (eds.). *Mineral Deposit Research: Meeting the Global Challenge*, Vol 2. Berlin: Springer, 1111 - 1113
- Zhang YH. 2006. Alteration and the forming dynamic process of the Qiyugou breccia gold deposit. Ph. D. Dissertation. Beijing: China University of Geosciences, 1 - 128 (in Chinese with English abstract)
- Zhang YH, Zhang SH, Han YG, Han J, Zhao YB and Pirajno F. 2006. The adularia-calcite assemblage in Qiyugou gold-bearing breccia pipes and its mineralization significance. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 25(1): 77 - 84 (in Chinese with English abstract)
- Zhang YH, Zhang SH and Pirajno F. 2007. Fluidization: An important process in the formation of the Qiyugou Au-bearing breccia pipes in central China. *Acta Geologica Sinica*, 81(2): 226 - 238
- ### 附中文参考文献
- 陈衍景, 胡受奚, 富士谷. 1990. 三门峡-宝丰断裂存在的证据及若干问题讨论. *南京大学学报(地学版)*, (3): 75 - 84
- 陈衍景, 富士谷. 1992. 豫西金矿成矿规律. 北京: 地震出版社, 1 - 234
- 陈衍景, 崔毫, 富士谷, 陈泽铭, 胡受奚. 1992. 论祁雨沟式金矿. *矿产与地质*, 6(2): 103 - 110
- 陈衍景, 隋颖慧, Pirajno F. 2003. CMF模式的排他性依据和造山型银矿实例: 东秦岭铁炉坪银矿同位素地球化学. *岩石学报*, 19(3): 551 - 568
- 陈衍景, 倪培, 范宏瑞, Pirajno F, 赖勇, 苏文超, 张辉. 2007. 不同类型热液金矿系统的流体包裹体特征. *岩石学报*, 23(9): 2085 - 2108
- 第五春荣, 孙勇, 林慈鑫, 柳小明, 王洪亮. 2007. 豫西宜阳地区TTG质片麻岩锆石U-Pb定年和Hf同位素地质学. *岩石学报*, 23(2): 253 - 262
- 范宏瑞, 谢奕汉, 王英兰. 1993. 豫西花山花岗岩岩浆热液的性质及与金成矿的关系. *岩石学报*, 9(2): 136 - 145
- 范宏瑞, 谢奕汉, 赵瑞, 王英兰. 1994. 豫西熊耳山地区岩石和金矿床稳定同位素地球化学研究. *地质找矿论丛*, 9(1): 54 - 64
- 范宏瑞, 谢奕汉, 郑学正, 王英兰. 2000. 河南祁雨沟热液角砾岩型金矿床成矿流体研究. *岩石学报*, 16(4): 559 - 563
- 高永丰, 栾文楼, 魏瑞华, 李院生. 1995. 河南祁雨沟金矿流体包裹体研究. *地球化学*, 24(增刊): 150 - 159
- 韩以贵, 张世红, 白志达, 董进. 2006. 豫西地区熊耳群火山岩钠长石化研究及其意义. *矿物岩石*, 26(1): 35 - 42
- 韩以贵, 李向辉, 张世红, 张元厚, 陈福坤. 2007. 豫西祁雨沟金矿单颗粒和碎裂状黄铁矿Rb-Sr等时线定年. *科学通报*, 52(11): 1307 - 1311
- 河南省地质矿产局. 1989. 河南省区域地质志. 北京: 地质出版社, 1 - 774
- 胡受奚, 叶瑛, 方长泉. 2004. 交代蚀变岩岩石学及其找矿意义. 北京: 地质出版社, 1 - 264
- 黄志章, 李月湘, 王月莲. 1984. 花岗岩型铀矿床蚀变地球化学. *放射性地质*, (2): 18 - 26
- 李诺, 赖勇, 鲁颖准, 郭东升. 2008. 河南祁雨沟金矿流体包裹体及矿床成因类型研究. *中国地质*, 35(6): 1230 - 1239
- 李诺, 陈衍景, 孙亚莉, 胡海珠, 李晶, 张辉, 倪智勇. 2009. 河南鱼池岭铅矿床辉钨矿铷-锶同位素年龄及地质意义. *岩石学报*, 25(2): 413 - 421
- 李生全. 2003. 鄯善小尖山金矿床围岩蚀变特征及与金矿化的关系. *地质找矿论丛*, 18(增刊): 100 - 102
- 卢欣祥, 于在平, 冯有利, 王义天, 马维峰, 崔海峰. 2002. 东秦岭深源浅成型花岗岩的成矿作用及地质构造背景. *矿床地质*, 21(2): 168 - 178
- 栾文楼, 刘海军, 邵克忠. 1988. “祁雨沟式”金矿床围岩蚀变特征及其与矿化关系初探. *河北地质学院学报*, 11(4): 1 - 10
- 栾文楼. 1991. 河南祁雨沟金矿床冰长石中自然铜超显微包体的发现及成因. *矿物学报*, 11(3): 281 - 284
- 罗铭玖, 张辅民, 董群英, 许永仁, 黎世美, 李昆华. 1991. 中国钼矿床. 郑州: 河南科技出版社, 1 - 452
- 罗铭玖. 1992. 河南金矿概论. 北京: 地震出版社, 1 - 312
- 罗铭玖, 王泽众, 张鹏远等. 1996. 河南地质矿产与环境文集. 北京: 中国环境科学出版社, 1 - 342
- 毛景文, 谢桂青, 张作衡, 李晓峰, 王义天, 张长青, 李永峰. 2005. 中国北方中生代大规模成矿作用的期次及其地球动力学背景. *岩石学报*, 21(1): 169 - 188
- 邵克忠, 王宝德, 吴新国等. 1992. 祁雨沟地区爆发角砾岩型金矿成矿地质条件及找矿方向研究. *河北地质学院学报*, 15(2): 105 - 194
- 邵世才. 1995. 爆破角砾岩型金矿床的成因及其定位机制——以河南祁雨沟金矿为例. *矿物学报*, 15(2): 230 - 235
- 谭文娟, 魏俊浩, 张可清, 陆建培, 赵洁心, 鲍明学. 2006. 隐爆角砾岩型金矿床成矿特征浅析——以山西堡子湾、河南祁雨沟金矿床为例. *地质找矿论丛*, 21(1): 15 - 18
- 田磊, 许令兵, 刘国华. 2011. 河南祁雨沟隐爆角砾岩型金矿床成矿特征浅析. *华南地质与矿产*, 27(3): 180 - 183
- 王宝德. 1991. 河南祁雨沟爆发角砾岩型金矿床金的富集规律. *地质与勘探*, (9): 9 - 15
- 王宝德, 李胜荣. 1996. 河南祁雨沟爆发角砾岩型金矿床地质地球化学特征初步研究. *地质地球化学*, (6): 37 - 44
- 王卫星, 邓军, 龚庆杰, 韩志伟, 吴发富, 张改侠. 2010. 豫西熊耳山五丈山、花山、合峪花岗岩体与金成矿关系. *黄金*, 31(4): 12 - 17
- 王玉荣, 胡受奚. 2000. 钾交代蚀变过程中金活化转移实验研究——以华北地台金矿为例. *中国科学(D辑)*, 30(5): 499 - 508
- 熊索菲. 2011. 河南嵩县祁雨沟金矿成矿流体及成矿机制研究. 硕士学位论文. 武汉: 中国地质大学, 1 - 62
- 熊索菲, 姚书振, 宫勇军, 何谋春, 祁冬梅, 向鹏. 2014. 河南祁雨沟金矿临界-超临界包裹体特征及成矿流体演化. *吉林大学学报(地球科学版)*, 44(1): 120 - 133
- 许令兵. 2010. 河南嵩县祁雨沟金矿床成矿作用及找矿预测研究. 博士学位论文. 北京: 中国地质大学, 1 - 135
- 许令兵, 王文达, 秦臻, 刘国华, 王忠. 2010. 祁雨沟角砾岩型金矿成矿物质来源探讨. *矿产勘查*, 1(1): 39 - 49
- 姚军明, 赵太平, 李晶, 孙亚莉, 原振雷, 陈伟, 韩军. 2009. 河南祁雨沟金成矿系统辉钨矿Re-Os年龄和锆石U-Pb年龄及Hf同位素地球化学. *岩石学报*, 25(2): 374 - 384
- 张元厚. 2006. 祁雨沟角砾岩型金矿蚀变类型及其形成的动力学过程. 博士学位论文. 北京: 中国地质大学, 1 - 128
- 张元厚, 张世红, 韩以贵, 韩军, 赵英豪, Pirajno F. 2006. 祁雨沟含金角砾岩筒中的冰长石-方解石组合及其矿床地质意义. *岩石矿物学杂志*, 25(1): 77 - 84