



锡田矿田石英脉型钨矿床成矿流体

熊伊曲^{1,2}, 邵拥军^{1,2}, 刘建平^{1,2}, 隗含涛^{1,2}, 赵睿成^{1,2}

- (1. 中南大学 地球科学与信息物理学院 有色金属成矿预测与地质环境监测教育部重点实验室, 长沙 410083;
2. 中南大学 地球科学与信息物理学院 有色资源与地质灾害探查湖南省重点实验室, 长沙 410083)

摘要: 采用“流体包裹体组合(FIA)”的研究方法, 对矿田主成矿期早、中、晚阶段的流体包裹体进行显微测温 and 拉曼探针的分析。结果表明: 早阶段流体包裹体主要为水溶液包裹体和 CO₂ 三相包裹体, 中阶段主要为富液相水溶液包裹体和 CO₂ 两相包裹体, 晚阶段主要发育水溶液包裹体。从早阶段到晚阶段, 流体包裹体的均一温度逐渐降低, 盐度先升高再降低。3 个阶段中水溶液包裹体的组分主要为水, 除 CO₂ 外, 还检测到少量 H₂S、CH₄ 和 N₂。早阶段成矿流体在演化过程中发生以 CO₂ 逸失为特征的流体不混溶作用, 是该阶段含矿流体中络合物分解并沉淀成矿的主要因素; 中阶段成矿元素沉淀的主导因素则是流体的混合作用; 而晚阶段成矿元素沉淀的主导因素推测为流体体系的自然冷却。

关键词: 成矿流体; 石英脉型; 钨矿床; 锡田

中图分类号: P611.1

文献标志码: A

锡田超大型钨锡多金属矿田的发现是近 10 年来南岭地区钨锡找矿工作的重大进展之一^[1](Sn+W 储量 $\geq 30 \times 10^4$ t)。该矿田位于钦-杭成矿带中部, 该带是扬子与华夏两大古陆块碰撞拼贴形成的巨型板块结合带^[2-3], 为中国一条极为重要的北东向成矿带。该带内及其两侧分布有一大批大型-特大型的 W、Sn、Cu、Au、Pb、Zn、Ag 等多金属矿床, 如柿竹园、黄沙坪、芙蓉、新田岭、香花岭、九嶷山、姑婆山等。前人对锡田区花岗岩体的地球化学特征^[4-6]、成岩成矿时代^[7-8]、矿床地质特征和矿床成因^[9-14]等方面做了较为详尽的工作, 取得了一系列的认识和成果。姚远等^[6]对锡田岩体样品进行铀-铅定年显示岩体年龄有印支期和燕山期两期, 通过主量、微量、稀土元素分析认为锡田岩体为 A 型花岗岩, 是华夏地块古元古代地壳物质在伸展的构造背景下部分熔融的产物; 郭春丽等^[8]选取锡田辉钼矿样品进行 Re-Os 定年, 得出成矿年龄为 160 Ma 左右。但前人对矿田成矿流体的研究相对较少, 相关的工作仅限于垄上钨锡矿床的流体包裹体的显微测温方面^[15], 缺少从成矿流体角度来解释矿田成矿机制方面的研究, 且对于荷树下钨矿床和狗打栏钨矿床, 还未开展过流体方面的研究工作。随

着研究方法的进步和该地区地质工作进一步的开展, 对锡田矿田的成矿流体进行深入、系统的研究工作可以有助于对该矿田的成因机制进行合理的解释。

流体包裹体组合(FIA)理论是近年来流体包裹体研究的重要进展之一, FIA 是指通过岩相学方法能够分辨出来的、代表了一个在时间上分得最细的包裹体捕获事件的一组包裹体^[16]。FIA 的研究方法可以使测试的数据更具有效性、数据的结果更具代表性^[17]。

本文作者以石英及萤石中流体包裹体为研究对象, 在详细的岩相学观察的基础上, 采用流体包裹体组合(FIA)的研究方法对垄上钨锡矿床、荷树下钨矿床和狗打栏钨矿床的主要成矿阶段, 即石英-(辉钼矿)-黑钨矿脉、石英-(黑钨矿)-硫化物脉和石英-黄铁矿-萤石脉中流体包裹体进行了显微测温和激光拉曼光谱学测试, 并据此对该地区成矿流体的性质和流体中金属元素的沉淀机制进行探讨。

1 成矿地质背景

锡田锡多金属矿田位于扬子板块与华夏板块间的

基金项目: 中南大学“创新驱动计划”项目(2015CX008); 国家自然科学基金资助项目(41472302); 中国地质调查局整装勘查项目(12120114052101)

收稿日期: 2015-08-11; **修订日期:** 2016-01-21

通信作者: 邵拥军, 教授, 博士; 电话: 13973149482; E-mail: shaoyongjun@126.com

钦(州)-杭(州)结合带中部,南岭成矿带中段北缘,居NE向炎陵-郴州-蓝山与NW向安仁-龙南深大断裂的交汇部位,具有独特而又优越的成矿大地构造背景。出露的地层主要有下古生界奥陶系板岩、长石(石英)砂岩,上古生界泥盆系灰岩、石英砂岩和砾岩,石炭系砂页岩夹煤层,二叠系硅质岩、结核状灰岩。地区西北部出露白垩系红色砾岩。

矿田断裂分布广、规模大,且较复杂,大多成组分布,同时切割地层和花岗岩体。断裂以NE向和近SN向断裂最为发育,与成矿关系密切。在锡田岩体内部发育多组裂隙构造,这些裂隙控制了区内石英脉的产出。矿田内褶皱为一复式向斜,轴向为NE 30°~50°。

锡田岩体从中部将该向斜分割为东西两部分,中部地段仰起,两端倾伏。

本区岩浆岩主要为锡田复式岩体,空间形态似哑铃状,呈NNW向展布,出露面积约230 km²,花岗岩主体呈岩基产出,其余大小侵入体以岩株、岩枝形式侵位,有近40个。本区岩体主要分为两期,前人对锡田岩体成岩年龄做了较多测试表明锡田花岗岩主体黑云母二长花岗岩形成于印支期(228 Ma),补体花岗岩形成于燕山早期(155 Ma)^[18]。岩体的内外接触带和构造复合部位控制着矿产的分布和产出(见图1),尤其岩体中部港湾地带是含矿的富集部位。矿田内与岩体有关的钨锡矿化主要类型:接触交代矽卡岩型钨锡多金

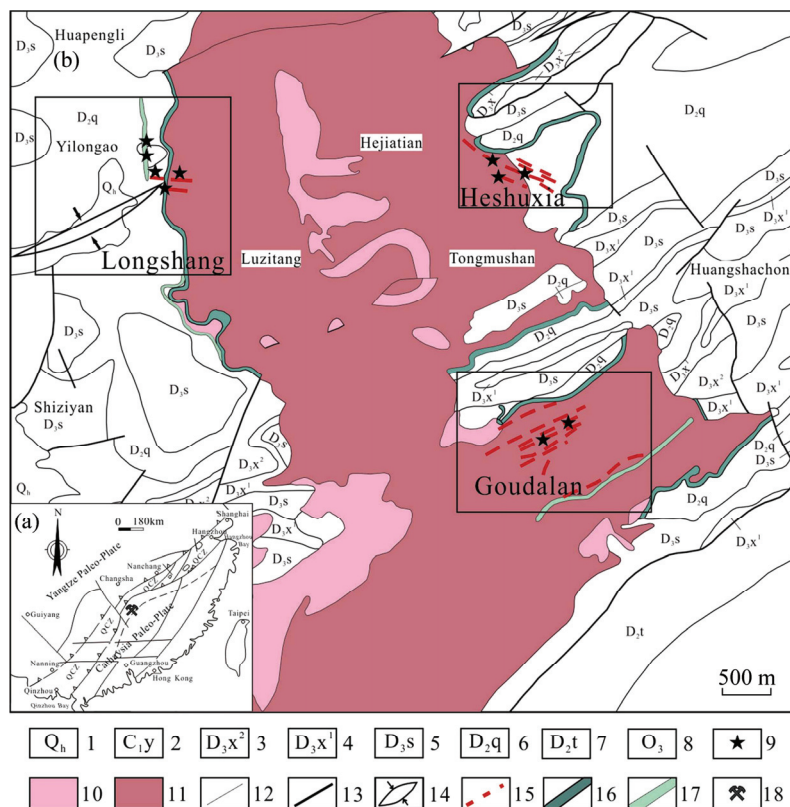


图1 锡田钨锡多金属矿田地质图(1—第四系; 2—石炭系下统; 3—泥盆系上统锡矿组上段; 4—泥盆系上统锡矿组下段; 5—泥盆系上统余田桥组; 6—泥盆系中统棋梓桥组; 7—泥盆系中统跳马涧组; 8—奥陶系上统; 9—采样位置; 10—燕山早期细粒花岗岩; 11—印支期中粒斑状花岗岩; 12—地质界线; 13—断层; 14—复式向斜; 15—石英脉型钨矿脉; 16—矽卡岩型矿体; 17—破碎带蚀变岩型钨锡多金属矿脉; 18—研究区大地构造位置; QCZ—钦杭结合带); (a)据文献[2]改编; (b)据矿田 1:50000 地质图改编

Fig. 1 Geological sketch map of the Xitian ore field (1—Quaternary; 2—Lower series of Carboniferous; 3—Upper member of Xikuangshan group of upper Devonian; 4—Lower member of Xikuangshan group of upper Devonian; 5—Shetianqiao group of upper Devonian; 6—Qixinqiao group of middle Devonian; 7—Tiaomajian group of middle Devonian; 8—Upper Ordovician; 9—Sampling location; 10—Fine-grained granite in early Yanshanian; 11—Medium-grained porphyritic granite in Indosinian; 12—Geological boundary; 13—Faults; 14—Complex syncline; 15—Quartz-tungstem vein; 16—Skarn type ore body; 17—Altered rock type W-Sn-Pb-Zn vein in fracture zone; 18—Tectonic position of study area; QCZ—Qinhang Combined Zone); (a) Modified by Ref. [2]; (b) Modified from 1:50000 geological map

属矿、断裂破碎带充填型钨锡多金属矿、石英脉型钨锡多金属矿、云英岩型钨锡多金属矿、蚀变岩体型钨锡多金属矿。此外, 岩体的西北和南部发育少量铅锌矿化点。

2 典型矿床地质特征

锡田矿田石英脉型矿床包括锡田岩体西部的垄上钨锡矿床部分矿体、岩体东部的荷树下石英脉型钨矿床和东部南段的狗打栏石英脉型钨矿床(见图1)。3个矿床均产在锡田岩体内部或围岩接触带附近, 且矿石类型类似, 矿物组合及围岩蚀变相同。基于野外观察的矿脉穿插关系及镜下矿物共生组合关系, 本文作者将锡田矿田与石英脉型矿体的热液成矿作用分为3个阶段, 即石英-(辉钼矿)-黑钨矿阶段(早阶段)、石英-(黑钨矿)-硫化物阶段(中阶段)和石英-黄铁矿-萤石阶段(晚阶段)。

2.1 垄上钨矿床

垄上钨锡多金属矿床是锡田地区规模最大的矿

床, 其资源远景达大型规模。矿床位于锡田岩体哑铃柄地段西部, 严塘复式向斜与岩体接触带部位。矿区由3条主矿脉(体)组成, 赋存在岩体与泥盆系中统棋梓桥组内外接触带, 由21号矽卡岩型锡矿体和20、22号破碎带蚀变岩型锡矿体组成, 并在垄背地区、马王山地区发育少量石英脉型矿体(见图2(a)和(b))。矿体形态简单, 矽卡岩型矿体多为规则的层状、似层状。22号破碎带蚀变岩型矿体位于岩体内接触带, 呈似层状、透镜状产出, 走向近南北, 倾向东, 矿脉走向长2700 m, 厚4.48~33.11 m。平均厚11.91 m, 单工程Sn品位 $0.14 \times 10^{-2} \sim 0.773 \times 10^{-2}$, 平均 0.269×10^{-2} 。WO₃品位 $0.038 \times 10^{-2} \sim 0.83 \times 10^{-2}$, 平均 0.281×10^{-2} 。石英脉型矿体局部出现分枝复合, 尖灭再现。矿石类型主要为矽卡岩型、破碎蚀变带型及少量石英脉型。矿石矿物主要为锡石、黑钨矿、白钨矿、黄铁矿、黄铜矿、闪锌矿、磁黄铁矿、方铅矿、毒砂、钛铁矿、赤铁矿、褐铁矿等, 脉石矿物为透辉石、萤石、石英等。矿石结构为他形-半自形粒状结构、交代(残余)结构、包含结构, 矿石构造主要为团块状-脉状-稀疏浸染状构造。围岩蚀变主要有矽卡岩化、云英岩化、萤石化、硅化等。

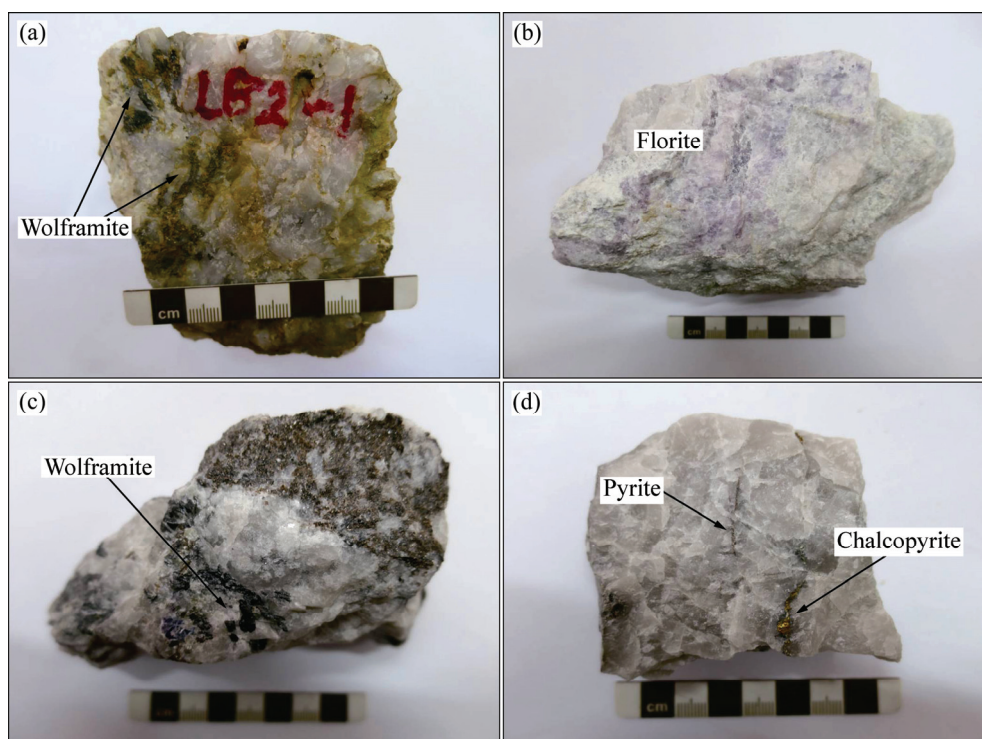


图2 锡田矿田石英脉型矿石手标本照片: (a) 垄上矿床含黑钨矿石英脉; (b) 含星点状黄铁矿萤石石英脉; (c) 荷树下矿床含黑钨矿石英脉; (d) 狗打栏矿床含黄铁矿黄铜矿石英脉

Fig. 2 Specimen of quartz vein type ore from Xitian ore field: (a) Wolframite-bearing quartz vein in Longshang deposit; (b) Pyrite-bearing fluorite vein; (c) Wolframite-bearing quartz vein in Heshuxia deposit; (d) Pyrite-chalcopyrite-bearing quartz vein in Goudalan deposit

2.2 荷树下钨矿床

荷树下石英脉型黑钨矿床位于锡田岩体哑铃柄地段东部, 石英脉型黑钨矿体呈雁列式分布, 走向较为一致, 近 180°, 倾角较陡, 为 80°以上。矿石类型主要为石英脉型黑钨硫化物矿石(见图 2(c))及部分矽卡岩型硫化物矿石。矿石中主要金属矿物为黑钨矿、辉钼矿、闪锌矿、黄铁矿, 次为黄铜矿、锡石、辉铋矿等, 矿区相对富集辉钼矿, 脉石矿物主要为石英、长石及云母。锡石呈半透明、半自形、短柱状分布。围岩蚀变主要为硅化、黑云母化、绢云母化及云英岩化。

2.3 狗打栏钨矿床

狗打栏矿床位于岩体哑铃柄地段东部南段, 小田复式向斜南部与岩体接触部位。主要发育石英脉型钨锡矿体, 矿脉赋存在岩体与泥盆系中统棋梓桥组、泥盆系上统锡矿山组下段内外接触带。矿脉厚度约 0.2~3 m, 呈似层状、透镜状。530 m 中段所见矿脉产状为 65°∠80°, 345°∠80°~85°。矿石类型主要为石英脉型黑钨矿硫化物矿石(见图 2(d))、矽卡岩型钨锡硫化物矿石及破碎蚀变岩型钨锡矿石。矿石矿物主要为黑钨矿、辉钼矿、锡石、黄铜矿、黄铁矿, 矿石为半自形-它形粒状结构, 星点状构造。黑钨矿颗粒从 1~2 mm 至 2 cm 不等, 辉钼矿呈薄膜状; 脉石矿物主要为石英、长石、萤石、电气石、绿泥石、绢云母等。围岩蚀变主要有云英岩化、绢云母化、黑云母化及硅化等。

3 样品采集及分析方法

测试样品采集于锡田矿区的堍上钨锡多金属矿

床、荷树下石英脉型黑钨矿床和狗打栏石英脉型黑钨矿床。具体采样位置如表 1 所列。

包裹体显微测温通过流体包裹体组合(FIA)对测温数据的有效性进行制约, 另外还有少量离散分布和簇状分布但测温数据有效的包裹体。测温工作在中南大学地球物理与信息工程学院的包裹体实验室完成。测温仪器为英国 Linkam THMSG 600 型显微冷热台(-196~600 ℃)。温度在 0 ℃以下时, 显微冷热台测试精度为±0.1 ℃; 0~30 ℃范围的测试精度为±0.5 ℃; 30 ℃以上时, 测试精度为 1 ℃。测试过程中, 升温速率为 0.2~10 ℃/min, 含 CO₂ 包裹体相转变温度附近的升温速率降为 0.1 ℃/min, 水溶液包裹体相变点附近的升温速率为 0.2~0.5 ℃/min, 基本保证相转变温度的准确性, 以便获得真实有效的数据。

激光拉曼原位分析在中国科学院广州地球化学研究所完成, 测试仪器为英国产 Renishaw-2000 型显微激光拉曼仪, 样品测试所用激光波长为 532.4 nm, 激光束斑 1~2 μm, 激光功率 20 mW, 曝光时间 30 s, 拉曼位移波数采用单晶硅校准。

4 流体包裹体

4.1 流体包裹体类型

通过野外采集样品及室内岩相学观察可知, 锡田矿田 3 个阶段的石英及萤石中发育大量流体包裹体。包括原生包裹体、假次生包裹体、次生包裹体。根据 ROEDDER^[19]和卢焕章等^[20]提出的流体包裹体在室温下相态分类准则及冷冻回温过程中包裹体相态变化, 可将锡田矿田的流体包裹体划分为富液相水溶液包裹

表 1 锡田矿田包裹体样品采集位置

Table 1 Sampling location of Xitian ore field

Sample number	Sampling positon	Lithology	Mineralization stage
HY1-1	Section 2, Huiyuan mine, Heshuxia deposit	Wolframite-quartz vein	Early stage
HY3	Pit, Huiyuan mine, Heshuxia deposit	Wolframite-quartz vein	Early stage
HY5	Huiyuan mine, Heshuxia deposit	Wolframite-molybdite-quartz vein	Early stage
HS1-1	Pit, Huapeng mine, Dahu village, Goudalan deposit	Wolframite-quartz vein	Early stage
LB1-4	Civil pit, Longbei group, Longshang village	Wolframite-quartz vein	Early stage
LB2-1	Civil pit, Longbei group, Longshang village	Wolframite-quartz vein	Early stage
LB3	Civil pit, Longbei group, Longshang village	Wolframite-molybdite-quartz vein	Early stage
HS-3	Pit 2, Huapeng mine, Dahu village, Goudalan deposit	Pyrite-chalcopyrite-quartz vein	Middle stage
LS6	Section 288, Longshang deposit	Chalcopyrite-arsenopyrite-quartz vein	Middle stage
LS2-2	Section 228, Longshang deposit	Pyrite-fluorite-quartz vein	Late stage
MWS-2	Pit, Longbei group, Longshang village	Flourite vein	Late stage

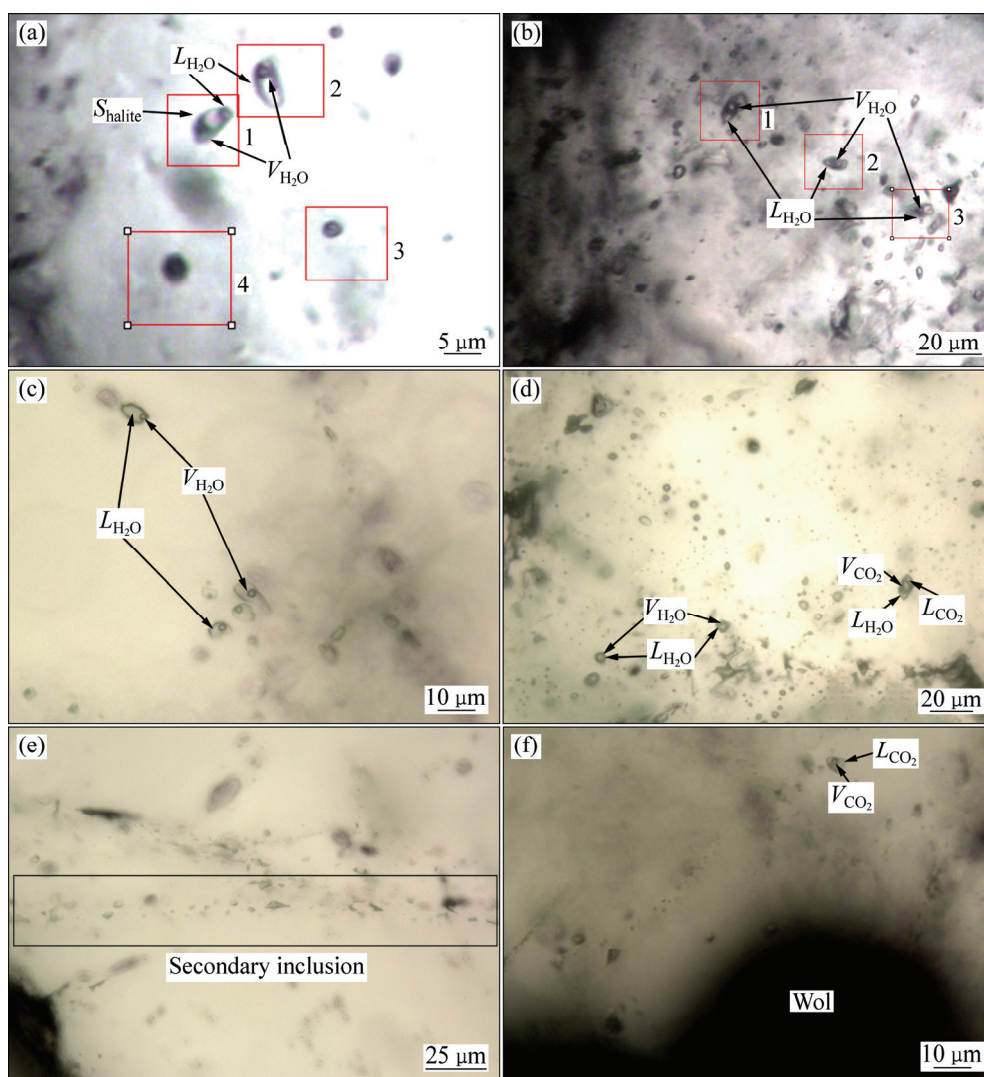


图 3 各类型流体包裹体显微照片(Wol—黑钨矿): (a) IV 型含石盐子晶包裹体与 Ia 型包裹体伴生; (b) Ia 型包裹体; (c) Ia 型包裹体; (d) III 型包裹体及 Ib 型包裹体; (e) 次生包裹体; (f) II 型包裹体

Fig. 3 Fluid inclusions of different types in Xitian ore field (Wol—Wolframite): (a) IV type bearing halite daughter minerals fluid inclusions associated with Ia type fluid inclusions; (b) Ia type fluid inclusions; (c) Ia type fluid inclusions; (d) III type and Ib type fluid inclusions; (e) Secondary inclusion; (f) II type fluid inclusions

体(Ia 型)、富气相水溶液包裹体(Ib 型)、CO₂ 包裹体(II 型)、含 CO₂ 的三相水溶液包裹体(III 型)和含子晶包裹体(IV 型)五类:

I 型(Ia 型+Ib 型): 水溶液包裹体, 在室温下, 该类型包裹体又可分为富液相(Ia 型, 见图 3(a)~(c))和富气相包裹体(Ib 型, 见图 3(d)), 部分为纯液相, 没有发现子矿物。该类包裹体常呈椭圆形或负晶形, 少数形状不规则, 大小为 5~20 μm。该类型包裹体在整个矿田中的各个矿床中均有出现, 占整个包裹体总量的 80%以上, 并且不同矿床包裹体的充填度有所变化, 在成矿晚阶段, 由于包裹体形成温度较低, 缺乏

成核条件, 故在室温下见不到气泡, 主要发育纯液相包裹体, 代表了一种低温成矿环境^[21]。在荷树下和狗打栏矿床中主要为富液相包裹体(Ia 型), 液态水的充填度为 75%~85%, 此类包裹体多属于假次生包裹体, 常呈线性分布; 垄上矿床主要为富气相包裹体(Ib 型)。此外, 还存在少量的次生包裹体(见图 3(e)), 尺寸<5 μm。

II 型: CO₂ 包裹体(见图 3(f)), 该类包裹体多呈两相, 据其气液比可分为: 富气相和富液 CO₂ 包裹体。富液相 CO₂ 包裹体较暗, 常温下很难见到 CO₂ 气泡。其分布不均匀, 形态多为椭圆形和不规则形等, 包裹

体长轴长一般为 3~8 μm, 常见于垄上矿床的垄背地区的含黑钨矿石英中, 但马王山地区中也能观察到, 数量不及垄背地区。富气相 CO₂ 包裹体气体相占比比例约为 70%~80%, 仅仅在沿着黑色半透明包裹体的边部有少量的液相 CO₂。在单偏光镜下, 该类型包裹体多为黑色, 包裹体中心存在一个亮点。

III型: CO₂-H₂O 三相包裹体(见图 3(d)), 这类包裹体通常在室温下呈三相($V_{\text{CO}_2} + L_{\text{CO}_2} + L_{\text{H}_2\text{O}}$)。该类包裹体主要出现在垄背地区, 形态呈椭圆形, 数量较少, 包裹体大小 8~15 μm 左右, 气相比能达到 40%, 与 I 型包裹体共生。

IV型: 含子晶包裹体(见图 3(a))。在室温下通为 $L_{\text{H}_2\text{O}} + V_{\text{H}_2\text{O}} + S$, 根据子矿物的折射率、形态及熔化温度^[22], 判断固体相(S)为石盐晶体。包裹体形态较规则, 大小 9~10 μm。此类包裹体与 I 型包裹体共生, 丰度极低, 此次工作中仅见 2 例。

4.2 流体包裹体显微测温

4.2.1 石英-(辉钼矿)-黑钨矿阶段

黑钨矿辉钼矿石英脉的流体包裹体包括 I 型包裹体和III型包裹体, 且IV型含石盐子晶包裹体也主要出现在该阶段。其测温及计算结果如表 2 所示, 并将均一温度和盐度投成直方图(见图 4)。可知 I a 型包裹体均一温度范围 187~348 ℃, 峰值为 240 ℃, 盐度范围 6.9%~18.2%, 峰值为 11%, 均一至液相; I b 型包裹体均一温度范围 202~382 ℃, 峰值为 240 ℃左右, 盐度范围 4.3%~13.1%, 峰值为 6%, 主要均一至气相;

III型包裹体均一温度范围 277~364 ℃, 峰值为 320 ℃, 盐度范围 1.8%~4.9%, 峰值为 2%, 均一至气相, 三相点温度为-58.6~-56.9 ℃, 低于纯 CO₂ 的三相点(-56.6 ℃), 指示除 CO₂ 外, 还混有其他挥发组分^[22], 这也被其后的流体包裹体激光拉曼测试所证实。IV型含石盐子晶包裹体较少, 本次研究工作仅见两例, 测得其熔化温度为 282 ℃和 301 ℃。

4.2.2 石英-(黑钨矿)-硫化物阶段

石英硫化物脉中流体包裹体中包括 I a 型包裹体和 II 型包裹体。测温及计算结果表明, I a 型包裹体均一温度范围 122~278 ℃, 峰值为 140 ℃, 盐度范围 7.3%~24.4%, 峰值为 10%, 均一至液相; II 型包裹体为 CO₂ 包裹体, 三相点温度为-55.9~-58.9 ℃, 均一至气相。

4.2.3 石英-黄铁矿-萤石阶段

含黄铁矿萤石石英脉中流体包裹体主要为 I a 型包裹体。测温及计算结果表明: 均一温度范围 92~172 ℃, 峰值在 130 ℃, 盐度范围 0.2%~5.3%, 峰值在 1%, 均一至液相。

4.3 流体包裹体的激光拉曼测定

对成矿 3 个阶段不同类型代表性流体包裹体的成分进行了激光拉曼探针分析。测试结果显示, 锡田矿田的流体包裹体成分十分复杂。早阶段 I a 型流体包裹体中检测到宽泛的液相 H₂O 包络峰(见图 5(a)), 该阶段III型包裹体除检测到 CO₂ 外, 均检测到不同程度的 H₂S(见图 5(b))、CH₄ 和 C₂H₂ 等还原性气体, 并含

表 2 锡田矿田流体包裹体显微测温结果

Table 2 Thermometric experimental data of fluid inclusion from the Xitian ore field

Sample	Host mineral	FI type	N	Size/μm	f/%	$t_{m, \text{CO}_2} / ^\circ\text{C}$	$t_{m, \text{ice}} / ^\circ\text{C}$	$t_{m, \text{Cl}} / ^\circ\text{C}$	$t_{h, \text{CO}_2} / ^\circ\text{C}$	$t_h / ^\circ\text{C}$	Salinity/%
Quartz-(molybdenite)-wolframite vein	Quartz	I a	45	3.2~13.7	10~50		-14.3~-3.6			187~348	6.9~18.2
		I b	26	4.4~12.4	60~85		-9.2~-2.6			202~382	4.3~13.1
		III	8	5.7~10.0	25~35	-58~-56.9		7.5~9.1	27.8~30.5	277~364	1.8~4.9
		IV	2	8.0~9.3	10~15					282~301	
Quartz-(wolframite)-sulfide vein	Quartz	I a	26	4.4~15.5	10~50		-22.5~-4.6			122~278	7.3~24.4
		II	3	8.8~11.9	50~80	-55.9~-58.9			27.0~30.8		
Quartz-pyrite-fluorite vein	Fluorite	I a	17	5.5~54.7	8~35		-3.2~-0.1			92~172	0.2~5.3

N—Frequency; f—Volume fraction of vapor; t_{m, CO_2} —Melting temperature of CO₂; $t_{m, \text{ice}}$ —Final melting temperature of ice; $t_{m, \text{Cl}}$ —Melting temperature of CO₂ clathrate; t_{h, CO_2} —Partial homogenization temperature of CO₂; t_h —Homogenization temperature.

有少量 N_2 。相对于 H_2O , 在拉曼谱图上出现典型的 CO_2 谱峰, 典型的 N_2 谱峰以及 CH_4 谱峰(见图 5(c)), 个别还含有 C_2H_2 谱峰(见图 5(d))。中阶段流体包裹体中 CO_2 与还原性气体含量较之早阶段相比, 明显减少(见图 5(e))。晚阶段流体包裹体中基本未见 CO_2 , 但局部含少量 C_2H_4 (见图 5(f))。

5 分析与讨论

5.1 成矿流体的性质

流体包裹体测试结果表明, 锡田矿田主成矿期早阶段的黑钨矿-(辉钼矿)-石英脉的成矿流体为中-高

温、低盐度的 $\text{NaCl-H}_2\text{O-CO}_2$ 流体体系; 中阶段硫化物-(黑钨矿)-石英脉的成矿流体为中-高温、中-低盐度的 $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ 流体体系, 晚阶段萤石-石英脉的成矿流体为低温、低盐度的 $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ 流体体系。从成矿早阶段到晚阶段, 流体的温度降低明显(见图 4); 从早阶段到中阶段盐度小幅升高, 可能是由于溶解于流体中 CO_2 相分离出来所导致。从中阶段到晚阶段, 盐度降低(见图 4)。

根据流体包裹体的显微测温数据, 利用 Flnconr 软件^[23]对锡田矿田成矿流体的密度和压力进行了计算。结果表明, 石英-(辉钼矿)-黑钨矿阶段 I 型包裹体流体密度范围 $0.63\sim 1.06\text{ g/cm}^3$, 石英-(黑钨矿)-硫化物阶段 I 型包裹体流体密度范围 $0.78\sim 1.12\text{ g/cm}^3$,

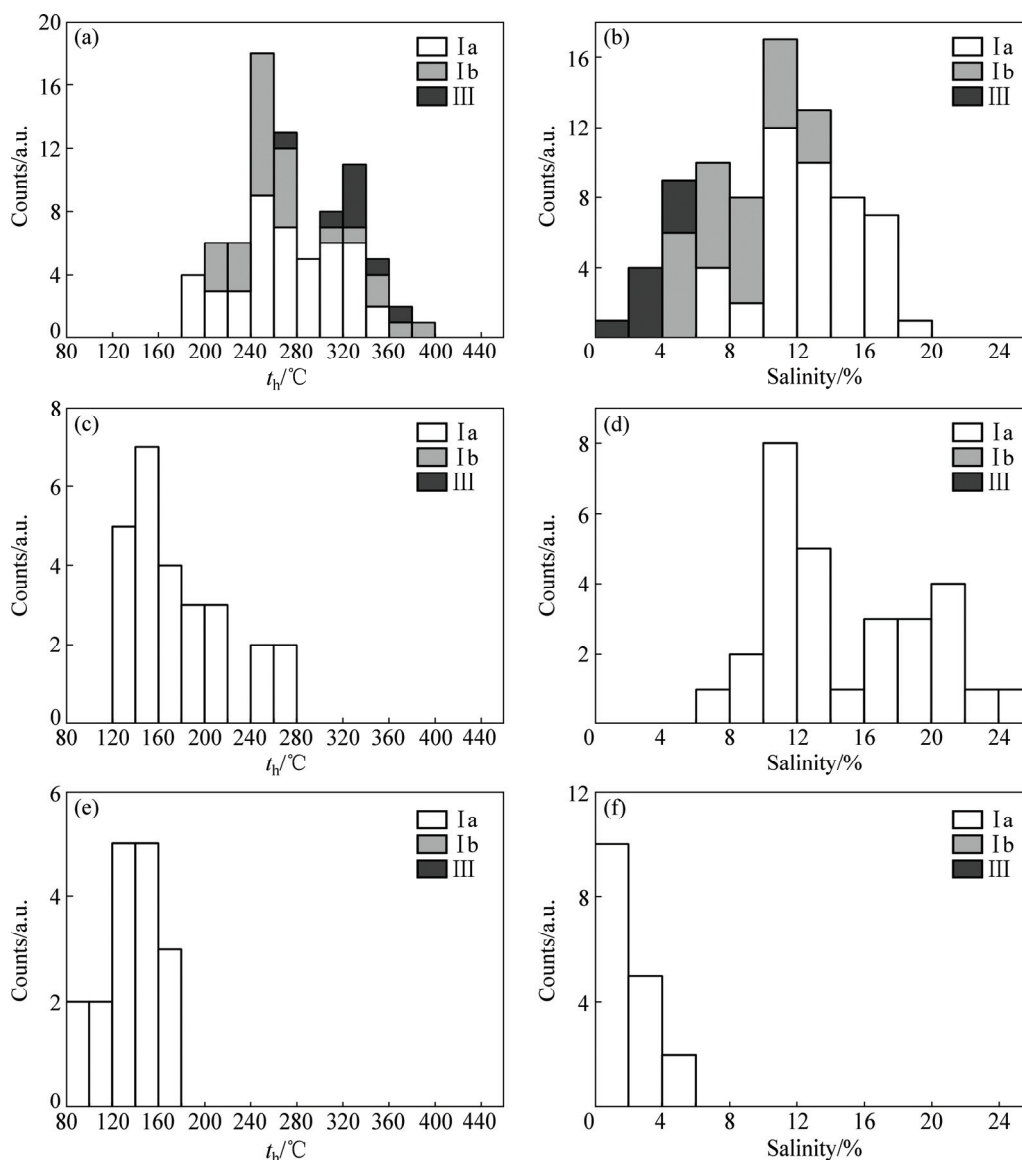


图4 各阶段流体包裹体均一温度及盐度直方图

Fig. 4 Histogram of homogenization temperature and salinity in fluid inclusions from Xitian ore field: (a), (b) Quartz-(molybdenite)-wolframite stage; (c), (d) Quartz-(wolframite)-sulfide stage; (e), (f) Quartz-pyrite-fluorite stage

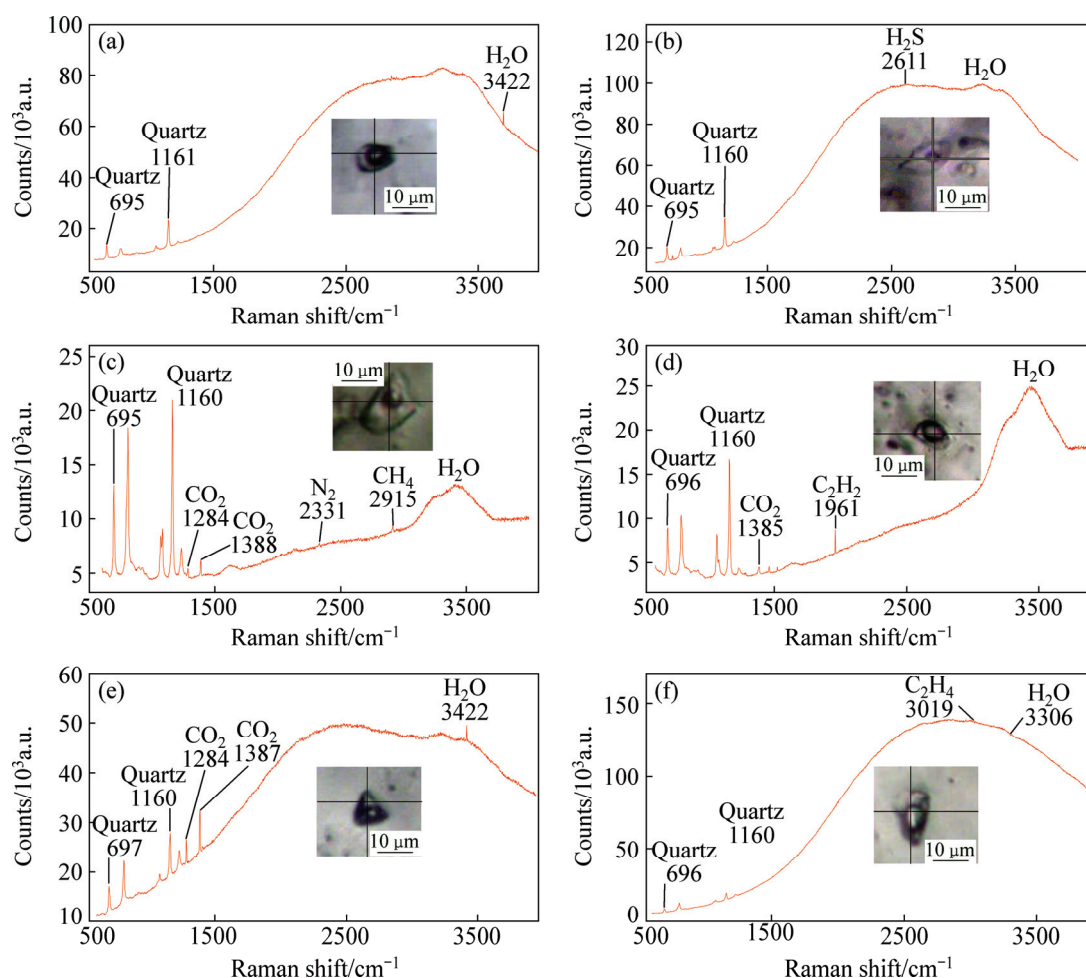


图5 锡田矿田流体包裹体激光拉曼图谱: (a) 早阶段 I a 型包裹体; (b) 早阶段 III 型包裹体; (c) 早阶段 I a 型包裹体; (d) 早阶段 I b 型包裹体; (e) 中阶段 I a 型包裹体; (f) 晚阶段 I a 型包裹体

Fig. 5 Raman spectra of fluid inclusions in wolframite quartz veins of Xitian ore field: (a) I a type fluid inclusion at early stage; (b) III type fluid inclusion at early stage; (c) I a type fluid inclusion at early stage; (d) I b type fluid inclusion at early stage; (e) I a type fluid inclusion at middle stage; (f) I a type fluid inclusion at late stage

石英-萤石阶段 I 型包裹体流体密度范围 $0.91\sim 1.07\text{ g/cm}^3$ 。可以看出,从早阶段到晚阶段,流体的密度逐渐增大,可能是由于流体中挥发组分的不断逸失所导致。而由激光拉曼分析可知,早阶段流体富 CO_2 ,而中阶段 CO_2 含量逐渐减少,至晚阶段几乎不含 CO_2 ,推测流体密度的增大可能是由于流体中 CO_2 的逸失所致。

卢焕章等^[20]认为,若在薄片中看到同时捕获的纯 H_2O 包裹体(盐度 $<5\%$ 即可认为是纯 H_2O 包裹体)和纯 CO_2 包裹体,则可以通过测得纯 H_2O 包裹体和纯 CO_2 包裹体的均一温度,在 H_2O 和 CO_2 体系联合温度-压强图解上获得包裹体的捕获压力。本文作者利用 3 个阶段包裹体捕获的两个端元组分进行等容线相交法估算压力,其中水端元密度由 I 型包裹体(盐度 $<5\%$)

计算得出,为 $0.79\sim 0.95\text{ g/cm}^3$; CO_2 密度由 II 型包裹体计算得出,为 $0.65\sim 0.70\text{ g/cm}^3$ 。将两端元流体密度投影温度-压强图上(见图 6),可知捕获压力范围为 $37\sim 116\text{ MPa}$ 。高压部分按照静岩压力估算成矿深度(ρ 为大陆岩石平均密度,为 2.70 g/cm^3 , g 取 9.8 m/s^2),计算公式: $H=p/(\rho g)$ 。采用最高压力 116 MPa 估算得出深度 4.38 km ,为深度的上限。

5.2 成矿流体的演化

在石英-(辉钼矿)-黑钨矿阶段,III型包裹体较为发育,且该类包裹体和 I 型包裹体共生于同一流体包裹体组合(FIA)的现象较为常见,显示两者同时捕获的特征。在显微测温过程中, I 型包裹体和 III 型包裹体表现出不同的均一方式, I 型包裹体均一到液相,

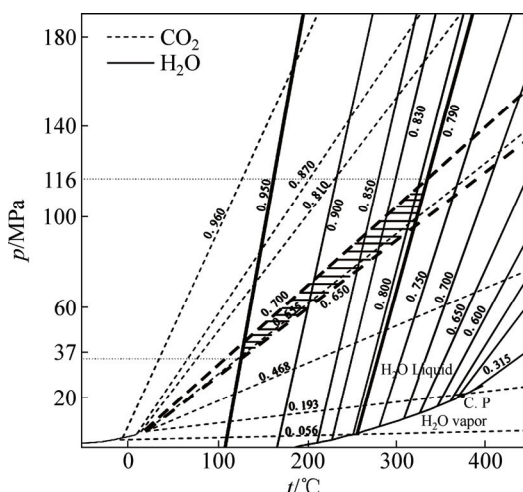


图6 H₂O和CO₂体系联合p-t图解(图7中数据为密度, g/cm³, 据Roedder and Bodnar, 1980)

Fig. 6 *p-t* diagrams of H₂O-CO₂ system (Data in figure is density of H₂O or CO₂, g/cm³; Modified from Roedder and Bodnar, 1980)

III型包裹体均一到气相, I型包裹体的均一温度范围187~348 °C, 峰值为240 °C, 盐度范围6.9%~18.2%, 峰值为11%, III型包裹体均一温度范围277~364 °C, 峰值为320 °C, 盐度范围1.8%~4.9%, 峰值为2%, III型包裹体均一温度高于I型包裹体, 而盐度低于I型包裹体, 以上现象表明, 捕获后的流体发生了不混溶作用^[24]。造成富液相两相水溶液包裹体盐度高于含CO₂水溶液包裹体的原因可解释为在发生流体不混溶时, 由于压力和温度的降低, 使得在较高压力和温度条件下溶解于流体中CO₂相分离出来, 并由于气体的逸失, 导致剩余流体中的盐度的升高^[25]。

在流体包裹体均一温度-盐度关系图(见图7)上可以明显地看出, 锡田矿田石英-(辉钼矿)-黑钨矿阶段

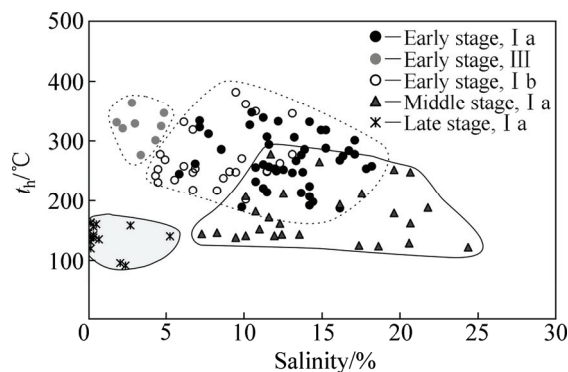


图7 各阶段流体包裹体盐度-均一温度关系图

Fig. 7 Salinity-homogeneous temperature fluid inclusions plots of different stages

的流体在演化过程中经历了不混溶作用。

本次研究在黑钨矿-石英脉中IV型包裹体还不同程度的检测到CH₄组分。已有研究表明, CH₄组分的加入可以使NaCl-H₂O-CO₂流体在更深的部位发生不混溶作用^[26]。

相对于早阶段的石英-(辉钼矿)-黑钨矿脉, 中阶段石英-(黑钨矿)-硫化物脉中未发现III型包裹体, 该阶段脉中I型包裹体的盐度变化范围较大, 且均一温度与盐度之间有较为明显的线性关系, 随着温度的逐渐升高, 盐度表现为逐渐降低(见图7), 显示了一定的流体混合特征。指示了在流体演化过程中, 可能发生了高温、低盐度的流体与低温、高盐度流体的混合作用。该阶段流体混合作用也得到了前人工作的证实。杨晓君等^[15]结合³He/⁴He比值以及在锡田花岗岩中存在大量铁镁质包体, 认为成矿流体为地幔、地壳和大气水的混合产物。刘云华等^[27]也认为成矿流体可能为地幔、地壳和大气水的混合产物, 但以地幔流体为主。前人也证实, 由于地幔流体中富含大量挥发份, 导致地幔流体中的盐度并不高^[28-29], 而大气水及地壳流体可能由于运移过程中萃取了围岩的可溶性物质, 导致盐度较高。本次流体包裹体研究工作进一步证实了石英-(黑钨矿)-硫化物段流体的混合作用。

研究表明: 钨在成矿流体中呈多种络合物的形式迁移^[30]。而热液型钨矿床的成矿作用, 本质上就是流体中钨的络合物的分解、沉淀作用。钨的络合物在热液中分解、沉淀的机制一般被解释成流体体系的自然冷却^[31-33]、不同流体的混合^[31, 34, 34-39]、流体的不混溶(沸腾或CO₂的泡腾)^[31-32, 40-45]、压力的降低^[42]、围岩中非极性挥发份的加入^[33]、pH值升高及水岩反应^[32, 42, 46-48]等。其中, GRAUPNER等^[45]对蒙古阿尔泰地区Kyzyltau钨(钼)矿床的成矿流体进行研究, 表明流体的不混溶会导致流体pH值变化, 从而引起钨的沉淀成矿; 王旭东等^[25]对江西黄沙石英脉型钨矿床的流体包裹体进行研究也表明流体的不混溶是含矿流体中络合物分解并沉淀成矿的主要因素。大量研究表明: 不同流体的混合和流体的不混溶作用是含矿流体中钨的络合物的分解、沉淀的主要机制^[25]。

本研究中对锡田矿田的流体包裹体研究工作表明, 其早阶段石英-(辉钼矿)-黑钨矿脉的成矿流体在演化过程中发生了以CO₂逸失为特征的流体不混溶作用, 流体不混溶作用是该阶段含矿流体中络合物分解并沉淀成矿的主要因素。中阶段石英-(黑钨矿)-硫化物脉中成矿元素沉淀的主导因素则是流体的混合作用。而晚阶段石英-黄铁矿-萤石脉中成矿元素沉淀的主导因素推测为流体体系的自然冷却。

5.3 成矿机制

锡田矿田的流体包裹体研究表明, 早阶段石英-(辉钼矿)-黑钨矿脉与中阶段石英-(黑钨矿)-硫化物脉的成矿流体具有不同的演化过程, 并因此导致成矿元素沉淀方式的不同。早阶段石英-(辉钼矿)-黑钨矿脉成矿的主要方式为含矿流体发生以 CO_2 逸失为特征的不混溶作用, 其成矿过程可能为: 锡田燕山早期岩浆作用形成含矿流体, 具有较大的内压, 在岩浆期后热动力的作用下, 沿矿田发育的断裂向裂隙发育的低压带运移。随着成矿作用进行及温度、压力等条件的改变, 成矿流体发生了以 CO_2 等挥发分逸失为特征的不混溶作用。流体不混溶使含矿流体的物理化学条件发生变化, 导致含矿流体中的络合物分解, 且由于 CO_2 等挥发分的逸失导致残余流体浓度升高。同时, 流体中的金属络合物分解, WO_4^{2-} 与流体中的 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 等金属阳离子结合而沉淀成矿。中阶段石英-(黑钨矿)-硫化物脉成矿的主要由流体的混合所导致, 其成矿过程可能为: 早阶段的地幔流体与萃取了围岩和裂隙中一定量金属元素的地壳流体以及大气水混合, 引起流体体系物理化学条件的不断改变, 同时, 金属络合物分解, Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 S^{2-} 等离子在有利的构造地段沉淀成矿。晚阶段石英-黄铁矿-萤石脉主要由于成流体体系的自然冷却所导致, 其成矿过程可能为: 随着成矿流体温度、压力的不断降低, 大量成矿金属元素的沉淀, 流体中剩余的 Ca^{2+} 、 Fe^{2+} 、 S^{2-} 、 F^- 等离子在构造裂隙及前期形成的脉体的微裂隙中沉淀。

6 结论

1) 锡田矿田主成矿期早阶段的黑钨矿-(辉钼矿)-石英脉的成矿流体为中-高温、低盐度的 $\text{NaCl-H}_2\text{O-CO}_2$ 流体体系; 中阶段硫化物-(黑钨矿)-石英脉的成矿流体为中-高温、中-低盐度的 $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ 流体体系, 晚阶段萤石-石英脉的成矿流体为低温、低盐度的 $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ 流体体系。从成矿早阶段到晚阶段, 流体的温度降低明显, 从早阶段到中阶段盐度小幅升高, 从中阶段到晚阶段, 盐度降低。利用 3 个阶段包裹体捕获的两个端元组分进行等容线相交法估算成矿深度上限为 4.38 km。

2) 矿田早阶段石英-(辉钼矿)-黑钨矿脉的成矿流体在演化过程中发生了以 CO_2 逸失为特征的流体不混溶作用, 流体不混溶作用是该阶段含矿流体中络合物分解并沉淀成矿的主要因素。中阶段石英-(黑钨

矿)-硫化物脉中成矿元素沉淀的主导因素则是流体的混合作用。而晚阶段石英-黄铁矿-萤石脉中成矿元素沉淀的主导因素推测为流体体系的自然冷却。

REFERENCES

- [1] 伍式崇, 龙自强, 曾桂华, 龙伟平. 湖南锡田地区锡铅锌多金属矿勘查主要进展及找矿前景[J]. 华南地质与矿产, 2011, 27(2): 100-104.
WU Shi-chong, LONG Zi-qiang, ZENG Gui-hua, LONG Wei-ping. Prospecting progress and potential of Sn-Pb-Zn polymetallic deposits in Xitian Area, Hunan Province[J]. Geology and Mineral Resources of South China, 2011, 27(2): 100-104.
- [2] 杨明桂, 黄水保, 楼法生, 唐维新, 毛素斌. 中国东南陆区岩石圈结构与大规模成矿作用[J]. 中国地质, 2009, 36(3): 528-543.
YANG Ming-gui, HUANG Shui-bao, LOU Fa-sheng, TANG Wei-xin, MAO Su-bin. Lithospheric structure and large-scale metallogenic processing in Southeast China continental area[J]. Chinese Geology, 2009, 36(3): 528-543.
- [3] 毛景文, 陈懋弘, 袁顺达, 郭春丽. 华南地区钦杭成矿带地质特征和矿床时空分布规律[J]. 地质学报, 2011, 85(5): 636-658.
MAO Jing-wen, CHEN Mao-hong, YUAN Shun-da, GUO Chun-li. Characteristics and spatial-temporal regularity of mineral deposits in Qinhang (or Shihang) metallogenic Belt, South China[J]. Acta Geologica Sinica, 2011, 85(5): 636-658.
- [4] 马铁球, 王先辉, 柏道远. 锡田含 W, Sn 花岗岩体的地球化学特征及其形成构造背景[J]. 华南地质与矿产, 2004(1): 11-16.
MA Tie-qiu, WANG Xian-hui, BO Dao-yuan. Geochemical characteristics and its tectonic setting of the Xitian tungsten-tin-bearing granite pluton[J]. Geology and Mineral Resources of South China, 2004(1): 11-16.
- [5] 马丽艳, 付建明, 伍式崇, 徐德明, 杨晓君. 湘东锡田垄上锡多金属矿床 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 同位素定年研究[J]. 中国地质, 2008, 35(4): 706-713.
MA Li-yan, FU Jian-ming, WU Shi-chong, XU De-ming, YANG Xiao-jun. $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ isotopic dating of the Longshang tin-polymetallic deposit, Xitian orefield, eastern Hunan[J]. Chinese Geology, 2008, 35(4): 706-713.
- [6] 姚远, 陈骏, 陆建军, 章荣清. 湘东锡田 A 型花岗岩的年代学、Hf 同位素、地球化学特征及其地质意义[J]. 矿床地质, 2013, 32(3): 467-488.
YAO Yuan, CHEN Jun, LU Jian-jun, ZHANG Rong-qing. Geochronology, Hf isotopic compositions and geochemical characteristics of Xitian A-type granite and its geological significance[J]. Mineral Deposits, 2013, 32(3): 467-488.
- [7] 周云, 梁新权, 梁细荣, 伍式崇, 蒋英, 温淑女, 蔡永丰. 湖南锡田含 W-Sn A 型花岗岩年代学与地球化学特征[J]. 大

- 地构造与成矿学, 2013, 37(3): 511–529.
- ZHOU Yun, LIANG Xin-quan, LIANG Xi-rong, WU Shi-chong, JIANG Ying, WEN Shu-nü, CAI Yong-feng. Geochronology and geochemical characteristics of the Xitian tungsten-tin-bearing a-type granites, Hunan Province, China[J]. *Geotectonica et Metallogenia*, 2013, 37(3): 511–529.
- [8] 郭春丽, 李超, 伍式崇, 许以明. 湘东南锡田辉钼矿 Re-Os 同位素定年及其地质意义[J]. 岩矿测试, 2014, 33(1): 142–152.
- GUO Chun-li, LI Chao, WU Shi-chong, XU Yi-ming. Molybdenite Re-Os isotopic dating of Xitian deposit in Hunan Province and its geological significance[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2014, 33(1): 142–152.
- [9] 曾桂华, 胡永哉, 余阳春. 湘东锡田垄上矽卡岩型锡多金属矿床地质特征及找矿前景[J]. 华南地质与矿产, 2005(2): 68–72.
- ZENG Gui-hua, HU Yong-zai, YU Yang-chun. Geological characteristics and prospecting potential of the Longshang skarn tin-polymetallic deposit in Xitian orefield, eastern Hunan Province[J]. *Geology and Mineral Resources of South China*, 2005(2): 68–72.
- [10] 罗洪文, 曾钦旺, 曾桂华, 伍式崇, 余阳春. 湘东锡田锡矿田矿床地质特征及矿床成因[J]. 华南地质与矿产, 2005(2): 61–67.
- LUO Hong-wen, ZENG Qin-wang, ZENG Gui-hua, WU Shi-chong, YU Yang-chun. Geological characteristics and origin of the Xitian tin orefield in eastern Hunan Province[J]. *Geology and Mineral Resources of South China*, 2005(2): 61–67.
- [11] 蔡新华, 贾宝华. 湖南锡田锡矿的发现及找矿潜力分析[J]. 中国地质, 2006, 33(5): 1100–1108.
- CAI Xin-hua, JIA Bao-hua. Discovery of the Xitian tin deposit, Hunan, and its ore potential[J]. *Chinese Geology*, 2006, 33(5): 1100–1108.
- [12] 徐辉煌, 伍式崇, 余阳春, 谢友良, 龙伟平. 湖南锡田地区矽卡岩型钨锡矿床地质特征及控矿因素[J]. 华南地质与矿产, 2006(2): 37–42.
- XU Hui-huang, WU Shi-chong, YU Yang-chun, XIE You-liang, LONG Wei-ping. Geological characteristics and ore-controlling factors of Xitian skarn-type W-Sn deposit in Hunan Province[J]. *Geology and Mineral Resources of South China*, 2006(2): 37–42.
- [13] 伍式崇, 洪庆辉, 龙伟平, 罗 郢. 湖南锡田钨锡多金属矿床成矿地质特征及成矿模式[J]. 华南地质与矿产, 2009(2): 1–6.
- WU Shi-chong, HONG Qing-hui, LONG Wei-ping, LUO Yun. Geological features and metallogenic model of Xitian W-Sn polymetallic deposit, Hunan Province[J]. *Geology and Mineral Resources of South China*, 2009(2): 1–6.
- [14] 龙宝林, 伍式崇, 徐辉煌. 湖南锡田钨锡多金属矿床地质特征及找矿方向[J]. 地质与勘探, 2009, 45(3): 229–234.
- LONG Bao-lin, WU Shi-chong, XU Hui-huang. Geological features and metallogenic model of Xitian W-Sn polymetallic deposit, Hunan Province[J]. *Geology and Exploration*, 2009, 45(3): 229–234.
- [15] 杨晓君, 伍式崇, 付建明, 黄惠兰, 常海亮, 刘云华, 魏君奇, 刘国庆, 马丽艳. 湘东锡田垄上锡多金属矿床流体包裹体研究[J]. 矿床地质, 2007, 26(5): 501–511.
- YANG Xiao-jun, WU Shi-chong, FU Jian-ming, HUANG Hui-lan, CHANG Hai-liang, LIU Yun-hua, WEI Jun-qi, LIU Guo-qing, MA Li-yan. Fluid inclusion studies of Longshang tin-polymetallic deposit in Xitian ore field, eastern Hunan Province[J]. *Mineral Deposits*, 2007, 26(5): 501–511.
- [16] GOLDSTEIN R H. Petrographic analysis of fluid inclusions[C]//SAMSON I, ANDERSON A, MARSHALL D. Fluid Inclusions Analysis and Interpretation. Quebec: Mineralogical Association of Canada, Short Course Series, 2003, 32: 9–53.
- [17] 池国祥, 卢焕章. 流体包裹体组合对测温数据有效性的制约及数据表达方法[J]. 岩石学报, 2008, 24(9): 1945–1953.
- CHI Guo-Xiang, LU Huan-Zhang. Validation and representation of fluid inclusion microthermometric data using the fluid inclusion assemblage (FIA) concept[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2008, 24(9): 1945–1953.
- [18] 马铁球, 柏道远, 邝 军, 王先辉. 湘东南茶陵地区锡田岩体锆石 SHRIMP 定年及其地质意义[J]. 地质通报, 2005, 24(5): 415–419.
- MA Tie-qiu, BO Dao-yuan, KUANG Jun, WANG Xian-hui. Zircon SHRIMP dating of the Xitian granite pluton, Chaling, south-eastern Hunan, and its geological significance[J]. *Geological Bulletin of China*, 2005, 24(5): 415–419.
- [19] ROEDDER E. Fluid inclusions[M]. Washington, DC: Mineralogical Society of America, 1984, 12: 644.
- [20] 卢焕章, 范宏瑞, 倪 培, 欧光习, 沈 昆, 张文淮. 流体包裹体[M]. 北京: 科学出版社, 2004: 406–419.
- LU Huan-zhang, FAN Hong-rui, NI Pei, OU Guang-xi, SHEN Kun, ZHANG Wen-huai. Fluid inclusions[M]. Beijing: Science Press, 2004: 406–419.
- [21] 李 晶, 陈衍景, 李强之, 赖 勇, 杨荣生, 毛世东. 甘肃阳山金矿流体包裹体地球化学和矿床成因类型[J]. 岩石学报, 2007, 23(9): 2144–2154.
- LI Jing, CHEN Yan-jing, LI Qiang-zhi, LAI Yong, YANG Rong-sheng, MAO Shi-dong. Fluid inclusion geochemistry and genetic type of the Yangshan gold deposit, Gansu, China[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2007, 23(9): 2144–2154.
- [22] 陈银汉, 燕永恒, 贾国志. 矿物包裹体中的子矿物研究[J]. 矿物岩石, 1984(3): 86–95.
- CHEN Yin-han, YAN Yong-heng, JIA Guo-zhi. A study of the daughter mineral in the mineral inclusion[J]. *Journal of Mineralogy and Petrology*, 1984(3): 86–95.
- [23] BROWN P E. FLINCOR: A microcomputer program for the reduction and investigation of fluid-inclusion data[J]. *American Mineralogist*, 1989, 74: 1390–1393.

- [24] SHEPHERD T J, RAKIN A, ALDERTON D H M. A practical guide to fluid inclusion studies[J]. Blackie and Son Limited, 1985: 1–154.
- [25] 王旭东, 倪培, 袁顺达, 吴胜华. 江西黄沙石英脉型钨矿床流体包裹体研究[J]. 岩石学报, 2012, 28(1): 122–132.
WANG Xu-dong, NI Pei, YUAN Shun-da, WU Sheng-hua. Fluid inclusion studies of the Huangsha quartz-vein type tungsten deposit, Jiangxi Province[J]. Acta Petrologica Sinica, 2012, 28(1): 122–132.
- [26] NADEN J, SHEPHERD T J. Role of methane and carbon dioxide in gold deposition[J]. Nature, 1989, 342: 793–795.
- [27] 刘云华, 付建明, 龙宝林, 魏君奇, 刘国庆, 杨晓君, 杨永强. 南岭中段主要锡矿床 He、Ar 同位素组成及其意义[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 2006, 36(5): 774–780.
LIU Yun-hua, FU Jian-ming, LONG Bao-lin, WEI Jun-qi, LIU Guo-qing, YANG Xiao-jun, YANG Yong-qiang. He and Ar isotopic components of main tin deposits from central Nanling region and its signification[J]. Journal of Jilin University (Earth Science Edition), 2006, 36(5): 774–780.
- [28] 赵甫峰, 刘显凡, 楚亚婷, 李春辉, 宋祥峰, 吴冉, 肖继雄. 滇西富碱斑岩中特殊包体岩石的流体包裹体幔源不混溶特征[J]. 地球化学, 2011, 40(4): 305–323.
ZHAO Fu-feng, LIU Xian-fan, CHU Ya-ting, LI Chun-hui, SONG Xiang-feng, WU Ran, XIAO Ji-xiong. Immiscible characteristics of mantle-derived fluid inclusions in special xenoliths from Cenozoic alkalic-rich porphyry in west Yunnan[J]. Geochimica, 2011, 40(4): 305–323.
- [29] 张铭杰, 王先彬, 李立武. 地幔流体组成[J]. 地学前缘, 2000, 7(2): 401–412.
ZHANG Ming-jie, WANG Xian-bin, LI Li-wu. Composition of mantle fluid[J]. Earth Science Frontiers, 2000, 7(2): 401–412.
- [30] WOOD S A, SAMSON I M. The hydrothermal geochemistry of tungsten in granitoid environments: I. Relative solubilities of ferberite and scheelite as a function of T, P, pH and mNaCl[J]. Economic Geology, 2000, 95: 143–182.
- [31] RAMBOZ C, SCHNAPPER D, DUBESSY J. The P-V-T-X- f_{O_2} evolution of H_2O - CO_2 - CH_4 -bearing fluids in a wolframite vein: Reconstruction from fluid inclusion studies[J]. Geochim Cosmochim Acta, 1985, 49: 205–219.
- [32] SEAL R R, CLARK A H, MORRISSEY C J. Stockwork tungsten (scheelite)-molybdenum mineralization, Lake George, Southwestern New Brunswick[J]. Economic Geology, 1987, 82: 1259–1282.
- [33] O'REILLY C, GALLAGHER V, FEELY M. Fluid inclusion study of the Ballinglen W-Sn-sulphide mineralization, SE Ireland[J]. Mineralium Deposita, 1997, 32: 569–580.
- [34] LANDIS G P, RYE R O. Geologic, fluid inclusion and stable isotope studies of the Pasto Bueno tungsten base metal deposit, Northern Peru[J]. Economic Geology, 1974, 69: 1025–1059.
- [35] SAMSON I M. Fluid evolution and mineralization in a subvolcanic granite stock: The Mount Pleasant W-Mo-Sn deposits, New Brunswick, Canada[J]. Economic Geology, 1990, 85: 145–163.
- [36] JACKSON N J, WILLIS-RICHARDS J, MANNING D A C. Evolution of the Cornubian ore field, Southwest England: Part II. Mineral deposits and ore-forming processes[J]. Economic Geology, 1989, 84: 1101–1133.
- [37] HEINRICH C A. The chemistry of hydrothermal tin (-tungsten) ore deposition[J]. Economic Geology, 1990, 85(3): 457–481.
- [38] BAILLY L, GRANCEA L, KOUZMANOV K. Infrared microthermometry and chemistry of wolframite from the Baia Sprie epithermal deposit, Romania[J]. Economic Geology, 2002, 97(2): 415–421.
- [39] BEUCHAT S, MORITZA R, PETTKEB T. Fluid evolution in the W-Cu-Zn-Pb San Cristobal vein, Peru: Fluid inclusion and stable isotope evidence[J]. Chem. Geol. 2004, 210(1): 201–224.
- [40] HIGGINS N C, KERRICH R. Progressive ^{18}O depletion during CO_2 separation from a carbon dioxide-rich hydrothermal fluid: Evidence from the Grey River tungsten deposit, Newfoundland[J]. Can J Earth Sci, 1982, 19: 2247–2257.
- [41] LYNCH J V G. Hydrothermal alteration, veining, and fluid inclusion characteristics of the Kalzas wolframite deposit, Yukon[J]. Can J Earth Sci, 1989, 26: 2106–2115.
- [42] POLYA D A. Chemistry of the main-stage ore-forming fluids of the Panasqueira W-Cu (Ag)-Sn deposit. Portugal: Implications for models of ore genesis[J]. Economic Geology, 1989, 84: 1134–1152.
- [43] GIAMELLO M, PROTANO G, RICCOBONO F. The W-Mo deposit of Perda Majori (SE Sardinia, Italy): A fluid inclusion study of ore and gangue minerals[J]. Eur J Mineral, 1992, 4: 1079–1084.
- [44] SO C S, YUN S T. Origin and evolution of W-Mo-producing fluids in a granitic hydrothermal system: Geochemical studies of quartz vein deposits around the Susan granite, Hwanggangri district, Republic of Korea[J]. Economic Geology, 1994, 89: 246–267.
- [45] GRAUPNER T, KEMPE U, DOMBON E. Fluid regime and ore formation in the tungsten (-yttrium) deposits of Kyzyltau (Mongolian Altai) evidence for fluid variability in tungsten-tin ore systems[J]. Chem Geol, 1999, 154: 29–40.
- [46] KELLY W C, RYE R O. Geologic fluid inclusion and stable isotope studies of the tin-tungsten deposits of Panasqueira, Portugal[J]. Economic Geology, 1979, 74: 1721–1822.
- [47] CLARK A H, KONTAK D J, FARRAR E. The San Judas Tadeo W (-Mo, Au) deposit: Permian lithophile mineralization in southeastern Peru[J]. Economic Geology, 1990, 85: 1651–1668.
- [48] CATTALANI S, WILLIAMS-JONES A E. C-O-H-N fluid evolution at Saint-Robert, Quebec: Implications for W-Bi-Ag mineral deposition[J]. Canadian Mineralogist, 1991, 29: 435–452.

Ore-forming fluid of quartz-vein type tungsten deposits, Xitian orefield, eastern Hunan, China

XIONG Yi-qu^{1,2}, SHAO Yong-jun^{1,2}, LIU Jian-ping^{1,2}, WEI Han-tao^{1,2}, ZHAO Rui-cheng^{1,2}

(1. Key Laboratory of Metallogenic Prediction of Nonferrous Metals and

Geological Environment Monitoring, Ministry of Education,

School of Geosciences and Info-Physics Central South University, Changsha 410083, China;

2. Key Laboratory of Non-ferrous Resources and Geological Hazard Detection,

School of Geosciences and Info-Physics Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: According to cross-cutting relations and minerals assemblages, three stages were cataloged in the vein type deposits: early quartz-(molybdenite)-wolframite veins, middle quartz-(wolframite)-sulfide veins and late quartz-pyrite-fluorite veins. Based on detail petrography of fluid inclusion assemblage (FIA), fluid inclusions of three stages were studied by microthermometric and Raman microspectroscopic analysis. Mainly aqueous and CO₂-H₂O three-phase inclusions in quartz-(molybdenite)-wolframite veins, liquid-rich aqueous and CO₂ two-phase inclusions in quartz-(wolframite)-sulfide veins and only aqueous inclusions in quartz-pyrite-fluorite veins were found. The results show that the homogenization temperature of the fluid inclusions decreases from early veins to late veins, while the salinities of fluid inclusions increase in middle veins and decrease in late veins. According to Raman microspectroscopic results, the fluid inclusions of three stages is mainly H₂O, moreover, minor CO₂, rare H₂S, CH₄ and N₂. The metals precipitation are fluid immiscibility caused by CO₂ escaping in early stage, fluid mixing in middle stage and natural cooling of fluid system in late stage.

Key words: ore-forming fluid; quartz-vein type; tungsten deposit; Xitian

Foundation item: Project (2015CX008) supported by Grants from the Project of Innovation-driven Plan in Central South University; Project (41472302) supported by National Natural Science Foundation of China; Project (12120114052101) supported by China Geological Survey Integrated Exploration Project

Received date: 2015-08-11; **Accepted date:** 2016-01-21

Corresponding author: SHAO Yong-jun; Tel: +86-13973149482; E-mail: shaoyongjun@126.com

(编辑 李艳红)