



南岭地区平滩加里东期钨矿床成矿流体特征

陈剑锋^{1,2}, 邵拥军², 戴雪灵³, 盛 丹⁴, 管申进⁵, 文春华¹, 张锦煦¹, 林碧海¹, 田 磊¹

(1. 湖南省地质调查院, 长沙 410116;

2. 中南大学 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;

3. 湖南黄金集团有限公司, 长沙 410129;

4. 国土资源评价与利用湖南省重点实验室, 长沙 410116;

5. 昆明理工大学 国土资源工程学院, 昆明 650093)

摘 要: 平滩白钨矿床位于南岭西段的苗儿山-越城岭岩体西部, 为一新发现的形成于加里东期的矿床。对平滩钨矿床中的含钨石英脉进行了流体包裹体的研究, 依据矿物共生组合以及石英脉的穿插关系将其成矿过程划分为两个阶段: 石英-白钨矿阶段(I)和石英-硫化物阶段(II)。从第 I 阶段到第 II 阶段, 均一温度从 260~380 °C 明显降低到 240~300 °C, 其盐度也呈明显下降趋势(平均盐度分别为 11.26% NaCl_{eqv} 和 8.61% NaCl_{eqv})。激光拉曼成分分析结果显示, 第 I 阶段的流体包裹体中含有 CO₂、CH₄ 和 N₂ 等气相成分, 明显区别于第 II 阶段。第 I 阶段中一定比例的含子晶流体包裹体以及各阶段石英脉中金属硫化物的 $\delta^{34}\text{S}$ 组成为 $(-0.491 \times 10^{-3} \sim +2.065 \times 10^{-3})$, 平均为 $+0.496 \times 10^{-3}$, 表明其成矿流体来自于岩浆水。引起钨矿质沉淀的主要原因为成矿流体的沸腾作用; 平滩钨矿主要为源自于地壳重熔的岩浆经高度的分异演化后, 富含钨矿质的岩浆热液经历了沸腾作用所形成。

关键词: 平滩白钨矿床; 加里东期成矿; 流体包裹体; S 同位素; 沸腾作用; 成矿机制

文章编号: 1004-0609(2020)-07-1714-16

中图分类号: P595; P597

文献标志码: A

南岭地区因发育多时代的花岗岩以及作为中国乃至世界上与花岗岩成因相关的钨、锡等多金属矿产资源最丰富的地区之一, 已然受到诸多矿床学家的高度关注^[1-6]。其中中生代燕山期花岗岩的大规模成矿作用被称之为“成矿作用大爆发”因而举世瞩目^[7-10]。一直以来, 与燕山期花岗岩相比, 前燕山期花岗岩受其出露面积以及相关矿床经济效益的影响, 对其成矿作用的认识明显薄弱。随着近年来理论研究和地质找矿的不断深入, 南岭地区前燕山期花岗岩的成矿作用也渐成为研究的热点^[11-18]。

位于南岭成矿带西段的越城岭-苗儿山岩体是湘桂内陆典型的多旋回复式岩基, 其地表出露面积达 3000 km² 以上, 已有的对其年代学上的研究成果显示^[19-24], 岩体主要为加里东期和印支期岩浆活动的产物(见图 1), 新资超大型断裂带把其分为西侧的苗儿山岩体和东侧的越城岭岩体, 但地球物理资料显示两者在深部连通^[25], 岩体与奥陶系呈侵入关系, 与泥盆系

中统跳马涧组为沉积接触。以往的找矿成果显示, 该区具备十分广泛的钨(锡)及铀成矿潜力与找矿远景(见图 1)^[14-15, 17, 24, 26], 多个矿床的形成年龄介于 230~210 Ma。此外, 杨振等^[15]对越城岭岩体南部的牛头界白钨矿床的白钨矿进行了 Sm-Nd 同位素定年, 其结果为 $(421 \pm 24) \text{ Ma}$; 陈文迪等^[18]获得位于越城岭岩体西部的独石岭钨矿床(见图 1)的白钨矿 Sm-Nd 测年结果为 $(417 \pm 35) \text{ Ma}$, 表明它们形成于加里东期。陈文迪等^[18]指出了西部苗儿山岩体与东部越城岭岩体在岩浆活动和成矿作用方面的差异性, 即越城岭岩体的岩浆活动和成矿作用以加里东期为主, 而苗儿山岩体则以印支期为主。由上可知, 在越城岭-苗儿山岩体内有关前燕山期成矿作用的研究已从年代学、地球化学、成岩成矿地质背景等方面陆续展开, 而有关成矿流体的研究尚未有相关报道, 特别是加里东期成矿作用的成矿流体特征研究在整个南岭地区属于空白。

平滩白钨矿床位于湖南省城步县与新宁县交界处

基金项目: 湖南省重点领域研发计划资助项目(2019SK2261); 国家重点研发计划资助项目(2017YFC0601402); 中国地质调查局联合资助项目(DD20160032)

收稿日期: 2019-05-30; 修订日期: 2019-10-20

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

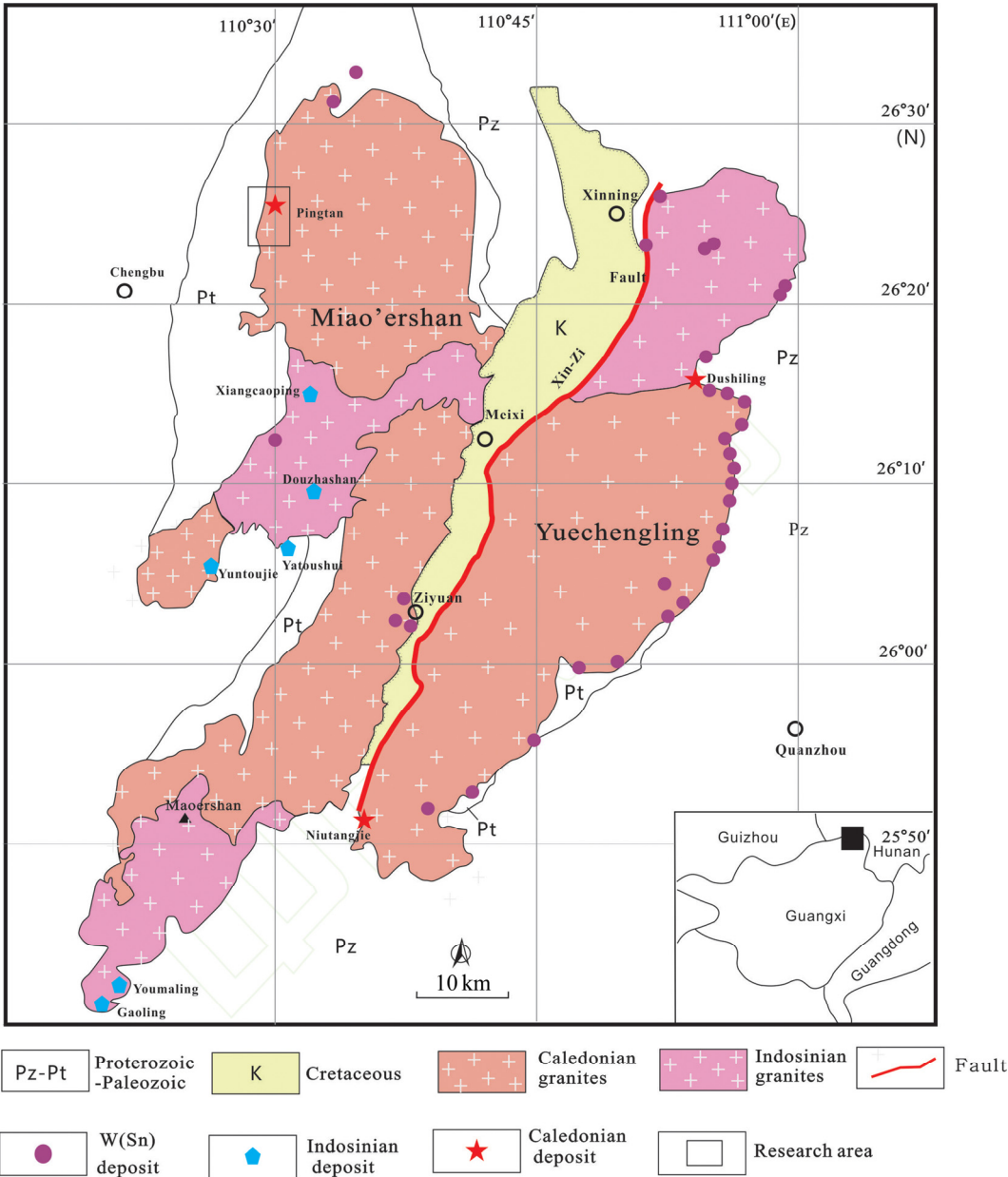


图 1 苗儿山-越城岭岩体地质简图^[18, 21]

Fig. 1 Simplified geologic map of Miao'ershan-Yuechengling pluton^[18, 21]

的苗儿山岩体的西部, 为湖南省地质调查院在区域地质调查工作中新发现的一处钨 (钼) 矿床, 目前完成的普查工作已查明其 WO_3 储量达 3.82 万 t。CHEN 等^[27] 对该矿床内与白钨矿共生的 8 件辉钼矿样品进行了 Re-Os 定年, 其结果((427.0±5.4) Ma), 与 2 件围岩花岗岩锆石 U-Pb 的定年结果((431.0±1.8) Ma 和 (430.8±2.4) Ma)在误差范围内一致, 表明该矿床与围岩花岗岩同形成于加里东期。本文以该矿床石英脉型矿石中石英的流体包裹体为研究对象, 对其进行了岩相学、显微测温、激光拉曼成分分析等研究。此外, 还分析了不同阶段石英脉矿石中硫化物的硫同位素组成, 探讨了成矿流体的来源、演化。该研究成果有助

于探讨该矿床的成矿流体特征, 建立矿床的成矿模型, 还将为南岭地区加里东期花岗岩的成矿流体特征研究提供有利信息, 从而为该地区进一步找矿工作提供参考资料。

1 矿床地质

矿区内地层单一, 岩性简单, 为新古生界青白口系黄狮洞组(Qb₁hs), 分布矿区西部, 与苗儿山岩体呈侵入接触关系(见图 2)。地层总体走向为北东, 倾向北西(290°~320°), 倾角 45°~60°。主要岩性为粉砂质板

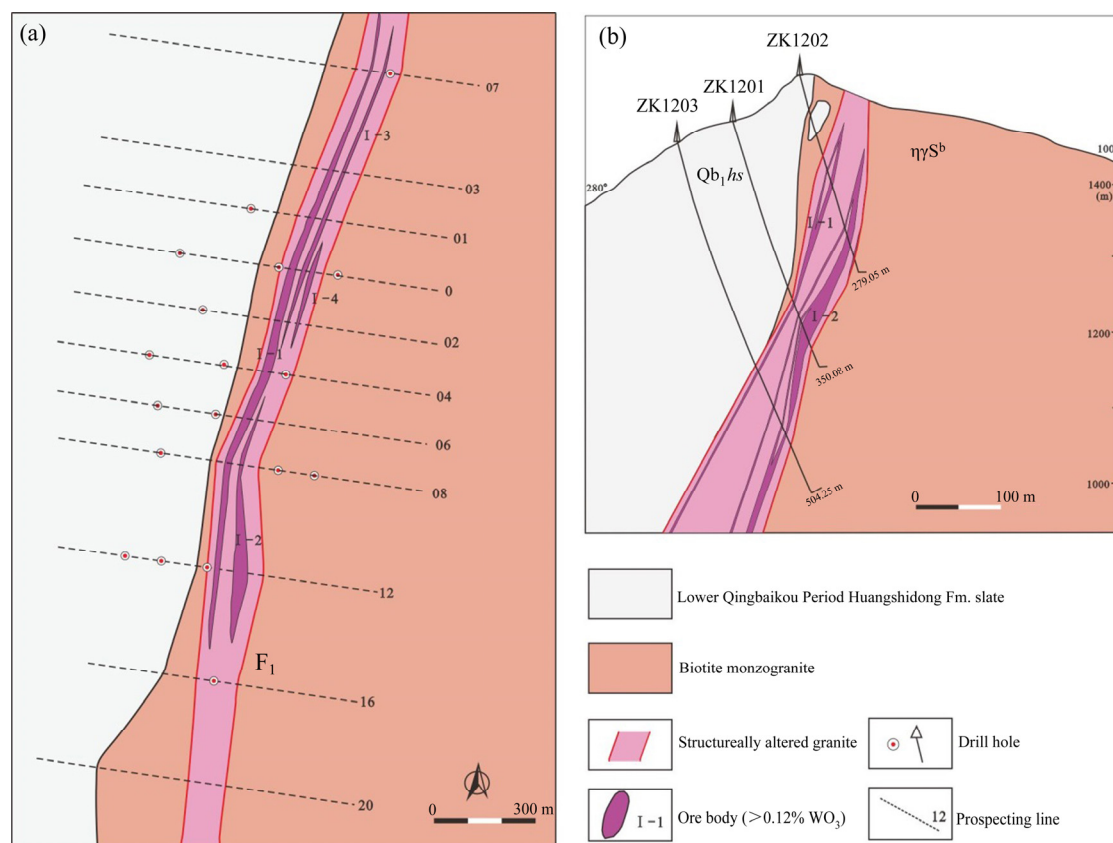


图2 平滩白钨矿区 1200 m 中段地质简图(a)和 12 线剖面图(b)

Fig. 2 Middle geologic map(a) of Pingtan tungsten deposit at 1200 m and geologic cross-section(b) of Prospecting Line No. 12

岩、砂质板岩、碳质板岩，夹浅变质石英砂岩。

区内 F_1 断裂发育于岩体和围岩接触带附近的岩体内，走向北北东($10^\circ \sim 20^\circ$)，倾向北西，倾角 $60^\circ \sim 75^\circ$ ，为区内主要控矿容矿构造，I 号钨矿脉严格受其(F_1)控制(见图 2)。断裂面与两侧围岩界线不清楚，呈渐变过渡关系，断裂内岩石主要由碎裂蚀变花岗岩、硅化花岗岩及少量构造角砾岩组成，断裂带内石英脉发育，常成群成带产出。

区内浅灰色粗中粒斑状黑云母二长花岗岩分布于矿区东部，与青白口纪黄狮洞组呈侵入接触，接触面形态比较平直，且在内接触带可见黄狮洞组地层捕虏体(见图 2(b))，岩体内发育断层破碎带(F_1)，有钨矿化产于其中，花岗岩为矿区赋矿围岩。

I 号矿脉为矿区内达工业品位的唯一矿脉，产状严格受 F_1 断裂控制，地表连续出露总长约 6250 m。地表破碎带宽 3~55 m，总体走向北北东，倾向 $280^\circ \sim 290^\circ$ ，倾角为 $65^\circ \sim 75^\circ$ ，共圈出 4 个在走向上基本平行的工业矿体(见图 2(a))，矿体沿深部有膨大缩小和分支复合的现象，控制其最大斜深达 450 m，同一矿体的成矿类型主要有蚀变花岗岩型和石英脉型，其

中蚀变花岗岩(见图 3(a))中的白钨矿呈浸染状或集合片状(见图 3(b))，其自形性较好，与造岩矿物接触界线平直(见图 3(c))。石英脉中的钨矿主要呈浸染状(见图 3(d)、(e)、(g)和(h))，本文主要将含钨石英脉作为研究对象。

矿区内矿石矿物主要为白钨矿，伴生有辉钼矿。脉石矿物中金属矿物为黄铁矿、黄铜矿、磁黄铁矿、毒砂、方铅矿、闪锌矿等，非金属矿物主要为石英、钾长石、斜长石，其次为绿泥石、绢云母、黑云母、绿帘石、斜黧帘石等。

围岩蚀变类型主要有硅化、绿泥石化、绢云母化、黄铁矿化、钾长石化等。

根据野外钻孔岩芯编录，脉体矿物共生组合，本文将石英脉的成矿过程划分为两个阶段，其中第 I 阶段为石英-白钨矿阶段，其金属矿物主要有白钨矿、辉钼矿(见图 3(d)和(g))和少量黄铁矿，非金属矿物主要为石英；第 II 阶段为石英-硫化物阶段，其金属矿物主要有黄铁矿、方铅矿、辉钼矿、黄铜矿、毒砂、闪锌矿，非金属矿物主要为石英(见图 3(f)和(i))。

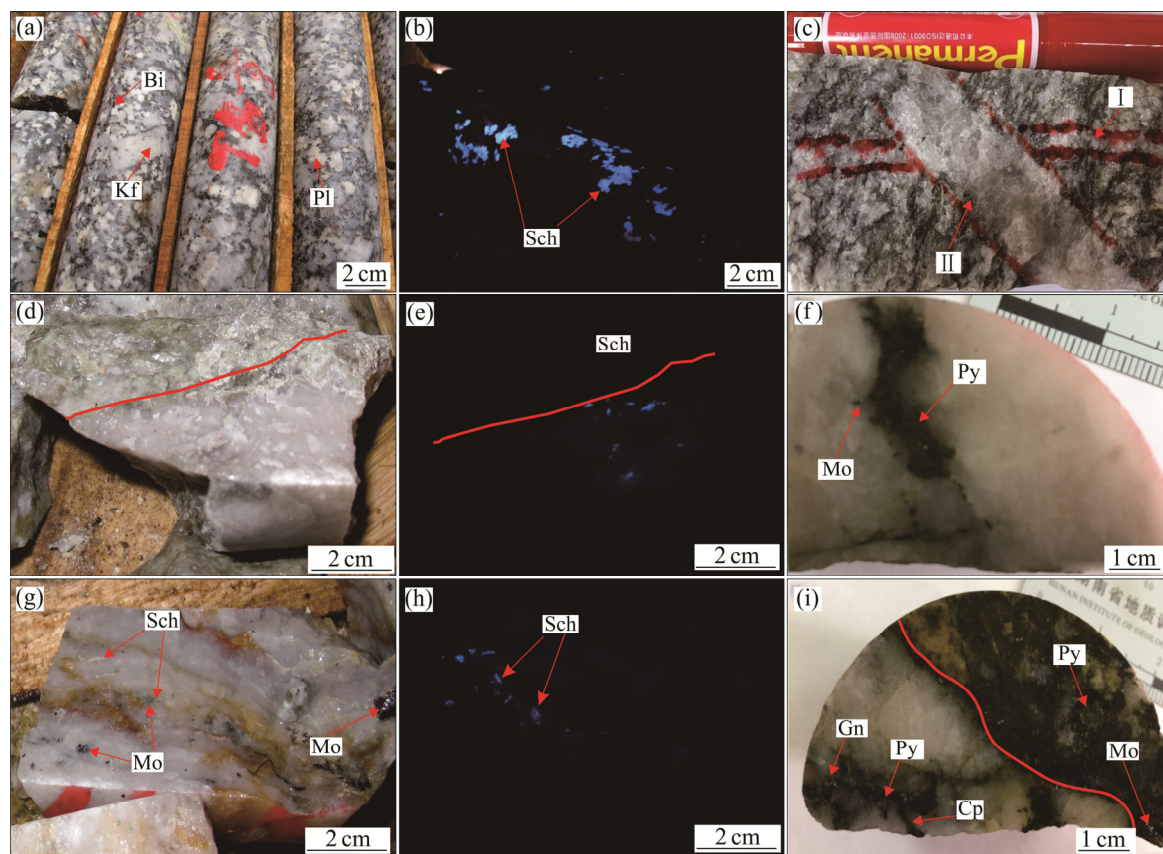


图3 平滩钨矿区岩(矿)石手标本特征: (a) 蚀变花岗岩岩心; (b) 紫外灯下花岗岩中的白钨矿; (c) 第I阶段石英脉被第II阶段的石英脉切穿; (d) 第I阶段石英脉和花岗岩接触; (e) 紫外灯下的(d); (f) 第II阶段的石英脉及硫化物; (g) 第I阶段石英脉中白钨矿和辉钼矿共生; (h) 紫外灯环境下的(g); (i) 第II阶段石英脉与花岗岩接触; γ —花岗岩; Qz—石英; Bi—黑云母; Kf—正长石; Pl—斜长石; Sch—白钨矿; Mo—辉钼矿; Py—黄铁矿; Gn—方铅矿; Ccp—黄铜矿

Fig. 3 Alteration and mineralization characteristics of ore-hosting granite and tungsten ore in Pingtan deposit: (a) Altered biotite monzogranite; (b) Tungsten mineralization in biotite monzogranite; (c) Quartz veins of Stage I and Stage II; (d) Quartz vein of Stage I contact with granite; (e) Picture (d) under ultraviolet lamp; (f) Quartz vein of Stage II; (g) Coexistence of scheelite and tungsten in quartz vein of II stage; (h) Picture (g) under ultraviolet lamp; (i) Quartz vein of Stage II contact with granite; γ —Granite; Qz—Quartz; Bi—Biotite; Kf—K-feldspar; Pl—Plagioclase; Sch—Scheelite; Mo—Molybdenite; Py—Pyrite; Gn—Galena; Ccp—Chalcopyrite

2 测试方法

本次研究测试样品采自 I-1 和 I-2 号矿体, 钻孔号为 ZK1202、ZK1203、ZK0602、ZK0702, 样品描述及样品相关测试详见表 1。

2.1 流体包裹体测温

矿石镜下特征观察、流体包裹体的岩相学观察、显微测温在昆明理工大学国土资源工程学院流体包裹体地球化学实验室进行。使用的仪器是英国产的 Linkam THMS 600 型冷热台, 可测温度为-196~

+600 °C。实验过程中为防止包裹体在加热过程中爆裂, 先进行冷冻测温。采用人工合成的气液两相包裹体对仪器进行温度标定, 400 °C时相对标准物质误差为 ± 2 °C, -56 °C时相对标准物质误差为 ± 0.1 °C。气液两相包裹体均一温度测试在冰点值附近升温速率为 0.2 °C/min, 达到均一时的升温速率为 0.5 °C/min。对于含子矿物包裹体, 在升温过程中仔细观察气、液、固三相的变化, 并记录其子矿物消失温度及均一温度, 当温度接近相变点时, 升温速率为 0.2~0.5 °C/min。

2.2 激光拉曼探针分析

激光拉曼探针成分分析在昆明理工大学国土资源工程学院的 Renishaw in Via 型显微共焦激光拉曼光谱

仪上完成的,激光功率为 25 mW,激光波长为 514.53 nm,空间分辨率为 1~2 μm ,积分时间一般为 30~60 s, 1000~4000 cm^{-1} 全波段一次取峰。采用激光束斑直径约为 1 μm ,光谱分辨率为 1~2 cm^{-1} 。主要对石英脉两个成矿阶段的流体包裹体的气相、液相成分进行了分析,波段范围包括 H_2O 、 CO_2 、 CO 、 H_2S 、 SO_2 、 N_2 、 H_2 、 CH_4 、 C_2H_2 、 C_2H_4 、 C_4H_6 、 C_2H_6 等的特征拉曼峰位置。

2.3 S 同位素分析

在钻孔中采集不同阶段不同位置的含黄铁矿、辉钼矿的矿石样品,新鲜的矿石样品被粉碎到粒径 250~425 μm ,清洗、干燥之后在双目镜下挑纯度达到 99% 以上的黄铁矿和辉钼矿,再粉碎至粒径小于 75 μm 。硫同位素的分析测试是在中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室完成的,由美国 ThermoFinnigan 公司生产的气体稳定同位素比值质谱仪 MAT253、Flash EA 2000 型元素分析仪以及 ConFlo IV 连续流装置完成。将硫化物样品包裹于锡杯中,由自动进样器送入填充氧化剂 WO_3 及还原剂 Cu 的反应器中,样品落入反应管的同时送入氧气,此时反应管

中富集纯氧,样品与锡迅速熔化燃烧,生成 SO_2 及 SO_3 , SO_3 在 Cu 的还原下生成 SO_2 ,之后被氦气流载入质谱分析。所用标样为 IAEA S1 (-0.3×10^{-3}), IAEA S2 ($+22.62 \times 10^{-3}$) 和 IAEA S3 (-32.49×10^{-3}),其分析结果用相对于国际标准 CDT 的 $\delta^{34}\text{S}$ 表示,测试精度大于 0.2×10^{-3} (1σ)。

3 测试结果

3.1 流体包裹体岩相学特征

平滩白钨矿床石英中的流体包裹体镜下观察与显微测温发现,包裹体的初融温度分布在 $-20.8 \sim -23.2$ $^{\circ}\text{C}$ 之间,表明其属 $\text{NaCl}(\text{KCl})\text{-H}_2\text{O}$ 体系,根据 ROEDDER^[28] 提出的流体包裹体分类准则和室温下流体包裹体相组成特征、冷冻/升温过程中相变行为,将平滩白钨矿床石英中的流体包裹体分为 3 种类型。

I 类气液两相包裹体:在室温状态下,该类型包裹体由液相和气相两相组成,广泛分布在两个成矿阶段的石英矿物中。包裹体(见图 4(a)、(b)、(d)、(g)和(h))成分以液相为主,包括富液相和纯液相(见图 4(g)和

表 1 平滩白钨矿区测试样品相关信息表

Table 1 Information of analytical samples in Pingtan deposit

Mineralization stage	Sampling position	Experiment type	Lithology
I	Zk1202-119	Fluid inclusion, Raman	Scheelite-molybdenite-quartz vein
	Zk1202-120	Sulfur isotopes (pyrite)	Scheelite-pyrite-quartz vein
	Zk1202-132	Sulfur isotopes (molybdenite)	Scheelite-molybdenite-quartz vein
	Zk1202-148	Sulfur isotopes (molybdenite)	Scheelite-molybdenite-pyrite-quartz vein
	Zk1202-173-1	Fluid inclusion, Raman	Scheelite-molybdenite-pyrite-quartz vein
	Zk1203-356	Sulfur isotopes (pyrite), Fluid inclusion	Scheelite-pyrite-quartz vein
	Zk1203-405	Sulfur isotopes (molybdenite)	Scheelite-molybdenite-quartz vein
	Zk0602-391	Fluid inclusion	Scheelite-molybdenite-quartz vein
	Zk0602-411-1	Fluid inclusion	Scheelite-quartz vein
	Zk0602-440	Fluid inclusion, Raman	Scheelite-quartz vein
II	Zk1202-112	Fluid inclusion, Raman	Pyrite-quartz vein
	Zk1202-205	Fluid inclusion	Pyrite-molybdenite-quartz vein
	Zk0602-481	Fluid inclusion, Raman	Pyrite-chalcopyrite-pyrrhotite quartz vein
	Zk1202-364	Sulfur isotopes (pyrite)	Pyrite-galena-arsenopyrite quartz vein
	Zk1202-173-2	Fluid inclusion	Pyrite-quartz vein
	Zk0602-411-2	Fluid inclusion, Sulfur isotopes (pyrite)	Pyrite-quartz vein
	Zk1202-502	Sulfur isotopes (molybdenite)	Pyrite-molybdenite-quartz vein
	Zk0702-133	Sulfur isotopes (molybdenite)	Molybdenite-pyrite-chalcopyrite-quartz vein
	Zk0702-157	Sulfur isotopes (pyrite)	Pyrite-molybdenite-quartz vein

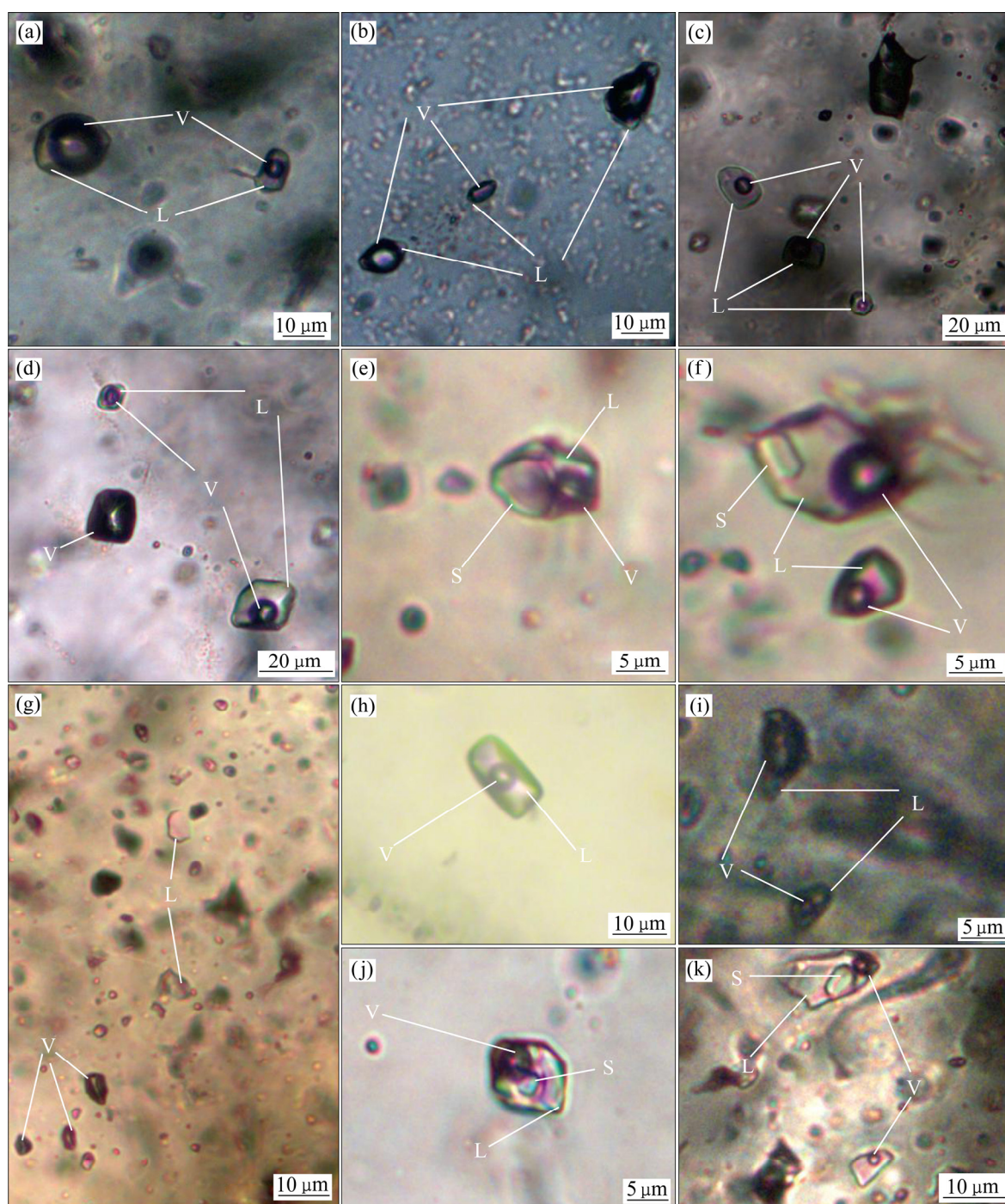


图4 平滩白钨矿床石英脉中的代表性包裹体类型及特征: (a) 第I阶段的I和II类包裹体; (b) 第I阶段的II类包裹体; (c) 第I阶段的I类包裹体; (d) 第I阶段的I和II(纯液相和富气相)类包裹体; (e) 第I阶段的IIIb类包裹体; (f) 第I阶段的I和IIIa类包裹体; (g) 第II阶段的I(纯液相)和II(纯气相)类包裹体; (h) 第II阶段的I类包裹体; (i) 第II阶段的I和II类包裹体; (j) 第II阶段的IIIa类包裹体; (k) 第II阶段的I和IIIb类包裹体; L—液相; V—气相; S—子晶

Fig. 4 Typical microphotographs of fluid inclusions in Pingtan deposit: (a) Type I and II fluid inclusion of stage I; (b) Type II fluid inclusion of stage I; (c) Type I fluid inclusion of stage I; (d) Type I and II (pure liquid phase) fluid inclusion of stage I; (e) Type IIIb fluid inclusion of stage I; (f) Type I and IIIa fluid inclusion of stage I; (g) Type I (pure liquid phase) and II fluid (pure vapor phase) inclusion of stage II; (h) Type I fluid inclusion of stage II; (i) Type I and II fluid inclusion of stage II; (j) Type IIIa fluid inclusion of stage II; (k) Type I and IIIb fluid inclusion of stage II; L—Liquid phase; V—Vapor phase; S—Solid

图 6(b))包裹体,是本次工作中最常见的包裹体类型,气相成分一般小于 45%,包裹体以负晶型、椭圆形、以及不规则状等形态为主,呈单个孤立或集群分布,大小集中在 8~25 μm 之间,少数可达 30 μm 以上,加热后均一至液相,约占原生包裹体总数的 70%,次生包裹体也一般属于此类型(气相成分一般小于 15%,本次工作未做研究)。

II 类包裹体(见图 4(a)、(c)、(d)、(g)和(h))成分以气相为主,包括富气相和纯气相(见图 4(d)、(g)和图 6(c)、(g))包裹体,气相成分一般大于 65%,包裹体呈负晶形和椭圆形为主,呈单个孤立或集群分布,大小多集中在 10~25 μm 之间,少数可达 30 μm 以上加热后均一至气相,约占包裹体总数的 25%,此类包裹体一般为原生包裹体。

III类含子晶多相包裹体:该类型包裹体组成包括一个或多个子晶矿物、液相成分和气泡,气相分数一般 5%~25%,大小集中在 8~18 μm 之间,这类包裹体多见于第 I 阶段,第 II 阶段较少,约占包裹体总数的 5%。子晶矿物成分主要为透明的 NaCl 和 KCl 矿物。根据升温过程中透明子晶熔化温度($T_{\text{m,s}}$)和气泡消失温度(T_{b})关系,III类含子晶多相包裹体进一步划分为

IIIa 和 IIIb(见图 4(a)、(b)、(d)、(g)和(h))两种类型。IIIa 类包裹体(见图 4(f)和(i))升温过程中子晶先消失,最后气泡消失达到均一。IIIb 类包裹体(见图 4(e)和(j))在加热过程中,气泡先消失,最后子晶消失或者个别至 550 $^{\circ}\text{C}$ 仍未消失,本次观测到的此类包裹体相对少见,本文暂不作讨论。

3.2 显微测温实验结果

本次实验对两个阶段进行测温研究,共获得 246 个均一温度数据。I 类气液两相包裹体的盐度利用冰点-盐度关系表获得^[29]。III类含子晶多相包裹体的盐度则利用 Hall 给出的公式获得^[30]。

第 I 阶段的 I 类型包裹体均一温度介于 210~473 $^{\circ}\text{C}$ 之间,峰值为 290 $^{\circ}\text{C}$,盐度介于 1.56%~15.67% NaCl_{eqv},峰值为 7.0% NaCl_{eqv}; II 类包裹体均一温度介于 247~450 $^{\circ}\text{C}$,峰值为 370 $^{\circ}\text{C}$,盐度介于 1.05%~13.51% NaCl_{eqv},峰值为 5.0% NaCl_{eqv}。II 类包裹体较 I 类型包裹体均一温度偏高而盐度相对偏低(见图 5(a)、(b)和图 6(a))。IIIa 类包裹体均一温度介于 361~450 $^{\circ}\text{C}$ 之间,子晶溶解温度介于 293~372 $^{\circ}\text{C}$,对应的 NaCl_{eqv} 为 37.63%~44.55%(见图 6(a)),平均值

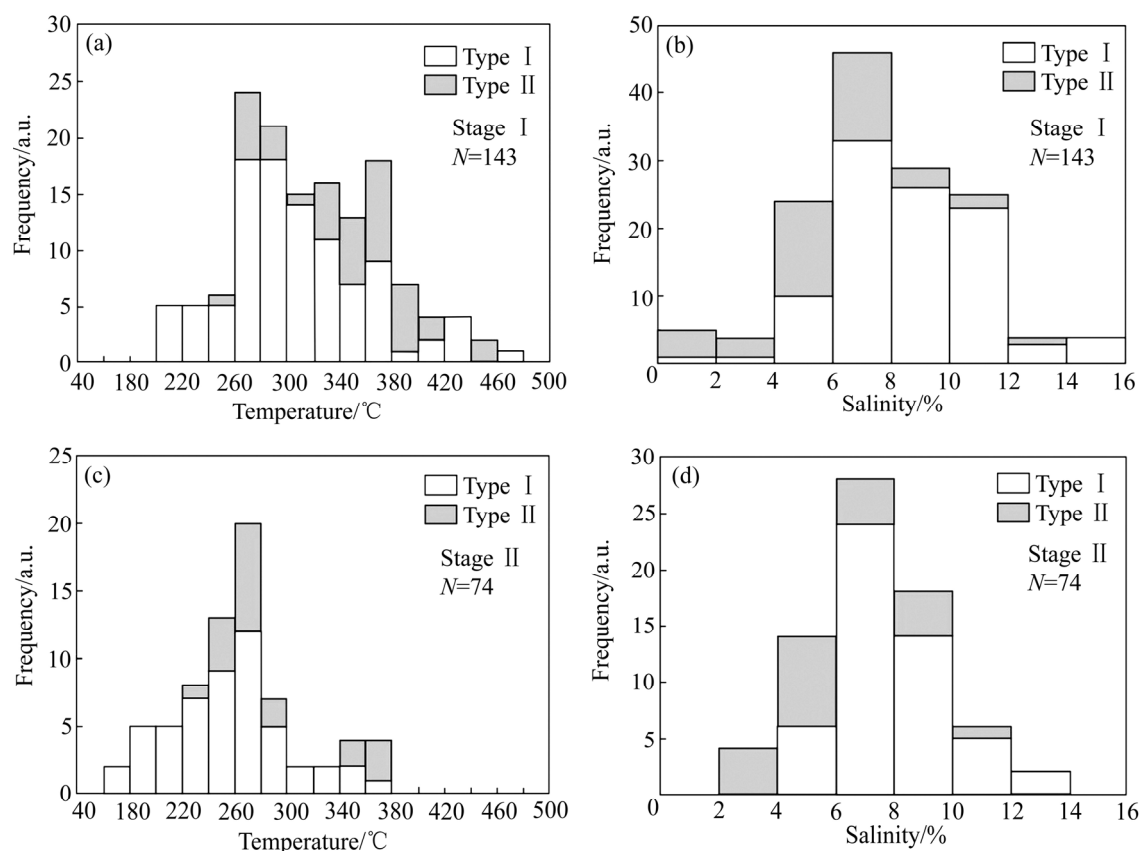


图 5 平滩白钨矿石英中 I 类和 II 类流体包裹体温度和盐度直方图

Fig. 5 Histograms of homogenization temperature and salinity of Type I and Type II fluid inclusions found in Pingtan deposit: (a), (b) Stage I; (c), (d) Stage II

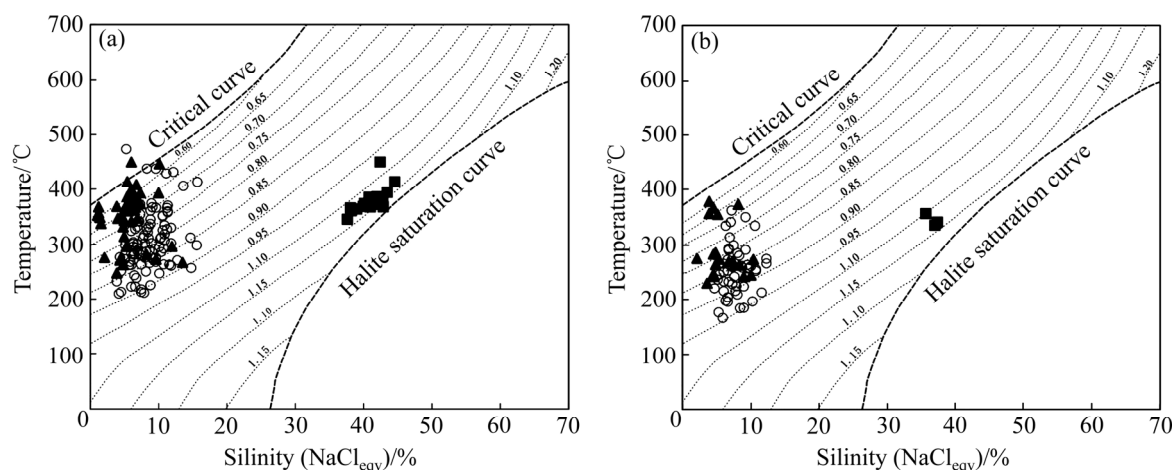


图6 平滩白钨矿床石英流体包裹体 $t-w_{\text{NaCl}}-\rho$ 图^[31]

Fig. 6 $t-w_{\text{NaCl}}-\rho$ of ore fluids in Pingtan deposit^[31]: (a) Stage I; (b) Stage II

为40.97%。

第II阶段的I类包裹体均一温度介于167~380℃之间,主要集中在220~300℃之间,平均温度为263℃(见图5(c)和图6(b))。盐度范围为2.07%~12.28% NaCl_{eqv} ,主要集中在4.0%~12.0% NaCl_{eqv} 之间,平均值为7.29% NaCl_{eqv} (见图5(d)和图6(b))。I类包裹体均一温度介于167~363℃之间,峰值为270℃,盐度介于4.65%~12.28% NaCl_{eqv} ,峰值为7.0% NaCl_{eqv} ; II类包裹体均一温度介于230~380℃,峰值为270℃,盐度介于2.07%~10.36% NaCl_{eqv} ,峰值为5.0% NaCl_{eqv} 。与第I阶段包裹体类似,第II阶段的II类包裹体较I类包裹体均一温度偏高而盐度明显偏低(见图5)。观测到第II阶段的III类包裹体较少(见图6(b)),本次研究不作讨论。

3.3 激光拉曼成分分析

本次主要对平滩白钨矿区的石英脉型钨矿第I阶段和第II阶段石英中的包裹体进行了激光拉曼分析测试。结果显示,这两个阶段的包裹体在气相成分上有明显区别,其中第I阶段包裹体的气相成分除主要为 H_2O 外,普遍存在有 CO_2 、 N_2 、 CH_4 (见图7(a)~(d)),而包裹体的液相成分中除 H_2O 外,还检测到含有少量 N_2 (见图7(e)和(f))。第II阶段石英中的包裹体气相成分(见图7(g)和(h))和液相成分除 H_2O 外,本次工作未检测到有其他成分。

3.4 S同位素组成

平滩矿区石英脉中的硫化物S同位素测试结果见表2。研究区各阶段石英脉中黄铁矿、辉钼矿的 $\delta^{34}\text{S}$

变化范围非常狭窄($-0.491 \times 10^{-3} \sim +2.065 \times 10^{-3}$),各硫化物硫同位素组成稳定,接近零值(平均为 $+0.496 \times 10^{-3}$),其中黄铁矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 大于辉钼矿。

4 讨论

4.1 成矿流体的温度和盐度

平滩白钨矿床石英脉的流体包裹体显微测温结果显示,第I阶段石英脉中的包裹体均一温度介于213~473℃之间,主要集中在260~380℃之间,平均温度为322℃。盐度变化范围较大,为1.05%~44.55% NaCl_{eqv} ,主要集中在4.0%~12.0% NaCl_{eqv} 与38.0%~44.0% NaCl_{eqv} 之间分布,平均盐度为11.26% NaCl_{eqv} 。第II阶段石英脉中的包裹体均一温度主要集中在220℃~300℃之间,盐度主要集中在4.0%~12.0% NaCl_{eqv} 之间(除少数含子晶外),平均盐度为8.61% NaCl_{eqv} 。表明从第I阶段到第II阶段,包裹体温度和盐度均有较明显的降低(见图5(a)和(c))。

第I阶段为石英脉型钨矿的成矿阶段,显示出石英脉型钨矿成矿流体为中高温流体的特点,石英脉型钨矿穿插于蚀变花岗岩中(见图3(b)和(c)),可知蚀变花岗岩型钨矿先于石英脉型形成,因此,可知蚀变花岗岩类型的钨矿其成矿温度更高,这反映出蚀变花岗岩钨矿阶段(主成矿阶段)的成矿流体温度属于中高温。第I阶段盐度在高盐度和低盐度区间都具有分布,且在相同的温度区间内,流体具有低密度和高密度包裹体共存的特点(见图6(a))。目前,越来越多的研究表明,含有石盐和钾盐子矿物的包裹体是具有岩浆温度

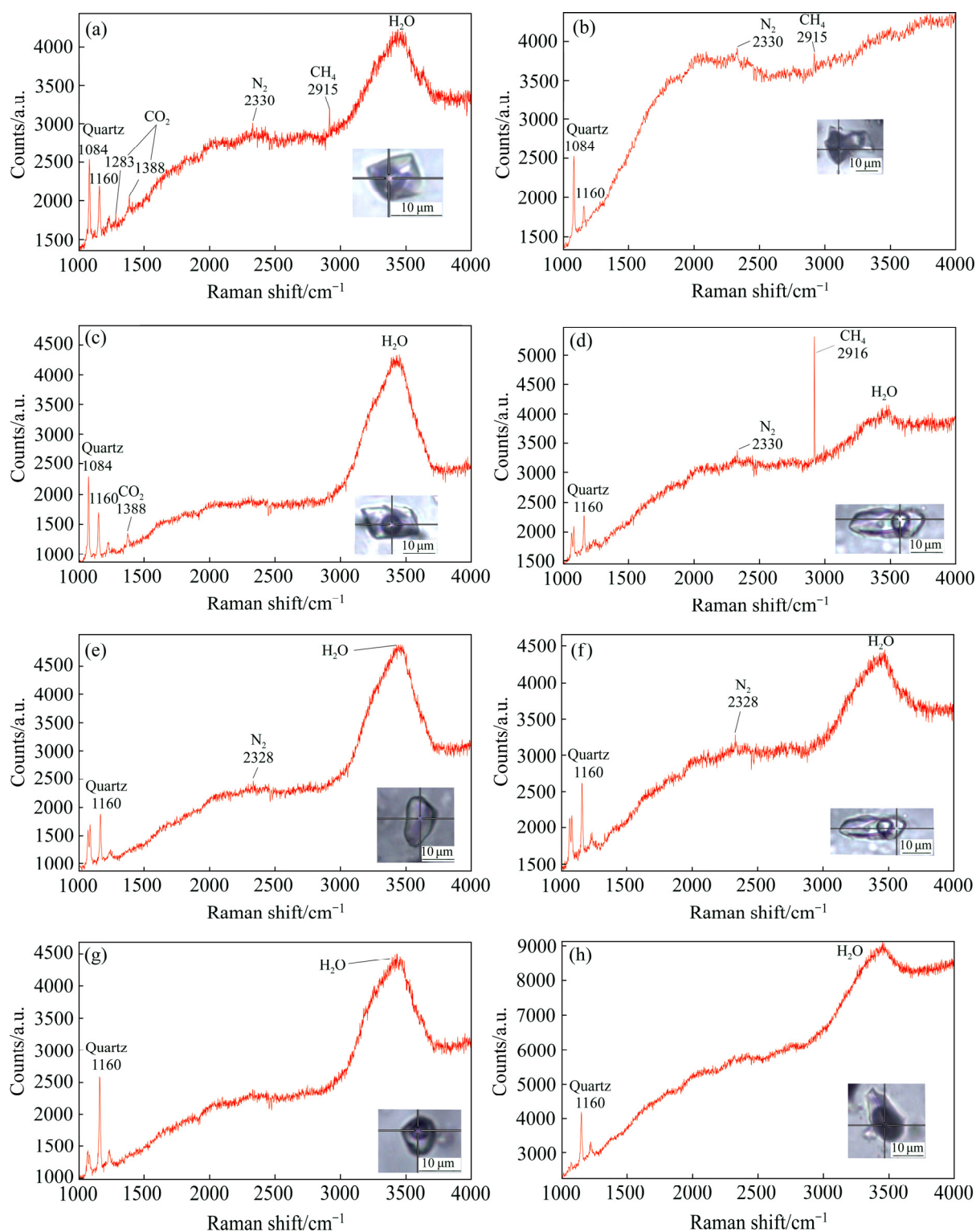


图 7 平滩白钨矿床石英流体包裹体激光拉曼图谱: (a) 第 I 阶段的 IIIa 类包裹体; (b) 第 I 阶段的 II 类包裹体; (c) 第 I 阶段的 I 类包裹体; (d) 第 I 阶段的 IIIa 类包裹体; (e) 第 I 阶段的 I 类(纯液相)包裹体; (f) 第 I 阶段的 IIIa 类包裹体(液相); (g) 第 II 阶段的 I 类包裹体; (h) 第 II 阶段的 II 类包裹体

Fig. 7 Raman spectra of fluid inclusion in quartz veins of Pingtan deposit: (a) Type IIIa fluid inclusion of stage I; (b) Type II fluid inclusion of stage I; (c) Type I fluid inclusion of stage I; (d) Type IIIa fluid inclusion of stage I; (e) Type I (pure liquid phase) fluid inclusion of stage I; (f) Type IIIa fluid inclusion of stage I (liquid phase); (g) Type I fluid inclusion of stage II; (h) Type II fluid inclusion of stage II

表 2 平滩白钨矿区石英脉中硫化物硫同位素组成

Table 2 Sulfur isotope composition of quartz vein in Pingtan deposit

Sample No.	Mineralization stage	Testing mineral	$\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}/10^{-3}$
Zk1202-120	I	Pyrite	2.065
Zk1202-132	I	Molybdenite	-0.133
Zk1202-148	I	Molybdenite	-0.318
Zk1203-356	I	Pyrite	0.133
Zk1203-405	I	Molybdenite	0.038
Zk1202-364	II	Pyrite	1.519
Zk0602-411-2	II	Pyrite	-0.133
Zk1202-502	II	Molybdenite	-0.491
Zk0702-133	II	Molybdenite	0.383
Zk0702-157	II	Pyrite	1.900

的高盐度流体, 它们的形成途径有两种: 其一为通过流体不混溶(或者沸腾作用)来实现^[31-32], 其二为从长英质岩浆中直接出溶形成^[33-34]。前人的研究曾指出, 含高盐度子矿物包裹体和气体包裹体共存, 并且其均一温度非常的接近, 是证明成矿流体是沸腾或者不混溶作用形成的关键^[35-37]。本次对平滩白钨矿床石英矿物中包裹体的岩相学及显微测温研究显示, 在同一视域背景下(见图 8(a)), 第 I 阶段流体包裹体存在有纯液相(见图 8(b))、富液相(见图 8(b)、(c)、(e)、(f)和(g))、富气相(见图 8(f)和(g))、纯气相(见图 8(b)、(e)和(g))以及含子晶(见图 8(d))共存的现象, 测试得到这些包裹体的均一温度分布在 307~393 °C 之间, 大多数集中在 330~370 °C 区间分布, 其均一温度相近, 而盐度(1.2%~40.1% NaCl_{eqv})的分布范围较大, 表明第 I 阶段石英脉成矿流体发生了明显的沸腾现象。流体沸腾作

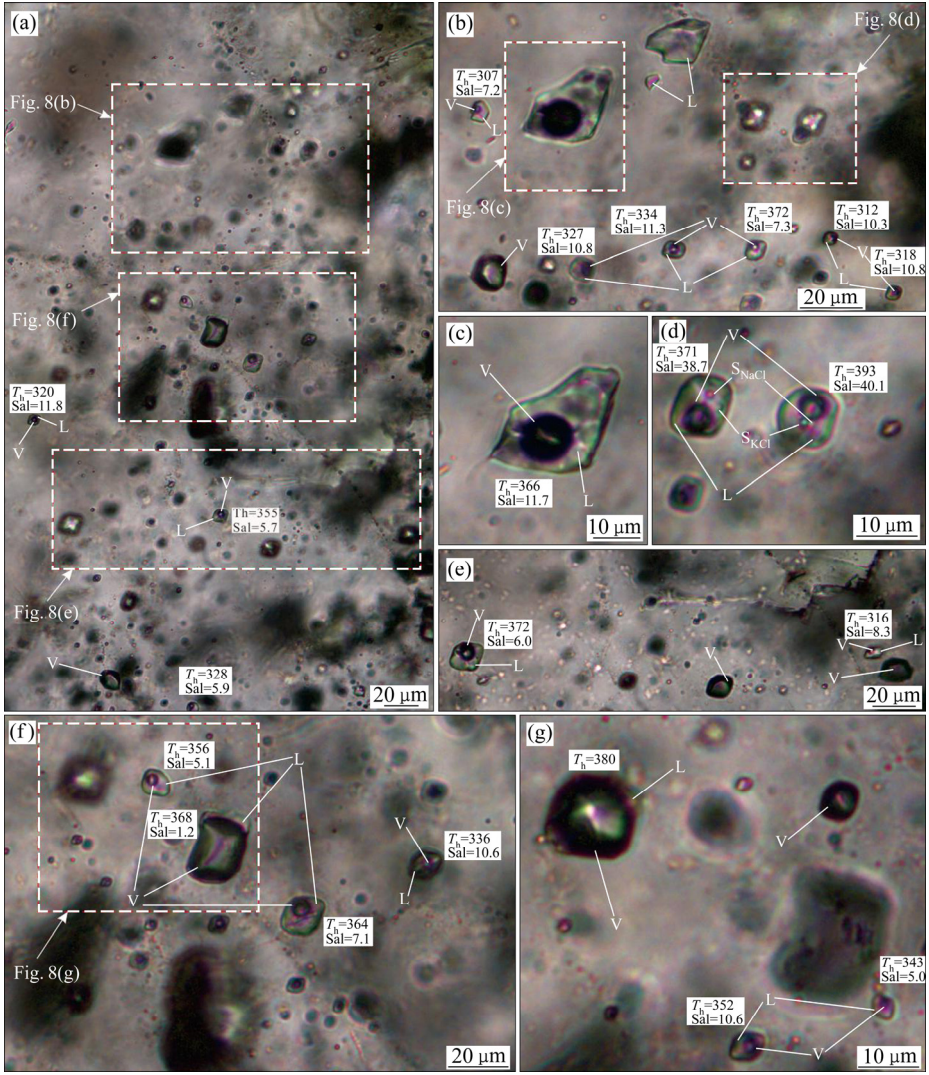


图 8 平滩矿区第 I 阶段石英脉中的沸腾相包裹体组合: L—液相; V—气相; S_{NaCl}—钠石盐; S_{KCl}—钾石盐; t_h —均一温度(°C); Sal—盐度(% NaCl_{eqv})

Fig. 8 Fluid inclusion assemblage boiling of stage I quartz vein in Pingtan deposit: L—Liquid phase; V—Gaseous phase; S_{NaCl}—Sodium stone salt; S_{KCl}—Sylvine; t_h —Homogenization temperature; Sal—Salinity(% NaCl_{eqv})

用是造成相同温度区间内低密度和高密度流体包裹体共存的主要原因。

4.2 成矿流体的来源及演化

第 I 阶段石英脉中流体包裹体具有相当高的均一温度(213~473 °C), 尽管包裹体以两相(I 类)低盐度类型为主, 但也存在一定比例的高盐度包裹体(见图 6(a)), 这表明成矿流体的来源应为岩浆来源。石英脉中的硫化物矿物的 $\delta^{34}\text{S}$ 在小范围内变化($-0.491 \times 10^{-3} \sim +2.065 \times 10^{-3}$), 表明平滩钨矿成矿热液中沉淀的硫化物可能具有单一的来源或具有独特的物理化学条件范围^[38], 所得到的硫化物硫同位素组成稳定, 接近零值(平均为 $+0.496 \times 10^{-3}$), 表明平滩白钨矿床硫的来源为岩浆来源。

前人对 CO_2 在含钨热液运移过程中所起的作用持两种观点, 一种认为 CO_2 对于钨的迁移沉淀富集有着极为密切的内在联系, 国内外钨矿床的流体包裹体研究中发现部分钨矿床存在着大量的 CO_2 包裹体^[39-43]; 另一种观点则认为 CO_2 对于钨在流体中的迁移没有多大作用, 甚至可以忽略不计^[44], 也存在含钨石英脉中的流体包裹体不含或者含少量的 CO_2 ^[45-46] 的钨矿床相关报导。本次在对平滩钨矿床流体包裹体的研究过程中, 常温条件下, 未能观测到明显的含三相 CO_2 包裹体, 而激光拉曼光谱分析结果显示, 第 I 阶段石英脉中的流体包裹体中含有少量 CO_2 , 以及少量 N_2 和 CH_4 (见图 7(a)~(f)), 与第 II 阶段石英中流体包裹体的成分形成明显区别(见图 7(g), (h))。因此, 第 I 阶段少量的 CO_2 等气体应来源于高分异的岩浆, 它们并不是钨元素迁移的主要载体, 钨的迁移形式还是以 WO_4^{2-} 、 HWO_4^- 和 H_2WO_4 等为主, 而多类型包裹体共存(见图 4 和图 8)以及同一温度区间盐度的显著差异(见图 6(a))表明, 第 I 阶段石英脉中发生了明显的流体沸腾作用, 流体的沸腾作用是平滩钨矿床钨矿质沉淀的主要因素, 同时造成了 CO_2 、 N_2 、 CH_4 等气体的泄漏。

4.3 钨矿成矿机制

位于苗儿山岩体西部的平滩白钨矿床已证实形成于加里东期^[27]。同时湖南省地质调查院近年的找矿成果显示, 在平滩东部及东北部新发现了沙坪细粒花岗岩型白钨矿和落家冲石英脉型白钨矿^[47-48], 其中落家冲石英脉型白钨矿床的白钨矿 Sm-Nd 测年结果证实其形成于加里东期(未发表数据)。平滩白钨矿、沙坪白钨矿以及落家冲白钨矿的发现, 表明与越城岭岩体

相比, 苗儿山岩体的加里东期花岗岩的岩体内部以及与围岩接触处的钨矿成矿作用同样十分显著。

在雪峰期-加里东陆内造山构造运动中, 组成华南地块的扬子地块与华夏地块在雪峰山地区发生强烈的会聚挤压, 并发生了华夏地块 NW 方向^[22, 49-50] 的陆内俯冲。扬子与华夏地块的陆内俯冲和会聚挤压, 使得华南加里东造山带在 460~440 Ma 时发生快速褶皱缩短^[51]和逆冲加厚^[52], 形成岩石圈山根。岩石圈地幔与软流圈之间的对流, 引起岩石圈的拆沉作用和上地幔的隆起, 进而导致幔源岩浆的产生和底侵。底侵的幔源岩浆, 引起下地壳的部分熔融形成大面积的中酸性岩浆侵入活动(440~420 Ma)^[20-21, 53-58]。李文杰等^[59] 对桂北地区的研究显示, 由同一岩浆房结晶分异演化而来的加里东期花岗岩从南到北其酸度逐渐增加, 北部的苗儿山、越城岭岩体为分异演化程度较高的岩浆结晶形成, 钨的富集系数高, 属富含钨的壳源重熔型花岗岩, 为直接成矿或是进一步演化为晚期细粒花岗岩后再成矿, 提供了充足的物质来源和成矿流体^[16], 富含钨的岩浆在主碰撞期后沿深断裂上升, 分异出的成矿热液流体运移至温度、压力降低处及构造有利部位时, 发生沸腾作用, 引起钨等矿物质的沉淀。

5 结论

1) 与越城岭岩体相同, 苗儿山岩体加里东期花岗岩同样具有明显的钨成矿作用。平滩白钨矿床的石英脉类型可分为两个成矿阶段, 第 I 阶段较第 II 阶段温度和盐度均有明显降低, 流体成分也有明显的区别。

2) 平滩白钨矿床石英脉成矿阶段(第 I 阶段)一定比例的高盐度(含子晶)流体包裹体以及硫同位素特征表明成矿流体主要来自岩浆热液, 沸腾作用是引起钨等矿质沉淀的主要原因。

REFERENCES

- [1] 陈懋弘, 莫次生, 黄智忠, 李 斌, 黄宏伟. 广西苍梧县社垌钨钼矿床花岗岩类锆石 LA-ICP-MS 和辉钼矿 Re-Os 年龄及其地质意义[J]. 矿床地质, 2011, 30(6): 963-978.
CHEN Mao-hong, MO Ci-sheng, HUANG Zhi-zhong, LI Bing, HUANG Hong-wei. Zircon LAICP-MS U-Pb ages of granitoid rocks and molybdenite Re-Os age of Shedong W-Mo deposit in Cangwu County, Guangxi and its Geological Significance[J]. Mineral Deposits, 2011, 30(6): 963-978.

- [2] 陈懋弘, 黄智忠, 李 斌, 黄宏伟. 广西苍梧社垌钨钼矿床花岗岩类岩石的地球化学特征及其与成矿关系[J]. 岩石学报, 2012, 28(1): 199–212.
CHEN Mao-hong, HUANG Zhi-zhong, LI Bing, HUANG Hong-wei. Geochemistry of granitoid rocks of Shedong W-Mo deposit district in Cangwu County, Guangxi and its relation to mineralization[J]. Acta Petrologica Sinica, 2012, 28(1): 199–212.
- [3] 袁顺达, 张东亮, 双 燕, 杜安道, 屈文俊. 湘南新田岭大型钨钼矿床辉钼矿 Re-Os 同位素测年及其地质意义[J]. 岩石学报, 2012, 28(1): 27–38.
YUAN Shun-da, ZHANG Dong-liang, SHUANG Yang, DU An-dao, QU Wen-jun. Re-Os dating of molybdenite from the Xintianling giant tungsten molybdenum deposit in southern Hunan Province, China and its geological implications[J]. Acta Petrologica Sinica, 2012, 28(1): 27–38.
- [4] 袁顺达, 刘晓菲, 王旭东, 吴胜华, 原垭斌, 李学凯, 王铁柱. 湘南红旗岭锡多金属矿床地质特征及 Ar-Ar 同位素年代学研究[J]. 岩石学报, 2012, 28(12): 3787–3797.
YUAN Shun-da, LIU Xiao-fei, WANG Xu-dong, WU Sheng-hua, YUAN Ya-bin, LI Xue-kai, WANG Tie-zhu. Geological characteristics and $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ geochronology of the Hongqiling tin deposit in southern Hunan Province[J]. Acta Petrologica Sinica, 2012, 28(12): 3787–3797.
- [5] YUAN S D, PENG J T, HAO S, LI H M, GENG J Z, ZHANG D L. In situ LA-MC-ICP-MS and ID-TIMS U-Pb geochronology of cassiterite in the giant Furong tin deposit, Hunan Province, South China: New constraints on the timing of tin-polymetallic mineralization[J]. Ore Geology Reviews, 2011, 43(1): 235–242.
- [6] MAO J W, CHENG Y B, CHEN M H, PIRAJNO F. Major types and time-space distribution of Mesozoic ore deposits in South China and their geodynamic settings[J]. Mineralium Deposita, 2013, 48(3): 267–294.
- [7] 华仁民, 毛景文. 试论中国东部中生代成矿大爆发[J]. 矿床地质, 1999, 18(4): 300–308.
HUA Ren-min, MAO Jing-wen. A preliminary discussion on the Mesozoic metallogenic explosion in East China[J]. Mineral Deposits, 1999, 18(4): 300–308.
- [8] 华仁民, 陈培荣, 张文兰, 陆建军. 论华南地区中生代 3 次大规模成矿作用[J]. 矿床地质, 2005, 24(2): 99–107.
HUA Ren-min, CHEN Pei-rong, ZHANG Wen-lan, LU Jian-jun. Three major metallogenic events in Mesozoic in South China[J]. Mineral Deposit, 2005, 24(2): 99–107.
- [9] 毛景文, 华仁民, 李晓波. 浅议大规模成矿作用与大型矿集区[J]. 矿床地质, 1999, 18(4): 291–299.
MAO Jing-wen, HUA Ren-min, LI Xiao-bo. A preliminary study of large-scale metallogenesis and large clusters of mineral deposits[J]. Mineral Deposit, 1999, 18(4): 291–299.
- [10] 毛景文, 谢桂青, 郭春丽, 陈毓川. 南岭地区大规模钨锡多金属成矿作用: 成矿时限及地球动力学背景[J]. 岩石学报, 2007, 23(10): 2329–2338.
MAO Jing-wen, XIE Gui-qing, GUO Chun-li, CHEN Yu-chuan. Large-scale tungsten-tin mineralization in the Nanling region, South China: Metallogenic ages and corresponding geodynamic processes[J]. Acta Petrologica Sinica, 2007, 23(10): 2329–2338.
- [11] 蔡明海, 陈开旭, 屈文俊, 刘国庆, 付建明, 印建平. 湘南荷花坪锡多金属矿床地质特征及辉钼矿 Re-Os 测年[J]. 矿床地质, 2006, 25(3): 263–268.
CAI Ming-hai, CHEN Kai-xu, QU Wen-jun, LIU Guo-qing, FU Jian-ming, YIN Jian-ping. Geological characteristics and Re-Os dating of molybdenites in Hehuaping tin polymetallic deposit, southern Hunan Province[J]. Mineral Deposits, 2006, 25(3): 263–268.
- [12] 杨 锋, 李晓峰, 冯佐海, 白艳萍. 栗木锡矿云英岩化花岗岩白云母 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 年龄及其地质意义[J]. 桂林工学院学报, 2009, 29(1): 21–24.
YANG Feng, LI Xiao-feng, FENG Zuo-mei, BAI Yan-ping. $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating of muscovite from greisenized granite and geological significance in Limu tin deposit[J]. Journal of Guilin University Technology, 2009, 29(1): 21–24.
- [13] 张文兰, 王汝成, 雷泽恒, 华仁民, 朱金初, 陆建军, 谢磊, 车旭东, 章荣清, 姚 远, 陈 骏. 湘南彭公庙加里东期含白钨矿细晶岩脉的发现[J]. 科学通报, 2011, 56(19): 1448–1454.
ZHANG Wen-lan, WANG Ru-cheng, LEI Ze-heng, HUA Ren-ming, ZHU Jin-chu, LU Jian-jun, XIE Lei, CHE Xu-dong, ZHANG Rong-qing, YAO Yuan, CHEN Jun. Zircon U-Pb dating confirms existence of a Caledonian scheelite bearing aplitic vein in the Penggongmiao granite batholith, South Hunan[J]. Chinese Science Bulletin, 2011, 56(19): 2031–2036.
- [14] 伍 静, 梁华英, 黄文婷, 王春龙, 孙卫东, 孙亚莉, 李晶, 莫济海, 王秀璋. 桂东苗儿山-越城岭西部岩体和矿床同位素年龄及华南印支期成矿分析[J]. 科学通报, 2012, 57(13): 1126–1136.
WU Jing, LIANG Hua-ying, HUANG Wen-ting, WANG Chun-long, SUN Wei-dong, SUN Ya-li, LI Jing, MO Ji-hai, WANG Xiu-zhang. Indosinian isotope ages of plutons and deposits in Southwestern Miaoshan-Yuechengling, Northeastern Guangxi and implications on Indosinian

- mineralization in South China[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2012, 57(14): 1024–1035.
- [15] 杨 振, 张文兰, 王汝成, 陆建军, 谢 磊, 车旭东. 桂北油麻岭钨矿区成矿岩体的年代学、地球化学及其地质意义[J]. *高校地质学报*, 2013, 19(1): 159–172.
- YANG Zheng, ZHANG Wen-lan, WANG Ru-cheng, LU Jian-jun, XIE Lei, CHE Xu-dong. Geochronology and geochemical characteristics of metallogenetic pluton in the Youmaling Tungsten Mining Area, Northern Guangxi Province, and its geological significance[J]. *Geological Journal of China Universities*, 2013, 19(1): 159–172.
- [16] 杨 振, 王汝成, 张文兰, 储著银, 陈 骏, 朱金初, 章荣清. 桂北牛塘界加里东期花岗岩及其矽卡岩型钨成矿作用研究[J]. *中国科学(地球科学)*, 2014, 44(7): 1357–1373.
- YANG Zheng, WANG Ru-cheng, ZHANG Wen-lan, CHU Zhu-ying, CHEN Jun, ZHU Jin-chu, ZHANG Rong-qing. Skarn-type tungsten mineralization associated with the Caledonian (Silurian) Niutangjie granite, northern Guangxi, China[J]. *Science China (Earth Sciences)*, 2014, 44(7): 1551–1566.
- [17] 张 迪, 张文兰, 王汝成, 储著银, 龚名文, 蒋桂新. 桂北苗儿山地区高岭印支期花岗岩及石英脉型钨成矿作用[J]. *地质论评*, 2015, 61(4): 817–834.
- ZHANG Di, ZHANG Wen-lan, WANG Ru-cheng, CHU Zhu-ying, GONG Ming-wen, JIANG Gui-xin. Quartz-vein type tungsten mineralization associated with the Indosinian(Triassic) Gaoling Granite, Miao'ershan Area, Northern Guangxi[J]. *Geological Review*, 2015, 61(4): 817–834.
- [18] 陈文迪, 张文兰, 王汝成, 储著银, 肖 荣, 张 迪, 车旭东. 桂北苗儿山-越城岭地区独石岭钨(铜)矿床研究: 对复式岩体多时代差异性成矿的启示[J]. *中国科学(地球科学)*, 2016, 46(12): 1602–1625.
- CHEN Wen-di, ZHANG Wen-lan, WANG Ru-cheng, CHU Zhu-ying, XIAO Rong, ZHANG Di, CHE Xu-dong. A study on the Dushiling tungsten-copper deposit in the Miao'ershan-Yuechengling area, Northern Guangxi, China: Implications for variations in the mineralization of multi-aged composite granite plutons[J]. *Science China (Earth Sciences)*, 2016, 46(12): 1602–1625.
- [19] 柏道远, 陈建成, 马铁球, 王先辉. 王仙岭岩体地质地球化学特征及其对湘东南印支晚期构造环境的制约[J]. 2006, *地球化学*, 35(2): 113–125.
- BAI Dao-yuan, CHEN Jian-cheng, MA Tie-qiu, WANG Xian-hui. Geochemical characteristics of Wangxianling granitic pluton and its constraints on late Indosinian tectonic setting of Southeast Hunan[J]. *Geochimica*, 2006, 35(2): 113–125.
- [20] 程顺波, 付建明, 马丽艳, 蒋桂新, 陈希清, 卢友月, 童喜润. 桂东北越城岭-苗儿山地区印支期成矿作用: 油麻岭和界牌矿区成矿花岗岩锆石 U-Pb 年龄和 Hf 同位素制约[J]. *中国地质*, 2013, 40(4): 1189–1201.
- CHENG Shun-bo, FU Jian-ming, MA Li-yan, JIANG Gui-xin, CHEN Xi-qing, LU You-yue, TONG Xi-run. Indosinian metallogenic activity in Yuechengling-Miaoershan area, northeastern Guangxi: Implications from zircon U-Pb ages and Hf isotopic constraint on ore-forming granites in Youmaling and Jiepai deposits[J]. *Geology in China*, 2013, 40: 1189–1201.
- [21] 程顺波, 付建明, 马丽艳, 卢友月, 寇晓虎, 张利国, 黄惠兰. 桂东北越城岭岩体加里东期成岩作用: 锆石 U-Pb 年代学、地球化学和 Nd-Hf 同位素制约[J]. *大地构造与成矿*, 2016, 40(4): 853–872.
- CHENG Shun-bo, FU Jian-ming, MA Li-yan, LU You-yue, KOU Xiao-hu, ZHANG Li-guo, HUANG Hui-lan. Origin of the Yuechengling Caledonian granitic batholith, Northeastern Guangxi: Constraint from zircon U-Pb geochronology, geochemistry, and Nd-Hf isotopes[J]. *Geotectonica et Metallogenia*, 2016, 40(4): 853–872.
- [22] CHEN X, FAN J X, CHEN Q, TANG L, HOU X D. Toward a stepwise Kwangsian Orogeny[J]. *Science in China (Series D)*, 2014, 57(3): 379–387.
- [23] ZHAO K D, JIANG S Y, SUN T, CHEN W F, LING H F, CHEN P R. Zircon U-Pb dating, trace element and Sr-Nd-Hf isotope geochemistry of Paleozoic granites in the Miao'ershan-Yuechengling batholith, South China: Implication for petrogenesis and tectonic-magmatic evolution[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2013, 74(9): 244–264.
- [24] ZHAO K D, JIANG S Y, LING H F, SUN T, CHEN W F, CHEN P R, PU W. Late Triassic U-bearing and barren granites in the Miao'ershan batholith, South China: Petrogenetic discrimination and exploration significance[J]. *Ore Geology Reviews*, 2016, 77(9): 260–278.
- [25] 广西壮族自治区地质矿产局. 广西壮族自治区区域地质志[M]. 北京: 地质出版社, 1985: 1–492.
- Guangxi Bureau of Geology and Mineral Resources (BGMR). Regional geology of the Guangxi Autonomous Region[M]. Beijing: Geological Publishing House, 1985: 1–492.
- [26] 胡 欢, 王汝成, 陈卫锋, 陈培荣, 凌洪飞, 刘国宁. 桂东北豆乍山产钽花岗岩热液活动时限的确定与钽成矿意

- 义[J]. 科学通报, 2013, 58(36): 3849–3858.
- HU Huan, WANG Ru-cheng, CHEN Wei-feng, CHEN Pei-rong, LING Hong-fei, LIU Guo-ning. Timing of hydrothermal activity associated with the Douzhashan uranium-bearing granite and its significance for uranium mineralization in northeastern Guangxi, China[J]. Chinese Science Bulletin, 2013, 58(36): 4319–4328.
- [27] CHEN J F, SHENG D, SHAO Y J, ZHANG J X, LIU Z F, WEI H T, YANG Q D, LUO X Y, DU Y. Silurian S-type granite-related W-(Mo) mineralization in the Nanling Range, South China: A case study of the Pingtan W-(Mo) deposit[J]. Ore Geology Reviews, 2019, 107(7): 186–200.
- [28] ROEDDER E. Fluid inclusions: Reviews in mineralogy[M]. Chantilly: Mineralogical Society of America, 1984, 12: 644.
- [29] BODNAR R J. Philosophy of fluid inclusion analysis. De VIVO B, FREZZOTTI M L. Fluid inclusions in minerals, methods and applications[M]. Blacksburg: Virginia Technical College, 1983: 1–6.
- [30] HALL D L, STERNER S M, BODNAR R J. Freezing point depression of NaCl-KCl-H₂O solutions[J]. Economic Geology, 1988, 83(1): 197–202.
- [31] BODNAR R J. Synthetic fluid inclusions: XII: The system H₂O-NaCl. Experimental determination of the halite liquidus and isochors for a 40wt% NaCl solution[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1994, 58(3): 1053–1063.
- [32] WILKINSON J J. Fluid inclusions in hydrothermal ore deposits[J]. Lithos, 2001, 55(1/4): 229–272. doi: 10.1016/s0024-4937(00)00047-5.
- [33] CLINE J, BODNAR R J. Direct evolution of brine from a crystallizing silicic melt at the Questa, New Mexico, molybdenum deposit[J]. Economic Geology, 1994, 89(8): 1780–1802.
- [34] 杨志明, 谢玉玲, 李光明, 徐九华, 王葆华. 西藏冈底斯斑岩铜矿带厅宫铜矿床流体包裹体研究[J]. 矿床地质, 2005, 24(6): 584–594.
- YANG Zhi-ming, XIE Yu-ling, LI Guang-ming, XU Jiu-hua, WANG Bao-hua. Study of fluid inclusions from Tinggong porphyry copper deposit in Gangdese Belt, Tibet[J]. Mineral Deposit, 2005, 24(6): 584–594.
- [35] 卢焕章. 高盐度、高温和高成矿金属的岩浆成矿流体——以格拉斯伯格 Cu-Au 矿为例[J]. 岩石学报, 2000, 16(4): 465–472.
- LU Huan-zhang. High temperature, salinity and high concentrated ore metal magmatic fluids: An example from Ggrasberg Cu-Au porphyry deposit[J]. Acta Petrologica Sinica, 2000, 16(4): 465–472.
- [36] LI J X, LI G M, QIN K Z, XIAO B. High-temperature magmatic fluid exsolved from magma at the Duobuza porphyry copper-gold deposit, Northern Tibet[J]. Geofluid, 2011, 11(2): 134–143.
- [37] 熊索菲, 何谋恣, 姚书振, 崔玉宝, 胡新露, 陈斌. 大兴安岭岔路口斑岩钼矿床流体成分及成矿意义[J]. 地球科学—中国地质大学学报, 2014, 39(7): 820–836.
- XIONG Suo-fei, HE Mou-chun, YAO Shu-zheng, CUI Yu-bao, HU Xin-lu, CHEN Bing. Compositions and microthermometry of fluid inclusions of Chalukou porphyry Mo deposit from Great Xing'an Range: Implications for ore genesis[J]. Earth Science—Journal of China University of Geosciences, 2014, 39(7): 820–836.
- [38] 张理刚. 稳定同位素在地质科学中的应用—金属活化作用及找矿[M]. 西安: 陕西科学技术出版社, 1985: 1–169.
- ZHANG Li-gang. The application of the stable isotope to geology — The hydrothermal mineralization of metal activation and its prospecting[M]. Xi'an: Shanxi Science and Technology Press, 1985: 1–169.
- [39] 蔡建明, 刘若兰, 曾广胜. 江西盘古山钨矿流体包裹体及其与成矿关系研究[M]. 余鸿彰. 钨矿地质讨论会论文集. 北京: 地质出版社, 1981: 1–11.
- CAI Jian-ming, LIU Ruo-lan, ZENG Guang-sheng. Study on fluid inclusion and its relation to mineralization of Pangushan tungsten deposit, Jiangxi Province, China[M]. YU Hong-zhang. Proceedings of Symposium on Tungsten Geology. Beijing: Geological Publishing House, 1984: 1–11.
- [40] NORONHA F, DORIA A, DUBESSY J, CHAROY B. Characterization and timing of the different types of fluids present in the barren and ore-veins of the W-Sn deposit of Panasqueira, central Portugal[J]. Mineralium Deposita, 1992, 27(1): 72–79.
- [41] GRAUPNER T, KEMPE U, DOMBON E, PÄTZOLD O, LEEDER O, SPOONER E T C. Fluid regime and ore formation in the tungsten (-yttrium) deposits of Kyzyltau (Mongolian Altai): Evidence for fluid variability in tungsten-tin ore systems[J]. Chemical Geology, 1999, 154(1/4): 21–58.
- [42] RIOS F J, VILLAS R N, FUZIKAWA K. Fluid evolution in the Pedra Preta wolframite ore deposit, Paleoproterozoic Musa Granite, eastern Amazon Craton, Brazil[J]. Journal of South American Earth Science, 2003, 15(7): 787–802.
- [43] ZHENG Y, DING Z J, CAWOOD P, YUE S W. Geology, geochronology and isotopic geochemistry of the Xiaoliugou W-Mo ore field in the Qilian Orogen, NW China: Case study of a skarn system formed during continental collision[J]. Ore

- Geology Reviews, 2017, 81(3): 575–586.
- [44] WOOD S A, SAMSON A I. The hydrothermal geochemistry of tungsten in granitoid environments: I. Relative solubilities of ferberite and scheelite as a function of T , P , pH, and $m\text{NaCl}$ [J]. *Economic Geology*, 2000, 95: 143–182.
- [45] VALLANCE J, CATHELINEAU M, MARIGNAC C, BOIRON M C, FOURCADE S, MARTINEAU F, FABRE C. Microfracturing and fluid mixing in granites: W-(Sn) ore deposition at Vaulry (NE French Massif Central)[J]. *Tectonophysics*, 2001, 33(6): 43–61.
- [46] BEUCHAT S, MORITZ R, PETTKE T. Fluid evolution in the W-Cu-Zn-Pb San Cristobal vein, Peru: Fluid inclusion and stable isotope evidence[J]. *Chemical Geology*, 2004, 210(1/4): 201–224.
- [47] 杜云, 罗小亚, 谭仕敏, 田磊, 王敬元, 樊晖, 周立同. 湖南省城步县沙坪钨矿床地质特征及找矿前景分析[J]. *世界有色金属*, 2016, 20(10): 105–106.
- DU Yun, LUO Xiao-ya, TAN Shi-min, TIAN Lei, WANG Jing-yuan, FAN Hui, ZHOU Li-tong. Geological features and prospecting potential of Shaping tungsten deposit in Chengbu county, Hunan province[J]. *World Nonferrous Metals*, 2016, 20(10): 105–106.
- [48] 杜云, 罗小亚, 黄革非, 田磊, 王敬元, 樊晖, 周立同. 湖南省城步县落家冲钨矿床地质特征及找矿前景分析[J]. *地质科技情报*, 2017, 36(5): 187–194.
- DU Yun, LUO Xiao-ya, HUANG Ge-fei, TIAN Lei, WANG Jing-yuan, FAN Hui, ZHOU Li-tong. Geological features and prospecting potential of Luojiachong tungsten deposit in Chengbu county, Hunan province[J]. *Geological Science and Technology Information*, 2017, 36(5): 187–194.
- [49] 袁正新, 钟国芳, 谢宏豹, 余纪能. 华南地区加里东期造山运动时空分布的新认识[J]. *华南地质与矿产*, 1997, 13(4): 19–25.
- YUAN Zheng-xin, ZHONG Guo-fang, XIE Dang-Bao, YU Ji-neng. A new recognition on spacial-temporal characteristics of the Caledonian orogeny happened in south China[J]. *Geology and Mineral Resources of South China*, 1997, 13(4): 19–25.
- [50] 杜远生, 徐亚军. 华南加里东运动初探[J]. *地质科技情报*, 2012, 31(5): 43–49.
- DU Yuan-sheng, XU Ya-jun. A preliminary study on Caledonian Event in south China[J]. *Geological Science and Technology Information*, 2012, 31(5): 43–49.
- [51] 舒良树, 于津海, 贾东, 王博, 沈渭洲, 张岳桥. 华南东段早古生代造山带研究[J]. *地质通报*, 2008, 27(10): 1581–1593.
- SHU Liang-shu, YU Jing-hai, JIA Dong, WANG Bo, SHEN Wei-zhou, ZHANG Yue-qiao. Early Paleozoic belt in the eastern segment of South China[J]. *Geological Bulletin of China*, 2008, 27(10): 1581–1593.
- [52] 李继亮, 郝杰, 柴育成, 杨美芳, 何海清. 赣南混杂带与增生弧联合体: 图尔基型碰撞造山带的缝合带[C]// 李继亮. 东南大陆岩石圈结构与地质演化. 北京: 地质出版社, 1993: 1–17.
- LI Ji-liang, HAO Jie, CHAI Yu-cheng, YANG Mei-fang, HE Hai-qing. Composite tectonics of peridotite melange zone and accretion prism: Suture of Turkic-type collision orogenic belt[C]// LI Ji-liang, ed. *The Continental Lithospheric Structure and Geological Evolution of the Southeast China*. Beijing: Geological Publishing House, 1993: 1–17.
- [53] WANG Y J, FAN W M, ZHAO G C, JI S Y, PENG T P. Zircon U-Pb geochronology of gneissic rocks in the Yunkai massif and its implications on the Caledonian event in the South China Block[J]. *Gondwana Research*, 2007, 12(4): 404–416.
- [54] WANG Y J, ZHANG F F, FAN W M, ZHANG G W, CHEN S Y, CAWOOD P A, ZHANG A M. Tectonic setting of the South China Block in the early Paleozoic: Resolving intracontinental and ocean closure models from detrital zircon U-Pb geochronology[J]. *Tectonics*, 2010, 29(6): 1–16.
- [55] WAN Y S, LIU D Y, WILDE S A, CAO J L, CHEN B, DONG C Y, SONG B, DU L L. Evolution of the Yunkai terrane, south China: Evidence from SHRIMP zircon U-Pb dating, geochemistry and Nd isotope[J]. *Journal of Asian Earth Science*, 2010, 37(2): 140–153.
- [56] LI Z X, LI X H, WARTHO J, CLARK A, LI W X, ZHANG C L, BAO C M. Magmatic and metamorphic events during the early Paleozoic Wuyi-Yunkai orogeny, southeastern South China: New age constraints and pressure-temperature conditions[J]. *Geological Society of America Bulletin*, 2010, 122(5/6): 772–793.
- [57] 徐先兵, 张岳桥, 舒良树, 贾东, 王瑞瑞, 徐怀智. 闽西南玮埔岩体和赣南莒蒲混合岩锆石 LA-ICPMS U-Pb 年代学: 对武夷山加里东运动时代的制约[J]. *地质论评*, 2009, 55(2): 277–285.
- XU Xian-bing, ZHANG Yue-qiao, SHU Liang-shu, JIA Dong, WANG Rui-rui, XU Huai-zhi. Zircon La-ICPMS U-Pb dating of the Weipu granitic pluton in Southwest Fujian and the Changpu Migmatite in South Jiangxi: Constrains to the timing of Caledonian Movement in Wuyi Mountains[J]. *Geological Review*, 2009, 55(2): 277–285.
- [58] 张菲菲, 王岳军, 范蔚茗, 张爱梅, 张玉芝. 湘东-赣西地

区早古生代晚期花岗岩的 LA-ICPMS 锆石 U-Pb 定年研究[J]. 地球化学, 2010, 39(5): 414–426.

ZHANG Fang-fang, WANG Yue-jun, FAN Wei-ming, ZHANG Ai-mei, ZHANG Yu-zhi. LA-ICPMS zircon U-Pb geochronology of late Early Paleozoic granites in eastern Hunan and western Jiangxi provinces, South China[J]. Geochimica, 2010, 39(5): 416–424.

[59] 李文杰, 梁金城, 冯佐海, 张桂林, 陈懋弘, 袁爱平. 桂东

北地区几个加里东期花岗岩体的地球化学特征及其构造环境的判别[J]. 矿产与地质, 2006, 20(3): 353–360.

LI Wen-jie, LIANG Jin-cheng, FENG Zuo-mei, ZHANG Gui-lin, CHEN Mao-hong, YUAN Ai-ping. Judging for characteristics of geochemical and structural environment of several Caledonian granitoids in northeast Guangxi[J]. Mineral Resources and Geology, 2006, 20(3): 353–360.

Ore-forming fluid inclusion of Pingtan Caledonian tungsten deposit in the Nanling Range, South China

CHEN Jian-feng^{1,2}, SHAO Yong-jun², DAI Xue-ling³, SHENG Dan⁴, GUAN Shen-jin⁵, WEN Chun-hua¹,
ZHANG Jin-xu¹, LIN Bi-hai¹, TIAN Lei¹

(1. Hunan Institute of Geological Survey, Changsha 410116, China;

2. Key Laboratory of Metallogenic Prediction of Nonferrous Metals and Geological Environment Monitoring, Ministry of Education, Central South University, Changsha 410083, China;

3. Hunan Gold Group Co., LTD., 410129;

4. Hunan Key Laboratory of Land Resources Evaluation and Utilization, Changsha 410007, China;

5. Faculty of Land Resource Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: Pingtan deposit, situated in the northwest part of the Miao'ershan granite batholith (western Nanling Range), is a newly-discovered Caledonian W-(Mo) deposit. Its mineralization can be divided into two stages, namely quartz-scheelite stage (I) and quartz-sulfide stage (II). The homogenization temperatures (260–380 °C for Stage I and 240–300 °C for Stage II) and the average salinities (11.26% NaCl_{eqv} for Stage I and 8.61% NaCl_{eqv} for Stage II) show significant decreasing trends from early to late. Raman spectroscopy reveals that the fluid inclusions in stage I contain CO₂, CH₄, and N₂, whilst those in stage II mainly contain H₂O. A proportion of daughter mineral-bearing inclusions discovered in quartz veins of stage I and the sulfur isotopes from sulfides (-0.49×10^{-3} – $+2.06 \times 10^{-3}$, $+0.50 \times 10^{-3}$ for the average) imply that the ore-forming fluid is originated from magmatic fluids. Therefore it can be concluded that the ore-forming material in Pingtan deposit is derived from the partial melting of crustal which experiences highly fractionated, and the effective metallogenic mechanism of the deposits might be fluid boiling.

Key words: Pingtan scheelite deposit; Caledonian mineralization; fluid inclusions; S isotopes; fluid boiling; metallogenic mechanism

Foundation item: Project(2019SK2261) supported by the Key Research and Development Program of Hunan Province, China; Project(2017YFC0602402) supported by the Key Projects of National Key Research and Development Program of China; Project (DD20160032) supported by the China Geological Survey

Received date: 2019-05-30; **Accepted date:** 2019-10-20

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

(编辑 龙怀中)