

湖南锡田钨锡多金属矿床流体包裹体研究*

刘曼^{1,2}, 邱华宁^{1*}, 白秀娟³, 肖明^{1,2}, 何立言^{1,2}

(1 中国科学院广州地球化学研究所, 广东 广州 510640; 2 中国科学院大学, 北京 100049;

3 中国地质大学(武汉), 湖北 武汉 430074)

摘要 锡田钨锡多金属矿床是南岭钨锡成矿带的重要组成部分。文章主要针对石英脉型钨锡矿和云英岩型钨矿中的石英流体包裹体进行了显微测温 and 激光拉曼光谱分析, 流体包裹体分为4类: 富液相两相水溶液包裹体(L型)、富气相两相水溶液包裹体(V型)、 V_{CO_2} - L_{CO_2} - L_{H_2O} 三相包裹体(C型)和含子晶三相包裹体(S型)。石英脉型钨锡矿均一温度为240~440℃, $w(NaCl_{eq})$ 为1.4%~9.5%, 云英岩型钨锡矿均一温度为370~470℃, 且富锡石样品均一温度(t_h : 310~420℃, $w(NaCl_{eq})$ 为4.3%~9.5%)略高于富黑钨矿样品(t_h : 240~340℃, $w(NaCl_{eq})$ 为1.4%~7.7%)。流体包裹体气相成分主要为 CO_2 、 CH_4 、 N_2 。结合流体包裹体显微测温、激光拉曼光谱分析结果和野外矿床地质特征, 探讨了成矿流体中 N_2 、 CH_4 的源区、W和Sn的赋存状态以及其成矿机制。W以一系列钨酸、钨酸根离子、碱金属钨酸盐赋存于流体中, Sn主要赋存状态为Sn(+2价)-Cl络合物。石英脉型钨锡矿因流体上升至花岗岩体或围岩的构造裂隙中, 成矿流体与围岩相互反应以及地与壳流体与大气水混合, 其 p 、 t 急剧下降以及流体pH值变化, 导致黑钨矿沉淀, 成矿流体从还原环境转为氧化环境致使锡石沉淀成矿。云英岩型钨锡矿有效成矿机制是流体沸腾或不混溶。

关键词 地球化学; 流体包裹体; 显微测温; 激光拉曼光谱分析; 石英脉型钨锡矿; 云英岩型钨锡矿; 锡田钨锡多金属矿床

中图分类号: P618.67; P618.44

文献标志码: A

Fluid inclusion studies of Xitian tin-tungsten polymetallic deposit in Hunan Province

LIU Man^{1,2}, QIU HuaNing¹, BAI XiuJuan³, XIAO Ming^{1,2} and HE LiYan^{1,2}

(1 Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, Guangdong, China; 2 University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3 China University of Geosciences, Wuhan 430074, Hubei, China)

Abstract

The Xitian tin-tungsten polymetallic deposit is an important deposit in the Naling metallogenic belt. In this study, the authors analyzed the fluid inclusions in quartz and fluorites from the tin-tungsten quartz veins and wolframite-bearing greisen orebodies by using such techniques as microthermometry and laser Raman spectroscopy. Fluid inclusions can be mainly divided into four types: ① liquid-rich two-phase aqueous inclusions (Type L); ② gas-rich two-phase aqueous inclusions (Type V); ③ CO_2 -bearing three-phase inclusions (Type C) and ④ daughter-mineral-bearing three-phase inclusions (Type S). Microthermometric analyses indicate that the homogenization temperatures of quartz-vein type tungsten-tin ore vary from 240 to 440℃, and those of the

* 本文得到“973”项目“华夏地块中生代陆壳再造与巨量金属成矿(编号: 2012CB416706)”和国家自然科学基金创新群体项目“岩浆过程中元素的地球化学性质与成矿(编号: 41421062)”的联合资助

第一作者简介 刘曼, 女, 1989年生, 硕士, 主要从事矿床年代学的研究。Email: liuman235@gmail.com

** 通讯作者 邱华宁, 男, 1963年生, 研究员, 主要从事 ^{40}Ar / ^{39}Ar 年代学的研究。Email: qiuhn@gig.ac.cn

收稿日期 2014-11-18; 改回日期 2015-04-24。苏杭编辑。

greisen type wolframite ore from 370 to 470°C. The laser Raman analyses show that the main gas components of the ore-forming fluids consist of CO₂, CH₄, N₂. Based on these data, the authors probed into the source region of N₂, CH₄ and the modes of occurrence of W and Sn in the ore-forming fluids, and discussed the metallogenic mechanism. Tungsten transport in ore-forming solutions occurred in the forms of tungstate ions, sodium tungstate, tungstic acid, or heteronuclear acid. However, tin transport was affected by a complex series of stanous chloride-bearing species (Sn(+2)-Cl). Ore-forming fluid moved upward into structural fractures in granitic masses or wall rocks due to the interaction of the ore-forming fluid with wall rocks and the mixture of crust-derived fluids or meteoric water, and then the pressure and temperature of ore-forming fluid sharply decreased, accompanied by the change of pH values, which led to the formation of quartz-vein type tungsten-tin deposits. Effective metallogenic mechanism of greisen-type tungsten deposits might be fluid boiling or fluid immiscibility.

Key words: geochemistry, fluid inclusion, microthermometry, laser Raman spectroscopic analysis, tin-tungsten quartz vein deposit, wolframite-bearing greisen deposit, Xitian tin-tungsten polymetallic deposit

锡田钨锡多金属矿床位于湘赣两省交界的茶陵县,大地构造位置处于扬子板块和华夏板块的结合部位——钦(州)-杭(州)结合带的中部,为南岭成矿带的一个重要组成部分,沿该带还分布了柿竹园、红旗岭、瑶岗仙、荷花坪、黄沙坪等一系列大型钨、锡、铅、锌多金属矿床。自2002年国土资源大调查始,至今发现锡田钨锡多金属矿床矿脉30余条,主要分布在西部垄上、北部晒禾岭、东部桐木山3个矿区,探明储量锡约5.86万t,钨4.63万t(马丽艳等,2008;杨晓君等,2007)。

伴随着锡田钨锡多金属矿床的勘察和开采,同时开展了基础地质研究工作,如矿床地质特征、矿床成因、成矿时代、成矿模式、成矿规律,以及锡田复式花岗岩体的地球化学性质、成岩时代及其与成矿的关系等(蔡新华等,2006;陈迪等,2013;付建明等,2012;刘国庆等,2008;罗洪文等,2005;马丽艳等,2008;马铁球等,2004;伍式崇等,2004;杨晓君等,2007),但对成矿流体的性质和W、Sn在流体中赋存状态以及成矿机制等方面的研究较为匮乏,仅杨晓君等(2007)对垄上矿区的砂卡岩型和破碎带蚀变岩型矿石的流体包裹体进行了岩相学、显微测温以及激光拉曼光谱分析,未对云英岩型矿石进行分析。为了对将要开展的流体包裹体⁴⁰Ar/³⁹Ar定年结果作出科学的解释,本文针对石英脉型钨锡矿和云英岩型钨矿中与黑钨矿、锡石共生的石英,进行详细的流体包裹体岩相学、显微测温以及激光拉曼探针的综合分析,并对比2种不同类型矿石的均一温度和流体成分差异,进一步讨论W、Sn在成矿流体的赋存状态以及其成矿机制。

1 地质背景

锡田钨锡多金属矿床位于南岭钨锡铅锌多金属成矿带湖南段东部北缘,区域上处于邓阜仙-锡田-万洋山-诸广山NW向构造岩浆岩带与茶陵-郴州NE向构造岩浆岩带的交汇部位(图1)。

矿区出露地层主要为奥陶系、泥盆系、石炭系的砂页岩、砂岩、灰岩以及板岩,其次为二叠系、白垩系、第四系的砂岩、泥岩、灰岩(图2)。

区内的基底构造为炎陵-桂东SN向隆起为主;盖层构造由一系列NNE向—NE向复式向斜和断裂组成,向斜主要发育有垄上向斜、晒禾岭向斜、荷树下向斜等。断裂构造主要有NE向、近SN向和NW向3组。本区不同构造变形阶段形成的构造形迹彼此叠覆、交截、迭加和改造,呈现出以NW向为构造基底,NE向构造为骨架的基本构造格局。其中NE向、NNW向及SN向构造是本区重要的控岩控矿构造,对锡、钨、铅、锌、金、银矿的形成具有重要意义。

矿区内岩浆活动强烈,主要表现为印支-燕山期的锡田复式岩体(图2),属南岭花岗岩的一部分,长轴方向呈NW向展布,外形似哑铃状,总面积230km²,湖南境内出露面积140km²。岩体主要由粗粒斑状黑云母二长花岗岩、粗-中粒黑云母二长花岗岩以及细粒黑云母(二云母)花岗岩(图3a~c)3类花岗岩组成,主要矿物组成为石英、斜长石、条纹长石以及黑云母或白云母;其成岩年龄还存在一定的争议,但是大致倾向于认为是3期花岗岩,分别形成于印支期晚期、燕山早期以及晚期(陈迪等,2013;付建

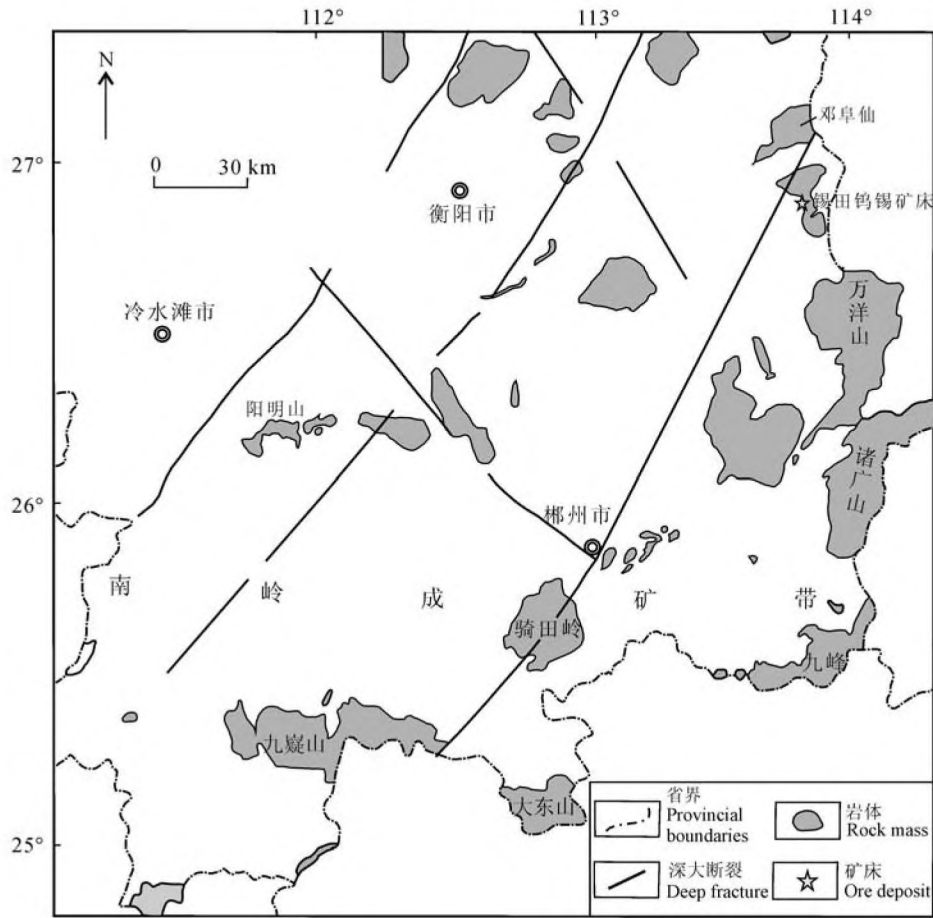


图 1 锡田钨锡多金属矿床区域构造纲要图(据湖南省地质矿产勘查开发局 416 队, 2011 修改)

Fig. 1 Regional tectonic outline map of the Xitian tin-tungsten polymetallic deposit (modified after No. 416 Geological Party, Bureau of Geology and Mineral Exploration and Development of Hunan Province, 2011)

明等, 2012; 付建明等, 2009; 刘国庆等, 2008; 马铁球等, 2005; 姚远等, 2013), 为 A 型花岗岩, 弱铝质或过铝质(马铁球等, 2004; 姚远等, 2013; 周云等, 2013)。其中, 印支期晚期与燕山期早期花岗岩与成矿密切相关, 前者造成成矿物质的初步富集, 后者成矿物质再次叠加而形成工业矿体, 因此锡田复式岩体不仅是成矿母岩也是成矿围岩。此外, 岩脉也较为发育, 有花岗细晶岩、花岗斑岩、辉石闪长岩等后期岩脉穿插。

2 矿床特征

锡田钨锡多金属矿床主要包括西部垄上、东部桐木山以及北部晒禾岭 3 个矿区(图 2), 主要分布在锡田复式岩体的哑铃柄地段东、西两侧, 矿化类型主

要为矽卡岩型, 其次为破碎带蚀变型、石英脉-云英岩型、花岗岩蚀变型等。主要的赋矿地层为泥盆系中统棋梓桥组和锡矿山组的不纯碳酸盐岩。

矽卡岩型矿体主要分布于垄上、晒禾岭和荷树下等地区, 产于岩体内外接触带中的矽卡岩中, 矿体多受岩体与灰岩接触界面或层间破碎带控制, 因此, 矿脉赋存在接触带或矽卡岩的层间破碎带中, 呈层状、似层状产出。矿石矿物主要为锡石、白钨矿、黄铁矿、黄铜矿, 其次为铁闪锌矿、磁铁矿、磁黄铁矿, 脉石矿物主要为透辉石、石英、绿泥石, 少量萤石、方解石、绿帘石。

破碎蚀变带型矿体在垄上、桐木山和晒禾岭都有分布, 产于岩体内部, 受 NE 向区域性构造之次级 NW-NNW 向断裂控制, 锡矿脉呈透镜状、脉状, 主要矿石矿物为闪锌矿、方铅矿、黄铁矿, 其次为锡石、

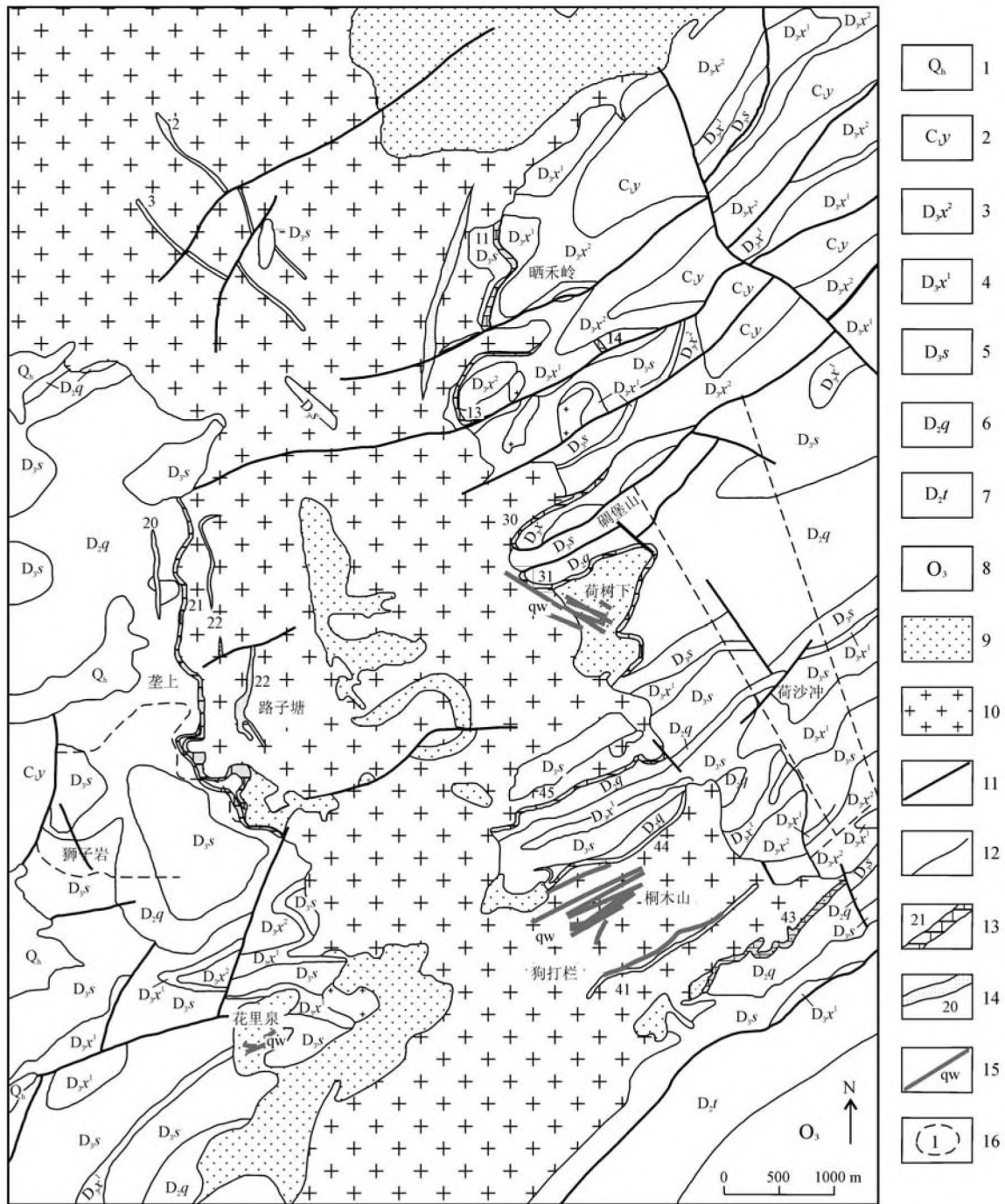


图2 湖南锡田钨锡多金属矿床区域地质简图(据龙宝林等,2009 修改)

1—第四系; 2—石炭系下统; 3—泥盆系上统锡矿山组上段; 4—泥盆系上统锡矿山组下段; 5—泥盆系上统佘田桥组; 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—燕山早期细粒花岗岩; 10—印支期中粒斑状花岗岩; 11—断层; 12—不整合接触界线; 13—砂卡岩型钨锡多金属矿脉及编号; 14—破碎带蚀变岩型钨锡多金属矿脉及编号; 15—石英脉、云英岩型钨锡矿脉; 16—深部找矿远景区及编号

Fig. 2 Regional geological map of the Xitian tin-tungsten polymetallic deposit (modified after Long et al., 2009)

1—Quaternary; 2—Lower Carboniferous; 3—Upper Member of Xikuangshan Formation, Late Devonian; 4—Lower Member of Xikuangshan Formation, Late Devonian; 5—Shetianqiao Formation, Late Devonian; 6—Qiziqiao Formation, Middle Devonian; 7—Tiaomajian Formation, Middle Devonian; 8—Late Ordovician; 9—Early Yanshanian fine-grained granite; 10—Indosinian medium-grained porphyritic granite; 11—Fault; 12—Unconformity; 13—Skarn-type W-Sn polymetallic ore vein and its serial number; 14—Structure-controlled alteration rock type W-Sn polymetallic ore vein and its serial number; 15—Greisen type W-Sn ore vein; 16—Prospecting target at depth and its serial number

毒砂等;脉石矿物为长石、石英、绿泥石等。

云英岩型矿体常见于桐木山、花里泉以及荷树下等地,主要产于岩体顶部的裂隙带中花岗岩内,总体呈脉带产出;矿石矿物以黑钨矿、锡石、黄铁矿为主,次为毒砂、黄铜矿、辉钼矿;脉石矿物为石英、白云母、萤石等(图3d)。

石英脉型矿体常见于垄上、桐木山以及荷树下等,规模较小,主要产于花岗岩岩体外接触带地层中,部分位于岩体内,规模不大,矿化主要沿围岩地层中具有一定规模的裂隙构造充填。主要矿石矿物为黑钨矿、锡石以及黄铁矿、黄铜矿、少量辉钼矿等,脉石矿物为石英、白云母以及萤石等(图3e、f)。

矿区围岩主要为砂卡岩、大理岩和花岗岩,且普遍发生蚀变,外接触带的碳酸盐因与花岗岩接触,发生接触交代变质作用,因而其蚀变类型主要为砂卡岩化、大理岩化、萤石化、云英岩化以及硅化等。在一些沿裂隙充填的含石英脉-云英岩脉的旁侧见有云英岩化、钠长石化、绢云母化、硅化、黄铁矿化等。

3 样品的采集和实验方法

本次实验样品主要采自锡田垄上和桐木山2个矿区的矿化石英脉以及矿化云英岩。对采自垄上的12件矿石样品和桐木山的5件矿石样品进行光、薄片观察,选取14个样品进行流体包裹体显微测温实验,15件样品进行单个包裹体激光拉曼光谱成分分析。样品手标本特征:其中13XT11、13XT13、13XT25、13XT30、13XT39矿石矿物主要为锡石,不见或少见黑钨矿,而其余样品均以黑钨矿为主,不见或少见锡石(表1)。流体包裹体显微测温实验以及激光拉曼光谱均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。流体包裹体显微测温研究是在英国Linkam THMSG600冷热台上完成,测温范围为 $-196\sim 600^{\circ}\text{C}$,并配备德国ZEISS公司Axiolab Pol显微镜,精度为 0.1°C ,主要采用人工合成气液两相包裹体进行温度标定,盐度采用冷冻法,冰点温度误差为 0.1°C ,均一温度误差为 1°C 。单个包裹体成分分析采用英国Renishaw inVia Reflex型激光拉曼光谱仪,采用的激光光源为Spectra-Physics氩离子激光器,波长 514.5 nm ,激光功率为 20 mW ,空间分辨率为 $1\sim 2\ \mu\text{m}$,积分时间一般为 $10\sim 300\text{ s}$, $100\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 全波段一次取峰,激光束斑

大小约为 $1\ \mu\text{m}$,光谱分辨率 2 cm^{-1} ,分析对象主要为气液包裹体,主要测量成分有 H_2O 、 CO_2 、 N_2 、 SiO_2 、 CH_4 、 H_2S 等。

4 流体包裹体研究

根据卢焕章等(2004)提出的流体包裹体在室温下相态分类准则及冷却回温过程中的相态变化,将本次研究区内的流体包裹体主要分为4类:① L型包裹体:富液相或纯液相;② V型:纯气相或富气相;③ C型: CO_2 气液两相与液相 H_2O 并存;④ S型:含透明子晶,与气液两相并存(图3、图4)。

4.1 流体包裹体的岩相学特征

4.1.1 L型包裹体

富液相气液两相型包裹体(图4h、i),是研究区石英中主要流体包裹体类型,广泛分布于2个矿区,占包裹体总数的70%;主要由气、液两相组成,气相分数约5%~35%,这类包裹体可分原生包裹体和次生包裹体。原生包裹体多呈石英负晶形(六边形)、椭圆形、长条形以及不规则状等形态,直径约 $1\sim 30\ \mu\text{m}$,主要集中在 $5\sim 20\ \mu\text{m}$,多呈成群状或孤立状分布(图3g、图4h)。次生包裹体主要为L型,且比原生包裹体小,多数次生包裹体直径为 $2\sim 10\ \mu\text{m}$,不规则状,沿微裂隙呈线性分布(图3h)。

4.1.2 V型包裹体

富气相气液两相型包裹体(图4e、f),占包裹体总数的20%;主要由气、液两相组成,气相分数约70%~95%,形态多为六边形(负晶形)、椭圆形、长条状以及不规则状等,直径约为 $5\sim 25\ \mu\text{m}$,主要为原生包裹体,主要呈串珠状分布或单个孤立分布。

4.1.3 C型包裹体

C型包裹体主要集中在13XT01样品中(表1),其余样品中C型包裹体仅仅出现数个(1~5个)。主要由液相 H_2O 、液相 CO_2 以及气相 CO_2 三相组成,气相 CO_2 占总 CO_2 比例约为80%~99%,部分包裹体基本无液相 CO_2 (图34、g)。形态多呈长椭圆形、六边状、规则多边形以及长条状,大小约为 $3\sim 35\ \mu\text{m}$,孤立分布于石英中。均为原生包裹体,有4种均一过程:① CO_2 相先部分均一至 V_{CO_2} ,最终完全均一至 V_{CO_2} 或临界均一,多数C型包裹体以此种方式均一;② CO_2 相先部分均一至 L_{CO_2} ,最终完全均一至 L_{CO_2} ;③ CO_2 相先部分均一至临界相,最终

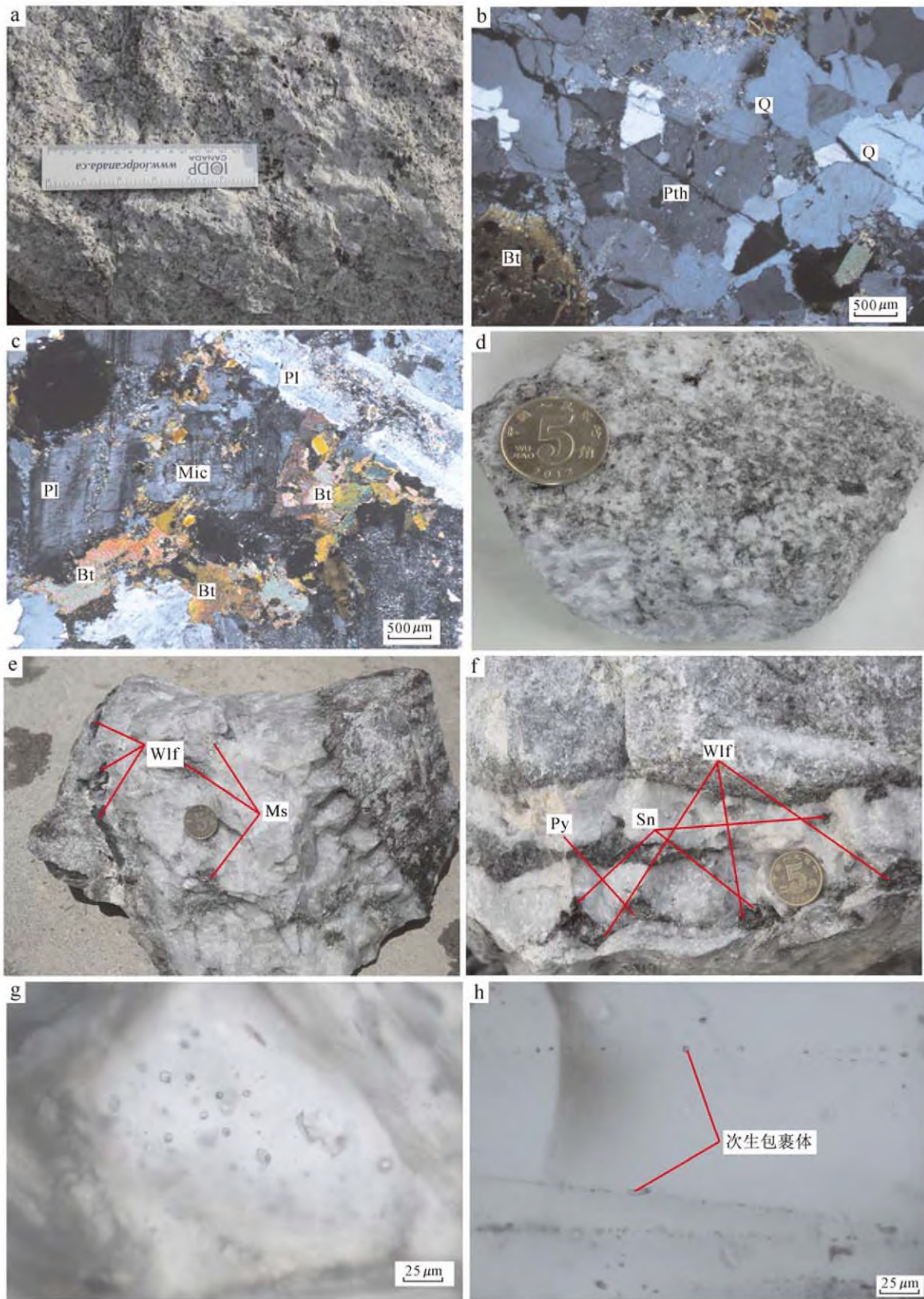


图3 花岗岩、矿石显微照片和石英中流体包裹体

a. 斑状花岗岩; b, c. 花岗岩显微照片; d. 云英岩钨矿; e, f. 石英脉钨锡矿; g. 原生包裹体; h. 次生包裹体
 Wlf—黑钨矿; Ms—白云母; Sn—锡石; Py—黄铁矿; Q—石英; Pl—斜长石; Bt—黑云母; Pth—条纹长石

Fig. 3 Microphotograph of granite, ore and fluid inclusionz in quartz

a. Porphyritic granite; d. Tungsten-bearing greisen; b, c. Microphotograph of granite; e, f. Tungsten-tin quartz vein ore; g. Primary inclusion; h. Secondary inclusion

Wlf—Wolframite; Ms—Muscovite; Sn—Stannolite; Py—Pyrite; Q—Quartz; Pl—Plagioclase; Bt—Biotite

完全均一至 CO_2 相; ④ CO_2 相部分均一至 L_{CO_2} , 最终完全均一至 $\text{L}_{\text{H}_2\text{O}}$ 。

4.1.4 S型包裹体

云英岩型钨矿中普遍发育, 石英脉型钨锡矿中数个包裹体为 S 型; 主要由 $\text{L}_{\text{H}_2\text{O}}$ 、 $\text{V}_{\text{H}_2\text{O}}$ 、透明子晶(少数为不透明矿物, 且很小)三相组成(图 4a~c, h), 气相分数约 15%~40%, 多呈六边形、椭圆形、多边形等, 大小约为 10~30 μm 。透明子晶主要为 NaCl 立方体子晶, 少数为不溶解的 CaCO_3 子晶, CaCO_3 子晶形态多浑圆状, 少数为立方体, S 型包裹体都为原生包裹体。

4.2 显微测温实验结果

本文利用均一法和冷冻法对石英中流体包裹体进行了显微测温, 共获得了 415 个 NaCl- H_2O 、NaCl- CO_2 - H_2O 、NaCl- CaCl_2 - H_2O 等体系的流体包裹体显微测温数据。低盐度 NaCl- H_2O 体系盐度的计算采用了 Hall 等(1988)提出的 H_2O -NaCl 体系盐度-冰点计算公式: $W = 1.78t_m - 0.0442t_m^2 + 0.000557t_m^3$ (公式中 W 为 NaCl 质量分数, t_m 为冰点温度($^{\circ}\text{C}$))。含 NaCl 子晶包裹体盐度计算公式(Hall et al., 1988): $W = 26.242 + 0.4928\gamma + 1.42\gamma^2 - 0.223\gamma^3 + 0.04129\gamma^4 + 0.006259\gamma^5 - 0.001967\gamma^6 + 0.0001112\gamma^7$, 其中 $\gamma = t/100$, (t 为 NaCl 子晶矿物融化温度)。NaCl- CO_2 - H_2O 体系盐度的计算是采用 Collins(1979)提出的 NaCl- CO_2 - H_2O 体系中 CO_2 和 H_2O 的笼合物冰点计算公式: $W = 15.6192 - 1.1406t_{m-cla} - 0.035t_{m-cla}^2 - 0.0007t_{m-cla}^3$ (t_{m-cla} 为笼合物溶解温度)。所有样品的均一温度和盐度见(表 1)。

4.2.1 L型包裹体均一温度和盐度

依据芮宗瑶等(1986)根据均一捕获的流体包裹体分类原则, 研究区的 L 型包裹体可分为原生和假次生以及次生包裹体 3 类, 且都均一至液相。原生(假次生)包裹体的均一温度分布在 2 个区间: 280~440 $^{\circ}\text{C}$ 、220~400 $^{\circ}\text{C}$, 主要集中在 310~420 $^{\circ}\text{C}$ 和 240~340 $^{\circ}\text{C}$ (图 5)。由于次生包裹体升温过程易于爆裂, 因此未能获得次生包裹体的测温数据。因 CO_2 普遍存在于 L 型包裹体中, 因此测定包裹体冰点过

程中并不是所有包裹体能够观察记录到冰点, 部分包裹体测定的是笼合物融化温度。310~420 $^{\circ}\text{C}$ 、240~340 $^{\circ}\text{C}$ 两均一温度区间分别对应的冰点温度主要集中在 -2.6~-6.3 $^{\circ}\text{C}$ 和 -1.2~-4.9 $^{\circ}\text{C}$, 笼合物融化温度分别集中在 5.6~7.2 $^{\circ}\text{C}$ 和 6.7~9.3 $^{\circ}\text{C}$, 对应 $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 集中在 4.3%~9.5% 和 1.4%~7.7%。结合样品的共生矿物组合特征, 发现富含锡石而少量黑钨矿的样品具有相对较高的均一温度和盐度(除 13XT01 外), 而均一温度和盐度较低的样品则主要矿石矿物为黑钨矿, 少量锡石。

4.2.2 V型包裹体均一温度和盐度

V 型包裹体在石英脉型和云英岩型样品中均有发育, 但主要集中在云英岩型样品中。云英岩型钨矿石英中 V 型包裹体均一温度为 370~420 $^{\circ}\text{C}$, 冰点温度和笼合物融化温度分别为 -1.4~3.9 $^{\circ}\text{C}$ 、6.7~9.0 $^{\circ}\text{C}$; $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 为 1.4%~6.3%。

4.2.3 C型包裹体均一温度和盐度

C 型包裹体一般与 L 型和 V 型包裹体相同分布于石英中, 多数 C 型包裹体部分均一至气相 CO_2 相, 最终均一至气相 CO_2 , 表明成矿流体密度相对较低, 最终均一温度为 330~440 $^{\circ}\text{C}$, 笼合物融化温度为 7.7~9.5 $^{\circ}\text{C}$, $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 为 1.0%~4.4%。C 型包裹体周边的 L 型包裹体均一温度为 340~410 $^{\circ}\text{C}$, 两者均一温度基本一致。

4.2.4 S型包裹体均一温度和盐度

S 型包裹体主要分布于云英岩型钨矿中, 少数分布于脉型钨锡矿中。云英岩型钨矿石英中 S 型包裹体的子晶主要为 NaCl 子晶, 在升温过程中先溶解, 后气泡消失达到最终均一, 包裹体是通过气泡的消失而达到最终均一, 表明是从原始不饱和溶液中捕获的(卢焕章等, 2004)。其最终均一温度为 410~470 $^{\circ}\text{C}$ (图 7), 子晶溶解温度为 195.9~281.5 $^{\circ}\text{C}$, 对应的 $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 为 31.6%~36.7%; V 型与 S 型包裹体共生, 在岩相学显微镜下并不能区分其空间分布的不同, 且 V 型包裹体的均一温度为 370~420 $^{\circ}\text{C}$, $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 为 1.4%~6.3%。且两者均一温度区间接近。

4.3 激光拉曼成分分析

激光拉曼光谱分析是流体包裹体非破坏性分析

表 1 垄上和桐木山矿区流体包裹体的均一温度和盐度

样品编号	矿物共生组合	包裹体类型	$t_m/^\circ\text{C}$	笼合物融化温度/ $^\circ\text{C}$	$t_h/^\circ\text{C}$ (个数)	$w(\text{NaCl}_{\text{eq}})/\%$
13XT01	黑钨矿、石英、白云母	C型	-	8.0~9.5	330~440(13)	1.0~4.4
13XT11	锡石、石英、黄铁矿、黄铜矿、白云母	L型	-	8.1~8.9	340~410(7)	2.0~3.7
13XT13	锡石、石英、白云母、萤石	L型	-3.7~-6.0	6.2~7.1	310~440(32)	5.1~9.2
13XT14	黑钨矿、石英、黄铁矿、白云母	L型	-0.8~-4.2	6.2~9.0	120~260(11), 340~420(21)	1.1~7.0
13XT21	黑钨矿、锡石(少量)、石英、黄铁矿	L型	-3.2~-4.1	7.8~8.0	200~340(24)	3.9~6.5
13XT23	黑钨矿、锡石(少量)、石英、黄铜矿	L型	-1.2~-3.8	-	200~350(26)	2.9~6.1
13XT25	锡石、石英、白云母、萤石、黄铁矿、黄铜矿	L型	-2.0~-3.6	7.3~8.9	220~370(27)	2.0~5.8
13XT30	锡石、黑钨矿、石英、黄铁矿、黄铜矿、白云母	L型	-3.4~-5.3	-	310~370(30)	5.5~8.2
13XT39	锡石、石英	L型	-3.0~-6.3	5.6~7.2	280~400(23)	5.0~9.5
13XT42	黑钨矿、石英、白云母	L型	-2.6~-5.5	-	160~430(21)	4.3~8.5
13XT50	黑钨矿、石英、白云母	L型	-1.7~-4.6	-	220~320(20)	1.7~7.3
13XT58	黑钨矿、石英、云母	L型	-2.6~-3.4	7.2~9.3	260~350(24)	1.4~5.5
13XT72	黑钨矿、石英、萤石、白云母	V型	-1.6~-4.9	6.7~9.0	240~400(27)	2.0~7.7
		S型	-1.4~-3.9	6.7~9.3	370~420(15)	1.4~6.3
				195.9~281.5*	410~470(13)	31.6~36.7

注：其中，13XT01、13XT42、13XT50、13XT58、13XT72 采自桐木山矿区，其余均采自垄上矿区，且除 13XT72 为石英脉型，其余均为石英脉型；“*”为 S 型包裹体中子矿物溶解温度。

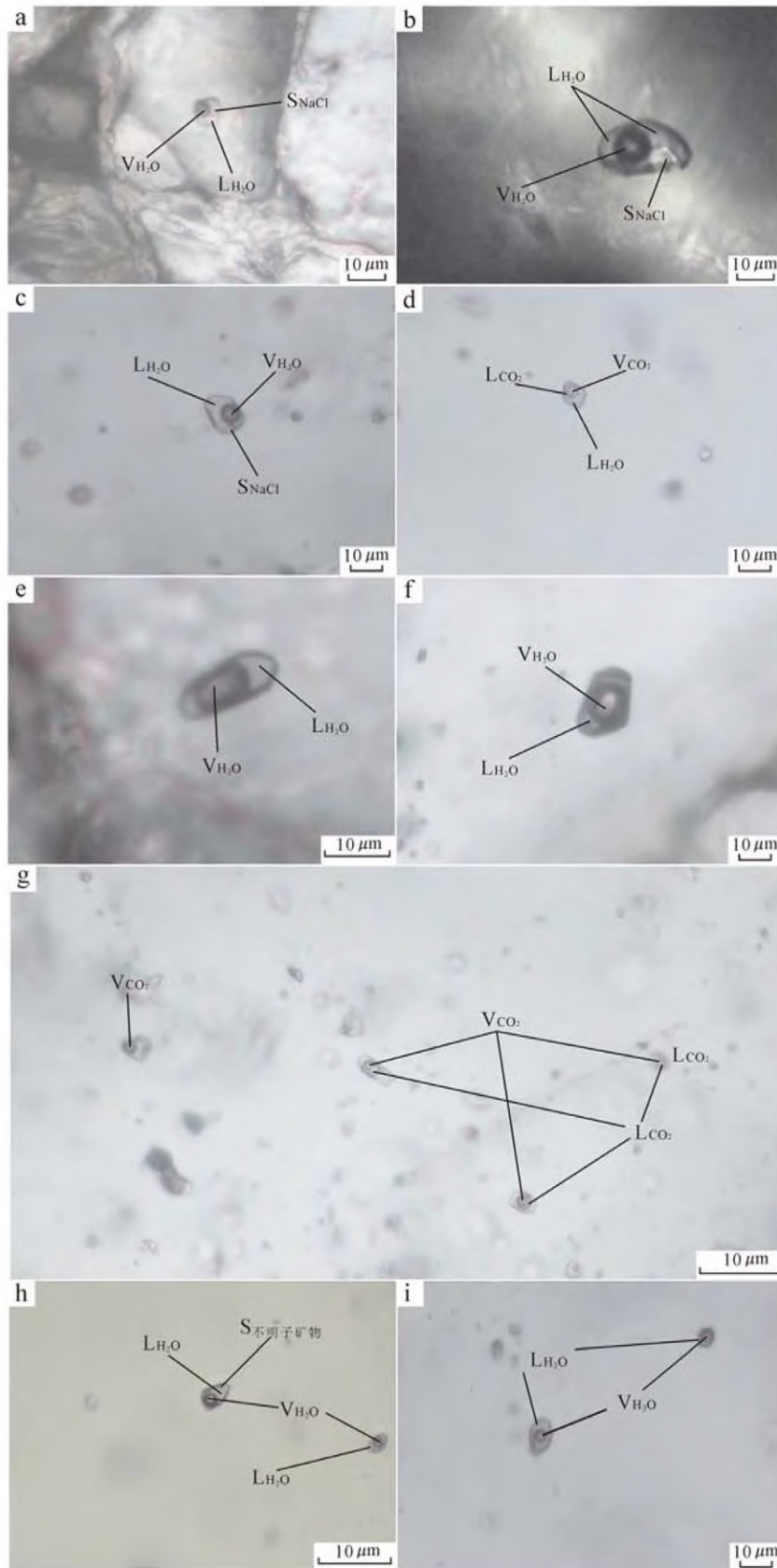


图 4 锡田钨锡多金属矿床中不同类型流体包裹体显微照片
Fig. 4 Microphotograph of different types of inclusions from the Xitian tin-tungsten polymetallic deposit

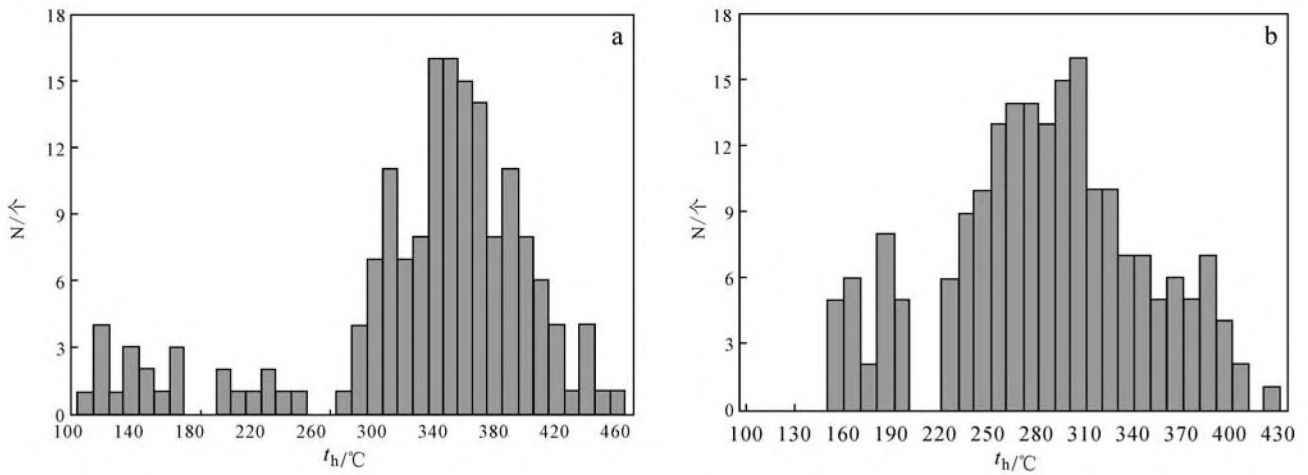


图5 石英脉型钨锡矿石中石英L型包裹体均一温度直方图

a. 为富含锡石石英脉流体包裹体(包括13XT11、13XT13、13XT25、13XT30、13XT39)均一温度直方图; b. 富含黑钨矿石英脉流体包裹体(包括13XT14、13XT23、13XT42、13XT50、13XT58)均一温度直方图

Fig. 5 Histograms of homogenization temperatures of L type fluid inclusions in quartz from Tungsten-tin quartz vein ore a. Histograms of homogenization temperatures of fluid inclusions from tin-rich quartz vein ore(including 13XT11, 13XT13, 13XT25, 13XT30, 13XT39); b. Histograms of homogenization temperatures of fluid inclusions from tungsten-rich quartz vein ore(including 13XT14, 13XT23, 13XT42, 13XT50, 13XT58)

的重要手段,可以快速方便对单个包裹体进行定性、半定量分析。本次主要针对锡田垄上和桐木山两个矿区的石英脉型钨矿,云英岩型钨矿石英因白钨矿化(荧光灯照射发淡绿色荧光)而未能获得理想的测量结果。对15个矿化石英脉以及1个矿化云英岩样品中石英包裹体气液两相包裹体进行成分分析。结果表明包裹体的气相成分主要为CO₂、N₂、CH₄、H₂O,个别包裹体包含H₂S气体,液相成分主要由H₂O组成。其中13XT11、13XT13、13XT25、13XT30、13XT39号样品中包裹体的CO₂含量明显低于其余样品,而CH₄、N₂含量稍高,这些样品中锡石含量高,而黑钨矿含量低(图6、表2)。

5 讨论

5.1 成矿温度和成矿先后顺序

锡田钨锡多金属矿床石英流体包裹体显微测温结果表明存在3个成矿温度区间以及对应 $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 区间(表1): ① 240~340°C, 1.4%~7.7%(富含黑钨矿石英脉型钨锡矿); ② 310~420°C, 4.3%~9.5%(富含锡石石英脉型钨锡矿); ③ 370~470°C, 2.0%~6.3%, 31.6%~36.7%(云英岩型钨矿)。结合样品手标本岩相学特征,均一温度为240~340°C样品中矿石矿物以黑钨矿为主,多

表2 石英中流体包裹体激光拉曼成分表

Table 2 The composition of fluid inclusions in quartz by laser Raman analysis

样品编号	岩石类型	拉曼强度			
		CO ₂	CO ₂	N ₂	CH ₄
13XT11	富含锡石石英脉型	1372.05	2914.98	1233.01	1790.32
13XT30	富含锡石石英脉型	697.53	1049.71	1025.33	1016.37
13XT39	富含锡石石英脉型	716.54	1064.02	2042.00	1932.30
13XT42	富含黑钨矿石英脉型	6503.90	5468.00	-	-
13XT50	富含黑钨矿石英脉型	2678.74	4644.60	-	512.56
13XT58	富含黑钨矿石英脉型	1149.17	2723.84	-	-

注:“-”表示未测得。

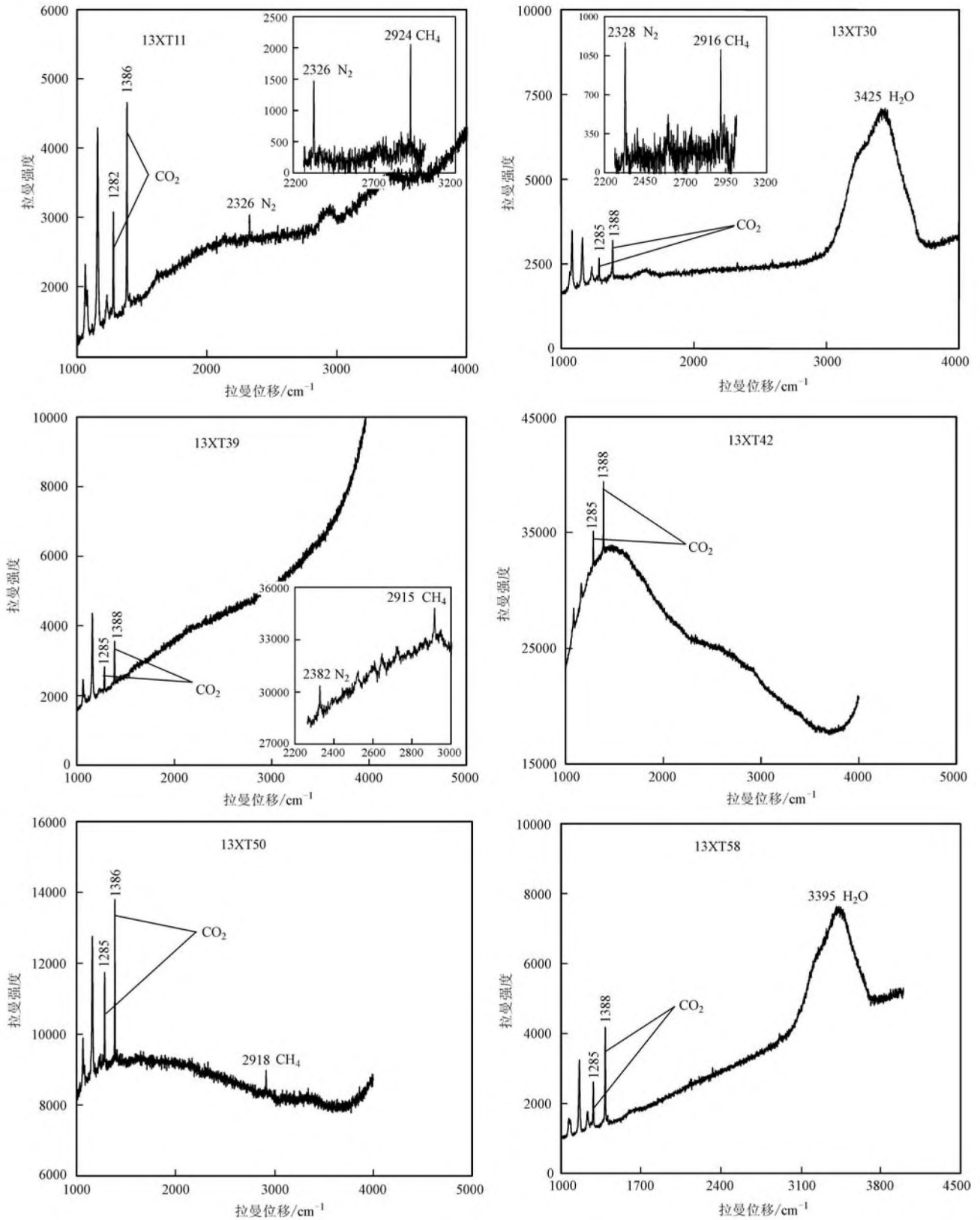


图 6 田石英脉型钨锡矿中石英流体包裹体激光拉曼图谱
 (样品 13XT11、13XT30、13XT39 为富锡样品；13XT42、13XT50、13XT58 为富钨样品)

Fig.6 Laser Raman spectra of fluid inclusions in quartz from tungsten-tin quartz vein ore
 (13XT11, 13XT30, 13XT39 are tin-rich quartz vein ore; 13XT42, 13XT50, 13XT58 are tungsten-rich quartz veins ore)

数不含锡石,部分含少量锡石;均一温度为 310 ~ 420℃ 的样品中矿石矿物为锡石为主,部分含少量黑钨矿,表明锡石形成温度(310~420℃)略高于黑钨矿形成温度(240~340℃),且富 Sn 成矿流体盐度稍微高于富 W 成矿流体盐度,与 Naumov 等(2010)总结的世界各地 300 余个钨锡矿床的均一温度结果相似,锡矿床均一温度主要集中在 300 ~ 400℃,钨矿床均一温度主要集中在 200 ~ 300℃ (Campbell et al., 1990)。根据均一温度差别,推断石英脉型钨锡矿脉中锡石先于黑钨矿沉淀成矿,黑钨矿的沉淀紧随锡石之后。云英岩型钨矿中流体包裹体均一温度为 370~470℃,明显高于石英脉型钨锡矿。伍式崇等(2009)提出了锡田钨锡矿床的成矿模式,认为早期印支期花岗岩侵入至碳酸盐岩形成初步的矽卡岩型钨锡矿化,后期燕山期花岗岩岩浆侵入早期矿化矽卡岩,叠加形成了工业矽卡岩型钨锡矿体。岩浆成矿热液运移过程中,因围岩不同而形成不同类型矿化,当运移至花岗岩破碎带,形成云英岩型钨锡矿体,而运移至构造破碎带时,形成石英脉型钨锡矿体。且刘国庆等(2008)根据不同类型矿体叠加与穿插关系提出它们的生成顺序:矽卡岩型→早期云英岩型→晚期云英岩石英脉型(石英脉型)→破碎带蚀变岩型(早-晚),结合上文石英脉型钨锡矿和云英岩型钨矿的均一温度,表明云英岩型钨矿形成先于石英脉型钨锡矿。

5.2 成矿流体特征

成矿流体研究是矿床研究中不可或缺的一部分,也是建立成矿模式的重要部分,而流体包裹体研究最能直接、真实的反映成矿流体信息。本文结合流体包裹体显微测温以及激光拉曼探针分析结果探讨成矿流体特征。研究区内流体包裹体主要为气液两相型、含 CO₂ 三相型以及含子矿物包裹体,C 型包裹体在低温时表现为明显三相特征: V_{CO₂}-L_{CO₂}-I_{H₂O}, CO₂ 三相点(t_{m-CO_2})为 -67.4~-61.4℃,明显低于纯 CO₂ 三相点 -56.6℃,表明除 CO₂ 外还存在其他气体(比如 CH₄、N₂、H₂S 等)(Macey et al., 2006; van den Kerkhof, 1990; 卢焕章等, 2004);多数样品中并不存在 C 型包裹体,但很大部分包裹体的冰点(t_{m-ice})明显高于 0℃,为 7.0~9.5℃,表明包裹体气相成分中含部分 CO₂,且在升温过程中与溶解的水结合形成笼合物(Hedenquist et al., 1985);S 型包裹体中子矿物主要为可溶解的 NaCl 立方体子

晶、CaCl₂ 子晶(在降温过程中形成,且在温度约 100℃ 溶解,子晶颜色为淡绿色)、不溶 CaCO₃ 子晶(温度升至 500℃,子矿物并未溶解,基于气相成分存在 CO₂,推断固体成分为 CaCO₃ 成分)。激光拉曼探针分析结果表明流体包裹体气相成分主要为 CO₂、N₂、CH₄、H₂O,个别含少量 H₂S,与显微测温结果类似。

结合测温结果和激光拉曼光谱分析得出,本研究区成矿流体体系主要为: NaCl-H₂O-CO₂ ± N₂ ± CH₄ 体系。

Rios 等(2003)研究 Pará 南部的 Pedra Preta 黑钨矿矿床的成矿流体演化,发现上层位石英流体包裹体富 CH₄,下层位石英流体包裹体少 CH₄、多 CO₂ 成分,为高氧逸度环境下的结果,主要是受氧化的 Musa 花岗岩的影响,并提出 CO₂ 是 CH₄ 的氧化产物,反应方程式为: CH₄ + O₂ → CO₂ + H₂O。且 Ishihara(1981)提出 CH₄ 主要存在于还原环境的岩浆中,而在氧化状态下形成 CO₂。Keppler 等(1991)认为富 CO₂ 流体中存在 CH₄,表明流体处于还原环境。锡田钨锡多金属矿床的富 Sn 样品中 CH₄ 高于富 W 成矿流体而言,不仅具有较高的成矿温度,还含更高的 CH₄,处于一个相对还原的环境。

钨锡矿床流体包裹体中普遍存在 N₂,目前并未了解 N₂ 对成矿的作用。N₂ 广泛分布于本研究区各类矿化矿石石英流体包裹体中,总的特征是富锡成矿流体中 N₂ 高于富钨成矿流体,结果与 Naumov 等(2010)总结的钨矿与锡矿床流体成分差异类似。Bell 等(1963)研究 Saint-Roben 中心矿化带含 N₂ 流体包裹体,认为其 N₂ 最可能的源区是大气水中循环的有机质中 NH₄⁺ 被氧化,且 N₂ 在有机质剥蚀期间释放,在强变质时释放到流体中。Graupner 等(1999)提出 N₂ 的另一源区来自黑云母或钾长石分解(靠近矿体的花岗岩发生钠长石蚀变),抑或可能是长英质火山岩的含 NH₄⁺ 硅酸盐释放出 NH₄ 而进入到流体中形成了 N₂。Kreulen 等(1981)总结出流体包裹体气相成分中 N₂ 的源区主要有以下 3 种可能:①有机质的分解;②含 K 硅酸盐(黑云母、钾长石)的分解,矿物中部分 K⁺ 被 NH₄⁺ 所代替;③来自深部源区,深层位(地幔?)N₂ 的释放。

锡田花岗岩复式岩体主要发生钠长石化、绢云母化以及云英岩化等蚀变,且花锡田花岗岩复式岩

体主要发生钠长石化、绢云母化以及云英岩化等蚀变,且花岗岩主要为黑云母二长花岗岩,岩体的钠长石蚀变或云英岩化过程长石的分解表明流体的 N_2 可能源自花岗岩中含 K 硅酸盐矿物的分解。另外,锡田钨锡矿床的围岩主要为奥陶系、泥盆系、石炭系碳的质/硅质砂岩、生物碎屑灰岩、砂页岩、泥质砂岩、板岩等,围岩有机质丰富,出露地层中的 Sn、W、Cu、Pb、Zn 等成矿元素,在赋矿地层(泥盆系中统棋梓桥组和锡矿山组)除 Sn、W 含量普遍较高外,其余均普遍偏低(伍式崇等,2004),表明地层为钨锡成矿提供了成矿物质来源,因此锡田成矿流体中 N_2 的另外一种来源可能是源自围岩中有机质的分解。因此本文认为成矿流体中的 N_2 可能源自围岩中有机质的分解,抑或源自花岗岩中含 K 硅酸盐矿物的分解。

5.3 流体中 W、Sn 的赋存状态

W、Sn 在流体中的赋存状态研究对讨论成矿机制研究至关重要,在了解流体中 W、Sn 赋存形式前提下,讨论成矿流体的性质以及矿物沉淀机制。W 是第六族副族元素,可呈 +1~+6 多种价态,但以 +6 价最为稳定和常见。Sn 是第四主族元素,主要有两种价态: Sn^{2+} 、 Sn^{4+} ,锡石主要为 +4 价态。

过去 40 年,对 W 在流体中赋存形式进行了大量的研究,主要存在 4 种观点。最初认为 W 主要是以卤化物或卤氧化物的形式存在(Higgins, 1980; Kogarko et al., 1970; Manning et al., 1984),但 Keppler 等(1991)研究熔体-热液之间 W 的分配系数,发现 HF、HCl 浓度升高时,其 K_D (熔体-热液之间的分配系数)迅速下降,原理方程式为: $WO_3(\text{熔体}) + H_2O(\text{流体}) = WO_3(OH)^-(\text{流体}) + H^+(\text{流体})$,加入 HF 和 HCl 导致 H^+ 浓度升高,促使 W 更容易进入熔体中,相应流体中 W 浓度降低,研究发现加入 NaCl 或磷酸盐而 K_D 升高,是因为促使流体 pH 升高,而非形成了 W 与氯的络合物(Wood, 2000)。大量 W-Sn 矿床流体包裹体研究表明 CO_2 普遍存在,且一般钨矿的沉淀与含 CO_2 流体相关,因而提出了 W 以碳酸盐、碳酸氢盐或两者的络合物是 W 在流体中的赋存形式,并随流体运移(Giuliani, 1984; Higgins, 1980; 1985a)。而 Ivanova 等(1968)提出因 SiO_2 的存在,W 可能是以杂多酸形式在流体中运移(Bernard et al., 1990; 刘建明等,1994),但是主要存在于酸性、贫氟、中-低盐度的中-低温热液中(刘建明等,1994),290℃ 以上,杂多酸并不是成矿热液 W 的主要赋存状态(Wood, 2000);与之相反,Wood

(2000)进行了白钨矿和钨铁矿的热力学实验,提出白钨矿和钨铁矿在 NaCl-HCl- H_2O 流体(流体环境温度为 200~600℃,压力为 20~150 MPa,pH 为 3~6)中溶解度可达万分之几至千分之几,主要以 H_2WO_4 、 HWO_4^- 、 WO_4^{2-} 、 $NaHWO_4$ 、 $NaWO_4^-$ 形式存在于溶液中,而不是卤化物、卤氧化物、碳酸盐络合物等,且 HWO_4^- 、 WO_4^{2-} 、 $NaWO_4^-$ 是 W 在低温流体的主要赋存形式,当流体 $t > 400^\circ C$ 时,W 主要赋存状态为 H_2WO_4 和 $NaHWO_4$ (Higgins, 1985a; 1985b; Wood et al., 1989),并提出了 W 不能形成碳酸盐以及碳酸氢盐的原因:① CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 不能破坏 W-O 强键;② 形成 W 的碳酸盐需要高浓度 CO_3^{2-} ,而这需要溶液具有高的 pH 值;且 Gibert 等(1992)认为 CO_2 与 W 矿化密切相关是因 CO_2 在溶液中溶解形成 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 而控制了溶液的 pH 或是改变了电解质常数,而不是形成了 W 的碳酸盐或碳酸氢盐。

与 W 相比,Sn 的价态主要为 +2 和 +4 两种价态,简单的价态决定了其在流体中赋存状态相对较为简单,主要认为 Sn 是以 Sn^{2+} 的简单氯化物、混合配位体($OHCl_2^-$)、碱金属氯化物、羟基氯化物等络合物形式(比如 $SnOHCl$ 、 $SnCl_2$ 、 $KSnOHCl$ 、 $KSnCl$ 、 $KSnCl_4$ 、 $KaSnCl_5$ 、 K_4SnCl_6 、 $NaSnOHCl_2$ 、 $NaSnCl$ 等)在流体中运移(Barsukov et al., 1973; 1987; Burnham, 1980; Eugster, 1985; Hernerich, 1990; Keppler et al., 1991; Kovalenko et al., 1986; Nekrasov et al., 1980; Swanson et al., 1988; Taylor et al., 1993; Wilson et al., 1990); $Sn(+2)$ -Cl 络合物是流体在还原-中等氧化环境下 Sn 的主要存在形式(Eugster, 1985),而在低温氧化环境下,主要以 $Sn(+4)$ -Cl-OH 络合物为主(Hernerich, 1990)。

激光拉曼探针分析和显微测温研究表明 CO_2 普遍存在于各类型流体包裹体中,但富 Sn 流体中 CO_2 含量低于富 W 成矿流体,结合手标本岩相学研究,发现存在大量 C 型包裹体的 13XT01 样品中黑钨矿含量相对较低,黑钨矿含量较高的样品中 C 型包裹体只有数个,但是 L 或 V 型包裹体中普遍存在 CO_2 ,推断 CO_2 并未与 W 形成碳酸盐或碳酸氢盐络合物,普遍存在的 CO_2 只是通过 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 调节 pH 而导致 W 的沉淀成矿,结合上文中 W 的赋存状态,推断本研究区中流体中 W 的赋存状态主要为一系列钨酸盐、钨酸以及钨酸根离子;石英脉型钨矿均一温

度低于 400℃ (240~340℃), 云英岩型钨矿均一温度稍高于 400℃ (370~410℃), 因此 W 主要以 HWO_4^- 、 WO_4^{2-} 、 NaWO_4^- 、 H_2WO_4 和 NaHWO_4 等形式随流体运移。流体包裹体显微测温结果表明富 Sn 流体盐度 (4.3%~9.5%) 略高于富 W 流体 (1.4%~7.7%), 流体中富 CH_4 、 N_2 , 表明流体处于一个较还原环境, 推断 Sn 主要以 $\text{Sn}^{(+2)}$ -Cl 络合物形式赋存在成矿流体中。

5.4 成矿机制

成矿流体的性质、运移以及沉淀成矿机制是矿床研究的主要研究内容, 且沉淀成矿是流体演化过程较为复杂的过程。前人已经研究了许多与花岗岩相关的 W-Sn 矿床的成矿机制, 逐步了解了 W、Sn 的成矿机制, 但仍存在争议。目前, 黑钨矿沉淀成矿机制主要包括 (Macey et al., 2006; Wei et al., 2012; Wood, 2000): ① 压力下降 (Polya, 1989); ② 流体冷却 (Hernerich, 1990; Samson, 1990); ③ 沸腾以及不混溶; ④ 流体混合 (Yokart et al., 2003); ⑤ 流体 pH 升高 (流体-围岩之间的相互反应) (Cattalani et al., 1991; Higgins, 1985a)。

石英脉型钨矿中流体包裹体主要为 L 型, 普遍含少量 CO_2 , 少量 V 型包裹体的存在可能是因为发生了漏泄, 仅在 13XT72 号样品中普遍发育 V 型包裹体, 以及 13XT01 号样品普遍发育 C 型包裹体; 且 13XT01 号样品中 C 型流体包裹体与 L 型包裹体分布于同一空间, 两者均一温度相似, 表明流体发生了不混溶或沸腾。13XT72 号样品 (云英岩型钨矿) 中 V 型包裹体与 S 型包裹体分布于同一空间, 两者盐度相差很大, 但是均一温度相近表明流体发生了不混溶或沸腾 (图 7) (Higgins, 1980; Wei et al., 2012; 卢焕章, 2011); 而 W 在流体中主要以钨酸、钨酸根离子或碱金属钨酸盐作为载体进行迁移, 流体是处于一个酸性环境, 因此 pH 的升高是 W 沉淀成矿的主要原因, 流体沸腾或不混溶、与围岩相互反应以及流体的混合都影响溶液的 pH 值, 流体沸腾或不混溶导致 CO_2 的连续丢失, 形成富 CO_2 相和贫 CO_2 相, 流体的 pH 升高而导致成矿 (Giggenbach, 1981; Graupner et al., 1999; Hedenquist et al., 1985; Higgins, 1985a; Schwartz, 1990), 原理公式如下: $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$ 。

研究区的石英脉型钨锡矿主要沿围岩地层中具有有一定规模的裂隙构造充填分布, 成矿热液运移至裂隙, 流体压力和温度急剧下降, 造成流体沸腾

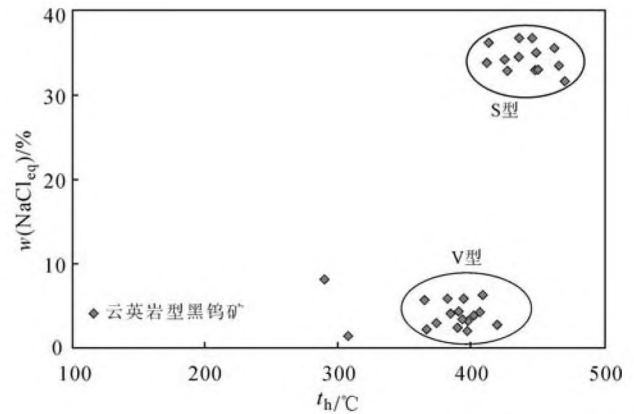


图 7 云英岩型钨矿中石英流体包裹体均一温度-盐度图
Fig. 7 The homogenization temperature-salinity of fluid inclusions in quartz from Tungsten-bearing greisen

(Higgins, 1980); 但仅个别石英脉型钨锡矿样品 (13XT01) 发生流体沸腾或不混溶, 但在云英岩型黑钨矿样品中比较普遍, 因此流体的沸腾或不混溶不是石英脉型钨矿的主要成矿机制, 却是云英岩型黑钨矿体的主要成矿机制。杨晓君等 (2007) 研究了垄上矿区的黄铁矿 He、Ar 同位素, 显示成矿流体以地幔流体为主, 混合了地壳流体和大气水, N_2 和 CH_4 的普遍存在以及矿体主要位于围岩裂隙构造中, 推断成矿流体与地壳流体、大气水的混合以及与围岩相互反应导致流体 pH 升高以及 p 、 t 急剧下降, 致使成矿流体沉淀成矿。因此流体混合和与流体-围岩相互反应可能是黑钨矿的主要有效成矿机制。

成矿流体中 Sn 的主要载体为 $\text{Sn}^{(+2)}$ -Cl 络合物, 主要为 Sn^{2+} , 易氧化成 Sn^{4+} 而沉淀成矿 (锡石: SnO_2)。锡田钨锡多金属矿床主要矿石矿物为黑钨矿、锡石、黄铁矿等, 少见或不见辉钼矿, 推断成矿流体具有高的 W/Mo 比值。Candela 等 (1990) 提出 W/Mo 比值越高说明成矿流体的氧逸度越低, 且 CH_4 普遍存在于流体包裹体中, 表明成矿流体为还原性流体, 且酸性流体能够搬运更高含量的 $\text{Sn}^{(+2)}$ -Cl 络合物 (Burnham, 1980; Hernerich, 1990; Swanson et al., 1988), 因此氧化环境以及 pH 的改变利于锡石 (SnO_2) 沉淀成矿 (Noronha et al., 1992; Taylor et al., 1993)。流体包裹体岩相学和显微测温研究结果并未存在富气相包裹体和富液相包裹体共存的现象, 排除流体沸腾或不混溶而沉淀成矿。锡石主要位于石英脉中, 与黑钨矿共生, 且富 Sn 样品均一温度高于富黑钨矿样品, 表明燕山期岩浆侵

入之后, 岩浆结晶分异出含 CO_2 、 CH_4 成矿流体, 随着成矿流体上升, 流体萃取早期花岗岩中含 K 硅酸盐矿物(黑云母或钾长石等)或围岩中有机质分解形成 N_2 , 形成富含 N_2 还原性成矿流体, 成矿流体在花岗岩与灰岩接触带形成矽卡岩型矿体。当流体运移至围岩裂隙或花岗岩岩体裂隙因流体-围岩相互反应、 p 和 t 急剧下降以及大气水和地壳流体的加入, 成矿流体从还原状态转为氧化状态, +2 价 Sn-Cl 络合物氧化成 +4 价 SnO_2 , 流体由酸性转换为碱性(Hernerich, 1990), 更利于锡石沉淀成矿, 之后, 黑钨矿因流体 pH 值急剧改变而沉淀成矿。

6 结 论

(1) 锡田钨锡多金属矿床的流体包裹体主要有 L 型、V 型、C 型、S 型。显微测温结果表明石英脉型钨锡矿均一温度为 $240\sim 440^\circ\text{C}$, $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 为 $1.4\%\sim 9.5\%$, 且富锡石样品均一温度和盐度(t_{h} : $310\sim 420^\circ\text{C}$, $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$: $4.3\%\sim 9.5\%$)略高于富黑钨矿样品(t_{h} : $240\sim 340^\circ\text{C}$, $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$: $1.4\%\sim 7.7\%$)。云英岩型钨矿均一温度为 $370\sim 470^\circ\text{C}$ 。

(2) 显微测温和激光拉曼探针分析结果表明 CO_2 、 N_2 、 CH_4 普遍存在, N_2 可能源自围岩中有机质的分解或花岗岩中含 K 硅酸盐矿物(黑云母或钾长石等)的分解; CH_4 普遍存在表明成矿流体处于还原环境。

(3) 成矿流体中 W 的主要赋存形式为一系列钨酸、钨酸根离子、碱金属钨酸盐, Sn 的主要载体为 Sn(+2)-Cl 络合物。黑钨矿沉淀成矿主要受流体 pH 值控制, 当酸性流体因围岩反应、流体沸腾或不混溶、流体混合而呈现弱碱性时, 黑钨矿沉淀成矿, 而锡石沉淀主要受限于流体的氧化还原状态以及流体的酸碱度。

(4) 云英岩型钨锡矿广泛发育 V 型包裹体、S 型包裹体, 且均一温度范围一致, 有效的成矿机制是流体的沸腾或不混溶, 在流体沸腾或不混溶过程中, CO_2 连续丢失以致富 CO_2 和贫 CO_2 相分离, 流体 pH 值升高, 黑钨矿沉淀成矿。石英脉型钨锡矿成矿流体最初发生范围较窄的流体沸腾, 并未大范围成矿, 随着流体继续运移, 运移至花岗岩岩体或围岩构造裂隙中, 成矿流体 p 、 t 急剧下降, 且与围岩相互反应以及混合了地壳流体和大气水, 成矿流体从还原状态转换为氧化状态, pH 值升高, 导致锡石沉淀成

矿, 待锡石沉淀后, 随即黑钨矿开始沉淀形成石英脉型钨锡矿。

志 谢 野外工作中得到了湖南有色锡田矿业有限公司的刘雪文工程师的大力支持; 室内分析测试以及计算得到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苏文超研究员和秦朝建老师的悉心指导。在此志以最诚挚的感谢。

References

- Barsukov V L and Sushchevskaya T M. 1973. Evolution of composition of hydrothermal solutions in the formation of tin ore deposits[J]. *Geochem Internat*, 10: 363-375.
- Barsukov V L, Durasova N A, Kovalenko N I, Ryabchikov I D and Ryzhenko B N. 1987. Oxygen fugacity and tin behavior in metals and fluids[J]. *Geology*, 38: 723-733.
- Bell K G and Hunt J M. 1963. Native bitumens associated with oil shales[J]. *Organic Geochemistry*: 333-366.
- Bernard A, Symonds R B and Rose J W. 1990. Volatile transport and deposition of Mo, W and Re in high temperature magmatic fluids[J]. *Applied Geochemistry*, 5(3): 317-326.
- Burnham C W. 1980. Late-stage processes of felsic magmatism[J]. *Society of Mining Geologists of Japan*, 8: 1-11.
- Cai X H and Jia B H. 2006. Discovery of the Xitian tin deposit, Hunan, and its ore potential[J]. *Geology in China*, 33(5): 1100-1108 (in Chinese with English abstract).
- Campbell A R and Panter K S. 1990. Comparison of fluid inclusions in coexisting (cogenetic?) wolframite, cassiterite, and quartz from St. Michael's mount and cligga head, Cornwall, England[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54(3): 673-681.
- Candela P A and Bouton S L. 1990. The influence of oxygen fugacity on tungsten and molybdenum partitioning between silicate melts and ilmenite[J]. *Econ. Geol.*, 85(3): 633-640.
- Cattalani S and Williams-Jones A E. 1991. C-O-H-N fluid evolution at saint-robert, quebec: Implications for W-Bi-Ag mineral deposition [J]. *Canadian Mineralogist*, 29(3): 435-452.
- Chen D, Ma A J, Liu W, Liu Y R and Ni Y J. 2013. Research on U-Pb chronology in Xitian pluton of Hunan Province[J]. *Geoscience*, 4(27): 819-830 (in Chinese with English abstract).
- Collins P L F. 1979. Gas hydrates in CO_2 -bearing fluids and the use of freezing data for estimation of salinity[J]. *Econ. Geol.*, 74: 1435-1444.
- Eugster H P. 1985. Granites and hydrothermal ore deposits: A

- geochemical framework[J]. *Mineralogical Magazine*, 49: 7-23.
- Fu J M, Wu S C, Xu D M, Ma L Y, Cheng S B and Chen X Q. 2009. Reconstraint from zircon SHRIMP U-Pb dating on the age of magma intrusion and mineralization in Xitian tungsten-tin polymetallic ore-field, eastern Hunan Province[J]. *Geology and Mineral Resources of South China*, 3: 1-7 (in Chinese with English abstract).
- Fu J M, Cheng S B, Lu Y Y, Wu S C, Ma L Y and Chen X Q. 2012. Geochronology of the greisen-quartz-vein type tungsten-tin deposit and its host granite in Xitian, Hunan Province[J]. *Geology and Exploration*, 2(48): 313-320 (in Chinese with English abstract).
- Gibert F, Moine B, Schott J and Dandurand J L. 1992. Modeling of the transport and deposition of tungsten in the scheelite-bearing calc-silicate gneisses of the Montagne Noire, France[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 112: 371-384.
- Giggenbach W F. 1981. Geothermal mineral equilibria[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 45(3): 393-410.
- Giuliani G. 1984. Les concentrations filoniennes a 'tungste' ne-etain du massif granitique des Zae'r (Maroc Central): Mine realisations et phases fluides associe'es[J]. *Mineralium Deposita*, 19: 193-201.
- Graupner T, Kempe U, Dombon E, Patzold O, Leeder O and Spooner E T C. 1999. 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*, 154: 21-58.
- Hall D L, Sterner S M and Bodnar R J. 1988. Freezing point depression of NaCl-KCl-H₂O solutions[J]. *Econ. Geol.*, 83: 197-202.
- Hedenquist J W and Henley R W. 1985. The importance of CO₂ on freezing point measurements of fluid inclusions: Evidence from active geothermal systems and implications for epithermal ore deposition [J]. *Econ. Geol.*, 80: 1379-1406.
- Hernerich C A. 1990. The chemistry of hydrothermal tin (-tungsten) ore deposition[J]. *Econ. Geol.*, 85: 457-481.
- Higgins N C. 1980. Fluid inclusion evidence for the transport of tungsten by carbonate complexes in hydrothermal solutions[J]. *Earth Science*, 17: 823-830.
- Higgins N C. 1985a. Wolframite deposition in a hydrothermal vein system: The Grey River tungsten prospect, Newfoundland, Canada[J]. *Econ. Geol.* 80: 1297-1327.
- Higgins N C. 1985b. Moderately depleted oxygen isotope composition of waters associated with tin-and tungsten-bearing quartz veins: An evaluation of isotopic models[C]. *Conference on stable isotopes and fluid processes in mineralization*, Queensland. 204-214.
- Ishihara S. 1981. The granitoid series and mineralization[J]. *Econ. Geol.*, 75: 458-484.
- Ivanova G F and Khodakouskiy I L. 1968. Transport of tungsten in hydrothermal solutions[J]. *Geochemistry International*, 5: 779-780.
- Keppler H and Wyllie P J. 1991. Partitioning of Cu, Sn, Mo, W, U and Th between melt and aqueous fluid in the systems haplogranite-H₂O-HCl and haplogranite-H₂O-HF [J]. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 109: 139-150.
- Kogarko L N and Ryabchikov I D. 1970. Physicochemical aspects of the genesis of greisen deposit. In problems of hydrothermal ore deposition[J]. *International Union of Geological Science*, 2: 331-334.
- Kovalenko N I, Ryzhenko B N, Barsukov V L, Klintsova A P, Velyukhanova T K, Volynets M P and Kitayeva L P. 1986. The solubility of cassiterite in HCl and HCl + NaCl (KCl) solutions at 500 °C and 1000 atm under fixed redox conditions[J]. *Geochem. Internat.*, 23(7): 1-16.
- Kreulen R and Schuiling R D. 1981. N₂-CH₄-CO₂ fluids during formation of the dome de l'Agout, France[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46: 193-203.
- Liu G Q, Wu S C, Du A D, Fu J M, Yang X J, Tang Z H and Wei J Q. 2008. Metallogenic ages of the Xitian Tungsten-Tin deposit, eastern Hunan Province[J]. *Geotectonica et Metallogenia*, 1(32): 63-71 (in Chinese with English abstract).
- Liu J M, Zhou Y F, Fu R P, Zheng B, Zhang M H and Gu X X. 1994. Hetropoly acide complexes in relationship to hydrothermal paragenesis of ore elements[J]. *Journal of Mineralogy and Petrology*, 4: 76-84 (in Chinese).
- Long B L, Wu S C and Xu H H. 2009. Geological characteristics and exploration potential of the Xitian W-Sn polymetallic deposit, Hunan Province[J]. *Geology and Exploration*, 45: 229-234 (in Chinese with English abstract).
- Lu H Z, Fan H R, Ni P, Ou G X, Shen K and Zhang W H. 2004. Fluid inclusion[M]. Beijing: Science Press (in Chinese).
- Lu H Z. 2011. Fluids immiscibility and fluid inclusions[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 27(5): 1253-1261 (in Chinese with English abstract).
- Luo H W, Zeng Q W, Zeng G H, Wu S C and Yu Y C. 2005. Geological characteristics and origin of the Xitian tin orefield in eastern Hunan Province[J]. *Geology and Mineral Resources of South China*, 2: 61-67 (in Chinese with English abstract).
- Ma L Y, Fu J M, Wu S C, Xu D M and Yang X J. 2008. ⁴⁰Ar/³⁹Ar isotopic dating of the Longshang tin-polymetallic deposit, Xitian ore-field, eastern Hunan [J]. *Geology in China*, 35(4): 706-714 (in Chinese with English abstract).
- Ma T Q, Wang X H and Bai D Y. 2004. Geochemical characteristics and its tectonic setting of the Xitian tungsten-tin-bearing granite plu-

- ton [J]. *Geology and Mineral Resources of South China*, 1: 13-16 (in Chinese with English abstract).
- Ma T Q, Bai D Y, Kuang J and Wang X H. 2005. Zircon SHRIMP dating of the Xitian granite pluton, Chaling, southeastern Hunan, and its geological significance[J]. *Geological Bulletin of China*, 24(5): 415-419 (in Chinese with English abstract).
- Macey P and Harris C. 2006. Stable isotope and fluid inclusion evidence for the origin of the Brandberg West area Sn-W vein deposits, NW Namibia[J]. *Mineralium Deposita*, 41(7): 671-690.
- Manning D A C and Henderson P. 1984. The behaviour of tungsten in granitic melt-vapour systems[J]. *Contrib Mineral Petrol*, 86: 286-293.
- Naumov V B, Dorofeev V A and Mironova O F. 2010. Physicochemical parameters of the formation of hydrothermal deposits: A fluid inclusion study. I. Tin and tungsten deposits[J]. *Geochemistry International*, 49(10): 1002-1021.
- Nekrasov I Y, Epel'baum M B and Sobolev V P. 1980. Partition of tin between melt and chloride fluid in the granite-SnO-SnO₂-fluid system [J]. *Doklady, Acad Sci USSR, Earth Science Section*, 252: 165-168.
- No. 416 Brigade, Bureau of Geology and Mineral Exploration and Development of Hunan Province. 2011. The detailed investigation of geological reports of Longshang tin ore block of Xitian deposit in Chaling, Hunan[R]. (in Chinese).
- Noronha F, Doria A, Dubessy J and Charoy B. 1992. 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*, 27(1): 72-79.
- Polya D A. 1989. Chemistry of the main-stage ore-forming fluids of the Panasqueira W-Cu (Ag)-Sn deposit, Portugal: Implications for models of ore genesis[J]. *Econ. Geol.*, 84(5): 1134-1152.
- Rios F J, Villas R N and Fuzikawa K. 2003. Fluid evolution in the Pedra Preta wolframite ore deposit, Paleoproterozoic Musa granite, eastern Amazon craton, Brazil[J]. *South American Earth Sciences*, 15: 787-802.
- Samson I M. 1990. Fluid evolution and mineralization in a subvolcanic granite stock; the Mount Pleasant W-Mo-Sn deposits, New Brunswick, Canada[J]. *Econ. Geol.*, 85(1): 145-163.
- Rui Z Y and Shen K. 1986. The application of Fluid inclusions in petrology and the deposits[M]. Beijing: Geological Publishing House (in Chinese).
- Schwartz M O. 1990. Greisenization and albitization at the Tikus tungsten deposit, Belitung, Indonesia[J]. *Econ. Geol.*, 85(4): 691-713.
- Swanson S E, Bond J F and Newberry R J. 1988. Petrogenesis of the Ear Mountain tin granite, Seward Peninsula, Alaska[J]. *Econ. Geol.*, 83(1): 46-61.
- Taylor J R and Wall V J. 1993. Cassiterite solubility, tin speciation, and transport in a magmatic aqueous phase[J]. *Econ. Geol.*, 88: 437-460.
- van den Kerkhof A M. 1990. Isochoric phase diagrams in the systems CO₂-CH₄ and CO₂-N₂: Application to fluid inclusions[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54(3): 621-629.
- Wei W F, Hu R Z, Bi X W, Peng J T, Su W C, Song S Q and Shi S H. 2012. Infrared microthermometric and stable isotopic study of fluid inclusions in wolframite at the Xihuashan tungsten deposit, Jiangxi Province, China[J]. *Mineralium Deposita*, 47(6): 589-605.
- Wilson G A and Eugster H P. 1990. Cassiterite solubility and tin speciation in supercritical chloride solutions[C]. *Fluid-mineral Interactions*, 179-195.
- Wood S A and Vlassopoulos D. 1989. Experimental determination of the hydrothermal solubility and speciation of tungsten at 500°C and 1 kbar[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53(2): 303-312.
- Wood S A. 2000. The hydrothermal geochemistry of tungsten in granitoid environments I. Relative solubilities of ferberite and scheelite as a function[J]. *Econ. Geol.*, 95: 143-182.
- Wu S C, Luo H W, Long W P and Luo X. 2004. Metallogenic geological characteristics and prospecting of tin-polymetallic deposits in central Xitian area, eastern Hunan [J]. *Geology and Mineral Resources of South China*, (2): 21-26 (in Chinese with English abstract).
- Wu S C, Hong Q H and Huang T. 2009. Geological features and metallogenetic model of Xitian W-Sn polymetallic deposit, Hunan Province [J]. *Geology and Mineral Resources of South China*, (2): 1-6 (in Chinese with English abstract).
- Yang X J, Wu S C, Fu J M, Wei J Q, Huang H Y, Liu G Q, Chang H L, Liu Y H and Ma L Y. 2007. Fluid inclusion studies of Longshang tin-polymetallic deposit in Xitian ore field, eastern Hunan Province[J]. *Mineral Deposits*, 26(5): 501 (in Chinese with English abstract).
- Yao Y, Chen J, Lu J and Zhang R. 2013. Geochronology, Hf isotopic compositions and geochemical characteristics of Xitian a-type granite and its geological significance[J]. *Mineral Deposits*, 32(3), 467-488 (in Chinese with English abstract).
- Yokart B, Barr S M, Williams-Jones A E and Macdonald A S. 2003. Late-stage alteration and tin-tungsten mineralization in the Khuntan Batholith, northern Thailand[J]. *Asian Earth Sciences*, 21(9): 999-1018.
- Zhou Y, Liang X Q, Liang X R, Wu S C, Jiang Y, Wen S N and Cai Y

F. 2013. Geochronology and geochemical characteristics of the Xitian tungsten-tin-bearing A-type granite in Hunan Province, China [J]. *Geotectonica et Metallogenia*, 37(3): 517-535 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 蔡新华, 贾宝华. 2006. 湖南锡田锡矿的发现及找矿潜力分析[J]. *中国地质*, 33(5): 1101-1108.
- 陈迪, 马爱军, 刘伟, 刘耀荣, 倪艳军. 2013. 湖南锡田花岗岩体锆石 U-Pb 年代学研究[J]. *现代地质*, 27(4): 819-830.
- 付建明, 伍式崇, 徐德明, 马丽艳, 程顺波, 陈希清. 2009. 湘东锡田钨锡多金属矿区成岩成矿时代的再厘定[J]. *华南地质与矿产*, (3): 1-7.
- 付建明, 程顺波, 卢友月, 伍式崇, 马丽艳, 陈希清. 2012. 湖南锡田云英岩-石英脉型钨锡矿的形成时代及其赋矿花岗岩锆石 SHRIMP U-Pb 定年[J]. *地质与勘探*, 48(2): 313-320.
- 湖南省地质矿产勘查开发局 416 队. 2011. 湖南省茶陵县锡田矿区垄上矿段锡矿详查地质报告[R]. 内部资料.
- 刘国庆, 伍式崇, 杜安道, 付建明, 杨晓君, 汤质华, 魏君奇. 2008. 湘东锡田钨锡矿区成岩成矿时代研究[J]. *大地构造与成矿学*, 32(1): 63-71.
- 刘建明, 周渝波, 付仁平, 郑明华, 张斌, 顾雪祥. 1994. 杂多酸络合物及其与热液成矿元素组合的关系[J]. *矿物岩石*, (4): 76-84.
- 龙宝林, 伍式崇, 徐辉煌. 2009. 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*, 45(3): 229-235.
- 卢焕章, 范宏瑞, 倪培, 欧光习, 沈昆, 张文淮. 2004. 流体包裹体 [M]. 北京: 科学出版社.
- 卢焕章. 2011. 流体不混溶性和流体包裹体[J]. *岩石学报*, (5): 1253-1261.
- 罗洪文, 曾钦旺, 曾桂华, 伍式崇, 余阳春. 2005. 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*, (02): 61-67.
- 马丽艳, 付建明, 伍式崇, 徐德明, 杨晓君. 2008. 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*, 35(4): 706-713.
- 马铁球, 王先辉, 柏道远. 2004. 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*, (1): 11-16.
- 马铁球, 柏道远, 邝军, 王先辉. 2005. 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*, 24(5): 415-419.
- 芮宗瑶, 沈昆. 1986. 流体包裹体在岩石学和矿床学中的应用[M]. 北京: 地质出版社.
- 伍式崇, 罗洪文, 黄韬. 2004. 锡田中部地区锡多金属矿成矿地质特征及找矿潜力[J]. *华南地质与矿产*, (2): 21-26.
- 伍式崇, 洪庆辉, 龙伟平, 罗勋. 2009. 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*, (2): 01-06.
- 杨晓君, 伍式崇, 付建明, 魏君奇, 黄惠兰, 刘国庆, 常海亮, 刘云华, 马丽艳. 2007. 湘东锡田垄上锡多金属矿床流体包裹体研究[J]. *矿床地质*, 26(5): 501-511.
- 姚远, 陈骏, 陆建军, 章荣清. 2013. 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*, 32(3): 467-488.
- 周云, 梁新权, 梁细荣, 伍式崇, 蒋英, 温淑女, 蔡永丰. 2013. 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*, 37(3): 511-529.