

云南大红山层状铜矿床成矿流体研究*

吴孔文^{1,2} 钟宏^{1**} 朱维光¹ 冷成彪^{1,2} 苟体忠^{1,2}

WU KongWen^{1,2}, ZHONG Hong^{1**}, ZHU WeiGunag¹, LENG ChengBiao^{1,2} and GOU TiZhong^{1,2}

1. 中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002

2. 中国科学院研究生院, 北京 100049

1. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China

2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

2008-04-30 收稿, 2008-08-08 改回.

Wu KW, Zhong H, Zhu WG, Leng CB and Gou TZ. 2008. Study on Ore-forming fluid of the Dahongshan stratiform copper deposit, Yunnan, China. *Acta Petrologica Sinica*, 24(9):2045-2057

Abstract Stratiform copper deposit is a part of the Dahongshan iron-copper deposit in Yunnan Province, China. The period of mineralization in copper deposit could be divided into two main stages: deposition of stratiform barren copper ore body by volcanic exhalation in submarine environment; late stage fluid rebuilt former ore body and made it economic. In the present study, fluid-inclusion compositions of selected quartz-vein samples from the Dahongshan stratiformed copper deposit are addressed. Aqueous-rich (L + V), daughter mineral-bearing (L + V + S), pure CO₂ fluid inclusions and a few CO₂-bearing three phase fluid inclusions have been found in these samples. Calculation indicates that the homogenization temperature, salinity and density range of saline fluid is 103 ~ 456°C, 0.53% ~ 59.76% NaCl equiv. and 0.80 ~ 1.45g/cm³. The homogenization temperature range of liquid CO₂ is -34.3 ~ 20.8°C indicating a density range of 0.77 ~ 1.09g/cm³. δ³⁴S values of sulfide range from -0.6‰ to 10.9‰ suggesting that the sulfur in sulfide was derived from magma and reduced sulfate in seawater. δ¹³C_{v-PDB} of calcite is -5.6‰ ~ -3.1‰, which meets well with δ¹³C value of mantle (-5.0 ± 2‰) and thus implies that part of carbon in fluid may come from mantle. According to equation of fractionation between calcite-water and quartz-water, the δ¹⁸O_{v-SMOW} value of water in the ore-forming fluid is -1.9‰ ~ 13.7‰, mainly identical to the range of volcanic rocks. On the basis of observation and microthermometry of fluid inclusions, geological characteristics of the ore body, lithofacies and stable isotop feature, it's suggested that the high-temperature, middle-hypersaline, CO₂-rich fluid released from mantle, which was caused by regional thermal-dynamic metamorphism rebuilt the ore body and concentrated the ore-forming metals.

Key words Dahongshan; Ore-forming fluid; Stratiform copper deposit; Volcanic-hosted massive sulfide (VHMS) deposit

摘要 云南大红山层状铜矿是大红山铁铜矿床的一部分。其成矿主要分为两个阶段: 早期火山喷流作用形成了层状铜矿矿胚, 而后期热液对原先的矿胚进行了改造和富集。本文选取大红山层状铜矿中石英脉型铜矿石英样品系统地进行了流体包裹体的研究, 主要发现了富液相(L + V)、含子晶多相(L + S ± V)和纯CO₂三类主要包裹体。显微测温结果表明, 其均一温度在103 ~ 456°C之间; 盐度范围为0.53% ~ 59.76% NaCl equiv., 密度为0.80 ~ 1.45g/cm³; 纯CO₂包裹体均一温度为-34.3 ~ 20.8°C, 对应密度为0.77 ~ 1.09g/cm³。稳定同位素测定结果表明, 硫化物δ³⁴S分布范围为-0.6‰ ~ +10.9‰, 表明岩浆硫和海水硫酸盐还原成因硫参与了早期成矿过程。方解石δ¹³C_{PDB}值范围为-5.6‰ ~ -3.1‰, 与地幔碳同位素值(-5.0 ± 2‰)完全吻合, 暗示了热液中碳质有地幔来源。根据氧同位素方解石-水及石英-水之间的分馏方程, 计算得到成矿流体中水的δ¹⁸O_{SMOW}值在-1.9‰ ~ 13.7‰之间, 与火成岩δ¹⁸O范围(5‰ ~ 15‰)基本一致。根据矿体地质特征、岩相学、流体包裹体以及稳定同位素等方面的综合研究, 本文认为在喷流沉积之后的挤压环境下, 从地幔分异出来的高温、中-高盐度并

* 本文受中国科学院知识创新工程重要方向项目(KZCXZ-YW-111-02)和中国科学院“百人计划”项目资助。

第一作者简介: 吴孔文, 男, 1983年生, 在读硕士研究生, 矿床地球化学专业。

** 通讯作者: 钟宏, 男, 1971年生, 博士, 研究员, 博士生导师, 矿床地球化学、同位素地球化学专业, E-mail: zhonghong@vip.gyig.ac.cn

富含 CO₂ 的流体和海水一起改造了原岩,形成了变质火山—沉积岩,并使原先的铜矿矿胚活化富集。

关键词 云南大红山; 成矿流体; 层状铜矿; 火山型块状硫化物矿床(VHMS)

中图法分类号 P618.41

1 引言

云南大红山式铁铜矿是我国最重要的矿床类型之一(陈贤胜,1995),自发现以来众多学者对其进行了研究。目前对该矿床的成因形成了较为一致的看法,即早期海底火山喷流作用形成了主要的矿体和矿胚,后期变质改造作用对早期矿体和矿胚进行了改造和富集(钱锦和和沈运仁,1990;陈贤胜,1995;王凯元,1996;钟昆明等,1999;秦德先等,2000)。前人一般将其归入 VHMS 矿床范畴(侯增谦等,2003),然而由于其独特的矿床地质特征,如围绕古海相变钠质火山岩出现了一系列不同成因而又有着密切联系的矿床,故被称为“大红山式”铁铜矿床(钱锦和和沈运仁,1990)。

流体在海底火山喷流型矿床形成过程中有着重要的作用,是矿质沉淀、活化富集的重要介质。由于大红山矿床形成具有较长的历史,而且经历了后期至少两次的改造作用(陈贤胜,1995;王凯元,1996;曹德斌,1997;秦德先等,2000),不同矿体和矿石在成因上有所差别。前人针对层状铜矿体中石英脉型铜矿的流体包裹体研究比较薄弱。本文选取7件层状铜矿床中石英脉型铜矿石样品,对其中与铜矿石共生的石英进行流体包裹体研究,结合矿床地质特征、岩相学观察以及稳定同位素测试数据,本文提出了层状铜矿成矿流体和成矿过程的新认识。

2 矿床地质概况

大红山铁铜矿床位于云南省玉溪市新平县。大地构造位置处于康滇地轴南端西缘,介于红河深断裂与绿汁江深断裂所夹持的滇中台拗内。该矿床由一个大型富铁矿和一个大型富铜矿组成,产于前震旦系古海相火山岩中,为多个成因上互相联系的、基本上围绕同一火山—侵入活动中心产生的不同矿床组成,构成一个典型的古海底火山喷发—沉积成矿系列(钱锦和和沈运仁,1990)。

矿区出露两套地层,盖层为晚三叠世干海子组及舍资组,分布于矿区四周,基底地层由早元古代大红山群和太古宙底巴都组组成。区内与成矿关系最为密切的是曼岗河组中段和下段的次火山岩及火山岩(陈贤胜,1995)(图1)。矿区基底大红山群主干构造为东西向,规模大、分布广、形成早,表现为一系列东西向褶皱、压性断裂和片理化带,如底巴都组背斜、大红山向斜和 F₁、F₂ 断裂(秦德先等,2000)。

大红山 I 号铁铜矿带,赋存于大红山群曼岗河组第三岩性段中上部,系一套火山喷发—沉积变质的变钠质凝灰岩、石榴黑云片岩、石榴黑云白云石大理岩等交替叠置的含铁铜

岩石。含矿层位稳定,矿化基本均匀,矿体呈层状、似层状产出。I₂ 矿体为含铁铜矿体,产于曼岗河组第三岩段(Pt₁m³)第3岩性层中,主要围岩为黑云片岩,受岩性控制,呈层状、似层状(局部为透镜状),与 I₃ 矿体平行产出。I₂ 含铁铜矿体在成因上被划为火山喷发(喷气)—沉积变质含铁铜矿床(钱锦和和沈运仁,1990)。矿石中金属矿物以黄铜矿、磁铁矿为主,黄铁矿次之;脉石矿物主要为钠长石、石英、黑云母,次为方解石、石榴子石、绿泥石。矿石为细粒不等粒结构、交代残余结构及细脉、网脉交代结构,条带状构造或浸染状构造。富黄铜矿集合体多与石英脉或团粒密切共生。

3 样品岩相学描述

本文所选取的样品均来采自大红山曼岗河组三段的 I₂ 号层状含铁铜矿体,矿石类型均为石英脉型。石英呈粗脉状、中-细脉状或团粒状,且均与黄铜矿共生,偶见团粒状白色或深肉红色方解石与黄铜矿、石英共生。

石英脉所在围岩类型比较复杂,主要为(石榴)黑云母片岩、(石榴)白云石钠长石岩、白云石大理岩以及它们之间的过渡类型。

黑云母片岩具细粒—极细粒结构,条纹状构造或块状构造。主要含有黑云母、钠长石和铁白云石三种脉石矿物,部分样品中含有较多石榴子石,少数样品中含有绿泥石或白云母。白云石钠长石岩显示极细粒结构、致密块状构造。一般不含或含少量黑云母,主要由钠长石和铁白云石组成,部分样品中石榴石含量较高。白云石大理岩具隐晶质—中粒结构、块状构造,主要矿物为铁白云石(>85%),钠长石和黑云母含量较少。各类围岩岩石中金属矿物主要为黄铜矿、磁铁矿,偶见黄铁矿与黄铜矿共生。围岩中广泛发育铁铝榴石碎斑,石榴子石沿碎裂边缘常为绿泥石交代(图2 G-H)。薄片观察常发现钠长石和石英重结晶小颗粒集合体。

样品中黄铜矿可分为两期:早期黄铜矿呈条带状或稀疏浸染状、星点状,常见与磁铁矿共生(图2C, K-L);晚期黄铜矿相对富集的多,与石英、方解石团粒或脉共生,呈团粒状、面膜状(图2A-B, D-F)。

4 流体包裹体研究

4.1 流体包裹体显微特征

根据室温条件下石英脉样品中流体包裹体的镜下分布特征,可将其分为原生包裹体(P-type)和次生包裹体(S-type)两大类。其中次生包裹体主要为富液相和纯液相包裹体,切穿颗粒边界,大小一般为 2μm ~ 6μm,少数可达

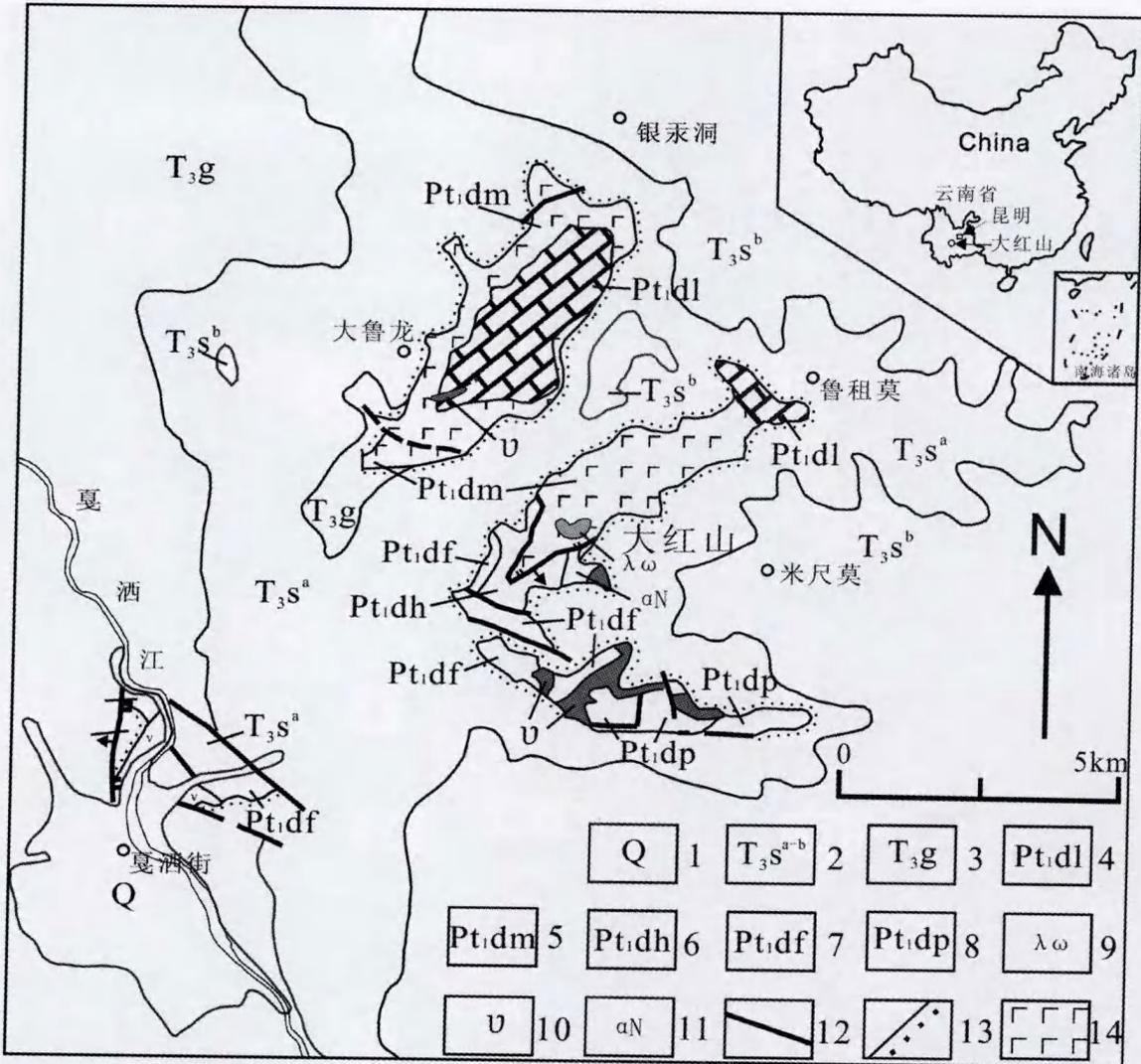


图1 大红山铁铜矿床地质略图(据云南省地质局,1970 简化修改)^①

1-第四系; 2-舍资组上下段石英砂岩夹泥岩; 3-干海子组页岩、泥岩夹砂岩; 4-老厂河组白云石大理岩; 5-曼岗河组白云石大理岩、白云石钠长岩、黑云母片岩等; 6-红山组角闪质变钠质熔岩等; 7-肥味河组块状白云石大理岩夹炭质板岩; 8-坡头组大理岩、片岩; 9-石英钠长斑岩; 10-辉绿辉长岩; 11-钠长片理化基性岩; 12-断层; 13-地层不整合界线; 14-层状铜矿体赋存部位

Fig. 1 The sketch geology map of the Dahongshan iron-copper deposit(modified from Yunnan Geology Bureau,1970)

1-Quaternary; 2-Quartz sandstone interbedded with mudstone in the upper and lower part of the Shezi Formation; 3-Shale, mudstone interbedded with mudstone of the Ganhaizi Formation; 4-Dolomite marble of the Laochanghe Formation; 5-Dolomite marble, dolomite albitite and biotite schist of the Manganghe Formation; 6-Metamorphic amphibole-bearing sodic lava of the Hongshan Formation; 7-Massive dolomite marble interbedded with carbonaceous slate of the Feiweihe Formation; 8-Marble and schist of the Potou Formation; 9-Quartz albitite; 10-Diabase gabbro; 11-Albitized and schistic mafic rock; 12-Fault; 13-Stratigraphic unconformable boudary; 14-Position of the stratiform copper ore body

10 μ m。根据其相态特征及显微测温结果,并结合激光拉曼光谱特征,可将原生包裹体分为如下几类:

I类气液两相包裹体(L+V),主要为富液相包裹体(LV,图3A),极少数为富气相(VL)。富液相包裹体气相比一般为5%~25%,少部分可达40%,主要呈椭圆状、近圆状,长条状等。长轴范围为5 μ m~15 μ m,有时可超过20 μ m。富气相包裹体极少发现,其气相比可达50%~70%。富液相包裹体在各类石英脉中最为发育,在包裹体中所占比例可达

60%。

II类含子晶多相包裹体(L+S±V,图3D-F),在含石英英脉中分布较为普遍。包裹体长轴范围为5 μ m~20 μ m,形态有椭圆状、近圆状、不规则状等。含气相II类包裹体(L+V+S)气相比为5%~20%,个别可达30%~40%。包裹体

^① 云南省地质局. 1970. 中华人民共和国区域地质调查报告(1:20万)新平幅

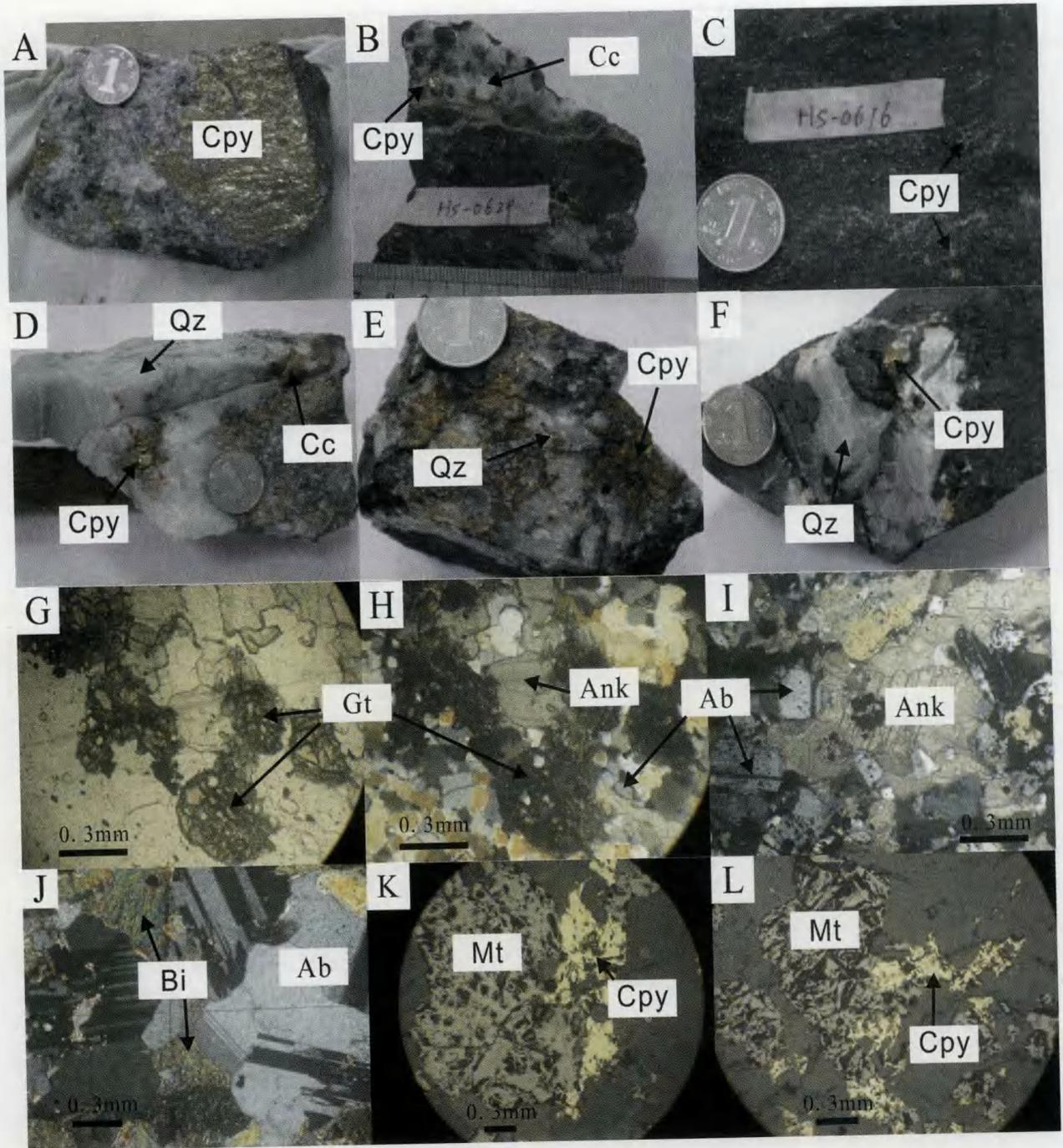


图2 手标本及显微照片

A~F-手标本照片。A-面状黄铜矿；B-与方解石共生黄铜矿；C-条纹状黄铜矿；D-产于石英脉空隙中黄铜矿；E-与石英不规则共生黄铜矿；F-黑云母钠长片岩中石英脉；G~I-光薄片显微照片，G、H分别为单偏光、正交偏光下同视域照片，可见石榴子石呈碎斑状，沿裂隙为绿泥石交代；I-钠长石与方解石共生；J-大颗粒钠长石与黑云母；K~L-早期黄铜矿与磁铁矿共生。Ab-斜长石；Ank-铁白云石；Cc-方解石；Cpy-黄铜矿；Gt-石榴子石；Mt-磁铁矿；Qz-石英

Fig. 2 Hand-specimens and micrographs of rock samples

A~F-Photographs of hand specimens. A-Surface-type chalcopyrite; B-Chalcopyrite intergrown with calcite; C-Schlieric chalcopyrite; D-Chalcopyrite in pores of quartz vein; E-Chalcopyrite intergrown with irregular quartz; F-Quartz vein in biotite-albite schist; G~I-Photographs of thin sections, G, H are the photographs of the same optical field in plainlight and crossed polars, garnets were broken and altered to chlorite in fissure; I-Albite intergrown with calcite; J-Corase-grained albite and biotite; K~L-Early-stage chalcopyrite intergrown with magnetite. Ab-albite; Ank-ankerite; Cc-calcite; Cpy-chalcopyrite; Gt-garnet; Mt-Magnetite; Qz-quartz

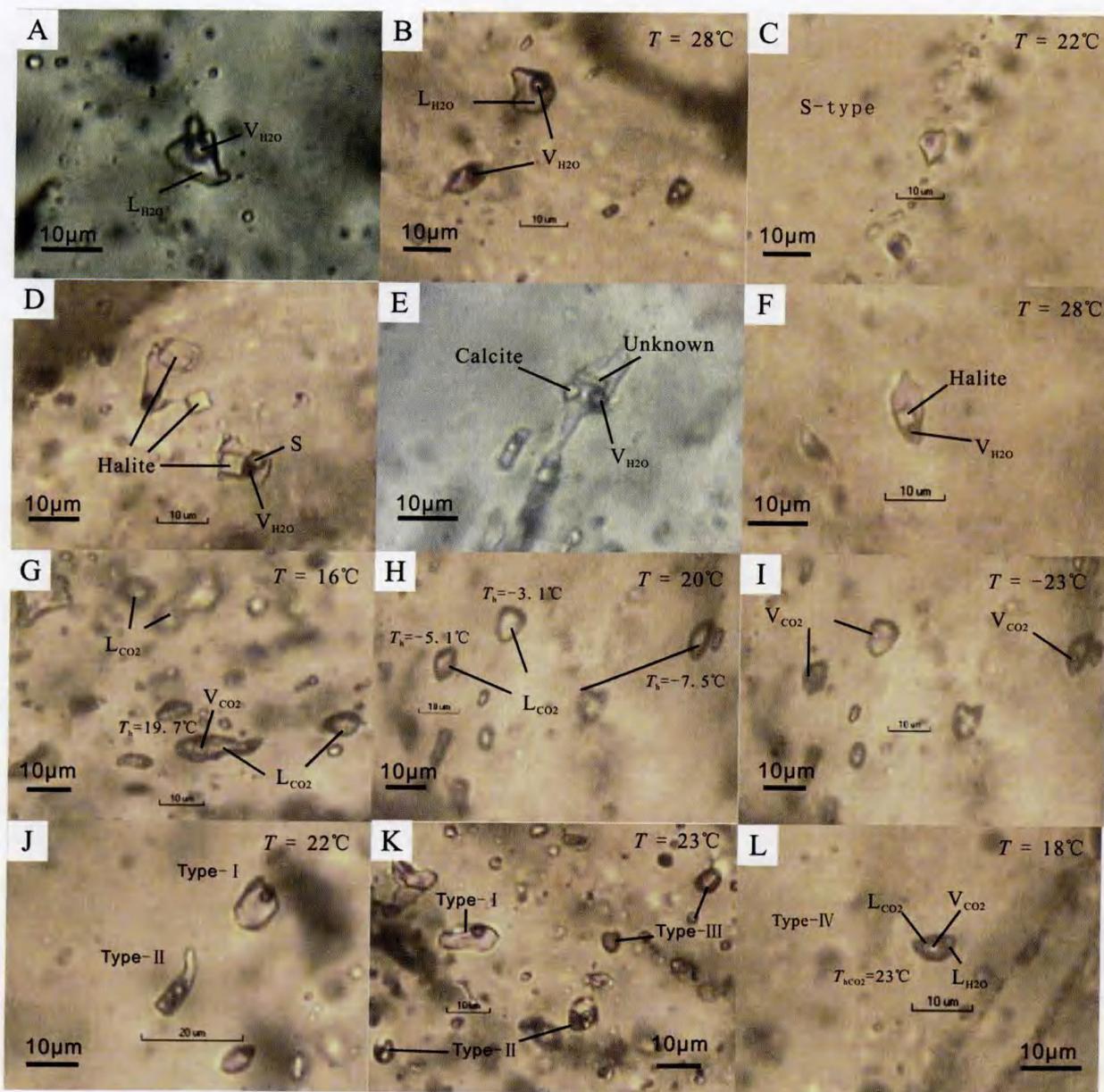


图3 包裹体显微照片

A ~ B-富液相包裹体; C-次生富液相和液相包裹体; D ~ F-含子晶多相包裹体; G-纯液相 CO₂ 包裹体; H ~ I-不同温度下同一视域纯液相 CO₂; J- I 类和 II 类包裹体比较靠近; K-一个视域下三类包裹体; L-略低于室温下含 CO₂ 三相包裹体; Unknown-未知透明子矿物

Fig. 3 Micrographs of fluid inclusions in quartz veins

A ~ B-Aqueous-rich fluid inclusion; C-Secondary aqueous-rich and pure aqueous liquid fluid inclusion; D ~ F-Daughter mineral-bearing fluid inclusion; G-Pure liquid CO₂ fluid inclusion; H ~ I-Pure liquid CO₂ of the same optic field at different temperature; J-Close distributed I-type and II-type fluid inclusion; K-Three types of fluid inclusion in one optic field; L- CO₂ three phase-bearing fluid inclusion at the temperature slightly lower than house temperature; Unknown-unknown transparent daughter mineral

中所含子晶数目不等,多数含 1 ~ 3 个子晶,少数包裹体含 3 个以上子晶。子晶种类主要为石盐,其次为方解石以及一种出现较普遍的未知透明矿物等。石盐子晶晶形较好,呈立方体状,根据其大小可分为 A、B 两类: A 类石盐子晶较小,长轴为 1.5µm ~ 3µm,多显淡绿色调(图 3F); B 类子晶较大,长轴为 3µm ~ 7µm(图 3D)。方解石子晶多呈近圆状,等轴

状,长轴大小为 2µm ~ 6µm(图 3 E); 未知透明子矿物多呈板条状,有时呈近圆状或不规则状,长轴大小为 4µm ~ 8µm。

III 类包裹体为纯 CO₂ 包裹体(图 3G-I),多呈透镜状,近圆状或菱状,单个或群体出现,大小多为 4µm ~ 12µm,有时可达 20µm。常温下一般呈纯液相,少数此类包裹体在略低于室温(10 ~ 20°C)条件下,呈明显的两相(L + V),可见气

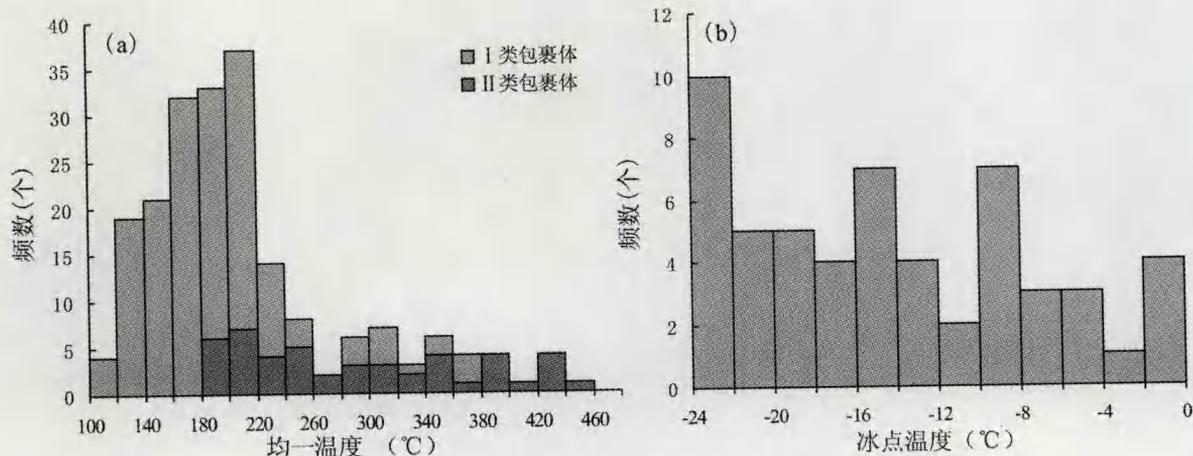


图4 I类和II类包裹体均一温度直方图(a); I类包裹体冰点温度直方图(b)

Fig. 4 Histogram of homogenization temperatures of type- I and type- II fluid inclusions (a); Histogram of ice melting temperatures of I type fluid inclusions (b)

泡跳动,稍加温气泡消失(图3G)。

IV类含CO₂三相包裹体(图3L),分布极少,仅发现3个。CO₂相所占比例不等,CO₂气液两相所占相比十分接近。大小为7μm~20μm,呈透镜状或长条状。

V类纯液相水溶液包裹体,在部分样品中分布较多。其边界较细,色调极淡,多呈长条状,未做详细研究。

4.2 流体包裹体的均一温度、盐度及密度

流体包裹体的测温工作是在中国科学院矿床地球化学国家重点实验室的流体包裹体室完成,测试仪器为Linkam THMSG 600型冷热台,测温范围为-196~600°C,冷冻数据和加热数据精度分别为±0.1°C和±2°C。冰点测定时,升温速度由开始时的10°C/min渐次降低为5°C/min、3°C/min,接近相变点时的升温速率减小到0.5°C/min。均一温度测定时,开始时的升温速率达20°C/min,接近相变时,升温速率降低到2°C/min。

I类气液两相包裹体当其冰点大于-21.2°C时,其盐度可根据流体包裹体的冰点与盐度方程(卢焕章等,2004)求得;当冰点小于-21.2°C时,其盐度可根据Linkam THMSG 600型冷热台配带的PVTX计算软件获得;II类含子晶多相包裹体的盐度值可以根据子晶的熔融消失温度求得(卢焕章等,2004)。I类、II类和III类包裹体的流体密度,可根据刘斌和沈昆(1999)推导的公式计算获得。实验结果和盐度、密度计算结果如表1。

4.2.1 I类气液两相包裹体

在冷冻过程中,大多数包裹体在高于-100°C冻结,少数在降温至-150°C时仍未见冻结现象。回温后测得初熔温度在-1.5~-43°C之间,主要集中在-21~-25°C,表明其流体体系以NaCl-H₂O为主,可能含有K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、Fe³⁺等

其它阳离子。冰点温度测得范围为-0.3~-23.5°C(图4b),对应盐度范围为0.53%~24.59% NaCl equiv.。均一温度范围在103~368°C之间,主要集中在120~260°C和280~368°C两个温度区间(图4a)。经计算其密度为0.80~1.16g/cm³。

4.2.2 II类含子晶多相包裹体

测温时将此类包裹体直接加热。含气泡II类包裹体体气相溶解温度范围为119~380°C,包裹体均通过气泡先溶解石盐后熔化而均一至液相。经准确测定的石盐子晶融化温度范围为182~456°C,对应盐度和密度分别为:31.2%~59.76% NaCl equiv. 和1.14~1.45g/cm³。A类石盐子晶均一温度多小于250°C,而B类石盐子晶多大于300°C。由于较大颗粒石盐子晶加热至450~500°C左右,体积未明显变小,仅晶体边缘变圆,故未能准确测定其熔化温度。所以此类包裹体的实际均一温度上限比所测温度更高。除石盐子晶外,其它子矿物(方解石、未知透明矿物等)在加热至300~500°C均未发现明显变化。

4.2.3 III类纯CO₂包裹体

降温过程中包裹体发生一系列变化:温度达到-30~-20°C(正值)时,液相包裹体中弹出气泡,气相比约为10%,继续降温至约-76~-84°C时包裹体冻结,部分包裹体冻结温度低至-90~-95°C左右。回温加热后测得三相点温度为-62.5~-55.8°C,表明部分包裹体含有少量CH₄、N₂及轻烃类等其它气相成分,与激光拉曼结果一致。继续加温,测得其部分均一温度为-34.3~20.8°C(图5)。经计算,其密度范围为0.77~1.09g/cm³,分为高密度(0.92~1.09g/cm³)和低密度(0.77~0.83g/cm³)两个区间。

4.3 流体包裹体的激光拉曼探针分析

单个包裹体的激光拉曼探针成分分析是在中国科学院

表 1 大红山层状铜矿床包裹体显微测温结果

Table 1 Microthermometric data of fluid inclusions in quartz veins of the Dahongshan stratiform copper deposit

样号	类型	所占比例 (%)	T_h/T_{hv} (°C)	T_{mCO_2} (°C)	T_{hCO_2} (°C)	T_e (°C)	T_{ice} (°C)	T_{mNaCl} (°C)	盐度 (wt% NaCl)	密度 (g/cm ³)
HS-0614B	I	25	142 ~ 256(12)			-23.4 ~ -5(5)	-16 ~ -0.9(4)		1.57 ~ 19.45	0.80 ~ 1.05
	II	7	183 ~ 237(2)							
	III	70		-62.5 ~ -55.8(7)	-15.2 ~ -0.2(13)					0.93 ~ 1.01
HS-0615	I	40	160 ~ 287(18)			-23 ~ -16.4(5)	-17.5 ~ -4.8(5)		7.59 ~ 20.60	0.90 ~ 1.04
	II	35	156 ~ 340(12)					192 ~ 430(4)	31.48 ~ 50.85	1.14 ~ 1.17
	III	25		-58.6 ~ -56.5(7)	-25.7 ~ 20.8(15)					0.77 ~ 1.06
HS-0615B	I	30	132 ~ 180(9)			-17.1 ~ -31(5)	-23.1 ~ -7.5(5)		11.10 ~ 21.04	1.08 ~ 1.16
	II	35	141 ~ 200(6)					304 ~ 400(6)	38.48 ~ 47.46	1.24 ~ 1.34
	III	35		-60 ~ -56.1(5)	-34.3 ~ -4.1(4)					0.95 ~ 1.09
HS-0621	I	90	103 ~ 196(9)			-27.5 ~ -23.5(5)	-23(2)		24.28(2)	1.12
	II	10	119(1)							
HS-0622B	I	60	125 ~ 243(29)			-37 ~ -1.5(21)	-23 ~ -0.3(13)		0.53 ~ 24.28	0.81 ~ 1.09
	II	40	125 ~ 185(8)					237 ~ 456(11)	33.89 ~ 54.01	1.20 ~ 1.45
HS-0632B	I	80	125 ~ 365(30)			-23.5 ~ -21.6(14)	-21.2 ~ -3(13)		4.96 ~ 23.18	0.86 ~ 1.08
	II	15	267(1)							
	III	5		-57 ~ -56(2)	-20.3 ~ -2.2(2)					0.94 ~ 1.03
HS-0638	I	50	115 ~ 368(52)			-43 ~ -14.9(20)	-23.5 ~ -9.1(13)		1.22 ~ 24.59	0.87 ~ 1.11
	II	45	119 ~ 380(44)					182 ~ 437(28)	31.01 ~ 51.68	1.00 ~ 1.27
	III	5		-61 ~ -58.4(4)	-13.3 ~ 1.6(4)					0.92 ~ 1.00

注：括号内数字表示测试数。 T_h 、 T_{hv} 分别代表 I 类包裹体均一温度和 II 类包裹体气泡溶解温度； T_{CO_2} 代表 III 类纯液相 CO₂ 包裹体均一温度； T_e 代表 I 类包裹体初熔温度或 III 类纯液相 CO₂ 包裹体三相点温度； T_{ice} 代表冰点温度； T_{mNaCl} 代表石盐子晶熔化温度。所占比例代表该类包裹体占这三类包裹体总数的大致比例

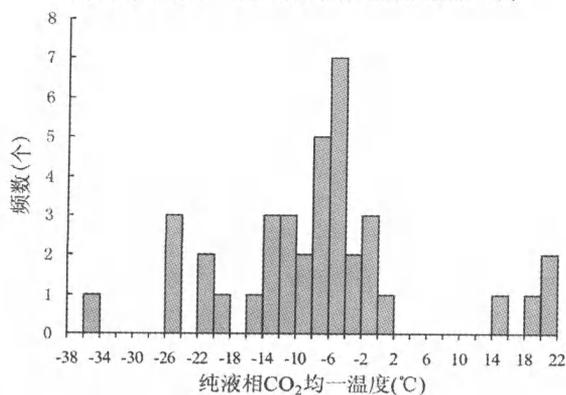


图 5 III 类包裹体均一温度直方图
Fig. 5 Histogram of homogenization temperatures of type-III inclusions

矿床地球化学国家重点实验室的激光拉曼光谱实验室完成。测试仪器为 Renishaw 公司生产的 InVia Reflex 型显微共焦激光拉曼光谱仪，光源为 Spectra-Physics 氙离子激光器，波长 514nm，激光功率 20mW，空间分辨率为 1μm ~ 2μm，积分时间一般为 30s，局部测试积分时间适当延长，100 ~ 4000cm⁻¹ 全波段一次取谱。

分析结果表明，各类包裹体的液相成分主要为 H₂O。I 类富液相包裹体气相成分主要是 H₂O (图 6a)，少数包裹体中含有少量 CO₂ (图 6b)。极少数富液相和富气相包裹体气相中发现有 N₂、CH₄ 及其它轻烃类气体 (图 6f)。II 类含子晶多相包裹体气相成分为 H₂O，方解石子晶在波谱 1084cm⁻¹ 左右出现峰值 (图 6d)，分布较多的未知透明矿物具有典型的拉曼峰：在 3553 或 3576cm⁻¹ 出现峰值，主峰两侧有锯齿状次峰出现 (图 6e)。

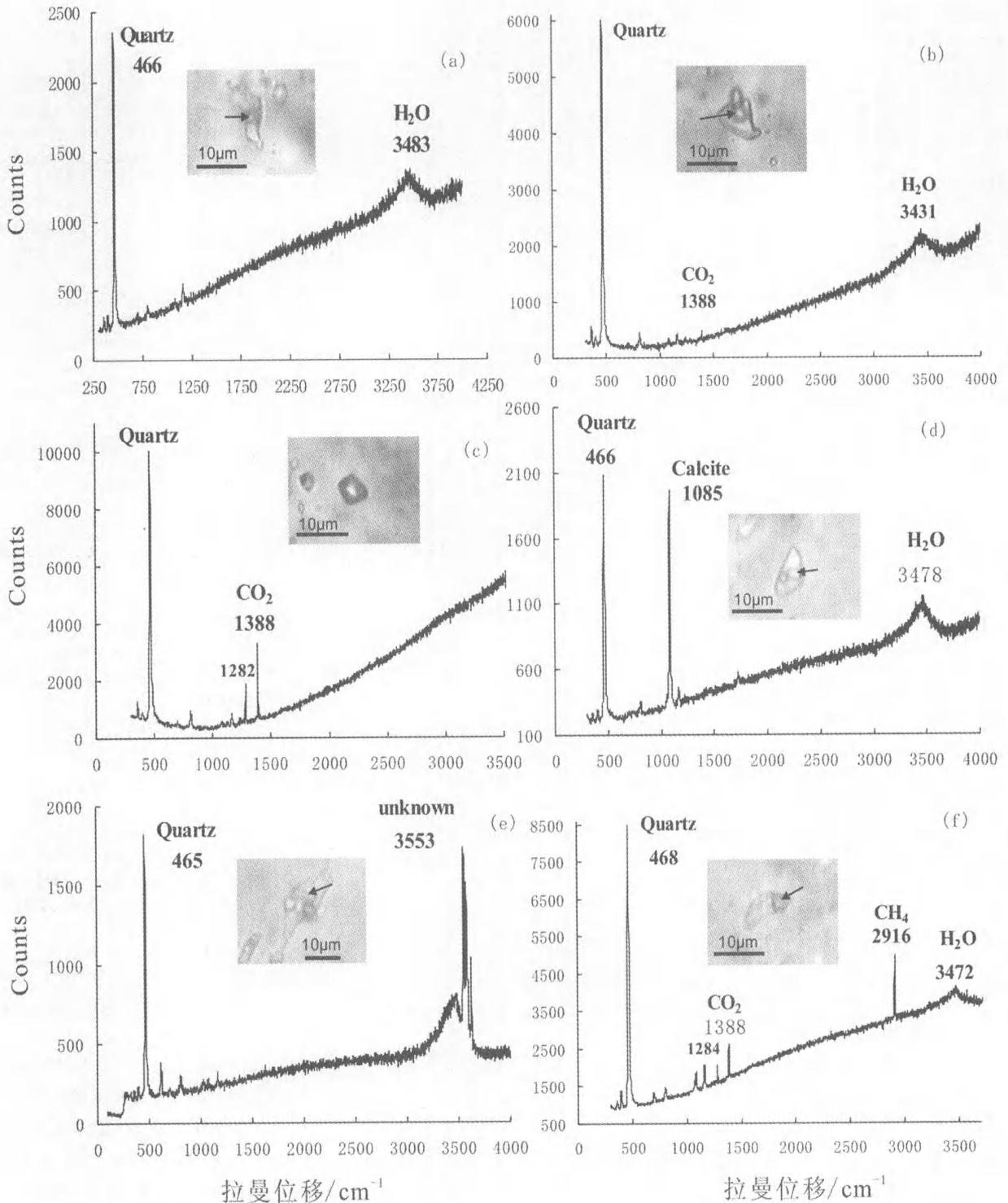


图6 流体包裹体不同相的激光拉曼光谱

a-富液相包裹体的气相成分主要为 H₂O; b-富液相包裹体的气相成分主要为 H₂O 和少量的 CO₂; c-纯液相 CO₂; d-方解石子晶; e-未知透明子矿物; f-富液相包裹体中的气相成分,主要为 CH₄, CO₂ 和 H₂O

Fig. 6 Laser Raman spectra for various phases of fluid inclusions

a-The gas components of aqueous-rich fluid inclusions are mainly H₂O; b-The gas components of aqueous-rich fluid inclusions are major H₂O and minor CO₂; c-Pure liquid CO₂; d-Calcite daughter mineral; e-Unknown transparent daughter mineral; f-The gas components of aqueous-rich fluid inclusions are mainly CH₄, CO₂ and H₂O

Ⅲ类包裹体在 1282 和 1388cm⁻¹ 处分别出现次峰和主峰,表明其组分为纯 CO₂(图 6c)。部分包裹体在 2916cm⁻¹ 处出现峰值,表明其中含有 CH₄,这与显微测温结果是一致的。

5 稳定同位素

5.1 硫同位素

挑选了 31 件硫化物样品做 δ³⁴S 分析,包括 27 件黄铜矿和 4 件黄铁矿样品,其中黄铜矿包括 2 件早期条纹状和 25 件后期富集型黄铜矿。测定结果如表 2 及图 7。可以发现,硫化物 δ³⁴S 值变化范围为 -0.6‰ ~ +10.9‰,主要集中在 +5.0‰ ~ +10.9‰ 之间,只有两个样品的 δ³⁴S 值位于 0‰ 附近。早晚两期黄铜矿 δ³⁴S 值没有明显的分馏,表明后期硫化物可能继承了早期硫化物的硫同位素特征。

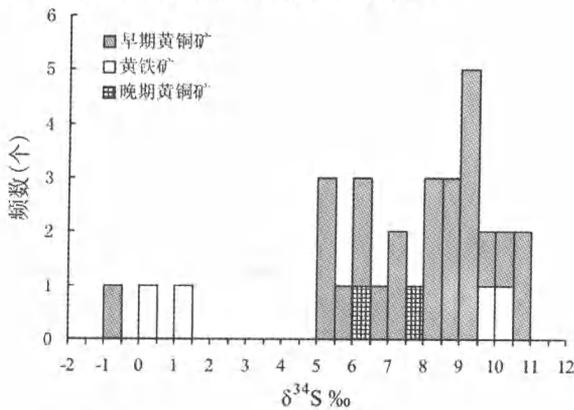


图 7 硫化物 δ³⁴S 值直方图

Fig. 7 Histogram of δ³⁴S value of sulfide

表 2 大红山铜矿石样品硫化物 δ³⁴S 测试结果

Table 2 δ³⁴S results of sulfide in the Dahongshan copper deposit

样号	测试矿物	δ ³⁴ S _{V-CDT} (‰)	样号	测试矿物	δ ³⁴ S _{V-CDT} (‰)
HS-0611B	Cpy	9.2	HS-0631B	Cpy	7.4
HS-0611C	Cpy	7.4	HS-0633	Cpy	8.5
HS-0612B	Cpy	9.3	HS-0633B	Cpy	8.2
HS-0614B	Cpy	6.9	HS-0633C	Cpy	8.5
HS-0615B	Cpy	6.1	HS-0636B	Cpy	-0.6
HS-0616B	Cpy	7.5	HS-0638	Cpy	9.5
HS-0617B	Cpy	6.1	HS-0640	Cpy	9
HS-0622B	Cpy	10	HS-0650	Cpy	10.6
HS-0622D	Cpy	5.5	HS-0650B	Cpy	5
HS-0622E	Cpy	9.2	HS-0651	Cpy	10.9
HS-0629	Cpy	5.2	HS-0652	Cpy	9.4
HS-0629B	Cpy	5.2	HS-0630	Py	9.9
HS-0630	Cpy	8.1	HS-0636	Py	1.4
HS-0630B	Cpy	8.1	HS-0636B	Py	0.4
HS-0630C	Cpy	6.3	HS-0640	Py	10.4
HS-0631	Cpy	8.7			

测试者：中国地质科学院矿产资源研究所；实验仪器：MAT251EM 质谱仪；分析方法：硫化物矿样以 Cu₂O 做氧化剂制样；分析精密度：± 0.2‰。Cpy-黄铜矿；Py-黄铁矿

硫化物 δ³⁴S 值明显高于岩浆硫、幔源硫,与现代海底喷流沉积矿床硫化物 δ³⁴S 范围类似(曾志刚等,2000;侯增谦等,2003)。前人的研究表明 VHMS 矿床可能的硫源有三种(Ohmoto,1996):①海水硫酸盐还原硫,与同期海水硫酸盐 δ³⁴S 值有大约 17‰ 的差异(侯增谦等,2003),δ³⁴S 值为 20‰ 的海水硫酸盐经过无机还原作用,其 δ³⁴S 值主要在 5‰ ~ 15‰ 之间(Ohmoto and Rye,1979);②岩浆硫或幔源硫,一般认为接近 0‰;③生物成因硫或地层硫,以较负值为特征。显然本次测定的硫化物原始硫源应该主要来自岩浆硫,此外有海水硫酸盐的贡献;而后期硫化物基本继承了原来的硫源,并在热液演化活动中进一步富集重硫。

黄铜矿与黄铁矿共生样品中黄铁矿 δ³⁴S 值大于黄铜矿 δ³⁴S 值,可以认为其硫同位素达到平衡。应用公式可计算其平衡温度: 1000lnα = 0.45 (10⁶/T²) (Ohmoto and Rye, 1979),求得三个平衡温度分别为 227℃,294℃ 和 398℃,与包裹体测温的结果一致。

5.2 方解石碳氧同位素及石英氧同位素

选取 8 件与石英、黄铜矿共生的方解石样品做 δ¹³C 和 δ¹⁸O 值分析,分析结果如表 3。其 δ¹³C 值范围为 -5.6‰ ~ -3.1‰,与地幔碳同位素值(-5.0 ± 2‰)完全吻合。δ¹⁸O 值范围为 12.4‰ ~ 15.5‰,热液中 H₂O 的 δ¹⁸O 值可以根据方解石-水氧同位素分馏方程求出(O'Neil et al., 1969)。

$$1000\ln\alpha_{\text{方解石-水}} = 2.78 \times 10^6 / T^2 - 3.39$$

根据包裹体测温结果和硫化物形成温度,选取 200℃、456℃ 值来计算热液中 H₂O 的 δ¹⁸O 值,计算结果表明 δ¹⁸O 值在 3.4‰ ~ 13.7‰ 之间(表 3)。

另外选取了 3 件与黄铜矿共生石英做 δ¹⁸O 值分析,测试结果表 3。根据石英-水氧同位素分馏方程(Clayton et al., 1972):

$$1000\ln\alpha_{\text{石英-水}} = 3.38 \times 10^6 / T^2 - 2.9$$

根据包裹体测温结果以及公式的适用范围(200 ~ 500℃),选取 200℃ 和 456℃ 两个温度值来计算热液中 H₂O 的氧同位素值,计算结果表明流体体系中 δ¹⁸O 值范围为 -1.9‰ ~ 10.6‰(表 3)。

综合方解石-水和石英-水氧同位素计算结果,可以发现成矿流体 δ¹⁸O 值范围为 -1.9‰ ~ 13.7‰,与火山岩 δ¹⁸O 值范围(5‰ ~ 15‰)基本一致。

6 流体性质、来源及成矿机理

6.1 流体特征

以上分析结果表明,层状铜矿体中主要存在三种流体体系:①中-低盐度 H₂O-NaCl 流体,盐度范围为 0.53% ~ 24.59% NaCl equiv.,密度为 0.80 ~ 1.16g/cm³;②高盐度高密度 H₂O-NaCl ± CaCl₂ 流体,盐度为 31.2% ~ >59.76%

表3 大红山层状铜矿方解石 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 值和石英 $\delta^{18}\text{O}$ 值测定结果及成矿流体 $\delta^{18}\text{O}$ 值计算结果Table 3 $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ results of calcite, $\delta^{18}\text{O}$ results of quartz and ore forming fluids in the Dahongshan stratiform copper deposit

矿物	样号	$\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}} (\text{‰})$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{V-PDB}} (\text{‰})$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}} (\text{‰})$	不同温度下热液	
					$\text{H}_2\text{O}\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ 值(‰)	
					200℃	456℃
方解石	HS-0611C	-3.1	-17.2	13.2	4.2	11.4
	HS-0616B	-4.4	-14.9	15.5	6.5	13.7
	HS-0622B	-5.6	-15.6	14.8	5.8	13
	HS-0630	-3.3	-17.9	12.4	3.4	10.6
	HS-0630C	-3.4	-17.9	12.4	3.4	10.6
	HS-0640	-4.1	-17.1	13.2	4.2	11.4
	HS-0650B	-3.7	-17.8	12.5	3.5	10.7
	HS-0652	-3.8	-17.5	12.9	3.9	11.1
石英	HS-0611B			10.3	-1.9	6.8
	HS-0631			14.1	1.9	10.6
	HS-0638			12.9	0.7	9.4

测试者: 中国地质科学院矿产资源研究所; 实验仪器: MAT253EM 质谱仪; 分析方法: 方解石分析采用 100% 磷酸法, 石英分析采用 BrF_3 法; 分析精密度: $\pm 0.2\text{‰}$

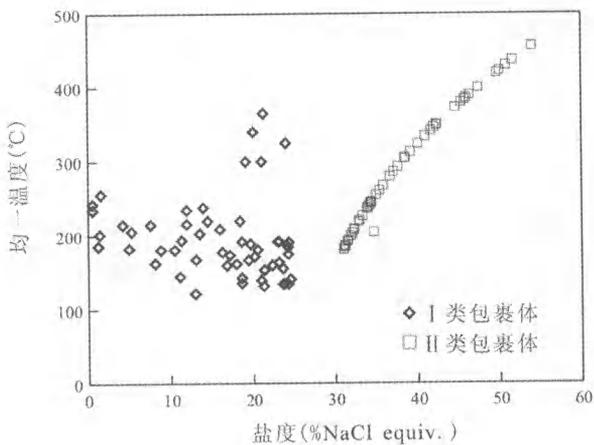


图8 包裹体均一温度-盐度关系图

Fig. 8 Homogenization temperatures vs. salinities of fluid inclusions

NaCl equiv., 密度为 $1.14 \sim 1.45\text{g}/\text{cm}^3$ (图8); ③纯 CO_2 流体, 流体密度为 $0.77 \sim 1.09\text{g}/\text{cm}^3$ 。均一温度在 $100 \sim 456^\circ\text{C}$ 之间, 主要集中在 $150 \sim 260^\circ\text{C}$ 和 $260 \sim 456^\circ\text{C}$ 两个温度区间 (图3a)。

高密度纯 CO_2 的存在昭示了流体捕获时极高的压力。根据其密度范围 ($0.77 \sim 1.09\text{g}/\text{cm}^3$) 和流体体系的温度范围 ($260 \sim 456^\circ\text{C}$) 在纯 CO_2 体系的 P - T 相图 (卢焕章等, 2004) 上投影, 可以得到其大致压力范围为 $0.5 \sim 4.9\text{kb}$ 。

II类包裹体中B类石盐子晶熔化温度大大高于气泡的溶解温度说明其被捕获时是过饱和流体, 而子晶大小不一以及偶尔出现的捕获晶说明了流体捕获时的非均匀状态 (杨志明等, 2005)。III类纯液相 CO_2 包裹体的大量出现以及少量

含 CO_2 三相包裹体的存在说明原始成矿流体中存在富 CO_2 流体端元, 不同样品中或多个共生的此类包裹体的均一温度差异较大也说明流体捕获时的非均匀状态。在包裹体观察中发现 CO_2 流体与含子晶包裹体一般相距甚远, 并且极少发现含 CO_2 三相和含 CO_2 富液相包裹体的存在, 说明 CO_2 与盐水溶液的彻底不混溶或基本未发生混合。因此, 流体被捕获时是极不均匀的, 过饱和和高盐度流体、 CO_2 流体和中-低盐度三种流体同时被捕获。

前人的研究表明现代海底热液成矿区和古代 VHMS 矿床流体的温度范围一般为 $200 \sim 400^\circ\text{C}$, 盐度范围多接近或略高于海水 (侯增谦等, 2003; Kesler, 2005), 如日本冲绳海槽 JADE 地区盐度范围为 $3.7\% \sim 7.5\%$ NaCl equiv. (侯增谦等, 2003); 古巴 EI Cobre 矿床为 $1.9\% \sim 6.0\%$ NaCl equiv. (Cazanas *et al.*, 2003); 澳大利亚 Mt Chalmers (Zaw *et al.*, 2003) 和 Mt Morgan 矿床 (Ulrich *et al.*, 2002) 盐度主要集中范围分别为 $5\% \sim 10.5\%$ NaCl equiv. 和 $0.5\% \sim 3.0\%$ NaCl equiv.。大红山层状铜矿流体体系盐度远远高出典型的现代海底热液成矿区和古代 VHMS 矿床, 而本文所发现的纯液相 CO_2 流体的出现更是同类矿床较为罕见的。在一些同类矿床中出现的富 CO_2 包裹体一般以 CO_2 两相或三相形式存在, 如呷村矿床 (侯增谦等, 2003)、新疆阿舍勒矿床 (常海亮, 1997); 也有矿床中存在与 CO_2 两相或三相包裹体共生的少数单相 CO_2 包裹体, 如甘肃白银厂矿床 (侯增谦等, 2003)。大红山层状铜矿流体体系中极高盐度、中低盐度和纯液相 CO_2 流体的共存说明了其成矿流体的独特性质, 暗示了其流体的来源或形成机理有别于典型的海底火山喷流块状硫化物矿床。

6.2 流体来源及其与成矿的关系

6.2.1 流体来源

一般认为高盐度包裹体可能的成因有三种,①岩浆成因,包括早期在岩浆温度下从岩浆房直接分异出溶的超临界流体和晚期岩浆浅侵位过程中从残浆出溶的流体;②中-低盐度流体通过不混溶作用发生相分离形成,③通过与膏盐层作用溶解形成(张德会等,2003; Cline,2003; Kesler,2005)。本区Ⅱ类包裹体均一温度大大高于低温卤水,显然可以排除第三种成因;而包裹体观察并未发现富气相包裹体与含子晶高盐度包裹体共存,表明流体体系高盐度流体并非由不混溶作用形成。张德会等(2001)和杨志明等(2005)认为这种极高盐度的流体可能由岩浆出溶形成,而这种成因与海底火山喷流的成矿地质环境较为吻合。越来越多的研究(Ohmoto,1996; 侯增谦等,2001,2003; Ulrich *et al.*,2002)也已表明海底火山喷流矿床的成矿作用中有岩浆热液的参与。

前人对高级变质作用、造山带型金矿以及其它类型矿床中富CO₂流体体系的探讨表明纯CO₂流体来源可能包括地幔脱气成因(毛景文等,2005; 徐九华等,2005; Xue *et al.*,2006; Cuney *et al.*,2007)、碳酸盐岩脱碳成因(Marziano *et al.*,2007; Santosh and Omori,2008)或有机质氧化形成(董永胜和卢良兆,2002; Moura,2005);而其形成机制则可以归结为CO₂-H₂O体系中H₂O的流失(薛春纪等,2002; Sarkar *et al.*,2003; Cuney *et al.*,2007)或CO₂体系和H₂O ± NaCl体系的不混溶(Prokof'ev *et al.*,2006)。本文碳同位素证据表明碳质流体可能有地幔来源;氧同位素数据也表明流体与火山岩的相似性,这些都说明流体有可能源于地幔岩浆。富液相包裹体在寄主矿物中广泛存在,而且石英脉所在围岩也未出现干矿物组合,相反存在大量的黑云母,这表明本区的纯液态CO₂并非由CO₂-H₂O体系中H₂O的流失形成。

高盐度流体与富CO₂流体的同时出现则相当复杂(Fu *et al.*,2003)。Kelley and Fröh-Green(2001)对印度洋脊的大洋钻探样品中流体包裹体研究发现了富含CO₂、CH₄流体体系和高盐度流体(达50% NaClequiv.),并认为其均为海底玄武岩岩浆出溶形成。这表明由岩浆出溶含CO₂和中-高盐度流体是可能的。徐启东(1998)对大红山岩群变质火山岩类的研究认为其原岩为拉斑玄武岩类,并具有形成于洋中脊环境的地球化学性质。故而本区高盐度和含CO₂流体可能为海底玄武岩岩浆出溶形成。

综上所述,大红山脉状矿石石英中流体中CO₂流体和高盐度流体可能来源于海底幔源岩浆房的流体出溶。Ⅰ类包裹体表现出由低盐度到高盐度的过渡现象则极有可能是岩浆源中-高盐度流体与海水混合所致,而液相水溶液包裹体在部分样品中的存在说明海水可能是流体的来源之一。

6.2.2 流体与成矿关系

大红山层状铜矿的成矿作用一般被划分为两个阶段:火山喷流形成了矿胚和后期改造富气形成了富矿体(陈贤

胜,1995; 秦德先等,2000)。笔者也赞同这种观点。通过岩相学和样品手标本观察,本文认为该成矿流体体系严格意义上应属于改造成矿流体,证据如下:

(1)矿石样品中存在明显不同的两期黄铜矿,早期黄铜矿呈条纹状或星点状,常见与磁铁矿共生,产于围岩中;而晚期黄铜矿集合体主要与石英方解石脉或团粒共生。两期黄铜矿 $\delta^{34}\text{S}$ 值基本一致暗示了后期黄铜矿继承了早期硫同位素特点。

(2)与热液矿床中热液脉型矿石不同的是,黄铜矿并非严格地产于石英脉壁两侧或夹于其中间,而是呈各种产状产于石英脉或方解石脉周围(图2)。

6.3 变质火山—沉积岩的形成与流体成矿作用

本区变质火山—沉积岩的成因存在两种观点:①海底火山喷发沉积后遭受了多期区域变质作用(陈贤胜,1995; 王凯元,1996; 秦德先等,2000);②海底火山喷发沉积之后遭受了海底热液蚀变改造和区域变质改造的叠加(徐启东,1998; 钟昆明和颜以彬,1999)。本文岩相学观察表明各类岩石中普遍发育碎斑状石榴子石,电子探针分析表明其为铁铝榴石,暗示了其形成于中级区域变质条件(赵珊茸等,2000),并在后期遭受动力作用而碎裂。曹德斌(1997)通过对大红山岩群中变质矿物的研究认为,其经历了早期中压动热变质作用(1709~1900Ma, $T_{\text{max}}=500^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{max}}=5\text{kb}\pm$)和晚期区域低温动力变质作用(706~897Ma)。因此,可以肯定的是大红山火山岩在喷发后期遭受了至少两期的区域变质作用。然而,由于火山岩喷发于海底,所以其不可避免与海水发生交代作用。钟昆明和颜以彬(1999)通过研究发现这类岩石表现出K, Rb, Sr, Ba等大离子亲石元素的亏损和Ce的亏损,认为这是原岩经受海底热液蚀变改造而成。

本文流体包裹体研究认为成矿流体来自地幔岩浆的高温含CO₂高盐度流体与低盐度流体混合形成;硫同位素亦表明矿石硫源来自岩浆与海水;氧同位素数据说明成矿流体来自火成岩。这些证据均表明本区蚀变改造中有岩浆流体和海水流体的参与。这说明了变钠质火山—一次火山岩的形成可能源于幔源岩浆热液与海水所组成热液的蚀变作用。然而,纯液态CO₂流体所指示的高压环境是海底火山喷流时海水深度达不到的,但其与早期区域动力变质作用峰期的压力值(5.0kb)基本一致,暗示了流体蚀变改造原岩可能与区域挤压及热动力变质发生在同期。而岩石中钠长石、方解石与铁铝榴石的广泛共生也证明了这一观点。

鉴于此,笔者提出了大红山变质火山岩及矿床的形成模式,包括三个过程:

(1)海底火山喷流作用形成了原始的火山岩堆积和贫铜矿胚。

(2)火山喷流作用后,构造环境由拉张转为挤压。由于地层暂时未被抬升,地幔岩浆流体与海水组成的混合流体大规模地改造原岩,形成变钠质火山岩。同时流体将原先的矿

胚富集形成了层状铜矿。在中高压的环境下,发生变质作用形成铁铝榴石,纯液态 CO₂ 流体被捕获。

(3) 后期区域低温动力变质作用,石榴子晶体在火山岩中属于刚性体故而发生脆性变形,而其它矿物则可能发生部分的重结晶作用。

7 结论

(1) 大红山铜矿床中主要存在三种类型包裹体:气液两相水溶液包裹体、含子晶多相包裹体和高密度纯 CO₂ 液相,此外还含有少量的 CO₂ 三相包裹体和纯液相水溶液包裹体。流体体系温度范围为 103 ~ 456℃; 盐度范围为 0.53% ~ 59.76% NaCl equiv.; 纯 CO₂ 密度范围为 0.77 ~ 1.09 g/cm³。

(2) 硫同位素特征表明,晚期硫化物基本继承了早期硫化物的硫同位素特征。而早期硫化物形成的硫源来自海水硫酸盐的还原和岩浆热液。碳同位素特征表明流体中碳质有地幔来源。

(3) 海底火山喷流沉积以后,构造环境由拉张变为挤压,来自地幔的高温、中-高盐度含 CO₂ 流体和海水渗透改造原岩,并对早先形成的铜矿胚进行改造和富集。铜矿改造富集成矿温度范围在 200 ~ 400℃ 之间。由于温度降低,压力波动较大,流体在高压条件下分异出过饱和高盐度流体和纯 CO₂ 流体,部分高盐度流体与海水混合形成了中-低盐度流体。

致谢 在野外工作中得到了大红山铜矿各级领导和工程师的大力帮助;室内样品测试得到了秦朝建助理研究员和李晓彪助理研究员的帮助;成文过程中受到了苏文超副研究员的启发;沈能平博士和武丽艳博士对本文提出了宝贵的意见;特约主编范宏瑞研究员和两位审稿人对本文修改提出很多建设性意见;表示衷心的感谢!

References

Cao DB. 1997. Metamorphism characteristics of Dahongshan Rock Group in the Nangan-Xilehe area. *Yunnan Geology*, 16(2): 184 - 191 (in Chinese with English abstract)

Cazanas X, Alfonso P, Melgarejo JC, Proenza JA and Fallick AE. 2003. Source of ore-forming fluids in El Cobre VHMS deposit (Cuba): Evidence from fluid inclusions and sulfur isotopes. *Journal of Geochemical Exploration*, 78 - 79: 85 - 90

Chang HL. 1997. The characteristics of fluid inclusions in the ashele NO. 1 copper-zinc deposit, Xingjiang. *Geology and Mineral Resources of South China*, (3): 23 - 32 (in Chinese with English abstract)

Chen XS. 1995. Origin and ore-forming series of Dahongshan deposit, Laochang, Xiping, Yunnan. *Geology and Mineral Resources of Southwest China*, 1 - 2: 1 - 36 (in Chinese)

Clayton RN, O'Neil JR and Mayeda TK. 1972. Oxygen isotope exchange between quartz and water. *J. Geophys. Res.*, 77: 3057 - 3067

Cline JS. 2003. How to concentrate Copper. *Science*, 302(5653): 2075 - 2076

Cuney M, Coulibaly Y and Boiron MC. 2007. High-density early CO₂ fluids in the ultrahigh-temperature granulites of Ihouhaouene (In Ouzal, Algeria). *Lithos*, 96: 402 - 414

Dong YS and Lu LZ. 2002. A method for estimating activity of CO₂ in metamorphic fluids of carbonate rocks-exemplified by marble of Jining Group in Inner Mongolia. *Acta Petrologica Et Mineralogica*, 21(3): 265 - 271 (in Chinese with English abstract)

Fu B, Williams PJ, Oliver NHS, Dong GY, Pollard PJ and Mark GM. 2003. Fluid mixing versus unmixing as an ore-forming process in the Cloncurry Fe-oxide-Cu-Au District, NW Queensland, Australia: Evidence from fluid inclusions. *Journal of Geochemical Exploration*, 78 - 79: 617 - 622

Hou ZQ, Du AD and Sun WD. 2001. Sources of ore-forming metals in Kuroko-type deposits: Evidence from the Re-Os and He isotopes for the Uwamuki Kuroko deposit of Japan. *Acta Geologica Sinica*, 75 (1): 97 - 105 (in Chinese with English abstract)

Hou ZQ, Han F, Xia LQ, Zhang QL, Qu XM, Li ZQ, Bie FL, Wang LQ, Yu JJ and Tang SH. 2003. Ore-Forming Fluids in Modern and Ancient Submarine Environment. Beijing: Geological Publishing House (in Chinese)

Kelley DS and Fröh-Green GL. 2001. Volatile lines of descent in submarine plutonic environments: Insights from stable isotope and fluid inclusion analyses. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65 (10): 3325 - 3346

Kesler SE. 2005. Ore-forming fluids. *Elements*, 1: 13 - 18

Liu B and Shen K. 1999. Thermodynamics of Fluid Inclusion. Beijing: Geological Publishing House (in Chinese)

Lu HZ, Fan HR, Ni P, Ou Gx, Shen K and Zhang WH. 2004. Fluid Inclusion. Beijing: Science Press (in Chinese)

Mao JW, Li HM, Wang YT, Zhang CQ and Wang RT. 2005. The relationship between mantle-derived fluid and gold ore-formation in the eastern Shandong Peninsula: Evidence from D-O-C-S isotopes. *Acta Geologica Sinica*, 79(6): 839 - 857 (in Chinese with English abstract)

Marziano GI, Gaillard F and Pichavant M. 2007. Limestone assimilation and the origin of CO₂ emissions at the Alban Hills (Central Italy): Constraints from experimental petrology. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 166: 91 - 105

Moura A. 2005. Fluids from the Neves Corvo massive sulphide ores, Iberian Pyrite Belt, Portugal. *Chemical Geology*, 223: 153 - 169

Ohmoto H and Rye RO. 1979. Isotopes of sulfur and carbon. In: Banmes HL (ed.). *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*. 2nd Edition. New York: John Wiley and Sons, 509 - 567

Ohmoto H. 1996. Formation of volcanogenic massive sulfide deposits: The Kuroko perspective. *Ore Geology Reviews*, 10: 137 - 177

O'Neil JR, Clayton RN and Mayeda TK. 1969. Oxygen isotope fractionation in divalent metal carbonates. *J. Chem. Phys.*, 51: 5547 - 5558

Qian JH and Shen YR. 1990. Dahongshan Copper-Iron Ore Deposit Associated with Paleovolcanic Rocks, Yunnan. Beijing: Geological Publishing house (in Chinese with English abstract)

Qin DX, Yan YF, Tian YL and Liu W. 2000. Geological characteristics and ore-forming evolution of Dahongshan copper deposit. *Scientia Geologica Sinica*, 35 (2): 129 - 139 (in Chinese with English abstract)

Prokof' ev VY, Baksheev IA, Korytov FY and Touret J. 2006. Immiscible fluids (CO₂-brines) in optical fluorite Nordvik-Taimyr, Russia. *Geoscience*, 338: 617 - 623

Santosh M and Omori S. 2008. CO₂ flushing: A plate tectonic perspective. *International Association for Gondwana Research*, 13: 86 - 102

Sarkar S, Santosh M, Dasgupta S and Fukuoka M. 2003. Very high density CO₂ associated with ultrahigh-temperature metamorphism in the Eastern Ghats granulite belt, India. *Geology*. 31(1): 51 - 54

- Ulrich T, Golding SD, Kamber BS, Zaw K and Taube A. 2002. Different mineralization styles in a volcanic-hosted ore deposit: The fluid and isotopic signatures of the Mt Morgan Au-Cu deposit, Australia. *Ore Geology Reviews*, 22: 61-90
- Wang KY. 1996. The division of paleo-proterozoic volcanic sediments sequence, volcanism and characteristics of mineralization in Dahongshan iron-copper deposit, Xinpin. Yunnan. *Geological Science and Technology Information*, (2): 360-372 (in Chinese)
- Xu JH, Ding RF, Xie YL, Zhong CH and Yuan X. 2005. Pure CO₂ fluids in Sharekuobo gold deposit, south edge of Altai. *Chinese Science Bulletin*, 50(4): 380-386 (in Chinese)
- Xu QD. 1998. Original petrology and tectonic setting of meta-volcanic rocks from Dahongshan Formation, central Yunnan. *Geochimica*, 27(5): 422-431 (in Chinese with English abstract)
- Xue CJ, Chen YC, Yang JM, Wang DH and Xu Y. 2002. The CO₂-rich and hydrocarbon-bearing ore-forming fluid and their metallogenic role in the Lanping Pb-Zn-Ag-Cu Orefield, North-western Yunnan. *Acta Geologica Sinica*, 76(2): 244-253 (in Chinese with English abstract)
- Xue CJ, Chi GX, Chen YC, Wang DH and Qing HR. 2006. Two fluid systems in the Lanping basin, Yunnan, China; Their interaction and implications for mineralization. *Journal of Geochemical Exploration*, 89: 436-439
- Yang ZM, Xie YL, Li GM, Xu JH and Wang BH. 2005. Characteristics and forming process of ore-forming fluids at Qulong Copper deposit in Gangdise porphyry copper belt, Tibet. *Geology and Prospecting*, 24(6): 584-594 (in Chinese with English abstract)
- Zaw K, Hunns SR, Large RR, Gemmell JB Rayan CG and Mernagh TP. 2003. Microthermometry and chemical composition of fluid inclusions from the Mt Chalmers volcanic-hosted massive sulfide deposits, central Queensland, Australia; Implications for ore genesis. *Chemical Geology*, 194: 225-244
- Zeng ZG, Jiang FQ, Zhai SK, Qin YS and Hou ZQ. 2000. Sulfur isotopic composition of seafloor hydrothermal sediment from the Jade hydrothermal field in the central Okinawa Trough and its geological significance. *Acta Oceanologica Sinica*, 22(4): 74-82 (in Chinese with English abstract)
- Zhang DH, Zhang WH and Liu W. 2003. The high salinity fluid inclusions and its significance in origin in the Yinshan polymetallic deposit. *Acta Petrologica Sinica*, 19(1): 173-180 (in Chinese with English abstract)
- Zhang DH, Zhang WH and Xu GJ. 2001. Exsolution and evolution of magmatic hydrothermal fluids and their constraints on the porphyry ore-forming system. *Earth Science Frontiers*, 8(3): 193-203 (in Chinese with English abstract)
- Zhao SR, Bian QJ and Ling QC. 2000. *Mineralogy*. Wuhan: China University of Geosciences Press (in Chinese)
- Zhong KM, Yan YB and Qin DX. 1999. Origin of stratabound Cu-deposit and its ore-bearing stratum in basement bed in Dahongshan area, Yunnan, China. *Journal of Kunming University of Science and Technology*, 24(1): 137-144 (in Chinese with English abstract)
- 地质, 16(2): 184-191
- 常海亮. 1997. 新疆阿舍勒 I 号铜锌矿床流体包裹体特征及其时序关系. *华南地质与矿产*, (3): 23-32
- 陈贤胜. 1995. 云南新平—老厂大红山矿区成矿系列及其成因. *西南矿产地质*, 1-2: 1-36
- 董永胜, 卢良兆. 2002. 碳酸盐岩石变质流体中 CO₂ 活度的估算方法. *岩石矿物学杂志*, 21(3): 265-271
- 侯增谦, 杜安道, 孙卫东. 2001. 黑矿型矿床成矿物质来源: 日本上向黑矿-钼-钨和钷同位素证据. *地质学报*, 75(1): 97-105
- 侯增谦, 韩发, 夏临圻, 张绮玲, 曲晓明, 李振清, 别风雷, 王立全, 余金杰, 唐绍华. 2003. 现代与古代海底热液成矿作用. 北京: 地质出版社
- 刘斌, 沈昆. 1999. 流体包裹体热力学. 北京: 地质出版社
- 卢焕章, 范宏瑞, 倪培, 欧光习, 沈昆, 张文淮. 2004. 流体包裹体. 北京: 科学出版社
- 毛景文, 李厚民, 王义天, 张长青, 王瑞廷. 2005. 地幔流体参与胶东金矿成矿作用的氢氧碳硫同位素证据. *岩石学报*, 79(6): 839-859
- 钱锦和, 沈运仁. 1990. 云南大红山古火山岩铁铜矿. 北京: 地质出版社
- 秦德先, 燕永锋, 田毓龙, 刘伟. 2000. 大红山铜矿床的地质特征及成矿作用演化. *地质科学*, 35(2): 129-139
- 王凯元. 1996. 新平大红山早元古代火山—沉积变质岩群层序划分、火山作用及其铁-铜矿床成矿特征. *云南地质科技情报*, (2): 360-372
- 徐九华, 丁汝福, 谢玉玲, 钟长华, 原旭. 2005. 阿尔泰山南缘萨热阔布金矿床的纯 CO₂ 流体. *科学通报*, 50(4): 380-386
- 徐启东. 1998. 滇中大红山群变质火山岩类的原岩性质和构造属性. *地球化学*, 27(5): 422-431
- 薛春纪, 陈毓川, 杨建民, 王登红, 徐珏. 2002. 滇西北兰坪铅锌银铜矿田含烃富 CO₂ 成矿流体及其地质意义. *地质学报*, 76(2): 244-253
- 杨志明, 谢玉玲, 李光明, 徐九华, 王葆华. 2005. 西藏冈底斯斑岩铜矿带厅官铜矿床流体包裹体研究. *矿床地质*, 24(6): 584-594
- 曾志刚, 蒋富清, 翟世奎, 秦蕴珊, 侯增谦. 2000. 冲绳海槽中部 Jade 热液活动区中海底热液沉积物的硫同位素组成及其地质意义. *海洋学报*, 22(4): 74-82
- 张德会, 张文淮, 刘伟. 2003. 江西银山多金属矿床高盐度包裹体及其成因意义. *岩石学报*, 19(1): 173-180
- 张德会, 张文淮, 许国建. 2001. 岩浆热液出溶和演化对斑岩成矿系统金属成矿的制约. *地学前缘*, 8(3): 193-203
- 赵珊茸, 边秋娟, 凌其聪. 2000. *矿物学*. 武汉: 中国地质大学出版社
- 钟昆明, 颜以彬, 秦德先. 1999. 云南大红山基底地层中的层状铜矿及其含矿地层的成因. *昆明理工大学学报*. 24(1): 137-144

附中文参考文献

曹德斌. 1997. 南甘—西拉河地区大红山岩群的变质作用特征. 云南