

与花岗质岩浆系统有关的石英脉型钨矿和斑岩型铜矿成矿流体特征比较

王 蝶^{1,2}, 卢焕章^{1,3}, 毕献武¹

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 贵州 550002
2. 中国科学院 研究生院, 北京 100049
3. 魁北克大学, 加拿大 魁北克 G7H 2B1

Wang Die^{1,2}, Lu Huanzhang^{1,3}, Bi Xianwu¹

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
3. University of Quebec, Chicoutimi, Quebec G7H 2B1, Canada

Wang Die, Lu Huanzhang, Bi Xianwu. Comparison of characteristics of ore forming fluids between quartz-vein tungsten deposits and porphyry copper deposits associated with granitic rocks. *Earth Science Frontiers*, 2011, 18(5): 121-131

Abstract: We reviewed the characteristics of ore forming fluids of quartz-vein tungsten deposits associated with S type granites and porphyry copper deposits associated with I-type (some associated with A-type) granitic rocks. The two fluid systems are similar in that both of them are derived from magmatic evolution, with involvement of meteoric water in the late stage. On the other hand, they are different in the following aspects: (1) the ore forming fluids of quartz-vein tungsten deposits belong to the $H_2O-NaCl \pm CO_2$ system with moderate-high temperature and moderate-low salinity, whereas those associated with porphyry copper deposits belong to the $H_2O-NaCl-KCl \pm CO_2$ system with high temperature and high salinity; (2) boiling and phase-separation are common in porphyry copper deposits and may have played important roles for the transport and deposition of Cu, but are uncommon in quartz-vein tungsten deposits, in which fluid mixing may have played a more important role; (3) W is more associated with O and Na in fluid systems while Cu is with Cl and S, so the formation and the type of deposits depend in part on availability of these elements in the fluids.

Key words: granitic rocks; ore forming fluids; porphyry copper deposits; quartz-vein tungsten deposits

摘 要:文中对比了与 S 型花岗岩有关的石英脉型钨矿和与 I 型(及少数 A 型)花岗岩类有关的斑岩型铜矿床的成矿流体特征。它们的共同点在于成矿流体都由岩浆流体演化而来,在后期逐渐有大气降水的加入。差异性在于:(1)石英脉型钨矿成矿流体主要属于中—中高温、中—中低盐度的 $NaCl-H_2O \pm CO_2$ 体系,而斑岩型铜矿属于中高—高温、高盐度的 $NaCl-H_2O-KCl \pm CO_2$ 体系;(2)在流体演化过程中,流体沸腾和相分离作用在斑岩铜矿中普遍存在,且对金属元素的运移和沉淀起着重要的作用,而在石英脉型钨矿床中则较少见,引起后者沉淀的主要因素是流体混合;(3)在流体体系中,钨主要以 O、Na 配合物形式迁移,铜则与 Cl 或 S 形成配合物迁移,这些元素在流体中的存在与否在一定意义上与是否能成矿以及成矿的种类互相制约。

关键词:花岗质岩石;成矿流体;石英脉型钨矿;斑岩型铜矿

中图分类号:P618.67;P618.41 文献标志码:A 文章编号:1005-2321(2011)05-0121-11

收稿日期:2011-08-09;修回日期:2011-09-01

基金项目:国土资源部公益性行业科研专项经费项目(201011046);国家重点基础研究发展计划“973”项目(2007CB411404)

作者简介:王 蝶(1984—),女,博士研究生,矿床地球化学专业,主要从事花岗岩流体地球化学与成矿作用研究。E-mail:wangdie0612@yahoo.cn

地球上的岩浆活动造就了壳幔演化以及地幔不相容元素不断地向地壳迁移富集。作为大陆地壳重要组成部分的花岗岩, 无论 S 型花岗岩还是 I 型花岗岩, 都继承性或原发性地含有大量不相容元素。在有利的物理化学条件下, 这些不相容元素逐渐转移富集在岩浆热液中, 并于合适的条件下在空间有利部位沉淀下来形成矿床^[1]。在这样的岩浆-成矿过程之中, 流体一直发挥着重要的作用, 它是成矿物质得以活化、运移和富集的介质^[2]。热液金属矿床的形成, 正是金属元素在流体中选择性溶解和重新沉淀的过程^[3]。因此, 成矿流体可以作为窥探成矿作用的窗口, 反演成矿作用发生的原因和过程。2008 年在挪威奥斯陆举行的第 33 届国际地质大会上开展了一个“花岗岩与成矿作用”的专题, 进一步强调 W、Sn、U、Th、Mo、Nb、Ta、Be、Sc、Li、Y、Zr、Sb、F、Bi、As、Ag、Fe、Cu、Au、Pb、Zn、Ag、Ga 等元素的成矿作用与花岗岩浆具有密切的关系^[4]。但是与花岗质岩浆系统有关的不同矿种成矿流体既有相似之处, 又有一定的差异。在此, 我们选择与不同的深度来源的 S 型和 I 型花岗质岩浆有关的石英脉型钨矿和斑岩型铜矿, 从成矿流体来源、成分、性质和成矿元素迁移、沉淀等几个方面来分析其流体异同和可能的制约因素。

1 石英脉型钨矿和斑岩型铜矿与花岗岩类的关系

钨矿是我国的优势矿种, 而其中的石英脉型钨矿床占据很大比例。钨矿往往与锡矿伴生产出, 同时还伴生钼、铋、铜、铅、锌、金、银等多种有用元素。我国南岭地区便是众所周知的钨、锡矿床分布地, 由南岭东至西段有较为著名的西华山、大吉山、漂塘、柿竹园等钨及钨多金属矿床^[5-8]。它们主要与燕山期的酸性花岗岩具有密切的成因联系。这些花岗岩被认为是地壳重熔的产物, 属于 S 型花岗岩, 但近年来亦有研究显示成岩过程中有幔源物质的参与^[9]。

与斑岩型铜矿矿化有关的花岗岩类主要是中酸性斑岩, 岩性主要为花岗闪长斑岩、石英二长斑岩等, 并常伴随钼、金及银、铅、锌等矿化。根据矿床产出的构造环境的差异, 斑岩型 Cu 矿床的成因有两种模式: 一为洋壳俯冲交代地幔楔产生花岗质的岩浆所形成的斑岩型铜矿床^[10], 如环太平洋成矿带的一系列斑岩型铜矿床, 包括 El Teniente、Chuquica-

mata、Bingham、Grasberg 等^[11-14]; 另一种为产于板内造山环境的斑岩型铜矿床, 普遍认为花岗质岩浆起源于富集地幔 II^[15], 典型的如云南三江地区红河-哀牢山斑岩铜矿带喜山期斑岩型 Cu(Mo、Au) 矿床, 如玉龙、马厂箐等^[16-18], 这些矿床主要与偏碱性的侵入岩类有关。

可见, 无论是石英脉型钨矿还是斑岩型铜矿, 都与花岗质岩浆系统有着密切的成因联系。只是钨矿与 S 型花岗岩较为密切, 而铜矿则与 I 型和(或) A 型花岗岩有关。

2 成矿流体和成矿元素来源

成矿流体的来源是热液矿床研究中的基础问题。同位素地球化学方法是示踪成矿流体来源的有效手段, 通常包括 H、O、S 和 C 同位素方法, 以及近年来发展起来的稀有气体同位素方法如 He 和 Ar 等。

大量 H、O、S 同位素研究都显示, 石英脉型钨矿和斑岩型铜矿床成矿流体中的水主要为岩浆水, 在后期逐渐有大气降水的加入^[19-22]。He、Ar 由于其不易分馏的性质, 也越来越多地用来进行流体来源和演化示踪^[7, 23-24]。矿石矿物如黑钨矿、黄铜矿、黄铁矿的 He、Ar 同位素组成能更直接地反映成矿流体的来源和组成特征。图 1 中选择了几个矿区的 He、Ar 同位素测试结果, 将石英脉型钨矿床和斑岩型铜矿床的数据投入³He/⁴He-⁴⁰Ar/³⁶Ar 图中, 可以比较每个矿床的成矿流体与地壳、地幔和饱和大气水 (air saturated water) 的关系。 R_a 代表大气³He/⁴He 值, 为 1.39×10^{-6} , 地幔³He/⁴He 值为 $6 \sim 9 R_a$, 而地壳的³He/⁴He 值则 $< 0.05 R_a$ 。由图中可以看出, 两个矿种的成矿流体并没有截然的来自地壳和地幔之分。但斑岩型铜矿受到的地幔混染较重, 而石英脉型钨矿矿床成矿流体则更多地来自地壳, 如我国华南地区的钨、锡矿床。说明两类矿床成矿流体都以地壳流体为主, 但有一定量地幔流体的加入。

越来越多的研究逐渐使得石英脉型钨矿和斑岩铜矿中成矿元素来自于赋矿花岗质岩浆一说达成共识。Ulrich 等^[30]对印度尼西亚 Grasberg Jaya 和阿根廷 Bajo de la Alumbrera 斑岩 Cu-Au 矿床单个包裹体中的 Cu、Au 浓度用 LA-ICP-MS 进行测定, 发现两个世界上顶级的斑岩型 Cu-Au 矿床中单个卤水包裹体中的 Au/Cu 值都与矿石中的相近。这说

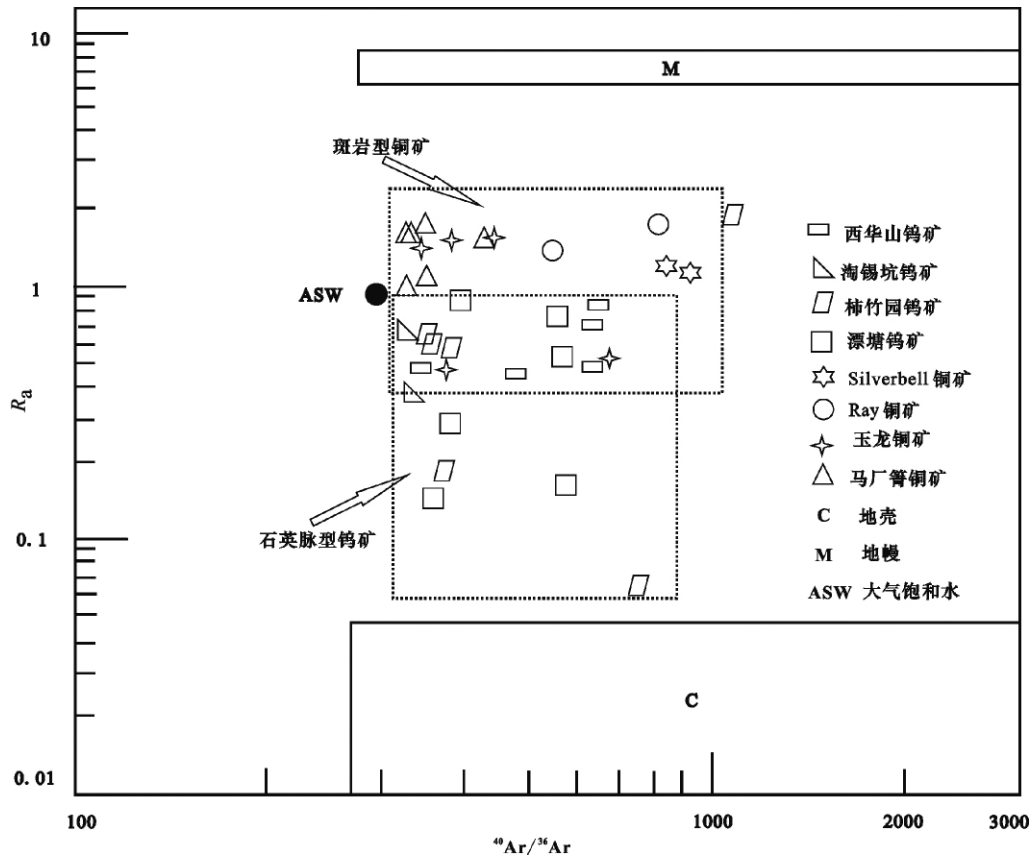


图1 几个石英脉型钨矿和斑岩型铜矿的 He-Ar 同位素示踪

Fig. 1 He-Ar isotope tracing of some quartz-vein tungsten deposits and porphyry Cu deposits
底图据文献[25],略有修改。西华山数据来自文献[26];淘锡坑数据来自文献[27];柿竹园数据来自文献[28];漂塘数据来自文献[7];Ray、Silverbell 数据来自文献[24];玉龙、马厂箐数据分别来自文献[23]、[29]。

明矿床金属元素的含量是由补给的成矿流体所控制,而且直接的控制因素可能便是岩浆房。Rusk^[31]对美国 Butte 斑岩型铜矿包裹体中成矿元素的分析也显示,流体中成矿元素主要受岩浆的控制,而围岩的贡献较少。矿床中岩浆熔体-流体包裹体的发现将岩浆与流体联接起来,对揭示流体自岩浆中出溶的过程以及元素在二者之间的分配具有重要的意义。Audetat^[32]为证明成矿与不成矿系统中岩浆热液成分是否有本质的不同,选择了一些不同矿化(Cu、Mo、Sn-W、Th-U-REE)花岗质岩体和不成矿花岗岩进行对比,用 LA-ICP-MS 直接分析其最初分异出的流体中金属元素的成分。结果显示,在斑岩 Cu 矿化岩体、Sn-W 矿化花岗岩和 Th-U-REE 矿化花岗岩中分别对应地具有高的 Cu、Sn-W 和 Ce 浓度,而无矿花岗岩早期岩浆分异出的流体中则贫金属元素,因而证明了岩浆系统中携带的金属元素是主要的矿质来源。

因此,斑岩型铜矿床和钨矿床的成矿流体和成矿元素都以岩浆来源为主,只是在某些地区如我国

南岭大部分钨-锡多金属矿床,其围岩地层具有较高的 W-Sn 背景值,不排除有围岩地层的贡献。

3 成矿流体组成特征

研究表明,流体包裹体在石英脉型钨矿和斑岩铜矿的成矿阶段矿物中普遍存在,它们直接封存了矿物形成时周围的流体,记录了当时的物理化学条件^[33-34]。近年来红外显微镜、PIXE、SXRF、LA-ICP-MS 等技术运用于流体包裹体观察及成分测定,大大拓展了包裹体研究的运用范围^[35-40]。在此,我们通过总结前人文献中流体包裹体数据来分析石英脉型钨矿和斑岩型铜矿的成矿流体组成特征。

3.1 石英脉型钨矿的成矿流体体系

我国华南地区以及世界其他地区典型的石英脉型钨矿床石英中流体包裹体岩相学研究表明(表1),包裹体类型主要有富液相水溶液包裹体、富气相水溶液包裹体、H₂O-NaCl-CO₂ 包裹体和含钠盐子晶包裹体,且主要以富液相水溶液包裹体为主,含盐类子晶

表 1 一些石英脉型钨矿床的流体包裹体特征

Table 1 Fluid inclusions characteristics of some quartz-vein tungsten deposits

矿区	主要共生矿种	矿床类型	寄主矿物	$T_h/^\circ\text{C}$	盐度/%	主要包裹体类型	$\delta D_{H_2O}/\text{‰}$	$\delta^{18}O_{H_2O}/\text{‰}$	参考文献
西华山	W 多金属	石英脉型	石英	177~380	0.5~13.7	I c, II, IV a	-43~-66	-8.7~7.6	[26, 55]
			黑钨矿	320~370	3.8~13.7	I c			
大吉山	W, Nb, Ta	石英脉型	石英	176~325	0.2~12.2	I b, II a			[43]
			夕卡岩型	350~535					
柿竹园	W, Sn, Bi, Mo, F	云英岩型	石英	200~360	26~41; 1~21	I c, I d, II, IV a			[8]
			石英						
淘锡坑	W 多金属	石英脉型	石英	160~260	1.6~6.7	I c, II, IV a	-77~-45	-3.1~1.2	[27]
			黑钨矿	240~320	6.5~10.5	I c			
漂塘	W	石英脉型	石英	180~270	0.4~9.1	I, II a, IV a			[7]
莲花山	W, Au	斑岩型	石英	190~400	11~41.5	I c, IV a	-52~-60	3.5~8.7	[56]
瑶岗仙	W 多金属	石英脉型	石英	149~352	0.9~9.5	I	-40~-70	5.85~8.17	[41, 57]
			黑钨矿	212~386	4.5~15.2	I b			
秘鲁 San Cristobal	W, Cu, Pb, Zn	石英脉型	石英	146~257	2.1~5.1	I c	-60~-112	3.2~5.0	[21]
			石英		46~54	IV a			
巴西 Pedra Preta	W 多金属	石英脉型	晚期石英	252~323	4.6~6.7	I b, I c	-57~-91	-8.1~2.5	[42]
			石英	220~390	3.5~5.6	I c, II, III			
蒙古阿尔泰 Kyzyltau	W, Y	石英脉型	黑钨矿	270~336		II			[58]
			石英	180~433		I c, II b, IV a			
朝鲜 Sannae	W, Mo	石英脉型	石英(早)	550~350					[59]
			石英(中)	450~300	5~25	I b, I d			
澳大利亚 Yankee Lode	Sn, W 多金属	石英脉型	石英(晚)	300~180					[44]
			石英	220~453	0.1~35.1	I c, I d, IV a			
芙蓉	Sn, W, Mu, Bi, Cu, Pb, Zn	夕卡岩型	石英	300~450	34~50				[60]
			云英岩型						
		蚀变花岗岩	石英	250~350	32.3~50.6;	II, IV a, I d	-88~-62	-5.7~7.6	
			石英		0.2~12.4				
纳米比亚 Brandberg	Sn-W	石英脉型	硫化物型	150~350				-5.1~-1.3	[22]
			石英	152~224	1.8~11.7	I c	-76~-60	13.4	
			石英	爆裂		II a			

注: I—水溶液包裹体; I a—纯液相水溶液包裹体; I b—富液两相水溶液包裹体; I c—气液两相水溶液包裹体; I d—富气相水溶液包裹体; II—H₂O-NaCl-CO₂ 包裹体; II a—含 CO₂ 两相包裹体; II b—含 CO₂ 三相包裹体; III—含子晶包裹体; IV—含子晶包裹体; IV a—含简单钠盐子晶包裹体; IV b—含钠盐、钾盐、金属矿物等多子晶包裹体。

表 2 一些斑岩型铜矿床的流体包裹体特征

Table 2 Fluid inclusions characteristics of some porphyry Cu deposits

矿区	构造环境	斑岩岩性	围岩类型	包裹体类型	流体性质/成矿阶段	$T_h/^\circ\text{C}$	盐度/%	挥发份组成	子矿物组成	参考文献
El Teniente, Chile	环太平洋 成矿域	石英 闪长岩	细粒安山质岩石	IV, I d, I c	中等密度包裹体	340~446	2.1~13	H_2O 为主, 个别 可检测到 CO_2	少数含有一个不透明子矿物	[11]
					富气包裹体	385~425	0.9~5.1		普遍含有一个不透明子矿物	
					卤水包裹体	251~450	30.7~60 (个别>60)		钠盐、钾盐、方解石、赤铁矿、黄铜矿	
Rosario, Chile	环太平洋 成矿域	石英 二长岩	砂岩、凝灰岩, 极少量石灰岩	IV, I d, I c	主成矿阶段	369~600 (个别>600)	3.3~21.4; 33~73	H_2O 为主	钠盐、钾盐、不透明子矿物、赤铁矿	[45]
					弱矿化阶段	153~457	1.3~23			
Bajo de la Alumbrera, Argentina	环太平洋 成矿域	英安斑岩	火成碎屑岩	IV, I d, I b	主成矿期	370~600	1~19	H_2O , 少量 CO_2	钠盐、钾盐、赤铁矿、黄铜矿	[20, 61]
							40~71			
Bingham, Utah	环太平洋 成矿域	石英二长 斑岩	正石英岩、石灰 质石英岩/砂岩	IV, I d	Q 辉钼矿-黄铜矿脉	400~725		H_2O , H_2S , CO_2	钠盐、钾盐、赤铁矿、石膏	[47]
					外围矿脉	294~330				
Butte, Montana	环太平洋 成矿域	石英 二长岩	碎屑沉积岩等	IV, I c, II a	含 Mo 石英脉 6~9 km	575~650	2~5	H_2O , CO_2	钠盐、赤铁矿、黄铜矿等	[31, 48]
					铜主矿化脉	475~650	低盐度			
					晚硫化物石英脉	370~450	低盐度			
					晚 Cu-Pb-Zn 主脉	230~400	<3			
Santa Rita, New Mexico	环太平洋 成矿域	花岗闪长 斑岩	砂岩、白云岩、 灰岩、页岩等	I d, I c	临界状态流体	350~450	35~45	H_2O 为主	钠盐、钾盐、石膏、方解石、 赤铁矿、不透明子矿物	[46]
					主成矿阶段	250~450	1~20; 32~60			
					主成矿阶段	550~650	7.4~3.0; 68~76			
Grasberg, Indonesia	环太平洋 成矿域	石英闪长岩	碎屑岩、碳酸盐岩	IV, I d	主成矿期	230~750	6.5~16.4; 35~51	H_2O , 含少量 CO_2	钠盐、钾盐、赤铁矿、黄铜矿	[62]
					成矿晚期	115~353	1.7~9.2			
Gaspe, Quebec	大西洋西	石英二长岩	碳酸盐岩	IV, II a	主成矿期	330~425	2~24; 35~47	H_2O , CO_2	钠盐、钾盐、硬石膏、金属	[49]
玉龙	特提斯 成矿域	二长花岗 斑岩	灰岩、砂岩	I c, I d, IV, II a	早期钾化	420~660	30~51	H_2O , CO_2 , 有 CH_4 或其他气体	钠盐、钾盐、 赤铁矿、黄铜矿、石膏	[19, 50, 53]
					中期稍英岩化	280~460	30~50			
					泥化和青磐岩化	160~300	6~13			
普朗	特提斯 成矿域	石英二长 斑岩	砂板岩夹安山岩	I b, II, IV	高盐度流体	245~457	34~54	H_2O , CO_2	钾盐、钠盐、石膏方解石、 黄铜矿、赤铁矿	[51]
					低盐度含 CO_2 流体	260~360	2.77~6.37			
云南雪鸡坪	特提斯 成矿域	石英闪长- 二长斑岩	板岩、安山岩	I c, IV, II, III	主成矿期	138~344	2.1~21.2	H_2O , CO_2	钠盐、方解石、赤铁矿、硫化物	[52]
					239~325	<6				
内蒙古乌努格吐山	中亚 造山带	二长花岗 斑岩	石英大理岩	I b, II, IV	230~420	33.5~75		H_2O , CO_2	钠盐、黄铜矿、赤铁矿	[54]
					早	>510	75.8			
					矿化早 Mo 阶段	340~510	6.3~52	H_2O , CO_2	钠盐、黄铜矿	
					矿化晚 Cu 阶段	240~340				

注: 表注同表 1。

的包裹体较少。含 CO_2 包裹体虽然在很多矿区都有发育, 但程度不尽相同^[21, 26-27, 41-42]。大量的流体包裹体显微测温实验表明, 黑钨矿沉淀时期的石英中捕获的包裹体均一温度多在 $150 \sim 400^\circ\text{C}$ 范围内, 盐度 ($\text{NaCl}_{\text{equiv.}}$, 后同) 普遍 $< 20\%$ ^[7, 26-27, 41, 43]。但相对而言, 斑岩型、夕卡岩型钨矿和钨-锡多金属矿床的均一温度和盐度普遍比单纯石英脉型钨矿稍高^[8, 21, 42, 44]。

国内外很多学者运用红外显微镜对矿石矿物包裹体的研究都显示, 黑钨矿中包裹体类型简单, 主要是气液两相水溶液包裹体, 且气相成分也以 H_2O 为主, 只有部分学者在进行测温时根据冰点融化温度推测其中有 CO_2 或 N_2 的存在^[42]。测温实验显示, 黑钨矿的包裹体均一温度为 $230 \sim 380^\circ\text{C}$, 盐度为 $5\% \sim 15\%$ ^[6, 26-27, 37, 41-42], 结晶温度和盐度也都属于中—中高温、中低盐度, 但总体上高于共生的石英中的包裹体, 解释为黑钨矿是在石英之前沉淀。

3.2 斑岩型铜矿的成矿流体体系

对产于不同构造环境的斑岩型铜(钼、金)矿床石英包裹体岩相学的研究表明(表 2), 斑岩型 Cu (Mo、Au) 矿床中多含有富气相水溶液包裹体、含子晶多相包裹体^[11, 20, 45-46], 部分矿区发育大量 H_2O - NaCl - CO_2 三相/两相包裹体^[47-52]。包裹体中的子晶类型丰富, 透明矿物子晶最多的是钠盐, 其次是钾

盐, 许多矿区发现有石膏子晶^[46-47, 49, 53], 并且不透明的金属矿物黄铁矿、黄铜矿和赤铁矿子晶也几乎在每个斑岩铜矿床中都有发现。气相挥发份以 H_2O 为主, 部分矿区含 CO_2 及少量 CH_4 。包裹体显微测温表明, 斑岩铜矿成矿期流体均一温度多为 $250 \sim 500^\circ\text{C}$, 高者可达 650°C 及以上, 盐度多为 $10\% \sim 50\%$, 但也有高达 70% 以上者。

许多斑岩型铜矿床包裹体研究显示, 成矿流体在演化过程中出现不混溶过程。这在包裹体岩相学上表现为高盐度富液相包裹体与低盐度富气相包裹体的共存^[11, 48, 50, 54]。这种不混溶过程在包裹体的测温学研究中也体现出来。对大多数大型—超大型斑岩铜矿岩浆热液的研究可以看出, 在高温阶段, 岩浆流体具有相近的温度, 然而却有着截然不同的盐度值^[11, 20, 30, 45-46, 49]。如图 2 所示, 在同一温度段对应具有高盐度、低盐度两个盐度值范围, 一个为 $5\% \sim 20\%$, 另一个在 $35\% \sim 60\%$ 及以上。这种现象指示了一个沸腾作用过程的存在^[63], 而造成沸腾的原因应主要是减压作用。

介于高盐度富液相包裹体和低盐度富气相包裹体之间还有一种具有中等盐度、相对高密度、中—中高温并普遍含有一个不透明矿物子晶的包裹体, 一般以气液两相的消失达到均一^[11, 46], 被

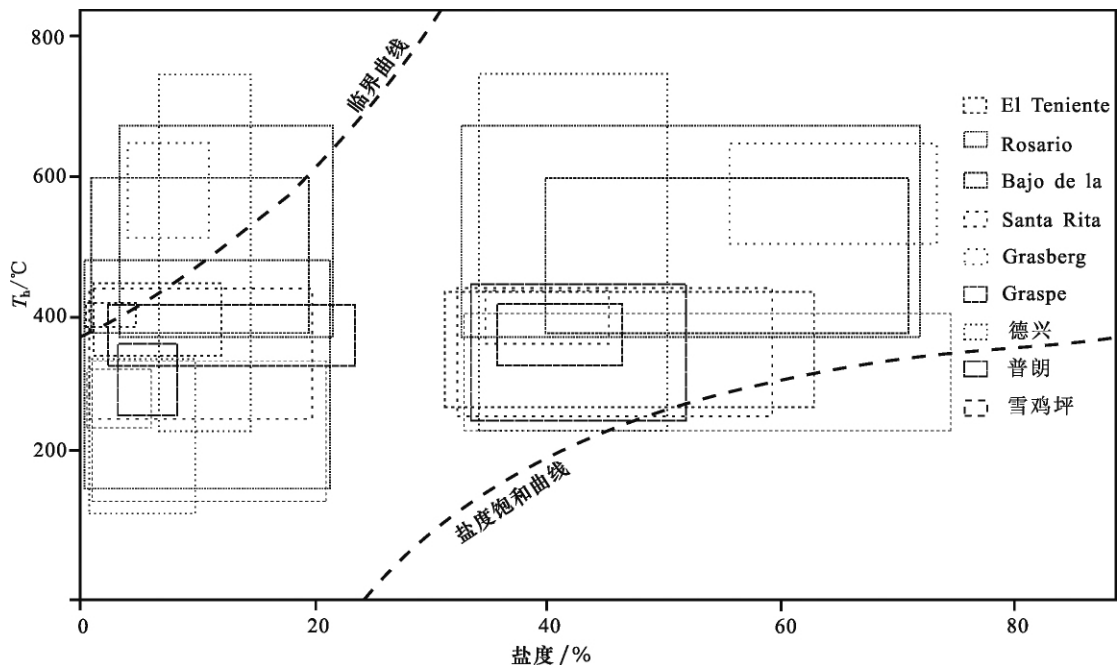


图 2 几个大型斑岩铜矿床成矿流体温度-盐度图

(资料来源于表 2)

Fig. 2 T_h -salinity of ore forming fluids of some super porphyry deposits

从图中可以看出, 每个矿区在高温阶段流体都分为两个盐度范围。

称为临界包裹体, 认为是捕获的岩浆分异出的临界-超临界流体。在成矿作用晚期, 由于流体的逐渐冷却及大气降水的加入, 其流体逐渐转变为中低温、中低盐度流体。根据上述包裹体岩相学以及均一温度和盐度的特征, 我们可以得到斑岩型铜矿床的岩浆流体-成矿流体演化路径: 岩浆结晶晚期分异出高温、中-高盐度的超临界流体作为最初及最主要的成矿流体, 随着岩浆的冷却和减压沸腾作用的发生, 这种流体分异为高温富气相含金属 Cu 的低盐度流体和高温富液相高盐度流体, 呈现一种气、液不混溶状态。流体逐渐冷却并有越来越多大气降水的加入, 成矿流体向着低温、低盐度方向连续转变。图 3 在总结部分矿区流体包裹体测温工作的基础上, 作出这一演化路径的示意图, 箭头指示流体演化路径, 粗虚线框指示不同性质流体大致盐度-温度范围。

3.3 钨矿和铜矿成矿流体体系对比

流体包裹体测温学研究显示, 石英脉型钨矿形成一种中-中高温、中低盐度的 $H_2O-NaCl \pm CO_2$ 体系, 而斑岩型铜矿成矿流体则属于高温、高盐度的 $H_2O-NaCl-KCl \pm CO_2$ 体系。图 4 和图 5 分别作出两种矿床的 T_h -盐度 ($NaCl_{equiv.}$) 范围和 $NaCl-H_2O-CO_2$ 三组分含量示意图。

CO_2 含量无论在石英脉型钨矿还是斑岩型铜

矿中都不像盐度值一样有一个截然的范围值。在石英脉型钨矿中, 红外显微镜下的黑钨矿矿石中并未发现 CO_2 三相或 CO_2 浓度较高的流体包裹体^[26-27, 41-42], 说明至少 CO_2 在矿石沉淀时并不是主要成分。对于斑岩型铜矿床而言, 从表 2 的归纳中可以看出, 在环太平洋斑岩铜矿带中很少发现含 CO_2 的包裹体^[11, 20, 45], 而只有在以碳酸盐岩为侵入围岩或者造山带形成的铜矿中, CO_2 包裹体才显著地存在^[49-52, 54]。这说明 C 的来源很可能由碳酸盐岩地层提供, 至于 CO_2 在 Cu 的出溶和运移过程中的作用, 还不甚明了。图 5 是在表 1 和表 2 数据的基础上作出的石英脉型钨矿和斑岩型铜矿的 $H_2O-NaCl-CO_2$ 三组分示意图。图中所示仅代表两种矿中这 3 个组分的大致/相对含量高低, 不代表绝对数值。虚线代表以碳酸盐岩为围岩的斑岩铜矿中的流体组分。

4 Cu、W 在流体中的迁移形式

实验地球化学研究表明, 流体中 W 主要以钨酸 ($H_2WO_4^0$ 、 HWO_4^- 、 WO_4^{2-}) 和钨酸盐离子对 ($NaHWO_4^0$ 、 $NaWO_4^-$) 形式迁移, 并且这些钨酸盐种类的存在使得 W 在溶液中的浓度相当高, 并不需要 Cl^- 、 F^- 、 CO_3^{2-} 及其他离子的存在^[64]。相反地, 纯

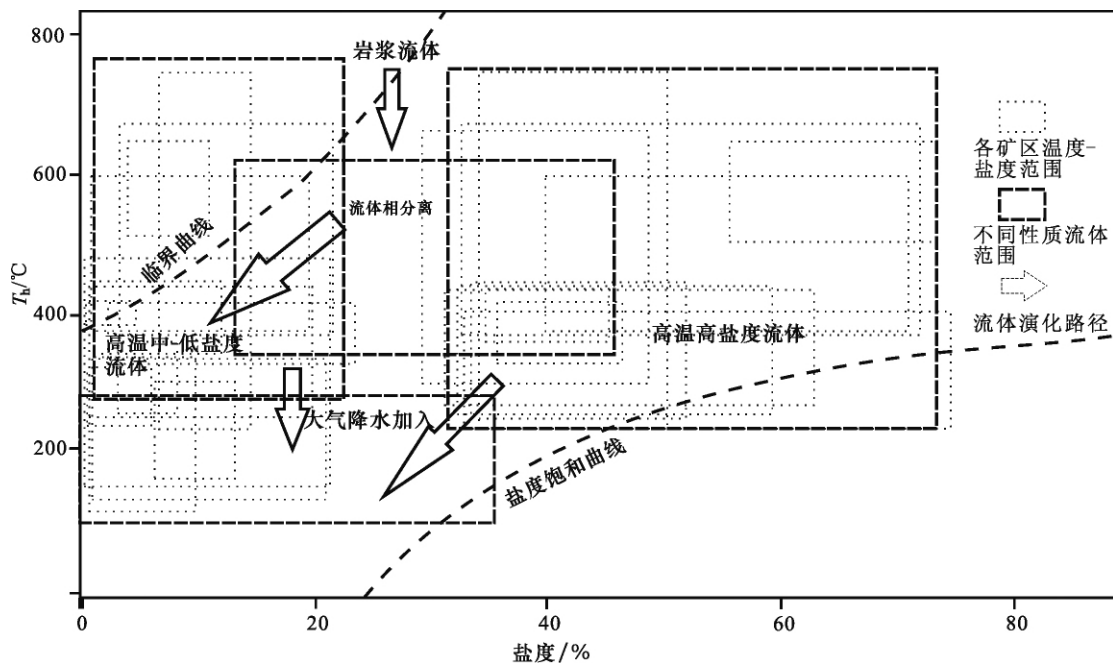


图 3 Cu 的岩浆-成矿流体演化路径

(资料来源于表 2)

Fig. 3 The evolution path of ore forming fluids in porphyry Cu deposits

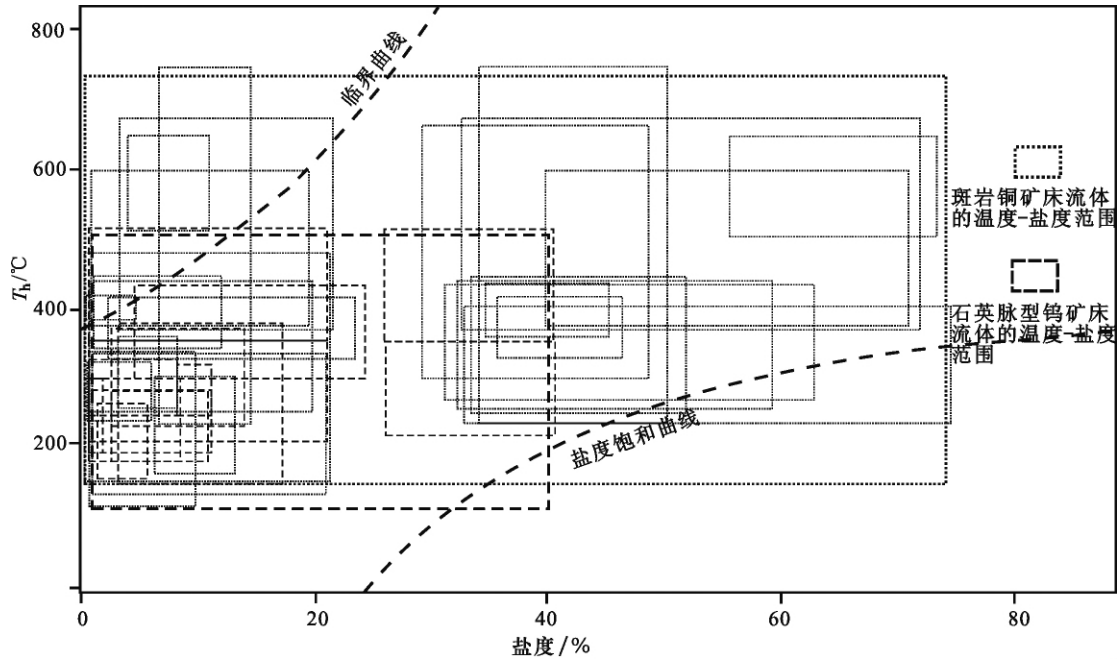


图 4 石英脉型钨矿和斑岩型铜矿的温度-盐度范围
(资料来源于表 1、2)

Fig. 4 The ranges of T_h and salinity of ore forming fluids in tungsten quartz vein and porphyry deposits

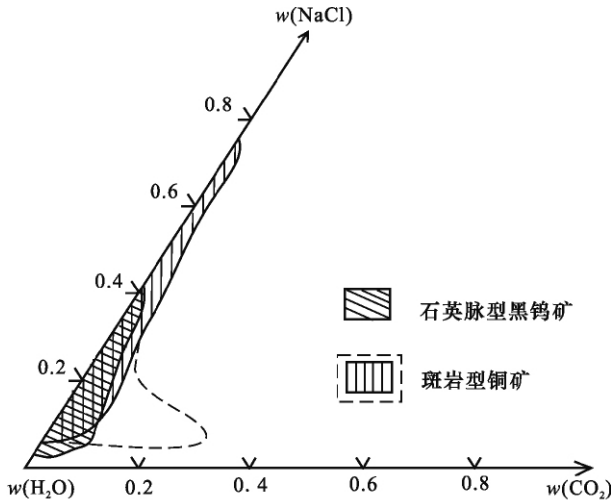


图 5 石英脉型钨矿和斑岩型铜矿成分示意
(资料来源于表 1、2)

Fig. 5 The abundances of H_2O , $NaCl$ and CO_2 in tungsten quartz vein and porphyry Cu deposits

水溶液中 W 在流体-熔体中的分配系数最高,此时 W 更容易进入溶液相^[65],当溶液中加入 HCl 和 HF 时,因为这些挥发份的加入扰动了羟基配合物的稳定性,反而促其下降,或者 WO_3 的溶解度并没有显著变化^[66]。

Cu 在流体相中主要以 Cl 和 S 的配合物进行迁移,这不仅仅有实验地球化学的证据,而且得到包裹

体中元素测试的支持。包裹体的研究还为探讨 Cl、S 对 Cu 在熔体、流体和气相间的分配规律提供了一个新的方法。X 射线吸收光谱运用于流体包裹体的分析表明,无论是在适合金属沉淀的 $100\sim 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的温度区间或高温的卤水溶液中(达 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$),还是岩浆出溶流体时的高温状态($500\sim 700\text{ }^{\circ}\text{C}$)条件下,都检测到了酸性 Cl^- 溶液中 $[CuCl_2]^-$ 配合物的存在^[67-69],更加证实 Cl 与 Cu 的亲和能力。进一步的研究还显示,在低温($<150\text{ }^{\circ}\text{C}$)、低盐度条件下,Cu 与 S 形成的配合物将占据主导地位,而高温条件下则主要由 Cl 支配^[70]。而 Cu 在卤水和气相中的分配强烈地依赖于 S 的含量,且在富 S 的情况下,Cu 易与 S 形成配合物而优先富集于气相之中^[71]。

5 矿石自流体中沉淀的机制

金属元素从流体中沉淀的过程即可溶性金属配合离子在溶液中溶解度降低的过程^[72]。外界温度、压力和 pH 值的改变都会造成金属配合离子在溶液中溶解度变化。由此,可归纳出造成金属沉淀的主要机制有:降温冷却、减压沸腾、围岩交代和流体混合等。在一个矿床中一般以其中一种或两种因素起主导作用,沸腾作用将导致溶液中的酸性挥发性物

质(HCl 、 H_2S 、 CO_2 等)进入气相而导致液相 pH 值的升高;流体与围岩中的长石、碳酸盐等矿物反应导致流体 pH 值的增加,同时也降低了热液系统的温度;大气降水的加入导致的流体混合作用也常常引起温度的下降和 pH 值的升高^[72]。

Wood^[64]研究也显示,当温度升高、 NaCl 浓度升高和 pH 值降低时, W 的浓度增高,而与压力的关系不明显。也就是说,当环境温度降低、 Na 离子浓度减少或 pH 值升高时最有利于矿石沉淀。而事实上,在对钨-锡多金属矿床矿石沉淀机制研究中(如表 1 中的矿床),普遍的结果都是流体混合造成了大规模的金属沉淀,而围岩交代作用较小^[44]。斑岩型铜矿床研究结果则与钨矿床有差异。众所周知,围岩蚀变是斑岩铜矿的一大标志,且流体包裹体岩相学和测温学表明流体演化过程普遍出现相分离(图 2)以及几乎每个矿区都出现沸腾包裹体群。这些现象都说明(减压)沸腾及其导致的相分离和围岩交代作用在斑岩型铜矿的矿石沉淀中起着重要的作用。

6 讨论和结论

石英脉型钨矿和斑岩型铜矿两类矿床分别主要与 S 型和 I(或 A)型花岗岩有关。两个系统的一个重要差别在于, S 型花岗岩岩浆来源浅,但定位深,而 I 型花岗岩来源深而定位浅,这就决定了它们的岩浆流体的出溶机制不同。并且,由于 W 是典型的不相容元素,而 Cu 是相容元素,所以二者在这两种岩浆过程中的表现截然不同。因此,两个矿种的岩浆起源、定位深度、流体出溶机制以及元素相容-不相容性等因素导致了它们成矿流体的差异。

本文归纳出这些差异性表现在以下几个方面:

(1)石英脉型钨矿和斑岩型铜矿床的成矿流体都由岩浆流体演化而来,同位素数据显示以壳源为主,但不同程度地受到地幔流体的混染,且斑岩型铜矿床受到的混染较大。

(2)流体包裹体岩相学和测温学数据显示,斑岩型铜矿流体演化过程普遍存在流体沸腾和相分离作用,而石英脉型钨矿成矿流体演化事件则以大气降水加入为主且作为引起矿石沉淀的主要因素。

(3)石英脉型钨矿成矿流体主要属于中—中高温、中—中低盐度的 $\text{NaCl-H}_2\text{O} \pm \text{CO}_2$ 体系,而斑岩型铜矿属于中高—高温、高盐度的 $\text{NaCl-H}_2\text{O-KCl} \pm \text{CO}_2$ 体系,且在流体体系中,钨主要以 O、Na 配合

物形式迁移,铜则以 Cl 或 S 的配合物形式迁移,这些元素在流体中的存在与否在一定意义上与是否能成矿以及成矿的种类互相制约。

池国祥教授曾给本文的撰写提出过许多宝贵的意见,笔者在此致以衷心的感谢!

参考文献

- [1] Hedenquist W J, Lowenstern J B. The role of magmas in the formation of hydrothermal ore deposits[J]. *Nature*, 1994, 370: 519-527.
- [2] 华仁民. 流体在金属矿床形成过程中的作用和意义[J]. *南京大学学报: 地球科学*, 1993, 5(3): 351-360.
- [3] Kesler S E. Ore-forming fluids[J]. *Elements*, 2005, 1(1): 13-18.
- [4] Sial A N, Bettencourt J S, De Campos C P, et al. Granite-Related Ore Deposits [M]. London: Geological Society, 2011: 1-5.
- [5] Giuliani G, Li Y D, Sheng T F. Fluid inclusion study of Xi Huashan tungsten deposit in the southern Jiangxi Province, China[J]. *Mineralium Deposita*, 1988, 23(1): 24-33.
- [6] Ni P, Huang J, Wang X, et al. Infrared fluid inclusion microthermometry on coexisting wolframite and quartz from Dajishan tungsten deposit, Jiangxi Province, China[C]// Goldschmidt Conference Abstracts, 2006: A444.
- [7] Wang X, Ni P, Jiang S, et al. Origin of ore-forming fluid in the Piaotang tungsten deposit in Jiangxi Province: Evidence from helium and argon isotopes[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2010, 55(7): 628-634.
- [8] Lu H Z, Liu Y M, Wang C L, et al. Mineralization and fluid inclusion study of the Shizhuyuan W-Sn-Bi-Mo-F skarn deposit, Hunan Province, China[J]. *Economic Geology and the Bulletin of the Society of Economic Geologists*, 2003, 98(5): 955-974.
- [9] 李献华, 李武显, 王选策, 等. 幔源岩浆在南岭燕山早期花岗岩形成中的作用: 锆石原位 Hf-O 同位素制约[J]. *中国科学: D 辑*, 2009, 39(7): 872-887.
- [10] Richards J P. Tectono-magmatic precursors for porphyry Cu-(Mo-Au) deposit formation[J]. *Economic Geology and the Bulletin of the Society of Economic Geologists*, 2003, 98(8): 1515-1533.
- [11] Klemm L M, Pettke T, Heinrich C A, et al. Hydrothermal evolution of the El Teniente deposit, Chile: Porphyry Cu-Mo ore deposition from low-salinity magmatic fluids[J]. *Economic Geology*, 2007, 102(6): 1021-1045.
- [12] Halter W, Heinrich C, Pettke T. Magma evolution and the formation of porphyry Cu-Au ore fluids: Evidence from silicate and sulfide melt inclusions[J]. *Mineralium Deposita*, 2005, 39(8): 845-863.
- [13] Ballard J R, Palin J M, Williams I S, et al. Two ages of por-

- phyry intrusion resolved for the super-giant Chuquicamata copper deposit of northern Chile by ELA-ICP-MS and SHRIMP[J]. *Geology*, 2001, 29(5): 383-386.
- [14] Kyle J R, Mote A S, Ketcham R A. High resolution X-ray computed tomography studies of Grasberg porphyry Cu-Au ores, Papua, Indonesia[J]. *Mineralium Deposita*, 2008, 43(5): 519-532.
- [15] 侯增谦, 潘小菲, 杨志明, 等. 初论大陆环境斑岩铜矿[J]. *现代地质*, 2007, 21(2): 332-351.
- [16] Hou Z Q, Ma H W, Zaw K, et al. The Himalayan Yulong porphyry copper belt: Product of large-scale strike-slip faulting in eastern Tibet[J]. *Economic Geology and the Bulletin of the Society of Economic Geologists*, 2003, 98(1): 125-145.
- [17] Peng Z, Watanabe M, Hoshino K, et al. The Machangqing copper-molybdenum deposits, Yunnan, China: An example of Himalayan porphyry-hosted Cu-Mo mineralization [J]. *Mineralogy and Petrology*, 1998, 63(1/2): 95-117.
- [18] 毕献武, 胡瑞忠, 彭建堂, 等. 姚安和马厂箐富碱侵入岩体的地球化学特征[J]. *岩石学报*, 2005, 21(1): 113-124.
- [19] Gu X X, Tang J X, Wang C S, et al. Himalayan magmatism and porphyry copper-molybdenum mineralization in the Yulong ore belt, East Tibet[J]. *Mineralogy and Petrology*, 2003, 78(1/2): 1-20.
- [20] Harris A C, Golding S D, White N C. Bajo de la Alumbrera copper-gold deposit: Stable isotope evidence for a porphyry-related hydrothermal system dominated by magmatic aqueous fluids[J]. *Economic Geology*, 2005, 100(5): 863-886.
- [21] 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(1/2/3/4): 201-224.
- [22] Macey P, Harris C. Stable isotope and fluid inclusion evidence for the origin of the Brandberg West area Sn-W vein deposits, NW Namibia[J]. *Mineralium Deposita*, 2006, 41(7): 671-690.
- [23] Hu R, Burnard P G, Turner G, et al. Helium and argon isotope systematics in fluid inclusions of Machangqing copper deposit in west Yunnan Province, China[J]. *Chemical Geology*, 1998, 146: 55-63.
- [24] Kendrick M A, Burgess R, Pattrick R A D, et al. Fluid inclusion noble gas and halogen evidence on the origin of Cu-porphyry mineralizing fluids[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2001, 65(16): 2651-2668.
- [25] Zhao K D, Jiang S Y, Xiao H Q, et al. Origin of ore-forming fluids of the Dachang Sn-polymetallic ore deposit: Evidence from helium isotopes[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2002, 47(12): 1041-1045.
- [26] 魏文凤. 赣南西华山钨矿床成矿流体及成矿机制研究[D]. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所, 2011: 1-121.
- [27] 宋生琼. 赣南淘锡坑钨矿床成矿流体地球化学和成矿机理研究[D]. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所, 2011: 1-115.
- [28] Wu L Y, Hu R Z, Peng J T, et al. He and Ar isotopic compositions and genetic implications for the giant Shizhuyuan W-Sn-Bi-Mo deposit, Hunan Province, South China[J]. *International Geology Review*, 2011, 53(5): 677-690.
- [29] Hu R Z, Burnard P G, Bi X W, et al. Helium and argon isotope geochemistry of alkaline intrusion-associated gold and copper deposits along the Red River-Jinshajiang fault belt, SW China[J]. *Chemical Geology*, 2004, 203(3/4): 305-317.
- [30] Ulrich T, Gunther D, Heinrich C A. Gold concentrations of magmatic brines and the metal budget of porphyry copper deposits[J]. *Nature*, 1999, 399: 676-679.
- [31] Rusk B G, Reed M H, Dilles J H, et al. Compositions of magmatic hydrothermal fluids determined by LA-ICP-MS of fluid inclusions from the porphyry copper-molybdenum deposit at Butte, MT[J]. *Chemical Geology*, 2004, 210(1/2/3/4): 173-199.
- [32] Audetat A, Pettke T, Heinrich C A, et al. The composition of magmatic-hydrothermal fluids in barren and mineralized intrusions[J]. *Economic Geology*, 2008, 103(5): 877-908.
- [33] Roedder E. Fluid inclusions[J]. *Reviews in Mineralogy*, 1984, 12: 1-7.
- [34] Sorby H C. On the microscopical, structure of crystals, indicating the origin of minerals and rocks[J]. *Quarterly Journal of the Geological Society*, 1958, 14(1/2): 453-500.
- [35] Gunther D, Audetat A, Frischknecht R, et al. Quantitative analysis of major, minor and trace elements in fluid inclusions using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1998, 13(4): 263-270.
- [36] Kamenetsky V S, Eggins S M, Crawford A J, et al. Calcic melt inclusions in primitive olivine at 43°N MAR: Evidence for melt-rock reaction/melting involving clinopyroxene-rich lithologies during MORB generation[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1998, 160(1/2): 115-132.
- [37] Campbell A R, Robinsoncook S. Infrared fluid inclusion microthermometry on coexisting wolframite and quartz [J]. *Economic Geology*, 1987, 82(6): 1640-1645.
- [38] Wilkinson J J, Stoffell B, Wilkinson C C, et al. Anomalous metal-rich fluids form hydrothermal ore deposits[J]. *Science*, 2009, 323: 764-767.
- [39] Buhn B, Rankin A H, Radtke M, et al. Burbankite, a(Sr, REE, Na, Ca)-carbonate in fluid inclusions from carbonate-derived fluids: Identification and characterization using Laser Raman spectroscopy, SEM-EDX, and synchrotron micro-XRF analysis[J]. *American Mineralogist*, 1999, 84(7/8): 1117-1125.
- [40] Vanko D A, Bonnin-Mosbah M, Philippot P, et al. Fluid inclusions in quartz from oceanic hydrothermal specimens and the Bingham, Utah porphyry-Cu deposit: A study with PIXE and SXRF[J]. *Chemical Geology*, 2001, 173(1/2/3): 227-238.
- [41] 曹晓峰, 吕新彪, 何谋春, 等. 共生黑钨矿与石英中流体包裹体红外显微对比研究: 以瑶岗仙石英脉型钨矿床为例[J]. *矿床地质*, 2009, 28(5): 611-620.

- [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 Sciences, 2003, 15(7): 787-802.
- [43] 席斌斌, 张德会, 周利敏, 等. 江西省全南县大吉山钨矿成矿流体演化特征[J]. 地质学报, 2008, 82(7): 956-966.
- [44] Audetat A, Gunther D, Heinrich C A. Formation of a magmatic-hydrothermal ore deposit: Insights with LA-ICP-MS analysis of fluid inclusions[J]. Science, 1998, 279: 2091-2094.
- [45] Masterman G J, Cooke D R, Berry R F, et al. Fluid chemistry, structural setting, and emplacement history of the Rosario Cu-Mo porphyry and Cu-Ag-Au epithermal veins, Colahuasi district, northern Chile [J]. Economic Geology, 2005, 100(5): 835-862.
- [46] Ahmad S N, Rose A W. Fluid inclusions in porphyry and skarn ore at Santa-Rita, New Mexico[J]. Economic Geology, 1980, 75(2): 229-250.
- [47] Roedder E. Fluid inclusion studies on porphyry-type ore deposits at Bingham, Utah, Butte, Montana and Climax, Colorado[J]. Economic Geology, 1971, 66(1): 98-120.
- [48] Rusk B G, Reed M H, Dilles J H. Fluid inclusion evidence for magmatic-hydrothermal fluid evolution in the porphyry copper-molybdenum deposit at Butte, Montana[J]. Economic Geology, 2008, 103(2): 307-334.
- [49] Shelton K L. Composition and origin of ore-forming fluids in a carbonate-hosted porphyry copper and skarn deposit: A fluid inclusion and stable isotope study of mines Gaspe, Quebec [J]. Economic Geology, 1983, 78(3): 387-421.
- [50] 谢玉玲, 侯增谦, 徐九华, 等. 藏东玉龙斑岩铜矿床多期流体演化与成矿的流体包裹体证据[J]. 岩石学报, 2005, 21(5): 1409-1415.
- [51] 王守旭, 张兴春, 秦朝建, 等. 滇西北中甸普朗斑岩铜矿流体包裹体初步研究[J]. 地球化学, 2007, 36(5): 467-478.
- [52] 冷成彪, 张兴春, 秦朝建, 等. 滇西北雪鸡坪斑岩铜矿流体包裹体初步研究[J]. 岩石学报, 2008, 24(9): 2017-2028.
- [53] Liang H Y, Sun W D, Su W C, et al. Porphyry copper-gold mineralization at Yulong, China, promoted by decreasing redox potential during magnetite alteration[J]. Economic Geology, 2009, 104(4): 587-596.
- [54] 李诺, 陈衍景, 赖勇, 等. 内蒙古乌努格吐山斑岩铜钼矿床流体包裹体研究[J]. 岩石学报, 2007, 23(9): 2177-2188.
- [55] 魏文凤, 胡瑞忠, 彭建堂, 等. 赣南西华山钨矿床的流体混合作用: 基于 H-O 同位素模拟分析[J]. 地球化学, 2011, 41(1): 45-55.
- [56] 柳少波, 王联魁. 莲花山斑岩型 W-Au 矿床成矿流体来源及其演化[J]. 世界地质, 1996, 15(2): 55-60.
- [57] 张理刚. 华南钨矿床黑钨矿的氧同位素研究[J]. 地球化学, 1987, 16(3): 233-242.
- [58] Graupner T, Kempe U, Dombon E, et al. 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(1/2/3/4): 21-58.
- [59] Shelton K L, So C S, Rye D M, et al. Geologic, sulfur isotope, and fluid inclusion studies of the Sannae W-Mo mine, republic of Korea comparison of sulfur isotope systematics in Korean W-deposits[J]. Economic Geology, 1986, 81(2): 430-446.
- [60] 双燕, 毕献武, 胡瑞忠, 等. 湖南芙蓉锡多金属矿床成矿流体地球化学[J]. 岩石学报, 2009, 25(10): 2588-2600.
- [61] Ulrich T, Gunther D, Heinrich C A. The evolution of a porphyry Cu-Au deposit, based on LA-ICP-MS analysis of fluid inclusions: Bajo de la Alumbrera, Argentina[J]. Economic Geology and the Bulletin of the Society of Economic Geologists, 2002, 97(8): 1889-1920.
- [62] Li X F, Sasaki M. Hydrothermal alteration and mineralization of Middle Jurassic Dexing porphyry Cu-Mo deposit, southeast China[J]. Resource Geology, 2007, 57(4): 409-426.
- [63] 卢焕章. 流体不混溶性和流体包裹体[J]. 岩石学报, 2011, 27(5): 1253-1261.
- [64] Wood S A, Samson I M. The hydrothermal geochemistry of tungsten in granitoid environments: I. Relative solubilities of ferberite and scheelite as a function of T , p , pH, and m (NaCl)[J]. Economic Geology and the Bulletin of the Society of Economic Geologists, 2000, 95(1): 143-182.
- [65] Keppler H, Wyllie P J. 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]. Contributions to Mineralogy and Petrology, 1991, 109(2): 139-150.
- [66] Wood S A, Vlassopoulos D. Experimental-determination of the hydrothermal solubility and speciation of Tungsten at 500°C and 1 kbar[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1989, 53(2): 303-312.
- [67] Fulton J L, Hoffmann M M, Darab J G. An X-ray absorption fine structure study of copper(1) chloride coordination structure in water up to 325°C[J]. Chemical Physics Letters, 2000, 330: 300-308.
- [68] Cauzid J, Philippot P, Martinez-Criado G, et al. Contrasting Cu-complexing behaviour in vapour and liquid fluid inclusions from the Yankee Lode tin deposit, Mole Granite, Australia [J]. Chemical Geology, 2007, 246: 39-54.
- [69] Berry A J, Harris A C, Kamenetsky V S, et al. The speciation of copper in natural fluid inclusions at temperatures up to 700°C[J]. Chemical Geology, 2009, 259(1/2): 2-7.
- [70] Mountain B W, Seward T M. Hydrosulfide/sulfide complexes of copper(I): Experimental confirmation of the stoichiometry and stability of $\text{Cu}(\text{HS})_2^-$ to elevated temperatures [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2003, 67(16): 3005-3014.
- [71] Nagaseki H, Hayashi K I. Experimental study of the behavior of copper and zinc in a boiling hydrothermal system[J]. Geology, 2008, 36(1): 27-30.
- [72] Reed M H, Palandri J. Sulfide mineral precipitation from hydrothermal fluids[J]. Sulfide Mineralogy and Geochemistry, 2006, 61: 609-631.