

湖南黄沙坪多金属矿床流体包裹体研究*

黄诚^{1,2} 李晓峰^{1**} 王立发³ 刘凤平³

HUANG Cheng^{1,2}, LI XiaoFeng^{1**}, WANG LiFa³ and LIU FengPing³

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. 中国科学院大学, 北京 100049

3. 黄沙坪矿业分公司, 郴州 424421

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

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

3. Huangshaping Mining Branch Co., Chenzhou 424421, China

2013-08-19 收稿, 2013-11-03 改回.

Huang C, Li XF, Wang LF and Liu FP. 2013. Fluid inclusion study of the Huangshaping polymetallic deposit, Hunan Province, South China. *Acta Petrologica Sinica*, 29(12): 4232–4244

Abstract Huangshaping W–Mo–Pb–Zn polymetallic deposit is located in southeastern Hunan Province, South China. The mineralizations are associated with granite porphyry and quartz porphyry. Tungsten–molybdenum ore bodies occur as disseminated ore in skarn between quartz porphyry and carbonate rocks, while lead–zinc sulfide ores occur as veins outward the skarn, or within carbonate country rocks. The mineralization process can be generally divided into two stages. Skarn stage is associated with W–Mo mineralization and sulfide stage is associated with Pb–Zn mineralization. The fluid inclusions in garnet and actinolite are characterized by coexisting brine and vapor-rich fluid inclusions, indicating an immiscible condition. Using the homogenization temperatures (528°C to >600°C) and salinity of brine (40% ~ 45.5% NaCleqv), trapping pressure can be estimated to be 600 ~ 800bars, equivalent to a depth of 2.2 ~ 3.2km. Tungsten mineralization from later skarn stage was formed under boiling condition, characterized by fluid inclusion with high temperature (400 ~ 460°C), high salinity (40% ~ 45% NaCleqv). The pressure is estimated to be 200 ~ 400bar, equivalent to a depth of 0.7 ~ 1.5km. At the sulfide stage, vapor-rich, liquid-rich and CO₂-rich inclusions from quartz are coexisting in molybdenite-bearing quartz vein, indicating boiling at narrow range of temperatures from 300 ~ 340°C and wide range of salinity from 5.86% ~ 16.24% NaCleqv. The fluid inclusions in fluorite associated with Zn–Pb mineralization are almost liquid-rich fluid, indicating fluid boiling is not obvious. During Zn–Pb mineralization stage, the ore-forming temperature drops to 240 ~ 160°C and salinity shows a wide range from 0.88% to 16.58% NaCleqv, indicating the characteristic of low-medium temperature and low salinity of ore-forming fluid. We concluded that the W–Mo–Pb–Zn mineralization in Huangshaping deposit is related to the cooling and boiling of fluids from early high-temperature, high salinity to late low-temperature, low salinity.

Key words Fluid inclusions; Fluid process and evolution; Polymetallic deposit; Huangshaping, Hunan Province

摘要 黄沙坪多金属矿床位于南岭中段的湘东南地区,成矿斑岩主要为石英斑岩和花岗斑岩,其中钨钼矿体主要形成于岩体与碳酸盐岩接触带的矽卡岩中,铅锌矿体形成于矽卡岩外围,以及碳酸盐岩地层内的破碎带中。黄沙坪多金属矿床的成矿过程可以分为与钨钼成矿有关的矽卡岩期和与铅锌(铜)成矿有关的硫化物期。早矽卡岩阶段的石榴石和阳起石中包裹体均一温度为 528 ~ >600°C,普遍发育含石盐子晶包裹体(盐度达 40% ~ 45.5% NaCleqv)和低盐度(3.06% ~ 4.65% NaCleqv)富气相包裹体,表现出流体不混溶现象。该阶段的流体压力大致为 600 ~ 800bar,在静岩压力条件下,对应深度 2.2 ~ 3.0km。晚矽卡岩阶段,白钨矿中流体包裹体以高温高盐度流体为特征,成矿温度为 400 ~ 460°C,盐度为 40% ~ 45% NaCleqv,是沸腾作用下发生沉淀的,估算的流体压力大致为 200 ~ 400bar,相当于静岩压力条件下 0.7 ~ 1.5km 的深度。而该阶段紫色萤石中

* 本文受国家基础研究重点规划项目(2012CB416705)、国家自然科学基金项目(41272112)和中国科学院“百人计划”项目联合资助。

第一作者简介: 黄诚,男,1987年生,博士生,矿床学专业, E-mail: hc2008_china@aliyun.com

** 通讯作者: 李晓峰,男,1971年生,博士,研究员,博士生导师,主要从事金属矿床地质地球化学研究工作, E-mail: x-f-li@hotmail.com

流体包裹体发育以石盐子晶消失而达到均一的高盐度流体包裹体,其均一温度介于 250 ~ 303℃,对应盐度介于 34.7% ~ 40.6% NaCleqv 之间,估算得其最低捕获压力介于 1500 ~ 2000bar。金属硫化物期,与 Mo 矿化有关的含辉钼矿石英脉中石英流体包裹体主要以富气相和富液相包裹体共存为特征,温度范围较一致(300 ~ 340℃),而盐度变化范围很大(5.86% ~ 16.24% NaCleqv),显示流体的沸腾作用。与 Zn-Pb 矿化有关的萤石中几乎全部发育 Type Ia 富液相包裹体,流体沸腾作用不明显,温度集中在 240 ~ 160℃,盐度范围大(0.88% ~ 16.58% NaCleqv),表明该阶段成矿流体已演变为中低温、低盐度性质的流体。成矿流体包裹体研究表明,黄沙坪多金属矿床 W-Mo-Pb-Zn 矿床的形成是早期高温高盐度流体向低温低盐度流体演化的产物,在成矿过程中,流体发生了多次的沸腾作用。

关键词 流体包裹体; 流体作用与演化; 矽卡岩型多金属矿床; 湖南黄沙坪

中图法分类号 P618.4; P618.6

黄沙坪 W-Mo-Pb-Zn 多金属矿床位于湖南省桂阳县境内,是南岭成矿带重要的矽卡岩型钨铅钼铅锌多金属矿床(图 1a)。自 1967 年投产以来,已累计探明金属量包括 WO₃:

15.29 万吨,品位 0.2%; Mo: 4.32 万吨,品位 0.06%; Pb: 76.13 万吨,品位 3.55%; Zn: 152.91 万吨,品位 7.13%。自 20 世纪 70 年代以来,前人对其成矿地质特征、矿床成因、

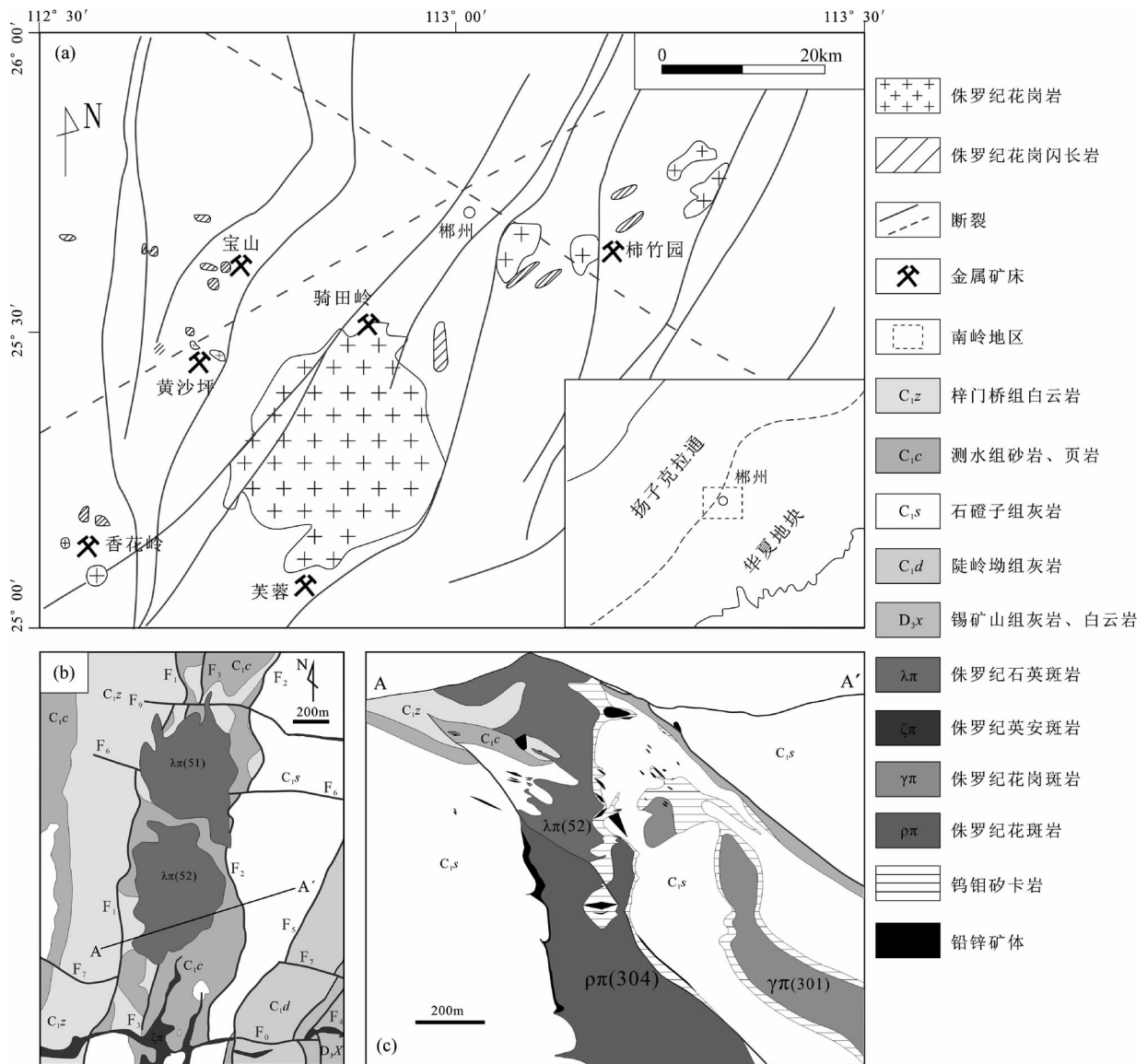


图1 南岭中段岩体与矿床分布简图(a)和黄沙坪矿床地质图(b)及AA'剖面图(c)(据 Peng et al., 2006; 祝新友等, 2012)

Fig. 1 The sketch map showing distribution of granitoids in Southeast Hunan Province (a), geological map (b) and section map (c) of Huangshaping deposit (modified after Peng et al., 2006; Zhu et al., 2012)

成岩成矿年代学进行了系统的研究,取得一系列重要的成果。一般认为,黄沙坪多金属矿床的形成主要与花岗斑岩和石英斑岩有关,是晚侏罗世的产物(马丽艳等,2007; Yao *et al.*, 2007; 雷泽恒等,2010; 齐钊宇等,2012; 姚军明等,2005; 祝新友等,2012; 李晓峰等,2008)。但仍有许多科学问题尚待深入探讨,如,该区花岗质岩浆虽经历了不同程度的结晶分异作用(李永胜等,2012),但由于岩体规模却很小,是否能够提供足够的成矿所需的大量的成矿流体和成矿物质?已有的研究表明,大型、超大型金属矿床的形成都与深部岩浆房的富含金属元素流体的参与紧密联系(Meinert *et al.*, 2003, 2005; Heinrich, 2005; Shinohara and Hedenquist, 1997; Klemm *et al.*, 2007; Li *et al.*, 2007, 2013a, b)。黄沙坪矿床发育不同类型金属元素组合,这些不同金属的沉淀是否属于单一的成矿流体系统或者是属于不同的成矿流体系统?这些流体又是如何演化的?已有的成矿流体包裹体研究还没有揭示与不同金属组合有关的成矿流体的特征及其演化历史(李裕祖,1986; 谷俐,1997; 王艳丽等,2010)。本文在系统的野外观察和岩相学研究基础上,通过对与W-Mo-Pb-Zn等矿化有关的流体包裹体进行详细研究,初步揭示黄沙坪多金属矿床与W-Mo-Pb-Zn等矿化成矿流体的性质及其物理化学条件的变化,初步探讨了其成矿流体的演化过程。

1 区域地质特征

黄沙坪矿区位于湖南省东南部,大地构造位置处于南岭构造带中段北缘,郴州-蓝山北东向基底构造岩浆岩带与郴州-邵阳北西向基底构造岩浆岩带的交汇部位。区域内经历了数次构造运动,形成了复杂多样的地质构造特征。加里东运动使得寒武系-震旦系的沉积岩发生变质作用,形成EW向由变质砂岩和碎屑岩组成的基底褶皱隆起和EW向、NE向断裂。泥盆系-二叠系的一套碳酸盐岩建造组成了晚古生代沉积盖层,为区内最主要的赋矿层位。印支运动使该套地层发生强烈褶皱,形成SN向为主的褶皱带,其上又叠加了燕山期NNE向断陷盆地及大型断裂(刘悟辉,2007)。该区岩浆岩分布广泛,以花岗岩类为主,侵入时代主要有加里东期、印支期和燕山期。由于中-晚侏罗世活动的Farallon-Izanagi洋岭和转换断层俯冲影响,该区发生大规模的花岗质岩浆侵入和大规模的W-Sn-Mo-Cu-Pb-Zn成矿作用(图1a)(李晓峰等,2008; Li and Sasaki, 2007; Li *et al.*, 2013a, b)。

2 矿床地质

黄沙坪矿床发育一套晚古生代浅海相台地沉积岩,呈NNE向分布,主要有泥盆系上统余田桥组白云质灰岩夹泥质灰岩。泥盆系上统锡矿山组白云质灰岩及钙质粉砂岩、细砂岩、页岩等。石炭系下统陡岭组灰岩、白云质灰岩、含燧石

条带灰岩、泥灰岩夹硅质页岩。石炭系下统石碇子组灰岩夹薄层状炭质泥岩、灰质白云岩和生物碎屑灰岩。石炭系下统测水组厚层状钙质砂岩、灰色页岩夹钙质页岩及石英砂岩、砂质页岩、粉砂岩等。石炭系下统梓门桥组白云岩夹白云质灰岩(图1b)。矿体主要赋存于石炭系下统石碇子组中,其次产于测水组、梓门桥组地层中(图1c)。矿区构造主体为印支期和燕山期所形成的褶皱-冲断构造,形成轴向NNE向的倒转背斜、倒转向斜及逆冲断层,其次为走向NE、NW和近EW向等方向的断层,岩浆岩沿褶皱核部和断裂侵入。矿床受SN向宝岭-观音打座倒转背斜控制,同时亦受近SN向和近EW向两组断裂所围限的“井”字形构造框架控制。NNE向F₁、F₂断裂带的次级断裂为主要控矿构造。次级控矿构造有NW向、NE向断裂、背斜虚脱空间、岩体接触破碎带和层间破碎带(黄革非,1999; 韦德贵等,2007; 陈小文等,2008)。石英斑岩沿F₁侵入,形成51[#]和52[#]岩株和NNE向岩脉,石英斑岩体内含有较多的包体,包体主要成分为碳酸盐岩围岩、花斑岩和英安斑岩等(刘悟辉,2007)。石英斑岩与围岩接触处破碎角砾发育,岩体之间的囊状围岩是成矿的有利部位。英安斑岩(54[#]) 在矿区南部沿F₀侵入,充填于F₀和F₉断层之间,岩体未发现明显的矿化蚀变。花斑岩(304[#])和花岗斑岩(301[#]) 分别位于矿区西部和东南部,其中花岗斑岩分布于F₁断层上盘,花斑岩分布于F₁断层下盘,矽卡岩化等蚀变发育。根据钻孔揭露,微细粒斑状钾长花岗岩隐伏于地表以下1000m处(祝新友等,2010; 雷泽恒等,2010)。

矿化类型主要为钨钼多金属矿化和铅锌矿化。钨钼矿体主要产在花岗质岩体与围岩接触带的矽卡岩中。按照产出位置可分为W₂₁₆矿体群和W₁矿体群。W₂₁₆矿体群环绕产出在花岗斑岩(301[#])与石碇子组(C_{1sh})灰岩接触带四周形成的矽卡岩中(图2a),呈透镜状、似层状,矿体形态与矽卡岩基本一致,总体倾向南东,倾角25°~70°。W₁矿体群分布于花斑岩(304[#])和石英斑岩(51[#]和52[#])与围岩的东接触带中,矿体呈大脉状、透镜状、扁豆状产在矽卡岩接触带中,走向NNE向,总体倾向SEE,倾角70°~90°。组成矽卡岩矿物主要为石榴子石、阳起石、绿帘石、透闪石、萤石、石英等矿物,金属矿物包括磁铁矿、白钨矿、辉钼矿、锡石、辉铋矿(图3c),还有少量闪锌矿、黄铜矿脉穿插矽卡岩。矿区铅锌矿体主要形成在矽卡岩边部、石英斑岩与围岩的裂隙中和碳酸盐岩地层内的破碎带中。矽卡岩边部和石英斑岩与围岩接触带,矿石中Zn、Cu含量较高,而在碳酸盐岩内的破碎带中则Pb、Ag含量升高,所以围绕着矽卡岩向外,形成了不同矿化类型的分带。矿体产状和形态严格受岩体接触带(图2b)产状控制(例如593[#]矿体和580[#]矿体),部分矿体受破碎带控制,矿石呈角砾状。矿石矿物主要为闪锌矿、磁黄铁矿、方铅矿、黄铜矿(图2h、图3e),脉石矿物主要为方解石和萤石。而远离岩体的Pb-Zn-Ag矿体则在矿区西部和东北部发育。这类矿体发育在灰岩中,受破碎带控制,呈不规则囊状、脉状

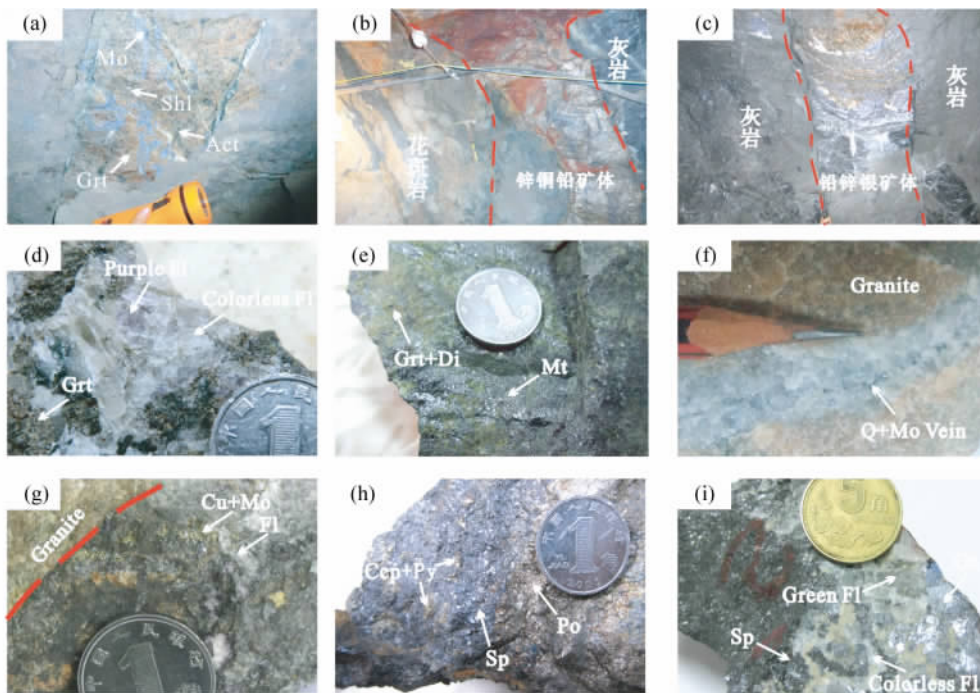


图2 黄沙坪矿床典型矿体和矿石特征

(a) -W216 钨钼多金属矿体; (b) -斑岩与围岩接触带 Zn-Pb-Cu 矿体; (c) -远离岩体形成与灰岩中的 Pb-Zn-Ag 矿体; (d) -石榴石砂卡岩 发育紫色萤石和无色萤石; (e) -含条带状磁铁矿石石榴石透辉石绿帘石砂卡岩; (f) -岩体内发育的含辉钼矿石英脉; (g) -发育在岩体内的脉状 Cu-Mo 矿化; (h) -锌铅铜矿石; (i) -铅锌银矿石. Grt-石榴石; Act-阳起石; Di-透辉石; Po-磁黄铁矿; Py-黄铁矿; Gn-方铅矿; Sp-闪锌矿; Mo-辉钼矿; Shl-白钨矿; Mt-磁铁矿; Ccp-黄铜矿; Q-石英; Fl-萤石

Fig. 2 Hand specimens of representative ore bodies and ores from Huangshaping deposit

(a) -tungsten-molybdenum ore bodies in skarn; (b) -Zn-Pb-Cu orebody occurring between granite and carbonate rocks; (c) -Pb-Zn-Ag orebody occurring in fractures within carbonate rocks; (d) -purple and colorless fluorite developed in garnet skarn; (e) -banded magnetite in skarn; (f) -Mo-bearing quartz vein in granite; (g) -vein of Cu-Mo mineralization developed in granite. (h) -ore sample containing Ccp, Sp, Po, Py; (i) -ore sample containing Sp, Gn, green Fl, colorless Fl. Grt-garnet; Act-actinolite; Di-diorite; Po-pyrrhotite; Py-pyrite; Gn-galena; Sp-sphalerite; Mo-molybdenite; Shl-scheelite; Mt-magnetite; Ccp-chalcopryrite; Q-quartz; Fl-fluorite

(例如 277# 矿体) (图 2c, i), 走向 NNE、NE, 倾向 SEE、SE, 倾角 50° ~ 70°。矿石矿物主要为方铅矿、闪锌矿、黄铁矿、镜铁矿等, 脉石矿物为萤石、方解石。该矿体中极少含磁黄铁矿和黄铜矿 (图 3f)。硫化物阶还存在少量 Mo 矿化, 以含辉钼矿石英脉的形式形成在岩体中的 (图 2f) 或者与黄铜矿、紫色萤石紧密共生, 呈脉状穿插岩体 (图 2g)。

野外观察和矿石镜下特征表明, 根据不同金属矿化类型的矿物共生组合特点, 将成矿过程分为与钨钼成矿有关的砂卡岩成矿期和与锌铅(钼)成矿有关的和硫化物成矿期。

早砂卡岩阶段, 在岩体与围岩的接触带形成了大量砂卡岩矿物 (图 2e、图 3a), 该阶段基本无矿化发生。晚砂卡岩阶段是钨钼矿化的主要形成阶段。白钨矿在紫外灯下呈黄色, 少数呈天蓝色, 形成在富含石榴石和萤石的砂卡岩中 (图 3b)。与 W-Mo 矿化有关的砂卡岩中发育大量的白钨矿和辉钼矿, 脉石矿物主要为紫色、无色等不同颜色的萤石、方解石等。萤石与钨矿化关系密切, 萤石与白钨矿共生或稍晚于白钨矿。

硫化物期, 由不同矿化类型所组成的硫化物在矿区广泛

分布。空间上, 矿区大部分硫化物矿体分布位置远离 W-Mo 砂卡岩, 而与早期砂卡岩矿物或者白钨矿分布在一起的硫化物往往沿着早期砂卡岩矿物裂隙呈脉状分布, 或者交代白钨矿, 表明硫化物形成于晚期。综合矿区硫化物的矿石组合和空间分布, 把矿化分为 Mo 矿化、Zn-Pb 矿化。Mo 矿化以形成在岩体中的含辉钼矿石英脉为特征。Zn-Pb 矿化是矿区闪锌矿、方铅矿的主要来源。

3 样品采集与测试方法

样品采自矿区不同中段的水平坑道内和选矿场边的矿石堆内 (样品的采样位置见表 1)。本次工作对黄沙坪多金属矿床不同阶段的石榴石、阳起石、白钨矿、萤石、石英和方解石进行了详细的包裹体研究。样品被磨制成厚度约 0.2mm 双面抛光的薄片做矿相学和流体包裹体观察, 然后进行显微测温和激光拉曼探针分析。显微测温工作和单个包裹体的激光拉曼探针成分分析在中国科学院地球化学研究

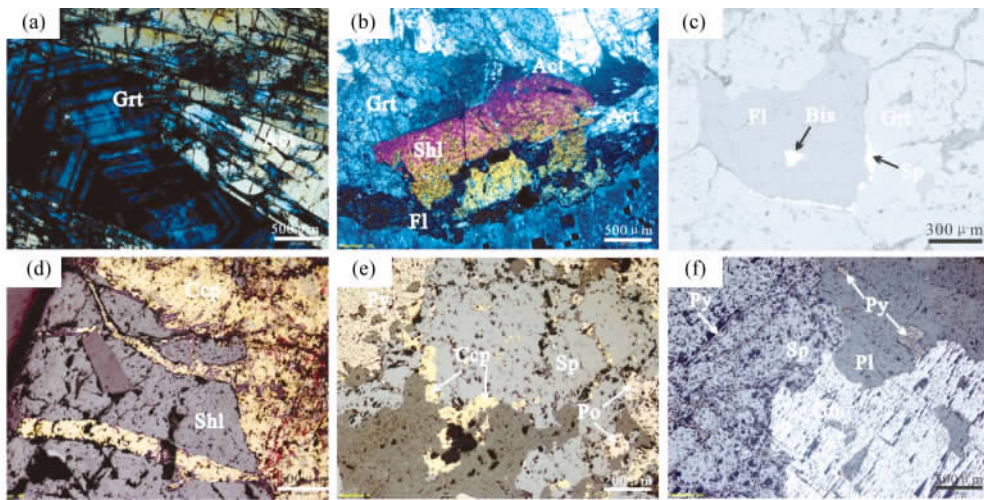


图3 黄沙坪矿床典型标本镜下照片

(a) -矽卡岩中的石榴石和阳起石; (b) -白钨矿被后期萤石交代; (c) -BSE 照片中, 细脉状闪锌矿充填在含辉铋矿萤石和石榴石的裂隙中; (d) -硫化物阶段形成的黄铜矿交代早期形成的白钨矿; (e) -Zn-Pb-Cu 矿体中, 黄铁矿、磁黄铁矿、闪锌矿共生, 被后期黄铜矿细脉状交代; (f) -Pb-Zn-Ag 矿体中, 方铅矿、闪锌矿、共生, 被晚期的黄铁矿脉交代

Fig. 3 Photomicrographs of ores from Huangshaping deposit

(a) -garnet and actinolite in skarn; (b) -scheelite cutting by fluorite vein; (c) -BSE image showing fine sphalerite veins filling the gap between bismuthinite-bearing fluorite and garnet; (d) -early formed scheelite replaced by chalcopyrite; (e) -mineral assemblages of pyrite, sphalerite and pyrrhotite, with late chalcopyrite vein; (f) -massive mineral assemblages of galena, sphalerite, with late pyrite vein

所矿床地球化学国家重点实验室流体包裹体实验室完成。显微测温测试仪器为英国 Linkam THMSG 600 型冷热台, 测温范围为 $-196 \sim 600^{\circ}\text{C}$ 。冰点测定时, 升温速率由开始的 $10 \sim 15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 逐渐降低为 $2 \sim 5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 临近相变点时降至 $0.5 \sim 1^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 测试精度 $\pm 0.1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。均一温度测定时, 开始时升温速率为 $10 \sim 20^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 临近相变点时降至 $0.5 \sim 1^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 测试精度 $\pm 2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。激光拉曼分析光谱分析采用 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 $1 \sim 2\mu\text{m}$, 积分时间一般为 60s , 个别包裹体为 180s , $200 \sim 4000\text{cm}^{-1}$ 全波段一次取谱。

原生包裹体、假次生包裹体和次生包裹体的辨别基于 Roedder (1984) 所建立的原则。本次包裹体测温对象为矿物生长环带中分布的原生包裹体群以及矿物晶体内部杂乱分布的孤立原生包裹体和沿着愈合裂隙面分布的假次生包裹体。由于部分样品中的包裹体较复杂, 在实际测温过程中, 尽量选择形态规则和气泡比值稳定的代表性原生包裹体进行测温以最大程度保证包裹体代表了主矿物形成时的温度和压力状态 (Bodnar, 1993)。

4 结果

4.1 流体包裹体岩相学

根据 Roedder (1984) 提出的流体包裹体分类准则和室温下流体包裹体相组成特征、冷冻/升温过程中相变行为将黄

沙坪多金属矿床流体包裹体分为 4 种类型。

Type I 气液两相包裹体: 在室温状态下, 该类型包裹体由液相和气相两相组成, 广泛分布在各阶段矿物中。按照气液比和升温过程中均一方式的区别, Type I 又可划分 Type Ia (图 4i) 和 Type Ib (图 4b) 两种类型包裹体: Ia 类包裹体成分以液相为主, 包括富液相和纯液相包裹体, 是最常见的包裹体类型, 气相成分 $< 40\%$, 包裹体以负晶型、椭圆形为主, 呈孤立、集群分布, 加热后均一至液相。Type Ib 类包裹体成分以气相为主, 包括富气相和纯气相包裹体, 气相成分 $> 60\%$, 包裹体呈负晶形和椭圆为主, 呈孤立和集群分布, 加热后均一至气相。

Type II 含子晶多相包裹体: 该类型包裹体组成包括一个或多个子晶矿物、液相成分和气泡。子晶矿物为石盐和方解石透明子矿物以及黑点状不透明子矿物。方解石和不透明黑色子晶在升温过程中不会熔化。根据升温过程中石盐子晶熔化温度 ($T_{m,s}$) 和气泡消失温度 (T_b) 关系, Type II 进一步划分为 Type IIa (图 4a) 和 Type IIb (图 4f) 两种类型。IIa 类包裹体升温过程中子晶先消失, 最后气泡消失达到均一。IIb 类包裹体在加热过程中, 气泡先消失, 最后子晶消失而达到均一。

Type III CO_2 包裹体: 该类包裹体数量较少, 室温 (20°C) 状态下, 该类包裹体可见典型的“双眼皮”特征 (图 4g), 即 $\text{V}_{\text{CO}_2} + \text{L}_{\text{CO}_2} + \text{L}_{\text{H}_2\text{O}}$, 呈负晶形、椭圆形分布, 长轴长度 $8 \sim 11\mu\text{m}$ 。

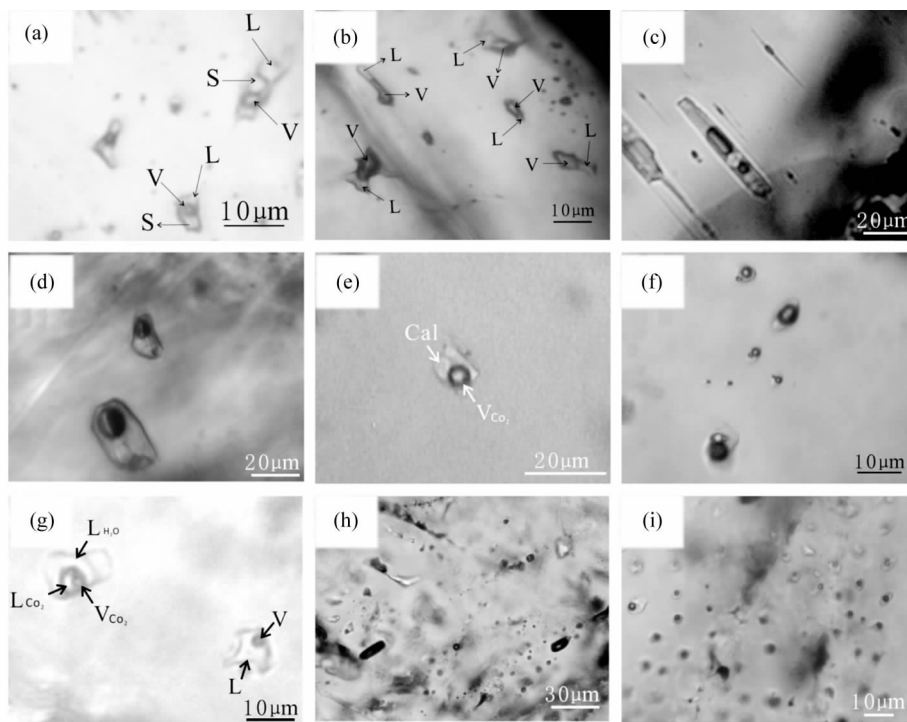


图4 黄沙坪矿床流体包裹体显微照片

(a) -石榴石中 Type IIa 类包裹体; (b) -石榴石中 Type IIb 类包裹体; (c) -阳起石中含多子晶 Type IIa; (d) -白钨矿中 Type IIa 类高盐度包裹体; (e) -紫色萤石中含方解石子晶 Type Ia 类包裹体, 方解石子晶不熔化; (f) -紫色萤石中 Type IIb 类包裹体; (g) -紫色萤石中 Type III 和 Type Ia 类包裹体; (h) -石英中富液和富气包裹体同时发育; (i) -绿色萤石中发育大量低盐度 Type Ia 类包裹体. L_{H_2O} -液相水; L_{CO_2} -液相 CO_2 ; V_{CO_2} -气相 CO_2 ; Cal-方解石; H-石盐

Fig. 4 Micrographs of inclusions of Huangshaping deposit

(a) -Type IIa FI in garnet; (b) -Type IIb FI in garnet; (c) -Type IIa FI in actinolite containing several daughter minerals; (d) -Type IIa FI in scheelite; (e) -Type Ia FI in purple fluorite with calcite daughter mineral; (f) -Type IIb FI in purple fluorite; (g) -coexisting of Type III and Type Ia FI in purple fluorite; (h) -coexisting of vapor-rich and liquid-rich FI in quartz; (i) -a large number of Type Ia FI in green fluorite. L_{H_2O} -liquid H_2O ; L_{CO_2} -liquid CO_2 ; V_{CO_2} -vapor CO_2 ; Cal-calcite; H-halite

4.2 均一温度和盐度

本次实验对各个阶段进行测温研究, 共获得 363 个均一温度数据(表 1)。Type I 气液两相包裹体的盐度利用冰点-盐度关系表(Bodnar, 1993) 获得。含石盐子晶多相包裹体的盐度则利用 Hall 给出的公式获得(Hall *et al.*, 1988)。对于含液相 CO_2 三相包裹体的盐度, 则利用 CO_2 笼合物融化温度和盐度关系表(Collins, 1979) 获得。

4.2.1 矽卡岩期

早矽卡岩阶段测试矿物为石榴子石、阳起石。石榴子石中的流体包裹体主要为 Type IIb 包裹体和 Type IIa 包裹体。两种包裹体共存在同一个石榴子石颗粒内, 并且都具有很高的均一温度。Type IIb 富气包裹体加热到 $600^\circ C$ (Linkam 冷热台极限值) 并未均一, 其盐度介于 3.06% ~ 4.65% NaCleqv 之间。Type IIa 包裹体加热到 $322.7 \sim 353.1^\circ C$, 石盐子晶首先发生均一, 获得盐度介于 40% ~ 42.7% NaCleqv, 继续加热到

$527.9^\circ C$ 以上, 气泡陆续消失, 但仍有大部分包裹体在达到 $600^\circ C$ 时未发生均一。阳起石中主要为 IIa 包裹体, 石盐子晶熔化温度介于 $357.4 \sim 381.2^\circ C$, 对应盐度介于 43.1% ~ 45.5% NaCleqv, 继续加热, 气泡均一温度超过 $600^\circ C$ 。晚矽卡岩阶段测试矿物为白钨矿、萤石和方解石。W 成矿有关的白钨矿中含有大量的 Type IIa 含子晶多相包裹体和 Type IIb 纯气体包裹体, 少量的 Type Ia 包裹体。白钨矿中 Type IIa 包裹体子晶消失温度介于 $287.5 \sim 372.4^\circ C$ 之间, 对应盐度为 37.2% ~ 44.6% NaCleqv, 继续加热气泡消失温度介于 $346.6 \sim 487.9^\circ C$ 之间。Type Ia 富液包裹体冰点融化温度介于 $-5.4 \sim -6.1^\circ C$, 所得盐度介于 8.4% ~ 9.3% NaCleqv, 包裹体最终均一至液相, 温度介于 $366.4 \sim 484.6^\circ C$ 。W-Mo 矿化有关的萤石和方解石中主要为 Type Ia 富液包裹体、Type IIb 纯气体包裹体和少量 Type IIb 包裹体。激光拉曼显示包裹体气相成分为 H_2O 、 CO_2 (图 5a)。Type Ia 富液包裹体根据是否含 CO_2 可分为水溶液包裹体和含 CO_2 包裹体。溶液包裹

表1 黄沙坪多金属流体包裹体均一温度-盐度表
Table 1 Microthermometric data of fluid inclusions of the Huangshaping deposit, South China

| 矿化类型及 样品号 | FI 类型 | 主矿物 | 采样位置 | T_h (°C) | | $T_{m,ice}$ (°C) | | $T_{m,cla}$ (°C) | | $T_{m,s}$ (°C) | | 盐度 (wt% NaCl _{eqv}) | |
|--------------------------------|-----------------------|-------|------|------------|--------------------|------------------|---------------|------------------|---------------|----------------|------|-------------------------------|-------|
| | | | | 范围 | 平均值 | 范围 | 平均值 | 范围 | 平均值 | 范围 | 平均值 | 范围 | 平均值 |
| 与砂卡岩有关 | | | | | | | | | | | | | |
| HSP-28 | 56 中段 | 石榴石 | | I b | >600 (6) | -1.8 ~ -2.8 | -2.3 | | | | | 3.06 ~ 4.65 | 3.86 |
| | | | | II a | 527.9 ~ >600 (42) | | | 322.7 ~ 353.1 | 340.1 | 40 ~ 42.7 | 41.5 | | |
| HSP-260 | 矿石堆 | 阳起石 | | II a | 568.2 ~ >600 (9) | >594.9 | | 357.4 ~ 381.2 | 366.2 | 43.1 ~ 45.5 | 44 | | |
| 与 W 矿化有关 | | | | | | | | | | | | | |
| HSP-182、HSP-28 | -16 中段、56 中段 | 黄色白钨矿 | | I a | 366.4 ~ 484.6 (8) | -5.4 ~ -6.1 | -5.8 | | | | | 8.4 ~ 9.3 | 8.9 |
| | | | | II a | 346.6 ~ 487.9 (28) | 426.7 | 287.5 ~ 372.4 | 341.3 | 37.2 ~ 44.6 | 41.7 | | | |
| 与 W-Mo 矿化有关 | | | | | | | | | | | | | |
| HSP114、HSP-28、 HSP-84、 | 矿石堆、56 中段、 -176 中段 | 紫色萤石 | | I a | 174.5 ~ 310.2 (26) | -3.1 ~ -15.6 | -8.51 | | | | | 5.11 ~ 19.13 | 11.6 |
| | | | | II b | 229.5 ~ 354.8 (17) | 266.3 | 6.5 ~ -1 | 1.9 | 6.5 ~ 16.5 | 13 | | | |
| HSP114、HSP-28、 HSP-84、 | 矿石堆、56 中段、 -176 中段 | 绿色萤石 | | II a | 200 ~ 251.8 (7) | 226.4 | | | | | | 34.7 ~ 40.6 | 37.7 |
| | | | | I a | 310.7 (1) | 310.7 | 250 ~ 303.4 | 281.2 | 36.8 | 36.8 | | | |
| HSP-53 | -16 中段 | 石英 | | II b | 160.1 ~ 303.2 (9) | 259.1 | -5 ~ -10.8 | -7.2 | | | | 7.86 ~ 14.77 | 10.8 |
| | | | | I a | 279 (1) | 279 | 0.1 | 0.1 | 15.42 | 15.42 | | | |
| HSP-247 | | 方解石 | | I a | 150 ~ 380.9 (82) | 247.36 | -2.1 ~ -11.8 | -6.2 | | | | 3.55 ~ 15.76 | 9.56 |
| | | | | II b | 236 ~ 252 (4) | 243.4 | 0.1 ~ 0.6 | 0.4 | 14.87 ~ 15.42 | 15.09 | | | |
| 与 Mo 矿化有关 | | | | | | | | | | | | | |
| HSP-53 | -16 中段 | 石英 | | I a | 283.5 ~ 404.7 (12) | 316.1 | -6 ~ -21.2 | -15.66 | | | | 9.21 ~ 23.18 | 18.72 |
| | | | | II b | 227.6 ~ 371.7 (17) | 305.1 | -3.6 ~ -12.3 | -8.8 | 5.86 ~ 16.24 | 12.43 | | | |
| HSP-106、 HSP-107、 HSP-33 | -136 中段、 20 中段 | 绿色萤石 | | I a | 316.1 ~ 435.4 (7) | 361.8 | -9.4 ~ -13.5 | -10.95 | | | | 13.29 ~ 17.34 | 14.9 |
| | | | | III | 236.9 (1) | 236.9 | 5.1 | 5.1 | 8.82 | 8.82 | | | |
| 与 Zn-Pb 矿化有关 | | | | | | | | | | | | | |
| HSP-106、 HSP-107、 HSP-33 | -136 中段、 20 中段 | 绿色萤石 | | I a | 134.6 ~ 234.5 (19) | 187.15 | -1.1 ~ -5.3 | -3.93 | | | | 1.91 ~ 8.28 | 6.26 |
| | | | | II a | 167.3 ~ 313.2 (21) | 231.4 | -1.1 ~ 4.5 | 0.71 | 9.74 ~ 16.58 | 14.6 | | | |
| HSP-106、 HSP-107、 HSP-33 | -136 中段、 20 中段 | 无色萤石 | | I a | 148 ~ 306.7 (40) | 198.46 | -0.5 ~ -8 | -4.05 | | | | 0.88 ~ 11.7 | 6.41 |
| | | | | III | 202 ~ 274.5 (6) | 238.6 | 0.2 ~ 3 | 1.08 | 11.89 ~ 15.31 | 14.27 | | | |

注: FI-流体包裹体; I a-富液相包裹体; I b-富气相包裹体; II a-含子晶包裹体, 气泡最后消失而达到均一; II b-含子晶包裹体, 子晶最后消失达到均一; III-CO₂ 包裹体. T_m, ice -冰融化温度; T_m, s -子晶融化温度; T_h -均一温度. (6)-测试数

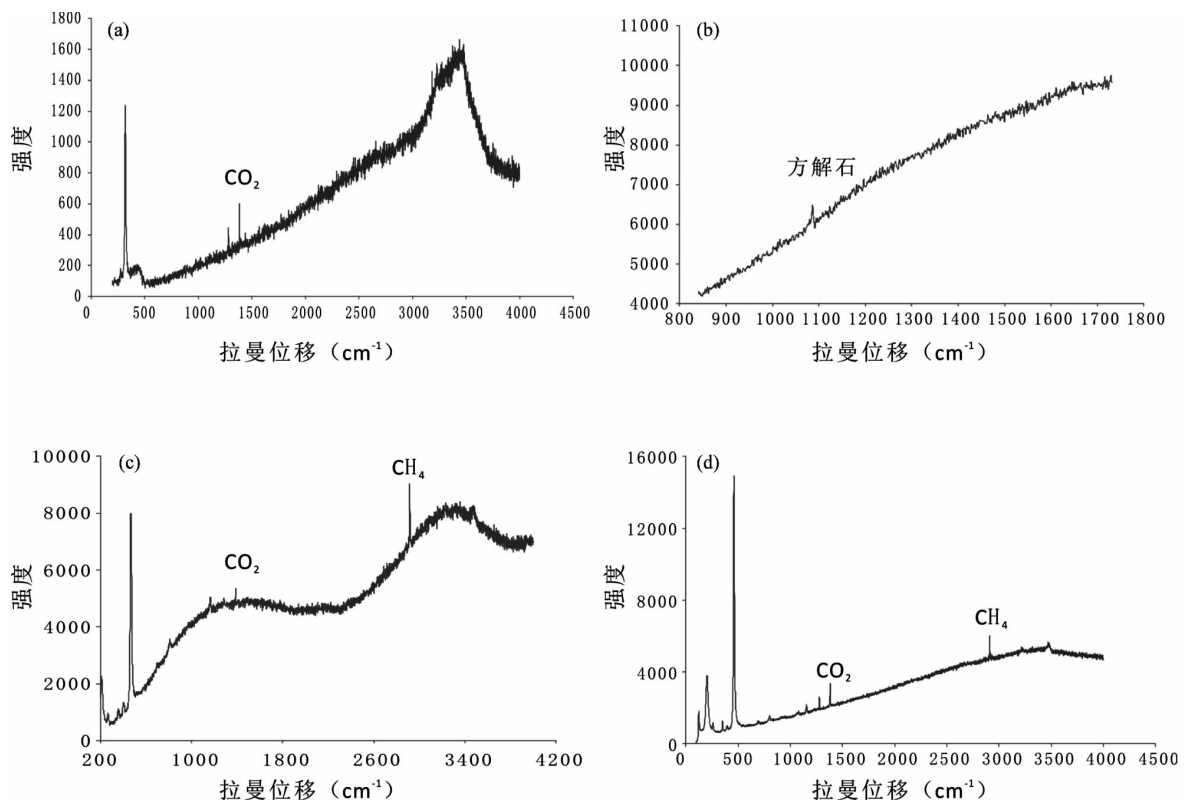


图5 黄沙坪矿床流体包裹体激光拉曼图谱

(a) -矽卡岩阶段紫色萤石中的 Type Ia 包裹体气相成分为 H_2O 、 CO_2 ; (b) -矽卡岩阶段紫色萤石包裹体中的方解石子晶; (c) -硫化物阶段, 石英中 Type Ib 包裹体的包裹体气相成分主要为 H_2O 、 CH_4 、 CO_2 ; (d) -硫化物阶段, 石英中包裹体的 Type Ia 包裹体气相成分主要为 CH_4 、 CO_2 、 H_2O

Fig. 5 Laser Raman spectra of fluid inclusions of Huangshaping deposit

(a) - CO_2 , H_2O in vapor phase of Type Ia FI in purple fluorite of skarn stage; (b) -calcite daughter mineral in purple fluorite FI; (c) - CO_2 , H_2O , CH_4 in vapor phase of Type Ib FI in quartz of sulfide stage; (d) - CH_4 , CO_2 , H_2O of Type Ia in quartz of sulfide stage

体升温过程中,可观察到冰融化,包裹体最终均一至液相。含 CO_2 包裹体在升温过程中,部分包裹体可观察到冰融化后,笼合物慢慢消失。而另外部分包裹体虽然未能观察到明显的笼合物消失,但可观察到由于笼合物消失而气泡回复原状。紫色萤石中 Type Ia 水溶液包裹体冰点温度介于 $-3.1 \sim -15.6^\circ\text{C}$,对应的盐度介于 $5.11\% \sim 19.13\%$ NaCleqv,包裹体最终均一至液相,均一温度介于 $174.5 \sim 310.2^\circ\text{C}$ 。含 CO_2 包裹体笼合物消失温度介于 $6.5 \sim -1^\circ\text{C}$,对应盐度介于 $6.54\% \sim 16.49\%$ NaCleqv,均一温度介于 $229.5 \sim 354.8^\circ\text{C}$ 。绿色萤石 Type Ia 水溶液包裹体冰点温度介于 $-5 \sim -10.8^\circ\text{C}$,盐度介于 $7.86\% \sim 11.77\%$ NaCleqv,均一温度介于 $160.1 \sim 303.2^\circ\text{C}$ 。一个含 CO_2 包裹体笼合物消失温度为 0.1°C ,盐度为 15.42% NaCleqv,均一温度为 279°C 。无色萤石中 Type Ia 水溶液包裹体冰点温度介于 $-2.1 \sim -11.8^\circ\text{C}$,盐度介于 $3.55\% \sim 15.76\%$ NaCleqv,均一温度介于 $150.3 \sim 380.9^\circ\text{C}$ 。含 CO_2 包裹体笼合物消失温度介于 $0.1 \sim 0.6^\circ\text{C}$,对应盐度介于 $14.87\% \sim 15.42\%$ NaCleqv,均一温度介于 $236 \sim 252^\circ\text{C}$ 。方解石中包裹体全部为 Type Ia 水溶液包裹

体,冰点温度 $-6 \sim -21.2^\circ\text{C}$,盐度介于 $9.21\% \sim 23.18\%$ NaCleqv,均一温度 $283.5 \sim 404.7^\circ\text{C}$ 。含子晶多相包裹体主要为 Type IIb 包裹体,子晶类型包括方解石(图5b)和石盐子晶,加热后气泡先均一,温度介于 $200 \sim 251.8^\circ\text{C}$,子晶熔化温度介于 $250 \sim 303.4^\circ\text{C}$,对应盐度介于 $34.7\% \sim 40.6\%$ NaCleqv 之间。

4.2.2 硫化物期

该期与 Mo 矿化有关的含辉钼矿石英脉包裹体以 Type Ia 富液相包裹体和 Type Ib 富气相包裹体为主,极少数 Type III CO_2 包裹体。Type Ia 富液相包裹体冰点温度介于 $-3.6 \sim -12.3^\circ\text{C}$,盐度介于 $5.86\% \sim 16.24\%$ NaCleqv,最终均一温度为 $227.6 \sim 371.7^\circ\text{C}$ 。Type Ib 富气相包裹体冰点温度介于 $-9.4 \sim -13.5^\circ\text{C}$,盐度介于 $13.29\% \sim 17.34\%$ NaCleqv,包裹体最后均一至气相,均一温度 $316.1 \sim 435.4^\circ\text{C}$,其中部分富气包裹体为临界均一。除此之外,发现有 1 个 Type III CO_2 包裹体,笼合物消失温度为 5.1°C ,对应盐度为 8.82% NaCleqv,均一温度为 236.9°C 。激光拉曼

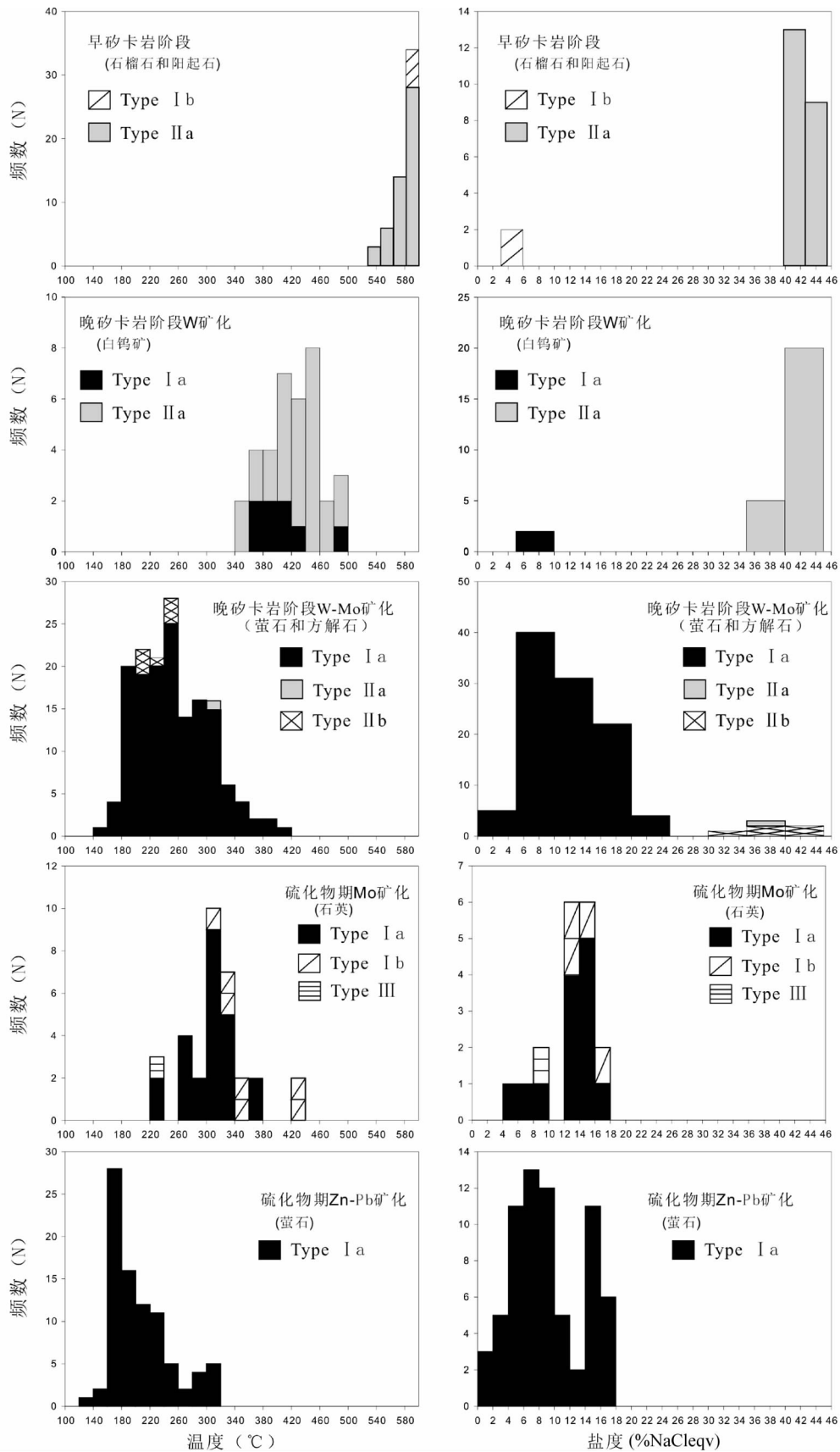


图6 黄沙坪矿床流体包裹体温度和盐度直方图

Fig. 6 Histograms of homogenization temperature and salinity of fluid inclusions from different stages

图谱显示气相成分除 CO_2 还检测出 CH_4 (图 5c, d), 表明成矿流体氧逸度减小, 进入相对还原环境。与 Zn-Pb 矿化有关的紫色萤石和无色萤石均以 Type Ia 富液包裹体为主。绿色萤石中 Type Ia 水溶液包裹体冰点介于 $-1.1 \sim -5.3^\circ\text{C}$, 对应盐度介于 $1.91\% \sim 8.28\% \text{ NaCleqv}$, 均一温度介于 $134.6 \sim 234.5^\circ\text{C}$ 。Type Ia 含 CO_2 包裹体笼合物消失温度介于 $4.5 \sim -1.1^\circ\text{C}$, 对应盐度介于 $9.74\% \sim 16.49\% \text{ NaCleqv}$, 均一温度介于 $167.3 \sim 313.2^\circ\text{C}$ 。无色萤石中 Type Ia 含 CO_2 包裹体笼合物消失温度介于 $0.2 \sim 3^\circ\text{C}$, 对应盐度介于 $11.89\% \sim 15.31\% \text{ NaCleqv}$, 均一温度介于 $202 \sim 274.5^\circ\text{C}$ 。水溶液包裹体冰点温度介于 $-0.5 \sim -8^\circ\text{C}$, 对应盐度介于 $0.88\% \sim 11.7\% \text{ NaCleqv}$, 均一温度介于 $148 \sim 306.7^\circ\text{C}$ 。该阶段也存在几个 Type Ib 富气相包裹体, 但加热过程中未达到均一而破裂。

5 讨论

5.1 成矿流体的温度和盐度

黄沙坪矿床不同阶段流体的温度和盐度变化很大(图 6)。早砂卡岩阶段, 流体发生不混溶作用。石榴石中 Type IIa 包裹体温度大于 528°C , 盐度介于 $40\% \sim 42.7\% \text{ NaCleqv}$ 。Type Ib 富气包裹体温度大于 600°C , 盐度介于 $3.06\% \sim 4.65\% \text{ NaCleqv}$ 。阳起石中 Type IIa 包裹体温度大于 600°C , 盐度介于 $43.1\% \sim 45.5\% \text{ NaCleqv}$ 。总体上, 石榴石和阳起石形成温度大于 528°C , 盐度集中在 $40\% \sim 45.5\% \text{ NaCleqv}$, 表明早砂卡岩阶段流体以高温、高盐度特征。

晚砂卡岩阶段, W 矿化中的白钨矿中含有大量的 Type IIa 含子晶多相包裹体和 Type Ib 纯气体包裹体, 少量的 Type Ia 包裹体。Type IIa 包裹体温度介于 $346.6 \sim 487.9^\circ\text{C}$ 之间, 盐度介于 $37.2\% \sim 44.6\% \text{ NaCleqv}$ 。Type Ia 富液包裹体温度介于 $366.4 \sim 484.6^\circ\text{C}$, 盐度介于 $8.4\% \sim 9.3\% \text{ NaCleqv}$ 。总体上, 与 W 成矿有关的流体温度集中在 $400 \sim 460^\circ\text{C}$, 盐度主要集中在 $40\% \sim 45\% \text{ NaCleqv}$ 。W-Mo 矿化有关的萤石中包裹体主要为 Type Ia 富液包裹体、Type Ib 纯气体包裹体和少量 Type IIb 包裹体, 温度介于 $150.3 \sim 380.9^\circ\text{C}$, 盐度介于 $5.11\% \sim 16.49\% \text{ NaCleqv}$ 。方解石中包裹体全部为 Type Ia 包裹体, 均一温度 $283.5 \sim 404.7^\circ\text{C}$, 盐度介于 $9.21\% \sim 23.18\% \text{ NaCleqv}$ 。总体上, 形成 W-Mo 矿化的流体温度集中在 $180 \sim 320^\circ\text{C}$, 盐度集中在 $6\% \sim 18\% \text{ NaCleqv}$ 。

硫化物期, 与 Mo 矿化有关的含辉钼矿石英脉包裹体以 Type Ia 富液相包裹体和 Type Ib 富气相包裹体为主, 极少数 Type III CO_2 包裹体。石英中包裹体温度介于 $227.6 \sim 435.4^\circ\text{C}$, 集中在 $300 \sim 340^\circ\text{C}$ 。盐度介于 $5.86\% \sim 17.34\% \text{ NaCleqv}$, 集中在 $12\% \sim 14\% \text{ NaCleqv}$ 。表明形成 Mo 矿化的流体以中高温、低盐度为特征。与 Zn-Pb 矿化有关的萤石以 Type Ia 富液包裹体为主, 均一温度介于 $134.6 \sim 313.2^\circ\text{C}$, 主要集中在 $160 \sim 240^\circ\text{C}$ 。盐度介于 $0.88\% \sim 16.58\% \text{ NaCleqv}$, 主要集中在 $4\% \sim 10\% \text{ NaCleqv}$ 和 $14\% \sim 18\% \text{ NaCleqv}$ 。表

明铅锌成矿阶段流体已演化为中低温和低盐度流体。

5.2 成矿压力和深度估算

通过对包裹体测温研究能够准确获得流体捕获压力的前提是流体发生不混溶或沸腾现象。判断流体是否发生不混溶需要满足 3 个条件: (1) 含子晶高盐度包裹体与富气包裹体共存; (2) 高盐度包裹体中子晶晚于气泡消失; (3) 两种包裹体具有一致的均一温度 (Baker and Lang, 2003)。

黄沙坪矿床早砂卡岩阶段石榴石中的包裹体特征满足前两个条件, 即 Type IIa 含子晶多相包裹体和 Type Ib 富气包裹体具有岩相学上的共存现象, 并且观察发现 Type Ib 富气主要在石榴子石核部存在, 而 Type IIa 包裹体则出现在石榴石颗粒的中部和边部, 并且通过子晶先消失, 气泡后消失达到均一。由于两种包裹体均一温度普遍高于 600°C , 无法获得均一温度的比较值。根据舒启海等 (2011) 对 Driesner and Heinrich (2007) 文中方程的拟合曲线(图 7 上图), 对 Type IIa 包裹体的捕获压力进行估计, 得到早砂卡岩阶段流体捕获压力介于 $600 \sim 800\text{bar}$ 之间。以 $270\text{bars}/\text{km}^{-1}$ 静岩压力梯度计算, 可知该类包裹体捕获深度约 $2.2 \sim 3\text{km}$ 。晚砂卡岩阶段, 白钨矿中 Type IIa 包裹体流体压力介于 $200 \sim 400\text{bar}$ 之间。以 $270\text{bars}/\text{km}^{-1}$ 的静岩压力梯度计算, 可知该类包裹体捕获深度约 $0.7 \sim 1.5\text{km}$ 。W-Mo 矿化中, 方解石的包裹体成矿压力大致是 $100 \sim 250\text{bar}$, 而萤石由于温度范围相差较大, 压力更低。紫色萤石中 Type IIb 包裹体根据 Beck *et al.* (2008) 给出的公式, 估算得其最低捕获压力介于 $1500 \sim 2000\text{bar}$ (图 7 下图)。硫化物期, 含辉钼矿石英脉中 Type Ia 富液相包裹体和 Type Ib 富气相包裹体紧密共生现象, 表明流体发生了沸腾作用。捕获压力平均 $100 \sim 150\text{bar}$ 左右。按照静水压力梯度 $100\text{bars}/\text{km}^{-1}$, 深度为 $1 \sim 1.5\text{km}$ 。

5.3 成矿流体来源及其演化

砂卡岩矿床的形成与岩浆岩有着密切的关系, 成矿物质来源于岩浆, 成矿流体来源具有多样性等特点, 并且越来越多的研究表明来自深部岩浆房的富含金属元素的流体的参与成矿才有可能形成大型、超大型金属矿床 (Shinohara and Hedenquist, 1997; Meinert *et al.*, 2003, 2005; Heinrich, 2005; Klemm *et al.*, 2007)。黄沙坪矿床矿区现已查明的出露及隐伏的岩浆岩岩体规模很小, 这种浅成的酸性和中酸性侵入岩岩体在结晶分异过程中形成的流体以及带出成矿物质是有限的 (Burnham, 1979)。所以, 深部岩浆房演化过程中分异出的携带巨量金属元素的热液与围岩发生水岩作用是形成黄沙坪多金属矿床的重要因素。

隐伏在黄沙坪矿床深部的母岩浆房侵位过程中, 不断的分异出流体。当流体的温度降至 $528 \sim 600^\circ\text{C}$, 深度 $2.2 \sim 3\text{km}$ 左右, 与固相线相交, 形成了高盐度卤水相和低盐度富气相包裹体。石榴石中同时捕获了 Type IIa 和 Type Ib 包裹体, 表明早砂卡岩阶段流体发生了不混溶作用(图 8)。流体

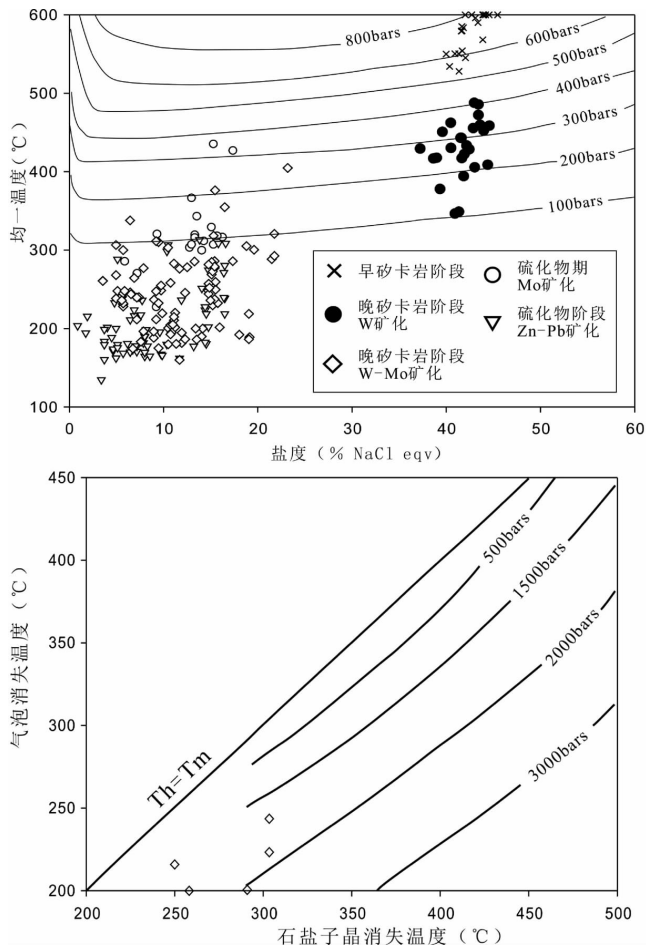


图7 黄沙坪矿床流体包裹体压力估计(上图据舒启海等, 2011; 下图据 Becker *et al.*, 2008)

Fig. 7 Trapping pressure estimates for fluid inclusions of Huangshaping deposit (upper figure after Shu *et al.*, 2011; lower figure modified after Becker *et al.*, 2008)

包裹体均一温度 $> 528^{\circ}\text{C}$ 表明该流体代表了直接来源于岩浆成因的热液 (Meinert, 1997; Meinert *et al.*, 2003)。黄沙坪矿床砂卡岩中石榴石以钙铁石榴石为特征、磁铁矿发育和硫化物含量很少等特点反应了形成砂卡岩系统的流体具有氧化性较强的特点 (Soloviev, 2011)。

随着温度降低, 沸腾温度达到 $400 \sim 460^{\circ}\text{C}$, 压力 $200 \sim 400\text{bar}$ 左右, 深度 $0.7 \sim 1.5\text{km}$ 左右, 触发了晚砂卡岩阶段白钨矿的沉淀。与 W 成矿有关的白钨矿中广泛发育 Type IIa、Type IIb、Type Ia 包裹体, 表明在 W 成矿过程发生沸腾作用, 成矿流体以高温高盐度为特征。与 W-Mo 矿化有关的萤石的激光拉曼分析表明气相中含有 CO_2 成分, 激光拉曼分析表明气泡成分有 CO_2 成分, 并且还发育有少量的 Type IIa CO_2 包裹体。这种由于流体沸腾作用使得白钨矿沉淀成矿在氧化 W-Mo 和 W-Mo-Cu 砂卡岩矿床中还是很常见的 (Kwak, 1986; Soloviev, 2011)。砂卡岩成矿期的石榴子石、阳起石和白钨矿都形成于高温高盐度的流体环境。由于流体具有较

高的温压条件, 岩浆热液作用占主导地位, 很少有大气降水等参与。当温度冷却到 400°C 左右, 岩石力学性质从塑性向脆性转变, 导致了压力条件从静岩压力到静水压力的转变 (Fournier, 1991)。与 W-Mo 矿化有关的紫色萤石中 Type IIb 包裹体记录了在脆韧转换过程中, 随着岩浆房持续出溶流体使得岩石中产生局部的过高压 (overpressuring) (Fournier, 1999), 压力介于 $1500 \sim 2000\text{bar}$ 。过高压的产生诱使脆性断裂的产生, 导致压力从静岩压力向静水压力转换。Type IIb 包裹体中除了 NaCl 子晶, 还存在方解石子晶, 表明了成矿流体与围岩发生了显著的交代反应。

进入到硫化物成矿期, 流体进入到开放的体系。与砂卡岩阶段形成鲜明对比的是, 硫化物阶段所捕获的包裹体中普遍发育低盐度两相包裹体而没有 Type II 类高盐度包裹体。与 Mo 成矿有关的含辉钼矿石英脉中 Type Ia、Type Ib 和 Type III 包裹体共存, 温度范围较一致, 集中在 $300 \sim 340^{\circ}\text{C}$, 盐度变化范围很大 ($5.86\% \sim 17.34\%$ NaCleqv), 显示了具有沸腾包裹体特征。激光拉曼分析显示气相成分中除了 CO_2 , 还有大量 CH_4 存在, 表明体系氧逸度进一步降低。为了捕获低盐度两相包裹体, 压力和温度条件从两相不混溶区转变为单相区 (Baker and Lang, 2003), 表明低盐度两相包裹体是由岩浆房出溶的流体沿着不同路径进行演化所形成。当温度降至 340°C 左右, 流体到达古水平面以下 1.5km 左右的位置, 该深度与之前的砂卡岩阶段和白钨矿阶段的深度一致, 但是由于静水压力条件, 压力值为 150bar , 母岩浆房中残余的岩浆所结晶分异出超临界流体会与气相线相交, 流体发生沸腾, 形成含辉钼矿石英脉 (图 8)。与此同时, 由于流体压力超过了静岩压力, 会形成一系列断裂, 加上岩浆作用逐渐减弱, 流体中大气降水的成分可能会增多, 温度压力持续减小, 所以硫化物晚期可能混入了部分大气降水的成分。与 Zn-Pb 矿化有关的流体几乎全部发育 Type Ia 富液相包裹体, 沸腾作用作用不明显。该阶段流体已演变为中低温、低盐度流体。

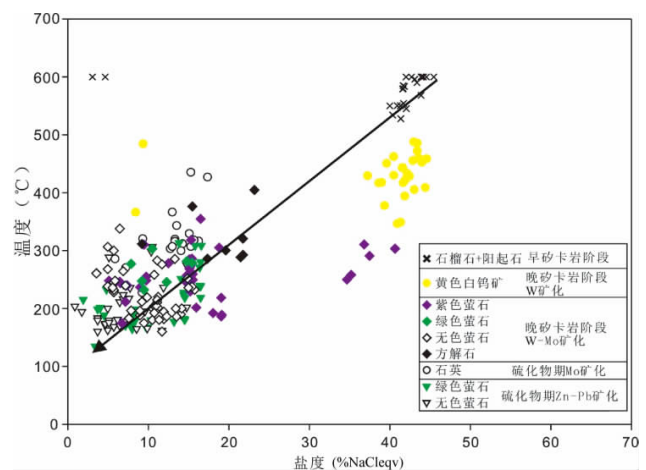


图8 黄沙坪矿床流体包裹体均一温度-盐度分布图

Fig. 8 Homogenization temperatures vs. salinities of fluid inclusions

6 结论

(1) 黄沙坪多金属矿床是典型的矽卡岩型矿床, 成矿作用主要分为矽卡岩成矿期和硫化物成矿期。其中, 早矽卡岩阶段石榴石中 Type Ib 和 Type IIa 包裹体共存, 并且具有高温 ($>528^{\circ}\text{C}$) 压力大 (600 ~ 800bar) 的特点, 说明在成矿作用早期流体发生不混溶作用, 该流体代表了直接来源于岩浆成因的热液。晚矽卡岩阶段与 W 成矿有关的流体还是以高温高盐度为特征成矿流体温度集中在 400 ~ 460 $^{\circ}\text{C}$, 盐度集中在 40% ~ 45% NaCleqv, 压力为 200 ~ 400bar。而硫化物期, 与 Mo 成矿有关的流体温度集中在 300 ~ 340 $^{\circ}\text{C}$, 盐度集中在 12% ~ 14% NaCleqv, 压力介于 100 ~ 200 之间。与 Zn-Pb 成矿有关的流体温度进一步降至 160 ~ 240 $^{\circ}\text{C}$, 盐度集中在 4% ~ 10% NaCleqv 和 14% ~ 18% NaCleqv。硫化物期的流体普遍发育低盐度两相包裹体而没有 Type II 类高盐度包裹体, 是晚期岩浆房重熔流体发生减压沸腾所形成, 成矿流体进入中低温阶段。

(2) 早期石榴石等矽卡岩矿物和白钨矿的结晶与后期硫化物的矿化过程均受岩浆热液流体的控制。不同阶段形成了不同类型和温压条件的包裹体, 反映了成矿流体性质受深部岩浆房分异出的超临界流体沿着不同的路径演化所控制。成矿早期流体具有较高的氧逸度, 成矿晚期氧逸度逐渐减小。

(3) 与 W-Mo 有关和与 Pb-Zn-Cu 有关的成矿作用可能是同一期流体演化的产物, 而与 Cu-Mo-W 成矿有关的流体是否为同一流体值得进一步研究。

致谢 野外工作得到了南京农业大学李福春教授和长沙坪矿业分公司地质部汪林峰、周练、宗志红、赵太成等工程师的热忱帮助; 审稿专家对初稿进行了审阅, 提出了宝贵意见; 在此一并致以谢意。

References

Baker T and Lang JR. 2003. Reconciling fluid inclusion types, fluid processes, and fluid sources in skarns: An example from the Bismark Deposit, Mexico. *Mineralium Deposita*, 38(4): 474-495

Becker SP, Fall A and Bodnar RJ. 2008. Synthetic Fluid Inclusions. XVII. I PVTX properties of high salinity H_2O -NaCl solutions ($>30\%$ NaCl): Application to fluid inclusions that homogenize by halite disappearance from porphyry copper and other hydrothermal ore deposits. *Economic Geology*, 103(3): 539-554

Bodnar RJ. 1983. A method of calculating fluid inclusion volumes based on vapor bubble diameters and P - V - T - X properties of inclusion fluids. *Economic Geology*, 78(3): 535-542

Bodnar RJ. 1993. Revised equation and table for determining the freezing point depression of H_2O -NaCl solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57(3): 683-684

Burnham CW. 1979. Magmas and hydrothermal fluids. In: Barnes HL (ed.). *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*. 2nd Edition. New York: John Wiley and Sons, 71-136

Chen XW, Wu JB and Xi CZ. 2008. Geological characteristics and genesis of Huangshaping lead-zinc polymetallic deposit in Hunan. *Land & Resources Herald*, 5(4): 45-48 (in Chinese)

Collins PLF. 1979. Gas hydrates in CO_2 -bearing fluid inclusions and the use of freezing data for estimation of salinity. *Economic Geology*, 74(6): 1435-1444

Driesner T and Heinrich CA. 2007. The System H_2O -NaCl. Part I. Correlation formulae for phase relations in temperature-pressure-composition space from 0 to 1000 degrees C, 0 to 5000 bar, and 0 to 1 X-NaCl. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(20): 4880-4901

Fournier RO. 1991. The transition from hydrostatic to greater than hydrostatic fluid pressure in presently active continental hydrothermal systems in crystalline rock. *Geophysical Research Letters*, 18(5): 955-958

Fournier RO. 1999. Hydrothermal processes related to movement of fluid from plastic into brittle rock in the magmatic-epithermal environment. *Economic Geology*, 94: 1193-1211

Gu L. 1997. On the genesis of the lead-zinc polymetallic deposit in Huangshaping. *Hunan Geology*, 16(4): 661-669 (in Chinese with English abstract)

Hall DL, Sterner SM and Bodnar RJ. 1988. Freezing point depression of NaCl-KCl- H_2O solutions. *Economic Geology*, 83(1): 197-202

Heinrich CA. 2005. The physical and chemical evolution of low-salinity magmatic fluids at the porphyry to epithermal transition: A thermodynamic study. *Mineralium Deposita*, 39(8): 864-889

Huang GF. 1999. Geological characteristics and seeking mineral orientation of Huangshaping style Pb-Zn deposit in southern Hunan. *Hunan Geology*, 18(2): 84-90, 115 (in Chinese with English abstract)

Klemm LM, Pettke T, Heinrich CA and Campos E. 2007. Hydrothermal evolution of the El Teniente deposit, Chile: Porphyry Cu-Mo ore deposition from low-salinity magmatic fluids. *Economic Geology*, 102(6): 1021-1045

Kwak TAP. 1986. Fluid inclusions in skarns (carbonate replacement deposits). *Journal of Metamorphic Geology*, 4(4): 363-384

Lei ZH, Chen FW, Chen ZH, Xu YM, Gong SQ, Li HQ, Mei YP, Qu WJ and Wang DH. 2010. Petrogenetic and metallogenic age determination of the Huangshaping lead-zinc polymetallic deposit and its geological significance. *Acta Geoscientia Sinica*, 31(4): 532-540 (in Chinese with English abstract)

Li XF and Sasaki M. 2007. Hydrothermal alteration and mineralization of middle Jurassic Dexing porphyry Cu-Mo deposit, Southeast China. *Resource Geology*, 57(4): 409-426

Li XF, Watanabe Y, Mao JW and Yi XK. 2007. SHRIMP II U-Pb zircon and ^{40}Ar - ^{39}Ar muscovite ages of the Yinshan deposit in the Northeast Jiangxi Province, South China. *Resource Geology*, 57(3): 325-337

Li XF, Watanabe Y, Hua RM and Mao JW. 2008. Mesozoic Cu-Mo-W-Sn mineralization and ridge/triple subduction in South China. *Acta Geologica Sinica*, 82(5): 625-640 (in Chinese with English abstract)

Li XF, Watanabe Y and Yi XK. 2013a. Ages and sources of ore-related porphyries at Yongping Cu-Mo deposit in Jiangxi Province, Southeast China. *Resource Geology*, 63(3): 288-312

Li XF, Hu RZ, Rusk B, Xiao R, Wang CY and Yang F. 2013b. U-Pb and Ar-Ar geochronology of the Fujiawu porphyry Cu-Mo deposit, Dexing district, Southeast China: Implications for magmatism, hydrothermal alteration, and mineralization. *Journal of Asia Earth Sciences*, 74: 330-342

Li YZ. 1986. On the genesis of the Huangshaping Pb-Zn deposit, Guiyang, Hunan in special reference to fluid inclusion studies of its minerals. *Acta Mineralogica Sinica*, 6(1): 77-85 (in Chinese with English abstract)

Liu WH. 2007. Mineralization mechanism of the Huangshaping lead-zinc polymetallic deposit and its application in ore prospecting. Ph. D. Dissertation. Changsha: Graduate School of Central South University, 1-146 (in Chinese with English summary)

- Ma LY, Lu YF, Qu WJ and Fu JM. 2007. Re-Os isotopic chronology of molybdenites in Huangshaping lead-zinc deposit, southeast Hunan, and its geological implications. *Mineral Deposits*, 26(4): 425–431 (in Chinese with English abstract)
- Meinert LD. 1997. Application of skarn deposit zonation models to mineral exploration. *Exploration and Mining Geology*, 6(2): 185–208
- Meinert LD, Hedenquist JW, Satoh H and Matsuhisa Y. 2003. Formation of anhydrous and hydrous skarn in Cu-Au ore deposits by magmatic fluids. *Economic Geology*, 98(1): 147–156
- Meinert LD, Dipple GM and Nicolescu S. 2005. World skarn deposit In: Hedenquist JW, Thompson JFH and Goldfarb RJ (eds.). *Economic Geology*. Littleton, Colorado: Society of Economic Geologists, Inc., 229–336
- Peng JT, Zhou MF, Hu RZ, Sheng NP, Yuan SD, Bi XW, Duan AD and Qu WJ. 2006. Precise molybdenite Re-Os and mica Ar-Ar dating of the Mesozoic Yaogangxian tungsten deposit, central Nanling district, South China. *Mineralium Deposita*, 41: 661–669
- Qi FY, Zhang Z, Zhu XY, Li YS, Zhen SM, Gong FY, Gong XD and He P. 2012. Skarn geochemistry of the Huangshaping W-Mo polymetallic deposit in Hunan and its geological significance. *Geology in China*, 39(2): 338–348 (in Chinese with English abstract)
- Roedder E. 1984. Fluid Inclusions: Reviews in Mineralogy. Chantilly: Mineralogical Society of America, 12: 644
- Shinohara H and Hedenquist JW. 1997. Constraints on magma degassing beneath the Far Southeast porphyry Cu-Au deposit, Philippines. *Journal of Petrology*, 38(12): 1741–1752
- Shu QH, Lai Y, Wei LM, Sun Y and Wang C. 2011. Fluid inclusion study of the Baiyinnuo' er Zn-Pb deposit, south segment of the Great Xing'an Mountain, northeastern China. *Acta Petrologica Sinica*, 27(5): 1467–1482 (in Chinese with English abstract)
- Soloviev SG. 2011. Geology, mineralization, and fluid inclusion characteristics of the Kentsu W-Mo skarn and Mo-W-Cu-Au alkalic porphyry deposit, Tien Shan, Kyrgyzstan. *Economic Geology*, 106(2): 193–222
- Wang LY, Zhu XY, Wang LJ, Li ST, Guo NN and Han Y. 2010. Preliminary study on fluid characteristics of Huangshaping lead-zinc deposit, Hunan Province. *Mineral Deposits*, 29: 609–610 (in Chinese)
- Wei DG, He L, Pang BC, Hu YH, Yang XF, Cao XC and An ZH. 2007. Joints characteristics and their geological significance of the Huangshaping Pb-Zn ore field in Guiyang County, Hunan Province. *Mineral Resources and Geology*, 21(5): 555–559 (in Chinese with English abstract)
- Yao JM, Hua RM and Lin JF. 2005. Zircon LA-ICPMS U-Pb dating and geochemical characteristics of Huangshaping granite in Southeast Hunan Province, China. *Acta Petrologica Sinica*, 21(3): 688–696 (in Chinese with English abstract)
- Yao JM, Hua RM, Qu WJ, Qi HW, Lin JF and Du AD. 2007. Re-Os isotope dating of molybdenites in the Huangshaping Pb-Zn-W-Mo polymetallic deposit, Hunan Province, South China and its geological significance. *Science in China (Series D)*, 50(4): 519–526
- Zhu XY, Wang JB, Zhang Z, Wang YL and Jiang YC. 2010. Identification of the NNW trending ore-controlling structure in the Huangshaping lead-zinc deposit, Hunan Province and its significance to exploration. *Geology and Exploration*, 46(4): 609–615 (in Chinese with English abstract)
- Zhu XY, Wang JB, Wang YL, Cheng XY and Fu QB. 2012. Sulfur and lead isotope constraints on ore formation of the Huangshaping W-Mo-Bi-Pb-Zn polymetallic ore deposit, Hunan Province, South China. *Acta Petrologica Sinica*, 28(12): 3809–3822 (in Chinese with English abstract)

附中文参考文献

- 陈小文, 伍建柏, 息朝庄. 2008. 湖南黄沙坪铅锌多金属矿床地质特征及成因探讨. *国土资源导刊*, 5(4): 45–48
- 谷俐. 1997. 黄沙坪铅锌多金属矿床的成因分析. *湖南地质*, 16(4): 232–238
- 黄革非. 1999. 湘南地区“黄沙坪式”铅锌矿床地质特征及找矿方向. *湖南地质*, 18(2): 84–90, 115
- 雷泽恒, 陈富文, 陈郑辉, 许以明, 龚述清, 李华芹, 梅玉萍, 屈文俊, 王登红. 2010. 黄沙坪铅锌多金属矿成岩成矿年龄测定及地质意义. *地球学报*, 31(4): 532–540
- 李晓峰, Watanabe Y, 华仁民, 毛景文. 2008. 华南地区中生代 Cu-(Mo)-W-Sn 矿床成矿作用与洋岭/转换断层的俯冲. *地质学报*, 82(5): 625–640
- 李裕祖. 1986. 湖南桂阳黄沙坪铅锌矿床矿物流体包裹体研究及矿床成因讨论. *矿物学报*, 6(1): 77–85
- 刘悟辉. 2007. 黄沙坪铅锌多金属矿床成矿机理及其预测研究. 博士学位论文. 长沙: 中南大学, 1–146
- 马丽艳, 路远发, 屈文俊, 付建明. 2007. 湖南黄沙坪铅锌多金属矿床的 Re-Os 同位素等时线年龄及其地质意义. *矿床地质*, 26(4): 425–431
- 齐钊宇, 张志, 祝新友, 李永胜, 甄世民, 公凡影, 巩小栋, 何鹏. 2012. 湖南黄沙坪钨钼多金属矿床砂卡岩地球化学特征及其地质意义. *中国地质*, 39(2): 338–348
- 舒启海, 赖勇, 魏良民, 孙艺, 王潮. 2011. 大兴安岭南段白音诺尔铅锌矿床流体包裹体研究. *岩石学报*, 27(5): 1467–1482
- 王艳丽, 祝新友, 王莉娟, 李顺庭, 郭宁宁, 韩英. 2010. 湖南黄沙坪铅锌矿床流体特征初步研究. *矿床地质*, 29: 609–610
- 韦德贵, 贺灵, 庞保成, 胡云沪, 杨晓飞, 曹雪春, 安振寰. 2007. 湖南桂阳县黄沙坪铅锌矿区岩石节理特征及其地质意义. *矿产与地质*, 21(5): 555–559
- 姚军明, 华仁民, 林锦富. 2005. 湘东南黄沙坪花岗岩 LA-ICPMS 锆石 U-Pb 定年及岩石地球化学特征. *岩石学报*, 21(3): 688–696
- 祝新友, 王京彬, 张志, 王艳丽, 江元成. 2010. 湖南黄沙坪铅锌矿 NNW 向构造的识别及其找矿意义. *地质与勘探*, 46(4): 609–615
- 祝新友, 王京彬, 王艳丽, 程细音, 傅其斌. 2012. 湖南黄沙坪 W-Mo-Bi-Pb-Zn 多金属矿床硫铅同位素地球化学研究. *岩石学报*, 28(12): 3809–3822