

# 骑田岭A型花岗岩流体包裹体地球化学特征 ——对芙蓉超大型锡矿成矿流体来源的指示

毕献武<sup>1</sup>, 李鸿莉<sup>1,2</sup>, 双燕<sup>1,3</sup>, 胡晓燕<sup>1</sup>, 胡瑞忠<sup>1</sup>, 彭建堂<sup>1</sup>

(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. 东华大学, 上海 201620; 3. 重庆地质矿产研究院, 重庆 400042)

**摘要:** 南岭中段骑田岭A型花岗岩与芙蓉超大型锡矿床具有密切的时间和空间关系。流体包裹体地球化学研究表明, 骑田岭A型花岗岩石英斑晶中的流体包裹体类型主要有熔融包裹体、流体-熔融包裹体和流体包裹体。流体-熔融包裹体的显微测温学研究结果显示, 骑田岭A花岗岩在岩浆演化过程中可以分异出流体, 且岩浆分异出的流体与芙蓉超大型锡矿床流体包裹体所反映的高温和高盐度的CaCl<sub>2</sub>-NaCl-KCl-H<sub>2</sub>O流体体系的特征相吻合。综合分析表明, 芙蓉超大型锡矿床成矿流体中的高盐度流体应为骑田岭黑云母二长花岗岩结晶过程中分异出的富含Cl等挥发份和成矿物质的高盐度热流体。

**关键词:** 骑田岭A型花岗岩; 芙蓉锡矿床; 流体包裹体地球化学; 成矿流体来源

中图分类号: P599

文献标识码: A

文章编号: 1006-7493(2008)-04-0539-10

## Geochemical Characteristics of Fluid Inclusions from Qitianling A-Type Granite, Hunan Province, China

### —— Tracing the Source of Ore Forming Fluid of the Furong Superlarge Tin Deposit

BI Xian-wu<sup>1</sup>, LI Hong-li<sup>1,2</sup>, SHUANG Yan<sup>1,3</sup>, HU Xiao-yan<sup>1</sup>, HU Rui-zhong<sup>1</sup>, PENG Jian-tang<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences,

Guiyang 550002, China; 2. Donghua University, Shanghai 201620, China;

3. Chongqing Institute of Geology & Mineral Resources, Chongqing 400042, China)

**Abstract:** Qitianling A-type granite has a close temporal, spatial and genetic relationship with Furong superlarge tin deposit. Based on the studies of fluid inclusion geochemistry, three types of fluid inclusions in quartz crystals from Qitianling A-type granite, namely, melt inclusions, fluid-melt inclusions and fluid inclusions were indentified. Data from the analyses of these fluid inclusions indicate that the magmatic fluid can be derived from the Qitianling biotite granite during magma differentiation. This fluid is similar to the high salinity ore-forming fluid of the Furong superlarge tin deposit with the high temperature and H<sub>2</sub>O-Cl rich characteristics and with salinity around 13%~50% NaCl equiv. From all the above evidences, we can conclude that the high salinity ore-forming fluid was dominantly of magmatic origin which was extracted from the Qitianling biotite granite during magma differentiation.

**Key words:** Qitianling A-type granite; Furong superlarge tin deposit; fluid inclusion geochemistry; source of ore-forming fluid

收稿日期: 2008-10-09; 修回日期: 2008-11-09

基金项目: 国家重点基础研究发展计划或973计划(2007CB411404)和国家自然科学基金项目(40373020)共同资助

作者简介: 毕献武, 1967年生, 女, 研究员, 矿床地球化学专业; bixianwu@vip.gyig.ac.cn

## 1 前言

锡的分布和成矿作用通常与花岗岩浆作用具有十分密切的联系。花岗岩不仅是锡成矿的最重要的成矿物质来源之一,也是重要的锡成矿场所(Lehmann, 1990; 陈骏等, 2000)。传统观点认为,与锡成矿有关的花岗岩主要为S型花岗岩。实验岩石学、热力学和流体包裹体地球化学以及相关矿床成矿机理的大量研究成果均揭示出,与锡成矿有关的S型花岗岩成岩过程中能够分异出富锡的成矿流体(Heinrich, 1990)。近年来在国内外相继发现了一些与A型花岗岩具有密切的成因联系的锡矿床,如尼日利亚、巴西、美国、我国新疆、南岭地区(Taylor, 1979; Sawkins, 1984; 毕承思等, 1993; 刘家远等, 1997; 赵振华等, 2000; Botelho and Moura, 1998; 郑基俭等, 2001; Haapala and Lukkari, 2005; 李兆丽等, 2006)。这些发现使得与A型花岗岩有关的锡成矿作用研究成为地质学家们关注的热点问题。但是相对于S型花岗岩与锡成矿的关系研究, A型花岗岩与锡成矿的关系研究起步较晚、积累较少,缺乏对这类花岗岩岩浆演化过程中流体聚集机制及其对成矿的制约等方面的研究。

南岭中段芙蓉锡矿床是近年来发现的位于骑田岭A型花岗岩体南部的超大型锡矿床,且芙蓉锡矿床的形成时间(151~161 Ma)与骑田岭A型花岗岩体的形成时限(151~163 Ma)相吻合(毛景文等, 2004; 彭建堂等, 2007)。近年来,芙蓉锡矿床的成因研究引起了广泛关注。研究表明,芙蓉锡矿床属中-高温热液矿床,但有关该矿床成矿流体的来源存在争议(汪雄武等, 2004; Zhao et al, 2005; 李桃叶和刘家齐, 2005; 蒋少涌等, 2006; Li et al, 2007; 双燕等, 2006)。因此,本文通过对骑田岭A型花岗岩流体包裹体地球化学的深入研究,初步揭示骑田岭A型花岗岩成岩过程中分异出流体的特征,并与芙蓉锡矿成矿流体的特征进行对比,进而探讨骑田岭A型花岗岩成岩过程中分异出芙蓉锡成矿所需的成矿流体的可能性。研究成果将为深入认识与A型花岗岩有关的Sn矿床成矿机理提供重要的理论依据,而且对指南岭钨锡多金属矿产的找矿勘探工作具有重要的实际意义。

## 2 地质特征

骑田岭复式岩体位于扬子地块与华夏地块结合带,处于炎陵—郴州—蓝山北东向基底构造岩浆岩带和郴州—邵阳北西向构造岩浆岩带的交汇部位,出露面积达520 km<sup>2</sup>。岩体周围出露地层主要有石炭系、二叠系和下三叠系浅海相碳酸盐岩和砂页岩组合,夹少量硅质岩(图1a),岩体主要岩性为角闪石黑云母二长花岗岩和黑云母二长花岗岩(图1b),成岩时代为燕山期(朱金初等, 2003; 付建明等, 2004; 李金东等, 2005; 赵葵东等, 2006),且角闪石黑云母二长花岗岩的U-Pb年龄为 $162.9 \pm 0.4 \sim 158.6 \pm 0.4$  Ma,黑云母二长花岗岩的U-Pb年龄为 $156.7 \pm 0.4 \sim 153.5 \pm 0.4$  Ma(Bi et al, 2008)。因此,根据年代学数据可将骑田岭岩体主体岩石划分为二个阶段,从早到晚依次为角闪石黑云母二长花岗岩和黑云母二长花岗岩。野外和显微镜下鉴定结果表明,角闪石黑云母二长花岗岩呈灰白色,似斑状结构、块状构造。斑晶含量在30%左右,主要由石英、钾长石、斜长石、黑云母、角闪石组成。基质以中粒为主,有少量细粒成分,由钾长石、斜长石、石英、黑云母、角闪石组成。副矿物主要有磷灰石、榍石、锆石、磁铁矿、独居石。黑云母二长花岗岩呈黄灰、肉红色,主要为似斑状结构,少量为等粒花岗结构,斑晶含量一般在25%~30%之间,主要矿物为钾长石、斜长石、石英和黑云母。基质以中粒为主,有部分粗粒及细粒结构,成分与斑晶相同。副矿物主要有磁铁矿、稀土矿物、锆石。细粒黑云母花岗岩侵位于147~143 Ma(朱金初等, 2005),呈脉状分布在主体岩石中。

骑田岭花岗岩体的岩石化学、稀土元素、微量元素和同位素组成分析研究表明,骑田岭花岗岩具有高硅、富碱、高钾、偏铝-弱过铝质、贫镁的特征,富集大离子亲石元素和高场强元素,成岩过程中有地幔物质加入,形成于陆陆碰撞之后的后造山拉张构造环境,具有A型花岗岩的特征(赵振华等, 2000; 朱金初等, 2003; 柏道远等, 2005; Li et al, 2007)。骑田岭岩体主体岩石角闪石黑云母花岗岩和黑云母花岗岩为同源岩浆演化的产物(Bi et al, 2008)。

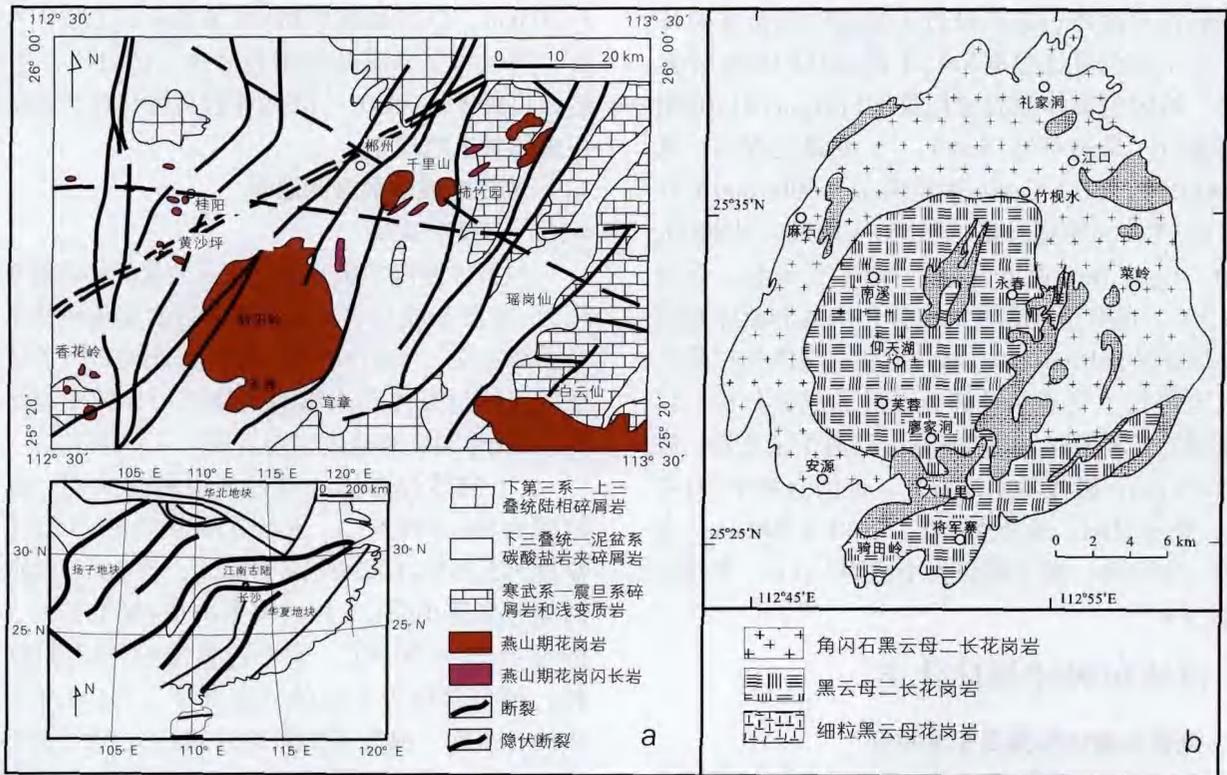


图1 骑田岭岩体地质简图 (a. 据彭建堂等, 2007修改; b. 据朱金初等, 2007修改)

Fig. 1 Sketch geological map of the Qitianling A-type granite (a. modified from Peng et al, 2007; b. modified from Zhu et al, 2007)

芙蓉超大型锡矿床位于骑田岭复式岩体南部岩体内部和岩体与地层接触带。目前已发现不同类型的锡矿脉(体) 50多条, 这些矿脉大都成群成带分布, 构成白蜡水—安源、黑山里—麻子坪、山门口—狗头岭三个北东向锡矿带。根据成矿作用、热液蚀变和赋矿围岩特征, 芙蓉锡矿床主要的矿化类型有矽卡岩型、蚀变花岗岩型、云英岩型和石英硫化物脉型, 其中矽卡岩型和蚀变花岗岩型矿石主要集中在白蜡水—安源矿化带内, 而云英岩型矿石则主要集中在黑山里—麻子坪和山门口—狗头岭矿化带内, 脉状石英硫化物型矿石在各矿化带内均有分布。近年来, 一些学者运用不同的方法对芙蓉锡矿床成矿时代进行了研究, 例如王登红等(2003)测得芙蓉矿田白蜡水矿区10号矿体强绿泥石化花岗岩的Rb—Sr等时线年龄为136 Ma。但由于Rb—Sr法存在局限性, 比如会发生严重的 $^{87}\text{Sr}$ 丢失现象, 进而导致其Rb—Sr同位素年龄偏低(Walraven et al, 1990), 因而这一年龄值能否代表芙蓉超大型锡矿床成矿时代值得进一步商榷。毛景文等(2004)运用 $^{39}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ 法测芙蓉锡矿淘锡窝矿区云英岩型矿石中白云母的坪年龄为

$160.1 \pm 0.9$  Ma, 等时线年龄为 $157.7 \pm 1.5$  Ma, 彭建堂等(2007)运用 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 法获得芙蓉超大型锡矿床成矿时代为 $150.6 \pm 1.0 \sim 159.9 \pm 0.5$  Ma, 与骑田岭主体花岗岩的形成时间( $153.5 \pm 0.4 \sim 162.9 \pm 0.4$  Ma)相吻合。

### 3 研究方法

本次主要研究对象为骑田岭黑云母二长花岗岩石英斑晶中的流体包裹体。流体熔体包裹体的显微测温分析和激光拉曼光谱分析是在中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室的流体包裹体实验室完成。流体包裹体研究使用仪器为英国Linkam THMSG600冷热台, 配备德国ZEISS集团公司Axiolab Pol显微镜。采用标准物质( $\text{KNO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CrO}_3$ ,  $\text{CCl}_4$ 以及人工配制的NaCl标准溶液)对仪器进行温度标定,  $400^\circ\text{C}$ 时, 相对标准物质误差为 $\pm 2^\circ\text{C}$ ,  $-22^\circ\text{C}$ 时误差为 $\pm 1^\circ\text{C}$ 。流体包裹体测试过程中升温速率一般为 $(0.2 \sim 5^\circ\text{C})/\text{min}$ ,  $\text{CO}_2$ 包裹体 $\text{CO}_2$ 的相变点和盐水包裹体的初熔温度和冰点温度附近升温速率为 $(0.2 \sim 0.5^\circ\text{C})/\text{min}$ 。利用Linkam THMSG600冷热台配带的PVT

计算软件对流体包裹体进行了盐度以及密度的计算,含子晶包裹体根据NaCl子晶融化的温度计算盐度。熔融包裹体测温使用英国LinkamTS1500型高温热台(最高可达1500℃),测温过程中,低于600℃时,以15℃/min速度升温,600~800℃开始,以5℃/min速度升温,每5℃平衡2h。从800℃开始,以1℃/min速度升温,每5℃平衡4h,误差为±1℃。选取了代表性的流体包裹体和流体熔融包裹体在英国Renishaw inVia Reflex型激光拉曼光谱仪上进行了气液相及部分子晶的成分分析。仪器采用的光源为Spectra-Physics 氩离子激光器,波长514.5 nm,激光功率20 mW,空间分辨率为1~2 μm,积分时间一般为30~60 s,100~4 000 cm<sup>-1</sup>全波段一次取峰。激光束斑大小约为1 μm,光谱分辨率2 cm<sup>-1</sup>。

## 4 流体包裹体地球化学

### 4.1 流体包裹体显微岩相学特征

黑云母花岗岩石英斑晶中发育的包裹体类型主要有流体包裹体、流体熔融包裹体和熔融包裹体。

1) 流体包裹体:根据室温下包裹体的相态种类和充填度特征,流体包裹体可进一步分为富液相包裹体、含CO<sub>2</sub>三相/两相包裹体、含子晶多相包裹体和富气相包裹体(图2A, B, C, D)。其中富液相流体包裹体主要呈椭圆、不规则状,孤立分布或者沿裂隙分布,大小为3~20 μm,充填度<30%。含CO<sub>2</sub>三相/两相包裹体主要呈椭圆、三角形、不规则状,孤立分布,大小为5~20 μm,与富液相包裹体共生。含子晶多相包裹体呈不规则状,孤立分布,大小为4~20 μm,子晶种类主要为石盐、钾盐、方解石、未知矿物等。其中石盐颗粒较大,晶形完好,呈立方体状;钾盐子晶颗粒较小,呈椭圆状,颜色较暗;方解石颗粒较小,呈暗色浑圆状。富气相包裹体呈黑色孤立分布,大小为2~18 μm,充填度>90%。

2) 流体-熔融包裹体:流体-熔融包裹体呈不规则状,孤立分布,大小为4~10 μm,以出现气相-流体-子矿物-玻璃质为特征,气相比例较小(图2E)。

3) 熔融包裹体:石英斑晶中熔融包裹体发育,多呈椭圆、不规则状,孤立分布,大小为

4~30 μm,以出现玻璃质+硅酸盐+(气泡)为特征,有时可见硅酸盐熔融包裹体(图2F)。可见熔融包裹体与含CO<sub>2</sub>三相/两相包裹体和含子晶多相包裹体共生的现象。

### 4.2 流体包裹体显微测温学

#### 4.2.1 温度和盐度

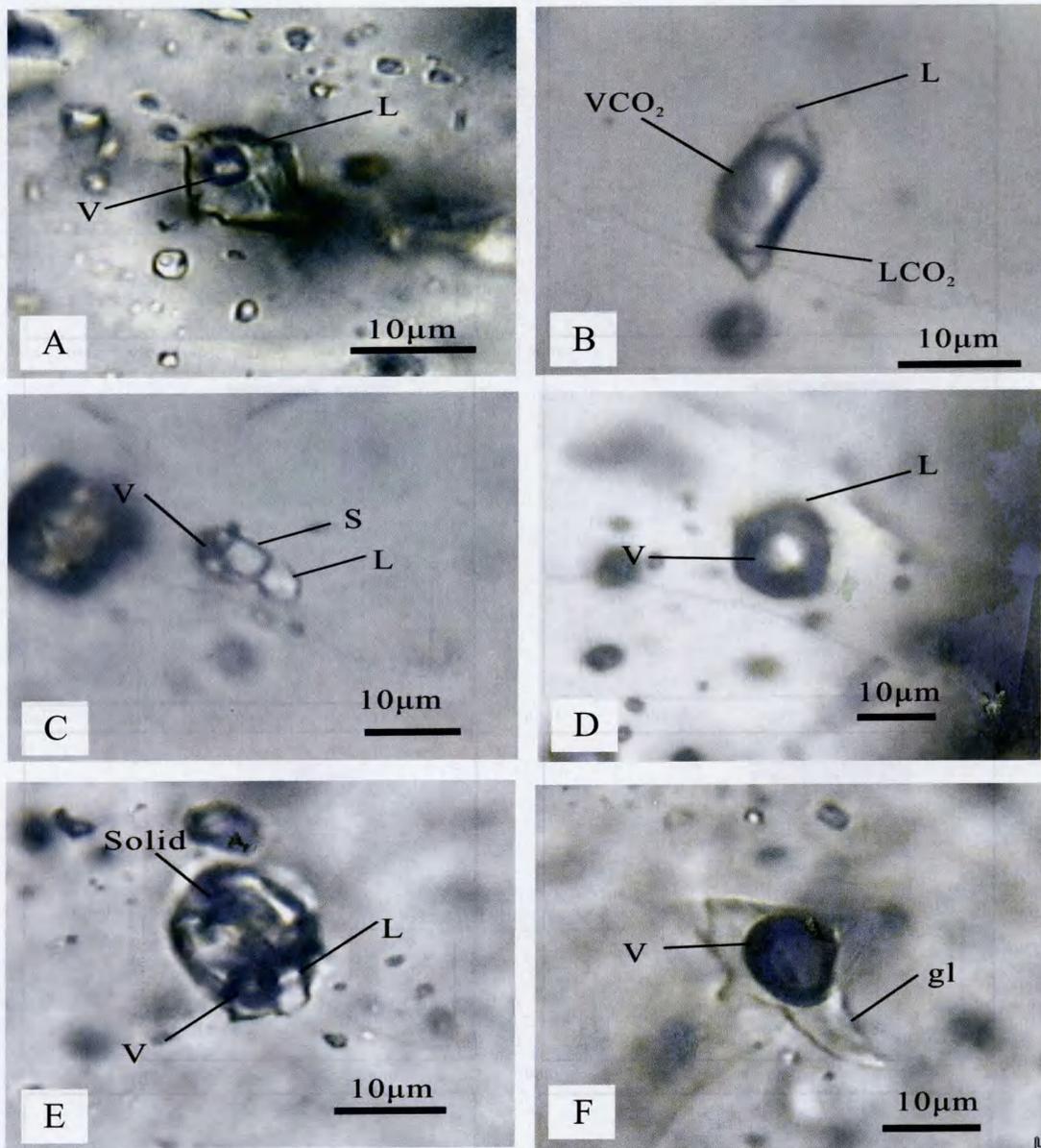
包裹体测温学研究可以获得岩浆流体的温度、压力、密度和成分等数据,对探讨岩浆流体体系具有重要意义。对骑田岭黑云母二长花岗岩石英斑晶中的流体包裹体和熔融包裹体进行显微测温学研究,其流体温度和盐度主要表现为以下特征:

1) 流体包裹体:富液相包裹体的均一温度范围为106~398.5℃,冰点范围为-3.4~-15.8℃,盐度为5.56%~19.29%,w(NaCl);含CO<sub>2</sub>三相或者两相包裹体中CO<sub>2</sub>三相点均集中在-56℃左右,范围为-56%~-56.9℃,表明包裹体的气相为纯CO<sub>2</sub>相,部分含极为少量的其它气体。含CO<sub>2</sub>相包裹体的完全均一温度范围为236~368℃;含子晶多相包裹体均一温度范围为221.0~440℃,盐度范围为32.98%~52.04%,w(NaCl);富气相包裹体的均一温度范围>330℃,大部分均一温度>500℃,部分富气相包裹体含有子晶,此类包裹体应是在高温岩浆阶段捕获的。

2) 流体熔融包裹体和熔融包裹体:流体-熔融包裹体主要成分是子矿物+气泡+流体+(玻璃)+ (硅酸盐),其中的气泡含少量CO<sub>2</sub>,均一温度范围为700~940℃。黑云母二长花岗岩石英斑晶中熔融包裹体主要成分为玻璃质+气泡+硅酸盐,均一温度为790~1 160℃。熔融包裹体测定的均一温度上限(1 160℃)明显高于花岗质岩浆结晶温度,可能是由于测样品的热台存在着热梯度,或者H<sub>2</sub>或H<sub>2</sub>O的扩散逸失,或者较快的升温速率引起硅酸盐熔体中挥发分不完全扩散平衡,导致比熔融包裹体实际捕获时高的均一温度(Saito et al, 2001; Lowenstern, 2003)。熔融包裹体测温过程中的相变特征显示,熔融包裹体在升温过程中一般在600℃后有相变发生,晶体在600℃后开始溶解,大约在800℃完全溶解,出现两相不混溶,再继续升温,在高于1 000℃后,部分包裹体达到均一。

#### 4.2.2 流体体系

激光拉曼探针分析结果表明,骑田岭黑云母



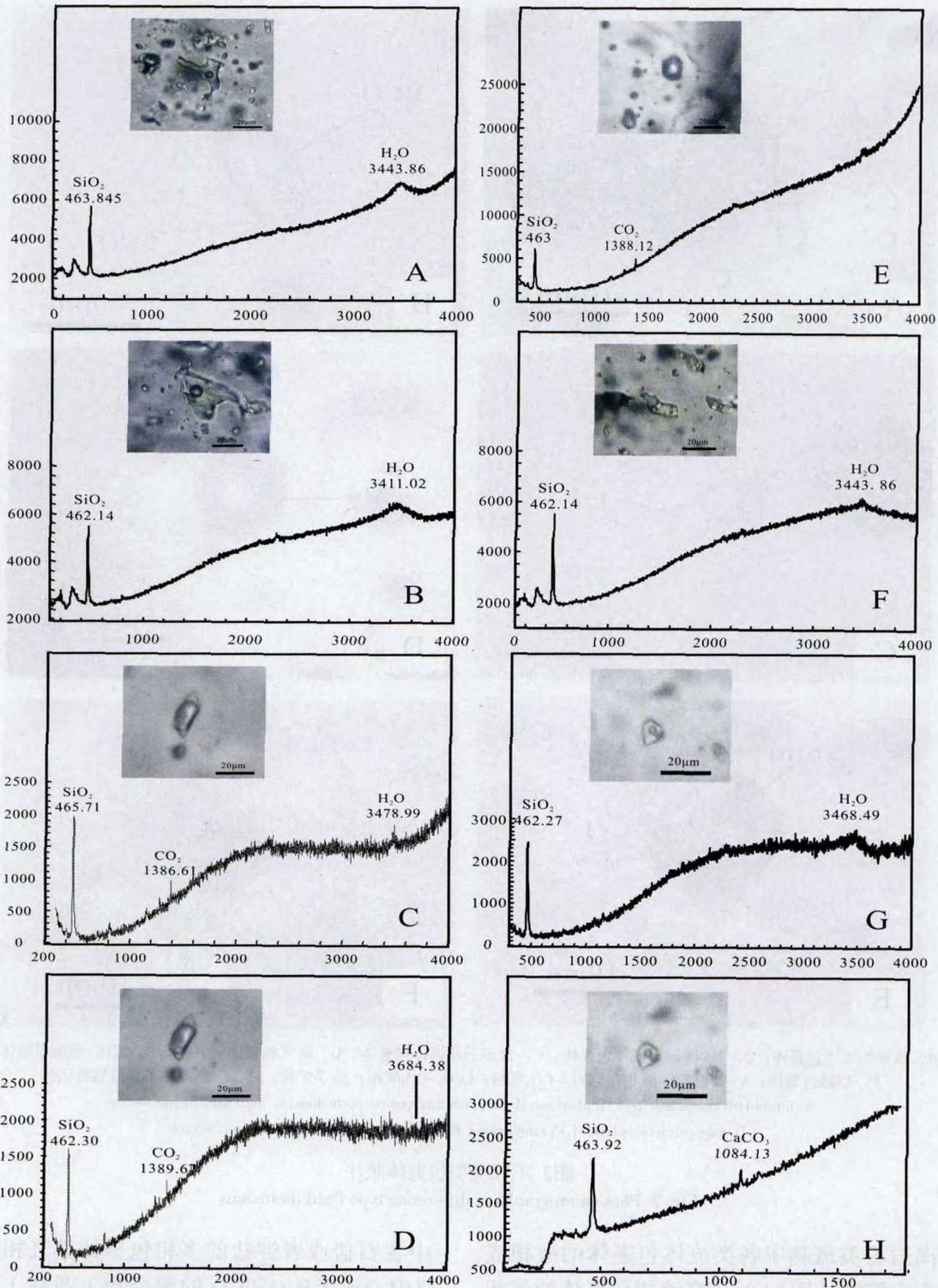
A, 富液相流体包裹体; B, 富 $\text{CO}_2$ 三相流体包裹体; C, 含多子晶流体包裹体; D, 富气相流体包裹体; E, 流体-熔融包裹体; F, 熔融包裹体; V-气相; L-液相;  $\text{VCO}_2$ - $\text{CO}_2$ 气相;  $\text{LCO}_2$ - $\text{CO}_2$ 液相; S-子矿物; gl-玻璃质; Solid-硅酸盐固体  
 A. liquid-rich two-phase (L+V) inclusions; B.  $\text{CO}_2$ -rich three phase inclusions; C. high-salinity inclusions;  
 D. vapor-rich two-phase (L+V) inclusions; E. fluid-melt inclusions; F. melt inclusions

图2 不同类型包裹体照片

Fig. 2 Photomicrographs of difference type fluid inclusions

二长花岗岩石英斑晶中各类流体包裹体的液相成分主要为水溶液(图3A), 富液相包裹体的气相成分主要为水蒸气(图3B), 含 $\text{CO}_2$ 三相/两相包裹体的 $\text{CO}_2$ 相成分相同, 主要为 $\text{CO}_2$ , 含有少量水蒸气(图3C, D), 富气相包裹体中气相成分主要为 $\text{CO}_2$ (图3E)。含子晶多相包裹体中的子矿物主要为 $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ , 方解石和未知名矿物。其

中含石盐或者钾盐的多相包裹体其气相成分主要为 $\text{H}_2\text{O}$ 或者 $\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CO}_2$ 的混合物(图3F)。含方解石子晶的多相包裹体, 其气相成分主要为水蒸气(图3G, H), 没有出现 $\text{CO}_2$ 气体组分, 这是由于含方解石子晶的包裹体被捕获后, 在降温演化过程中,  $\text{Ca}^{2+}$ 和 $\text{CO}_3^{2-}$ 结合形成方解石子晶, 从而导致包裹体的气相成分中缺乏 $\text{CO}_2$ 。根据方解石的化学



A, 包裹体液相包裹体中液相成分; B, 富液相包裹体中气相成分; C, CO<sub>2</sub>三相包裹体中CO<sub>2</sub>液相成分; D, CO<sub>2</sub>三相包裹体气相成分;  
 E, 纯气相包裹体成分; F, 含NaCl多相包裹体中气相成分; G, 含方解石包裹体中气相成分; H, 方解石拉曼分析  
 A. liquid composition of liquid-rich two-phase (L+V) inclusions; B. vapor composition of vapor-rich two-phase (L+V) inclusions;  
 C. CO<sub>2</sub> composition of CO<sub>2</sub>-rich three phase inclusions; D. liquid composition of CO<sub>2</sub>-rich three phase inclusions; E. CO<sub>2</sub> composition of vapor phase inclusions;  
 F. vapor composition of high-salinity inclusions; G. vapor composition of calcite-rich inclusion; H. spectrum of calcite

图3 骑田岭A型花岗岩流体包裹体拉曼分析结果

Fig. 3 The Laser Raman spectra of fluid inclusions in quartz from Qitianling A-type granite

成分 ( $\text{CaCO}_3$ )，推测包裹体所代表的成岩流体富含  $\text{Ca}^{2+}$ ，并且溶解了大量的  $\text{CO}_2$ 。

骑田岭黑云母二长花岗岩石英斑晶中流体-熔融包裹体主要成分是子矿物+气泡+流体+(玻璃)+ (硅酸盐)，其中的气泡含少量  $\text{CO}_2$ ，子矿物为  $\text{NaCl}$ ， $\text{KCl}$ ，黑云母、金红石、白钨矿、方解石等。熔融包裹体主要以玻璃质+硅酸盐+(气泡)为特征，由于岩浆在捕获熔融包裹体后发生脱玻化，形成不同的子晶矿物。激光拉曼光谱分析结果表明，熔融包裹体中的子晶矿物主要有碳酸盐、方解石、金红石、榍石、萤石、锐钛矿、白钨矿等。

根据包裹体类型、相态特征、子晶矿物的熔化温度及子矿物的种类确定流体体系是一种行之有效的办法 (Roedder, 1984)。由图4可以看出，骑田岭黑云母二长花岗岩石英斑晶中不同类型的流体包裹体的显微测温结果显示存在3种流体体系：含子晶多相包裹体反映的中高温高盐度流体 (流体A)、富液相包裹体所反映的温度变化大、中低盐度 (3.71%~22.24%, w(NaCl)) 流体 (流体B) 和由含  $\text{CO}_2$  包裹体所反映的中高温、低盐度 (2.00%~11.89%, w(NaCl)) 流体 (流体C)。

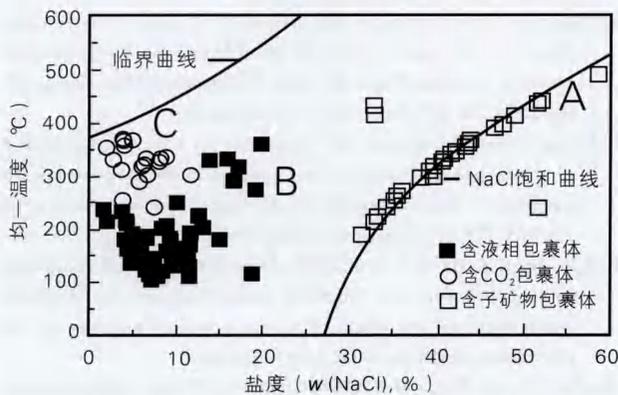


图4 骑田岭A型花岗岩石英斑晶中流体包裹体均一温度-盐度分布图

Fig. 4 Homogenization temperatures versus salinity classification plot of fluid inclusions in quartz from Qitianling A-type granite

上述包裹体岩相学研究表明，骑田岭黑云母二长花岗岩石英斑晶中存在熔融包裹体和流体包裹体，同时也存在过渡的岩浆-流体包裹体，这

表明骑田岭岩浆体系的演化是一个不间断连续的过程，早期岩浆的演化历史与晚期岩浆过渡阶段热液过程之间没有截然的分界线。骑田岭黑云母二长花岗岩石英斑晶中熔融包裹体中普遍存在盐类，加热到岩浆温度时盐类熔化，形成于硅酸盐熔体共存在的高盐度流体，这和Roedder和Coombs (1967) 及Roedder (1972) 研究花岗岩捕虏体中的熔融包裹体发现高盐度流体岩浆流体存在的结论一致。因此，骑田岭黑云母二长花岗岩石英斑晶中原生的  $\text{CO}_2$  包裹体、含子晶多相包裹体与硅酸盐熔融包裹体共存，以及熔融包裹体测温过程中的相变特征，为在岩浆演化过程中分异高盐度流体提供有力证据。

骑田岭黑云母二长花岗岩花岗岩石英斑晶中多种包裹体发育以及这些包裹体的分布特征和显微测温分析结果的事实表明，骑田岭花岗岩浆在侵位和快速过冷的成岩过程中，由于物理化学条件的改变，从而导致岩浆流体出溶，从熔体中分离出  $\text{CO}_2$ 、不混溶的水蒸气和高盐度的卤水相等，从而使石英在结晶过程中除捕获硅酸盐熔体相形成熔融包裹体的同时，还捕获了富液相、富含  $\text{CO}_2$  气相、含子晶多相包裹体以及流体熔体包裹体。因此，图4中含子晶多相包裹体反映的高盐度流体A和含  $\text{CO}_2$  包裹体反映的流体C和部分富液相包裹体 (图4中流体B中高温部分) 应代表骑田岭花岗岩成岩过程中分异的岩浆流体的特征。这种高盐度岩浆流体为  $\text{CO}_2$ - $\text{NaCl}$ - $\text{KCl}$ - $\text{CaCl}_2$  体系，富含  $\text{CO}_2$  和  $\text{Cl}$  等挥发性组分。

## 5 骑田岭黑云母花岗岩成岩过程中分异成矿流体可能性讨论

芙蓉锡矿床成矿流体的同位素地球化学研究表明，成矿流体的H, O同位素组成主要分布在岩浆水范围或靠近岩浆水，C, O同位素组成主要位于幔源碳 (或岩浆碳) 与海相碳酸盐岩之间，He同位素数据显示芙蓉锡多金属矿床成矿流体具壳幔混合的特征 (Li et al, 2006; 李晓敏, 2005; 双燕等, 2006)。双燕等 (2008)<sup>①</sup> 对芙蓉超大型锡多金属矿床四种主要矿化类型 (矽卡岩型、蚀

① 双燕, 毕献武, 胡瑞忠, 等. 2008. 芙蓉锡多金属矿床成矿流体来源和演化地球化学. 岩石学报. (送审)

变花岗岩、云英岩型、锡石硫化物型)进行了系统的流体包裹体地球化学研究。研究表明,该矿床中流体包裹体类型复杂,主要包括富含CO<sub>2</sub>包裹体、气液包裹体、含子晶包裹体和气相包裹体。成矿流体主要由两种流体体系组成,即富含CO<sub>2</sub>的CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>-NaCl-H<sub>2</sub>O低盐度体系(盐度主要集中在0~6%, w(NaCl) eq.)和高盐度CaCl<sub>2</sub>-NaCl-KCl-H<sub>2</sub>O体系(盐度多集中在13%~50%, w(NaCl) eq.)。矽卡岩中流体包裹体均一温度主要集中在400~450℃,云英岩和蚀变花岗岩的均一温度相对下降,主要分布于250~350℃之间,锡石硫化物中包裹体温度进一步下降。矽卡岩型矿体主要受高盐度流体的影响,云英岩和蚀变花岗岩体矿体同时受到高盐度流体和低盐度流体的控制。成矿作用过程中由于压力的释放和低温流体的加入,热液流体普遍发生过沸腾作用。减压沸腾和低温流体与高温流体混合造成的沸腾是导致芙蓉锡矿锡沉淀的主要机制。由此可见,芙蓉超大型锡多金属矿床成矿流体中的高盐度CaCl<sub>2</sub>-NaCl-KCl-H<sub>2</sub>O体系(盐度多集中在13%~50%, w(NaCl) eq.)与骑田岭黑云母二长花岗岩成岩过程中分异出的富Cl的高盐度流体特征H<sub>2</sub>O-NaCl-KCl-CaCl<sub>2</sub>体系,均一温度范围为221.0~440℃,盐度范围为32.98~52.04%, w(NaCl)具有类似的特征。

地质特征和成岩成矿年代学研究表明,相对于角闪石黑云母花岗岩,芙蓉锡矿床与黑云母花岗岩具有更密切的时空关系(毛景文等, 2004; 彭建堂等, 2007)。骑田岭花岗岩主体由早阶段侵入的角闪石黑云母花岗岩和晚阶段侵入的黑云母二长花岗岩组成,两期岩体为同源岩浆演化的产物,具有富碱、高铝、富钾的特征(Bi et al, 2008)。骑田岭花岗岩岩浆演化过程中F, Cl等挥发性组分和成岩温度、压力和氧逸度条件的变化研究结果表明,从角闪石黑云母花岗岩到黑云母花岗岩,随着氧逸度和温度降低,岩体中Cl, Sn含量不断减少,而氟含量则不断增加(李鸿莉等, 2007)。根据(1)高氧逸度条件下Sn以Sn<sup>4+</sup>形式进入磁铁矿和角闪石中,进而至使锡分散在熔体中,在低氧逸度条件下,Sn以Sn<sup>2+</sup>形式在残余流体中聚集(Linnen et al, 1995; 1996); (2)熔体中SnO<sub>2</sub>浓度与温度呈正相关关系,随温度升

高,熔体中SnO<sub>2</sub>浓度也随之增高; (3)熔体组成对锡的分配行为有明显的影 响,熔体过铝、相对富钾是锡分配进入流体相的两个有利因素(Hu et al, 2008),熔体-流体体系中的D<sub>Sn, 流体/熔体</sub>随着流体中Cl含量的增加而呈现明显增加的趋势(Audétat et al, 2000; Halter et al, 1998; Keppler and Wyllie, 1991; Lehmann, 1990),结合上述骑田岭花岗岩成岩过程中分异出的流体特征与芙蓉锡矿成矿流体的特征的对比研究结果,可以认为,芙蓉锡多金属矿床的成矿流体中的高盐度流体应主要来源于黑云母二长花岗岩岩浆结晶期后分异出的富Cl的岩浆热流体。

**致谢:** 野外工作中得到湖南省地矿局湘南地质勘察院的大力支持,室内分析测试工作得到中国科学院矿床地球化学国家重点实验室秦朝建老师、郑文勤老师、周国富老师和刘世荣老师的悉心帮助,对此一并表示诚挚谢意。

## References:

- Audétat A, Günther D and Heinrich C A. 2000. Magmatic-hydrothermal evolution in a fractionating granite: a microchemical study of the Sn-W-F-mineralized Mole granite (Australia) [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64 (19): 3373-3399.
- Bai Daoyuan, Chen Jianchao, Ma Tieqin, et al. 2005. Geochemical characteristics and tectonic setting of Qitianling A-type granitic pluton in southeast Hunan [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 24 (4): 255-272. (in Chinese with English abstract)
- Bi Chengsi, Shen Xiangyuan, Xu Qingsheng, et al. 1993. Geological characteristics of stanniferous granites in the Beilekuduk tin metallogenic belt, Xinjiang [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 12 (3): 213-223. (in Chinese with English abstract)
- Bi X W, Hu R Z, Hu X Y, et al. 2008. Age and geochemical constraints on the petrogenesis of Qitianling granitic complex from SE China: implications for the origin of A-type granitoid magmas and its geodynamic significances [J]. *Lithos* (in review)
- Botelho N F and Moura M A. 1998. Granite-ore deposit relationships in Central Brazil [J]. *Journal of South American Earth Sciences*. 11 (5): 427-438.
- Cai Jinhui, Wei Changshan and Sun Minghui. 2004. The characteristics of inclusions in Bailashui tin deposit of Furong orefield, south of Hunan Province [J]. *Geology of Chemical Minerals*, 26 (2): 76-82. (in Chinese with English abstract)
- Chen Jun, Wang Rucheng, Zhou Jianping, et al. 2000. Geochemistry of Tin [M]. Nanjing University Press, 1-320. (in Chinese with English abstract)
- Fu Jianming, Ma Changqian, Xie Caifu, et al. 2004. Zircon SHRIMP dating of the Cailing granite on the eastern margin of the Qitianling granite, Hunan, South China, and its significance [J]. *Geology in China*, 31 (1): 96-100. (in Chinese with English abstract)

- Haapala I and Lukkari S. 2005. Petrological and geochemical evolution of the Kymi stock, a topaz granite cupola within the Wiborg rapakivi batholith, Finland [J]. *Lithos*, 80: 247–362.
- Halter W E, Williams-Jones A E and Kontak D J. 1998. Modeling fluid-rock interaction during greisenization at the East Kemptville tin deposit: implications for mineralization [J]. *Chemical Geology*, 150 (1–2): 1–17.
- Heinrich C A. 1990. The chemistry of hydrothermal tin (-tungsten) ore deposition [J]. *Economic Geology*, 85 (3): 457–481.
- Hu X Y, Bi X W, Hu R Z, et al. 2008. Experimental study on tin partition between granitic silicate melt and coexisting aqueous fluid [J]. *Geochemical Journal*, 42 (2): 141–150.
- Jiang Shaoyong, Zhao Kuidong, Jiang Yaohui, et al. 2006. New type of tin mineralization related to granite in South China: evidence from mineral chemistry, element and isotope geochemistry [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 22 (10): 2509–2516. (in Chinese with English abstract)
- Keppeler H and Wyllie P J. 1991. Partitioning of Cu, Sn, Mo, W, U and Th between melt and aqueous fluid in the systems haplogranite–H<sub>2</sub>O–HCl and haplogranite–H<sub>2</sub>O–HF [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 109: 139–150.
- Lehmann B. 1990. *Metallogeny of Tin* [M]. Springer Verlag, New York, 1–211.
- Li Hongli, Bi Xianwu, Hu Ruizhong, et al. 2007. Mineral chemistry of biotite in the Qitianling granite associated with the Furong tin deposit: Tracing tin mineralization signatures [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 23(10): 2605–2614. (in Chinese with English abstract)
- Li Jindong, Bai Daoyuan, Wu Guangying, et al. 2005. Zircon SHRIMP dating of the Qitianling granite, Chenzhou, southern Hunan, and its geological significance [J]. *Geological Bulletin of China*, 24 (5): 411–414. (in Chinese with English abstract)
- Li Taoye and Liu Jiaqi. 2005. Characteristics and composition of fluid inclusions in Furong tin orefield, Qitianling area, South Hunan province [J]. *Geology and Mineral Resources of South China*, (3): 44–49. (in Chinese with English abstract)
- Li Xiaomin. 2005. Tin mineralization related to A-type granites in South Hunan Province: A case of Furong tin orefield [D]. Postdoctoral Dissertation, Guiyan, 1–107. (in Chinese with English abstract)
- Li Zhaoli, Hu Ruizhong, Peng Jiantang, et al. 2006. Helium isotope geochemistry of ore-forming fluids from Furong tin orefield in Hunan Province, China [J]. *Resource Geology*, 56 (1): 9–15.
- Li Zhaoli, Hu Ruizhong, Peng Jiantang, et al. 2006. Helium isotope composition of fluid inclusions and origin of ore-forming fluids of Furong tin orefield in Hunan Province, China [J]. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 31 (1): 129–135. (in Chinese with English abstract)
- Li Z L, Hu R Z, Yang J S, et al. 2007. He, Pb and S isotopic constraints on the relationship between the A-type Qitianling granite and the Furong tin deposit, Hunan Province, China [J]. *Lithos*, 97(1–2): 161–173.
- Linnen R L, Pichavant M and Holtz F. 1996. The combined effects of  $fO_2$  and melt composition on SnO<sub>2</sub> solubility and tin diffusivity in haplogranitic melts [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60 (24): 4965–4976.
- Linnen R L, Pichavant M, Holtz F, et al. 1995. The effect of  $fO_2$  on the solubility, diffusion, and speciation of tin in haplogranitic melt at 850°C and 2 kbar [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59 (8): 1579–1588.
- Liu Jiayuan and Yu Hengxiang. 1997. Alkali granites and tin deposits of the Kalamaili Area, northern Xinjiang [J]. *Geological Exploration for Non-ferrous Metals*, 6 (3): 128–135. (in Chinese with English abstract)
- Lowenstern J B. 2003. Melt inclusions come of age: volatiles, volcanoes, and Sorby's legacy, [M] // Vivo B De, Bodnar R J. *Melt Inclusions in Volcanic System: Methods, Applications and Problems, Developments in Volcanology 5*. Amsterdam: Elsevier Press, 1–21.
- Mao Jingwen, Xie Guiqing, Li Xiaofeng, et al. 2004. Mesozoic large scale mineralization and multiple lithospheric extension in south China [J]. *Earth Science Frontiers*, 11 (1): 45–55. (in Chinese with English abstract)
- Peng Jiantang, Hu Ruizhong, Bi Xianwu, et al. 2007. <sup>40</sup>Ar/<sup>39</sup>Ar isotopic dating of tin mineralization in Furong deposit of Hunan Province and its geological significance [J]. *Mineral Deposits*, 26 (3): 237–248. (in Chinese with English abstract)
- Roedder E and Coombs V D. 1967. Immiscibility in granitic melts, indicated by fluid inclusions in ejected granitic blocks of Ascension Islands [J]. *J. Petrol.*, 8:417–451.
- Roedder E. 1972. Barite fluid inclusion geothermometry, Cartersville mining district, northwest Georgia: A discussion [J]. *Econ. Geol.*, 67: 684–690.
- Roedder E. 1984. Fluid inclusions. *Reviews in Mineralogy. Mineral Soc Amer.*, 12: 1–644.
- Saito G, Kazahaya K, Shinoha H. et al. 2001. Variation of volatile concentration in a magma system of Satsuma-Iwojima volcano deduced from melt inclusion analyses [J]. *Jour. Volcanol. and Geotherm. Res.*, 108: 11–31.
- Sawkins F J. 1984. *Metal deposits in relation to plate tectonics* [M]. Springer-Verlay, 1–315.
- Shuang Yan, Bi Xianwu, Hu Ruizhong, et al. 2006. REE geochemistry of hydrothermal calcite from tin-polymetallic deposit and its indication of source of hydrothermal ore-forming fluid [J]. *J. Mineral. Petrol.*, 26 (2): 57–65. (in Chinese with English abstract)
- Taylor R G. 1979. *Geology of Tin Deposits* [M]. Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 1–543.
- Walraven F, Strydom J H and Strydom N. 1990. Rb–Sr open-system behavior and its application as a pathfinder for Sn mineralisation in granites of the Bushveld Complex, South Africa [J]. *Journal of Geochemical Exploration*. 37 (3): 333–350.
- Wang Denghang, Cheng Yuchuan, Li Huaqin, et al. 2003. Geological and geochemical features of the Furong tin deposit in Hunan and their significance for mineral prospecting [J]. *Geological Bulletin of China*, 22 (1): 50–56. (in Chinese with English abstract)
- Wang Xiongwu, Wang Xiaodi, Liu Jiaqi, et al. 2004. Relationship of Qitianling granite to Sn mineralization in Hunan Province [J]. *Geological Science and Technology Information*, 31 (1): 129–135. (in Chinese with English abstract)
- Zhao K D, Jiang S Y, Jiang Y H, et al. 2005. Mineral chemistry of the Qitianling granitoid and the Furong tin ore deposit in Hunan Province, South China: implication for the genesis of granite and related tin mineralization [J]. *European Journal of Mineralogy*, 17 (4): 635–648.
- Zhao Kuidong, Jiang Shaoyong and Jiang Yaohui. 2006. SHRIMP U–Pb dating of Furong unit of Qitianling granite from southeast Hunan province and their geological implications [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 22 (10): 2611–2616. (in Chinese with English abstract)

- Zhao Zhenhua, Bao Zhiwei, Zhang Boyou, et al. 2000. Crust-mantle interaction and its contribution to the Shizhuoyuan tungsten-polymetallic mineralization (in Chinese) [J]. Science in China (Series D), 30 (B12): 161-168. (in Chinese with English abstract)
- Zheng Jijian and Jia Baohua. 2001. Geological Characteristics and related tin-polymetallic mineralization of the Qitianling granite complex in southern Hunan Province [J]. Geology and Mineral Resources of South China, (4): 50-57. (in Chinese with English abstract)
- Zhu Jinchu, Huang Gefei, Zhang Peihua, et al. 2003. On the emplacement age and material sources for the granites of Cailing superunit, Qitianling pluton, south Hunan Province [J]. Geological Review, 49 (3): 245-252. (in Chinese with English abstract)
- Zhu Jinchu, Zhang Hui, Xie Caifu, et al. 2005. Zircon SHRIMP U-Pb geochronology, petrology and geochemistry of the Zhujianshui granite, Qitianling pluton, southern Hunan Province [J]. Geological Journal of China Universities, 11 (3): 335-342. (in Chinese with English abstract)
- Zhu Jinchu, Zhang Peihua, Xie Caifu, et al. 2007. Qitianling granite body [M] // Zhou Xinmin ed. Genesis of Late Mesozoic Granites in Nanning Region and Geodynamic Evolution of Lithosphere. Beijing: Science Press, 520-533. (in Chinese)
- 矿物化学组成及其对锡成矿的指示意义[J]. 岩石学报, 23 (10): 2605-2614.
- 李金冬, 柏道远, 伍光英, 等. 2005. 湘南郴州地区骑田岭花岗岩锆石 Shrimp定年及其地质意义[J]. 地质通报, 24 (5): 411-414.
- 李桃叶, 刘家齐. 2005. 湘南骑田岭芙蓉锡矿田流体包裹体特征和成分[J]. 华南地质与矿产, (3): 44-49.
- 李晓敏. 2005. 湘南地区与A型花岗岩有关的锡矿床成矿作用研究——以芙蓉锡矿田为例[D]. 博士后出站报告, 贵阳: 中国科学院地球化学研究所, 1-107.
- 李兆丽, 胡瑞忠, 彭建堂, 等. 2006. 湖南芙蓉锡矿田流体包裹体的He同位素组成及成矿流体来源示踪[J]. 地球科学, 31 (1): 129-135.
- 刘家远, 喻享祥. 1997. 新疆北部卡拉麦里富碱花岗岩带的碱性花岗岩与锡矿[J]. 有色金属矿产与勘查, 6 (3): 128-135.
- 毛景文, 谢桂青, 李晓峰, 等. 2004. 华南地区中生代大规模成矿作用与岩石圈多阶段伸展[J]. 地学前缘, 11 (1): 45-55.
- 彭建堂, 胡瑞忠, 毕献武, 等. 2007. 湖南芙蓉锡矿床 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 同位素年龄及地质意义[J]. 矿床地质, 26 (3): 237-248.
- 双燕, 毕献武, 胡瑞忠, 等. 2006. 芙蓉锡矿方解石稀土元素地球化学特征及其对成矿流体来源的指示[J]. 矿物岩石, 26 (2): 57-65.
- 汪雄武, 王晓地, 刘家齐, 等. 2004. 湖南骑田岭花岗岩与锡成矿的关系[J]. 地质科技情报, 23 (2): 1-12.
- 王登红, 陈毓川, 李华芹, 等. 2003. 湖南芙蓉锡矿的地质地球化学特征及找矿意义[J]. 地质通报, 22 (1): 50-56.
- 赵葵东, 蒋少涌, 姜耀辉, 等. 2006. 湘南骑田岭岩体芙蓉超单元的锆石SHRIMP U-Pb年龄及其地质意义[J]. 岩石学报, 22 (10): 2611-2616.
- 赵振华, 包志伟, 张伯友, 等. 2000. 柿竹园超大型钨多金属矿床形成的壳幔相互作用背景[J]. 中国科学D辑, 30 (B12): 161-168.
- 郑基俭, 贾宝华. 2001. 骑田岭岩体的基本特征及其与锡多金属成矿作用关系[J]. 华南地质与矿产, (4): 50-57.
- 朱金初, 黄革非, 张佩华, 等. 2003. 湘南骑田岭岩体菜岭超单元花岗岩侵位年龄和物质来源研究[J]. 地质论评, 49 (3): 245-252.
- 朱金初, 张辉, 谢才富, 等. 2005. 湘南骑田岭竹视水花岗岩的锆石SHRIMP U-Pb年代学和岩石学[J]. 高校地质学报, 11 (3): 335-342.
- 朱金初, 张佩华, 谢才富, 等. 2007. 骑田岭岩体[M] // 周新民. 南岭地区晚中生代花岗岩成因与岩石圈动力学演化. 北京: 科学出版社, 520-533.

## 参考文献:

- 毕承思, 沈湘元, 徐庆生, 等. 1993. 新疆贝勒库都克锡矿带含锡花岗岩地质特征[J]. 岩石矿物学杂志, 12 (3): 213-223.
- 柏道远, 陈建超, 马铁球, 等. 2005. 湘东南骑田岭岩体A型花岗岩的地球化学特征及其构造环境[J]. 岩石矿物学杂志, 24 (4): 255-272.
- 蔡锦辉, 韦昌山, 孙明慧. 2004. 湘南芙蓉矿田白腊水锡矿床包裹体特征[J]. 化工矿产地质, 26 (2): 76-82.
- 陈骏, 王汝成, 周建平, 等. 2000. 锡的地球化学[M]. 南京: 南京大学出版社, 1-320.
- 付建明, 马昌前, 谢才富, 等. 2004. 湖南骑田岭岩体东缘菜岭岩体的锆石Shrimp定年及其意义[J]. 中国地质, 31 (1): 96-100.
- 蒋少涌, 赵葵东, 姜耀辉, 等. 2006. 华南与花岗岩有关的一种新类型的锡成矿作用: 矿物化学、元素和同位素地球化学证据[J]. 岩石学报, 22 (10): 2509-2516.
- 李鸿莉, 毕献武, 胡瑞忠, 等. 2007. 芙蓉锡矿田骑田岭花岗岩黑云母