

闪锌矿中单个流体包裹体成分 LA-ICP-MS 分析及其指示意义:以南岭新田岭钨矿床为例*

陈应华^{1,2}, 蓝廷广^{1**}, 唐燕文¹, 刘亮¹, 胡换龙¹, 王洪¹, 许杨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, 贵州 贵阳 550081; 2 昆明理工大学 国土资源工程学院 地球科学系, 云南 昆明 650093)

摘要 单个流体包裹体成分 LA-ICP-MS 分析在精准示踪成矿物质来源和精细刻画成矿过程方面具有独特优势,但已有研究主要聚焦于透明的脉石矿物中的流体包裹体,对于矿石矿物较少,二者之间有何异同特别是谁更能代表成矿流体组成目前研究薄弱。闪锌矿是岩浆热液矿床和 MVT 型矿床中常见的矿石矿物,其通常发育流体包裹体并在透射光下具有透明-半透明特征,是研究流体包裹体较为理想的矿石矿物。文章选择南岭新田岭钨矿硫化物阶段的闪锌矿及共生石英为研究对象,开展流体包裹体成分 LA-ICP-MS 对比分析。分析结果显示,闪锌矿和石英中的流体包裹体组成存在较大差异,前者异常富 Cu、Ag 和 Sn 等金属元素,后者富 Li、B、Na、K、Rb、Sr、Cs 和 Pb 等元素。结合闪锌矿本身微量元素特征,文章认为元素 Cu、Ag 和 Sn 的超常富集与其从寄主矿物扩散进入流体包裹体有关。在基于大离子亲石元素的流体成因类型判别图中,闪锌矿和石英中的流体包裹体组成均能有效示踪成矿流体来源,但后者示踪效果更好。总体而言,共生石英中流体包裹体组成可能更能代表成矿流体组成,闪锌矿因其莫氏硬度较低、金属元素含量高等原因,元素易发生后期扩散/改变,流体包裹体组成可能不能代表真实流体信息。在研究矿石矿物流体包裹体时,需谨慎对待某些元素的超常富集。综合研究脉石矿物流体包裹体和矿石矿物本身元素组成是成矿流体研究更准确的手段。

关键词 闪锌矿; 流体包裹体; LA-ICP-MS; 元素扩散; 新田岭钨矿
中图分类号: P618.67 **文献标志码**: A

LA-ICP-MS analysis of single fluid inclusions in sphalerite and its implications: A case study from Xintianling tungsten deposit in Nanling region, South China

CHEN YingHua^{1,2}, LAN TingGuang¹, TANG YanWen¹, LIU Liang¹, HU HuanLong¹,
WANG Hong¹ and XU Yang¹

(1 State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, Guizhou, China; 2 Faculty of Land Resources Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, Yunnan, China)

Abstract

LA-ICP-MS (Laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry) analysis of single fluid inclu-

* 本文得到国家重点研发计划(编号:2018YFA0702603)、昆明理工大学“双一流”科技专项(编号:202202AG050006)和中国科学院“西部之光-西部交叉团队”重点实验室专项(编号:xbzg-zdsys-202108)联合资助

第一作者简介 陈应华,1991年生,讲师,主要从事 LA-ICP-MS 分析方法和夕卡岩矿床研究。Email: chenyinghua@kust.edu.cn

** 通讯作者 蓝廷广,1983年生,研究员,主要从事岩浆-热液成矿作用以及流体包裹体 LA-ICP-MS 分析研究。Email: lantingguang@mail.gyig.ac.cn

收稿日期 2023-05-30;改回日期 2023-07-14。赵海杰编辑。

sion has remarkable advantages in revealing the origin of ore-forming fluids and tracing the specific ore-forming processes, which, however, has been mainly conducted on transparent gangue minerals. The difference in fluid inclusion compositions between gangue and ore minerals and which one can more effectively represent the ore-forming fluids are poorly understood. Sphalerite is one of the most common ore minerals in magmatic-hydrothermal and MVT deposits, which can host abundant fluid inclusions and be transparent or translucent under transparent light, becoming favorable for studying fluid inclusions. In this contribution, sphalerite and paragenetic quartz from the sulfide-stage veins in the Xintianling skarn W deposit, Nanling region were selected for studying the compositions of fluid inclusions by LA-ICP-MS. The results show that sphalerite and quartz have contrasted fluid inclusion compositions, of which the former is more enriched in Cu, Ag and Sn while the latter is enriched in Li, B, Na, K, Rb, Sr, Cs and Pb. Combined with the elemental compositions of host sphalerite, it is considered that the super-enrichment of Cu, Ag and Sn were related to elemental diffusion from the sphalerite into the fluid inclusions rather than indicating the real compositions of the fluids. In the genetic discrimination diagrams for differently-sourced fluids, the fluid inclusions of sphalerite and quartz both plot into the area of skarn-type deposits, well reflecting the origin of the studied fluids, but the latter has better indicative effects. In summary, the compositions of fluid inclusions in quartz can accurately reflect the information of the fluids, while some elements in sphalerite are artificial due to the elemental diffusion. Therefore, it should be cautious when studying the fluid inclusion compositions in ore minerals. Integrated studies on fluid inclusions in gangue minerals and elemental compositions of ore minerals can be more effective to trace the ore-forming fluids and processes.

Key words: sphalerite, fluid inclusion, LA-ICP-MS, elemental diffusion, Xintianling tungsten deposit

单个流体包裹体成分激光剥蚀-电感耦合等离子质谱(LA-ICP-MS)分析克服了传统的流体包裹体群体或混合分析的缺点,同时具有高精度、低检测限、多元素同时检测的优点,在精准示踪成矿物质来源和精细刻画成矿过程方面具有传统方法无可比拟的优势,成为当今分析流体包裹体成分最佳手段之一(Pettke et al., 2012)。近二十年来,该项技术的应用极大地促进了成矿理论的发展,特别是在Cu、Au、Mo等成矿元素的搬运、沉淀机制方面,取得了许多里程碑式的进展(蓝廷广等, 2017)。传统的流体包裹体LA-ICP-MS分析主要聚焦于透明的非金属矿物,如石英和方解石等,但这些矿物通常为脉石矿物,可能与矿石矿物非同时沉淀,或者记录了非成矿元素沉淀时的信息,导致对成矿元素迁移-沉淀的指示存在偏差。已有研究发现共生或近于共生的脉石和矿石矿物在流体包裹体组成上存在差异(Ni et al., 2015; Pan et al., 2019),特别是后者可能具有更高的金属元素含量(Mu et al., 2021)。这种差异到底是矿物沉淀时造成的还是后期变化(如扩散、泄漏、交代)导致的?谁更能代表成矿流体组成或更具指示意义?这些问题目前还研究薄弱,制约了对成矿流体来源和成矿过程的精准示踪。闪锌矿是岩浆热液矿床以及MVT型矿床中主要的矿石矿物之一,同时也

是Ge、Ga、Cd、In等稀散金属的重要载体。近年来,随着战略性关键金属(包括稀散金属)研究的兴起,闪锌矿受到越来越多的关注。不同于其他金属矿物,闪锌矿在透射光下呈透明-半透明,并通常发育流体包裹体,是开展流体包裹体研究较为理想的矿石矿物(Shu et al., 2017, 2020; Mu et al., 2021),其常与脉石矿物如石英和方解石共生,也是开展矿石矿物和脉石矿物流体包裹体对比研究的合适对象。本次研究选择南岭地区新田岭钨矿硫化物阶段的闪锌矿和共生石英为研究对象,开展单个流体包裹体成分LA-ICP-MS对比分析,探讨矿石矿物流体包裹体LA-ICP-MS分析的可靠性及其指示意义。

1 地质背景

华南是全球最重要的钨锡矿产地之一,特别是南岭地区(图1a),2007年的统计显示其钨和锡保有储量分别占全国的83%和63%(王登红等, 2007)。新田岭钨矿位于南岭中段(图1b),是中国第四大砂卡岩型钨矿床,已探明 WO_3 储量为26万t,并伴有Mo(金属量4275 t)和Bi(金属量3139 t)等矿化(Chang et al., 2019; 方芳, 2020)。矿区主要发育骑田岭复式花岗岩,出露地层以石炭系灰岩、砂页岩为

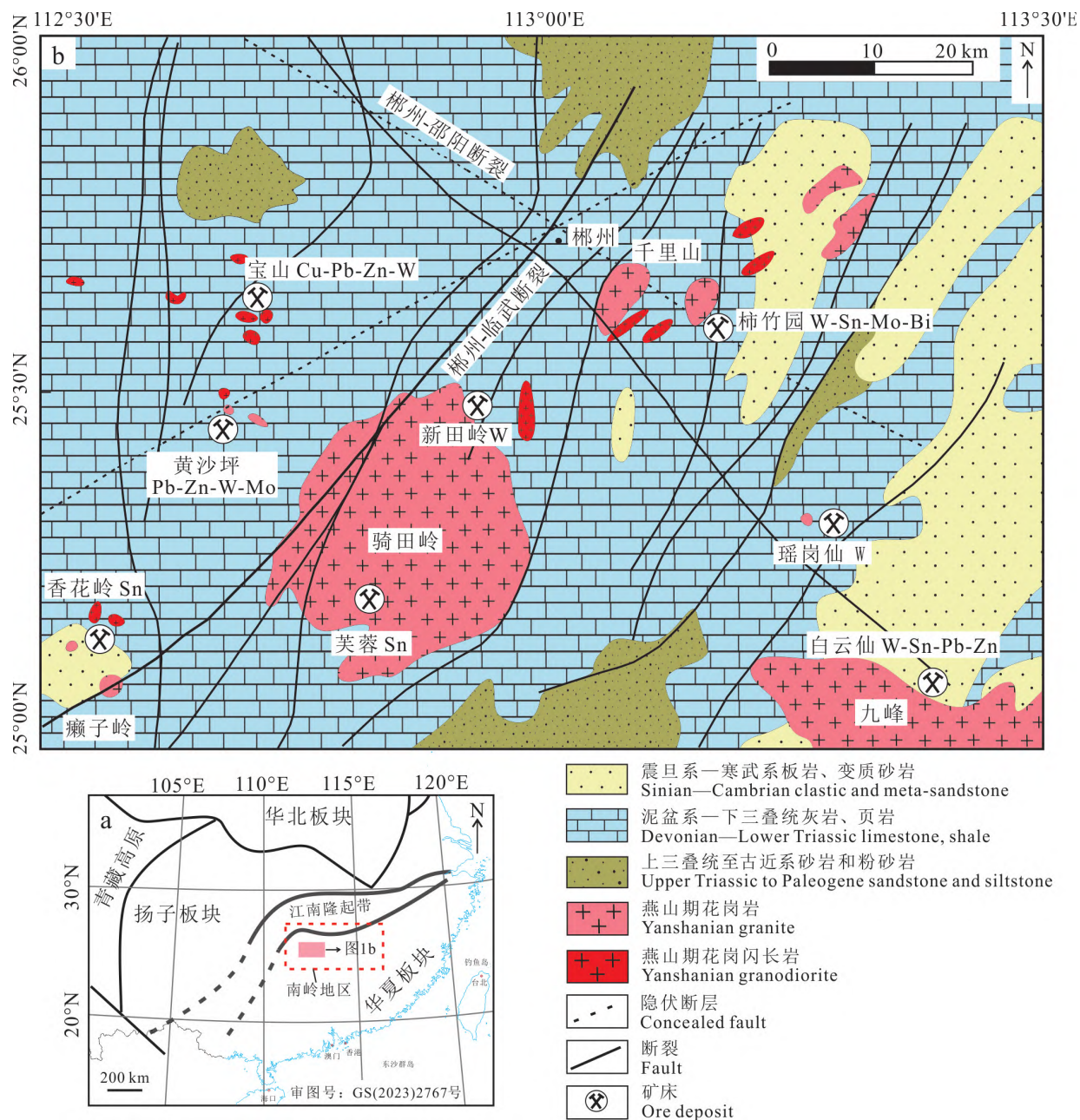


图 1 华南大地构造简图(a)和南岭地区骑田岭花岗岩及周缘钨锡矿分布图(b)(a 和 b 修改自 Xing et al., 2022)
Fig. 1 Simplified geotectonic map of the South China (a) and distribution of W-Sn deposits associated with the Qitianling granitoids in the Nanling region (b) (both a and b are modified after Xing et al., 2022)

主,分布少量第四系洪积-冲积-残坡积层。殷顺生等(1994)统计发现矿区共有矿体 80 个,其中 23 个产于花岗岩内部,25 个产于花岗岩与灰岩接触带,32 个产于远端灰岩中(图 2a)。花岗岩内部及花岗岩与灰岩接触带是矿区主要的矿体(图 2b),形成矽卡岩型白钨矿化等(殷顺生等,1994;章荣清,2014)。花岗岩内部矿体受控于石碇子组灰岩捕虏体,呈透镜状

或眼球状分布,矿体走向南北、总长 700 m,倾向最大延伸 570 m、倾角 10°~20°,矿体厚度最大 67.4 m(平均 12.6 m),WO₃ 平均品位 0.30%;接触带矿体以 I₅ 和 I₃₀ 号矿体为代表,其中 I₅ 号矿体呈透镜状或不规则板状产出,矿体走向北东、倾向北西、倾角 10°~30°,矿体长 1.3 km、宽约 440 m、厚度最大为 60.3 m(平均 11.1 m),WO₃ 平均品位 0.36%, I₃₀ 号矿体呈

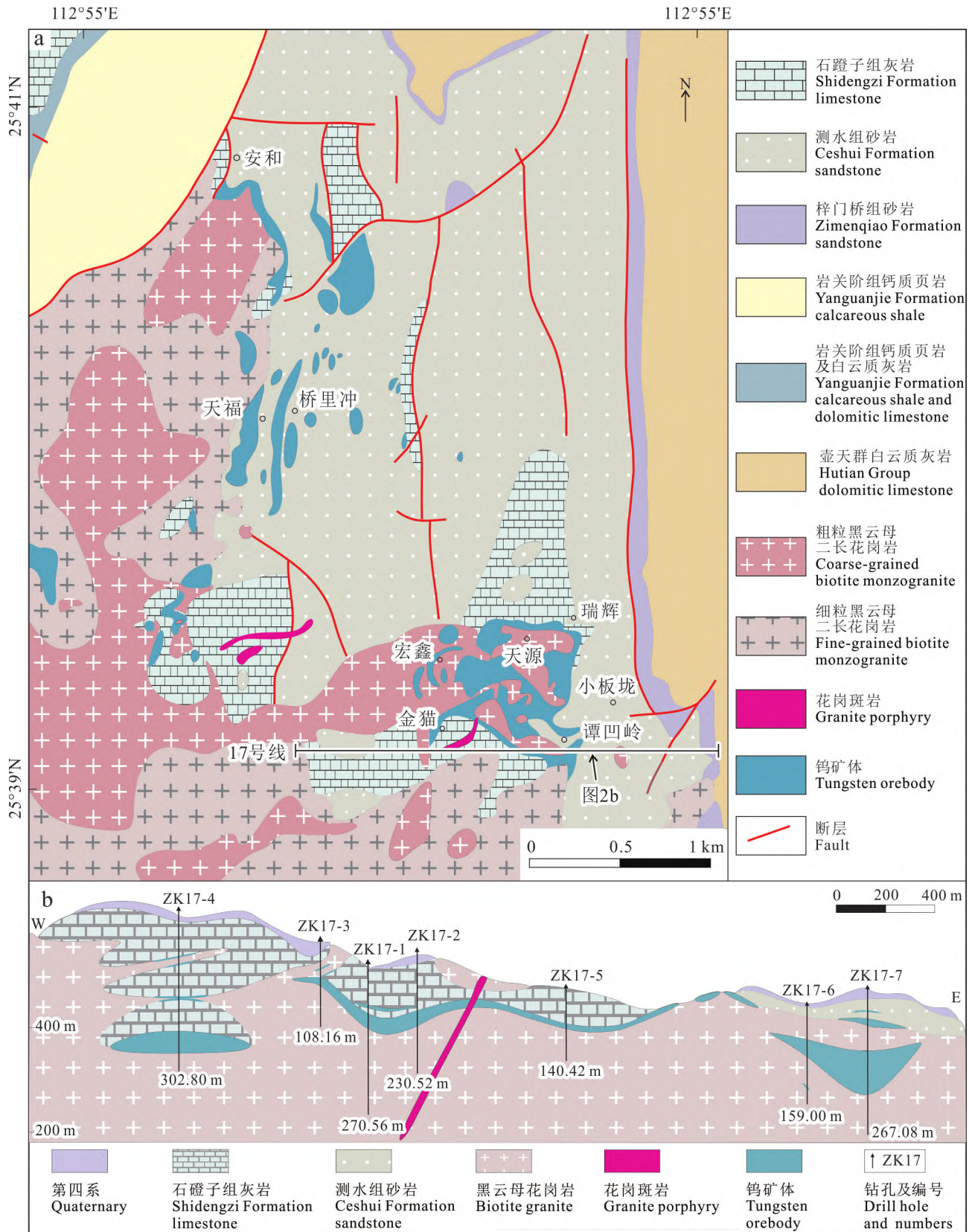


图2 新田岭矿区地质简图(a)和17勘探线剖面简图(b)(据章荣清,2014修改)

Fig. 2 Schematic geological map (a) and geologic section at No. 17 exploration line (b) of the Xintianling ore district (after Zhang, 2014)

大透镜状产出,矿体长1.6 km、宽~635 m、厚度最大为73.9 m(平均12.0 m), WO_3 平均品位0.40%;远端矽卡岩分布零星,厚度小、品位低,以薄层状产于石榴子组和测水组接触面上,受控于层间裂隙(殷顺生等,1994)。

矿石矿物以白钨矿为主,伴生辉钼矿、闪锌矿、黄铁矿、斑铜矿和毒砂等。脉石矿物除石榴子石、透辉石、阳起石、透闪石、绿帘石、绿泥石等矽卡岩矿物外,含大量的石英、萤石和方解石。白钨矿主要呈浸染状产于石榴子石和透辉石等矿物颗粒间,呈半自形至他形,无色、乳白色或米黄色,粒径可达~1.2 cm。矿区蚀变类型主要有矽卡岩化、云英岩化、大理岩化,其次含有角闪岩化、硅化、绿帘石化、绿泥石化、绢云母化等,其中矽卡岩化与矿化关系最为密切。石英流体包裹体 Rb-Sr、辉钼矿 Re-Os 以及石榴子石 U-Pb 定年显示新田岭钨矿成矿年龄集中于159~157 Ma(蔡明海等,2008;袁顺达等,2012;章荣清,2014;Chen et al.,2021),与矿区及区域上骑田岭复式花岗岩早阶段黑云母二长花岗岩侵位年龄在误差范围内一致(163~153 Ma,朱金初等,2009;单强等,2014;章荣清,2014)。

根据热液脉穿插关系和矿物共生组合,新田岭矿区热液活动可主要划分为三个阶段,即进变质阶段(阶段 I)、退变质阶段(阶段 II)和硫化物阶段(阶段 III)(章荣清,2014)。进变质阶段(阶段 I)主要形成石榴子石和透辉石矽卡岩,以石榴子石矽卡岩为主,石榴子石矽卡岩呈厚层状产出,石榴子石颗粒较大,最大可达2厘米(郁凡等,2022),透辉石颗粒细小,基本上以他形集合体形式产出。退变质阶段(阶段 II)是白钨矿形成的主要阶段,主要表现为白钨矿+普通角闪石或石英+白钨矿+阳起石±绿帘石±方解石±磁铁矿±萤石交代早期矽卡岩,可见大量的石榴子石残留。在大理岩接触带,退变质阶段主要表现为绿泥石+白钨矿±电气石±萤石脉与大理岩接触,之后被硫化物阶段(阶段 III)闪锌矿+石英+萤石脉交代。闪锌矿主要形成于硫化物阶段,可分为浸染状和脉状闪锌矿,前者主要分布于矽卡岩中,表现为闪锌矿+磁黄铁矿+黄铜矿+萤石+石英叠加/交代石榴子石或透辉石矽卡岩(图3a、b)。脉状闪锌矿主要形成于远端大理岩接触带,表现为闪锌矿+萤石+方解石+黄铁矿+石英±白钨矿脉穿切或交代大理岩(图3c、d)。为避免围岩混染的影响,本次研究主要选择脉状矿体中的块状闪锌矿开展研究。

2 样品采集及分析方法

本次研究对脉状矿石中晶形良好的块状闪锌矿及共生石英开展了流体包裹体分析,包括激光拉曼、冷热台显微测温和 LA-ICP-MS 成分分析。同时利用电子探针(EPMA)和 LA-ICP-MS 对闪锌矿主、微量元素进行测试,EPMA 测试的 Zn 含量用于 LA-ICP-MS 微量元素分析的内标。所有实验均在中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室完成。

2.1 电子探针和激光拉曼分析

闪锌矿主量元素分析使用仪器为日本电子 JEOL 系列 JXA-8230 电子探针,运行条件为加速电压 25 kV,电流 10 nA,束斑 10 μm 。数据采用 ZAF 方法进行校正,精度优于 1%。分析元素为 Zn、Fe、S、Mn、Co、Cu 和 Cd,所用矿物标样为闪锌矿、黄铁矿、方铅矿、黄铜矿以及硫化镉。

流体包裹体激光拉曼分析仪器为 LabRAM HR 型激光共聚焦拉曼光谱仪,该仪器采用 Spectra-Physics 氩离子激光器,激光波长为 514.5 nm,功率为 10 mW,空间分辨率达 1 μm ,光谱的采集时间~60 s,采集波段范围 100~4000 cm^{-1} 。

2.2 流体包裹体显微测温

对样品进行双面抛光并制成厚度约为 150 μm 的包裹体片,然后开展流体包裹体岩相学观察,记录流体包裹体的相态、充填度、大小、产状、分布以及深度等,再进行显微测温。

显微测温仪器为 Linkam THMSG 600 冷热台,使用液氮为冷却气,测试之前利用人工合成纯水包裹体的冰点(0 $^{\circ}\text{C}$)和 CO_2 包裹体的三相点(-56.6 $^{\circ}\text{C}$)对冷热台进行校正,低于室温时的精度为 $\pm 0.2^{\circ}\text{C}$ 、高于 200 $^{\circ}\text{C}$ 时的精度为 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 。为准确获取测温数据,靠近冰点时升温速度控制在 0.1 $^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 以内,接近均一温度时升温速率控制在 1 $^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 以内。为避免不同期次或者次生包裹体的影响,对流体包裹体组合(FIA, Goldstein et al.,1994)进行测温。岩相学观察和激光拉曼分析表明本次研究的流体包裹体主要为 H_2O -NaCl 流体包裹体,因此流体包裹体盐度计算使用 H_2O -NaCl 冰点-盐度状态方程(Bodnar,1993)。

2.3 LA-ICP-MS 成分分析

闪锌矿微量和单个流体包裹体成分 LA-ICP-MS 分析使用同套仪器设备,激光剥蚀系统为 GeoLas-

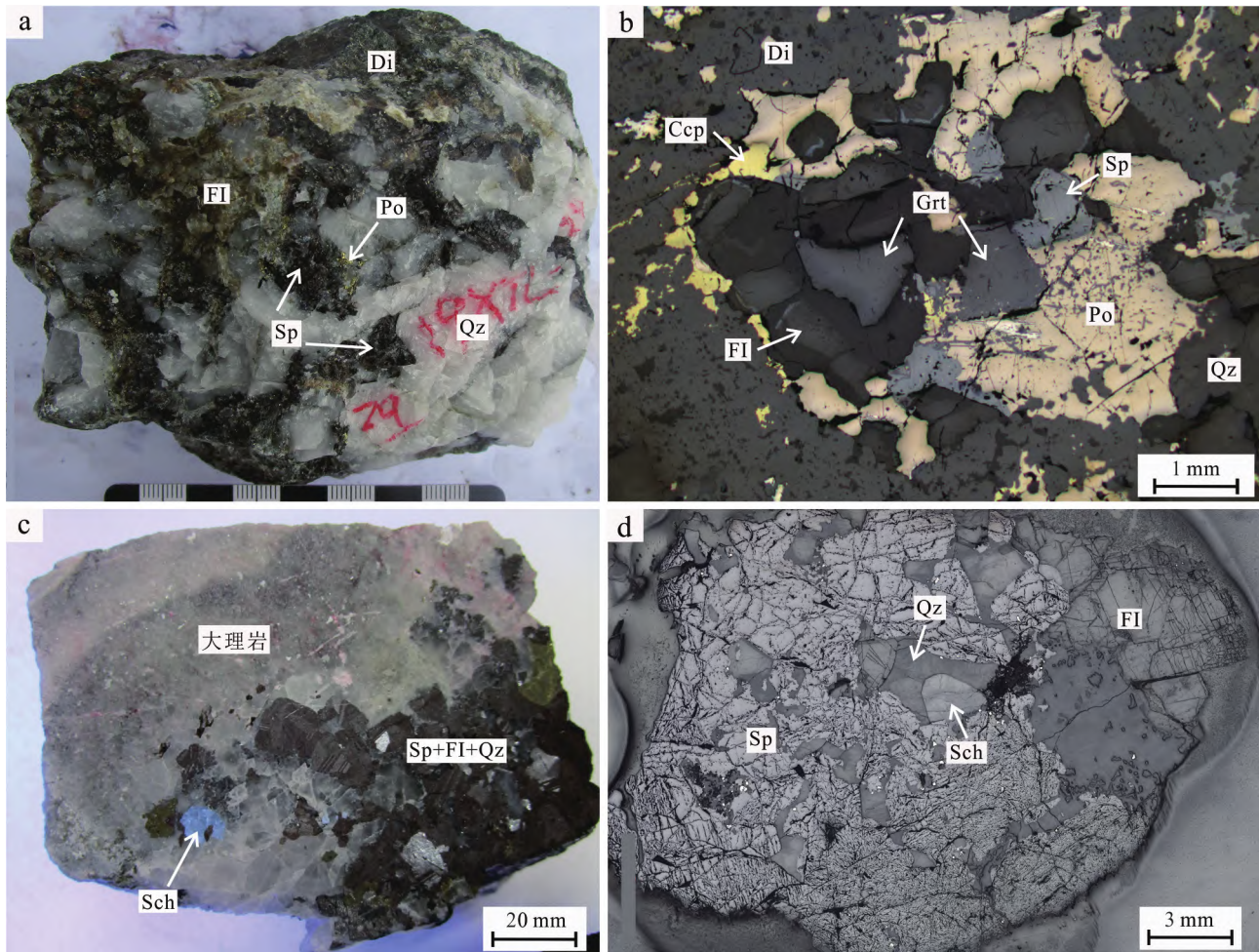


图3 新田岭闪锌矿手标本及镜下特征

a. 矽卡岩中浸染状闪锌矿; b. 反射光下浸染状闪锌矿及其矿物组合, 表现为闪锌矿+磁黄铁矿+黄铜矿+萤石+石英交代早期矽卡岩; c. 大理岩附近的脉状闪锌矿; d. 反射光下脉状闪锌矿及其矿物组合, 表现为闪锌矿+萤石+石英+少量白钨矿脉穿插/交代大理岩
Di—透辉石; Fl—萤石; Po—磁黄铁矿; Grt—石榴子石; Qz—石英; Ccp—黄铜矿; Sp—闪锌矿; Sch—白钨矿; Py—黄铁矿

Fig. 3 Hand specimens of sphalerite-bearing ores and mineral assemblages under microscope from the Xintianling deposit

a. Sphalerite disseminated in skarn; b. Sphalerite+pyrrhotite+chalcocopyrite+fluorite+quartz assemblages altering skarn (under reflected light); c. Vein-type sphalerite near marble; d. Sphalerite+fluorite+quartz+minor scheelite assemblages cutting and altering marble (under reflected light)

Di—Diopside; Fl—Fluorite; Po—Pyrrhotite; Grt—Garnet; Qz—Quartz; Ccp—Chalcocopyrite; Sp—Sphalerite; Sch—Scheelite; Py—Pyrite

Pro 193 nm ArF 准分子激光器, 电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)为Agilent 7900。激光剥蚀过程中采用0.45 L/min 氦气为载气、1.0 L/min 氩气为补偿气, 在剥蚀池的下游加入5 mL/min 氮气增敏, 三者进入ICP之前通过1个T型接头混合。样品仓为在标准剥蚀池(~35 cm³)中添加模具而获得的小体积样品仓(~8 cm³), 以降低记忆效应、提高冲洗效率和增强灵敏度。在测试之前用NIST610对ICP-MS性能进行优化, 使仪器达到最佳的灵敏度和电离效率(U/Th≈1)、尽可能小的氧化物产率(ThO/Th<0.3%)和低的

背景值。单个样品的信号采集包括大约20 s的背景信号、100 s剥蚀取样时间(单独分析矿物微量时一般40 s, 分析矿物及其中的包裹体时100 s)、30 s信号衰减至背景时间, 总采集时间为150 s。

闪锌矿微量元素及其流体包裹体成分分析使用的激光脉冲为6 Hz, 能量密度为5 J/cm², 分析闪锌矿微量元素时使用束斑32 μm, 分析流体包裹体时根据包裹体大小调整, 总体变化在24~60 μm之间。石英中流体包裹体分析使用的激光脉冲为10 Hz, 能量密度为11 J/cm², 束斑大小同样根据流体包裹体大小调

整,多数为32 μm 。石英在剥蚀过程中容易破碎,采用逐步剥蚀法以提高成功率(Günther et al., 1998; Heinrich et al., 2003)。闪锌矿在剥蚀过程中几乎不发生破碎,采用直接剥蚀法进行剥蚀。包裹体的深度也是影响成功率的重要因素,一般选择10~30 μm 深度的包裹体开展分析,对有表面污染的样品进行预剥蚀以消除干扰。闪锌矿微量元素采用多外标、Zn内标法校正,以电子探针获得的Zn含量为内标,外标NIST610用于校正亲石元素,FeSb和MASS-1用于校正亲铜元素和亲铁元素(USGS; Wilson et al., 2002),数据分析与处理软件为LADR 1.1.2.0(Norris et al., 2018)。流体包裹体元素含量校正使用NIST610为外标、显微测温等效盐度为内标,数据处理使用SILLS软件(Guillong et al., 2008)。详细分析流程见蓝廷广等(2017)和Mu等(2021)。

3 分析结果

3.1 闪锌矿主、微量元素

闪锌矿主、微量元素含量较为均匀,其中主量元素 $w(\text{Zn})$ 为60.6%~62.2%, $w(\text{S})$ 为32.6%~33.3%(表1)。其余元素EPMA分析结果仅做参考,以LA-ICP-MS分析为准。

分析结果显示(表2),含量超过 1000×10^{-6} 的元素包括Fe(28349×10^{-6} ~ 34844×10^{-6})、Mn(4483×10^{-6} ~ 5558×10^{-6})和Cd(4731×10^{-6} ~ 5374×10^{-6}),超过 100×10^{-6} 的有Co(151×10^{-6} ~ 253×10^{-6})和In(134×10^{-6} ~ 158×10^{-6}),几到几十 $\times 10^{-6}$ 的有Cu(79.5×10^{-6} ~

91.9×10^{-6})、Se(3.06×10^{-6} ~ 6.16×10^{-6})、Ni(1.02×10^{-6} ~ 2.48×10^{-6})、Sn(1.38×10^{-6} ~ 3.46×10^{-6})和Ag(0.69×10^{-6} ~ 2.22×10^{-6}),少于 1×10^{-6} 的低含量元素有Ga(0.45×10^{-6} ~ 0.67×10^{-6})、Te(0.11×10^{-6} ~ 0.76×10^{-6})、Pb(0.05×10^{-6} ~ 0.44×10^{-6})和Bi(0.07×10^{-6} ~ 0.32×10^{-6}),其余元素基本上低于检测限。寄主矿物中的含量高元素如Fe、Mn和Cd可能对流体包裹体造成干扰,导致流体包裹体中的上述元素测试不准。

3.2 流体包裹体岩相学、激光拉曼和显微测温

闪锌矿和石英中主要发育富液相流体包裹体。闪锌矿在透射光下呈砖红色,流体包裹体一般沿其长轴生长,少数沿裂隙分布,大小变化大,长5~50 μm ,多数10~25 μm ,形态以长条状和椭圆状为主,少数不规则状,室温下呈气、液两相,气相分数小于20%(图4a~e)。石英中流体包裹体一般为椭圆形或不规则状,大小5~20 μm ,同样富液相,气相分数小于20%(图4f~h)。激光拉曼分析显示闪锌矿和石英中气液成分主要为 H_2O ,偶尔检测到 CH_4 (图5)。主要选择椭圆形或负晶形的原生流体包裹体开展研究。

结合详细的岩相学观察,本次对新田岭钨矿硫化物阶段闪锌矿和石英中62个流体包裹体(闪锌矿中28个、共生石英34个)获得了较好的显微测温结果,包裹体盐度和均一温度结果见图6a、b。闪锌矿中流体包裹体均一温度为181~213 $^{\circ}\text{C}$,冰点温度为-0.3~-3.7 $^{\circ}\text{C}$,对应的盐度为 $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})=0.53\%$ ~6.01%。石英中流体包裹体均一温度为164~231 $^{\circ}\text{C}$,冰点温度为-0.4~-4.4 $^{\circ}\text{C}$,对应的盐度为0.70%~7.02%。二者均一温度相似,总体上具有中低温、低盐度的特征。

3.3 单个流体包裹体成分

闪锌矿和石英中尽管流体包裹体较发育,但适合于LA-ICP-MS分析的不多,特别是要尽量保证显微测温(盐度用于LA-ICP-MS分析内标)与LA-ICP-MS分析一一对应。此外,石英易碎,其流体包裹体LA-ICP-MS分析成功率不高。本次共获得了30个较好的流体包裹体(闪锌矿中16个、共生石英14个)LA-ICP-MS分析结果。分析过程中对每个流体包裹体元素信号进行了仔细检查,以排除寄主矿物和异常信号干扰。典型的流体包裹体LA-ICP-MS信号见图7,元素含量见表3。

闪锌矿中流体包裹体因盐度不高,Na和K信号弱,获得的元素含量较低且变化大,如 $w(\text{Na})$ 为 11.3×10^{-6} ~ 1999×10^{-6} , $w(\text{K})$ (偶尔出现)为 10.6×10^{-6} ~ $51.1 \times$

表1 新田岭钨矿闪锌矿电子探针元素分析结果($w(\text{B})/\%$)
Table 1 EPMA elemental contents of sphalerite from the Xintianling W deposit ($w(\text{B})/\%$)

点号	Zn	Fe	S	Mn	Co	Cu	Cd	总和
Sp-1	60.72	3.48	32.86	0.54	0.01	-	0.56	98.17
Sp-2	61.01	3.26	32.79	0.53	0.01	-	0.50	98.10
Sp-3	61.07	3.28	32.90	0.53	-	-	0.49	98.27
Sp-4	60.62	3.35	32.61	0.54	0.02	-	0.52	97.66
Sp-5	60.78	3.24	33.11	0.49	0.01	-	0.49	98.13
Sp-6	61.03	3.21	33.10	0.51	-	-	0.50	98.35
Sp-7	61.15	3.28	32.88	0.52	0.01	-	0.49	98.33
Sp-8	62.22	3.03	33.05	0.50	0.01	-	0.48	99.29
Sp-9	61.67	3.30	32.76	0.51	0.02	-	0.51	98.78
Sp-10	60.98	3.19	33.26	0.47	0.01	-	0.47	98.38

注:“-”代表低于检测限。

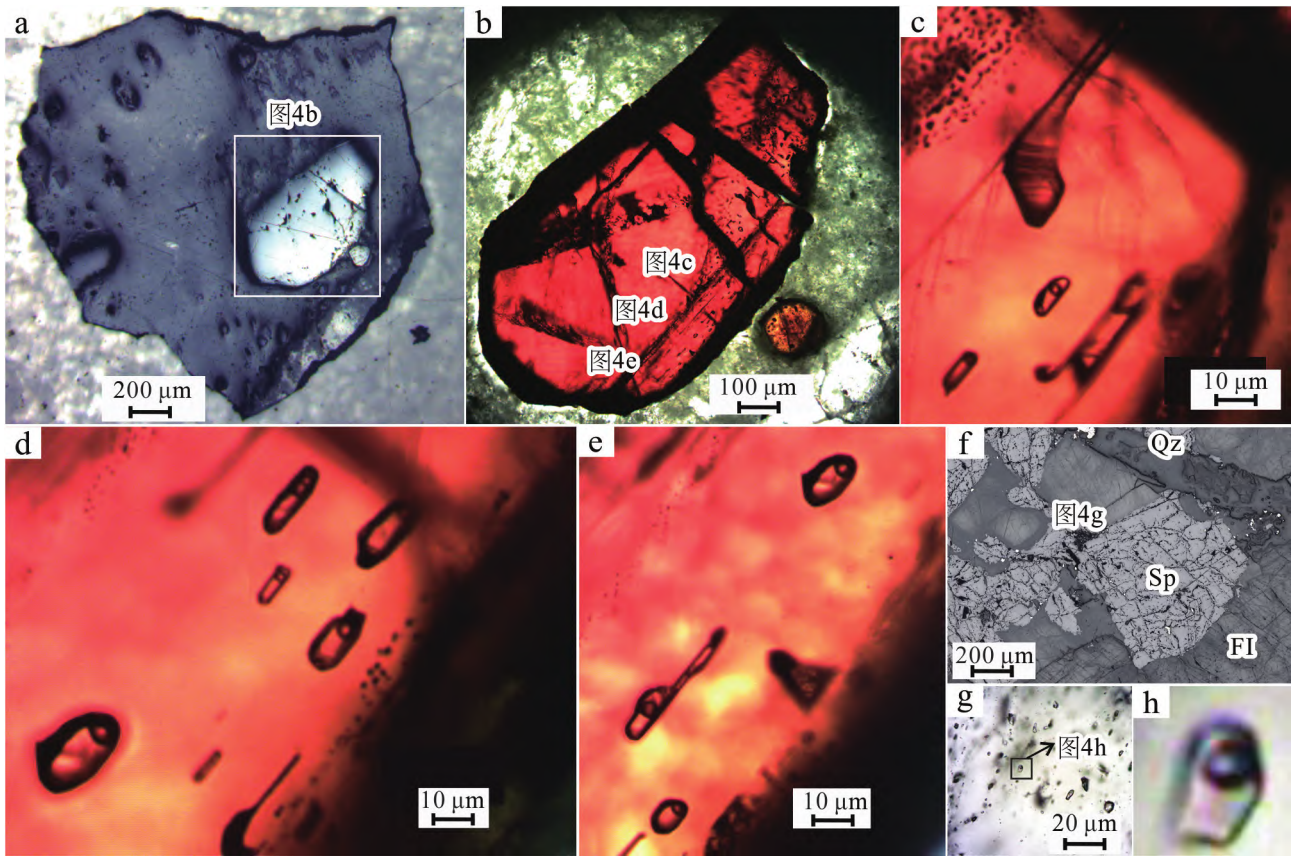


图4 新田岭钨矿闪锌矿和石英中的流体包裹体

a~c. 闪锌矿中发育富液相包裹体,包裹体多呈长条状,沿着长轴(c轴)发育;f-h. 与闪锌矿共生的石英中发育富液相包裹体
FI—萤石;Qz—石英;Sp—闪锌矿

Fig. 4 Petrography of fluid inclusions in sphalerite and quartz from the Xintianling tungsten deposit

a~c. Liquid-rich fluid inclusions developed in sphalerite, commonly showing elongated shape and distributing along the c-axis of sphalerite;
f-h. Liquid-rich fluid inclusions developed in quartz
FI—Fluorite; Qz—Quartz; Sp—Sphalerite

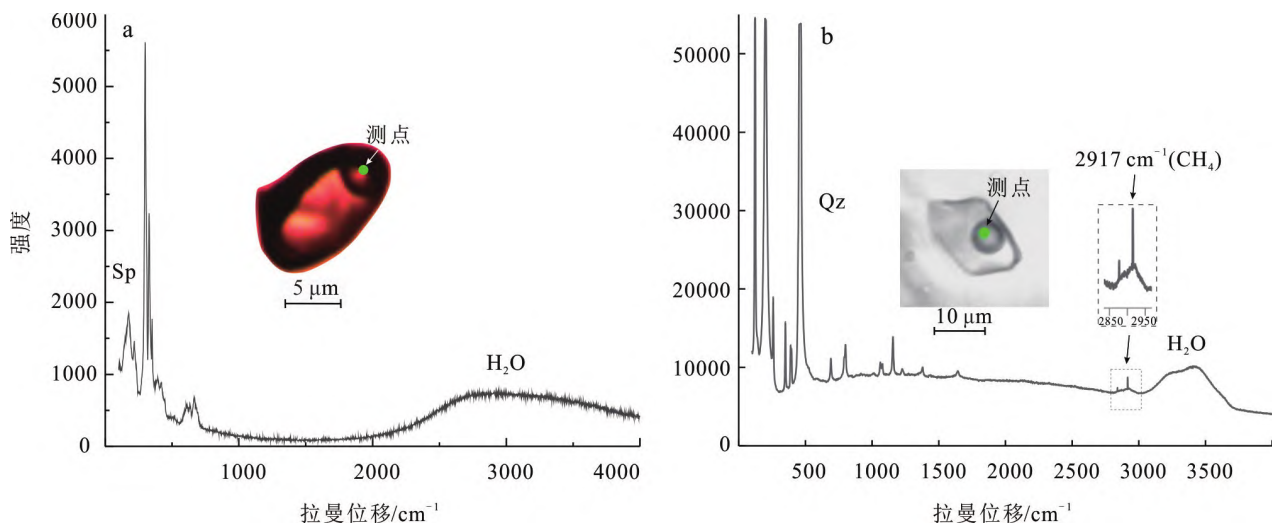


图5 闪锌矿(a)和石英(b)中流体包裹体激光拉曼分析

Fig. 5 Representative Raman analytical results of fluid inclusions in sphalerite (a) and quartz (b)

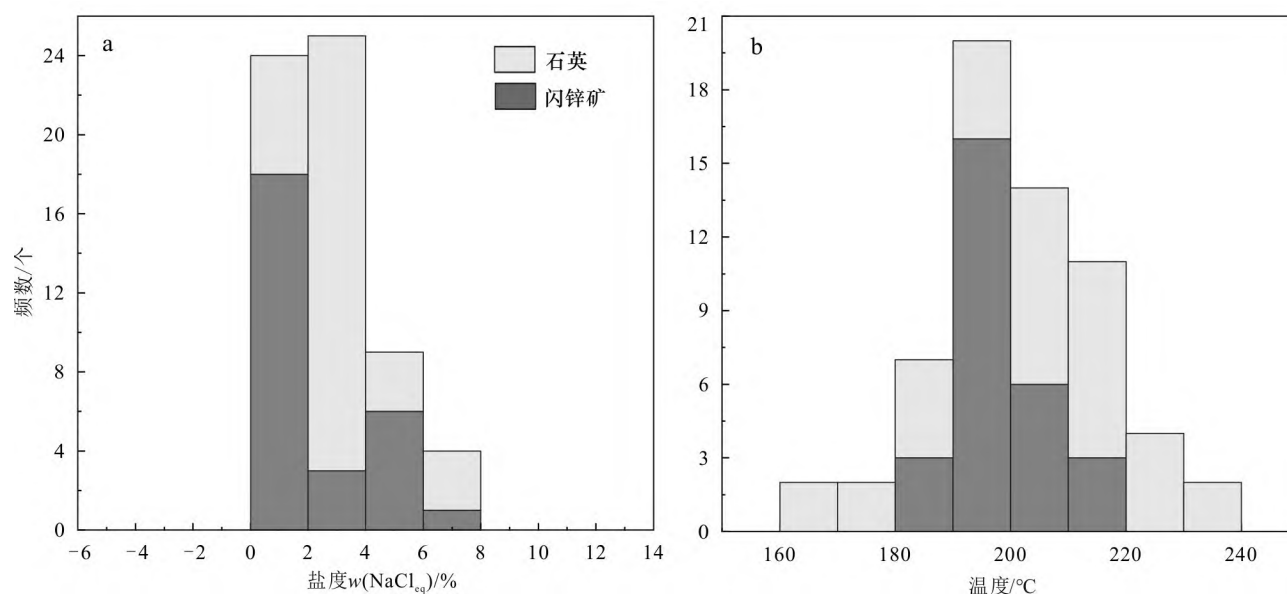


图 6 闪锌矿和石英中流体包裹体盐度(a)和均一温度(b)直方图

Fig. 6 Histograms of salinity (a) and homogenization temperature (b) of fluid inclusions in sphalerite and quartz

表 2 新田岭钨矿闪锌矿 LA-ICP-MS 微量元素 ($w(B)/10^{-6}$) 组成Table 2 LA-ICP-MS trace element compositions of sphalerite ($w(B)/10^{-6}$) from the Xintianling tungsten deposit

点号	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Ga	Se	Ag	Cd	In	Sn	Te	Pb	Bi
Sp-1	5181	33905	232	2.46	89.3	0.65	4.85	1.33	5055	147	1.72	0.19	0.25	0.32
Sp-2	4842	31524	219	2.28	81.5	0.58	4.98	1.28	5094	147	1.52	-	0.06	0.09
Sp-3	4483	28349	151	1.07	83.0	0.67	4.62	0.74	4763	145	1.38	0.55	0.15	0.15
Sp-4	4978	32607	209	1.23	88.2	0.64	4.48	1.58	5324	156	2.20	0.22	0.12	0.11
Sp-5	4924	32794	214	1.66	89.8	0.58	5.61	0.83	5262	158	2.96	-	0.12	0.16
Sp-6	5156	33824	218	1.02	89.4	0.59	5.01	1.60	4999	156	2.23	0.18	0.44	0.22
Sp-7	4718	31805	202	2.48	83.2	0.60	3.06	0.69	5226	155	2.65	0.32	0.07	0.09
Sp-8	4877	32815	218	1.71	86.2	0.48	4.80	1.78	5192	144	2.07	-	0.05	0.07
Sp-9	4701	30678	204	1.08	86.9	0.64	3.96	2.08	5037	142	2.43	-	0.12	0.10
Sp-10	4599	30850	211	1.95	84.4	0.61	5.69	1.91	4731	134	2.75	0.33	0.23	0.17
Sp-11	4898	32398	223	1.59	81.8	0.47	5.22	1.54	4938	136	3.46	0.76	0.17	0.16
Sp-12	4885	32104	221	1.86	80.2	0.53	4.51	1.36	5140	141	3.10	0.20	0.13	0.16
Sp-13	4737	30636	220	1.75	79.5	0.45	5.60	1.47	5168	140	3.15	0.11	0.09	0.09
Sp-14	5019	31869	229	1.84	82.6	0.49	5.83	1.94	5182	139	2.86	0.20	0.29	0.14
Sp-15	5171	33527	232	1.70	91.9	0.56	5.37	1.60	5374	141	1.78	0.27	0.22	0.17
Sp-16	4920	31252	226	1.41	85.4	0.53	6.16	2.22	5312	146	2.47	0.22	0.17	0.10
Sp-17	5558	34844	253	1.64	89.8	0.53	5.33	2.03	5365	145	2.42	0.19	0.38	0.16

注:“-”代表低于检测限。

10^{-6} 。金属元素 Cu、Sn、Sb 和 Ag 在绝大多数包裹体中具有明显的信号峰(图 7), 含量较高, 如 $w(\text{Cu})$ 为 $384 \times 10^{-6} \sim 7524 \times 10^{-6}$ (平均 6206×10^{-6}), $w(\text{Sn})$ 为 $17.5 \times 10^{-6} \sim 215 \times 10^{-6}$ (平均 82.3×10^{-6}), $w(\text{Sb})$ 为 $2.61 \times 10^{-6} \sim 46.8 \times 10^{-6}$ (平均 26.0×10^{-6}), $w(\text{Ag})$ 为 $0.95 \times 10^{-6} \sim 47.1 \times$

10^{-6} (平均 15.0×10^{-6})。其余元素信号不强或在包裹体中不稳定出现, 含量一般较低, 如 $w(\text{As})$ 为 $(0.40 \sim 69.8) \times 10^{-6}$, $w(\text{Rb})$ 为 $(0.08 \sim 0.40) \times 10^{-6}$, $w(\text{Sr})$ 为 $0.06 \times 10^{-6} \sim 8.65 \times 10^{-6}$, $w(\text{Cs})$ 为 $0.38 \times 10^{-6} \sim 3.70 \times 10^{-6}$, $w(\text{Pb})$ 为 $0.50 \times 10^{-6} \sim 19.1 \times 10^{-6}$, $w(\text{Bi})$ 为 $0.05 \times 10^{-6} \sim 15.9 \times$

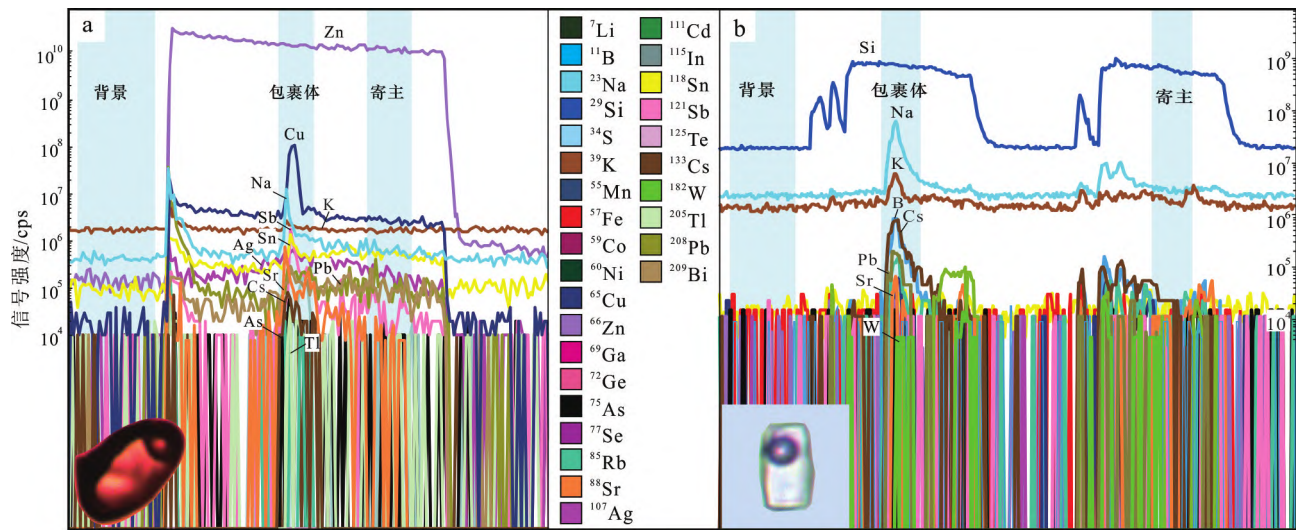


图7 闪锌矿(a)和石英(b)中流体包裹体LA-ICP-MS分析信号
 Fig. 7 Typical LA-ICP-MS signals of fluid inclusions in sphalerite (a) and quartz (b)

表3 闪锌矿和石英中单个流体包裹体LA-ICP-MS分析结果 (w(B)/10⁻⁶)

Table 3 LA-ICP-MS elemental compositions of individual fluid inclusions in sphalerite and quartz (w(B)/ 10⁻⁶)

样号	Li	B	Na	K	Mn	Fe	Zn	Cu	As	Rb	Sr	Ag	Sn	Sb	Cs	W	Tl	Pb	Bi
Sp-1	-	6.11	35.0	24.1	-	-	-	7166	-	0.22	1.06	8.59	116	31.5	1.13	-	0.40	7.20	1.59
Sp-2	3.60	-	136	46.2	-	-	-	6948	2.67	0.40	6.35	33.4	51.8	27.8	1.05	0.13	0.33	8.61	3.48
Sp-3	-	-	55.9	-	-	-	-	7282	-	-	0.76	10.5	49.0	24.8	1.18	-	-	2.69	0.82
Sp-4	-	3.91	46.9	10.6	-	-	-	7317	-	0.08	0.34	0.95	53.8	8.89	0.70	-	0.30	1.21	0.25
Sp-5	3.14	7.25	155	51.1	-	-	-	6850	-	0.20	0.70	13.2	30.7	29.9	1.50	-	-	1.80	-
Sp-6	-	-	43.2	-	-	-	-	7151	69.8	-	0.84	16.5	116	10.3	1.02	-	-	-	1.91
Sp-7	-	-	1801	787	-	-	-	1134	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Sp-8	-	-	-	-	-	-	-	7324	-	-	0.72	7.71	105	30.4	-	-	-	5.21	2.59
Sp-9	-	56.6	1999	-	-	-	-	384	-	-	8.65	47.1	215	-	3.70	-	-	12.4	15.9
Sp-10	-	7.37	34.0	-	-	-	-	7213	14.3	-	0.29	4.51	35.6	34.8	0.81	-	-	5.63	3.90
Sp-11	-	-	53.9	-	-	-	-	7321	-	0.29	0.51	2.60	17.5	35.4	0.39	-	-	1.54	1.58
Sp-12	-	12.7	100	-	-	-	-	6822	25.1	-	0.60	15.5	73.4	46.8	1.06	-	-	8.48	5.13
Sp-13	-	-	-	-	-	-	-	6820	15.5	-	0.58	31.7	165	-	2.15	-	-	5.07	5.20
Sp-14	-	-	11.3	-	-	-	-	7524	-	-	0.06	-	26.8	13.8	0.38	-	-	0.50	0.05
Sp-15	-	-	25.0	-	-	-	-	7280	18.4	-	0.67	2.53	96.8	40.4	0.86	-	-	19.1	6.02
Sp-16	1.93	-	1006	12.7	-	-	-	4762	0.40	0.27	6.91	-	-	2.61	1.26	-	0.06	0.75	-
Qz-1	26.4	235	7317	2103	-	-	-	-	72.7	88.2	2.49	-	-	-	370	-	-	5.11	-
Qz-2	412	315	11968	1600	-	-	174	-	273	72.4	-	-	-	-	315	-	-	387	-
Qz-3	-	283	8288	2561	-	-	-	222	-	61.2	-	-	-	39.2	131	-	-	-	-
Qz-4	-	600	5719	352	-	-	-	-	61.1	-	-	-	-	-	103	-	-	-	-
Qz-5	-	359	8084	1048	-	-	-	-	-	20.8	3.51	-	-	9.55	88.6	-	-	-	-
Qz-6	-	60	1468	990	-	-	-	-	152	16.4	6.71	-	-	-	4.13	6.05	-	-	-
Qz-7	-	475	10616	-	369	-	88.2	-	49.5	8.37	-	-	-	-	84.8	-	-	24.3	-
Qz-8	153	380	9134	1741	1915	-	1294	-	-	143	-	-	-	-	191	-	-	109	-
Qz-9	117	639	10142	2210	658	535	225	24.7	36.9	60	12.2	-	-	15.1	143	-	-	60.1	-
Qz-10	-	758	9272	2388	1899	1337	293	277	254	131	9.22	-	-	12.8	254	-	-	218	-
Qz-11	166	114	16713	3405	471	-	1041	-	19.5	93.5	35.3	-	-	-	286	-	-	242	-
Qz-12	118	696	12064	2528	1962	1005	515	497	154	148	5.10	-	-	21.0	224	2.76	-	186	-
Qz-13	30.4	73.9	6396	2786	2100	1095	1273	-	48.6	158	5.65	-	-	6.83	251	1.53	-	330	-
Qz-14	-	69.6	7204	862	-	-	204	-	-	-	133	-	-	-	8.05	3.70	-	-	-

注：“-”代表低于检测限或数据不可用。

10^{-6} 。 $w(W)$ 低于检测限(表 3)。

石英中流体包裹体相对闪锌矿中的明显富 $w(Li)$ ($26.4 \times 10^{-6} \sim 412 \times 10^{-6}$)、 $w(B)$ ($60.0 \times 10^{-6} \sim 758 \times 10^{-6}$)、 $w(Na)$ ($1468 \times 10^{-6} \sim 16713 \times 10^{-6}$)、 $w(K)$ ($352 \times 10^{-6} \sim 3405 \times 10^{-6}$)、 $w(As)$ ($19.5 \times 10^{-6} \sim 273 \times 10^{-6}$)、 $w(Rb)$ ($8.37 \times 10^{-6} \sim 158 \times 10^{-6}$)、 $w(Sr)$ ($2.49 \times 10^{-6} \sim 133 \times 10^{-6}$)、 $w(Cs)$ ($4.13 \times 10^{-6} \sim 370 \times 10^{-6}$) 和 $w(Pb)$ ($5.11 \times 10^{-6} \sim 387 \times 10^{-6}$)，相对贫 $w(Cu)$ ($24.7 \times 10^{-6} \sim 497 \times 10^{-6}$)，Sn 和 Ag 均低于检测限(图 8)。 $w(Sb)$ 为 ($6.83 \times 10^{-6} \sim 39.2 \times 10^{-6}$)，与闪锌矿中流体包裹体的 Sb 含量相当。值得注意的是，石英中流体包裹体富 $w(Mn)$ ($369 \times 10^{-6} \sim 2100 \times 10^{-6}$)、 $w(Fe)$ ($535 \times 10^{-6} \sim 1337 \times 10^{-6}$)、 $w(Zn)$ ($88.2 \times 10^{-6} \sim 1294 \times 10^{-6}$) (表 3)，而这些元素在闪锌矿流体包裹体中因寄主矿物含量太高而无法检测，但也指示流体富 Mn、Fe、Zn 元素。

4 讨论

4.1 流体包裹体元素异常及对扩散的指示

闪锌矿和石英中流体包裹体具有明显不同的元素组成，前者富金属元素如 Cu、Ag 和 Sn，后者富亲石或不相容元素如 Li、B、Na、K、Rb、Sr、Cs 和 Pb 等(图 8)。流体包裹体元素异常可能受以下因素影响：① 数据处理流程，如寄主矿物中高背景元素干扰或异常信号未合理扣除；② 流体组分，如闪锌矿和石英沉淀于不同来源或期次的流体；③ 后期改造，如

流体包裹体发生泄漏、交代或元素扩散等。如前所述，本次分析对流体包裹体 LA-ICP-MS 信号进行了逐一检查，确保元素含量与流体包裹体信号一致，闪锌矿中流体包裹体高含量金属元素确实具有明显的信号峰(图 7a)，排除数据处理过程中导致的偏差。闪锌矿和石英在岩相学上共生或近于共生(图 4f)，二者的流体包裹体显示相似的低温、低盐度特征(图 6)，表明均沉淀于晚期低温、低盐度流体中，排除沉淀于明显不同来源/期次的流体。闪锌矿中流体包裹体高达几千 $\times 10^{-6}$ 的 Cu (平均 6206×10^{-6})、几到几十 $\times 10^{-6}$ 的 Ag (平均约 15×10^{-6}) 以及几十 $\times 10^{-6}$ 的 Sn (平均 82×10^{-6}) 远高于其寄主矿物闪锌矿(图 8)，难以用流体富 Cu、Ag 和 Sn 来解释，特别是如此高的 Cu 含量极大可能沉淀相应的富 Cu 矿物如黄铜矿，但与闪锌矿共生的黄铜矿较少，整个新田岭钨矿从早到晚也较缺乏富 Cu 矿物，这也与石英中流体包裹体 Cu、Ag 和 Sn 含量并不高相一致(图 8 和表 3，绝大多数低于检测限)。近年来，越来越多的研究发现后期改造/变化可导致流体包裹体中某些元素含量异常(Zajacz et al., 2009; Audéat, 2023; Zhang et al., 2023)，典型例子如富气相流体包裹体中的 Cu。早期对斑岩型铜(金)矿石英中流体包裹体 LA-ICP-MS 分析发现，富气相流体包裹体相对于卤水相流体包裹体更富 Cu，从而提出了 Cu 以气相搬运的观点(Heinrich et al., 1999; 2004; Heinrich, 2005; Williams Jones et al., 2005)。然而，结合人工合成流体包裹体

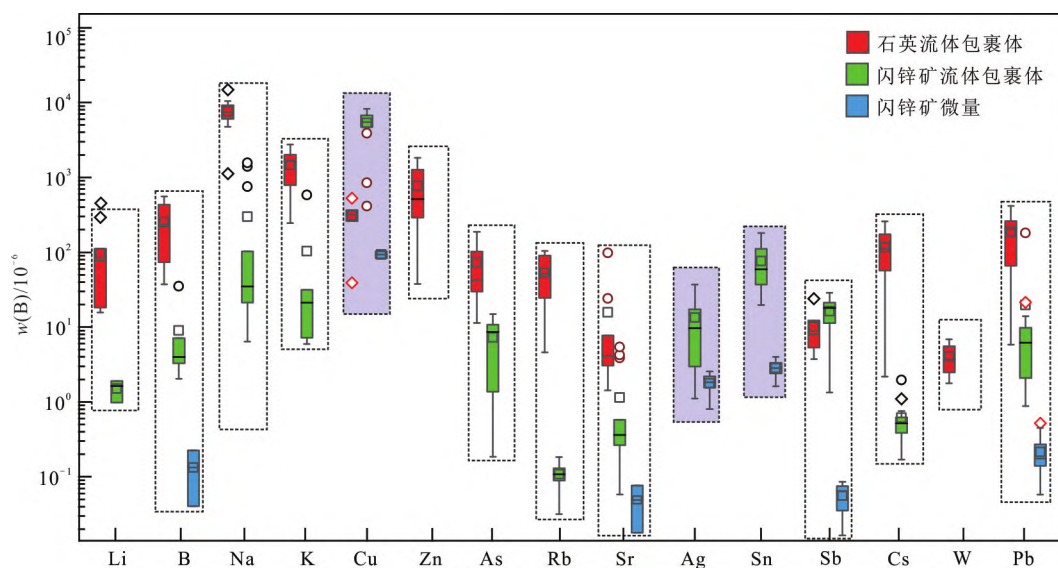


图 8 闪锌矿及闪锌矿和石英中流体包裹体元素含量对比图

Fig. 8 Comparison of elemental compositions between sphalerite and fluid inclusions in sphalerite and quartz

的实验研究证明,元素扩散或者后期交代可导致石英中富气相流体包裹体超常富集Cu(Zajacz et al., 2009; Lerchbaumer et al., 2012; Seo et al., 2013),这对气相搬运Cu的观点提出了挑战,也引起了人们对流体包裹体形成后元素变化的高度重视。事实上,大量研究表明,石英中流体包裹体的H₂和H₂O容易发生丢失(Hall et al., 1993; Bakker et al., 1994; Mavrogenes et al., 1994; Spencer et al., 2015),离子半径较小或者单价离子如H⁺、Li⁺、Na⁺、Cu⁺、Ag⁺和Au⁺容易发生扩散(Li et al., 2009; Zajacz et al., 2009; Lerchbaumer et al., 2012; Seo et al., 2013; Guo et al., 2018),从而导致流体包裹体均一温度、盐度、密度升高以及元素含量升高或降低(Audétat, 2023; Zhang et al., 2023)。这些变化可能并不需要太长的时间就可完成,如在600~800°C实验条件下,深度为几十μm的流体包裹体只需要几百个小时就能和外部的氢逸度达到再平衡,即使在400°C实验条件下也只需要几年就可以达到再平衡(Mavrogenes et al., 1994),元素扩散通常只需要几十到几百个小时就可实现平衡(Zajacz et al., 2009; Lerchbaumer et al., 2012; Guo et al., 2018)。前人关于流体包裹体元素扩散/再平衡的研究主要集中于石英,对金属矿物的研究较少。已有研究表明,矿物莫氏硬度以及流体包裹体大小、形状和成分都是影响包裹体再平衡的因素(Tugarinov et al., 1970; Faiziev et al., 1976; Bodnar, 2003)。莫氏硬度较低的矿物通常具有较大离子半径,离子以范德华键或者金属键结合在一起,而莫氏硬度较高的矿物具有较小的离子半径,离子以紧密堆积或共价键结合在一起,前者较弱的结合键导致赋存其中的流体包裹体更易实现再平衡,后期较小的压力改变即可实现再平衡(Bodnar, 2003)。换言之,莫氏硬度越高的矿物更有利于保持流体包裹体的初始组分(Bodnar, 2003),而闪锌矿是莫氏硬度(3~4.5)较低的矿物,硬度远低于石英(~7),更容易受到后期改造/变化的影响。

本次研究的闪锌矿相对于共生石英及石英中的流体包裹体富Fe、Mn、Cd、Co、In、Cu、Ni、Sn和Ag等金属元素,其中的流体包裹体最富元素Cu、Ag和Sn(图8)。相对寄主矿物及石英中流体包裹体,闪锌矿中流体包裹体Cu、Ag和Sn含量明显异常。一个值得注意的现象是,闪锌矿中流体包裹体的Na与Cu含量具有较明显的负相关关系(图9a),这种现象曾在石英中的流体包裹体中被观测到(Li et al., 2009),

被认为是早期形成的流体包裹体与后期低盐度(或非Na体系)、富Cu流体发生快速元素交换的结果,流体包裹体中Na丢失而Cu扩散进入流体包裹体。闪锌矿比石英莫氏硬度低,更易发生后期改造,可以预测闪锌矿中流体包裹体可能发生了较强的Na丢失和Cu扩散,这也与闪锌矿中流体包裹体盐度总体比石英中流体包裹体盐度更低一致(图6a)。以此推断,元素Ag和Sn的富集也可能与其从闪锌矿中扩散进入流体包裹体中有关。As和Sb在闪锌矿和石英流体包裹体中均具有较高含量且含量大致相当(图9b、c),指示As和Sb没有发生明显后期扩散/变化,这可能与As(3⁺或5⁺)和Sb(3⁺)具有较高的价态和较大离子半径有关。闪锌矿中含量较高的Fe、Mn、Cd、Co和In等元素未发现富集于流体包裹体中,表明这些元素可能没有发生扩散,但也不排除这些元素在寄主矿物中的高背景含量掩盖了其在流体包裹体中的真实信息,需要进一步开展实验等研究验证。

另外,石英中流体包裹体富集的B、K、Rb、Sr、Cs和Pb等元素在闪锌矿流体包裹体中含量很低甚至低于检测限(表3)。元素B、K、Rb和Cs与Na具有较明显的正相关关系(图9d~g),表明这些元素与Na的行为较为一致,Na的丢失(本质上可能盐度降低/丢失)可能导致这些元素丢失。已有研究表明,K⁺、Rb⁺、Cs⁺等大离子亲石元素在石英中可发生迁移扩散(Verhoogen, 1952; White, 1970; Guo et al., 2018),暗示上述元素在闪锌矿中同样可能发生扩散,从而导致流体包裹体中的上述元素丢失。Sr和Pb与Na具有一定的正相关关系,但相关性没有上述小离子半径或单价离子元素明显(图9h、i),这可能与Sr(2⁺)和Pb(2⁺和4⁺)具有较高的价态和较大的离子半径有关,其行为与Na(或盐度)不完全一致。总之,闪锌矿中流体包裹体金属元素可能因扩散而发生进一步富集,而亲石元素或不相容元素则可能发生丢失。尽管目前证据还略显不足且机制还不是很清楚,但上述结果提示在研究金属矿物中流体包裹体时,需要谨慎对待某些元素的超常富集。关于金属矿物中流体包裹体元素扩散/丢失的研究还非常薄弱,尚需更多研究特别是实验地球化学研究来验证。

4.2 对成矿流体演化及成矿作用的指示

在以Na、K、Rb、Cs、Sr等亲石/不相容元素为主的流体成因类型判别图解中,闪锌矿和石英中流体

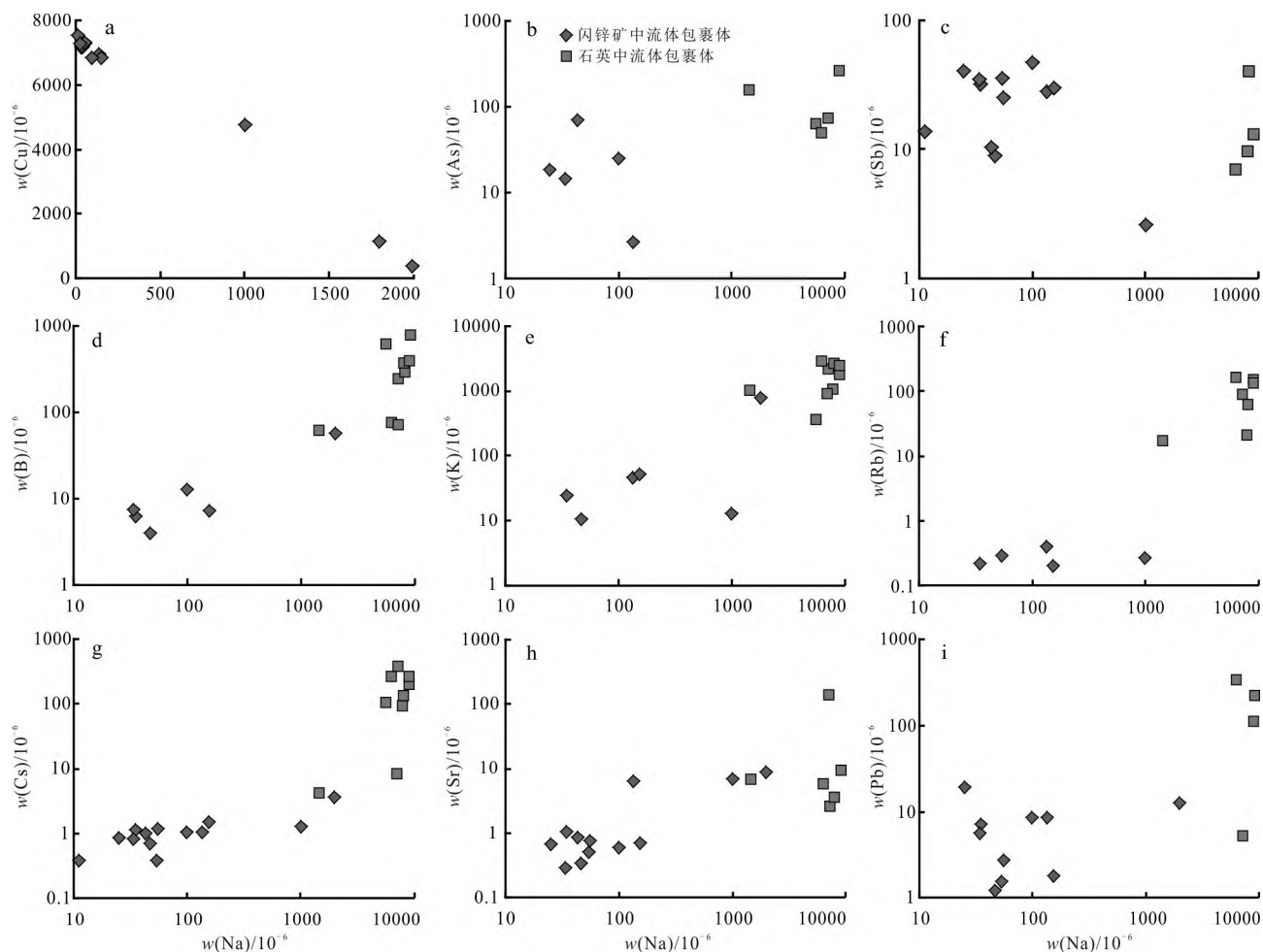


图 9 闪锌矿和石英中流体包裹体中的 Na 与其他元素协变图

Fig. 9 Correlation between Na and other elements from fluid inclusions in sphalerite and quartz

包裹体数据均主要投在岩浆热液区(图 10a~d),这与新田岭钨矿以矽卡岩型矿化为主的特征一致,表明闪锌矿和石英为岩浆热液演化到晚期的产物。尽管晚期盐度大幅降低,特别是闪锌矿中流体包裹体 Na 和 K 含量很低,但仍然能够准确反映其岩浆热液来源,显示金属矿物中单个流体包裹体成分在示踪流体来源方面具有可行性。但总体而言,石英中流体包裹体指示效果更好,这可能与石英本身微量元素含量低、硬度高、后期元素扩散/变化有限有关,其流体包裹体组成可能更能代表成矿流体的组成。石英中流体包裹体明显富集 Zn 和 Pb,同时富集 Li-Rb-Cs 稀有金属和 B-As 半金属(图 8)。综合闪锌矿和石英中流体包裹体元素组成,结合寄主矿物(特别是闪锌矿)元素组成和流体包裹体显微测温,可对成矿流体演化到晚期的组分进行很好地限定,同时对可能的矿化组合进行预测:早期富含 W 的岩浆热液冷却到

~200°C 时(图 6),已经发生了强烈的 W 沉淀,流体中几乎不含 W 或含少量 W,但仍富 Zn、Fe、Mn、Cu、Cd、Sb、As、Pb 等金属元素,这些元素与 S 具有更好的亲和性,可能以硫化物方式沉淀或者沉淀在硫化物中,最后形成 Pb-Zn-Sb-As 等矿化,这些矿化组合在天然矿床常见,如在扬子克拉通西南缘的 Pb-Zn-Sb-As 矿床中(Hu et al., 2012; 2017; Mao et al., 2013; 胡瑞忠等, 2016; 2020b)。Li-Rb-Cs 的富集与花岗岩或伟晶岩型稀有金属矿化组合较为一致,这些元素在本次研究的流体中未必能达到成矿条件,但指示流体富集上述元素,在岩浆热液演化早期可能具有成矿潜力。

在流体包裹体研究的基础上,结合寄主矿物微量元素组成可以更好地反演成矿流体性质。在闪锌矿微量元素成因类型判别图中,新田岭闪锌矿投点均落入了矽卡岩型矿床区域(图 11a~d),与新田岭矿

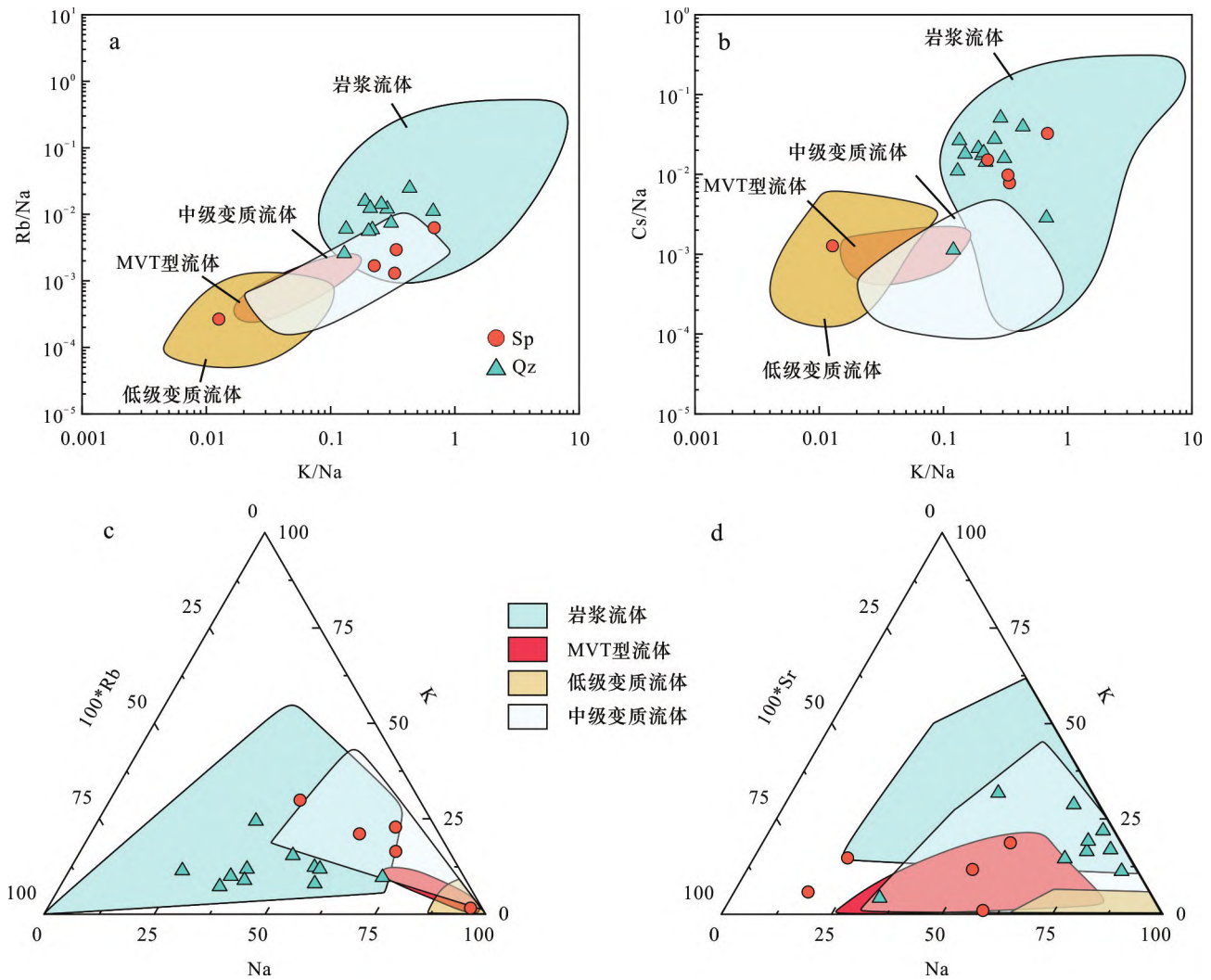


图10 新田岭钨矿闪锌矿和石英中流体包裹体成因类型判别图解
(不同成因类型的流体区域引自 Wang et al., 2022)

Fig. 10 Discrimination diagram for genetic type of fluid inclusions in sphalerite and quartz from the Xintianling tungsten deposit
(The areas of different types of fluids are from Wang et al., 2022)

床总体为矽卡岩型矿化一致,较好地反映了其成因类型。此外,前人的研究表明闪锌矿微量元素能够很好地反映其形成时的物理化学条件,如闪锌矿中某些微量元素与温度密切相关(e.g., Höll et al., 2007; Ye et al., 2011; Frenzel et al., 2016; 叶霖等, 2017; 胡宇思等, 2019)。与高温热液相关的闪锌矿通常富Fe、Mn、In以及具有较高的In/Ge比值,而与低温热液相关的闪锌矿富Ge、Ga、Cd和具有较低的In/Ge比值(Höll et al., 2007)。与MVT型等低温矿床相比,本次研究的闪锌矿具有较高的Fe和Mn含量,与同为矽卡岩型或者具有岩浆-热液成因的矿床相比,含量也相对较高(图11a),但 $w(\text{Fe})$ (平均约3.26%)明显低

于一些典型或代表性矿床如云南白牛厂银多金属矿床($w(\text{Fe})$ 为11.41%~15.45%;胡宇思等, 2019)和都龙锡多金属矿床($w(\text{Fe})$ 平均为10.81%;叶霖等, 2017),而Mn含量更高。Co含量在所有类型矿床中具有偏高的值(图11b),指示流体相对富Co。In/Ge比值(217~314)与都龙锡多金属矿床相当(平均比值为305;叶霖等, 2017),高于云南白牛厂银多金属矿床(图11b),在同类型矿床中也具偏高(图11b)。就不同类型矿床而言,与钨矿相关的闪锌矿往往具有Sn、In、Ag和Bi相对亏损的特征,与锡矿相关的闪锌矿通常具有较高Sn、In和Ag含量,新田岭钨矿的 $w(\text{Sn})$ 平均为 2.42×10^{-6} , $w(\text{In})$ 为 145×10^{-6} , $w(\text{Ag})$ 为 1.53×10^{-6} ,

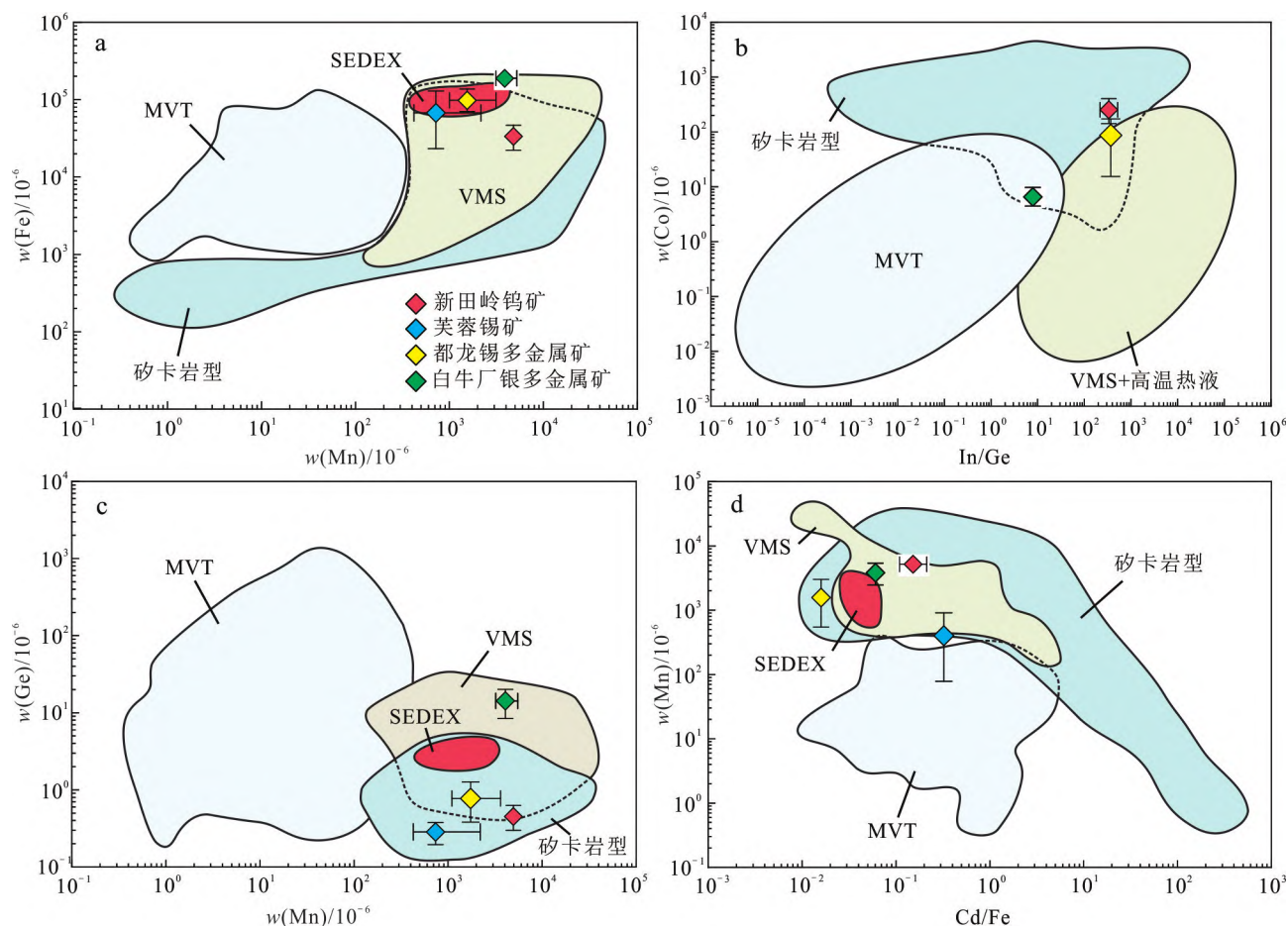


图 11 不同成因类型的闪锌矿微量元素特征

芙蓉、都龙和白牛厂矽卡岩型矿床数据引自王威(2005), Ye 等(2011)以及叶霖等(2017)。不同成因类型的闪锌矿区域引自 Wei 等(2022)和 Liu 等(2022)。投点为各矿床平均值

Fig. 11 Trace elemental characteristics of sphalerite from different genetic types of deposits

The data of Furong, Dulong and Bai Niuchang skarn-type deposits are from Wang (2005), Ye et al. (2011) and Ye et al. (2017). The areas of different genetic types of sphalerite are from Wei et al. (2022) and Liu et al. (2022). The spots represent the average values

$w(\text{Bi})$ 为 0.14×10^{-6} ,远低于芙蓉锡矿、都龙锡多金属矿和白牛厂银多金属矿等($w(\text{Sn})$ 高达 942×10^{-6} , $w(\text{In})$ 高达 4400×10^{-6} , $w(\text{Ag})$ 高达 191×10^{-6} , $w(\text{Bi})$ 高达 20×10^{-6} ;王威, 2005;叶霖等, 2017)。

总之,综合脉石矿物流体包裹体和矿石矿物元素组成能更全面、准确地反映成矿流体信息,综合研究是成矿流体研究更有效的手段。值得提醒的是,在研究金属矿物中流体包裹体时需仔细甄别流体包裹体的真实信息,防止被误导。

5 结论

(1) 闪锌矿中流体包裹体特别富集金属元素

Cu、Ag 和 Sn 等,而石英中流体包裹体富集亲石或者不相容元素如 Li、B、Na、K、Rb、Sr、Cs 和 Pb 等,前者金属元素的富集可能与后期流体包裹体与寄主矿物元素交换有关,而非真实流体信息。

(2) 闪锌矿和石英中流体包裹体亲石或大离子元素如 Na、K、Rb、Cs、Sr 可有效地示踪成矿流体来源,后者效果更好。在研究金属矿物中流体包裹体组成时需谨慎甄别某些金属元素的超常富集。

(3) 综合脉石矿物流体包裹体和矿石矿物本身元素组成,可以更准确反映成矿流体组成和预测矿化组合,综合研究是成矿流体研究更有效的手段。

致谢 感谢矿床地球化学国家重点实验室韩

俊杰在闪锌矿流体包裹体 LA-ICP-MS 分析、郑文勤和李响在 EMPA 分析以及李建国在激光拉曼分析方面提供的帮助。感谢审稿人提出的宝贵意见和建议。

References

- Audétat A. 2023. A plea for more skepticism toward fluid inclusions: Part II. Homogenization via halite dissolution in brine inclusions from magmatic-hydrothermal systems is commonly the result of postentrapment modifications[J]. *Econ. Geol.*, 118: 43-45.
- Bakker R J and Jansen J H. 1994. A mechanism for preferential H₂O-leakage from fluid inclusions in quartz, based on TEM observations[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 116: 7-20.
- Bodnar R J. 1993. Revised equation and table for determining the freezing point depression of H₂O-NaCl solutions[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57: 683-684.
- Bodnar R J. 2003. Chapter 8. Reequilibration of fluid inclusions[A]. In: Samson I, Anderson A and Marshall D, eds. *Fluid inclusions: Analysis and interpretation*[C]. Mineralogical Association of Canada Short Course, 32: 213-230.
- Cai M H, Han F B, He L Q, Liu G Q, Chen K X and Fu J M. 2008. He-Ar isotope characteristics and Rb-Sr dating of Xintianling skarn scheelite deposit in southern Hunan, China[J]. *Acta Geologica Sinica*, 29(2):167-173(in Chinese with English abstract).
- Chang Z S, Shu Q H and Meinert L D. 2019. Skarn deposits of China[J]. *Society of Economic Geologists Special Publication*, 22: 189-234.
- Chen Y H, Hu R Z, Lan T G, Wang H, Tang Y W, Yang Y H, Tian Z D and Ulrich T. 2021. Precise U-Pb dating of grandite garnets by LA-ICP-MS: Assessing ablation behaviors under matrix-matched and non-matrix-matched conditions and applications to various skarn deposits[J]. *Chemical Geology*, 572: 120-198.
- Fang F. 2020. Prospecting significance of Xintianling tungsten deposit in Chenzhou City, Hunan Province[J]. *World Nonferrous Metals*, (18): 72-73(in Chinese with English abstract).
- Faiziev A R and Alidovov B A. 1976. Thermometry of minerals with perfect cleavage[J]. *Soviet Geology and Geophysics*, 17: 118-121.
- Frenzel M, Hirsch T and Gutzmer J. 2016. Gallium, germanium, indium, and other trace and minor elements in sphalerite as a function of deposit type—A meta-analysis[J]. *Ore Geology Reviews*, 76: 52-78.
- Guillong M, Meier D L, Allan M M, Heinrich C A and Yardley B W D. 2008. SILLS: A MATLAB-based program for the reduction of laser ablation ICP-MS data of homogeneous materials and inclusions[A]. In: Sylvester P, ed. *Laser ablation ICP-MS in the Earth Sciences: Current practices and outstanding issues*[C]. Mineralogical Association of Canada Short Course Series, 40: 328-333.
- Günther D, Audétat A, Frischknecht R and Heinrich C A. 1998. 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*, 13: 263-270.
- Goldstein R H and Reynolds T J. 1994. Systematics of fluid inclusions in diagenetic minerals[J]. *Society of Sedimentary Geology, SEPM Short Course*, 31: 199.
- Guo H H and Audétat A. 2018. Gold diffusion into and out of quartz-hosted fluid inclusions during re-equilibration experiments at 600~800°C and 2 kbar[J]. *Chemical Geology*, 476: 1-10.
- Hall D L and Sterner S M. 1993. Preferential water loss from synthetic fluid inclusions[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 114: 489-500.
- Heinrich C A, Guenther D, Audetat A, Ulrich T and Frischknecht R. 1999. Metal fractionation between magmatic brine and vapor, determined by microanalysis of fluid inclusions[J]. *Geology*, 27: 755-758.
- Heinrich C A, Pettke T, Halter W E, Aigner-Torres M, Audetat A, Günther D, Hantendorf B, Bleiner D, Guillong M and Horn I. 2003. Quantitative multi-element analysis of minerals, fluid, and melt inclusions by laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67: 3473-3496.
- Heinrich C A, Driesner T, Stefánsson A and Seward T M. 2004. Magmatic vapor contraction and the transport of gold from the porphyry environment to epithermal ore deposits[J]. *Geology*, 32: 761-764.
- Heinrich C A. 2005. The physical and chemical evolution of low-salinity magmatic fluids at the porphyry to epithermal transition: A thermodynamic study[J]. *Mineralium Deposita*, 39: 864-889.
- Höll R, Kling M and Schroll E. 2007. Metallogenesis of germanium: A review[J]. *Ore Geology Reviews*, 30: 145-180.
- Hu R Z and Zhou M F. 2012. Multiple Mesozoic mineralization events in South China—An introduction to the thematic issue[J]. *Mineralium Deposita*, 47: 579-588.
- Hu R Z, Fu S L and Xiao J F. 2016. Major scientific problems on low-temperature metallogenesis in South China[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 32(11): 3239-3251(in Chinese with English abstract).
- Hu R Z, Fu S L, Huang Y, Zhou M F, Fu S H, Zhao C H, Wang Y J, Bi X W and Xiao J F. 2017. The giant South China Mesozoic low-temperature metallogenic domain: Reviews and a new geodynamic model[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 137: 9-34.
- Hu R Z, Wen H J, Ye L, Chen W T, Xia Y, Fan H F, Huang Y, Zhu J J and Fu S L. 2020a. Metallogeny of critical metals in the Southwestern Yangtze Block[J]. *Chinese Science Bulletin*, 65(33):3700-3714.
- Hu R Z, Chen W, Bi X W, Fu S L, Yin R S and Xiao J F. 2020b. Control of the Precambrian basement on the formation of the Mesozoic large-scale low-temperature mineralization in the Yangtze Craton[J]. *Earth Science Frontiers*, 27(2): 137-150(in Chinese with English abstract).
- Hu Y S, Ye L, Huang Z L, Wei C and Danyushevsky L. 2019. Distribution and existing forms of trace elements from Maliping Pb-Zn de-

- posit in northeastern Yunnan, China: A LA-ICP-MS study[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 35(11): 3477-3492(in Chinese with English abstract).
- Lan T G, Hu R Z, Fan H R, Bi X W, Tang Y W, Zhou L, Mao W and Chen Y H. 2017. In-situ analysis of major and trace elements in fluid inclusion and quartz: LA-ICP-MS method and applications to ore deposits[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 33(10): 3239-3262(in Chinese with English abstract).
- Lan T G, Hu R Z, Bi X W, Mao G J, Wen B J, Liu L and Chen Y H. 2018. Metasomatized asthenospheric mantle contributing to the generation of Cu-Mo deposits within an intracratonic setting: A case study of the ~128 Ma Wangjiazhuang Cu-Mo deposit, eastern North China craton[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 160: 460-489.
- Lerchbaumer L and Audétat A. 2012. High Cu concentrations in vapor type fluid inclusions: An artifact[J]? *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 88: 255-274.
- Li Y, Audétat A, Lerchbaumer L and Xiong X L. 2009. Rapid Na, Cu exchange between synthetic fluid inclusions and external aqueous solutions: Evidence from LA-ICP-MS analysis[J]. *Geofluids*, 9: 321-329.
- Liu S, Zhang Y, Ai G, Xue X, Li H, Shah S A, Wang N and Chen X. 2022. LA-ICP-MS trace element geochemistry of sphalerite: Metallogenic constraints on the Qingshitang Pb-Zn deposit in the Qinhang Ore Belt, South China[J]. *Ore Geology Review*, 141: 104659.
- Mao J W, Cheng Y B, Chen M H and Franco P. 2013. Major types and time-space distribution of Mesozoic ore deposits in South China and their geodynamic settings[J]. *Mineralium Deposita*, 48: 267-294.
- Mavrogenes J A and Bodnar R J. 1994. Hydrogen movement into and out of fluid inclusions in quartz: Experimental evidence and geologic implications[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58: 141-148.
- Mu L, Hu R Z, Bi X W, Tang Y Y, Lan T G, Lan Q, Zhu J J, Peng J T and Oyebamiji A. 2021. New insights into the origin of the world-class Jinding sediment-hosted Zn-Pb deposit, southwestern China: Evidence from LA-ICP-MS analysis of individual fluid inclusions[J]. *Econ. Geol.*, 116: 883-907.
- Ni P, Wang X D and Wang G G. 2015. An infrared microthermometric study of fluid inclusions in coexisting quartz and wolframite from late Mesozoic tungsten deposits in the Gannan metallogenic belt, South China[J]. *Ore Geology Review*, 65: 1062-1077.
- Norris A and Danyushevsky L. 2018. Towards estimating the complete uncertainty budget of quantified results measured by LA-ICP-MS[C]. *Goldschmidt: Boston, MA, USA*.
- Pan J Y, Ni P and Wang R C. 2019. Comparison of fluid processes in coexisting wolframite and quartz from a giant vein-type tungsten deposit, South China: Insights from detailed petrography and LA-ICP-MS analysis of fluid inclusions[J]. *American Mineralogist*, 104: 1092-1116.
- Pettke T, Oberli F, Audétat A, Guillon M, Simon A C, Hanley J J and Klemm L M. 2012. Recent developments in element concentration and isotope ratio analysis of individual fluid inclusions by laser ablation single and multiple collector ICP-MS[J]. *Ore Geology Reviews*, 44: 10-38.
- Seo J H and Heinrich C A. 2013. Selective copper diffusion into quartz hosted vapor inclusions: Evidence from other host minerals, driving forces, and consequences for Cu Au ore formation[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 113: 60-69.
- Shan Q, Zeng Q S, Li J K, Lu H Z, Hou M S, Yu X Y and Wu C J. 2014. Diagenetic and metallogenic sources of Furong tin deposit, Qitianling: Constraints from Lu-Hf for zircon and He-Ar isotope for fluid inclusions[J]. *Acta Geologica Sinica*, 88(4): 704-715(in Chinese with English abstract).
- Shu Q H, Chang Z S, Hammerli J, Lai Y and Huizenga J M. 2017. Composition and evolution of fluids forming the Baiyinnuo' er Zn-Pb skarn deposit, northeastern China: Insights from Laser Ablation ICP-MS study of fluid inclusions[J]. *Econ. Geol.*, 112: 1441-1460.
- Shu Q H, Chang Z S and Mavrogenes J. 2020. Fluid compositions reveal fluid nature, metal deposition mechanisms and mineralization potential: An example at the Haobugao Zn-Pb skarn, China[J]. *Geology*, 49: 473-477.
- Spencer E T, Wilkinson J J, Nolan J and Berry A J. 2015. The controls of post-entrapment diffusion on the solubility of chalcopyrite daughter crystals in natural quartz-hosted fluid inclusions[J]. *Chemical Geology*, 412: 15-25.
- Tugarinov A I and Naumov V B. 1970. Dependence of the decrepitation temperature of minerals on the composition of their gas-liquid inclusions and hardness[J]. *Aksd Nauk SSSR Doklady*, 195: 112-114.
- Verhoogen J. 1952. Ionic diffusion and electrical conductivity in quartz[J]. *American Mineralogist*, 37: 637-655.
- Wang D H, Chen Y C, Chen Z H, Liu S B, Xu J X, Zhang J J, Zeng Z L, Chen F W, Li H Q and Guo K L. 2007. Assessment on mineral resource in Nanling region and suggestion for further prospecting[J]. *Acta Geologica Sinica*, 81(7): 882-890(in Chinese with English abstract).
- Wang H, Lan T G, Fan H R, Huan Z L, Hu H L, Chen Y H, Tang Y W and Li J. 2022. Fluid origin and critical ore-forming processes for the giant gold mineralization in the Jiaodong Peninsula, China: Constraints from in situ elemental and oxygen isotopic compositions of quartz and LA-ICP-MS analysis of fluid inclusions[J]. *Chemical Geology*, 608: 121027.
- Wang W. 2005. Mineralogical study on the genesis of sphalerite and chlorite in the Furong tin ore field in Chenzhou, Hunan[D]. Supervisor: Zhang H K. Beijing: China University of Geosciences(in Chinese with English abstract).
- Wei C, Ye L, Hu Y S, Huang Z L, Danyushevsky L and Wang H Y. 2021. LA-ICP-MS analyses of trace elements in base metal sulfides from carbonate-hosted Zn-Pb deposits, South China: A case

- study of the Maoping deposit[J]. *Ore Geology Reviews*, 130: 103945.
- White S. 1970. Ionic diffusion in quartz[J]. *Nature*, 225: 375-376.
- Williams Jones A E and Heinrich C A. 2005. 100th Anniversary special paper: Vapor transport of metals and the formation of magmatic hydrothermal ore deposits[J]. *Econ. Geol.*, 100: 1287-1312.
- Wilson S A, Ridley W I and Koenig A E. 2002. Development of sulfide calibration standards for the laser ablation inductively-coupled plasma mass spectrometry technique[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 17: 406-409.
- Xing L Z, Peng J T, Lü Y J, Tang Y W and Gao J F. 2022. Vesuvianite: A potential U-Pb geochronometer for skarn mineralization—A case study of tungsten and tin deposits in South China[J]. *Chemical Geology*, 607: 121017.
- Ye L, Cook N J, Ciobanu C L, Liu Y P, Qian Z, Liu T G, Gao W, Yang Y L and Danyushevskiy L. 2011. Trace and minor elements in sphalerite from base metal deposits in South China: A LA-ICPMS study[J]. *Ore Geology Reviews*, 39: 188-217.
- Ye L, Liu Y P, Zhang Q, Bao T and He F. 2017. Trace and rare earth elements characteristics of sphalerite in Dulong super large Sn-Zn polymetallic ore deposit, Yunnan Province[J]. *Journal of Jilin University (Earth Science Edition)*, 47(3): 734-750(in Chinese with English abstract).
- Yin S S and Wang C L. 1994. Xintianling scheelite deposit in Chenzhou Country[J]. *Hunan Geology*, 13(4): 205-211(in Chinese with English abstract).
- Yu F, Shu Q H, Zeng Q W, Ma X H, Niu X D, Ma S L, Li Y X and Xing K. 2022. Chemical composition of garnet from the Xintianling skarn W deposit in southern Hunan and its geological significance[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 38(1): 78-90(in Chinese with English abstract).
- Yuan S D, Zhang D L, Shuang Y, Du A D and Qu W J. 2012. Re-Os dating of molybdenite from the Xintianling giant tungsten-molybdenum deposit in southern Hunan Province, China and its geological implications[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 28(1): 27-38(in Chinese with English abstract).
- Zajacz Z, Hanley J J, Heinrich C A, Halter W E and Guilloing M. 2009. Diffusive reequilibration of quartz hosted silicate melt and fluid inclusions: Are all metal concentrations unmodified[J]? *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73: 3013-3027.
- Zhang D H and Audétat Andreas. 2023. A plea for more skepticism toward fluid inclusions: Part I. Postentrapment changes in fluid density and fluid salinity are very common[J]. *Econ. Geol.*, 118: 15-41.
- Zhang R Q. 2014. Petrogenesis and metallogeny of the W- and Sn-bearing granites in southern Hunan Province: Case study from Wangxianling and Xintianling[D]. Supervisors: Lu J J and Bernd L. Nanjing: Nanjing University. 1-193(in Chinese with English abstract).
- Zhu J C, Wang R C, Zhang P H, Xie C F, Zhang W L, Zhao K D, Xie L, Yang C, Che X D, Yu A P and Wang L B. 2009. Zircon U-Pb geochronological framework of Qitianling granite batholith, middle part of Nanling Range, South China[J]. *Science in China Series D*, 39(8): 1112-1127(in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 蔡明海, 韩凤彬, 何龙清. 2008. 湘南新田岭白钨矿床 He-Ar 同位素特征及 Rb-Sr 测年[J]. *地球学报*, 29(2): 167-173.
- 方芳. 2020. 湖南省郴州市新田岭钨矿找矿意义[J]. *世界有色金属*, (18): 72-73.
- 胡瑞忠, 付山岭, 肖加飞. 2016. 华南大规模低温成矿的主要科学问题[J]. *岩石学报*, 32(11): 3239-3251.
- 胡瑞忠, 温汉捷, 叶霖, 陈伟, 夏勇, 樊海峰, 黄勇, 朱经经, 付山岭. 2020a. 扬子地块西南部关键金属元素成矿作用[J]. *科学通报*, 65(33): 3700-3714.
- 胡瑞忠, 陈伟, 毕献武, 付山岭, 尹润生, 肖加飞. 2020b. 扬子克拉通前寒武纪基底对中生代大面积低温成矿的制约[J]. *地质学前沿*, 27(2): 137-150.
- 胡宇思, 叶霖, 黄智龙, 李珍立, 韦晨, Danyushevskiy L. 2019. 滇东北麻栗坪铅锌矿床微量元素分布与赋存状态: LA-ICPMS 研究[J]. *岩石学报*, 35(11): 3477-3495.
- 蓝廷广, 胡瑞忠, 范宏瑞, 毕献武, 唐燕文, 周丽, 毛伟, 陈应华. 2017. 流体包裹体及石英 LA-ICP-MS 分析方法的建立及其在矿床学中的应用[J]. *岩石学报*, 33(10): 3239-3262.
- 单强, 曾乔松, 李建康, 卢焕章, 侯茂洲, 于学元, 吴传军. 2014. 骑田岭芙蓉锡矿的成岩和成矿物质来源: 锆石 Lu-Hf 同位素和矿物包裹体 He-Ar 同位素证据[J]. *地质学报*, 88(4): 704-715.
- 王登红, 陈毓川, 陈郑辉, 刘善宝, 许建祥, 张家菁, 曾载淋, 陈富文, 李华芹, 郭春丽. 2007. 南岭地区矿产资源形势分析和找矿方向研究[J]. *地质学报*, 81(7): 882-890.
- 王威. 2005. 湖南郴州芙蓉锡矿田中闪锌矿和绿泥石的成因矿物学研究[D]. 导师: 张汉凯. 北京: 中国地质大学.
- 叶霖, 刘玉, 张乾, 鲍谈, 何芳, 王小娟, 王大鹏, 蓝江波. 2017. 云南都龙超大型锡锌多金属矿床中闪锌矿微量及稀土元素地球化学特征[J]. *吉林大学学报(地球科学版)*, 47(3): 734-750.
- 殷顺生, 王昌烈. 1994. 郴县新田岭钨矿床地质特征[J]. *湖南地质*, 13(4): 205-211.
- 郁凡, 舒启海, 曾庆文, 马星华, 牛旭东, 马绍龙, 李一昕, 邢凯. 2022. 湘南新田岭砂卡岩型钨矿床石榴子石成分特征及其地质意义[J]. *岩石学报*, 38(1): 78-90.
- 袁顺达, 张东亮, 双燕. 2012. 湘南新田岭大型钨钼矿床辉钨矿 Re-Os 同位素测年及其地质意义[J]. *岩石学报*, 28(1): 27-38.
- 章荣清. 2014. 湘南含钨和含锡花岗岩成因及成矿作用: 以王仙岭和新田岭为例 [D]. 导师: 陆建军, Bernd L. 南京: 南京大学. 1-193.
- 朱金初, 王汝成, 张佩华, 谢才富, 张文兰, 赵葵东, 谢磊, 杨策, 车旭东, 于阿朋, 王禄彬. 2009. 南岭中段骑田岭花岗岩基的锆石 U-Pb 年代学格架[J]. *中国科学D辑: 地球科学*, 39(8): 1112-1127.