

文章编号: 0258-7106(2013)01-0020-17

新疆祁漫塔格巴什尔希钨锡矿床流体包裹体地球化学研究*

丰成友¹, 于 淼², 李大新¹, 李国臣³, 周安顺⁴, 李 鑫⁴

(1 中国地质科学院矿产资源研究所 国土资源部成矿作用与资源评价重点实验室, 北京 100037;

2 中国地质大学地球科学与资源学院, 北京 100083; 3 核工业北京地质研究所, 北京 100029;

4 吉林省地质调查院, 吉林 长春 130061)

摘 要 白干湖矿田是由柯可卡尔德、白干湖、巴什尔希和阿瓦尔等钨锡矿床构成的一个超大型钨锡矿田, 其中的巴什尔希矿床正处于勘查阶段。文章对其开展了详细的流体包裹体岩相学、显微测温 and 氢、氧同位素地球化学研究, 结果表明热液石英脉中流体包裹体以含 CO₂ 包裹体最多, 其次为液体包裹体, 含子矿物包裹体很少见, 属于 H₂O-CO₂-NaCl 体系。均一温度范围广, 介于 260~440℃, 集中在 300~380℃; 成矿流体 $\alpha(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 较低, 大多介于 4%~12%。CO₂ 摩尔分数 $x(\text{CO}_2)$ 为 0.043%~0.595%, 集中于 0~0.2%。CO₂ 相密度约 0.74~0.84 g/cm³, H₂O 相密度 1.02~1.10 g/cm³, 成矿时流体压力为 80~160 MPa。流体演化经历成矿前期、成矿期和成矿后期 3 个期次, 各期次流体演化趋势不同, 整体上流体从成矿前期到成矿后期均一温度和盐度逐渐降低。流体包裹体氢、氧同位素组成表明, 钨锡主成矿期流体以岩浆水为主, 到后期硫化物矿化阶段又混合有大气降水。

关键词 地球化学; 流体包裹体; 钨锡矿床; 巴什尔希; 白干湖矿田; 祁漫塔格; 东昆仑

中图分类号: P618.44; P618.67

文献标志码: A

Fluid inclusion geochemistry of Bashierxi tungsten-tin deposit in Qimantag area, Xinjiang

FENG ChengYou¹, YU Miao², LI DaXin¹, LI GuoChen³, ZHOU AnShun⁴ and LI Xin⁴

(1 MLR Key Laboratory of Metallogeny and Mineral Assessment, Institute of Mineral Resources, CAGS, Beijing 100037, China;

2 School of Earth Sciences and Resources, China University of Geoscience, Beijing 100083, China; 3 Beijing Research Institute of

Uranium Geology, Beijing 100029, China; 4 Jilin Geological Survey, Changchun 130061, Jilin, China)

Abstract

The Baiganhu W-Sn orefield consists of Kekekaerde, Baiganhu, Bashierxi and Aware deposits. Of these deposits, the Bashierxi W-Sn deposit is under exploration. Fluid inclusion microthermometry indicates that the ore-forming fluid of the Bashierxi W-Sn deposit is of the H₂O-CO₂-NaCl system. The fluid inclusions in hydrothermal quartz veins have 3 types: rich CO₂-bearing inclusions, aqueous inclusions and rare hypersaline inclusions. The ore-forming fluid is characterized by a wide homogenization temperature range, varying from 260℃ to 440℃ and concentrated between 300℃ and 380℃, low salinity (generally varying in the range of 4%~12%), $x(\text{CO}_2)$ of 0.043%~0.595%, relative density of CO₂ about 0.74~0.84 g/cm³, relative density of H₂O 1.02~1.10 g/cm³ and fluid pressure 80~160 MPa. All these properties of fluid inclusions are similar to

* 本文得到国家自然科学基金项目(批准号: 41172076)、中国博士后科学基金项目(编号: 20090460132)、中国地质调查局地质调查项目(1212011085528)和中国地质调查局青年地质英才计划(201112)的联合资助

第一作者简介: 丰成友, 男, 1971年生, 博士, 研究员, 主要从事矿床地质、地球化学研究。Email: fengchy@yahoo.com.cn

收稿日期: 2012-05-10; 改回日期: 2012-12-15。秦思婷编辑。

features of some tungsten deposits abroad. The evolution of fluid inclusion underwent three stages: pre-mineralization stage, mineralization stage and post-mineralization stage, with each stage reflecting different trends of evolution. In general, the homogenization temperature and salinity of fluid inclusion decreased from the pre-mineralization stage to the post-mineralization stage. An analysis of H-O isotope reveals that the hydrothermal fluid was mainly of magmatic hydrothermal fluid at the W-Sn mineralization stage, mixed with meteoric water at the sulfide mineralization stage. According to the relationship between the properties of inclusions, the pressure of inclusions is positively correlated with the homogenization temperature, and the vapor ratio has a significant impact on the $x(\text{CO}_2)$.

Key words: geochemistry, fluid inclusion, tungsten-tin deposit, Bashierxi, Baiganhu orefield, Qimantag, East Kunlun

白干湖钨锡矿田是由吉林省地质调查院第一地质队于 2001 年在新疆若羌县东昆仑西段进行 1:10 万水系沉积物测量发现柯可卡尔德钨锡矿床后,进而在白干湖一带相继找到了白干湖、巴什尔希和阿瓦尔等钨锡矿床而建立起来的一个超大型钨锡矿田,显示出东昆仑-阿尔金成矿区带找钨的重大突破和钨矿资源的巨大潜力。近些年的勘查过程中,学者们分别对矿体矿石特征、成矿阶段、矿田构造、岩体地球化学、年代学、成矿背景和成因类型等方面深化了研究(时有东等,2004;李洪茂等,2005,2006;王宝金等,2007;刘贵忠等,2007;包亚范等,2008;李敦朋等,2010;宋茂德等,2010;李国臣等,2012a)。最近,李大新等(2012)研究认为,这些矿床已构成一个集矽卡岩型、云英岩化花岗岩微细网脉浸染型和石英脉型交代、充填叠加复合的具超大型远景规模的钨锡矿田,成矿受金水口群地层、各级断裂构造系统及加里东期二长花岗岩控制。本次笔者重点对巴什尔希矿床的流体包裹体进行了研究,探讨了巴什尔希钨锡矿流体包裹体形成的温度、压力、盐度等特征及流体的来源与演化。

1 地质概况

白干湖矿田出露地层以古元古界金水口群陆源碎屑岩-碳酸盐岩沉积建造为主,次为古生界志留系白干湖组笔石页岩相沉积建造浅变质岩系,两者以白干湖深大断裂为界,前者分布于该断裂北侧,后者出露于断裂南侧,构成本区近 NE 向褶皱基底。金水口群浅变质岩是巴什尔希矿床的主要赋矿围岩(图 1)。区域地球化学特征表明,金水口群地层具有较高的钨(平均 20.5×10^{-6})、锡(平均 3.3×10^{-6})含量,为区内钨、锡等元素富集成矿的重要“矿源层”。

白干湖矿田构造较复杂,褶皱、断裂均发育,以白干湖断裂为基本构造骨架贯穿于全区。主要表现为一套北东走向、倾向南东和倾角在 $70 \sim 80^\circ$ 的挤压片理化带,并多呈舒缓波状展布的压扭性断裂,其可能属阿尔金断裂的次一级断裂。在巴什尔希矿床,次级断裂构造发育,流体及岩浆沿次级断裂充填形成含石英脉和基性岩脉,且大部分脉体沿 NE 向分布。据 1:10 万水系沉积物测量结果,沿该断裂带形成的一系列组合异常,具有元素组合复杂、面积大、元素套合好、强度高的地球化学特征,充分显示了该断裂带在钨、锡、金、铜等成矿上所起到的控制作用。NE 向断裂也是巴什尔希花岗杂岩体的导岩与控岩构造。

岩浆活动以加里东期酸性-中酸性侵入岩为主,华力西期和印支期次之,且伴有大量脉岩分布。白干湖矿田中最主要的花岗岩体为巴什尔希岩体,以一系列岩株状大小岩体呈 NE 向带状出露于区域北部,主要侵入于白干湖断裂北侧金水口群中。岩性以钾长花岗岩、似斑状二长花岗岩和中细粒二长花岗岩为主,总体具由西向东同源演化和多期次的特征,李国臣等(2012b)获得矿田东北部钾长花岗岩和二长花岗岩的锆石 SIMS U-Pb 谐和年龄,分别为 $(422 \pm 3) \text{ Ma}$ 和 $(421.0 \pm 3.7) \text{ Ma}$ 。该期侵入岩原生晕钨、锡元素的背景平均值分别为 28×10^{-6} 和 2.9×10^{-6} ,显示本期岩浆活动为 W-Sn 矿床带来了十分丰富的成矿物质。矿田内所有钨锡矿床几乎都产于金水口群地层与巴什尔希岩体南缘接触带和外接触带上,其中尤以晚期中细粒二长花岗岩的侵位最重要,与区内钨锡等成矿关系最为密切。

巴什尔希钨锡矿床产于金水口群绢云石英片岩和少量透闪石大理岩中,主要受 NEE 向断裂控制,矿区地表和深部均未见侵入岩体,北东部出露二长

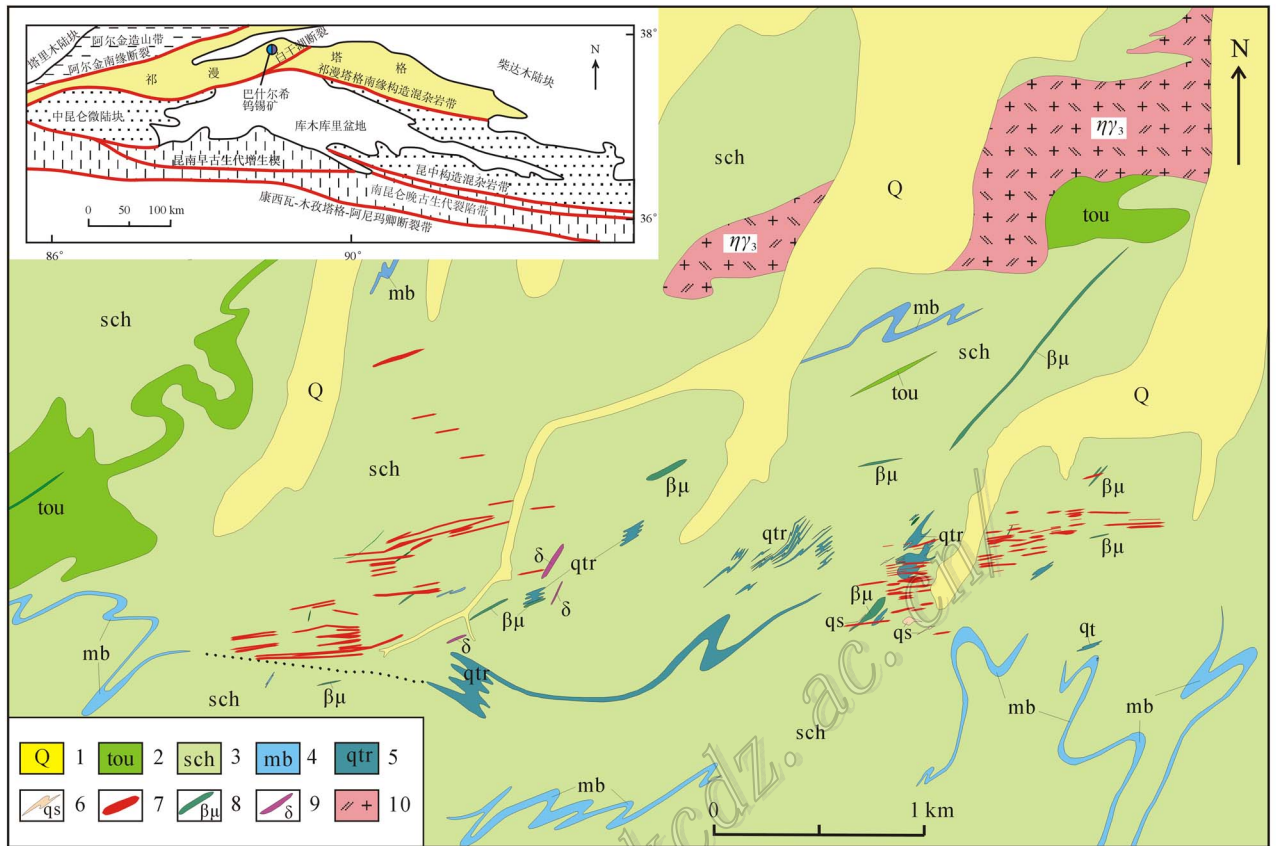


图1 巴什尔希钨锡矿床地质略图^①

1—第四系；2—电气石绢云母石英片岩；3—绢云母石英片岩；4—大理岩；5—石英透闪石岩；6—石英岩；7—石英脉；8—辉绿岩脉；9—闪长岩；10—加里东期二长花岗岩

Fig. 1 Schematic geological map of the Bashierxi W-Sn deposit

1—Quaternary; 2—Tourmaline sericite quartz schist; 3—Sericite quartz schist; 4—Marble; 5—Quartz amphibolites; 6—Quartzite; 7—Quartz vein; 8—Diabase; 9—Diorite; 10—Caledonian monzonitic granite

花岗岩。目前，控制矿体30余个，大多呈石英细（网）脉状，受近EW向断裂裂隙控制，具分枝复合及尖灭再现特征。地表石英矿脉宽数cm至数十cm，长800~3600m，走向60~90°，倾向SE，倾角35~85°，局部见小透镜状矽卡岩型矿体， $w(\text{WO}_3)$ 平均品位0.12%~0.57%， $w(\text{Sn})$ 平均品位0.10%~0.24%。主要金属矿物有黑钨矿、锡石、白钨矿、黄铁矿、黄铜矿，非金属矿物包括石英、白云母、方解石、电气石、阳起石、透闪石等。矿石以他形粒状结构、镶嵌结构及浸染状、细网脉状、角砾状构造为主，可划分出矽卡岩化阶段、石英-氧化物阶段、石英-硫化物阶段和碳酸盐化阶段共4个成矿阶段。

2 流体包裹体研究

2.1 样品和测试方法

样品均采自巴什尔希石英脉型钨矿地表石英脉及钻孔岩芯内石英脉，可将其分为3期：成矿前期围岩中的透镜状无根白色石英脉、成矿期钨锡矿石英脉和成矿后期断层中的糖粒状石英脉（表1）。其中，成矿期的石英脉分为钨锡矿石英脉早阶段和硫化物晚阶段。本次包裹体研究共磨制包体片29片，选取了7片用于显微测温。石英单矿物挑选9件用于氢、氧同位素分析。包裹体实验采用群包裹体测法，

① 吉林省地质调查院，2010. 新疆若羌县柯可·卡尔德钨锡矿床勘探报告. 内部资料.

表 1 巴什尔希钨锡矿床流体包裹体显微测温样品特征表

Table 1 Samples for fluid inclusion studies from the Bashierxi W-Sn deposit

期次	样号	产状	位置	温度区间
成矿前期	BS101	透镜状石英脉,长 40 cm,115°/52°	88°49.881',37°53.966'	280~425℃(峰值 300~320℃)
	BS109	透镜状石英脉,走向 10°	88°50.049',37°54.007'	280~448℃(峰值 300~360℃)
成矿期	BSZK1501-1	石英脉		306~410℃(峰值 340~360℃)
	BS111	钨锡矿化石英脉,走向 115°	88°50.022',37°53.959'	250~422℃(峰值 300~320℃)
	BS113	钨锡矿化石英脉	BS112 南 2 m	270~377℃(峰值 300~350℃)
	BS105	青灰色星点黄铜矿化石英脉,走向 20°	88°49.899',37°53.982'	240~445℃(峰值 320~340℃)
成矿后期	BS103	石英脉,130°/55°	距 BS101 约 10 m	205~370℃(峰值 260~280℃)

即同一视域下测多个同一类型的包裹体,可以减少误差。

流体包裹体测温在中国地质大学(北京)流体包裹体实验室进行,使用仪器为英国产的 Linkam THM600 冷热台,均一温度重现误差小于 2℃,冰点温度重现误差小于 0.2℃。测包裹体冰点时,采用液氮对包裹体迅速降温至过冷却,使流体相全部凝固。在温度下降过程中观察包裹体变化,含 CO₂ 包裹体一般可以观察到 6 个相:水溶液、冰、CO₂ 固相、CO₂ 水合物、富 CO₂ 液相和富 CO₂ 气相。当温度降至 -120℃ 时,包裹体含有冰、笼形物、固体 CO₂ 和气体 CO₂,缓慢升温,固体 CO₂ 发生重组,当升温至 -70℃ 左右时,固体 CO₂ 非晶质体出现,继续升温至 -57℃ 左右时,降低升温速度为 0.2℃/min,固体 CO₂ 发生初熔,融化出的液相 CO₂ 围绕在固体 CO₂ 周围,当固体 CO₂ 完全融化时,测得的温度为 CO₂ 初熔温度(t_{m,CO_2}),继续升温,调整升温速度为 5~10℃/min,包裹体内的冰开始熔化,释放出来的水和剩余的液态 CO₂ 形成更多的笼合物,此时气泡发生轻微弯曲,当温度升至 -10℃ 时,降低升温速度为 0.2℃/min,观察笼合物变化,当气相 CO₂ 变成完整的圆形时,笼合物消失,此时记录温度为笼合物消失温度($t_{m,cla}$),进一步加温,当 CO₂ 全部均一为液体状态时,测得 CO₂ 部分均一温度(t_{h,CO_2}) (Collins, 1979; 刘斌等,1999)。根据 Collins(1979)提出的,由于笼合物的形成固结了一部分水,使得剩余水溶液的盐度升高,因此,不能用固体 CO₂ 的熔化温度来计算盐度,而应用笼合物的熔化温度来确定包裹体盐度。

Brown 等(1986;1989a)指出,根据含 CO₂ 包裹体熔化温度、笼合物消失温度及气泡体积可计算包

裹体盐度、密度等属性,并编制了电脑程序 Flincor (Brown,1989b)。由于包裹体形态及位置不同,所以精确的气泡体积很难估计(Parry,1986;Diamond,1994;Bakker et al.,1996;Bakker,1997)。气泡体积对于密度的计算有影响,但对于 CO₂ 含量及盐度的计算影响不是很大。

纯液相包裹体测冰点时,采用液氮对包裹体迅速降温至过冷却,使流体相全部凝固,在温度下降过程中观察包裹体变化,当温度降至 -120℃ 后,缓慢升温,直至最后一块冰晶溶化,测得冰点温度(t_m) (刘斌等,1999)。测定均一温度时,开始的升温速度在 10℃/min。当相态接近均一时,降低升温速度,并及时记录均一温度。根据 Bodnar(1993)总结的盐度-冰点关系表,查得单一液相和单一气相包裹体盐度的近似值(卢焕章等,2004)。

氢、氧同位素测试在中国地质科学院矿产资源研究所同位素室 Finnigan-MAT253 质谱仪上进行。 $\delta^{18}O$ 测定采用 BrF₅ 方法获得 O₂,转变为 CO₂ 后,在质谱仪上分析,获得氧同位素组成,再经标准计算得到石英 $\delta^{18}O$,分析精度为 $\pm 0.2\text{‰}$ 。然后用 Clayton 等(1972)的石英-水体系氧同位素分馏方程计算其包裹体中 H₂O 的 $\delta^{18}O$ 值。 δD 测定采用高真空热爆法取水、铬还原法制氢,在质谱仪上分析得到氢同位素组成,通过标准计算,得到包裹体 δD_{H_2O} ,分析精度为 $\pm 2\text{‰}$ 。

2.2 流体包裹体类型

巴什尔希含矿石英脉中流体包裹体较发育,尤其是含 CO₂ 包裹体(V_{CO₂}) (图 2A~E),纯液相包裹体(L)次之,而含子晶包裹体极少见。因此,流体盐度不是很高,但挥发分充足。本次实验只测含 CO₂

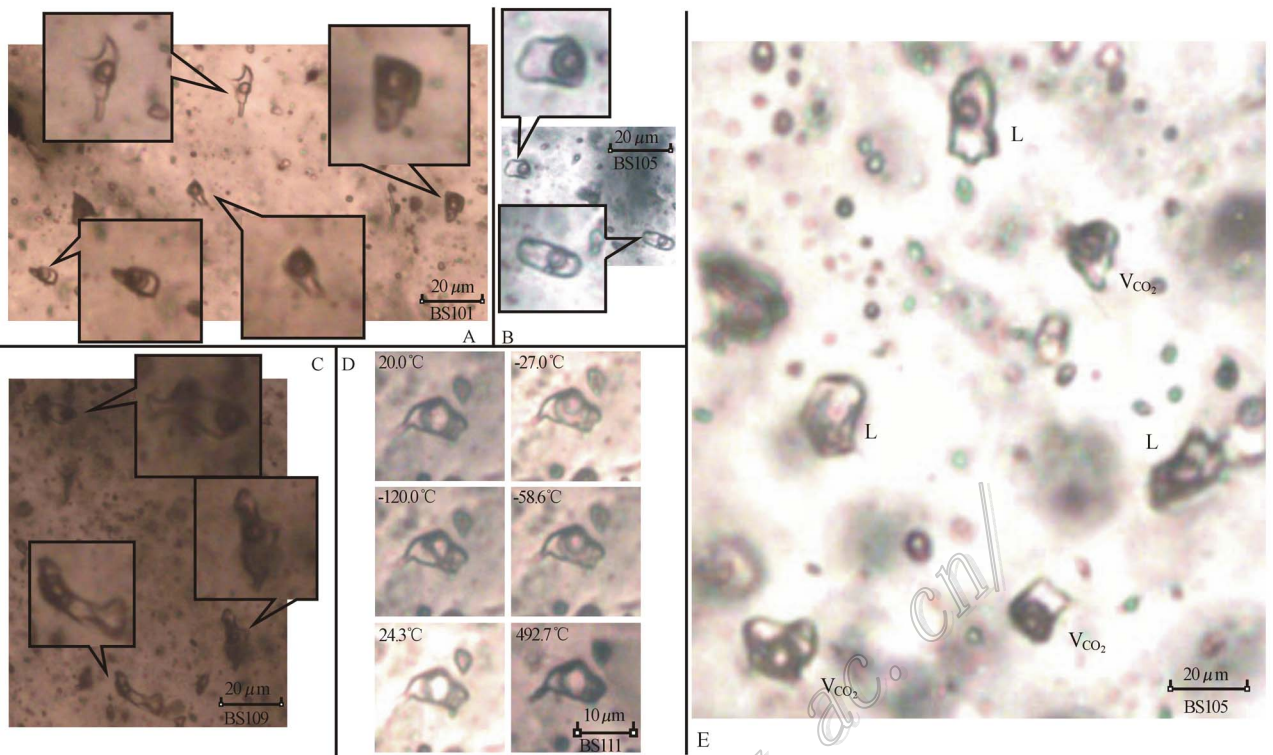


图2 巴什尔希钨锡矿床流体包裹体显微照片

Fig.2 Fluid inclusion microphotographs of the Bashierxi W-Sn deposit

两相包裹体($V_{CO_2} + L$)和纯液相包裹体(L)。根据 CO_2 气相分数又可将 CO_2 两相包裹体进一步划分为4类:10%~20%(B20)、20%~40%(B35)、40%~60%(B60)和60%~90%(B80)。从图2可见,同一视域下所测包裹体气相分数几乎一致,可以减少实验过程中因气相分数的不同造成的误差;在同一视域下,包裹体的均一温度相近,也增加了包裹体数据统计的可信度。

2.3 流体包裹体均一温度

对巴什尔希钨锡矿石英脉中 CO_2 两相包裹体(V_{CO_2})及纯液相包裹体(L)均一温度进行统计(图3A),显示均一温度变化范围大,从200~460℃均有分布。按成矿期次划分,包裹体均一温度主要集中在200~280℃、280~340℃和340~400℃的3个区间,并且分别对应成矿后期、成矿期和成矿前期3个期次,均一温度逐渐升高。各区间的峰值分别为240~260℃、300~320℃和360~380℃。

对巴什尔希石英脉型钨锡矿纯液相包裹体均一温度进行统计(图3B),显示纯液相包裹体均一温度分布范围200~440℃。成矿后期包裹体均一温度主要

集中在200~280℃,峰值为240℃;成矿期液相包裹体均一温度分为2个区间:200~280℃和280~340℃,其中,280~340℃为主成矿期均一温度,200~280℃则为后期流体的叠加;成矿前期均一温度主要分布在340~440℃,温度较高。

对巴什尔希矿床 CO_2 两相包裹体(V_{CO_2})按成矿期次统计,各期次均一温度区间及其峰值明显(图3C)。其中,成矿期主要集中在280~340℃,峰值300~320℃;成矿前期均一温度分为2个区间:280~320℃和340~400℃,峰值分别为300~320℃和360~380℃。成矿前期存在2个区间,是成矿期流体叠加所致。

根据 CO_2 气相分数的不同,对巴什尔希矿床 CO_2 两相包裹体均一温度进行统计(图4左),可见均一温度变化范围大,从260~440℃都有分布,但根据其气相分数不同,包裹体均一温度集中的范围也不同。其中,B20包裹体均一温度主要集中在300~340℃,峰值300℃;B35均一温度主要集中在300~400℃,峰值为300℃和340℃;B60均一温度主要集中在360~420℃,峰值为360℃;B80均一温度主要集

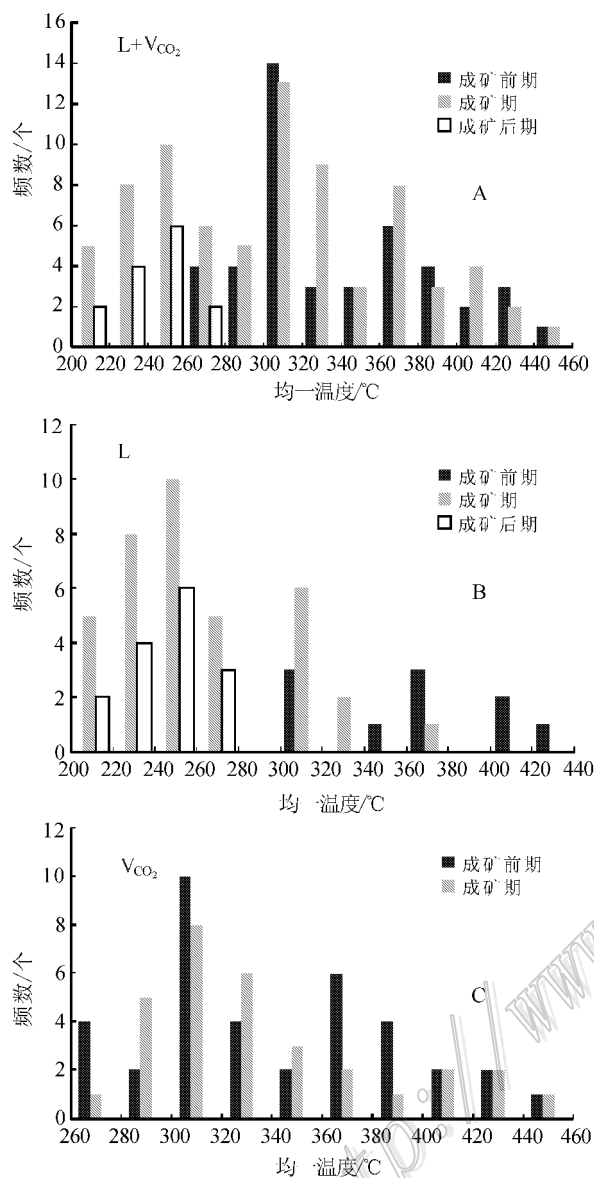


图 3 巴什尔希矿床石英流体包裹体均一温度直方图

Fig. 3 Histograms showing microthermometric measurements of fluid inclusions in quartz from the Bashierxi deposit

中在 280~400℃, 峰值为 280℃ 和 380℃。根据峰值可以看出, 随着气相分数的增加, 包裹体均一温度也随之升高。

从 CO_2 部分均一温度 (t_{h,CO_2}) 表 (表 2) 可见, 包裹体部分均一温度分布在 7.7~25.6℃, 小于纯 CO_2 包裹体部分均一温度 (31.1℃)。不同气相分数的包裹体部分均一温度也不同 (图 4 右)。其中, B20 包裹体部分均一温度主要集中在 16~24℃, 峰值 22℃; B35 部分均一温度主要集中在 16~24℃, 峰值 16℃; B60 部分均一温度主要集中在 12~22℃, 峰值

18℃; B80 部分均一温度主要集中在 14~22℃, 峰值 16℃。部分均一温度随着气相分数的增加并没有特定规律。

包裹体初熔温度 (t_{m,CO_2}) 表 (表 2) 范围 -61.8~-56.6℃, 低于纯 CO_2 包裹体三相共结点 -56.6℃。 t_{m,CO_2} 和 t_{h,CO_2} 温度范围指示, 包裹体中除 CO_2 外可能还有少量其他气体存在, 如 CH_4 或 N_2 (Burrus, 1981)。

2.4 流体包裹体盐度

对于 $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-NaCl}$ 体系包裹体水溶液相的盐度可通过公式求得 (Diamond, 1992), 也可通过查 CO_2 笼合物熔化和盐度关系表 (Collins, 1979) 获得。需要注意的是, 只有当笼合物 CO_2 气相和 CO_2 液相达到平衡时, 这种算法才有效。因此, 实验过程中建议加热回温速度为 0.2℃/min。如果测得高于 10℃ 的水合物熔化温度, 则表明包裹体中存在其他气体, 将无法利用 CO_2 笼合物熔化温度计算包裹体的盐度。

按成矿期次对巴什尔希矿床 $\text{V}_{\text{CO}_2} + \text{L}$ 型流体包裹体盐度进行统计 (图 5A), 表明成矿前期流体 $\omega(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 主要集中在 4%~12% 和 16%~22% 两个区间, 各自峰值为 8%~10% 和 20%~22%; 成矿期流体 $\omega(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 主要分布在 2%~12% 和 14%~16% 之间, 峰值为 4%~6% 和 16%, 其中, 14%~16% 区间可能为成矿期流体对成矿前期流体叠加所致; 成矿后期流体 $\omega(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 在 2%~8% 之间, 峰值为 2%~4%。从峰值来看, 从成矿前期流体到成矿后期流体盐度逐渐降低, 且相互之间有明显的叠加。

对巴什尔希 V_{CO_2} 型包裹体按成矿期次进行盐度统计 (图 5B), 发现成矿前期流体 $\omega(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 分布区间为 4%~12% 和 14%~22%, 峰值分别为 8%~10% 和 20%~22%; 成矿期流体 $\omega(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 主要分布在 2%~12%, 峰值 4%~6%; 成矿后期流体几乎不含 CO_2 , $\omega(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 在 4%~6%。 $\omega(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 从 2%~4%、4%~6% 到 8%~10% 峰值逐渐增加。

对 L 型包裹体盐度进行统计 (图 5C), 发现成矿前期流体 $\omega(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 区间为 16%~22%; 成矿期流体 $\omega(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 从 0~4%、6%~10%、12%~18% 都有分布, 峰值区间为 16%~18%。

笼合物的熔化温度对于求包裹体水溶液相的盐度至关重要, 本次实验统计了 CO_2 笼合物熔化温度分布直方图 (图 6), 可以看出, 不同气相分数的包裹

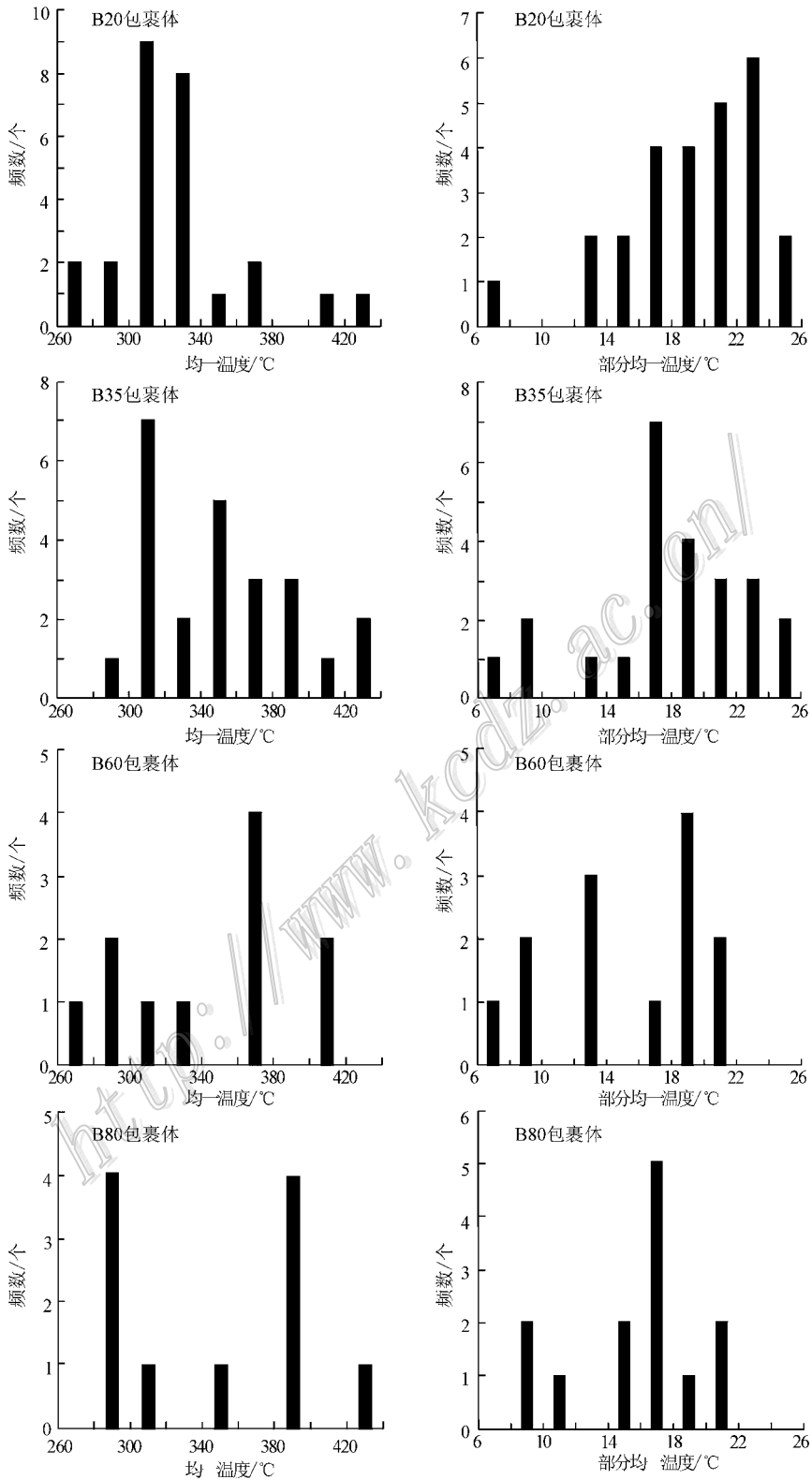


图 4 巴什尔希矿床含 CO_2 包裹体(气相分数不同)均一温度(左)和部分均一温度(右)直方图

Fig. 4 Histograms showing homogenization temperatures (left) and partial homogenization temperatures (right) for CO_2 -bearing fluid inclusions (different gas volume percentages) in the Bashierxi deposit

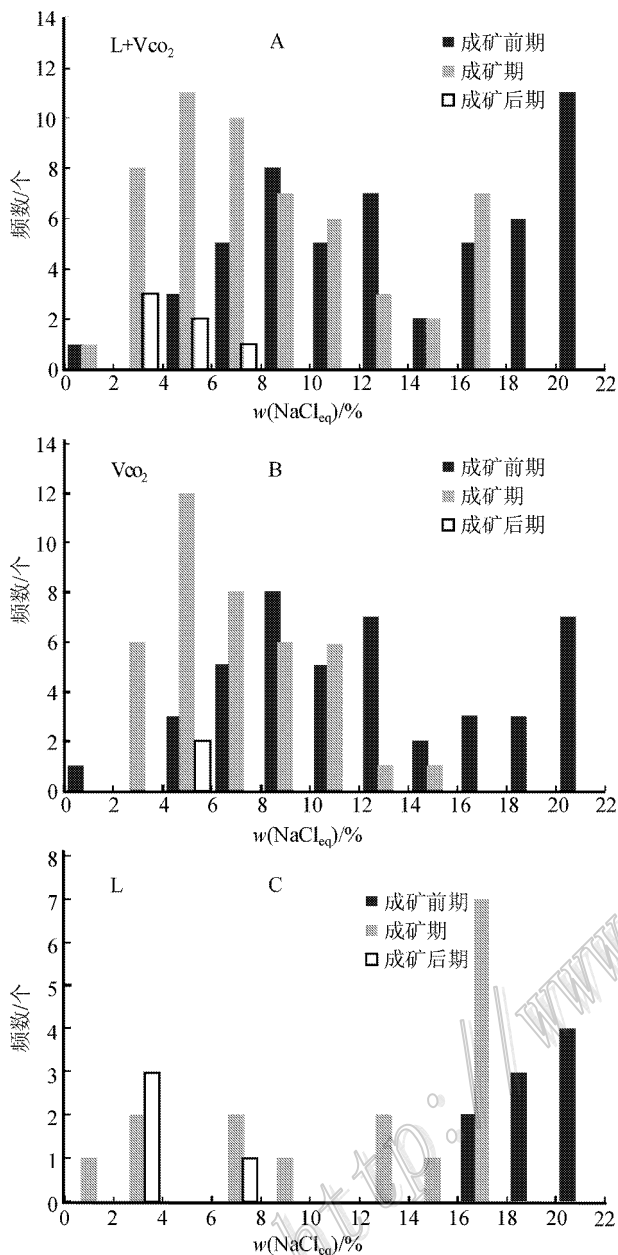


图 5 巴什尔希矿床石英流体包裹体盐度直方图

Fig. 5 Histograms showing salinity of fluid inclusions in quartz from the Bashierxi deposit

体笼合物熔化温度集中区间比较一致,均为 $2\sim 8^{\circ}\text{C}$,但各自的峰值不同。其中,B20 峰值 6°C ;B35 峰值 6°C ;B60 峰值 2°C ;B80 峰值 4°C 。

本次实验的包裹体水溶液相的盐度是通过查表求得。对求得的盐度进行统计(图 7),可以看出,不同气相分数的包裹体 $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 在集中区间上存在一致性($4\%\sim 12\%$),但各自峰值却不同。其中,B20 峰值 4% ;B35 峰值 8% ;B60 峰值 10% ;B80 峰值 10% 。而且 B60 包裹体的 $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 存在特殊性,在

高 $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 区间 $20\%\sim 22\%$ 存在峰值。

2.5 CO₂ 摩尔分数($x(\text{CO}_2)$)

通过计算发现,不同体积的包裹体 CO₂ 的含量是不同的,包裹体内 $x(\text{CO}_2)$ 值分布在 $0.043\%\sim 0.595\%$ 之间,70% 的包裹体 $x(\text{CO}_2)$ 在 $0\sim 0.2\%$ 之间,显然包裹体内 CO₂ 含量不是很高。从统计图(图 8)中可以看出, $x(\text{CO}_2)$ 值随着包裹体内气相分数的增加有递增的趋势。

2.6 流体包裹体密度

CO₂ 相密度($\rho(\text{CO}_2)$)是根据部分均一温度和完全均一温度的测定结果求得的,对其进行统计(图 9),发现 CO₂ 相密度(B20~B60),峰值均为 0.76 g/cm^3 ,B80 包裹体峰值为 0.80 g/cm^3 。

H₂O 相密度($\rho(\text{H}_2\text{O})$)和 CO₂ 相密度在峰值和集中区间上没有截然的联系, $\rho(\text{H}_2\text{O})$ 随着气相分数的增加,集中区间无太大变化,集中在 $1.02\sim 1.10\text{ g/cm}^3$,但峰值有很大变化。其中,B20 峰值 1.02 g/cm^3 ;B35 峰值为 1.04 g/cm^3 ;B60 峰值 1.08 g/cm^3 ;B80 峰值为 1.04 g/cm^3 。从峰值上来看,似乎有递增的趋势,但 B80 包裹体峰值又回落到 1.04 g/cm^3 ,有趣的是 B20、B35 和 B60 包裹体在 $1.12\sim 1.14\text{ g/cm}^3$ 区间内均未测到,只有 B80 包裹体在 $1.12\sim 1.14\text{ g/cm}^3$ 内捕测到,因此,H₂O 相密度应是随着气相分数的增加而逐渐增加。

2.7 流体包裹体压力

本次实验所测包裹体 $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 均小于 22% ,室温下均未达到饱和,并且在室温下, $x(\text{H}_2\text{O})$ 在 CO₂ 中的溶解度仅为 0.1% , $x(\text{CO}_2)$ 在 H₂O 中的溶解度为 2.1% ,这些都可近似看做纯组分,因此,可将这类包裹体当成 CO₂-H₂O 体系来估算压力。

从压力分布直方图(图 10)来看,B20 包裹体压力主要集中在 $80\sim 200\text{ MPa}$,峰值 100 MPa ;B35 压力主要集中在 $80\sim 180\text{ MPa}$,峰值为 140 MPa ;B60 均一温度主要集中在 $80\sim 200\text{ MPa}$,峰值 160 MPa ;B80 均一温度主要集中在 $100\sim 180\text{ MPa}$,峰值 140 MPa 。根据峰值可以看出,随着气相分数的增加,包裹体压力也随之升高。

3 流体包裹体 H-O 同位素

由表 3 可见,围岩中透镜状石英 $\delta^{18}\text{O}_{\text{石英}}$ 为 $13.4\text{‰}\sim 14.5\text{‰}$;早期石英脉 $\delta^{18}\text{O}_{\text{石英}}$ 为 11.2‰ ;成

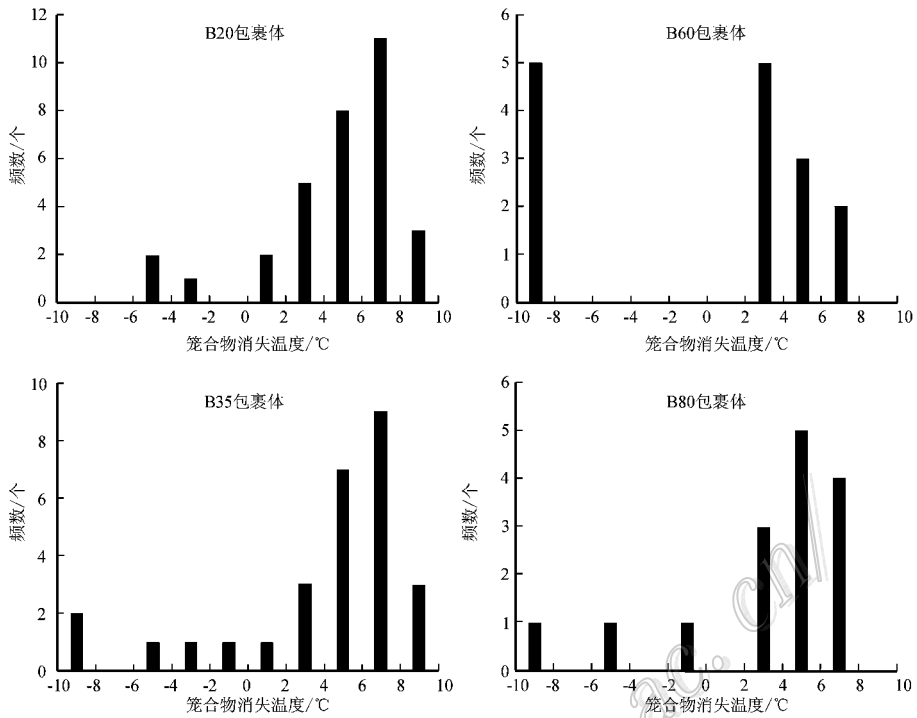


图 6 巴什尔希矿床含 CO_2 包裹体(气相分数不同) 笼合物消失温度直方图

Fig. 6 Histograms showing clathrate melting temperatures for CO_2 -bearing inclusions (different gas volume percentages) from the Bashierxi deposit

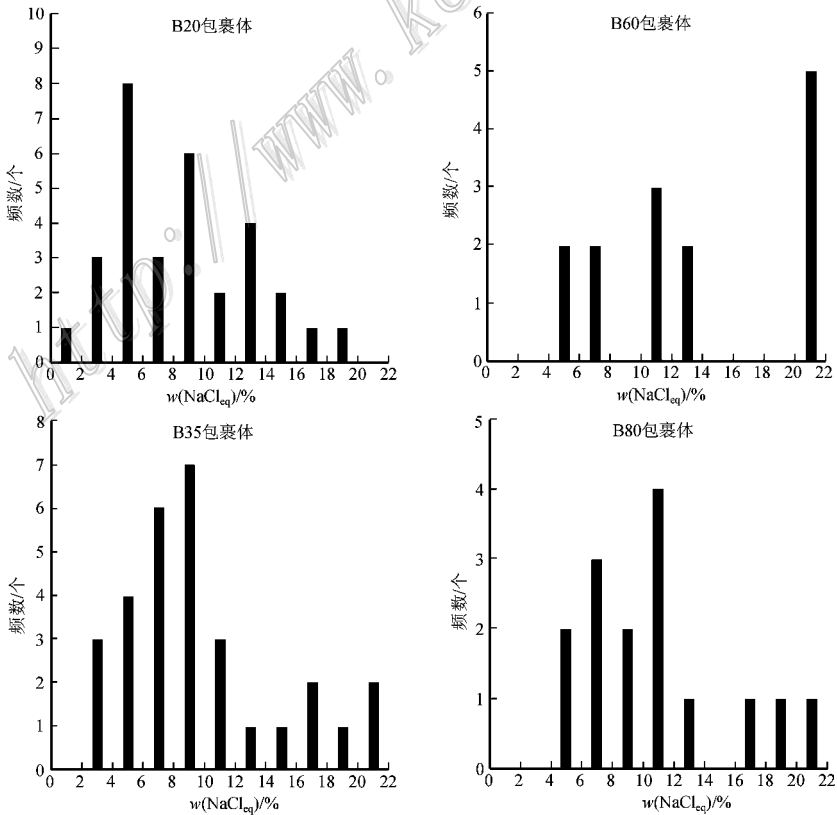


图 7 巴什尔希矿床含 CO_2 包裹体(气相分数不同) 盐度直方图

Fig. 7 Histograms showing salinities of CO_2 -bearing inclusions (different gas volume percentages) from the Bashierxi deposit

表 2 巴什尔希矿床含 CO₂ 包裹体显微测温结果表Table 2 Microthermometric data of CO₂-bearing fluid inclusions in quartz from the Bashierxi deposit

样号及包裹体类型	t_m	$t_{m, \text{cla}}$	$t_h \text{CO}_2$	$\alpha(\text{NaCl}_{\text{eq}})\%$	CO ₂ 相密度/ (g/cm ³)	H ₂ O 相密度/ (g/cm ³)	$x(\text{CO}_2)\%$	压力/MPa	$t_h/^\circ\text{C}$	
BS101	E20	-57.7~-61.6	5.6~-9.2	16.6~22.9	1.62~8.03	0.74~0.778	1.009~1.042	0.093	113~130	305~370
	B35	-56.6~-61.5	-8.1~-7.1	16.5~19.6	5.51~21.05	0.778~0.808	1.041~1.159	0.132~0.143	110~168	298~425
	B60	-58.3~-59.6	-9.6~-10.1	9.6~13.9	21.44~21.55	0.831~0.865	1.16~1.161	0.264~0.357	250	368
	B80	-57~-58.9	-8.5~-6.9	8.5~21.6	5.86~21.15	0.756~0.873	1.043~1.149	0.448~0.768	140~163	280~425
BS109	E20	-57.1~-60.9	-5~-6.1	13.8~22.4	7.21~19.68	0.746~0.832	1.063~1.15	0.043~0.093	100~188	280~448
	B35	-58.1~58.8	-8.8~-5.4	8.2~24	8.35~21.23	0.726~0.875	1.064~1.158	0.123~0.202	96~174	307~364
	B60	-57.6~-58.6	2.6~-6.3	8~18.5	6.88~12.42	0.789~0.876	1.051~1.095	0.263~0.364	109~189	302~410
	B80	-58.5	5.8	17	7.7	0.804	1.058	0.45	135	341
BSZK1501-1	B80	-56.6	6.2	18	7.05	0.794	1.053	0.448	151	387
BS111	E20	-57~-60.9	5.6~-8.6	15.8~23	2.77~8.03	0.739~0.815	1.039~1.061	0.089~0.095	87~178	296~310
	B35	-57~-61.8	4.7~-7.8	7.8~23.2	6.03~9.44	0.736~0.878	1.044~1.073	0.11~0.151	98	303
	B60	-57.3~-57.7	6~-7.8	17.2~20.2	4.26~7.38	0.772~0.802	1.031~1.056	0.261~0.342	108	300
BS113	E20	-56.6	0.2~3.5	13.6~18.8	11.19~15.31	0.786~0.834	1.085~1.118	0.09~0.091	110~135	290~308
	B35	-56.3~-57.6	4.3~4.9	17.5~24.7	9.13~10.04	0.716~0.799	1.068~1.075	0.129~0.189	90~150	320~377
	B60	-56.6~-56.7	4~4.1	12.4~20.8	10.33~10.48	0.765~0.843	1.078~1.081	0.254~0.356	100~134	270~288
	B80	-56.4	3.6	19	11.05	0.784	1.084	0.442	109	294
BS105	E20	-56.6~-60	2.9~8.4	7.7~25.6	3.15~12.02	0.702~0.878	1.022~1.093	0.07~0.098	92~217	320~438
	B30	-57.6~-61.2	3.4~8.3	8~22.8	3.33~11.33	0.741~0.876	1.024~1.088	0.086~0.139	133~230	335~445
	B80	-61	3.8	11.2	10.77	0.853	1.083	0.463	151	315
BS103	B80	-60	7.4	21.8	4.98	0.754	1.036	0.437		270

表 3 巴什尔希钨锡矿床石英流体包裹体氢、氧同位素组成

Table 3 Hydrogen and oxygen isotopic compositions of quartz fluid inclusions from the Bashierxi deposits

期次	样号	产状	$\delta D_{\text{SMOW}}/\text{‰}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{石英}}/\text{‰}$	$\delta\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{‰}$	$t/^\circ\text{C}$
成矿前期	BS101	透镜状石英脉	-76	13.4	7.25	340
	BS109	透镜状石英脉	-91	14.5	8.04	330
成矿期	BSZK1501-1	石英脉	-73	11.2	5.35	350
	BS111	钨锡矿化石英脉	-76	13.2	6.09	310
	BS112	含萤石钨锡矿化石英脉	-84	11.7	4.25	300
	BS113	钨锡矿化石英脉	-73	15.0	7.88	310
	BS105	星状黄铜矿化青灰色石英脉	-100	13.0	6.55	330
成矿后期	BS103	团块状石英脉	-87	13.7	4.63	260
	BS110	(晚期)白色石英脉	-62	14.2	5.12	260

注：分馏方程 $1000\ln\alpha_{\text{石英-水}} = 3.38 \times 10^6 T^{-2} - 2.90$ (Clayton et al., 1972)

矿期钨锡矿化石英脉 $\delta^{18}\text{O}_{\text{石英}}$ 介于 11.7‰~15.0‰；

成矿后期晚期石英脉 $\delta^{18}\text{O}_{\text{石英}}$ 介于 13.7‰~14.2‰。

结合流体包裹体均一温度众值换算出 $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 。结果

为围岩中透镜状石英 $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 介于 7.25‰~

8.04‰；早期石英脉 $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 为 5.35‰；成矿期钨锡

矿化石英脉 $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 介于 4.25‰~7.28‰；成矿后期

晚期石英脉 $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 介于 4.63‰~5.12‰。透镜状

石英 $\delta D_{\text{H}_2\text{O}}$ 介于 -76‰~-91‰；成矿前期 -73‰；

成矿期 -73‰~-100‰；成矿后期 -62‰~

-87‰。

4 讨论

4.1 成矿期流体的混合作用

成矿流体氢、氧同位素主要落在岩浆水和大气降水之间(图 11)，可以推测成矿期早阶段含矿流体主要以岩浆水为主，到后期硫化物石英脉阶段又混合了大气降水。 δD 在成矿期硫化物阶段发生了明显漂移，代表原始流体和大气降水的混合。而钨锡矿化石英脉中 $\delta^{18}\text{O}$ 有向雨水线漂移的趋势，说明可能存在雨水的混合。其中，落在变质水范围内的样

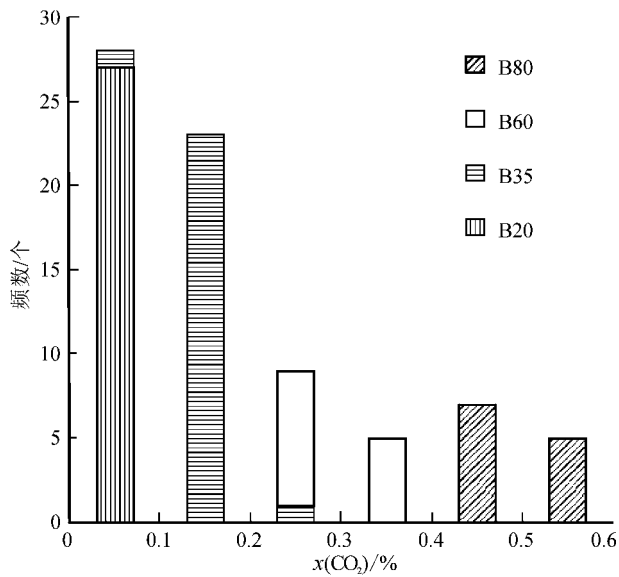


图8 巴什尔希矿床含CO₂包裹体(气相分数不同)
x(CO₂)直方图

Fig. 8 Histograms showing $x(\text{CO}_2)$ of CO₂-bearing inclusions (different gas volume percentages) from the Bashierxi deposit

品为团块状、梳状生长石英脉,说明在其生长过程中有大量构造变质水的参与;而后期无矿化白色石英脉则表现为岩浆水和大气降水的混合。

4.2 成矿期流体的不混溶作用

不混溶作用指高温下成分均匀的流体,在温度和压力下降时分离为2种或2种以上不混溶流体的作用(刘斌等,1999)。

成矿期钨锡矿化石英脉中富CO₂包裹体和富液相包裹体共存(图2E),且很多包裹体均一温度区间的一致,都说明其为同时捕获,但在成分、含量和盐度上明显不同,表明可能存在不混溶作用。首先, V_{CO₂}和L类型包裹体含气相分数从低于20%到90%均有发现,均一方式大部分均一到液相,少部分均一到气相,暗示捕获时状态的不均一。其次,部分IV型包裹体在均一前爆裂,最低爆裂温度在220℃左右,最高爆裂温度在450℃左右,爆裂温度差近200℃,排除包裹体所处石英封存强度原因,可能是由于流体内压有差别,即其中的气相成分比例的差异(卢焕章,2011)。第三,流体包裹体盐度的不均匀性,同一样品同类型包裹体同一均一温度下有不同的盐度(图12)。第四, V_{CO₂}型包裹体的部分均一温度有很大差别,说明CO₂流体捕获时密度差别也较大。

沸腾作用是不混溶作用的一种。张德会等(1997)指出,其为很多浅成热液矿床、斑岩矿床及脉状矿床等主要沉淀机制。以克罗拉多Creede矿床为例,指出以下几个确定标志:①水力-热液角砾岩,即爆破角砾岩的存在;②同期包裹体气液比范围很大,气体包裹体与高盐度的包裹体共存;③沸腾面上、下为绢云母化到冰长石化的热液蚀变。

矿床未见沸腾致裂岩石的野外地质现象。虽然在测温过程中出现富水相、富气相(CO₂相)共存,但推测并非沸腾作用所致,而是为一般的流体相分离不混溶作用的结果。流体相分离包括岩浆相与热液相分离以及热液相和气相(CO₂相)分离。瑶岗仙石英脉型黑钨矿矿床的钨沉淀在岩浆-流体相分离界面(王巧云等,2007),国内很多钨锡矿床也发生在成矿流体-气相(CO₂相)分离的界面(池国祥等,1991;席斌斌等,2008;王旭东等,2010)。本次研究结果支持后者结论。

4.3 成矿流体演化

巴什尔希矿床流体演化经历了成矿前期、成矿期和成矿后期3个期次,且各期次均一温度和盐度的变化具有一定规律。从峰值区间来看,流体演化从成矿前期到成矿后期均一温度和盐度逐渐降低,反映了流体在运移过程中消耗了大量盐类。巴什尔希流体包裹体均一温度-盐度双变量图解(图12)显示,趋势1和趋势2代表了成矿前期L型包裹体流体均一温度和盐度演化,趋势3和趋势4代表了成矿期V_{CO₂}型包裹体流体均一温度和盐度的演化,趋势5、6、7代表了成矿期L型包裹体流体均一温度和盐度的演化。其中,趋势1的盐度随温度的降低而降低,说明成矿前流体存在混合;趋势2反映了流体上升过程中的单纯缓慢冷却,温度降低,盐度不变;趋势3的盐度随温度降低而升高,暗示流体上升过程中可能溶解了围岩地层中的盐类;趋势4可能是成矿期流体发生气液不混溶作用导致残留液相盐度升高;趋势5和6代表了成矿期流体与不同盐度流体等温混合的结果;趋势7表示成矿期流体的单纯冷却。推测箭头指向部位为最佳成矿温度及盐度。

从图12可以看出,巴什尔希矿床包裹体属于中高温、低盐度流体,温度介于200~460℃, $\alpha(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 为0~22%。这种中高温、低盐度、富CO₂的H₂O-CO₂-NaCl体系流体,起源于长英质岩浆分异演化最后阶段(Sakai et al., 1990; Yang et al., 1996;

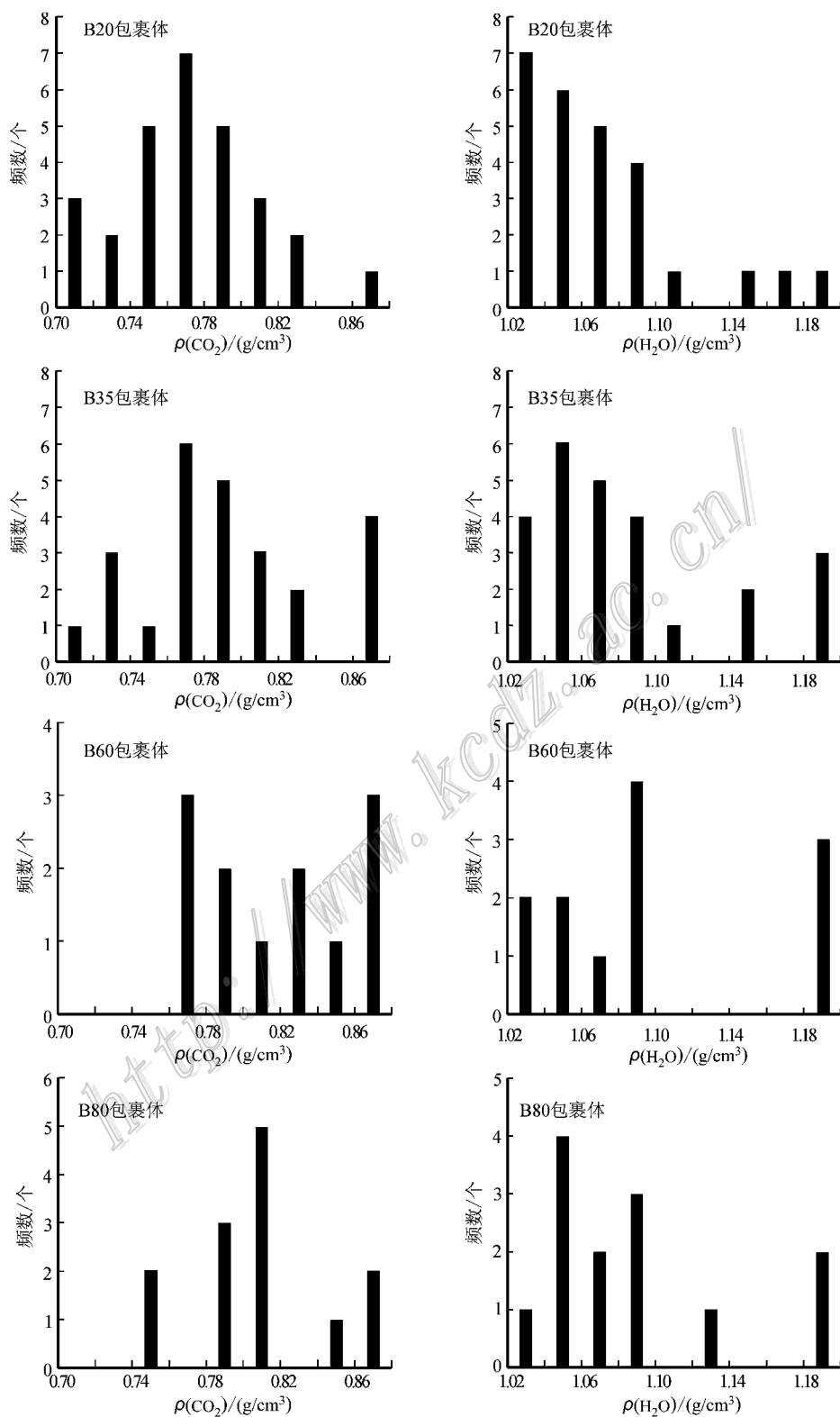


图 9 巴什尔希矿床含 CO_2 包裹体(气相分数不同) CO_2 相密度($\rho(\text{CO}_2)$)和 H_2O 相密度($\rho(\text{H}_2\text{O})$)直方图
 Fig. 9 Histograms showing $\rho(\text{CO}_2)$ and $\rho(\text{H}_2\text{O})$ of CO_2 -bearing inclusions (different gas volume percentages) from the Bashierxi deposit

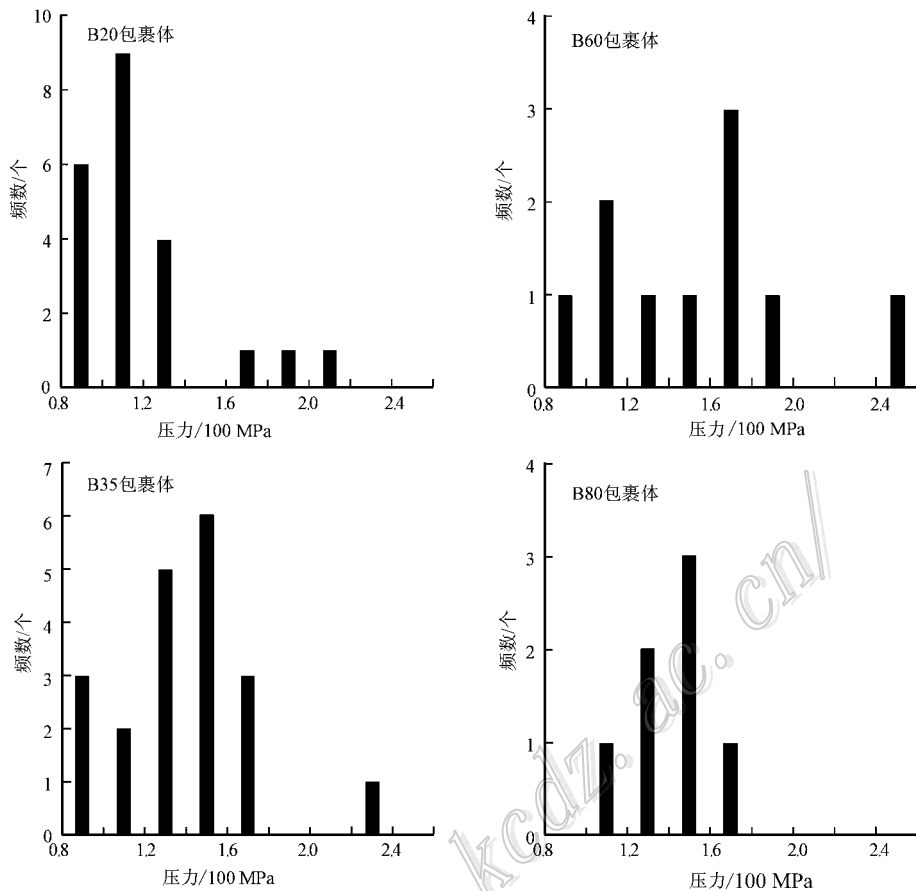


图 10 巴什尔希矿床含 CO₂ 包裹体(气相分数不同)压力直方图

Fig. 10 Histograms showing pressure for CO₂-bearing inclusions (different gas volume percentages) from the Bashierxi deposit

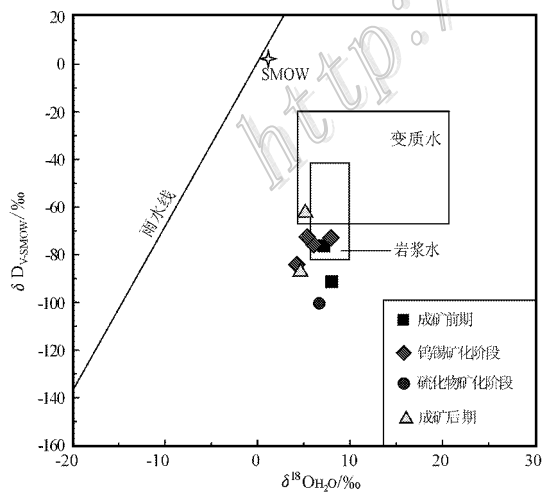


图 11 巴什尔希矿床石英流体包裹体 δD - $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 图解

Fig. 11 δD - $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ diagram of quartz fluid inclusions from the Bashierxi deposit

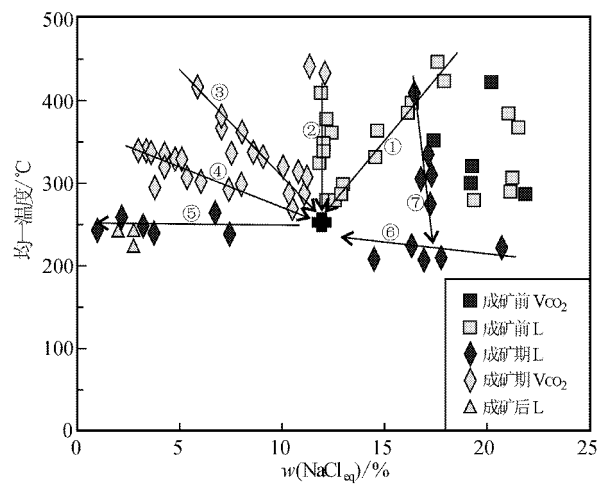


图 12 巴什尔希流体包裹体均一温度和盐度关系图解

Fig. 12 Homogenization temperature versus salinity diagram of fluid inclusions from the Bashierxi deposit

Hou et al. , 2008)

4.4 钨矿对比

尽管普遍认为钨矿化流体盐度较低(0~15%), 但也有例外, 如某些矿床 $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 高达 55%。大部分高盐度的含子矿物的包裹体是沸腾作用的明显证据(如 Mt. Pleasant , Hermerdon)。以白钨矿为主的矿床, 流体包裹体盐度一致较低(<10%), 而以黑钨矿为主的矿床盐度普遍较高(图 13)。

与国内赣南钨矿含石英脉(丰成友等 , 2012 ; 王旭东等 2008 , 2010) 相比, 巴什尔希主成矿阶段含石英脉中含 CO_2 包裹体发育。国外的一些钨多金属矿床含石英脉中有的富含 CO_2 包裹体(Kelly et al. , 1979 ; Bussink et al. , 1984 ; Noronha et al. , 1992 ; Graupner et al. , 1999 ; Rios et al. , 2003), 有的不含 CO_2 (Zaw , 1984 ; Vallance et al. , 2001)。通过计算获

得的 CO_2 摩尔分数($x(\text{CO}_2)$)在 0.043~0.595 之间, 70% 的包裹体 $x(\text{CO}_2)$ 在 0~2% 之间。通过对比发现国外大部分钨矿床流体包裹体中的 $x(\text{CO}_2)$ < 0.1% , 其中大部分 $x(\text{CO}_2)$ < 0.05% (图 13), 而 Ballinglen , Jbel Auouam , Lake George , Serrecourte 和 St. Robert 等矿床的包裹体中 $x(\text{CO}_2)$ > 0.12%。其中一些矿床含有较高的 $x(\text{CO}_2)$ (如 Lake George 和 St. Robert), 但没有显示出沸腾的证据。一些矿床 CO_2 含量的减少被认为是时间原因, 并非沸腾作用造成(如 Ballinglen , Grey River , Zaer)。

由包裹体测温得出, 钨矿床包裹体均一温度大部分分布在 200~450℃ (图 13), 其中较高的温度代表了氧化阶段。云英岩化阶段矿物内包裹体均一温度要高于相关脉体温度(Harwood , 1985)。大部分包裹体均一温度数据来自石英, 而非矿物相。Campbell

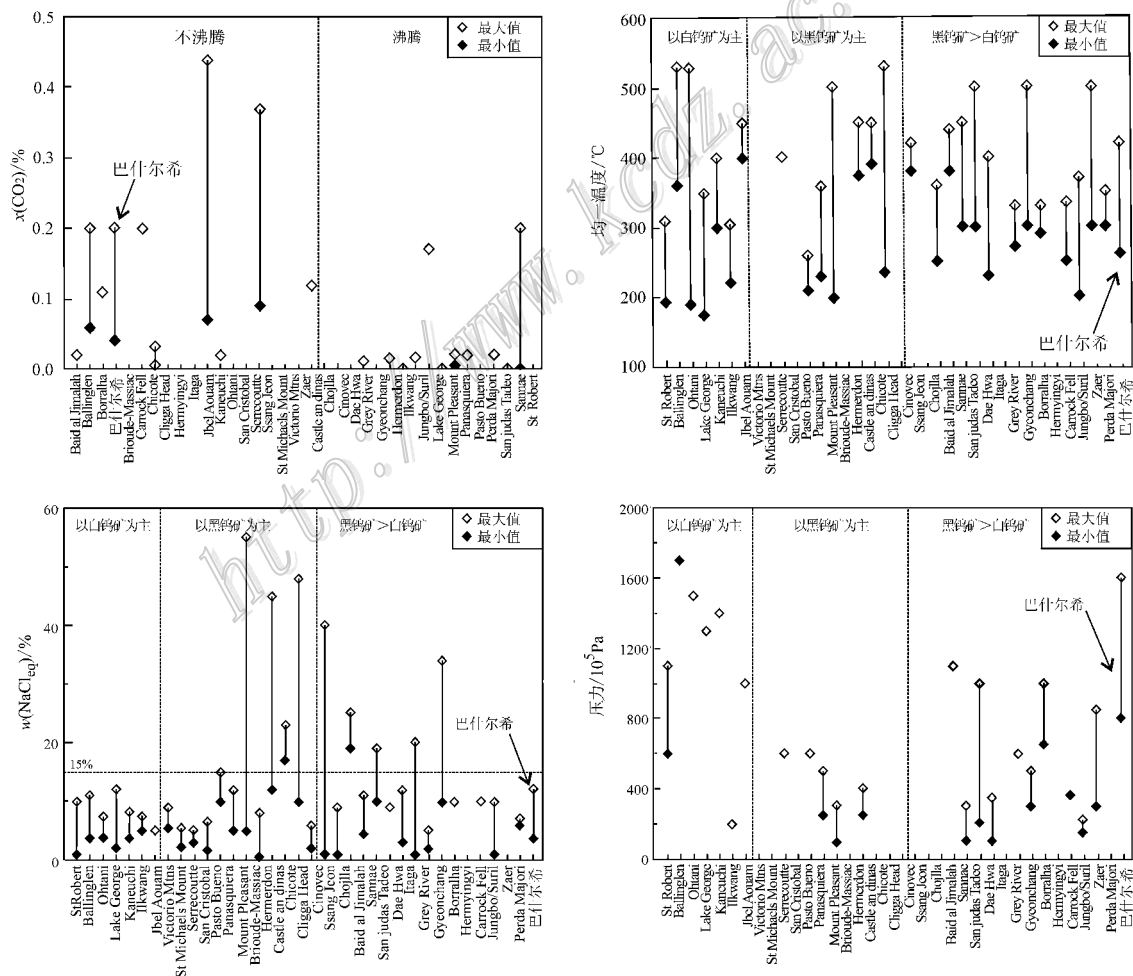


图 13 不同钨矿床流体包裹体 $x(\text{CO}_2)$ 、均一温度、盐度和压力对比(底图据 Wood et al. , 2000)

Fig. 13 Comparison of $x(\text{CO}_2)$, homogenization temperature, salinity and pressure in fluid inclusions from different tungsten deposit(after Wood et al. , 2000)

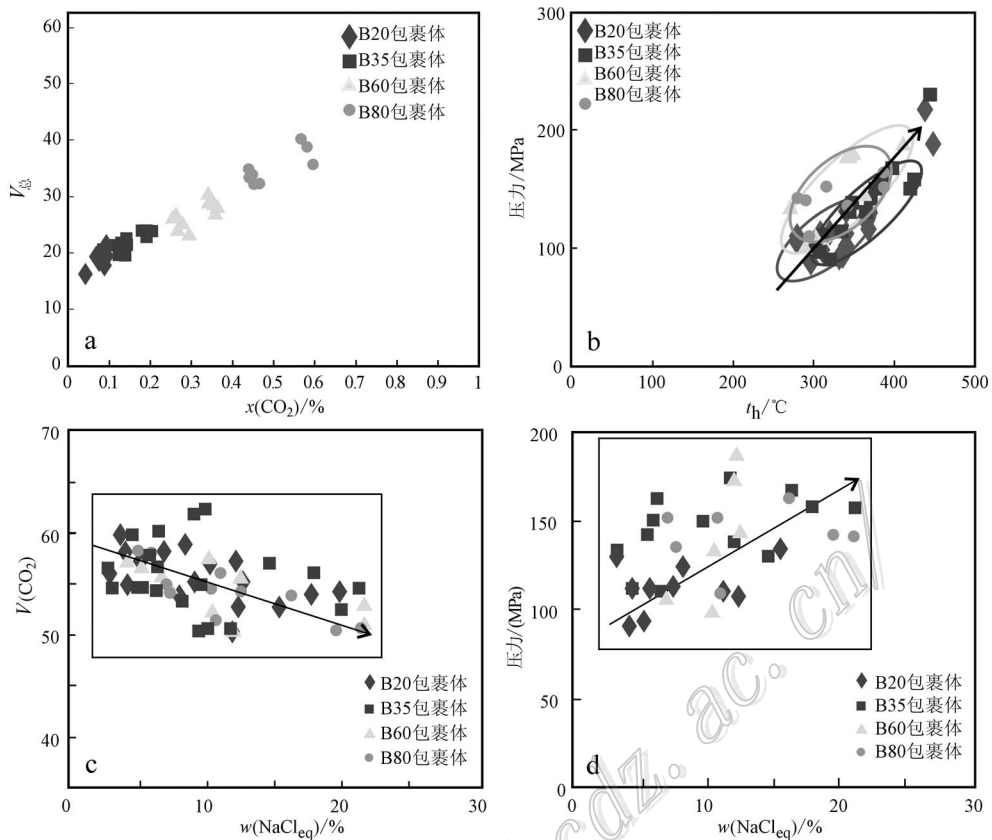


图 14 巴什尔希矿床含 CO_2 包裹体均一温度、盐度、 $x(\text{CO}_2)$ 、压力和 $V(\text{CO}_2)$ (CO_2 摩尔体积)和 $V_{\text{总}}$ (摩尔总体积)间双变量投影图

Fig. 14 Bivariate scatter diagram between homogenization temperature, salinity, $x(\text{CO}_2)$, pressure, $V(\text{CO}_2)$ (CO_2 mole volume) and V_{total} (total mole volume) for CO_2 -bearing inclusions (different gas volume percentages) from the Bashierxi deposit

等(1990)通过红外显微测温,发现黑钨矿中包裹体均一温度要明显高于相关石英脉 $50\sim 60^\circ\text{C}$ 。然而,这也不是绝对现象,在部分矿床中二者均一温度又集中一致(Campbell et al., 1987)。

大部分钨矿推测的压力分布在 $20\sim 150\text{ MPa}$ 之间(图 14b),在以白钨矿为主的矿床中,推测压力都较高,而以黑钨矿为主的矿床中,推测压力均较低。

不同体积分数包裹体投影点并无明显规律。 CO_2 摩尔体积 $V(\text{CO}_2)$ 和盐度图解(图 14c)显示, $V(\text{CO}_2)$ 和盐度成负相关关系。在压力和盐度图解(图 14d)上,压力和盐度呈弱正相关关系。包裹体总体积($V_{\text{总}}$)却和 $x(\text{CO}_2)$ 有着清楚的线性关系(图 14a),即随着 $x(\text{CO}_2)$ 的升高, $V_{\text{总}}$ 也逐渐升高。

4.5 黑钨矿运移沉淀机制

黑钨矿的化学成分为 $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$, Fe^{2+} 和 Mn^{2+} , 以类质同象形式存在。钨酸根在早期流体中一般是以 HWO_4^- 、 NaHWO_4 或 H_2WO_4 离子形式存

在,流体酸性越强,则越容易从强酸溶液中析出水合 WO_3 沉淀,而 CO_2 的大量存在,可以缓冲溶液 pH 值通过 $\text{H}_2\text{CO}_3 = \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$ 反应(Phillips et al., 2004),使流体保持在弱碱性范围内,从而使 Ca、Fe、Mn、Cu 等元素不至于过早沉淀,而且在 100°C 、 9 MPa 条件下, H_2S 和 CO_2 是完全易混溶的,水合 HS^- 在运移金属方面起到重要作用(Benning et al., 1996; Stefansson et al., 2004)。

5 结论

(1) 巴什尔希钨锡矿床热液石英脉中流体包裹体以含 CO_2 包裹体最多,其次为液体包裹体,属于 $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}$ 体系。流体包裹体均一温度范围很广($200\sim 420^\circ\text{C}$),集中于 $300\sim 380^\circ\text{C}$; $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 较低,介于 $4\%\sim 12\%$; CO_2 摩尔分数($x(\text{CO}_2)$)值在 $0.043\%\sim 0.595\%$ 之间,70%的包裹体 $x(\text{CO}_2)$ 在 0

~0.2% 之间;CO₂ 相密度约 0.74~0.84 g/cm³, H₂O 相密度 1.02~1.10 g/cm³;成矿时流体压力为 80~160 MPa。

(2) 包裹体压力和均一温度成正相关关系, 盐度和 CO₂ 摩尔体积呈弱的负相关性, 盐度和压力呈弱的正相关性, 包裹体总体积随 CO₂ 摩尔分数增加而升高。巴什尔希钨锡矿与华南及国外一些钨锡床具有相似的流体包裹体地球化学特征。

(3) 钨锡主成矿期流体以岩浆水为主, 到后期硫化物矿化阶段混合有大气降水。

参考文献/References

包亚范, 刘延军, 王鑫春. 2008. 东昆仑西段巴什尔希花岗岩与白干湖钨锡矿床的关系[J]. 吉林地质, 27(3):56-67.

池国祥, 卢焕章. 1991. 流体相分离的深度(压力)-温度场特征及其对热液矿床定位的意义[J]. 矿物学报, 11(4):355-362.

丰成友, 王松, 曾载淋, 张德全, 李大新, 余宏全. 2012. 赣南八仙脑破碎带型钨锡多金属矿床成矿流体和年代学研究[J]. 岩石学报, 28(1):52-64.

李大新, 丰成友, 周安顺, 李洪茂, 李鑫, 刘建楠, 肖晔. 2012. 东昆仑祁漫塔格西段白干湖超大型钨锡矿田地质特征及其矿化交代岩分类[J]. 矿床地质, 33(1):37-54.

李敦朋, 肖爱芳. 2010. 祁漫塔格西段白干湖钨锡矿区巴什尔希花岗岩序列及构造环境[J]. 西北地质, 43(4):53-61.

李国臣, 丰成友, 王瑞江, 李洪茂, 周安顺, 马圣钊, 刘建楠, 肖晔. 2012a. 新疆若羌县柯可卡尔德钨锡矿床地质特征与流体包裹体研究[J]. 地质学报, 86(1):209-218.

李国臣, 丰成友, 王瑞江, 马圣钊, 李洪茂, 周安顺. 2012b. 新疆白干湖钨锡矿田东北部花岗岩锆石 SIMS U-Pb 年龄、地球化学特征及构造意义[J]. 地球学报, 33(2):216-226.

李洪茂, 刘忠, 时友东, 王速, 王正科. 2005. 新疆东昆仑白干湖钨锡矿床地质特征[J]. 地质与资源, 14(1):33-36.

李洪茂, 时友东, 刘忠, 王保金, 王泽利, 邱希萍. 2006. 东昆仑山若羌地区白干湖钨锡矿床地质特征及成因[J]. 地质通报, 25(1-2):277-281.

刘斌, 沈昆. 1999. 流体包裹体热力学. 北京:地质出版社. 1-230.

刘贵忠, 李洪茂, 王聚胜, 张天民, 宋成印. 2007. 新疆东昆仑白干湖钨锡矿田矿化体模型[J]. 新疆地质, 25(2):169-174.

卢焕章, 范宏瑞, 倪培, 欧光习, 沈昆, 张文淮. 2004. 流体包裹体[M]. 北京:科学出版社. 1-260.

卢焕章. 2011. 流体不混溶性和流体包裹体[J]. 岩石学报, 27(5):1253-1261.

时友东, 尹占军, 孙兴友. 2004. 新疆东昆仑白干湖钨锡矿床 III 矿段地质特征[J]. 吉林地质, 23(4):44-48.

宋茂德, 刘忠, 李洪茂, 孙兴有. 2010. 新疆东昆仑白干湖成矿带成矿地质背景及找矿方向[J]. 西北地质, 43(4):44-52.

王宝金, 迟效国, 刘忠, 李宏茂, 时友东, 李桂芝, 张天民. 2007. 新

疆东昆仑白干湖钨地球化学块体的确立及意义[J]. 地质与勘探, 43(5):82-87.

王巧云, 胡瑞忠, 彭建堂, 毕献武, 武丽艳, 刘华, 苏本勋. 2007. 湖南瑶岗仙钨矿床流体包裹体特征及其意义[J]. 岩石学报, 23(9):2263-2273.

王旭东, 倪培, 蒋少涌, 黄建宝, 孙立强. 2008. 赣南漂塘钨矿流体包裹体研究[J]. 岩石学报, 24(9):2163-2170.

王旭东, 倪培, 张伯声, 王天刚. 2010. 江西盘古山石英脉型钨矿床流体包裹体研究[J]. 岩石矿物学杂志, 29(5):539-550.

席斌斌, 张德会, 周利敏, 张文淮, 王成江. 2008. 江西省全南县大吉山钨矿成矿流体演化特征[J]. 地质学报, 82(7):956-966.

张德会. 1997. 流体的沸腾和混合在热液成矿中的意义[J]. 地球科学进展, 12(6):546-552.

Bakker R J, Dubessy J and Cathelineau M. 1996. Improvements in modelling: I. The H₂O-CO₂ system with various salts[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 60:1657-1681.

Bakker R J. 1997. Clathrates: Computer programs to calculate fluid inclusion V-X properties using clathrate melting temperatures[J]. Computers and Geosciences, 23:1-18.

Benning L G and Seward T M. 1996. Hydrosulphide complexing of Au(I) in hydrothermal solutions from 150~400°C and 500~1500 bar[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 60:1849-1871.

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.

Brown P E and Lamb W M. 1986. Mixing of H₂O-CO₂ in fluid inclusions; Geobarometry and Archean gold deposits[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 50:847-852.

Brown P E and Lamb W M. 1989a. P-V-T properties of fluids in the system H₂O-CO₂-NaCl: New graphical presentations and implications for fluid inclusion studies[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 53:1209-1221.

Brown P E. 1989b. FLINCOR: A microcomputer program for the reduction and investigation of fluid-inclusion data[J]. Am. Mineralogist, 74:1390-1393.

Burrus R C. 1981. Analysis of phase equilibria in C-O-H-S fluid inclusion[J]. Mineralogical Association of Canada Short Course Handbook, 6:39-74.

Bussink R W, Kreulen R and Dejong A F M. 1984. Gas analyses, fluid inclusions and stable isotope of the Panasqueira W-Sn deposits, Portugal[J]. Bulletin De Mineralogie, 107(6):703-713.

Campbell A R and Robinson C S. 1987. Infrared fluid inclusion microthermometry on coexisting wolframite and quartz[J]. Econ. Geol., 82:1640-1645.

Campbell A R and Panter K S. 1990. Comparison of fluid inclusions in coexisting (cogenetic?) wolframite, cassiterite and quartz from St. Michael's Mount and Cligga Head, Cornwall, England[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 54:673-681.

Clayton R N, O'Neil J R and Mayeda T K. 1972. Oxygen isotope exchange between quartz and water[J]. Journal of Geophysical Research, 77:3057-3607.

- Collins P L F. 1979. Gas hydrates in CO₂-bearing fluid inclusions and the use of freezing data for estimation of salinity[J]. *Econ. Geol.*, 74 :1435-1444.
- Diamond L W. 1994. Salinity of multivolatile fluid inclusions determined from clathrate hydrate stability[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58 :19-41.
- Diamond L W. 1992. Stability of CO₂-clathrate-hydrate + CO₂-liquid + CO₂-vapor + aqueous KCl-NaCl solutions: Experimental determination and application to salinity estimates of fluid inclusions[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54 :545-552.
- Graupner T, Kempe U and Dorbon E. 1999. Fluid regime and ore formation in the tungsten(-yttrium) deposits of Kyzyltau (Mongolian Altai) evidence for fluid variability in tungsten-tin ore systems[J]. *Chemistry Geology*, 154 :29-40.
- Harwood A. 1985. Tungsten-tin mineralization at Chojlla in the Taquesi batholith, Cordillera Real, Bolivia[A]. In: Halls, et al. eds. High heat production (HHP) granites, hydrothermal circulation and ore genesis: London[C]. Institution of Mining and Metallurgy, 549-561.
- Hou Z Q, Khin Z, Rona P, Li Y Q, Qu X M, Song S H, Peng L G and Huang J J. 2008. Geology, fluid inclusions, and oxygen isotope geochemistry of the Baiyinchang pipe-style volcanic-hosted massive sulfide Cu deposit in Gansu province, northwestern China[J]. *Econ. Geol.*, 103 :269-292.
- Kelley W C and Rye R O. 1979. Geologic fluid inclusion and stable isotope studies of the tin-tungsten deposits of Panasqueira, Portugal[J]. *Econ. Geol.*, 74 :1721-1822.
- Noronha F, Doria A, Dubessy J and Charoy B. 1992. Characterization and timing of the different types of fluids present in the barren and ore-veins of the W-Sn deposit of Panasqueira, central Portugal[J]. *Mineralium Deposita*, 27 :72-79.
- Parry W T. 1986. Estimation of x CO₂, Pressure and fluid inclusion volume from fluid inclusion temperature measurements in the system NaCl-CO₂-H₂O[J]. *Econ. Geol.*, 81 :1009-1013.
- Phillips G N and Evans K A. 2004. Role of CO₂ in the formation of gold deposits[J]. *Nature*, 429 :860-863.
- Rios F J, Aillas R N and Fuzikawa K. 2003. Fluid evolution in the Pedra Preta wolframite ore deposit, Paleoproterozoic Musa granite, eastern Amazon Craton, Brazil[J]. *Journal of South American Earth Sciences*, 15 :790-794.
- Sakai H, Gamo T, Kim E S, Tsutsumi M, Tanka T, Ishibashi J, Wakita H, Yamano M and Oomori T. 1990. Venting of carbon dioxide-rich fluid and hydrate formation in mid-Okinawa trough backarc basin[J]. *Science*, 248 :1093-1096.
- Stefansson A and Seward T M. 2004. Gold(I) complexing in aqueous sulphide solutions to 500°C at 500 bar[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68 :4121-4143.
- Vallance J, Cathelineau M, Marignac C, Boiron M C, Fourcade S, Martineau F and Fabre C. 2001. Microfracturing and fluid mixing in granites: W-Sn ore deposition at Vaulry (NE French massif central)[J]. *Tectonophysics*, 336 :43-61.
- Wood S A and Samson I M. 2000. The hydrothermal geochemistry of tungsten in granitoid environments: I. relative solubilities of ferberite and scheelite as a function of T, P, pH, and m NaCl[J]. *Econ. Geol.*, 95 :143-182.
- Yang K and Scott S D. 1996. Possible contribution of metal-rich magmatic fluid to a seafloor hydrothermal system[J]. *Nature*, 383 :420-423.
- Zaw U K. 1984. Geology and geothermometry of vein-type W-Sn deposit at Pennaichaung and Yetkantzintaung prospects, tavoy township, tennasserim division, southern Burma[J]. *Mineralium Deposita*, 19 :138-144.