文章编号:0258-7106(2013)02-0308-15

# 江西大吉山钨多金属矿床流体包裹体研究

王旭东<sup>1,2</sup> 倪 培<sup>2</sup> 袁顺达<sup>1</sup> 吴胜华<sup>1</sup>

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

2 南京大学内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室 , 地质流体研究所 , 地球科学与工程学院 ,

江苏南京 210093)

摘 要 大吉山钨矿床是赣南地区的一个大型钨多金属矿床,由石英脉型钨矿体和花岗岩浸染型钨、钽、铌、铍 矿体构成。在详细的岩相学观察的基础上,文章采用"流体包裹体组合"法,对石英脉型矿体和花岗岩浸染型矿体石 英中的流体包裹体进行了显微测温和拉曼探针分析。研究表明,与石英脉型矿体成矿相关的流体为中-高温、中-低 盐度的 NaCl-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>±N<sub>2</sub>体系,与花岗岩浸染型矿体成矿相关的流体为高温、中-低盐度的 NaCl-H<sub>2</sub>O±CO<sub>2</sub>± CH<sub>4</sub>体系,两者流体的性质不同。笔者认为,在流体体系冷却过程中,所发生的以 CO<sub>2</sub> 逸失为特征的流体不混溶作 用是石英脉型矿体的主要形成机制,而花岗岩浸染型矿体中金属元素的沉淀则主要由流体体系的冷却作用所致,这 两类矿体的成矿流体的来源可能不同。

 关键词
 地球化学 流体包裹体 石英脉型矿体 浓岗岩浸染型矿体 大吉山钨矿 江西

 中图分类号:618.67
 文献标志码:A

# Fluid inclusion studies of Dajishan tungsten deposit in Jiangxi Province

WANG XuDong<sup>1,2</sup>, NI Pei<sup>2</sup>, YUAN ShunDa<sup>1</sup> and WU ShengHua<sup>1</sup>

(1 MLR Key Laboratory of Metallogeny and Mineral Assessment, Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China; 2 State Key Laboratory for Mineral Deposit Research, Institute of Geo-Fluids, School of Earth Science and Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093, Jiangsu, China)

### Abstract

The Dajishan tungsten deposit, a large W-polymetallic deposit in southern Jiangxi Province, consists of quartz-vein type ore bodies and granite-disseminated type ore bodies. Based on detailed petrographic observations and using the means of Fluid Inclusion Assemblage (FIA), the authors carried out microthermometric and Raman microspectroscopic studies of fluid inclusions in quartz vein type and granite disseminated type ore bodies in the Dajishan tungsten deposit. The results show that the quartz vein-type ore mineralization was related to mesothermal-hypothermal fluids of the NaCl-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> ± N<sub>2</sub> system with low salinities, while granite-disseminated mineralization was related to hypothermal fluids of the NaCl-H<sub>2</sub>O  $\pm$  CO<sub>2</sub>  $\pm$  CH<sub>4</sub> system with mid-low salinities, suggesting that the properties of these two ore-forming fluids were different. The characteristics of fluid inclusions in the Dajishan tungsten deposit indicate that the fluid immiscibility caused by CO<sub>2</sub> escaping possibly led to the precipitation of metals in the quartz-vein type ore body during the cooling process of the fluid system, and the cooling of the fluid led to the precipitation of metals in the granite disseminated type ore body. The sources of ore-forming fluids for the two types of ore bodies were probably different.

 <sup>★</sup>文得到国家自然科学重点基金项目(编号 :40930419 )和国家重点基础研究发展计划("973 '计划 )项目(编号 :2012CB416704 )资助

 第一作者简介 王旭东,男,1975 年生,博士后,主要从事成矿流体方面的研究工作。Email:xdwang25@sohu.com
 收稿日期 2012-05-08;改回日期 2013-01-05。许德焕编辑。

**Key words:** geochemistry, fluid inclusion, quartz-vein type ore body, granite-disseminated type ore body, Dajishan tungsten deposit, Jiangxi Province

大吉山钨矿床位于江西省全南县西南与广东省 南雄县交界处的大吉山镇境内,为一由石英脉型钨 矿体和花岗岩浸染型钨、钽、铌、铍矿体构成的大型 钨多金属矿床。其石英脉型矿体发现于1918年,自 1969年起,陆续发现了以69号岩体为代表的花岗岩 浸染型钨、钽、铌、铍矿体,但限于经济和技术条件, 其开采对象一直是石英脉型矿体。

前人对大吉山钨矿床开展了较为详尽的研究工 作,内容涉及成矿构造学(刘宁强等,2009)、岩石学、 岩石地球化学、地球化学(孙恭安等,1989;华仁民 等 2003 邱检生等 2004 法国新等 ,1989 ;1997 ) 成 岩成矿年代学(张文兰等,2004;2006;蒋国豪等, 2004), 矿物学(张文兰等, 2003; 2009; 蒋国豪等, 2005)、成矿流体(卢焕章等,1974;1975;马秀娟, 1988 ;席斌斌等 2008),成矿作用、成矿模式(阙梅登 等 1988 ;滕建德 ,1990 ;曹钟清 ,2004 )等 ,取得了一 系列重要成果。但在已开展的研究中,针对矿床内 流体包裹体的研究相对较少,研究对象也偏重于石 英脉型钨矿体。卢焕章等(1974;1975)曾对大吉山 矿床花岗岩浸染型钨、钽、铌、铍矿体石英中的流体◎ 包裹体进行过均一温度测定;马秀娟(1988)在研究 该矿床的流体包裹体时,对花岗岩中的流体包裹体 开展了对比性的测试工作,但上述研究对非脉型矿 体的成因机制 ,尤其是石英脉型矿体与花岗岩浸染 型矿体间的成因关系,并未深入论及。

除大吉山钨矿床外 赣南的黄沙钨矿床(夏宏远 等,1987)、茅坪钨矿床(李毅等,1991)和赣中的徐山 钨矿床(章崇真等,1981),其石英脉型矿体的下部都 存在有产状明显不同于脉状钨矿体的非脉状云英岩 型、花岗岩浸染型、矽卡岩型钨矿体,因此,对典型矿 床中不同类型矿体的流体包裹体开展对比研究具有 普遍意义。

本文以这 2 类矿体石英中的流体包裹体为研究 对象,在详细的流体包裹体岩相学观察的基础上,采 用流体包裹体组合(FIA) Goldstein et al., 1994; Goldstein, 2003,池国祥等,2008)研究方法,进行了 流体包裹体显微测温和激光拉曼光谱测试,并据此 对 2 类矿体的成矿流体性质、流体中金属元素的沉 淀机制及两者间的成因关系进行了探讨。

# 1 区域地质概况

大吉山钨矿床在构造位置上处于华夏板块内武 夷山隆起与粤北坳陷过渡部位的粤北凹陷区,区域 性 EW 向构造与 NE 向构造的复合部位。矿区内出 露的地层主要为中-上寒武统浅变质砂岩、砂质板 岩、砂岩夹板岩;在矿区东南角的断陷盆地中,出露 有中-下泥盆统桂头群砂砾岩(图1),与寒武系呈不 整合接触。



### 图 1 大吉山矿区地质略图(据马秀娟,1988 修改) 1-第四系;2-中-下泥盆统砂岩、砾岩;3-中-上寒武统浅变质 砂岩、板岩;4-中-粗粒黑云母花岗岩;5-细粒白云母花岗岩; 6---闪长岩;7--含黑钨矿石英脉;8--断层

Fig. 1 Geological skatch map of the Dajishan ore district (modified after Ma , 1988)

1—Quaternary; 2—Lower-Middle Devonian sandstone and conglomerate; 3—Middle-Upper Cambrian metamorphic sandstone and slate;
4—Medium-coarse grained biotite granite; 5—Fine grained muscovite granite; 6—Diorite; 7—Tungsten-bearing quartz veins; 8—Fault

区内构造以 NE 向和 EW 向挤压破碎带为主, 其次为 NNE 向断裂及其派生的 NW 向和 NNW 向 断裂。

区内主要的岩浆岩有出露地表的中-粗粒似斑 状黑云母花岗岩、石英斑岩、闪长岩及隐伏于深部的 中-细粒二云母花岗岩及细粒白云母花岗岩。

中-粗粒似斑状黑云母花岗岩出露于矿区的西 北部,呈 NE 向的岩基产出,侵入于中-上寒武统浅变 质砂、板岩中,出露面积约 100 km<sup>2</sup>。该岩体锆石的 LA-ICP-MS 年龄为(237.5±4.8) Ma(邱检生等, 2004),单颗粒锆石的 U-Pb 年龄为(238.4±0.8) Ma(张文兰等,2004),属印支期。该岩体与大吉山 钨矿床在时间和空间上缺乏紧密联系。

中-细粒二云母花岗岩隐伏于矿区深部,仅见于 钻孔中,其全岩 Rb-Sr 同位素年龄为161 Ma(孙恭安 等,1989),白云母 K-Ar 年龄为(160.6±2.8)Ma(蒋 国豪等,2004)。

细粒白云母花岗岩位于中-细粒二云母花岗岩 的上部,钠长石化和云英岩化发育,钨、铍、铌、钽等 元素富集,岩体本身就构成矿体。其单颗粒锆石 U-Pb年龄为(151.7±1.6)Ma(张文兰等,2006)。岩

> 600 500 E

体在脉钨矿床之下呈岩盖、岩枝和岩脉产出,其顶部 边缘发育有似伟晶岩壳,并被含钨石英脉穿切。

闪长岩呈脉状产于矿区的寒武系、泥盆系中,按 走向可分为 NE 向和 NWW 向 2 组,倾角较陡,较大 的岩脉沿走向延伸长度为 500~1000 m,宽 30~50 m。NE 向者平行于矿区内的主干断裂,NWW 向者 与含钨石英脉组大体一致。野外可见闪长岩穿截中 -粗粒似斑状黑云母花岗岩,细粒白云母花岗岩穿截 闪长岩。因此,在时序上,闪长岩晚于中-粗粒似斑 状黑云母花岗岩而早于细粒白云母花岗岩。

石英斑岩分布于矿区的南部,呈不规则岩墙状 分布,产状变化大,与围岩界线清楚,出露长度超过 1200 m,宽20~40 m,在探槽内和钻孔岩芯中可见 石英细脉和云母线穿过石英斑岩。

2 矿体地质特征

大吉山钨多金属矿床由石英脉型钨矿体和花岗 岩浸染型钨、铌、铍、钽矿体构成,其中的花岗岩浸 染型矿体即为前文所提及的细粒白云母花岗岩(图 2)。



1-Devonian sandstone and conglomerate; 2-Cambrian metamorphic sandstone and slate; 3-Fine grained muscovite granite;

4-Medium grained two-mica granite; 5-Diorite; 6-Quartz porphyry; 7-Tungsten-bearing quartz veins; 8-Fault; 9-Location of section line

### 2.1 石英脉型钨矿体

石英脉型钨矿体中的矿脉总体走向为近 EW 向,倾向北东,倾角 70~80°,水平延长一般为 800~ 1150 m,延深平均 800 m 左右,最大可达 1000 m,单 脉平均厚度 0.45 m,最厚处大于 3 m。按矿脉的产 出位置,可将其分为北、中、南 3 组。北组和南组矿 脉的围岩为寒武系浅变质岩,中组的部分矿脉赋存 在闪长岩内。其中,南组矿脉的规模最大、矿化好, 是主要的开采对象,中组矿脉规模最小、连续性差,并 有长石类矿物出现。各矿脉组自上向下逐渐收敛,由 西向东逐渐散开,进入泥盆系变质粗粒砂岩层后尖 灭,在深部切割细粒白云母花岗岩,并尖灭于其中。

矿脉与围岩的界线清晰,围岩蚀变较弱,蚀变类 型与围岩岩性有关,围岩为浅变质岩时,蚀变主要为 白云母化、黑云母化、黄铁矿化、电气石化和硅化;围 岩为闪长岩,则主要发育电气石化,并伴有黄铁矿 化、绿泥石化、绿帘石化;围岩为细粒白云母花岗岩 时,发育有钾长石化、钠长石化、云英岩化、硅化和碳 酸盐化。

根据不同的特征矿物及矿物组合,可将含钨石 英脉从早到晚分为4个矿化阶段。第1阶段为石英-正长石阶段,矿化最初形成,常位于矿脉的最底部, 含矿性较差。第2阶段为绿柱石-黑钨矿-石英阶段, 第3阶段为黑钨矿-石英阶段,是主要的矿化阶段, 位于矿脉的中-下部到中-上部,两者的区别是第2阶 段常含有绿柱石,而第3阶段常伴随有硫化物。第4 阶段为碳酸盐阶段,以出现大量碳酸盐矿物为特征, 是钨矿化的晚阶段产物,矿化基本结束,位于矿脉的 最上部。

石英脉型钨矿体的主要金属矿物为黑钨矿,伴 生有白钨矿、辉钼矿、黄铁矿、黄铜矿、辉铋矿、闪锌 矿、方铅矿等;非金属矿物主要为石英,还有少量白 云母、微斜长石、电气石、萤石、方解石等。钨矿物在 矿脉中的分布不均匀,黑钨矿主要呈板状、团块状产 出,白钨矿多产于黑钨矿周围或呈团块状产出,辉钼 矿、辉铋矿等硫化物常共生并呈团块状产出。白云 母通常与黑钨矿共生,显示出黑钨矿的形成与白云 母化或云英岩化有密切的关系。含钨石英脉中白云 母的<sup>40</sup>Ar/<sup>39</sup>Ar 年龄为 143 ~ 147 Ma(张文兰等, 2006),略晚于细粒白云母花岗岩和中细粒二云母花 岗岩。

### 2.2 花岗岩浸染型钨、铌、铍、钽矿体

花岗岩浸染型矿体隐伏于石英脉型钨矿体的深

部,被含矿石英脉切割,围岩为上寒武统浅变质砂岩 夹板岩。目前已发现 5 个矿体,以 69 号岩体规模 大、品位富,矿化均匀。

69 号岩体呈岩盖状产出,中间厚,向四周倾斜变 薄,顶部平缓,其北部倾角较缓且向深部延伸,并与 中细粒二云母花岗岩相连,其余三个方向的产状均 较陡,尖灭较快。矿体最大厚度为72.6 m,均厚 27.6 m,出露标高为130~484 m。该岩体底部凹凸 不平,下部常见围岩捕虏体,并可见角砾岩,角砾大 小不等,大者近1 m,小者为10 余 cm,棱角分明,并 被细粒花岗岩胶结。岩体的顶部和外侧边缘发育有 似伟晶岩壳,岩壳厚度为10 余 cm 至近1 m 不等,由 外侧的石英壳和内侧的块状微斜长石组成,外侧的 石英壳与寒武系围岩呈平直的侵入接触关系。

花岗岩浸染型矿体中常见的蚀变有钠长石化、 白云母化、云英岩化,并以面型蚀变为特征。钠长石 化和白云母化在岩体中自下而上逐渐加强,云英岩 化则相对较弱且很不均匀。

该类矿体的矿石结构有变余花岗结构、交代残 余结构和镶嵌变晶结构,矿石构造为浸染状构造、条 带状构造。矿石矿物主要有黑钨矿、白钨矿、细晶 石、铌钽铁矿、似晶石、铌易解石、硅铍石、铌钇矿、绿 柱石及一些硫化物;脉石矿物主要有石英、微斜长 石、斜长石、白云母、电气石等。金属矿物常以浸染 状分布于花岗岩体中,局部可见黑钨矿矿巢。矿体 具有垂向矿化分带特征,钨、铌、钽富集于上部,铍富 集于下部。据张文兰等(2006)报道,此矿体的单颗 粒锆石 U-Pb 年龄为(151.7±1.6) Ma,早于石英脉 型矿体。

# 3 样品特征与测试方法

本次研究的矿石样品采自大吉山钨矿床 367 m、 417 m、467 m 中段的北组、中组和南组的主成矿阶 段(第3 矿化阶段黑钨矿-石英阶段)的含矿石英脉 (图3)和 69 号岩体(图4)。

石英脉型矿体中的黑钨矿通常具有如下产出特征:产于脉壁的黑钨矿,通常呈板状、柱板针状,晶体粗大;产于脉中的黑钨矿,自形程度一般较低,晶体较小。

对花岗岩浸染型矿体的镜下观察(图5)显示,花 岗岩为细粒结构,主要由钠长石、白云母、石英、黑钨 矿组成;黑钨矿呈填隙状、不规则状分布,并常包裹



- 图 3 大吉山钨矿床石英脉型矿体矿石标本
- Fig. 3 Ore specimen of quartz vein type ore body in the Dajishan tungsten deposi



- 图 4 大吉山钨矿床花岗岩浸染型矿体矿石标本
- Fig. 4 Ore specimen of granite-disseminated type ore body in the Dajishan tungsten deposi



图 5 大吉山钨矿床花岗岩浸染型矿石结构特征 A、C. 单偏光下照片; B、D. 正交偏光下照片 Fig. 5 Ore structures and textures of granite-disseminated type ore body in the Dajishan tungsten deposit (under microscope) A, C. Photographs for plainlight; B, D. Photographs for crossed nicols

有白云母、石英及钠长石等造岩矿物,表明黑钨矿的 形成晚于上述造岩矿物。在激光拉曼谱图上,显示 有典型的黑钨矿谱峰(881 cm<sup>-1</sup>、400 cm<sup>-1</sup>、329 cm<sup>-1</sup>) (图 6)。







Fig. 6 Raman spectrum of wolframite from the Dajishan tungsten deposi

本次研究先将矿石样品磨制成厚度为 0.3 mm 的双面抛光的薄片,应用流体包裹体组合(FIA)法 (Goldstein et al., 1994,Goldstein,2003)对矿石内石 英中的流体包裹体进行了岩相学观察及显微测温工 作;然后,选择有代表性的包裹体进行了激光拉曼探 针分析。流体包裹体的测试工作在南京大学内生金 属成矿机制研究国家重点实验室的包裹体室完成。 显微测温所用仪器为英国产 Linkam-THMS 600 型 冷热台,测温范围为 – 196℃ ~ + 600℃;分析精度: 低于 30℃时,为±0.2℃;低于 300℃时,为±1℃,低 于 600℃时,为±2℃。激光拉曼探针分析所用仪器 为英国产 Renishaw RM2000 型,实验条件:温度 23℃,Ar 离子激光器(514 nm),风冷,狭缝宽 50  $\mu$ m, 光栅 1800,扫描时间 60 s,扫描次数为1次。

# 4 流体包裹体研究

4.1 流体包裹体组合(FIA)

流体包裹体组合是指在岩相学上能分得最细的 有关联的一组包裹体,或者是通过岩相学方法能够 分辨出来的、代表最细分的包裹体捕获事件的一组 包裹体(Goldstein et al., 1994)。每个FIA 都是建立 在岩相学关系上的,代表了一个在时间上分得最细 的包裹体封存事件(Goldstein, 2003)。FIA 法已是 可用于判断包裹体研究的3个基本假设是否成立的 一种实用方法,可使测试数据更具有效性、数据结果 更具代表性(池国祥等, 2008)。

在本次研究中,将成小群产出的原生包裹体以 及沿愈合裂隙产出的次生包裹体,划为同一流体包 裹体组合。如果在同一个流体包裹体组合中,流体 包裹体的均一温度、盐度相近,那么,取其平均值作 为一个值,如果偏差较大,则要考虑包裹体捕获后是 否受到过后期的改造作用,例如颈缩、伸展和泄露, 或者是不均匀捕获,例如流体经历了不混溶作用。 在本文的测温结果表和直方图中,每一个流体包裹 体组合的平均值均作为一个值列出,就与一个孤立 产出的流体包裹体一样。

#### 4.2 流体包裹体岩相学

石英脉型矿体的石英中流体包裹体十分发育, 花岗岩型矿体的石英中流体包裹体数量少于前者。 根据 Roedder(1984)和卢焕章等(2004)提出的流体 包裹体在室温下的分类准则以及冷冻回温过程中的 相态变化,分别对两类矿体中的包裹体类型进行了 划分。

4.2.1 石英脉型矿体中流体包裹体

将石英脉型矿体中的流体包裹体划分为 3 种类 型 即 I 、II 、III 型。

I型富液相两相水溶液包裹体 该类包裹体占 包裹体总量的绝大多数,可分为呈孤立状(图 7A)和 呈小群(图 7B)分布的原生包裹体 I a,以及沿切穿石 英颗粒的裂隙呈串珠状分布(图 7C)的次生包裹体 I b。 I a型包裹体的大小为 0.5~50 μm,绝大多数 为 5~20 μm,气相分数为 5%~10%,形状一般为不 规则状、椭圆形、长条形或石英负晶形。 I b 类包裹 体较小,一般为 0.5~3 μm,通常为圆形或椭圆形, 气相分数大多小于 5%,个别为纯液相。

Ⅱ型纯气相包裹体(?) 据镜下观察,此类包裹体疑似纯气相包裹体,也可能是发生了破裂的包裹体。在后来的显微测温过程中,则观察不到此类包裹体的相态变化,拉曼测试也未检测到该类包裹体的成分。此类包裹体数量较少,形态多为不规则状、长条形,大小为2~10 μm,呈单一相,颜色较暗,与 Ⅱ型包裹体共生,或呈孤立状产出(图 7D)。

Ⅲ型富 CO<sub>2</sub> 包裹体 样品中该类包裹体也较为 发育 CO<sub>2</sub> 相的体积约占包裹体总体积的 50% ~ 70% ,大小为 8~15 μm ,呈圆形、椭圆形。根据室温 下的相态 ,可进一步将其划分为含液相 CO<sub>2</sub> 的三相 包裹体Ⅲ (图 7E)和两相包裹体Ⅲ (图 7F),两者的 差别在于 ,室温条件下 ,Ⅲ b型包裹体表现为两相 ,在 冷冻过程中一般会有液相 CO<sub>2</sub> 出现。Ⅲ型包裹体一 般与 I型包裹体处于同一 FIA 中 ,显示出被同时捕 获的特征(图 7E、图 7F)。



图 7 大吉山钨矿床石英脉型矿体石英中的流体包裹体 Fig. 7 Fluid inclusions in quartz from quartz-vein type ore body in the Dajishan tungsten deposit

### 4.2.2 花岗岩浸染型矿体中流体包裹体

依据上述流体包裹体分类准则,将大吉山钨矿 床花岗岩浸染型矿体内石英中的流体包裹体也划分 为3种类型,即 Ig、IIg、IIIg型。

Ig 型富液相两相水溶液包裹体 该类包裹体数 量最多。原生包裹体一般呈小群(图 8A)或呈孤立 状(图 8C)分布,这 2 种包裹体在气相分数上有较为 明显的差异,故本次研究将呈孤立分布的包裹体命 名为 Ig-a1,将呈小群分布的包裹体命名 Ig-a2。次生 包裹体沿切穿石英颗粒的裂隙呈串珠状分布(图 8B),本文将其命名为 Ig-b。Ig-a1 型包裹体大小为  $0.5~15 \ \mu m$ ,绝大多数为  $5~10 \ \mu m$ ,气相分数为 20%~30%,一般呈椭圆形、圆形、不规则状、石英负 晶形等;Ig-a2 型包裹体的气相分数相对较小,通常 为 5%~15%。Ig-b 型包裹体的个体较小,一般为  $0.5~10 \ \mu m$ ,绝大多数为  $3~5 \ \mu m$ ,通常呈圆形或椭 圆形,气相分数一般为 5%~15%。

Ⅱg型纯气相包裹体(?) 对此类包裹体的存疑雷同于石英脉型矿体中的同类包裹体。此类包裹体的数量较少,多呈不规则状、圆形、椭圆形,大小为 2~10 μm,呈单一相,颜色较暗,与Ⅱg型包裹体共 生,或呈孤立状产出(图 8D)。 Ⅲg型含子矿物三相水溶液包裹体 此类包裹体的丰度较低,本次工作中仅发现3例。据其子矿物的形态来判断,子矿物为氯化钠晶体。包裹体大小为6~10 µm,形态为不规则状,一般呈孤立状产出(图 8E)。

### 4.3 流体包裹体显微测温

在详细的岩相学观察的基础上,对流体包裹体 进行了显微测温。在对石英脉型矿体中的Ⅱ型和花 岗岩浸染型矿体中的Ⅱg型包裹体进行冷冻、加热的 过程中,未观察到相态的变化。本次研究的主要测 试对象是石英脉型矿体中的Ⅱa型和Ⅲ型原生包裹 体,以及花岗岩浸染型矿体中的Ⅱg型和Ⅲg型包裹 体。

I a 型和 I g 型包裹体盐度的计算应用 Hall 等 (1988)的公式:  $w(NaCl_{eq})=0.00+1.78t_{m}-0.0442$  $t_{m}^{2}+0.000557 t_{m}^{3}$ ,其中, $t_{m}$ 为冰点下降温度。对 Ⅲ型包裹体盐度的计算应用 Roedder(1984)提供的 公式:  $w(NaCl_{eq}) = 15.52022 - 1.02342 \times t - 0.05286 \times t^{2}$ ,其中 t为笼形物熔化温度。对 Ⅲ g 型 包裹体盐度的计算采用 Hall 等(1988)的公式:  $w(NaCl_{eq})=26.242+0.4928\varphi+1.42\varphi^{2}-0.223\varphi^{3}+$ 





 $0.04129\varphi^4 + 0.006295\varphi^5 - 0.001967\varphi^6 + 0.0001112\varphi^7$ ,其 中  $\varphi = t/100$ , *t* 为 NaCl 子矿物消失温度。测温及 盐度计算结果见表 1 ;图 9 和图 10 是应用测试得到 的和计算得到的温度、盐度数据绘制的图件。

显微测温结果显示,石英脉型矿体中的Ⅲ型包 裹体为均一到气相,部分气相分数大的此类包裹体 在完全均一之前就发生了爆裂,其爆裂前的均一趋 势也为均一到气相。Ⅲ型包裹体的均一温度区间为 236~331℃,其 CO<sub>2</sub> 笼形物的熔化温度为 7.1~ 9.9℃所对应的亚(NaCleq)为 0.2%~5.6%,其固相 <sup>CO2</sup> 的熔化温度为-57.9~-63.5℃,低于纯 CO2 的 三相点(-56.6℃),表明其除 CO2 外,还混入有其他 挥发组分(Shepherd et al., 1985)。 I a 型包裹体为 均一到液相 均一温度区间为 170~292℃,主要集中 于 170~260℃,其u(NaCleg)为 4.7%~9.9%。

花岗岩浸染型矿体中的 Ig-a 型、Ig-b 型和 Ⅲg 型包裹体均为均一到液相。Ig-a1 型包裹体的均一 温度区间为 457~545℃,主要集中于 510~545℃, 其 u(NaCl<sub>eq</sub>)为 5.4%~9.6%。Ig-a2 型包裹体的均 一温度区间为 252~396℃,主要集中于 260~380℃,

Table 1         Microthermometric data for fluid inclusions in the Dajishan tungsten deposit									
样品	寄主矿物	包裹体类型	Ν	t <sub>m</sub> , co <sub>2</sub> t <sub>m</sub> /t <sub>m</sub> 子矿物	n t <sub>m,clath</sub> ∕°C	$t_{\rm h}$ , $co_2$ /°C	<i>t</i> <sub>h</sub> /℃	re <b>(</b> NaCl <sub>eq</sub> <b>)</b> ∕%	均一方式
石英脉	石英	Ιa	90	-2.8~-6	. 5		$170 \sim 292$	4.7~9.9	液相
型矿体		Ш	18	$-57.9 \sim -63.5$	7.1~9.9	25.5~30.3	236~331	$0.2 \sim 5.6$	气相
花岗岩 浸染型 矿体	石英	Ig-a1	21	-3.3~-6	. 2		$457 \! \sim \! 545$	5.4~9.6	液相
		Ig-a2	95	$-0.6 \sim -5$	. 5		$252 \sim 396$	1.1 - 8.5	液相
		Ig-b	18	-1.2 - 2	. 3		173~196	2.1~3.9	液相
		∭g	3	130~300			522~592	28.9~38.1	液相

表 1 大吉山钨矿流体包裹体测温结果

注:N为测试的流体包裹体组合(53个)+流体包裹体数(192个); t<sub>m CO2</sub>为固相 CO2 的熔化温度; t<sub>m</sub>为冰点温度; t<sub>m clath</sub>为 CO2 笼形物 熔化温度; t<sub>m F矿物</sub>为子矿物熔化温度; t<sub>h CO2</sub>为 CO2 的部分均一温度; t<sub>h</sub>为完全均一温度。



图 9 大吉山钨矿床石英脉型矿体流体包裹体均一温度(a)及盐度(b)直方图

Fig. 9 Histogram of homogenization temperature(a) and salinity(b) for fluid inclusions in quartz-vein type ore body from the Dajishan tungsten deposit

u(NaCl<sub>eq</sub>)为 1.1%~8.5%,主要集中于 3.1%~
6.9%。Ig-b型包裹体的均一温度区间为 173~
196℃, u(NaCl<sub>eq</sub>)为 2.1%~3.9%。Ⅲg型包裹体
中的子矿物在完全均一前即熔化,熔化温度为 130~
300℃之间,其完全均一温度为 522~592℃,其
u(NaCl<sub>eq</sub>)为 28.9%~38.1%。

花岗岩浸染型矿体中Ⅲg型包裹体的均一温度 与 Ig-a1 型包裹体的均一温度接近,但其盐度明显高 于后者。Ig-a1 型包裹体的均一温度明显高于 Ig-a2 型包裹体,但两者的盐度相差不大,而且,Ig-a2 型包 裹体均一温度的分布范围较宽。Ig-b型包裹体以较 低的均一温度为特征。Ig-a2 型包裹体的均一温度 略高于石英脉型矿体中的 Ia 型包裹体,但两者的盐 度范围接近。

### 4.4 流体包裹体激光拉曼分析

对样品中具有代表性的各类型包裹体进行了激 光拉曼测试。对于石英脉型矿体,在Ⅰ型包裹体中, 仅测到了宽泛的液相 H<sub>2</sub>O 的包络峰(图 11A);在Ⅱ 型包裹体中,未检测到任何信号;在Ⅲ型包裹体中, 除检测到 CO<sub>2</sub> 外,还不同程度地检测到 CH<sub>4</sub> 和 N<sub>2</sub> 组分,在拉曼谱图上,出现了典型的 CO<sub>2</sub> 谱峰、N<sub>2</sub> 谱 峰以及 CH<sub>4</sub> 谱峰(图 11B、C、D),这与显微测温结果 相符。 对于花岗岩浸染型矿体,在 Ig-a1 和 Ig-b 型包裹体中,也仅检测到了宽泛的液相 H<sub>2</sub>O 的包络峰(图 12A);在 Ig-a2 型包裹体中,除检测到液相 H<sub>2</sub>O 的包 络峰(图 12B)外,还在极个别包裹体中检测到了微 量的CO<sub>2</sub>(图12C)和CH<sub>4</sub>(图12D)组分。在 II g型包裹体 中,未检测到信号。由于 III g 型包裹体的数量极少, 故在激光拉曼测试过程中,未曾找到该类包裹体。

# 5 讨 论

### 5.1 成矿流体的性质

流体包裹体研究表明,大吉山钨矿床石英脉型 钨矿体,其主成矿阶段的成矿流体为中-高温、中-低 盐度的 NaCl-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>±N<sub>2</sub>体系。

花岗岩浸染型矿床中的原生流体包裹体比较复 杂,其温度和盐度明显分为3个区间,并出现了少量 的高盐度包裹体。其中,Ig-a1型包裹体和Ⅲg型包 裹体的主要均一温度范围均高于500℃,明显高于石 英脉型矿体中流体包裹体的均一温度。有研究者认 为,与花岗岩有成因联系的热液型钨多金属矿床的 成矿温度通常小于500℃(Wood et al., 2000; Wilkinson, 2001),除非发生了流体沸腾作用,其 α(NaCleq)通常小于15%(Wood et al., 2000)。尤其需





Fig. 10 Histogram of homogenization temperature (a) and salinity for fluid inclusions in granite-disseminated type ore body from the Dajishan tungsten deposit

要指出的是,IIIg型包裹体不具有普遍发育的特征, 而且,其盐度的变化范围也较大,难以全面反映出花 岗岩成岩时流体的总体盐度条件。因此,笔者认为, Ig-a1型包裹体的均一温度及盐度,可能代表了花岗 岩成岩时捕获并封存在矿物晶格缺陷中的岩浆水的 均一温度和盐度,其盐度范围与 Hedenquistn等 (1998)列举的一些岩浆出溶流体的<sub>征</sub>(NaCleq)范围 (2%~10%)是一致的,与卢焕章等(1974;1975)及 马秀娟(1988)对大吉山钨矿床含矿花岗岩中流体包 裹体的研究结果也是一致的。少量的高盐度包裹体 可能是岩浆流体从岩浆中出溶时因突然解压而造成 的(Samson,1990;Beuchat et al.,2004)。

Ig-a2 型包裹体的均一温度明显低于 Ig-a1 型包

裹体,而盐度则略低于后者。Ig-a2 型包裹体可能是 花岗岩成岩末期岩浆热液阶段所捕获的流体包裹 体。其均一温度也明显高于石英脉型矿体中的 Ia 型包裹体,其盐度则与 Ia 型包裹体较为接近,结合 花岗岩浸染型矿体中黑钨矿的形成晚于主要造岩矿 物的事实,笔者推测,该类包裹体中的流体可能是花 岗岩浸染型矿体的成矿流体。该类包裹体的均一温 度和盐度范围可能代表了此类矿体形成的均一温度 和盐度范围。尽管在激光拉曼测试中,在极个别的 Ig-a2 型包裹体内,检测到了微量的 CO<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub>,但 根据流体包裹体的岩相学观察及测温过程中相态的 变化特征,与石英脉型矿体相比,其流体中 CO<sub>2</sub> 的含 量是非常低的。



图 11 大吉山钨矿床石英脉型钨矿体石英中流体包裹体拉曼谱图

Fig. 11 Raman spectra of fluid inclusions in quartz from quartz veins type ore body in the Dajishan tungsten deposit



图 12 大吉山钨矿床花岗岩浸染型矿体石英中流体包裹体拉曼谱图

Fig. 12 Raman spectra of fluid inclusions in quartz from granite-disseminated type ore body in the Dajishan tungsten deposit

花岗岩石英中次生流体包裹体的均一温度及盐度都 低于花岗岩和石英脉中的原生包裹体,并且分布范 围较为狭窄,反映了成岩成矿后的流体特征。

综上所述,笔者认为,花岗岩浸染型矿体中的成 矿流体为高温、中-低盐度的 NaCl-H<sub>2</sub>O  $\pm$  CO<sub>2</sub>  $\pm$  CH<sub>4</sub> 体系。

### 5.2 成矿流体的演化

石英脉型矿体主成矿阶段的含矿石英脉中,Ⅲ 型包裹体发育,而且,Ⅲ型包裹体与 Ia 型包裹体共 生于同一流体包裹体组合(FIA)的现象较为常见(图 7E,图 7F),表明两者为同时被捕获。显微测温表 明,Ⅲ型包裹体与 Ia 型包裹体的均一方式不同,Ia 型均一到液相,Ⅲ型均一到 CO<sub>2</sub> 相,并且,后者的均 一温度略高于前者,但盐度则低于前者,这些特征表 明其被捕获后流体发生了不混溶作用(Shepherd et al.,1985)。Ia 型包裹体的盐度高于Ⅲ型包裹体的 原因可能是,在发生流体不混溶时,由于压力和温度 的降低,使得在较高压力和温度条件下溶解于流体 中的 CO<sub>2</sub> 相分离出来,并由于气体的逸失,导致剩余 流体的盐度升高。

在流体包裹体均一温度-盐度相关图(图 13)上, 可以明显地看出,大吉山钨矿床石英脉型矿体中的 流体在演化过程中经历了不混溶作用。本次研究在 黑钨矿石英脉的Ⅲ型包裹体内还不同程度地检测到 了 CH<sub>4</sub> 和 N<sub>2</sub>,本文未对其来源开展进一步的工作, 但推测, CH<sub>4</sub> 可能来自初始岩浆流体,也可能是复杂的含碳流体在冷却过程中发生化学再平衡作用的产物 (Dubessy, 1984),或者是在复杂流体演化过程中,与 H<sub>2</sub> 渗透进入流体包裹体内发生再平衡作用有关 (胡芳芳等, 2007)。对于流体中的 N<sub>2</sub>, Kreulen等 (1982) 认为通常有 3 种可能来源:① 有机物的分解;② 矿物(如黑云母)分解过程中, NH<sup>4+</sup>置换 K<sup>+</sup>;③ 深部来源。结合大吉山钨矿床的实际情况, 第②种可能性最大,但第③种可能性也不能完全被排除。

研究表明,CH<sub>4</sub>的加入可以使 NaCl-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>流体在更深的部位发生不混溶(Naden et al., 1989)。 本次研究也表明,石英脉中的 I a 型和 III 型包裹体均 一温度的区间较大,显示出流体体系经历了一个降 温的过程,因此,在冷却过程中发生连续的流体不混 溶作用是石英脉型矿体中流体的演化特征。

花岗岩浸染型矿体中流体的演化过程相对简 单,其 Ig-a1 型和 III g 型包裹体的均一温度较高,表 明其成岩是处于一个稳定的高温环境。高温的流体 包裹体数量少,局部出现高盐度的包裹体,表明在成 岩阶段,热液活动可能不是很强烈,还不是整体上均 匀的流体。

Ig-a2型包裹体是在成岩末期岩浆热液阶段捕获的流体包裹体,也是花岗岩浸染型矿体的成矿流体,其特征是均一温度变化范围较大,而盐度的变化



图 13 大吉山钨矿床流体包裹体均一温度-盐度图

Fig. 13 Plot of homogenization temperature-salinity of fluid inclusion in the Dajishan tungsten deposit

范围不大 表明流体经历了较长时间的冷却过程。

本次研究显示,石英脉型矿体中流体 CO<sub>2</sub> 包裹 体较为发育,而花岗岩浸染型矿体的包裹体中 CO<sub>2</sub> 含量较低,其 CH<sub>4</sub> 的含量也明显低于前者,并且,在 后者的包裹体中未检测到 N<sub>2</sub> ,表明两类矿体中的成 矿流体可能不是简单的同源流体不同演化阶段的产 物,石英脉型矿体中的流体至少不全部是花岗岩浸 染型矿体中的流体进一步演化的产物,否则,就不能 解释石英脉型矿体中流体包裹体 CO<sub>2</sub> 等组分的来 源。尽管在矿床的更深部位,存在中-细粒二云母花 岗岩,或者可能存在却尚未揭露的黑云母花岗岩,但 与构成花岗岩浸染型矿体的细粒白云母花岗岩相 比,其演化程度更低,与石英脉型矿体难以有直接的 成因关系(徐克勤等,1984)。

对赣南地区的铁山垅钨矿床(Liet al., 2011)和 漂塘钨矿床(Wang et al., 2010)的 He-Ar 同位素研 究表明,在这两个矿床的形成过程中,没有明显的幔 源组分的加入。但在大吉山矿区,深源的闪长岩脉 发育 其中的 NWW 走向的闪长岩脉是中组矿脉的 赋矿围岩,李献华等(1997)曾报道过该闪长岩脉的 成岩年龄为(139.9±2.8) Ma(角闪石 K-Ar 法),晚 于石英脉型矿体的成矿年龄(张文兰等,2006)。石 英脉型矿体和闪长岩脉的同位素年龄与两者的野外 产出特征是不一致的,这种差异可能是由于所选择 的用于测年的同位素体系的不同所致,但表明两者 的形成年代较为接近。李献华等(1997)及邱检生等 (2004)对该闪长岩脉详尽的元素地球化学研究表 明 该闪长岩脉起源于地幔 那么 在石英脉型矿体 的形成过程中,幔源组分加入的可能性是不能完全 排除的。

5.3 矿床的形成机制

两类矿体的流体性质和流体演化过程都不同, 并由此导致了矿床形成机制的不同。研究表明,流 体不混溶作用是钨在流体中沉淀的重要机制(Higgins et al., 1982; Seal et al., 1987; Lynch, 1989; Polya, 1989, Giamello et al., 1992; So et al., 1994)。 大吉山矿床石英脉型钨矿体的流体包裹体研究表 明,流体在冷却过程中发生了以 CO<sub>2</sub> 不断逸出为特 征的流体不混溶作用。在流体发生不混溶作用的过 程中,CO<sub>2</sub> 的逸失致使含矿流体中金属元素的浓度 进一步升高,以及含矿流体的物理化学条件发生相 应的改变,从而引起了含矿流体中络合物的分解并 淀积成矿。矿区内的裂隙构造是流体发生不混溶作 用的重要条件,裂隙构造与周围环境相比,为低压 区,在一定程度上相当于"应力泵"(Sibaon et al., 1975),在岩浆期后热液系统的演化过程中起到了 "抽水抽气"的作用。

流体体系的冷却作用是钨在流体中沉淀的主要 机制之一(Ramboz et al., 1985; Seal et al., 1987; Samson, 1990; O'Reilly et al., 1997)。研究表明,温 度升高时,黑钨矿、白钨矿等钨矿物在流体中的溶解 度明显增高(Wood et al., 2000),可见温度的改变对 钨沉淀的影响十分明显。

本次研究表明,流体的冷却作用是大吉山钨矿 床花岗岩浸染型矿体的主要形成机制,其可能的过 程是:在花岗岩成岩末期的岩浆热液阶段,由花岗 岩浆冷凝分异出的、含挥发分并溶解有一部分金属 元素的岩浆水,经过碱性长石化作用,流体中的金属 元素进一步富集,形成了含矿流体,其后,随着流体 体系的冷却,温度的降低使得金属络合物在流体中 的溶解度降低,导致含矿流体过饱和,金属元素在花 岗岩的矿物颗粒间沉淀成矿。



(1)大吉山钨矿床石英脉型钨矿体的成矿流体 为中-高温、中-低盐度的 NaCl-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>  $\pm$  N<sub>2</sub> 体 系 花岗岩浸染型矿体的成矿流体为高温、中-低盐 度的 NaCl-H<sub>2</sub>O $\pm$ CO<sub>2</sub>  $\pm$  CH<sub>4</sub> 体系。

(2)石英脉型钨矿体的成矿流体在演化过程 中 经历了以 CO<sub>2</sub> 逸失为特征的流体不混溶作用,流 体不混溶作用是该类型矿体的主要形成机制。花岗 岩浸染型矿体的矿质在流体中沉淀的原因则主要是 流体体系的冷却作用。

(3)大吉山钨矿床石英脉型矿体与花岗岩浸染型矿体的成矿流体,可能不是简单的同源流体不同 演化阶段的产物。

志 谢 野外工作得到大吉山钨矿地质科刘建 平科长的热情帮助,两位审稿人对论文初稿提出了 宝贵的修改意见,在此表示衷心的感谢。

参考文献/References

曹钟清. 2004. 大吉山钽铌钨矿床地质特征及找矿模型[J]. 地质与 勘探 40(6):34-37.

- 池国祥,卢焕章.2008. 流体包裹体组合对测温数据有效性的制约及数据表达方法[J]. 岩石学报,24(9):1945-1953.
- 华仁民 涨文兰 陈培荣,王汝成. 2003. 赣南大吉山与漂塘花岗岩及 有关成矿作用特征对比[J]. 高校地质学报 9(4):609-619.
- 胡芳芳,范宏瑞,杨奎锋,沈 昆,翟明国,金成伟.2007.胶东牟 平邓格庄金矿床流体包裹体研究[]]岩石学报,23(9):2155-2164.
- 蒋国豪 胡瑞忠 谢桂青 赵军红 唐群力. 2004. 江西大吉山钨矿成 矿年代学研究 J]. 矿物学报, 24(3):253-256.
- 蒋国豪 胡瑞忠 谢桂青 赵军红. 2005. 大吉山花岗岩体黑云母地球 化学特征及其成岩成矿意义[J]. 矿物岩石(5)58-61.
- 李献华 胡瑞忠 烧 冰. 1997. 粤北白垩纪基性岩脉的年代学和地 球化 [1]. 地球化学 26(2):14-31.
- 李 毅,杨 佑. 1991. 茅坪钨锡矿床基本地质特征[J]. 矿产与地 质 5(4):284-292.
- 刘宁强 於崇文. 2009. 大吉山钨矿断裂系统复杂性[J]. 地学前缘, 16(4) 320-325.
- 卢焕章 施继锡,喻茨枚.1974.华南某矿区成岩成矿温度的研究 [J].地球化学(3):146-156.
- 卢焕章 施继锡 喻茨玫. 1975. 某含铌钽花岗岩成岩成矿温度的研 究[J]. 地球化学(3):210-223.
- 卢焕章 范宏瑞 倪 培 欧光习 沈 昆 张文淮. 2004. 流体包裹体 (第一版]M]. 北京:科学出版社. 406-419.
- 马秀娟. 1988. 大吉山钨矿包裹体地球化学研究 A]. 见:李萌清,马 秀娟 魏家秀. 流体包裹体在矿床学和岩石学中的应用[M]. 北 京:北京科学技术出版社. 62-112.
- 邱检生 McInnes B I A 徐夕生 Allen C M. 2004. 赣南大吉山五里亭 岩体的锆石 ELA-ICP-MS 定年及其与钨成矿关系的新认识[J]. 地质论评 50(2):125-133.
- 阙梅登 夏卫华. 1988. 江西大吉山脉钨矿床矿化富集特征及其机理 初探 J]. 地球科学 13(2):177-185.
- 孙恭安,史明魁,张宏良,胡雄伟.1989.大吉山花岗岩体岩石学、地球 化学及成矿作用的研究[A]见:宜昌地质矿产研究所. 南岭地 质矿产科研报告集(2)[M].武汉:中国地质大学出版社.326-363.
- 滕建德. 1990. 大吉山矿区矿化垂直带状分布[J]. 矿山地质,11(2): 13-23.
- 席斌斌 涨德会 周利敏 涨文淮,王 成. 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.
- 夏宏远,梁书艺.1987.黄沙-铁山垄含矿花岗岩演化和稀土元素地 球化学[]].地球化学(4)330-340.
- 徐克勤 孙 鼐,王德滋,胡受奚,刘英俊,季寿元. 1984. 华南花岗岩 成因与成矿[A]见:徐克勤,涂光炽,主编.花岗岩地质和成矿 关系(国际学术会议论文集)[C]南京:江苏科学技术出版社. 1-20.
- 章崇真,郑秀中,李上男. 1981. 赣中某矿田黑钨矿成分的时空变化 特征[J]] 地质论评,27(3):193-198.

- 张国新,谢越宁, 1989. 江西大吉山钨矿碳酸盐阶段白钨矿的氧同位 素组成 J]. 地球化学 (1):77-83.
- 张国新,谢越宁,虞福基,张鸿斌. 1997. 江西大吉山钨矿床不同成矿 阶段稳定同位素地球化学[J].地球学报,18(增刊):197-199.
- 张文兰,华仁民,王汝成. 2003. 大吉山钨矿中钨铌锰矿与富钨铌锰 矿的交生现象及其成因探讨[]. 矿床地质 22(2):158-165.
- 张文兰,华仁民,王汝成,李惠民,陈培荣. 2004. 江西大吉山五里亭 花岗岩单颗粒锆石 U-Pb 同位素年龄及其地质意义探讨[J]. 地 质学报,78(3)352-357.
- 张文兰,华仁民,王汝成,陈培荣,李惠民. 2006. 赣南大吉山花岗岩 成岩与钨矿成矿年龄的研究 []. 地质学报,80(7),956-962.
- 张文兰,王汝成,华仁民,车旭东.2009.华南一种含钨花岗岩的确定 及成因机制初探──来自大吉山 69♯岩体中浸染状钨团块的证 瓶」].矿物学报(增刊):41-42.
- Beuchat S , Moritza R and Pettkeb T. 2004. Fluid evolution in the W-Cu-Zn-Pb San Cristobal vein , Peru : Fluid inclusion and stable isotope evidence J J. Chem. Geol. , 210 : 201-224.
- Dubessy J. 1984. Simulation des équilibres chimiques dans le système C-O-H : Conséquences métodologiques pour les inclusions fluides[ J ]. Bull. Minéral. , 107 : 155-168.
- Giamello M, Protano G, Riccobono F, et al. 1992. The W-Mo deposit of Perda Majori (SE Sardinia, Italy): A fluid inclusion study of ore and gangue mineral [J]. Eur. J. Mineral, 4:1079-1084.
- Goldstein R H and Reynolds T J. 1994. Systematics of fluid inclusions in diagenetic mineral. [R]. SEPM Short Course, 31:199.
- Goldstein R H. 2003. Petrographic analysis of fluid inclusions [A]. In : Samson I, Anderson A and Marshall D, eds. Fluid inclusions-analysis and interpretation [R]. Mineralogical Association of Canada, Short Course Series, 32:9-53.
- Hall D L , Sterner S M and Bodnar R J. 1988. Freezing point depression of NaCl-KCl-H<sub>2</sub>O solutions J ]. Econ. Geol. , 83:197-202.
- Hedenquistn J W , Arribas A Jr and Reynolds T J. 1998. Evolution of an intrusion-centere hydrothermal system : Far Southeast -Lepanto porphyry and epithermal Cu-Au deposits, Philippines [ J ]. Econ. Geol., 93(4): 373-404.
- Higgins N C and Kerrich R. 1982. Progressive <sup>18</sup>O depletion during CO<sub>2</sub> separation from a carbon dioxide-rich hydrothermal fluid : Evidence from the Grey River tungsten deposit, Newfoundland J ]. Can. J. Earth. Sci., 19:2247-2257.
- Kreulen R and Schuiling R D. 1982. N<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub> fluids during formation of the Dôme de l 'Agout , France J J. Geochim. Cosmochim Acta , 46 : 193-203.
- Li G L , Hua R M , Zhang W L , Hu D Q , Wei X L , Huang X E , Xie L , Yao J M and Wang X D. 2011. He-Ar isotope composition of pyrite and wolframite in the Tieshanlong tungsten deposit , Jiangxi , China : Implications for fluid evolution [J]. Resource Geology , 66 (4): 356-366.

- Lynch J V G. 1989. Hydrothermal alteration , veining , and fluid inclusion characteristics of the Kalzas wolframite deposit , Yukon[ J ]. Can. J. Earth. Sci. , 26:2106-2115.
- Naden J and Shepherd T J. 1989. Role of methane and carbon dioxide in gold deposition J]. Nature , 342 : 793-795.
- O'Reilly C , Gallagher V and Feely M. 1997. Fluid inclusion study of the Ballinglen W-Sn-sulphide mineralization , SE Ireland [ J ]. Mineralium Deposita , 32 : 569-580.
- Polya D A. 1989. Chemistry of the main-stage ore-forming fluids of the Panasqueira W-Cu ( Ag ).Sn deposit. Portugal : Implications for models of ore genesis [ J ]. Econ. Geol. ,84 :1134-1152.
- Ramboz C , Schnapper D and Dubessy J. 1985. The P-V-T-X-fO<sub>2</sub> evolution of H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>-bearing fluids in a wolframite vein : Reconstruction from fluid inclusion studies J J. Geochim. Cosmochim. Acta , 49 : 205-219.
- Roedder E. 1984. Fluid inclusions M J. Mineralogical Society of America, Reviews in Mineralogy, 12:644.
- Samson I M. 1990. Fluid evolution and mineralization in a subvolcanic granite stock: The Mount Pleasant W-Mo-Sn deposits, New Brunswick, Canada J J. Econ. Geol., 85:145-163.
- Seal R R II , Clark A H and Morrissey C J. 1987. Stockwork tungsten

(scheelite)-molybdenum mineralization, Lake George, Southwestern New Brunswick [J]. Econ. Geol., 82:1259-1282.

- Shepherd T J , RanKin A and Alderton D H M. 1985. A practical guide to fluid inclusion studies M]. Blackie & Son Limited. 154p.
- Sibaon R H, Moore J M and Rankin A H. 1975. Seismic pumping : A hydrothermal fluid transport mechanism[ J ]. Journal of the Geological Society, 131(6):653-659.
- So C S and Yun S T. 1994. Origin and evolution of W-Mo-producing fluids in a granitic hydrothermal system: Geochemical studies of quartz vein deposits around the Susan granite, Hwanggangri district, Republic of Korea J. Econ. Geol. , 89:246-267.
- Wang X D , Ni P , Jiang S Y , Zhao K D and Wang T G. 2010. Origin of ore-forming fluids of the Piaotang tungsten deposit in Jiangxi Province: Evidence from helium and argon isotopes[J]. Chinese Science Bulletin , 55(7):628-634.
- Wilkinson J J. 2001. Fluid inclusions in hydrothermal ore deposits J . Lithos , 55 : 229-272.
- 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 mNaCl[J]. Econ. Geol., 95:143-182.