

内蒙古红花尔基白钨矿矿床流体包裹体研究*

郭志军¹, 李进文^{2* * *}, 黄蒙辉³, 郭万军⁴, 董旭舟⁵, 田京^{2,5}, 杨郅城², 余宏全²,
向安平², 康永建²

(1 北京矿冶研究总院 矿物加工科学与技术国家重点实验室, 北京 102628; 2 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; 3 内蒙古地质矿产勘查院, 内蒙古 呼和浩特 010011; 4 内蒙古自治区第六地质矿产勘查开发院, 内蒙古 海拉尔 021000; 5 中国地质大学地球科学与资源学院, 北京 100083)

摘 要 红花尔基白钨矿矿床为内蒙古大兴安岭中北段地区新发现的一处钨矿规模接近大型的 W-Mo 矿床。文章通过系统的岩相学、矿相学、流体包裹体和碳、氢、氧同位素研究, 表明红花尔基白钨矿矿床属岩浆期后热液充填-交代矿床, 可划分为钾长石-钠长石阶段→白钨矿-石英阶段→辉钼矿-石英阶段→铜、铁、铅、锌硫化物-石英阶段→碳酸盐-石英阶段 5 个成矿阶段。矿床内的白钨矿、石英以及碳酸盐中的流体包裹体均以富液相气液两相水溶液包裹体为主。白钨矿-石英阶段的均一温度范围为 290~395℃, 峰值为 360~370℃, 盐度 $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 范围为 0.88%~7.02%, 峰值为 2%~3%, 结合包裹体激光拉曼分析, 得出与钨矿形成有关的流体为中高温、低盐度的 NaCl-H₂O 体系的结论。白钨矿和石英的 H-O 以及碳酸盐的 C-H-O 同位素特征表明, 成矿流体主要是岩浆水, 并有少量大气降水的混合。成矿流体为岩浆结晶分异作用形成的富钨等成矿元素的热液。矿区花岗岩的云英岩化可能将钙萃取进入流体, 参与白钨矿结晶、沉淀。

关键词 地球化学; 流体包裹体; 白钨矿; 碳氢氧同位素; 红花尔基; 内蒙古

中图分类号: P618.67

文献标志码: A

Characteristics of ore-forming fluid in Honghuaerji scheelite deposit, Inner Mongolia

GUO ZhiJun¹, LI JinWen², HUANG MengHui³, GUO WanJun⁴, DONG XuZhou⁵, TIAN Jing^{2,5},
YANG YunCheng², SHE HongQuan², XIANG AnPing² and KANG YongJian²

(1 State Key Laboratory of Mineral Processing Science and Technology, Beijing General Research Institute of Mining and Metallurgy, Beijing 102628, China; 2 MLR Key Laboratory of Metallogeny and Mineral Assessment, Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China; 3 Inner Mongolia Institute of Geology and Mineral Exploration, Hohhot 010011, Inner Mongolia, China; 4 Inner Mongolia Sixth Geological Mineral Exploration Institute, Hailar 021000, Inner Mongolia, China; 5 School of Earth Science and Mineral Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

Abstract

The Honghuaerji scheelite deposit is a newly discovered large W-Mo deposit in the middle and northern Da Hinggan Mountains, Inner Mongolia. Ore petrography, fluid inclusions and C-H-O isotopic compositions show that the Honghuaerji deposit was formed by post-magmatic hydrothermal process, which can be divided into five ore-forming stages: potassic feldspar-albite stage, scheelite-quartz stage, molybdenite-quartz stage, Cu-Pb-Zn-Fe

* 本文得到科技部“973”项目(编号: 2013CB428805)和中国地质调查局地质调查项目(编号: 科[2013]01-042-003)联合资助
第一作者简介 郭志军, 男, 1988 年生, 硕士, 助理工程师, 主要从事矿床学及工艺矿物学研究。Email: GHN-07@163.com
* * 通讯作者 李进文, 男, 1964 年生, 博士, 研究员, 主要从事矿床学及矿产勘查学研究。Email: lijnwen958@sohu.com
收稿日期 2014-12-31; 改回日期 2015-07-30。张绮玲编辑。

metal sulfides-quartz stage and carbonate-quartz stage. The fluid inclusion types in scheelite, quartz and carbonate are mainly liquid-rich two-phase inclusions. The data show that the homogeneous temperatures of fluid inclusions of the scheelite-quartz stage are $290 \sim 395^{\circ}\text{C}$, with the peak of $360 \sim 370^{\circ}\text{C}$, and the salinities are $0.88\% \sim 7.02\%$, with the peak of $2\% \sim 3\%$. Combined with the Laser Raman analysis of the fluid inclusions, the authors have reached the conclusion that the scheelite-related fluids were of the medium-high temperature and low salinity $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ fluid system. An analysis of C-H-O isotope reveals that the hydrothermal fluids were mainly of magmatic hydrothermal fluids, mixed with a little meteoric water. Studies indicate that the fluid related to tungsten mineralization might have been derived mainly from crystallization and differentiation of magma, and the Ca^{2+} was probably released from the plagioclase by greisenization.

Key words: geochemistry, fluid inclusion, scheelite, C-H-O isotope, Honghuaerji, Inner Mongolia

内蒙古大兴安岭中北段地区是中国重要的铜、钼、铅、锌、银多金属成矿区,近年来在该区新发现了红花尔基白钨矿矿床,矿床规模有望达到大型,且为区域首例钨矿床,使得区内有色金属矿种类型更加丰富。笔者对矿床的成岩成矿时代以及成矿岩体的地球化学和同位素等特征进行了详细的研究(向安平等,2014;郭志军等,2014;2015),认为矿床形成于燕山早期(早侏罗世 $\sim 179\text{ Ma}$),成矿岩体为经历了高度结晶分异作用的 I 型花岗岩,且源岩物质来自亏损地幔,在新元古代加入下地壳物质。以上研究成果对认识矿床以及区域成矿规律具有重要的参考价值,但是对矿床地质特征的研究却较少,也未进行成矿流体特征及成矿作用的系统研究,限制了对矿床成因及成矿作用机制的全面认识。因此,本文通过系统的野外观测和岩相学研究,在查明红花尔基白钨矿矿床地质特征且详细分析各成矿阶段热液蚀变和矿化特征的基础上,对不同蚀变、矿化阶段形成的白钨矿、石英以及碳酸盐等矿物进行了详细的流体包裹体岩相学、显微测温、激光拉曼探针分析以及碳、氢、氧同位素研究。据此,探讨了红花尔基白钨矿矿床的成矿流体特征、流体来源、演化以及成矿作用机制等相关问题。

1 区域地质背景

红花尔基白钨矿矿床位于中亚造山带东段,区域受前中生代古亚洲洋构造域演化以及中生代蒙古-鄂霍茨克洋构造体系和滨太平洋构造体系的叠加影响,构造-岩浆作用复杂(王东方等,1984)。区域内地层出露较齐全,从古元古界至新生界均有分布,其中以早古生界奥陶系和泥盆系为主,次为中生界侏罗系等。出露地层由古到新分别为古元古界兴

华渡口群(Pt_1x),奥陶系下-中统多宝山组($\text{O}_{1-2}d$)、中-上统裸河组($\text{O}_{2-3}lh$),泥盆系下-中统泥陂河组($\text{D}_{1-2}n$)、中-上统大民山组($\text{D}_{2-3}d$),石炭系下统红水泉组(C_1h)、莫尔根河组(C_1m),侏罗系上统满克头鄂博组(J_3mk)、玛尼吐组(J_3mn)和白音高老组(J_3b),白垩系下统梅勒图组(K_1m)以及第四系(Q)。区域上,古生代和中生代岩浆侵入和喷发活动较强烈,岩浆岩大致呈北东向展布,且多与内生有色金属矿床的形成密切相关。早古生代岩浆作用以海相喷发活动为主,晚古生代则以岩浆侵入活动为主,形成中酸性侵入岩体;中生代岩浆活动非常频繁,三叠纪—中侏罗世以花岗质侵入岩为主,中-晚侏罗世到早白垩世则以双峰式陆相火山-次火山活动为主。区域构造发育且十分复杂。前中生代,以轴向北东的线性褶皱构造及北东向断裂构造为主,并伴有北西向横张断裂及近南北向、近东西向断裂构造片段,基本奠定了本区的构造格局。中生代以来,印支期构造变形微弱,燕山期构造变动最为强烈,主要表现为断裂作用,在继承和发展基底断裂构造的同时,形成了一些北东-北北东向断裂和北西向横张断裂。区内各部分断裂源自中生代火山机构中环状、放射状断裂,褶皱构造为一些轴向北东-北北东向开阔的短轴背、向斜。北西向和北东向的断裂构造、岩浆侵入接触构造以及层间断裂裂隙是区域内生多金属矿床的重要控矿构造。区域上已发现的内生金属矿床多形成于燕山期,主要以铜、钼、铅、锌、银、金、铁矿床为主(图 1a),包括乌奴格吐山、八大关、八八一斑岩型 Cu-Mo 矿床,得尔布尔、二道河子、东珺热液型 Pb-Zn 矿床,额仁陶勒盖浅成低温热液型 Ag 矿床,岔路口斑岩型 Mo 矿床,二道河砂卡岩型 Pb-Zn-Ag 矿床等。

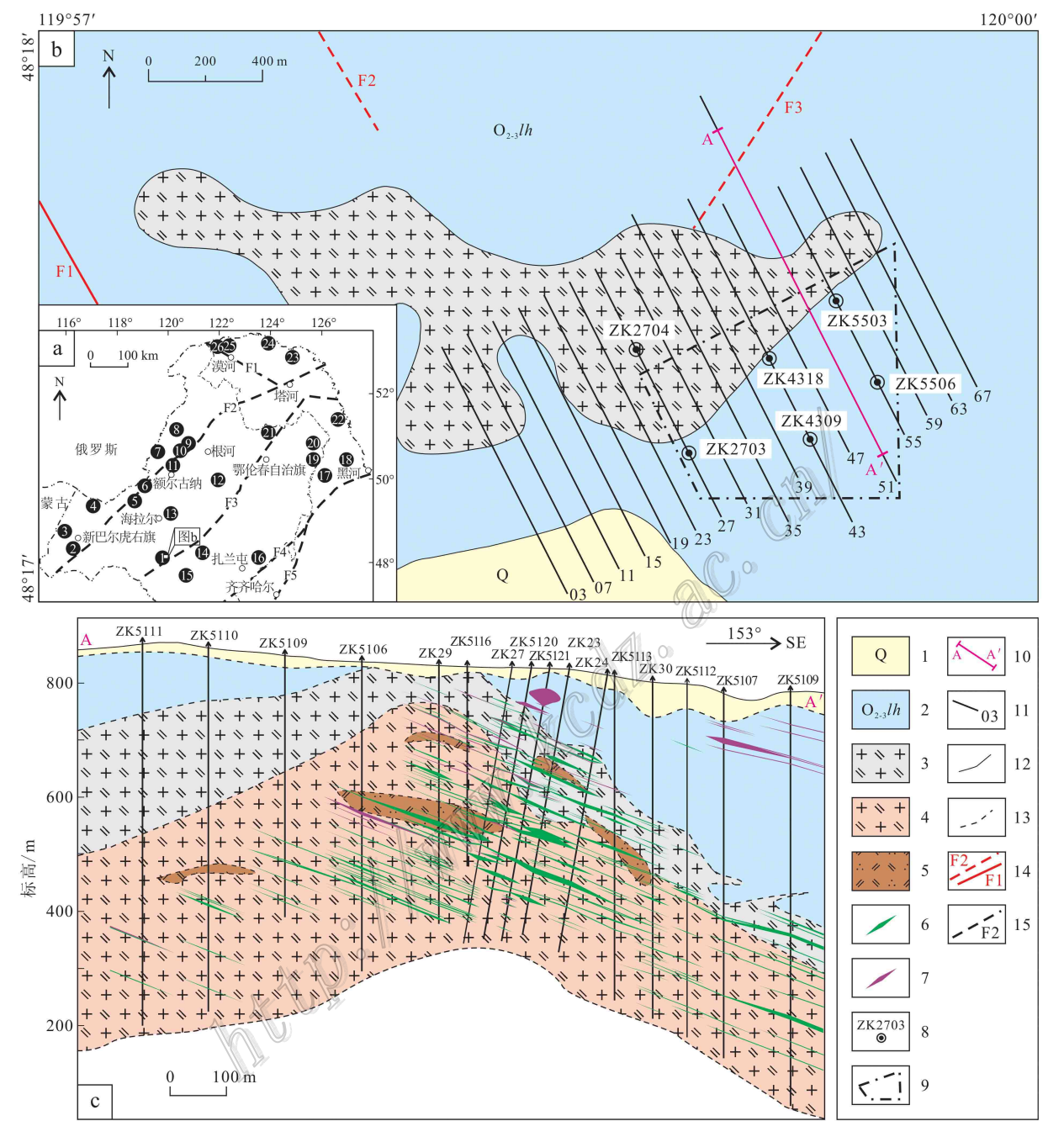


图 1 大兴安岭中北段中生代典型矿床分布图(a)、红花尔基白钨矿矿床基岩地质简图(b)和勘探线剖面 A-A' 图(c)(图 a 据 武广等,2014 修改;图 b 和 c 据内蒙古第六地质矿产勘查开发有限公司详查资料,2013 修改)

1—第四系; 2—奥陶系裸河组: 变质粉砂岩; 3—灰白色二长花岗岩; 4—肉红色二长花岗岩; 5—石英二长岩; 6—钨矿体; 7—钼矿体; 8—钻孔及编号; 9—矿化集中位置; 10—勘探线剖面位置; 11—勘探线及编号; 12—地质界线; 13—岩性界线; 14—断裂; 15—区域断裂

矿床名称: ①—红花尔基白钨矿矿床; ②—额仁陶勒盖银矿床; ③—甲乌拉-查干布拉根铅锌银多金属矿床; ④—乌奴格吐山铜钼矿床; ⑤—四五牧场金矿床; ⑥—八大关铜钼矿; ⑦—小伊诺盖沟金矿; ⑧—太平川铜钼矿; ⑨—得耳布尔铅锌矿床; ⑩—二道河子铅锌矿床; ⑪—东珥铅锌银矿床; ⑫—外新河钼矿床; ⑬—谢尔塔拉铁锌矿床; ⑭—八十公里铁锌矿床; ⑮—二道河铅锌银矿床; ⑯—太平沟铜钼矿床; ⑰—争光金矿床; ⑱—三道湾子金矿床; ⑲—三矿沟铁铜矿床; ⑳—古利库金矿床; ㉑—岔路口钼矿床; ㉒—旁开门金矿床; ㉓—二十一站铜金矿床; ㉔—二根河金矿床; ㉕—老沟金矿床; ㉖—砂宝斯金矿床

图 1a 中断裂名称: F1—塔河-漠河断裂; F2—得尔布干断裂; F3—头道桥-鄂伦春断裂; F4—二连-贺根山-黑河断裂; F5—嫩江断裂

Fig. 1 Distribution of typical deposits formed in Mesozoic in center-northern Da Hinggan Mountains (a), schematic geological map (b) and NW-SE section (c) of the Honghuaerji scheelite deposit (Fig. 1a modified after Wu et al., 2014; Fig. 1b and 1c modified after Inner Mongolia Sixth Geological Mineral Exploration Institute, 2013)

1—Quaternary: Sand; 2—Ordovician Luohe Formation: Siltstone; 3—Gray Monzogranite; 4—Reddish monzogranite; 5—Quartz monzonite; 6—Tungsten orebody; 7—Molybdenum orebody; 8—Drilling hole and its number; 9—Extent of property; 10—Location of section; 11—Prospecting line and its number; 12—Geological boundary; 13—Border of lithology; 14—Faults; 15—Regional faults

Major deposits: ①—Honghuaerji scheelite deposit; ②—Erentaolegai Ag-Mn deposit; ③—Jiawula-Chaganbulagen Pb-Zn-Ag deposit; ④—Wunugutushan Cu-Mo deposit; ⑤—Siwumuchang Au deposit; ⑥—Badaguan Cu-Mo deposit; ⑦—Xiaoyinuogai Au deposit; ⑧—Taipingchuan Mo-Cu deposit; ⑨—Derbuer Pb-Zn deposit; ⑩—Erdaohazi Pb-Zn deposit; ⑪—Dongjun Pb-Zn-Ag deposit; ⑫—Waixinhe Mo deposit; ⑬—Xieertala Fe-Zn deposit; ⑭—Bashigongli Fe-Zn deposit; ⑮—Erdaohu Pb-Zn-Ag deposit; ⑯—Taipinggou Cu-Mo deposit; ⑰—Zhengguang Au deposit; ⑱—Sandaowan Au deposit; ⑲—Sankuanggou Fe-Cu deposit; ⑳—Guliku Au deposit; ㉑—Chalukou Mo deposit; ㉒—Pangkaimen Au deposit; ㉓—Ershiyizhan Cu-Au deposit; ㉔—Ergenhe Au deposit; ㉕—Laogou Au deposit; ㉖—Shabaosi Au deposit

Names of numbered faults in Fig. 1a: F1—Tayuan-Mohe fault; F2—Derbugan fault; F3—Toudaoqiao-Oroqen fault; F4—Erlian-Hegenshan-Heihe fault; F5—Nenjiang fault

2 矿床地质

红花尔基白钨矿矿床位于内蒙古呼伦贝尔市海拉尔市南 120 km 处(图 1a),行政区划属鄂温克族自治旗红花尔基镇管辖,矿区面积 1.29 km²。矿区地层主要为奥陶系中-上统裸河组(O₂₋₃lh)和第四系(Q)(图 1b)。裸河组地层岩性主要为变质粉砂岩,局部劈理发育,变为板岩。第四系主要由风成砂、现代冲积、坡积物组成,分布于河谷及宽缓沟谷中。矿区构造主要为断裂构造,有 2 条较大断裂 F1(伊敏河断裂)和 F7,并根据物探资料推测断裂 6 条(F2、F3、F4、F5、F6 和 F8),其中北西向断裂 4 条(F1、F2、F3、F4)北东向断裂 4 条(F5、F6、F7、F8)。矿区内各断裂构造均未延伸至矿床范围,对矿体无破坏作用。矿区出露的侵入岩种类较少,主要是二长花岗岩和石英二长岩(年龄分别为 179.0~179.2 Ma 和 178.6 Ma 郭志军等,2015)。赋矿围岩主要为二长花岗岩,侵入于裸河组变质粉砂岩地层中。花岗岩体自下至上岩性略有变化:下部为肉红色二长花岗岩,其上为灰白色二长花岗岩,石英二长岩在上述两种花岗岩中以椭圆状或不规则状包体形式存在。

矿床钨(钼)矿体皆为隐伏矿体,埋深 50~610 m。据 WO₃ 和 Mo 的工业品位(WO₃: 0.12%; Mo: 0.06%)和边界品位(WO₃: 0.064%; Mo: 0.03%)圈定的矿体在勘探线剖面上主要呈平行脉状,产状较平缓(图 1c)。成矿元素分带性显著,整体上,辉钼矿主要产在矿床的中上部,而白钨矿则大部分产在矿床的中下部,形成‘上钼下钨’的元素空间分带特征。钨矿体主要产在花岗岩体和地层的内接触带,赋存

在花岗岩体中。矿体总体走向北东 39°,倾向南东 129°,倾角 23°左右,产状稳定,形态简单,偶见分枝复合、膨胀收缩现象。矿体产状和岩体与地层接触带产状基本一致,矿体组合为一近于平行的条带状钨矿脉带,该矿脉带分布范围长 1800 m,宽 1000 m。钼矿体产状、形态与钨矿体基本一致,在裸河组变质粉砂岩和花岗岩体中上部均有分布,与钨矿体的关系为异体共生关系。据最新详查结果(内蒙古第六地质矿产勘探开发有限责任公司,2013),332+333 钨矿石资源量 1851.71 万吨,WO₃ 金属量 47628.67 吨,矿体平均品位 $w(WO_3)$ 为 0.257%,有希望成为大型钨矿床;332+333 钼矿石量 261.23 万吨,Mo 金属量 3177.56 吨,平均品位 $w(Mo)$ 为 0.12%,可综合回收利用。

矿床矿石类型较单一,按照主要金属矿物组合可划分为白钨矿型矿石、辉钼矿型矿石和白钨矿-辉钼矿型矿石(图 2)按照矿石构造可将矿石划分为脉状矿石以及微量浸染状矿石。矿石矿物主要为白钨矿,次为辉钼矿,同时可见少量黄铜矿、方铅矿、闪锌矿和黄铁矿等。脉石矿物有石英、白云母、绢云母、碳酸盐、绿泥石、钾长石、钠长石等。白钨矿是最主要的矿石矿物,主要呈粗大团块状颗粒不均匀地嵌布于石英脉中,脉宽一般 1~2 cm,偶尔呈浸染状分布在奥陶系裸河组变质粉砂岩中。辉钼矿主要呈细脉状、团块状、条带状产在石英脉壁或脉中。黄铜矿、方铅矿、闪锌矿、黄铁矿等金属硫化物大部分产在硫化物石英脉中。矿脉之间产状关系简单,大致呈平行产出,少见矿脉间的复杂穿插关系。矿石结构主要有自形-半自形粒状结构、他形粒状结构、乳浊状结构、压碎结构、鳞片状结构等。矿石构造以脉

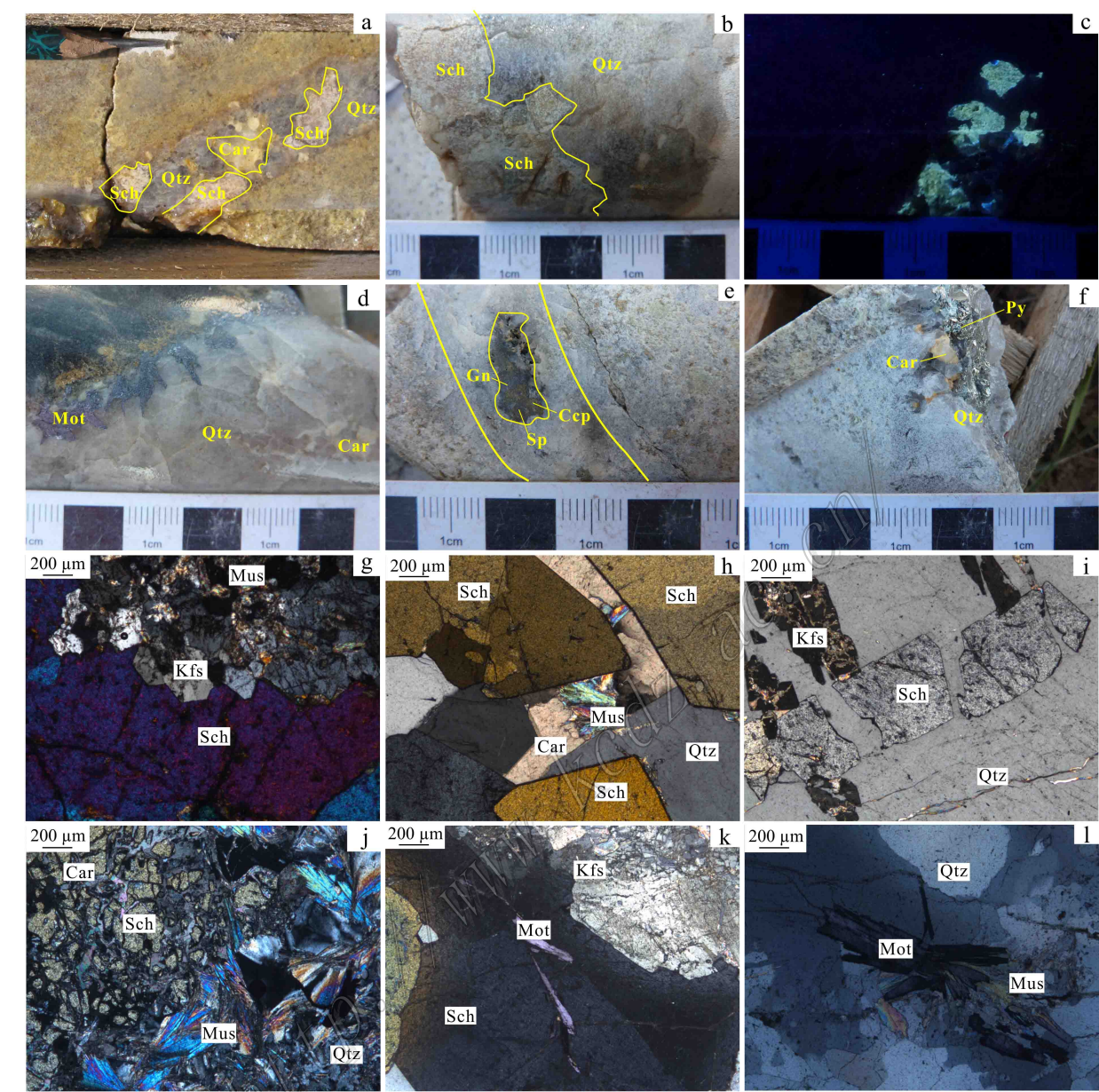


图 2 红花尔基白钨矿矿床代表性矿石手标本及镜下照片

a~c. 白钨矿型矿石, 其中 c 为紫外光灯下照片; d. 辉钼矿型矿石; e. 黄铜矿、方铅矿、闪锌矿石英脉; f. 黄铁矿石英脉; g. 白钨矿与钾长石共生, 钾长石自形程度更高, 早于白钨矿形成; h. 白钨矿呈自形晶与石英、白云母、碳酸盐矿物共生, 白钨矿最早, 碳酸盐矿物最晚; i. 白钨矿颗粒截穿钾长石颗粒, 整体碎裂后被石英充填, 生成顺序依次为钾长石、白钨矿、石英; j. 碎裂的白钨矿颗粒被碳酸盐矿物充填; k. 辉钼矿充填在白钨矿颗粒的裂隙中, 辉钼矿生成晚于白钨矿; l. 辉钼矿呈鳞片状切穿云英岩化形成的白云母, 辉钼矿晚于白云母生成

Kfs—钾长石; Sch—白钨矿; Mot—辉钼矿; Qtz—石英; Ccp—黄铜矿; Gn—方铅矿; Sp—闪锌矿; Py—黄铁矿; Mus—白云母; Car—碳酸盐

Fig. 2 Photographs and microphotographs of ores from the Honghuaerji scheelite deposit

a~c. Scheelite ore, and photo (c) under the UV lamp; d. Molybdenite ore; e. Chalcopyrite-, galena-, sphalerite-quartz vein; f. Pyrite-quartz vein; g. Intergrowths of scheelite and K-feldspar; h. Euhedral scheelite intergrowth with quartz, muscovite and carbonate; i. The relations of scheelite, K-feldspar and quartz; j. Carbonate filling the fractures of scheelite; k. Molybdenite filling the cracks of scheelite; l. Muscovite cut by molybdenite

Kfs—K-feldspar; Sch—Scheelite; Mot—Molybdenite; Qtz—Quartz; Ccp—Chalcopyrite; Gn—Galena; Sp—Sphalerite; Py—Pyrite; Mus—Muscovite; Car—Carbonate



图 3 红花尔基白钨矿矿床典型蚀变特征

- a. 钾长石呈斑晶嵌布在二长花岗岩中; b. 钠长石呈斑晶嵌布在二长花岗岩中; c. 钾长石石英脉; d. 云英岩; e. 云英岩脉; f. 碳酸盐石英脉, 碳酸盐生长在石英晶洞中; g. 自形的钾长石与他形石英共生; h. 云英岩化形成的白云母和石英; i. 斜长石的绢云母化和碳酸盐化; j. 斜长石的白云母化和碳酸盐化; k. 黑云母的绿泥石化和碳酸盐化; l. 碳酸盐石英脉, 石英呈晶牙状
- Kfs—钾长石; Ab—钠长石; Pl—斜长石; Qtz—石英; Mus—白云母; Chl—绿泥石; Car—碳酸盐矿物

Fig. 3 Typical alterations of the Honghuaerji scheelite deposit

- a. K-feldspar phenocryst embedded into the monzogranite; b. Albite phenocryst embedded into the monzogranite; c. K-feldspar-quartz vein; d. Greisen; e. Greisen vein; f. Carbonate-quartz vein; g. Intergrowths of euhedral K-feldspar and xenomorphic quartz; h. Greisen; i. Sericitization and carbonatation of plagioclase; j. Sericitization and carbonatation of plagioclase; k. Chloritization and carbonatation of biotite; l. Carbonate-quartz vein

Kfs—K-feldspar; Ab—Albite; Pl—Plagioclase; Qtz—Quartz; Mus—Muscovite; Chl—Chlorite; Car—Carbonate

状、团块状、浸染状、条带状等为主。

矿化蚀变主要发育在花岗岩体内部, 其次是与

地层的接触带以及外接触带的变质粉砂岩。岩体内部是白钨矿矿化最强的位置, 相应地与矿化有关的

热液蚀变作用也较发育,主要有钾长石化、钠长石化、云英岩化、硅化、绢云母化、绿泥石化、高岭土化、碳酸盐化等,也可见较弱的辉钼矿化、黄铜矿化、方铅矿化、闪锌矿化、黄铁矿化等金属硫化物蚀变。钾长石化和钠长石化主要以面型分布,多呈斑晶嵌布在岩体中(局部见钾、钠长石石英细脉),在钾长石化、钠长石化之上,又叠加了脉状的云英岩化、硅化和碳酸盐化等(图 3),白钨矿主要在云英岩化阶段形成。从岩体内部向上到其与地层的接触带,与白钨矿矿化相关的蚀变作用减弱,而与辉钼矿矿化相关的热液蚀变现象开始增强,主要有黄铜矿化、方铅矿化、闪锌矿化、黄铁矿化等金属硫化物蚀变,以及绢云母化、白云母化、绿泥石化等。

根据钻孔编录所揭示的矿脉产状以及围岩蚀变特征,结合手标本矿石构造观察和镜下矿石结构鉴定,认为本矿床主要经历了花岗岩浆期后热液充填-交代成矿作用,可划分为以下 5 个成矿阶段(图 4):

I 钾长石、钠长石阶段,主要为钾长石和钠长石交代花岗岩,以形成碱性长石斑晶以及少量碱性长石石英脉为特征。在含矿石英脉中,钾长石的自形程度明显高于白钨矿,早于白钨矿形成(图 2g)。此时体系温度相对较高,基本不产生钨、钼矿化。

II 白钨矿-石英阶段,此阶段为成矿的主要阶段,主要形成白钨矿、石英、钾长石、钠长石、白云母、绢云母及少量辉钼矿等。云英岩化在此阶段较为发育,形成矿区大面积出现的云英岩和云英岩化花岗岩。在含矿石英脉中,白钨矿的自形程度很高,结晶颗粒粗大,同时,镜下可见白钨矿晶体切穿钾长石晶体,其后晶体破碎,被结晶的石英包裹,说明白钨矿的形成晚于钾长石,而早于石英(图 2i)。在镜下,还可见到辉钼矿充填在白钨矿的晶体裂隙中,说明白钨矿早于辉钼矿形成,这一点从矿床“上钼下钨”的成矿元素空间分带特征上也可得到印证。

III 辉钼矿-石英阶段,此阶段成矿热液进一步向岩体边部和外围运移,出现大量辉钼矿,主要形成辉钼矿、石英、白云母、绢云母及少量白钨矿等。镜下见到鳞片状辉钼矿集合体切穿云英岩化形成的白云母,说明辉钼矿晚于白云母形成(图 2l)。此阶段云英岩化减弱,硅化、绢云母化增强。

IV 铜、铁、铅、锌硫化物-石英阶段,主要形成石英、黄铜矿、黄铁矿、方铅矿、闪锌矿、绢云母、绿泥石和高岭石等。成矿热液的温度大幅度降低,辉钼矿已基本沉淀完成,热液携带的其它金属元素开始结晶沉淀。此阶段绢云母化、硅化、绿泥石化和高岭

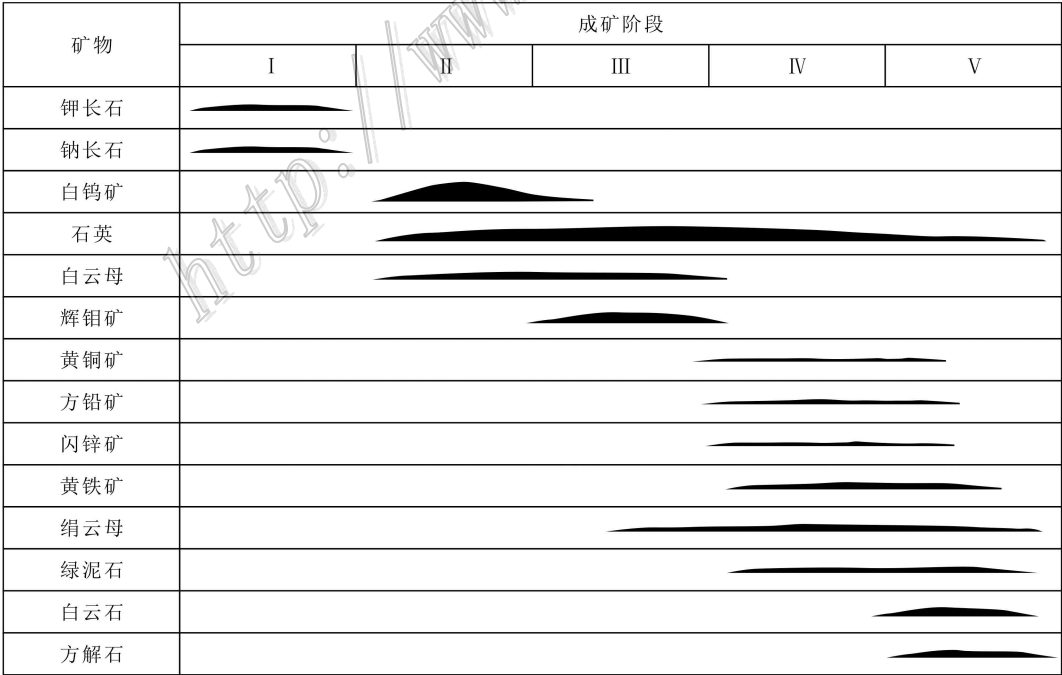


图 4 红花尔基白钨矿矿床成矿阶段划分及矿物生成顺序(宽度表示各矿物的分布范围,高度表示其相对含量)

Fig. 4 Mineral paragenesis and ore-forming stages of the Honghuaerji scheelite deposit (The width indicates the distribution range of the mineral, and the relative content of each mineral is represented by the thickness)

表 1 红花尔基白钨矿矿床包裹体样品采样位置及特征描述

Table 1 Locations and characteristics of the samples from the Honghuaerji scheelite deposit

样品编号	成矿阶段	采样位置	样品手标本及镜下岩(矿)相学特征简述	测试矿物
H1101-2	Ⅱ 阶段	ZK1101, 259 m	白钨矿石英脉 矿物组合为石英、白钨矿、白云母等	Sch, Qtz
H27-12		ZK27, 63 m	白钨矿石英脉 矿物组合为石英、白钨矿、白云母等	Sch, Qtz
H27-37		ZK27, 351m	白钨矿石英脉 矿物组合为石英、白钨矿、白云母等	Sch, Qtz
HH4309-73		ZK4309, 315 m	白钨矿石英脉 矿物组合为石英、白钨矿,二者含量相当	Sch, Qtz
HH4318-15		ZK4318, 393 m	白钨矿石英脉 矿物组合为石英、白钨矿、白云母等	Sch, Qtz
HH4318-20		ZK4318, 123 m	白钨矿石英脉 矿物组合为石英、白钨矿、白云母等	Sch, Qtz
HH4318-22		ZK4318, 176 m	白钨矿石英脉 白钨矿红棕色,矿物组合为石英、白钨矿、白云母等	Sch, Qtz
HH5506-51		ZK5506, 455 m	白钨矿石英脉 白钨矿浅棕色,矿物组合为石英、白钨矿、碳酸盐矿物等	Sch, Qtz, Car
H1-1		E119°59', N48°17'	云英岩脉 石英呈晶簇,白云母呈片状,大小 1~5 mm	Qtz
H5909-10		ZK5909, 540 m	云英岩脉 矿物成为主要为石英,还有部分白云母等	Qtz
H3908-1	Ⅲ 阶段	ZK3908, 137 m	辉钼矿石英脉 矿物组合为石英、辉钼矿,还有少量白云母等	Qtz
HH2704-04		ZK2704, 87 m	辉钼矿石英脉 矿物组合为石英、辉钼矿,还有少量白云母等	Qtz
HH4309-06		ZK4309, 94 m	辉钼矿石英脉 矿物组合为石英、辉钼矿,还有少量碳酸盐矿物、黄铁矿等	Qtz
HH4309-49		ZK4309, 267 m	辉钼矿石英脉 矿物组合为石英、辉钼矿等,脉壁蚀变较强	Qtz
HH5503-07	Ⅳ 阶段	ZK5503, 60 m	黄铜矿石英脉 矿物组合为石英、黄铜矿、绢云母及少量碳酸盐矿物等	Qtz
H0302-2		ZK0302, 216 m	黄铁矿方铅闪锌矿石英脉 矿物组合为石英、黄铁矿、方铅矿和闪锌矿等	Qtz
H4322-2		ZK4322, 265 m	黄铁矿石英脉 矿物组合为石英、黄铁矿、绢云母等	Qtz
HH5506-43		ZK5506, 341 m	黄铁矿石英脉 矿物组合为石英、黄铁矿、绢云母等	Qtz
H27-5	Ⅴ 阶段	ZK27, 34 m	石英脉 矿物组合为石英,还有少量碳酸盐矿物、绢云母等	Qtz
H27-40		ZK27, 293 m	碳酸盐石英脉 矿物组合为石英、碳酸盐矿物、绢云母等	Qtz, Car
H5111-2		ZK5111, 534 m	碳酸盐石英脉 矿物组合为石英、碳酸盐矿物,还有少量黄铁矿等	Qtz, Car

注:Sch—白钨矿;Qtz—石英;Car—碳酸盐矿物。

土化较发育。

Ⅴ 碳酸盐-石英阶段,此阶段矿化已基本进入尾声,表现为此阶段形成的矿物沿早阶段形成的(含矿)石英脉裂隙和孔(晶)洞充填(图 3f、l),主要形成方解石、白云石、石英、绢云母以及少量铜、铁、铅、锌等的硫化物。

3 流体包裹体研究

3.1 样品特征与分析方法

流体包裹体样品均采自红花尔基白钨矿矿床钻孔岩芯以及地表云英岩化花岗岩露头中,包括不同成矿阶段的(含矿)石英脉样品共计 21 件,其中钻孔岩芯样品 20 件,地表露头样品 1 件。样品位置及岩(矿)石特征见表 1。将所采样品制成包裹体片,在显微镜下对不同期次矿物中的包裹体形态、类型及分布特征进行观察、鉴定。

流体包裹体显微测温 and 包裹体成分激光拉曼光谱分析均在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完成。测温仪器为英国 Linkam THMS G600 型显微冷热台,测温范围在 -196~+600℃,冷冻数据和加热数据精度

均为±0.1℃。样品最大镜域直径 1 cm。单个流体包裹体成分激光拉曼光谱分析所用仪器为英国 Renishaw 公司生产的 Renishaw-2000 型显微共焦激光拉曼光谱仪,激光波长 514 nm,激光功率 20 mW,激光束斑最小直径 1 μm,光谱分辨率 1~2 cm⁻¹。

3.2 岩相学特征与显微测温

除钾长石、钠长石阶段外,红花尔基白钨矿矿床的 4 个成矿阶段(白钨矿-石英阶段、辉钼矿-石英阶段、铜、铁、铅、锌硫化物-石英阶段和碳酸盐-石英阶段)中的白钨矿、石英以及碳酸盐矿物中均发育有流体包裹体。根据 Roedder(1984)和卢焕章等(2004)提出的流体包裹体在室温下相态分类准则及冷却回温过程中的相态变化,本次研究的包裹体主要为富液相气-液两相水溶液包裹体。对不同阶段各矿物中的流体包裹体,通过加温过程均一到液相,从而获得均一温度,根据所测冰点温度查冰点与盐度换算关系表(Bodnar, 1993),得到包裹体的盐度。包裹体测温数据结果见表 2。

(1) 白钨矿-石英阶段(Ⅱ 阶段)

主要对云英岩脉和白钨矿石英脉中的白钨矿和石英的流体包裹体进行观察和测温分析。白钨矿中主要为两相 H₂O 溶液包裹体,大部分液相 H₂O 体积

表 2 红花尔基白钨矿矿床流体包裹体测温结果

Table 2 Microthermometric data of fluid inclusions from the Honghuaerji scheelite deposit

成矿阶段	寄主矿物	数量	大小/ μm	气相分数/%	$t_{\text{m,ice}}/\text{^{\circ}C}$	$t_{\text{h}}/\text{^{\circ}C}$	$\omega(\text{NaCl}_{\text{eq}})/\%$
Ⅱ 阶段	白钨矿	83	4~35	10~50	-2.7~-0.5	291~382	0.88~4.49
	石英	86	4~35	10~50	-4.4~-0.6	290~395	1.06~7.02
Ⅲ 阶段	石英	37	6~36	10~40	-7.0~-0.7	262~382	1.23~10.49
Ⅳ 阶段	石英	49	4~34	5~30	-5.0~-0.9	189~334	4.34~7.86
Ⅴ 阶段	石英	23	5~24	5~40	-5.0~-0.7	163~248	1.23~7.86
	碳酸盐	36	3~50	5~30	-1.2~-0.6	151~276	1.06~3.87

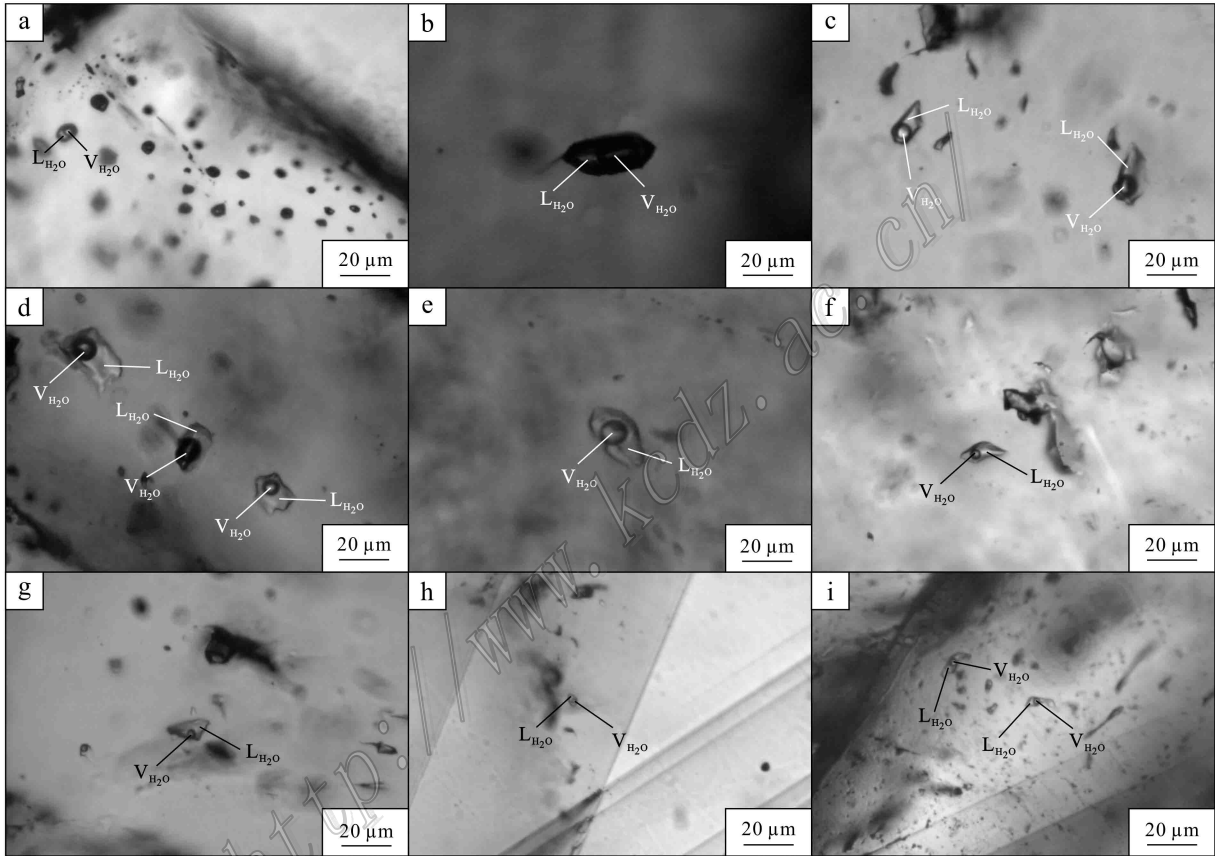


图 5 红花尔基白钨矿矿床流体包裹体显微照片

a. 白钨矿-石英阶段白钨矿中水溶液包裹体呈群体分布; b. 白钨矿-石英阶段白钨矿中水溶液包裹体呈孤立状分布; c. 白钨矿-石英阶段石英中水溶液包裹体; d. 辉钼矿-石英阶段石英中水溶液包裹体; e. 辉钼矿-石英阶段石英中水溶液包裹体呈孤立状分布; f. 铜、铁、铅、锌硫化物-石英阶段石英中水溶液包裹体; g. 碳酸盐-石英阶段石英中水溶液包裹体; h. 碳酸盐-石英阶段碳酸盐中水溶液包裹体呈孤立状分布; i. 碳酸盐-石英阶段碳酸盐中水溶液包裹体呈群体状分布

Fig. 5 Microphotographs of fluid inclusions from the Honghuaerji scheelite deposit

a. Primary aqueous inclusion in the scheelite of the scheelite-quartz stage; b. Primary aqueous inclusion in the scheelite of the scheelite-quartz stage; c. Primary aqueous inclusion in quartz of the scheelite-quartz stage; d. Primary aqueous inclusion in quartz of the molybdenite-quartz stage; e. Primary aqueous inclusion in quartz of the molybdenite-quartz stage; f. Primary aqueous inclusion in quartz of the Cu-Fe-Pb-Zn-quartz stage; g. Primary aqueous inclusion in quartz of the carbonate-quartz stage; h. Primary aqueous inclusion in carbonate of the carbonate-quartz stage; i. Primary aqueous inclusion in carbonate of the carbonate-quartz stage

分数大于 60 %。包裹体呈群体状(图 5a)或孤立状(图 5b)分布,形状多为长条形、椭圆形、圆形和不规则状等,部分包裹体颜色较暗,大小 4~35 μm 。石英中同样也为两相 H_2O 溶液包裹体,大部分液相

H₂O 体积分数大于 65%。包裹体呈群体状和孤立状分布,形状多为椭圆形、矩形和不规则状等(图 5c),气、液相多为无色,大小范围在 4~35 μm。该阶段所测流体包裹体的均一温度范围 290~395℃,峰值为 360~370℃,白钨矿中的流体包裹体的均一温度略高于石英的均一温度(图 6a);盐度 $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 范围为 0.88%~7.02%,峰值为 2%~3%(图 6b)。

(2) 辉钼矿-石英阶段(Ⅲ阶段)

对辉钼矿石英脉中石英的流体包裹体进行观察和测温,石英中主要为两相 H₂O 溶液包裹体,大部分液相 H₂O 的体积分数大于 65%。包裹体呈群体状或孤立状(图 5e)分布,形状多为长条形、矩形、椭圆形和不规则状,气、液相多为无色,大小范围在 6~36 μm。该阶段所测流体包裹体的均一温度范围为 262~382℃,峰值为 350~360℃(图 6c);盐度 $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 范围为 1.23%~10.29%,峰值为 4%~7%(图 6d)。

(3) 铜、铁、铅、锌硫化物-石英阶段(Ⅳ阶段)

主要对黄铜矿石英脉、黄铁矿石英脉、方铅矿石英脉和闪锌矿石英脉中石英的流体包裹体进行观察和测温分析。石英中主要为两相 H₂O 溶液包裹体,大部分液相 H₂O 的体积分数大于 75%。包裹体呈孤立状(图 5f)和群体状分布,形状多为长条形、矩形、椭圆形、三角形和不规则状,气、液相多为无色,大小范围在 4~34 μm。该阶段所测流体包裹体的均一温度范围为 189~334℃,峰值为 260~270℃(图 6e);盐度 $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 范围为 4.34%~7.86%,峰值为 4%~5%(图 6f)。

(4) 碳酸盐-石英阶段(Ⅴ阶段)

主要对碳酸盐石英脉中石英和碳酸盐的流体包裹体进行观察和测温分析。石英中主要为两相 H₂O 溶液包裹体,大部分液相 H₂O 体积分数大于 80%。包裹体多呈孤立状(图 5g)分布,形状多为长条形、矩形、椭圆形、三角形和不规则状,气、液相多为无色,大小范围在 5~24 μm。碳酸盐矿物中主要为两相 H₂O 溶液包裹体,大部分液相 H₂O 所占体积分数大于 75%。包裹体多呈孤立状(图 5h)分布,少数呈群体状(图 5i),形状多为矩形、椭圆形和不规则状,气、液相多为无色,大小范围在 3~50 μm。该阶段所测流体包裹体的均一温度范围为 151~276℃,峰值为 200~210℃(图 6g);盐度 $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 范围为 1.06%~7.86%,峰值为 1%~2%(图 6h)。

3.3 激光拉曼分析

分别对红花尔基白钨矿矿床中白钨矿石英脉、辉钼矿石英脉、黄铜矿石英脉、黄铁矿石英脉、方铅矿石英脉、闪锌矿石英脉和碳酸盐石英脉中具有代表性的流体包裹体开展了激光拉曼探针分析。测试结果(图 7)显示,成矿流体成分较为单一,液相和气相主要成分为 H₂O,从早阶段到晚阶段,H₂O 含量明显减少。拉曼测试结果与流体包裹体的岩相学观察及显微测温过程中的相变特征相符。

4 碳、氢、氧同位素组成

4.1 样品采集及分析方法

选择白钨矿单矿物样品 3 件及不同成矿阶段石英单矿物样品 10 件进行氢、氧同位素组成测试;另挑选碳酸盐单矿物样品 3 件进行碳、氢、氧同位素测试,具体分析测试项目、采样位置及产状见表 3。碳、氢、氧同位素分析测试在中国地质科学院矿产资源研究所同位素实验室完成,测试仪器为 MAT253EM 质谱仪。挑选出用于氢和氧同位素测试的单矿物,纯度达 99% 以上。单矿物氧同位素分析应用 BrF₅ 法(Clayton et al., 1963)。将纯净的矿物样品与 BrF₅ 反应 15 h,萃取氧;分离出的氧进入 CO₂ 转化系统,温度为 700℃,时间为 12 min,最后收集 CO₂ (Mao et al., 2002)。氢同位素分析采用爆裂法。加热单矿物包裹体样品使其爆裂,释放出挥发分,提取水蒸气,在 400℃ 条件下使水与锌反应 30 min 产生氢气,用液氮冷冻后,收集到有活性碳的样品瓶中(Coleman et al., 1982)。流体包裹体中碳同位素分析,也采用加热碳酸盐包裹体样品使其爆裂,释放出 CO₂, $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$ 值直接从 CO₂ 获得。碳同位素组成以 V-PDB 为标准,氢、氧同位素组成以 V-SMOW 为标准,碳和氧同位素分析精度为 $\pm 0.2\text{‰}$,氢同位素分析精度为 $\pm 2\text{‰}$ 。

4.2 分析结果

碳、氢、氧同位素组成特征见表 3。白钨矿-石英阶段(Ⅱ阶段)的 3 件白钨矿样品中除 HH5503-26 未测定氢同位素之外,其余 2 件白钨矿样品的氢、氧同位素组成较为一致。2 件白钨矿样品的 $\delta\text{D}_{\text{V-SMOW}}$ 值分别为 -125‰ 和 -114‰,3 件样品的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ 和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 分别为 5.6‰~9.3‰(均值为 7.8‰)和 7.9‰~11.6‰(均值为 10.1‰)。从早到晚,4 个阶

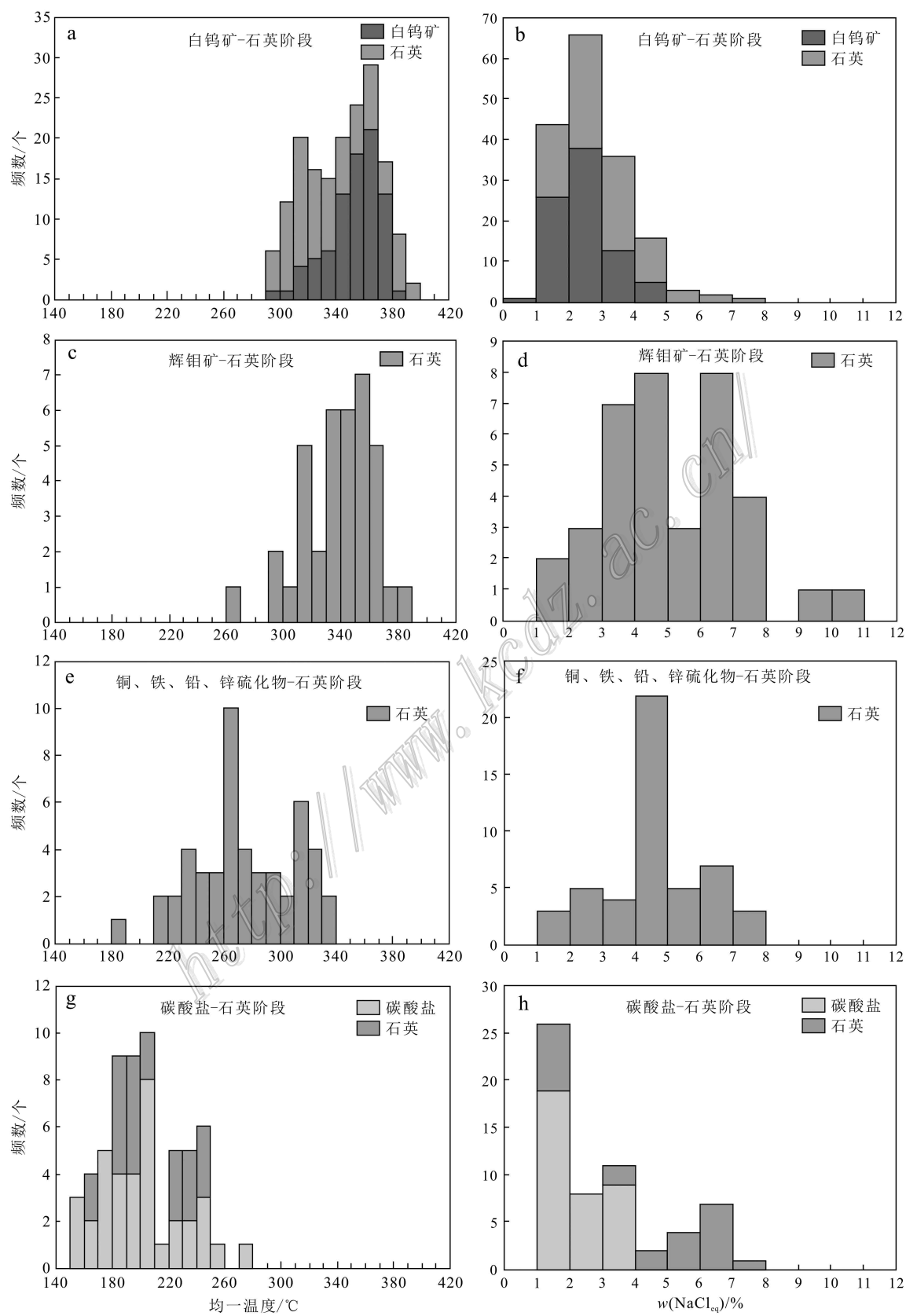


图 6 红花尔基白钨矿矿床包裹体均一温度和盐度直方图

Fig. 6 Histograms of homogenization temperatures and salinities of fluid inclusions from the Honghuaerji scheelite deposit

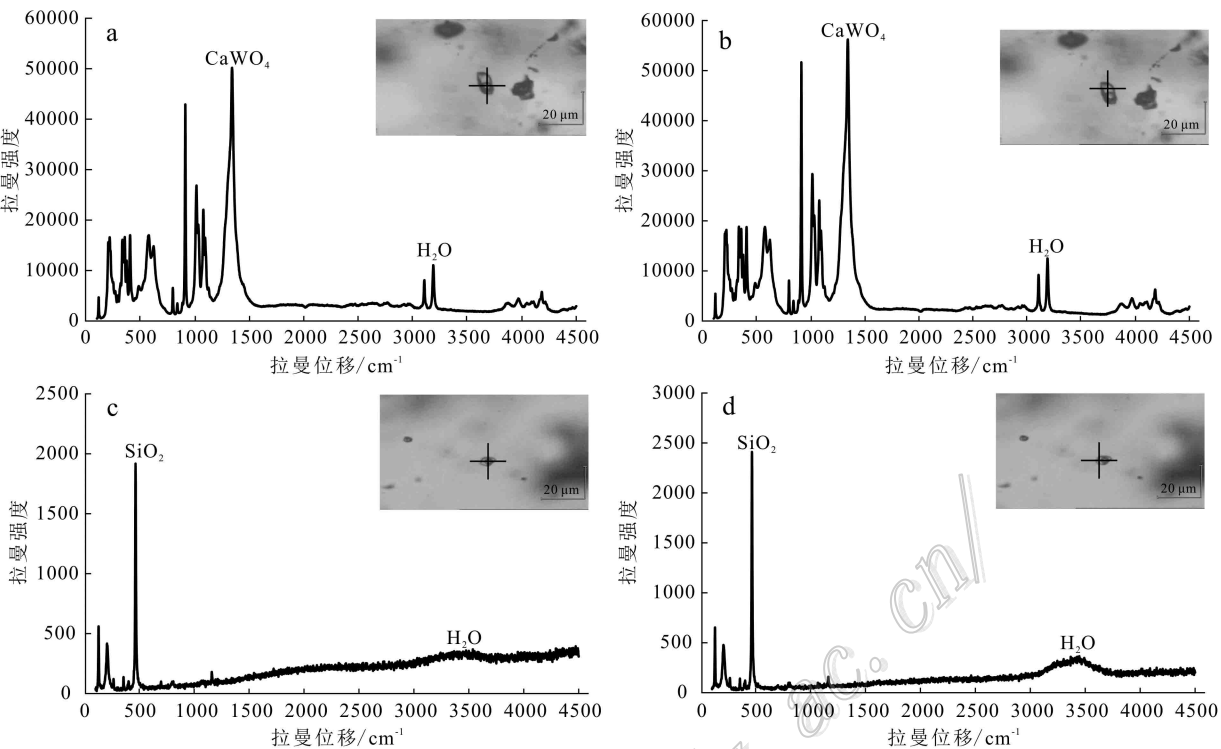


图 7 红花尔基白钨矿矿床包裹体激光拉曼光谱图

a. 白钨矿中包裹体气相拉曼光谱; b. 白钨矿中包裹体液相拉曼光谱; c. 石英中包裹体气相拉曼光谱; d. 石英中包裹体液相拉曼光谱
Fig. 7 Raman spectra of fluid inclusions in gangue and ore minerals from the Honghuaerji scheelite deposit
a. Raman spectra for vapor phase of fluid inclusion in scheelite; b. Raman spectra for liquid phase of fluid inclusion in scheelite;
c. Raman spectra for vapor phase of fluid inclusion in quartz; d. Raman spectra for liquid phase of fluid inclusion in quartz

表 3 红花尔基白钨矿矿床不同成矿阶段样品产状及其碳、氢、氧同位素组成

Table 3 Modes of occurrence and carbon, hydrogen and oxygen isotope composition of samples from different ore-forming stages of hydrothermal veins in the Honghuaerji scheelite deposit

成矿阶段及样号	位置	产状	矿物	$\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}/\text{‰}$	$\delta\text{D}_{\text{V-SMOW}}/\text{‰}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}/\text{‰}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{‰}$	温度/℃
Ⅱ:白钨矿-石英								
HH4318-13	ZK4318, 426 m	白钨矿-石英脉: 矿物组合为石英、白钨矿、白云母等	白钨矿	—	-125	5.6	7.9	353
HH5503-26	ZK5503, 258 m		白钨矿	—	—	9.3	11.6	353
HH5503-25w	ZK5503, 255 m		白钨矿	—	-114	8.5	10.8	353
HH5503-25q	ZK5503, 255 m		石英	—	-85	11.4	5.9	346
HH4309-64	ZK4309, 299 m		石英	—	-99	11.1	5.6	346
Ⅲ:辉钼矿-石英								
HH2703-01	ZK2703, 85 m	辉钼矿-石英脉: 矿物组合为石英、辉钼矿, 还有少量白云母等	石英	—	-97	14.7	9.0	338
HH4309-06	ZK4309, 94 m		石英	—	-104	10.5	4.8	338
HH4907-02	ZK4907, 121 m		石英	—	-99	11.2	5.5	338
HH5503-18	ZK5503, 203 m		石英	—	-105	12.6	6.9	338
Ⅳ:铜、铁、铅、锌硫化物-石英								
HH4309-141	ZK4309, 566 m	铜、铁、铅、锌硫化物-石英脉: 矿物组合为石英、硫化物、绢云母等	石英	—	-104	11.3	3.4	275
HH4309-99	ZK4309, 383 m		石英	—	-98	11.8	3.9	275
HH5506-33	ZK5506, 311 m		石英	—	-90	11.3	3.4	275
Ⅴ:碳酸盐-石英								
HH4309-24	ZK4309, 223 m	碳酸盐-石英脉: 矿物组合为石英、碳酸盐, 还有少量黄铁矿等	石英	—	-96	11.2	2.1	249
HH5506-16	ZK5506, 125 m		碳酸盐	-4.1	-112	15.6	6.5	201
HH4309-56	ZK4309, 279 m		碳酸盐	-6.6	-91	14.1	5.0	201
HH4309-114	ZK4309, 421 m		碳酸盐	-4.8	-119	14.4	5.3	201

注: $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}(\text{‰})$ 值通过方程 $1000 \ln \alpha_{\text{白钨矿-水}} = 1.39 \times 10^6 T^{-2} (5.87 (\text{Wesolowski et al., 1986}), 1000 \ln \alpha_{\text{石英-水}} = 3.38 \times 10^6 T^{-2} - 3.4 (\text{Clayton et al., 1972})$ 和 $1000 \ln \alpha_{\text{碳酸盐-水}} = 2.78 \times 10^6 T^{-2} (3.39 (\text{O'Neil et al., 1969})$ 计算得来, 温度取自各阶段与该样品矿物组合相同的流体包裹体的显微测温结果平均值。

段的石英的 δD_{V-SMOW} 分别为 $-99\text{‰} \sim -85\text{‰}$ 、 $-105\text{‰} \sim -97\text{‰}$ (均值为 -101‰)、 $-104\text{‰} \sim -90\text{‰}$ (均值为 -97‰) 以及 -96‰ , $\delta^{18}O_{V-SMOW}$ 分别为 $11.1\text{‰} \sim 11.4\text{‰}$ 、 $10.5\text{‰} \sim 14.7\text{‰}$ (均值为 12.3‰)、 $11.3\text{‰} \sim 11.8\text{‰}$ (均值为 11.5‰) 以及 11.2‰ , 其 $\delta^{18}O_{H_2O}$ 值分别为 $5.6\text{‰} \sim 5.9\text{‰}$ 、 $4.8\text{‰} \sim 9.0\text{‰}$ (均值为 6.6‰)、 $3.4\text{‰} \sim 3.9\text{‰}$ (均值为 3.6‰) 和 2.1‰ 。碳酸盐-石英阶段(V阶段)的三件碳酸盐样品的 $\delta^{13}C_{V-PDB}$ 为 $-6.6\text{‰} \sim -4.1\text{‰}$ (均值为 -5.2‰)、 δD_{V-SMOW} 为 $-119\text{‰} \sim -91\text{‰}$ (均值为 -107‰)、 $\delta^{18}O_{V-SMOW}$ 为 $14.1\text{‰} \sim 15.6\text{‰}$ (均值为 14.7‰)、 $\delta^{18}O_{H_2O}$ 为 $5.0\text{‰} \sim 6.5\text{‰}$ (均值为 5.6‰)。整体上, 从早阶段到晚阶段, 样品的 $\delta^{18}O_{H_2O}$ 值逐渐减小。

5 讨论

5.1 成矿流体成分来源

研究表明: 矿区花岗岩的锆石结晶年龄为 $179.4 \sim 178.6 \text{ Ma}$ (向安平等, 2014; 郭志军等, 2015), 且矿床辉钼矿的 Re-Os 等时线年龄为 $(176.8 \pm 2.2) \text{ Ma}$ (向安平等, 2014), 年龄结果显示矿床成岩和成矿时代基本一致, 说明成矿与矿区花岗岩的关系密切。另外, 郭志军等(2014; 2015)研究认为红花尔基花岗岩体为经历了高度结晶分异作用的 I 型花岗岩, 源岩物质来自于亏损地幔, 在新元古代加入下地壳。流体氢、氧、碳同位素组成研究是用来解释矿床热液流体来源特征的理想手段。在 $\delta D - \delta^{18}O_{H_2O}$ 关系图

(图 8a)中, 不同成矿阶段流体的投影点均落在原生岩浆水的下方, 并有随着成矿过程的进行向雨水线漂移的微弱趋势, 表明热液基本来源于岩浆, 在流体演化上升过程中只受到少量大气降水的影响。红花尔基矿床碳酸盐矿物的 $\delta^{13}C_{V-PDB}$ 值为 $-4.1\text{‰} \sim -6.6\text{‰}$, 具有深源(或幔源)碳的特点 (Taylor, 1986; 魏文凤等, 2011), 与岩体源岩来源一致。将碳酸盐-石英阶段(V阶段)碳酸盐样品的碳、氧同位素数据投至 $\delta^{13}C_{V-PDB} - \delta^{18}O_{V-SMOW}$ 图解(图 8b)中, 可以看出 3 件样品均落在低温蚀变区, 说明碳酸盐为成矿晚阶段碳酸盐化的产物。

在华南, 石英脉型黑钨矿矿床的成矿流体被认为是一种以 SiO_2 为主, 富挥发分和成矿元素的岩浆-热液流体, 该流体沿着构造裂隙上升, 同时温、压下降, 发生结晶分异及熔体/流体液态分离等作用, 逐渐演变为岩浆热液 (林新多等, 1986; 常海亮等, 2007; 黄惠兰等, 2012; 吴开兴等, 2013; Ni et al., 2015; 王旭东等, 2013)。由于在硅酸盐岩浆中, 钨系以络离子 WO_4^{2-} 的形式存在, 其和络阴离子 SiO_4^{4-} 电荷上的差异使其不易进入硅酸盐格架, 因此 WO_4^{2-} 常富集在残余岩浆中 (康永孚, 1981; 刘英俊, 1982)。红花尔基花岗岩的形成除经历了高度的结晶分异作用外, 还可发现矿区新鲜花岗岩的 $w(W)$ 较低 (约 0.5×10^{-6} , 郭志军等, 2015), 甚至低于酸性岩 (约 1.5×10^{-6} , 南京大学地质系, 1981) 的平均钨含量, 而蚀变花岗岩的钨含量则明显增高 ($w(W)$ 约 10×10^{-6} , 郭志军等, 2015)。根据以上

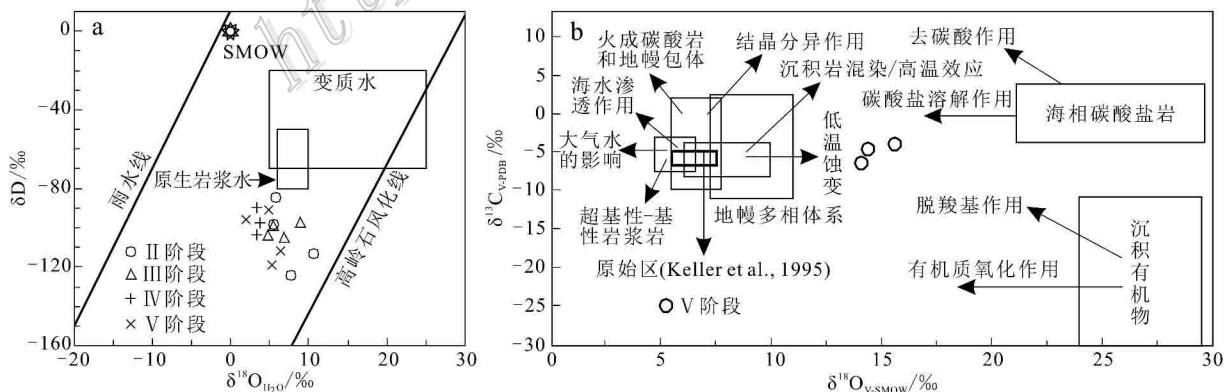


图 8 红花尔基白钨矿矿床 $\delta D - \delta^{18}O_{H_2O}$ 图解(a, 据 Hedenquist et al., 1994 修改)和 $\delta^{13}C_{V-PDB} - \delta^{18}O_{V-SMOW}$ 图解(b, 据袁波等, 2014 修改)

Fig. 8 Diagrams of δD versus $\delta^{18}O_{H_2O}$ (a, modified after Hedenquist et al., 1994c) and $\delta^{13}C_{V-PDB}$ versus $\delta^{18}O_{V-SMOW}$ (b, modified after Yuan et al., 2014) from the Honghuaerji scheelite deposit

资料,可推断红花尔基花岗岩浆持续地结晶分异及熔体/流体液态分离等作用可能促使钨不断地在液相残浆中富集,而很少以分散状态存在于固相中,最终使岩浆期后热液富集了钨等成矿元素。

5.2 成矿流体性质与演化

红花尔基白钨矿矿床的包裹体岩相学观察及激光拉曼分析表明,各成矿阶段包裹体的气液相中均未发现 CO_2 ,包裹体为单一的气液两相水溶液包裹体,且随成矿过程的进行,包裹体的气相分数逐渐减小(图5)。白钨矿-石英阶段(Ⅱ阶段)所捕获流体的温度峰值为 $360\sim 370^\circ\text{C}$,盐度 $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 峰值为 $2\%\sim 3\%$,说明此阶段流体整体具有中-高温、低盐度的特征,结合拉曼分析及包裹体产出特点,可以认为该阶段流体属 $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ 体系。一般地,钨呈多种络合物的形式在流体中迁移(Wood, 1992; Wood et al., 2000; 郑大中等, 2008),成矿作用本质上就是流体中钨的络合物的分解、结晶、沉淀作用(王旭东等, 2012; 2013)。红花尔基矿床的独立钨矿物为白钨矿(CaWO_4),基本未见黑钨矿($(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$),说明成矿流体在Ⅱ阶段有 Ca^{2+} 离子进入流体,与 WO_4^{2-} 络离子结合形成白钨矿晶体,而此时流体的物化条件可能不适合 Fe^{2+} 离子与 WO_4^{2-} 结合,或流体中 Fe^{2+} 离子含量很低。红花尔基矿床的钨矿体主要产在花岗岩体和地层的内接触带,赋存在花岗岩体中(图1c),矿体围岩就是成矿母岩,说明成矿热液流体迁移距离很短,接触的岩石种类有限。同时,矿区范围内地层岩性主要为奥陶系裸河组变质粉砂岩和板岩,矿物组成以石英和黑云母为主,无法为成矿提供大量的 Ca 。然而,与矿化有关的蚀变作用基本都发生在花岗岩体内部,矿区大面积出现的云英岩和云英岩化花岗岩与新鲜花岗岩相比,其中的斜长石消失了,且花岗岩斜长石的电子探针分析结果表明其 $\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}$ 原子数比值为 $0.5\sim 4.5$ (平均值为 1.9 , 31 个数据点),主要为中-更长石。综合以上资料,云英岩化过程中,矿区花岗岩斜长石中的 Ca 很可能被萃取进入流体,参与了白钨矿结晶、沉淀。

辉钼矿-石英阶段(Ⅲ阶段),流体已经沿着构造裂隙向岩体外的变质粉砂岩地层运移,温度峰值降为 $350\sim 360^\circ\text{C}$,而盐度峰值有所提高, $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 为 $4\%\sim 7\%$ 。此阶段绢云母化很强,表现为变质粉砂岩中的黑云母多蚀变为绢云母,其中的 Fe 、 Mg 等组分可能进入了流体中,增加了流体的盐度。铜、铁、铅、锌硫化物-石英阶段(Ⅳ阶段)的峰值温度大幅降

低,为 $260\sim 270^\circ\text{C}$,盐度 $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 峰值为 $4\%\sim 5\%$ 。碳酸盐-石英阶段(V阶段)的峰值温度为 $200\sim 210^\circ\text{C}$,盐度 $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 峰值为 $1\%\sim 2\%$ 。可以看出,从Ⅲ阶段开始,流体温度不断降低,盐度也依次下降,除了温度的因素外,大气降水的加入也可能促进了Ⅳ阶段和V阶段成矿作用的进行。

5.3 成矿作用探讨

早侏罗世,区域鄂霍茨克洋盆向南俯冲、碰撞作用所形成的陆缘弧到碰撞隆起的构造环境中形成了红花尔基白钨矿矿床,在这种构造背景影响下,下地壳物质部分熔融、上侵到奥陶系变质粉砂岩地层中形成了矿区花岗岩体(向安平等, 2014; 郭志军等, 2014; 2015)。花岗岩体岩性主要为二长花岗岩,岩体深部(标高约 200 m 以下)基本为新鲜的粗粒二长花岗岩,其中未见任何矿化和蚀变痕迹。 200 m 标高以上,尤其是 $400\sim 650\text{ m}$ 标高是白钨矿发育最好的地方,而 700 m 标高以上是辉钼矿出现最多的地方。(含矿)石英脉基本为产状较缓且大致平行的张性裂隙(图2),剪切力和扭力作用不强,裂隙两侧相对移动距离有限。前已论述,矿区花岗岩岩浆在演化成岩过程中通过结晶分异作用使岩浆熔体体系逐渐演化为富钨热水溶液和贫钨的花岗岩。花岗岩浆期后的含矿热水溶液沿着裂隙运移,钨在合适的位置与加入流体中的钙结合,形成白钨矿。之后,流体进一步向边部和上部演化,可能受到大气降水的影响,并不断地与接触的岩石发生充填作用和蚀变交代作用,导致了辉钼矿、黄铜矿、方铅矿、闪锌矿、黄铁矿等金属硫化物的沉淀。

6 结论

(1) 红花尔基白钨矿矿床经历了花岗岩浆期后热液充填-交代成矿作用,并可划分为钾、钠长石阶段→白钨矿-石英阶段→辉钼矿-石英阶段→铜、铁、铅、锌硫化物-石英阶段→碳酸盐-石英阶段5个成矿阶段,白钨矿的沉淀与云英岩化关系密切。

(2) 该矿床的白钨矿、石英、碳酸盐中普遍发育流体包裹体,类型均为气-液两相水溶液包裹体,气相和液相成分主要为 H_2O ,从早到晚,包裹体的气相分数逐渐减少。

(3) 矿床内白钨矿和石英的氢-氧同位素、碳酸盐的碳-氢-氧同位素特征以及矿床成岩成矿时代研究表明,成矿流体主要是岩浆水,并有少量大气

降水的混合,成岩成矿时代为早侏罗世。

(4) 矿床白钨矿-石英阶段的温度范围为 290~395℃,峰值为 360~370℃,盐度 $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 范围为 0.88%~7.02%,峰值为 2%~3%,矿床与白钨矿形成有关的流体为中高温、低盐度的 $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ 体系。

(5) 矿床的成矿流体为花岗岩浆结晶分异作用形成的富钨热液,云英岩化使斜长石中的钙加入流体,促进白钨矿的结晶。

志 谢 野外地质工作期间得到了内蒙古第六地质矿产勘查开发有限责任公司的全力支持和帮助。中国地质科学院矿产资源研究所李延河老师、陈伟十老师、杨丹老师以及张增杰老师在论文实验中给予了大力帮助,特此谢忱。

References

- Bodnar R J. 1993. Revised equation and table for determining the freezing point depression of $\text{H}_2\text{O-NaCl}$ solutions[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57:683-684.
- Chang H L, Wang X W, Wang X D, Liu J Q and Huang H L. 2007. The composition of melt inclusions in beryl from wolframite quartz veins in Xihuashan, Jiangxi Province [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 26(3):259-268 (in Chinese with English abstract).
- Clayton R N and Mayeda T K. 1963. The use of bromine pentafluoride in the extraction of oxygen from oxides and silicates for isotopic analysis[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 27:43-52.
- Clayton R N, O'Neil J R and Mayeda T K. 1972. Oxygen isotope exchange between quartz and water [J]. *Journal of Geophysical Research*, 77:3057-3067.
- Coleman M L, Shepard T J, Durham J J, Rouse J E and Moore G R. 1982. Reduction of water with zinc for hydrogen isotope analysis [J]. *Analytical Chemistry*, 54:993-995.
- Department of Geology, Nanjing University. 1981. Granites in different times in southern China and their relationships with mineralization [M]. Beijing: Science Press. 231-258 (in Chinese).
- Guo Z J, Li J W, Huang G J, Guan J D, Dong X Z, Tian J, Yang Y C, She H Q, Xiang A P and Kang Y J. 2014. Sr-Nd-Pb-Hf isotopic characteristics of ore-bearing granites in the Honghuaerji scheelite deposit, Inner Mongolia [J]. *Geology in China*, 41(4):1226-1241 (in Chinese with English abstract).
- Guo Z J, Li J W, Chang Y L, Han Z G, Dong X Z, Yang Y C, Tian J, She H Q, Xiang A P and Kang Y J. 2015. Genetic types and ore-forming geological significance of granites in the Honghuaerji scheelite deposit, Inner Mongolia [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 34(3):322-342 (in Chinese with English abstract).
- Hedenquist J W and Lowenstern J B. 1994. The role of magmas in the formation of hydrothermal ore deposits [J]. *Nature*, 370(18):519-527.
- Huang H L, Li F, Tan J and Zhang C H. 2012. Discovery and preliminary investigation of melt inclusions in wolframite of Xihuashan deposit, Southern Jiangxi Province [J]. *Geology and Mineral Resources of South China*, 28(2):181-183 (in Chinese with English abstract).
- Inner Mongolia Sixth Geological Mineral Exploration and Development Institute (IMSGMEDI). 2013. Report of the Honghuaerji tungsten deposit in Ewenke County, Inner Mongolia [R]. Hailar: IMSGMEDI. internal report. 1-192 (in Chinese).
- Kang Y F. 1981. Geochemistry and ore deposit types of tungsten [J]. *Geology-Geochemistry*, 5(11):1-7 (in Chinese).
- Keller J and Hoefs J. 1995. Stable isotope characteristics of recent natro-carbonatites from Oldoinyo Lengai [J]. *Carbonatite Volcanism*, 113-123.
- Lin X D, Zhang D H and Zhang C L. 1986. A discussion on the property of ore-forming fluid of the wolframite quartz-vein in the Yao-gangxian tungsten deposit, Yizhang County, Hunan Province [J]. *Earth Science*, 11(2):153-160 (in Chinese with English abstract).
- Liu Y J. 1982. Metallogenic geochemistry of tungsten [J]. *Geology and Exploration*, 28(1):15-23 (in Chinese).
- Lu H Z, Fan H R, Ni P, Ou G X, Shen K and Zhang W H. 2004. Fluid inclusions [M]. Beijing: Science Press. 406-419 (in Chinese).
- Mao J W, Wang Y T, Ding T P, Chen Y C, Wei J X and Yin J Z. 2002. Dashiuguo tellurium deposit in Sichuan Province, China: S, C, O and H isotope data and their implications on hydrothermal mineralization [J]. *Resource Geology*, 52:15-23.
- Ni P, Wang X D, Wang G G, Huang J B, Pan J Y and Wang T G. 2015. An infrared microthermometric study of fluid inclusions in co-existing quartz and wolframite from Late Mesozoic tungsten deposits in the Gannan metallogenic belt, South China [J]. *Ore Geology Reviews*, 65:1062-1077.

- O'Neil J R, Clayton R N and Mayeda T K. 1969. Oxygen isotope fractionation in Divalent Metal Carbonates[J]. *Journal of Chemical Physics*, 51: 5547-5558.
- Roedder E. 1984. Fluid Inclusions[M]. *Mineralogical Society of America, Reviews in Mineralogy*, 12: 644.
- Taylor B E. 1986. Magmatic volatiles: Isotope variation of C, H, S [A]. In: Valley J W, Taylor J r. P H and O'Neil J R, eds. *Reviews in Mineralogy, Stable isotopes in high temperature geological processes*[C]. *Mineralogical Society of America*, 16: 185-226.
- Wang D F and Quan H. 1984. Mesozoic tectonics-magmatism in Daxing'anling, China[J]. *Earth Science*, 3: 81-90 (in Chinese with English abstract).
- Wang X D, Ni P, Yuan S D and Wu S H. 2012. Characteristics of fluid inclusions of the Muziyuan tungsten deposit in southern Jiangxi Province and their geological implications[J]. *Geology in China*, 39 (6): 1790-1797 (in Chinese with English abstract).
- Wang X D, Ni P, Yuan S D and Wu S H. 2013. Fluid inclusion studies of Dajishan tungsten deposit in Jiangxi Province[J]. *Mineral Deposits*, 32(2): 308-322 (in Chinese with English abstract).
- Wei W F, Hu R Z, Bi X W, Su W C, Song S Q, Shi S H. 2011. Fluid evolution in Xihuashan tungsten deposit, Southern Jiangxi Province, China [J]. 31(2): 201-210 (in Chinese with English abstract).
- Wesolowski D, Cramer J J and Ohmoto H. 1986. Scheelite mineralization in skarns adjacent to Devonian granitoids at King Island, Tasmania[A]. In: Taylor R O and Strong D F, eds. *Recent advances in the geology of granite related mineral deposits* Canadian Institute of Mining and Metallurgy[C]. 235-251.
- Wood S A. 1992. Experimental determination of the solubility of WO_3 (s) and the thermodynamic properties of $\text{H}_2\text{WO}_4(\text{aq})$ in the range $300 \sim 600^\circ\text{C}$ at 1 kbar: Calculation of scheelite solubility [J]. *Geochimica et Geochimica Acta*, 56: 1827-1836.
- 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.
- Wu G, Wang G R, Liu J, Zhou Z H, Li T G and Wu H. 2014. Metallogenic series and ore-forming pedigree of main ore deposits in northern Great Xing'an Range[J]. *Mineral Deposits*, 33(6): 1127-1150 (in Chinese with English abstract).
- Wu K X, Zhang L, Chen L K, Yu B and Ding Z. 2013. Geochemistry features of fluid inclusion in Xin'anzi W-Sn deposit[J]. *Nonferrous Metals Science and Engineering*, 4(5): 70-78 (in Chinese with English abstract).
- Xiang A P, Wang Y J, Qin D J, She H Q, Han Z G, Guan J D and Kang Y J. 2014. Metallogenic and diagenetic age of Honghuaerji tungsten polymetallic deposit in Inner Mongolia[J]. *Mineral Deposits*, 33(2): 428-439 (in Chinese with English abstract).
- Yuan B, Mao J W, Yan X H, Wu Y, Zhang F and Zhao L L. 2014. Sources of metallogenic materials and metallogenic mechanism of Daliangzi Ore Field in Sichuan Province: Constraints from geochemistry of S, C, H, O, Sr isotope and trace element in sphalerite[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 30(1): 209-220 (in Chinese with English abstract).
- Zheng D Z and Zheng R F. 2008. An approach to migration forms and ore-forming mechanism for tungsten[J]. *Acta Geologica Sichuan*, 28(4): 342-347 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 常海亮, 汪雄武, 王晓地, 刘家齐, 黄惠兰. 2007. 西华山黑钨矿-石英脉绿柱石中熔融包裹体的成分[J]. *岩石矿物学杂志*, 26(3): 259-268.
- 郭志军, 李进文, 黄光杰, 关继东, 董旭舟, 田京, 杨郢城, 余宏全, 向安平, 康永建. 2014. 内蒙古红花岗基白钨矿矿床赋矿花岗岩 Sr-Nd-Pb-Hf 同位素特征[J]. *中国地质*, 41(4): 1226-1241.
- 郭志军, 李进文, 常裕林, 韩增光, 董旭舟, 杨郢城, 田京, 余宏全, 向安平, 康永建. 2015. 内蒙古红花岗基白钨矿矿床花岗岩成因类型及成矿意义[J]. *岩石矿物学杂志*, 34(3): 322-342.
- 黄惠兰, 李芳, 谭靖, 张春红. 2012. 赣南西华山黑钨矿中熔融包裹体的发现和初步研究[J]. *华南地质与矿产*, 28(2): 181-183.
- 康永孚. 1981. 钨的地球化学与矿床类型[J]. *地质地球化学*, 5 (11): 1-7.
- 林新多, 张德会, 章传玲. 1986. 湖南宜章瑶岗仙黑钨矿石英脉成矿流体性质的探讨[J]. *地球科学*, 11(2): 153-160.
- 刘英俊. 1982. 论钨的成矿地球化学[J]. *地质与勘探*, 28(1): 15-23.
- 卢焕章, 范宏瑞, 倪培, 欧光习, 沈坤, 张文淮. 2004. 流体包裹体[M]. 北京: 科学出版社. 406-419.
- 南京大学地质学系. 1981. 华南不同时代花岗岩类及其与成矿关系

- [M]. 北京：科学出版社. 231-258.
- 内蒙古第六地质矿产勘探开发有限责任公司. 2013. 内蒙古自治区鄂温克自治旗红花尔基矿区钨矿详查报告[R].
- 王东方, 权恒. 1984. 大兴安岭中生代构造岩浆作用[J]. 地球科学-武汉地质学院学报, 3: 81-90.
- 王旭东, 倪培, 袁顺达, 吴胜华. 2012. 赣南木梓园钨矿流体包裹体特征及其地质意义[J]. 中国地质, 39(6): 1790-1797.
- 王旭东, 倪培, 袁顺达, 吴胜华. 2013. 江西大吉山钨多金属矿床流体包裹体研究[J]. 矿床地质, 32(2): 308-322.
- 魏文凤, 胡瑞忠, 毕献武, 苏文超, 宋生琼, 石少华. 2011. 赣南西华山钨矿床成矿流体演化特征[J]. 矿物学报, 31(2): 201-210.
- 吴开兴, 张恋, 陈陵康, 喻彪, 丁政. 2013. 赣南新安子钨锡矿床流体包裹体地球化学研究[J]. 有色金属科学与工程, 4(5): 70-78.
- 武广, 王国瑞, 刘军, 周振华, 李铁刚, 吴昊. 2014. 大兴安岭北部主要金属矿床成矿系列和区域矿床成矿谱系[J]. 矿床地质, 33(6): 1127-1150.
- 向安平, 王亚君, 秦大军, 余宏全, 韩增光, 关继东, 康永建. 2014. 内蒙古红花尔基钨多金属矿床成岩成矿年代学研究[J]. 矿床地质, 33(2): 428-439.
- 袁波, 毛景文, 闫兴虎, 吴越, 张锋, 赵亮亮. 2014. 四川大梁子铅锌矿成矿物质来源与成矿机制：硫、碳、氢、氧、锶同位素及闪锌矿微量元素制约[J]. 岩石学报, 30(1): 209-220.
- 郑大中, 郑若锋. 2008. 钨的迁移形式成矿机理新探[J]. 四川地质学报, 28(4): 342-347.