

文章编号:0258-7106(2005)04-0451-06

浙江洋滨斑岩锡矿成矿流体特征

郝艳丽¹,刘昌实²,陈培荣²

(1 中国地质科学院地质研究所,北京 100037;2 南京大学地球科学系,江苏 南京 210093)

摘 要 在岩石地球化学、同位素地球化学的研究基础上,通过对浙江洋滨斑岩锡矿成矿流体的一系列研究,从流体角度探讨了洋滨斑岩锡矿的成矿机理。本区沸腾流体包裹体的形成压力约为 25~40 MPa,主要成矿深度约为 0.76~1.22 km,说明含矿岩浆是在浅成-超浅成环境下侵位的,由于压力突然降低及有少量大气降水混入,导致流体沸腾,加速矿质沉淀。流体包裹体中多种子矿物的发现及各相成分分析结果充分表明当时有多种不混溶流体被同时捕获,且不混溶的岩浆-流体富含成矿元素,进一步证实了洋滨斑岩锡矿属岩浆-大气降水混合型矿床,成矿物质主要来源于花岗岩岩。

关键词 地球化学;成矿流体;流体沸腾;成矿机制;斑岩锡矿;浙江洋滨

中图分类号:P618.44

文献标识码:A

洋滨斑岩锡矿虽规模不大,但是浙闽沿海中生代火山岩区域内唯一典型的斑岩型锡矿,因此,对其成因的研究具有重要的意义。王德滋等(1994)、沈渭洲等(1994a;1994b)、郝艳丽(1994)、郝艳丽等(1996)均对该矿床及赋矿岩石做过较多工作。王德滋等(1994)通过岩石地球化学研究,认为赋矿岩石(黄英斑岩)在成因上属 S 型含锡花岗岩。沈渭洲等(1994a)通过岩体和矿体的氧、硫、铅、锶同位素研究,认为斑岩主要源于地壳物质,成矿流体由岩浆水和大气降水混合组成,成矿物质主要来源于花岗岩,部分可能来源于基底变质岩。笔者对采自黄英斑岩中的流体包裹体做了详细工作,从流体角度总结了洋滨黄英斑岩的形成机制(郝艳丽,1994;郝艳丽等,1996)。流体研究也是探究成矿机制的重要手段,本文欲在上述成果的基础上,通过成矿流体特征研究,探讨洋滨斑岩锡矿的成矿机制。

1 矿体地质概况

洋滨斑岩锡矿位于浙江沿海中生代火山活动带的中段、犀溪-诏安火山基底隆起与宁波-泰顺火山凹陷的交接部位。矿区露地层为晚侏罗世西山头组的酸性火山熔岩、火山碎屑岩夹少量河湖相沉积的

火山碎屑岩(王德滋等,1994)。侵入岩略晚于火山岩,呈脉状产出,主要为花岗斑岩,其次为闪长玢岩,与围岩呈突变接触,可分为早、晚两期。早期为花岗斑岩,是主要的含矿岩石,区内出露 I 号和 IV 号两条岩脉,其中 I 号脉以黄玉二长花岗斑岩为主,在浅部逐渐过渡为黄英斑岩;晚期为二长花岗斑岩脉,不含黄玉,它切穿早期含锡花岗斑岩,锡矿化贫,局部钼矿化较强(沈渭洲等,1994a)。

锡矿体主要产于早期黄玉花岗斑岩脉的中段,且靠近斑岩脉的下盘。斑岩脉两侧的熔结凝灰岩及闪长玢岩中也有部分锡矿体产出。矿体呈串珠状、透镜状,连续性差,其厚度向两端变薄并分叉。锡矿化可分两期^①:早期矿化贫,锡石呈棕褐色,粒径细(0.05~0.1 mm),以浸染状形式分布于花岗斑岩脉内;晚期矿化较富,锡石呈深棕褐、棕褐与棕色,粒径 0.5~1.0 mm,以含锡石英脉形式出现,局部可富集成团块,辉钼矿含量较高,常以细脉状产出。与锡石伴生的金属矿物,除黄铁矿、辉钼矿较常见外,镜铁矿、方铅矿、黄铜矿、闪锌矿、黑钨矿及铋(钼)铁矿等少见。矿化具明显的垂直分带现象,上部以锡矿化为主,下部以钼矿化为主。围岩蚀变主要为云英岩化、萤石化、黄玉化(?)、硅化和高岭土化等。

第一作者简介 郝艳丽,女,1970 年生,副研究员,从事火成岩岩石学研究。

收稿日期 2003-10-11;改回日期 2005-04-04。许德焕编辑。

① 浙江第 11 地质队,1984。浙江泰顺洋滨矿区锡矿普查评价地质报告。(内部资料)。

2 成矿流体特征

由于该斑岩锡矿的成矿物质主要源于花岗斑岩(沈渭洲等,1994a;1994b),故可通过花岗斑岩中大量共生的流体包裹体的研究来探讨成矿流体的特征。

2.1 流体包裹体分类

笔者曾将随机分布于 I 号脉上部黄英斑岩内的石英斑晶中的大量包裹体分为 6 种类型,即熔融包裹体、羟基化硅酸盐熔体-流体包裹体、不均一捕获包裹体、气体包裹体、高盐度液体(含盐类子矿物多相)包裹体和低盐度液体包裹体(郝艳丽,1994;郝艳丽等,1996),其中的后 5 种(图 1)与成矿关系尤为密

切,下文将重点阐述其流体的特征。

2.2 流体包裹体的均一温度和盐度

熔融包裹体的初熔温度为 $500 \sim 660^{\circ}\text{C}$ (未经压力校正,下文同),均一温度大于 $850 \sim 990^{\circ}\text{C}$ 。羟基化硅酸盐熔体-流体包裹体一般在 $475 \sim 550^{\circ}\text{C}$ 时子晶还未完全溶解就由于体内蒸气压力过大而爆裂,估计其捕获温度应高于 550°C 。不均一捕获包裹体在实验中始终未能均一,多在 550°C 左右爆裂。气体包裹体和液体包裹体均一温度范围较大(表 1),为 $167 \sim 537^{\circ}\text{C}$,但主要以 $240 \sim 360^{\circ}\text{C}$ 和 $400 \sim 460^{\circ}\text{C}$ 两个区间为主(图 2A)。由图 2B 可知,气液相比例和盐度均相差很大的后 3 种包裹体至少在 $400 \sim 460^{\circ}\text{C}$ 之间共存于流体中,表明当时流体发生了沸腾现象,有利于矿质的沉淀和富集。

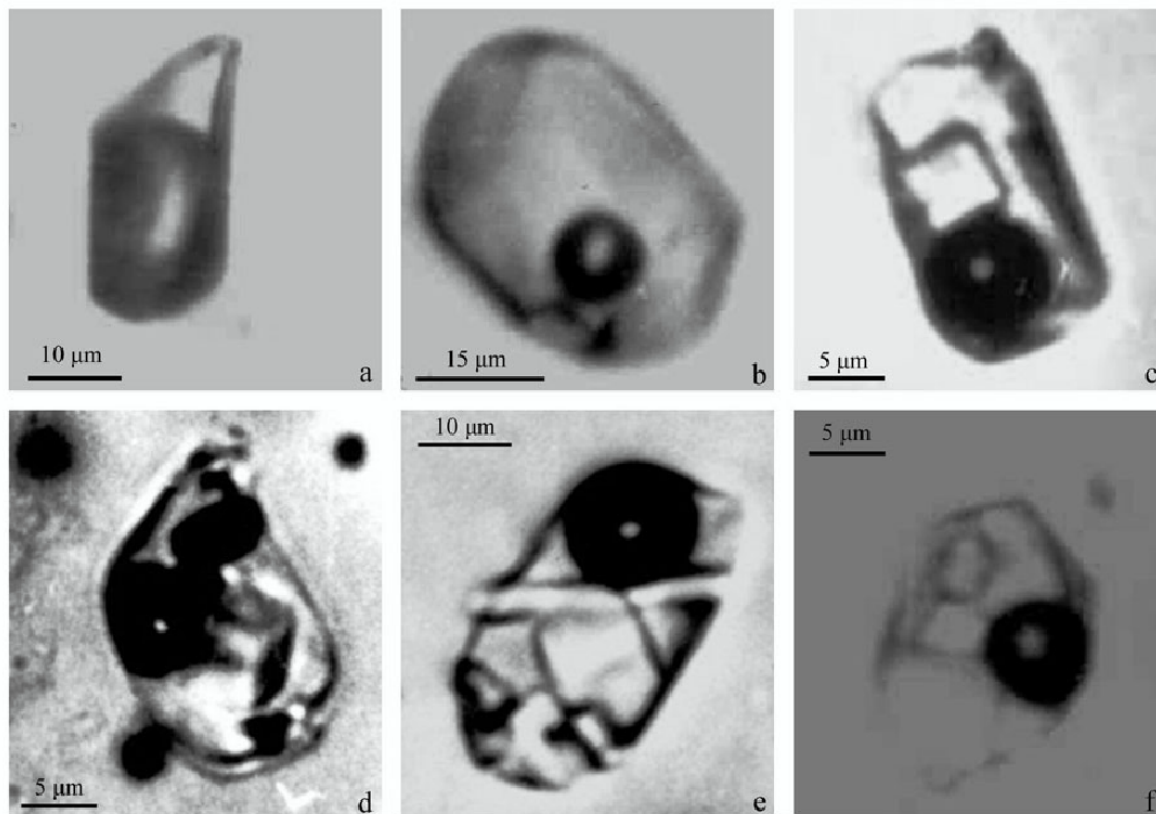


图 1 流体包裹体显微照片

a—气体包裹体;b—低盐度液体包裹体;c—高盐度液体包裹体,含一个石盐子矿物;d—不均一捕获包裹体,内含石盐、锡石(?)及其他暗色不透明未知子矿物;e—不均一捕获包裹体,含石英、石盐及含 Na、Ca 的架状硅酸盐矿物等子矿物;f—高盐度液相包裹体,含有两个以上盐类子矿物

Fig.1 Microphotographs of fluid inclusions

a—Gas inclusion; b—Low-salinity liquid inclusion; c—High-salinity liquid inclusion, containing a halite daughter crystal; d—Inhomogeneous trapped inclusion, containing halite, cassiterite (?) and some nontransparent unknown daughter crystals; e—Inhomogeneous trapped inclusion, containing quartz, halite and Na-Ca bearing tectosilicate daughter minerals; f—High-salinity liquid inclusion, containing over two salt daughter crystals

表 1 包裹体测温结果

Table 1 Thermometric results of inclusions

包裹体类型	测试数	均一温度/℃	石盐溶解温度/℃	冰点温度/℃	盐度 $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})/\%$
气体包裹体	13	404 ~ 537		- 4.3 ~ - 18.3	6.9 ~ 21.4
高盐度液体包裹体	48	200 ~ 500	139 ~ 354		39.3 ~ 41.8
低盐度液体包裹体	39	167 ~ 460		- 1.1 ~ - 18.3	1.7 ~ 21.4

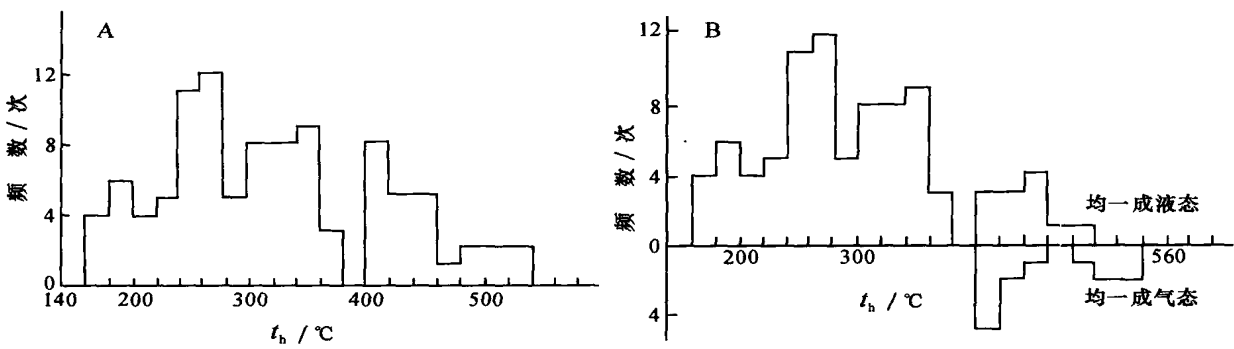


图 2 流体包裹体均一温度直方图

Fig. 2 Histogram showing homogenization temperature of fluid inclusions

通过测量流体包裹体内流体的冰点,或者含盐类子晶包裹体内盐类子晶在热台上的消失温度,根据卢焕章(1990)的方法,估算出了包裹体相应的盐度值(表1)。值得注意的是,在测量中发现,有个别低盐度液体包裹体的冰点低于 -20.8°C ,说明水溶液中除 NaCl 外还有其他盐类矿物出现,估计可能是受 Ca^{2+} 、 Fe^{2+} 等其他离子的影响。这一认识与多个子晶同时出现在高盐度液体包裹体内的现象相一致,也说明该类包裹体被捕获时的流体是多相混合的,成分非常复杂。激光拉曼光谱分析结果表明,不均一捕获包裹体内的子矿物有石英、 NaCl 晶体、含 Na 和 Ca 的架状硅酸盐矿物等,另有子矿物因个体太小而无法测定其成分,但镜下观察其光性,似为锡石。高盐度液体包裹体内的子晶有氯化物、 Ca 含量较高的硫酸盐(可能为石膏)(Liu et al., 1994; 郝艳丽等, 1996)。成分分析结果表明,在流体包裹体内,子矿物既有硅酸盐,又有石盐、硫酸盐等,气相成分有 CO_2 、 H_2S 、 H_2O 、 CH_4 等,液相成分有 H_2O 、 CO_2 、 H_2S 、 SO_2 等,表明成矿流体成分复杂,这与显微测温结果相吻合,说明这些包裹体大多是在岩浆作用后期熔体-流体的过渡阶段被同时捕获的。

2.3 流体密度

流体密度是包裹体研究中较为重要的一个参数,它与均一温度、盐度及均一时溶液的蒸气压都有

关系(刘斌, 2001)。据 Bischoff 等(1991),可通过盐度估算值、均一温度测定值和均一方式求出相应的密度。本区高盐度液体包裹体内流体的密度为 $1.0 \sim 1.1 \text{ g/cm}^3$,而气体包裹体和低盐度液体包裹体内流体的密度相对较低,介于 $0.7 \sim 0.9 \text{ g/cm}^3$ 之间,可见包裹体群的流体密度变化范围较大。从成矿角度来看,这有利于矿质的沉淀和局部富集。

2.4 岩浆热液演化证据——不均一捕获包裹体

由岩浆不混溶作用形成的含有硅酸盐熔体及流体的不均一捕获包裹体,是从岩浆中演化出热液的最好证据。在这种包裹体中,除了硅酸盐熔体外,还同时含有高盐度液体、气体或其他晶体,它们可以提供有关岩浆体系中以不混溶相形式出溶的流体成分方面的直接信息(Roedder, 1992)。本区在硅酸盐熔体羟基化的末期,岩浆继续上侵,围压骤减,挥发分就会达到过饱和状态,导致岩浆-流体不混溶作用发生。这时,在封闭条件下,岩浆与流体共存于岩浆房中。本区存在均一温度高达 537°C 的气体包裹体,说明在这一温度时,岩浆房中已有少量的水质流体分离出来,这从一个方面证实了岩浆-流体不混溶现象的存在。根据笔者观察,本区不均一捕获多相包裹体中各相的比例变化没有规律,应将其归之于不混溶相的非均一捕获(卢焕章等, 2004)。不混溶流体中可能含有岩浆体系中成矿金属的挥发分(Lowen-

stern, 1995)。

2.5 流体的沸腾作用

一般认为,流体的沸腾有利于矿化作用,它能使流体中的矿质过饱和而加速沉淀,从而与矿化作用密切相关。在本区,气相百分数相差很大,盐度相差悬殊而均一温度却基本一致的包裹体共生在一起的现象普遍存在,说明它们是在同一温度范围内被捕获的,是沸腾现象的产物。如前所述,本区理想的沸腾包裹体群至少在 400 ~ 460 °C 的均一温度范围内共存。具有较大充填度的液体包裹体及具有较小充填度的气体包裹体,在 400 ~ 460 °C 之间分别被均一成液态和气态,证实流体确实发生了沸腾。由于沸腾通常伴随有绝热冷却,导致温度显著降低,且液相的盐度增高而气相的盐度降低,因此,沸腾趋势并不是等温线(Shepherd et al., 1985)。笔者认为,本区均一温度低于 400 °C 的大量高盐度液体包裹体应是气体包裹体(均一温度为 404 ~ 537 °C)几乎同时形成的,它所捕获的是由于沸腾而迅速降温的高盐度流体,这是该类包裹体均一温度偏低的主要原因之一。

这一认识可由包裹体的均一温度-盐度变化特征图(图 3)得到进一步证明。图 3 中的数据点显示,在均一温度 400 ~ 460 °C 之间,盐度较低的气体包裹体与盐度较高的液体包裹体共存,盐度很高而均一温度稍低的高盐度液体包裹体聚集在石盐饱和曲线附近。数据点的演化趋势反映了盐度的增高和剩余液体的绝热冷却。另外,偶见个别盐度稍低但均一

温度高于 400 °C 的高盐度液体包裹体,这可能是捕获了高密度及低密度的两相流体而形成的不均一产物。在 $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 为 21 % ~ 32 % 之间,数据点有间断,这可能是由石盐的亚稳态造成的,也可能是由于这类包裹体中部分矿物太小而难于观测所导致的数据点缺失而造成的。

3 成矿机理讨论

包裹体成分分析表明,本区成矿流体成分复杂。但 Potter 等(1978)的实验证明,即使最复杂的流体体系,也与 $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$ 体系的 PVTX 图解相当,其差别仅在 1 % 以下,因此,可把本区的沸腾流体作为 $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$ 体系来看待。沸腾包裹体是很好的地质压力计,它形成时的压力就是溶液的饱和蒸气压(刘斌,1986)。采用刘斌等(1987)的方法,根据 NaCl 溶液的均一温度、密度、盐度及蒸气压力之间的关系,求得本区沸腾包裹体的形成压力大约在 25 ~ 40 MPa 之间。由于流体沸腾和成矿作用是脉冲式进行的,40 MPa 应代表高压阶段,25 MPa 代表低压阶段,并据此估算出成矿深度大约为 0.76 ~ 1.22 km。这说明形成含矿岩浆流体的岩浆是在超浅成或浅成环境下侵位的,由于压力突然降低导致岩浆-流体不混溶作用,进而发生沸腾作用。因此,不均一捕获包裹体和沸腾包裹体的发现具有重要意义。另外,高盐度液体包裹体中所含子矿物绝大多数为 NaCl ,而不均一捕获包裹体中的子矿物既有石英,又有 NaCl 、含 Na 和 Ca 的架状硅酸盐矿物及细小的锡石(?) (郝艳丽等,1996),充分表明了当时不混溶的多种流体被同时捕获,且该流体富含成矿元素。

徐文忻(1995)指出,锡矿成矿流体可分为 5 个类型;成矿物质有岩浆及岩浆与地层混合两种来源。沈渭洲等(1994a)认为,洋滨斑岩锡矿的成矿流体由岩浆水与大气降水混合而成,成矿物质主要来源于花岗斑岩,部分可能来源于基底变质岩。笔者根据成矿流体特征研究结果并结合前人成果,认为洋滨斑岩锡矿的成矿物质主要源于含矿的黄玉花岗质斑岩本身,成矿物质的富集和沉淀始于岩浆解聚而导致的岩浆作用后期熔体-流体不混溶阶段,当时已有少量矿质出现沉淀,成矿的最高温度应在 500 °C 左右;随后,有少部分大气降水混入岩浆,发生流体沸腾现象,加速矿质沉淀和富集,另外,大气降水从周围地层或基底中带入部分成矿组分,使该阶段的矿

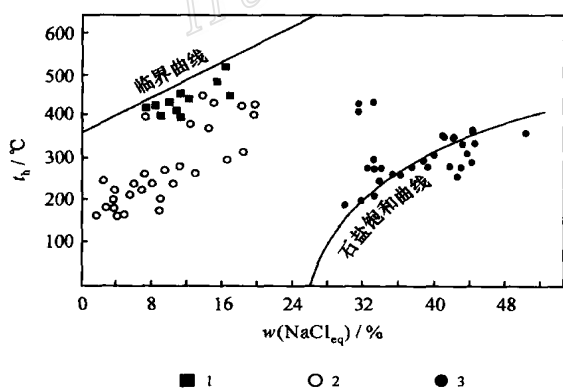


图 3 均一温度-盐度变化特征图

1—气体包裹体;2—低盐度液体包裹体;3—高盐度液体包裹体

Fig. 3 Characteristic diagram of homogenization temperature-salinity

1—Gas inclusion; 2—Low-salinity liquid inclusion;
3—High-salinity liquid inclusion

化更为集中,成矿温度大约为 400 ~ 460 °C;随着成矿作用的进行,温度不断降低,混入的大气降水越来越多,沸腾逐渐停止,到温度降至 300 °C 以下时,进入基本无矿化的热液阶段。野外观察到的矿化现象(沈渭洲等,1994a)和包裹体分析结果(郝艳丽等,1996)基本证实了上述认识。

Reference

- Bischoff J L. 1991. Densities of liquids and vapors in boiling NaCl-H₂O solutions: A PVTX summary from 300 °C to 500 °C [J]. *Amer. J. Sci.*, 291: 309 ~ 338.
- Hao Y L. 1994. The genesis of tin-bearing topaz granitic porphyries and petrogenic sense of inclusion in the Yangbin area, Zhejiang Province [Dissertation for Master degree] [D]. Tutor: Liu C S. Nanjing: Department of Earth Science, Nanjing University (in Chinese with English abstract).
- Hao Y L, Chen P R, Liu C S, et al. 1996. Studies of inclusions in topaz granitic porphyry from Yangbin, Zhejiang Province [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 15(4): 333 ~ 338 (in Chinese with English abstract).
- Liu B. 1986. Using immiscible fluid inclusions as geothermometry and geobarometer [J]. *Chinese Science Bulletin*, 31(18): 1432 ~ 1436 (in Chinese).
- Liu B and Duan G X. 1987. The density and isochoric formulae for NaCl-H₂O fluid inclusions (salinity < 25.25 wt %) and their applications [J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 7(4): 345 ~ 352 (in Chinese with English abstract).
- Liu B. 2001. Density and isochoric formulae for NaCl-H₂O inclusions with medium and high salinity and their applications [J]. *Geological Review*, 47(6): 617 ~ 622 (in Chinese with English abstract).
- Liu C S, Shen W Z and Chen P R. 1994. Hydroxylated silicate melt-solution inclusions [J]. *Chinese Science Bulletin*, 38: 233 ~ 235.
- Lu H Z, Li B L, Shen K, et al. 1990. Inclusions geochemistry [M]. Beijing: Geol. Pub. House (in Chinese).
- Lu H Z, Fan H R, Ni P, et al. 2004. Fluid Inclusion [M]. Beijing: Science Press (in Chinese).
- Lowenstern J B. 1995. Application of silicate-melt inclusions to the study of magmatic volatiles [A]. In: Thompson J F H, ed. *Magmas, fluids and ore deposits* [C]. MAC Short Course, 33: 71 ~ 100.
- Potter R W, Clyne M A and Brown D L. 1978. Freezing point depression of aqueous sodium chloride solution [J]. *Econ. Geol.*, 73: 284 ~ 285.
- Roedder E. 1992. Fluid inclusion evidence for immiscibility in magmatic differentiation [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56: 5 ~ 20.
- Shen W Z, Liu C S, Min M Z, et al. 1994a. An isotope geologic study of the Yangbin porphyry tin deposit, Zhejiang Province [J]. *Mineral Deposits*, 13(2): 186 ~ 192 (in Chinese with English abstract).
- Shen W Z, Liu C S, Chu X J, et al. 1994b. Study on Nd, Sr and Pb isotopes of topaz-bearing granite in Yangbin area, Zhejiang Province, China [J]. *Journal of Nanjing University (Natural Science edition)*, 30: 314 ~ 321 (in Chinese with English abstract).
- Shepherd T J, Qian A H, Alderton D H M. 1985. A practical guide to fluid inclusion studies [M]. Glasgow: Blackie & Son Ltd. 68.
- Wang D Z, Liu C S, Shen W Z, et al. 1994. Geochemical characteristics and genesis of topaz-bearing porphyries in Yangbin area of Taishun County, Zhejiang [J]. *Geochimica*, 23(2): 115 ~ 124 (in Chinese with English abstract).
- Xu W X. 1995. Study on the isotope geochemistry of tin ore in China [J]. *Mineral Resources and Geology*, 9(1): 1 ~ 11 (in Chinese).

附中文参考文献

- 郝艳丽. 1994. 浙江洋滨含锡黄玉花岗质斑岩成因及包裹体成岩意义 [硕士学位论文] [D]. 导师: 刘昌实. 南京: 南京大学地球科学系.
- 郝艳丽, 陈培荣, 刘昌实, 等. 1996. 浙江洋滨黄玉花岗质斑岩的包裹体研究 [J]. *岩石矿物学杂志*, 15(4): 333 ~ 338.
- 刘斌. 1986. 利用不混溶流体包裹体作为地质温度计和地质压力计 [J]. *科学通报*, 31(18): 1432 ~ 1436.
- 刘斌, 段光贤. 1987. NaCl-H₂O 溶液包裹体的密度式和等容式及其应用 [J]. *矿物学报*, 7(4): 345 ~ 352.
- 刘斌. 2001. 中高盐度 NaCl-H₂O 包裹体的密度式和等容式及其应用 [J]. *地质论评*, 47(6): 617 ~ 622.
- 卢焕章, 李秉伦, 沈昆, 等. 1990. 包裹体地球化学 [M]. 北京: 地质出版社.
- 卢焕章, 范宏瑞, 倪培, 等. 2004. 流体包裹体 [M]. 北京: 科学出版社.
- 沈渭洲, 刘昌实, 闵茂中, 等. 1994a. 浙江洋滨斑岩锡矿的同位素地质研究 [J]. *矿床地质*, 13(2): 186 ~ 192.
- 沈渭洲, 刘昌实, 楚雪君, 等. 1994b. 浙江洋滨黄玉花岗斑岩的 Nd、Sr、Pb 同位素研究 [J]. *南京大学学报(自然科学版)*, 30(2): 314 ~ 321.
- 王德滋, 刘昌实, 沈渭洲, 等. 1994. 浙江泰顺洋滨黄玉斑岩地球化学特征和成因 [J]. *地球化学*, 23(2): 115 ~ 124.
- 徐文炘. 1995. 我国锡矿床的同位素地球化学的研究 [J]. *矿产与地质*, 9(1): 1 ~ 11.

Characteristics of ore-forming fluids in Yangbin porphyry tin deposit, Zhejiang Province

HAO Yan-li¹, LIU Chang-shi² and CHEN Pei-rong²

(1 Institute of Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China;

2 Department of Earth Science, Nanjing University, Nanjing 210093, Jiangsu, China)

Abstract

Based on petrological, geochemical and isotope geochemical studies, the authors made a detailed investigation into the ore-forming fluids in the Yangbin porphyry tin deposit. With the results obtained, this paper deals with the metallogenic mechanism from the angle of fluids. The pressure of boiling inclusions is about 25 ~ 40 MPa, and the main ore-forming depth is 0.76 ~ 1.22 km or so. These data suggest that tin-bearing melts were emplaced in a hypabyssal or ultrahypabyssal environment, where the sudden reduction of the pressure and the mixing with small amounts of meteoric water led to the boiling of fluids and the acceleration of ore material precipitation. The existence of many daughter crystals in fluid inclusions and a compositional analysis of various phases indicate that varied kinds of immiscible fluids were trapped simultaneously, and the immiscible melts-fluids were enriched in ore-forming elements. It is thus concluded that the Yangbin porphyry tin deposit is of the melt-meteoric water mixing type, with the ore-forming materials derived from the granite porphyry.

Key words: geochemistry, ore-forming fluid, fluid boiling, metallogenic mechanism, porphyry tin deposit, Yangbin, Zhejiang Province