

文章编号 D258-7106 (2009) 05-0611-10

共生黑钨矿与石英中流体包裹体红外显微对比研究 ——以瑶岗仙石英脉型钨矿床为例^{*}

曹晓峰^{1,2}, 吕新彪^{1,2}, 何谋春¹, 牛宏¹, 杜保峰², 梅微²

(1 中国地质大学 地质过程与矿产资源国家重点实验室, 湖北 武汉 430074; 2 中国地质大学资源学院, 湖北 武汉 430074)

摘 要 利用红外显微镜对湖南瑶岗仙石英脉型黑钨矿矿床中共生的黑钨矿与石英原生流体包裹体均一温度和冰点的测定结果表明, 石英中流体包裹体均一温度范围为 149~352℃, 主要集中在 160~300℃ 之间, 盐度 $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 为 0.9%~9.5%。黑钨矿中流体包裹体均一温度范围为 212~386℃, 主要集中在 280~360℃ 之间, 盐度 $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 为 4.5%~15.2%。可见, 黑钨矿中流体包裹体具有更高的均一温度和盐度, 与石英中原生流体包裹体均一温度相差可达 60℃, 盐度 $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 相差可达 6%。结合该矿床的矿石显微结构特征、包裹体岩相学特征及前人所做的氢、氧同位素测试分析结果, 推断黑钨矿主要形成于早期阶段, 为均一流体冷却成因, 石英形成较晚, 主要为流体混合成因。

关键词 地球化学 黑钨矿 流体包裹体 不透明矿物 红外显微镜 瑶岗仙

中图分类号 P618.67

文献标志码 A

An infrared microscope investigation of fluid inclusions in coexisting quartz and wolframite: A case study of Yaogangxian quartz-vein wolframite deposit

CAO XiaoFeng^{1,2}, LÜ XinBiao^{1,2}, HE MouChun¹, NIU Hong¹, DU BaoFeng² and MEI Wei²

(1 State Key Laboratory of Geological Processes and Mineral Resources, China University of Geosciences, Wuhan 430074, Hubei, China; 2 College of Resources, China University of Geosciences, Wuhan 430074, Hubei, China)

Abstract

In order to understand the differences between the fluid inclusions in ore minerals and those in gangue minerals, the authors performed a microthermometric study of fluid inclusions in wolframite and coexisting quartz from the Yaogangxian quartz-vein wolframite deposit by using infrared microscopy. The results show that homogeneous temperature (t_h) and salinity of fluid inclusions in quartz are obviously different from those in wolframite, in spite of the fact that these two minerals were formed at the same ore-forming stage. The data show that the homogeneous temperatures of fluid inclusions in quartz are 149~352℃, mainly concentrated in the range of 160~300℃, and the salinities are 0.9%~9.5%; whereas the homogeneous temperatures of fluid inclusions in wolframite are 212~386℃, concentrated at 280~360℃, and the salinities are 4.5%~15.2%. Thus, the fluid inclusions in the quartz have lower homogeneous temperature and salinity than those in wol-

^{*} 本文得到国家科技支撑计划重点项目(2007BA25B04)的资助

第一作者简介 曹晓峰, 男, 1985 年生, 在读硕士研究生, 矿床普查与勘探专业。Email: cao079@126.com

收稿日期 2009-01-16; 改回日期 2009-06-28。李德先编辑。

framite. The differences of homogeneous temperatures between wolframite and quartz can reach 60°C and those of salinities can reach 6%. Combined with H, O isotope analyses and ore micro-texture features, the authors have drawn a conclusion that the fluids captured in wolframite were formed at an early stage when the solution was homogeneous, and the temperature declining was the main cause for mineral deposition, whereas the fluids in quartz had mixed fluid properties of igneous fluid and underground water, suggesting their formation at a later stage.

Key words: geochemistry, wolframite, fluid inclusion, opaque mineral, infrared microscopy, Yaogangxian

流体包裹体保存了矿物形成过程中捕获的古流体,是研究热液矿床成矿流体性质和化学组成的天然样品,对认识成矿条件和成矿机制等具有重要作用。以往对流体包裹体的研究主要局限于对与矿石矿物共生的、透明的脉石矿物,如石英、方解石、萤石等。受测试条件的限制,对不透明的矿石矿物中包裹体的直接研究较少。显微镜下观测发现,尽管矿石矿物和脉石矿物常常表现出共生特征,但两者在生成顺序上是有差异的。在不同的热液环境及物理化学条件下,其所捕获的流体包裹体的特征和性质应有所不同。Campbell 等(1984)组装了第一台红外光学显微镜,利用可见光源中的近红外光,实现了对不透明矿物的内部结构和包裹体的红外光学显微成像。Campbell 等(1987)将这项技术结合显微测温分析,应用于不透明矿物中流体包裹体观察和显微测温学分析,观测了一系列不透明-半透明矿物中流体包裹体的均一温度和冰点,包括钨锰铁矿(Campbell et al., 1988; Campbell et al., 1990; Lüders et al., 1999)、硫砷铜矿(Mancano et al., 1995)、辉锑矿(Bailly et al., 2000)、赤铁矿和黑锰矿(Lüders et al., 1999)。实验结果表明,同成矿期的矿石矿物和脉石矿物中的流体包裹体均一温度和盐度并不完全相同,均一温度可相差 50°C 左右。因此,直接对不透明矿物中的包裹体进行研究,对于成矿流体的性质的研究具有重要意义。国外很早就开始了不透明矿物中流体包裹体的研究,国内该方面的研究较少。

本文以湖南瑶岗仙石英脉型黑钨矿矿床为例,利用高倍偏光显微镜和红外显微镜,对石英和黑钨矿中的流体包裹体进行了详细的岩相学观察,并运用显微热计测试矿物中流体包裹体的均一温度和冰点,分析了透明矿物和不透明矿物中流体包裹体特征的差异,进而对该区的成矿流体特征以及成矿机制进行了探讨。

1 矿床地质概况

瑶岗仙矿区位于华南加里东褶皱系的中部,湘南-粤北燕山隆起北缘。区内有 3 大构造层,即加里东、海西和燕山构造层,三者呈不整合接触。加里东构造层为寒武系浅变质砂岩、板岩,海西构造层为中泥盆统砂岩、砂砾岩、页岩,中、上泥盆统灰岩、页岩,下、中石炭统灰岩、砂岩、页岩,燕山构造层为下侏罗统石英砂岩、长石砂岩、砂砾岩、页岩。

区内构造以断裂为主,主要有北东向和北西向 2 组断裂。其中几条主断裂(F_1 、 F_2 、 F_3 、 F_4)构成矿区北西向延长的断块构造,矿体大都产于断块内(图 1)。断块内北东向炉厂坪-刘王殿断裂为次一级构造,严格制约着容矿裂隙带的分布。容矿构造性质有 2 大类:一类是岩层或层间挤压破裂(带),另一类是剪性或压剪性裂隙带。前者以北东向为主,控制了与地层产状相近的层状矿体及似层状矿体;后者多形成脉状矿体,主要有北北西组、北西组和北西西组 3 组。

花岗岩出露于矿区中部,面积约 1.2 km²,呈复式岩株产出,长轴为北西向,岩体云母钾-氩年龄为 169~178 Ma(宋叔和,1993),属燕山早期岩浆活动产物,与成矿关系密切。此外,还有一些脉岩分布,如细晶岩、伟晶岩、辉绿岩、花岗斑岩、石英斑岩等,它们均晚于瑶岗仙花岗岩体。

区内有多种矿床类型,包括石英脉型黑钨矿矿床、似砂卡岩型白钨矿矿床、细网脉砂岩型白钨矿矿床、花岗岩型钨矿床、花岗伟晶岩型钨矿床、云英岩型钨矿床。瑶岗仙脉状钨矿床的矿物成分比较复杂,金属矿物有黑钨矿、锡石、白钨矿、黝锡矿、毒砂、黄铜矿、闪锌矿、方铅矿、黄铁矿、磁黄铁矿、辉钼矿等 20 余种,其中黑钨矿是最主要的工业矿物;非金属矿物有石英、白(绢)云母、锂白云母、黑云母、长石、萤石、黄玉、方解石、绿泥石、绿柱石等。

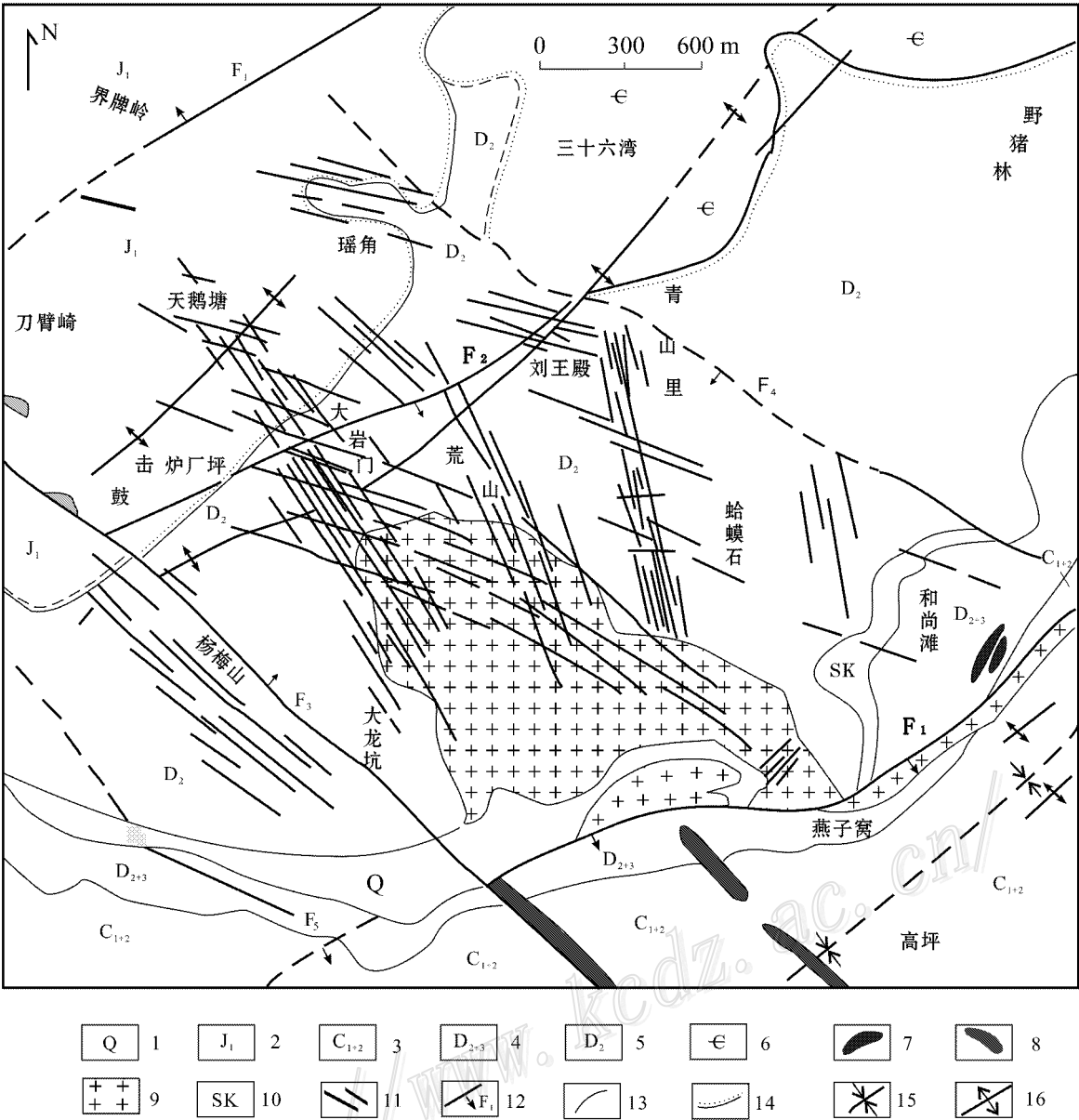


图 1 瑶岗仙钨矿床地质简图(据湖南有色局地质勘探公司 206 队^①)

1—第四系冲积层；2—下侏罗统砂岩；3—下中石炭统灰岩；4—中上泥盆统灰岩；5—中泥盆统砂岩；6—寒武纪浅变质砂岩、板岩；7—辉绿岩；8—花岗岩斑岩；9—花岗岩；10—矿化矽卡岩；11—含石英英脉；12—实测及推断裂及编号；13—地质界线；14—不整合地质界线；15—向斜褶皱轴；16—背斜褶皱轴

Fig.1 Sketch geological map of the Yaogangxian tungsten ore deposit

1—Quaternary alluvium；2—Lower Jurassic sandstone；3—Lower-Middle Carboniferous limestone；4—Middle-Upper Devonian limestone；5—Middle Devonian sandstone；6—Cambrian epimetamorphic sandstone and slate；7—Diabase；8—Granite porphyry；9—Granite；10—Mineralized skarn；11—Ore-bearing quartz vein；12—Measured and inferred fault and its serial number；13—Geological boundary；14—Unconformity；15—Synclinal fold axis；16—Anticlinal fold axis

① 湖南有色局地质勘探公司 206 队. 1964. 湖南瑶岗仙钨矿地形地质图及其他图件(1:5 000).

2 实验原理和条件

通常肉眼能够感应的可见光波长范围在 $0.35 \sim 0.75 \mu\text{m}$, 对应量子能量范围为 $3.5 \sim 1.65 \text{ eV}$ 。当矿物电子跃迁所需要的能量(能级差)大于可见光的能量时, 光不被吸收而透射出来, 矿物则显现透明; 而当矿物电子跃迁能量(能级差)低于或等于可见光的能量时, 光被吸收从而使矿物不透明。如石英、方解石、重晶石等典型的透明矿物, 它们的能级差大于 3.5 eV 。而绝大多数金属硫化物能级差小于 1.65 eV , 吸收所有的可见光而不透明, 如黄铁矿、黄铜矿、方铅矿等。

从理论上讲, 某些金属矿物能级差比近红外射线能量高, 从而不吸收红外射线, 在近红外光条件下呈现透明(近红外波长 $0.78 \sim 2.5 \mu\text{m}$, 对应量子能量 $< 1.65 \text{ eV}$)。利用矿物这一性质, 地质学家们可以用近红外光作光源, 开展半透明-不透明矿物的内部结构及流体包裹体研究。

本实验利用中国地质大学(武汉)地质过程与矿产资源国家重点实验室的红外显微镜对黑钨矿中的流体包裹体进行观测, 其主体显微镜为 Olympus BX51, 采用普通光源, 其红外光谱 TV 成像摄像仪 HAMAMATSU C2741-03/ER 成像光波范围为 $0.4 \sim 2.2 \mu\text{m}$ 。由于红外光不被矿物吸收, 从而透过矿物到达成像仪转换为电信号, 在计算机中成像。流

体包裹体的均一温度和冰点测定使用 Linkam MDS600 显微热台。该热台的测温范围为 $-196 \sim 600^\circ\text{C}$, 测温精度为 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 。包裹体清晰度受到主矿物本身成分、厚度和温度影响, 厚度大或温度高均不利于包裹体的观察。在磨制测温片时可以适当降低包裹体的厚度, 以 $90 \sim 130 \mu\text{m}$ 为宜, 从不同晶体方向切割, 挑选出透明度较好的样品(李芳等, 2006)。在具体实验操作中可通过调节 HAMA-MATSU 红外控制仪面板上的 Grain、Offset 及 Sensitive 等 3 个旋钮使包裹体的相界面达到最佳。

Robert (2006) 对浅成热液矿床中硫砷铜矿的研究结果显示, 红外光线的强度会导致对流体包裹体盐度的过高估计及均一温度的过低估计。Robert 测定的对象硫砷铜矿为硫化物, 而黑钨矿为半透明矿物, 其能级差比硫砷铜矿要高要(Shuey, 1975), 因而黑钨矿的红外吸收热效应要小的多。在不同强度的光源下, 对黑钨矿中富液相包裹体的均一温度及冰点测定结果显示 随着光源强度的增大, 均一温度线性下降(图 2a), 冰点线性升高(图 2b), 且在光源强度达到 10 后, 光源强度的增加对均一温度及冰点的影响变小。均一温度影响范围约为 4°C , 冰点的影响范围约为 0.8°C , 均在测试误差范围内, 表明红外热辐射对黑钨矿中包裹体的温度测定影响非常小。在本实验测试过程中, 光源亮度非常低, 实验测试结果的可信度较高。

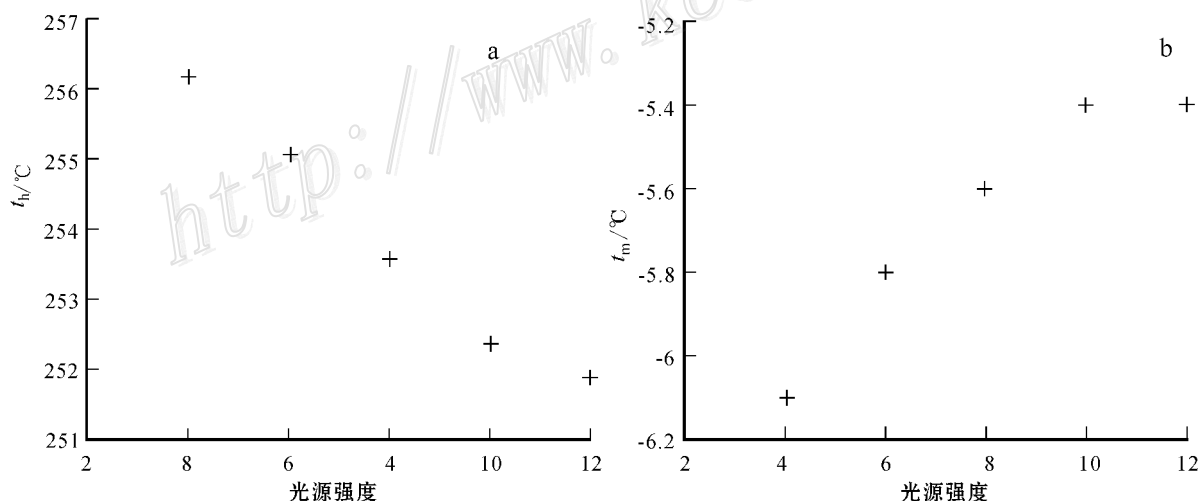


图 2 不同光源强度对于黑钨矿中富液两相包裹体的均一温度 t_h (a) 及冰点 t_m (b) 的影响
(光源强度数值为 Olympus BX51 显微镜上的强度值)

Fig. 2 Effects of light intensities on homogenization temperatures t_h (a) and final ice melting temperatures t_m (b) of fluid inclusions hosted by wolframite (light intensities marked by intensity degrees on Olympus BX51 microscope)

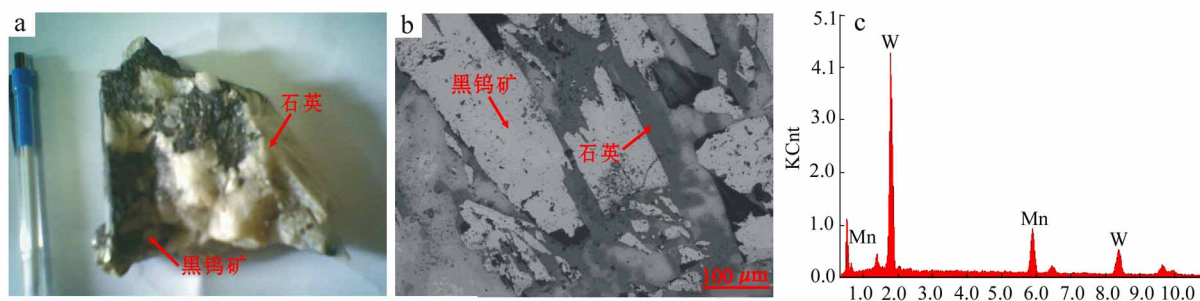


图3 测试样品结构构造及成分

a. 石英脉型黑钨矿手标本; b. 反光显微镜下黑钨矿与石英呈胶结结构; c. ESEM分析显示黑钨矿为钨锰矿

Fig. 3 Characteristics of test samples of wolframite and quartz

a. Quartz vein-type wolframite hand specimen; b. Wolframite fragments cemented by quartz; c. ESEM analysis, which shows that wolframite belongs to huebnerite

3 样品特征

测试样品采自瑶岗仙石英脉型钨矿床,主要矿物为黑钨矿和石英(图3a,b)。显微镜下,黑钨矿为自形晶,局部发生破碎,并被石英胶结,呈胶结结构特点(图3b),表明黑钨矿形成较早,石英形成较晚。环境扫描电镜(ESEM)能谱分析表明,黑钨矿为钨锰矿(图3c)。通过在同一样品中对共生的黑钨矿及石英分别切制0.08 mm的包裹体测温片。在高倍显微镜下对矿物中的包裹体分别进行岩相学观察和均一温度及冰点的测定。

4 岩相学特征

石英中流体包裹体发育,呈群状及定向线状分布。根据矿物中流体包裹体的分布特征(是否呈线性分布及线性分布特征是在单个矿物颗粒内还是延伸到矿物颗粒边界等),可将其分为原生包裹体(P)、假次生包裹体(PS)及富液相次生包裹体(S)(图4)。包裹体类型多样,主要有纯液相包裹体(I)、纯气相包裹体(II)、富液相包裹体(III)和富气相包裹体(IV)。包裹体长轴一般为2~10 μm左右,部分充填度大的包裹体小于2 μm。富气相包裹体粒径较大,多在10~15 μm。包裹体形态有椭圆状、圆状、多边形及不规则状等,未见具有负晶形包裹体。富液相包裹体,气泡多为无色透明,而富气相包裹体和纯气相包裹体中气泡多为黑色,具体特征见图4a、b、c、d及表1中描述。

黑钨矿中流体包裹体不发育,呈孤立分布或呈线状、面状分布。原生包裹体大小多集中在20 μm左右,个别可达30 μm以上,一些呈线状和面状分布的次生包裹体较小(<10 μm)。包裹体形态多样,可呈椭圆形、长方形、长条形、圆形、水滴状及胶囊状等,其中以—个方向延长的胶囊状包裹体最常见。黑钨矿中包裹体的类型主要为富液相包裹体(III),也有少量纯液相包裹体(I)和富气相包裹体(IV),后2种类型的包裹体较小,在红外显微镜下往往难于观察。气液相界面清晰度受主矿物本身的结构及成分的影响,同时也与包裹体的大小及红外光源的对比度、亮度、灵敏度的合理有效的调节有关。具体特征见图4e、f及表1中描述。

从表1可以看出:①石英中原生流体包裹体较小,最大只有十几 μm,而黑钨矿中原生包裹体普遍较大,最大可达31 μm;②石英中包裹体形态多样,尤其是富气相包裹体形态极不规则,黑钨矿中包裹体的形状以—向延长的胶囊状占优势,这可能与黑钨矿具有沿c轴方向延伸的板状或短柱状生长习性和—组极完全解理有关;③石英中包裹体气相分数变化大,且具有不同类型的包裹体;黑钨矿中包裹体气相百分数比较稳定,以富液相包裹体为主。此外通过观察还可以看出,石英中包裹体丰度大,而黑钨矿中包裹体丰度小,这与Andrew等(1987;1990)对共生石英与黑钨矿中包裹体观察的结果相—致。

5 均—温度及盐度

对石英和黑钨矿中原生包裹体显微测温表明,

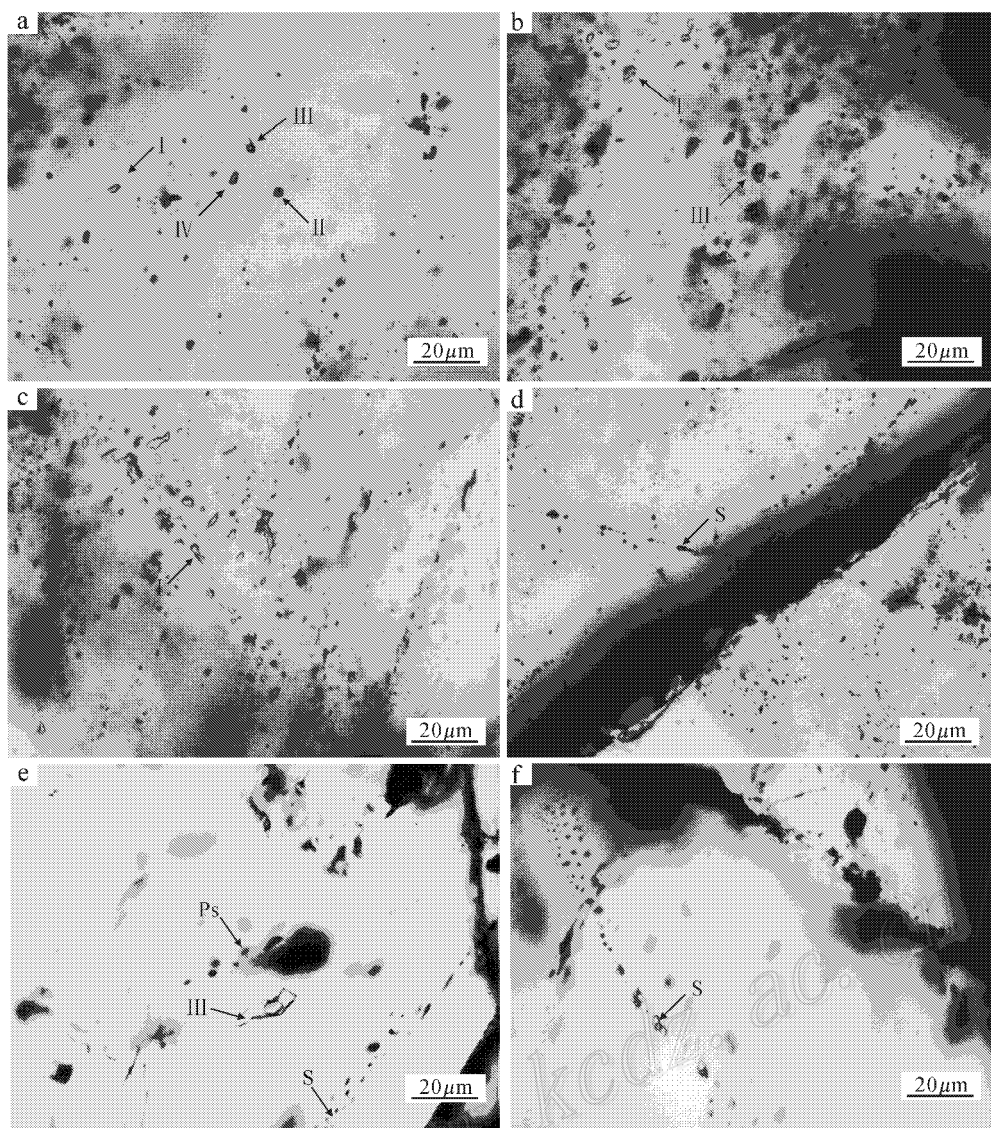


图4 石英及黑钨矿中不同类型流体包裹体特征

(a, b, c, d 为石英可见光下照片, 单偏光; e, f 为黑钨矿红外光下照片, 单偏光)

- a. 纯液相包裹体(I)、纯气相包裹体(II)、富液相包裹体(III)及富气相包裹体(IV)共存; b. 纯液相包裹体(I)、富液相包裹体(III)共存;
c. 纯液相包裹体(I); d. 呈线状分布的次生包裹体(S); e. 富液相包裹体(III)与次生包裹体(S)及假次生包裹体(PS)共存;
f. 富液相次生包裹体(S)

Fig. 4 Characteristics of fluid inclusions in quartz and wolframite

(a, b, c, d are photographs of quartz under 50× polarized light; e, f are photographs of wolframite under 50× infrared polarized light)

- a. Coexisting pure liquid inclusions (I), pure gas inclusions (II), liquid-rich inclusions (III) and gas-rich inclusions; b. Coexisting pure liquid inclusions (I) and liquid-rich inclusions; c. Pure liquid inclusion (I); d. Linearly distributed secondary inclusions (S); e. Liquid-rich inclusions (III), secondary inclusions (S) and pseudo-secondary inclusions (PS); f. Liquid-rich secondary inclusions (S)

石英中包裹体的均一温度(t_h)范围为 149~352℃(图 5a),主要集中在 160~300℃之间,冰点(t_m)为 -6.2~-0.5℃。根据 Hall 等(1988)提出的 H_2O -NaCl 体系盐度-冰点计算公式 $\omega = 0.00 + 1.78 t_m - 0.0442 t_m^2 + 0.000557 t_m^3$,得出其盐度 $\omega(NaCl_{eq})$

范围为 0.9%~9.5%(图 5b)。黑钨矿中获得的富液相包裹体的均一温度为 212~490℃,主要集中在 280~360℃之间(图 5a)。富液相包裹体的冰点范围为 -2.7~-11.2℃,盐度 $\omega(NaCl_{eq})$ 范围为 4.5%~15.2%,呈近正态分布(图 5b)。

表 1 部分流体包裹体特征
Table 1 Characteristics of some fluid inclusions

类型	形状	气相分数/%	大小/ μm	气泡颜色	产状、分布	主矿物
富液相包裹体	椭圆形	5~10	4	灰色	线状分布	石英
富液相包裹体	椭圆形	15~20	4	浅蓝色	孤立分布	石英
富液相包裹体	椭圆形	5~10	12	黑色	孤立分布	石英
富液相包裹体	圆形	85~90	10	黑色	群状分布	石英
富液相包裹体	近长方形	55~60	14	灰色	群状分布	石英
富液相包裹体	椭圆形	25~30	5	无色	群状分布	石英
纯液相包裹体	不规则	0	8	—	群状分布	石英
纯液相包裹体	多边形	100	5	黑色	群状分布	石英
富液相包裹体	胶囊形	20~30	8	灰色	线状分布	黑钨矿
富液相包裹体	长条形	30~45	22	灰色	孤立分布	黑钨矿
富液相包裹体	长条形	10~20	24	灰色	孤立分布	黑钨矿
富液相包裹体	长条形	5~10	31	灰色	孤立分布	黑钨矿
富液相包裹体	弯长条形	15~30	18	灰色	孤立分布	黑钨矿

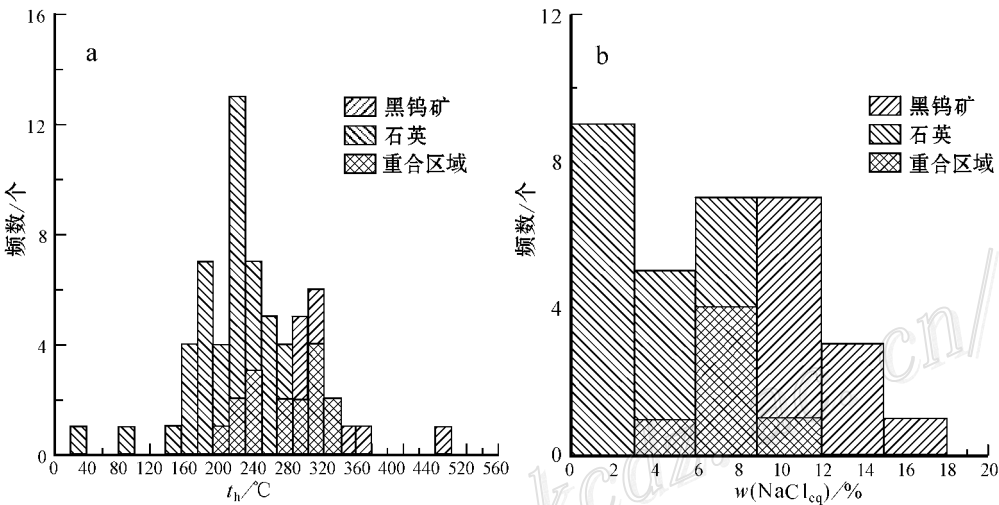


图 5 瑶岗仙矿区石英及黑钨矿中各类型包裹体均一温度及盐度频率分布直方图
(a. 均一温度直方图；b. 盐度直方图)

Fig. 5 Frequency distribution of t_h and salinity of fluid inclusions in quartz and wolframite from the Yaogangxian quartz-vein wolframite deposit
(a. Histogram of homogenization temperature ; b. Histogram of salinity)

从图 5 中可以明显看出,黑钨矿的均一温度区间比石英中包裹体的均一温度区间要宽。均一温度相差 60℃ 左右。盐度也具有同样的特征,表现为黑钨矿中流体包裹体的盐度上下限均高于石英中的流体包裹体,下限相差可达 4 %,上限相差可达 6 %。图 6 显示了黑钨矿和石英中流体包裹体的温度和盐度联合分布特征,从图中可以看出,黑钨矿和石英中流体包裹体的盐度和均一温度变化都较大,且呈近线性相关关系,黑钨矿的分布范围Ⅰ和石英的分布范围Ⅱ具有一定的重合区域。根据气液两相包裹体的盐度与均一温度在 Bodnar(1983)图解上投图,得

出黑钨矿和石英中流体密度范围均为 0.70~0.95 g/cm³(图 6)。

综合以上信息可知,石英和黑钨矿中的包裹体具有不同的岩相学和热力学特征:黑钨矿及共生石英中包裹体的丰度、相态类型、大小、分布类型、气相分数、均一温度、盐度各有不同的特征。其综合特征对比见表 2。

6 激光拉曼探针分析

流体包裹体成分分析在中国地质大学(武汉)地

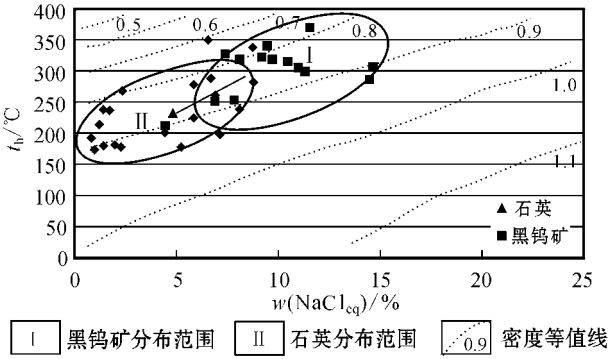


图 6 石英和黑钨矿中流体包裹体的盐度和均一温度特征 (底图据 Bodnar,1983)

Fig. 6 Characteristics of salinity and homogenization temperature of fluid inclusions in quartz and wolframite (map base after Bodnar, 1983)

表 2 石英和黑钨矿中流体包裹体的特征

Table 2 Characteristics of fluid inclusions in wolframite and quartz

矿物名称	丰度	大小/ μm	分布状态	气相分数/%	$t_h/^{\circ}\text{C}$	$w(\text{NaCl}_{\text{eq}})/\%$	$\rho/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$
石英	大	5 左右	丛聚状、孤立、线状及面状	变化大	149~352	0.9~9.5	0.70~0.95
黑钨矿	小	20 左右	孤立、线状及面状	5~30	212~386	4.5~15.2	0.76~0.94

本次热力学测试数据相同。

7 讨 论

同成矿期共生的黑钨矿和石英中的流体包裹体的观测结果表明,两者无论是从流体包裹体类型、形态及分布特征,还是从流体包裹体均一温度和盐度来看,所反映的流体性质是有差异的。

石英中流体包裹体具有纯液相、纯气相、富液相和富气相等各种类型;对富液相及富气相包裹体升温,最后结果都均一到液相,均一温度范围为 149~352℃,包裹体盐度范围为 0.9%~9.5%,密度为 0.70~0.95 g/cm³。在测试冰点时发现,部分气液两相包裹体的冰点在 6.4~7.6℃,结合拉曼光谱分析的包裹体气相成分以水为主,一些富气相及纯气相包裹体 CO₂ 含量较高,部分包裹体还存在 CH₄,判断其可能因为冷冻后形成了 CO₂ 的笼合物。综上可以判断,石英中的流体包裹体反映的是不混溶流体特征,可能为流体混合作用成因,这与倪纪文(1994)得出的结论一致。其流体包裹体的均一温度和盐度都比较低,可能为构造裂隙在向地表发展过程中,围岩中的低盐度地下水加入到成矿流体中的缘故。

质过程与矿产资源国家重点实验室进行。仪器型号为显微激光拉曼光谱仪 Renishaw RM-1000。光源为氩离子激光器,波长 514.5 nm,激光功率 20 mW,狭缝为 25 μm 。测试对象为石英中的富气相、富液相、纯液相、纯气相包裹体。对每种类型的包裹体测试 2~3 个点。测试结果表明,纯液相包裹体主要成分为水,含有少量 CO₃²⁻,其拉曼峰值为 1 063 cm⁻¹(图 7a) 纯气相包裹体主要以水为主(图 7b),部分包裹体为 CO₂ 包裹体,富气、富液相包裹体气液成分以水为主,气相中部分含有 CO₂、CH₄,其拉曼峰值分别为 1 385 cm⁻¹和 2 913 cm⁻¹(图 7c、d、e)。此外石英中包裹体的激光拉曼光谱的形态为宽缓波状,根据吕新彪(2001)拉曼实验测定流体包裹体的盐度光谱图显示为低盐度流体, $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 小于 10%,与

黑钨矿的包裹体类型基本上全部为富液相包裹体,均一温度范围为 212~386℃,部分包裹体均一温度较高,其盐度变化范围为 4.5%~15.2%,密度为 0.76~0.94 g/cm³。其流体包裹体的均一温度和盐度都比较高,反应的是一种比较均一的流体,表明黑钨矿为早阶段的流体。图 6 显示的流体演化可以看出,随着温度的降低,石英及黑钨矿中流体的盐度也随之降低。

康永乎等(1993)对脉钨矿床中某些硫化物(毒砂、黄铜矿、方铅矿等)的硫同位素成分测定为 $\delta^{34}\text{S}_{\text{硫化物}} = -1.0\text{‰} \sim +0.6\text{‰}$,其数值接近于零,且变化范围非常窄,相当于硫陨石,表明该矿床硫来源单一,均为岩浆来源,可能岩浆源形成深度较大。脉钨矿床石英的 $\delta^{18}\text{O}$ 平均值为 12.8 ‰,黑钨矿 $\delta^{18}\text{O}$ 平均值为 5.12 ‰(康永乎等,1993),表明这些矿物中的氧来源于地壳熔化或重熔岩浆。张理刚(1987)利用石英-水同位素分馏方程,计算本矿床热液 $\delta^{18}\text{O}$ 值为 5.85 ‰~8.17 ‰,平均值为 6.89 ‰, δD 值为 -40 ‰~-70 ‰。这些数据说明形成黑钨矿的成矿流体主要来自岩浆岩,而形成石英的流体可能在后期受到流体混合作用的影响。

此外,从矿石结构(图3b)也可以看出,黑钨矿

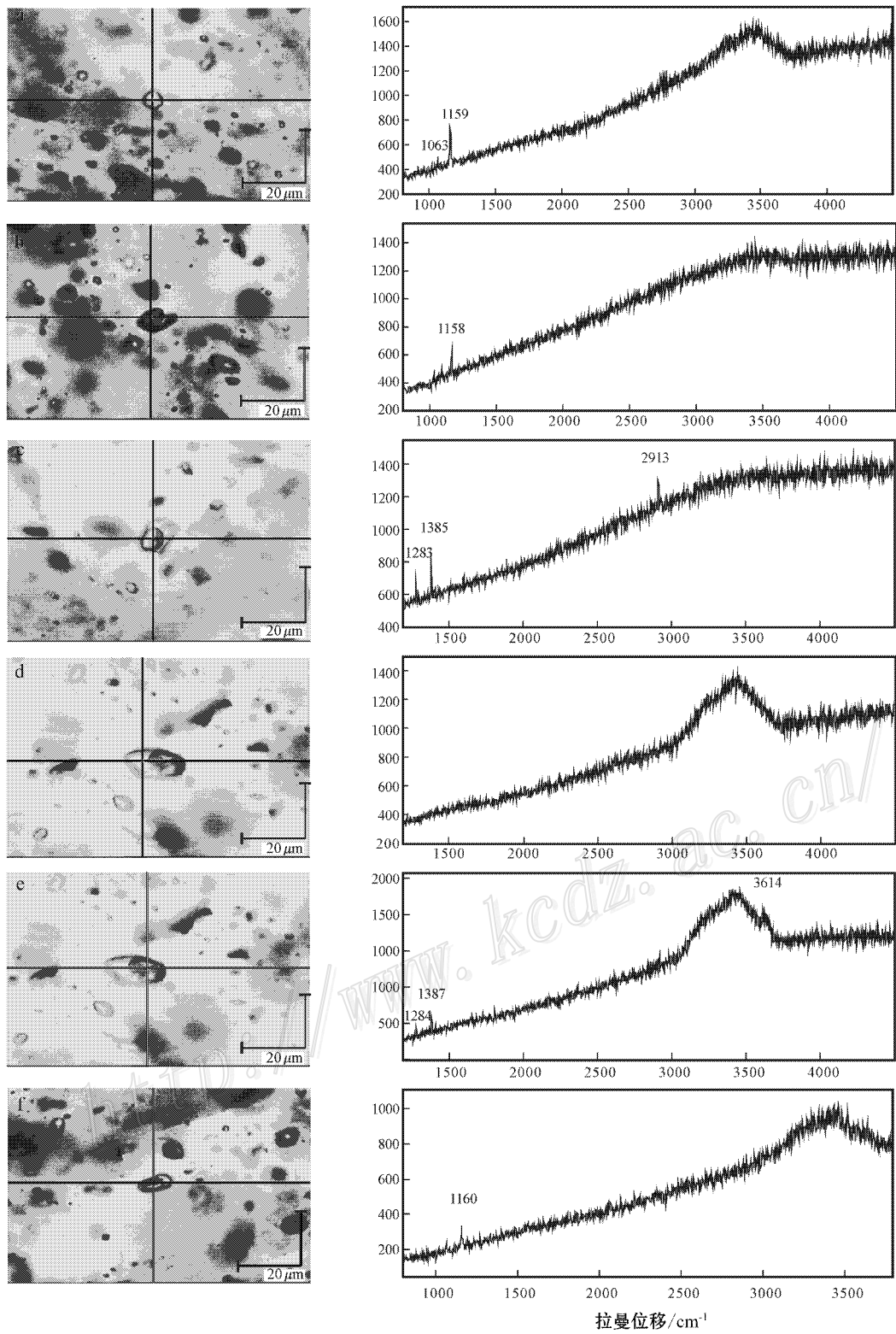


图 7 瑶岗仙钨矿床石英中包裹体显微照片及激光拉曼光谱

a. 纯液相包裹体(I) ; b. 纯气相包裹体(II) ; c、d、e. 富液相包裹体(III) ; f. 富气相包裹体(IV)

Fig. 7 Laser Raman spectra and photographs of fluid inclusions in quartz from the Yaogangxian wolframite deposit
a. Pure liquid-phase fluid inclusions (I) ; b. Pure gas inclusions (II) ; c、d、e. Vapor of liquid-rich inclusions (III) ; f. Gas phase of gas-rich inclusions (IV)

自形程度较高,且被石英胶结,表明黑钨矿结晶早,石英结晶晚。

综上所述,黑钨矿中包裹体来自早期岩浆的稳定流体,流体温度的降低可能是其主要沉淀机制。而石英中的流体可能混合了来自围岩的低盐度地下水。

8 结 论

通过对瑶岗仙石英脉型钨矿床中黑钨矿和石英中流体包裹体的观测研究,可得出以下结论。

(1) 共生的脉石矿物与矿石矿物中捕获的流体包裹体的盐度及均一温度并不总是一致的,本矿床中均一温度可相差 60°C 以上,盐度 $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 相差可达 6%。石英中流体包裹体的均一温度范围为 $149 \sim 352^{\circ}\text{C}$,主要集中在 $160 \sim 300^{\circ}\text{C}$,盐度 $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 为 0.9%~9.5%。黑钨矿中流体包裹体均一温度范围为 $212 \sim 386^{\circ}\text{C}$,主要集中在 $280 \sim 360^{\circ}\text{C}$,盐度 $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 为 4.5%~15.2%。除了均一温度与盐度的差异外,还可能存在成分差异。

(2) 黑钨矿形成时的温度和盐度较高,为早阶段结晶的矿物,其沉淀机制可能是由于流体温度的降低,导致了矿物发生沉淀。而石英形成时的温度和盐度相对低于黑钨矿,石英为晚期阶段结晶的矿物,可能为岩浆流体与地下水混合成因。

(3) 由于流体的热力学性质直接影响着成矿过程与成矿机制的解释,因此当矿石矿物和脉石矿物为不同成矿阶段的产物时,需要直接研究矿石矿物中流体的性质。

志 谢 本实验得到宜昌地质矿产研究所李芳及中国地质大学(武汉)资源学院高翔、赵岩的帮助和支持,在此表示衷心的感谢。同时也要感谢中国科学院地球化学研究所苏文超研究员在本论文修改过程中提出的宝贵意见提出。

References

Bailly L, Bouchot V, Beny C and Milesi J P. 2000. Fluid inclusion study of stibnite using infrared microscopy: An example from the Brouzils antimony deposit (Vendée, Armorican massif, France) Source [J]. Economic Geology and the Bulletin of the Society of Economic Geologists, 95(1): 221-226.

Bodnar R J. 1983. A method of calculating fluid inclusion volumes based on vapor bubble diameters and PVTX properties of inclusion fluids [J]. Econ. Geol., 78: 535-542.

Campbell A R, Hackbarth C J, Plumlee G S and Petersen U. 1984. Internal features of ore minerals seen with the infrared microscope [J]. Econ. Geol., 79: 1387-1392.

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

Campbell A R, Robinson-Cook S and Amindyas C. 1988. Observation of fluid inclusions in wolframite from Panasqueira, Portugal [J]. Portugal Bull. Minéral, 111: 252-256.

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.

Hall D L, Sterner S M and Bodnar R J. 1988. Freezing point depression of $\text{NaCl-KCl-H}_2\text{O}$ solutions [J]. Econ. Geol., 83: 197-202.

Li F, Lü X B and Liu Y R. 2006. Application and prospect of infrared microscopy in geology [J]. Rock and Mineral Analysis, 25(4): 355-359 (in Chinese with English abstract).

Lü X B, Yao S Z and He M C. 2001. The determining of the salinity of the ore-forming fluid inclusions using MLRM [J]. Earth Science Frontiers, 8(4): 429-433 (in Chinese with English abstract).

Lüders V, Gutzmer J and Beukes N. 1999. Fluid inclusion studies in co-genetic hematite, hausmannite, and gangue minerals from high-grade manganese ores in the Kalahari manganese field, South Africa [J]. Econ. Geol., 94: 589-596.

Mancano D P and Campbell A R. 1995. Microthermometry of enargite-hosted fluid inclusions from the Lepanto, Philippines, high-sulfidation Cu-Au deposit [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 59: 3909-3916.

Ni J W. 1994. Research on fluid inclusion and ore-forming liquid characters of Yaoganxian tungsten deposit [J]. Journal of Zhejiang University, 28(1): 73-81 (in Chinese with English abstract).

Robert M. 2006. Fluid salinities obtained by infrared microthermometry of opaque minerals: Implications for ore deposit modeling A note of caution [J]. Journal of Geochemical Exploration, 89: 284-287.

Song S H. 1993. China deposit (middle) [M]. Beijing: Geol. Pub. House (in Chinese).

Shuey R T. 1975. Semiconducting ore minerals [M]. Amsterdam, Elsevier, Developments in Economic Geology Series 4. 415p.

Zhang L G. 1987. Oxygen isotopic studies of wolframite in tungsten ore deposits of south China [J]. Geochimica, (3): 233-242 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

李 芳, 吕新彪, 刘艳荣. 2006. 红外显微镜在地质学的应用与前景 [J]. 岩矿测试, 25(4): 355-359.

吕新彪, 姚书振, 何谋春. 2001. 成矿流体包裹体盐度的拉曼光谱测定 [J]. 地学前缘, 8(4): 429-433.

倪纪文. 1994. 瑶岗仙钨矿床包体研究及成矿溶液特征的探讨 [J]. 浙江大学学报, 28(1): 73-81.

康永平, 苗树屏, 李崇佑, 古菊云, 李亿斗, 吴永乐. 1993. 中国钨矿床 [M]. 北京: 地质出版社.

宋淑和. 1993. 中国矿床(中) [M]. 北京: 地质出版社.

张理刚. 1987. 华南钨矿床黑钨矿的氧同位素研究 [J]. 地球化学, (3): 233-242.