

文章编号: 0258-7106(2012)04-0839-11

云南哈播斑岩铜(钼-金)矿床流体包裹体研究*

祝向平¹, 莫宣学², Noel C WHITE³, 孙明祥⁴, 赵思礼⁴

(1 成都地质矿产研究所, 四川 成都 610081; 2 中国地质大学地球与资源学院, 北京 100083; 3 ARC Center of Excellence in Ore Deposit, University of Tasmania, Hobart, Tasmania, 7001, Australia; 4 Asia Now Resources Corp., 云南 昆明 650021)

摘要 哈播斑岩 Cu-(Mo-Au) 矿床产于哀牢山富碱斑岩带的南段, 形成于青藏高原后碰撞阶段构造转换环境, 属于陆-陆碰撞型斑岩矿床。根据脉体的交切关系, 确定哈播矿床各种脉的演化序列为早期石英脉→石英-黄铜矿脉→石英-辉钼矿脉。脉中流体包裹体的岩相学、显微测温 and 激光拉曼光谱分析等研究结果显示, 各期脉中均有富气相包裹体、富液相包裹体和含子矿物多相包裹体, 各种包裹体的气相均含有 CO₂、SO₂、H₂O 等气体。各期脉中多种包裹体并存并具有相似的均一温度范围, 富液相包裹体均一温度 149~427℃, 盐度 $\omega(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 6.0%~15.0%; 富气相包裹体均一温度 205~405℃, 盐度 $\omega(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 3.4%~19.0%; 含子矿物多相包裹体均一温度 305~516℃, 盐度 $\omega(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 33.5%~61.0%。哈播矿床的初始成矿流体由稳定共存、不混溶的低盐度流体和高盐度流体组成, 高盐度流体是哈播矿床成矿元素迁移的主要载体。成矿流体在 400℃ 左右发生“二次沸腾”、分相, 温度下降和挥发分持续逃逸可能是 Cu-Au 成矿的诱因。Mo 元素在成矿流体多次沸腾、分相过程中, 持续优先分配进入高盐度流体中而逐步富集, 温度下降, 使含钼硫化物在流体中溶解度降低、沉淀, 形成石英-辉钼矿±黄铜矿脉。

关键词 地球化学 流体包裹体 流体演化 斑岩铜矿 云南哈播

中图分类号: P618.41; P618.65; P618.51

文献标志码: A

Fluid inclusions of Habo porphyry Cu-(Mo-Au) deposit, Yunnan Province

ZHU XiangPing¹, MO XuanXue², Noel C WHITE³, SUN MingXiang⁴ and ZHAO SiLi⁴

(1 Chengdu Institute of Geology and Mineral Resources, Chengdu 610081, Sichuan, China; 2 School of Earth Science and Mineral Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China; 3 ARC Center of Excellence in Ore Deposits, University of Tasmania, Hobart, Tasmania, 7001, Australia; 4 Asia Now Resources Corp., Kunming 650021, Yunnan, China)

Abstract

The Habo porphyry Cu-(Mo-Au) deposit is located in the south of Jinshajiang - Ailaoshan orogenic belt. It is a typical post-subduction porphyry deposit formed in a Tibetan post-collision transformation setting. Intense K-feldspar and biotite alteration associated with quartz stockwork occurs in the Habo deposit alteration center, which is surrounded and overprinted by later feldspar-destructive alteration. Several stages of veinlets can be observed, and the evolution sequence of vein types is magnetite-quartz veinlets→early quartz veinlets→quartz-chalcopyrite veinlets→quartz-molybdenite veinlets→quartz-sericite-pyrite veinlets→pyrite-chalcopyrite veinlets. Early quartz, quartz-chalcopyrite and quartz-molybdenite veinlets were selected to perform fluid inclusion study. The cathodoluminescence images of early quartz, quartz-chalcopyrite and quartz-molybdenite veinlets indicate that they all were overprinted by later hydrothermal fluids. Vapor-aqueous inclusions, aqueous inclusions, and

* 本文为国家重点基础研究发展计划(973计划)项目(编号:2009CB421002,2002CB412600)高等学校创新引智计划(“111计划”)“成矿动力学基地(B07011)和国家基金项目(编号:40873023,40830317)国家地调项目(1212010610104)资助成果

第一作者简介 祝向平,男,1979年生,博士,助理研究员,从事矿物学、岩石学、矿床学研究,Email:zhuxiangping3@yahoo.com.cn

收稿日期 2011-08-28. 改回日期 2012-03-01. 张绮玲编辑.

high brine halite-bearing inclusions were found in all the three types of veinlets, and CO₂-bearing inclusions were found locally. Using Laser Raman analysis, the authors found that CO₂ and SO₂ are very abundant in all these inclusions. In early quartz, quartz-chalcopyrite and quartz-molybdenite veinlets, vapor-aqueous inclusions were homogenized within 149~427°C with salinity $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ of 6.0%~15.0%, aqueous inclusions were homogenized within 205~405°C with salinity $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ of 3.4%~19.0%, and high brine halite-bearing inclusions gained homogenization within 305~516°C with salinity $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ of 33.5%~60.8%. Vapor-aqueous and high brine halite-bearing inclusions are abundant in early quartz veins, and their homogenization temperatures are similar, which shows that in the Habo deposit the silicate melt directly exsolved two coexisting fluid phases, a vapor and a hypersaline liquid, and the hypersaline fluid is the main carrier of metals. When the fluids migrated upward, at the temperature of ~400°C, the hypersaline liquid entered the two-phase separation field, causing intense boiling and phase separation. With the vapor fluids escaping, the solubility of Cu-Au in the hypersaline fluid decreased, accompanied by intense Cu-Au mineralization. Mo was partitioned into hypersaline fluid during the whole fluid evolution and enriched gradually. On progressive cooling and boiling, the solubility of both Mo and silicates decreases, which accounts for Mo saturation and deposition.

Key words: geochemistry, fluid inclusions, fluid evolution, porphyry copper deposit, Habo

哈播斑岩铜矿床位于云南省绿春县和元阳县接壤处,位于金沙江-哀牢山富碱斑岩带的南段,是近年来新发现的一个斑岩型Cu(-Mo-Au)矿床,铜的品位(质量分数,下同)为0.42%~1.0%,钼的品位为0.01%~0.1%,金品位高达1~33 g/t,有规模斑岩型矿化体系分布面积为2 300 m×1 300 m (<http://www.asianow.ca/s/Habo.asp>),具有很大的找矿潜力。哈播斑岩铜(-钼-金)矿床形成于始新世(祝向平等,2009),产于印度-欧亚板块后碰撞阶段藏东构造转换带内(侯增谦等,2006),属于后碰撞斑岩铜矿床(Richards,2009;侯增谦等,2009)。

斑岩型矿床是典型的岩浆-热液矿床,金属运移的主要载体是含水流体。采用流体包裹体研究方法确定成矿流体的物理化学性质,已经成为斑岩型矿床成因研究的重要方法(Ulrich et al.,1999;2001;Redmond et al.,2004;Hou et al.,2007;冷成彪等,2008)。本文在哈播斑岩铜(-钼-金)矿床野外地质特征和对多期石英±硫化物脉观察的基础上,对各期脉体进行了流体包裹体岩相学、流体包裹体测温 and 流体包裹体激光拉曼光谱等方面的研究,探讨了哈播斑岩铜矿的成矿流体特征、流体演化及流体与成矿关系等问题。

1 地质概况

哈播矿床位于哀牢山造山带南段西侧,夹持于哀牢山断裂和阿墨江断裂之间,哈播矿床的成岩-成

矿主要受红河-哀牢山走滑断裂体系的分支断裂(欧梅断裂等)的控制和影响。矿区内出露地层,有古生界马邓岩群外麦地岩组(P_{zrw})千枚岩、志留系漫波组(S_{2-3m})变质粉沙岩。矿区内出露面积最大的侵入体是哈播南山花岗岩(EH),随后有三期石英二长斑岩(QMP1、QMP2、QMP3)依次侵入到哈播南山花岗岩中,最晚期的闪长玢岩(DP)、细晶岩脉、煌斑岩岩脉则侵入于斑岩和早期花岗岩中(图1)。其中第一期和第二期石英二长斑岩是哈播矿床Cu-Au的主要成矿斑岩,第三期石英二长斑岩是Mo的主要成矿斑岩。EH花岗岩、QMP1和QMP3斑岩的锆石U-Pb年龄集中于36 Ma,代表哈播矿床侵入岩的成岩年龄,辉钼矿Re-Os年龄显示哈播矿床的成矿年龄为35.5 Ma,哈播矿床成岩与成矿是一个持续的过程(祝向平等,2009)。

哈播矿床蚀变中心发育强烈的钾长石化和黑云母化,形成强钾化带,远离蚀变中心,钾长石化逐步减弱并消失,但黑云母化逐渐增强,为钾硅酸盐蚀变带。晚期以绢云母化、黄铁矿化、硅化和弱高岭土化为特征的长石分解蚀变叠加在早期的钾化带之上,在矿床中广泛发育(图1)。Cu-Au矿体主要环绕蚀变中心在钾化带外侧分布,伴生的钼矿化主要在Cu-Au矿体外缘分布。

各种脉的形成序列依次为磁铁矿±石英脉(M脉)→早期石英脉(A脉)→石英+黄铜矿±黄铁矿脉(A脉)→石英+辉钼矿±黄铜矿±黄铁矿脉(B脉)→石英+绢云母±黄铁矿脉(QSP脉)→黄铁矿

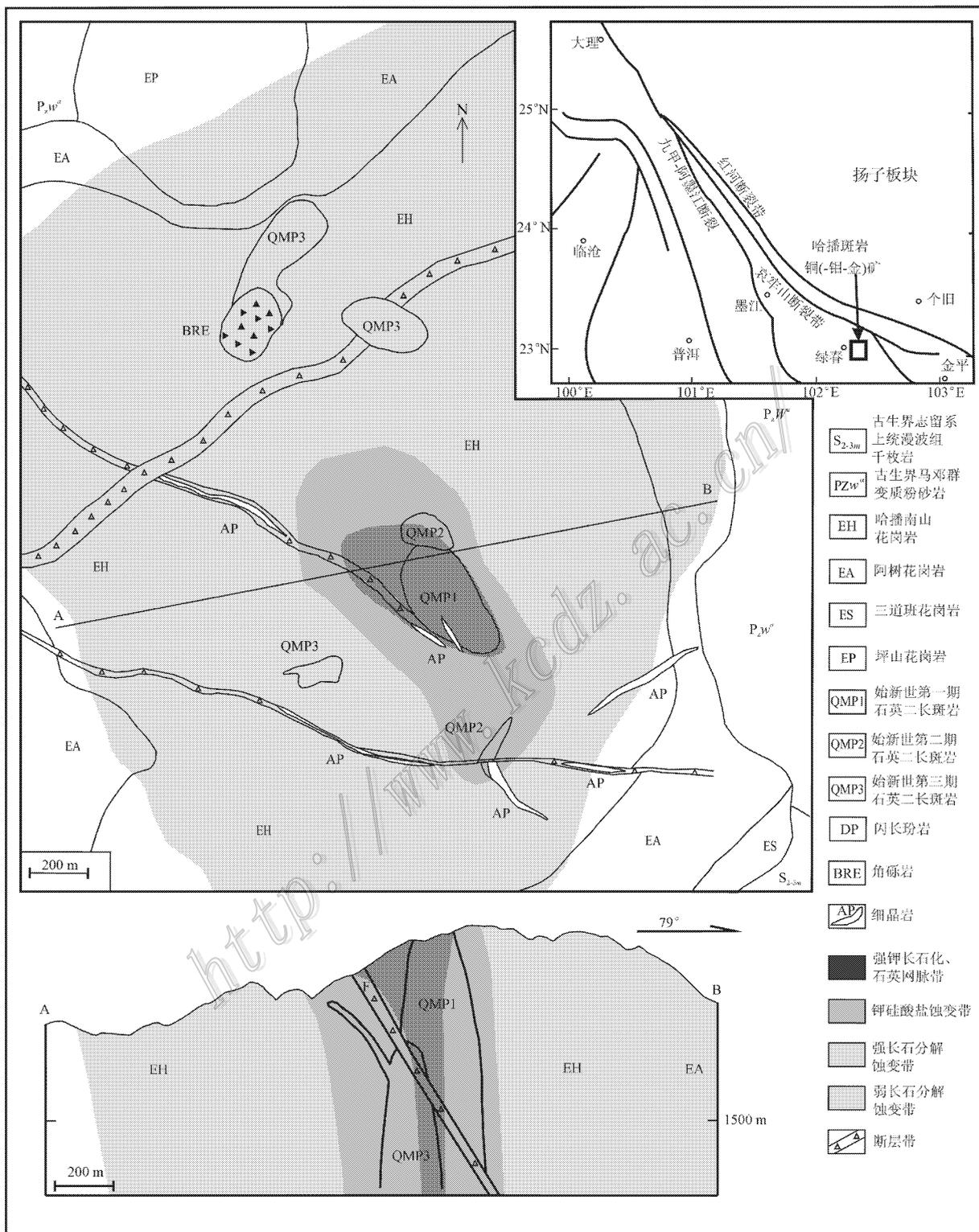


图 1 哈播矿床蚀变分带平面图和剖面图

Fig. 1 Simplified geological map and section showing alteration zoning and porphyry intrusions of the Habo porphyry copper deposit

±黄铜矿±辉钼矿脉(D脉)。其中磁铁矿±石英脉(M脉)、早期石英脉(A脉)、石英+黄铜矿±黄铁矿脉(A脉)主要分布于钾化带内,石英+辉钼矿±黄铜矿±黄铁矿脉(B脉)多分布于钾化带外缘和强长石分解蚀变带内,石英+绢云母±黄铁矿脉(QSP脉)和黄铁矿±黄铜矿±辉钼矿脉(D脉)在钾化带和强长石分解蚀变带内均密集发育,弱长石分解蚀变带内可见少量石英+绢云母±黄铁矿脉(QSP脉)发育。早期石英脉、石英+黄铜矿脉和石英+辉钼矿脉的阴极发光照相结果(图2)表明,各期脉均有晚期热液叠加。由于磁铁矿±石英脉在矿床内分布较少,晚期黄铁矿±黄铜矿±辉钼矿脉中极少见到透明矿物,QSP脉中流体包裹体较少,难以进行流体包裹体的研究,故而,本次研究着重选取了早期石英脉、石英+黄铜矿脉、石英+辉钼矿±黄铜矿脉进行了流体包裹体研究。

2 流体包裹体岩相学特征

本次共有37件含石英±硫化物脉岩石样品用以流体包裹体研究。将样品磨制成光薄片,根据镜下观察样品中包裹体聚集程度,选取其中的24件样品制作成包体片,包括石英脉(A脉)样品9件、石英

+黄铜矿脉(A脉)9件、石英+黄铜矿+辉钼矿脉(B脉)样品3件和石英+辉钼矿脉(B脉)样品3件。石英脉和石英+黄铜矿脉样品分别均在强钾化带至弱钾化叠加强绢云母蚀变带内系统采取,石英+黄铜矿+辉钼矿脉和石英+辉钼矿脉样品均取于叠加了强绢云母化的中等至弱钾长石化带。

将所取的流体包裹体岩石样品制成双面抛光的包裹体薄片,薄片厚度200~300 μm。将包裹体片置于光学显微镜下观察,以确定不同脉所记录的不同阶段流体包裹体特征。根据哈播矿床各期脉中包裹体室温条件下特征,可将哈播矿床各期脉中包裹体分为如下4类(图3a~c):

I类 富液相包裹体(LV),由液相和气相组成,加热后均一为液相,少量呈临界均一或均一至气相,其气相分数一般<50%,广泛存在于各类脉体之中,但以QSP脉最为发育。

II类 富气相包裹体(VL):由气相和液相组成,加热后绝大部分均一成气相,少量呈临界态或均一为液相;其气相分数>50%,主要存在于各类A脉及B脉中。

III类 含子矿物多相包裹体(LVH):由气相、液相和子矿物相组成,子矿物可以有多个,以透明子矿物为主,亦有不透明子矿物,在各类A脉和B脉中均发

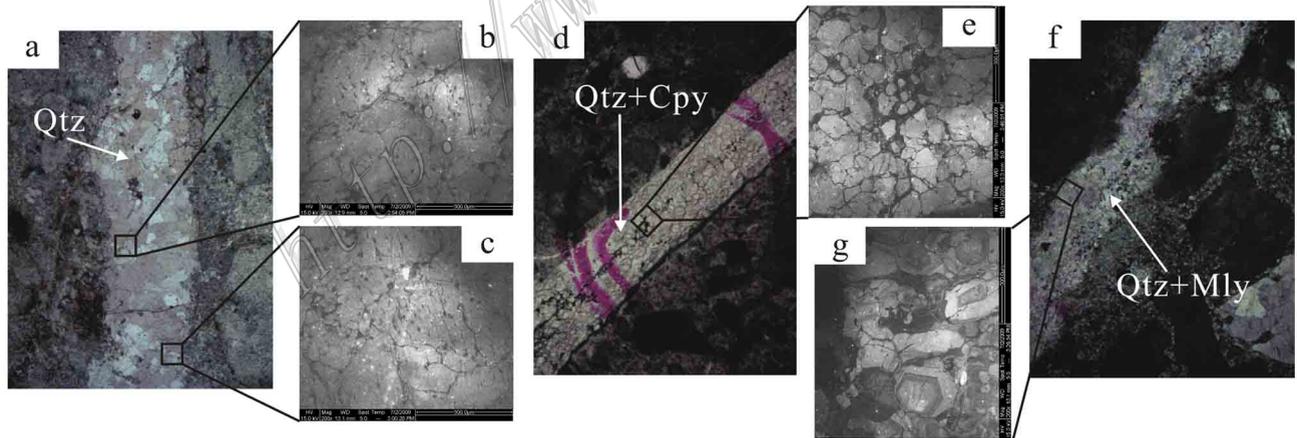


图2 哈播矿床早期石英脉、石英+黄铜矿脉和石英+辉钼矿脉阴极发光照片

- a. 早期石英脉(Δ脉); b、c. 早期石英脉阴极发光照片,石英自形程度差,镶嵌结构发育,叠加后期热液弱蚀变; d. Qtz+Cpy脉(Δ脉); e. Qtz+Cpy脉阴极发光照片,部分石英中出现生长环带,叠加晚期热液蚀变; f. Qtz+Mly脉(B脉); g. Qtz+Mly脉阴极发光照片,石英内部生长环带完整,叠加后期热液蚀变。Qtz—石英; Cpy—黄铜矿; Mly—辉钼矿

Fig. 2 Cathodoluminescence (CL) images of early quartz veinlet, quartz-chalcopyrite veinlet and quartz-molybdenite veinlet
a. Early barren quartz vein (Δ vein); b, c. Cathodoluminescence images of early barren quartz vein. Quartz is anhedral in this vein, which is overprinted by later hydrothermal fluid. d. Quartz-chalcopyrite veinlet (Δ vein); e. Cathodoluminescence image of quartz-chalcopyrite veinlet; f. Quartz-molybdenite veinlet (B vein); g. Cathodoluminescence image of quartz-chalcopyrite veinlet, including euhedral growth zoning
Qtz—Quartz; Cpy—Chalcopyrite; Mly—Molybdenite

育。透明子矿物主要为立方体的石盐,少量含有钾盐,不透明子矿物可能为褐铁矿和金属硫化物等。按其在显微加热实验中的均一方式的不同,可进一步划分为三类:Ⅲa 加热后石盐子晶先消失,而后气泡消失;Ⅲb 加热后气泡和石盐子晶同时消失达到均一;Ⅲc 加热过程气泡先消失,然后石盐溶解达到均一状态。

Ⅳ CO₂ 三相包裹体,在 A 脉和石英斑晶中偶见,室温下不出现液态 CO₂ 圈。

各期脉中流体包裹体特征如下:

早期石英脉(A脉):流体包裹体分布较密集(图 3d),包括富液相包裹体(LV)、富气相包裹体(VL)、含子矿物多相包裹体(LVH)和极少量 CO₂ 三相包裹体等。原生包裹体以富液相包裹体(LV)为主,并见有较多细小次生包裹体沿裂隙分布。原生 LV 包裹体直径 3~15 μm,以 5~10 μm 居多,多孤立呈负晶形发育;原生 VL 包裹体多以负晶形产出,少量呈不规则形,直径多 5~15 μm,在脉中石英颗粒内多

孤立发育,总量相对较少;LVH 包裹体多呈负晶形发育,多为原生的包裹体,直径 2~8 μm,分布稀少,子矿物多为石盐、钾盐,少量含有不透明矿物;CO₂ 三相包裹体极少见,直径 < 2 μm。

石英+黄铜矿脉(A脉):是包裹体发育最密集的脉(图 3e),主要产出富液相包裹体(LV)、富气相包裹体(VL)、含子矿物多相包裹体(LVH)等,以发育较多 LVH 包裹体为特征,后期叠加的以 LV 为主的次生包裹体沿裂隙密集发育。原生包裹体多呈负晶形发育,直径以 5~15 μm 为主,多在石英颗粒中无规律孤立或呈团簇分布。LV 包裹体和 VL 包裹体气相分数变化较大,密集共生;LVH 包裹体多由液相、气相、透明子矿物和不透明矿物组成,少量有多个子矿物,透明子矿物多为石盐和钾盐,以石盐为主。

石英+辉钼矿±黄铜矿脉(B脉):包裹体分布稀疏(图 3f),见有富液相包裹体(LV)、富气相包裹体(VL)和含子矿物多相包裹体(LVH)等,原生包裹

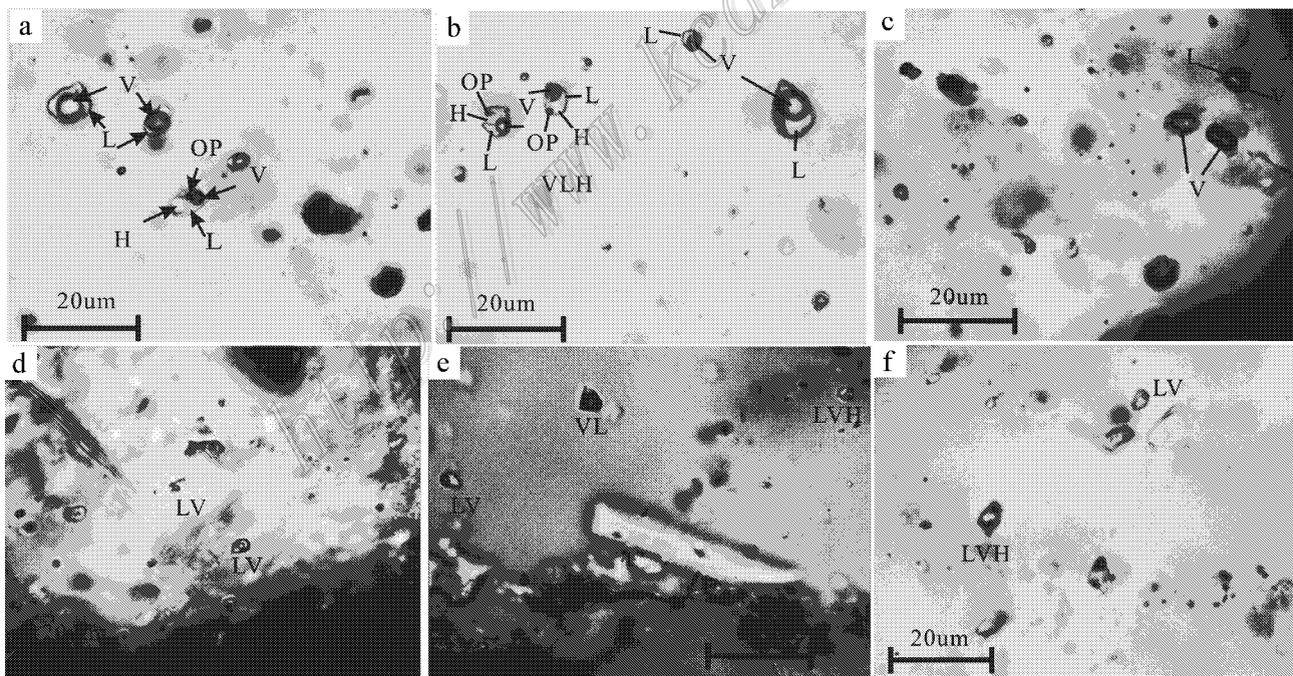


图 3 哈播矿床流体包裹体显微照片

a. LV 包裹体和 LVH 包裹体; b. LV 包裹体和 LVH 包裹体; c. LV 包裹体和 VL 包裹体; d. 早期石英脉中包裹体; e. 石英+黄铜矿脉包裹体; f. 石英+辉钼矿±黄铜矿中包裹体

Fig. 3 Photomicrographs of fluid inclusions in quartz from various quartz veinlets

a. Vapor-rich inclusion and liquid + vapor + halite ± other solids (daughter crystals) inclusion; b. Aqueous inclusion and liquid + vapor + halite ± other solids (daughter crystals) inclusion; c. Aqueous inclusion and vapor-rich inclusion; d. Fluid inclusions in earlier quartz veinlets; e. Fluid inclusions in quartz-chalcopyrite veinlets; f. Fluid inclusions in quartz-molybdenite ± chalcopyrite veinlets

体呈负晶形和不规则形,直径以3~10 μm 为主,阴极发光照片显示此类脉至少经历了3次热液活动,其中最早期热液活动的包裹体极稀少,与第二期热液活动捕获的包裹体难以分辨,有LV、VL、LVH等三类包裹体发育,晚期热液活动捕获较多细小的富液相包裹体(LV),多沿裂隙发育。

3 流体包裹体显微测温

流体包裹体测温实验在中国地质大学(北京)矿床实验室完成,测试仪器为Linkam-THMSG 600型冷热台,测温范围为-196~600 $^{\circ}\text{C}$,均一法测温精度为 $\pm 1^{\circ}\text{C}$,冷冻法的精度为 $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 。选用较大的流体包裹体(一般直径大于4 μm)进行测试,得到流体包裹体气液相均一温度($t_{\text{HL-V}}$)、冰点温度($t_{\text{m,ice}}$)及石盐等透明子矿物的溶化温度($t_{\text{m,NaCl}}$)。流体包裹体的水溶液冰点($t_{\text{m,ice}}$)测定时,升温速度由开始时的10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 逐渐降低为5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,临近相变点时降到1 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。完全均一温度(t_{h})测定时,开始时的升温速率为20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,临近相变时降到2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。LV和VL包裹体盐度据Bodnar等(1994)的表查得,LVH包裹体盐度计算采用Hall等(1988)石盐溶解温度和盐度的关系式计算得出:

$$W_{\text{NaCl}} = 26.242 + 0.4928\varphi + 1.42\varphi^2 - 0.233\varphi^3 + 0.04129\varphi^4 + 0.006295\varphi^5 - 0.001967\varphi^6 + 0.0001112\varphi^7 \quad (\varphi = t/100, 0.1^{\circ}\text{C} \leq t \leq 801^{\circ}\text{C}, t \text{ 为 NaCl 子矿物溶解温度})$$

哈播矿床各期脉中流体包裹体测温及盐度结果如表1所示。

早期石英脉中流体包裹体测温结果(图4A)显示,LV包裹体均一温度变化于301.7~420.6 $^{\circ}\text{C}$,平均365 $^{\circ}\text{C}$,均一到液相,盐度 $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 变化于6.01%~6.88%,平均6.45%;VL包裹体均一温度介于233.7~404.5 $^{\circ}\text{C}$,平均318 $^{\circ}\text{C}$,均一到气相,盐度 $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 为4.49%~7.45%,平均6.09%;LVH包裹体气、液相均一温度为240~330.3 $^{\circ}\text{C}$,获得LVH包裹体的均一温度多为NaCl子矿物溶解温度,它们变化于424.5~507.2 $^{\circ}\text{C}$,盐度 $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 为50.20%~60.74%;测试结果中有一个LVH包裹体气、液相均一温度高于NaCl子矿物溶解温度,加热至597 $^{\circ}\text{C}$ 仍未均一,其均一温度高于597 $^{\circ}\text{C}$,应属于III_a类。早期石英脉中LV包裹体与VL包裹体均一温度、盐度相似,LVH包裹体均一温度明显高

于LV和VL两类包裹体。

石英+黄铜矿脉中包裹体在各类脉中包裹体密度最大,LV包裹体的盐度 $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 13.51%~14.97%,均一温度213~416.7 $^{\circ}\text{C}$,均一到液相;VL包裹体盐度 $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 为3.39%~18.96%,均一温度226.9~448.2 $^{\circ}\text{C}$,均一到气相;LVH包裹体的NaCl子晶溶解温度多高于气、液相均一温度,气、液相均一温度变化于247.5~370.5 $^{\circ}\text{C}$,石盐子矿物溶解温度介于397.5~516 $^{\circ}\text{C}$,盐度 $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 为47.37%~61.96%;其中测得一个III_b类LVH包裹体(加热后气泡和石盐子晶同时消失,均一温度397.5 $^{\circ}\text{C}$,盐度 $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 为47.37%)和一个III_a类包裹体(气相消失温度高于子晶溶解温度,石盐子晶溶解温度478.6 $^{\circ}\text{C}$,加热至510 $^{\circ}\text{C}$ 未见包裹体均一,盐度 $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 为56.91%)。石英+黄铜矿脉中LV包裹体和VL包裹体均一温度范围相当(图4B),而LVH包裹体均一温度多高于LV包裹体和VL包裹体均一温度。

石英+辉钼矿±黄铜矿脉中流体包裹体较少,工作中选取较大的原生、多为负晶形的LV、VL、LVH包裹体进行测温。测温结果显示,石英+辉钼矿±黄铜矿脉中原生LV包裹体均一温度149~427.9 $^{\circ}\text{C}$,多均一至液相,盐度 $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 变化于8.41%~11.70%;VL包裹体多均一至气相,均一温度介于205.7~389.1 $^{\circ}\text{C}$,盐度 $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 7.59%~14.25%;LVH包裹体多为III_c类包裹体,NaCl子晶溶解温度305.7~479.9 $^{\circ}\text{C}$,气、液相均一温度介于126~347.3 $^{\circ}\text{C}$,测得2个III_a类包裹体(分别为 $t_{\text{mNaCl}} = 345.9^{\circ}\text{C}$ 、 $t_{\text{HL-V}} > 388^{\circ}\text{C}$ 和 $t_{\text{mNaCl}} = 305.7^{\circ}\text{C}$ 、 $t_{\text{HL-V}} = 405.2^{\circ}\text{C}$)和2个III_b类包裹体(分别为 $t_{\text{HL-V}} = t_{\text{mNaCl}} = 427.8^{\circ}\text{C}$ 和 $t_{\text{HL-V}} = t_{\text{mNaCl}} = 230.9^{\circ}\text{C}$)。石英+辉钼矿±黄铜矿脉中LV包裹体均一温度变化较大(图4C),可能被测试包裹体中混有较多次生包裹体且石英+辉钼矿±黄铜矿脉中三期热液形成的流体包裹体混杂所致,VL包裹体与LV包裹体均一温度相当(图4C),LVH包裹体均一温度稍高于VL包裹体。

4 流体包裹体激光拉曼分析

单个流体包裹体的拉曼光谱成分分析在中国地质大学(北京)矿床实验室完成,测试仪器采用Renishaw Invia Reflex型显微共焦激光拉曼光谱仪,光

表1 哈播斑岩铜矿床流体包裹体测温结果
Table 1 Microthermometric data for fluid inclusions in the Habo porphyry copper deposit

样品号	寄主矿物	蚀变	包裹体类型	气相分数/%	$t_{m,ice}/^{\circ}C$	$t_{m,LV}/^{\circ}C$	$t_{m,NaCl}/^{\circ}C$	$t_h/^{\circ}C$	$w(NaCl_{eq})/\%$
F10	早期石英脉 (Λ 脉)	强钾化	LV	10~30(4)	-3.7~-4.3(3)	301.7~420.6(4)		301.7~420.6(4)	6.0~6.9(3)
			VL	60~70(7)	-2.7~-4.7(4)	233.7~404.5(7)		233.7~404.5(7)	4.5~7.4(4)
			L VH	1~5(7)		240~330.3(6)	424.5~507.2(6)	424.5~507.2(6)	50.2~60.7(6)
F13	石英斑晶	强钾化	LV	5~30(7)	-2.1~-14.1(2)	295~436(7)		294.9~436(7)	3.5~17.9(2)
			LV	20(1)		362(1)		362(1)	
F22	石英+黄铜矿脉 (Λ 脉)	强钾化	VL	50~80(8)	-2.0~-15.4(6)	226.9~448.2(8)		226.9~448.2(8)	3.4~19.0(8)
			L VH	1~10(9)		247.5~370.5(9)	397.5~516.0(9)	397.5~516.0(9)	47.2~61.0(9)
			VL	50~70(2)	-7.1~-18.3(2)	413.8~600(2)		413.8~600(2)	10.6~21.2(2)
F23	石英+黄铜矿脉 (Λ 脉)	强钾化	L VH	3~10(5)		180~365.1(4)	180~600(5)	180~600(5)	30.9~45.8(5)
			LV	2~40(3)	-9.6~-11(2)	213.0~416.7(3)		213.0~416.7(3)	13.5~15.0(3)
			VL	60~80(12)	-4.1~-6.8(3)	294.7~397.5(12)		294.7~397.5(12)	6.69~10.2(3)
F4	石英+黄铜矿脉 (Λ 脉)	强钾化	L VH	1~2(4)		218.0~361.4(4)	301.2~435.5(4)	301.2~435.5(4)	38.3~50.8(4)
			LV	20(1)		229(1)		229(1)	
			VL	60~70(4)		229.0~450.0(4)		229.0~450.0(4)	
F25	石英+辉钼矿脉 (B脉)	弱钾化	L VH	1~20(10)		328~506.4(7)	328~506.4(7)	328~506.4(7)	37.0~60.6(7)
			LV	2~40(9)	-5.6~-8(7)	149~427.9(9)		149~427.9(9)	9.0~11.7(7)
			VL	60~70(4)	-4.8~-10.3(2)	205.7~376.5(4)		205.7~376.5(4)	7.6~14.2(2)
F27	石英+辉钼矿脉 (B脉)	弱钾化	L VH	1~5(5)		126.0~268.0(5)	313.4~479.9(5)	313.4~479.9(5)	39.2~57.1(5)
			LV	2~5(2)	-5.4(1)	193.5~260.2(2)		193.5~260.2(2)	8.4(1)
			VL	50~70(5)	-7.0~-8.6(4)	349.5~389.1(5)		349.5~389.1(5)	10.5~12.4(4)
			L VH	1~10(9)		190.5~347.3(9)	230.9~448.8(9)	230.9~448.8(9)	33.5~54.7(9)

备注: $t_{m,ice}$ —冰点温度; $t_{m,LV}$ —气泡消失温度; $t_{m,NaCl}$ —子矿物的溶解温度; t_h —包裹体完全均一温度。

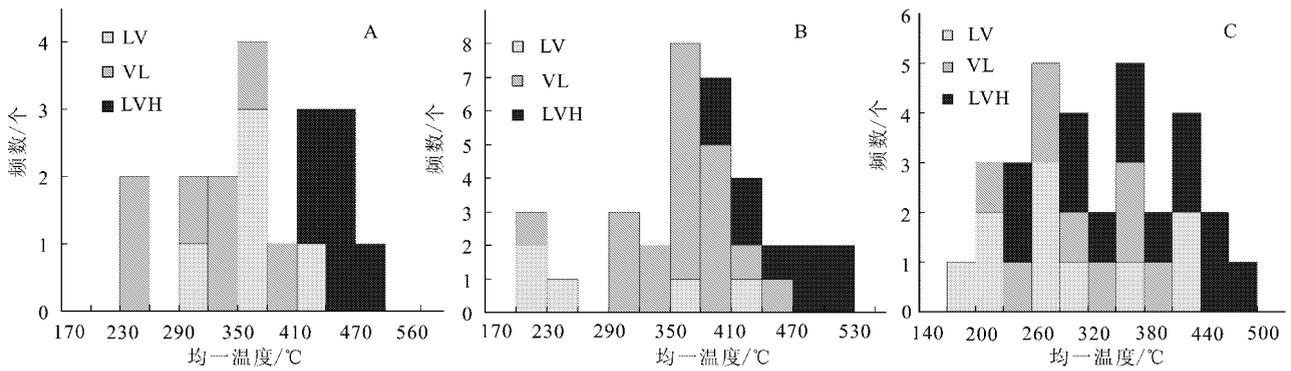


图4 哈播矿床各期脉中流体包裹体的均一温度直方图

A. 早期石英脉(A脉); B. 石英+黄铜矿脉(A脉); C. 石英+辉钼矿±黄铜矿脉(B脉)

Fig. 4 Histograms of homogenization temperatures for three types of inclusions from three types of veins in the Habo deposit

A. Earlier quartz veins (A veins); B. Quartz + chalcopyrite veins (A veins); C. Quartz + molybdenite ± chalcopyrite veins (B veins)

源为 Spectra-Physics 氩离子激光器, 激光波长为 514 nm, 激光功率 20 mW, 谱线分辨率 2 cm^{-1} , 空间分辨率 $1\text{ }\mu\text{m}$ ($\times 100$ 物镜), 扫描时间 60 s, 扫描范围 $1\ 000\sim 4\ 000\text{ cm}^{-1}$ 。

本研究对早期石英脉(A脉)、石英+黄铜矿脉(A脉)和石英+黄铜矿±辉钼矿脉(B脉)中较大的、具有代表性的流体包裹体进行了单个流体包裹体激光拉曼探针分析。结果(图5)表明,各期脉中VL包裹体中气相主要为 CO_2 和 SO_2 ,部分含有 C_3H_6 ,但总体含量均较少;LV包裹体中除含有 CO_2 和 SO_2 外,多含有 N_2 ;LVH包裹体中气相多为 H_2O 和 SO_2 ,并混有 CO_2 。

5 讨论

5.1 流体的性质

哈播矿床中早期石英脉(A脉)、石英+黄铜矿脉(A脉)和石英+辉钼矿±黄铜矿脉(B脉)中均有I、II、III类包裹体,且I、II类包裹体气相分数变化较大,III类包裹体测温过程中均见不同均一方式的IIIa、IIIb、IIIc类包裹体,且各类流体包裹体的均一温度区间相似,表明三期脉中流体均发生了“二次沸腾”。因此,三期脉中捕获的流体包裹体可能在捕获过程中捕获子晶,流体包裹体捕获后,受周围应力影响,可能发生物理化学性质变化,如流体包裹体的体积收缩、拉伸、 H_2O 丢失,其中III类包裹体受应力影响变化较大(Audéat et al., 1999)。三期脉中III类包裹体以子矿物消失获得均一的IIIc类包裹体为主,

此类包裹体除从较高压力环境捕获的流体包裹体外,其余包裹体由于捕获外来子晶(Becker et al., 2008)包裹体捕获后体积缩小和 H_2O 丢失(Audéat et al., 1999)等原因,都可以使得IIIc类包裹体均一温度偏高,其最低的均一温度可能与捕获温度相似(Becker et al., 2008),而I、II类包裹体受应力影响较小,体积缩小和 H_2O 丢失影响会使均一温度降低,拉伸作用则使均一温度偏高。哈播矿床早期石英脉(A脉)、石英+黄铜矿脉(A脉)和石英+辉钼矿±黄铜矿脉(B脉)所代表的三期流体作用均发生了“二次沸腾”,捕获后体积缩小和 H_2O 丢失可能对流体包裹体捕获后影响较大,因此I、II类包裹体较高的均一温度和III类包裹体较低的均一温度可能代表了流体包裹体的捕获温度。

斑岩铜矿流体活动是一个持续的过程,早期形成的脉能记录早期流体的特征,随后的流体活动能对早期形成的脉产生叠加作用,因此脉中捕获的流体包裹体可能代表了多期流体活动的特征。早期石英脉(A脉)中流体包裹体均一温度特征(图4A)和其阴极发光照片表明至少有2期流体活动,可能温度区间为 $230\sim 260^\circ\text{C}$ 和 $290\sim 530^\circ\text{C}$,其中低温流体可能为晚期叠加流体。根据三类包裹体均一温度的特征,推测早期石英脉(A脉)记录的流体的温度高于 410°C 。石英+黄铜矿脉(A脉)的均一温度直方图(图4B)和其阴极发光照相结果均显示此脉也至少记录了2期流体活动,分别为铜成矿流体(高于 290°C)和晚期叠加流体(低于 230°C),推测黄铜矿沉淀时流体的温度为 $350\sim 470^\circ\text{C}$,部分较高均一温度

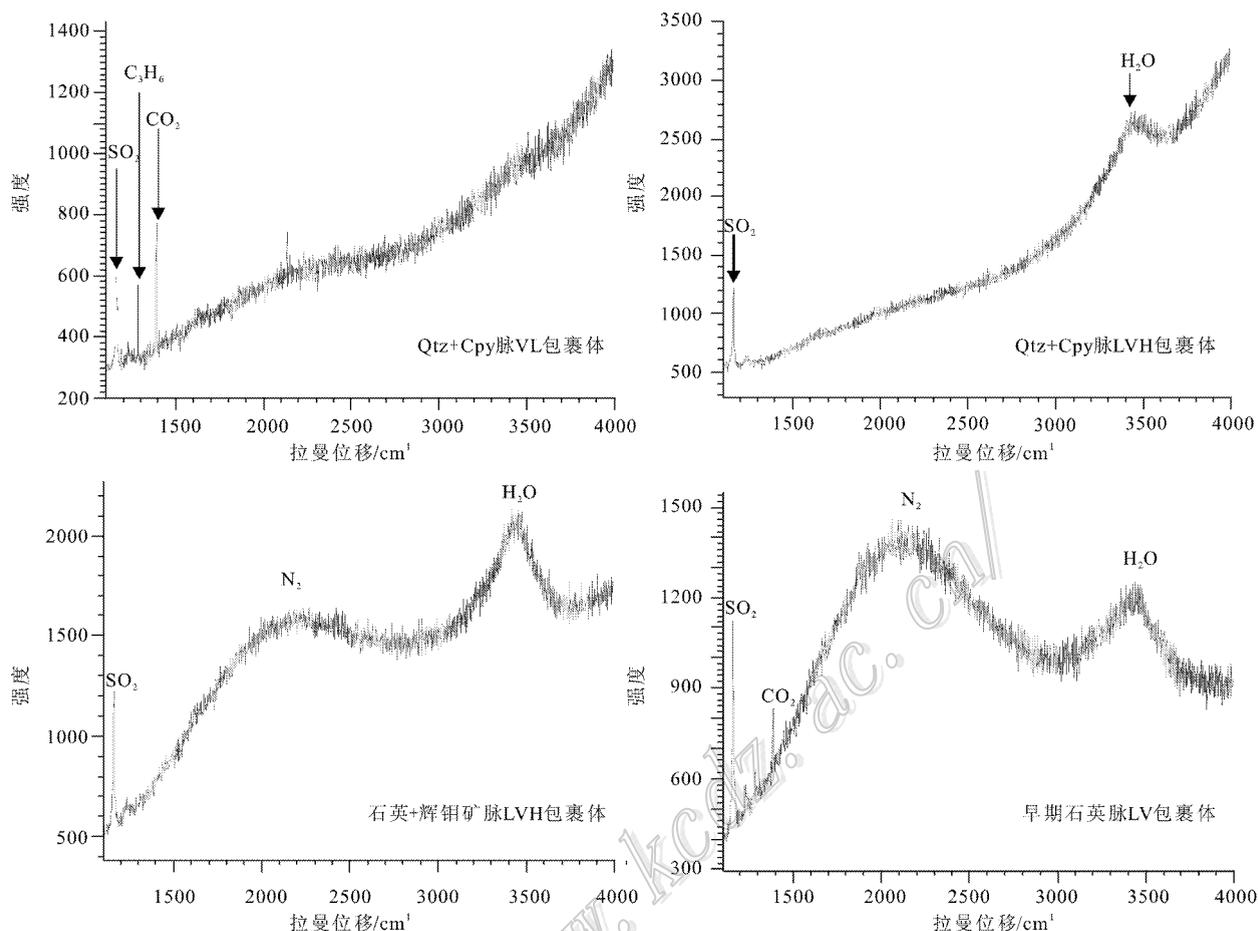


图 5 哈播矿床流体包裹体气相激光拉曼光谱

Fig. 5 Laser Raman spectra of vapor in fluid inclusions in quartz from various types of veins in the Habo porphyry copper deposit

流体包裹体可能为捕获的早期流体。石英+辉钼矿±黄铜矿脉(B脉)中阴极发光照片显示有3期热液活动,形成了均一温度连续的系列流体包裹体(图4C)根据直方图特征推测,辉钼矿沉淀温度为290~440℃。

流体包裹体在捕获时其压力可能在静水压力和静岩压力环境变化,根据流体包裹体准确估算成矿压力较困难。哈播矿床各期流体均发生了沸腾,沸腾体系中流体圈闭的压力可根据气体消失的包裹体显微测温均一温度估计(Rodder et al., 1980)。哈播矿床中CO₂和SO₂含量总体较少(图5),可忽略其存在对压力估计的影响。将实验测得的流体包裹体均一温度和盐度,投至NaCl-H₂O体系相图(Urusova, 1975; Haas, 1976; Bodnar et al., 1985),所得结果如(图6)所示,早期石英脉流体包裹体最大封闭压力小于40 MPa,随后的石英+黄铜矿脉和石英+辉

钼矿±黄铜矿脉中流体包裹体最大圈闭压力逐步降低,流体密度逐步增大。

5.2 成矿流体演化

流体包裹体研究能探测流体活动的物理化学过程,揭示成矿热液的演化过程和成矿元素沉淀的机制。

前人对流体包裹体岩相学、测温和LA-ICPMS测试研究(Ulrich et al., 2001; Landtwing et al., 2005; Redmond et al., 2004; Klemm et al., 2007)发现,隐伏的岩浆房(深度大于1 km)中分异出初始流体(可能是超临界流体),具有类似蒸汽的中等到很低密度(Heinrich, 2007),或者硅酸盐熔体也可直接分异出2种不混溶流体相,即低密度气相流体和高盐度相流体(Bodnar, 1995)。引起斑岩型矿床的钾化蚀变的流体是单相流体(如Bingham的贫矿硅化核, Redmond et al., 2004; Butte的斑岩型Cu-Mo矿石,

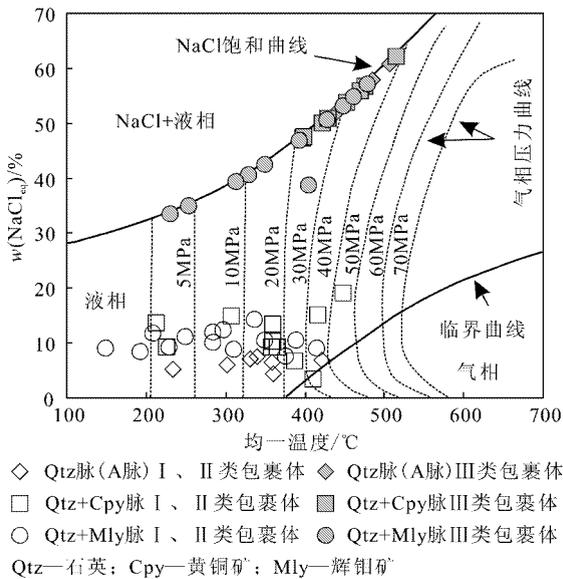


图6 哈播矿床流体包裹体的盐度-均一温度在NaCl-H₂O体系切面上投影(底图摘自Hou et al., 2007)

Fig. 6 Homogenization temperature versus salinity of various fluid inclusions in the Habo deposit. These homogenization temperature-salinity data were plotted on a section from the NaCl-H₂O system (after Hou et al., 2007)

Rusk et al., 2004) 或高盐度流体 + 气相稳定共存的温度高于 350~600℃ 的流体 (Heinrich, 2007)。哈播矿床中早期石英脉记录了哈播矿床早期流体的特征: 温度高于 410℃, 压力小于 40 MPa, 深度浅于 1.5 km, 早期石英脉中共生 I、II、III 类包裹体且其均一温度相近, 表明该期流体可能发生了沸腾, 推断原始成矿流体为高盐度流体 + 温度高于 410℃ 的流体。III 类包裹体中部分含有不透明金属矿物, 表明初始高盐度流体是富含金属的。

早期石英脉中富气相流体包裹体拉曼光谱分析表明, 初始低盐度富气相流体含有较多的 SO₂、H₂O、CO₂ 等, 部分有极少量的有机气体, 因在流体发生分相时, 气相中含有 S 的条件下 Cu-Fe-Au 等元素优先分配进富气相, 这种流体因密度较小, 可能快速上升与成矿母岩发生水岩反应, 形成早期的黑云母化, 可能伴生 Cu-Au 矿化。

岩浆逐步冷却, 流体静水压力和静岩压力逐步下降, 哈播矿床中早期流体受压力梯度影响逐步上升, 初始高盐度流体在上升过程中渐冷进入两相区, CO₂ 等气相逐步膨胀并析出少量石盐, 流体发生强烈“二次沸腾”, 使 Cu-Fe 硫化物达到过饱和沉淀成矿 (Williams-Jones et al., 2005), Cu-Fe 硫化物沉淀

时流体的温度区间为 350~470℃, 在此温度区间内低盐度流体中硅质的溶解度也下降 (Williams-Jones et al., 2005)。持续“二次沸腾”的分相作用分离出高盐度和低盐度富气相 2 种不混溶流体, 更多的高盐度流体包裹体和富气相包裹体被捕获, 富气相流体的逃逸致使 Cu-Fe 硫化物达到过饱和沉淀成矿, 伴随硅质溶解度下降, 形成石英 + 黄铜矿脉 (A 脉)。高盐度流体包裹体中多含有金属矿物, 表明高盐度流体是引起哈播矿床成矿的流体。富气流体与围岩中造岩矿物发生反应, 致使过渡泥化局部发育。铜金元素在发生流体沸腾分相后部分进入富气相, 部分进入高盐度流体相以 Cu-Cl 络合物的形式搬运, 而钼元素在持续多次沸腾中均优先分配进残余的高盐度流体中 (Klemm et al., 2008)。随岩浆继续冷却, 岩体内孔隙度继续增加, 流体压力进一步降低, 含矿流体会继续沸腾并向低压方向运移、演化, 高盐度流体温度逐步下降至 440~290℃ 范围内, 高盐度流体中含钼硫化物逐步富集且溶解度降低, 辉钼矿开始逐步沉淀在 Cu-Fe 硫化物沉淀区域外围, 形成石英 + 辉钼矿 ± 黄铜矿脉, 相对更远离蚀变中心。

岩浆基本固结至脆性状态时, 成矿流体也随之冷却至 200~300℃, 本阶段流体包裹体以富液相流体包裹体为主, 盐度范围变化较大, 可能是有大气降水与岩浆水混合所致, 因岩浆固结成岩致使岩石中孔隙度急剧增加, 流体压力急剧下降, 含矿流体中残留的金属急速沉淀, 形成 QSP 脉和 D 脉。早期流体运移形成的脉可能会因岩石固结而发生张裂, 最晚期流体沿早期脉运移, 发生叠加现象。

6 结论

哈播斑岩铜(-钼-金)矿由内向外发育钾化 → 长石分解蚀变分带, 伴随蚀变形成, 发育了磁铁矿 ± 石英脉 (M 脉)、早期石英脉 (A 脉)、石英 + 黄铜矿 ± 黄铁矿脉 (A 脉)、石英 + 辉钼矿 ± 黄铜矿 ± 黄铁矿脉 (B 脉)、石英 + 绢云母 ± 黄铁矿脉 (QSP 脉)、黄铁矿 ± 黄铜矿 ± 辉钼矿脉 (D 脉) 等系列脉体。

早期石英脉 (A 脉)、石英 + 黄铜矿 ± 黄铁矿脉 (A 脉)、石英 + 辉钼矿 ± 黄铜矿 ± 黄铁矿脉 (B 脉) 中均可见富液相包裹体 (LV)、富气相包裹体 (VL)、含子矿物多相包裹体 (LVH) 等 3 类原生包裹体。早期石英脉中流体包裹体记录的流体温度高于 410℃, 黄铜矿沉淀的温度范围为 350~470℃, 辉钼矿沉淀

的范围为 290~440℃。

哈播矿床初始成矿流体是稳定共存、不混溶的低盐度流体和高盐度流体,高盐度流体是哈播矿床成矿元素迁移的主要载体。成矿流体在~400℃发生“二次沸腾”、分相,形成以 CO₂、H₂O 为主的低盐度富气相流体和高盐度流体,温度下降和挥发分持续逃逸,可能使 Cu-Au 硫化物溶解度降低,是 Cu-Au 成矿的诱因。Mo 元素在成矿流体多次沸腾、分相过程中持续优先分配进高盐度流体中而逐步富集,因温度下降,含钼硫化物在流体中的溶解度降低而沉淀,形成石英+辉钼矿±黄铜矿脉。

哈播矿床各期脉流体包裹体中均含 CO₂、SO₂,含有 CO₂ 促使流体“二次沸腾”,调节 pH 值,有利于含矿矿床成矿,SO₂ 的普遍存在,说明哈播矿床剥蚀较深或成矿流体含水量较少。

参考文献/References

侯增谦,潘桂棠,王安建,莫宣学,田世洪,孙晓明,丁林,王二七,高永丰,谢玉玲,曾普胜,秦克章,许继峰,曲晓明,杨志明,杨竹森,费红彩,孟祥金,李振清. 2006. 青藏高原碰撞造山带: II 晚碰撞转换成矿作用[J]. 矿床地质, 25(5): 521-543.

侯增谦,杨志明. 2009. 中国大陆环境斑岩型矿床: 基本地质特征、岩浆热液系统和成矿概念模型[J]. 地质学报, 83(12): 1779-1817.

冷成彪,张兴春,秦朝建,王守旭,任涛,王外全. 2008. 滇西北雪鸡坪斑岩铜矿流体包裹体初步研究[J]. 岩石学报, 24(9): 2017-2028.

祝向平,莫宣学,White N C,张波,孙明祥,王淑贤,赵思礼,杨勇. 2009. 云南哈播斑岩型铜(-钼-金)矿床地质与成矿背景研究[J]. 地质学报, 83(12): 1915-1928.

Audétat A and Gunther D. 1999. Mobility and H₂O-loss from fluid inclusions in natural quartz crystals[J]. Contributions to Mineralogy and Petrology, 137: 1-14.

Becker S P, Fall A and Bodnar R J. 2008. Synthetic fluid inclusions. XVII. PVTX properties of high salinity H₂O-NaCl solutions(>30 wt% NaCl): Application to fluid inclusions that homogenize by halite disappearance from porphyry copper and other hydrothermal ore deposit[J]. Econ. Geol., 103: 539-554.

Bodnar R J and Vityk M O. 1994. Interpretation of microthermometric data for H₂O-NaCl fluid inclusions[A]. In: Vivo B De and Frezzotti M L, eds. Fluid inclusions in minerals, methods and applications [C]. Pub. by Virginia Tech., Blacksburg V A. 117-130.

Bodnar R J, Burnham C W and Sterner S M. 1985. Synthetic fluid inclusions in natural quartz. III. Determination of phase equilibrium properties in the system H₂O-NaCl to 1 000℃ and 1 500 bars[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 49: 1861-1873.

Bodnar R J. 1995. Fluid inclusion evidence for a magmatic source for metals in porphyry copper deposit[J]. Mineralogical Association of

Canada, Short Course Volume, 23: 139-152.

Haas J L. 1976. Physical properties of the coexisting phases and thermodynamic properties of the H₂O component in boiling NaCl solutions[J]. U. S. Geological Survey Bulletin, 1421A: 1-73.

Hall D L, Sterner S M and Bodnar R J. 1988. Freezing point depression of NaCl+KCl+H₂O solution[J]. Econ. Geol., 83(1): 197-202.

Heinrich A C. 2007. Fluid-fluid interactions in magmatic-hydrothermal ore formation[J]. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 65: 363-387.

Hou Z Q, Xie Y L, Xu W Y, Li Y Q, Zhu X K, Zaw K, Beaudoin G, Rui Z Y, Huang W and Luobo C R. 2007. Yulong deposit, Eastern Tibet: A high-sulfidation Cu-Au porphyry copper deposit in the eastern Indo-Asian collision zone[J]. International Geology Review, 49: 23-258.

Klemm L, Pettke T, Heinrich C A and Campos E. 2007. Hydrothermal evolution of the El Teniente deposit (Chile): Porphyry Cu-Mo ore deposition from low-salinity magmatic fluid[J]. Econ Geol., 102: 1021-1045.

Klemm L, Pettke T and Heinrich C A. 2008. Fluid and source magma evolution of the Questa porphyry Mo deposit, New Mexico, USA [J]. Mineralium Deposita, 43: 533-552.

Landtwing M R, Pettke T, Halter W E, Heinrich C A, Redmond P B and Einaudi M T. 2005. Causes for Cu-Fe-sulfide deposition in the Bingham porphyry Cu-Au-Mo deposit, Utah: Combined SEM-cathodoluminescence petrography and LA-ICPMS analysis of fluid inclusions[J]. Earth and Planetary Science Letters, 235: 229-243.

Redmond P B, Einaudi M T, Inan E E, Landtwing M R and Heinrich C A. 2004. Copper deposition by fluid cooling in intrusion-centered systems: New insights from the Bingham porphyry ore deposit, Utah[J]. Geology 32: 217-220.

Richards J P. 2009. Postsubduction porphyry Cu-Au and epithermal Au deposits: Products of remelting of subduction-modified lithosphere [J]. Geology, 37: 247-250.

Rodder E and Bodnar R J. 1980. Geological pressure determinations from fluid inclusion studies[J]. Annual Review of Earth and Planetary Sciences, 8: 263-301.

Rusk B, Reed M H, Dilles J H and Klemm L. 2004. Compositions of magmatic-hydrothermal fluids determined by LA-ICPMS of fluid inclusions from the porphyry copper-molybdenum deposit at Butte, Montana[J]. Chemical Geology, 210: 173-199.

Ulrich T, Günther D and Heinrich C A. 1999. Gold concentrations of magmatic brines and the metal budget of porphyry copper deposits [J]. Nature, 399: 676-679.

Ulrich T, Günther D and Heinrich C A. 2001. The Evolution of a porphyry Cu-Au deposit, based on LA-ICP-MS analysis of fluid inclusions: Bajo de la Alumbrera, Argentina [J]. Econ. Geol., 97: 1889-1920.

Urusova M A. 1975. Volume properties of aqueous solutions of sodium chloride at elevated temperatures and pressures[J]. Russian Journal of Inorganic Chemistry, 20: 1717-1721.

Williams-Jones A E and Heinrich C A. 2005. 100th Anniversary special paper: Vapor transport of metals and the formation of magmatic-hydrothermal ore deposits[J]. Econ. Geol., 100: 1287-1312.