

文章编号: 0258-7106(2013)02-0289-19

福建马坑矽卡岩型铁(钼)矿床流体包裹体特征及成矿机制研究*

张承帅^{1,2}, 毛景文², 张长青², 于森³

(1 中交投资有限公司, 北京 100029; 2 中国地质科学院矿产资源研究所, 北京 100037;
3 中国地质大学地球科学与资源学院, 北京 100083)

摘要 福建马坑矿床是一个大型层控矽卡岩型铁(钼)矿床, 赋存于早白垩世莒舟-大洋花岗岩外接触带黄龙组灰岩和林地组碎屑岩层间构造破碎带中。对不同成矿阶段的石榴子石、透辉石、角闪石、石英、方解石和萤石中流体包裹体所进行的岩相学和显微测温研究表明, 与成矿有关的包裹体类型主要有富气相水溶液包裹体、富液相水溶液包裹体、含子矿物多相包裹体和少量富CO₂包裹体, 其中以富液相水溶液包裹体为主。气相组成均以CO₂、H₂O、N₂、O₂为主, 其次为CH₄、C₂H₄、C₂H₆和少量C₂H₂, 液相成分中阳离子以Na⁺、K⁺和Mg²⁺为主, 其次为Ca²⁺和少量Li⁺, 阴离子以SO₄²⁻、F⁻、Cl⁻为主, 还含有少量Br⁻、NO₃⁻, 成矿流体应为H₂O-NaCl(KNaF)±CaCl₂(KCl)体系。矽卡岩、退化蚀变、石英硫化物阶段均一温度分别为460~600℃、260~540℃、160~400℃, 盐度 α (NaCl_{eq})分别为(6%~24%、32%~44%)(4%~16%、36%~44%)和0~4%。H、O、C、S同位素研究表明, 矽卡岩期成矿流体主要是岩浆水, 晚期石英硫化物阶段混有不同程度的大气降水, 流体中碳和硫来自深部或地幔, 但也受到围岩等因素的影响。岩浆热液的相分离及其与大气降水的混合作用可能是马坑铁(钼)矿床形成的主要原因。

关键词 地球化学 流体包裹体 稳定同位素 矽卡岩型铁(钼)矿 马坑 福建

中图分类号: 618.31 618.65

文献标志码: A

Fluid inclusion characteristics and metallogenic mechanism of Makeng skarn Fe-Mo deposit in Fujian Province

ZHANG ChengShuai¹, MAO JingWen², ZHANG ChangQing² and YU Miao³

(1 CCCC Investment Co. Ltd., Beijing 100029, China; 2 Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China; 3 Faculty of Sciences and Mineral Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

Abstract

The Makeng Fe-Mo deposit is a large skarn-type magnetite deposit hosted in interlayer fractures between carbonates of Huanglong Formation(C_{2h}) and clastic rocks of Lindi Formation(C_{1l}) at the exo-contact zone of the Juzhou-Dayang granite. Petrographic and microthermometric studies of fluid inclusions in garnet, diopside, hornblende, quartz, calcite and fluorite of different ore-forming stages show that the inclusions related to mineralization include mainly vapor-rich liquid inclusions, liquid-rich liquid inclusions, daughter mineral-bearing inclusions and CO₂-rich inclusions, in which the liquid-rich inclusions are dominant. Gas components of fluid inclusions are mostly CO₂, H₂O, N₂ and O₂, followed by CH₄, C₂H₄ and C₂H₆, with a small amount of C₂H₂,

* 本文为国家重点基金项目“华南地区中生代板内成矿作用及其动力学背景(编号:40930419)”、中央高校基本科研业务费专项资金(编号:2011PY0158)和成矿作用与资源评价重点实验室开放研究项目(编号:ZS1104)资助成果

第一作者简介 张承帅,男,1985年生,博士,主要从事矿床学及矿床地球化学研究。Email: zhangchengshuai@gmail.com

收稿日期:2012-03-06;改回日期:2013-01-05。张绮玲编辑。

Cations of liquid components are mainly Na^+ , K^+ and Mg^{2+} , followed by Ca^{2+} , with a small amount of Li^+ , while anions are mainly SO_4^{2-} , F^- and Cl^- , followed by Br^- and NO_3^- . Homogenization temperatures of these ore-forming stages are from early to late $460\sim 600^\circ\text{C}$, $260\sim 540^\circ\text{C}$ and $160\sim 400^\circ\text{C}$ respectively, whereas salinities are (6~24%, 32~44%), (4~16%, 36~44%) and (0~4%), respectively. H, O, C and S isotopic geochemistry shows that the early ore-forming fluids of the skarn stage were mainly derived from magmatic water, whereas the late fluids of the quartz-sulfide stage were mixed with the meteoric water in varying degrees, and that the carbon and sulfur in the fluids were mainly derived from the mantle or a deep-seated place, with some contributions made by other factors such as surrounding rocks. Phase separation of magmatic water and fluid mixing with meteoric water as well as buck boiling might have been the main factors responsible for mineralization.

Key words: geochemistry, fluid inclusions, stable isotope, iron (molybdenum) skarn deposit, Makeng, Fujian Province

华南地区是东亚大陆边缘的重要组成部分,中生代发生了大规模、多期次的岩浆活动,是中国东部中生代大规模成矿或大爆发成矿最具代表性的区带之一(毛景文等,1999;2005)。近年来,研究的焦点逐渐集中于岩浆活动的动力学机制及相关的成矿作用(毛景文等,2004;2007;2008;2009a;2009b;2011)。闽西南地区位于南岭成矿带东段与东南沿海岩浆岩带的衔接处,是中生代太平洋板块与欧亚板块相互作用的重要地区(赵希林等,2007;2008)。区内中生代岩浆活动强烈,成矿地质条件优越,蕴藏着众多金属矿床(点)(毛建仁等,2001;2002;2003;2004;2006)。马坑铁(钼)矿床是闽西南地区一个大型磁铁矿床,位于福建省龙岩市东南12 km处,于1957年发现,现已查明铁矿储量约4.3亿吨,是华东地区第一大铁矿床,钼矿储量约8万吨。自20世纪70年代以来,众多学者对马坑铁矿床的岩石矿物组合、控矿构造、流体包裹体、稀土元素、卤族元素、成矿温压条件、成矿规律及成矿系列和矿区周边花岗岩做了较多研究(刘裕庆等,1978;赵一鸣等,1980a;1980b;1983;1990;李萌清等,1982;梁祥济等,1982;韩发等,1983;陈绪荣等,1985;刘劲鸿,1993;陈越升,2002;2010;姜益丰,2007;2009;林朝霞,2008;张承帅,2010),但是对成矿流体的研究还不是很全面,对矿床成因仍然存在分歧,有层控砂卡岩型、海相火山沉积-热液改造型、陆源沉积-热液改造型、复合叠生层状矿床之争。马坑矿业公司自1999年以来对该矿床进行了大规模开采,为研究者观察地质现象和采样提供了便利条件。基于此,本文通过对成矿各阶段热液矿物的氢、氧、碳同位素和流体包裹体研究,分析了马坑铁(钼)矿床成矿流体的来源,探讨了

成矿流体性质、演化规律及其成矿机制。

1 成矿地质背景

马坑矿区所处的大地构造位置是华夏古陆永(安)梅(县)晚古生代拗陷,其西侧、北侧均为武夷隆起和闽北隆起,东侧是闽东中-新生代火山断陷带(赵一鸣等,1983;韩发等,1983)。区内地层根据岩性、岩相、成岩环境可分为3大岩系:①前泥盆纪基底岩系;②晚泥盆世—中三叠世盖层岩系;③上三叠统—第四系主要由陆相碎屑物及火山喷发和火山沉积物组成(吴淦国等,2000;毛建仁等,2001)。研究区构造演化大致经历了4个阶段:①晋宁期结晶基底形成阶段(2600~1000 Ma);②加里东期变质褶皱基底形成阶段(670~400 Ma);③海西-印支期沉积盖层形成阶段(390~195 Ma);④燕山期大陆边缘活动阶段(195~100 Ma)。其中第四阶段基本上奠定了现今的构造格局,即武夷隆起、闽北隆起,闽西南拗陷以及闽东中-新生代火山断陷带(张达,1999;毛建仁等,2002;2003;2004;2006;毛景文等,2009a;2009b)。本区内侵入岩以燕山期和印支期花岗岩为主,呈岩基、岩株或岩床产出。区内已知铁矿床(点)共有数十处,其中大型铁矿床1处(马坑),中型铁矿床3处,铁矿储量占福建全省的95%以上(赵一鸣等,1990)。

2 矿床地质特征

马坑铁矿区内主要出露晚古生代地层,按其岩性可分为3段:下段为粉砂岩、石英岩、凝灰质砂岩组合,属于下石炭统林地组(C_{1l})顶部和上石炭统黄

龙组(C_2h)下部。中段为大理岩、大理岩化灰岩、条带状灰岩组合,属于黄龙组(C_2h)至下二叠统栖霞组(P_1q)。上段为泥岩和粉砂岩组合,属于下二叠统文笔山组(P_1w)至加福组(P_1j)底部。

区内主要构造为背斜——马坑背斜,总体形态

为一单斜构造,发育次一级背向斜褶皱及断裂构造,矿体位于马坑背斜的北西翼。褶皱和断裂主要为北东向,次为北西向(图 1)。

区内侵入岩主要有 2 类。一是燕山期黑云母花岗岩,地表出露两个岩体,其中莒舟岩体位于矿区东

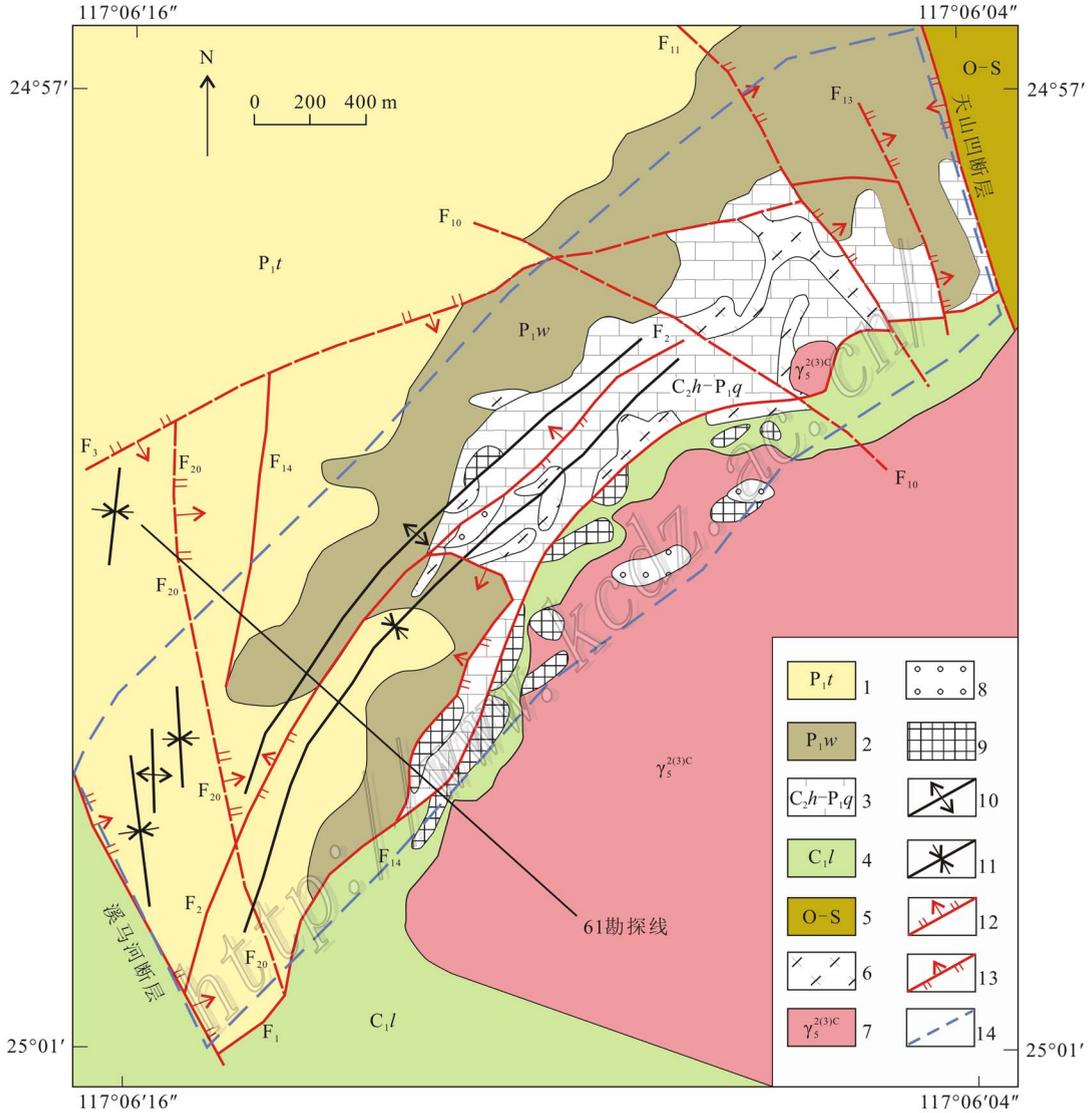


图 1 马坑铁(钼)矿床地质简图(据赵一鸣等,1990)

1—下二叠统加福组砂质页岩; 2—下二叠统文笔山组页岩; 3—上石炭统黄龙组灰岩—下二叠统栖霞组灰岩; 4—下石炭统林地组石英砂岩; 5—奥陶系—志留系变质砂岩、粉砂岩; 6—辉长-辉绿岩; 7—莒舟花岗岩; 8—矽卡岩; 9—褐铁矿体; 10—背斜; 11—向斜; 12—正断层; 13—逆断层; 14—隐伏矿体地表投影

Fig. 1 Simplified geological map of the Makeng Fe-Mo deposit (After Zhao et al., 1990)

1—Sandy shale of Lower Permian Jiafu Formation; 2—Shale of Lower Permian Wenbishan Formation; 3—Limestone of Lower Permian Qixia Formation to Upper Carboniferous Huanglong Formation; 4—Quartz sandstone of Lower Carboniferous Lindi Formation; 5—Metamorphic sandstone and siltstone of Ordovician-Silurian; 6—Gabbro-diorite; 7—Juzhou granite; 8—Skarn; 9—Limonite ore body; 10—Anticline; 11—Syncline; 12—Normal fault; 13—Thrust fault; 14—Outline of concealed ore body projected on the surface

部,呈北北东向展布,出露面积 23 km²;大洋岩体位于矿区西部,呈南北向展布,出露面积 28 km²,二者地表相距仅 1 km,马坑铁矿位于其中。二是辉绿岩,矿区内分布较广,地表出露部分以北东向为主,次为北西向,明显受北东向和北西向两组断裂控制。

马坑铁矿床的主体为一大型隐伏似层状矿体,产于莒舟-大洋花岗岩体外接触带上石炭统黄龙组(C_{2h})、船山组(C_{3c})厚层大理岩化灰岩、白云质灰岩和下石炭统林地组(C_{1l})石英砂岩、粉砂岩、凝灰质砂岩之间的层间构造破碎带中。矿体走向与岩层走向基本一致,呈北东向,倾向北西,倾角 25~45°,在断层带附近倾角增大。矿体长 3000 m,延深 100~1200 m,厚 10~100 m,相对埋深 80~600 m 不等,向南西倾伏。在背斜鞍部造成虚脱,一般形成厚大矿体(图 2)。

原生铁矿石以透辉石磁铁矿、石榴子石磁铁矿、

石英磁铁矿矿石为主,其中石榴子石磁铁矿矿石主要分布在主矿体上部,石英磁铁矿矿石一般分布在主矿体下部。矿石构造主要为致密块状、斑杂状,次为条纹状、角砾、网脉状等。矿石结构常见交代残余结构、似海绵陨铁结构。矿石矿物主要为磁铁矿,次为黄铁矿、辉钼矿、闪锌矿,脉石矿物以透辉石、石榴子石、石英为主。

马坑铁(钼)矿的围岩蚀变十分发育,其形成主要与花岗岩侵入于碳酸盐岩发生气液交代作用有关。矽卡岩是矿区最普遍的蚀变岩,以钙矽卡岩为主,有石榴子石矽卡岩、透辉石矽卡岩等,与磁铁矿化关系密切,还有一些锰质钙矽卡岩,有钙蔷薇辉石等,与铅、锌矿化关系较密切;主矿体底板碎屑岩中发育强烈硅化。后期热液蚀变广泛,常叠加在早期矽卡岩上,其中比较重要的有含氯角闪石化、萤石化、绢云母化和硅化等。

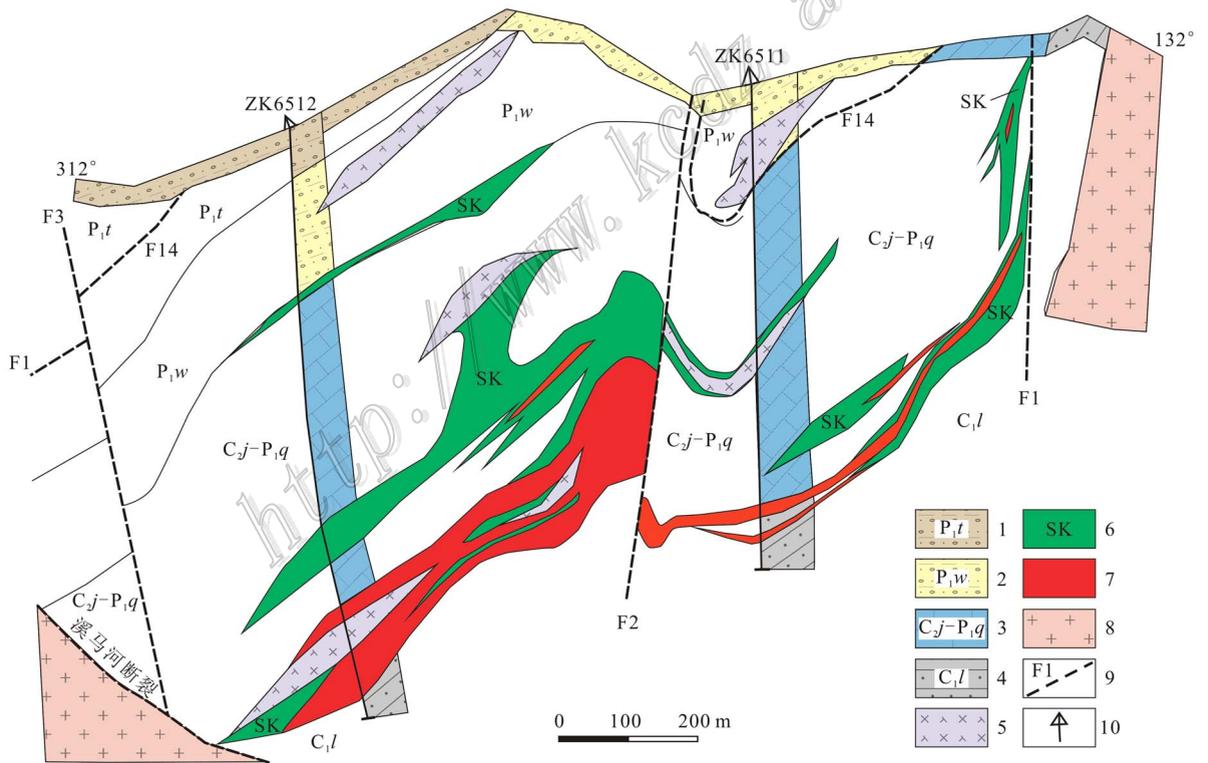


图 2 马坑铁(钼)矿床 61 线剖面图

- 1—下二叠统童子岩组砂质页岩; 2—下二叠统文笔山组页岩; 3—上石炭统黄龙组—下二叠统栖霞组灰岩; 4—下石炭统林地组石英砂岩;
- 5—辉绿岩; 6—矽卡岩; 7—矿体; 8—花岗岩; 9—断层; 10—钻孔

Fig. 2 Geological section along No. 61 exploration line of the Makeng Fe-Mo deposit

- 1—Sandy shale of Lower Permian Tongziyan Formation; 2—Shale of Lower Permian Wenbishan Formation; 3—Limestone of Lower Permian Qixia Formation to Upper Carboniferous Huanglong Formation; 4—Quartz sandstone of Lower Carboniferous Lindi Formation; 5—Diabase;
- 6—Skarn; 7—Ore body; 8—Granite; 9—Fault; 10—Drill hole

按矿物组合和共生关系可将成矿作用划分为矽卡岩期和热液成矿期。矽卡岩期: 可分为早期矽卡岩阶段(阶段 1)和退化蚀变阶段(阶段 2)。阶段 1 的矿物主要有透辉石、石榴子石、符山石, 该阶段的后期产有少量磁铁矿; 阶段 2 的矿物主要有含氯角闪石、透闪石、绿帘石、绿泥石、金云母和石英等, 这些矿物充填交代阶段 1 的矽卡岩矿物, 同时形成大量磁铁矿, 是最重要的矿化阶段。热液期: 本区热液期的矿物组合较少, 多共生产出, 难见相互穿插, 因此将其合并为一个成矿阶段, 即石英-碳酸盐-硫化物阶段(阶段 3)。这一阶段矿化在马坑矿区发育石英-硫化物组合和石英-碳酸盐-硫化物组合, 一般叠加在磁铁矿体、矽卡岩上、下盘、蚀变辉绿岩和交代岩(石英岩)之上, 呈石英-辉钼矿细脉、石英-方解石-黄铁矿细脉产出, 有时也见闪锌矿化。

3 流体包裹体研究

3.1 流体包裹体类型和特征

本文测试分析样品采自马坑铁矿 420~200 m 中段的坑道掌子面和采场内。为了解成矿流体的演化规律, 笔者重点挑选了石榴子石透辉石矽卡岩、透辉石磁铁矿、热液石英岩及石英碳酸盐脉, 涵盖了矽卡岩阶段、退化蚀变阶段、石英-硫化物阶段的产物。磨制包裹体薄片 40 余片, 开展了镜下岩相学研究。

所测矿物中的流体包裹体个体大小不一, 长轴一般为 5~30 μm , 最小者 <1 μm , 最大为 50~70 μm 。包裹体形态多样, 有负晶形、椭圆形、方形、长条形及不规则状等。按室温(25 $^{\circ}\text{C}$)下的成分相态特征, 所观察到的流体包裹体均属盐水体系, 未发现富 CO_2 包裹体, 其中气液两相包裹体分布最广, 室温下由气相水和液相水组成, 气相分数变化于 5%~75%, 一般为 10%~30%。含子晶的多相包裹体主要由气相水、液相水和固相子晶组成, 其中气相所占体积多为 5%~10%, 固相子晶所占体积一般为 3%~10%(图 3A), 子矿物多为透明立方体状, 从其镜下特征判断应为石盐(NaCl), 偶见不透明红色子矿物, 可能是赤铁矿(李荫清等, 1982)。

本次主要对气液包裹体和含子晶包裹体展开测温, 为了与前人资料(李荫清等, 1982)对比, 仍按包裹体内的气相分数等特征将区内出现的包裹体分为

以下类型:

I 型: 气体包裹体, 气相+液相, 气相分数多大于 50%, 通过气相扩大达到均一, 主要出现在透辉石(图 3A)和石榴子石中, 在石英中也能见到。

II 型: 含石盐子晶三相包裹体, 气相+液相+石盐, 主要出现在透辉石和石榴子石中, 在石英中也能见到。其中气相体积分数为 20%~45%, 石盐子晶占包裹体体积的 3%~10%(图 3A、I)。

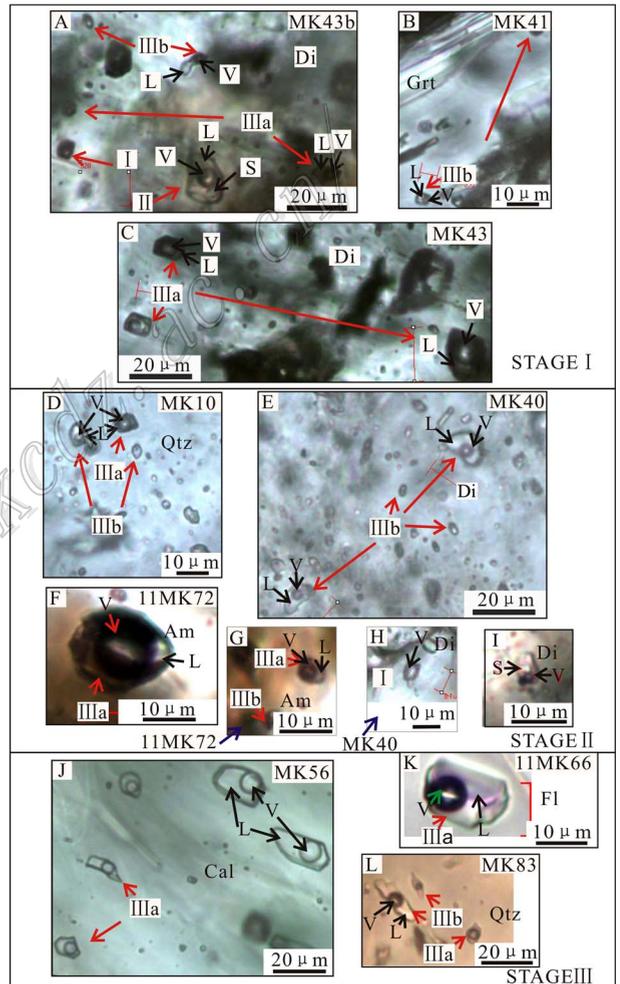


图 3 马坑铁矿包裹体显微照片

Am—角闪石; Cal—方解石; Di—透辉石; Fl—萤石; Grt—石榴子石; Qtz—石英; I—气体包裹体; II—三相包裹体; III_a—两相, 富气包裹体; III_b—两相, 富液包裹体; L—液体; V—气体; S—固体

Fig. 3 Photomicrographs showing inclusions from the Makeng Fe deposit

Am—Amphibole; Cal—Calite; Di—Diopside; Fl—Fluorite; Grt—Garnet; Qtz—Quartz; I—Vapor inclusions; II—Three-phase inclusions; III_a—Two-phase, vapor-rich inclusion; III_b—Two-phase, liquid-rich fluid inclusion; L—liquid; V—Vapor; S—Solid

Ⅲ型:气液包裹体(气相+液相),按不同的气相分数可分为2种:Ⅲa型,气相分数20%~50%之间,称为富气包裹体;Ⅲb型,气相分数小于20%,称为富液包裹体,主要见于石英磁铁矿、热液石英岩、石英-辉钼矿脉和方解石中(图3A~L)。

结合各类包裹体特征及产出关系可以得出以下规律:I型、II型包裹体主要形成于矽卡岩期,分布于石榴子石、透辉石等矽卡岩矿物中,其中的原生三相包裹体特征反映出初始成矿流体的高盐度特征。Ⅲa型及部分I型包裹体形成于矽卡岩末期磁铁矿形成阶段(退化蚀变阶段)及石英硫化物阶段早期,Ⅲb型包裹体主要形成于石英硫化物阶段和退化蚀变阶段。

3.2 均一温度和盐度

在对各类包裹体特征进行了详细观察记录的基础上,选择24个典型包裹体片进行了显微测温分析,具体见表1。流体包裹体显微测温工作在中国地质大学(北京)地球化学实验室英国产 Linkam THMSG 600 冷热台上进行,可测温范围为-196~+600℃,测量精度在-100~25℃范围内为±0.1℃,25~400℃范围内为±0.5℃,400℃以上为±1℃。对II型包裹体测定了均一温度(t_h)和子矿物消失温度(t_{ms});对III型包裹体测定了冰点温度(t_m)和均一温度(t_h)。II型包裹体的盐度利用子矿物熔化温度,在NaCl子矿物熔化温度与盐度换算表中查出盐度(卢焕章等,2004)。III型包裹体的盐度(S)通过H₂O-NaCl体系盐度-冰点公式(Bodnar,1993)获得:

$$S = 0.00 + 1.78 t_m - 0.0442 t_m^2 + 0.000557 t_m^3$$

式中: S 为盐度($w(\text{NaCl}_{\text{eq}})\%$); t_m 为冰点温度(℃)。

测温结果见表1和图4。由测温结果(图4)可见,矽卡岩阶段(阶段1)流体包裹体均一温度主要分布于460~600℃之间($n=58$),频率分布峰值为600℃,这表明矽卡岩阶段的流体温度有可能超过了检测极限600℃。退化蚀变阶段(阶段2)的均一温度范围较广,集中在220~560℃($n=99$)。退化蚀变阶段的透辉石均一温度分布在260~540℃($n=71$)之间,频率分布出现双峰,分别为500℃和380℃。角闪石和石英的均一温度分布都很分散,分别分布于260~500℃($n=12$)之间和220~440℃之间($n=16$)。石英-硫化物阶段(阶段3)的石英、萤

石、方解石均一温度分布于160~400℃之间($n=208$),频率分布峰值为240℃。其中,石英的均一温度分布于160~400℃之间($n=156$),峰值为240℃;萤石的均一温度分布于160~340℃($n=18$),峰值为180℃;方解石的均一温度分布于160~280℃($n=34$),峰值为240℃。

总的来说,马坑铁矿的流体包裹体盐度变化范围较大, $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 从0.33%到44%,出现3个明显的集中区,分别为<2%、6%~14%和34%~44%。矽卡岩阶段和退化蚀变阶段的部分样品含有子矿物,所以盐度变化范围大,但是盐度分布趋势十分相近。其中矽卡岩阶段包裹体盐度明显分为2个区间,一个是6%~10%,另外一个为32%~44%,但是石榴子石和透辉石分别出现了一个盐度较高的值(19%和23%)。退化蚀变阶段也分为2个区间,4%~16%及36%~44%,透辉石出现2个盐度较高值(22%、23%)。石英硫化物阶段盐度分布在0~16%之间,偶见个别高盐度样品,其中萤石和方解石的盐度都<2%,石英的盐度集中在0.1%~16%之间,峰值出现在1%左右。

3.3 显微激光拉曼探针成分

流体包裹体原位激光拉曼探针分析在中国地质大学(北京)完成,使用LABHR-VIS Lab RAM HR800型显微激光拉曼光谱仪,光源为yag晶体倍频固体激光器,激光波长为532nm,功率为50mW,实验室温度为25℃,湿度为50%。对18个包裹体片进行了分析,扫描波段范围100~4200cm⁻¹。

对气液两相包裹体进行的激光拉曼峰值扫描发现,包裹体液相和气相成分主要为H₂O(图5),特别是石英硫化物阶段中的流体包裹体成分基本上是水,可能是包裹体太小,激光拉曼分析效果不是很好,没有发现CO₂等其他成分。

3.4 包裹体群组分析

由于包裹体中大部分离子拉曼活性不强,拉曼分析结果不是很理想,本文还选取了退化蚀变和石英硫化物阶段的4个样品进行了流体包裹成分的气相色谱和离子色谱分析。在国土资源部成矿作用与资源评价重点实验室完成测试,气相色谱所用仪器为GC-2010型气相色谱仪,具体方法见杨丹等(2007)。

从表2中可以看出,这两个阶段流体包裹体液相中气体组成均以H₂O、CO₂、N₂、O₂为主,其次为CH₄、C₂H₄、C₂H₆和少量C₂H₂。由表3可以看出,退

表 1 马坑铁(钼)矿流体包裹体温度和盐度测定结果
Table 1 Microthermometric and salinity data of fluid inclusions from the Makeng Fe-Mo deposit

样号	采样位置	产状	主矿物	类型	形态	长轴/ μm	气相分數		均一温度/ $^{\circ}\text{C}$		冰点/ $^{\circ}\text{C}$	子晶消失温度/ $^{\circ}\text{C}$	w(NaCl _{eq})/%	
							%	范围(样品数)	平均值	范围(样品数)			平均值	
MK10	300 水平 3 穿脉	磁铁矿充填方解石	方解石	IIIb	规则, 不规则	7~15	10~15	160~205 (3)	174.17	-1.1	1.91(2)	1.91		
				IIIa	纺锤	8.00	40	350 (1)	350.00	-0.4	0.71 (1)	0.71		
				IIIb	不规则, 椭圆, 长柱	7~20	10~15	180~240 (11)	225.77	-0.7~-1.2	1.23~2.07(6)	1.77		
MK10B	300 水平 3 穿脉	磁铁矿充填方解石	方解石	IIIb	不规则, 纺锤, 椭圆	5~50	5~20	172~270(22)	219.18	-0.3~-0.6	0.33~1.06(8)	0.84		
				IIIb	椭圆, 长柱	4~6	5~20	233~318 (4)	268.25	-3.4~-5.2	5.56~8.14(2)	6.85		
MK11	300 水平 17 穿脉	石英英	石英英	IIIa	椭圆, 不规则, 长柱	6~13	25~60	245~550 (10)	357.70	-5~-7.3	7.86~10.86(4)	8.95		
				I	椭圆, 长柱	7~8	15~70	360~420 (2)	390.00					
MK17	420 水平 18 穿脉	透辉石砂卡岩	透辉石	IIIa	不规则, 椭圆	5~10	30~40	355~550 (3)	485.00	-20.6	22.78	22.78		
				IIIb	椭圆	6~8	10~20	345~525 (4)	441.75					
MK31	420 水平 8 穿脉	辉绿岩内石英英脉	脉石英	I	椭圆	6~9	30~50	375~379 (2)	377.00					
				IIIa	不规则, 椭圆	5~13	25~40	221~315 (4)	265.50					
				IIIb	不规则, 椭圆, 纺锤	5~14	10~20	190~254 (11)	243.73	-0.3~-6.1	0.53~9.34(6)	3.18		
MK40	420 副车场	石榴子石透辉石砂卡岩	透辉石	IIIb	椭圆, 不规则	4~20	5~15	201~288 (6)	229.83	-10.6~-10.7	14.57~14.67(2)	15.62		
				IIIa	椭圆, 长柱, 不规则	5~20	25~50	312~546 (12)	457.83					
				II	椭圆, 规则, 水滴状	6~16	15~40	460~550 (10)	519.00	290~396 (9)	37.4~46.37(9)	42.53		
				I	椭圆	6.00	60	475 (1)	475.00					
MK41B	420 副车场	石榴子石透辉石砂卡岩	透辉石	IIIb	不规则, 椭圆, 长柱	4~11	5~20	371~550 (19)	463.58	-10.2~-19	14.15~21.68(2)	17.92		
				II	椭圆	7.5~10	20~25	519~550 (3)	540.00	260~364 (3)	35.32~43.85(3)	40.42		
				II	椭圆, 不规则	5~10	5~20	527~545 (2)	536.00	260~364 (2)	42.59~42.9(2)	42.75		
				IIIb	椭圆, 不规则	5~10	10~20	473~550 (4)	519.25					
				I	椭圆	10.00	30	538 (1)	538.00					
MK43B	420 副车场	透辉石砂卡岩	透辉石	I	椭圆, 不规则, 规则	8~18	50~60	410~487 (4)	436.75	240~367 (8)	34.07~44(8)	37.73		
				II	椭圆, 不规则	5~18	20~30	478~528 (8)	511.25					
				IIIb	椭圆, 规则	5~12.5	10~20	472~550 (7)	517.43					
MK48	330 水平 6 穿脉	磁铁矿内石英英脉	脉石英	IIIb	不规则, 纺锤, 椭圆	3~10	5~20	172~271 (13)	190.62	-0.3~-0.7	0.53~1.23(11)	1.06		
				IIIa	不规则	6~9	25~50	192~215 (4)	199.25	-0.50	0.88(2)	0.88		
MK51	330 水平 6 穿脉	石榴子石透辉石砂卡岩	透辉石	IIIb	椭圆, 不规则, 长柱	7~10	10~20	253~300 (3)	277.00	(-21.2)	23.18(1)	23.18		
				IIIa	椭圆	6~10	25~50	268~550 (4)	458.00					

续表 1
Cont. Table 1

样号	采样位置	产状	主矿物	类型	形态	长轴/ μm	气相分数/%		均一温度/ $^{\circ}\text{C}$		冰点/ $^{\circ}\text{C}$	子晶消失温度/ $^{\circ}\text{C}$	$w(\text{NaCl}_{\text{eq}})/\%$	
							范围(样品数)	平均值	范围(样品数)	平均值			范围(样品数)	平均值
MK56	330 水平 6 号脉	透辉石磁铁矿	透辉石	IIIb	椭圆, 规则	4~13	5~20	312~550 (7)	410.29	-8~-9	11.7~12.85(2)	12.28		
				IIIa	椭圆, 不规则, 规则	5~40	25~70	300~420 (21)	358.71	-5.2~-9	8.14~12.85(9)	10.53		
				I	负晶型	10.00	5	341 (1)	341.00					
MK60	赶山坑 434 水平 MO-36 矿体	透辉石	II	不规则	8~12.5	30	477~550 (3)	504.00	287~352 (3)	37.2~42.6(3)	39.83			
			IIIb	椭圆, 长柱, 不规则	6~25	5~20	170~236 (11)	221.73	-5~-3	0.88~4.96(5)	1.84			
			IIIa	椭圆, 不规则	7~15	25~30	247~258 (3)	253.00						
MK68	200 水平	石英岩	IIIb	椭圆, 不规则, 规则	6~20	10~25	211~270 (13)	249.69	-1~-2.5	1.74~4.18(3)	2.72			
			IIIb	不规则	10~18	10~20	550 (3)	550.00						
			IIIb	椭圆	4~8	5~20, 50	202~243 (5)	216.40	-0.3~-0.7	0.53~1.23(2)	0.88			
MK81	赶山坑 350 水平	石英脉	I	纤维	10.00	25	384 (1)	384.00						
			IIIa	椭圆, 不规则	5~5.5	30~40	360~377 (3)	369.67	-14.00	17.79 (1)	17.79			
			IIIa	椭圆, 不规则, 规则	5~16	5~20	156~350 (15)	242.80	-1.2~-8.9	2.07~12.73(6)	8.54			
MK82	赶山坑 350 水平	含石英脉石榴子石砂卡岩	IIIb	椭圆	4~15	5~20	150~210 (13)	185.85	-0.5~-11.1	0.88~15.07(6)	6.71			
			IIIb	不规则	10.00	10	216~218 (2)	217.00	-14.2~-15	17.96~18.53(2)	18.25			
			II	不规则	8~15	5~25	275~420 (3)	357.20	258.00	35.2(1)	35.20			
MK83	赶山坑 350 水平	石英脉	IIIa	椭圆, 不规则	5~15	25~50	292~356 (6)	327.83						
			IIIb	椭圆, 规则, 不规则	2~20	5~20	220~298 (28)	263.50	-2.0	3.39 (1)	3.39			
			IIIb	不规则	10~15	10	180~210 (2)	195.00	-20.20	22.51	22.51			
MK99	242 运输巷	石英岩	IIIb	椭圆, 不规则	4~10	15~20	225~260 (4)	239.75	-1.0	1.74(2)	1.74			
			IIIa	规则	20	25	289	289.00	-0.3	0.53	0.53			
			IIIb	规则	5~24	5~20	153~334 (13)	179.00	-0.2~-0.4	0.35~0.71(9)	0.49			
11MK07	242 指薄剖井到 200 水平斜坡道	透辉石磁铁矿	IIIa	不规则	5.00	30	353.00	353.00	-3.40	5.56 (1)	5.56			
			IIIb	规则, 不规则	4~13	10~15	176~230 (7)	200.00	-0.4~-2.4	0.71~4.03(5)	2.04			
			IIIb	规则, 不规则	4~9	10~20	198~385 (12)	232.00	-2.2~-5.0	3.71~7.86(11)	5.74			
11MK57	420 副车场	透辉石磁铁矿	IIIa	不规则	8.00	25	286.00	286.00	-5.80	8.95 (1)	8.95			
			IIIb	规则	3~11	3~15	176~211 (16)	196.00	-1.0~-5.8	1.74~8.95(11)	7.19			
			II	规则	4.00	10			237	33.89 (1)	33.89			
11MK39	420 副车场	透辉石磁铁矿	I	规则	4~6	80~85	492~562 (2)	527						
			IIIa	规则	4~13	25~50	482~600 (6)	562	-4.70	7.45 (1)	7.45			
			IIIb	规则, 不规则	4~5	10~20	209~600 (10)	409.00	-3.9~-6.4	6.3~9.73(6)	7.82			
11MK72	330 水平 6# 采场	透闪石磁铁矿	IIIa	规则	6~20	30~50	600 (3)	600						
			IIIb	规则	4~13	10~20	282~577 (13)	419	-7.4~-8.8	10.98~12.62(9)	12.00			
			IIIb	规则	4	10	164	164	-0.5	0.88 (1)	0.88			
11MK72	330 水平 6# 采场	透闪石磁铁矿	IIIb	规则	4~6	10	169~175 (3)	172.00	-0.6~-0.9	1.05~1.23(3)	1.28			

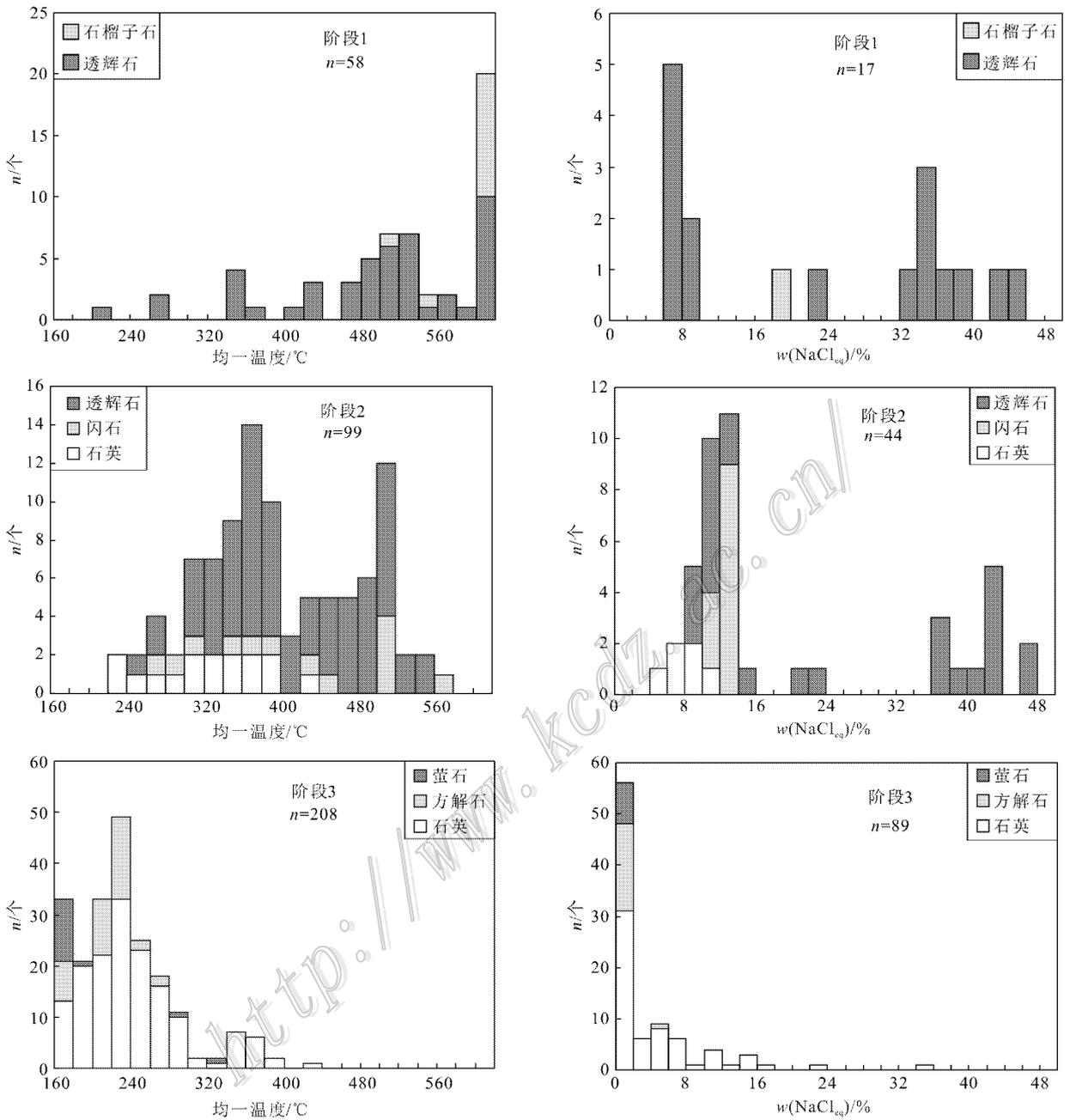


图 4 马坑铁矿流体包裹体均一温度和盐度直方图

Fig. 4 Histogram showing homogenization temperature and salinity of fluid inclusions in the Makeng iron deposit

化蚀变阶段的透辉石样品中阳离子均以 Na^+ 、 K^+ 为主,未检测出 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} ,石英岩样品以 Ca^{2+} 为主,其次是 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} ;石英硫化物阶段的石英样品中以 Ca^{2+} 为主,其次 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} ,方解石样品以 Na^+ 、 Mg^{2+} 为主,并且检测出少量 Li^+ 。退化蚀变阶段的 2 个样品中阴离子以 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 F^- 为主,还含有少量 Br^- 、 NO_3^- 。石英硫化物阶段阴离子以 F^- 、 Cl^- 为主, SO_4^{2-} 和 NO_3^- 出现明显下降。

3.5 流体包裹体的密度和压力

本文分别采用 McFlincon 软件(Brown et al., 1995)进行计算,算得成矿流体密度在 $0.42 \sim 0.93 \text{ g/cm}^3$ 之间,矽卡岩阶段介于 $0.42 \sim 0.8 \text{ g/cm}^3$ 之间,退化蚀变阶段为 $0.5 \sim 0.87 \text{ g/cm}^3$,石英-硫化物阶段介于 $0.83 \sim 0.93 \text{ g/cm}^3$ 之间,与蒙库铁矿(杨富全等,2008)、山东沂南铁金矿(顾雪祥等,2010)和安庆矽卡岩铜矿(杨光树等,2008)等矽卡岩

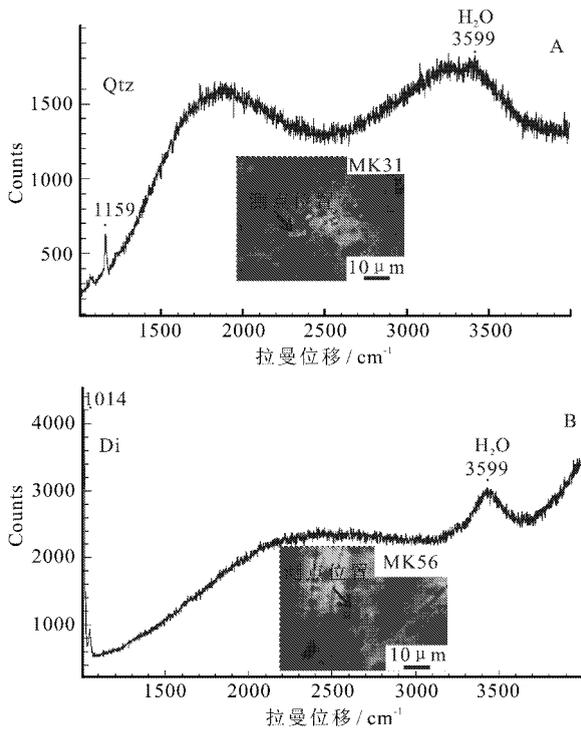


图5 马坑铁矿床流体包裹体的激光拉曼光谱图
Fig. 5 Laser Raman spectra of fluid inclusions in the Makeng deposit

型矿床的成矿流体密度相似,侧面说明它们的成矿流体有一定的相似性(刘斌,2001;刘斌等,1987,1999)。

由等容式(Bodnar,1994)进行压力估算,获得流体包裹体压力范围在10~100 MPa之间,其中矽卡岩阶段在40~100 MPa之间,对应静岩条件深度为1.5~3.5 km,退化蚀变阶段(磁铁矿的形成阶段)压力范

围在30~100 MPa之间,对应形成深度为1~3 km,与梁祥济等(1982)通过实验模拟得出马坑铁矿成矿压力(30~50 MPa)吻合。石英硫化物阶段压力范围在10~30 MPa,对应形成深度在0.5~1 km。

4 同位素

4.1 硫同位素

本次对采自马坑铁矿的辉钼矿进行硫同位素分析,测试在中国地质科学院矿产资源研究所同位素实验室进行,质谱仪型号为MAT 251 EM,测试精度为±2‰。由表4可知,马坑的辉钼矿的δ³⁴S为2.6‰~6.7‰。

4.2 碳同位素

对马坑铁矿的方解石样品开展碳、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。分析均采用100%磷酸法,在25℃时,样品与磷酸发生反应,将反应释放出来的CO₂在MAT251、MAT252型质谱仪上进行碳、氧同位素测定。δ¹³C_{PDB}为标准,δ¹⁸O分别以PDB和SMOW为标准。分析误差为±0.2‰。计算δ¹⁸O_{SMOW}时,采用Friedman等(1977)的公式:δ¹⁸O_{SMOW} = 1.3086 × δ¹⁸O_{PDB} + 30.86。

分析结果列于表5中。马坑矿区方解石和大理岩的δ¹³C_{V-PDB}变化范围在-7‰到2.6‰之间,δ¹⁸O_{V-SMOW}在4.6‰~15‰之间。

表2 马坑铁矿床流体包裹体成分的气相色谱分析结果

Table 2 Gas chromatographic analyses of fluid inclusions from the Makeng Fe deposit

样品号	采样位置	矿物名称	成矿阶段	α(B)(μg/g)						
				CH ₄	C ₂ H ₂ +C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	CO ₂	H ₂ O	O ₂	N ₂
MK-17	300 水平 18#	透辉石	2	1.231	0.301	微量	122.133	495.579	96.937	431.185
MK-3	390-3Y 采场	石英岩	2	0.096	0.035	微量	58.957	98.522	10.096	44.009
MK-30	420 水平 8#	石英	3	0.196	0.167	微量	107.642	278.644	9.028	43.89
MK-20-2	300 水平 19#	方解石	3	0.16	1.575	微量	-	117.488	74.488	343.928
样品号	采样位置	矿物名称	成矿阶段	相对摩尔分数/%						
				CH ₄	C ₂ H ₂ +C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	CO ₂	H ₂ O	O ₂	N ₂
MK-17	300 水平 18#	透辉石	2	0.157	0.011	微量	5.688	56.386	6.209	31.548
MK-3	390-3Y 采场	石英岩	2	0.069	0.007	微量	15.395	62.849	3.626	18.053
MK-30	420 水平 8#	石英	3	0.062	0.016	微量	12.367	78.207	1.427	7.922
MK-20-2	300 水平 19#	方解石	3	0.047	0.138	微量	-	30.813	10.998	58.004

注:“-”表示低于检测限。

表 3 马坑铁矿床流体包裹体成分的离子色谱测定结果

Table 3 Ion chromatographic analyses of fluid inclusions from the Makeng Fe deposit

样品号	采样位置	矿物	成矿阶段	$\alpha(B)(\mu\text{g/g})$									
				Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
MK-17	300 水平 18 [#]	透辉石	2	0	6.23	3.975	-	-	5.685	17.017	0.162	1.347	109.163
MK-3	390-3Y 采场	石英岩	2	0	2.362	0.638	2.523	76.231	1.477	2.546	0	0.508	93.685
MK-30	420 水平 8 [#]	石英	3	0	4.411	1.755	2.107	16.213	24.176	3.683	0	0.119	1.14
MK-20-2	300 水平 19 [#]	方解石	3	0.128	3.413	0	1.106	-	5.477	2.145	0.169	0.87	-

注:“-”表示低于检测限。

表 4 马坑铁矿矿石和围岩中辉钼矿的硫同位素值

Table 4 Sulfur isotope analyses of ores and wall rocks from the Makeng Fe deposit

样号	硫化物产状	$\delta^{34}\text{S}/\text{‰}$
MK24	石榴子石透辉石矽卡岩内浸染状辉钼矿	2.6
MK76	石榴子石矽卡岩浸染状辉钼矿	6.7
MK25	含浸染状辉钼矿磁铁矿石	3.0
MK77	石榴子石矽卡岩浸染状辉钼矿	5.2
MK8	含鳞片状辉钼矿褪色辉绿岩	3.2
MK68	石英岩内浸染状辉钼矿	3.6
MK59	石榴子石矽卡岩含浸染状和石英脉型辉钼矿	3.1

表 5 马坑铁矿床方解石碳、氧同位素组成

Table 5 Carbon and oxygen isotopic composition of calcites from the Makeng Fe deposit

样号	样品描述	$\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}/\text{‰}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}/\text{‰}$
MK01	390-3Y 矿体内大理岩捕虏体	1.9	5.4
MK05	300 水平 2 [#] 内近矿大理岩	1	6.8
MK13	300 水平 17 [#] 内近矿大理岩	-4.6	4.6
MK20-2	300 水平 19 [#] 石英方解石脉	-7	15
MK36-2	420 副车场近矿大理岩	0.8	7.1
MK42	420 副车场远矿大理岩	-0.8	10.1
MK102	300 水平 215 [#] 近矿大理岩	-0.3	6.7
MK112	424 东运输巷远矿条纹状大理岩	2.6	11.6

4.3 氢、氧同位素

本文对马坑铁矿内的石英、方解石、磁铁矿进行了氢、氧同位素分析,具体测试流程详见郑永飞等(2000)。本次测试由中国地质科学院矿产资源研究所同位素实验室完成,仪器为 Finnigan MAT251 EM 质谱计。氢和氧同位素采用的国际标准为 SMOW。氢同位素的分析精度为 $\pm 2\text{‰}$,氧同位素的分析精度为 $\pm 0.2\text{‰}$ 。

矿床中代表不同成矿阶段热液矿物的氧同位素组成和包裹体水的氢同位素组成测试结果见表 6,根据矿物与水的氧同位素平衡分馏方程和包裹体均一温度计算获得成矿流体的氧同位素组成也列于表 6,

计算所采用的方程式为: $1000 \ln\alpha_{\text{石榴子石-水}} = 1.22 \times 10^6 T^{-2} - 3.70$ (Bottinga et al., 1975), $1000 \ln\alpha_{\text{磁铁矿-水}} = 2.88 \times 10^6 T^{-2} - 11.36$ (Zheng, 1993), $1000 \ln\alpha_{\text{石英-水}} = 3.38 \times 10^6 T^{-2} - 3.40$ (Clayton, 1972), $1000 \ln\alpha_{\text{方解石-水}} = 2.78 \times 10^6 T^{-2} - 3.40$ (O'Neil et al., 1969)。

由测试结果可知,石榴子石、石英、方解石包裹体中的 $\delta\text{D}_{\text{H}_2\text{O}}$ 值范围为 $-47\text{‰} \sim -84\text{‰}$,平均 -74‰ ,其中矽卡岩阶段(1)的石榴子石的 $\delta\text{D}_{\text{H}_2\text{O}}$ 值为 -53‰ ,退化蚀变阶段(2)的 $\delta\text{D}_{\text{H}_2\text{O}}$ 值集中在 $-84\text{‰} \sim -92.9\text{‰}$ 之间,仅一个样品为 -57.3‰ (韩发等,1983),石英硫化物阶段(3)的 $\delta\text{D}_{\text{H}_2\text{O}}$ 为 $-47\text{‰} \sim -66\text{‰}$ 。磁铁矿的氧同位素值变化范围较小,集中在 $0.5\text{‰} \sim 2.2\text{‰}$,石榴子石和石英的氧同位素值变化范围为 $4.3\text{‰} \sim 8.8\text{‰}$,根据矿物与水的氧同位素平衡分馏方程计算所得值为 $-5.45\text{‰} \sim 6.17\text{‰}$,平均 -0.1‰ ,其中矽卡岩阶段的 $\delta\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 为 6.17‰ ,退化蚀变阶段的 $\delta\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 为 2.25‰ ,石英硫化物阶段的 $\delta\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 为 $-1.37\text{‰} \sim -5.45\text{‰}$ 。马坑铁矿的 5 个磁铁矿样品的 $\delta\text{O}_{\text{矿物}}$ 集中在 $0.5\text{‰} \sim 2.2\text{‰}$ 。

5 流体演化和成矿机制

5.1 成矿流体性质

流体包裹体研究表明,马坑矿床中发育丰富的原生流体包裹体和少量次生包裹体,这些包裹体反映了成矿流体的基本特征。石榴子石、透辉石、石英和方解石中主要发育气液两相包裹体,还发育部分含子矿物三相包裹体、纯气体包裹体、气体包裹体。包裹体激光拉曼探针和色谱分析表明,气体组成均以 CO_2 、 H_2O 、 N_2 、 O_2 为主,其次为 CH_4 、 C_2H_4 、 C_2H_6 和少量 C_2H_2 ,液相成分中阳离子以 Na^+ 、 K^+ 和 Mg^{2+} 为主,其次为 Ca^{2+} 和少量 Li^+ ,阴离子以 SO_4^{2-} 、 F^- 、

表6 马坑铁矿床氢氧同位素组成

Table 6 Oxygen and hydrogen isotopic data of the Makeng Fe deposit

样号	采样位置	矿石类型	矿物	$\delta O_{\text{矿物}}/\text{‰}$	$\delta O_{\text{H}_2\text{O}}/\text{‰}$	$\delta D_{\text{H}_2\text{O}}/\text{‰}$	$t/^\circ\text{C}$
MK11	300 水平 17 [#]	石英岩	石英	8.3	2.25	-84	325
MK31	420 水平 8 [#]	石英脉	石英	6.9	-1.37	-66	265
MK68		含辉钼矿石英岩	石英	8.8	-1.93	-55	216
MK48	330 水平 7 [#]	石英脉	石英	6.7	-5.45	-47	193
MK40	420 副车场剖面	石榴子石磁铁矿	石榴子石	4.3	6.17	-53	544
MK02	390-3Y 采场	石榴子石透辉石磁铁矿	磁铁矿	2.2			
MK06	300 水平 2 [#]	石榴子石透辉石磁铁矿	磁铁矿	1.4			
MK36	420 副车场	透辉石磁铁矿	磁铁矿	1.3			
MK116	242 运输主巷顶部	透辉石磁铁矿	磁铁矿	0.5			
MK118	360 水平 14 [#]	透辉石磁铁矿	磁铁矿	1.3			
DY06	三坑村山头采石场	花岗岩	磁铁矿	2.1			

注:空格表示未测或未知, $t/^\circ\text{C}$ 表示对应包裹体片包裹体平均均一温度。

Cl^- 为主,还含有少量 Br^- 、 NO_3^- 。退化蚀变阶段的样品检测出较高 Ca^{2+} ,说明在退化蚀变时期出现钙质交代残余,I型包裹体中可能存在 CaCl_2 的子晶,同时,由于透辉石内含有较高的 K^+ ,也可能出现含钾盐类子晶的包裹体。石英硫化物阶段伴随着硫化物的沉淀, SO_4^{2-} 和 NO_3^- 出现了明显下降。

将测温结果投影到包裹体均一温度-盐度关系图(图6)上可发现,马坑铁矿三个阶段(阶段1、2、3)矿物组合的盐度和温度存在相关性。矽卡岩阶段(阶段1)的含包裹体矿物为石榴子石和透辉石,包裹体较小,长轴范围在 $4\sim 20\ \mu\text{m}$,流体包裹体类型较全,在同一个视域下,可见I型、II型、IIIa和IIIb型共存(图3A)均一温度分布于 $460\sim 600\ ^\circ\text{C}$ 之间,盐度范围变化大,分为中低盐度和高盐度两部分,前者 $\omega(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 变化于 $6\%\sim 24\%$,后者变化于 $32\%\sim 44\%$,此次测试在石榴子石和透辉石包裹体中未发现含 CO_2 包裹体,成矿流体密度在 $0.42\sim 0.8\ \text{g}/\text{cm}^3$ 之间。而李萌清等(1982)测得石榴子石的包裹体温度集中在 $500\sim 760\ ^\circ\text{C}$,个别可达 $830\ ^\circ\text{C}$ 。退化蚀变阶段的包裹体主要为IIIa和IIIb,也含有II型包裹体,均一温度分布在 $260\sim 540\ ^\circ\text{C}$,出现2个峰值($500\ ^\circ\text{C}$ 和 $380\ ^\circ\text{C}$),盐度也与矽卡岩阶段类似,也分为两部分,一个是 $4\%\sim 16\%$,另外一个为 $36\%\sim 44\%$,流体密度 $0.5\sim 0.87\ \text{g}/\text{cm}^3$,稍微增大。总体上,矽卡岩和退化蚀变早期阶段成矿流体物理化学性质变化不大,属于高-中温、高-中盐度、中等密度流体。这种形成于岩浆和热液作用过渡阶段的富含挥发分的高盐度热流体萃取和携带金属的能力很强,常常是随后发生的矽卡岩矿化系统中热液和金属的主要贡献

者(Meinet et al., 2005; 顾雪祥等, 2010)。退化蚀变阶段晚期流体包裹体类型主要为IIIa型及部分IIIb型,均一温度范围为 $420\sim 300\ ^\circ\text{C}$,盐度 $\omega(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 为 $8\%\sim 16\%$ 。李萌清等(1982)用爆裂法测得42个磁铁矿的爆裂温度在 $405\sim 220\ ^\circ\text{C}$ 之间,石英磁铁矿中石英的爆裂温度在 $345\sim 370\ ^\circ\text{C}$ 之间,说明 $420\sim 300\ ^\circ\text{C}$ 之间是发生磁铁矿化的主要阶段。石英硫化物阶段流体包裹体的流体密度为 $0.83\sim 0.93\ \text{g}/\text{cm}^3$,温度和盐度也出现2个峰值。少量早期的包裹体类型为IIIb型和IIIa型,均一温度范围为 $300\sim 400\ ^\circ\text{C}$,盐度 $\omega(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 为 $4\%\sim 8\%$,与退化蚀变阶段包裹体性质相似,显示了流体演化的持续性,从退化蚀变到石英硫化物阶段流体温度和盐度持续稳定降低。晚期石英硫化物阶段流体包裹体类型主要为IIIb型,均一温度和盐度都很低,分别为 $160\sim 300\ ^\circ\text{C}$ 、 $0\sim 4\%$,表明在成矿晚期有大量大气降水介入,成矿流体被大大稀释,此时成矿也趋于结束。

综上所述,马坑铁矿具有多阶段成矿的特点,流体包裹体以气液两相包裹体为主, CO_2 和有机质包裹体极少,主成矿期成矿流体的温度和盐度均较高,与国内外典型的矽卡岩型矿床的成矿流体特征相似(赵一鸣等,1990;杨富全等,2008;杨光树等,2008;顾雪祥等,2010;Pons et al., 2009),明显不同于喷流沉积型矿床(Wilkinson, 2010; Xue et al., 2007)。

5.2 成矿流体来源

5.2.1 氢、氧同位素示踪

本文和韩发等(1983)、赵一鸣等(1983)测定的H、O同位素数据为研究成矿流体来源及其演化提供了重要信息。代表矽卡岩阶段(阶段1)的一个石榴

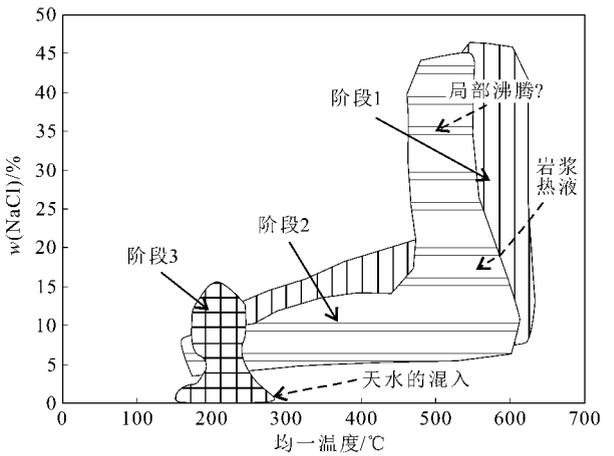
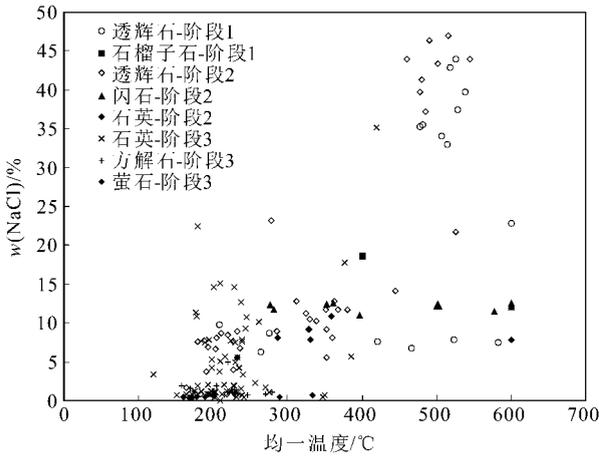


图 6 马坑铁矿阶段 1~3 矽卡岩矿流体包裹体均一温度-盐度相关图

Fig. 6 Homogenization temperatures versus salinities of fluid inclusions from Stages 1~3 skarn minerals in the Makeng Fe deposit

子石样品的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 值 (6.17‰) 和 δD 值 (−53‰) 位于正常岩浆水 (5‰~9‰, −50‰~−85‰) 范围内 (李荫清 1982)。退化蚀变阶段 (阶段 2) 的磁铁矿和石英的氢、氧同位素组成变化较大, δD 值总体上偏低, 除一个透辉石为 −57.3‰ 外, 其余集中在 −84‰~−92.9‰ 之间, 可能有少量低 δD 值的大气降水或围岩中建造水混入, 降低了 δD 值, $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 变化范围较大, 分布在 1.4‰~11.9‰ 之间 (韩发等, 1983)。从图 7 可以看出此阶段的样品呈近水平展布, 可能是部分初始岩浆热液来自与富 $\delta^{18}\text{O}$ 大理岩之间进行了水岩反应 (同时伴随着同位素交换作用), 形成含矿的再平衡混合岩浆热液。与初始混合岩浆水相比, 再平衡混合岩浆热液表现出富 $\delta^{18}\text{O}$ 的特征, 因此磁铁矿氧同位素的变化范围较宽。至石英硫化物阶段 (阶段 3), 成矿流体的 δD 值 (−47‰~−66‰) 仍具岩浆水特征, 但 $\delta^{18}\text{O}$ 值 (−5.5‰~−1.4‰) 明显偏低, $\delta^{18}\text{O}$ 值向“雨水线”方向漂移, 表明此阶段的成矿流体明显混有大气降水。

热液矿物氢、氧同位素和磁铁矿氧同位素组成的上述特点, 显示马坑铁多金属矿床的成矿流体早期以岩浆水为主, 晚期有大气降水混入, 与国内典型矽卡岩型铁多金属矿床的总规律一致 (顾雪祥等, 2010; 田世洪等, 2005)。

5.1.2 碳、氧同位素示踪

结合本文和韩发等 (1983) 的测试数据可知, 马坑铁矿的大理岩的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 为 1‰~6.69‰, $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ 为 5.08‰~11.6‰, 与正常的海相沉积灰岩

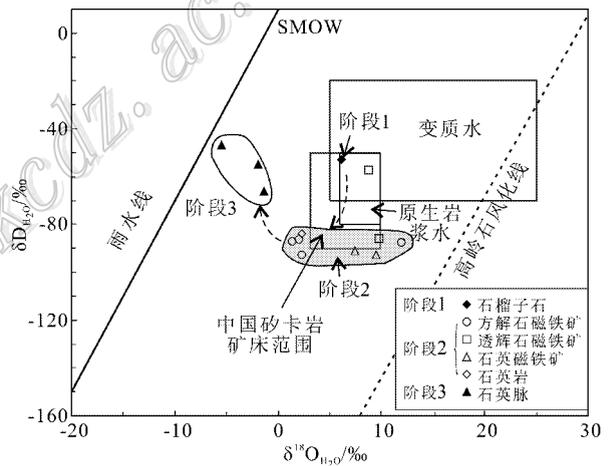


图 7 马坑铁矿床 δD - $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 图解

(底图据 Sheppard, 1986)

Fig. 7 δD versus $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ diagram of the Makeng Fe deposit (after Sheppard, 1986)

值 ($\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} = -1‰\sim-2‰$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} = 20‰\sim24‰$) 相比略有不同, 它的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 值稍微偏高, 而 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ 值明显亏损, 说明在成矿流体交代原岩的过程中, 低 $\delta^{18}\text{O}$ 、高 $\delta^{13}\text{C}$ 值的流体不断与围岩发生同位素交换, 从而使原岩的 $\delta^{18}\text{O}$ 值减小, $\delta^{13}\text{C}$ 值增加, 进而推断这些流体可能有低 $\delta^{18}\text{O}$ 的天水参与, 且不同程度受到方解石结晶分异作用的影响。

方解石脉和方解石磁铁矿的 $\delta^{13}\text{C}$ 为 −2.17‰~−7‰ (韩发等, 1983), 且变化范围较小, 与许多热液矿床中形成的碳酸盐类似 (刘家军等, 2004), 与海相

碳酸盐的 $\delta^{13}\text{C}$ 值 ($-1\% \sim 2\%$, Rollinson, 1993) 相差较大, 而与地幔的 $\delta^{13}\text{C}$ 值 ($-5\% \pm 2\%$, Hoefs, 1997) 较接近。方解石的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ 值为 $4.28\% \sim 12.05\%$ (韩发等, 1983), 与地幔氧同位素值 ($5.7\% \pm 0.3\%$, Taylor, 1974) 相比, 变化范围明显偏大。碳、氧同位素的这种分布形式可能有两种解释: 一是流体与围岩之间的水岩反应 (刘家军等, 2004); 二是 CO_2 的脱气作用 (郑永飞等, 2000)。如果碳、氧同位素的水平分布形式是由 CO_2 的脱气作用所致, 则因热液流体一般以 H_2O 为主, CO_2 的脱气对流体氧同位素组成的影响并不明显, 而对碳同位素组成的影响是显著的, 此时形成的方解石的碳同位素组成变化也应显著。显然, 这与研究区的实际情况不符。另外, 在显微镜下和显微激光拉曼探针也未发现 CO_2 包裹体存在的迹象。因此, CO_2 的脱气作用不应是影响方解石等碳酸盐矿物沉淀的主要因素。在热液流体中, 方解石的溶解度随压力的降低而降低, 随温度的降低而升高 (Barnes, 1997; 刘家军等, 2004), 但是封闭体系中单纯冷却不能使方解石从热液流体中沉淀, 故认为方解石脉和方解石磁铁矿中方解石的沉淀应主要是由水-岩反应和温度降低耦合作用所致。

5.3 硫的物质来源

结合本文和刘裕庆等 (1978)、韩发等 (1983) 的测试数据可知, 马坑矿床的 $\delta^{34}\text{S}$ 变化范围较宽 ($-17.9\% \sim 4.8\%$), 平均值 -1.9% , 明显不同于陨石硫和地幔硫变化范围, 反映其成矿物质具有混合来源, 但是矿体、矽卡岩、辉绿岩、石英-辉钼矿脉内的硫化物的同位素比值十分稳定, 变化范围较窄, 与陨石硫的 $1\% \sim 2.3\%$ 相近。从测试矿物来看, 辉钼矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 均为正值 (表 4), 平均 4.71% , 磁黄铁矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 均为正值, 平均 2.71% , 闪锌矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 也均为正值, 平均 1.69% , 说明它们是岩浆热液沉淀的产物, 为岩浆硫源。而黄铁矿变化范围较大, $\delta^{34}\text{S}$ 值从 $-17.9\% \sim 4.79\%$, 平均 -3.50% , 显示硫来源的多样性, 马坑矿区远围岩 (例如 P_{1w} 粉砂岩及 P_{1q} 灰岩中) 的浸染状黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$ 变化范围较大, 从 $-17.9\% \sim -9\%$, 韩发等 (1983) 认为这种 $\delta^{34}\text{S}$ 具有较大负值的黄铁矿是与生物还原作用有关的沉积硫。矿石内浸染状或脉状黄铁矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 大多集中在 $-1.6\% \sim 4.79\%$ 之间, 显示岩浆硫源, 但是也有部分花岗岩、褪色辉绿岩、透辉石磁铁矿和石英磁铁矿中的黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$ 向负值方向偏离, 分布于 $-8\% \sim -3.5\%$ 之间, 表明其混入

了沉积硫, 可能受到还原性的建造水的影响, 表现出经过叠加改造的混合硫的特征。

对闽西南地区主要铁矿床硫同位素数据 (图 8) 统计后发现, 一些小型铁矿床 (如湖洋、洛阳等) 硫同位素变化范围极小, 且基本都在幔源硫变化范围内, 说明其成矿物质主要来自地幔, 基本不受地壳混染; 较大规模的铁矿床 (如马坑、阳山等), 它们的 $\delta^{34}\text{S}$ 变化区间相对于地幔平均的 $\delta^{34}\text{S}$ 变化范围 ($0 \sim 4\%$, Sakai et al., 1984; Kyser, 1986) 更宽, 表现出经过改造的混合硫的特征, 同时也暗示了其铁质的多源性。

总的来说, 马坑铁矿床的硫主要来自深源地幔, 部分硫化物不同程度混染了围岩中沉积成因的硫。

5.4 成矿作用

5.4.1 高盐度成矿流体成因

马坑铁矿床普遍发育高温蚀变矿物组合, 如透辉石化、石榴石子化、硅化、钾长石化、钙蔷薇辉石化等, 在矽卡岩和退化蚀变阶段矿物内部分包裹体表现出了高温、高盐度流体的特征。李萌清等 (1982) 通过研究也认为早期阶段成矿流体温度可达 $700 \sim 420^\circ\text{C}$, 主要为气态, 但也存在部分高盐度的液体流体。在岩浆温度条件 (中酸性岩浆一般为 $700 \sim 900^\circ\text{C}$) 下产生, 岩浆房中的中酸性岩浆通过一定程度的结晶分异作用, 使岩浆中的挥发分过饱和, 从而造成流体相和熔体相的不混溶作用。因此马坑矽卡

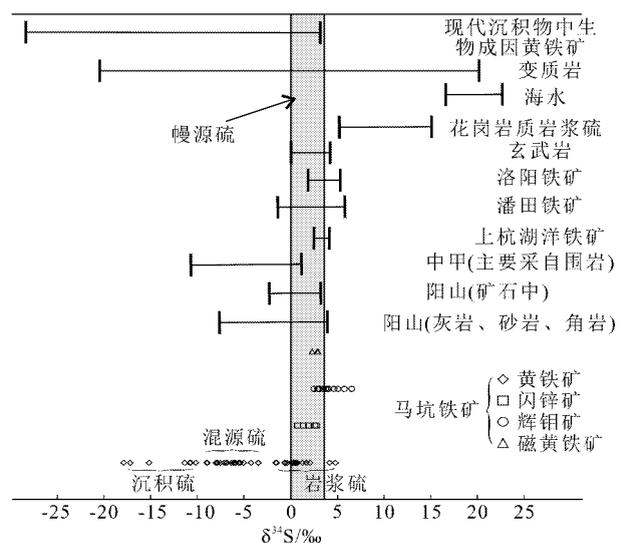


图 8 闽西南主要铁矿床中硫同位素值 (除马坑的辉钼矿数据外其他引自刘裕庆等, 1978)
Fig. 8 Sulfur isotopic values of major iron deposits in southwestern Fujian (data except for molybdenite of Makeng after Liu et al., 1978)

岩的早期成矿流体可能不是简单热水溶液,而更类似于一种岩浆-热液过渡性流体,即不混溶流体(林新多等,1989;吴言昌,1992;赵斌等,1995)。这种流体在上升侵位过程中,沿着层间空隙(滑脱空间)贯入-渗透、交代,生成石榴子石和透辉石等早期矽卡岩矿物。随着矽卡岩的大量形成,到了退化蚀变阶段,也就是成矿流体早期阶段,以热液作用起主导作用,其温度低于岩浆流体的温度,富含挥发组分的成矿热液,已有研究表明,在透辉石形成过程中,岩石中会产生一定的自由空间造成压力释放,可使矽卡岩化过程中部分地段发生沸腾作用(Meinert,1998; Meinert et al.,1997,2000,2005)。由于沸腾过程中气相 H_2O 以及 CO_2 、 HCl 、 H_2S 等酸性组分从原先均匀的流体相中不断逸出,导致流体的 pH 值升高、温度降低、盐度增高。pH 值的升高和温度的降低促使金属络合物分解,使得部分矽卡岩矿物发生退变质作用,导致金属氧化物(磁铁矿)、硫化物(闪锌矿、黄铁矿、方铅矿)的沉淀(顾雪祥等,2010)。通过显微镜观察包裹体岩相学特征时发现,在矽卡岩和退化蚀变阶段的矿物中能见到含子晶包裹体、气液包裹体和纯气体包裹体在同一视域出现,许多不同盐度伴生产出的包裹体具有相近均一温度值,应为沸腾包裹体,表明它们是在两种性质不同的流体中捕获的,即一种为中低盐度、较低密度流体,另一种为高盐度、高密度流体,这是流体沸腾(不混溶)的直接证据(卢焕章等,2004)。在石英包裹体中,也发现少量气相分数变化很大(从 5%~60%)的气液水包裹体与纯液相水包裹体、纯气相水包裹体等不同类型的包裹体共生,偶见含子晶的三相包裹体,石英脉内包裹体 $w(NaCl_{eq})$ 分别变化于 8%~15% 和 0.53%~5%,个别可达 35%,可能是断裂作用在局部造成减压沸腾所致。

除出现沸腾包裹体群的微观地质标志外,沸腾成矿的宏观地质标志是矿石中发育大量的角砾状构造。在马坑矿床的退化蚀变阶段以及石英-硫化物阶段,常见早期形成的矽卡岩矿物破碎成角砾并为磁铁矿胶结充填于张性裂隙,而后者破碎后又往往被更晚期的石英、方解石等矿物所胶结,在一些断裂带附近还能发现叶片状方解石,说明构造应力场由挤压转变为伸展。这些均是沸腾成矿的重要表征,同时也暗示了沸腾作用可能多次发生。综合以上分析认为,在马坑铁(钼)矿床由岩浆结晶分异到热液成矿的整个演化过程中,可能先后经历了两种不同

的液态不混溶作用,因此表明成矿过程中成矿流体(局部)可能发生过多次流体沸腾作用(李萌清等,1982)。

限于此次研究所采样品集中在矿体上部,无法判定沸腾作用是不是在整个成矿过程广泛存在,但是对高盐度流体的形成和铁、钼等成矿物质的沉淀具有一定的意义。沸腾作用导致马坑矿床金属矿物沉淀的机制仍需进一步研究。

5.4.2 成矿模型

流体包裹体和同位素的研究揭示了马坑铁矿成矿流体形成演化过程和矿质沉淀机制如图 9 所示。

早白垩世时,闽西南地区处于岩石圈伸展减薄的背景之下(毛景文等,2008,2011),岩浆活动强烈。135 Ma 古太平洋板块的转向造成了本区政和-大浦断裂重新活化拉张。当花岗岩质岩浆沿有利构造部位上侵时,岩浆体系自身的结晶分异作用(AFC)可促使大量挥发性组分(CO_2 、 F 、 Cl 、 H_2O 、 SiO_2 、 K_2O 等)在岩浆房顶部或旁侧发生富集作用,进而形成含矿岩浆热液流体,初始阶段它们部分呈气态,温度高达 $700^\circ C$,盐度 $w(NaCl_{eq})$ 在 3%~24%(图 9A)(李萌清等,1982)。莒舟-大洋花岗岩呈锅底形包围有利围岩(图 9B),促成石英角岩和大理岩的形成。不混溶作用造成了流体相的分离,从而产生出高盐度、较高黏度的液相流体和大量中低盐度的气液两相流体(周振华等,2011)(图 9C)。矽卡岩阶段和退化蚀变阶段的成矿流体富含 Na^+ 、 K^+ 、 SO_4^{2-} 、 F^- 、 Cl^- 等离子,为 $H_2O-NaCl(NaF)-CaCl_2(KCl)$ 体系,因此它们携带和淋滤铁镁质的能力很强。下石炭统林地组碎屑岩出现大规模的渗滤交代作用,淋滤出一些铁镁质,造成部分角岩向热液石英岩转变,这一认识可从野外观察和模拟实验得到证实(梁祥济等,1982;2002)。实验研究证明,流体中的铁、钼等金属元素在高温下($>300^\circ C$)主要以氯的络合物形式存在和运移。在成矿流体运移过程中,不断与围岩发生复杂的水-岩反应,透辉石、石榴子石等矿物首先结晶,形成了早期矽卡岩矿物,同时,流体中除进一步富集了以络合物形式运移的金属元素外,还带进了淋滤自地层的铁镁质。此时流体的温度、氧逸度及 pH 值不断发生变化,到一定程度,成矿流体体系的化学平衡被打破,溶液中 Fe 的氯化物络合物发生水解,优先从流体中分离出来,以磁铁矿的形式在层间构造面等有利的构造位置大量沉淀,形成了主要铁矿体。因为主矿体下盘为林地组碎屑岩,所以形成了较多

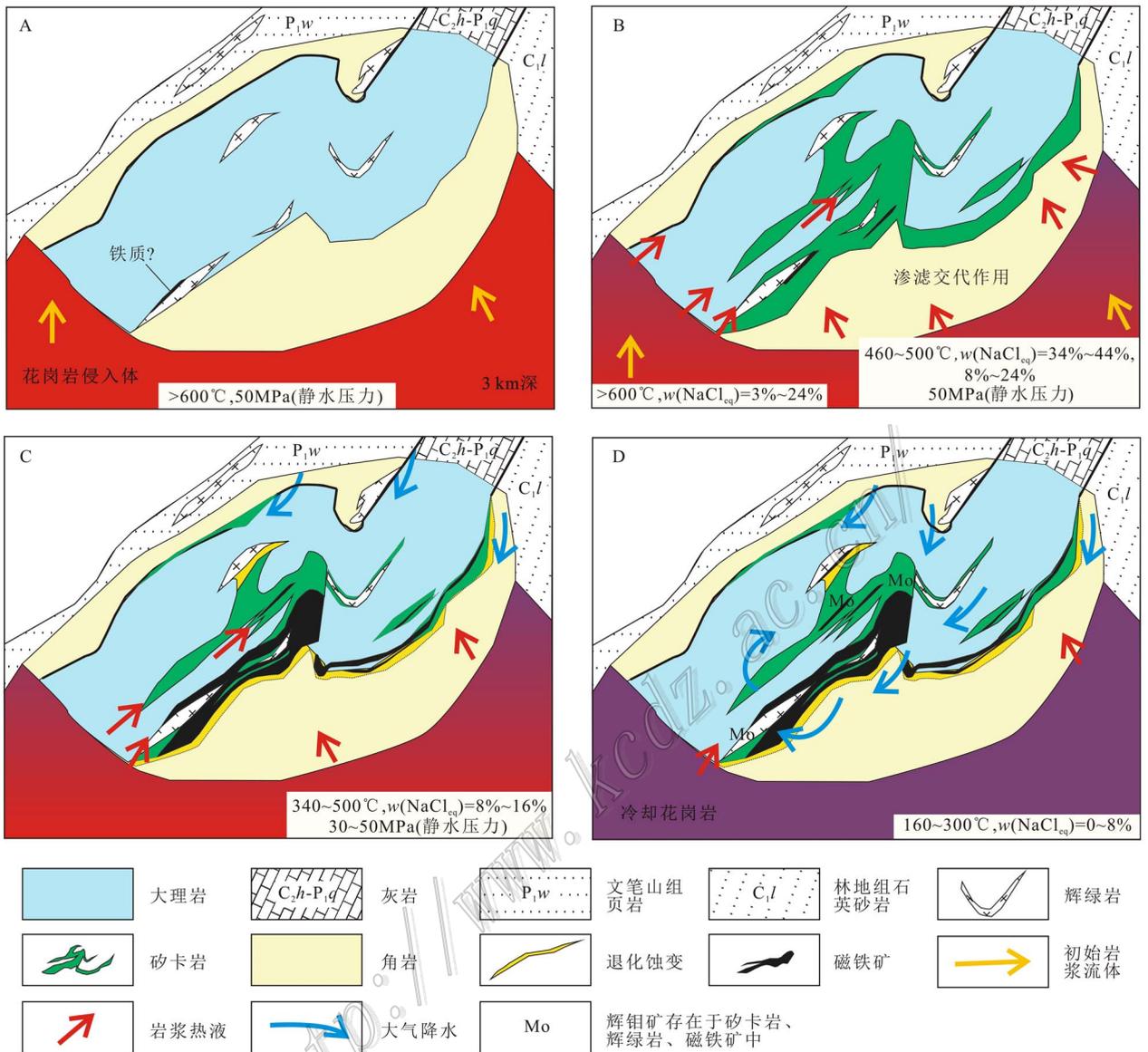


图9 热液系统演化示意图(A~D)

Fig. 9 Schematic representation of the evolution of the hydrothermal system (A~D)

的石英磁铁矿和石英岩(图9C)。区域应力场的伸展状态和早期热液溶解淋滤大理岩形成的一些通道,使得大气降水沿断裂或层间接触面下渗,有机会在一定深度下与高温高盐度液相流体和中低盐度的气液两相流体混合反应,导致流体的降温稀释,流体的 SO_4^{2-} 、 Cl^- 和 NO_3^- 明显减低,黄铁矿、辉钼矿、闪锌矿、方铅矿等硫化物开始沉淀,以石英-硫化物脉等形式充填于构造裂隙中,或以浸染状叠加在砂卡岩磁铁矿内,一般分布在矿体的边部和上部。随着大气降水参与程度的增高,晚期方解石内的包裹体温度仅为 $160\sim 220^{\circ}\text{C}$,盐度 $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 为 $0\sim 2\%$ (图

9D),此时成矿趋于结束。

综上,岩浆热液的相分离及其与大气降水的混合作用可能是马坑铁(钼)矿形成的主要原因。

5 结论

(1) 包裹体类型主要有富气相水溶液包裹体、富液相水溶液包裹体、含子矿物多相包裹体和少量富 CO_2 包裹体,其中以富液相水溶液包裹体为主。气体组成均以 CO_2 、 H_2O 、 N_2 、 O_2 为主,其次为 CH_4 、 C_2H_4 、 C_2H_6 和少量 C_2H_2 ,液相成分中阳离子以

Na^+ 、 K^+ 和 Mg^{2+} 为主,其次为 Ca^{2+} 和少量 Li^+ , 阴离子以 SO_4^{2-} 、 F^- 、 Cl^- 为主,还含有少量 Br^- 、 NO_3^- , 成矿流体应为 $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}(\text{NaF})\pm\text{CaCl}_2(\text{KCl})$ 体系。

(2) 马坑铁矿矽卡岩阶段均一温度分布于 $460\sim 600^\circ\text{C}$ 之间,盐度 $\omega(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 集中于(6%~24%)和(32%~44%)两个区间。退化蚀变阶段的包裹体均一温度分布在 $260\sim 540^\circ\text{C}$,盐度分布于(4%~16%)和(36%~44%)之间。石英-硫化物阶段的均一温度分布于 $160\sim 400^\circ\text{C}$ 之间,盐度集中在 0~4%。

(3) 硫同位素特征表明硫主要来自深源地幔,部分硫化物不同程度混染了围岩中沉积成因硫。碳、氢、氧同位素示踪表明,成矿流体主要为岩浆水,后期存在大气降水混合和岩浆期后热液叠加成矿作用。岩浆热液的相分离及其与大气降水的混合作用可能是马坑铁(钼)矿形成的主要原因。

志谢 野外工作期间得到了马坑矿业任浩、王金祥和刘武刚工程师的大力帮助,室内工作得到了中国地质科学院矿产资源研究所谢桂青、叶会寿研究员和中国地质大学地球化学实验室诸慧燕老师的指导和帮助,在此一并表示感谢。

参考文献/References

陈述荣,谢家亨,许超南,郭维伍. 1985. 福建龙岩马坑铁矿床成因探讨[J]. 地球化学, (4): 350-357.

陈越升. 2002. 马坑铁矿开发过程中对矿床成因的新认识[J]. 金属矿山, 31(11): 50-59.

陈越升. 2010. 对福建马坑铁矿床控矿构造特征的新认识[J]. 金属矿山, 40(2): 95-99.

顾雪祥,刘丽,董树义,章永梅,李科,李葆华. 2010. 山东沂南金铜铁矿床中的液态不混溶作用与成矿: 流体包裹体和氢氧同位素证据[J]. 矿床地质, 29(1): 43-57.

韩发,葛朝华. 1983. 福建马坑铁矿床海相火山热液-沉积成因-地质地球化学特征[J]. 中国地质科学院矿床地质研究所刊, (2): 1-118.

姜益丰. 2007. 马坑铁矿中段矿床成因浅析[J]. 矿业快报, 459(7): 69-77.

姜益丰. 2009. 马坑铁矿中段矿床的生产勘探[J]. 金属矿山, 39(8): 83-86.

李萌清,陈伟十. 1982. 马坑矿床流体包裹体研究及成矿作用探讨[J]. 中国地质科学院矿床地质研究所刊, (3): 91-101.

梁祥济,曲国林. 1982. 福建马坑铁矿床形成温度和压力实验的初步

研究[J]. 中国地质科学院院报, (4): 83-94.

梁祥济,王福生. 2000. 层控交代型矽卡岩金矿床形成机理的实验研究[J]. 黄金地质, 2(4): 1-13.

林新多,许国建. 1989. 岩浆成因矽卡岩的某些特征及形成机制初探[J]. 现代地质, 8(3): 351-358.

林朝霞. 2008. 马坑铁矿地质特征及找矿方向探讨[J]. 矿业快报, 24(10): 84-86.

刘斌,段光贤. 1987. $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$ 溶液包裹体的密度式和等容式及其应用[J]. 矿物学报, 2(4): 345-352.

刘斌,沈昆. 1999. 流体包裹体热力学[M]. 北京:地质出版社. 1-290.

刘斌. 2001. 中高盐度 $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$ 包裹体的密度式和等容式及其应用[J]. 地质论评, 24(6): 617-622.

刘家军,何明勤,李志明,刘玉平,李朝阳,张乾,杨伟光,杨爱平. 2004. 云南白秧坪银铜多金属矿集区碳氧同位素组成及其意义[J]. 矿床地质, 23(1): 1-10.

刘劲鸿. 1993. 福建马坑铁矿辉石的成因矿物学研究[J]. 福建地质, 4: 134-136.

刘裕庆,宋鹤斌(原矿床所同位素组). 1978. 闽西南-粤东九个铁矿床硫同位素组成的研究及成因探讨[R]. 矿床所内部资料, 61-74.

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. 1-487.

毛建仁,陶奎元,谢芳贵,许乃政,陈三元. 2001. 闽西南地区成岩成矿作用与构造环境[J]. 岩石矿物学杂志, 20(3): 329-336.

毛建仁,陶奎元,李寄隅,谢方贵,许乃政. 2002. 闽西南晚中生代四方岩体同位素年代学、地球化学及其构造意义[J]. 岩石学报, 17(4): 449-458.

毛建仁,胡青,许乃政,谢方贵,陶奎元. 2003. 闽西南地区早中生代汤泉岩体同位素年代学、地球化学特征及其构造意义[J]. 地质学报, 77(3): 386.

毛建仁,许乃政,胡青,谢方贵,陶奎元. 2004. 福建省上杭-大田地区中生代成岩成矿作用与构造环境演化[J]. 岩石学报, 20(2): 285-296.

毛建仁,陈荣,李寄隅,叶海敏,赵希林. 2006. 闽西南地区晚中生代花岗岩质的同位素年代学、地球化学及其构造演化[J]. 岩石学报, 22(6): 1723-1734.

毛景文,华仁民,李晓波. 1999. 浅议大规模成矿作用与大型矿集区[J]. 矿床地质, 18(4): 291-299.

毛景文,谢桂青,李晓峰,张长青,梅燕雄. 2004. 华南地区中生代大规模成矿作用与岩石圈多阶段伸展[J]. 地学前缘, 11(1): 45-55.

毛景文,谢桂青,张作衡,李晓峰,王义天,张长青,李永峰. 2005. 中国北方中生代大规模成矿作用的期次及其地球动力学背景[J]. 岩石学报, 21(1): 169-188.

毛景文,谢桂青,郭春丽,陈毓川. 2007. 南岭地区大规模钨锡多金属成矿作用: 成矿时限及地球动力学背景[J]. 岩石学报, 23

- (10): 2329-2338.
- 毛景文, 谢桂青, 郭春丽, 袁顺达, 程彦博, 陈毓川. 2008. 华南地区中生代主要金属矿床时空分布规律和成矿环境[J]. 高校地质学报, 14: 510-526.
- 毛景文, 谢桂青, 程彦博. 2009a. 华南地区中生代主要金属矿床模型[J]. 地质论评, 55(3): 346-354.
- 毛景文, 邵拥军, 谢桂青, 张建东, 陈毓川. 2009b. 长江中下游成矿带铜陵矿集区铜多金属矿床模型[J]. 矿床地质, 28(2): 109-119.
- 毛景文, 陈懋弘, 袁顺达, 郭春丽. 2011. 华南地区钦杭成矿带地质特征和矿床时空分布规律[J]. 地质学报, 85(5): 636-658.
- 田世洪, 丁悌平, 侯增谦, 杨竹森, 谢玉玲, 王彦斌, 王训诚. 2005. 安徽铜陵小铜官山铜矿床稀土元素和稳定同位素地球化学研究[J]. 中国地质, 32(4): 80-89.
- 吴淦国, 张达, 陈柏林, 吴建设. 2000. 中国东南大陆中生代构造域的转换及其与成矿的关系——以闽西南地区为例[J]. 地质科学, 25(4): 390-396.
- 吴言昌. 1992. 论岩浆砂卡岩——一种新类型砂卡岩[J]. 安徽地质, 21(1): 12-26, 81.
- 杨丹, 徐文艺, 崔艳合, 陈伟十, 连玉. 2007. 二维气相色谱法测定流体包裹体中气相成分[J]. 岩矿测试, 26(6): 451-454.
- 杨富全, 毛景文, 柴凤梅, 刘峰, 周刚, 耿新霞, 刘国仁, 徐林刚. 2008. 新疆阿尔泰蒙库铁矿床的成矿流体及成矿作用[J]. 矿床地质, 27(6): 659-680.
- 杨光树, 温汉捷, 胡瑞忠, 秦朝建, 于文修. 2008. 安庆砂卡岩型铁铜矿床流体包裹体研究[J]. 地球化学, 54(1): 27-36.
- 张承帅. 2010. 福建马坑铁钨多金属矿床地质特征研究[J]. 矿床地质, 29(5): 123-124.
- 张达. 1999. 闽西南地区构造演化与锡多金属区域成矿作用[D]. 北京: 中国地质科学院. 1-152.
- 赵斌, 李院生, 赵劲松. 1995. 岩浆成因砂卡岩的包裹体证据[J]. 地球化学, 24(2): 198-200, 202.
- 赵希林, 毛建仁, 陈荣. 2007. 闽西南地区才溪岩体锆石 SHRIMP 定年及其地球化学特征[J]. 岩石矿物学杂志, 26(3): 223-231.
- 赵希林, 毛建仁, 陈荣. 2008. 闽西南地区紫金山岩体锆石 SHRIMP 定年及其地质意义[J]. 中国地质, 35(4): 590-597.
- 赵一鸣, 谭惠静, 许振南, 袁润广, 毕承思, 郑人来, 李大新, 孙静华. 1980a. 闽西南地区马坑式层控钙砂卡岩型铁矿床的生成地质条件, 交代矿化特征和找矿方向[M]. 北京: 地质出版社. 21-48.
- 赵一鸣, 谭惠静, 袁润广, 林峰雪. 1980b. 含氯角闪石在闽西南砂卡岩铁矿床中的发现及其地质意义[J]. 地质论评, 26(4): 300-306.
- 赵一鸣, 谭惠静, 许振南, 李大新, 蒋崇峻. 1983. 闽西南地区马坑式钙砂卡岩型铁矿床[J]. 地科院矿床地质研究所所刊, 1: 1-141.
- 赵一鸣, 林文蔚, 毕承思, 等. 1990. 中国砂卡岩矿床[M]. 北京: 地质出版社. 164-171.
- 郑永飞, 陈江峰. 2000. 稳定同位素地球化学[M]. 北京: 科学出版社. 1-316.
- 周振华, 王挨顺, 李涛. 2011. 内蒙古黄岗锡铁矿床流体包裹体特征及成矿机制研究[J]. 矿床地质, 30(5): 867-889.
- Barnes H L. 1997. Geochemistry of hydrothermal ore deposits[M]. 3rd ed. New York: John Wiley & Sons, 972p.
- Bodnar R J. 1993. Revised equation and table for the freezing point depression of H₂O-NaCl solutions[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 57: 683-684.
- Bodnar R J. 1994. Synthetic fluid inclusions. VIII. Experimental determination of the liquidus and isochores for a 40wt. % H₂O-NaCl solution[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 58: 1053-1063.
- Bottinga Y and Javoy M. 1975. Oxygen isotope partitioning among the minerals in igneous and metamorphic rocks[J]. Reviews of Geophysics and Space Physics, 23: 401-418.
- Brown P E and Hagemann S G. 1995. McFlincon and its application to fluids in Archean gold deposits[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 59: 847-852.
- 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(17): 3057-3067.
- Friedman I and O'Neil J R. 1977. Complication of stable isotope fractionation factors of geochemical interest in data of geochemistry[M]. Fleicher M, ed. Geological professional paper. U. S. Geological Survey. 6: 1-440.
- Hoefs J. 1997. Stable isotope geochemistry[M]. 4rd ed. Berlin: Springer Verlag. 1-250.
- Kyser K T. 1986. Stable isotope variations in the mantle[A]. In: Valley J W, Taylor H P, O'Neil J R, eds. Stable isotopes in high temperature geological processes, reviews in mineralogy[C]. 16th ed. Washington: Mineral. Soc. Am. 141-164.
- Meinert L D. 1998. A review of skarn that contain gold[A]. In: Lentz D R, eds. Mineralized intrusion-related skarn systems[C]. Quebec: Short Course Series, 26: 359-414.
- Meinert L D, Hefton K K and Mayes D. 1997. Geology, zonation and fluid evolution of the Big Gossan Cu-Au skarn deposit, Ertsberg District, Irian Jaya[J]. Econ. Geol., 92: 509-534.
- Meinert L D, Lentz D R and Newberry R J. 2000. Special issue devoted to skarn deposits[J]. Econ. Geol., 95(6): 1183-1184.
- Meinert L D, Dipple G M and Nicolescu S. 2005. World skarn deposits[J]. Econ. Geol., 100th Anniversary Volume, 299-236.
- O'Neil J R, Clayton R N and Mayeda T K. 1969. Oxygen isotope fractionation in divalent metal carbonates[J]. J. Chem. Phys., 51: 5547-5558.
- Pons J M, Franchini M, Meinert L, Recio C and Etcherry R. 2009. Iron skarns of the Vegas Peladas district, Mendoza, Argentina[J].

- Econ. Geol., 104(2):157-184.
- Rollinson H R. 1993. Using geochemical data: Evaluation, presentation, interpretation[M]. New York: Longman Scientific and Technical Limited. 1-343.
- Sakai H, Des Maeais D J, Ueda A and Moore J G. 1984. Concentrations and isotope ratios of carbon, nitrogen, and sulfur in ocean-floor basalt[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 48:2433-2442.
- Sheppard S M F. 1986. Characterization and isotopic variations in natural waters[J]. Reviews in Mineralogy, 16:165-183.
- Taylor H P. 1974. The application of oxygen and hydrogen isotope studies to problems of hydrothermal alteration and ore deposition[J]. Econ. Geol., 69:843-883.
- Wilkinson J J. 2010. A review of fluid inclusion constraints on mineralization in the Irish ore field and implications for the genesis of sediment-hosted Zn-Pb deposits[J]. Econ. Geol., 105:417-422.
- Xue C J, Zeng R, Liu S W, Chi G X, Qing H R, Chen Y C, Yang J M and Wang D H. 2007. Geologic, fluid inclusion and isotopic characteristics of the Jinding Zn-Pb deposit, western Yunnan, South China: A review[J]. Ore Geology Reviews, 31:337-359.
- Zheng Y F. 1993. Calculation of oxygen isotope fractionation in hydroxyl-bearing silicate[J]. Earth and Planetary Science Letters, 120:247-263.

<http://www.kcdz.ac.cn/>