文章编号: 0258-7106 (2019) 06-1189-15

Doi: 10. 16111/j. 0258-7106. 2019. 06.001

新疆东天山小白石头钨(钼)矿床流体包裹体及稀土 元素地球化学对成矿作用的指示*

杨富全1,李 宁1,张志欣2,杨俊杰3

(1中国地质科学院矿产资源研究所自然资源部成矿作用与资源评价重点实验室,北京 100037;2中国科学院新疆生态与地 理研究所,新疆矿产资源研究中心,新疆乌鲁木齐 830011;3长安大学地球科学与资源学院,陕西西安 710054)

摘 要 东天山小白石头中型钨(钼)矿床分布于三叠纪黑云母花岗岩与中元古界灰岩接触带的矽卡岩中。 成矿过程经历了早期砂卡岩阶段、退化蚀变阶段、石英硫化物阶段和碳酸盐阶段,其中退化蚀变阶段是白钨矿的主 要形成阶段,石英硫化物阶段是辉钼矿和白钨矿的形成阶段。白钨矿成矿温度为 254+376℃,盐度 w(NaCl。)为 3.06%~6.74%;石英硫化物阶段成矿温度为138~371℃,盐度 w(NaClan)为1.40%~11.70%。结合前人研究成果表明, 4个成矿阶段成矿温度从高温演化到低温,尽管各阶段流体盐度均为低盐度,但最晚阶段盐度最低。从早期矽卡岩 阶段到石英硫化物阶段再到碳酸盐阶段,成矿流体的成分存在明显差异,呈现出规律性变化。稀土元素特征表明 不同矿物组合的矽卡岩具有演化关系,含白钨矿矽卡岩为正铕异常,形成于较强氧化环境,温度相对较高;不含白 钨矿的砂卡岩为负铕异常,形成于低氧化环境,温度较低。流体沸腾作用是石英硫化物阶段矿质沉淀的主要机制。

关键词 地球化学;成矿流体;稀土元素;小白石头钨(钼)矿床;东天山 文献标志码:A○ 中国分类号:P618.65;P618.67

The indicating significance of fluid inclusions and REE geochemistry for mineralization of Xiaobaishitou W-(Mo) deposit, East Tianshan Mountains, Xinjiang

YANG FuQuan¹, LI Ning¹, ZHANG ZhiXin² and YANG JunJie³

(1 Key Laboratory of Metallogeny and Mineral Assessment, Ministry of Natural Resources, Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China; 2 Xinjiang Research Center for Mineral Resources, Xinjiang Institute of Ecology and Geography, Chinese Academy of Sciences, Urumqi 830011, Xinjiang, China; 3 School of Earth Sciences and Resources, Chang'an University, Xi'an 710054, Shaanxi, China)

Abstract

The Xiaobaishitou deposit in the East Tianshan orogenic belt is a medium skarn W-(Mo) deposit characterized by the development of orebodies along contacts between Triassic biotite granite and Mesoproterozoic carbonaceous rocks. At least four paragenetic stages of skarn formation and ore deposition have been recognized: prograde skarn stage, retrograde stage, quartz-sulfide stage and calcite stage. The scheelite was mostly precipitated during the retrograde stage and quartz-sulfide stage, whereas the molybdenite was widely precipitated during the quartz-sulfide stage. The fluid inclusions of scheelite are characterized by temperatures of 254~376°C and salinities $w(NaCl_{eq})$ of 3.06%~6.74%. The fluid inclusions of the quartz-sulfide stage are characterized by temperatures of $138 \sim 371^{\circ}$ C and salinities $w(\text{NaCl}_{eq})$ of $1.40\% \sim 11.70\%$. These data and previous researches indicate that the mineralization temperature of the four metallogenic stages evolved from high temperature to low temperature. Al-

NU V

^{*} 本文得到国家自然科学基金面上项目(编号:41672072)资助

第一作者简介 杨富全,男,1968年生,博士生导师,研究员,主要从事矿床地质和成矿规律研究。Email: fuquanyang@163.com 收稿日期 2019-05-27;改回日期 2019-08-02。张绮玲编辑。

though the fluid of each stage is of low salinity, the salinity of the last stage is the lowest. From the skarn stage, quartz-sulfide stage to the calcite stage, the compositions of the ore-forming fluid are also significantly different with a regular change. The characteristics of rare earth elements suggest that the scheelite-bearing skarn was formed in a strong oxidization and high temperature environment with positive Eu anomalies, the barren scheelite skarn was formed in a low oxidization and low temperature environment with negative Eu anomalies. In addition, the petrography and temperature measurement results of fluid inclusions reveal that the fluid of the quartz-sulfide stage underwent the boiling process, which provided the suitable physical and chemical environment for precipitation of tungsten and molybdenum.

Key words: geochemistry, ore-forming fluids, rare earth elements, Xiaobaishitou W-(Mo) deposit, East Tianshan Mountains

新疆东天山造山带是中亚造山带的重要组成部 分,位于塔里木板块和哈萨克斯坦-准噶尔板块的聚 合部位,其形成经历了大陆裂解、板块俯冲、碰撞、后 碰撞和板内阶段,形成了丰富多彩的成矿系统。东 天山以晚古生代成矿为特色,主要形成VMS型矿床 (如小热泉子铜锌矿,张文东等,2018)、斑岩型铜矿 (如延东)、海相火山岩型铁矿(如沙泉子,徐璐璐等, 2014)、矽卡岩型铁矿(如雅满苏铁多金属矿,曾红 等,2014)、岩浆型铜镍矿(如图拉尔根,秦克章等, 2007)、造山型金矿(如康古尔,张达玉等,2012)、浅 成低温热液型金矿(如石英滩, Yang et al., 2009)。 近年来,在东天山和北山发现了一系列三叠纪钨、钼 和金矿床,矿床类型主要有砂卡岩型(如小白石头中 型钨(钼)矿、沙东大型钨矿等)、斑岩型(东戈壁超大 型钼矿、白山大型钼矿、小狐狸山中型钼矿等)、云英 岩-石英脉型(红尖兵山中型钨矿)、隐爆角砾岩型 (南金山大型金矿)和造山型(金窝子金矿)金矿床。 以晚古生代成矿为特色的中亚造山带为什么在三叠 纪能够成矿和成大矿,其成矿背景、不同类型矿产的 成矿作用是值得关注的重要科学问题,该地区近年 来成为三叠纪成矿作用研究的热点(沈远超等, 2006;张达玉等,2009;彭振安等,2010;Chen et al., 2018; Han et al., 2018; 王钏屹等, 2018)。

小白石头钨(钼)位于东天山造山带的中天山地 块东南缘,尽管小白石头钨矿发现于20世纪80年 代,但近年来开采揭露出新的地质现象,如最早勘查 发现的赋存于黑云母花岗岩与蓟县系卡瓦布拉克群 尖山子组碳酸盐岩接触带中的矽卡岩型钨钼矿,近 年来在黑云母花岗岩体内又发现了石英大脉型钨钼 矿。小白石头钨(钼)矿为中型规模,钨金属量为 3.63 万吨,WO₃为 0.16%~4.85%, Mo 为 0.082%~ 0.106%(甘肃有色金属地质勘探四队,1987)。李宁 等(2019)获得V矿段与花岗闪长岩脉有关钨钼矿化 中辉钼矿 Re-Os 等时线年龄为 245.5 Ma, Deng 等 (2016)获得 I 矿段与黑云母花岗岩有关钨钼矿化中 辉钼矿 Re-Os 模式年龄为 239.7~251.4 Ma, 获得黑云 母花岗岩和钼矿化黑云母花岗岩锆石 LA-ICP-MS U-Pb年龄分别为242 Ma和240.5 Ma。Li等(2019) 开展了矿区黑云母花岗岩的岩石学及地球化学研 究。陈叙安等(2018)开展了流体包裹体研究,探讨 了矿床成因。尽管前人开展了多方面研究工作,但 仍有一些科学问题没有解决,如成矿流体成分及演 化、成矿环境,成矿与黑云母花岗岩关系,成矿过程 等。本文在详细野外调查及室内研究基础上,选取 了小白石头钨(钼)矿区Ⅰ、Ⅱ和Ⅲ矿段不同矿化类 型的矿石开展流体包裹体显微测温、群体包裹体液 相和气相成分、含矿和不含矿矽卡岩稀土元素分析, 探讨了成矿流体性质及演化、矿质沉淀机制、成矿环 境,以期为成矿作用研究提供依据。

1 成矿地质背景

东天山造山带包括3个主要的构造单元:博格 达一哈尔克构造带、觉罗塔格构造带和中天山地块。 小白石头钨(钼)矿床位于东天山造山带的中天山地 块东南缘(图1),该地块北缘以阿奇克库都克-沙泉 子断裂为界,与觉罗塔格构造带的阿奇山-雅满苏带 相邻;南缘以红柳河断裂带与北山构造带相邻。结 晶基底为中元古界星星峡群、卡瓦布拉格群和新元 古界天湖群等,岩性主要为片岩、片麻岩、大理岩和 石英岩等,经历了绿片岩相或角闪岩相变质作用。 大多数侵入岩为I型花岗岩(王京彬等,2006),少量 二叠纪镁铁-超镁铁质岩。中天山地块矿产资源丰 富,主要有铅锌矿(彩霞山)、铜镍矿(白石泉、天宇)、



图 1 东天山区域地质及矿产分布略图(据王京彬等,2006修改) 1-新生代沉积物;2-二叠纪火山沉积岩系;3-石炭纪火山沉积岩系;4-奥陶纪一泥盆纪火山沉积岩系;5-早古生代蛇绿岩带; 6-前寒武纪变质岩;7-花岗岩类;8-断裂和剪切带

Fig. 1 Regional geological map and distribution of mineral resources in the eastern Tianshan Mountains (modified after Wang et al., 2006)

1—Cenozoic sediments; 2—Permian volcanic-sedimentary rocks; 3—Carboniferous volcanic-sedimentary rocks; 4—Ordovician—Devonian volcanic-sedimentary rocks; 5—Early Paleozoic ophiohitic belt; 6—Precambrian metamorphic rock; 7—Granitoids; 8—Fault and shear zone

金矿(马庄山)、钒钛磁铁矿(尾亚)、铁矿(天湖)、钨 矿(沙东、黑焰山、绿洲泉、姜山)、钨钼矿(小白石 头),成矿时代从中元古代(?)(彩霞山)到三叠纪(沙 东)。

矿区出露地层主要为中元古界卡瓦布拉格群白 色大理岩、条带状碳质灰岩、石英片岩、黑云母石英 片岩等,少量石炭纪英安岩。矿区地层大部分为向 北倾斜的单斜构造。矿区断裂比较发育,主要为北 东向断裂,少量北西向断裂。矿区内主要侵入岩为 泥盆纪花岗闪长岩、三叠纪黑云母花岗岩和花岗闪 长岩,其中三叠纪黑云母花岗岩与钨钼成矿作用有 关,少量钨钼矿化与三叠纪花岗闪长岩脉有关(V矿 段)(图2)。

小白石头钨(钼)矿床矿体主要分布于黑云母花 岗岩/花岗闪长岩脉与围岩灰岩接触带的砂卡岩中, 少数分布于黑云母花岗岩中,矿化类型主要有砂卡 岩型钨矿(钨钼矿)和石英大脉型钼矿,以及少量云 英岩型锡矿。矿区共圈定96个矿体,分布于5个矿 段,大多数为钨矿体或钨钼矿体,独立钼矿体有18 条,锡矿体2条(付娣等,2014)。 I 矿段圈定44条矿 体(其中钼矿体11条),Ⅱ矿段矿体25条(其中钼矿 体3条),Ⅲ矿段矿体10条,Ⅳ矿段矿体4条(其中2 条钼矿体和2条锡矿体), V 矿段矿体13条(其中钼 矿体2条)。矿体多呈透镜状、脉状、串珠状和似层 状(图3),受砂卡岩产状、断裂和裂隙构造控制。矿 体长 10~1600 m, 水平厚 1.00~4.34 m。钨平均品位 0.76%,伴生钼平均品位0.057%。矿石构造为致密 块状、块状、浸染状、稠密浸染状、团块状、细脉状、网 脉状、脉状。矿石结构主要为中-细粒结构、自形-半 自形结构、他形粒状结构、交代残余结构、填隙结构、 纤维鳞片状结构(图4)。矿石中主要金属矿物为白 钨矿,其次为辉钼矿,少量黄铜矿、黄铁矿、磁黄铁 矿、闪锌矿、方铅矿等。非金属矿物主要为石榴子 石、透辉石、硅灰石、阳起石、透闪石、绿泥石、石英、



图 2 小白石头钨(钼)矿区地质略图(据甘肃有色金属地质勘探四队,1987修改) 1—第四系;2-4—中元古界卡瓦布拉格群:2—碳质灰岩;3—灰岩;4—大理岩;5—石炭纪英安岩;6—三叠纪黑云母花岗岩;7—石炭纪辉长闪 长岩;8—泥盆纪花岗闪长岩;9—元古代花岗岩;10—断裂;11—钨钼矿体;12—砂卡岩;13—矿段编号 Fig. 2 General geological map of the Xiaobaishitou W-(Mo) ore district (modified after NTGNM, 1987) 1—Quaternary; 2-4—Mesoproterozoic Kawabulag Group; 2—Carbonaceous limestone; 3—Limestone; 4—Marble; 5—Carboniferous dacite; 6—Trissic biotite granite; 7—Carboniferous gabbro diorite; 8—Devonian granodiorite; 9—Proterozoic granite; 10—Fault; 11—W-Mo orebody; 12—Skarn; 13—Ore prospect number

方解石、绢云母、萤石。

围岩蚀变主要为砂卡岩化、硅化、钠长石化、钾 长石化、云英岩化和碳酸盐化,其中砂卡岩化、硅化 和云英岩化与成矿关系最密切,白钨矿和辉钼矿产 于砂卡岩中,辉钼矿赋存于石英大脉中。

成矿过程经历了早期矽卡岩阶段(主要形成石 榴子石、透辉石、硅灰石)、退化蚀变阶段(主要形成 绿帘石、阳起石、透闪石、绿泥石、白钨矿、锡石、磁铁



图 3 小白石头矿床7勘探线剖面图(据甘肃有色金属地质勘探四队,1987) Fig. 3 Cross section along No. 7 exploration line of the Xiaobaishitou deposit (modified after NTGNM, 1987)

矿)、石英硫化物阶段(形成辉钼矿、白钨矿、黄铁 矿、黄铜矿、闪锌矿、方铅矿、磁黄铁矿、自然铋、辉 铋矿、毒砂、石英、萤石、方解石、绢云母)和碳酸盐 阶段(形成方解石)(图4),其中白钨矿主要形成于 退化蚀变阶段,辉钼矿和白钨矿形成于石英硫化物 阶段。

2 样品及分析方法

2.1 样品特征

对采自Ⅰ、Ⅱ和Ⅲ矿段的6件退化蚀变阶段的 白钨矿、石英硫化物阶段石英和萤石进行了流体包 裹体显微测温。对采自1、Ⅱ和Ⅲ矿段的11件早期 矽卡岩阶段石榴子石、石英硫化物阶段石英和碳酸 盐阶段方解石进行了群体包裹体气相和液相成分分 析。对采自Ⅰ和Ⅱ矿段的6件不同矿物组合的矽卡 岩样品进行了全岩稀土元素分析。

2.2 分析方法

将矿石样品磨成厚度为 0.25~0.3 mm 的双面光 包体片,对其中白钨矿、石英和萤石进行流体包裹 体岩相学和显微测温研究。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,利用英 国产 Linkam THMSG 600 冷热台上进行,可测温范 围为-196~+600℃,精度为±0.1℃。

群体包裹体的四极质谱和离子色谱分析在中国 科学院地质与地球物理研究所矿物资源探测中心进 行。气相成分分析采用四极质谱法,测试仪器为 RG202四极质谱仪,测试流程为:将清洗干净的样品 放入石英试管内,然后,逐步升温到100℃时抽真空, 侍分析管内真空度为6×10⁻⁶Pa以下时,测定气相成 分。液相成分分析采用离子色谱法,首先将洗干净 的样品放入石英管后,在500℃条件下爆裂15 min, 冷却后加5 mL水,再超声震荡10 min,最后,用日本 岛津公司的HIC-6A 型离子色谱仪进行测定。具体 的测试方法和流程详见朱和平等(2001)。

样品加工在河北省区域地质矿产调查研究所完成。在无污染环境下,将样品粉碎至60~80目,然后用玛瑙钵研磨至200目。矽卡岩稀土元素分析在国家地质实验测试中心测定,采用等离子质谱法(ICP-MS),检查仪器为等离子质谱仪(PE300D),采用GB/T14506.30-2010标准。

3 结 果

3.1 流体包裹体特征

小白石头钨(钼)矿白钨矿、石英和萤石中原生 包裹体呈孤立状或沿晶带分布,假次生包裹体在一 个晶体内部沿愈合裂隙分布,次生包裹体在不同晶 体间沿愈合裂隙分布。

小白石头矿退化蚀变阶段白钨矿中包裹体类型 简单,为H₂O-NaCl型中液体包裹体。液体包裹体长 轴为4~12 µm,个别达到20 µm,短轴为2~8 µm,呈椭



图4 小白石头钨(钼)矿化特征

a. 石英产在环带状石榴子石颗粒间;b. 自形绿帘石;c. 石英脉穿切透辉石透闪石砂卡岩;d. 辉钼矿石英大脉;e. 白钨矿呈团块状分布于石榴子 石砂卡岩中;f. 磁黄铁矿白钨矿闪锌矿矿石;g. 辉钼矿白云母石英脉(反射光);h. 黄铁矿黄铜矿穿切石榴子石(反射光); i. 白钨矿黄铜矿磁黄铁矿闪锌矿矿石(反射光)

Fig. 4 Characteristics of mineralization in the Xiaobaishitou W-(Mo) deposit

a. Quartz replacing zoned garnet; b. Euhedral epidote; c. Quartz replacing diopside-tremolite skarn; d. Molybdenite-quartz large vein; e. Massive scheelite distributed in garnet skarn; f. Pyrrhotite-scheelite-sphalerite ore; g. Molybdenite-muscovite-quartz vein (reflected light); h. Pyrite and chalcopyrite replacing garnet (reflected light); i. Scheelite-chalcopyrite-pyrrhotite-sphalerite ore (reflected light)

圆状、四边形、管状和不规则状,气相分数为5%~30%。

石英硫化物阶段萤石中流体包裹体类型为 H₂O-NaCl型,石英中流体包裹体类型为H₂O-NaCl 型和H₂O-CO₂-CH₄-N₂-NaCl型,前者只有液体包裹 体,后者包括含液体CO₂三相型包裹体和两相CO₂ 型(图5)。萤石中只发育液体包裹体,包裹体长轴为 3~8 μm,个别达到26 μm,短轴为2~7 μm,个别13 μm, 气相分数为5%~20%。石英中主要是液体包裹体和 含液体CO₂三相型包裹体,少量两相CO₂型包裹体。 液体包裹体长轴为4~12 μ m,短轴为2~5 μ m,呈椭圆状、四边形、管状、负晶型和不规则状,气相分数为 5%~50%。含液体 CO₂三相型包裹体长轴为4~12 μ m,由V_{CO2}、L_{CO2}和L_{H2}O组成,CO2体积分数为10%~ 70%。两相 CO2型长轴 6~10 μ m,由V_{CO2}和L_{CO2}组 成,CO2所占比例为100%。石英中不同比例的液体 包裹体、含液体 CO2三相型包裹体和两相CO2型包 裹体共生。

3.2 显微测温结果

退化蚀变阶段白钨矿中20个液体包裹体均

第38卷 第6期 杨富全等:新疆东天山小白石头钨(钼)矿床流体包裹体及稀土元素地球化学对成矿作用的指示 1195



图5 小白石头钨(钼)矿流体包裹体显微照片

a. 白钨矿中液体包裹体;b. 萤石中液体包裹体;石英;c. 石英中液体包裹体;d. 石英中CO2两相型包裹体;e. 石英中含液体CO2三相型

包裹体与液体包裹体共存;f. 石英中含液体CO, 三相型包裹体

Fig. 5 Photomicrographs of fluid inclusions from the Xiaobaishitou W-(Mo) deposit

a. Liquid inclusions in scheelite; b. Liquid inclusions in fluorite; c-f. Quartz; c. Liquid inclusions; d. Two-phase CO2-type inclusions;

e. Coexisting three-phase $\mathrm{CO}_2\text{-type}$ and liquid inclusions; f. Three-phase $\mathrm{CO}_2\text{-type}$ inclusions

一温度变化较大,介于254~376℃,在310℃出现明显峰值。冰点温度变化于-4.2~-1.8℃,在冷冻法冰点-盐度关系表中(Bodnar, 1993)查得流体盐度 w(NaCl_{eq})为3.06%~6.74%,峰值为3.5%和6.5%(图6),密度为0.65~0.81 g/cm³。

石英硫化物阶段萤石中13个液体包裹体均一 温度变化较大,介于157~371°C,在160°C出现明显 峰值,流体盐度 $w(NaCl_{eq})$ 为4.18%~11.70%,峰值为 11.5%(图5),密度为0.70~0.99g/cm³。石英中20个 液体包裹体均一温度变化于138~371°C,在360°C和 180°C出现明显峰值,流体盐度 $w(NaCl_{eq})$ 为1.40%~ 8.41%,峰值为2.5%和7.5%(图6),密度为0.67~0.95 g/cm³。对18个含液体CO₂三相包裹体进行了显微 测温。CO₂的初熔温度为-63.0~59.1°C,表明流体 成分中除CO₂外,还存在CH₄或N₂(Burruss, 1981)。 含液体CO₂的三相包裹体笼形化合物的熔化温度为 4.8~6.9°C,根据Collins (1979)利用笼形化合物的熔 化温度和盐度关系表,求得CO₂型包裹体盐度 $w(Na-Cl_{eq})$ 为5.86%~9.28%,峰值为7.0%(图6)。18个含液 体 CO₂三相包裹体的部分均一温度为13.2~28.1℃, 包裹体完全均一温度为206~465℃,峰值为340℃和 220℃。2件纯 CO₂包裹体完全均一温度为18.0~ 23.6℃。

3.3 流体包裹体成分

小白石头钨(钼)矿11件石榴子石、石英和方解 石的流体包裹体液相成分和气相成分列于表1和表 2。4件石榴子石流体包裹体的液相成分中阳离子以 Ca⁺(6.78~12.20 µg/g)为主,其次是Na⁺(1.79~4.74 µg/g)、Mg²⁺(0.288~2.720 µg/g)和K⁺(0.228~0.378 µg/g,1件低于检出限),Na⁺/K⁺值变化于7.86~12.54, Ca⁺/Mg²⁺值为4.19~38.13。阴离子以SO²⁻₄(5.13~ 75.70 µg/g)和F⁻(1.28~48.30 µg/g,1件低于检出限), 其次为Cl⁻(0.384~0.807 µg/g)。F⁻/Cl⁻值为1.58~ 78.54,Cl⁻/SO²⁻₄值变化于0.01~0.12。流体包裹体气 相成分中以H₂O(摩尔分数为61.03%~87.47%)和 CO₂(摩尔分数为0.893%~1.898%)、N₂(摩尔分数为 0.434%~1.962%),C₂H₆(摩尔分数为0.241%~



图 6 小白石头钨(钼)矿流体包裹体均一温度直方图(a, d)和盐度直方图(c, d) Fig. 6 Histograms of homogenization temperature (a, d) and salinity (c,d) for the inclusions of the Xiaobaishitou W-(Mo) deposit

0.833%), 少量 H₂S(摩尔分数为0.005%~0.027%)。 CO₂/CH₄比值为6.78~22.38。

5件石英流体包裹体的液相成分中阳离子以 Na⁺(3.18~8.61 μ g/g)为主,其次是 Ca⁺(0.276~0.831 μ g/g)和 K⁺(0.102~0.303 μ g/g),仅 1件检出 Mg²⁺

(0.144 μg/g)。Na⁺/K⁺比值变化于15.82~80.88。阴 离子为Cl⁻(0.54~11.00 μg/g)和SO₄²⁻(0.57~17.70 μg/ g), F⁻低于检出线。Cl⁻/SO₄²⁻比值变化于0.03~ 16.63。流体包裹体气相成分中以H₂O(摩尔分数为 86.02%~96.18%)和CO₂(摩尔分数为3.432%~

样品号	矿物	19	$w(B)/10^{-6}$							E=/C1-	Ca ²⁺ /
		Na ⁺	\mathbf{K}^+	Mg^{2+}	Ca ²⁺	F^-	Cl-	SO_4^{2}	- Na'/K'	F/CI	Mg^{2+}
XBST16-22	石榴子石	1.79	0.228	0.288	11.00	48.30	0.615	5.13	7.86	78.54	38.13
XBST16-31	石榴子石	4.74	0.378	2.720	12.20	7.35	0.384	75.70	12.54	19.14	4.48
XBST16-85	石榴子石	2.78	-	1.620	6.78	1.28	0.807	21.70		1.58	4.19
XBST16-122	石榴子石	3.06	0.252	0.636	6.93	-	0.501	10.30	12.14		10.90
XBST16-01	石英	4.08	0.177	-	0.462	-	3.84	0.714	23.05		
XBST16-31-1	石英	7.53	0.177	-	0.369	-	6.78	2.570	42.54		
XBST16-35	石英	8.25	0.102	-	0.276	-	9.48	0.570	80.88		
XBST16-39	石英	8.61	0.303	-	0.462	-	11.00	0.714	28.42		
XBST16-65	石英	3.18	0.201	0.144	0.831	-	0.54	17.700	15.82		5.77
XBST16-18	方解石	2.03	0.249	0.498	17.8	0.450	0.77	0.858	8.16	0.59	35.78
XBST16-11	方解石	2.77	0.369	0.435	13.5	0.225	1.81	1.140	7.50	0.12	31.10

表1 小白石头钨(钼)矿流体包裹体液相成分 Table 1 Liquid compositions of fluid inclusions in the Xiaobaishitou W-(Mo) deposit

注:石榴子石为早期砂卡岩阶段;石英为石英硫化物阶段;方解石为碳酸盐阶段。"-"低于检出线。

		о на то-гр								
样品号	矿物	x(B)/%								0/D
		CO ₂	CH_4	C_2H_6	H_2S	H_2O	N_2	Ar*	$CO_{2'}C\Pi_4$	U/K
XBST16-22	石榴子石	32.918	1.471	0.833	0.0270	61.03	1.962	1.784	22.38	7.67
XBST16-31	石榴子石	16.168	0.893	0.241	0.0153	81.45	0.533	0.709	18.12	9.61
XBST16-85	石榴子石	9.537	1.336	0.390	0.0076	87.47	0.434	0.836	7.14	4.40
XBST16-122	石榴子石	12.872	1.898	0.618	0.0048	82.31	0.817	1.495	6.78	3.86
XBST16-01	石英	11.071	2.149	0.135	0.0022	86.43	0.161	0.059	5.15	4.52
XBST16-31-1	石英	10.511	0.508	0.062	0.0044	88.72	0.156	0.043	20.68	14.39
XBST16-35	石英	3.432	0.243	0.026	0.0007	96.18	0.088	0.032	14.15	9.59
XBST16-39	石英	10.772	2.731	0.331	0.0049	86.02	0.095	0.054	3.94	3.41
XBST16-65	石英	10.419	2.484	0.204	0.0150	86.57	0.213	0.100	4.19	3.57
XBST16-18	方解石	6.928	0.084	0.048	0.0001	92.77	0.115	0.059	82.26	28.04
XBST16-11	方解石	6.781	0.048	0.035	0.0001	93.02	0.093	0.026	140.96	38.51

表 2 小白石头钨(钼)矿流体包裹体气相成分 Table 2 Gas compositions of fluid inclusions in the Xiaobaishitou W-(Mo) deposit

注:标注"*"仅供参考。O/R=x(CO₂)/x(CH₄+C₂H₆+N₂+H₂S)。

11.071%)为主,其次是 CH_4 (摩尔分数为 0.243%~2.731%)、 N_2 (摩尔分数为 0.088%~0.213%), C_2H_6 (摩尔分数为 0.026%~0.331%),少量 H_2S (摩尔分数为 0.0007%~0.015%)。 CO_2/CH_4 比值为 3.94~20.68。

2件方解石流体包裹体的液相成分中阳离子以 Ca⁺(13.5~17.8 µg/g)和Na⁺(2.03~2.77 µg/g)为主,其 次是K⁺(0.249~0.369 µg/g)和Mg²⁺(0.435~0.498 µg/ g)。Na⁺/K⁺比值变化于7.50~8.16,Ca⁺/Mg²⁺比值为 31.10~35.78。阴离子以Cl⁻(0.77~1.81 µg/g)和SO₄²⁻ (0.86~1.14 µg/g)为主,其次是F⁻(0.225~0.450 µg/ g)。Cl⁻/SO₄²⁻比值变化于0.90~1.58。流体包裹体气 相成分中以H₂O(摩尔分数为92.77%~93.02%)为 主,其次是CO₂(摩尔分数为6.781%~6.928%),少量 CH₄(摩尔分数为0.048%~0.084%)、N₂(摩尔分数为 0.093%~0.115%),C₂H₆(摩尔分数为0.035%~ 0.048%),H₂S(摩尔分数为0.0001%)。CO₂/CH₄值为 82.26~140.96。

3.4 稀土元素分析

6件不同矿物组合的含白钨矿砂卡岩和不含白 钨矿砂卡岩的总稀土元素质量分数变化较大,介于 14.19×10⁻⁶~45.80×10⁻⁶(表3),稀土元素配分曲线是 轻稀土元素相对富集的右倾型(LREE/HREE=2.20~ 7.61;(La/Yb)_N=0.60~5.73)(图7)。铕异常分为2组, 2件不含矿砂卡岩(石榴子石石英方解石砂卡岩和绿 帘石黄铁矿石英砂卡岩)为负铕异常,δEu=0.50~ 0.84,4件含白钨矿砂卡岩为正铕异常,δEu=1.09~ 2.63。6件样品均为弱铈异常一无异常,δCe=0.83~ 1.06。w(Y)变化较大,为4.28×10-6~15.80×10-6。

讨论

4.1 流体沸腾作用

小白石头矿床石英硫化物阶段石英中发育 H₂O-NaCl型和H₂O-CO₂-CH₄-N₂-NaCl型包裹体,在 同一个包体片中可以看到2种类型的包裹体共存。 在含闪锌矿黄铁矿辉钼矿石英脉中液体包裹体中气 相分数连续变化,从5%~50%,均一温度变化于285~ 365℃。H₂O-CO₂-CH₄-N₂-NaCl型包裹体中CO₂的体 积分数呈现出连续变化:从 q(CO₂)为10%~40%的富 H₂O 三相包裹体到 φ(CO₂)为 50%~60% 的富 CO₂三 相包裹体,再到纯CO2包裹体,这些包裹体往往是同 一石英包裹体片中的原生或假次生包裹体。含液体 CO,三相包裹体、两相CO,包裹体、不同气相分数的 液体包裹体共存,表明流体发生了沸腾作用。原始 成矿流体是一种部分混溶相,在成矿过程中,当压力 下降或高温高压流体与大气降水混合时,导致了 CO₂-CH₄-N₂和H₂O-NaCl产生不混溶作用,即沸腾作 用,使CO₂-CH₄-N₂从盐水溶液中分离出来,并与盐 水溶液相共存,沸腾作用导致了黄铁矿、黄铜矿、辉 钼矿、闪锌矿、毒砂、磁黄铁矿等硫化物的沉淀。

4.2 成矿流体性质及演化

陈叙安等(2018)认为小白石头钨(钼)矿早期砂 卡岩阶段流体为中高温(主要集中在210~297℃,峰 值 270℃)、低盐度(w(NaCl_{eo})为4%~10%,峰值

	Table 3 REE contents of rocks and ores from the Xiaobaishitou W-(Mo) deposit(w(B)/10 ⁻⁶)											
	XBST16-113	XBST16-114	XBST16-115	XBST16-116	XBST16-117	XBST16-118						
组分	石榴子石石英	白钨矿角闪石榴	石英方解石白钨矿	黄铁矿石英白钨矿透	黄铁矿白钨矿透辉	绿帘石黄铁矿						
	方解石矽卡岩	子石矽卡岩	石榴子石矽卡岩	辉石石榴子石矽卡岩	石石榴子石矽卡岩	石英矽卡岩						
La	9.18	1.47	1.68	0.99	0.77	3.39						
Ce	16.00	5.63	3.61	3.36	3.50	8.64						
Pr	2.24	1.03	0.65	0.68	0.91	1.49						
Nd	8.84	4.55	3.64	3.70	5.07	7.19						
Sm	1.82	0.88	1.21	0.86	1.55	1.74						
Eu	0.53	0.68	0.51	0.64	0.52	0.29						
Gd	2.05	0.65	1.53	0.82	1.29	1.78						
Tb	0.30	0.08	0.24	0.13	0.17	0.26						
Dy	1.93	0.43	1.37	0.77	0.91	1.50						
Но	0.38	0.08	0.27	0.18	0.16	0.29						
Er	1.12	0.22	0.76	0.62	0.47	0.78						
Tm	0.17	0.05	0.11	0.12	0.08	0.11						
Yb	1.08	0.31	0.74	1.11	0.57	0.78						
Lu	0.16	0.05	0.12	0.21	0.10	0.10						
Y	15.80	4.28	10.20	8.84	7.58	10.9						
$\sum \text{REE}$	45.80	16.11	16.44	14.19	16.07	28.34						
LR/HR	5.37	7.61	2.20	2.58	3.29	4.06						
(La/Sm) _N	3.17	1.05	0.87	0.72	0.31	1.23						
(La/Yb) _N	5.73	3.20	1.53	0.60	0.91	2.93						
δEu	0.84	2.63	1.15	2.30	1.09	0.50						
δCe	0.83	1.06	0.83	0.95	0.87	0.92						

表3 小白石头钨(钼)矿岩、矿石稀土元素成分分析(w(B)/10-6)

注:比值单位为1。



图 7 小白石头钨(钼)矿岩石和矿石稀土元素配分模式(球粒陨石据 Boynton, 1984;黑云母花岗岩据 Li et al., 2019) Fig. 7 Chondrite-normalized REE patterns of rocks and ores from the Xiaobaishitou W-(Mo) deposit (chondrite value after Boynton, 1984; biotite granite data after Li et al., 2019)

5.5%)、中低密度(0.64~0.93 g/cm³)的NaCl-H₂O-CO₂ 体系。本次研究发现退化蚀变阶段白钨矿只发育液 体包裹体,成矿流体为中高温度(254~376℃,峰值为 310℃)、低盐度(w(NaCleg)为 3.06%~6.74%,峰值 3.5% 和 6.5%)、低密度(0.65~0.81 g/cm³)的 NaCl-H₂O体系。石英硫化物阶段石英和萤石中发育液体 包裹体,在石英中还发育CO,包裹体,表明成矿流体 为从高温演化到低温(138~371℃,峰值为320℃和 160℃)、低盐度(w(NaCleo)为1.40%~11.70%,峰值为 7.5%)和中低密度(0.67~0.99 g/cm³)的 NaCl-H₂O-CO,体系。陈叙安等(2018)认为碳酸盐阶段流体为 低温(124~201℃,峰值为145℃)、低盐度(w(NaClea) 为1.0%~8.8%,峰值为4.5%)的NaCl-H₂O体系。由 此可见,从早期矽卡岩阶段→退化蚀变阶段→石英 硫化物阶段→碳酸盐阶段,成矿温度从高温演化到 低温,尽管各阶段流体盐度均为低盐度,但最晚阶 段盐度最低。钨主成矿阶段(退化蚀变阶段)和钨 钼主成矿阶段(石英硫化物阶段)盐度与温度呈正 相关(图8),即温度降低,盐度也降低,是成矿流体 稀释过程,大气降水的增多导致了成矿温度和盐度 降低。

小白石头砂卡岩型钨(钼)矿白钨矿成矿温度 (254~376℃,峰值为310℃)略低于江西香炉山砂卡 岩型白钨矿(225~408℃,峰值为340℃,熊欣等, 2015),但高于云南南秧田砂卡岩型白钨矿(177~ 260℃,蔡倩茹等,2018)。小白石头流体盐度(w(Na-Cl_{eq})为3.06%~6.74%)略低于香炉山矿床(w(NaCl_{eq}) 为2.41%~12.28%,峰值为6.5%,熊欣等,2015),略高 于南秧田矿床(w(NaCl_{eq})为0.35%~7.17%,峰值为 1.5%,蔡倩茹等,2018)。小白石头钨(钼)矿与广西 麻油坡钨钼矿相似,均为白钨矿分布于矽卡岩中,形 成于退化蚀变阶段,辉钼矿分布于石英脉中,形成于 石英硫化物阶段。麻油坡矿床石英形成温度为130~ 420℃,峰值为330℃和250℃(付强等,2014),小白 石矿床石英和萤石温度为138~371℃,峰值为320℃ 和160℃,2个矿床的辉钼矿形成温度类似。麻油坡 矿床的流体盐度(w(NaCl_{eq})为0.18%~16.32%)变化 范围略大于小白石头((w(NaCl_{eq})为1.40%~ 11.70%),盐度峰值略高(w(NaCl_{eq})为9.5%)。

早期矽卡岩阶段成矿流体液相成分以 Ca^+ 、 SO_4^{2-} 和F⁻为主,其次是Na⁺、Mg²⁺、K⁺和Cl⁻,属于Ca⁺-Na⁺-Mg²⁺-SO₄²⁻-Cl⁻-F⁻型流体; 气相成分以H₂O和CO₂为 主,其次是CH4、N2、C2H6和H2S,这与石榴子石中发 育液体包裹体和含液体CO2三相型包裹体一致,流 体成分中Ca+含量高,与岩浆热液交代大理岩有关。 早期砂卡岩阶段流体中F含量高(1.28~48.30 µg/g), 石英硫化物阶段广泛发育萤石,表明砂卡岩具有富 氟的特征,暗示岩浆热液体系具有高氟特征。研究 表明,F能大大促进硅酸盐的溶解,降低岩浆固相线 的温度,使得含钨热液从低温岩浆中分离时,温度已 经比较低,导致矽卡岩体内含矿(陈叙安等,2018)。 石英硫化物阶段成矿流体液相成分以 Na+、Cl-和 SO²⁻为主,其次是Ca⁺和K⁺,属于Na⁺-Ca⁺-Cl⁻-SO²⁻ 型流体;气相成分中以H₂O和CO,为主。碳酸盐阶 段是成矿演化过程的尾声,成矿流体液相成分以 Ca+、Na+、Cl-和SO₄²⁻为主,其次是K+、Mg²⁺和F⁻,流体



图8 小白石头钨(钼)矿均一温度与盐度关系图

Fig.8 Homogenization temperatures versus salinities of fluid inclusions in the Xiaobaishitou W-(Mo) deposit

中Ca+含量高是导致发育方解石脉的主导因素;气相 成分中以H₂O为主,少量CO₂,属于H₂O-Ca⁺-Na⁺-Cl--SO²⁻型流体,成矿流体主要来自大气降水。由 此可见,从早期砂卡岩阶段到石英硫化物阶段到最 晚期的碳酸盐阶段,成矿流体的成分存在明显差异, w(Na⁺)由低(平均值3.09 μg/g)到高(6.33 μg/g)再降 低(2.40 µg/g),w(Ca⁺)由高(9.23 µg/g)到低(0.48 µg/g) 再升高(15.65 μg/g), w(K⁺)由高(0.29 μg/g)到低 (0.19 µg/g) 再升高(0.31 µg/g), w(Cl⁻) 由低(0.587 $\mu g/g$)到高(6.33 $\mu g/g$)再降低(1.29 $\mu g/g$), $w(SO_4^2)$ 逐 渐降低(28.21 μg/g→4.45 μg/g→1.00 μg/g)。尽管3个 成矿阶段成矿流体中气相成分均以H₂O和CO₂为 主,其次是CH₄、N₂、C₂H₆和H₂S,但它们的摩尔分 数呈现明显的变化规律,x(H₂O)逐渐升高(78.06%) →88.78%→92.89%), x(CO₂)逐渐降低(17.87%→ 9.24%→6.85%),反映出成矿流体的稀释过程。x(CH₄) 由低(1.40%)到略高(1.63%)再到明显降低 (0.07%), $x(N_2)(0.94\%\rightarrow 0.14\%\rightarrow 0.10\%)$ 和 $x(C_2H_6)$ (0.52%→0.15%→0.04%)逐渐降低。

石 英硫 化物 阶 段 的 1 件样 品 的 流体包裹体 w(SO₄²)(17.7 μg/g)远大于 w(Cl⁻)(0.54 μg/g)外, 其余4件样品的流体中 w(Cl⁻)大于 w(SO₄²⁻),Cl⁻/SO₄²⁻ 比值为 2.63~16.63,表明该阶段金属主要以 Cl 的络 合物形成迁移,其次是以 S 的络合物形式迁移。还 原性气体与氧化性气体的比值是衡量成矿环境氧化 还原程度的一个重要参数,小白石头钨(钼)矿的氧 化性气体(O)为 CO₂,还原性气体(R)包括 CH₄+ C₂H₆+H₂S+N₂。从早期砂卡岩阶段到石英硫化物阶 段,再到碳酸盐阶段还原性气体(CH₄+C₂H₆+H₂S+ N₂),逐渐降低(2.87→1.92→0.21),O/R比值逐渐升 高(6.38→7.10→19.25),表明3个阶段均为氧化环 境,晚期氧化程度更高,钨钼成矿作用发生在氧化环 境中。早期砂卡岩阶段和退化蚀变阶段CO₂含量较 高,x(CO₂)平均为17.87%和9.24%,指示流体主要来 自深部岩浆(Grapner,2001),石榴子石、白钨矿和石 英氢和氧同位素表明,成矿流体主要来自岩浆水,混 合少量大气降水(另文发表)。因此,小白石头钨 (钼)矿成矿流体主要来自岩浆水,混合少量大气降 水,矿质沉淀发生在氧化环境,随着压力减小,温度 降低、大气降水的加入导致流体的沸腾作用和矿质 的沉淀,形成矿体。

4.3 稀土元素指示意义

接触交代成因砂卡岩全岩的稀土元素分布模式 主要受到岩体、碳酸盐地层及流体中稀土元素丰度 和配分行为控制,多数学者认为砂卡岩全岩稀土元 素配分模式与该区岩体相似常被认为是交代成因的 证据(赵斌等,1999)。小白石头钨(钼)矿分布于黑 云母花岗岩和卡瓦布拉格群白色大理岩、条带状炭 质灰岩接触带的砂卡岩中,砂卡岩全岩稀土元素配 分模式总体上与黑云母花岗岩相似(图7),反映出砂 卡岩与黑云母花岗岩有成因联系。特别是XBST16-113和XBST16-118为负铕异常(δEu=0.50~0.84),与 岩体稀土元素配分模式相似度更高(岩体 δEu=0.53~ 0.67)。另外,4件砂卡岩全岩为正铕异常(δEu= 1.09~2.63),与其形成时的物理化学条件有关。6件 砂卡岩全岩为弱铈异常到无异常(δCe=0.83~1.06),



图 9 小白石头钨(钼)矿砂卡岩 Sm/Nd-Tb/La 和 La/Yb-La/Sm 图解 Fig.9 Sm/Nd-Tb/La and La/Yb-La/Sm diagrams of the skarn from the Xiaobaishitou W-(Mo) deposit

与黑云母花岗岩一致(δCe=0.92~0.98)。

6件砂卡岩样品具有不同的矿物组合,包括矿石 (含白钨矿)和不含白钨矿砂卡岩,在Sm/Nd-Tb/La 和La/Yb-La/Sm图解上(图9)呈明显的正相关性,表 明不同矿物组合的矽卡岩具有成因联系和演化关 系。Eu正异常可以作为高温流体参与水岩反映的 标志, Eu属于变价元素, 有 Eu²⁺和 Eu³⁺两种价态, 通 常呈Eu³⁺出现。高温条件是决定流体中是否出现Eu 正异常的重要条件(Hass et al., 1995)。赵斌等 (1999)认为矿化矽卡岩Eu异常的大小可以反映氧 化还原程度的强弱,Eu异常峰值越高,表明氧化程 度越强,相反,Eu异常谷值越深,表明还原程度越 强。小白石头钨(钼)矿4件含矿矽卡岩铕为正异 常(δEu=1.09~2.60),表明白钨矿主成矿作用发生 在较强的氧化环境,温度相对较高。2件不含白钨 矿的矽卡岩,含较多石英硫化物阶段的矿物(石英、 方解石和黄铁矿)为负铕异常(δEu=0.50~0.84),大 体上代表石英硫化物阶段钨钼成矿作用发生在较 还原环境,相对低温条件,这与流体包裹体测温结 果一致。

5 结 论

(1)小白石头钨(钼)矿分布于黑云母花岗岩与 卡瓦布拉格群大理岩、碳质灰岩接触带的砂卡岩中。 成矿过程经历了早期砂卡岩阶段、退化蚀变阶段、石 英硫化物阶段和碳酸盐阶段,其中退化蚀变阶段是 白钨矿主要形成阶段,石英硫化物阶段是辉钼矿和 白钨矿形成阶段。

(2) 白钨矿成矿温度为254~376℃,峰值为 310℃,盐度w(NaCleq)为3.06%~6.74%;石英硫化 物阶段成矿温度为138~371℃,峰值为320℃和 160℃,盐度w(NaCleq)为1.40%~11.70%,峰值为7.5% 的NaCl-H₂O-CO₂体系。结合前人研究成果,从早期 砂卡岩阶段→退化蚀变阶段→石英硫化物阶段→碳 酸盐阶段,成矿温度从高温演化到低温,尽管各阶段 流体盐度均为低盐度,但最晚阶段盐度最低。在石 英硫化物阶段流体发生了沸腾作用。

(3) 从早期砂卡岩阶段到石英硫化物阶段再到 碳酸盐阶段,成矿流体的成分存在明显差异,w(Na⁺) 和w(Cl⁻)由低到高再降低,w(Ca⁺)和w(K⁺)由高到低 再升高,w(SO₄²⁻)逐渐降低。尽管3个成矿阶段成矿 流体中气相成分均以H₂O和CO₂为主,但H₂O含量 逐渐升高,CO₂含量逐渐降低,反映出成矿流体的稀释过程。CH₄含量由低到略高再明显降低,N₂和C₂H₆含量逐渐降低。

(4)不同矿物组合的砂卡岩和黑云母花岗岩稀 土元素配分模式相似,表明不同矿物组合的砂卡岩 具有演化关系。4件含矿砂卡岩铕为正异常(δEu= 1.09~2.60),表明白钨矿主成矿作用发生在较强的 氧化环境,温度相对较高;2件不含白钨矿的砂卡 岩为负铕异常(δEu=0.50~0.84),大体上代表石英 硫化物阶段钨钼成矿作用发生在低氧化环境,温度 较低。

致谢 野外期间得到哈密市大地矿产品有限 责任公司、哈密市聚鑫矿业有限责任公司和哈密恒 宇矿业有限公司的大力支持和帮助。流体包裹体显 微测温由中国地质大学(北京)地球化学实验室诸慧 燕女士完成,流体包裹体成分由中国科学院地质与 地球物理研究所流体包裹体实验室朱和平女士完 成,稀土元素分析由国家地质实验测试中心完成,在 此致以衷心的感谢。

References

- Bodnar R J. 1993. Reviced equation and table for determining the freezing point depression of H₂O-NaCl solutions[J]. Geochimica Cosmochimica Acta, 57: 683-684.
- Boynton W V. 1984. Geochemistry of the rare earth elements: Meteorite studies[A]. In: Henderson P, ed. Rare earth element geochemistry[M]. New York: Elservier. 63-114.
- Burruss R C. 1981. Analysis of phase equilibria in C-O-H-S fluid inclusions[A]. In: Hollister L S, Crawford M L, eds. Short course handbook[C]. Mineralogical Association of Canada, 6: 39-74.
- Cai Q R, Yan Y F, Yang G S, Jia F J, Cui D H and Li C.2018.Evolution of scheelite skarn mineralization at Nanyangtian deposit, southeast Yunnan Province[J]. Mineral Deposits, 37(1): 116-136(in Chinese with English abstract).
- Chen C, Lü X B, Wu C M, Jiang X and Mao C. 2018. Origin and geodynamic implications of concealed granite in Shadong Tungsten deposit, Xinjiang, China: Zircon U-Pb chronology, geochemistry, and Sr-Nd-Hf isotope constraint[J]. Journal of Earth Science, 29: 114-129.
- Chen X A, Deng X H, Zhang J, Jiang X, Zheng Z, Wu Y S and Yue S W. 2018. Fluid inclusions constraints on the origin of the Xiaobaishitou W-Mo deposit in Hami, Xinjiang, NW China[J]. Earth Science, 43(9): 3086-3099(in Chinese with English abstract).
- Collins P L F. 1979. Gas hydrates in CO2-bearing fluid inclusions and

the use of freezing data for estimation of salinity[J]. Econ. Geol., 74: 1435-1444.

- Deng X H, Wang J B, Pirajno F, Wang Y W, Li Y C, Li C, Zhou L M and Chen Y J. 2016. Re-Os dating of chalcopyrite from selected mineral deposits in the Kalatag district in the eastern Tianshan Orogen, China[J]. Ore Geology Reviews, 77: 72-81.
- Fu D and He Z Z.2014.Geological characteristics and prospecting criteria of the Xiaobaishi tungsten deposit in Beishan, Gansu Province[J]. Gansu Science and Technology, 30(22): 40-44(in Chinese).
- Fu Q, Ge W S, Wen C S and Li S B.2014.Geochemistry and genesis of Youmapo W-Mo deposit in Guangxi[J].Mineral Deposits, 33(4): 785-794(in Chinese with English abstract).
- Grapner T, Kempe U, Spooner E T C, Bray C J, Kremenetsky A A and Irmer G. 2001. Microthermometric, laster Roman spectroscopic and volatile-ion chromatographic analysis of hydrothermal fluids in the Paleozoic Muruntau Au-bearing quartz veinore field, Uzbekistan[J]. Econ. Geol., 96: 1-23.
- Han C M, Xiao W J, Su B X, Sakyi P A and Zhao N. 2018. Geology, Re-Os and U-Pb geochronology and sulfur isotope of the the Donggebi porphyry Mo deposit, Xinjiang, NW China, Central Asian Orogenic Belt[J]. Journal of Asian Earth Sciences, 165: 270-284.
- Hsss J R, Shock E L and Sassani D C. 1995. Rare earth elements in hydrothermal systems: Estimates of standard partial modal thermodynamic properties of aqueous complexes of the rare earth elements at high pressures and temperatures[J]. Geochimica Cosmochimica Acta, 59(21): 4329-4350.
- Li N, Yang F Q, Zhang Z X and Yang C D. 2019. Geochemistry and chronology of the biotite granite in the Xiaobaishitou W-(Mo) deposit, eastern Tianshan, China: Petrogenesis and tectonic implications[J].Ore Geology Reviews, 107: 999-1019.
- Li N, Yang F Q, Li C, Zhang Z X and Yang C D. 2019. Os isotopic age of molybdenite from the Xiaobaishi W-(Mo) deposit, eastern Tianshan, Xinjiang and its geological implication[J]. Rock and Mineral Analysis, 38(1):112-122(in Chinese with English abstract).
- No. 4 Team of Gansu Non-ferrous Metals (NTGNM). 1987. Geological report of the Xiaobaishitou W-Mo deposit in the Hami City of Xinjiang Uygur Autonomous Region[R]. Unpublished Report(in Chinese).
- Peng Z A, Li H H, Qu W J, Zhang S Q, Ding H J, Chen X R, Zhang B, Zhang Y Z, Xu M and Cai M H.2010.Molybdenite Re-Os age of Xiaohulishan molybdenum deposit in Beishan area, Inner Mongolia[J]. Mineral Deposits, 29(3): 510-516(in Chinese with English abstract).
- Qin K Z, Ding K S, Xu Y X, Sun H, Xu X W, Tang D M and Mao Q. 2007. Ore potential of protoliths and modes of Co-Ni occurrence in Tulargen and Baishiquan Cu-Ni-Co deposits, East Tianshan, Xinjiang[J]. Mineral Deposits, 26(1): 1-14(in Chinese with English abstract).

Shen Y C, Shen P, Zeng Q D, Liu T B and Li G M. 2006. Discovery of

cryptoexplosive breccia in Nanjinshan gold deposit of Beishan area, Gansu Province and study of metallogenic regularity[J]. Mineral Deposits, 25(5): 572-581(in Chinese with English abstract).

- Wang C Y, Wang Q S, Shu S P and Zhang J.2018. Temporal and spatial evolution of ore-forming fluid and metallogenic mechanism in the Jinwozi gold deposit, Beishan Metallogenic Belt[J]. Earth Science, 43(9): 3126-3140(in Chinese with English abstract).
- Wang J B, Wang Y W and He Z J. 2006. Ore deposits as a guide to the tectonic evolution in the East Tianshan Mountains, NW China[J]. Geology in China, 33(3): 461-469(in Chinese with English abstract).
- Wang Y H, Xue C J, Liu J J and Zhang F F.2018.Origin of the subduction-related carboniferous intrusions associated with the Yandong porphyry Cu deposit in eastern Tianshan, NW China: Constraints from geology, geochronology, geochemistry, and Sr-Nd-Pb-Hf-O isotopes[J]. Mineralium Deposita, 53(5): 629-647.
- Xiong X, Xu W Y and Wen C H.2015.Fluid characteristics and genesis of Xianglushan skarn scheelite deposit in Xiushui, Jiangxi Province[J]. Mineral Deposits, 34(5): 1046-1056(in Chinese with English abstract).
- Xu L L, Chai F M, Li Q, Zeng H, Geng X X, Xia F and Deng G. 2014. Geochemistry and zircon U-Pb age of volcanic rocks from the Shaquanzi Fe-Cu deposit in East Tianshan Mountains and their geological significance[J]. Geology in China, 41(6): 1771-1790 (in Chinese with English abstract).
- Yang F Q, Mao J W, Bierlein F P, Pirajno F, Xia H D, Zhao C S, Ye H S and Liu F. 2009. A review of the geological characteristics and geodynamic mechanisms of Late Paleozoic epithermal gold deposits in North Xinjiang, China[J]. Ore Geology Review, 35: 217-234.
- Zeng H, Chai F M, Zhou G, Geng X X, Li Q, Meng Q P and Xu L L. 2014. Mineralogy of skarn and magnetite of the Yamansu iron deposit and its geological significance[J]. Geology in China, 41 (6): 1914-1928 (in Chinese with English abstract).
- Zhang D Y, Zhou T F, Yuan F, Fan Y, Liu S and Qu W J.2009.A genetic analysis of Baishan molybdenum deposit in East Tianshan area, Xinjiang[J]. Mineral Deposits, 28(5): 663-672(in Chinese with English abstract).
- Zhang D Y, Zhou T F, Yuan F, Fan Y, Liu S, Ning F Q and Sun H H. 2012. Ore-forming fluids of main Au deposits in western Kangguer shear zone of Eastern Tianshan Mountains and their geological implications[J]. Mineral Deposits, 31(3): 555-568(in Chinese with English abstract).
- Zhang W D, Wu X B, Deng X H, Mao Q G, Zhang H Q, Yang L Y, Chen X, Xu J, Zhang Y and Wang Y. 2018. Fluid inclusions constraints on the origin of the Xiaorequanzi deposit in eastern Tianshan[J]. Earth Science, 43(9): 3036-3048(in Chinese with English abstract).
- Zhao B, Zhao J S and Liu H C.1999. REE geochemistry for vein calcareous skarns from some iron-copper (gold) deposits along the

Middle-Lower Reaches of the Yangtze River[J]. Geochimica, 28 (2): 113-125(in Chinese with English abstract).

Zhu H P and Wang L J.2001.Analysis of gas composition in fluid inclusions by quadrupole mass spectrometry[J]. Science in China (Series D),31(7): 586-590(in Chinese).

附中文参考文献

- 蔡倩茹,燕永锋,杨光树,贾福聚,崔东豪,李超.2018.滇东南南秧田 矽卡岩型钨矿床成矿演化[J].矿床地质,37(1):116-136.
- 陈叙安,邓小华,张静,姜晓,郑震,吴艳爽,岳素伟. 2018.新疆哈密 小白石头钨钼矿床流体包裹体及矿床成因[J]. 地球科学,43 (9):3086-3099.
- 付娣,何智祖.2014.甘肃北山小白石头钨矿床地质特征及找矿标志[J].甘肃科技,30(22):40-44.
- 付强,葛文胜,温长顺,李生宝.2014.广西油麻坡钨钼矿床地球化学 特征及成因探讨[J].矿床地质,33(4):785-794.
- 甘肃有色金属地质勘探四队. 1987. 新疆维吾尔自治区哈密市小白 石头钨钼矿评价地质报告[R]. 内部资料.
- 李宁,杨富全,李超,张志欣,杨成栋.2019.新疆东天山小白石头钨 (钼)矿辉钼矿 Re-Os 同位素年龄及成矿时代[J]. 岩矿测试,38 (1):112-122.
- 彭振安,李红红,屈文俊,张诗启,丁海军,陈晓日,张斌,张永正,徐明,蔡明海.2010.内蒙古北山地区小狐狸山钼矿床辉钼矿Re-Os同位素年龄及其地质意义[J].矿床地质,29(3):510-516.
- 秦克章,丁奎首,许英霞,孙赫,徐兴旺,唐冬梅,毛骞.2007.东天山 图拉尔根、白石泉铜镍钴矿床钴、镍赋存状态及原岩含矿性研 究[J].矿床地质,26(1):1-14.

Attip.

- 沈远超,申萍,曾庆栋,刘铁兵,李光明.2006.甘肃北山地区南金山金 矿床隐爆角砾岩体的发现及成矿规律研究[J]. 矿床地质,25(5): 572-581.
- 王钏屹,王琦崧,疏孙平,张静.2018.北山成矿带金窝子金矿床成矿 流体时空演化与成矿机制[J].地球科学,43(9):3126-3140.
- 王京彬,王玉往,何志军.2006.东天山大地构造演化的成矿示踪[J]. 中国地质,33(3):461-469.
- 熊欣,徐文艺,文春华.2015.江西香炉山砂卡岩型白钨矿矿床成因与 流体特征[J].矿床地质,34(5):1046-1056.
- 徐璐璐,柴凤梅,李强,曾红,耿新霞,夏芳,邓刚.2014.东天山沙泉子 铁铜矿区火山岩地球化学特征、锆石U-Pb年龄及地质意义[J]. 中国地质,41(6):1771-1790.
- 曾红,柴凤梅,周刚,耿新霞,李强,孟庆鹏,徐璐璐.2014. 新疆雅满苏铁矿床砂卡岩和磁铁矿矿物学特征及其地质意义[J].中国地质,41(6):1914-1928.
- 张达玉,周涛发,袁峰,范裕,刘帅,屈文俊.2009.新疆东天山地区白山钼矿床的成因分析[J], 矿床地质,28(5):663-672.
- 张达玉,周涛发,袁峰,范裕、刘帅,宁福泉,孙海怀.2012.新疆东天山 康古尔剪切带西段金矿床的成矿流体特征及其地质意义[J].矿 床地质,31(1):555-568.
- 张文东,吴湘滨,邓小华,毛启贵,张会琼,杨利亚,陈曦,许骏,张岩, 王洋.2018.东天山小热泉子矿床流体包裹体及矿床成因[J].地 球科学,43(9):3036-3048.
- 赵斌、赵劲松,刘海臣.1999.长江中下游地区若干 Cu(Au)、CuFe (Au)和Fe矿床中钙质砂卡岩的稀土元素地球化学[J].地球化 学,28(2):113-125.
- 朱和平,王莉娟.2001.四极质谱测定包裹体中气相成分[J].中国科学(D辑),31(7):586-590.