

甘肃敦煌小独山西钨矿床成矿流体特征及来源分析*

张鸣远¹, 刘战庆^{1*}, 崔丰智¹, 李瑞霜¹, 席昊¹, 陈玉峰², 陶超群², 岑炬标³

(1 桂林理工大学地球科学学院, 广西 桂林 541004; 2 甘肃省有色金属地质勘查局张掖矿产勘查院, 甘肃 张掖 734000;

3 长安大学地球科学与资源学院, 陕西 西安 710054)

摘要 甘肃敦煌小独山西石英脉型钨矿床位于北山成矿带柳园-俞井子裂谷带西段, 经过详查和勘探工作, 发现其资源量已达大型钨矿床规模。文章在野外详细观测和系统采样的基础上, 对不同成矿阶段的样品使用岩相学、激光拉曼光谱、显微测温 and 碳、氢-氧同位素测试等方法, 对矿脉中流体包裹体进行了综合研究。结果显示, 该矿床矿脉中主要发育有气-液两相 (I 型) 和含液相 CO₂ 三相 (II 型) 2 类包裹体。其中, I 阶段流体呈中高温、中盐度特征, 主成矿 (II) 阶段呈中高温、中低盐度特征, III 阶段呈低温、低盐度特征, 均一温度与盐度呈现出正相关关系。包裹体的 δD 和 $\delta^{18}O$ 值范围分别为 -98.3‰~-76.4‰ 和 0.8‰~5.4‰, 呈岩浆水与大气降水相混合的特征; 方解石中流体的 $\delta^{13}C$ 值为 -0.26‰~-0.73‰, $\delta^{18}O$ 值为 -1.26‰~-3.73‰, 显示 C 可能来源于海相碳酸盐岩, 在后期演化过程中与大气降水发生了氧同位素交换作用。成矿早期与主成矿期均受到了大气降水的影响, 该矿床发生了明显的流体混合作用是该地区成矿的主要因素。

关键词 地球化学; 成矿流体; 碳、氢-氧同位素; 流体混合作用; 小独山西钨矿床

中图分类号: P618.67

文献标志码: A

Origin and characteristics of ore-forming fluids in Xiaodushanxi tungsten deposit, Dunhuang, Gansu

ZHANG MingYuan¹, LIU ZhanQing¹, CUI FengZhi¹, LI RuiShuang¹, XI Hao¹, CHEN YuFeng²,

TAO ChaoQun² and CEN JuBiao³

(1 School of Earth Sciences, Guilin University of Technology, Guilin 541004, Guangxi, China; 2 Zhangye Institute of Mineral Exploration, Gansu Bureau of Nonferrous Metals Geological Exploration, Zhangye 734000, Gansu, China; 3 School of Earth Sciences and Resources, Chang'an University, Xi'an 710054, Shaanxi, China)

Abstract

The Xiaodushan quartz vein type tungsten deposit in Dunhuang, Gansu province, is located in the western section of the Liuyuan-Shujingzi rift zone of the Beishan metallogenic belt. After detailed investigation and exploration, the resource of the deposit has reached the scale of a large tungsten deposit. On the basis of field observation and systematic sampling, the fluid inclusions in veins of different ore-forming stages have been comprehensively studied by means of petrographic analysis, Laser Raman spectroscopy, microthermometry, and hydrogen, carbon and oxygen isotopes analysis. The results show that there are two types of inclusions in quartz veins: gas-liquid two-phase (type I) and CO₂ liquid-phase bearing three-phase (type II). In stage I, the fluid is charac-

* 本文得到小独山西钨金矿地质找矿综合研究项目和中国地质科学院中国矿产地质与成矿规律综合集成和服务 (编号: DD20160346) 子课题“南岭成矿带西段成矿规律总结项目”联合资助

第一作者简介 张鸣远, 男, 1996 年生, 硕士研究生, 地质学专业。Email: 874031476@qq.com

** 通讯作者 刘战庆, 男, 1975 年生, 博士, 副教授, 主要从事矿产勘查、构造地质学与矿田构造的教学与科研工作。Email: lzq-gygx2008@163.com

收稿日期 2022-01-04; 改回日期 2022-03-29。秦思婷编辑。

terized by medium-high temperature and medium salinity; in main stage (stage II), the fluid is characterized by medium-high temperature and medium-low salinity; in stage III, the fluid is characterized by low temperature and low salinity, and the homogenization temperature is positively correlated with salinity. The δD and $\delta^{18}O$ values of the inclusions in quartz range from -98.3‰ to -76.4‰ and from 0.8‰ to 5.4‰ , respectively, indicating a mixture of magmatic water and meteoric water. The $\delta^{13}C$ and $\delta^{18}O$ values of the calcite fluid range from -0.26‰ to -0.73‰ and -1.26‰ to -3.73‰ , indicating that the carbon was probably derived from Marine carbonate rocks and had oxygen isotope exchange with meteoric precipitation during the late evolution. Both the early and main ore-forming stages were affected by meteoric precipitation, and the obvious fluid mixing occurred in the deposit, which was the main factor of mineralization in this area.

Key words: geochemistry, ore-forming fluid, hydrogen and oxygen isotopes, carbon and oxygen isotopes, fluid mixing, the Xiaodushanxi tungsten deposit

石英脉型钨矿床是世界上钨金属的重要来源,其常见类型为石英脉型黑钨矿床,主要分布在中国的湘粤赣地区。而甘肃敦煌小独山西钨矿床是石英脉型大型白钨矿床,该矿床的发现受到了众多学者的关注。前人已对该地区进行了一系列的研究,包括对矿区成岩成矿年代分析、脉体流体包裹体测试及氢氧同位素测试(陈玉峰等,2009;肖泽忠等,2011;孙仓平等,2017)、地球化学分析(何智祖等,2012)、矿床成因(陈玉峰等,2009;马德成等,2011;张红军等,2011;何智祖等,2012;孙仓平等,2017)、矿床矿石特征(李克等,2009)等研究。查明了该矿区的钨矿主要为燕山中期产物,与成矿密切相关的二长花岗岩形成于燕山早-中期,确定了该矿区的地质特征、控矿条件对该区成矿的影响。

尽管前人对小独山西钨矿区进行了一系列的研究并且对该区的流体包裹体进行了研究,但这些成果还远远不够,前人在对流体包裹体的研究中,并未涉及到通过流体包裹体实验总结该矿床的沉淀机制,建立黑钨矿与白钨矿成矿关系。因此,笔者在前人研究成果的基础上,通过该区的流体包裹体特征及来源对该矿床的沉淀机制进行进一步分析。以小独山西钨矿区不同阶段的热液型含石英脉流体包裹体为研究对象,根据包裹体岩相学、流体包裹体显微温度测试、激光拉曼探针分析和碳、氢-氧同位素分析,探讨了该地区成矿流体的特征和成矿机制,为在北山地区钨矿床研究提供依据。

1 区域地质

甘肃小独山西钨矿区位于塔里木板块东端(敦煌地块),北山陆缘活动带古生代柳园-俞井子裂谷

带西段,及东西向的断裂(天山-阴山断裂)和北东向的断裂(阿尔金次级断裂)的复合叠加位置。北山地区位于华北-塔里木板块、西伯利亚板块和哈萨克斯坦板块3大板块交汇部位,构造运动强烈,区域主要出露有前长城系、震旦系上统、寒武系、奥陶系、泥盆系中统、石炭系、二叠系、新近系上新统及第四系。该区经历了多期次构造运动,断裂构造、褶皱构造十分发育,区域构造复杂,控制着本区岩浆活动、沉积地层和各种矿物的产出和分布。构造以EW向、NW向为主。区域构造应力主要来自SN向的挤压形成EW向构造,EW向构造发展于前震旦纪,成熟定型于石炭纪。NW向构造生成发展于石炭纪,叠加在EW向构造之上,并受其限制,于二叠纪成熟,对区域成矿有一定的控制作用(马德成等,2011)。

区内含较大的褶皱包括盐滩东-白山复式向斜、白山东南复式背斜、白山北侧下二叠统组成轴向EW向的向斜。盐滩东-白山复式向斜轴向为NEE向,核部受华力西晚期岩体多次侵入,形态较为复杂。白山东南复式背斜呈NEE向展布,背斜特征复杂,可能为多期构造运动的结果。白山北侧下二叠统组成轴向EW向的向斜,呈近EW向展布,并且呈现出向东倾伏的特征,研究区即位于该褶皱上。

2 矿区地质

矿区断裂极为发育,主要发育有近EW向、NW向、NE向3组断裂,其中最为发育的是近EW向平行展布的1组断裂,其次是NW向和NE向的局部平移断层(图1a、b)。近EW向断裂以 F_1 、 F_2 两条区域断裂派生而来。其中, F_1 断裂规模较大表现为左行平移断层,倾向南,是第五、第六岩性段的分界线, F_{1-1}

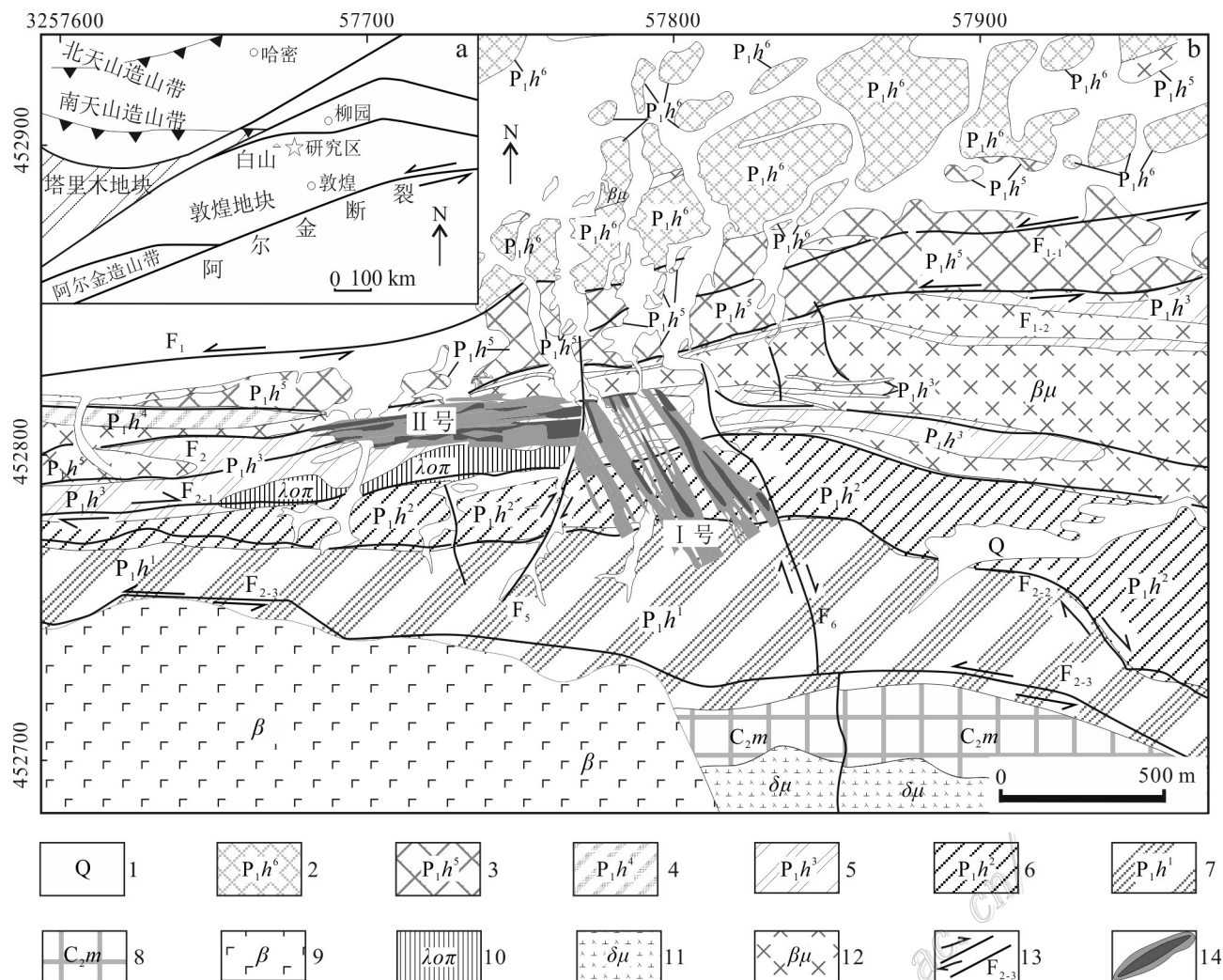


图1 敦煌小独山西钨矿床构造位置示意图(a,据李煜航,2009修改)和敦煌小独山西钨矿区地质图(b,据陈玉峰等,2009)
1—第四系;2—下二叠统红柳河组第六岩性段;3—下二叠统红柳河组第五岩性段;4—下二叠统红柳河组第四岩性段;5—下二叠统红柳河组第三岩性段;6—下二叠统红柳河组第二岩性段;7—下二叠统红柳河组第一岩性段;8—中石炭统矛头山组;9—玄武岩;10—钠长石英斑岩;11—闪长玢岩;12—辉绿岩;13—断层;14—矿体

Fig. 1 Tectonic setting (a, modified after Li, 2009) and simplified geological map (b, after Chen et al., 2009) of the Xiaodushanxi tungsten deposit in Dunhuang

1—Quaternary; 2—The 6th lithologic member of the Lower Permian Hongliuhe Formation; 3—The 5th lithologic member of the Lower Permian Hongliuhe Formation; 4—The 4th lithologic member of the Lower Permian Hongliuhe Formation; 5—The 3rd lithologic member of the Lower Permian Hongliuhe Formation; 6—The 2nd lithologic member of the Lower Permian Hongliuhe Formation; 7—The 1st lithologic member of Hongliuhe Formation of Lower Permian; 8—Middle Carboniferous Maotoushan Formation; 9—Basalt; 10—Albite quartz porphyry; 11—Diorite porphyrite; 12—Diabase; 13—Fault; 14—Ore body

表现为左行平移逆断层, $F_{1,2}$ 是规模较大的山前断裂, 是本区地形地貌的重要分界线, 也是 II 号矿化带的北界线; F_2 是区内最大的 1 条断裂, 也是第三、第四岩性组的分界线, 属右行平移正断层性质, $F_{2,2}$ 断层是下二叠统第一岩性段与第二岩性段的接触分界线, $F_{2,3}$ 断裂是石炭系与二叠系的分界线。NW 向和 NE 向的断裂规模较小, 多属本区晚期形成, 它们不

仅切断了 EW 向断层, 也切断了矿化蚀变带, 是成矿后的断裂。

F_5 、 F_6 均为右行平移断层形成时间较晚, 是成矿后的断裂, 被早期的 $F_{1,2}$ 和 $F_{2,3}$ 所错断, 它们分别控制了 I 号矿化带的东界、西界及 II 号矿化带的东界, 切错了经过的近 EW 向地层和构造, 断层断距普遍不超过 10 m, 对北西向矿化带和矿体的完整性影响不大。

I号矿带位于矿床中南部,整体呈面状分布,主要赋存于红柳河组第一至四岩性段;II号矿带位于矿床中西部,矿带主要位于红柳河组第三、四岩性段中,矿脉走向与I号矿带走向相当(陈玉峰等,2009)因断层切割,无法按走向圈定,暂按工程控制圈定呈东西向,东段与I号矿化带交界。

结合前人对该矿区的研究(陈玉峰等,2009),矿区内主要出露中石炭统、下二叠统、第四系,其中,下二叠统红柳河组与成矿关系密切(图2a~d)。根据岩性组合特征,将矿区的下二叠统红柳河组分成6个岩性段,相邻岩性段均为断层接触。其中,第一岩性段为含火山角砾凝灰质砂岩及凝灰质粗砂岩、钙质砂岩等,是主要富矿地层;第二岩性段主要岩性为灰

色、灰绿色糜棱岩、千枚岩化凝灰质细砂岩、绢云母千枚岩、含炭绢云母千枚岩;第三岩性段岩性较为单一,凝灰质砂岩为主;第四岩性段主要岩性为灰色、灰黑色片理化的辉绿岩、凝灰质砂岩、含炭绢云母千枚岩;第五岩性段主要岩性为土黄色、灰色、褐色的凝灰质砂岩;第六岩性段主要为灰色、灰绿色凝灰质砂岩、细砂岩,下部夹土黄色钙质粉砂岩,与第五岩性段为断层接触。中石炭统矛头山组受淤泥河大断裂长期多次的构造挤压活动,中石炭统矛头山组岩石普遍具片理化和糜棱岩化。

矿区内未见有大型侵入岩体,小岩枝、岩脉较为发育。其主要岩性有玄武岩、花岗闪长岩、花岗岩、花岗斑岩、钠长石英斑岩、辉绿岩、石英脉等。前人

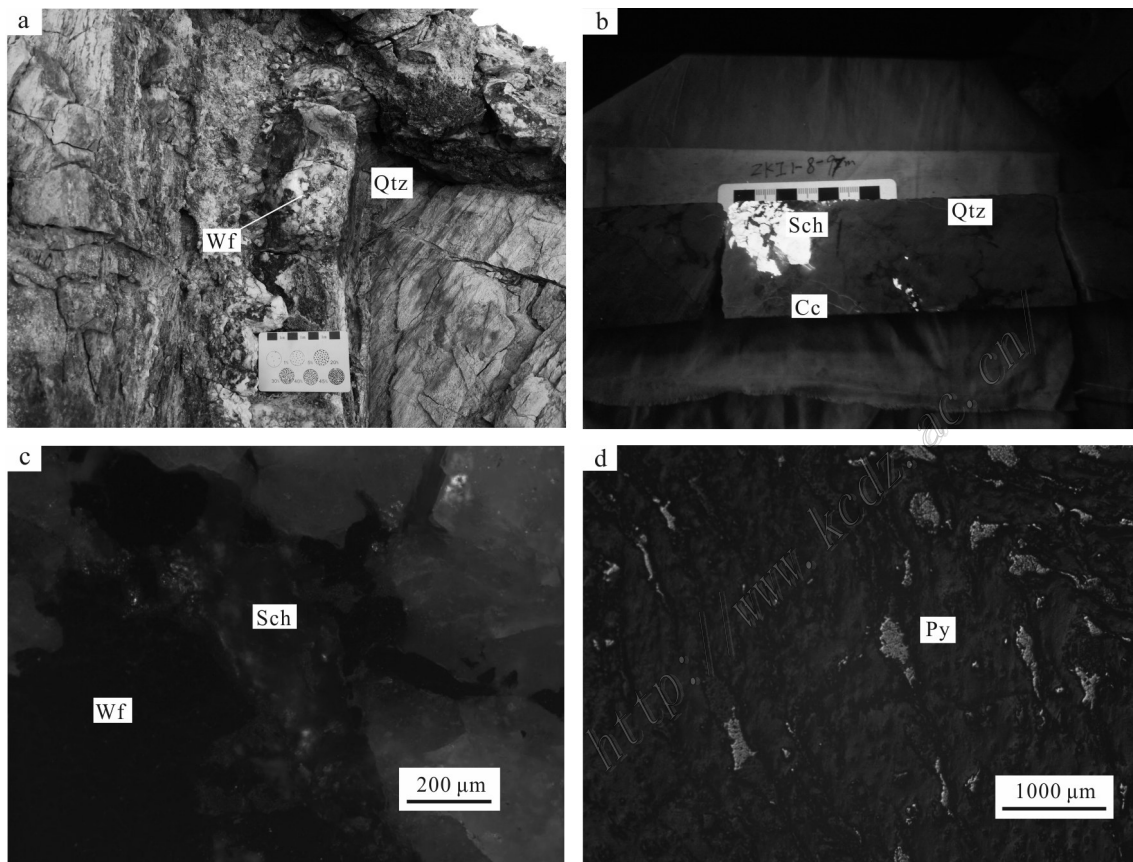


图2 敦煌小独山西钨矿床矿石、矿化石英脉地质观察及矿相学照片

a. 含黑钨矿石英脉穿插于围岩中;b. 紫外灯下岩芯中的白钨矿呈淡蓝色;c. 白钨矿交代黑钨矿或充填于黑钨矿缝隙中;d. 黄铁矿呈固溶体分离结构
Qtz—石英;Wf—黑钨矿;Sch—白钨矿;Py—黄铁矿;Cc—辉铜矿

Fig.2 Geological observation and petrographic photos of the ore and mineralized quartz veins from the Xiaodushanxi tungsten deposit in Dunhuang

a. The quartz veins containing wolframite are cutting across the wall rock; b. The scheelite in the core under the UV Fluorescent Light is light blue; c. Scheelite metasomatizing wolframite or filling in the cracks of wolframite; d. The pyrite has a solid-solvent separation structure
Qtz—Quartz; Wf—Wolframite; Sch—Scheelite; Py—Pyrite; Cc—Chalcocite

采集了矿区南侧3 km处的二长花岗岩并对其进行全岩Rb-Sr年龄测定,测定年龄为 (207.1 ± 6) Ma,系燕山早期产物(陈玉峰等,2009)。

矿区内金属矿物主要有白钨矿、黑钨矿、黄铁矿等(图2a~d)。非金属矿物主要有石英、斜长石、方解石、白云母、萤石绢云母等。

结合前人研究小独山西钨矿的热液成矿期(陈玉峰等,2009;肖泽忠等,2011)可分为3个成矿阶段:I阶段为黑钨矿-石英阶段,形成温度较高,属高温热液阶段,区内黑钨矿、黄铁矿主要形成于I阶段;II阶段为白钨矿-石英阶段,是主成矿阶段,其形成温度略低,属于中温热液阶段,区内白钨矿、黄铁矿、萤石主要形成于该阶段;III阶段为碳酸盐岩阶段,形成的温度较低,主要为方解石、白云石组合,另有少量晚期石英。

3 样品采集及测试方法

笔者分别采集了甘肃小独山西钨矿区不同热液矿化阶段的流体包裹体样品,进行了岩相学观察、激光拉曼探针分析,对15件流体包裹体样品进行了显微测温分析,对2件I阶段及7件II阶段的样品进行了氢氧同位素分析测试,对2件方解石样品进行碳氧同位素分析测试。

流体包裹体显微测温与激光拉曼测试均在桂林理工大学广西隐伏金属矿产勘查重点实验室进行,流体包裹体显微测温仪器为英国产的Linkam-MDS600冷热台,其温度控制范围在 $-196 \sim 500^{\circ}\text{C}$,加热面积22 mm,加热速率 $0.01 \sim 150^{\circ}\text{C}/\text{min}$,精度为 $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 。激光拉曼测试仪器为Renishaw in Via,实验选取热液成矿期的包裹体作为拉曼分析的研究对象。

碳、氢、氧同位素均在北京中科矿研检测技术有限公司完成。方解石的碳、氧同位素实验分析测试所用仪器为253Plus气体稳定同位素质谱仪,以PDB和SMOW为标准报出 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 。石英流体包裹体样品的氢氧同位素所用测试仪器为MAT-253型质谱仪,分析结果均以SMOW为标准报出 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 。

4 分析测试结果

4.1 包裹体岩相学

通过岩相学观察发现,含钨矿石英脉中普遍发育有流体包裹体,且多为成群或孤立的原生包裹体,包裹体大小不等,主要在 $3 \sim 15 \mu\text{m}$ 之间。

根据流体包裹体室温相态分类准则(Clayton et al., 1972; 卢焕章等, 2004),此次试验的包裹体主要分为气-液相两相包裹体(I型)和含液相 CO_2 三相包裹体(II型)2种类型(图3a~f)。

4.2 包裹体温度测试

包裹体测温试验使用均一温度法和冷冻法,对石英中的包裹体进行均一温度和冰点温度的测试,根据Hall等(1988)提出的冰点盐度计算公式 $W = 0.00 + 1.78T_i - 0.0442T_i^2 + 0.000557T_i^3$, W 为NaCl的质量分数, T_i 为冰点温度,求得盐度(表1)。

研究区内I阶段的I型流体包裹体均一温度介于 $141.2 \sim 352.1^{\circ}\text{C}$,平均温度 306.1°C ;盐度 $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 变化于 $3.0\% \sim 18.1\%$,平均 9.3% ,包裹体呈中高温、中盐度的特征。该段发育的II型包裹体,其 CO_2 三相点温度介于 $-59.3 \sim -57.5^{\circ}\text{C}$,低于纯 CO_2 的三相点温度(-56.6°C),包裹体加热过程中,笼合物熔化温度介于 $6.9 \sim 8.5^{\circ}\text{C}$,盐度 $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 为 $3.0\% \sim 5.9\%$,部分均一温度介于 $27.3 \sim 28.6^{\circ}\text{C}$;II阶段I型包裹体均一温度介于 $119.0 \sim 318.3^{\circ}\text{C}$,平均 220.7°C ;盐度 $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 为 $0.2\% \sim 21.1\%$,平均 7.0% ,包裹体呈中高温、中低盐度的特征;III阶段I型包裹体均一温度介于 $97.0 \sim 233.1^{\circ}\text{C}$,平均 153.9°C ;盐度 $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 介于 $0.8\% \sim 5.7\%$,平均 3.9% ,包裹体呈低温、低盐度特征(图4)。

4.3 氢-氧同位素分析

对小独山西钨矿区热液型含钨矿石英包裹体的9件样品进行测试,其中,成矿I阶段2件样品、成矿II阶段7件样品。测得 $\delta\text{D}_{\text{V-SMOW}}$ 范围 $-76.4\% \sim -98.3\%$,平均值 -88.2% , $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ 范围 $11.8\% \sim 13.1\%$,平均值 12.4% ,根据Clayton等(1972)提出的石英-水系统的氧同位素平衡方程 $1000\ln\alpha_{\text{石英-水}} = 3.38 \times 10^6/T^2 - 3.40$ (T 为包裹体均一温度的平均值)计算出流体的 $\delta^{18}\text{O}(\text{H}_2\text{O})$ 值为 $0.8\% \sim 5.4\%$ (表2),平均值 2.3% ,低于正常岩浆水的 $\delta^{18}\text{O}(\text{H}_2\text{O})$ 值($5.5\% \sim 9.5\%$)(Taylor, 1974)。

4.4 碳、氧同位素测试

对小独山西钨矿区的热液型方解石脉包裹体的2件样品进行了测试,得到 $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$ 为 $-0.26\% \sim -0.73\%$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-PDB}}$ 为 $-33.59\% \sim -31.19\%$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ 为 $-1.26\% \sim -3.73\%$ (表3)。

5 讨论

5.1 成矿流体特征

小独山西钨矿床含矿石英脉包裹体显微测温结

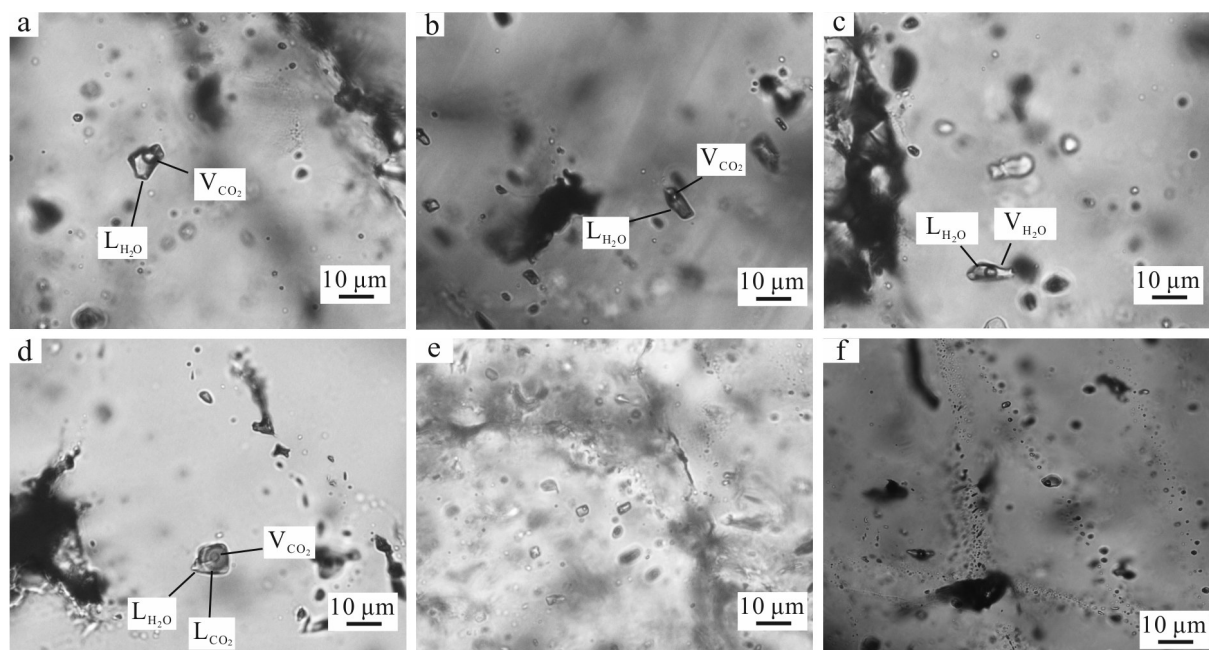


图3 敦煌小独山西石英脉型钨矿床流体包裹体显微照片

a~c. I 型气-液两相包裹体; d. II 型含 CO₂ 三相包裹体; e. 同一视域下相态相同的流体包裹体组合; f. 生长在石英裂隙的包裹体

Fig.3 Micrograph of fluid inclusions in quartz from the Xiaodushanxi tungsten deposit in Dunhuang

a~c. Type I gas-liquid two-phase inclusions; d. Type II three-phase inclusion containing liquid CO₂; e. FIA with the same phase state in the same field of view; f. Inclusions growing in quartz fractures

表1 敦煌小独山西钨矿床显微测温结果

Table 1 Microthermometric results of fluid inclusions in quartz from the Xiaodushanxi tungsten deposit in Dunhuang

成矿阶段	寄主矿物	样品编号	包裹体类型	样品测试数/个	$T_{m-clath}/^{\circ}\text{C}$	$T_{m-\text{CO}_2}/^{\circ}\text{C}$	冰点/ $^{\circ}\text{C}$	$T_{h-\text{CO}_2}/^{\circ}\text{C}$	$T_h/^{\circ}\text{C}$	$w(\text{NaCl}_{\text{eq}})/\%$
I	石英	ZKI4-12-85-2	I	17	-59.3~	6.9~8.5	-14.3~	27.3~28.6	141.2~	3.0~18.1
		XDS-BW2TZ-1	II	4	-57.5		-2.4		352.1	
		10-HW-LTBGT-1-3								
		ZKI8-188.6-189.7-1								
		ZKI5-9-160								
II	石英	ZKI4-13-598.3				-	-18.2~	-	119.0~	0.2~21.1
		ZKI4-12-600.4					-0.1		318.3	
		ZKI4-12-591.6	I	53						
		ZKI4-12-510.6								
		ZKI11-8-97								
		XDS-BW-5TZ-2								
		I8-92-1-3								
III	石英	I0-90-2-3				-		-		0.9~5.7
		ZKI5-9-125/126-2					-3.5~		97.0~233.1	
		ZKI4-13-434-2	I	8			-0.5			
		XDS-BW-4TZ-1								

注:温度单位为 $^{\circ}\text{C}$; $T_{m-clath}$ 为笼形物熔化温度; $T_{m-\text{CO}_2}$ 为三相点; $T_{h-\text{CO}_2}$ 为 CO₂ 部分均一温度; T_h 为均一温度。

果表明,成矿 I 阶段流体呈中高温、中盐度特点,主成矿期流体呈中高温、中低盐度特点且盐度跨度较大,成矿 III 阶段成矿流体呈中低温、低盐度特

征。根据均一温度与盐度图示(图4),发现 I、II 阶段成矿流体的均一温度、盐度变化范围较大,但均一温度与盐度呈现出正相关的关系。造成这种原因可

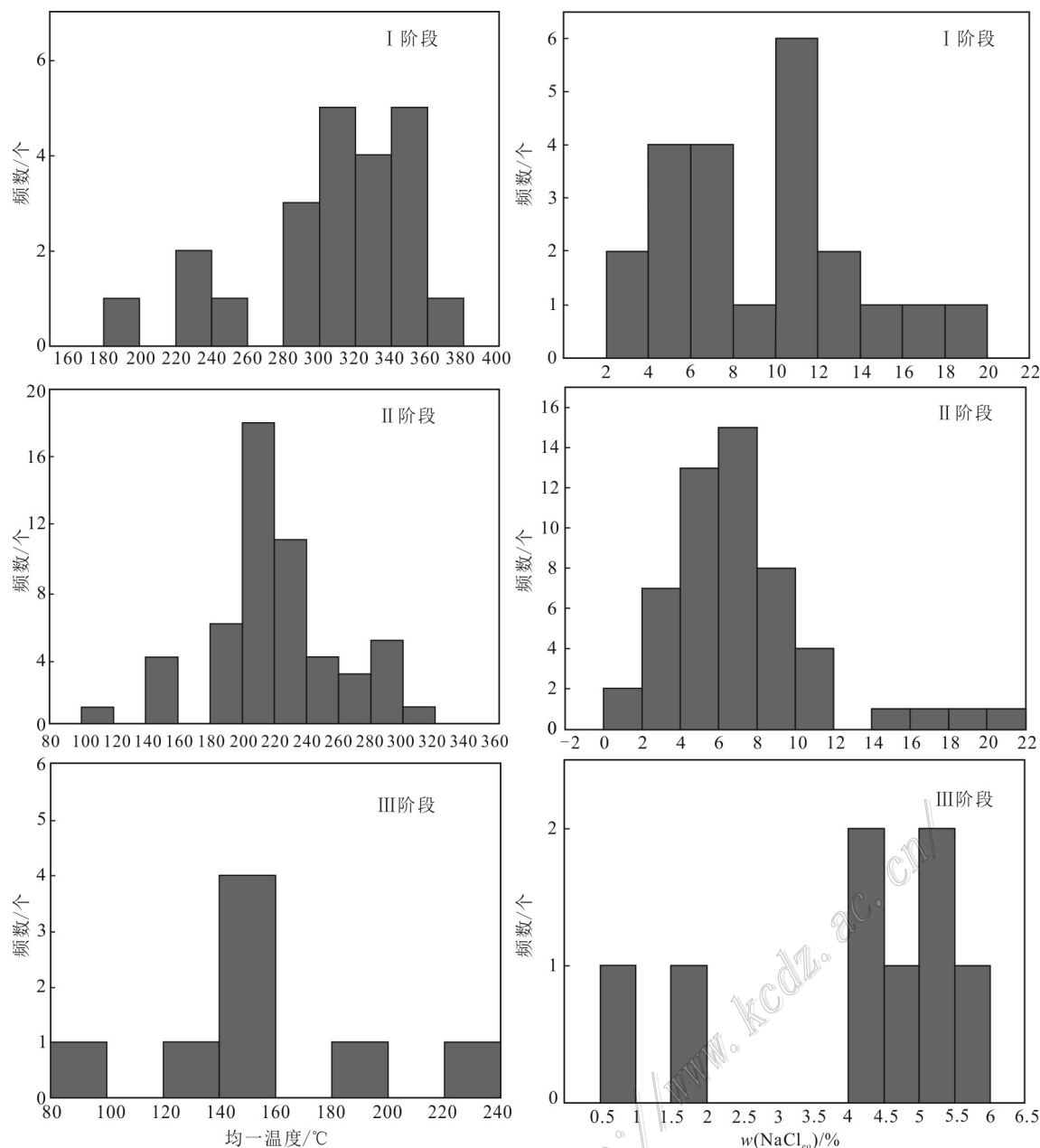


图4 敦煌小独山西钨矿床流体包裹体盐度、均一温度直方图

Fig. 4 Salinity and homogenization temperature histograms of fluid inclusions in quartz from the Xiaodushanxi tungsten deposit in Dunhuang

能是该地区不同类型的流体发生了混合,成矿流体发生了流体混合作用。而 I 阶段 I 型包裹体的盐度高于 II 型包裹体盐度的原因,可能是该地区的流体在混合过程中,受压力与温度影响,流体内部产生了去气作用,致使部分挥发份分离出流体,因部分气相逸失,从而使剩余流体中盐度升高。对于 I 阶段与 II 阶段中测得低于白钨矿与黑钨矿成矿流体温度、盐度的现象,其原因可能是捕获了低盐度、低密度的

流体。

结合小独山西钨矿区的石英包裹体氢-氧同位素实验数据(表2),得出 I 阶段的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ 值为 12.5‰、12.8‰, $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 为 2.1‰、5.4‰; II 阶段 $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ 为 11.8‰~13.1‰, $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 为 0.8‰~2.4‰。I 阶段的 1 个点投出了接近于原生岩浆水的值,而另 1 个点则与主成矿期 II 阶段投出均低于正常岩浆水值($\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 为 5.5‰~9.5‰)(Taylor, 1974)(图 5),

表2 敦煌小独山西钨矿及国内其他典型钨矿中流体氢-氧同位素组成表

Table 2 Hydrogen and oxygen isotopic composition of fluid in quartz from the Xiaodushanxi tungsten deposit in Dunhuang and other typical tungsten mines in China

矿床名称	成矿阶段	$\delta D_{SMOW}/\text{‰}$	$\delta^{18}O_{V-SMOW}/\text{‰}$	$\delta^{18}O_{H_2O}/\text{‰}$	数据来源
敦煌小独山西钨矿床	I	-91.2	12.8	2.1	本文
		-81.7	12.5	5.4	
		-83.7	12.4	2	
		-76.4	12.4	2.4	
	II	-88.3	11.8	2.4	本文
		-95.6	11.9	0.8	
		-86.1	13.1	1.6	
		-92.3	12.9	2.4	
赣南西华山钨矿床	-	-63~-52	11.5~13.2	0~5.6	魏文凤等, 2011
赣南淘锡坑钨矿床	-	-77~-45	7.3~12.2	-3.1~1.2	宋生琼等, 2011
赣南大吉山钨矿床	-	-52.6~-48.8	2.8~7.4	10.6~12.3	庄龙池等, 1991
滇东南南秧田钨矿床	-	-79~-93	4.7~5.5	6.5~7.1	王彩艳等, 2020
内蒙古乌日尼图钨锡矿床	-	-85~-108	8.5~12.2	-2.1~1.6	杨增海等, 2013

表3 敦煌小独山西钨矿床热液型方解石碳、氧同位素测试

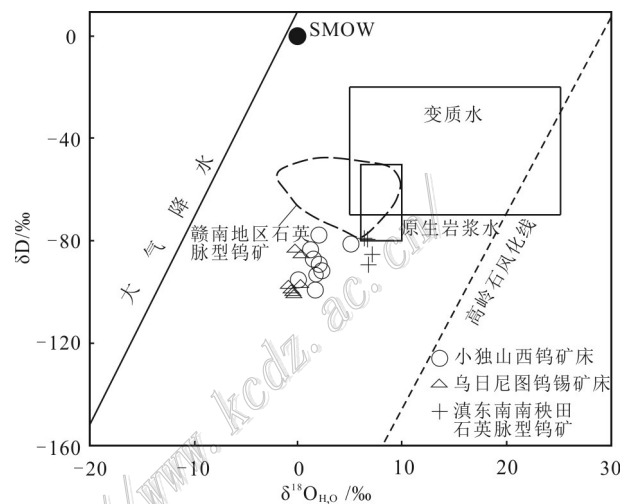
Table 3 Carbon and oxygen isotopic composition of hydrothermal calcite from the Xiaodushanxi tungsten deposit

样品编号	$\delta^{13}C_{V-PDB}/\text{‰}$	$\delta^{18}O_{V-PDB}/\text{‰}$	$\delta^{18}O_{V-SMOW}/\text{‰}$
ZKI4-12-521.2	-0.26	-33.59	-3.73
ZKI4-13-537.2	-0.73	-31.19	-1.26

说明黑钨矿与白钨矿的形成均受到了岩浆水与大气降水的影响。早期的热液来源为岩浆水,而促使2个阶段成矿的则是成矿热液受到大气降水的混合。显微测温结果证明,该地区黑钨矿的成矿温度高于白钨矿的成矿温度,且热液来源一致,即高温的黑钨矿先形成,后由于温度的逐渐降低,内部发生交代作用形成白钨矿。

该矿床氢-氧同位素特征,与中国赣南地区典型的石英脉型钨矿床及滇东南南秧田石英脉型钨矿床部分特征相类似,都明显体现出大气降水的参与(庄龙池等, 1991; 魏文凤等, 2011; 宋生琼等, 2011; 王彩艳等, 2020),但对比分析发现 δD 与 $\delta^{18}O_{H_2O}$ 的值存在部分差异(表2),研究区的值低于原生岩浆水的值(图5)。

δD 同位素可能反映了成矿流体在长时间的演化过程中,发生了强烈的去气作用,野外及已有地质资料显示,矿床受NE向、NW向次级断裂的控制,成矿流体的去气作用也应受该构造的控制。而 $\delta^{18}O_{H_2O}$ 值发生了所谓的“ $\delta^{18}O$ 漂移”现象,即受大气降水影响,大气降水与岩浆水中的氧同位素发生了不同程

图5 敦煌小独山西钨矿床成矿流体 $\delta^{18}O_{H_2O}$ - δD 图解
(底图据 Taylor, 1974)Fig. 5 $\delta^{18}O_{H_2O}$ - δD diagram of ore-forming fluid in the Xiaodushanxi tungsten deposit (base diagram after Taylor, 1974)

度的交换。这类特征与内蒙古乌日尼图钨矿床(杨增海等, 2013)相似(图5)。

2组方解石包裹体的碳、氧同位素样品实验数据, $\delta^{13}C_{PDB}$ 为-0.26‰、-0.73‰, $\delta^{18}O_{PDB}$ 为-33.59‰、-31.19‰, $\delta^{18}O_{V-SMOW}$ 为-1.26‰、-3.73‰(表3)。在碳酸盐 $\delta^{18}O_{V-SMOW}$ 与 $\delta^{13}C_{V-PDB}$ 组成关系图解(图6)中,2个样品均落在了原始区偏远的左侧。前人的研

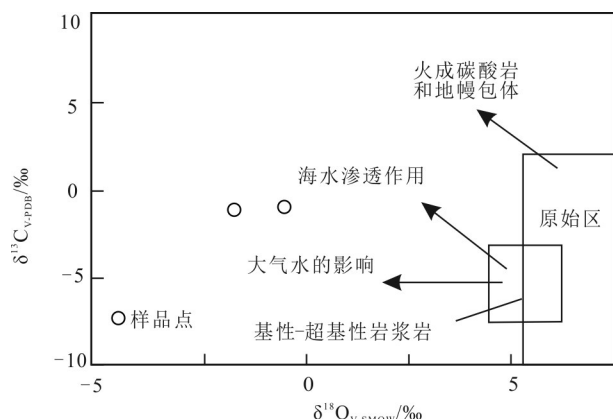


图6 敦煌小独山西钨矿床方解石 $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}-\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$ 图解
(底图据刘家军等, 2004修改)

Fig. 6 $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}-\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$ diagram of calcite from the Xiaodushanxi tungsten deposit (base diagram modified from Liu et al., 2004)

究结果表明,成矿热液系统中的碳主要来源为3种: ① 沉积岩中碳酸盐岩脱气或含盐卤水与泥质岩相互作用,这种来源的碳同位素组成具有重碳同位素的特征, $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$ 范围 $-2\text{‰}\sim 3\text{‰}$,海相碳酸盐 $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$ 大多稳定在0 (Veizer et al., 1980); ② 深部来源的碳来自地幔去气或岩浆, $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$ 范围分别为 $-5\text{‰}\sim -2\text{‰}$ 和 $-9\text{‰}\sim -3\text{‰}$; ③ 沉积岩、变质岩与火成岩中的有机碳(还原碳),一般富集 ^{12}C ,因而 $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$ 组成很低,其范围为 $-30\text{‰}\sim -15\text{‰}$,平均值 -22‰ 。

根据小独山西钨矿床热液方解石碳、氧同位素组成特征(图6)显示, $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$ 为 -0.26‰ 、 -0.73‰ ,与海相碳酸盐相当($\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}=-1\text{‰}\sim 2\text{‰}$) (Ohmoto, 1972),但 $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ 极低,出现了自然界中罕见的负

数(-1.26‰ 、 -3.73‰),与云南白秧坪银铜多金属矿、内蒙古乌日尼图钨钼矿床(刘家军等, 2004; 杨增海等, 2013)相似,这说明成矿热液在早期碳酸盐阶段成矿流体来源于岩浆,在后期演化过程中,受到了大气降水的影响,成矿流体为岩浆水与大气降水的混合,与大气降水发生了强烈的氧同位素交换作用(倪怀玮等, 2003)。这与氢氧同位素分析都说明该地区受到了大气降水的影响。

5.2 矿床沉淀机制

研究证明,石英脉型钨矿床的W主要以钨酸、钨酸盐及钨的离子形态存在和运移。受温度影响,W的存在方式也不同,高温环境下钨主要以钨酸、钨酸盐及离子形态存在并迁移,如 WO_4^{2-} 、 HWO_4^- 、 NaHWO_4^- 、 NaWO_4^- 等;在中低温度,高度含氟的流体中,钨的氟氧络合物(如 $[\text{WO}_3\text{F}]^-$ 、 $[\text{WO}_2\text{F}_4]^{2-}$ 等)对钨迁移也具有重要的作用(刘英俊等, 1987)。如果石英包裹体中有大量的 CO_2 型包裹体, CO_2 对钨的离子态有着稳定和保护作用,因此,钨会主要以 WO_4^{2-} 的形式迁移,而钨的阳离子沉淀剂 Ca^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} ,可以在溶液中与钨一起搬运(许泰, 2012)。

笔者通过对流体包裹体进行激光拉曼分析,发现包裹体常见组分以 CO_2 、 H_2O 、 CH_4 为主(图7),测温结果已知成矿流体具有中高温度的特点,根据陈玉峰等(2009)对成矿流体的液相成分分析结果显示,矿区的成矿流体阴离子主要以 F^- 、 Cl^- 为主(表4),由此表明,成矿流体为中高温富氟的热液流体,为钨呈氟氧络合物的形式迁移提供了物质基础,且 CO_2 的存在对钨的离子态起到保护作用,故该矿床钨的迁移方式可能以钨的氟氧络合物(如 $[\text{WO}_3\text{F}]^-$ 、

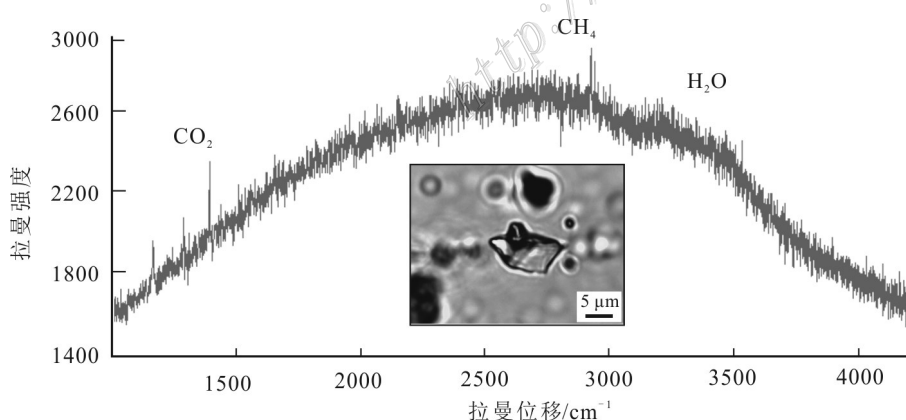


图7 敦煌小独山西钨矿床石英脉流体包裹体激光拉曼测试

Fig. 7 Laser Raman measurement of fluid inclusions in quartz vein from the Xiaodushanxi tungsten deposit in Dunhuang

表4 小独山西钨矿床石英包裹体液相成分
(数据来源陈玉峰等,2009)

Table 4 Liquid phase composition of fluid inclusions in quartz from the Xiaodushanxi tungsten deposit
(data source Chen et al., 2009)

样品号	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Li ⁺	F ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻
QIC-1	2.47	10.66	0.22	0.07		0.08	15.53	1.53	3.71
BT-001	0.73	2.73	0.01	0.001	0.001	0.04	4.25	0	0
BT-002	0.34	1.73	0.01	0.001	0.005	0.06	3.76	0	0
BT-003	1.98	2.52	1.94	0.001	0.001	0.04	5.01	0	0

[WO₂F₄]²⁻等)以及 WO₄²⁻为主。当物理化学条件发生变化时,钨的络合物发生分解,并在合适的空间下形成钨的沉淀。

前人的研究表明,热液型钨矿床的沉淀作用基本上为成矿流体中钨的络合物发生分解、沉淀的过程(王旭东等,2012)。钨的沉淀机制被认为主要有流体的混合作用(Ramboz et al.,1985; Bailly et al.,2002; 张德会等,1997;魏文凤等,2011)、流体沸腾(不混溶)作用(Ramboz et al.,1982; 张德会等,1997; 席斌斌等,2008;王旭东等,2012)及流体的自然冷却(Ramboz et al.,1985; 席斌斌等,2008)。小独山西钨矿床受多期次的构造运动的影响,致使矿区内部断裂裂隙发育,为成矿热液的运移提供了通道和储存空间,也为大气降水提供了充足的通道,强烈的岩浆活动为该区域提供了丰富的成矿物质及温度条件,当高温、高盐度的成矿流体填充进地层与低温、低盐度的流体混合时,发生了流体混合作用,该混合作用也得到了显微测温数据、碳-氢-氧同位素的证实。流体的混合作用造成成矿流体物理化学条件发生变化,致使钨的络合物发生分解,含矿热液在围岩贫钙的地层形成了少量的黑钨矿,后温度逐渐降低钨的络合物与富含 Ca 的地层结合,形成白钨矿的沉淀并富集。

6 结 论

(1) 敦煌小独山西钨矿床热液成矿阶段主要划分为石英-黑钨矿阶段(Ⅰ阶段)、石英-白钨矿阶段(Ⅱ阶段)、碳酸盐岩阶段(Ⅲ阶段),测温结果表明黑钨矿的成矿温度高于白钨矿,流体混合作用是钨大量富集沉淀的主要原因。

(2) 氢-氧同位素测试结果显示,Ⅰ阶段与Ⅱ阶段

流体包裹体的 δD 和 $\delta^{18}O$ 值,分别为-98.3‰~-76.4‰和 0.8‰~5.4‰,呈现出成矿早期同主成矿期的大气降水与岩浆水混合的特征,黑钨矿先形成,因温度逐渐降低,钨的络合物与富含 Ca 的地层结合,形成白钨矿的沉淀并富集。

(3) 碳氧同位素测试显示,方解石内流体的 $\delta^{13}C$ 值为-0.26‰~-0.73‰, $\delta^{18}O$ 值为-1.26‰~-3.73‰,说明成矿晚期与大气降水发生了强烈的氧同位素交换。

(4) 该地区经历了强烈的岩浆活动为该区域带来了丰富的成矿条件,多期次的构造运动为成矿热液的运移提供了通道和储存空间,使得成矿热液可以很好的充填在下二叠统红柳河组各岩性层中并与低温、低盐度流体发生流体混合作用形成钨矿床。

References

- Bailly L, Grancea L and Kouzmanov K. 2002. Infrared microthermometry and chemistry of wolframite from the Baia Sprie epithermal deposit, Romania[J]. *Econ. Geol.*, 97(2): 415-423.
- Chen Y F, Dong Y F and Xiao Z Z. 2009. Xiaodushanxi tungsten deposit's mineralization mechanism[J]. *China Tungsten Industry*, 24(5): 22-27(in Chinese with English abstract).
- 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.
- Hall D L, Sterner S M and Bodnar R J. 1988. Freezing point depression of NaCl-KCl-H₂O[J]. *Econ. Geol.*, 83(1): 197-202.
- He Z Z, Lin S and Cao J. 2012. Geological and geochemical anomaly characteristics and genesis of Xiaodushan tungsten deposit in Gansu Province[J]. *Gansu Science and Technology*, 28(12): 36-37+9(in Chinese).
- Li K and Cheng J. 2009. Ore characteristics of Xiaodushan tungsten deposit in Gansu Province[J]. *Gansu Metallurgy*, 31(5): 65-69(in Chinese).
- Li Y H. 2009. The volcanic activity characteristics and tectonic evolution of rift from Carboniferous to Early Permian in the southeast of Heishanling, Xinjiang Beishan(Master thesis)[D]. Supervisor: Yang X K. Xian: Changan University. 88p(in Chinese with English abstract).
- Liu J J, He M Q, Li Z M, Li C Y, Z Q, Yang W G and Yang A P. 2004. Oxygen and carbon isotopic geochemistry of Baiyangping silver-copper polymetallic ore concentration area in Lanping Basin of Yunnan Province and its significance[J]. *Mineral Deposits*, 23(1): 1-10(in Chinese with English abstract).

- Liu Y J and Ma D S. 1987. Geochemistry of tungsten[M]. Beijing: Science Press. 1-232(in Chinese).
- Lu H Z. 2004. Fluid inclusions[M]. Beijing: Science Press. 1-486(in Chinese).
- Ma D C. 2011. Metallogenic model and prospecting prediction of Xiaodushan tungsten deposit in Gansu Province(Master thesis)[D]. Supervisor: Huang M X. Changsha: Central South University. 9p, 28p(in Chinese with English abstract).
- Ni H W, Zheng Y F and Zhao Z F. 2003. Geochemical kinetics of oxygen isotope exchange during fluid-rock interactions: A review[J]. Geological Journal of China Universities, 9(2): 115-130(in Chinese with English abstract).
- Ohmoto H. 1972. Systematics of sulfur and carbon isotopes in hydrothermal ore deposits[J]. Econ. Geol., 67(5): 551-578.
- Ramboz C, Pichavant M and Weisbrod A. 1982. Fluid immiscibility in natural processes: Use and misuse of fluid inclusion data II. Interpretation of fluid inclusion data in terms of immiscibility[J]. Chemical Geology, 37(1-2): 29-48.
- Ramboz C, Schnapper D and Dubessy J. 1985. The P - V - T - X - $f(\text{O}_2)$ evolution of H_2O - CO_2 - CH_4 -bearing fluid in a wolframite vein: Reconstruction from fluid inclusion studies[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 49(1): 205-219.
- Song S Q, Hu R Z, Bi X W, Wei W F and Shi S H. 2011. Hydrogen, oxygen and sulfur isotope geochemical characteristics of Ta-oxikeng tungsten deposit in Chongyi County, southern Jiangxi Province[J]. Mineral Deposits, 30(1): 1-10(in Chinese with English abstract).
- Sun C P, Chen Y F and Liu Y. 2017. Metallogenic system analysis of Xiaodushan tungsten deposit in Beishan area[J]. Gansu Science and Technology, 33(21): 21-25(in Chinese).
- Taylor H P. 1974. The application of oxygen and hydrogen isotope studies to problems of hydrothermal alteration and ore deposition[J]. Econ. Geol., 69(6): 843-883.
- Veizer J, Holser W T and Wilgus C K. 1980. Correlation of $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ and $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ secular variations[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 44(4): 579-587.
- Wang C Y, Ren T, Wang D and Xu S H. 2020. Fluid inclusion and hydrogen-oxygen isotope study of the Nanyangtian super large tungsten deposit, southeastern Yunnan Province[J]. Geotectonica et Metallogenia, 44(1): 103-118(in Chinese with English abstract).
- Wang X D, Ni P, Yuan S D and Wu S H. 2012. Fluid inclusion studies of the Huangsha quartz-vein type tungsten deposit, Jiangxi Province[J]. Acta Petrologica Sinica, 28(1): 122-132(in Chinese with English abstract).
- Wei W F, Hu R Z, Peng J T, Bi X W, Song S Q and Shi S H. 2011. Fluid mixing in Xihuashan tungsten deposit, southern Jiangxi Province: Hydrogen and oxygen isotope simulation analysis[J]. Geochimica, 40(1): 45-55(in Chinese with English abstract).
- Xi B B, Zhang D H, Zhou L M, Zhang W H and Wang C. 2008. Characteristics of ore-forming fluid evolution in Dajishan tungsten deposit, Quannan County, Jiangxi[J]. Acta Geologica Sinica, 82(7): 956-966.(in Chinese with English abstract).
- Xiao Z Z, Chen Y F, Chen H, Zhang J F and Yong H J. 2011. Genesis and prospecting direction of tungsten gold deposit in Xiaodushanxi Province[J]. Gansu Metallurgy, 33(3): 61-65(in Chinese).
- Xu T, Gao H D, Li Y Z and Wei X. 2012. On the metallogenic characteristics of China's tungsten deposits[J]. China Tungsten Industry, 27(3): 1-5(in Chinese with English abstract).
- Yang Z H. 2013. Metallogenic characteristics and metallogenic mechanism in the Wurinitu W-Mo deposit in Inner Mongolia, China (Master thesis)[D]. Supervisor: Liu J J. Beijing: China University of Geosciences. 60p(in Chinese with English abstract).
- Zhang D H. 1997. Some new advances in ore-forming fluid geochemistry on boiling and mixing of fluids during the processes of hydrothermal deposits[J]. Advances in Earth Sciences, 12(6): 546-552 (in Chinese with English abstract).
- Zhang H J. 2011. Geological characteristics and genesis of the Xiaodushan tungsten deposit in Dunhuang, Gansu Province[J]. Gansu Science and Technology, 27(14): 41-43(in Chinese).
- Zhuang L C, Lin W S and Xie T H. 1991. Stable isotope geochemistry of Dajishan tungsten mine[A]. Yichang institute of geology and mineral collected works of Yichang institute of geology and mineral resources[C]. 109-120(in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 陈玉峰, 董银峰, 肖泽忠. 2009. 甘肃小独山西钨矿床成因探讨[J]. 中国钨业, 24(5):22-27.
- 何智祖, 林森, 曹俊. 2012. 甘肃省小独山钨矿地质地球化学异常特征及矿床成因探讨[J]. 甘肃科技, 28(12):36-37+9.
- 李克, 程洁. 2009. 甘肃小独山钨矿床矿石特征[J]. 甘肃冶金, 31(5): 65-69.
- 李煜航. 2009. 新疆北山黑山岭东南石炭纪一早二叠世火山活动特征与裂谷构造演化(硕士论文)[D]. 导师:杨兴科. 西安: 长安大学. 88页.
- 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.
- 刘英俊, 马东升. 1987. 钨的地球化学[M]. 北京: 科学出版社. 1-232.
- 卢焕章. 2004. 流体包裹体[M]. 北京: 科学出版社. 1-486.
- 马德成. 2011. 甘肃省小独山钨矿床成矿模式及找矿预测研究(硕士论文)[D]. 导师:黄满湘. 长沙:中南大学. 9、28页.
- 倪怀玮, 郑永飞, 赵子福. 2003. 流体-岩石相互作用过程中氧同位素交换地球化学动力学评述[J]. 高校地质学报, 9(2):115-130.
- 宋生琼, 胡瑞忠, 毕献武, 魏文凤, 石少华. 2011. 赣南崇义淘锡坑钨矿床氢、氧、硫同位素地球化学研究[J]. 矿床地质, 30(1):1-10.
- 孙仓平, 陈玉峰, 刘洋. 2017. 北山地区小独山钨矿床成矿系统分析[J].

- 甘肃科技, 33(21):21-25.
- 王彩艳, 任涛, 王蝶, 许赛华. 2020. 滇东南南秧田超大型钨矿床流体包裹体及 H、O 同位素研究[J]. 大地构造与成矿学, 44(1):103-118.
- 王旭东, 倪培, 袁顺达, 吴胜华. 2012. 江西黄沙石英脉型钨矿床流体包裹体研究[J]. 岩石学报, 28(1):122-132.
- 魏文凤, 胡瑞忠, 彭建堂, 毕献武, 宋生琼, 石少华. 2011. 赣南西华山钨矿床的流体混合作用基于 H-O 同位素模拟分析[J]. 地球化学, 40(1):45-55.
- 席斌斌, 张德会, 周利敏, 张文淮, 王成. 2008. 江西省全南县大吉山钨矿成矿流体演化特征[J]. 地质学报, 82(7):956-966.
- 肖泽忠, 陈玉峰, 陈浩, 张建飞, 雍海军. 2011. 小独山西钨金矿床成因及找矿方向[J]. 甘肃冶金, 33(3):61-65.
- 许泰, 高海东, 李元志, 魏欣. 2012. 中国钨矿床成矿特征探讨[J]. 中国钨业, 27(3):1-5.
- 杨增海. 2013. 内蒙古乌日尼图钨钼矿床成矿特征与成矿机制(硕士学位论文)[D]. 导师:刘家军. 北京:中国地质大学. 60 页.
- 张德会. 1997. 流体的沸腾和混合在热液成矿中的意义[J]. 地球科学进展, 12(6):546-552.
- 张红军. 2011. 甘肃省敦煌小独山钨矿床地质特征及成因初探[J]. 甘肃科技, 27(14):41-43.
- 庄龙池, 林伟圣, 谢廷焕. 1991. 大吉山钨矿的稳定同位素地球化学[A]. 宜昌地质矿产研究所. 中国地质科学院宜昌地质矿产研究所文集[C].109-120.

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