

湖南芙蓉锡多金属矿床成矿流体地球化学*

双燕^{1,2,3} 毕献武^{1**} 胡瑞忠¹ 彭建堂¹ 苏文超¹ 朱长生^{2,3}

SHUANG Yan^{1,2,3}, BI XianWu^{1**}, HU RuiZhong¹, PENG JianTang¹, SU WenChao¹ and ZHU ChangSheng^{2,3}

1. 中国科学院地球化学研究所 矿床地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002

2. 重庆地质矿产研究院, 重庆 400042

3. 重庆市国土资源和房屋管理局矿产地质与环境地质重点实验室, 重庆 400042

1. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China

2. Chongqing Institute of Geology & Mineral Resources, Chongqing 400042, China

3. Key Laboratory of Mineral Geology & Environmental Geology, Chongqing Administration of Land, Resources and Housing, Chongqing 400042, China

2008-11-12 收稿, 2009-01-26 改回。

Shuang Y, Bi XW, Hu RZ, Peng JT, Su WC and Zhu CS. 2009. Study on the ore-forming fluid geochemistry of the Furong tin polymetallic deposit, Hunan province, China. *Acta Petrologica Sinica*, 25 (10) :2588 – 2600

Abstract Furong deposit is a recently discovered tin polymetallic deposit genetically related to A-type granite. This paper presents the fluid inclusion and stable isotope data of four types of ores from the deposit, i. e. skarn, greisen, altered granite and sulfide vein. Four types of fluid inclusions have been observed, namely aqueous two-phase inclusions, CO₂-bearing inclusions, gas-rich inclusions and daughter mineral-bearing inclusions. Homogenization temperatures of fluid inclusions in skarn-type ores range from 400° to 450°C. The homogenization temperatures of fluid inclusions in greisen and altered granite range from 250° to 350°C, lower than those in skarns. The homogenization temperatures of fluid inclusions in sulfide veins are the lowest. The ore forming fluids have the composition of CaCl₂ (MgCl₂)-NaCl-KCl-H₂O system with high salinity (32.2 wt% ~ 50.6 wt% NaCl. eqv) and CO₂-CH₄-NaCl-H₂O system with low salinity (0.2 wt% ~ 12.4 wt% NaCl. eqv). The results above and isotope data indicate that ore-forming fluids were dominantly of magmatic origin sourced from the Qitianling biotite granite during magma differentiation. Fluid boiling induced by pressure reduction and mixing of high and low temperature fluids are the main mechanisms of the tin precipitation of Furong tin polymetallic deposit.

Key words Furong tin deposit; Fluid inclusions; Stable isotope; Granite

摘要 湖南芙蓉锡多金属矿床是我国最近发现的与 A 型花岗岩具有成因联系的超大型锡多金属矿床。本文对该矿床主要的四种矿化类型(矽卡岩型、云英岩型、蚀变花岗岩型、锡石硫化物型)进行了系统的流体包裹体地球化学和稳定同位素地球化学研究。研究表明:该矿床中流体包裹体类型复杂,包括富含 CO₂ 包裹体、气液包裹体、含子晶包裹体和气相包裹体。矽卡岩型矿石中流体包裹体均一温度主要集中在 400~450°C,云英岩和蚀变花岗岩型矿石的均一温度相对下降,主要分布于 250~350°C 之间,锡石硫化物型矿石中包裹体温度进一步下降。成矿流体主要由高盐度 CaCl₂-NaCl-KCl-H₂O 流体(盐度多集中在 32.2 wt% ~ 50.6 wt% NaCl. eqv)和富含 CO₂ 的 CO₂-CH₄-NaCl-H₂O 低盐度流体(盐度多集中在 0.2 wt% ~ 12.4 wt% NaCl. eqv)组成。芙蓉锡矿云英岩型矿石成矿流体中的水主要以岩浆水为主,锡石硫化物型矿石成矿流体中的水具有岩浆水和大气降水混合的特征,成矿流体中的碳为岩浆碳与沉积碳酸盐不同比例混合的结果。芙蓉锡多金属矿床的成矿流体应主要来源于骑田岭黑云母二长花岗岩岩浆结晶期后分异出的岩浆热流体。岩浆热流体沿岩体周围裂隙对围岩和原生矽卡岩进行热液交代,在造成绢云母化、白云母化、绿泥石化等热液蚀变现象的同时,导致了大规模的锡矿化。减压沸腾和低温流体与高温流体混合造成的沸腾作用是导致芙蓉锡矿锡沉淀的主要机制。

* 本文得到国家重点基础研究发展计划(编号:2007CB411404)、国家自然科学基金项目(编号:40373020)、矿床地球化学国家重点实验室专项经费和重庆市国土资源和房屋管理局科技计划重点项目(2009)资助。

第一作者简介:双燕,女,1981年生,博士,矿床地球化学专业, E-mail: shy0124@yahoo.com.cn

** 通讯作者:毕献武,女,1967年生,研究员,矿床地球化学专业, E-mail: bixianwu@vip.gyig.ac.cn

关键词 芙蓉锡矿床；流体包裹体；稳定同位素；花岗岩
中图分类号 P588.121；P597.2；P618.44

1 引言

锡成矿在时间和空间上与花岗岩密切相关,花岗岩不仅是锡成矿的最重要的成矿物质来源之一,也是重要的锡成矿场所之一(陈骏等,2000)。大量研究显示,世界上大多数原生锡矿化都与S型黑云母花岗岩密切相关(Heinrich,1990;Zhao *et al.*,2005)。前人对该类型锡矿的成矿流体性质开展了大量流体包裹体研究,研究结果显示成矿流体多具有高盐度(可达50 wt% NaCl. eqv)、含CO₂、CH₄等挥发份、低氧逸度的特征,富含成矿物质的岩浆热液流体是成矿流体的主要来源(Heinrich,1990)。

近年来,随着与A型花岗岩有关的锡矿床的不断发现(毕承思等,1993;Nilson and Márcia,1998;曲晓明等,2002),使得与A型花岗岩有关的锡成矿作用研究成为地质学家们关注的热点问题。尽管A型花岗岩与锡成矿关系的问题已经引起人们的重视,但相对于与S型花岗岩有关的锡矿床来说,与A型花岗岩有关的锡矿床成矿理论研究起步较晚,研究积累较少,缺乏对这类锡矿床成矿流体来源和性质、成矿机制以及A型花岗岩与锡成矿成因联系的深入研究,从而制约了对这类矿床成矿过程和成矿规律的认识,因而也制约了在这类岩石中的进一步找矿工作。

芙蓉锡多金属矿床位于著名的华南东西向锡成矿带中段北缘,是新近发现的与A型花岗岩具有成因联系的超大型锡矿床(郑基俭等,2001;朱金初等,2003)。据有关专家预测,该矿田的锡资源量在200万吨以上,可望成为世界级的锡矿资源基地(黄革非等,2001)。目前已经有许多学者对该矿床的地质特征、找矿勘探前景以及成矿母岩的地球化学特征和成矿年龄进行了详细的研究(许以明等,2000;黄革非等,2001,2003;付建明等,2004;朱金初等,2003,2005;李金冬等,2005;彭建堂等,2007),研究结果表明,芙蓉锡矿床与骑田岭岩体具有密切的时空关系。Li *et al.* (2006,2007)等报道了芙蓉锡矿稀有气体同位素组成具有壳幔混合的特征。双燕等(2006)等研究显示方解石稀土元素继承了岩浆期后热液的特征。蒋少涌等(2006)和Zhao *et al.* (2005)通过矿物化学和同位素研究认为骑田岭岩体成岩过程中不能分异出富含成矿物质的热液流体,成矿流体以经过水-岩反应后的大气降水为主。因此,骑田岭岩体成岩过程中能否分异出成矿所需的流体、芙蓉锡矿床成矿流体的演化及成矿机制等尚存在较大的分歧。本文拟通过对芙蓉锡矿主要矿石类型开展系统的流体包裹体和同位素地球化学研究,探讨该矿床成矿流体性质、演化以及成矿机制。

2 矿床地质特征

芙蓉锡多金属矿床地处炎陵-郴州-蓝山北东向基底构造岩浆岩带和郴州-邵阳北西向构造岩浆岩带的交汇部位(图1),位于骑田岭复式岩体南部岩体与地层接触带(图2)。骑田岭岩体总体呈NE-SW稍长的椭圆状,出露面积约520km²,为燕山期多阶段侵入的复式岩体。花岗岩总体具有偏铝质-弱过铝质、高硅富碱高钾的地球化学特征,显示A型花岗岩的特征,形成于华南大陆地壳拉张减薄的构造环境,成岩过程中有地幔物质加入(赵振华等,2000;朱金初等,2003;柏道远等,2005)。根据成岩年代学研究结果,骑田岭岩体由三次岩浆侵入事件形成:第一次为角闪石黑云母二长花岗岩和少量黑云母二长花岗岩,侵位于165~160Ma;第二次是含少量角闪石的黑云母花岗岩,侵位于157~152Ma;第三次是中细粒(斑状)花岗岩,侵位于147~143Ma(朱金初等,2005)。其中,第二次的黑云母花岗岩被认为与芙蓉锡矿的成矿关系较为密切。

矿区出露地层简单,主要是石炭系的碳酸盐岩间夹粉砂岩、砂岩和二叠系的碳酸盐岩及砂泥质、硅质岩石,其中石炭纪的石碇子组(C_{1s})、二叠纪的栖霞组(P_{1q})是主要赋矿层位。构造变形强烈,褶皱断裂发育,构造形迹以北北东-北东向为主(图1、2),次为东西向和南北向,其中区域性北东向断裂控制了锡矿带的分布,形成了白腊水-安源、黑山里-麻子坪、山门口-狗头岭三个北东向锡矿带,次级断裂控制了矿体的形态、产状和规模。

目前该矿田已发现矿产20余种(魏绍六等,2002),以Sn、W为主,次有Mo、Bi、Cu、Pb、Zn等。矿区锡矿化类型复杂,已鉴定的矿化类型达7~8种,具有经济意义的原生矿化类型主要是矽卡岩型、蚀变花岗岩型、云英岩型和石英硫化物脉型,其中矽卡岩型和蚀变花岗岩型矿石主要集中在白腊水-安源矿化带内,而云英岩型矿石则主要集中分布在黑山里-麻子坪和山门口-狗头岭矿化带内,脉状石英硫化物型矿石在各矿化带内均有分布。

矽卡岩型矿化是芙蓉矿田最主要的矿化类型,以芙蓉矿田最大的矿脉19号矿体为代表,产于花岗岩与二叠系栖霞组碳酸盐岩接触部位。原生矽卡岩矿物组成简单,主要是石榴子石和辉石,含少量符山石、硅灰石和马来亚石(图3A)。原生矽卡岩通常遭受强烈的退蚀变作用,主要有角闪石化、透闪石化、金云母化、绿泥石化等,并有石英、萤石、方解石脉穿插于矽卡岩中。锡石主要呈浸染状分布于金云母、绿泥石与磁铁矿周围的空隙中(图3B),伴生大量的磁铁矿、黄铁矿、黄铜矿和少量的方铅矿、闪锌矿。原生矽卡岩基本不成矿,大规模的锡矿化主要出现于原生矽卡岩的退蚀变阶

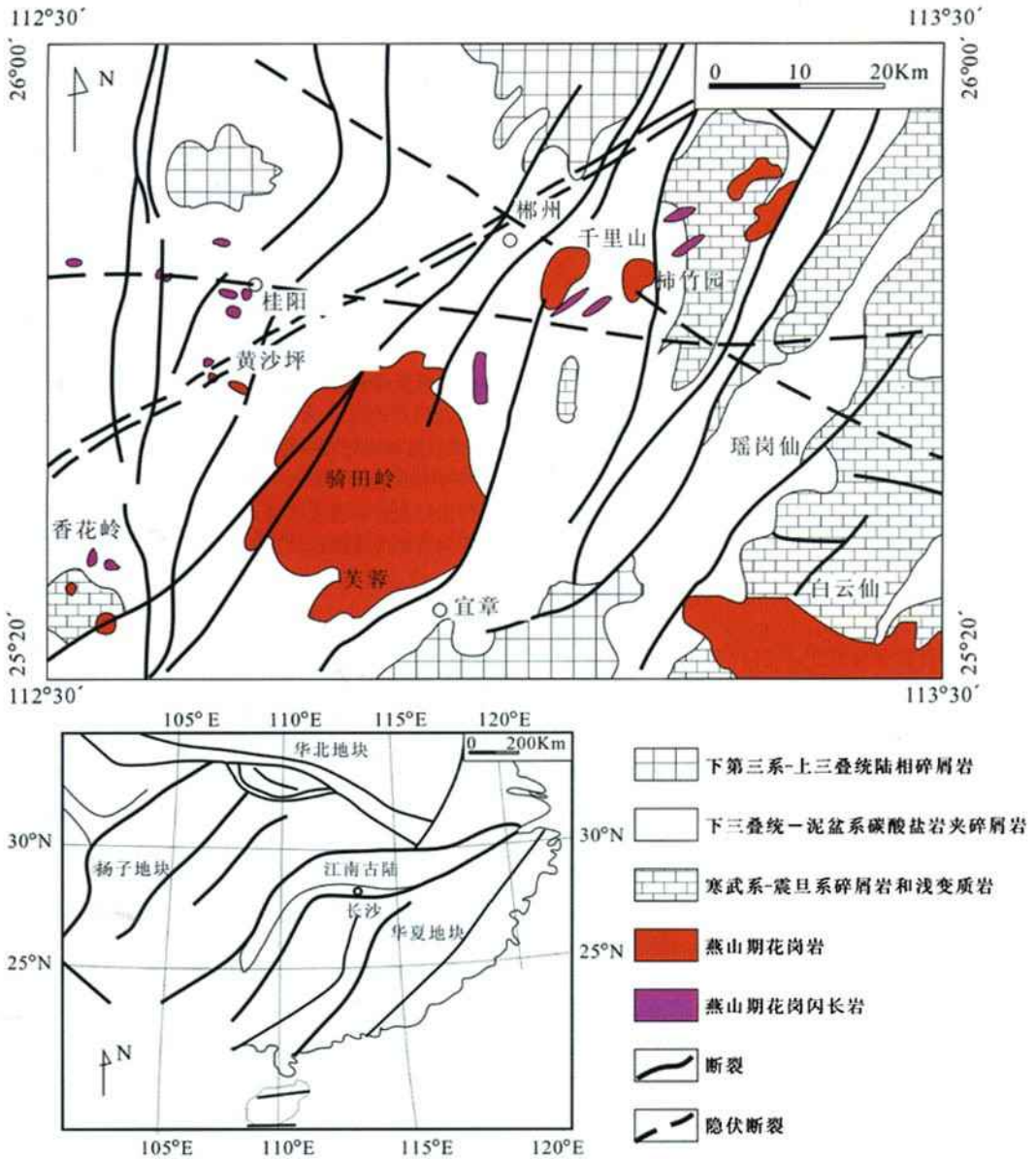


图 1 区域地质图(据 Peng *et al.* , 2006)
 Fig. 1 Sketch map showing regional geology (after Peng *et al.* , 2006)

段,彭建堂等(2007)对运用⁴⁰Ar/³⁹Ar 同位素定年的方法,精确厘定了金云母形成时间为 150.6 ~ 157.3Ma。

云英岩型矿化主要产于黑云母花岗岩顶部和岩体内构造裂隙中,是芙蓉锡矿较普遍的矿化蚀变类型,矿石矿物主要为锡石、金红石、黄铁矿、黄铜矿、毒砂和少量的方铅矿、闪锌矿、白钨矿、黑钨矿。锡石呈浸染状分布于白云母中(图 3C)。云母是云英岩中的重要组成矿物,含量一般在 50% 左右。

蚀变花岗岩型矿化分布于黑云母花岗岩体内裂隙或岩体顶部,其显著特征是黑云母花岗岩普遍发生强烈的绢云母化、绿泥石化。锡石与金红石、绿泥石关系密切,呈浸染状与金红石、磷灰石一起分布于绿泥石中或者绿泥石周围的空隙中(图 3D)。

锡石-硫化物型矿化主要呈脉状穿插于强烈蚀变的砂卡岩(图 3E)、花岗岩以及云英岩中,矿石矿物主要为锡石、黄铁矿、黄铜矿、方铅矿和闪锌矿,锡石呈细小颗粒装分布于黄

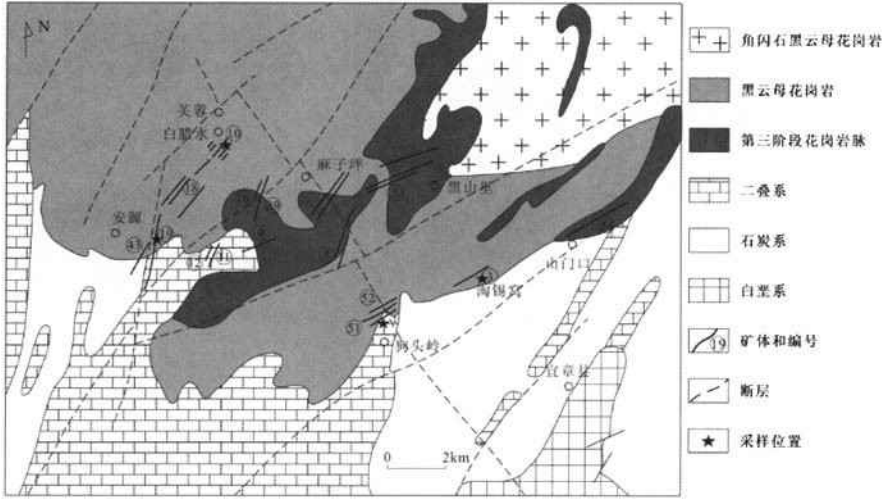


图2 芙蓉锡矿地质图 (据黄革飞等,2003 修改)

Fig.2 Geological map of the Furong tin deposit, South China (Modified after Huang *et al.* ,2003)

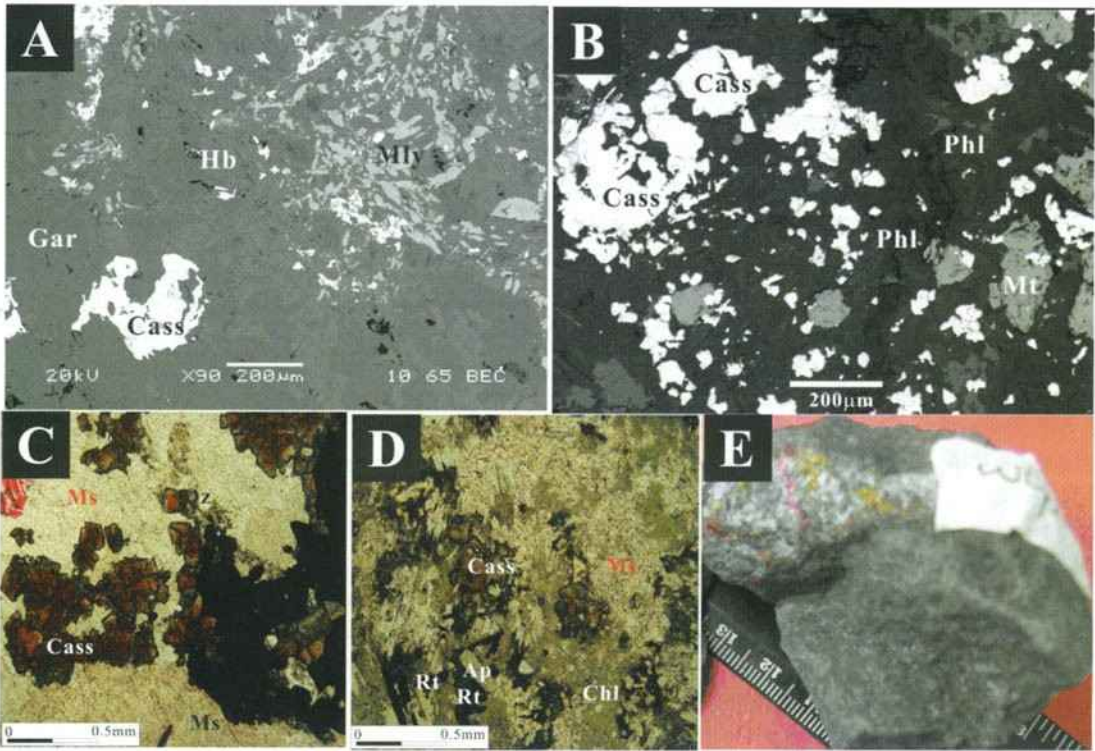


图3 芙蓉锡矿各类型矿石照片

A-原生砂卡岩 BSE 照片；锡石-石榴子石-角闪石-马来亚石；B-砂卡岩型矿石 BSE 照片；锡石-金云母-磁铁矿；C-云英岩型矿石(单偏光显微镜照片)；锡石-白云母-石英-黄铁矿；D-蚀变花岗岩型矿石单偏光显微镜照片,绿泥石\蚀变绢云母,锡石与绿泥石、金红石密切共生；E-硫化物脉穿插砂卡岩型矿石；缩写：Cass-锡石；Gar-石榴子石；Hb-角闪石；Mly-马来亚石；Phl-金云母；Mt-磁铁矿；Rt-金红石；Ap-磷灰石；Chl-绿泥石；Ms-白云母；Qz-石英；Pyt-黄铁矿

Fig.3 Photographs of different type ores from the Furong tin deposit, South China

A-The BSE photo of primary skarn; cassiterite-garnet-hornblende-malayaite; B-The BSE photo of skarn ores; cassiterite-phlogopite-magnetite; C-The greisen-type ores under single polarizing microscope; cassiterite-muscovite-quartz-pyrite; D-The altered granite-type ores under single polarizing microscope; chlorite \altered sericite, cassiterite coexisted with chlorite and rutile; E-sulfide vein cuts through the skarn-type ore; Abbreviation: Cass-cassiterite; Gar-garnet; Hb-hornblende; Mly-malayaite; Phl-phlogopite; Mt-magnetite; Rt-rutile; Ap-apatite; Chl-chlorite; Ms-muscovite; Qz-quartz; Pyt-pyrite

铜矿与石英、萤石周围的裂隙中。

近年来不同学者采用与锡石共生的蚀变矿物白云母、金云母和角闪石 Ar-Ar 同位素定年方法,对芙蓉锡矿进行了精细定年(毛景文等,2004;彭建堂等,2007),成矿年龄主要集中在 150~160Ma。

3 样品和研究方法

本次研究对象主要是采自芙蓉白腊水矿区的 19 号矿体的矽卡岩型、锡石硫化物型、10 号矿体的蚀变花岗岩型和狗头岭矿区 54 号矿体的云英岩型矿石。流体包裹体的测试样品为与锡石、硫化物共生的石英、萤石、方解石以及后期无石英、萤石、方解石。流体包裹体的显微测温分析和激光拉曼光谱分析是在中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室的流体包裹体实验室完成。使用仪器为英国 Linkam THMSG600 冷热台,配备德国 ZEISS 集团公司 Axiolab Pol 显微镜。采用标准物质(KNO_3 、 K_2CrO_3 、 CCl_4 以及人工配制的 NaCl 标准溶液)对仪器进行温度标定,400℃时,相对标准物质误差为 $\pm 2^\circ\text{C}$, -22°C 时误差为 $\pm 1^\circ\text{C}$ 。流体包裹体测试过程中升温速率一般为 $0.2\sim 5^\circ\text{C}/\text{min}$, CO_2 包裹体 CO_2 的相变点和盐水包裹体的初熔温度和冰点温度附近升温速率为 $0.2\sim 0.5^\circ\text{C}/\text{min}$ 。利用 Linkam THMSG600 冷热台配套的 PVT 计算软件对流体包裹体进行了盐度以及密度的计算,含子晶包裹体根据 NaCl 子晶融化的温度计算盐度。选取了代表性的流体包裹体在英国 Renishaw inVia Reflex 型激光拉曼光谱仪上进行了气液相及部分子晶的成分分析。

本次工作中对 27 个石英 H、O 同位素组成和方解石 C、O 同位素组成研究。将含有一定量的石英和方解石样品进行人工破碎至 40~60 目,在双目镜下手工挑选至纯度大于 98%。石英样品经清洗-去吸附水和次生包裹体后,再用加热爆破法提取包裹体中的 H_2O ,然后用锌置换出水中的氢,采用 BrF_3 法制得 O_2 。方解石 C、O 同位素分析采用 100% 磷酸法。石英- H_2O 和方解石- H_2O 的氧同位素分馏计算分别采用 Clayton *et al.* (1972) 和 O'Neil *et al.* (1969) 的分馏公式,计算温度为矿石原生流体包裹体的平均均一温度。分析测试工作在中国地质科学院同位素实验室完成,分析质谱仪型号为 MAT251EM,分析精密密度为 $\pm 0.2\text{‰}$ 。以不同矿化类型中原生包裹体的均一温度峰值作为计算依据,计算了与石英、方解石平衡时热液流体氧同位素组成。

4 流体包裹体地球化学

4.1 流体包裹体岩相学

在芙蓉锡矿中原生包裹体主要呈孤立状分布,负晶形,一般大小为 $3\sim 120\mu\text{m}$,主要为 $6\sim 15\mu\text{m}$;次生流体包裹体形态不规则或负晶形,可见卡脖子现象,一般沿裂隙或者愈合裂隙分布,大部分小于 $8\mu\text{m}$,个别萤石中可见 $50\mu\text{m}$ 甚至

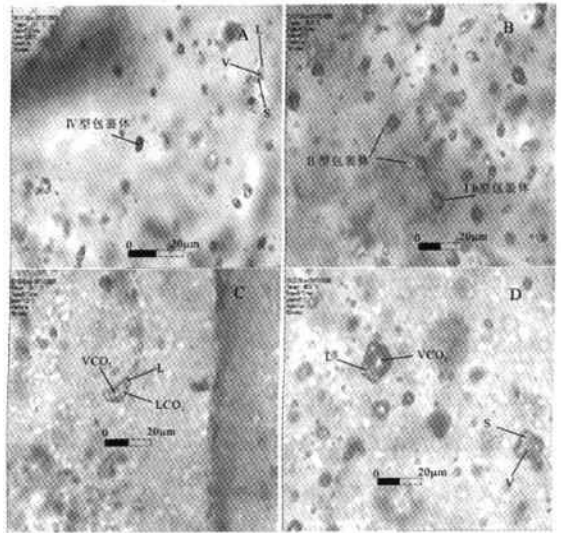


图 4 不同矿化类型中包裹体照片

A-矽卡岩型矿石中 IV 型和 III 型包裹体密切共生; B-云英岩型矿石中早期捕获的 Ib 型和 II 型包裹体; C-云英岩型矿石中 Ia 型包裹体; D-蚀变花岗岩型矿石中 Ib 型和 III 型包裹体共生于一矿物颗粒上

Fig. 4 The Photomicrographs of the fluid inclusions in quartz from difference type ores

A-The IV and III-type fluid inclusions coexist in skarn-type ores; B-The Ib and II types inclusions coexisted in greisen-type ores; C-The Ia-type fluid inclusions in the greisen-type ores; D-The Ib and III types inclusions coexist in the same host mineral in altered granit-type ores

$100\mu\text{m}$ 以上的包裹体。根据室温下包裹体特征和冷冻过程中的相态变化特征可划分为四种主要类型(图 4): CO_2 包裹体(I 型)、气液包裹体(II 型)、含子晶包裹体(III 型)和气相包裹体(IV 型)。

I 型包裹体根据 CO_2 相产状可分为 Ia 型和 Ib 型, Ia 型指室温下含液相 CO_2 (LCO_2)、气相 CO_2 (VCO_2) 和液相水溶液(L)的三相包裹体,而 Ib 型包裹体在室温下含气相 CO_2 (VCO_2) 和液相水(L)的两相包裹体,包裹体气相比例通常较高。降温到 -90°C 以下可观察到固态 CO_2 结晶。包裹体一般呈孤立分布,形态规则,负晶形,是原生包裹体,一般大小为 $4\sim 25\mu\text{m}$,气液比为 $20\%\sim 90\%$,集中在 $20\%\sim 35\%$ 。I 型包裹体主要分布于云英岩型矿石中,在锡石硫化物矿石中少有分布,蚀变花岗岩型矿石中有较多的 Ib 型包裹体。

II 型包裹体是最主要的包裹体类型,可分为原生和次生包裹体,前者大部分呈孤立分布或无规律分布,负晶形,大小 $8\sim 20\mu\text{m}$ 。后者主要沿裂隙或愈合裂隙分布,形态规则-不规则,可见卡脖子现象,加热过程中易发生爆裂,II 型包裹体广泛分布于各个成矿阶段。

表 1 芙蓉锡矿不同矿化类型中流体包裹体显微测温结果

Table 1 Summary of the fluid inclusion data for different type ores

成矿阶段	包裹体类型	$T_M CO_2 / T_{FM} (^\circ C)$	$T_H CO_2 (^\circ C)$	$T_{M clath} / T_M / T_M NaCl (^\circ C)$	$T_H (^\circ C)$	$T_D (^\circ C)$	盐度 (wt% NaCl. eqv)
云英岩型	Ia	-59.8 ~ -56.6	10.5 ~ 31.3 (V); 13.4 ~ 31.3	2.6 ~ 10.5	252 ~ 376; 257 ~ 429 (V)		0 ~ 12.5
	Ib	-63.0 ~ -57.6		2.1 ~ 11.7	354 ~ 463; 351 ~ 398 (V)		0 ~ 13.1
	II	-54.0 ~ -25.8		-19.5 ~ -0.1	209 ~ 455		0.2 ~ 22.0
	III			271 ~ 347	271 ~ 347		36.1 ~ 42.2
蚀变花岗岩型	IV				400		
	Ib	-57.0 ~ -56.8		-0.8 ~ 1.6	350 ~ 390		13.7 ~ 16.5
	II	-44.0 ~ -32.9		-3.8 ~ -0.2	245 ~ 371	329	0.3 ~ 6.1
砂卡岩型	III			241 ~ 347	260 ~ 424	300 ~ 400	34.2 ~ 42.2
	II	-57.6 ~ -46.0		-25.5 ~ -9.5	260 ~ 500	424	13.4 ~ 25.8
	III			204 ~ 417	219 ~ 463	344 ~ 450	34.4 ~ 49.442
锡石硫化物型	IV	-44.0		-0.6	453 ~ 520		1.0
	Ia	-57.6 ~ -56.0		8.3 ~ 10.4	280 ~ 345	280 ~ 300	0 ~ 3.2
	II	-46.4 ~ -25.0		-8.6 ~ -0.2	157 ~ 392		0.3 ~ 12.4
	III			207 ~ 428	207 ~ 428		32.2 ~ 50.6
成矿后期	IV	-41.7		-8.1 ~ -1.3	355 ~ 384		2.1 ~ 11.8
	II	-27.2 ~ -18.9		-12.4 ~ -0.2	100 ~ 304		0.3 ~ 16.3

注： $T_M CO_2 / T_{FM}$ ：I型包裹体 CO_2 熔化温度或 II 型、III 型和 IV 型包裹体的初熔温度； $T_H CO_2$ ：Ia 型包裹体 CO_2 相部分均一温度； $T_{M clath} / T_M / T_M NaCl$ ：I 型包裹体 CO_2 水合物熔解温度、II 型包裹体冰点温度或 III 型包裹体 NaCl 熔解温度； T_H ：包裹体完全均一温度； T_D ：包裹体爆裂温度；V：均一到气相

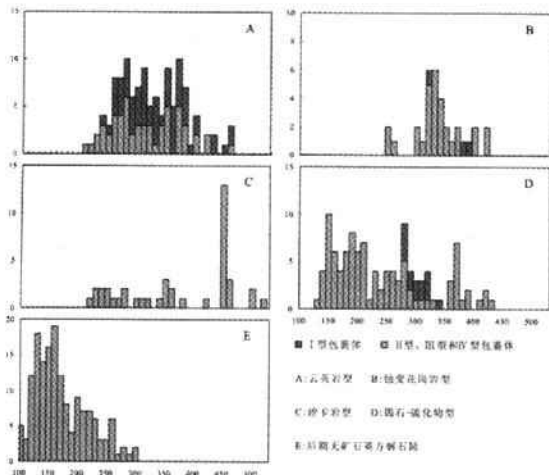


图 5 包裹体均一温度直方图

Fig. 5 Homogenization temperatures of the fluid inclusions from difference type ores

III 型包裹体：室温下可见三相或多相，即气相(V)、液相(L)、一种或多种子晶(S)，气液比小于 15%。子晶类型主

要为 NaCl (立方体型)，少量 KCl (立方体型、浑圆型) 和 $CaCl_2$ 或 $MgCl_2$ (它形)。包裹体较小，大部分为 6 ~ 10 μm ，少量达 13 ~ 18 μm ，负晶形或不规则状，孤立分布，属于原生包裹体。III 型包裹体主要分布于砂卡岩型和蚀变花岗岩型矿石中，在云英岩型矿石、锡石硫化物型矿石和无矿萤石脉中分布较少。

IV 型包裹体：含量比较少，室温可见气液两相，气液比通常大于 60%，孤立分布，负晶形。主要分布于砂卡岩型和蚀变花岗岩型矿石中。

4.2 流体包裹体显微测温结果

主要矿石类型的流体包裹体的显微测温结果见表 1 和图 5。由表 1 和图 5 可见：

砂卡岩型矿石中 III 型包裹体在测温过程中在 220 ~ 320 $^\circ C$ 左右气泡开始消失，逐渐升温，子晶开始熔化，一般在 204 ~ 417 $^\circ C$ 范围内 NaCl 熔化，接着是 KCl, $CaCl_2$ 或 $MgCl_2$ 最后熔化。大部分含子晶包裹体在子晶完全熔化前爆裂。根据 NaCl 熔化温度计算获得盐度为 34.4 wt% ~ 49.4 wt% NaCl. eqv，包裹体的均一温度为 219 ~ 463 $^\circ C$ 。气相包裹体均一温度为 453 ~ 520 $^\circ C$ ，与其相邻的含子晶包裹体均一温度为

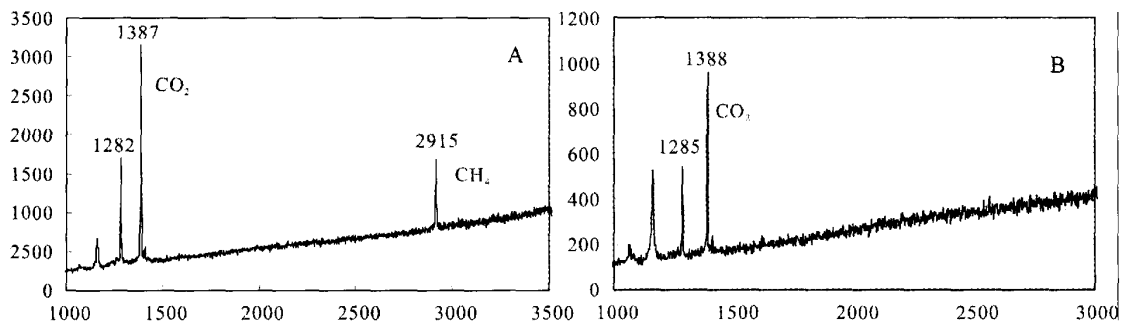


图6 云英岩型矿石和蚀变花岗岩型矿石石英中CO₂包裹体气相成分的拉曼光谱图

A-云英岩型矿石中的CO₂包裹体; B-蚀变花岗岩型矿石中的CO₂包裹体

Fig.6 The Laser Raman spectra of the CO₂ inclusions in quartz from greisen and altered granite ores

A-The CO₂-bearing fluid inclusion in greisen-type ores; B-The CO₂-bearing fluid inclusion in altered granite-type ores

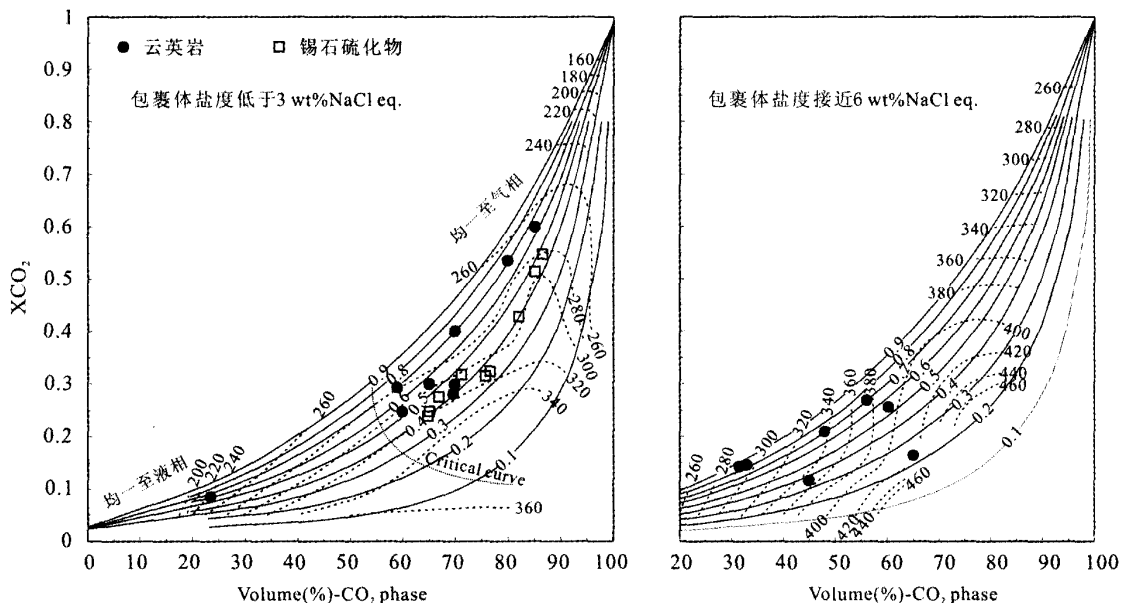


图7 CO₂-H₂O体系 T-V-X 相图,底图据 Schwartz(1989)

实线表示CO₂相密度;虚线表示均一温度

Fig.7 The T-V-X diagram of CO₂-H₂O system (after Schwartz, 1989)

Solide lines represent the density of CO₂-bearing phase. Dotted lines represent the homogenization temperatures of the fluid inclusions

461 ~ 463℃,最低均一温度范围比较接近,表明沸腾现象的存在。气液两相包裹体的初熔温度为 -57.6 ~ -46.0℃,远低于 NaCl-KCl-H₂O 体系的低共熔温度,而接近 CaCl₂-H₂O 体系,指示 Ca²⁺ 的存在。根据上述 II 型和 III 型包裹体测温结果经计算获得成矿流体密度为 0.3 ~ 1.1g/cm³。

云英岩型矿石 III 型包裹体在测温过程中气泡首先消失,包裹体以 NaCl 或不明显子晶矿物熔化的方式均一。NaCl 子晶的熔化温度为 271 ~ 347℃,根据 NaCl 子晶的熔化温度计算得盐度为 36.1 wt% ~ 42.2 wt% NaCl. eqv. CO₂包裹体

均一温度为 252 ~ 463℃,可见清晰的 CO₂三相(气相 CO₂、液相 CO₂、水溶液相),含碳相熔化温度为 -56.6 ~ -63.0℃,明显低于 CO₂三相点(-56.6℃),说明其含碳相除了 CO₂ 外,还含有其他挥发分,激光拉曼光谱分析证实为 CH₄ (图6)。含碳相密度为 0.1 ~ 0.8g/cm³。根据上述测温数据经计算获得成矿流体总密度分别为 0.6 ~ 1.0g/cm³。结合 Schwartz (1989) 相图计算获得云英岩中 CO₂ 的摩尔分数(XCO₂)为 0.04 ~ 0.6,成矿流体压力为 500 ~ 1800bar (图7,8)。气液包裹体的均一温度为 209 ~ 455℃,具有较低

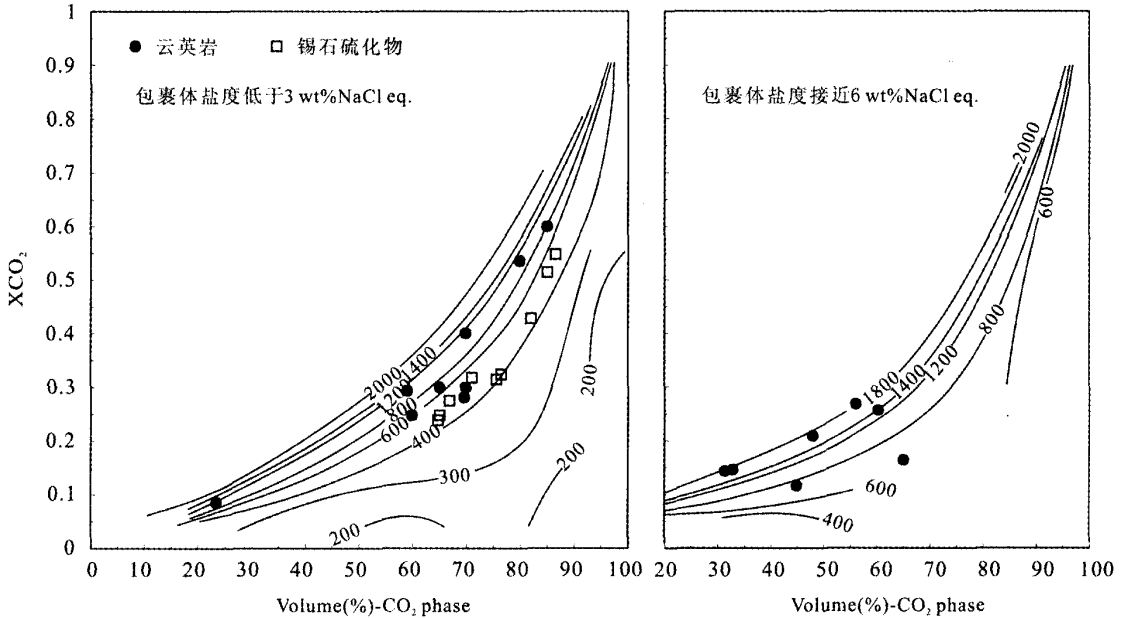


图8 CO₂-H₂O体系 P-V-X 相图,底图据 Schwartz(1989) (压力单位: bar)

Fig.8 The P-V-X diagram of CO₂-H₂O system (after Schwartz, 1989) (Pressure unit; bar)

的初熔温度(-59.8 ~ -56.6),指示 Ca²⁺ 的存在(Shepherd *et al.*, 1985)。流体包裹体的冰点温度为 -0.1 ~ -19.5℃,根据冰点温度计算获得成矿流体盐度为 0.2 wt% ~ 22.0 wt% NaCl. eqv。

蚀变花岗岩矿石中 Ib 型包裹体降温过程中未观察到液相 CO₂,但能清晰观察到 CO₂ 的熔化,表明其中 CO₂ 的含量较低(Reilly *et al.*, 1997)。CO₂ 相的熔化温度为 -57.0 ~ -56.8℃,接近 CO₂ 的三相点,对蚀变花岗岩矿石中 I 型包裹体激光拉曼分析也只显示了 CO₂ 的峰值(图 6),因此蚀变花岗岩型矿石中流体包裹体含碳相主要是 CO₂,包裹体的均一温度为 350 ~ 390℃。III 型包裹体测温过程中,200 ~ 400℃ 左右气泡消失,在 240 ~ 350℃ 范围内 NaCl 熔化,接着是 KCl, CaCl₂ 或 MgCl₂ 最后熔化,大部分含子晶包裹体在子晶完全熔化前爆裂。NaCl 熔化温度(241 ~ 347℃)指示流体的盐度为 34.2 wt% ~ 42.2 wt% NaCl. eqv, 均一温度为 260 ~ 424℃。其中与 Ib 型包裹体共生于同一矿物颗粒上的 III 型包裹体均一温度主要集中于 400℃ 左右,暗示沸腾现象的存在。气液包裹体测温结果显示具有较低的初熔温度(-44.0 ~ -32.9℃),包裹体冰点温度为 -3.8 ~ -0.2℃,指示流体的盐度为 0.3 wt% ~ 6.1 wt% NaCl. eqv。

锡石硫化物型矿石中 CO₂ 包裹体均一温度(至气相)区间为 280 ~ 345℃,含碳相密度和包裹体总密度分别为 0.4 ~ 0.6g/cm³ 和 0.5 ~ 0.7g/cm³,CO₂ 的摩尔分数为 0.2 ~ 0.5。结合 Schwartz (1989) 相图计算成矿流体压力为 400 ~ 600bar (图 7,8)。从测温数据来看,气液包裹体具有较宽的均一温度区间(157 ~ 392℃),流体密度为 0.6 ~ 0.9g/cm³,具有较宽

的盐度变化区间为 0.3 wt% ~ 12.4 wt% NaCl. eqv, 含子晶包裹体子晶为 NaCl 和 KCl,均一温度为 207 ~ 428℃,流体密度为 1.0 ~ 1.1g/cm³,盐度范围为 32.2 wt% ~ 50.6 wt% NaCl. eqv; 少量的气相包裹体测温数据显示了其具有相对偏高均一温度(355 ~ 384℃),盐度变化范围为 2.1 wt% ~ 11.8 wt% NaCl. eqv。

后期无矿脉石矿物气液包裹体初熔温度为 -27.2 ~ -18.9℃,接近 NaCl-KCl-H₂O 体系低共熔温度,其均一温度为 95 ~ 304℃,主要集中于 100 ~ 160℃ 左右,盐度相对于各类矿石呈现明显的降低趋势(图 5)。

综合上述显微测温结果可以看出,矽卡岩中流体包裹体均一温度主要集中在 400 ~ 450℃,云英岩和蚀变花岗岩的均一温度相对下降,主要分布于 250 ~ 350℃ 之间,锡石硫化物中包裹体温度进一步下降。矽卡岩型矿石中存在大量的 III 型包裹体,子晶类型为 NaCl、KCl、CaCl₂ 或 MgCl₂,表明产生矽卡岩矿化的热液是高盐度(34 wt% ~ 50 wt% NaCl. eqv)的流体,可近似用 CaCl₂(MgCl₂)-NaCl-KCl-H₂O 体系来表征。除矽卡岩型矿石中仅观察到高温高盐度流体体系外,云英岩型矿石、蚀变花岗岩和锡石硫化物型矿石中均观察到高盐度热流体和低盐度热流体共存现象。其中高盐度热流体体系为 CaCl₂(MgCl₂)-NaCl-KCl-H₂O 体系(盐度多集中在 32.2 wt% ~ 50.6 wt% NaCl. eqv),低盐度热流体体系为 CO₂-CH₄-NaCl-H₂O 体系(盐度多集中在 0.2 wt% ~ 12.4 wt% NaCl. eqv)。从成矿阶段至后期非成矿阶段,成矿流体总体具有向低温度、低盐度方向演化的趋势。

表2 不同矿石类型石英、方解石稳定同位素组成

Table 2 Stable isotopic ratios of quartz and calcite from different type ores

样品号	矿化类型	矿物	$\delta^{13}\text{C}(\text{‰})$	$\delta^{18}\text{O}(\text{‰})$	$\delta\text{D}(\text{‰})$	$\delta^{18}\text{OH}_2\text{O}(\text{‰})$	计算温度($^{\circ}\text{C}$)
WCP-1-1			-1.8	6.6		4.2	450
WCP-29(1)			-2.9	7.5		5.1	450
WCP-29(2)			-0.9	7.8		5.4	450
WCP3-10	矽卡岩型矿石	方解石	-1.5	2.8		0.4	450
WJT-4			-3.3	4.7		2.3	450
TPK			-1.5	4.4		2.0	450
WCP-2-2			-0.4	7.3		4.9	450
WCP-2-3			-1.7	5.2		2.8	450
GTL-23			-0.7	3.3		-1.0	350
GTL-25		方解石	-1.0	3.2		-1.1	350
GTL-28-2	-6.1		9.8		5.5	350	
S-10-4	-11.7		16.4		12.1	350	
GTL-55-6				10.8	-62	5.5	350
GTL-15	云英岩型矿石	石英		5.4	-88	0.1	350
GTL-19-3				-0.4	-74	-5.7	350
GTL-9-2				11.6	-89	6.3	350
TXW-20-1				12.9	-63	7.6	350
TXW-28-2				11.6	-68	6.3	350
TXW-3-6				12.2	-66	6.9	350
TXW-27-2				11.9	-72	6.6	350
FL-1			-2.4	9.6		4.8	330
GTL-26	蚀变花岗岩矿石	方解石	-3.4	7.9		3.1	330
S-10-2			-12.7	15.0		10.2	330
S-10-10			-2.1	9.0		4.2	330
WCP-26	锡石硫化物矿石	石英		3.3	-67	-4.3	280
WCP-2-4				6.3	-62	-1.3	280
WCP2-18				2.5	-67	-5.1	280
LJD-1			0.64	18.83			
LJD-2	围岩		1.83	19.39			
LJD-3			2.56	20.25			

5 稳定同位素地球化学

5.1 氢、氧同位素地球化学

表2列出了芙蓉锡矿云英岩型矿石和锡石-硫化物型矿石中石英氢、氧同位素组成,图9显示了与石英达到同位素平衡时, H_2O 的 δD 和 $\delta^{18}\text{O}$ 的分布范围。可以看出,云英岩型石英流体包裹体中 H_2O 的 $\delta^{18}\text{O}$ 主要在 $-5.7\text{‰} \sim 7.6\text{‰}$ 范围内变化,高于华南地区中生代大气降水的氧同位素组成(约为 -9‰)(蒋少涌等,2006)。锡石硫化物型石英流体包裹体中 H_2O 的 $\delta^{18}\text{O}$ 分布范围为 $-5.1\text{‰} \sim -1.3\text{‰}$,接近中生代大气降水的 $\delta^{18}\text{O}$ 。不同矿化类型中石英流体包裹体中 H_2O 的 δD 组成比较集中,为 $-88\text{‰} \sim -62\text{‰}$,与骑田岭花岗岩体石英流体包裹体中的氢同位素组成($-86\text{‰} \sim -62\text{‰}$)(毕献武等,2008)一致,而与该区大气降水的 δD 变化范围

($-50\text{‰} \sim -60\text{‰}$)(张理刚,1985;蒋少涌等,2006)存在明显差异。芙蓉锡矿云英岩型矿石样品点主要分布在岩浆水范围或靠近岩浆水,而锡石硫化物型矿石样品点则落在岩浆水与大气降水之间靠近大气降水范围内。因此,芙蓉锡矿云英岩矿化阶段成矿流体中的水应主要以岩浆水为主,锡石硫化物阶段成矿流体中的水具有岩浆水和大气降水混合的特征。

5.2 碳、氧同位素地球化学

由表2可知,矽卡岩型矿石中方解石C、O同位素组成相对均一, $\delta^{13}\text{C}$ 为 $-3.3\text{‰} \sim -0.4\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O}$ 值介于 $2.8\text{‰} \sim 7.8\text{‰}$,与方解石平衡时流体的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 为 $0.4\text{‰} \sim 5.4\text{‰}$ 。蚀变花岗岩型和云英岩型中方解石的C、O同位素组成变化范围较大,其中云英岩型中方解石的 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 分别为 $-11.7\text{‰} \sim -0.7\text{‰}$ 和 $3.2\text{‰} \sim 16.4\text{‰}$,与方解石平衡时流体

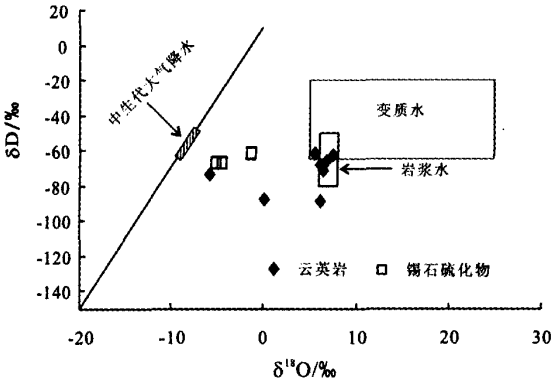


图9 不同矿化类型成矿流体的 H、O 同位素组成图 (底图据 Taylor, 1974)

Fig. 9 The δD vs. $\delta^{18}O$ diagram for the fluid inclusions of quartz (after Taylor, 1974)

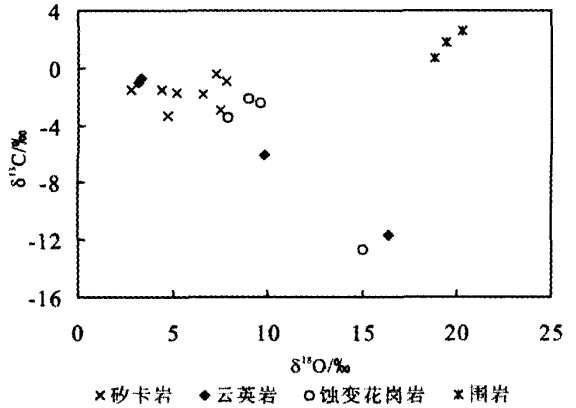


图10 方解石 C、O 同位素组成

Fig. 10 The $\delta^{13}C$ vs. $\delta^{18}O$ diagram of calcites

的 $\delta^{18}O_{H_2O}$ 为 $-1.1 \sim 12.1$ ，而蚀变花岗岩型中 $\delta^{13}C$ 、 $\delta^{18}O$ 值为 $-12.7‰ \sim -2.1‰$ 、 $7.9‰ \sim 15.0‰$ ，与方解石平衡时流体的 $\delta^{18}O_{H_2O}$ 为 $3.1‰ \sim 10.2‰$ 。围岩海相碳酸盐岩的 $\delta^{13}C$ 、 $\delta^{18}O$ 组成为 $0.64‰ \sim 2.56‰$ 和 $18.83‰ \sim 20.25‰$ 。

从上述结果可见，芙蓉锡矿不同矿化类型中方解石的 C、O 同位素组成介于幔源碳(或岩浆碳)($-3‰ \sim -9‰$) (Ohmoto, 1972)与海相碳酸盐岩之间。毛景文等(2003)对华南地区热液型锡矿床总结研究发现所有矿床中的碳同位素组成大多分布于 $-8‰ \sim 2‰$ 之间，是岩浆碳与沉积碳酸盐不同比例混合的结果。

芙蓉锡矿分布于岩体内部的云英岩型和蚀变花岗岩型矿石中方解石 $\delta^{13}C$ 值偏低，分布于岩体与围岩接触带的砂卡岩型方解石 $\delta^{13}C$ 值较高，从岩体向围岩方向，方解石的 $\delta^{13}C$ 值呈逐渐升高的趋势，暗示热液流体体系中碳从以深部来源的碳为主转化为以沉积碳酸盐地层提供的碳为主(彭建堂等, 2001)。

要矿化类型矿石流体包裹体岩相学和显微测温学研究结果可以看出，芙蓉超大型锡多金属矿床成矿流体中的高盐度 $CaCl_2$ - $NaCl$ - KCl - H_2O 流体(盐度多集中在 $13 \text{ wt}\% \sim 50 \text{ wt}\%$ $NaCl$ eqv)与骑田岭黑云母二长花岗岩成岩过程中分异出的高盐度流体具有类似的特征。

芙蓉锡多金属矿床分布在骑田岭复式岩体南部与地层的接触带上，成岩成矿年代学研究表明主成矿期为 $150 \sim 160 \text{ Ma}$ ，矿床与花岗岩具有密切的时空关系(毛景文等, 2004; 彭建堂等, 2007)。芙蓉矿床矿石 S 同位素和 He 同位素数据以及稀土元素地球化学研究显示成矿流体主要来源于花岗岩成岩过程中分异出的岩浆热流体(Li et al., 2006; 双燕等, 2006)。本文稳定同位素研究结果显示，芙蓉锡矿云英岩型成矿流体以岩浆水为主，锡石硫化物型成矿流体具有岩浆水和大气降水混合的特征，成矿流体中的碳为岩浆碳与沉积碳酸盐不同比例混合的结果。可以认为，尽管芙蓉锡矿成矿流体具有多来源特征，芙蓉锡多金属矿床的成矿流体应主要来源于骑田岭黑云母二长花岗岩岩浆结晶期后分异出的岩浆热流体。

6 讨论

6.1 骑田岭花岗岩体分异的岩浆热流体与锡成矿关系

汪雄武等(2004)研究发现骑田岭花岗岩具有普遍发育斑状结构、蠕虫结构、晶洞构造等一系列流体出溶结构构造，花岗岩中石英颗粒富含熔体包裹体和熔体-流体复合型包裹体，并与 CO_2 包裹体和高盐度包裹体共存，这些典型的岩浆-热液过渡阶段特征表明骑田岭花岗岩岩浆侵入后，岩浆分异结晶过程中能够分异出富含 CO_2 的高盐度岩浆期后热液流体。毕献武等(2008)研究表明，骑田岭黑云母二长花岗岩石英斑晶中熔融包裹体中普遍存在盐类，加热到岩浆温度时盐类熔化，形成与硅酸盐熔体共存的高盐度流体。这种成岩过程中分异出的富含 CO_2 高盐度流体为 H_2O - $NaCl$ - KCl - $CaCl_2$ 体系，盐度范围为 $32.98 \text{ wt}\% \sim 52.04 \text{ wt}\%$ $NaCl$ eqv。从本文对主

6.2 芙蓉锡矿成矿流体的演化与成矿机制

流体沸腾是重要的成矿机制，沸腾作用可由多种原因产生：1) 高温高压流体由于遭受构造断裂，使压力突然释放，造成原始均匀流体减压沸腾，形成大量气体溢出；2) 高温高压流体与低温流体相遇，使温度降低造成沸腾；3) 流体成分的变化，某些组分的增加或减少造成原始流体不混溶分离(卢焕章等, 2004)。

砂卡岩型矿石中早期密切共生的 IV 型和 III 型包裹体具有相似的均一温度，表明流体发生过沸腾(卢焕章等, 2004)。产于花岗岩体内部的云英岩矿石中同时存在早期捕获的 Ia 型和 Ib 型包裹体，且具有相似的均一温度，可以认为流体发生过不混溶(Craw et al., 1993; Ramboz et al., 1982;

Evandro *et al.*, 2006)。蚀变花岗岩型矿石中早期共生的 Ib 和 III 型包裹体具有相似的均一温度,也可以解释为流体发生沸腾。根据 CO₂ 包裹体的测温结果可知该矿区成矿作用过程中流体压力变化较大,为 500 ~ 1800bar,矿区广泛发育的断裂构造可能是导致流体压力突然释放的原因。如上所述,骑田岭花岗岩岩浆分异结晶过程中能够分异出富含 CO₂ 的高盐度岩浆流体。因此,结合上述主要矿化类型矿石流体包裹体和稳定同位素地球化学特征,可以推测芙蓉锡矿成矿流体的可能演化途径为:富含 CO₂ 的高盐度 CaCl₂-NaCl-KCl-H₂O 岩浆流体在成矿过程中遭遇矿区构造断裂造成流体减压沸腾,形成大量 CO₂ 气体溢出和富 CO₂ 相流体的分离,同时经过地表循环的低温大气降水的加入导致流体温度降低造成沸腾,从而形成富含 CO₂ 的 CO₂-CH₄-NaCl-H₂O 低盐度热液流体和 CaCl₂-NaCl-KCl-H₂O 高盐度热液流体的不混溶体系,显示了大陆内部浆控高温热液型成矿系统的典型特征(陈衍景等, 2008, 2009)。热液流体沿岩体周围裂隙对围岩和原生矽卡岩进行热液交代,在造成绢云母化、白云母化、绿泥石化等热液蚀变现象的同时,导致了大规模的锡矿化。流体的沸腾作用能够改变成矿流体、温度、盐度、pH 值以及氧化还原状态,从而降低锡在热液体系中的稳定性和溶解度,最终导致锡石沉淀(Heinrich, 1990; Müller *et al.*, 2001)。因此,减压沸腾和低温流体与高温流体混合造成的沸腾作用是导致芙蓉锡矿锡沉淀的主要机制。

7 结论

(1) 流体包裹体地球化学研究结果表明,矽卡岩型矿石中流体包裹体均一温度主要集中在 400 ~ 450℃,云英岩和蚀变花岗岩型矿石的均一温度相对下降,主要分布于 250 ~ 350℃ 之间,锡石硫化物矿石中流体包裹体温度进一步下降。成矿流体主要由高盐度 CaCl₂-NaCl-KCl-H₂O 流体和富含 CO₂ 的 CO₂-CH₄-NaCl-H₂O 低盐度流体组成,成矿流体演化过程中普遍发生沸腾作用。

(2) H、O、C 同位素组成研究结果表明,芙蓉锡矿云英岩型矿石成矿流体中的水主要以岩浆水为主,锡石硫化物型矿石成矿流体中的水具有岩浆水和大气降水混合的特征,成矿流体中的碳为岩浆碳与沉积碳酸盐不同比例混合的结果。

(3) 芙蓉锡多金属矿床的成矿流体应主要来源于骑田岭黑云母二长花岗岩岩浆结晶期后分异出的岩浆热流体。成矿作用过程中减压沸腾和低温流体与高温流体混合造成的沸腾作用是导致芙蓉锡矿锡沉淀的主要机制。

致谢 野外工作中得到湖南省地矿局湘南地质勘察院的大力支持,室内分析测试工作得到中国科学院矿床地球化学国家重点实验室秦朝建老师、郑文勤老师、周国富老师和刘世荣老师以及中国地质科学院同位素实验室罗续荣和万德芳老师的悉心帮助,对此一并表示诚挚谢意。

References

- Bai DY, Chen JC, Ma TQ and Wang XH. 2005. Geochemical characteristics and tectonic setting of Qitianling A-type granitic pluton in southeast Hunan. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 24 (4): 255 - 272 (in Chinese with English abstract)
- Bi CS, Shen XY, Xu QS., Ming KH, Sun HL and Zhang CS. 1993. Geological Characteristics of Stanniferous Granites in the Beilekuduk Tin Metallogenic Belt, Xinjiang. *Acta Petrologica et Mineralogica*, (3): 213 - 223 (in Chinese with English abstract)
- Bi XW, Li HL, Shuang Y, Hu XY, Hu RZ and Peng JT. 2008. Geochemical characteristics of fluid inclusions from Qitianling A-type granite, Hunan Province, China—tracing the source of ore forming fluid of the Furong superlarge tin deposit. *Geological Journal of China Universities*, 14 (4): 539 - 548 (in Chinese with English abstract)
- Chen J, Wang RC, Zhou JP and Ji JF. 2000. The geochemistry of Tin. Nanjing: Nanjing University Publication: 1 - 320
- Chen YJ and Li N. 2009. Nature of ore-fluids of intracontinental intrusion-related hypothermal deposits and its difference from those in island arcs. *Acta Petrologica Sinica*, 25(10): 2477 - 2508
- Chen YJ, Xiao WJ and Zhang JJ. 2008. Ore-system as a geodynamic probe. *Geology in China*, 35 (6): 1059 - 1073 (in Chinese with English abstract)
- Clayton RN, O'Neil JR and Mayeda TK. 1972. Oxygen Isotope Exchange between Quartz and Water. *Journal of Geophysical Research*, 77: 3057 - 3067
- Craw D, Teagle DAH and Belocky R. 1993. Fluid immiscibility in late-Alpine gold-bearing veins, Eastern and Northwestern European Alps. *Mineralium Deposita*, 28(1): 28 - 36
- Evandro LK, Chris H, Christophe R, André G, Candido AVM and Kazuo F. 2006. Fluid inclusion and stable isotope (O, H, C, and S) constraints on the genesis of the Serrinha gold deposit, Gurupi Belt, northern Brazil. *Mineralium Deposita*, V41(2): 160 - 178
- Fu JM, Ma CQ, Xie CF, Zhang YM and Peng SB. 2004. Zircon SHRIMP dating of the Cailing granite on the eastern margin of the Qitianling granite, Hunan, South China, and its significance. *Geology in China*, 31 (1): 96 - 100 (in Chinese with English abstract)
- Heinrich CA. 1990. The chemistry of hydrothermal tin (-tungsten) ore deposition. *Economic Geology*, 85(3): 457 - 481
- Huang GF, Gong SQ, Jiang XW, Tan SX, Li CB and Liu DH. 2003. Exploration on the ore-forming regularities of tin deposits in Qitianling area, southern Hunan. *Geological Bulletin of China*, 22 (6): 445 - 451 (in Chinese with English abstract)
- Huang GF, Zeng QW, Wei SL, Xu YM, Hou MS and Kang WQ. 2001. Geological characteristics and ore-controlling factors of the Furong orefield, Qitianling, Hunan. *Chinese Geology*, 28 (10): 30 - 34 (in Chinese with English abstract)
- Jiang SY, Zhao KD, Jiang YH, Ling HF and Ni P. 2006. New type of tin mineralization related to granite in South China; Evidence from mineral chemistry, element and isotope geochemistry. *Acta Petrologica Sinica*, 22(10): 2509 - 2516 (in Chinese with English abstract)
- Li JD, Bai DY, Wu GY, Che QJ, Liu YR and Ma TQ. 2005. Zircon SHRIMP dating of the Qitianling granite, Chenzhou, southern Hunan, and its geological significance. *Geological Bulletin of China*, 24(5): 411 - 414 (in Chinese with English abstract)
- Li ZL, Hu RZ, Peng JT, Bi XW and Li XM. 2006. Helium isotope geochemistry of ore-forming fluids from Furong tin orefield in Hunan Province, China. *Resource Geology*, 56(1): 9 - 15

- Li ZL, Hu RZ, Yang JS, Peng JT, Li XM and Bi XW. 2007. He, Pb and S isotopic constraints on the relationship between the A-type Qitianling granite and the Furong tin deposit, Hunan Province, China. *Lithos*, In Press, Corrected Proof: 331
- Lu HZ, Fan HR, Ni P, Ou GX, Shen K and Zhang WH. 2004. *Fluid Inclusions*. Beijing: Science Press, 1 - 487 (in Chinese)
- Mao JW, Li XF, Bernd L, Chen W, Lan XM and Wei SL. 2004. ^{40}Ar - ^{39}Ar dating of tin ores and related granite in Furong tin orefield, Hunan Province, and its geodynamic significance. *Mineral Deposits*, 23(2): 164 - 175 (in Chinese with English abstract)
- Mao JW, Wang ZL, Li HM, Wang CY and Chen YC. 2003. Carbon and oxygen isotope components in the Permian Basalt-hosted copper deposit in Ludian Area, Yunnan: Implication for the mineralization process. *Geological Review*, 49(6): 610 - 615 (in Chinese with English abstract)
- Müller B, Frischknecht R, Seward T, Heinrich C and Gallegos WC. 2001. A fluid inclusion reconnaissance study of the Huanuni tin deposit (Bolivia), using LA-ICP-MS micro-analysis. *Mineralium Deposita*, V36(7): 680 - 688
- Nilson BF and Márcia MA. 1998. Granite-ore deposit relationships in Central Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*, 11(5): 427 - 438
- Ohmoto H. 1972. Systematics of Sulfur and Carbon Isotopes in Hydrothermal Ore Deposits. *Economic Geology*, 67(5): 551 - 578
- O'Neil JR, Clayton RN and Mayeda TK. 1969. Oxygen isotope fractionation in divalent metal carbonates. *The Journal of Chemical Physics*, 51: 5547 - 5558
- Peng JT, Hu RZ, Bi XW, Dai TM, Li ZL, Li XM, Shuang Y, Yuan SD and Liu SR. 2007. ^{40}Ar / ^{39}Ar isotopic dating of tin mineralization in Furong deposit of Hunan Province and its geological significance. *Mineral Deposits*, 26(3): 237 - 248 (in Chinese with English abstract)
- Peng JT and Hu RZ. 2001. Carbon and oxygen isotope systematics in the Xikuangshan giant antimony deposit, Central Hunan. *Geological Review*, 47(1): 34 - 41 (in Chinese with English abstract)
- Peng JT, Zhou MF, Hu RZ, Shen NP, Yuan SD, Bi XW, Du AD and Qu WJ. 2006. Precise molybdenite Re-Os and mica Ar-Ar dating of the Mesozoic Yaogangxian tungsten deposit, central Nanling district, South China. *Miner Deposita*, 41: 661 - 669
- Qu XM, Hou ZQ, Zhou SG and Tang SH. 2002. The age and tectonic setting of Lianlong Sn-bearing granite in Western Sichuan province. *Acta Geoscientia Sinica*, 23(3): 223 - 228 (in Chinese with English abstract)
- 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. *Chemical Geology*, 37(1-2): 29 - 48
- Reilly CO, Jenkin CRT, Feely M, Alderton DHM and Fallick AE. 1997. A fluid inclusion and stable isotope study of 200Ma of fluid evolution in the Galway Granite, Connemara, Ireland. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 129(2): 120 - 142
- Schwartz MO. 1989. Determining phase volumes of mixed CO_2 - H_2O inclusions using microthermometric measurements. *Mineralium Deposita*, 24(1): 43 - 47
- Shepherd TJ, Rankin AH and Alderton DHM. 1985. A practical guide to fluid inclusion studies. Blackie; Distributed in the USA by Chapman and Hall, Glasgow, New York, xi, 1 - 239
- Shuang Y, Bi XW, Hu RZ, Peng JT, Li ZL, Li XM, Yuan SD and Qi YQ. 2006. REE geochemistry of hydrothermal calcite from Furong tin polymetallic deposit and its indication of source of hydrothermal ore-forming fluid. *J Mineral Petrol*, 26(2): 57 - 65 (in Chinese with English abstract)
- Taylor HP. 1974. The Application of Oxygen and Hydrogen Isotope Studies to Problems of Hydrothermal Alteration and Ore Deposition. *Economic Geology*, 69(6): 843 - 883
- Wang XW, Wang XD, Liu JQ and Chang HL. 2004. Relationship of Qitianling granite to Sn mineralization in Hunan province. *Geological Science and Technology Information*, 23(2): 1 - 12 (in Chinese with English abstract)
- Wei SL, Zeng QW, Xu YM, Lan XM, Kang WQ and Liao XY. 2002. Characteristics and ore prospects of tin deposits in the Qitianling area, Hunan. *Geology in China*, 29(1): 67 - 75 (in Chinese with English abstract)
- Xu YM, Hou MS, Liao XY and Ao ZW. 2000. Deposit types and prospect for prospecting of Sn deposits in Furong ore field, Chenzhou. *Hunan Geology*, 19(2): 95 - 100 (in Chinese with English abstract)
- Zhang LG. 1985. The application of stable isotopes in geological sciences. Xi'an; The Shangxi Scientifica publication, 1 - 267
- Zhao KD, Jiang SY, Jiang YH and Wang RC. 2005. Mineral chemistry of the Qitianling granitoid and the Furong tin ore deposit in Hunan Province, South China; Implication for the genesis of granite and related tin mineralization. *European Journal of Mineralogy*, 17(4): 635 - 648
- Zhao ZH, Bao ZW, Zhang BY and Xiong XL. 2000. The crust-mantle interaction geodynamics setting of Shizhuyuan super-large W polymetallic deposit. *Science in China (Series D)*, 30 (suppl.): 161 - 168 (in Chinese)
- Zheng JJ and Jia BH. 2001. Geological characteristics and related tin-polymetallic mineralization of the Qitianling granite complex in Southern Hunan Province. *Geology and Mineral Resources of South China*, (4): 50 - 57 (in Chinese with English abstract)
- Zhu JC, Huang GF, Zhang PH, Li FC and Rao B. 2003. On the emplacement age and material sources for the granites of Cailing Superunit, Qitianling pluton, South Hunan Province. *Geological Review*, 49(3): 245 - 252 (in Chinese with English abstract)
- Zhu JC, Zhang H, Xie CF, Zhang PH and Yang C. 2005. Zircon SHRIMP U-Pb geochronology, petrology and geochemistry of the Zhujianshui Granite, Qitianling pluton, Southern Hunan Province. *Geological Journal of China Universities*, 11(3): 335 - 342 (in Chinese with English abstract)

附中文参考文献

- 柏道远, 陈建超, 马铁球, 王先辉. 2005. 湘东南骑田岭岩体 A 型花岗岩的地球化学特征及其构造环境. *岩石矿物学杂志*, 24(4): 255 - 272
- 毕承思, 沈湘元, 徐庆生, 明奎海, 孙惠礼, 张春生. 1993. 新疆贝勒库都克锡矿带含锡花岗岩地质特征. *岩石矿物学杂志*, (3): 213 - 223
- 毕献武, 李鸿莉, 双燕, 胡晓燕, 胡瑞忠, 彭建堂. 2008. 骑田岭 A 型花岗岩流体包裹体地球化学特征-对芙蓉超大型锡矿成矿流体来源的指示. *高校地质学报*, 14: 539 - 548
- 陈骏, 王汝成, 周建平, 季骏峰. 2000. 锡的地球化学. 南京大学出版社, 南京, 1 - 320
- 陈衍景, 李诺. 2009. 大陆内部浆控高温热液矿床成矿流体性质及其与岛弧区同类矿床的差异. *岩石学报*, 25(10): 2477 - 2508
- 陈衍景, 肖文交, 张进江. 2008. 成矿系统: 地球动力学的有效探针. *中国地质*, 35(6): 1059 - 1073
- 付建明, 马昌前, 谢才富, 张业明, 彭松柏. 2004. 湖南骑田岭岩体东缘菜岭岩体的锆石 Shrimp 定年及其意义. *中国地质*, 31(1): 96 - 100
- 黄革非, 龚述清, 蒋希伟, 谭双喜, 黎传标, 刘东红. 2003. 湘南骑

- 田岭锡矿成矿规律探讨. 地质通报, 22(6): 445 - 451
- 黄革非, 曾钦旺, 魏绍六, 许以明, 侯茂松, 康卫清. 2001. 湖南骑田岭芙蓉矿田锡矿地质特征及控矿因素初步分析. 中国地质, 28(10): 30 - 34
- 蒋少涌, 赵葵东, 姜耀辉, 凌洪飞, 倪培. 2006. 华南与花岗岩有关的一种新类型的锡成矿作用: 矿物化学、元素和同位素地球化学证据. 岩石学报, 22(10): 2509 - 2516
- 李金冬, 柏道远, 伍光英, 车勤建, 刘耀荣, 马铁球. 2005. 湘南郴州地区骑田岭花岗岩锆石 Shrimp 定年及其地质意义. 地质通报, 24(5): 411 - 414
- 卢焕章, 范宏瑞, 倪培, 欧光习, 沈昆, 张文准. 2004. 流体包裹体. 北京: 科学出版社, 1 - 487
- 毛景文, 李晓峰, Bernd Lehmann, 陈文, 蓝晓明, 魏绍六. 2004. 湖南芙蓉锡矿床锡矿石和有关花岗岩的⁴⁰Ar-³⁹Ar 年龄及其地球动力学意义. 矿床地质, 23(2): 164 - 175
- 毛景文, 王志良, 李厚民, 王成玉, 陈毓川. 2003. 云南鲁甸地区二叠纪玄武岩中铜矿床的碳氧同位素对成矿过程的指示. 地质论评, 49(6): 610 - 615
- 彭建堂, 胡瑞忠, 毕献武, 戴撞谟, 李兆丽, 李晓敏, 双燕, 袁顺达, 刘世荣. 2007. 湖南芙蓉锡矿床⁴⁰Ar/³⁹Ar 同位素年龄及地质意义. 矿床地质, 26(3): 237 - 248
- 彭建堂, 胡瑞忠. 2001. 湘中锡矿山超大型锡矿床的碳、氧同位素体系. 地质论评, 47(1): 34 - 41
- 曲晓明, 侯增谦, 周书贵, 唐绍华. 2002. 川西连龙含锡花岗岩的时代与形成构造环境. 地球学报, 23(3): 223 - 228
- 双燕, 毕献武, 胡瑞忠, 彭建堂, 李兆丽, 李晓敏, 袁顺达, 齐有强. 2006. 芙蓉锡矿方解石稀土元素地球化学特征及其对成矿流体来源的指示. 矿物岩石, 26(2): 57 - 65
- 汪雄武, 王晓地, 刘家齐, 常海亮. 2004. 湖南骑田岭花岗岩与锡成矿的关系. 地质科技情报, 23(2): 1 - 12
- 魏绍六, 曾钦旺, 许以明, 蓝晓明, 康卫清, 廖兴钰. 2002. 湖南骑田岭地区锡矿床特征及找矿前景. 中国地质, 29(1): 67 - 75
- 许以明, 侯茂松, 廖兴钰, 敖宗伟. 2000. 郴州芙蓉矿田锡矿类型及找矿远景. 湖南地质, 19(2): 95 - 100
- 张理刚. 1985. 稳定同位素在地质科学中的应用. 陕西科学技术出版社, 西安, 1 - 267
- 赵振华, 包志伟, 张伯友, 熊小林. 2000. 柿竹园超大型钨多金属矿床形成的壳幔相互作用背景. 中国科学(D 辑), 30(增刊): 161 - 168
- 郑基俭, 贾宝华. 2001. 骑田岭岩体的基本特征及其与锡多金属成矿作用关系. 华南地质与矿产, (4): 50 - 57
- 朱金初, 黄革非, 张佩华, 李福春, 饶冰. 2003. 湘南骑田岭岩体菜岭超单元花岗岩侵入年龄和物质来源研究. 地质论评, 49(3): 245 - 252
- 朱金初, 张辉, 谢才富, 张佩华, 杨策. 2005. 湘南骑田岭竹枳水花岗岩的锆石 SHRIMP U-Pb 年代学和岩石学. 高校地质学报, 11(3): 335 - 342