

广西大厂矿田高峰锡多金属矿床流体包裹体研究*

赵海^{1,2,3} 苏文超^{1**} 沈能平¹ 谢鹏^{1,2} 蔡佳丽^{1,2} 甘文志⁴

ZHAO Hai^{1,2,3}, SU WenChao^{1**}, SHEN NengPing¹, XIE Peng^{1,2}, CAI JiaLi^{1,2} and GAN WenZhi⁴

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 550081

2. 中国科学院大学 北京 100049

3. 铜仁学院 铜仁 554300

4. 广西高峰矿业有限责任公司 南丹 547200

1. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

3. Tongren University, Tongren 554300, China

4. Guangxi Gaofeng Mining Company, Nandan 547200, China

2017-11-30 收稿, 2018-07-13 改回.

Zhao H, Su WC, Shen NP, Xie P, Cai JL and Gan WZ. 2018. Fluid inclusion study of the Gaofeng tin-polymetallic deposit in the Dachang ore field, Guangxi, China. *Acta Petrologica Sinica*, 34(12): 3553 - 3566

Abstract The Dachang tin-polymetallic district, Guangxi, China, is one of the largest tin ore district in the world and contains the Lamo Zn-Cu proximal skarn deposit, the Tongkeng-Changpo and Gaofeng tin-base metal deposits, and the Huile and Dafulou black shale-hosted cassiterite-sulfide deposits. They are hosted by Devonian carbonate-rich sediments near the underlying Cretaceous (91 ~ 96Ma) Longxianggai granite. The Gaofeng deposit in the district occurs in the Middle Devonian reef limestone with higher grade ore and giant resource of Sn. The mineralization includes the early ore stage of cassiterite-arsenopyrite-pyrrhotite and the late ore stage of carbonate-sulfide-sulfosalt. Petrography, microthermometry, and Laser Raman spectroscopy, combined with scanning electron microscope-cathodoluminescence (SEM-CL) analyses of fluid inclusions are used to characterize the chemical evolution of ore fluids at the Gaofeng deposit. Two types of fluid inclusions are recognized in quartz and cassiterite: CO₂-CH₄ vapor-rich fluid inclusions are mainly observed in quartz and cassiterite associated with cassiterite-arsenopyrite-pyrrhotite stage and have high homogenization temperatures of 360 ~ 410°C and salinities of 3% ~ 6% NaCleqv, whereas two-phase, liquid-rich aqueous fluid inclusions only occur in quartz related to sulfide-sulfosalt-carbonate stage and have relatively low homogenization temperatures ranging from 270 to 310°C and salinities of 3% ~ 6% NaCleqv. The range of salinity for all fluid inclusions is similar to those of CO₂ vapor-rich fluid inclusions (7% ~ 9% NaCleqv) in diopside and garnet in the Lamo skarn Zn-Cu deposit nearby the Gaofeng deposit. Oxygen and hydrogen isotopes of ore fluids from quartz and cassiterite indicate magmatic water in origin. Base on the physical and chemical evolution of ore fluids, it is concluded that the mineralizing fluids for the Gaofeng deposit were probably derived from intermediate density, supercritical single-phase fluid that exsolved from the deep crystallizing granite. This magmatic fluid reacted with carbonate-rich host rocks in the depth that led to phase segregation to form brine and vapor-like fluid. Vapor contraction and cooling of vapor-like fluids may deposit cassiterite and arsenopyrite, and followed by sulfides and sulfosalts at the Gaofeng deposit.

Key words Ore-forming fluid; Fluid inclusion; Gaofeng tin-polymetallic deposit; Dachang ore field, Guangxi

摘要 广西大厂锡多金属矿田是世界著名的锡矿产地之一。矿田内绝大部分锡锌资源量分布在西成矿带的高峰和长坡-铜坑两个矿床之中,其中赋存在中泥盆统生物礁灰岩中的高峰100号体以其品位高(Sn 1.79%、Zn 10.1%、Pb 5.21%、Sb

* 本文受国家自然科学基金项目(41672080、41272113)、中国科学院地球化学研究所杰出人才基金和中国科学院国家外国专家局创新团队国际合作伙伴计划(KZZD-EW-TZ-20)联合资助。

第一作者简介:赵海,男,1986年生,博士生,矿床地球化学专业, E-mail: zhaohaichenxi@163.com

** 通讯作者:苏文超,男,1965年生,研究员,长期从事热液化学与矿床地球化学研究, E-mail: suwenchao@vip.gyig.ac.cn

4.8%、Ag 235g/t)、规模大(矿石量超过1300万吨)而在整个大厂矿田中占据非常重要的地位。本文在扫描电镜-阴极发光(SEM-CL)图像分析的基础上,对高峰锡多金属矿床成矿早期锡石-毒砂-磁黄铁矿阶段和成矿晚期硫化物-硫盐-碳酸盐阶段的流体包裹体岩相学、显微测温学及其气相成分的激光 Raman 光谱进行了系统研究。结果表明,成矿早期锡石-毒砂-磁黄铁矿阶段石英和锡石中主要发育富含 CO₂ 和 CH₄ 气相流体包裹体,其均一温度和盐度分别为 360~410℃和 3%~6% NaCleqv;成矿晚期硫化物-硫盐-碳酸盐阶段石英中则仅发育气-液两相盐水流体包裹体,具有相对低的均一温度(270~310℃)和盐度(3%~6% NaCleqv)。石英和锡石的 H-O 同位素组成指示成矿流体主要来源于岩浆热液。对比矿田内其他矿床,进一步发现高峰矿床富 CO₂ 气相流体的盐度(3%~6% NaCleqv)与拉么砂卡岩型 Zn-Cu 矿床富 CO₂ 气相流体的盐度(7%~9% NaCleqv)相近,认为高峰矿床与拉么矿床可能具有相同的成矿流体来源,两者均来源于深部岩浆房中分异出的超临界流体。高峰矿床成矿流体可能主要来源于深部砂卡岩阶段富 CO₂ 气相流体的压缩和冷却(vapor contraction and cooling)。流体冷却过程可能是锡石-硫化物成矿的主要控制因素。高峰矿床-200m 中段以上矿体,锡石和石英中的流体包裹体以富 CO₂ 和 CH₄ 气相流体包裹体为主,而缺失多子晶流体包裹体组合,推测高峰矿床-200m 中段以下可能存在富含成矿金属的高密度卤水,从而形成高品位的锡多金属脉状矿体或砂卡岩型 Zn-Cu 矿体。

关键词 成矿流体;流体包裹体;高峰锡多金属矿床;广西大厂矿田

中图法分类号 P618.44

广西大厂矿田产有世界级的超大型锡多金属矿床,已累计探明 Sn 储量超过 150 万吨,并伴生有 W、Mo、Bi、Cu、Pb、Zn、Ag、Sb、As、In 等多种金属和稀有金属元素(陈毓川等,1993)。自二十世纪八十年代以来,国内外众多学者对大厂矿田锡多金属矿床的地质特征(陈毓川等,1993;叶绪孙等,1996;韩发等,1997;梁婷等,2008)、矿物学(黄民智等,1988;陈毓川等,1993;李锡林和赵汝松,1994;梁婷等,2008)、同位素地球化学(Fu *et al.*, 1991;陈毓川等,1993;Zhao *et al.*, 2002, 2007; Pašava *et al.*, 2003; Fan *et al.*, 2004; Cai *et al.*, 2007; 梁婷等, 2008; Cheng and Peng, 2014)、成岩成矿时代(陈毓川等,1993;王登红等,2004;蔡明海等,2005, 2006a, b; 李华芹等,2008;梁婷等,2011;王新宇等,2015)以及流体包裹体(李荫清和陈伟十,1989;Fu *et al.*, 1993;陈毓川等,1993;李明琴,1995;Pašava *et al.*, 2003; Cai *et al.*, 2007; 梁婷等,2008; Cheng, 2013; 谢鹏等,2017)等方面开展了大量的研究工作,取得了一系列重要成果和认识,并提出了岩浆-热液(陈毓川等,1993;叶绪孙等,1996;梁婷等,2008)、共生-热水沉积(韩发等,1997)以及热水沉积-岩浆热液叠加改造(秦德先等,2002)等多种成因观点。以往的研究工作主要涉及长坡-铜坑、拉么、大福楼、灰乐、亢马等锡多金属矿床,而对高峰矿床的研究程度较低,尤其是成矿流体化学性质、演化及其成矿过程的研究仍然十分薄弱。以往对高峰矿床流体包裹体的研究仅限于+250m 中段以上,而目前该矿床的开采深度已接近-300m,因此,有必要对该矿床深部成矿流体性质进行系统的研究。本文在矿石显微岩相学结构的基础上,采用单颗粒石英扫描电镜-阴极发光(SEM-CL)图像、流体包裹体岩相学与显微测温学、激光 Raman 光谱等分析方法,对高峰矿床-200m 中段锡石-硫化物成矿阶段锡石和石英中的流体包裹体进行了系统研究,探讨了高峰矿床成矿流体从深部至浅部的演化过程,为指导矿区的找矿实践提供新的思路。

1 区域地质背景

大厂锡多金属矿田位于丹(南丹)-池(河池)成矿带的中部,处于江南古陆西南缘与右江盆地北缘的丹池褶皱带内。区域内出露地层有泥盆系、石炭系、二叠系、三叠系和第四系等。矿区主要出露泥盆系和石炭系地层,为一套碎屑岩-碳酸盐岩-硅质岩建造,其中泥盆系地层是区内锡多金属矿床的主要赋矿层位。区域构造演化主要经历了海西期拉张拗陷、印支期-燕山期挤压变形和燕山晚期花岗质岩浆侵入(徐明等,2011)。矿田构造主要由 NW 向褶皱和 NS 向基底深大断裂(多被燕山晚期的花岗斑岩和闪长玢岩岩墙充填)组成(图 1)。NW 向褶皱构造形成于印支-燕山期,多为南西翼较陡、北东翼较缓的不对称背斜,甚至倒转。在背斜轴部常发育平行于轴向的逆冲断层。NS 向基底断裂大致以一定间距呈右行雁行排列,并发生垂向断块运动,形成一系列隆起区和拗陷区(刘继顺等,2016)。

区内岩浆活动以中-酸性侵入岩为主,出露面积较小,主要为矿田中部的笼箱盖复式花岗岩岩体以及长坡-铜坑矿床两侧的花岗斑岩岩脉(东岩墙)和闪长玢岩岩脉(西岩墙)。笼箱盖复式岩体的主体为燕山晚期黑云母花岗岩(91~97Ma)(蔡明海等,2006a;李华芹等,2008;梁婷等,2011),后期有似斑状黑云母花岗岩的侵位,具有多期次多阶段侵入特点。以笼箱盖花岗岩侵入体为中心,矿田内发育多种矿化类型,岩体顶部见有云英岩型 W 矿化;岩体与碳酸盐岩围岩接触带通常发育近砂卡岩型 Zn-Cu 矿化,如拉么、杉木冲等锌铜矿床,远离岩体的东西两侧发育 Sn-Zn-Pb-Sb 矿化,如西侧的长坡-铜坑、巴力、高峰等锡多金属矿床,东侧的大福楼、灰乐、亢马等锡多金属矿床(图 1)。近年来铜坑矿区大树脚-黑水沟矿段和亢马矿区的深部钻孔资料揭示,在锡石-硫化物矿体之下,通常发育砂卡岩化或产有砂卡岩型铜锌矿体(矿化)(范森葵等,2010;刘继顺等,2016)。高精度成岩成

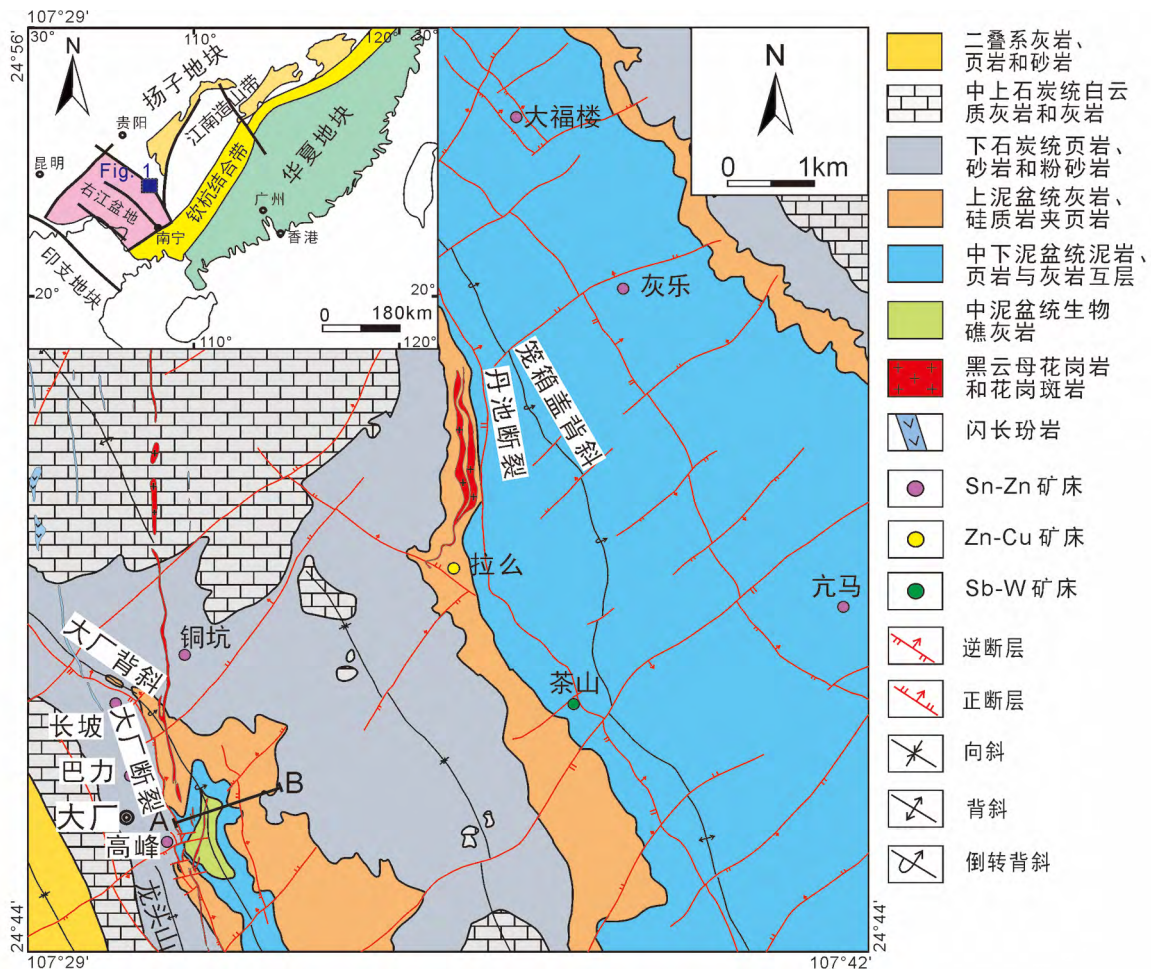


图1 大厂锡多金属矿田地质图(据陈毓川等,1993修改)

Fig. 1 Geological map for the Dachang tin-polymetallic ore district (modified after Chen *et al.*, 1993)

矿年代学研究表明,无论是锡多金属矿床(如长坡-铜坑),还是矽卡岩型锌铜矿床(如拉么),其成矿时代(91~96Ma)与笼箱盖花岗岩侵入体的成岩年龄(91~97Ma)非常一致,表明锡多金属成矿作用与花岗岩有关的岩浆热液活动具有密切的成因关系(王登红等,2004;蔡明海等,2006b;李华芹等,2008;王新宇等,2015)。

2 矿床地质特征

高峰矿床位于大厂矿田西成矿带的南端(图1),主要由100号矿体构成。矿区主要出露中、上泥盆统和下石炭统的碎屑岩-碳酸盐岩-硅质岩地层。中泥盆统纳标组生物礁灰岩和罗富组钙质泥岩与泥灰岩构成大厂背斜的核部,呈NNW向延长的椭圆形穹丘,西翼陡东翼缓,长轴与背斜走向一致,其中纳标组生物礁灰岩是100号矿体的主要赋矿层位(图2)。矿区内出露的岩浆岩主要为花岗斑岩岩墙,呈南北走向侵入并切穿了100号矿体。矿体与花岗斑岩岩墙的接触界面截然,而矿体并未被岩墙所破坏。最新同位素年代学研究

表明,高峰矿床100号矿体锡石U-Pb年龄(91~93Ma, LA-ICP-MS; Guo *et al.*, 2018)与花岗斑岩岩脉的成岩年龄(91Ma, 锆石U-Pb; 蔡明海等, 2006a)一致,表明矿体和花岗斑岩岩墙是近乎同时形成的。矿床与燕山期岩浆热液活动具有密切的成因关系。

矿区褶皱和断裂构造主要为近NS向的龙头山断裂和近NNW向的大厂倒转背斜和大厂断裂(图1)。龙头山断裂和大厂断裂不仅共同控制了生物礁灰岩的分布,是重要的导矿构造,成矿晚期则被花岗斑岩脉所充填(苏亚汝等,2007)。大厂断裂为逆掩-脆韧性断裂带,且多位于倒转褶皱轴部,在受到后期构造叠加改造时,形成赋矿条件良好的平移断层与层间破碎带(陈毓川等,1993)。上述有利的岩性和构造组合共同控制了100号超大型矿体的产出。

高峰矿床100号矿体为一不规则的“S”型似层状矿体,局部呈透镜状,产于大厂背斜轴部的生物礁灰岩之中(梁婷等,2008)。另有一些似层状、块状和透镜状矿体产于礁灰岩盖层与礁体之间的断层破碎带或岩溶构造中(周志辉,2015)。矿体以致密块状硫化物矿石为主,其中锡石占

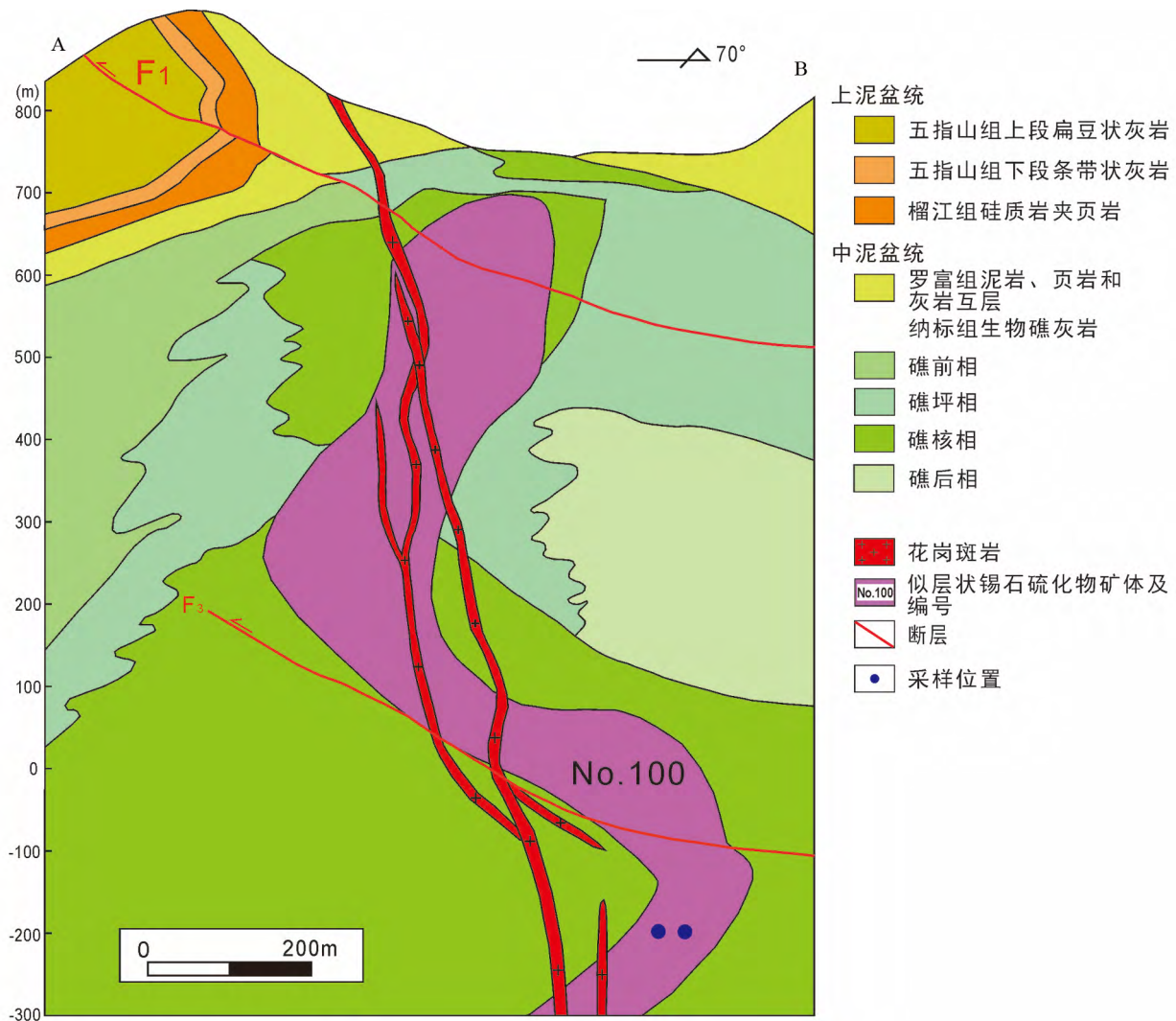


图2 大厂锡多金属矿田高峰矿床剖面图(据苏亚汝等,2007;周志辉,2015修改)

Fig. 2 Cross-section of the Gaofeng deposit in the Dachang tin-polymetallic ore field (modified after Su *et al.*, 2007; Zhou, 2015)

2.43% 硫化物占62.58% 硫酸盐占20.39%(张起钻,1999)。矿石中Sn的平均品位为1.79%,Zn为10.10%,Pb为5.21%,Sb为4.80%,同时含有较高的Cd(700×10^{-6})、In(310×10^{-6})、Ag(157×10^{-6})和Au(0.3×10^{-6}) (鄂清平等,1998)。主要的矿石矿物为锡石、铁闪锌矿、毒砂、磁黄铁矿、黄铁矿、脆硫锑铅矿和白铁矿等,脉石矿物主要为石英、方解石、白云石和白云母等。

根据野外地质特征和矿物共生组合,将该矿床成矿作用从早到晚划分为两个成矿阶段(图3):(1)锡石-毒砂-磁黄铁矿主成矿阶段,该阶段早期沉淀矿物主要由锡石、石英和毒砂等组成,含有少量磁黄铁矿和黄铁矿等,除磁黄铁矿外其它矿物均呈自形且晶体较大,各矿物之间没有明显的交代和穿切关系;晚期沉淀矿物主要为锡石、石英、黄铁矿、磁黄铁矿、毒砂、铁闪锌矿和脆硫锑铅矿及少量黄铜矿等矿物(图4a,b);(2)硫化物-硫酸盐-碳酸盐阶段,主要由黄铁矿、毒砂、脆硫锑铅矿、闪锌矿、白铁矿、石英和方解石等矿物组成,呈

脉状产于生物礁灰岩的裂隙之中(图4c,d)。矿区内围岩蚀变较为简单,生物礁灰岩普遍见有大理岩化,在礁灰岩深部出现透闪石化,近矿围岩蚀变主要为硅化和碳酸盐化等。

3 流体包裹体研究

3.1 样品特征与分析方法

本次研究样品主要采自高峰矿区100号矿体-200m中段采坑,矿石类型主要为致密块状锡石-硫化物矿石和硫化物-硫酸盐-碳酸盐脉状矿石(图4)。镜下观察表明,致密块状矿石主要由锡石、毒砂、石英、闪锌矿、磁黄铁矿和脆硫锑铅矿及少量黄铁矿等矿物组成(图4b,e-g),形成于锡石-毒砂-磁黄铁矿主成矿阶段。石英呈自形-半自形粒状,与锡石、毒砂和磁黄铁矿密切共生(图4e,f和5a-c)。锡石一般呈自形-半自形,以米黄色和浅褐色为主,生长环带发育。这些矿

成矿期/阶段	锡石-硫化物成矿期	
	锡石-毒砂-磁黄铁矿阶段	硫化物-硫盐-碳酸盐阶段
锡石	■■■■■	■■■■■
毒砂	■■■■■	■■■■■
石英	■■■■■	■■■■■
磁黄铁矿	■■■■■	■■■■■
黄铁矿	■■■■■	■■■■■
黄铜矿	■■■■■	■■■■■
闪锌矿	■■■■■	■■■■■
脆硫锑铅矿	■■■■■	■■■■■
硫锑铅矿	■■■■■	■■■■■
白云石	■■■■■	■■■■■
白铁矿	■■■■■	■■■■■
方解石	■■■■■	■■■■■

图3 高峰矿床主要矿物生成顺序表

Fig.3 Paragenetic sequence of the main minerals in the Gaofeng deposit

物通常又被闪锌矿和脆硫锑铅矿等矿物所包裹或充填(图4e-g)。硫化物-硫盐-碳酸盐脉状矿石主要由石英、方解石、闪锌矿、毒砂及少量脆硫锑铅矿和黄铁矿等矿物组成(图

4d、图5d) 形成于硫化物-硫盐-碳酸盐阶段。石英多呈半形-他形,与闪锌矿、毒砂和脆硫锑铅矿紧密共生,在石英晶体边缘偶见有平行于晶体边缘生长的细粒他形锡石小颗粒(图5e)。在硫化物-硫盐-石英脉的边缘常见有方解石和白云石等碳酸盐矿物,呈脉状生长,其内部见有少量的闪锌矿。

选取致密块状锡石-硫化物和硫化物-硫盐-碳酸盐脉状矿石样品,磨制双面抛光的流体包裹体片(厚度约200μm)。首先,采用扫描电镜-阴极发光(SEM-CL)高分辨图像分析技术,获取石英单晶体的生长环带,划分石英晶体的生长期次,并判断其与锡石和硫化物之间的生成时间顺序关系。然后,通过流体包裹体填图,厘定流体包裹体的世代。在此基础上,采用流体包裹体显微测温、单个包裹体激光 Raman 光谱成分分析等技术手段,分别测定不同期次石英晶体中各世代流体包裹体的均一温度、盐度及其气相成分等。整个实验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完成。SEM-CL 采用日本电子株式会社 JSM-7800F 型热场发射扫描电子显微镜。流体包裹体观察和显微测温学分析使用英国 Linkham 公司 THMSG 600 型冷热台和配有成像分析

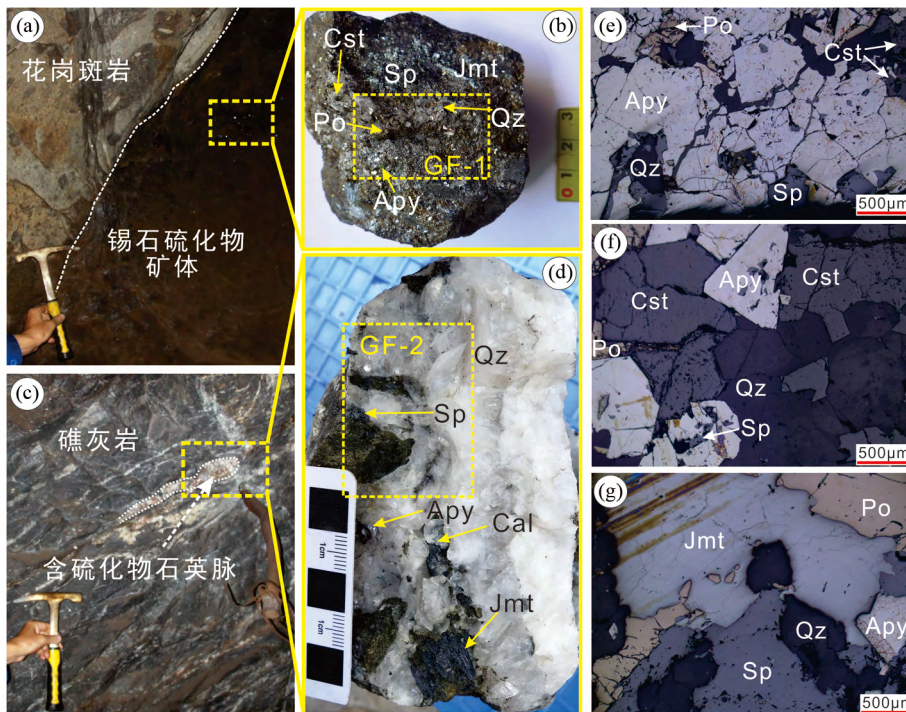


图4 高峰矿床矿石和显微岩相学特征

(a) -200m 中段 100 号矿体与花岗斑岩的接触关系; (b) -200m 中段生物礁灰岩中的锡石-硫化物块状矿石(样号 GF-1),主要矿物为锡石、毒砂、磁黄铁矿、脆硫锑铅矿和石英; (c、d) -200m 中段硫化物-硫盐-石英-方解石脉状矿石(样号 GF-2),主要矿物为闪锌矿、脆硫锑铅矿、少量毒砂、石英和碳酸盐脉; (e、f) 锡石-毒砂-磁黄铁矿阶段的毒砂、锡石、石英和磁黄铁矿被晚期的闪锌矿交代; (g) 锡石-毒砂-磁黄铁矿阶段早期形成的毒砂和磁黄铁矿被后期形成的闪锌矿和脆硫锑铅矿及石英交代。Qz-石英; Cst-锡石; Apy-毒砂; Sp-闪锌矿; Po-磁黄铁矿; Jmt-脆硫锑铅矿; Cal-方解石

Fig.4 Photographs and micro-photographs of ores from the Gaofeng deposit

(a) the contact boundary between granite porphyry and No.100 orebody (-200m); (b) cassiterite-arsenopyrite-quartz ores in (a) (-200m); (c, d) sulfide-sulfosalt ores from the carbonated-rich hosted rocks (-200m); (e, f) the early stage of arsenopyrite, cassiterite and quartz was replaced by the late stage of sphalerite; (g) the early stage of arsenopyrite and pyrrhotite was replaced by late stage of sphalerite, quartz and jamesonite. Qz-quartz; Cst-cassiterite; Apy-arsenopyrite; Sp-sphalerite; Po-pyrrhotite; Jmt-jamesonite; Cal-calcite

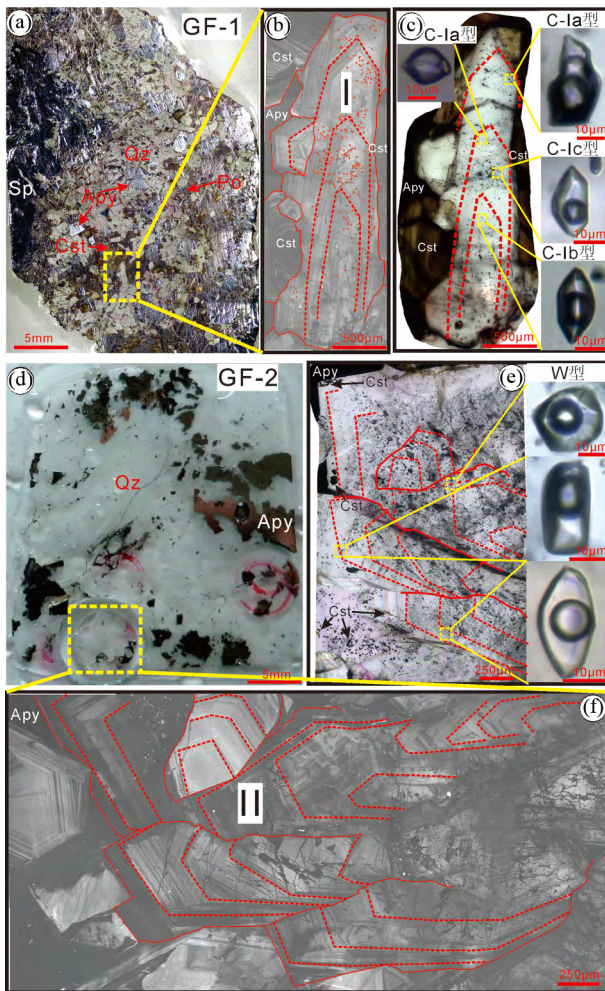


图5 高峰矿床不同期次石英中的流体包裹体显微照片
致密块状锡石-硫化物矿石中(a-c, 样品 GF-1)和硫化物-硫盐-石英-方解石脉状矿石中(d-f, 样品 GF-2)石英晶体的SEM-CL图像及其流体包裹体显微照片

Fig. 5 Micro-photographs of ores and fluid inclusions in quartz from the Gaofeng deposit

Micro-photographs of ore and SEM-CL image of quartz and fluid inclusions in quartz from the early stage of cassiterite-arsenopyrite-pyrrhotite (a-c, sample GF-1) and from the late stage of sulfide-sulfosalt-carbonate (d-f, sample GF-2)

系统的标准显微镜。实验之前,用人工合成流体包裹体国际标样对冷热台进行了校正。在低温($< 50^{\circ}\text{C}$)和高温($> 100^{\circ}\text{C}$)条件下,仪器误差分别为 $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 和 $\pm 2^{\circ}\text{C}$ 。单个流体包裹体的气相成分分析采用英国 Renishaw 公司的 InVia Reflex 型显微共焦激光拉曼光谱仪,氦离子激光器波长为 514nm,激光功率 20mW,空间分辨率为 $1\mu\text{m}$,扫描时间为 30~60s,扫描范围大多选择 $150\sim 4000\text{cm}^{-1}$ 。

3.2 流体包裹体类型及其岩相学特征

石英的阴极发光图像分析显示(图 5b, f),高峰矿床不同成矿阶段的石英均发育生长环带。致密块状锡石-硫化物

矿石中与锡石密切共生的石英晶体(第 I 期石英),一般发育良好且完整的生长环带(图 5a, b),从晶体核部至边缘具有一致的阴极发光特征,表明石英晶体形成于单一生长阶段。石英晶体生长环带普遍发育气液比不同的流体包裹体组合,暗示这些流体包裹体可能是在流体不混溶区捕获的,其中气-液两相流体包裹体通常多见于石英晶体的内部环带,而气相流体包裹体则见于外部生长环带,或沿石英晶体中切割生长环带的微裂隙面分布(图 5c)。硫化物-硫盐-碳酸盐脉状矿石中的石英晶体(第 II 期石英),呈梳状生长,晶体的核部裂纹较为发育,生长环带不明显(图 5f)。在该期石英晶体的内部仅发育气-液两相流体包裹体(图 5e)。

根据流体包裹体在室温下的相态和充填度,结合 SEM-CL 图像和激光 Raman 光谱分析,将高峰矿床石英和锡石晶体中流体包裹体分为两大类:

(1) $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ 流体包裹体(C型):在室温下(20°C),流体包裹体由气相和液相组成,主要见于致密块状锡石-硫化物矿石的石英和锡石晶体中。根据流体包裹体气液比例、降温-冷冻过程中的相态变化以及激光 Raman 气相成分分析,又将该类流体包裹体分为富 CO_2 气相流体包裹体(C-I a型)、含 CO_2 两相流体包裹体(C-I b型)和含 CH_4 两相流体包裹体(C-I c型)三个亚类:

富 CO_2 气相流体包裹体(C-I a型):在室温下(20°C),流体包裹体通常可见 CO_2 液相和气相以及盐水溶液(图 5c),部分流体包裹体仅见 CO_2 气相和盐水溶液,但在降温和冷冻过程中,流体包裹体总是出现 CO_2 液相,并可观察到 CO_2 固相(干冰),升温过程可依次观察到固态 CO_2 的熔化、 CO_2 水合物的形成和熔化及其 CO_2 部分均一现象。富 CO_2 气相流体包裹体数量约占 C 型流体包裹体的 50%~70%。原生流体包裹体呈负晶形,直径一般为 $10\sim 50\mu\text{m}$,气液比为 60%~95%,沿石英晶体生长环带分布(图 5b, c)。激光拉曼光谱分析显示,流体包裹体气相成分主要为 CO_2 和 CH_4 (图 6a)。

含 CO_2 两相流体包裹体(C-I b型):室温下(20°C),流体包裹体由气相和液相组成(图 5c)。在降温过程中,流体包裹体有时出现 CO_2 液相,也可观察到 CO_2 固相(干冰),升温过程可依次观察到固态 CO_2 的熔化和 CO_2 水合物的形成及熔化现象。激光拉曼光谱分析显示,流体包裹体的气相成分主要为 CH_4 和 CO_2 (图 6b, e)。流体包裹体的气液比变化较大,一般为 15%~45%,直径一般为 $10\sim 80\mu\text{m}$,多呈负晶形,沿石英晶体生长环带分布(图 5b, c)。

含 CH_4 两相流体包裹体(C-I c型):室温下流体包裹体可见气相和液相(图 5c)。在降温和冷冻过程中,气相部分很难观察到相态的变化。激光拉曼光谱分析发现,流体包裹体的气相成分主要为 CH_4 和少量 CO_2 (图 6c, f)。流体包裹体的气液比变化较大,一般为 15%~45%,直径一般为 $10\sim 20\mu\text{m}$,多呈负晶形,沿石英晶体生长环带分布(图 5b, c),或呈不规则状分布于锡石中。

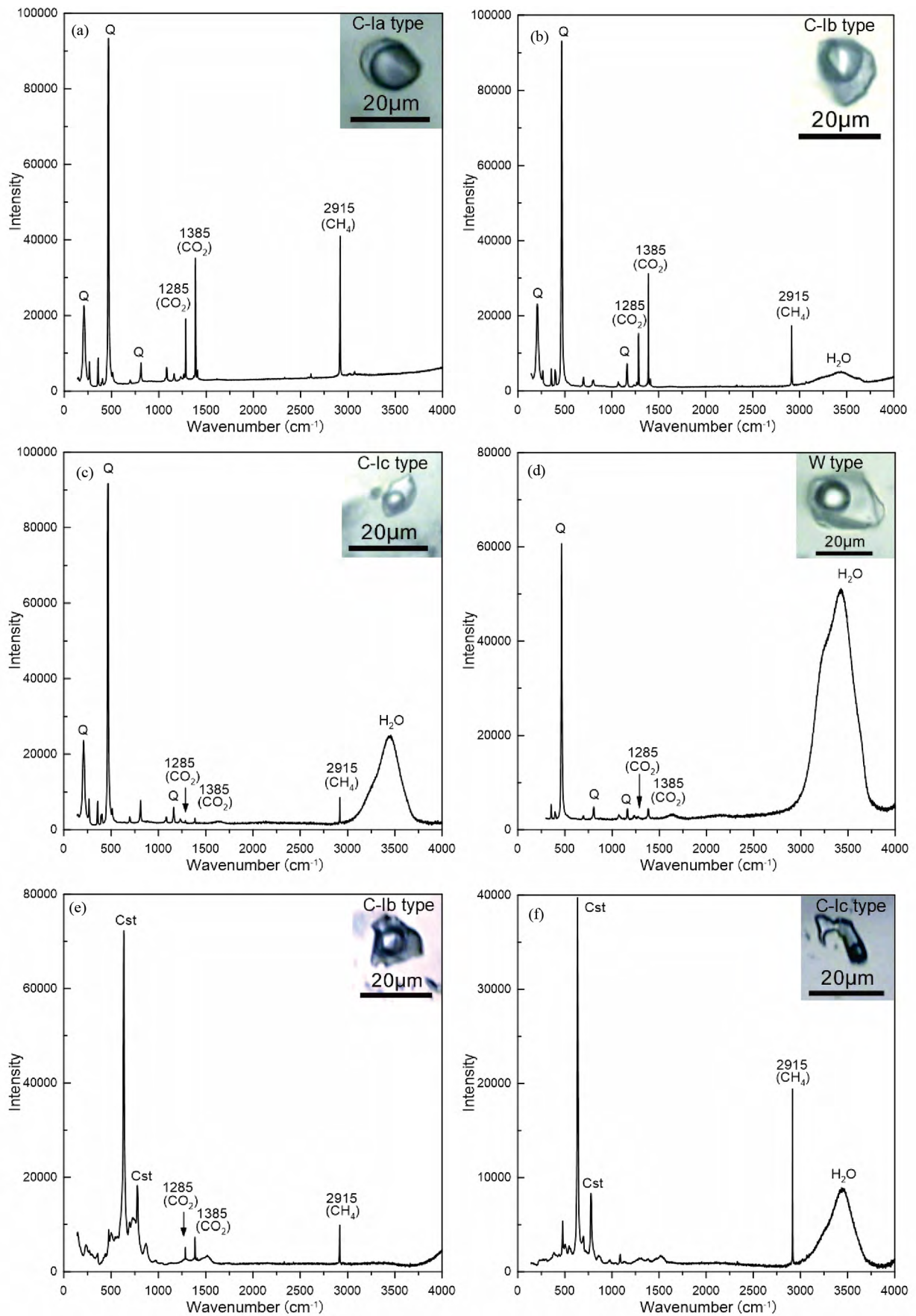


图6 高峰矿床石英和锡石中不同类型流体包裹体的激光拉曼光谱图

(a) 锡石-毒砂-磁黄铁矿阶段石英(第 I 期)中的富 CO₂ 气相流体包裹体(C-I a 型); (b) 第 I 期石英中的含 CO₂ 两相流体包裹体(C-I b 型); (c) 第 I 期石英中的含 CH₄ 两相流体包裹体(C-I c 型); (d) 硫化物-硫盐-碳酸盐阶段石英(第 II 期)的气液两相盐水溶液包裹体(W 型); (e) 锡石-毒砂-磁黄铁矿阶段锡石中的含 CO₂ 两相流体包裹体(C-I b 型); (f) 锡石-毒砂-磁黄铁矿阶段锡石中的含 CH₄ 两相流体包裹体(C-I c 型). Q-石英; Cst-锡石

Fig. 6 The Laser Raman spectra of representative fluid inclusions in quartz and cassiterite from the Gaofeng deposit

(a) CO₂ vapor-rich fluid inclusions (C-I a type) in quartz associated with the cassiterite-arsenopyrite-pyrrhotite stage; (b) CO₂-bearing fluid inclusions (C-I b type) in quartz associated with the cassiterite-arsenopyrite-pyrrhotite stage; (c) CH₄-bearing fluid inclusions (C-I c type) in quartz associated with the cassiterite-arsenopyrite-pyrrhotite stage; (d) aqueous-rich fluid inclusions (W type) in quartz associated with the sulfide-sulfosalt-carbonate stage; (e) C-I b type fluid inclusions in cassiterite associated with the cassiterite-arsenopyrite-pyrrhotite stage; (f) C-I c type fluid inclusions in cassiterite. Q-quartz; Cst-cassiterite

(2) 气-液两相盐水溶液包裹体(W 型): 流体包裹体仅见于硫化物-硫盐-石英脉型矿物的石英之中。室温下由气相和盐水溶液两相组成(图 5e), 直径一般为 15 ~ 25 μm, 气液比变化较小, 为 20% ~ 30%, 多呈负晶形, 沿石英晶体生长环带分布(图 5e, f)。激光拉曼光谱分析表明, 流体包裹体中的气相成分主要为 H₂O 和少量的 CO₂(图 6d)。

3.3 流体包裹体显微测温学

利用冷热台对高峰矿床锡石-毒砂-磁黄铁矿主成矿阶段和成矿晚期硫化物-硫盐-碳酸盐阶段石英和锡石中流体包裹体的均一温度和盐度进行了测定, 其结果见表 1 和图 7。

富 CO₂ 气相流体包裹体(C-I a 型): 在降温-冷冻-升温过程中, 石英中流体包裹体可以明显观察到 CO₂ 固相(干冰)的形成与熔化、CO₂ 水合物的形成与熔化及其 CO₂ 部分均一现象, 其固相 CO₂ 的熔化温度为 -61.5 ~ -57.9℃(表 1), 低于纯 CO₂ 的三相点(-56.6℃)。激光 Raman 光谱分析显示, 该类流体包裹体的气相成分除 CO₂ 之外, 还含有较高的 CH₄(图 6a), CO₂/CH₄ 比值(Raman 峰面积比)范围为 0.28 ~ 0.48。CO₂ 水合物的熔化温度为 0.1 ~ 10.0℃, 计算盐度为 0.21% ~ 15.42% NaCleqv(Diamond, 1992), 其峰值为 4.0% ~ 6.0% NaCleqv(图 7b)。CO₂ 部分均一温度为 14.4 ~ 25.4℃, 全部均一到气相。在加热均一过程中, 部分流体包裹体发生爆裂, 140 余个未爆裂流体包裹体的完全均一温度为 260 ~ 400℃, 峰值为 300 ~ 370℃, 均一到气相。根据 Brown and Lamb (1989) 方程计算获得流体的总密度为 0.29 ~ 0.66 g/cm³。与石英密切共生的锡石中, 流体包裹体的固态 CO₂ 熔化温度为 -59.1 ~ -57.0℃, CO₂ 水合物熔化温度为 8.2 ~ 8.3℃, 计算盐度为 3.38% ~ 3.57% NaCleqv。CO₂ 部分均一温度为 25.2 ~ 25.7℃, 均一到气相, 其完全均一温度介于 350 ~ 360℃ 之间, 流体总密度为 0.49 ~ 0.60 g/cm³。

含 CO₂ 两相流体包裹体(C-I b 型): 在冷冻过程中, 石英中流体包裹体可以观察到 CO₂ 固相(干冰)的形成, 其固态 CO₂ 的熔化温度为 -61.5 ~ -57.7℃。CO₂ 水合物熔化温度为 0.3 ~ 9.9℃, 计算盐度为 1.03% ~ 15.21% NaCleqv。在升温过程中, 由于 CO₂ 气-液相界限模糊, 很难精确测定 CO₂ 部分均一温度, 少数包裹体的 CO₂ 部分均一温度为 18.5 ~ 20.5℃, 均一至气相。198 个流体包裹体的完全均一温度

介于 241 ~ 420℃ 之间, 峰值为 330 ~ 400℃, 均一至液相, 流体总密度为 0.54 ~ 0.92 g/cm³。锡石中 9 个流体包裹体的固态 CO₂ 熔化温度为 -59.6℃。CO₂ 水合物熔化温度为 2.6 ~ 9.5℃, 对应盐度为 1.03% ~ 12.50% NaCleqv, 其完全均一温度为 315 ~ 400℃, 均一至液相, 计算流体总密度为 0.77 ~ 0.86 g/cm³。激光 Raman 光谱分析显示, 流体包裹体的气相成分主要为 CO₂ 和 CH₄(图 6b, e), CO₂/CH₄ 比值范围为 0.54 ~ 1.16。

含 CH₄ 两相流体包裹体(C-I c 型): 在降温和冷冻过程中, 流体包裹体的气相部分很难观察到相态的变化, 激光拉曼光谱分析发现, 其气相成分主要为 CH₄ 和少量 CO₂(图 6c, f)。部分流体包裹体可以明显观察到冰晶的初熔, 其初熔温度(Te)为 -38 ~ -26℃, 属于 NaCl-FeCl₂-H₂O 体系。石英中 73 个流体包裹体冰点温度为 -13.2 ~ -0.2℃, 计算盐度为 0.35% ~ 17.08% NaCleqv, 峰值为 3.0% ~ 6.0% NaCleqv。所有流体包裹体都均一至液相, 均一温度为 225 ~ 400℃, 峰值为 360 ~ 390℃, 计算流体总密度为 0.49 ~ 0.95 g/cm³。锡石中少数流体包裹体的固态 CO₂ 熔化温度为 -60.5 ~ -56.6℃, 初熔温度为 -38 ~ -35℃, 29 个流体包裹体的冰点温度为 -8.0 ~ -1.6℃, 对应盐度为 2.74% ~ 11.70% NaCleqv。所有流体包裹体均一到液相, 其均一温度为 291 ~ 420℃ 之间, 峰值 380 ~ 400℃, 流体总密度为 0.49 ~ 0.83 g/cm³。

气-液两相盐水溶液包裹体(W 型): 流体包裹体的初熔温度为 -26 ~ -23℃, 属于 NaCl-KCl-H₂O 体系。65 个流体包裹体的冰点温度变化范围为 -4.1 ~ -1.8℃, 计算盐度为 3.06% ~ 6.59% NaCleqv, 峰值 3.0% ~ 5.0% NaCleqv。在加热过程, 所有包裹体都均一至液相, 均一温度介于 175 ~ 330℃ 之间, 峰值 270 ~ 310℃, 计算流体总密度为 0.69 ~ 0.92 g/cm³。

以上研究表明, 高峰矿床锡石-毒砂-磁黄铁矿主成矿阶段, 成矿流体以高温(360 ~ 410℃)、低盐度(3% ~ 6% NaCleqv)、富 CO₂ 和 CH₄ 为主要特征; 成矿晚期硫化物-硫盐-碳酸盐阶段, 成矿流体则具有相对较低的温度(270 ~ 310℃), 而盐度变化不大(3% ~ 5% NaCleqv)。从成矿早期到晚期, 总体上成矿流体由高温、富含 CO₂ 和 CH₄, 向中温、贫 CO₂ 的方向演化。对比矿区内其他矿床, 进一步发现高峰矿床锡石-毒砂-磁黄铁矿阶段富 CO₂ 气相流体的温度(360

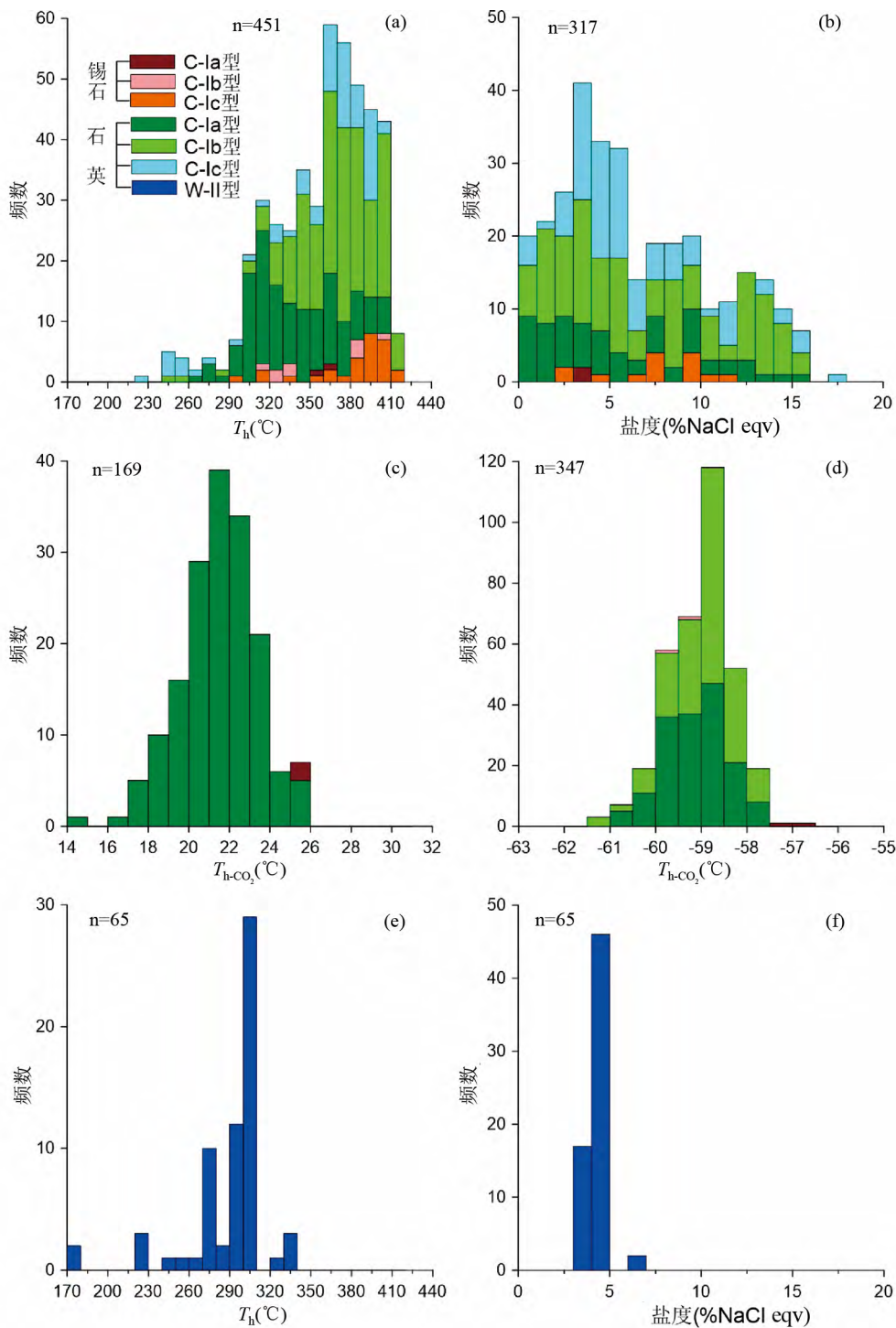


图7 高峰矿床流体包裹体显微测温结果

第 I 期石英和锡石晶体中流体包裹体的均一温度直方图 (a) , 盐度直方图 (b) 及 CO_2 部分均一温度直方图 (c) 和固态 CO_2 熔化温度直方图 (d) ; 第 II 期石英晶体中流体包裹体的均一温度直方图 (e) 和盐度直方图 (f)

Fig. 7 Microthermometric results of fluid inclusions in quartz and cassiterite from the Gaofeng deposit

Histograms of homogenization temperatures (a) , salinities (b) , CO_2 homogenization temperatures (c) and solid CO_2 melting temperatures (d) of fluid inclusions in quartz and cassiterite associated with the early stage of cassiterite-arsenopyrite-pyrrhotite from the Gaofeng deposit; homogenization temperatures (e) and salinities (f) of fluid inclusions in quartz associated with the late stage of sulfide-sulfosalt-carbonate

表1 高峰矿床石英和锡石中流体包裹体显微测温结果

Table 1 Microthermometric results of fluid inclusions in quartz and cassiterite from the Gaofeng deposit

成矿阶段	矿物	包裹体类型 (测试数量)	T_e	T_{m-CO_2}	$T_{m-clath}$	T_{h-CO_2}	T_{m-ice}	T_{h-LV}	T_{h-LV} 峰值	盐度 (wt% NaCleqv)	密度 (g/cm ³)
		C-I a (140)	-61.5 ~ -57.9	0.1 ~ 10	14.4 ~ 25.4	260 ~ 400 (V)	300 ~ 370	0.21 ~ 15.42	0.29 ~ 0.66		
	石英	C-I b (198)	-61.5 ~ -57.7	0.3 ~ 9.9	18.5 ~ 20.5	241 ~ 420 (L)	330 ~ 400	1.03 ~ 15.21	0.54 ~ 0.92		
	锡石-毒砂- 磁黄铁矿	C-I c (73)	-38 ~ -26	8.2 ~ 8.3	25.2 ~ 25.7	225 ~ 400 (L)	360 ~ 390	0.35 ~ 17.08	0.49 ~ 0.95		
		C-I a (4)	-59.1 ~ -57.0	2.6 ~ 9.5		350 ~ 360 (V)	350 ~ 360	3.38 ~ 3.57	0.49 ~ 0.60		
	锡石	C-I b (9)	-59.6			315 ~ 400 (L)	380 ~ 390	1.03 ~ 12.50	0.77 ~ 0.86		
		C-I c (29)	-38 ~ -35			291 ~ 420 (L)	380 ~ 400	2.74 ~ 11.70	0.49 ~ 0.83		
	硫化物-硫酸- 碳酸盐	W (65)	-26 ~ -23			175 ~ 330 (L)	270 ~ 310	3.06 ~ 6.59	0.69 ~ 0.92		

注: T_{m-CO_2} 为固态 CO_2 的初始融化温度; T_e 为冰的初始融化温度; $T_{m-clath}$ 为 CO_2 水合物的融化温度; T_{h-CO_2} 为 CO_2 部分均一温度; T_{m-ice} 为冰晶最后融化温度; T_{h-LV} 为完全均一温度; T_{h-LV} 为完全均一温度; V-均一至气相; L-均一至液相

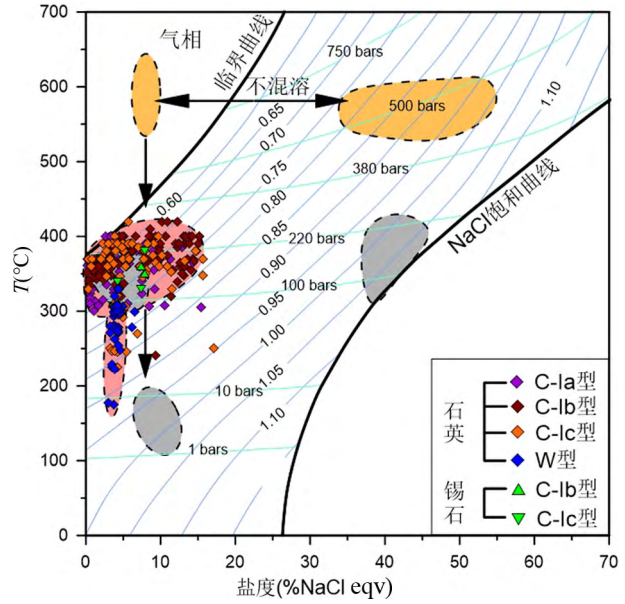


图8 高峰矿床流体包裹体均一温度-盐度关系图解(据 Bodnar, 1983; Atkinson, 2002)

图中灰色区域为大厂矿田亢马矿床流体包裹体数据投影范围(谢鹏等, 2017), 黄色区域为大厂矿田拉么矿床流体包裹体数据投影范围(Fu et al., 1993), 粉红色区域为高峰矿床流体包裹体数据投影范围

Fig. 8 The relationship between homogenization temperature and salinity of fluid inclusions for the Gaofeng deposit (after Bodnar, 1983; Atkinson, 2002)

Gray field shows the range of data of fluid inclusions from the Kangma deposit in the Dachang ore district (Xie et al., 2017), yellow field indicates the range of data of fluid inclusions from the Lamo deposit in the Dachang ore district (Fu et al., 1993), pink field is the range of data of fluid inclusions from the Gaofeng deposit (this study)

~410°C) 和盐度(3% ~ 6% NaCleqv) 变化范围, 与谢鹏等(2017)报道的亢马锡多金属脉状矿床同类流体的温度(340 ~ 390°C) 和盐度(3% ~ 6% NaCleqv) 变化范围相似, 也与拉么矽卡岩型 Zn-Cu 矿床富 CO_2 气相流体的盐度(7% ~ 9% NaCleqv) 相近(图8)(Fu et al., 1993), 认为高峰矿床和拉么矿床成矿流体可能具有相同的来源, 两者可能均来源于深部岩浆房中分异出的超临界流体。这种超临界流体在上升过程中交代深部的碳酸盐岩地层并导致流体不混溶, 形成富 CO_2 气相流体和高盐度卤水。富 CO_2 气相流体的压缩和冷却(vapor contraction and cooling; Heinrich et al., 2004) 可能是高峰矿床富 CO_2 气相流体主要来源。

4 讨论

4.1 成矿流体来源与演化

前人已对高峰矿床 100 号矿体中石英和锡石的氧同位素及其流体包裹体中的氢同位素组成进行了测定。石英的

$\delta^{18}\text{O}$ 为 13.6‰ ~ 16.2‰ δD 为 -73‰ ~ -48‰; 锡石的 $\delta^{18}\text{O}$ 为 4.9‰ ~ 6.6‰ δD 为 -106‰ ~ -56‰ (李蘩, 2002; 谭泽模等, 2014)。本文根据石英和锡石中的流体包裹体平均均一温度(分别为 350°C 和 400°C), 利用 Clayton *et al.* (1972) 的石英-水和张理刚等(1990)的锡石-水氧同位素平衡分馏方程, 计算获得与石英和锡石平衡水的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 值, 分别为 7‰ ~ 10‰ 和 8‰ ~ 10‰, 即高峰矿床成矿流体的氢氧同位素组成 ($\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}} = 7\text{‰} \sim 10\text{‰}$ $\delta\text{D} = -106\text{‰} \sim -48\text{‰}$) 均落入岩浆水范围内。Zhao *et al.* (2002, 2007) 和梁婷等(2008)对高峰矿床 100 号矿体硫化物和硫盐等矿物中的氢、氩同位素组成进行了分析, $^3\text{He}/^4\text{He}$ 和 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 比值分别为 1.0 ~ 3.0Ra 和 312 ~ 446, 说明该矿床成矿流体主要来源于岩浆热液, 并有地幔流体的加入。同位素年代学研究表明, 高峰矿床 100 号矿体的锡石 U-Pb 年龄为 91 ~ 93Ma (LA-ICP-MS; Guo *et al.*, 2018), 与笼箱盖黑云母花岗岩的成岩年龄 (91 ~ 97Ma) (锆石 U-Pb; 梁婷等, 2011) 和花岗斑岩脉的成岩年龄 (91Ma) (锆石 U-Pb; 蔡明海等, 2006a) 高度吻合, 进一步说明高峰矿床成矿流体主要来源于与花岗岩有关的岩浆热液。

前人对黑云母花岗岩石英斑晶中的熔体和流体包裹体研究表明, 岩浆热液具有高温 (~700°C)、中等盐度 (10% NaCleqv)、贫 CO_2 的地球化学特征 (陈毓川等, 1993), 可能代表从花岗岩岩浆熔体中分离出来的中等密度超临界流体 (图 9a, b, 流体 A); 在近矽卡岩地段, 这种高温热液交代碳酸盐岩地层后, 形成石榴子石、透辉石、硅灰石和符山石等矽卡岩矿物, 并产生大量的 CO_2 进入热液体系。石榴子石和透辉石中的流体包裹体研究表明 (Fu *et al.*, 1993), 在矽卡岩阶段, 成矿流体经历了流体不混溶过程, 形成富 CO_2 气相流体 ($T_h = 554 \sim 628^\circ\text{C}$, 盐度 = 7% ~ 9% NaCleqv) 和高密度卤水 ($T_h = 530 \sim 610^\circ\text{C}$, 盐度 = 34% ~ 54% NaCleqv) 两个端元 (图 9a, b, 流体 B); 富 CO_2 气相流体受压缩和冷却后, 可以形成类似于高峰矿床锡石-毒砂-磁黄铁矿主成矿阶段富 CO_2 气相流体 ($T_h \approx 400^\circ\text{C}$, 盐度 = 4% ~ 6% NaCleqv) (图 9a, b, 流体 C) 进一步压缩和冷却, 则可能形成硫化物-硫盐-碳酸盐阶段的流体 ($T_h \approx 300^\circ\text{C}$, 盐度 = 3% ~ 5% NaCleqv) (图 9a, b, 流体 D)。

近年来大厂矿田深部钻孔资料揭示, 在锡石-硫化物矿体之下, 通常发育矽卡岩化蚀变或产有矽卡岩型锌铜矿体 (矿化), 如长坡-铜坑锡多金属矿床深部的 94 ~ 96 号矿体和亢马矿床 1 号矿体 (范森葵等, 2010; 刘继顺等, 2016)。流体包裹体研究显示, 拉么矽卡岩型 Zn-Cu 矿床 (Fu *et al.*, 1993) 和亢马脉状锡多金属矿床 (谢鹏等, 2017) 的石英中主要发育典型的流体包裹体沸腾组合, 即富 CO_2 气相流体包裹体与多子晶流体包裹体共存, 而高峰矿床 -200m 中段以上矿体, 锡石和石英中的流体包裹体则以富 CO_2 气相流体包裹体为主, 而缺失多子晶流体包裹体组合。因此, 从理论上可以推测高峰矿床深部可能存在高密度的卤水相, 因其密度较大而滞留在 -200m 以下, 可能形成脉状锡多金属矿体或矽

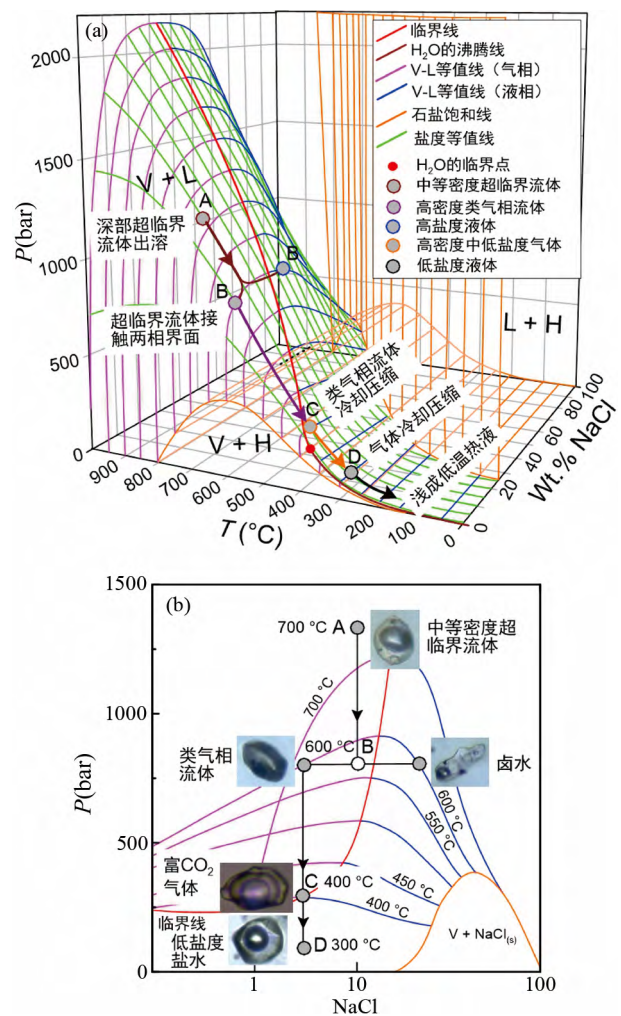


图 9 高峰矿床成矿流体演化的 P - T - X_{NaCl} 相图 (底图据 Driesner and Heinrich, 2007; Audéat and Li, 2017) 图中类气相流体和卤水两端元数据来源于拉么矿床矽卡岩中包裹体 (Fu *et al.*, 1993)

Fig. 9 P - T - X_{NaCl} phase diagram for ore fluids evolution of the Gaofeng deposit (base map after Driesner and Heinrich, 2007; Audéat and Li, 2017)

The data of vapor-like fluids and brine are obtained from inclusions in diopside and garnet from the Lamo proximal skarn deposit (Fu *et al.*, 1993)

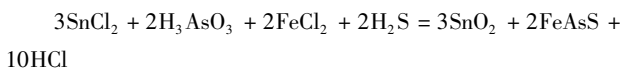
卡岩型 Zn-Cu 矿体。

4.2 成矿机制

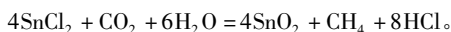
实验地球化学研究表明, 在相对还原和酸性的高温热液体系, Sn 主要以 Sn^{2+} -Cl 络合物的形式迁移 (Eugster and Wilson, 1985; Pabalan, 1986; Keppler and Wyllie, 1991; Taylor and Wall, 1993; Duc-Tin *et al.*, 2007)。在氧化、偏碱性、温度降低的环境中, Sn 主要以锡石 (SnO_2) 的形式沉淀富集。Heinrich *et al.* (1992) 和 Audéat *et al.* (1998) 对澳大利

亚 Yankee Lode 脉状锡多金属矿床的流体包裹体显微测温学与单个流体包裹体成分的 PIXE 和 LA-ICP-MS 分析表明, 锡石-硫化物成矿过程与流体的沸腾作用有关。流体相分离过程导致矿化剂元素(如 S 和 Cl) 的分离, 从而使以 Cl 络合物形式迁移的 Sn、Pb、Zn、Fe 等金属元素富集在低密度卤水之中, 而 B、As、Sb 等挥发性元素和以 S 络合物形式迁移的 Cu 等元素则富集气相之中。锡石的沉淀主要发生在沸腾降温事件之后, 高温、高密度岩浆卤水与低温、低盐度的大气降水混合是诱发锡石沉淀的主要控制因素。

流体包裹体显微测温学研究结果显示, 高峰矿床锡石-毒砂-磁黄铁矿主成矿阶段, 成矿流体以高温(360~410℃)、低盐度(3%~6% NaCleqv)、富 CO₂ 和 CH₄ 为主要特征; 成矿晚期硫化物-硫酸盐-碳酸盐阶段, 成矿流体则具有相对较低的温度(270~310℃), 而盐度变化不大(3%~5% NaCleqv)。H-O 同位素组成进一步显示, 成矿流体主要为岩浆水, 而缺乏大气降水加入的证据, 因此, 推测高峰矿床锡石-硫化物成矿可能主要与流体的自然降温过程有关, 其化学反应可能为(Heinrich and Eadington, 1986):



上述化学反应产生的酸(HCl) 被赋矿碳酸盐岩地层中和, 则可以进一步促进锡石和毒砂等矿石矿物的沉淀富集。另外, 激光 Raman 光谱分析进一步发现, 高峰矿床锡石中的流体包裹体气相成分中除 CO₂ 外还含有大量的 CH₄(图 6e, f), CH₄ 的产生可能与原始流体中 CO₂ 被还原有关, 其化学反应为(Heinrich, 1990):



5 结论

通过对高峰锡多金属矿床矿石显微岩相学、流体包裹体岩相学与显微测温学、激光 Raman 光谱分析等研究, 获得以下主要认识:

(1) 高峰矿床锡石-毒砂-磁黄铁矿主成矿阶段, 成矿流体以高温(360~410℃)、低盐度(3%~6% NaCleqv)、富 CO₂ 和 CH₄ 为主要特征; 成矿晚期硫化物-硫酸盐-碳酸盐阶段, 成矿流体则具有相对较低的温度(270~310℃), 而盐度变化不大(3%~5% NaCleqv)。从成矿早期到晚期, 总体上成矿流体由高温、富含 CO₂ 和 CH₄, 向中温、贫 CO₂ 和 CH₄ 的方向演化。

(2) 成矿作用与燕山晚期花岗岩有关的岩浆热液活动具有密切的成因关系。深部砂卡岩化过程导致成矿流体发生不混溶, 形成富 CO₂ 气相流体和高密度卤水两个端元。富 CO₂ 气相流体的压缩和冷却可能是高峰矿床成矿流体的主要来源。成矿流体进一步冷却并发生氧化-还原作用可能是该矿床锡石-硫化物成矿最重要的成矿机制之一。

(3) 高峰矿床-200m 以上矿体, 锡石和石英中的流体包

裹体以富 CO₂ 和 CH₄ 气相流体包裹体为主, 而缺失多子晶流体包裹体组合, 从理论上推测该矿床深部可能存在由富含成矿金属元素的卤水形成的脉状锡多金属矿体或砂卡岩型 Zn-Cu 矿体。

致谢 野外工作得到了广西高峰矿业有限责任公司工作人员的大力支持和帮助; 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工程师和董少花工程师的悉心指导; 曾庆栋研究员和匿名审稿人对本文修改提出了许多建设性意见; 在此一并表示诚挚谢意。

References

- Atkinson Jr AB. 2002. A model for the PTX properties of H₂O-NaCl. Master Degree Thesis. Blacksburg, Virginia: Virginia Polytechnic Institute and State University, 1-126
- Audétat A, Günther D and Heinrich CA. 1998. Formation of a magmatic-hydrothermal ore deposit: Insights with LA-ICP-MS analysis of fluid inclusions. *Science*, 279(5359): 2091-2094
- Audétat A and Li WT. 2017. The genesis of Climax-type porphyry Mo deposits: Insights from fluid inclusions and melt inclusions. *Ore Geology Reviews*, 88: 436-460
- Bodnar RJ. 1983. A method of calculating fluid inclusion volumes based on vapor bubble diameters and P-V-T-X properties of inclusion fluids. *Economic Geology*, 78(3): 535-542
- Brown PE and Lamb WM. 1989. P-V-T properties of fluids in the system H₂O ± CO₂ ± NaCl: New graphical presentations and implications for fluid inclusion studies. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53(6): 1209-1221
- Cai MH, Liang T and Wu DC. 2005. Geological characteristics and ore-forming time of the Kangma deposit in the Dachang tin-polymetallic ore field, Guangxi. *Acta Geologica Sinica*, 79(2): 262-268 (in Chinese with English abstract)
- Cai MH, He LQ, Liu GQ, Wu DC and Huang HM. 2006a. SHRIMP zircon U-Pb dating of the intrusive rocks in the Dachang tin-polymetallic ore field, Guangxi and their geological significance. *Geological Review*, 52(3): 409-414 (in Chinese with English abstract)
- Cai MH, Liang T, Wei KL, Huang HM and Liu GQ. 2006b. Rb-Sr dating of the No. 92 orebody of the Tongkeng-Changpo deposit in the Dachang tin-polymetallic ore field, Guangxi, and its significance. *Geology and Mineral Resources of South China*, (2): 31-36 (in Chinese with English abstract)
- Cai MH, Mao JW, Liang T, Pirajno F and Huang HL. 2007. The origin of the Tongkeng-Changpo tin deposit, Dachang metal district, Guangxi, China: Clues from fluid inclusions and He isotope systematics. *Mineralium Deposita*, 42(6): 613-626
- Chen YC, Huang MZ, Xu J, Hu YZ, Tang SH, Li YQ and Meng LK. 1993. Tin Deposits of Dachang. Beijing: Geological Publishing House, 1-361 (in Chinese)
- Cheng YS. 2013. Fluid inclusion and mineralization of Dafulou tin deposit in Dachang metal district, Guangxi, South China. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 23(9): 2726-2735
- Cheng YS and Peng C. 2014. Ore-forming material of Dachang tin deposit in Guangxi, China: Lead isotope evidence. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 24(11): 3652-3659
- Clayton RN, O'Neil JR and Mayeda TK. 1972. Oxygen isotope exchange between quartz and water. *Journal of Geophysical Research*, 77(17): 3057-3067
- Diamond LW. 1992. Stability of CO₂ clathrate hydrate + CO₂ liquid + CO₂ vapour + aqueous KCl-NaCl solutions: Experimental determination and

- application to salinity estimates of fluid inclusions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56(1): 273–280
- Driesner T and Heinrich CA. 2007. The system H_2O -NaCl. Part I: Correlation formulae for phase relations in temperature-pressure-composition space from 0 to 1000°C, 0 to 5000bar, and 0 to 1X_{NaCl}. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(20): 4880–4901
- Duc-Tin Q, Audétat A and Keppler H. 2007. Solubility of tin in (Cl, F)-bearing aqueous fluids at 700°C, 140MPa: A LA-ICP-MS study on synthetic fluid inclusions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(13): 3323–3335
- Eugster HP and Wilson GA. 1985. Transport and deposition of ore-forming elements in hydrothermal systems associated with granites. In: *High Heat Production (HHP) Granites, Hydrothermal Circulation and Ore Genesis*. London, Institute of Mining and Metallurgy, 87–98
- Fan DL, Zhang T, Ye J, Pašava J, Křibek B, Dobeš P, Varrin I and Zak K. 2004. Geochemistry and origin of tin-polymetallic sulfide deposits hosted by the Devonian black shale series near Dachang, Guangxi, China. *Ore Geology Reviews*, 24(1–2): 103–120
- Fan SK, Wang DH, Liang T, Wu DC, Wei KL, Zhou HJ, Huang HM and Qu WJ. 2010. Geochemical characteristics of ore-forming elements and ore genesis of No.96 ore-body in the Dachang deposit, Guangxi. *Journal of Jilin University (Earth Science Edition)*, 40(4): 781–790 (in Chinese with English abstract)
- Fu M, Changkakoti A, Krouse HR, Gray J and Kwak TAP. 1991. An oxygen, hydrogen, sulfur, and carbon isotope study of carbonate-replacement (skarn) tin deposits of the Dachang tin field, China. *Economic Geology*, 86(8): 1683–1703
- Fu M, Kwak TAP and Mernagh TP. 1993. Fluid inclusion studies of zoning in the Dachang tin polymetallic ore field, People's Republic of China. *Economic Geology*, 88(2): 283–300
- Guo J, Zhang RQ, Sun WD, Ling MX, Hu YB, Wu K, Luo M and Zhang LC. 2018. Genesis of tin-dominant polymetallic deposits in the Dachang district, South China: Insights from cassiterite U-Pb ages and trace element compositions. *Ore Geology Reviews*, 95: 863–879
- Han F, Zhao RS, Shen JZ, Hutchinson RW, Jiang SY and Chen HD. 1997. *Geology and Origin of Ores in the Dachang Tin-polymetallic Ore Field*. Beijing: Geological Publishing House, 65–157 (in Chinese)
- Heinrich CA and Eadington PJ. 1986. Thermodynamic predictions of the hydrothermal chemistry of arsenic, their significance for the paragenetic sequence of some cassiterite-arsenopyrite-base metal sulfide deposits. *Economic Geology*, 81(3): 511–529
- Heinrich CA. 1990. The chemistry of hydrothermal tin (-tungsten) ore deposition. *Economic Geology*, 85(3): 457–481
- Heinrich CA, Ryan CG, Mernagh TP and Eadington PJ. 1992. Segregation of ore metals between magmatic brine and vapor: A fluid inclusion study using PIXE microanalysis. *Economic Geology*, 87(6): 1566–1583
- Heinrich CA, Driesner T, Stefánsson A and Seward TM. 2004. Magmatic vapor contraction and the transport of gold from the porphyry environment to epithermal ore deposits. *Geology*, 32(9): 761–764
- Huang MZ and Tang SH. 1988. *Ore Petrology on tin Field Deposits at Dachang*. Beijing: Beijing Science and Technology Press, 1–158 (in Chinese)
- Keppler H and Wyllie PJ. 1991. Partitioning of Cu, Sn, Mo, W, U and Th between melt and aqueous fluid in the systems haplogranite- H_2O -HCl and haplogranite- H_2O -HF. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 109(2): 139–150
- Li H. 2002. Isotope geochemistry of orebody No. 100 in the Dachang tin-polymetallic orefield, Nandan, Guangxi. *Geological Review*, 48(Suppl.): 245–249 (in Chinese with English abstract)
- Li HQ, Wang DH, Mei YP, Liang T, Cheng ZY, Guo CL and Ying LJ. 2008. Lithogenesis and mineralization chronology study on the Lamo zinc-copper polymetallic ore deposit in Dachang orefield, Guangxi. *Acta Geologica Sinica*, 82(7): 912–919 (in Chinese with English abstract)
- Li MQ. 1995. A geochemical study on the fluid inclusion of the Lamo Zn-Cu polymetallic deposit in Guangxi, China. *Journal of Guizhou University of Technology*, 24(4): 55–59 (in Chinese with English abstract)
- Li XL and Zhao RS. 1994. *Mineralogy in the Dachang Polymetallic Ore Field*. Beijing: Science Press, 1–231 (in Chinese)
- Li YQ and Chen WS. 1989. The ore-forming fluid of Dachang tin deposit. *Acta Petrologica Sinica*, 5(3): 12–24 (in Chinese with English abstract)
- Liang T, Chen YC, Wang DH and Cai MH. 2008. *The Geological and Geochemical Characteristics of Dachang Tin-Polymetallic Deposit, Guangxi*. Beijing: Geological Publishing House, 27–153 (in Chinese)
- Liang T, Wang DH, Hou KJ, Li HQ, Huang HM, Cai MH and Wang DM. 2011. LA-MC-ICP-MS zircon U-Pb dating of Longxianggai pluton in Dachang of Guangxi and its geological significance. *Acta Petrologica Sinica*, 27(6): 1624–1636 (in Chinese with English abstract)
- Liu JS, Liu B, Wang TG, Wang YC, Li X and Wei C. 2016. New discovery of Kangma tin deposit in the Dachang tin ore field and exploration indication, Guangxi. *Mineral Exploration*, 7(2): 240–247 (in Chinese with English abstract)
- Pabalan RT. 1986. Solubility of cassiterite (SnO_2) in NaCl solutions from 200 to 350°C, with geologic applications. Ph. D. Dissertation. Pennsylvania: Pennsylvania State University, 1–140
- Pašava J, Křibek B, Dobeš P, Vavřín I, Žák K, Fan DL, Zhang T and Boiron MC. 2003. Tin-polymetallic sulfide deposits in the eastern part of the Dachang tin field (South China) and the role of black shales in their origin. *Mineralium Deposita*, 38(1): 39–66
- Qin DX, Hong T, Tian YL and Chen JW. 2002. *Ore Geology and Technical Economy of No.92 Orebody of the Dachang Tin Deposit, Guangxi*. Beijing: Geological Publishing House, 53–70 (in Chinese)
- Su YR, Li YS and Qin DX. 2007. Foundation on model of ore-formation of orebody 100 for the Dachang orefield in Guangxi Province. *Nonferrous Metals (Mine Section)*, 59(2): 21–25 (in Chinese with English abstract)
- Tan ZM, Tang LF, Huang DJ, Cai MH, Peng ZA, Chang J and Zhao J. 2014. Study on isotopes of carbon, hydrogen and oxygen and sources of ore-forming fluids in the Dachang tin orefield, Guangxi. *Mineral Exploration*, 5(5): 738–743 (in Chinese with English abstract)
- Taylor JR and Wall VJ. 1993. Cassiterite solubility, tin speciation, and transport in a magmatic aqueous phase. *Economic Geology*, 88(2): 437–460
- Wang DH, Chen YC, Chen W, Sang HQ, Li HQ, Lu YF, Chen KL and Lin ZM. 2004. Dating the Dachang giant tin-polymetallic deposit in Nandan, Guangxi. *Acta Geologica Sinica*, 78(1): 132–138 (in Chinese with English abstract)
- Wang XY, Huang HW, Chen NS, Huang XQ, Wu XK, Hao S and Li HM. 2015. In-situ LA-MC-ICPMS U-Pb geochronology of cassiterite from Changpo-Tongkeng tin-polymetallic deposits, Dachang orefield, Guangxi. *Geological Review*, 61(4): 892–900 (in Chinese with English abstract)
- Wu QP, Xuan DZ and Yang YQ. 1998. Study and application of the mill technics of the No. 100 special-rich orebody in Dachang. *Nonferrous Metal*, (3): 11–16 (in Chinese)
- Xie P, Su WC, Zhao H, Shen NP, Dong WD, Cai JL and Wei LB. 2017. Fluid inclusion study on Kangma tin-polymetallic deposit in Dachang ore field, Guangxi Province, China. *Acta Mineralogica Sinica*, 37(6): 746–754 (in Chinese with English abstract)
- Xu M, Cai MH, Peng ZA, Zhang SQ, Chen Y and Wang XB. 2011. Characteristics of structures and controls on mineralization of Tongkeng tin-polymetallic deposit in Guangxi. *Geotectonica et Metallogenia*, 35(4): 587–595 (in Chinese with English abstract)
- Ye XS, Yan YX and He HZ. 1996. *The Metallogenetic Factors of the Super Large Tin-Polymetallic Deposit in Dachang, Guangxi*. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1–205 (in Chinese)
- Zhang LG, Liu JX, Zhou HB and Chen ZS. 1990. Experimental studies

- of oxygen isotope fractionation between quartz-cassiterite and water. *Geology and Prospecting*, 26(5): 31–37, 17 (in Chinese with English abstract)
- Zhang QZ. 1999. Geological characteristics and genetic mechanism of the No. 100 orebody in Dachang tin-polymetallic ore field, Guangxi. *Mineral Resources and Geology*, 13(6): 324–329 (in Chinese with English abstract)
- Zhao KD, Jiang SY, Xiao HQ and Ni P. 2002. Origin of ore-forming fluids of the Dachang Sn-polymetallic ore deposit: Evidence from helium isotopes. *Chinese Science Bulletin*, 47(12): 1041–1045
- Zhao KD, Jiang SY, Ni P, Ling HF and Jiang YH. 2007. Sulfur, lead and helium isotopic compositions of sulfide minerals from the Dachang Sn-polymetallic ore district in South China: Implication for ore genesis. *Mineralogy and Petrology*, 89(3–4): 251–273
- Zhou ZH. 2015. Geological characteristics and analysis of ore-controlling reef limestone of Dachang tin polymetallic deposit field in the Longtoushan area, Guangxi. *Mineral Exploration*, 6(1): 33–40 (in Chinese with English abstract)
- 附中文参考文献**
- 蔡明海, 梁婷, 吴德成. 2005. 广西大厂锡多金属矿田亢马矿床地质特征及成矿时代. *地质学报*, 79(2): 262–268
- 蔡明海, 何龙清, 刘国庆, 吴德成, 黄惠明. 2006a. 广西大厂锡矿田侵入岩 SHRIMP U-Pb 年龄及其意义. *地质论评*, 52(3): 309–413
- 蔡明海, 梁婷, 韦可利, 黄惠明, 刘国庆. 2006b. 大厂锡多金属矿田铜坑-长坡 Rb-Sr 测年及其地质意义. *华南地质与矿产*, (2): 31–36
- 陈毓川, 黄民智, 徐珏, 胡云中, 唐绍华, 李荫清, 孟令库. 1993. 大厂锡矿地质. 北京: 地质出版社, 1–361
- 范森葵, 王登红, 梁婷, 吴德成, 韦可利, 周鸿军, 黄惠明, 屈文俊. 2010. 广西大厂 96 号矿体的成矿元素地球化学特征与成因. *吉林大学学报(地球科学版)*, 40(4): 781–790
- 韩发, 赵汝松, 沈建忠. 1997. 大厂锡多金属矿床地质及成因. 北京: 地质出版社, 1–213
- 黄民智, 唐绍华. 1988. 大厂锡矿矿床学概论. 北京: 北京科学技术出版社, 1–178
- 李蘅. 2002. 南丹大厂锡多金属矿田 100 号矿体同位素地球化学特征研究. *地质论评*, 48(增): 245–249
- 李华芹, 王登红, 梅玉萍, 梁婷, 陈振宇, 郭春丽, 应立娟. 2008. 广西大厂拉么锌铜多金属矿床成岩成矿作用年代学研究. *地质学报*, 82(7): 912–920
- 李明琴. 1995. 广西拉么锌铜多金属矿床流体包裹体的地球化学特征研究. *贵州工学院学报*, 24(4): 55–59
- 李锡林, 赵汝松. 1994. 大厂矿田矿物学. 北京: 科学出版社, 1–235
- 李荫清, 陈伟十. 1989. 大厂锡矿的成矿流体. *岩石学报*, 5(3): 12–24
- 梁婷, 陈毓川, 王登红, 蔡明海. 2008. 广西大厂锡多金属矿床地质与地球化学. 北京: 地质出版社, 1–235
- 梁婷, 王登红, 侯可军, 李华芹, 黄惠明, 蔡明海, 王东明. 2011. 广西大厂笼箱盖复式岩体的 LA-MC-ICP-MS 锆石 U-Pb 年龄及其地质意义. *岩石学报*, 27(6): 1624–1636
- 刘继顺, 刘飏, 王天国, 王玉朝, 李曦, 韦翀. 2016. 广西大厂锡矿田亢马矿床勘探新发现及启示. *矿产勘查*, 7(2): 240–247
- 秦德先, 洪托, 田毓龙, 陈健文. 2002. 广西大厂锡矿 92 号矿体矿床地质与技术经济. 北京: 地质出版社, 1–203
- 苏亚汝, 黎应书, 秦德先. 2007. 广西大厂锡矿田 100 号矿体成矿模型的建立. *有色金属(矿山部分)*, 59(2): 21–25
- 谭泽模, 唐龙飞, 黄敦杰, 蔡明海, 彭振安, 常江, 赵京. 2014. 广西大厂矿田 C、H、O 同位素及成矿流体来源研究. *矿产勘查*, 5(5): 738–743
- 王登红, 陈毓川, 陈文, 桑海清, 李华芹, 路远发, 陈开礼, 林枝茂. 2004. 广西南丹大厂超大型锡多金属矿床的成矿时代. *地质学报*, 78(1): 132–138
- 王新宇, 黄宏伟, 陈能松, 黄锡强, 吴祥珂, 郝爽, 李惠民. 2015. 广西大厂矿田长坡-铜坑锡多金属矿床锡石 LA-MC-ICP-MS U-Pb 年龄及其地质意义. *地质论评*, 61(4): 892–900
- 邬清平, 宣道中, 杨奕旗. 1998. 大厂 100 号特富矿选矿工艺流程研究与应用. *有色金属(选矿部分)*, (3): 11–16
- 谢鹏, 苏文超, 赵海, 沈能平, 董文斗, 蔡佳丽, 韦柳兵. 2017. 广西大厂矿田亢马锡多金属矿床流体包裹体地球化学. *矿物学报*, 37(6): 746–754
- 徐明, 蔡明海, 彭振安, 张诗启, 陈艳, 王显彬. 2011. 广西铜坑锡多金属矿构造特征及控矿作用. *大地构造与成矿学*, 35(4): 587–595
- 叶绪孙, 严云秀, 何海州. 1996. 广西大厂超大型锡矿床成矿条件. 北京: 冶金工业出版社, 1–218
- 张理刚, 刘敬秀, 周环波, 陈振胜. 1990. 石英-锡石-水体系氧同位素分馏作用实验研究. *地质与勘探*, 26(5): 31–37, 17
- 张起钻. 1999. 广西大厂锡多金属矿田 100 号矿体地质特征及成矿机理探讨. *矿产与地质*, 13(6): 324–329
- 周志辉. 2015. 广西大厂矿田龙头山矿区锡多金属矿床地质特征及礁灰岩控矿因素. *矿产勘查*, 6(1): 33–40