山东邹平王家庄铜(钼)矿床蚀变围岩中含云母流体 包裹体的成因及其意义[。]

沈昆'舒磊'刘鹏瑞'蓝廷广'孙雨沁'宋英昕'程伟'

SHEN Kun¹, SHU Lei¹, LIU PengRui¹, LAN TingGuang², SUN YuQin¹, SONG YingXin¹ and CHENG Wei¹

 山东省地质科学研究院 国土资源部金矿成矿过程与资源利用重点实验室 山东省金属矿产成矿地质过程与资源利用重点实验室 济南 250013

2. 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

1. MLR Key Laboratory of Gold Mineralization Processes and Resources Utilization; Key Laboratory of Metallogenic-Geologic Processes and Comprehensive Utilization of Minerals Resources in Shandong Province, Shandong Institute of Geological Sciences, Jinan 250013, China

2. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China 2018-04-26 收稿, 2018-08-05 改回.

Shen K, Shu L, Liu PR, Lan TG, Sun YQ, Song YX and Cheng W. 2018. Origin and significance of mica-bearing fluid inclusions in the altered wallrocks of the Wangjiazhuang copper-molybdenum deposit, Zouping County, Shandong Province. Acta Petrologica Sinica, 34(12):3509-3524

Abstract The Wangjiazhuang copper-molybdenum deposit is located in the Zouping volcanic basin in western Shandong. The wallrock of the deposit , the Wangjiazhuang composite intrusion consists mainly of diorite , monzonite and quartz monzonite. From the periphery of the intrusion towards inner zone occur potassic , potassic-silicic and intensive potassic-silicic alteration zone in tern. The deposit contains mainly two types of ores: stockwork-/disseminated Cu-Mo sulfides in the altered quartz monzonite and coarse and wellcrystallized sulphide-quartz veins in the brecciated quartz monzonite. The ore minerals include mainly pyrite, chalcopyrite, tennantite and molybdenite. Fluid inclusion study has shown that the deposit contains not only liquid-rich , vapor-rich aqueous and halite-bearing inclusions which were recognized in the quartz vein ores by previous researches, but also mica-bearing fluid inclusions in mineralized wallrocks with potassic-silicic alterations. These inclusions either occur randomly in quartz, or are densely distributed in the cores or growth zones of quartz crystals. Petrography, Raman spectroscopic and microprobe analyses indicate that the mica-bearing fluid inclusions contain mainly aqueous liquid , vapor and muscovite (or biotite) ; the phase ratios in the mica-bearing fluid inclusions vary considerably in quartz crystals. However, in some individual quartz crystal the phase ratios of these inclusions are relatively stable. Microthermometry has shown that both the ice-melting temperatures (Tm_i) and homogenization temperatures (Th_{ag}) of aqueous phases in the mica-bearing fluid inclusions vary considerably but with a mode in the range of $-5 \sim 10^{\circ}$ C and $310 \sim 360^{\circ}$ C, respectively. Preliminary heating experiments of mica-bearing fluid inclusions in hydrothermal diamond anvil cell (HDAC) indicate that the total homogenization temperatures are as high as $773 \sim 790^\circ$ C, and the pressure thus estimated could be $275 \sim 380$ MPa that would be too high to the reasonable range from geological consideration. The origin and formation mechanism of mica-bearing fluid inclusions are discussed. It is suggested that the mica-bearing fluid inclusions belong to primary fluid inclusions rather than melt inclusions. They were heterogeneously trapped from an aqueous fluid rich in K-Al-Si components , volatiles , salts and metals that was separated from a crystalline intermediate-acidic magma. With the opening of fractures and quick drop of pressure and temperature of the rock system, muscovite (biotite and some other silicate minerals) would crystallize from aqueous fluid rich in K-Al silicates and deposit in the core or growth surface of crystallizing quartz grains and then were trapped with surrounding fluid media as mica-bearing fluid inclusions. Mica-bearing fluid inclusions belong to the products of authi-metasomatism in the late magmatic processes. The coexistence of micabearing and halite-bearing fluid inclusions implies that both minerals were saturated in the magmatic-hydrothermal solutions and deposited that has important significance in terms of fluid flow and mineralization.

Key words Wangjiazhuang copper-molybdenum deposit; Mica-bearing fluid inclusion; Quartz monzonite; Potassic-silicic alteration

* 本文受国家自然科学基金项目(41372086、41672084)资助. 第一作者简介:沈昆,男,1939年生,教授级高级工程师,主要从事岩石学、矿床学和流体包裹体研究, E-mail: shenkun@sdu.edu.cn 摘要 王家庄铜(钼) 矿床位于鲁西邹平火山岩盆地。矿床围岩,即王家庄复合岩体,主要由闪长岩、二长岩和石英二长 (闪长)岩等组成。从岩体周边向内到矿体,依次出现钾蚀变带、钾硅化蚀变带和强钾硅化蚀变带。矿床主要有两种类型矿 石:深部蚀变石英二长(闪长)岩中的早期浸染状矿石和浅部角砾岩化石英二长(闪长)岩中的块状硫化物石英脉矿石。矿石 矿物主要有黄铁矿、黄铜矿、砷黝铜矿和辉钼矿等。 流体包裹体研究表明 除了证实有前人确定的富液相包裹体、富气相包裹 体和含石盐的高盐度包裹体外,还在钾硅化蚀变-矿化围岩中发现含云母的流体包裹体。它们多随机或成群分布于石英晶核 和生长环带中。岩相学、拉曼光谱和电子探针分析表明,含云母的流体包裹体主要由水液相+气相+白云母(黑云母)组成, 其相比例随石英晶体不同或是相对稳定,或是有很大变化。显微测温表明,含云母的流体包裹体中水溶液的冰点和均一温度 有很大变化,而主要集中在 – 5 ~ 10℃和 310 ~ 360℃。热液金刚石压腔(HDAC)加热实验显示,含云母流体包裹体的均一温度 可高达 773 ~ 790℃,由此估算的均一压力高达 275 ~ 380MPa 将大大超过地质推断的合理范围。对含云母流体包裹体的成因 机制进行了讨论。认为它们不属于熔融包裹体范畴,而是钾硅化蚀变阶段捕获的原生流体包裹体,是从中酸性岩浆结晶作用 晚期分离出来的富 K-Al-Si 组分、挥发分、盐类和成矿金属元素的含水流体中非均匀捕获的产物。伴随裂隙开放和压力温度 迅速降低 导致大量白云母(少量黑云母和硅酸盐等)从富 K-Al-Si 组分的含水流体中结晶出来 沉淀在正在结晶的石英核部 或生长表面坑穴 随后与石英周围的流体介质一起被捕获 成为含云母流体包裹体。含云母流体包裹体属于岩浆作用晚期自 交代作用产物,它们与含石盐包裹体的共存反映了这两种矿物在岩浆-热液中达到饱和并沉淀出来,对于流体流动和成矿作用 具有重要意义,并有助于我们对王家庄铜(钼)矿床成矿流体的性质和岩浆-热液演化过程有深入了解。 关键词 王家庄铜(钼) 矿床; 含云母流体包裹体; 石英二长(闪长) 岩; 钾硅化蚀变

中图法分类号 P618.41; P618.65

矿床成矿流体的研究对于深入了解矿床成因、建立矿床 模型和指导找矿勘探具有重要意义。对于斑岩铜(钼)矿床 成矿流体的来源和演化 多数研究者都着重研究了含矿斑岩 石英斑晶中的熔融包裹体、流体包裹体和硫化物石英脉中的 流体包裹体。通常 在斑岩铜矿花岗闪长质围岩的石英斑晶 中常可见到硅酸盐熔融包裹体,而在含矿斑岩(细脉浸染状 矿石) 和硫化物石英脉中则普遍存在含石盐的高盐度流体包 裹体 认为它们是斑岩铜(钼)矿床岩浆流体成因的直接证据 (Roedder, 1971; Nash, 1976; Eastoe, 1978; Bodnar and Beane, 1980; Cline and Bodnar, 1994; Yang and Bodnar, 1994; Ulrich et al. ,2001; Bodnar and Student ,2006; Halter et al. , 2005; Klemm et al. , 2007 , 2008; Audétat et al. , 2008; Rusk and Reed, 2008; Landtwing et al., 2010; 李荫清等, 1981; 芮宗瑶等, 1984; 孟祥金等, 2005; 谢玉玲等, 2005; 杨志明和侯增谦,2009;潘小菲等,2009;周云等,2011;钟 军等,2011)。

王家庄铜(钼) 矿床位于鲁西邹平火山岩盆地中。此前 已有人对王家庄铜(钼) 矿床和邻近的背篓铜矿进行了地质、 地球化学和成矿作用的研究(袁叔容和黎秉符,1987,1988; 黎秉符和袁叔容,1991;汤立成,1990;张军等,2008;刘苏 明等,2013;Wang et al.,2015;杨德平等,2016;蓝廷广等, 2017;Lan et al.,2018)。张军等(2008)、蓝廷广等(2017)在 王家庄铜(钼) 矿床的伟晶状硫化物石英脉矿石中都鉴别出 三类流体包裹体,即,富液相包裹体、富气相包裹体和含石盐 固相的高盐度包裹体,认为它们共存,且富气相包裹体均一 到气相,富液相包裹体均一到液相。表明成矿流体发生过沸 腾作用。矿床经历了早期热液交代作用和晚期隐爆矿化作 用,属于中高温、中高盐度热液交代型斑岩铜(钼) 矿床,成矿 流体主要来源于岩浆,成矿物质主要来自于下地壳或上 地幔。

我们在对王家庄铜矿的流体包裹体研究中,除了证实有 上述三类流体包裹体存在外,还在蚀变围岩石英二长(闪长) 岩中发现含硅酸盐矿物(主要是云母)的流体包裹体,并在蚀 变围岩和矿脉中发现少量 H₂O-CO₂ 包裹体。含云母流体包 裹体常见于伟晶岩和一些高-中温热液矿床,但在大量斑岩 型铜钼矿床研究文献中则鲜有报道。本文通过对含云母流 体包裹体的产状、分布、组成和成因的研究,对其在成矿流体 演化和成矿过程中的意义进行了讨论,这将有助于加深我们 对引起斑岩铜钼矿床围岩蚀变的流体组成、性质,及其成因 和演化的认识。

1 地质背景

王家庄铜(钼)矿床位于鲁西邹平火山岩盆地中(图1)。 邹平火山岩盆地处于华北克拉通东南部、鲁西隆起北部边 缘,北邻济阳凹陷。区域性断裂构造有北部的近东西向齐 河-广饶断裂、东部近南北向金山-姚家峪断裂和西部的北北 西向文祖断裂,它们对邹平火山岩盆地的形成和发育有着重 要控制作用。矿区被白垩系火山-沉积地层所覆盖,地层厚 度约为6~7km。盆地的基底为侏罗系内陆湖泊相砂页岩, 其上的白垩系(K₁)为一套中基性-中偏碱性火山岩。

盆地中的火山岩由南向北可划分为3个大的喷发旋回, 形成3个中心式火山构造体系。第1旋回的岩性有玄武安 山岩、安山质角砾熔岩、凝灰岩和集块岩等,分布在环状岩墙 以外;火山活动中期,由于大量物质喷出,造成火山口塌陷, 形成破火山口和环状、放射状断裂,第2旋回的岩性有熔结 角砾凝灰岩、凝灰岩、粗安岩、玄武粗安岩等,分布在环状岩 墙内侧;第3旋回火山岩有粗安质角砾熔岩、火山集块岩、角



图 1 邹平地区区域地质简图(据刘鹏瑞等, 2013 修改)

Fig. 1 Simplified regional geological map of Zouping area , Shandong Province (after Liu et al. , 2013)

砾岩和凝灰岩等,分布在火山岩盆地北部。

盆地内的侵入岩在空间上受火山构造控制,形成一套基 性-中性-中偏碱性相互叠加的侵入杂岩体,从早到晚也分3 期:早期有苏长辉长岩类、辉绿玢岩和闪长玢岩等,分布在盆 地南部边缘;中期有闪长岩-石英二长(闪长)岩、二长岩(环 状岩墙)、正长闪长岩等,分布在王家庄、碑楼、西董和张高等 地;晚期有二长斑岩、正长斑岩和钙碱性次火山岩。

王家庄岩体沿一火山岩通道侵入上覆白垩系火山沉积 地层中,为一隐伏的复式岩体,主要由闪长岩、二长岩和石英 二长(闪长)岩组成。其中,石英二长(闪长)岩为王家庄铜





Fig. 2 Simplified geological map of the Wangjiazhuang mineralization field (a) and cross-section of 15 exploration line (b) (modified after Yuan and Li , 1988; Tang , 1990)

(钼) 矿床的赋矿围岩,主要由斜长石(含量45%~55%)、钾 长石(25%~30%) 和石英(15%~18%) 组成,并含有不同 数量的普通角闪石(5%~8%)、黑云母(5%~10%),以及 副矿物磷灰石、磁铁矿、锆石、独居石和金红石等,具有少斑-中细粒结构。

从侵入体边部向内核依次出现三个围岩蚀变带,即钾化 带,钾硅化蚀变带和强钾硅化蚀变带,石英二长(闪长)岩中 的斜长石被不同程度地交代为钾长石,且黑云母和石英的含 量明显增加。围绕蚀变带局部存在不连续的绢云母化和绿 泥石化蚀变带(图2a,b)。

王家庄铜(钼) 矿床赋存于王家庄石英二长(闪长) 岩中 (图 2a,b)。已发现大小矿体 44 个,分布深度在海拔 - 100 ~ -700m。矿床可分为深部矿体和浅部矿体:深部矿体为斑 岩(细脉浸染)型铜矿,它们多为陡倾角(55°~65°)的分支-似脉状矿体,规模小,数量多,Cu 品位较低,分布在岩体中部 的钾硅化带和强钾硅化带内。浅部矿体规模较大,品位较 富,总体上呈平卧透镜状,分布在陡倾角的斑岩型矿体之上。 它们由下部的富钼矿体向上过渡为石英核和伟晶状含金富 铜矿体(汤立成,1990)。矿床中主要有两大类矿石:钾硅化 石英二长(闪长)岩中的细脉浸染状矿石和晚期,借银状石英 硫化物矿石。矿石(金属)矿物主要有磁铁矿、黄铁矿和黄铜 矿,其次为砷黝铜矿、辉钼矿,以及少量斑铜矿、硫砷铜矿、方 铅矿和闪锌矿等。矿石构造包括细脉-浸染状构造、脉状构 造、角砾状构造和块状构造等。

与本区铜钼矿化密切相关的石英二长(闪长)岩的锆石 U-Pb 年龄,经 SHRIMP 法和 LA-ICP-MS 法测定,分别为 128.8±0.8Ma(刘鹏瑞等,2013)、128.3±1.3Ma(Wang *et al.*,2015)和128.8±1.0Ma(2\sigma)(Lan *et al.*,2018),十分一 致; 而矿石中辉钼矿的 Re-Os 模式年龄分别为 128.2 ± 0.2Ma(刘鹏瑞等, 2013)、128.4 ± 3.4Ma(Wang *et al.*, 2015)和 128.3 ± 0.7Ma(Lan *et al.*, 2018),表明石英二长(闪长)岩的成岩年龄略早于矿床的成矿年龄。

2 流体包裹体研究

2.1 分析方法

根据 Roedder (1984)、Touret (2001)和 Van den Kerkhof and Hein (2001)等人提出的方法,磨制了双面抛光薄片,进 行流体包裹体岩相学观察,包括流体包裹体所含的相、包裹 体形态、大小、产状和分布。然后选择代表性包裹体,在山东 省地质科学研究院的国土资源部金矿成矿过程与资源利用 重点实验室的 Linkam THMS600 冷热台上做显微测温。用液 氮作为冷却剂,并通过测定人工合成纯水包裹体的冰点 (0℃)和均一温度(374.1℃)、CO₂包裹体的熔点 (-56.6℃)对冷热台进行校正。在低于室温时的精度为 ±0.2℃ 在高于 200℃时的精度为 5℃。

选择代表性含云母流体包裹体做了激光拉曼光谱分析、 热液金刚石压腔(HDAC)实验和激光剥蚀(LA-ICP-MS)成分 分析。激光拉曼光谱分析分别在北京核工业总公司地质研 究所和山东省地质科学研究院国土资源部金矿成矿过程与 资源利用重点实验室进行,前者使用 LABHR-VIS 激光拉曼 光谱仪,型号为 LabRAM HR800型,采用 Yag 晶体倍频固体 激光器(波长为 532nm),扫描范围 100~4200 cm⁻¹。后者使 用 Renishw invia 型激光共焦显微拉曼光谱仪,选用 532nm 激 光器,光栅 18001/mm(vis),狭缝 20μm,50 倍长焦距物镜。 测试前采用单晶硅片对光谱仪进行校正,确保 520.5 cm⁻¹特 征峰偏移小于 0.2 cm⁻¹。测试主要采用 Static 模式(部分采 用 Extended 模式以获得更大范围的谱图), Standard 共焦,激 光功率 10% 曝光时间 1s,重复测试 50次。整个测试在室温 (23℃)和常压下完成的。数据处理采用 WIRE 4.3 软件。

热液金刚石压腔(HDAC) 实验在中国地质科学院矿产 资源研究所高温高压实验室完成,采用第五代 Bassett 式金刚 石压腔 样品腔的直径为 1.00mm 深度 0.25mm 待测包裹体 的双面抛光薄片厚度 < 0.25mm。实验方法详见 Li and Li (2014)。

单个包裹体成分激光剥蚀-电感耦合等离子质谱(LA-ICP-MS)分析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,激光剥蚀系统为德国 GeoLasPro 193nm 准分子激光剥蚀系统,质谱仪为 Agilent7900 质谱仪。分析过 程中采用 NIST610 为外标,冷热台显微测温等效盐度为内 标 SILLS 软件处理数据。测试前用人工合成的多元素包裹 体对仪器进行标定,分析准确度优于 16%,详细分析方法见 蓝廷广等(2017)。

对出露于双面抛光薄片表面的含云母流体包裹体中的 白云母 在山东省地质科学研究院的国土资源部金矿成矿过 程与资源利用重点实验室做了电子探针分析,仪器型号是 JXA-8230 测试条件:加速电压 15kV,束流 2×10⁻⁸A,束斑 1µm 检出限0.01% 采用加拿大产 ASTIMEX 系列标准样。

另外,对含云母流体包裹体的主矿物石英进行了阴极发 光分析,实验在北京大学物理学院电子显微镜实验室完成, 使用 FEI Quanta 200F 场发射环境扫描电镜和 Gatan Mono CL³⁺ 阴极荧光谱仪。

2.2 样品描述

用于做流体包裹体研究的样品包括新鲜石英二长(闪 长)岩(W15)、弱钾硅化石英二长(闪长)岩(W1和W34)、强 钾硅化石英二长(闪长)岩(W33)以及硫化物石英脉矿石 (W7、W9、W22和W23)。新鲜石英二长(闪长)岩主要矿物 为斜长石、钾长石和石英,含少量角闪石、黑云母,以及副矿 物磷灰石、锆石和磁铁矿等;具少斑-中细粒花岗结构,块状 构造(图3a,b)。弱钾硅化石英二长(闪长)岩与未蚀变岩 石的主要区别是其钾长石、黑云母和石英的含量增加,斜长 石减少,不含角闪石;局部可含少量浸染状硫化物(黄铜矿-斑铜矿)和磁铁矿(图3c,d)。强钾硅化石英二长(闪长)岩 主要由钾长石、石英和少量黑云母、白云母组成,几乎不含斜 长石,具有明显的交代、重结晶特征,局部可见石英显微连通 晶洞构造(图3e,f)和石英晶簇(图3g,h)指示岩浆流体出 溶。可含浸染状硫化物(辉钼矿、黄铜矿、砷黝铜矿)和磁铁 矿,以及磷灰石、锆石、金红石和独居石等副矿物。

2.3 流体包裹体岩相学

将所选样品磨制成双面抛光薄片 在显微镜下进行流体

包裹体岩相学观察,包括室温时包裹体中存在的相、包裹体的形态、大小、产状和分布等特征。

2.3.1 流体包裹体类型

根据室温时包裹体中存在的相,在王家庄铜钼矿床蚀变 围岩和硫化物-石英脉矿石样品中鉴别出以下几类流体包 裹体。

(1)富液相水溶液包裹体(I型),含气相+液相±非石 盐的固相,通常气相百分比小于50%,加热时均一到液相。

(2) 富气相包裹体(Ⅱ型),含气相+液相±不透明矿物,通常气相百分比大于50%~90%;加热时均一到气相或临界状态。

(3)高盐度包裹体(Ⅲ型),含气相+液相+石盐+方解石+赤铁矿±未知固相±不透明矿物(黄铜矿或黄铁矿)± 钾盐。Ⅲ型包裹体的相比例或成分变化很大,加热时有三种均一方式:即石盐先溶化,随后气泡消失而均一;石盐和气泡同时消失而均一;气泡先消失,随后石盐溶化而均一。大多数Ⅲ型包裹体是通过石盐最后溶化而均一的。

(4)含云母流体包裹体(Ⅳ型)通常含白云母(黑云母)
 ±液相±气相±未知矿物。详细介绍见下节。

(5) H₂O-CO₂ 包裹体(V型),主要是水溶液+CO₂ 气相 的两相包裹体,偶见 H₂O 溶液+CO₂ 气相+CO₂ 液相的三相 包裹体。

因在硫化物石英脉矿石中未见到含云母流体包裹体,以 下本文主要叙述和讨论蚀变围岩中的含云母流体包裹体,对 矿床中流体包裹体特征和流体演化的研究将另文发表。 2.3.2 含云母流体包裹体(IV型)的产状和分布

Ⅳ型包裹体主要含白云母(黑云母)±液相±气相±未 知硅酸盐,而以含白云母+液相+气相的包裹体最常见,Ⅳ 型包裹体中气/液/固相的比例随石英颗粒不同而有很大变 化。但是也注意到,在有些石英晶核和生长环带中成(小)群 分布的Ⅳ型包裹体具有相近似的气液比。Ⅳ型包裹体形态 变化较大,从负晶形、浑圆形、多边形到不规则形状;大小从 数微米到 20 微米以上不等。Ⅳ型包裹体有三种产状:(1)在 石英中呈孤立或小群随机分布(图4a,b);(2)沿石英晶核 或晶内裂隙成群分布,并且在石英晶核中可见少量共存的Ⅲ 型包裹体(图4c-f);(3)沿石英生长环带分布(图4c,d),或 同一石英颗粒的若干韵律环带分布(图4g,h)。鉴于Ⅳ型包 裹体主要分布在钾硅化蚀变石英二长(闪长)岩中,其丰度随 岩石钾硅化蚀变强度增加,而在未蚀变石英二长(闪长)岩和 硫化物石英脉中未见到含云母流体包裹体,说明它们主要形 成于岩石钾硅化蚀变阶段。

对含云母流体包裹体主矿物石英的阴极发光分析进一 步表明 这些石英普遍发育韵律生长环带。IV型包裹体多沿 石英晶体核部或沿韵律环带分布 ,有IV型包裹体的石英部位 稍明亮 ,表明该处石英的微量元素含量稍高(图 5b,d) 这对 于揭示含云母流体包裹体的形成机理具有重要意义(见后面 讨论)。



图 3 代表性岩石样品照片

新鲜石英二长(闪长) 岩标本(a) 及其显微照片(b); 弱钾硅化石英二长(闪长) 岩标本(c) 及其显微照片(d); 强钾硅化石英二长(闪长) 岩 标本(e) 及其显微照片(f); 强钾硅化石英二长(闪长) 岩中的石英晶洞构造和石英晶簇(g) 和金红石-石英显微晶洞(h). Ap-磷灰石; Hb-普

通角闪石; Kf-钾长石; Ms-白云母; Pl-斜长石; Qz-石英; Rt-金红石

Fig. 3 Photos and microphotographs of representative wallrock samples

Photo (a) and microphotograph (b) of fresh quartz monzonite; photo (c) and microphotograph (d) of quartz monzonite with weak potassic-silicic (K-Si) alteration; photo (e) and microphotograph (f) of quartz monzonite with strong K-Si alteration; miarolitic texture and quartz drusy (g) and micro-miarolitic cavity with rutile-quartz drusy (h) in quartz monzonite with strong K-Si alteration. Ap-apatite; Hb-hornblende; Kf-K-feldspar; Ms-muscovite; Pl-plagioclase; Qz-quartz; Rt-rutile



图 4 含云母流体包裹体产状和分布的显微照片

(a) 孤立分布的含黑云母流体包裹体(样品 W33C);(b) 孤立-随机分布的含白云母流体包裹体(W1-3);(c) 沿石英晶核和晶内裂隙(位置 1) 有随机分布的Ⅳ型包裹体和少量Ⅲ型包裹体(不在焦平面上) ,而沿石英生长环带(位置2和3) Ⅳ型包裹体成群分布(W33G);(d) 图 c 中位置3 局部放大;(e) 石英晶核和晶内裂隙中有成群分布的Ⅳ型和少量Ⅲ型包裹体,随后围绕其生长的石英很少含流体包裹体(W33-2A);(f) 石英晶核中有成群分布的Ⅳ型和少量Ⅲ型包裹体,随后围绕其生长的石英中有随机分布的Ⅲ型和Ⅰ型包裹体(W33-3H);(g) 沿 石英晶核和4 个韵律生长环带有成群分布的Ⅳ型包裹体,在环带之间的干净石英仅含少量随机分布的Ⅲ型和Ⅰ型包裹体(W33-3A);(h) 图 3g 局部放大.Bt-黑云母;FI-流体包裹体;H-石盐;Op-不透明矿物(详见正文解释)

Fig. 4 Microphotographs showing occurrence and distribution of mica-bearing fluid inclusions

(a) Isolated Bt-bearing fluid inclusion (sample W33C); (b) isolated or randomly-distributed Ms-bearing fluid inclusions (W1-3); (c) type IV and , to a lesser extent , type III inclusions occur in the core , intracrystalline fractures (site 1) and growth zone (sites 2 and 3) of quartz crystal (W33G); (d) enlargement of area around site 3 in Fig. 4c; (e) many type IV and some type III inclusions occur in the core and intracrystalline fractures of quartz crystal (W33-2A); (f) enlargement of the core of quartz crystal; (g, h) type IV inclusions occur in the core and 4 rhythmic growth zones of quartz crystal whereas in the clear Qz between the zones some type III and type I inclusions occur randomly (W33-3A). Bt-biotite; FI-fluid inclusions; H-halite; Op-opaque mineral (see text for detail explanation)



图 5 含白云母流体包裹体主矿物石英的阴极发光分析图谱与显微镜下照片对比

沿石英晶核成群分布的Ⅳ型包裹体(a)和主矿物石英的阴极发光照片(b)(W33-2A);沿若干石英韵律生长环带分布的Ⅳ型包裹体(c)和主 矿物石英的阴极发光照片(d) 二者方位有所不同(W33-2D)

Fig. 5 Comparison of cathodoluminescence images with microphotographs for the host mineral quartz of Ms-bearing fluid inclusions Microphotograph showing the core of quartz containing Ms-bearing FIs (a) and the cathodoluminescence image of host quartz (b) (W33-2A); Ms-bearing FIs occur along rhythmic growth zones of a quartz crystal (c) and the cathodoluminescense image of host quartz (d) (W33-2D)

2.3.3 含云母流体包裹体与高盐度含石盐包裹体和低盐度 水溶液包裹体的关系

在钾硅化石英二长(闪长)岩中除了Ⅳ型含云母流体包 裹体外,还普遍存在Ⅲ型含石盐、赤铁矿和方解石等固相的 包裹体和Ⅰ型包裹体。前面提到,在石英晶核中,Ⅳ型包裹 体常密集成群分布(图4e,f),并可与少量Ⅲ型包裹体共存。 偶尔还发现含液相+气相+白云母+石盐的包裹体。在具 有韵律生长环带的石英中,Ⅳ型包裹体分布在石英晶核和多 个生长环带中,而Ⅲ型和Ⅰ型包裹体则分布在含有Ⅳ型包裹 体窄带之间的较干净石英中(图4g,h、图5c)。具有较大气 泡的Ⅰ型包裹体主要分布在石英晶核之外(可紧邻晶核),或 生长环带之间的较干净石英中。由此表明,Ⅳ型包裹体形成 最早,可能有少量Ⅲ型包裹体与Ⅳ型包裹体同时形成,但多 数Ⅲ型包裹体略晚于Ⅳ型包裹体,而Ⅰ型包裹体的形成晚于



图 6 含云母流体包裹体的水溶液中固相熔化温度或冰点直方图(a) 和均一温度直方图(b) 图中每个方块代表一个包裹体的测定数值 相同花纹的方块表示同一石英颗粒中的含白云母流体包裹体数据 不同花纹方块表示不同石英 颗粒中的含白云母流体包裹体数据. 褐色方块表示含黑云母流体包裹体数据. 结果解释见正文

Fig. 6 Histograms of the last-melting temperatures of solid (a) and of the homogenization temperatures (b) for the aqueous fluid in Ms-bearing FIs

In the plots the blocks with the same patterns indicate the data of Ms-bearing FIs come from the same quartz grains whereas those with different patterns indicate the data from different quartz grains. Two blocks with brown color represent the data from Bt-bearing FIs. See text for interpretation of the results

Ⅳ型和Ⅲ型包裹体。值得注意的是,在钾硅化石英二长(闪 长)岩中很少见有Ⅱ型富气相包裹体。

2.4 含云母流体包裹体的显微测温

产于若干石英晶核和生长环带中的IV型包裹体组合具 有原生成因特点和相对稳定的相比例,推测它们具有相似的 形成条件。对这些包裹体中的含水相进行了冷冻和加热实 验,以测定水溶液中固相熔化温度或冰点(*T*m)和液-气均一 温度(*T*h_{L-V})。测定结果见图6。

许多含白云母流体包裹体往往要降温到-80~-60℃ 时才冻结,随后缓慢升温时,这些包裹体的初熔温度低于 -40~-30℃,冰/水石盐的最后熔化温度范围很宽,从 -26.2℃到-2.1℃不等。在低温下,个别包裹体中有两个 固相生成 分别在 - 27.3℃和 - 20.1℃最后熔化。由于多数 包裹体较小,通常很难看清最后熔化的固相是冰还是水石 盐。有些包裹体在很低温度下才冻结,以及在随后升温时其 中的固相缓慢熔化,推测这些包裹体中最后熔化的固相是水 石盐。Bodnar and Vityk (1994) 指出,当冷冻了的包裹体升 温时 固相对熔化速率的缓慢回应 指示被监测的固相是水 石盐而不是冰。在 H₂O-NaCl 体系的低温相图上,盐度为 23.2%~26.3% NaCleqv 的水溶液中,水石盐的熔化温度可 从 – 21℃到 +0.1℃。由此表明,这些含白云母流体包裹体 的盐度高于 23.2% NaCleqv,并含有除 NaCl 外更复杂的成 分 加 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 Fe^{2+} 等。但也有一些沿石英晶核或 生长环带分布的含白云母流体包裹体中冰是最后熔化的固 相 其 Tm 峰值集中在 -7~-4°C(图 6a)。

加热时,含白云母流体包裹体中流体的液--气均一温度

(*T*h_{I-V})范围也很宽,为112~410℃,主要集中在300~360℃ (图6b)。进一步升温到接近冷热台的最高温度600℃,白云 母仍未熔化。为此,我们选择含白云母流体包裹体,到中国 地质科学院矿产资源研究所高温高压实验室的热液金刚石 压腔(HDAC)中进行加热实验。初步结果显示,流体包裹体 中白云母的熔化温度可高达773~790℃,由此估算的均一压 力将高达275~380MPa,超过了根据地质条件推断的合理范 围,说明包裹体中的白云母并非子矿物,而是与流体相一同 被捕获的。

虽然含白云母流体包裹体的 Tm 和 Th_{I-V} 值的变化范围 很大,但也有些石英晶核和生长环带成群分布的含白云母流 体包裹体,其 Tm 和 Th_{I-V} 值范围相对较窄,如有两粒石英晶 核和一粒石英环带中的含白云母流体包裹体的 Tm 和 Th_{I-V} 值分别落在 $-6.0 \sim -4.0$ °C 和 370 ~ 410 °C $\sim -7.0 \sim -4.0$ °C 和 320 ~ 350 °C $\sim -9.8 \sim -4.5$ °C 和 315 ~ 365 °C 的较狭窄范围 内 表明在单个石英生长期间捕获的含白云母流体包裹体的 组分和温压条件相对稳定;而有些沿石英环带分布的含云母 流体包裹体捕获以后受到了改造。我们认为,均一温度低于 250 ~ 280 °C 的含白云母流体包裹体多数经历了卡脖子作用。

含黑云母流体包裹体较少出现,仅对两个包裹体进行了 测定,其中含水相中低温下形成的固相最后熔化温度分别为 -2.1℃和-2.8℃相应的盐度为3.55%~4.65% NaCleqv; 均一温度分别为328℃和346℃。

2.5 含云母流体包裹体的激光拉曼光谱分析 选择了代表性Ⅳ型和Ⅲ型包裹体做激光拉曼光谱分析,



图 7 Ⅳ型和Ⅲ型包裹体中固体矿物的激光拉曼光谱图谱

(a) Ⅳ型包裹体中的黑云母(样品号 W33-C);(b) Ⅳ型包裹体中的白云母(W1-2N);(c) Ⅲ型包裹体中的方解石(W33-E);(d) Ⅲ型包裹体中的赤铁矿(W33-E)

Fig. 7 Laser Raman spectra showing characteristic Raman shifts of biotite (a) and muscovite (b) in type IV inclusions , and those of calcite (c) and hematite (d) in type III inclusions

结果如图7所示。

如图 7a, b 所示,黑云母的拉曼图谱具有 192cm⁻¹、 557cm⁻¹、682cm⁻¹、733cm⁻¹、777cm⁻¹、901cm⁻¹、1084cm⁻¹和 3700cm⁻¹ 峰位;白云母的拉曼峰有 199cm⁻¹、263cm⁻¹、 403cm⁻¹、639cm⁻¹、700 ~ 702cm⁻¹、749cm⁻¹、1063cm⁻¹和 3625cm⁻¹等。这与文献资料(Frezzotti *et al.*, 2012)报道的 黑云母的拉曼峰位(199cm⁻¹、549 ~ 552cm⁻¹、679cm⁻¹、 767cm⁻¹和 3680cm⁻¹)和白云母的拉曼峰位(197cm⁻¹、 261cm⁻¹、639cm⁻¹、702cm⁻¹和 3627cm⁻¹)十分一致。3625 ~ 3627cm⁻¹和 3680 ~ 3700cm⁻¹的拉曼峰分别对应于白云母和 黑云母中的羟基(OH⁻¹)。

对Ⅲ型包裹体中的固体矿物做激光拉曼光谱分析表明, 最常见的矿物是方解石和赤铁矿(图7c,d)。方解石具有特 征的717cm⁻¹、1088cm⁻¹、1429cm⁻¹和1740cm⁻¹拉曼峰位 (图7c),而赤铁矿具有243cm⁻¹、296cm⁻¹、408cm⁻¹、 609cm⁻¹和1314cm⁻¹的拉曼峰位(图7d)。

2.6 含云母流体包裹体的电子探针成分分析

对个别出露在双面抛光片表面的Ⅳ型包裹体中的固相 做了电子探针分析(图8;样品号W33-ID),结果如表1所 示,计算结果表明它们与白云母的理论分子式基本相符。

2.7 含云母流体包裹体的激光剥蚀成分分析

流体包裹体的激光剥蚀电感耦合等离子体质谱(LA-ICP-MS)分析具有高精度、低检测限、多元素同时微区原位检 测的特点 能够定量测定流体包裹体的多种元素化学成分, 对于探讨成岩成矿流体的地球化学性质,深入了解成矿过 程、揭示成矿机理方面具有传统方法无可比拟的优势。

对代表性含云母流体包裹体和含石盐包裹体进行了 LA-ICP-MS 分析,以了解这些包裹体中的常量元素和微量元 素含量特征和差异。分析结果见表2。

分析结果表明 ,含白云母流体包裹体有较高的 K、Al、Si和 Ti 含量,以及变化的 Na、Mg、Ca 含量;相比之下 ,含黑云母



图 8 流体已渗漏的出露于双面抛光薄片表面的含白云母包裹体(a)及其中一个含白云母包裹体的扫描电镜图像(b)

Fig. 8 Microphotograph showing Ms-bearing FIs on the surface of doubly-polished thin section which have been broken and the fluid in the inclusions leaked (a) and SEM image of a Ms-bearing FI (b)

表 1	含白云母流体包裹体的电子探针分析结果
25 1	日日公母派体已委体的七门本自为领出本

m 11		1 1	π· 1			c	•		CI		•	
Lah	I A		/licronrol	he ana	VEIG	nt.	muscovite-	hearing	th	110	inc	lusione
r an	nc .	1 1	incropio	oc ana	1,010	UL.	muscovite.	Duarme	111	лu	mc.	lusions
					~			0				

样品号		W33-3D		W33-1 D					
氧化物	质量(wt%)	理论值(wt%)	阳离子数	质量(wt%)	理论值(wt%)	阳离子数			
SiO_2	46.674	45.2	3.0674	43. 595	45.2	3. 0793			
TiO_2	0.675		0.0223	0.675		0. 0359			
Al_2O_3	35.899	38.5	2.7808	32.865	38.5	2.7362			
FeO	2.449		0. 1447	2.449		0. 1447			
MnO	0.024		0.0013	0.018		0.0011			
MgO	0. 259		0.0254	0. 286		0. 0301			
CaO	0.007		0.0005	0.115		0.0087			
Na_2O	0. 344		0.0438	0.36		0. 0493			
K ₂ O	10.051	11.8	0.8427	10. 12	11.8	0.9119			
F	0		0	0.072		0.0161			
Cl	0.01		0.0011	0.024		0.0029			
合计	96.975		6.9643	90. 579		7.0163			
H_2O		4.5			4.5				

注: 白云母分子式: KAl₂ [AlSi₃O₁₀] (OH , F , Cl) 2 或 K₂O • 3Al₂O₃ • 6SiO₂(OH , F , Cl) 4

表 2 王家庄斑岩铜矿蚀变围岩中含云母/石盐流体包裹体的 LA-ICP-MS 成分分析(×10⁻⁶)

Table 2 LA-ICP-MS analyses of mica/halite-bearing fluid inclusions in the altered wall rocks from the Wangjiazhuang porphyry copper deposit ($\times 10^{-6}$)

样品号	分析矿物	Na 23	Mg 24	Al 27	Si 28	P 31	K 39	Ca 40(44)	Ti 48	Fe 55.85	Cu 63. 5	Zn 65.37
W33-I	白云母	6471	584.02	122256	36128	<4777	63959	< 9455	3178	11089	< 94.14	<138.64
W33G1	白云母	1930	292.86	46303	<4233	< 563. 57	22731	<1121	688.19	4938	13.33	34.73
W33C	黑云母	41723	7350	40441	<13296	<1738	10767	< 3251	790.75	11976	756.02	494.90
W33-I M	石盐	12543	< 5.37	<14.5	6161	822.57	3174	<1537	58.11	7422	400. 69	528.07
W33-ID1	石盐	98301	622 63	27394	67919	< 8988	27394	<17020	<197.01	46064	811.14	2166
W33-I GA	白云母	1338	276.67	47208	3148	<419.09	23604	<766.22	193.14	5232	<7.70	< 2.69
W33-IC1	白云母	3009	206.27	<45252	13478	949.46	22417	<1465	715.19	5795	103.49	42.01
W33-IC2	白云母	4766	267.41	<42723	5295	365.18	22170	699.61	607.25	6395	216.76	150. 52
W33-1C3	白云母	4449	224.36	58081	7215	496.99	32128	883.65	453.85	8785	81.25	85.25
W334-IB	未知矿物	364.23	94	15655	<139.32	23.6	8278	247.58	197.12	1256	< 0. 22	10.07

流体包裹体除 Al 含量与含白云母流体包裹体的相当外,其 K 和 Si 含量稍低而 Mg 和 Fe 含量较高,这种变化与包裹体所 含这两种矿物化学性质一致,也证明它们确实是白云母和黑 云母。两个Ⅲ型包裹体具有较高的 Na、K 和 Fe 含量,这可能 与其含石盐、钾盐和赤铁矿等子矿物有关。此外,含云母流 体包裹体的 Na、Cu 和 Zn 含量均较低,而含石盐包裹体具有 较高的 Cu 和 Zn 含量,这可能同样与流体具有高盐度有关, 暗示 Cu 和 Zn 可能与氯化物搬运有关。

3 含云母流体包裹体的成因和意义讨论

3.1 含云母流体包裹体是原生包裹体

Sobolev and Kostyuk (1975) 将原生的熔融包裹体(MI) 区分为带状的和非带状的。将带状包裹体定义为沿生长环 带分布的,对于它们的原生成因很少有争议(参见 Roedder, 1984)。孤立的或随机分布的包裹体如果不能与特定的生长 特征相关联,则属于非带状分布的包裹体;如果没有破裂或 矿物溶解等迹象,则认为这些孤立的包裹体也是原生的 (Sobolev and Kostyuk, 1975; Roedder, 1984; Bodnar and Student, 2006)。

前文 2.3.2 节详细介绍了含云母流体包裹体的产状,即 (1) 它们在石英中呈孤立分布或随机分布;(2) 它们在石英 晶体核部和晶内裂隙成群分布;(3) 它们沿石英生长环带分 布。石英的阴极发光照片清楚表明,石英具有生长核和韵律 生长环带,含云母流体包裹体沿石英晶核和韵律生长环带分 布,是它们原生成因,即在石英结晶生长期间被捕获的有力 证据。当然原生成因并不一定能确保这些包裹体记录了主 矿物生长的物理-化学条件,因为发现大多数含云母包裹体 是从非均匀流体中捕获的,且有些包裹体捕获以后发生了再 平衡,如"卡脖子"和流体渗漏等。

含云母流体包裹体沿石英韵律环带分布反映了流体曾 反复脉动式贯入岩石体系,伴随温度和压力骤降,云母从流 体中迅速沉淀在石英生长表面,并被石英从中生长的流体介 质所捕获。含云母流体包裹体成群出现在石英晶核和生长 环带中还表明,白云母不完全是偶然捕获的。

3.2 含云母流体包裹体是否是熔融包裹体?

据文献资料,含云母流体包裹体既有岩浆成因的,也有 热液成因的。前者如韩国 Gyongsang 盆地花岗质侵入岩石英 中的结晶熔融包裹体(MI),它们沿石英斑晶核部和生长环 带分布(Yang and Bodnar, 1994; Bodnar and Student, 2006), 属于原生熔融包裹体。

另据蒋少涌(个人通信,2017),在江西大湖塘W-Cu-Mo 矿集区的白云母/二云母花岗岩围岩的石英斑晶及基质中均 见到含白云母的熔融包裹体和流体-熔融包裹体,而在石英 大脉、热液隐爆角砾岩和石英-白钨矿细脉带和云英岩化黑 云母/白云母花岗岩的热液石英中则常见含云母流体包 裹体。

我们的研究表明,王家庄铜钼矿床围岩中所见多数含云 母流体包裹体并非岩浆成因的熔融包裹体或熔融-流体包裹 体,而属于流体包裹体范畴。其理由是:

(1) 在石英二长(闪长) 岩中很少石英斑晶,在其岩浆成 因石英中也未见到含云母流体包裹体。含云母流体包裹体 主要产于蚀变石英二长(闪长) 岩中,并且随热液蚀变程度加 强,出现的几率和含量增多。还有,在强蚀变石英二长(闪 长) 岩中存在岩浆流体活动(出溶) 的证据(图 3e-h),进一步 说明含云母流体包裹体主要是在石英二长(闪长) 岩发生热 液蚀变阶段形成的。

(2)结晶的熔融包裹体在低倍镜下通常为发暗的斑块, 在高倍镜下为暗色的结晶体,缺乏明显的边界,所含流体量 很少(多为气相);而我们所见含云母流体包裹体的流体(水 溶液)含量较高,不大可能从含水量有限的硅酸盐熔体中被 捕获。

(3) 据卢焕章教授意见,含云母流体包裹体也非流体-熔 融包裹体,不然其中应见到各种(或一些) 硅酸盐矿物,而不 仅仅是白云母、黑云母;

(4)同一生长环带中的熔融包裹体相比例和成分相对均一,而流体包裹体则不一定。

3.3 含云母流体包裹体是从均匀流体中捕获的,还是从非 均匀流体中捕获的?

根据以下事实,认为含云母流体包裹体主要是从非均匀 流体中捕获的,即包裹体同时捕获了流体 + 白云母(黑云 母)。

(1) 在含云母流体包裹体中,白云母(黑云母)的体积百 分比可达 30% ~ >50% 因此不大可能是从均匀流体中沉淀 的子矿物,而是与流体一起被捕获的固体相。根据蒋少涌 (个人通信,2016) 在江西大湖塘 W-Cu-Mo 矿集区的石英大 脉、热液隐爆角砾岩和石英-白钨矿细脉带和云英岩化黑云 母/白云母花岗岩的热液石英中常见的含云母流体包裹体, 是通过捕获"液相 + 固相"的非均一流体形成的。因为流体 包裹体中白云母往往异常的大,占据整个包裹体一大部分体 积。且在包裹体外的主矿物中常常可单独出现长条状的白 云母晶体,也常有白云母附着包裹体边壁分布,为外来捕获 晶的典型特点。

(2)含云母流体包裹体的气/液/固相比例随其在不同石 英晶体中的产出位置而变化。显微测温数据(图6)表明,含 云母流体包裹体中水溶液相的 Tm 值和 Th_{⊢V} 值变化也较大; 反映了流体成分和密度均有较大变化。

(3)由于含云母流体包裹体中的白云母/黑云母在接近 Linkam THMS600型冷热台的最高温度 600℃不熔化,而在金 刚石压腔中的加热实验表明,白云母的熔化温度,或流体包 裹体的"完全"均一温度高达 773℃,由此估算的均一压力高 达 275~300MPa 以上,超出了根据野外地质推断的合理范 围,也说明含云母流体包裹体中白云母并非子矿物,而是与 流体相一同被捕获的。

Lecumberri-sanchez et al. (2012,2015) 指出,世界上多数斑岩铜矿中普遍存在通过石盐溶化而均一的含石盐包裹体,计算的捕获压力常常超出根据地质推断的压力。对大量斑岩铜矿的研究表明,从上地壳释放出的流体通常是咸的,在上升过程中相分离为高盐度盐水和低盐度蒸气。以往人们对盐水-蒸气不混溶性进行了广泛深入的研究,认为在岩浆-热液体系发生相分离过程中的石盐沉淀只是偶然现象。但是他们认为大多数斑岩型矿床中的流体包裹体证据最好的解释是固体盐类从成矿溶液中沉淀出来,即通过石盐熔化而最后均一的含石盐包裹体多数是从盐过饱和溶液中非均匀捕获的。含云母流体包裹体的形成方式应与此相似。

3.4 含云母流体包裹体是从硅酸盐过饱和的含水流体中捕获的

Student and Bodnar (1999) 在进行人造花岗岩-H₂O-NaCl-KCl 体系中合成包裹体的实验时发现,在实验产物人造 花岗岩玻璃中不仅含有熔融包裹体,还有共存的含水包裹 体,它们是从不混溶的硅酸盐熔体和含水流体中捕获的。后 者含有液相 + 气相 ± 石盐 ± 白云母,相的比例变化很大,这 些包裹体具有较高且变化的盐度,与二次沸腾期间从硅质熔 体出溶的含水溶液预期的盐度一致。王家庄铜(钼)矿床蚀 变石英二长(闪长)岩围岩中的IV型包裹体同样具有较高且 变化的盐度,还发现个别包裹体含有液相 + 气相 ± 石盐 ± 白 云母。我们认为这些含云母的流体包裹体是从硅质熔体出 溶的含水流体中形成的。

在石英晶核可见Ⅳ型包裹体与少量Ⅲ型包裹体共存,对 于它们的成因有两种解释。

(1) 它们分别是从不混溶的富含硅酸盐的流体与高盐度 的流体中形成。温度和压力下降,导致从岩浆出溶的原始均 匀流体发生不混溶 形成富硅酸盐流体和富集金属卤化物的 高盐度流体。例如,Wilkinson et al. (1996) 根据合成流体包 裹体实验提出了硅热流体(Silicothermal fluid)的认识: 在温 度为 300~750℃、压力 < 200MPa, 一种含钾的富 SiO₂(w = 90%)流体与一种超临界含水流体不混溶共存。淬火后可见 3 类包裹体: 第一类为气液包裹体; 第二类含富 SiO, 相和气 相, 气泡呈非球面与包裹体壁接触, 表明二氧化硅相呈刚性 (胶状)特征; 第三类包裹体含液气相和富 SiO₂ 相。第二类 和第三类包裹体与气化成因云英岩脉黄玉中所观察到的富 SiO₂ 包裹体类似,代表了一种原始胶状硅酸盐相的结晶产 物称为硅热流体。而 Sobolev and Starostin (2001)则提出了 硅酸盐熔体-卤水流体(Silicate-salt melt-brine) 的观点。指出 含矿花岗岩中不仅存在玻璃、液体和气体包裹体,而且存在 由硅酸盐熔体和硅酸盐-盐水熔体组成的两相包裹体,或硅 酸盐-盐(熔体-卤水)单相包裹体。在无矿花岗岩中未发现 此类包裹体。这些硅酸盐熔体-卤水中盐度可高达 70%

NaCleqv ,富集 H₂O、F、Cl、B 等挥发分 ,含有高浓度 W 和 Sn 的化合物。当这种富金属硅酸盐熔体-卤水上升到地壳浅部 时 ,与地下水作用 ,形成通常所称的热水溶液 ,在稀释过程中 形成金属沉淀。

(2) Ⅳ型包裹体与Ⅲ型包裹体是从同一种富硅酸盐的含 水流体中被捕获的。根据Ⅳ型包裹体成群分布在石英晶核 和生长环带的产出特征及其与Ⅲ型和Ⅰ型包裹体的关系推 测随着岩石体系压力(和温度)的降低,将导致白云母在富 硅酸盐的含水流体中溶解度迅速降低,达到过饱和,从而大 量沉淀到正在结晶生长的石英表面,并与石英周围的流体介 质一同被石英捕获,形成Ⅳ型包裹体;而石盐溶解度较白云 母的高,故在石英晶核中只有少量Ⅲ型包裹体形成。在随后 石英继续生长期间,因流体中各组分和浓度逐渐降低而捕获 了Ⅲ型和Ⅰ型包裹体。在同一石英的若干韵律环带中都有 含白云母流体包裹体分布(图4g,h)还表明,在石英生长期 间,这种富硅酸盐的含水流体曾脉动式多次贯入岩石体系。

对于这两种解释中的哪一种更加确切和合理,还有待进 一步研究。

3.5 含云母流体包裹体对于王家庄铜(钼)矿床成矿流体成 因和演化的启示

在王家庄铜(钼)矿床围岩中 ,IV型含云母流体包裹体与 Ⅲ型高盐度包裹体的共存及其与矿床的密切关系 ,为我们提 供了形成王家庄铜(钼) 矿床成矿流体性质和成因的直接证 据。斑岩铜钼矿床的成矿作用与岩浆-热液流体的演化密切 相关 流体包裹体研究表明世界各地的斑岩铜钼矿床和其他 岩浆热液矿床中普遍存在含石盐子晶的高盐度流体包裹体 (Roedder, 1971; Nash, 1976; Eastoe, 1978; Bodnar and Beane , 1980; 李荫清等 , 1981; Reynolds and Beane , 1985; Cline and Bodnar , 1994; Hedenquist et al. , 1998; Lecumberri-Sanchez et al., 2013)。这些高盐度包裹体可以有不同的形 成机制:(1) 一种低-中等盐度的含水流体因压力和温度改变 而发生不混溶作用,分离为一种高密度、高盐度液相和一种 低密度气相,从而捕获了高盐度包裹体(Roedder, 1971; Nash, 1976; Eastoe, 1978; 李荫清等, 1981; Reynolds and Beane , 1985; Klemm et al. , 2007 , 2008; Audétat et al. , 2008; Rusk and Reed, 2008); (2) 一种高密度、高盐度含水流 体通过二次沸腾作用直接从含水硅酸盐溶体中分离出来 (Roedder and Coombs, 1967; Cline and Bodnar, 1994),例如 Roedder and Coombs (1967) 在对 Ascension 岛花岗岩的研究 中观察到熔融包裹体与含水的高盐度包裹体共存,他们认为 这种高盐度流体是从正在结晶的岩浆熔体中出溶的; (3) 它 们还可以通过捕获后的改造而形成,如卡脖子作用或 H₂O 从包裹体中丢失,使得盐度升高(Audétat and Günther, 1999)。

根据第一种解释,在王家庄岩体深部的母岩浆房中,由 于岩浆对流和晚期岩浆结晶作用,伴随无水矿物(长石和石 英)的不断结晶,含水硅酸盐熔体的水含量不断升高,并最终 达到水饱和 从而分离-出溶一种富含挥发分、盐类和成矿金 属元素的含水流体 这种高温高压含水流体(热液)同时也含 有 K、Al、Si 组分。热液从岩浆房上升,沿裂隙进入王家庄岩 石体系。伴随裂隙开放和压力、温度骤降,导致流体不混溶, 产生富含钾铝硅酸盐组分和盐类的高密度液相和低密度气 相;而根据第二种解释,Ⅲ型和Ⅳ型包裹体是由于二次沸腾 作用直接从含水硅酸盐熔体中分离出来的一种高密度、高盐 度含水流体中沉淀出来的。无论哪种情况,由于硅酸盐组分 在水溶液中的溶解度大大低于盐类的溶解度 故白云母(和 黑云母)首先从流体中结晶出来,沉淀在正在结晶的石英核 部或生长表面坑穴,并随流体一起被正在生长的石英捕获 (不均匀捕获) 成为含云母流体包裹体。而石盐的溶解度较 高 其大量沉淀略晚于云母 因此在石英晶体核部仅见到少 量含石盐包裹体 它们主要分布在石英生长环带之间的干净 石英中。在石英继续生长过程中,由于大量云母和盐类组分 多已沉淀析出 流体中元素的种类和浓度大大降低 故形成 了工型包裹体。

伴随矿物石英的不断结晶和云母、石盐等的沉淀,裂隙 逐渐愈合,引起流体压力重新升高。当流体压力超过岩石机 械强度时,水力压裂作用再次冲破岩石,导致流体压力再次 降低,使得下一股流体中的硅酸盐和盐类再次沉淀在正在生 长的石英晶体表面凹穴,并连同流体介质一起被继续生长的 石英捕获,即在又一个石英生长环带中再次出现含云母的流 体包裹体。在石英二长(闪长)岩中石英的若干韵律环带都 有含云母流体包裹体的分布,反映了热流体曾脉动式 (episodic)贯入岩石体系。

产于王家庄铜矿强钾硅化石英二长(闪长)岩中的含云 母流体包裹体 既是蚀变作用的产物 同时又反映了引起钾 硅化蚀变的流体的组成和性质。通常对围岩蚀变的研究,是 采集未蚀变岩石和蚀变岩石 ,分别做化学分析 ,通过对比以 了解元素的带入和带出,推断引起围岩蚀变流体的性质,而 含云母流体包裹体则提供了引起围岩钾硅化蚀变流体成分 和性质的直接证据(应是一种富含 Na、K、Si、Al、Mg、Fe 和 Ti 并具有变化盐度的热流体)。另外 岩相学观察还发现 在弱 钾硅化围岩中黑云母的含量明显增加,而在强钾硅化岩石中 白云母含量较高; 与之相反, 在石英中含白云母流体包裹体 的数量则大大高于含黑云母流体包裹体 反映了在热液蚀变 过程中黑云母的大量沉淀可能略早于白云母 因为黑云母的 沉淀会导致流体中 Mg、Fe 元素首先消耗完。而据蓝廷广等 (2017)报道 在王家庄矿床的伟晶状矿石/脉中含大量黑云 母 脉的形成应该略晚于蚀变岩 表明伟晶状矿石/脉中的黑 云母可能是晚期形成的。一种可能的解释是,在蚀变过程中 围岩中的 Mg、Fe 被萃取出来,最后在富 Si、Al、K 的热液脉中 再沉淀。

含云母流体包裹体属于岩浆作用晚期自交代作用产物, 仅出现在强钾硅化蚀变带,并与 Cu-Mo 矿化相关。它们与含 石盐包裹体的共存反映了这两种矿物在岩浆-热液中达到饱 和并沉淀出来,对于流体流动和成矿作用具有重要意义,并 有助于我们对王家庄铜(钼)矿床成矿流体的性质、岩浆-热 液演化过程、围岩蚀变和成矿作用有进一步了解。

4 结论

(1) 含云母流体包裹体属于原生包裹体范畴。

(2)含云母流体包裹体代表了岩浆结晶晚期从残余岩浆 中分离出来的最初流体,或相当于深成岩体中伟晶岩阶段的 流体。这种流体是富钾铝硅酸盐的,应是引起围岩钾交代作 用的流体。

(3) 含云母流体包裹体是在压力-温度迅速降低时从非 均匀流体中捕获的。

(4)含云母流体包裹体沿石英韵律环带分布表明从岩浆 房分离-上升的富含硅酸盐和成矿元素的热液是多次、脉动 式贯入含矿围岩的,这对于我们深入了解岩浆-热液演化和 成矿过程具有一定意义。

(5)关于含云母流体包裹体和高盐度包裹体是同一种流 体演化不同阶段的产物,抑或是原始岩浆流体不混溶作用的 产物还需要作更多的研究。

致谢 本文成文过程中,与卢焕章教授、范宏瑞研究员和 蒋少涌教授深入讨论了含云母流体包裹体的成因,对于他们 提供的资料和意见建议深表感谢。对含云母流体包裹体的 激光拉曼光谱分析、含云母/石盐流体包裹体的 LA-ICP-MS 成分分析和主矿物的阴极发光测试,分别由北京核工业总公 司地质研究所张敏研究员、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唐燕文和北京大学物理实验室陈 莉研究员完成;中国地科院矿产资源研究所李建康研究员热 情提供热液金刚石压腔设备为含云母流体包裹体做了加热 实验;我院杨德平研究员对出露于薄片表面含云母流体包裹 体中的白云母做了电子探针分析。在此一并表示感谢。

References

- Audétat A and Günther D. 1999. Mobility and $\rm H_2O$ loss from fluid inclusions in natural quartz crystals. Contributions to Mineralogy and Petrology , 137(1-2): 1-14
- Audétat A, Pettke T, Heinrich CA and Bodnar RJ. 2008. The composition of magmatic-hydrothermal fluids in barren and mineralized intrusions. Economic Geology , 103(5): 877 – 908
- Bodnar RJ and Beane RE. 1980. Temporal and spatial variations in hydrothermal fluid characteristics during vein filling in preore cover overlying deeply buried porphyry copper-type mineralization at Red Mountain, Arizona. Economic Geology , 75(6): 876-893
- Bodnar RJ and Vityk MO. 1994. Interpretation of microthermometric data for H₂O-NaCl fluid inclusions. In: De Vivo B and Frezzotti ML (eds.). Short Course of the Working Group (IMA) Fluid inclusions in minerals: Methods and Applications. Blacksberg: Verginia Tech., 117 – 130

- Bodnar RJ and Student JJ. 2006. Melt inclusions in plutonic rocks: Petrography and microthermometry. In: Webster JD (ed.). Melt Inclusions in Plutonic Rocks. Montreal, Quebec: Mineralogical Association of Canada, 36: 1 – 25
- Cline JS and Bodnar RJ. 1994. Direct evolution of brine from a crystallizing silicic melt at the Questa , New Mexico , molybdenum deposit. Economic Geology , 89(8) : 1780 1802
- Eastoe CJ. 1978. A fluid inclusion study of the Panguna porphyry copper deposit, Bougainville, Papua new Guinea. Economic Geology, 73 (5): 721 – 748
- Frezzotti ML , Tecce F and Casagli A. 2012. Raman spectroscopy for fluid inclusion analysis. Journal of Geochemical Exploration , 112: 1 – 20
- Halter WE, Heinrich CA and Pettke T. 2005. Magma evolution and the formation of porphyry Cu-Au ore fluids: Evidence from silicate and sulfide melt inclusions. Mineralium Deposita, 39(8): 845 – 863
- Hedenquist JW and Richards JP. 1998. The influence of geochemical techniques on the development of genetic models for porphyry copper deposits: Reviews in Economic Geology, 10: 235 – 256
- Klemm LM , Pettke T , Heinrich CA and Campos E. 2007. Hydrothermal evolution of the El Teniente deposit , Chile: Porphyry Cu-Mo ore deposition from low-salinity magmatic fluids. Economic Geology ,102 (6): 1021 – 1045
- Klemm LM, Pettke T and Heinrich CA. 2008. Fluid and source magma evolution of the Questa porphyry Mo deposit, New Mexico, USA. Mineralium Deposita, 43(5): 533 – 552
- Lan TG, Hu RZ, Fan HR, Bi XW, Tang YW, Zhou L, Mao W and Chen YH. 2017. In-situ analysis of major and trace elements in fluid inclusion and quartz: LA-ICP-MS method and applications to ore deposits. Acta Petrologica Sinica, 33 (10): 3239 – 3262 (in Chinese with English abstract)
- Lan TG , Hu RZ , Bi XW , Mao GJ , Wen BJ , Liu L and Chen YH. 2018. Metasomatized asthenospheric mantle contributing to the generation of Cu-Mo deposits within an intracontinental setting: A case study of the ~ 128Ma Wangjiazhuang Cu-Mo deposit , eastern North China Craton. Journal of Asian Earth Sciences , 160: 460 – 489 , doi: 10.1016/j. jseaes. 2017. 07. 014
- Landtwing MR, Furrer C, Redmond PB, Pettke T, Guillong M and Heinrich CA. 2010. The Bingham canyon porphyry Cu-Mo-Au deposit. III. Zoned copper-gold ore deposition by magmatic vapor expansion. Economic Geology , 105(1): 91 – 118
- Lecumberri-Sanchez P , Steele-MacInnis M and Bodnar RJ. 2012. A numerical model to estimate trapping conditions of fluid inclusions that homogenize by halite disappearance. Geochimica et Cosmochimica Acta ,92: 14 – 22
- Lecumberri-Sanchez P, Newton III MC, Westman EC, Kamilli RJ, Canby VM and Bodnar RJ. 2013. Temporal and spatial distribution of alteration, mineralization and fluid inclusions in the transitional high-sulfidation epithermal-porphyry copper system at Red Mountain, Arizona. Journal of Geochemical Exploration, 125: 80–93
- Lecumberri-Sanchez P , Steele-MacInnis M , Weis P , Driesner T and Bodnar RJ. 2015. Salt precipitation in magmatic-hydrothermal systems associated with upper crustal plutons. Geology , 43 (12) : 1063 – 1066
- Li BF and Yuan SR. 1991. Geological characteristics of porphyry copper (molybdenum) depodits in the Zouping area, Shandong Province. Geology and Prospecting, 27(1): 7–12 (in Chinese with English abstract)
- Li JK and Li SH. 2014. Application of hydrothermal diamond anvil cell to homogenization experiments of silicate melt inclusions. Acta Geologica Sinica, 88(3): 854-864
- Li YQ, Rui ZY and Cheng LX. 1981. Fluid inclusions and mineralization of the Yulong porphyry copper (molybdenum) deposit. Acta Geologica Sinica, 55 (3): 216 – 231 (in Chinese with English abstract)
- Liu PR , Xiong YX , Ma XD , Wang KF , Dong YY and Li M. 2013. SHRIMP zircon U-Pb and molybdenite Re-Os age of the copper polymetallic deposit in Zouping volcanic basin , Shandong Province. Geological Bulletin of China , 32 (10): 1621 – 1630 (in Chinese

with English abstract)

- Liu SM , Xu ZW , Lu XC , Li HY , Wang H , Yang XN and Zhao ZX. 2013. Formation , evolution and mineralization of ore-forming fluid for copper deposit in Zouping volcanic area in Shandong. Journal of Geology , 37(4): 521 – 529 (in Chinese with English abstract)
- Meng XJ, Hou ZQ and Li ZQ. 2005. Fluid inclusions and ore-forming processes of three porphyry copper deposits in Gangdese belt, Tibet. Mineral Deposits, 24 (4): 398 – 408 (in Chinese with English abstract)
- Nash JT. 1976. Fluid-inclusion petrology-data from porphyry copper deposits and applications to exploration. Washington: U. S. Geological Survey Professional Paper, 907 – D, 16
- Pan XF, Song YC, Wang SX, Li ZQ, Yang ZM and Hou ZQ. 2009. Evolution of hydrothermal fluid of Dexing Tongchang copper-gold porphyry deposit. Acta Geologica Sinica ,83(12): 1929 – 1950 (in Chinese with English abstract)
- Reynolds JT and Beane RE. 1985. Evolution of hydrothermal fluid characteristics at the Santa Rita, New Mexico, porphyry copper deposit. Economic Geology, 80(6): 1328 - 1347
- Roedder E and Coombs DS. 1967. Immiscibility in granitic melts, indicated by fluid inclusions in ejected granitic blocks from Ascension Island. Journal of Petrology, 8(3): 417-451
- Roedder E. 1971. Fluid inclusion studies on the porphyry-type ore deposits at Bingham , Utah , Butte , Montana , and Climax , Colorado. Economic Geology , 66(1): 98 – 120
- Roedder E. 1984. Fluid inclusions. In: Mineralogical Society of America. Reviews in Mineralogy. Chantilly, VA: Mineralogical Society of America, 12: 646
- Rui ZY, Huang CK, Qi GM, Xu J and Zhang HT. 1984. Porphyry Copper (Molybdenum) Deposits of China. Beijing: Geological Publishing House, 1 – 350 (in Chinese)
- Rusk BG, Reed MH and Dilles JH. 2008. Fluid inclusion evidence for magmatic-hydrothermal fluid evolution in the porphyry coppermolybdenum deposit at Butte, Montana. Economic Geology, 103 (2): 307 - 334
- Sobolev VS and Kostyuk VP. 1975. Magmatic crystallization based on a study of melt inclusions. Fluid Inclusion Research , 9: 182 - 235
- Soboolev RN and Starostin VI. 2001. Conditions of separation of orebearing phases from acid melt. Earth Science Frontiers , 8 (3): 39 -44
- Student JJ and Bodnar RJ. 1999. Synthetic fluid inclusions XIV: Coexisting silicate melt and aqueous fluid inclusions in the haplogranite-H₂O-NaCl-KCl system. Journal of Petrology , 40(10): 1509 – 1525
- Tang LC. 1990. Geological characteristics of the pegmatitic Cu-Au deposit in the Zouping volcanic basin, Shandong Province. Geological Review, 36(1): 85-87 (in Chinese)
- Touret JLR. 2001. Fluids in metamorphic rocks. Lithos ,55(1-4):1-25
- Ulrich T, Günthur D and Heinrich CA. 2001. The evolution of a porphyry Cu-Au deposit, based on LA-ICP-MS analysis of fluid inclusions: Bajo de la Alumbrera, Argentina. Economic Geology, 96 (8): 1743 – 1774
- Van den Kerkhof AM and Hein UF. 2001. Fluid inclusion petrography. Lithos , 55(1-4): 27-47
- Wang H, Fu B, Xu ZW, Lu XC, Lu JJ, Li HY, Qu WJ, Yang XN, Chen W and Zhang J. 2015. Geology, geochemistry, and geochronology of the Wangjiazhuang porphyry-breccia Cu (-Mo) deposit in the Zouping volcanic basin, eastern North China Block. Ore Geology Reviews, 67: 336 – 353
- Wilkinson JJ, Nolan J and Rankin AH. 1996. Silicothermal fluid: A novel medium for mass transport in the lithosphere. Geology, 24 (12): 1059 – 1062
- Xie YL, Hou ZQ, Xu JH, Yang ZM, Xu WY and He JP. 2005. Evolution of multi-stage ore-forming fluid and mineralization: Evidence form fluid inclusions in Yulong porphyry copper deposit, East Tibet. Acta Petrologica Sinica, 21 (5): 1409 – 1415 (in Chinese with English abstract)

- Yang DP, Liu PR, Chi NJ, Lü ZS, Shu L and Yu LH. 2016. The discovery of uranium and platinum group minerals in the Wangjiazhuang copper deposit, Zouping, Shandong Province, and its geological significance. Acta Petrologica et Mineralogica, 35(5): 863 – 876 (in Chinese with English abstract)
- Yang K and Bodnar RJ. 1994. Magmatic-hydrothermal evolution in the "bottoms" of porphyry copper systems: Evidence from silicate melt and aqueous fluid inclusions in granitoid intrusions in the Gyeongsang basin, South Korea. International Geology Review, 36 (7): 608 - 628
- Yang ZM and Hou ZQ. 2009. Genesis of giant porphyry Cu deposit at Qulong, Tibet: Constraints from fluid inclusions and H-O isotopes. Acta Geologica Sinica, 83 (12): 1838 – 1859 (in Chinese with English abstract)
- Yuan SR and Li BF. 1987. The basic characteristics of the volcanostructure of the Zhouping basin, Shandong Province. Geological Review, 33(1): 5-11 (in Chinese with English abstract)
- Yuan SR and Li BF. 1988. The characteristics of alteration of the Wangjiazhuang porphyry copper, Zhouping, Shandong Province. Geological Review, 34 (1): 36 - 44 (in Chinese with English abstract)
- Zhang J , Xu ZW , Li HY , Liu SM , Yang XN , Lu XC and Li HC. 2008. The mineralization geochemistry of the Wangjiazhuang copper deposit in Zouping County , Shandong Province , and a discussion on its genesis. Geological Review , 54 (4) : 466 – 476 (in Chinese with English abstract)
- Zhong J , Chen YJ , Chen J , Li J , Qi JP and Dai MC. 2011. Fluid inclusion study of the Luoboling porphyry Cu-Mo deposit in the Zijinshan ore field , Fujian Province. Acta Petrologica Sinica , 27 (5): 1410 – 1424 (in Chinese with English abstract)
- Zhou Y , Wang XW , Tang JX , Qin ZP , Peng HJ , Li AG , Yang K , Wang H , Li J and Zhang JC. 2011. Origin and evolution of ore-forming fluids from Jiama copper polymetallic deposit in Tibet. Mineral Deposits , 30(2): 231 – 248 (in Chinese with English abstract)

附中文参考文献

- 蓝廷广,胡瑞忠,范宏瑞,毕献武,唐燕文,周丽,毛伟,陈应华. 2017. 流体包裹体及石英 LA-ICP-MS 分析方法的建立及其在矿 床学中的应用. 岩石学报,33(10): 3239 - 3262
- 黎秉符,袁叔容.1991.山东邹平斑岩铜(钼)矿床地质特征.地质 与勘探,27(1):7-12
- 李荫清, 芮宗瑶, 程莱仙. 1981. 玉龙斑岩铜(钼) 矿床的流体包裹 体及成矿作用研究. 地质学报, 55(3): 216-231
- 刘鹏瑞,熊玉新,马晓东,王奎峰,董延钰,李敏. 2013. 山东邹平

火山岩盆地铜多金属矿 SHRIMP 锆石 U-Pb 和辉钼矿 Re-Os 年龄. 地质通报, 32(10): 1621 – 1630

- 刘苏明,徐兆文,陆现彩,李海勇,王浩,杨小男,赵增霞.2013. 山东邹平火山岩地区铜矿床成矿流体的形成、演化及成矿.地 质学刊,37(4):521-529
- 孟祥金,侯增谦,李振清.2005.西藏冈底斯三处斑岩铜矿床流体 包裹体及成矿作用研究.矿床地质,24(4):398-408
- 潘小菲,宋玉财,王淑贤,李振清,杨志明,侯增谦.2009. 德兴铜
 厂斑岩型铜金矿床热液演化过程.地质学报,83(12): 1929
 1950
- 芮宗瑶,黄崇轲,齐国明,徐珏,张洪涛.1984.中国斑岩铜(钼)矿 床.北京:地质出版社,1-350
- 汤立成.1990.山东邹平火山岩盆地伟晶状含金铜矿地质简介.地 质论评,36(1):85-87
- 谢玉玲,侯增谦,徐九华,杨志明,徐文艺,何建平.2005. 藏东玉 龙斑岩铜矿床多期流体演化与成矿的流体包裹体证据.岩石学 报,21(5):1409-1415
- 杨德平,刘鹏瑞,迟乃杰,吕振生,舒磊,于雷亨.2016.山东邹平 王家庄铜矿铀及铂族元素矿物的发现及地质意义.岩石矿物学 杂志,35(5):863-876
- 杨志明,侯增谦. 2009. 西藏驱龙超大型斑岩铜矿的成因: 流体包 裹体及 H-O 同位素证据. 地质学报,83(12): 1838-1859
- 袁叔容,黎秉符.1987.山东邹平盆地火山构造的基本特征.地质 论评,33(1):5-11
- 袁叔容,黎秉符.1988.山东邹平王家庄斑岩铜矿的蚀变特征.地 质论评,34(1):36-44
- 张军,徐兆文,李海勇,刘苏明,杨小男,陆现彩,李红超.2008. 邹平王家庄铜矿床成矿地球化学及成因探讨.地质论评,54 (4):466-476
- 钟军,陈衍景,陈静,李晶,祁进平,戴茂昌.2011. 福建省紫金山
 矿田罗卜岭斑岩型铜钼矿床流体包裹体研究. 岩石学报,27
 (5):1410-1424
- 周云,汪雄武,唐菊兴,秦志鹏,彭惠娟,李爱国,杨科,王华,李 炯,张继超.2011. 西藏甲玛铜多金属矿床成矿流体来源及演 化.矿床地质,30(2):231-248