文章编号:1009-3850(2013)02-0095-08

云南麻栗坡南秧田白钨矿床流体包裹体、 稳定同位素特征及其成矿意义

石洪召,张林奎,林方成,刘书生,戴婕,陈敏华

(成都地质矿产研究所,四川 成都 610081)

摘要:对南秧田层状砂卡岩型白钨矿石中石榴石及电气石石英脉型白钨矿石中石英流体包裹体岩相学特征研究表 明,与成矿有关的包裹体主要有富液相、富气相和含子晶的流体包裹体 3 种类型。砂卡岩型矿石中石榴石及共生石 英的包裹体均一温度为 128 ~ 250℃ 盐度 w(NaCl) = 0.7% ~ 8.1%;电气石石英脉型白钨矿石中石英的流体包裹体 均一温度范围为 181 ~ 325℃ 盐度 w(NaCl) = 1.57% ~ 15.76%。两种类型矿石成矿溶液密度为 0.75 ~ 0.95g/cm³, 表明形成这两种类型矿石的成矿流体均属于中温、中-低盐度、低密度的流体。氢氧同位素结果显示其主要来源于地 层水(变质水),后期受到了岩浆水的叠加改造作用。硫同位素落入沉积岩、变质岩及蒸发硫酸盐的硫同位素组成范 围内。

关键 词:南秧田;流体包裹体;石榴石;石英;氢氧同位素;硫同位素 中图分类号:P597⁺.3

云南麻栗坡位于中越边境地区,自然条件比较 恶劣,由于历史及交通位置等原因,以往对该地区 的地质研究研究较少。麻栗坡南秧田白钨矿床位 于扬子陆块东南部被动边缘褶皱带西南端,属文山-富宁-大新断隆带,西邻特提斯-喜马拉雅构造域越 北地块边缘坳陷带。该区广泛发育不同类型的断 裂构造,并伴随着相应的岩浆活动和成矿作用,形 成了现今以北西-南东向的文山-麻栗坡断裂与北东 东向的马关-都龙断裂构建的三角形区域。

前人对于南秧田白钨矿床的研究,仅限于对该 矿床赋矿岩石-矽卡岩的地球化学研究^[1-3],至今尚 未开展对该矿床的地质特征、矿物学、岩石学等方 面的系统的研究工作。矿物中捕获的流体包裹体 能够指示流体成矿的过程,因此,在矿床研究中有 着极其广泛的应用^[4-6]。冯佳睿等对南秧田白钨矿 床进行了流体包裹体研究,测得石榴石流体包裹体 均一温度为228~306℃,认为该温度不代表石榴石 的形成温度,可能代表后期温度或流体泄压后的温度^[7],但是没有提出可靠的依据。为了进一步深入研究南秧田白钨矿床成矿流体的性质和来源,在前人研究基础上,本文结合流体包裹体的岩相学特征及其产出的构造位置,对南秧田白钨矿床的流体包裹体进行深入的研究,以探讨南秧田白钨矿床成矿流体的性质,并结合稳定同位素特征讨论矿床的成矿作用机制。

1 矿床地质背景

矿区位于云南省文山州麻栗坡县南南西方向, 据麻栗坡县城约 17.5km,地理坐标为东经 104°37′ 32″,北纬 22°57′32″,面积约 7km²。矿区构造较为简 单,主要由 F1、F2、F3、F4、F5 断层组成,局部有花岗 斑岩脉充填。矿区内出露地层较为简单,主要为猛 硐岩群(Pt₃M.),其中猛硐岩群上段(Pt₃M.³)主要 为片岩夹矽卡岩扁豆体,中段(Pt₃M.²)为片岩夹矽

收稿日期: 2012-12-02; 改回日期: 2013-03-06

作者简介:石洪召(1983-) 女 硕士 矿物学、岩石学、矿床学专业 主要从事矿产地质调查工作。E-mail:shihongzhao@126.com 资助项目:地质调查"云南麻栗坡地区矿产远景调查"项目(1212010880402)



Q. 第四系; $Pt_3 M.^3$. 猛硐岩群上段; $Pt_3 M.^2$. 猛硐岩群中段; $Pt_3 M.^1$. 猛硐岩群下段; Smg. 南捞片麻状花岗岩; $K_{\eta\gamma}$. 燕山期岗花岩 1. 正断 层; 2. 性质不明断层; 3. 地层界线; 4. 花岗斑岩脉; 5. 砂卡岩层及矿体

Fig. 1 Simplified geological map of the Malipo mining area Q = Quaternary; Pt_3M .³ = upper member of the Mengdong Group Complex; Pt_3M .² = middle member of the Mengdong Group Complex; Pt_3M .¹ = lower member of the Mengdong Group Complex; Smg = Nanlao gneissic granite; $K\eta\gamma$ = Yanshanian granite. 1 = normal fault; 2 = uncertain fault; 3 = stratigraphic boundary; 4 = granite-porphyry vein; 5 = skarn bed and associated orebody

卡岩层,下段(Pt₃M.¹)为片岩夹矽卡岩扁豆体。矿 体主要赋存在猛硐岩群中段(Pt₃M.²) Ⅰ、Ⅱ两层稳 定层状矽卡岩中(图1)。Ⅰ、Ⅱ两层矿体间距为20 ~30m。在靠近似"矽卡岩"矿层顶部或底部的电气 石石英岩、片麻岩中,局部亦有白钨矿化。此外,矿 区中多处可见穿层的长石石英脉或含绿柱石的长 石石英脉中含有直径为几毫米 ~ 几厘米的不规则 的粒状白钨矿,显示了白钨矿后期热液叠加富集的 特点。

矿石类型有两种:似"矽卡岩"型白钨矿石是该 矿床的主要矿石类型,白钨矿主要呈浸染状、散点 状;长石石英脉型白钨矿石为次要矿石类型,其常 含团块状、斑点状白钨矿。

矿石主要呈变斑状、柱状、粒状变晶结构及细 叶片状、鳞片粒状变晶结构;矿石构造主要有条带 状、层纹状、浸染状、块状等构造。白钨矿一般呈浸 染散点状、脉状、团块状产出,部分矿石中白钨矿沿 层理方向聚集,形成层纹状富矿石,保留了原岩的 沉积特征。其条带状矿石系由暗绿色"砂卡岩"矿 物和浅色长石、石英等矿物相互间隔组成;而白钨 矿呈斑点状分布于浅色条带与暗色条带间,粗粒结 构的条带状矿石品位相对较高。

2 样品描述及分析方法

包裹体均一温度和冰点测定均使用 Linkam MDS600 显微冷热台,该冷热台测温范围在-196℃~+600℃,温度升/降温度速率0.01~130℃/min,温度稳定性和精度0.01℃,冷冻数据和均一温度数据精度均为0.1℃±。测试在中国地质大学(武汉)国家重点实验室完成。

南秧田白钨矿床主要为两期成矿,首先是矽卡 岩成矿期,其次为石英硫化物成矿期;矿石类型为 矽卡岩型白钨矿和电气石石英脉型白钨矿,其中矽 卡岩型白钨矿主要呈层状、似层状,面型展布;而电 气石石英脉型白钨矿主要呈脉状穿插层状矿体。 矿区中层状矽卡岩型矿石中白钨矿主要呈条带状、 斑点状、浸染状产出(图 2a,b,c);而脉状白钨矿石 中白钨矿主要呈团块状产出(图 2d)。

本文分别对图 2 中层状产出的砂卡岩成矿期的 砂卡岩型白钨矿(图 3d)以及石英硫化物成矿期的 电气石石英脉型白钨矿(图 3a,b,c)进行了流体包 裹体测试分析。在光学显微镜下通过对大量包体 片进行相分析及气液比统计分析之后,从中挑选了 具代表性的流体包裹体片 14 件进行均一温度及冰 点测试。其中石榴石包体片 4 件,石英包体片 10 件。

3 流体包裹体

3.1 流体包裹体岩相学特征

在显微镜下对双面抛光的包裹体片进行观察, 南秧田白钨矿床流体包裹体较为发育(图4),主要 为原生流体包裹体,约占95%。包裹体形态多为椭 圆状、菱形、不规则形,大小在几微米到几十微米, 气液比5%~30%。包裹体类型有富液相(I)、富 气相(II)和含子矿物的多相包裹体(III),其中以富 液相包裹体为主。石英中以上3种类型包裹体均有 发育,而石榴石中仅发育 I 和 II 两种类型包裹体。 现简述如下:

I 类为富液相包裹体(L+V),由气相和液相组成,气相充填度在7%~20%之间,大多在10%左右,



```
图 2 南秧田白钨矿野外产状
a.条带状白钨矿;b.斑点状白钨矿;c.稀疏浸染状白钨矿;d.团块状白钨矿
Fig. 2 Occurrence of the Nanyangtian scheelite ores
a. Banded scheelite; b. Speckled scheelite; c. Sparsely disseminated scheelite; d. Agglomerated scheelite
```

是南秧田白钨矿床中最为发育的流体包裹体类型,加热后均一至液相。此类包裹体约占该矿床整个流体包裹体总数的90%左右(图4a,b)。

Ⅱ 类为富气相包裹体(L+V),由气相和液相组 成,气体充填度较高,一般在70%以上,加热后均一 至气相。此类包裹体较为少见,约占包裹体总数量 的5%(图4c)。

Ⅲ类为含子矿物的多相包裹体(L+V+S,图 4d),一般由气相、液相和固相组成,少数该类包裹 体中仅出现子矿物而未见气泡。该类包裹体形态 多不规则,少数为椭圆状及长条状孤立分布。子矿 物多呈立方体或近圆形,大小不一,多沿包裹体壁 分布。子矿物多呈透明状,形态为立方体,少数为 菱面体。依据子矿物晶形特征,判断主要为氯化 钠,个别可能为方解石。此类包裹体约占该矿床整 个流体包裹体总数的5%左右。

3.2 流体包裹体显微测温和盐度

通过对流体包裹体的岩相学特征观察后,利用 均一法和冷冻法对包体片中原生包裹体进行了显 微测温(图4)。鉴于含子晶的流体包裹体较为少 见。因此本文未对该型高盐度流体包裹体进行测 试。由于石榴石中能够用于显微测温的包裹体数 量比较少,所以也选取了石榴石砂卡岩中与石榴石 密切相关的石英中部分包裹体进行了显微测温。 经测定,砂卡岩型白钨矿中石榴石及共生石英中流 体包裹体均一温度范围为128~250℃(图5a),盐度 为w(NaCl)=0.70%~8.1%(图5b),而且盐度随 温度升高有增大的趋势(图6a)。所测电气石石英 脉型白钨矿石英中包裹体的均一温度范围为181~ 325℃(图5c),盐度为w(NaCl)=1.57%~15.76% (图5d)。从均一温度-盐度散点图可以看出盐度随 均一温度升高有显著增大的趋势(图6b)。



图 3 本次研究采集的南秧田钨矿的手表本照片

Fig. 3 Photographs of the Nanyangtian scheelite samples



图 4 南秧田钨矿床流体包裹体照片 a. 石英中富液相包裹体;b. 石榴石中富液相包裹体;c. 石英中富气相包裹体;d. 石英中含子晶的多相包裹体

Fig. 4 Microphotographs of the fluid inclusions in the ores from the Nanyangtian scheelite deposit

a. Liquid-rich inclusions in quartz; b. Liquid-rich inclusions in garnet; c. Gas-rich inclusions in quartz; d. Polyphase inclusions with daughter crystals in quartz

3.3 流体的密度和压力

根据石英和石榴石的均一温度和盐度范围,由 NaCl-H₂O 体系的 t-w-p 相图进行投影,得到矽卡岩 型白钨矿矿石及脉型矿石的流体密度范围为 0.75 ~0.95g/cm³。其中矽卡岩型矿石的密度范围集中 在 0.80~0.95g/cm³之间,脉型矿石密度范围较大, 在 0.75~0.95g/cm³之间。

3.4 流体包裹体成分的激光拉曼探针(LRM)分析

冯佳睿等于北京核工业北京地质研究院对石 英和石榴石中近 30 个包裹体气泡进行了分析,结果 表明石英富液相流体包裹体的气相成分以 H₂O 为 主,含少量 CO₂、CH₄ 和 H₂S;液相成分以水为主。 石英中含子矿物多相包裹体气相和液相成分均以 H₂O 为主,子晶以石盐为主,其次为碳酸盐和硅酸 盐等。石榴石中流体包裹体气相成分主要为 H₂O, 少量 N₂ 和 CH₄,液相成分以 H₂O 为主。由此得出 南秧田白钨矿床成矿流体包裹体气相成分以 H₂O 为主,液相成分也以 H₂O 为主,属 NaCl-H₂O 流体体 系^[7]。此外,本文对南秧田石英和石榴石中流体包 裹体颜色较为明亮,无带色气体笼罩。常温下和 低温下均未见含 CO₂ 的三相包裹体,据此推测南秧田 流体白钨矿的成矿流体总体应该为 NaCl-H₂O 体系。



a. 砂卡岩型矿石成矿温度图; b. 砂卡岩型矿石盐度分布图; c. 石英脉型矿石成矿温度图; d. 石英脉型矿石盐度分布图 Fig. 5 Histograms showing the homogenization temperatures (a) and salinities (b) of the fluid inclusions in the skarn-type ores , and homogenization temperatures (c) and salinities (d) of the fluid inclusions in the quartz vein-type ores



图 6 南秧田白钨矿床矿石温度-盐度散点图 a. 矽卡岩型矿石均一温度-盐度散点图;b. 石英脉型矿石均一温度-盐度散点图

Fig. 6 Homogenization temperature-salinity diagram of the fluid inclusions in the ores from the Nanyangtian scheelite deposit a. Homogenization temperature-salinity diagram of the fluid inclusions in the skarn-type ores; b. Homogenization temperature-salinity diagram of the fluid inclusions in the quartz vein-type ores

4 氢、氧同位素特征

本次主要对南秧田白钨矿床 Zk49-4、Pd1232 有 代表性的样品以及矿区捡块样进行了氢、氧同位素 测试,测试结果如表1,使用石英-水分馏方程 (1000 $\ln\alpha$ = 3.38 × 10⁶T² – 3.40)和同一样品石英中 流体包裹体均一温度平均值,计算出流体的 $\delta^{18}O_{H_{2}0}$ 值见表1。



Fig. 7 t-w-p phase diagram of the NaCl- H_2O system





图 8 南秧田白钨矿床成矿流体氢、氧同位素组成

Fig. 8 Hydrogen and oxygen isotopic compositions in the oreforming fluids from the Nanyangtian scheelite deposit

在不同来源水的氢、氧同位素组成图上投点显示,Pd1232B1、Pd1232B7 落入了地层水的范围,且 靠近大气降水线,表明矽卡岩成矿期成矿流体可能 来自大气降水或者是大气降水与部分地层水的混 合流体。样品石英脉 NYT3-1 落入了原生岩浆水与 地层水的边界上,NYT3-2 落入了变质水与地层水的 边界上外,其它样品点均落入了地层水的范围, δD 为较大的负值,偏离大气降水线(图8),说明了矽卡 岩期成矿流体为大气降水或大气降水与地层水的 混合流体性质。电气石石英脉期成矿流体主体为地

1	0	1
-	~	•

Table 1 Hydrogen and oxygen isotopic compositions in the rocks and ores from the Nanyangtian scheelite deposit							
样品编号	矿石类型	测试矿物	δD_{V-SMOW} (%)	$\delta^{18}O_{V-SMOW}$ (%)	Th (°C)	$\delta^{18}O_{H_2O}$ (%)	
Zk49-4B4	石英脉型	石英	-88	10.7	330	4.80	
Zk49-4B29	石英脉型	石英	-138	9	324	2.9	
Zk49-4B30	石英脉型	石英	-87	10.7	313	4.3	
Zk49-4B40	石英脉型	石英	-114	10.8	287	3.4	
Pd1232B1	矽卡岩型	石英	-85	9.5	253	0.7	
Pd1232B7	矽卡岩型	石英	-66	8.8	267	0.6	
NYT3-1	石英脉型	石英	-81	16.21	324	10.1	
NYT3-2	石英脉	石英	-59	13.55	264	5.2	

表1 南秧田白钨矿床岩矿石氢氧同位素组成

层水性质,并混合有岩浆水及变质水。

5 硫同位素特征

对 Pd1232B6 矿化黑云二长岩、Pd1232B7 含黄 铁矿的石英脉进行了硫同位素研究,黄铁矿单矿物 挑选在中国地质科学院廊坊物化探研究所进行,于 北京核工业研究院进行了 S 同位素测定 结果分别 是9.3‰和9.4‰ 硫同位素与自然界含硫物质及典 型矿床硫同位素组成对比图(图9)。从图9中可以 看出 南秧田白钨矿床硫同位素落入了沉积岩、变 质岩及蒸发硫酸盐的硫同位素组成范围内 ,由于测 试样品较少,所以无法确定是否混入了岩浆硫。



图 9 南秧田白钨矿床与不同成因钨矿床及不同岩石的硫 同位素组成对比图

Fig. 9 Comparison of the sulfur isotopic compositions in the Nanyangtian scheelite deposit and other tungsten deposits or rocks of varying origins

讨论及结论 6

冯佳睿等所测南秧田石榴石包裹体均一温度 范围为 228~306℃ 认为该温度不能代表石榴石形 成阶段的温度 而代表后期温度或包体泄压后的温 度^[7]。本文所测的南秧田层状矽卡岩中石榴石及 共生石英的流体包裹体均一温度范围为 220~ 240℃,该温度代表了白钨矿化形成的最低温度下 限,与塔斯马尼亚北部 Kara 磁铁矿-白钨矿矽卡岩 型矿床第三阶段的形成温度基本相当^[9]。而且该 阶段为白钨矿化的主矿化阶段, 矽卡岩型矿床并非 传统意义上的高温矿床 而是从高温逐渐演化到低 温的一种矿床类型。根据南秧田矿床其层状产出 的特征 矿区钻孔资料显示层状矿体与花岗岩体并 无直接关系 原岩恢复表明其原岩为海底火山喷发 (喷流)沉积(层)凝灰岩与陆源碎屑岩 其产出特征 及地球化学性质与青海谢坑铜金矿床石榴石矽卡 岩相似^[10],应该为变质成因矽卡岩^[3,10],该温度可 能代表了变质成因石榴石岩的形成温度。冯佳睿 等对石榴石中部分含子晶的高盐度流体包裹体进 行了升温测试,计算的Ⅲ类包裹体的盐度 w (NaCl_a)为34.28%~53.26%,平均44.24% 流体 密度范围为 1.02~1.15g/cm^{3[7]}。综合以上资料, 结合本文对南秧田白钨矿床流体包裹体的测试分 析 得出如下结论:

(1) 流体包裹体测温结果表明,除个别高盐度 流体外 该矿床层状产出的矽卡岩型白钨矿均一温 度范围为 128~250℃,该温度代表了白钨矿化的最 低温度下限。而后期脉状穿插的电气石石英脉型 白钨矿均一温度范围为 181~325℃。南秧田白钨 矿床的成矿流体属于中温、中-低盐度,密度为0.75 $\sim 0.95 \,\mathrm{g/cm^{3}}$.

(2) 南秧田白钨矿床成矿流体性质初期为地层 水(变质水)性质 后期可能存在岩浆水叠加改造。

(3) 通过与国内外典型矿床的对比分析, 南秧 田白钨矿床矽卡岩型白钨矿床可能为火山沉积一变 质成因矽卡岩-热液叠加复合成因矿床。

参考文献:

- [1] 曾志刚 李朝阳 刘玉平 等. 滇东南南秧田两种不同成因类型 白钨矿的稀土元素地球化学特征[J]. 地质地球化学,1998 26 (2):34-37.
- [2] 曾志刚,李朝阳,刘玉平,涂光炽.老君山成矿区变质成因夕卡 岩的地质地球化学特征[J].矿物学报,1999,19(1):48-55.
- [3] 石洪召 涨林奎,任光明,刘书生,张彬,戴婕,陈敏华.云南麻 栗坡南秧田白钨矿床层控砂卡岩成因探讨[J].中国地质, 2011 38(3):673-680.
- [4] 范宏瑞 念成伟 沈远超.新疆哈图金矿流体地球化学[J].矿 床地质 ,1998 ,17(2):135-149.
- [5] 卢焕章 ,Guha J ,方根保. 山东玲珑金矿的成矿流体特征 [J].
 地球化学 ,1999 28(5):421-436.

- [6] PARNELL J EARLS G WILKINSON J J et al. Regional fluid flow and gold mineralization in the Dalradian of the Sperrin Mountains, northern Ireland [J]. Econimic Geology 2000 95: 1350 – 1416.
- [7] 冯佳睿,周振华,程炎博.云南南秧田钨矿床流体包裹体特征 及其意义[J].岩石矿物学杂志 2010 29(1):50-58.
- [8] BODNAR R J. A method of calculating fluid inclusion volumes based on vapor bubble diameters and PVTX properties of inclusion flusions [J]. Econ. Geol. ,1983 78:535 - 542.
- [9] BLACKWELL SINGOYI, KHIN ZAW. A petrological and fluid inclusion study of magnetite-scheelite skarn mineralization at Kara, Northwestern Tasmania: implications for ore genesis [J]. Chemical Geology 2001,173:239 – 253.
- [10] 王星,肖荣阁,杨立朋,王斌.青海谢坑铜金矿床石榴石砂卡 岩成因研究[J].现代地质 2008 22(5):733-742.

Characteristics and significance of the fluid inclusions and stable isotopes from the Nanyangtian scheelite deposit in Malipo , Yunnan

SHI Hong-zhao , ZHANG Lin-kui , LIN Fang-cheng , LIU Shu-sheng , DAI Jie , CHEN Min-hua (Chengdu Institute of Geology and Mineral Resources , Chengdu 610081 , Sichuan , China)

Abstract: The petrographic examination of the fluid inclusions in quartz from the garnet-tourmaline quartz vein-type scheelite ores from the Nanyangtian stratified skarn-type scheelite deposit in Malipo , Yunnan shows that the inclusions related to the mineralization consist of liquid-rich , gas-rich and daughter crystals-bearing fluid inclusions. The homogenization temperatures of the inclusions in garnet and quartz from the skarn-type ores range between 128 °C and 250 °C , and the salinities between 0.7% and 8.1%. The homogenization temperatures of the fluid inclusions in quartz from the tourmaline quartz vein-type scheelite ores range between 181 °C and 325 °C , and the salinities between 1.57% and 15.76%. The densities of 0.75 to 0.95 g/cm³ for the ore-forming solutions suggest the mesothermal , medium-to low-salinity and low-density ore-forming fluids originated from the formation water (metamorphic water) , which was subjected to later mixing and modification by magmatic water. The sulfur isotope values for the Nanyangtian scheelite deposit fall into the sulfur isotopic fields of the sedimentary rocks , metamorphic rocks and evaporate sulfates. It can be seen that the Nanyangtian scheelite deposit may be assigned to the sedimentary-metamorphic skarn-type deposit rather than the classifical skarn-type deposit.

Key words: Nanyangtian; fluid inclusion; garnet; quartz; hydrogen and oxygen isotopes; sulfur isotope