

文章编号: 0258-7106(2014)02-0406-13

# 内蒙古拜仁达坝银铅锌多金属矿床成矿流体特征及其演化\*

王祥东<sup>1</sup>, 吕新彪<sup>1, 2\*</sup>, 梅微<sup>1</sup>, 唐然坤<sup>1</sup>, 李春诚<sup>1</sup>

(1 中国地质大学资源学院, 湖北 武汉 430074; 2 中国地质大学地质过程与矿产资源国家重点实验室, 湖北 武汉 430074)

**摘要** 拜仁达坝银铅锌多金属矿床位于内蒙古大兴安岭西坡南缘成矿带, 矿体主要赋存于海西期石英闪长岩中, 受断裂控制明显。通过系统的矿相学、流体包裹体、激光拉曼光谱和氢、氧同位素研究, 表明拜仁达坝银铅锌多金属矿床属于中温岩浆热液脉状矿床, 热液成矿期可以分为4个阶段, 前3个成矿阶段温度区间分别为238~397℃、164~328℃、150~266℃。锌矿化主要集中在II阶段, 银、铅矿化主要集中在III阶段。初始的成矿流体为含CH<sub>4</sub>和CO<sub>2</sub>的盐水体, 随着温压的逐渐降低, 导致CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>开始逃逸, 而演化成盐水体。各阶段成矿流体的温度和盐度彼此重叠, 体现出很好的继承性和连续演化的特征。笔者认为流体中CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub>逃逸和大气降水混入导致Ag、Pb、Zn矿化, 燕山期岩浆活动导致成矿流体聚集, 而二叠系为成矿提供了有机物和金属元素, 裂隙发育的石英闪长岩则提供了容矿空间。

**关键词** 地球化学; 流体包裹体; 成矿流体; 氢氧同位素; 拜仁达坝

中图分类号: P618.52; PP618.42; P618.43

文献标志码: A

## Characteristics and evolution of ore-forming fluids in Bairendaba Ag-Pb-Zn polymetallic deposit, Inner Mongolia

WANG XiangDong<sup>1</sup>, LÜ XinBiao<sup>1, 2</sup>, MEI Wei<sup>1</sup>, TANG RanKun<sup>1</sup> and LI ChunCheng<sup>1</sup>

(1 Resource Department of China University of Geosciences, Wuhan 430074, Hubei, China; 2 State Key Laboratory of Geological Processes and Mineral Resources, China University of Geosciences, Wuhan 430074, Hubei, China)

### Abstract

The Bairendaba Ag-polymetallic deposit is located in the south metallogenic belt on the western slope of the Da Hinggan Mountains within Inner Mongolia, and orebodies are mainly hosted in the Hercynian quartz-diorite controlled obviously by the fracture. A study of ore petrography and fluid inclusions and DXR laser Raman analysis as well as hydrogen oxygen isotope geochemistry show that the Bairendaba Ag-polymetallic deposit belongs to a mesothermal magmatic hydrothermal vein deposit, and the hydrothermal mineralization can be divided into 4 stages, with the homogenization temperatures of the first three metallogenic stages being 238~397℃, 164~328℃ and 150~266℃ respectively. Zn mineralization occurred at the second stage, whereas Ag and Pb mineralization occurred at the third stage. The ore-forming fluid was originally a CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub>-bearing brine system, and then evolved into a brine system through the release of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> along with decreasing temperature

\* 本文受国家科技支撑计划重点项目( NO. 2007BA25B04、2011BAB06B04-05 )和内蒙古矿调项目( NO. NMKD2010-3 )联合资助

第一作者简介 王祥东, 男, 1988年生, 博士研究生, 矿产普查与勘探专业。Email: 864264072@qq.com

\*\* 通讯作者 吕新彪, 男, 1962年生, 教授, 博士生导师。Email: lvxb-01@163.com

收稿日期 2013-03-25; 改回日期 2013-11-27。张绮玲编辑。

and pressure. The temperature and salinity of ore-forming fluid were superimposed upon each other from early to late, suggesting the characteristics of succession and continuous evolution. Studies show that the escape of  $\text{CO}_2$  and  $\text{CH}_4$  and the input and mixing of meteoric water caused Ag, Pb, Zn deposition. The magmatic activity of Yanshanian period resulted in the concentration of the ore-forming fluids, the Permian strata provided organic matter and metal elements, and the fissures of quartz-diorite supplied the ore-forming space.

**Key words:** geochemistry, fluid inclusions, ore-forming fluids, hydrogen and oxygen isotopes, Bairendaba

拜仁达坝银铅锌多金属矿床位于内蒙古自治区赤峰市克什克腾旗境内,属大兴安岭西坡中南段。前人对拜仁达坝矿床中的流体包裹体进行了显微测温 and 拉曼分析,显示包裹体以气液两相为主,具有中低温度、低盐度的特点(孙丰月等,2008;钟日晨等,2008),而且流体富含  $\text{CH}_4$  和  $\text{CO}_2$ (钟日晨等,2008;郭利军等,2009),这些研究主要集中于流体成分的研究,并且分阶段探讨了成矿流体的特征(郭利军等,2009),然而,对成矿流体的演化过程及流体成分与成矿的关系并未进行深入探讨,因此,本文在对拜仁达坝矿区野外地质调研的基础之上,对该矿区矿石的矿相学、流体包裹体以及同位素地球化学进行了系统的研究,阐明了成矿流体特征并建立了成矿流体演化模式,探讨了成矿流体演化对成矿元素富集沉淀的影响,以期能够为进一步了解矿床成因提供依据。

## 1 区域地质

拜仁达坝银铅锌多金属矿床大地构造位置位于兴蒙造山带的中南段,北邻贺根山断裂,南接西拉木伦断裂,东接嫩江断裂,并被大兴安岭山脉贯穿,处于华北板块与西伯利亚板块之间的大兴安岭南段晚古生代增生造山带内,锡林浩特微陆块的东端。其所属成矿带为大兴安岭南段有色金属成矿带的西坡-富铅-锌-银-铜成矿亚带(刘建明等,2004)(图 1a)。

区内主要地层为古元古界宝音图组、石炭系、二叠系、侏罗系及第四系。宝音图组为区内出露最古老的地层,由古到新分为 3 个岩段,依次为黑云斜长片麻岩、黑云斜长片麻岩夹二云斜长片麻岩、变粒岩夹大理岩透镜体;石炭系上统本巴图组主要岩性为硬砂岩、长石砂岩夹含砾砂岩、砾岩夹灰岩;石炭系阿木山组主要为一套海相碎屑岩、碳酸盐岩沉积建造;二叠系下统大石寨组由中酸性火山岩、细碧角斑岩夹砂岩、板岩及大理岩组成;二叠系上统林西组主

要由碳质板岩、粉砂质板岩、变质粉砂质泥岩、砂岩组成;侏罗系上统满克头鄂博组主要由酸性火山岩、凝灰岩、砂岩、砂砾岩组成;侏罗系下统万宝组主要由泥岩、粉砂岩以及砾岩组成。区内第四系广泛分布,以全新统湖沼沉积物、风积沙、冲-洪积砂砾及松散堆积物为主。

区内构造主要以北东向为主,也有少量东西向断裂发育。岩浆岩主要分为 3 类,即加里东期闪长岩、海西中期石英闪长岩(岩体形成年龄  $323.9 \pm 5.5$  Ma,常勇等,2010)和燕山期花岗岩(北大山岩体形成年龄  $140 \pm 4$  Ma,刘翼飞,2009)和花岗斑岩,受北东向断裂控制,呈岩株状、岩基状分布(图 1b)。

## 2 矿区地质概况

矿区内地层出露比较单一,除第四系以外,仅出露古元古界宝音图组下岩段黑云斜长片麻岩,主要分布于西矿区南、北两侧及东矿区中部(图 2)。地层走向  $36 \sim 61^\circ$ ,倾向北西,倾角  $35 \sim 58^\circ$ 。该岩段岩性单一,多为黑云斜长片麻岩和二云片岩透镜体,岩石局部发生蚀变。矿区出露的岩体以海西期石英闪长岩和燕山期花岗岩为主,另外可见少量的花岗岩脉和石英脉。

区内构造比较发育,以北东向断裂为主,其次发育近东西向及北西向断裂。其中,近东西向压扭性断裂为主要的控矿、容矿构造,成矿后的北西向断裂将矿床分为东、西 2 个矿段,即东-银都矿区和西-拜仁达坝矿区(图 2)。

## 3 矿床地质

### 3.1 矿体及矿脉特征

矿体主要赋存于近东西向压扭性断裂构造中,个别充填于北西向张性断裂中,矿体产状与构造破碎带一致(图 2)。矿区内各矿体规模大小不等,延长

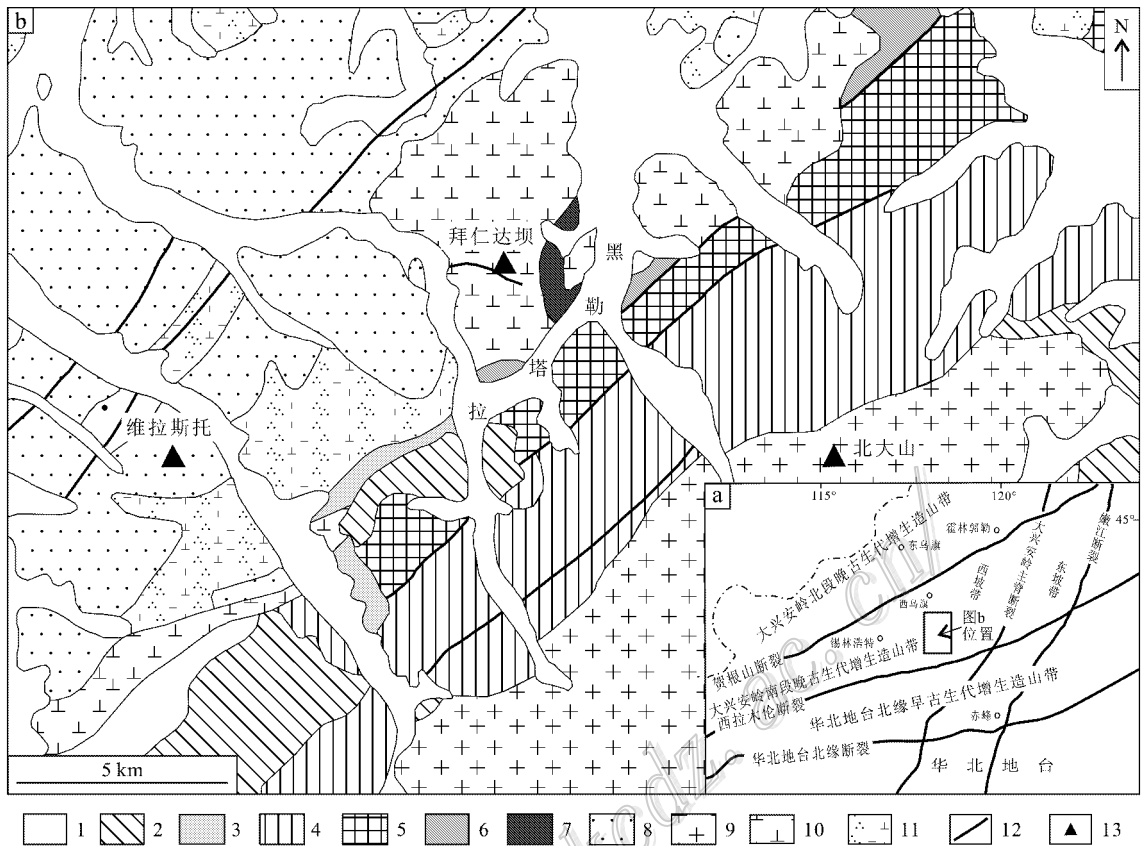


图1 区域构造纲要图(a,引自任纪舜等,1999)及研究区地质简图(b,据内蒙古自治区第九地质矿产勘查开发院,2003)  
1—第四系(Q);2—上侏罗统满克头鄂博组( $J_{3m}$ );3—下侏罗统万宝组( $J_{1w}$ );4—上二叠统林西组( $P_{2l}$ );5—下二叠统大石寨组( $P_{1d}$ );  
6—上石炭统阿木山组( $C_{3a}$ );7—上石炭统本巴图组( $J_{3b}$ );8—古元古界宝音图组( $Pt_b$ );9—燕山期花岗岩类;10—海西期石英闪长岩;  
11—加里东期闪长岩;12—断层;13—矿床位置

Fig. 1 Regional tectonic outline map (a, modified after Ren et al., 1999) and simplified geological map of the study area (b, modified after No. 9 Institute of Geology and Mineral Exploration of Inner Mongolia, 2003)

1—Quaternary strata; 2—Upper Jurassic Manketoubo Formation; 3—Lower Jurassic Wanbao Formation; 4—Upper Permian Linxi Formation; 5—Lower Permian Dashizhai Formation; 6—Upper Carboniferous Amushan Formation; 7—Upper Carboniferous Benbatu Formation; 8—Lower Proterozoic Baoyintu Formation; 9—Yanshanian granite; 10—Hercynian quartz diorite; 11—Caledonian diorite; 12—Fracture;

13—Deposit location

数十米至1200余米,延深数十米至700余米,厚度一般0.5 m至十几米。矿体呈脉状、透镜状,走向以近东西为主,倾向北,倾角 $8\sim 51^\circ$ ,个别矿体走向北西或北东,倾向北东或北西,倾角一般 $26\sim 35^\circ$ 。

围岩蚀变主要为硅化、绢云母化、绿泥石化、碳酸盐化、高岭土化,其次为绿帘石化及叶蜡石化等,其中与Ag、Pb、Zn矿化关系密切的是硅化、绿泥石化、绢云母化(肖丽梅,2005;孙丰月等,2008)。

### 3.2 矿石特征和矿化阶段

研究区氧化带不发育,矿石主要为硫化矿。矿石矿物主要为毒砂、黄铁矿、磁黄铁矿、闪锌矿、黄铜矿、方铅矿、黝铜矿,少量针硫锑铅矿、深红银矿、辉

银矿、块硫锑铅矿(刘家军等,2010)。脉石矿物主要有石英、萤石、云母、方解石、绢云母、阳起石等。矿石结构以交代溶蚀结构为主,可见自形-半自形粒状结构、乳滴状结构、脉状穿插结构、交代残余结构等;矿石常见条带状构造、浸染状构造、网脉状构造、角砾状构造以及晶洞状构造等。

根据野外观察、手标本及显微镜下矿物相互之间的穿切、交代、包裹等关系,可将拜仁达坝的成矿过程分为热液成矿期和表生氧化期,其中热液成矿期从早到晚共划分为4个阶段:

第I阶段:毒砂-黄铁矿-石英阶段。该阶段矿化较弱,以毒砂、黄铁矿为主,野外可见磁黄铁矿闪

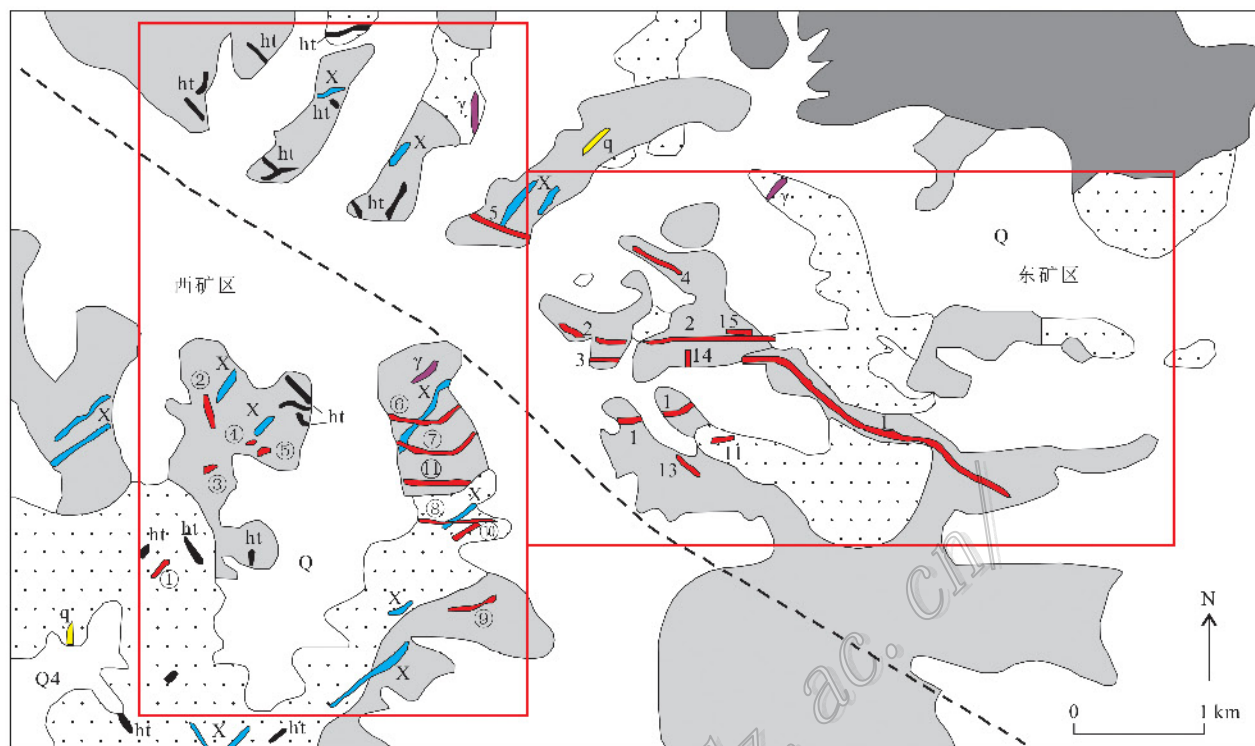


图2 拜仁达坝银铅锌矿床矿区地质图(据内蒙古自治区第九地质矿产勘查开发院, 2003)

1—第四系; 2—古元古界黑云斜长片麻岩; 3—海西期石英闪长岩; 4—燕山期花岗岩; 5—矿体及编号; 6—辉绿岩脉; 7—褐铁矿化带; 8—石英脉; 9—花岗岩脉; 10—推测的北西向断裂

Fig. 2 Geological map of the Bairendaba Ag-Pb-Zn deposit (after No. 9 Institute of Geology and Mineral Exploration of Inner Mongolia, 2003)

1—Quaternary strata; 2—Lower Proterozoic biotite-plagioclase gneiss; 3—Hercynian quartz diorite; 4—Yanshanian granite; 5—Orebody and its serial number; 6—Diabase Veins; 7—Limonitized zone; 8—Quartz vein; 9—Granite veins; 10—Inferred NW-trending fracture

锌矿矿脉切割毒砂石英脉(图3A)或者包裹毒砂石英英颗粒(图3B); 镜下可见闪锌矿和磁黄铁矿交代毒砂和黄铁矿(图4A), 脉石矿物以石英为主。

第II阶段: 磁黄铁矿-闪锌矿-石英阶段。该阶段矿化范围大, 强度大。磁黄铁矿大量出现, 其次是黑褐色铁闪锌矿、黄铜矿等, 脉石矿物以石英为主。野外可见萤石、云母等矿物交代闪锌矿(图3C、D); 该阶段是锌的主成矿阶段, 并伴随着少量的银矿化。镜下照片显示黄铜矿、磁黄铁矿常呈三角状或者不规则状出现在闪锌矿中(图4B), 其成因与闪锌矿和黄铜矿的共沉淀有关(顾连兴等, 2006)。

第III阶段: 银多金属硫化物阶段。该阶段以方铅矿和相关银矿物的大量出现为特征, 大量银、铅矿物形成, 银黝铜矿等矿物主要在该阶段形成, 可见方铅矿呈细脉状穿插交代磁黄铁矿(图4C), 在方铅矿中也

可见共生的黝铜矿(图4D)。脉石矿物以石英、云母为主。该阶段是该区最重要的银、铅、锌成矿阶段。

第IV阶段: 萤石-云母-碳酸盐阶段。本阶段矿物组合单一, 主要形成方解石、萤石、云母等矿物, 在矿区内分布广泛。此阶段矿化不发育, 属成矿的尾声。

表生氧化期, 这一时间主要形成氧化矿石, 矿物包括褐铁矿、孔雀石等次生氧化矿物。

## 4 流体包裹体研究

### 4.1 流体包裹体特征及类型

通过详细的显微镜下观察发现, 该矿床4个阶段中的石英和萤石都发育有大量的流体包裹体, 它们大小不一, 从1 μm到十几微米, 以气液两相包裹体

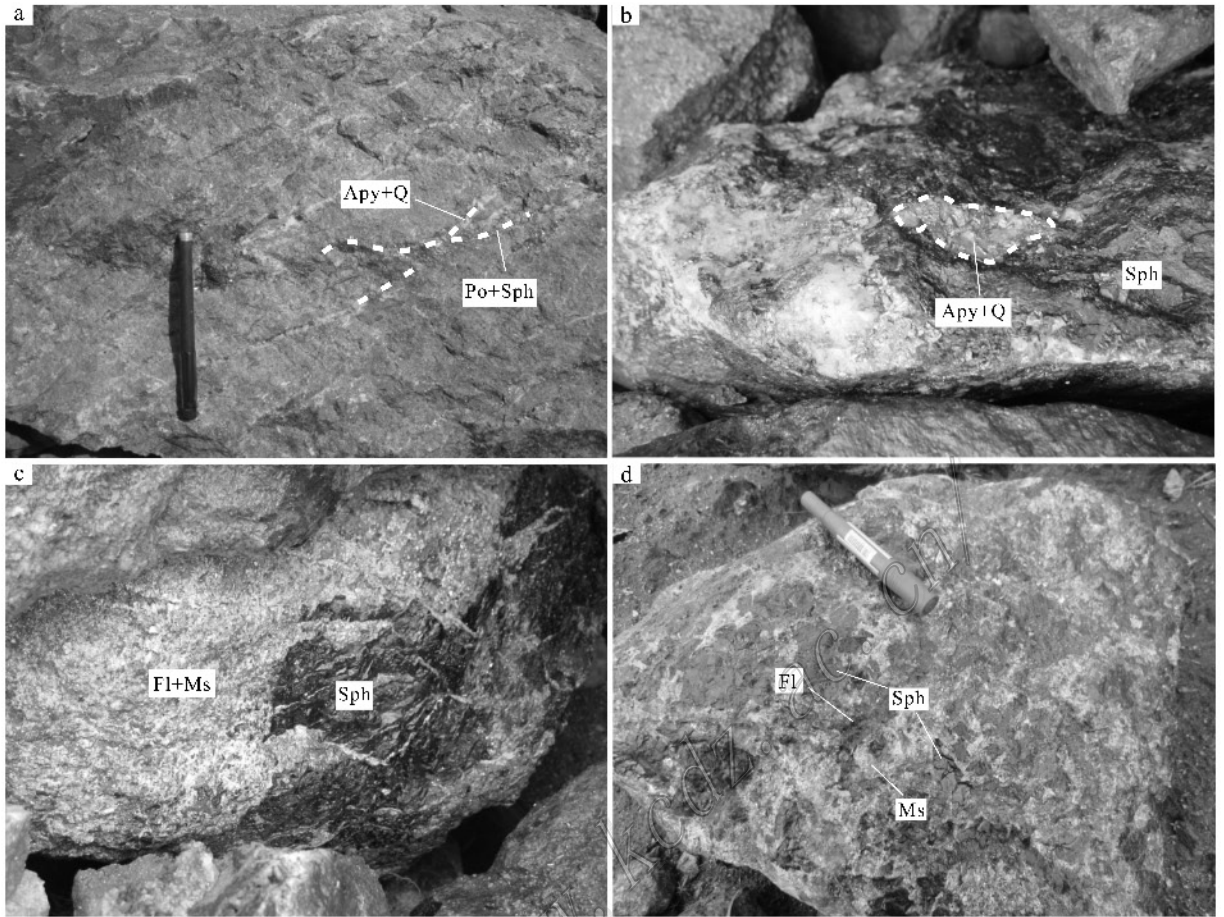


图3 拜仁达坝野外矿石照片

- a. 磁黄铁矿闪锌矿矿脉切割早期毒砂石英脉; b. 闪锌矿包裹早期的毒砂石英碎块; c. 晚期萤石云母交代早期的闪锌矿;  
d. 闪锌矿呈角砾状被晚期的萤石和云母胶结

Apy—毒砂; Sph—闪锌矿; Po—磁黄铁矿; Fl—萤石; Ms—云母; Q—石英

Fig. 3 Photos of ores in the Bairendaba deposit

- a. Pyrrhotine-sphalerite vein cutting early arsenopyrite-quartz vein; b. Sphalerite wrapping early arsenopyrite-quartz fragments;  
c. Late fluorite-mica replacing early sphalerite; d. Late fluorite and mica cementing early brecciated sphalerite

Apy—Arsenopyrite; Sph—Sphalerite; Po—Pyrrhotine; Fl—Fluorite; Ms—Muscovite; Q—Quartz

为主,类型比较单一,多呈长条形、四边形、椭圆状以及不规则状。根据流体包裹体相态特征,并结合测温结果以及拉曼分析结果,本文将该矿床的流体包裹体分为以下3类:

第一类:镜下观察该类包裹体以富气相的包裹体为主(图5a、b),气相分数一般在50%~80%,包裹体中气泡基本为不透明的(图5b),该类型包裹体主要发育在第I阶段,其他阶段发育较少。拉曼光谱显示该类型包裹体气相以 $\text{CH}_4$ 和 $\text{CO}_2$ 为主,液相成分以 $\text{H}_2\text{O}$ 为主(图6), $\text{CH}_4$ 和 $\text{CO}_2$ 的含量变化可能是影响气泡透明度的因素之一。另外,此类包裹体均一温度较高,主要集中在300~330℃(图7)。

第二类:仍然存在气、液两相,气相分数一般在15%~45%,包裹体中气相透明度介于第一类和第三类之间(图5a、c),该类型包裹体主要在第II、III阶段发育,少量发育在第I阶段。激光拉曼光谱显示该类型包裹体的气相以 $\text{CH}_4$ 为主,含少量 $\text{CO}_2$ ,液相以 $\text{H}_2\text{O}$ 为主(图6)。另外,此类包裹体均一温度主要集中在200~300℃(图7)。

第三类:包裹体含气相和液相,气相分数一般在10%~20%,包裹体中气相比较透明(图5d),该类包裹体在第IV阶段的萤石中比较发育,激光拉曼光谱显示其液相以 $\text{H}_2\text{O}$ 为主,气相含有 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}_2$ 以及少量 $\text{CH}_4$ (图6),均一温度通常低于200℃。



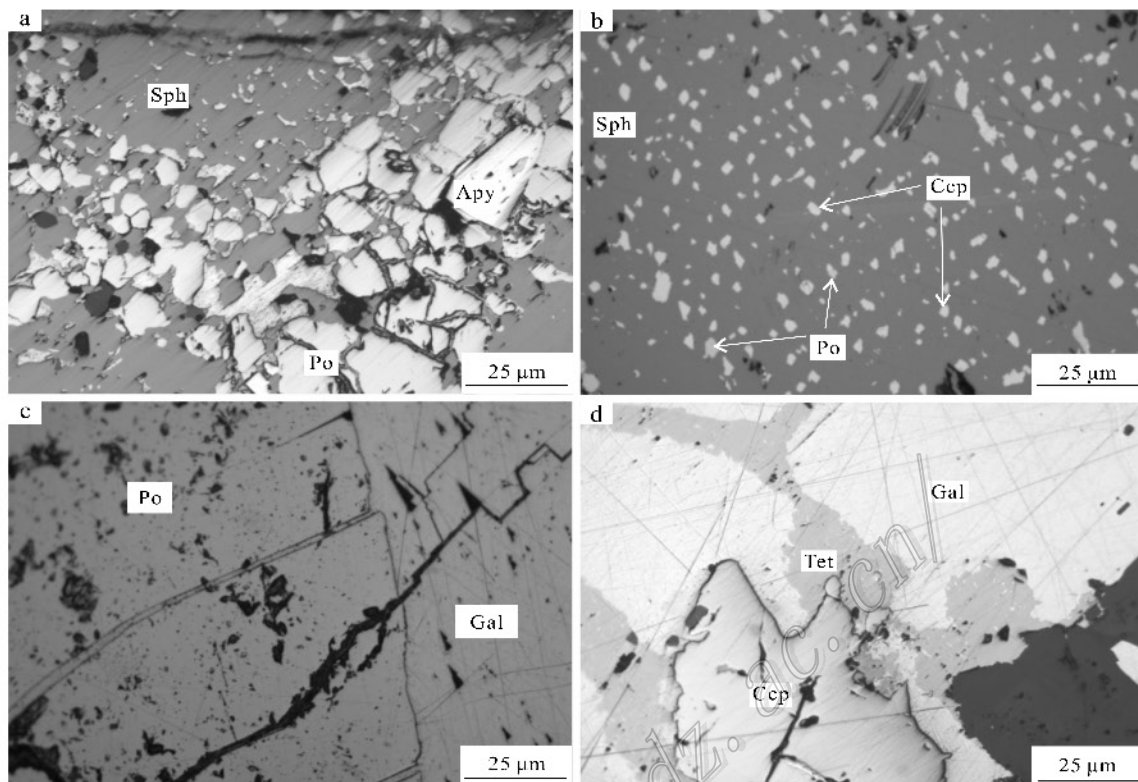


图4 拜仁达坝银铅锌矿床金属矿物显微照片

Apy—毒砂; Sph—闪锌矿; Po—磁黄铁矿; Ccp—黄铜矿; Gal—方铅矿; Tet—黝铜矿

Fig. 4 Microscopic photos of ore minerals in the Bairendaba Ag-Pb-Zn deposit

Apy—Asenopyrite; Sph—Sphalerite; Po—Pyrrhotine; Ccp—Chalcopyrite; Gal—Galena; Tet—Tetrahedrite

## 4.2 激光拉曼光谱分析

单个包裹体的激光拉曼分析在中国地质大学(武汉)地质过程与矿产资源国家重点实验室208完成,所用仪器为DXR激光显微拉曼光谱仪,532 nm、633 nm及780 nm三种高亮度激光激发,拉曼光谱范围为 $50\sim 3500\text{ cm}^{-1}$ 。对各阶段石英和萤石中的单个流体包裹体进行了拉曼分析(使用780 nm的激光),通过设置最低拉曼光谱值可以很好的排除石英和萤石等主矿物的干扰。第I、II、III阶段主矿物为石英,第IV阶段主矿物为萤石,测试时对每一阶段的同一个流体包裹体的气相和液相分别进行测试,各个阶段的包裹体测试结果如图6所示。

拉曼测试结果(图6)表明,主成矿阶段从I阶段到IV阶段,各阶段包裹体液相成分以 $\text{H}_2\text{O}$ 为主;气相成分以 $\text{CH}_4$ 、 $\text{CO}_2$ 和 $\text{H}_2\text{O}$ 为主,并且从早期到晚期, $\text{CH}_4$ 含量逐渐降低,可能与温压条件的逐渐降低导致 $\text{CH}_4$ 逃逸有关, $\text{CO}_2$ 含量前三阶段呈逐渐降低的趋势,第IV阶段有增加的趋势,这可能与大气降水

的参与有关;气体 $\text{H}_2\text{O}$ 也在IV阶段比较明显,也说明了可能有大气降水的参与。由激光拉曼分析可知:初始成矿流体应为含 $\text{CH}_4$ 和 $\text{CO}_2$ 的盐水体系,随着温压的下降以及大气降水的参与,逐渐演化为盐水体系。

## 4.3 显微测温分析

### (1) 成矿温度

对拜仁矿区流体包裹体均一温度和冰点的测试工作在中国地质大学(武汉)地质过程与矿产资源国家重点实验室完成,所用仪器为英国Linkam公司生产的GP 600型冷热台,测温范围: $-195^\circ\text{C}\sim 600^\circ\text{C}$ ,测试精度 $\pm 1^\circ\text{C}$ 和 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 。

第I阶段的样品来自于毒砂、黄铁矿等共生的石英脉,野外主要呈脉状产出,可见其被后期的矿物切割或者包裹(图3a、b)。该阶段的流体包裹体主要以富气相的包裹体(第一类)为主,包裹体形态可呈不规则状、椭圆状、长条状、四边形(图5a、b),长轴集中在 $1\sim 16\ \mu\text{m}$ ,气相分数一般在 $45\%\sim 80\%$ ,本阶段

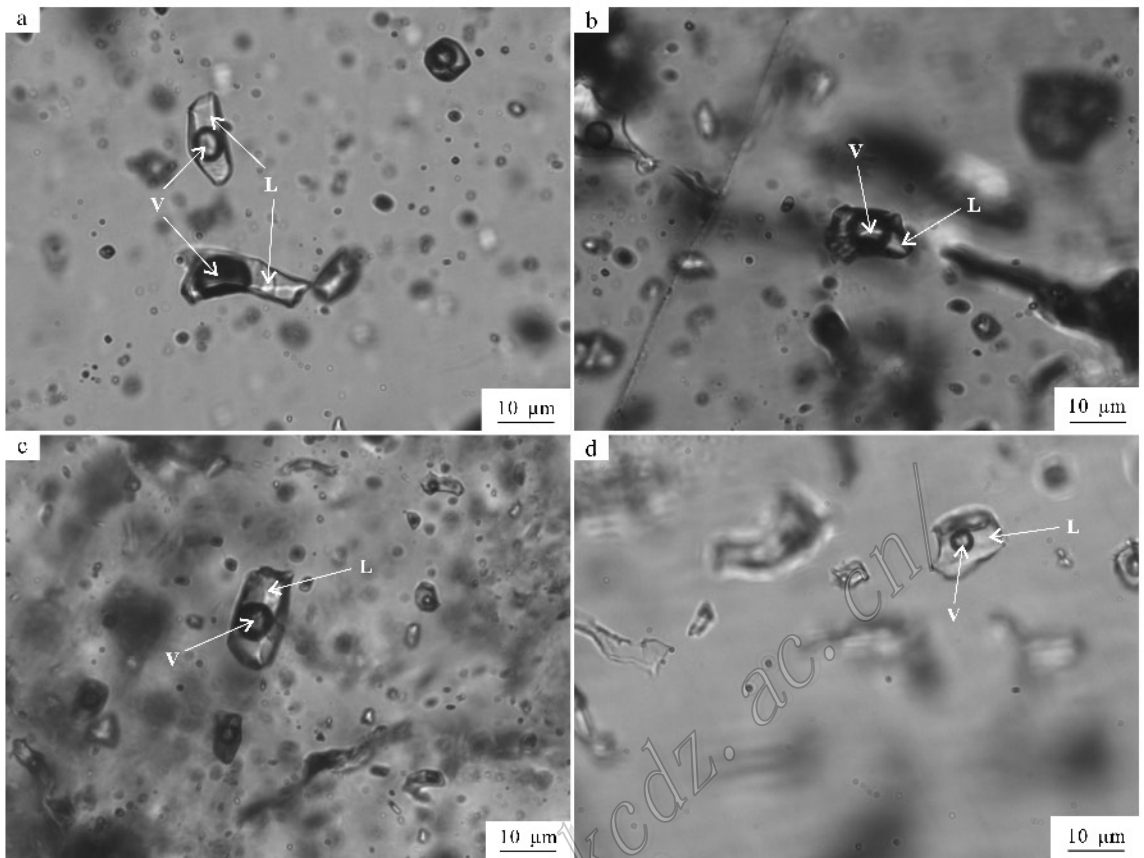


图5 拜仁达坝银铅锌矿床流体包裹体显微照片

- a. 石英中富液相的包裹体(I阶段); b. 石英中富气相的包裹体(I阶段); c. 石英中气液两相包裹体(II阶段);  
d. 萤石中原生富液相包裹体(IV阶段)

Fig. 5 Microscopic photos of fluid inclusions in the Bairendaba Ag-Pb-Zn deposit

- a. Liquid-rich fluid inclusions of quartz (Stage I); b. Vapor-rich fluid inclusions of quartz (Stage I); c. Liquid-vapor fluid inclusions in quartz (Stage II); d. Primary liquid-rich fluid inclusions in fluorite (Stage IV)

共测试 51 个包裹体。

第II阶段样品来自于与磁黄铁矿和闪锌矿共生的石英脉,野外主要呈细脉状切割早期的毒砂石英脉(图3a)。包裹体多呈孤立状,形态多为椭圆状、不规则状(图5c),也可见卡脖子包裹体,大小不等,变化于2~20 μm,气相分数变化于5%~40%,以10%~35%居多,该阶段以富液相流体包裹体为主(第二类)。测温过程中发现:均一温度有随着气相分数的增大而升高的趋势,本阶段共测试 62 个包裹体。

第III阶段样品主要来自于与方铅矿共生的石英脉。包裹体多呈孤立状,也可见次生包裹体呈线状分布穿过矿物边界,形态多为椭圆状、长条状、不规则状等,大小不等,变化于4~16 μm,气相分数变化于10%~30%,该阶段同样以第二类富液相流体包裹体为主。本阶段共测试 30 个包裹体。

第IV阶段样品为晚期萤石,其中的包裹体为富液相包裹体(图5d)。未测试此阶段的包裹体。

I、II、III阶段均一温度范围分别为:238~397℃、164~328℃、150~266℃(表1;图7),明显看出富含CH<sub>4</sub>和CO<sub>2</sub>的第一类包裹体的均一温度要高于其他阶段、其他类型的包裹体,结合均一温度测试结果和拉曼数据可以看出,随着成矿流体的演化,成矿温度降低的同时,流体中的CH<sub>4</sub>和CO<sub>2</sub>的含量也在逐渐降低,这可能与成矿环境的逐渐转变有关。由于锌主要形成于II阶段,银、铅主要形成于III阶段,故拜仁达坝矿床为中温条件形成的热液矿床。此外,各阶段包裹体均一温度变化范围较宽,彼此也有一定的重叠。

#### (2) 成矿流体盐度和密度

在可靠的显微测温的基础上,根据气液两相包裹体水溶液的冰点选择冰点-盐度公式( $W = 0.00 + 1.78 T_m - 0.0442 T_m^2 + 0.000557 T_m^3$ , Hall et al., 1988)

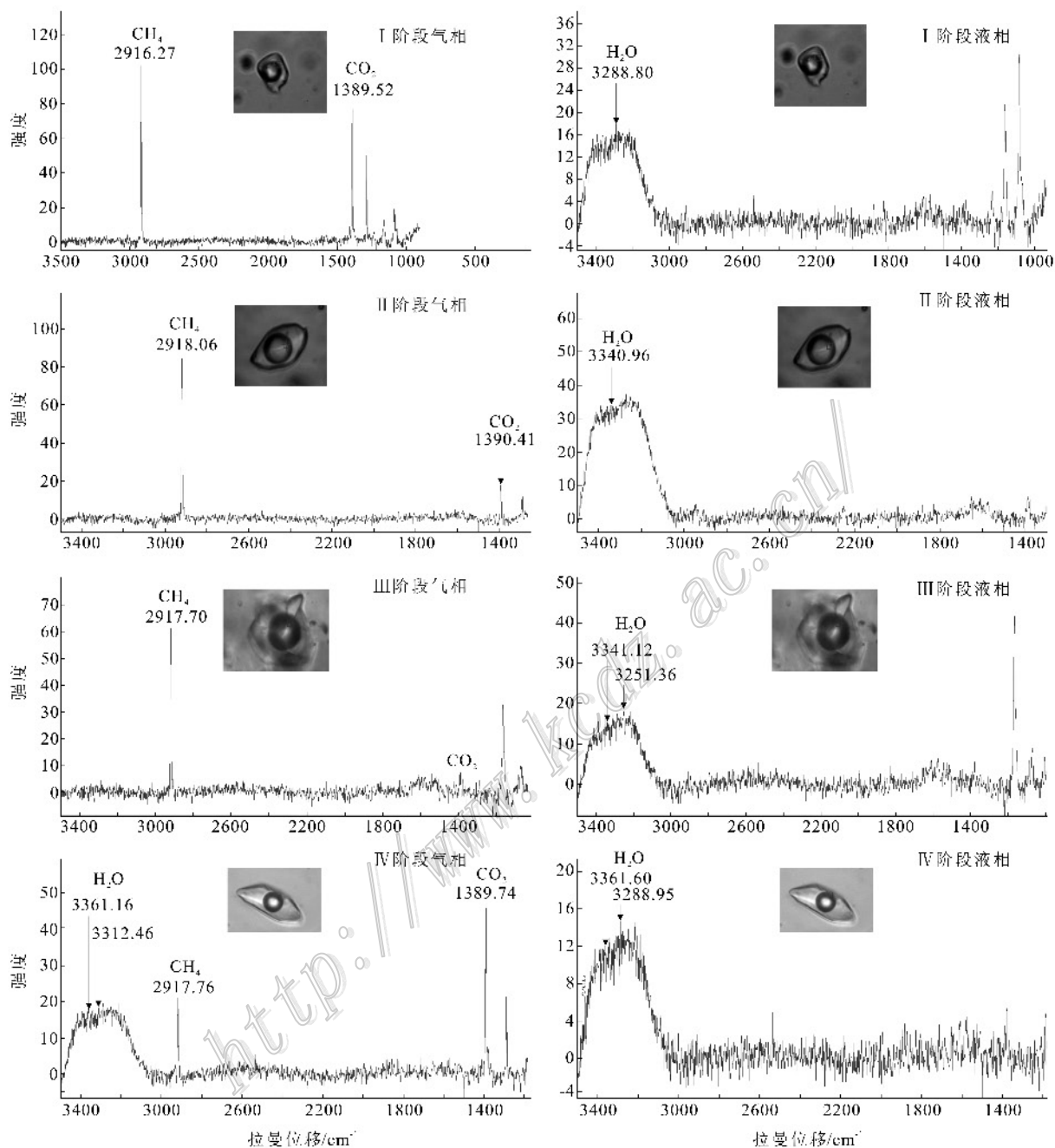


图6 拜仁达坝矿床流体包裹体激光拉曼光谱(左图为气相拉曼光谱;右图为液相拉曼光谱)

Fig. 6 Laser Raman spectroscopy of fluid inclusions in the Bairendaba deposit  
(The left is vapor Raman spectroscopy; the right is liquid Raman spectroscopy)

来计算成矿流体的盐度(常勇等,2010)(见表1)。

结合表1和图8发现: I阶段流体盐度 $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 为0.88%~11.70%,平均值为7.18%; II阶段流体盐度 $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 介于3.71%~12.05%,平均值为6.87%; III阶段流体盐度 $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 介于3.06%~10.11%,平均值为6.57%。流体包裹体均

一温度-盐度统计图(图8)显示出成矿流体的盐度比较集中,主要分布在4.0%~10.0%,属于中低盐度流体;成矿流体的密度主要集中在0.60~0.97 g/cm<sup>3</sup>,说明成矿流体具有较低的密度,可以看出3个阶段的成矿流体盐度彼此有一定的重叠。总体上,成矿流体属中低盐度流体,且各阶段盐度分布范围



表 1 拜仁达坝银铅锌多金属矿床流体包裹体显微测温结果

Table 1 Microthermometric results of fluid inclusions in the Ag-polymetallic deposit

阶段	$n/\text{个}$	$t_h/^\circ\text{C}$	$t_m/^\circ\text{C}$	$\alpha(\text{NaCl}_{\text{eq}})\%$	$P_1/\text{MPa}$	成矿深度/km	平均深度/km
I	51	238~397	-0.5~-8.0	0.88~11.70	44.58~75.72	5.30~7.08	6.45
II	62	164~328	-2.2~-8.3	3.71~12.05	42.14~71.77	5.14~6.87	6.10
III	30	150~266	-1.8~-6.7	3.06~10.11	42.86~64.86	5.19~6.50	5.76

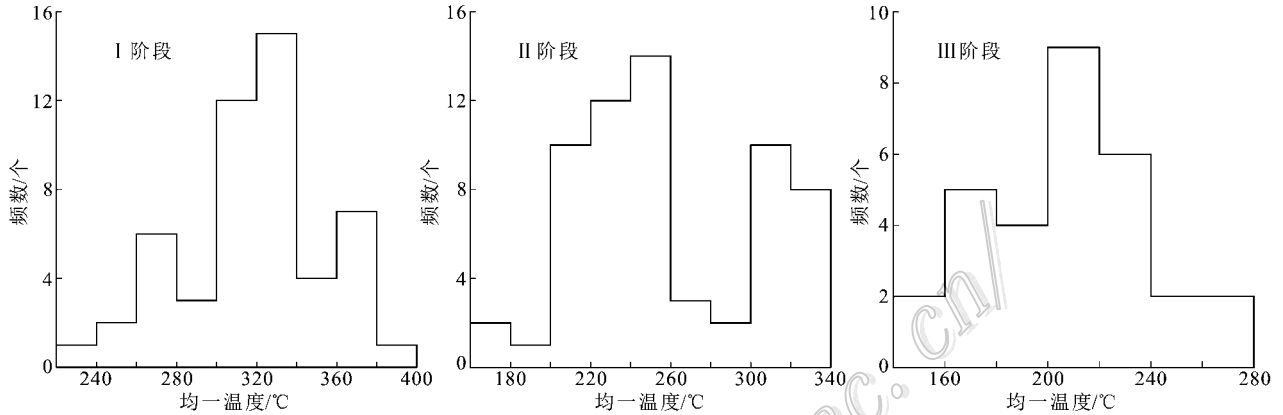


图 7 拜仁达坝矿床中流体包裹体各阶段均一温度分布直方图

Fig. 7 Homogenization temperature distribution histogram of the fluid inclusions at each stage of the Bairendaba deposit

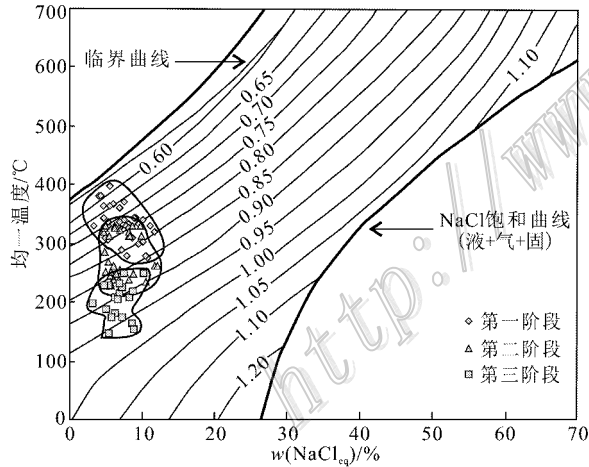
图 8 拜仁达坝矿床流体包裹体均一温度-盐度统计图  
(底图据卢焕章等, 2004)

Fig. 8 Homogenization temperature-salinity diagram of the Bairendaba deposit (after Lu et al., 2004)

较宽。各成矿阶段包裹体类型、均一温度及盐度都体现了很好的继承性和连续演化的特征。

### (3) 成矿压力和深度

成矿流体的运移是受到流体驱动力的控制,而流体的驱动力主要受到温度差和压力差的控制(熊索菲等 2013)。对于这类热液脉状矿床来说,成矿流体在断裂通道中受到温度差和压力差的影响,由

高压高温沿着断裂向低压低温运移,因此可以利用包裹体显微测温获得的相关参数,再选择合适的计算公式和图解估算成矿压力。

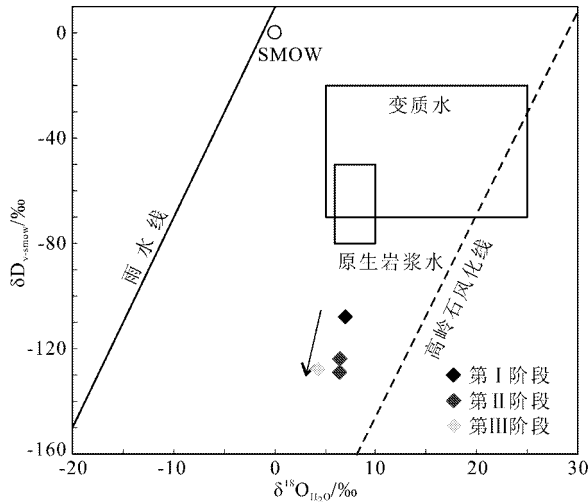
包裹体成矿压力的计算,本文采用邵洁涟等(1986)经验公式,即成矿压力  $P = P_1 \times t_h / t_0$ ,其中  $P_1 = 219 + 2620 \times S$ ;  $t_0 = 374 + 920 \times S$ 。 $P_1$  为初始压力,  $P$  为成矿时的压力,  $t_h$  为实测均一温度,  $t_0$  为初始温度,  $S$  为盐度。根据该经验公式计算得出成矿压力(计算结果见表 1)。I 阶段成矿压力为 44.58~75.72 MPa, 平均压力为 64.22 MPa; II 阶段成矿压力为 42.14~71.77 MPa, 平均压力为 58.51 MPa; III 阶段成矿压力为 42.86~64.86 MPa, 平均压力为 52.22 MPa。

由于矿体主要呈脉状产出,而断裂带内流体压力和深度之间存在非线性关系,所以不能直接用压力值除以静岩压力梯度来计算热液脉状矿床的成矿深度。因此,本文根据等分段拟合的断裂带内流体压力和深度之间关系式来计算成矿深度,当流体压力  $< 40$  MPa 时,用静水压力梯度来计算,用压力除以静水压力梯度(10 MPa/km),  $y = x/10$ ; 当流体压力为 40~220 MPa 时,  $y = 0.0868/(1/x + 0.00388) + 2$ ; 当流体压力为 220~370 MPa 时,  $y = 11 + \exp(x - 221.95)/79.075$ ; 当流体压力  $> 370$  MPa 时,  $y =$

表 2 拜仁达坝矿床石英中流体的氢、氧同位素组成

Fig. 2 H-O isotope composition of fluids for ore-forming quartz of the Bairendaba deposit

样品号	$\delta^{18}\text{O}_{\text{石英}}/\text{‰}$	$\delta\text{D}_{\text{V-SMOW}}/\text{‰}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}/\text{‰}$	备注
BR-033	13.6	-108	6.89	与毒砂共生, 第 I 阶段
BR-005	15.4	-129	6.36	与磁黄铁矿、闪锌矿共生, 第 II 阶段
YD-6	15.4	-124	6.36	与磁黄铁矿共生, 第 II 阶段
YD-4	15.2	-128	4.19	与方铅矿共生, 第 III 阶段

图 9 拜仁达坝银多金属矿床成矿流体  $\delta\text{D}-\delta^{18}\text{O}$  图解Fig. 9  $\delta\text{D}-\delta^{18}\text{O}$  isotope composition of the ore-forming fluid in Bairendaba Ag-polymetallic deposit

$0.0331385x + 4.19898$  (孙丰月等 2008)。公式中的  $y$  代表成矿深度 (km),  $x$  代表流体压力 (MPa)。以此计算出 I 阶段成矿深度范围为 5.30 ~ 7.08 km, 平均深度为 6.45 km; II 阶段成矿深度为 5.14 ~ 6.87 km, 平均深度为 6.10 km; III 阶段成矿深度为 5.19 ~ 6.50 km, 平均深度为 5.76 km。

由各成矿阶段的压力和深度范围可知: 从成矿早期到成矿晚期, 压力和深度是逐渐降低的, 反映出流体在向浅部运移, 并沿着裂隙、破碎带等有利成矿的部位沉淀富集, 推测成矿体系可能是由封闭逐渐转化为开放。

## 5 成矿流体的氢、氧同位素组成

选取了 3 个成矿阶段矿体中纯净的石英单矿物样品共 4 件进行 H、O 同位素分析。测试在中国地质科学院矿产资源研究所同位素实验室 MAT-251EM 型质谱仪上进行。氢同位素测试前先对石英进行清洗, 去除吸附水和次生包裹体, 再通过加热爆裂法提取原生包裹体中的水, 锌法制氢, 测试精度

为  $\pm 3\text{‰}$ ; 氧同位素分析采用  $\text{BrF}_5$  法提取矿物氧 (Clayton et al., 1963), 测试精度为  $\pm 2\text{‰}$ 。

测试结果和样品情况如表 2 所示。按照氧同位素平衡分馏方程式  $\delta^{18}\text{O}_{\text{石英}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{水}} = 10^3 \ln \alpha_{\text{含水矿物-水}} = 3.38 \times 10^6 / T^2 - 2.90$  (Clayton et al., 1972),  $T = T_0 + 273^\circ\text{C}$ , 各阶段流体包裹体的均一温度测试结果显示与金属矿物共生的石英脉中石英-水之间氧同位素平衡温度平均值为  $320^\circ\text{C}$ 、 $250^\circ\text{C}$ 、 $220^\circ\text{C}$ 。据此计算与石英平衡时流体中的  $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$  的值介于  $4.19\text{‰} \sim 6.89\text{‰}$ 。在  $\delta^{18}\text{O}-\delta\text{D}$  图解 (图 9) 上, 成矿期石英样品数据投点均位于原生岩浆水下方, 从成矿早阶段到晚阶段,  $\delta^{18}\text{O}$  值有逐渐降低的趋势。 $\delta^{18}\text{O}$  值 ( $13.6\text{‰} \sim 15.4\text{‰}$ ) 位于大气降水值和正常岩浆水值之间, 显示了以岩浆热液为主并可能有大气降水的参与,  $\delta\text{D}$  值 ( $-108\text{‰} \sim -129\text{‰}$ ) 小于正常岩浆水值的范围 ( $-50\text{‰} \sim -85\text{‰}$ )。由于深成的黑云母和普通角闪石的  $\delta\text{D}$  值可以低到  $-170\text{‰}$  (Barnes, 1979), 而拜仁达坝赋矿岩体石英闪长岩中的黑云母和角闪石含量都很高, 所以水岩反应可能会造成  $\delta\text{D}$  值降低, 推测为成矿流体与石英闪长岩发生了物质交换及氢同位素分馏的结果。

## 6 讨论

### 6.1 成矿流体成分来源

拜仁达坝矿床中的流体包裹体的显微测温结果显示 I、II、III 成矿阶段均一温度区间分别为  $238 \sim 397^\circ\text{C}$ 、 $164 \sim 328^\circ\text{C}$ 、 $150 \sim 266^\circ\text{C}$  (表 1, 图 7), 从流体包裹体的组分到均一温度, 都体现了很好的继承性和连续演化特征, 并且成矿流体以中温、中低盐度流体为主。成矿流体及矿物组合都显示本矿床与典型的浅成低温热液矿床相似 (祁进平等 2005; 陈衍景, 2007)。

激光拉曼分析表明, 从成矿早阶段至晚阶段成矿流体的成分以  $\text{CH}_4$ 、 $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  为主 (图 6)。前

人研究认为流体中  $\text{CH}_4$  的来源可能有 3 种:一是来自深源流体(Hall et al., 1988; 夏林圻等, 1990; 苏犁等, 1999; 杨晓勇等, 1999; 潘小菲等, 2005), 由于区内可能与深源有关的辉绿岩的侵入活动发生在成矿作用之前(常勇等, 2010), 因此可基本排除这种可能;二是可能来源于含有机质地层的低级或者高级变质作用(Hollister et al., 1976; Mullis, 1987)。区内发育二叠系上统林西组的一套碳质板岩, 受后期岩浆影响发生热液变质作用可产生富  $\text{CH}_4$  流体(常勇等, 2010);三是在  $\text{CH}_4$ - $\text{CO}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$  体系中存在一个可逆反应(Duan et al., 2003; Tarantola et al., 2007):  $\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$ 。当温度大于  $600^\circ\text{C}$  时, 反应向右进行;温度小于  $600^\circ\text{C}$  时, 反应主要向左进行(Lamb et al., 1996)。

本文研究认为  $\text{CH}_4$  主要受到后两种地质作用的共同影响:主成矿阶段均一温度均小于  $600^\circ\text{C}$ , 因此成矿过程中反应应向左进行,  $\text{CO}_2$  逐渐向  $\text{CH}_4$  转化。虽然没有各阶段流体中  $\text{CH}_4$ 、 $\text{CO}_2$  含量的定量数据, 但是激光拉曼图谱显示, 从 I 阶段到 III 阶段流体气相  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  峰高比值明显递减(图 6)。另外, 虽然 IV 阶段已经进入成矿尾声, 但是流体成分中  $\text{CO}_2$  和  $\text{CH}_4$  的含量仍然较高, 可能与外来流体的加入有关, 而且这种流体必须是富含  $\text{CH}_4$  和  $\text{CO}_2$ 。二叠系碳质板岩受后期岩浆影响发生热液变质作用, 产生的富  $\text{CH}_4$  流体与大气降水混合并加入到成矿流体中, 就可能使后期的流体富  $\text{CH}_4$  和  $\text{CO}_2$ 。这也与激光拉曼图谱显示的结果一致。

## 6.2 成矿流体演化

孙丰月等(2008)、江思宏等(2010)根据拜仁达坝矿床  $\delta^{34}\text{S}$  值为  $-0.99\text{‰} \sim 0.36\text{‰}$ 、 $-4.0\text{‰} \sim 1.6\text{‰}$ , 推测硫为地幔来源;铅同位素组成也显示铅来源以地幔为主, 并受到了地壳的同化混染(肖丽梅, 2005; 江思宏等, 2010), 显示出成矿物质来自深部的特征。另外, 大兴安岭中南段出露的二叠系富含 Ag、As、Sn、Pb 和 Zn 等金属元素(李鹤年, 1993); 同时二叠系海相火山沉积岩中 Cu、Pb、Zn、Ag、Sn 等元素具有较高的丰度值, 是形成矿床的重要物质来源(范书义等, 1997)。结合区域上北大山花岗岩岩体年龄( $(140 \pm 4)\text{Ma}$ )和成矿年龄( $(135 \pm 3)\text{Ma}$ , 常勇等, 2010), 笔者认为伴随着燕山期岩浆活动形成了大量的期后热液, 岩浆期后热液极易萃取二叠系中的金属元素, 形成富含 Ag、Pb、Zn 等金属元素的

成矿流体。

I 阶段成矿流体的温度较高, 此时流体富含  $\text{CO}_2$  和  $\text{CH}_4$ , 流体偏酸性。在酸性至近中性的条件下, Ag、Pb、Zn、Fe 主要以氯络合物的形式溶解和迁移(郑大中, 1994; 尚林波等, 2004; Zajaca et al., 2008; 冷成彪等, 2009); 而黄铁矿、方铅矿、闪锌矿在  $\text{CO}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$ -NaCl 溶液中的溶解实验表明, 在高温高压条件下, Fe、Pb、Zn 可以以  $\text{FeHCO}_3^+$ 、 $\text{PbHCO}_3^+$ 、 $\text{ZnHCO}_3^+$  的形式溶解于溶液中(费红彩等, 2002), 因此  $\text{CO}_2$  主要影响流体的 pH 值。当 Ag、Pb、Zn 以氯络合物的形式向上迁移时, 黄铁矿、毒砂等高温矿物开始沉淀。II 阶段随着温压条件的下降,  $\text{CO}_2$  逐渐向  $\text{CH}_4$  转化, 以及  $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{S}^{2-}$  等浓度的增高都使溶液向碱性发展, 此时闪锌矿、磁黄铁矿等矿物开始富集沉淀。III 阶段主要是 Ag 富集的阶段, 由于温压条件的变化,  $\text{CH}_4$  和  $\text{CO}_2$  大量逃逸, 导致温度继续下降、流体 pH 值升高, Ag 的氯络合物发生分离沉淀(尚林波等, 2004)。由于  $\text{Ag}^+$  的能量系数小于  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ , 能量系数越小, 从溶液中析出的时间越晚, 故银矿物常沿金属硫化物的裂隙充填沉淀(王国富, 2008)。然而  $\text{Ag}^+$  的离子半径与  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  等的半径相差较大, 而与  $\text{Pb}^{2+}$  半径相近, 所以银优先以类质同象的方式进入方铅矿。这也与镜下观察相符, 银黝铜矿主要赋存在方铅矿中(图 4D)。氢、氧同位素和激光拉曼图谱显示 IV 阶段有大量的水, 可能是大气降水混入。另外, 萤石、方解石、云母等低温矿物沉淀析出, 成矿基本结束(图 10)。

与拜仁达坝相邻的维拉斯托银铅锌矿床(钟日晨等, 2008)、道伦达坝铜多金属矿床(徐佳佳等, 2009)、敖伦花铜钼矿床(舒启海等, 2009), 其中的流体成分亦富含  $\text{CH}_4$ , 该成矿带上流体中  $\text{CH}_4$  的普遍性对成矿有何种地质意义有待进一步的研究。

## 7 结 论

(1) 拜仁达坝银铅锌多金属矿床属于中温岩浆热液脉状矿床。成矿具有从高温到低温的连续演化过程, I、II、III 阶段均一温度区间分别为:  $238 \sim 397^\circ\text{C}$ 、 $164 \sim 328^\circ\text{C}$ 、 $150 \sim 266^\circ\text{C}$ 。锌矿化主要发生在 II 阶段, 铅、银矿化主要发生在 III 阶段。

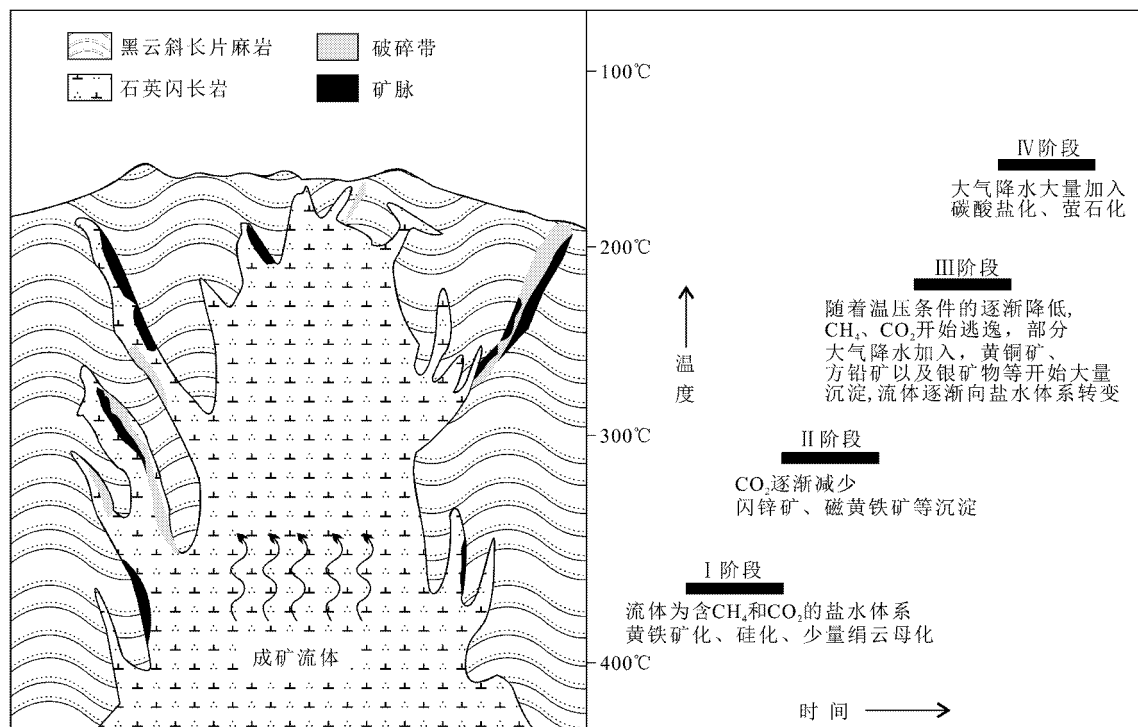


图 10 拜仁达坝矿床成矿流体演化模型(底图据徐佳佳等, 2009)

Fig. 10 Ore-forming fluid evolution model of the Bairendaba deposit (basemap after Xu et al., 2009)

(2) 成矿流体早期为含  $\text{CH}_4$  和  $\text{CO}_2$  的盐水体系, 由于流体逐渐向浅部运移, 温压逐渐降低, 导致  $\text{CO}_2$  和  $\text{CH}_4$  逐渐逃逸, 成矿流体过渡为盐水体系。成矿晚期大量大气降水的加入, 导致  $\text{CO}_2$  的含量又明显升高。

(3)  $\text{Ag}$ 、 $\text{Pb}$ 、 $\text{Zn}$  的矿化机制主要受到  $\text{CO}_2$  和  $\text{CH}_4$  逃逸、 $\text{pH}$  值的变化以及大气降水的影响。

(4)  $\text{CH}_4$  的来源是流体内部  $\text{CO}_2$  向  $\text{CH}_4$  转化以及二叠系林西组地层热变质作用共同作用的结果。二叠系可能为成矿提供了丰富的物源。

志 谢 在野外实习过程中内蒙古银都矿业有限公司和内蒙古拜仁达坝矿业有限公司的领导和矿区负责人给予了支持与帮助, 在此一并表示衷心的感谢。

#### 参考文献/References

常 勇 赖 勇. 2010. 内蒙古银都银铅锌多金属矿床成矿流体特征及成矿年代学研究[J]. 北京大学学报(自然科学版), 46(4): 581-593.

陈衍景, 倪 培, 范宏瑞, Pirajno F, 赖 勇, 苏文超, 张 辉. 2007. 不同类型热液金矿系统的流体包裹体特征[J]. 岩石学报, 23(9): 2085-2108.

范书义, 毛华人, 张晓东, 孙秀丽, 李 颖. 1997. 大兴安岭中段二叠系地球化学特征及其成矿意义[J]. 中国区域地质, 16(1): 90-97.

费红彩, 肖荣阁. 2002. 成矿流体演化与成矿物理化学[J]. 矿物岩石地球化学通报, 21(2): 139-144.

顾连兴, 郑远川, 汤晓茜, 吴昌志. 2006. 硫化物矿石若干结构及相关成矿理论研究进展[J]. 自然科学进展, 16(2): 146-159.

郭利军, 谢玉玲, 侯增谦, 王 硕, 陈 伟, 李 政, 李应棚, 薛怀明, 童 英, 潘小菲, 周喜文. 2009. 内蒙古拜仁达坝银多金属矿床地质特征及成矿流体特征[J]. 岩石矿物学杂志, 28(1): 26-36.

江思宏, 聂风军, 刘翼飞, 云 飞. 2010. 内蒙古拜仁达坝及维拉斯托银多金属矿床的硫和铅同位素研究[J]. 矿床地质, 28(1): 101-112.

冷成彪, 张兴春, 王守旭, 秦朝建, 吴孔文, 任 涛. 2009. 岩浆-热液体系成矿流体演化及其金属元素气相迁移研究进展[J]. 地质评论, 55(1): 100-112.

李鹤年. 1993. 大兴安岭中南部二叠纪地层地球化学特征及其成矿意义[A]. 见 张德全, 赵一鸣. 大兴安岭及邻区铜多金属矿床论文集[C]. 北京: 地震出版社, 85-86.

刘家军, 邢永亮, 王建平, 翟德高, 要梅娟, 吴胜华, 付 超. 2010. 内蒙拜仁达坝超大型  $\text{Ag-Pb-Zn}$  多金属矿床中针硫锑铅矿的发现

- 与成因意义[J]. 吉林大学学报(地球科学版) 40(3):565-572.
- 刘建明, 张锐, 张庆洲. 2004. 大兴安岭地区的区域成矿特征[J]. 地学前缘, 11(1):269-277.
- 刘翼飞. 2009. 内蒙古克什克腾旗拜仁达坝银多金属矿床成因研究[D]. 导师:江思宏. 中国地质科学院. 88页.
- 卢焕章, 范宏瑞, 倪陪. 2004. 流体包裹体[M]. 第1版. 北京: 科学出版社. 147-274.
- 内蒙古自治区第九地质矿产勘查开发院. 2003. 内蒙古自治区克什克腾旗拜仁达坝矿区银多金属矿详查报告[R].
- 潘小菲, 刘伟. 2005. 东天山香山镁铁-超镁铁岩中富 $\text{CH}_4$ 流体包裹体及其意义[J]. 岩石学报, 21(1):211-218.
- 祁进平, 陈衍景, Pirajno F. 2005. 东北地区浅成低温热液矿床的地质特征和构造背景[J]. 矿物岩石, 25(2):47-59.
- 任纪舜, 牛宝贵, 刘志刚. 1999. 软碰撞、叠覆造山和多旋回缝合作用[J]. 地学前缘, 6(3):85-93.
- 尚林波, 樊文苓, 胡瑞忠, 邓海琳. 2004. 热液中铅、锌、银共生分异的热力学探讨[J]. 矿物学报, 24(1):81-86.
- 邵洁涟, 梅建明. 1986. 浙江火山岩区金矿床的矿物包裹体标型特征研究及其成因与找矿意义[J]. 矿物岩石, 3:103-112.
- 舒启海, 蒋林, 赖勇, 鲁颖淮. 2009. 内蒙古阿鲁科尔沁旗敖伦花斑岩铜钼矿床成矿时代和流体包裹体研究[J]. 岩石学报, 25(10):2601-2614.
- 苏犁, 宋述光, 王志海. 1999. 北祁连山玉石沟地幔橄榄岩中富 $\text{CH}_4$ 流体包裹体及其意义[J]. 科学通报, 44(8):855-858.
- 孙丰月, 王力. 2008. 内蒙拜仁达坝银铅锌多金属矿床成矿条件[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 38(3):376-383.
- 王国富. 2008. 中低温热液铅锌(金)矿床中银黝铜矿的标型特征[J]. 黑龙江科技信息, 24:38.
- 夏林圻, 曹荣龙. 1990. 浙江西堃地区上地幔流体性质的研究[J]. 科学通报, 35(11):844-847.
- 肖利梅. 2005. 内蒙古赤峰拜仁达坝银多金属矿床特征及成因探讨[D]. 孙丰月. 吉林大学硕士学位论文. 63.
- 熊索菲, 丁振举, 姚书振, 熊杰, 胡新露, 何谋春, 谭满堂. 2013. 河南小秦岭杨砦峪金矿床成矿流体特征[J]. 矿床地质, 32(6):1249-1261.
- 徐佳佳, 赖勇, 崔栋, 常勇, 蒋林, 舒启海, 李文博. 2009. 内蒙古道伦达坝铜多金属矿床成矿流体特征及其演化[J]. 岩石学报, 25(11):2957-2972.
- 杨晓勇, 刘德良, 陶士振. 1999. 中国东部典型地幔岩中包裹体成分研究及意义[J]. 石油学报, 22(1):19-22.
- 郑大中. 1994. 银活化迁移富集的化学模式[J]. 四川地质学报, 14(4):265-275.
- 钟日晨, 杨永飞, 石英霞, 李文博. 2008. 内蒙古拜仁达坝银多金属矿区矿石矿物特征及矿床成因[J]. 中国地质, 35(6):1274-1285.
- Barnes H L. 1979. Geochemistry of hydrothermal ore deposits[C]. 3rd ed. New York: Wiley.
- Clayton R N and Mayeda T K. 1963. The use of bromine pentafluoride in the extraction of oxygen from oxides and silicates for isotopic analysis[J]. Geochemica et Cosmochimica Acta, 27:43-52.
- Clayton R N, O'Neil J R and Mayeda T K. 1972. Oxygen isotope exchange between quartz and water[J]. Geophys. Res., 77(17):3057-3067.
- Duan Z, Moller N and Weare J H. 2003. Equations of state for the  $\text{NaCl-H}_2\text{O-CH}_4$  system and the  $\text{NaCl-H}_2\text{O-CO}_2\text{-CH}_4$  system: Phase equilibria and volumetric above 573K[J]. Geochemical et Cosmochimica Acta, 67(5):671-680.
- Hall D H, Sterner S M and Bodnar R J. 1988. Freezing point depression of  $\text{NaCl-KCl-H}_2\text{O}$  solution[J]. Econ. Geol., 83:197-202.
- Hall D L and Rodnar R J. 1988. Methane in fluid inclusions from granulites: A product of hydrogen diffusion[J]? Geochimica et Cosmochimica Acta, 54:641-651.
- Hollister L S and Burruss R C. 1976. Phase equilibria in fluid inclusions from the Khtada metamorphic complex[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 40:163-175.
- Lamb W M, Popp R K and Boockff L A. 1996. The determination of phase relations in the  $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{O-NaCl}$  system at 1 kbar, 400 to 600°C using synthetic fluid inclusions[J]. Geochemica et Cosmochimica Acta, 60:1885-1897.
- Mullis J. 1987. Fluid inclusion studies during very low-grade metamorphism[A]. In: Frey M. Low temperature metamorphism[C]. Glasgow: Blackie. 162-199.
- Tarantola A, Mullis J, Vennemann T, Dubessy J and de Capitani C. 2007. Oxidation of methane at the  $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}(\text{CO}_2)$  transition zone in the external part of the Central Alps, Switzerland: Evidence from stable isotope investigation[J]. Chemical Geology, 237:329-357.
- Zajaca Z, Halter W E, Pettke T and Zurich E T H. 2008. Determination of fluid/melt partition coefficients in volatile saturated magmatic systems by LA-ICP-MS analysis of coexistent fluid and silicate melt inclusions[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, doi:10.1016/j.gca.2008.01.034.