

方解石合成流体包裹体在水岩反应实验中的应用

康玥玥¹, 刘英超², 岳龙龙², 周丽³, 蒲祥亨³, 杨科³, 赵思博², 马旺¹,
郑远川¹, 王召林⁴

(1. 中国地质大学(北京)地球科学与资源学院, 北京 100083; 2. 中国地质科学院地质研究所, 深地探测与矿产勘查全国重点实验室, 北京 100037; 3. 贵州师范大学地理与环境科学学院, 贵州 贵阳 550025; 4. 中国地质科学院, 深地探测与矿产勘查全国重点实验室, 北京 100094)

摘要: 传统的水岩反应实验中, 流体在高温高压条件下发生淋滤反应之后, 一些物质很容易在冷却过程中发生二次沉淀或吸附, 从而影响实验结果的准确性。人工合成流体包裹体技术能在高温高压条件下对流体进行原位取样, 再通过激光剥蚀电感耦合等离子体质谱(LA-ICP-MS)进行成分分析, 直接获得高温流体的物质组成, 可以有效避免这一问题。本研究模拟兰坪地区盆地卤水($\text{NaCl}/\text{NaCl}+\text{CaCl}_2$)与基底岩石(三叠纪辉绿岩、二叠系岩屑灰岩和中三叠统凝灰岩)在高温高压条件下(200℃、10 MPa)发生水岩反应的过程, 通过方解石人工合成流体包裹体技术, 研究水岩反应对流体成分的影响, 探讨流体中成矿元素的来源, 以及与盆地内密西西比河谷型(Mississippi Valley-type, MVT)铅锌矿床在成因上的关系。显微测温表明, 初始流体为3 m NaCl + 0.15 m CaCl_2 体系的人工合成流体包裹体的冰点温度介于-13.6~-11.4℃之间, 初始流体为3 m NaCl 体系的合成包裹体的冰点温度介于-11.8~-10.7℃之间, NaCl 体系合成包裹体的冰点温度高于 $\text{NaCl}+\text{CaCl}_2$ 体系的冰点温度, 表明人工合成的包裹体流体组分与初始流体组分一致。结合显微测温分析及单个流体包裹体的LA-ICP-MS原位成分分析测试, 证实以方解石为寄主矿物合成水岩反应流体包裹体的实验方法在低温流体-岩石相互作用模拟领域具有广阔的应用前景。

关键词: 水岩反应; 人工合成流体包裹体; 方解石; 高温高压

中图分类号: P579; P578.6⁺1

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2025)03-0619-15

Application of calcite synthetic fluid inclusion in water-rock reaction experiment

KANG Yue-yue¹, LIU Ying-chao², YUE Long-long², ZHOU Li³, PU Xiang-heng³, YANG Ke³,
ZHAO Si-bo², MA Wang¹, ZHENG Yuan-chuan¹ and WANG Zhao-lin⁴

(1. School of Earth Sciences and Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China; 2. State Key Laboratory of Deep Earth and Mineral Exploration, Institute of Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China; 3. School of Geography and Environmental Science, Guizhou Normal University, Guiyang 550025, China; 4. State Key Laboratory of Deep Earth and Mineral Exploration, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100094, China)

Abstract: Traditional water-rock reaction experiments under high temperature high pressure (HTHP) conditions often result in precipitation or adsorption of the products during the subsequent cooling processes. This issue can be

收稿日期: 2024-08-15; 接受日期: 2025-04-15; 编辑: 尹淑苹

基金项目: 国家自然科学基金(U2444207, 92162322, 42261144669, 42302107, 42402084); 国家重点研发计划(2022YFF0800903, 2024YFC2909905); 国家资助博士后研究人员计划(GZC20232489); 中国地质调查局地质调查项目(DD20230008, DD20243512); 矿业集团有限公司揭榜挂帅项目(JTKY202427822)

作者简介: 康玥玥(1999-), 女, 硕士研究生, 专业方向为地质工程, E-mail: 2101220129@email.cugb.edu.cn; 通讯作者: 刘英超(1982-), 女, 研究员, 博士生导师, 主要从事大陆碰撞铅锌成矿作用研究, E-mail: lyhappy@126.com。

overcome by synthetic fluid inclusion, which enables in-situ entrapment of fluid samples under HTHP conditions, and analyses of fluid composition using a LA-ICP-MS. This study simulates the HTHP (200°C and 10 MPa) water-rock reaction process between basin brine (NaCl/NaCl+CaCl₂) and basement rocks (Triassic diabase, lithic limestone, and Middle Triassic tuff) in Lanping Basin, Southwest China, and uses synthesis fluid inclusion in calcite to trap the fluid during reaction. By comparing the fluid composition before and after water rock interactions, we are able to explore the origin of ore-forming metals in the fluids, and their contributions to the formation of the Mississippi Valley-type (MVT) Zn-Pb deposits in the basin. Based on microthermometric analyses, the freezing temperature point of synthetic fluid inclusions trapping a 3 m NaCl + 0.15 m CaCl₂ fluid ranged between -13.6 and -11.4°C, while that trapping a 3 m NaCl fluid ranged between -11.8 and -10.7°C, indicating that the fluid composition trapped within these inclusions is consistent with the initial fluids loaded in our experiment. Furthermore, both microthermometric and LA-ICP-MS analyses demonstrated that this synthetic fluid inclusions method using calcite as the host mineral has a nice potential in simulating the relatively low-temperature fluid-rock interactions in nature.

Key words: fluid-rock reaction; synthetic fluid inclusions; calcite; high temperature-pressure

Fund support: National Natural Science Foundation of China (U2444207, 92162322, 42261144669, 42302107, 42402084); National Key Research and Development Program of China (2022YFF0800903, 2024YFC2909905); National Postdoctoral Researchers Funding Program (GZC20232489); China Geological Survey Project (DD20230008, DD20243512); Open Competition Project (Jiebang Guashuai Program) of China Minmetals Group Co., Ltd. (JTKY202427822)

水岩作用过程是影响整个岩石圈的元素活化、迁移及热液金属成矿的重要地质过程(倪培等, 2018; Beinlich *et al.*, 2020)。金属迁移成矿过程中流体与围岩的水岩作用机理可以通过矿石矿物与反应岩石的同位素对比示踪(*e. g.*, Saintilan *et al.*, 2021; Sheng *et al.*, 2022)、二者的元素质量平衡计算(*e. g.*, Gao *et al.*, 2019; Ma *et al.*, 2021)、化学反应路径模拟(*e. g.*, Hofstra *et al.*, 1991; Plumlee *et al.*, 1994; Walter *et al.*, 2019)、实验室模拟(*e. g.*, Zhang *et al.*, 2021; Liu *et al.*, 2021)等方式获得。相较而言,实验室对天然水岩作用的模拟结果能够更直观且真实地反映地质情况,因此成为了研究流体淋滤岩石、萃取金属能力和成矿金属来源的有效手段。

在传统的水岩反应实验中,流体在高温高压条件下淋滤岩石或矿物溶解之后的反应产物很容易在冷却过程中发生二次沉淀或吸附,这可能会造成反应后溶液中金属元素含量的偏差。人工合成流体包裹体技术通过在寄主矿物中预先制作的裂隙网络来原位捕获实验中的流体,并将其封闭在寄主矿物中,形成人工合成流体包裹体,从而实现高温高压条件下的原位流体取样(Sterner and Bodnar, 1984; 倪培等, 2003; 陈勇等, 2010)。再结合 LA-ICP-MS 对单

个包裹体进行成分分析,直接获得流体包裹体中捕获流体的元素组成(*e. g.*, Shu *et al.*, 2017; Mu *et al.*, 2021; 袁顺达等, 2021),从而有效克服传统水岩反应实验中存在的问题。

一直以来,石英是水岩实验模拟和人工合成流体包裹体联用研究最常用的寄主矿物, (*e. g.*, Sterner and Bodnar, 1984; Bodnar *et al.*, 1989)。以石英为基体的流体包裹体合成方法基本上可以分为两类:一类是以人工制造裂隙网络后的石英为基体;另一类则是以无裂隙石英管为基体。相较而言,前者操作在合成包裹体时更加简便(詹秀春等, 2000)。但是,以石英为载体的流体包裹体合成实验的适用温度一般介于 250~850°C(陈勇等, 2008),这一温度要求将大量温度较低的热液矿床相关研究拒之门外。在这些低温热液矿床中,最典型的的就是密西西比河谷型(Mississippi Valley-type, MVT)铅锌矿床。这类矿床的铅锌矿体主要赋存在碳酸盐岩当中(刘英超等, 2008; Leach *et al.*, 2010),成矿流体的温度范围为 50~250°C(Leach *et al.*, 2010),盐度介于 10%~30% NaCl_{eq}(质量分数),流体中元素组成一般包含 Cl、Na、Ca 和少量的 K 和 Mg(Sverjensky, 1986; Leach and Sangster, 1993),其成矿金属被认为来源于盆地卤水与区域基底和/或含水层岩石的相

互作用(Goldhaber *et al.*, 1995)。实际上,以方解石为载体的流体包裹体合成实验的适用温度一般介于110~350℃,这一温度不但包含了MVT铅锌成矿流体的温度范围,而且相较于石英,方解石作为寄主矿物能更真实地模拟MVT铅锌矿床的碳酸盐岩赋矿围岩。基于此,本次研究使用方解石为载体矿物,于中低温条件下在人工制造裂隙网络后的方解石中合成流体包裹体,用以捕获流体-岩石相互作用后的产物;并进一步结合显微测温分析和单个流体包裹体的LA-ICP-MS原位成分分析测试,展示方解石作为寄主矿物合成流体包裹体的实验方法在模拟以MVT铅锌矿床为代表的低温成矿流体与岩石相互作用中

的应用前景。

1 水岩反应与人工合成方解石流体包裹体

本研究选择了发育世界第三大MVT铅锌矿床——金顶铅锌矿的兰坪盆地基底岩石(图1)作为实验对象,在方法上借鉴了方解石为寄主矿物的合成包裹体实验方法(即愈合裂隙法;Sterner and Bodnar, 1984;倪培等, 2008),并根据方解石的特征,在寄主矿物预处理、样品管组装等方面进行了改进,形成了新的方法。

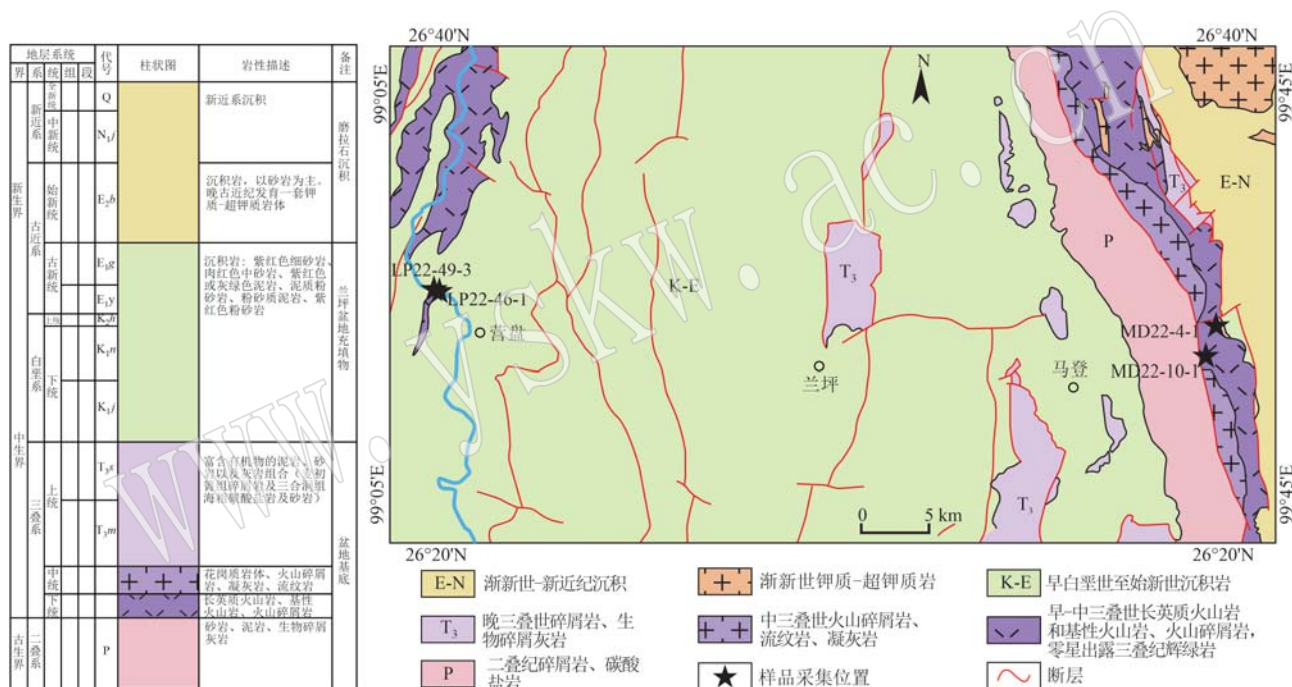


图1 兰坪盆地地质简图(据Xin *et al.*, 2018修改)

Fig. 1 Regional geological map of Lanping Basin (modified after Xin *et al.*, 2018)

1.1 水岩反应样品选择与制备

兰坪盆地在地质序列上基本可以分为盆地基底、盆地盖层和上部沉积部分。其中,盆地基底由两部分组成:上部基底为晚三叠世富含有机物的泥岩、砂岩以及灰岩组合(麦初筭组碎屑岩及三合洞组海相碳酸盐岩及砂岩);下部基底为晚二叠世砂岩、泥岩、生物碎屑灰岩,晚二叠至早-中三叠世流纹岩、英安岩、少量玄武岩及之上的火山碎屑岩。这些岩浆岩是古特提斯主洋盆向北/北东俯冲的产物,主要出露在:①兰坪盆地东缘维西-马登-弥沙一带,为晚二叠世-早三叠世(258~248 Ma)中酸性英安岩-

流纹岩-火山碎屑岩组合的弧环境火山岩(梁明娟等, 2015);②在兰坪盆地西缘石登-营盘一带,为早三叠世-中三叠世(241~229 Ma)的中酸性安山岩-英安岩-流纹岩组合(唐靓等, 2016),二者均隶属于马登-点苍山陆缘弧岩浆岩带(Xin *et al.*, 2018;杨天南等, 2019)。

本次工作采集了盆地基底的晚二叠世-中三叠世弧岩浆岩、火山碎屑岩和二叠纪碳酸盐岩作为水岩反应的原始样品,通过岩相学分析(图2)与X射线衍射(XRD)(图3),厘定其组分特征如下:

(1) LP22-46-1(26°30'7.37"N, 99°07'34.10"E):

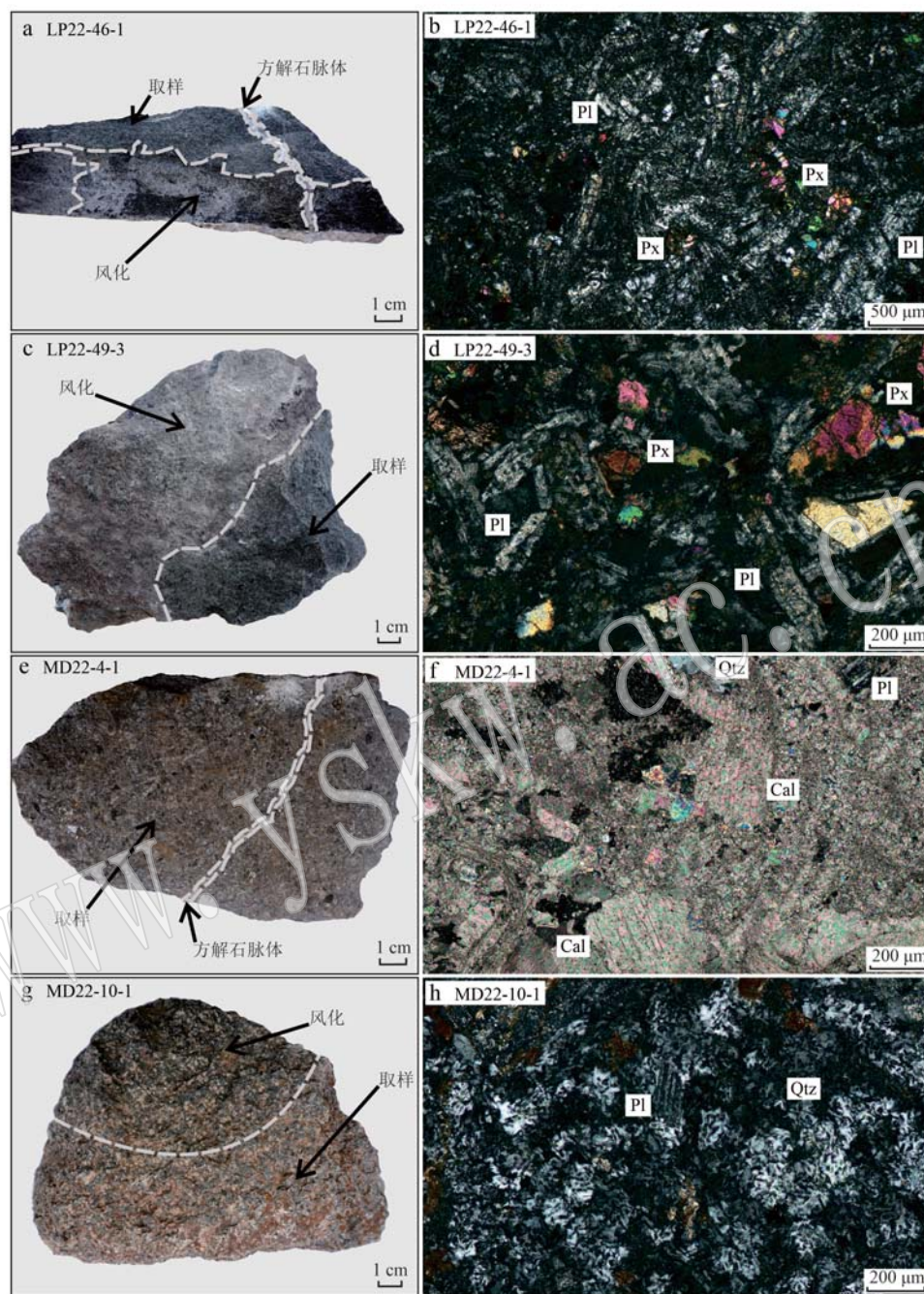


图2 实验用样品特征

Fig. 2 Characters of samples in this study

a, c—三叠纪辉绿岩手标本; b, d—正交偏光下的三叠纪辉绿岩; e—二叠纪含有孔虫岩屑灰岩手标本; f—正交偏光下的二叠纪含有孔虫岩屑灰岩; g—中三叠世凝灰岩手标本; h—正交偏光下中三叠世凝灰岩; Pl—斜长石; Px—辉石; Qtz—石英; Cal—方解石
a, c—Triassic diabase hand specimen; b, d—Triassic diabase under cross-polarized light; e—Permian foraminifera-bearing lithic limestone hand specimen; f—Permian foraminifera-bearing lithic limestone under cross-polarized light; g—middle Triassic tuff hand specimen; h—middle Triassic tuff under cross-polarized light; Pl—plagioclase; Px—pyroxene; Qtz—quartz; Cal—calcite

三叠纪辉绿岩,发生绿泥石化,发育石英脉,见石英生长环带,见方解石充填孔隙,发育方解石脉(图2a、

2b)。主要成分为绿泥石、斜长石,含石英、白云石、文石、赤铁矿(图3、图4)。SiO₂含量41.46%,含Al₂O₃

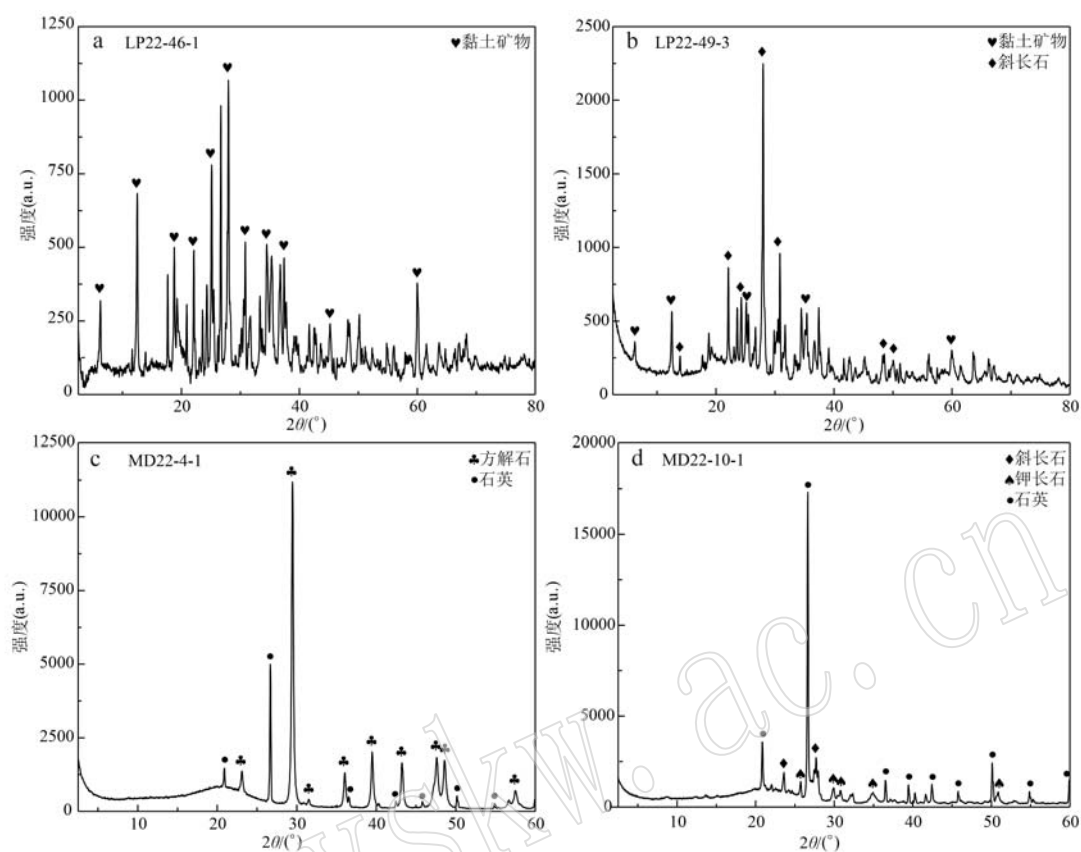


图3 岩石样品的XRD图谱

Fig. 3 XRD pattern of rock samples

a—三叠纪辉绿岩; b—三叠纪辉绿岩; c—二叠纪含有孔虫岩屑灰岩; d—中三叠世凝灰岩

a—Triassic diabase; b—Triassic diabase; c—Permian system contains foraminifera lithic limestone; d—middle Triassic tuff

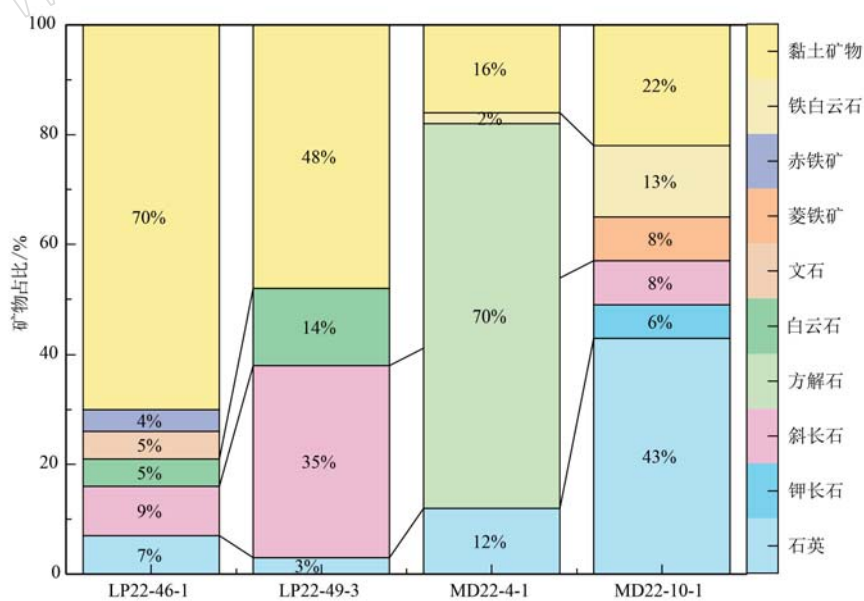


图4 岩石样品的矿物占比

Fig. 4 Mineral proportion of rock samples

LP22-46-1—三叠纪辉绿岩; LP22-49-3—三叠纪辉绿岩; MD22-4-1—二叠纪含有孔虫岩屑灰岩; MD22-10-1—中三叠世凝灰岩

LP22-46-1—Triassic diabase; LP22-49-3—Triassic diabase; MD22-4-1—Permian system contains foraminifera lithic limestone; MD22-10-1—Middle Triassic tuff

(17.06%)、 $\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{T}}$ (11.08%)、 MgO (11.47%)等(表1)。

表1 岩石样品实验前全岩主量元素($w_{\text{B}}/\%$)和微量元素($w_{\text{B}}/10^{-6}$)分析结果

Table 1 Whole-rock major ($w_{\text{B}}/\%$) and trace ($w_{\text{B}}/10^{-6}$) element analysis data for experiment samples

样品号	LP22-46-1	LP22-49-3	MD22-4-1	MD22-10-1
Al_2O_3	17.06	16.50	0.80	12.79
BaO	0.00	0.01	0.01	0.09
CaO	6.54	7.27	44.75	0.63
$\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{T}}$	11.08	10.18	0.77	3.23
K_2O	0.10	0.31	0.20	4.90
MgO	11.47	8.08	0.35	0.68
MnO	0.18	0.22	0.07	0.03
Na_2O	1.83	3.39	0.04	2.02
P_2O_5	0.21	0.22	0.05	0.18
SiO_2	41.46	45.59	14.30	70.92
TiO_2	1.13	1.27	0.03	0.23
LOI	8.28	6.55	38.38	3.95
Li	122.60	36.28	9.94	25.17
Be	0.32	0.75	0.29	2.08
Sc	39.30	31.23	1.12	6.32
V	221.10	234.20	11.95	36.70
Cr	192.80	84.42	14.82	26.60
Co	61.67	42.70	2.20	4.86
Ni	133.30	101.10	13.35	6.95
Cu	21.10	7.16	1.76	12.01
Zn	123.50	74.92	24.19	36.91
Ga	10.78	12.76	1.37	37.86
Rb	0.64	6.54	9.17	253.50
Sr	629.90	363.10	342.50	54.86
Y	23.49	23.57	8.95	27.79
Zr	59.16	89.57	7.75	66.08
Nb	3.22	2.41	0.75	8.16
Mo	0.34	0.24	0.57	0.63
Sn	0.24	0.40	<0.01	6.95
Cs	0.54	1.66	1.19	14.30
Ba	20.79	60.78	37.83	801.40
La	7.50	6.37	7.74	42.40
Ce	18.22	17.41	10.98	83.61
Pr	2.16	2.24	1.58	9.49
Nd	11.90	12.65	7.46	34.75
Sm	3.33	3.51	1.79	6.92
Eu	1.24	1.19	0.37	1.41
Gd	3.74	3.78	1.84	6.53
Tb	0.70	0.71	0.30	1.02
Dy	4.52	4.51	1.71	5.60
Ho	0.92	0.93	0.33	1.15
Er	2.59	2.64	0.90	3.13
Tm	0.36	0.36	0.12	0.44
Yb	2.27	2.31	0.73	2.80
Lu	0.32	0.35	0.10	0.40
Hf	1.61	2.11	0.26	2.00
Ta	0.22	0.18	0.07	0.86
W	0.22	0.32	0.29	1.91
Tl	0.02	0.06	0.13	1.37
Pb	1.62	6.38	9.03	20.19
Bi	0.04	0.04	0.10	0.05
Th	0.50	0.40	2.22	24.34
U	0.28	0.12	0.47	5.74

(2) LP22-49-3 (26°30'16.07"N, 99°07'9.13"E): 三叠纪辉绿岩,绿泥石化(图2c、2d)。主要成分为黏土矿物(实际为绿泥石)及斜长石,含白云石及少量石英(图3、图4)。 SiO_2 含量45.59%,含 Al_2O_3 (16.50%)、 $\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{T}}$ (10.18%)、 MgO (8.08%)等(表1)。

(3) MD22-4-1 (26°28'49.8"N, 99°42'19.88"E): 二叠纪含有孔虫岩屑灰岩,见有孔虫化石,有孔虫化石中见有机质残余,见石英、燧石岩屑,见方解石脉(图2e、2f)。含黏土矿物及少量铁白云石(图3、图4)。 CaO 含量44.75%,含 SiO_2 (14.30%)、少量 Al_2O_3 (0.80%)、 $\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{T}}$ (0.77%)等(表1)。

(4) MD22-10-1 (26°27'36.35"N, 99°41'52.5"E): 中三叠世凝灰岩,长石轻微蚀变(图2g、2h)。主要成分为石英,含黏土矿物、铁白云石及菱铁矿、斜长石、钾长石(图3、图4)。 SiO_2 含量70.92%,含 Al_2O_3 (12.79%)、 K_2O (4.90%)、 $\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{T}}$ (3.23%)、 Na_2O (2.02%)等(表1)。

具体实验中,将挑选好的上述岩石样品去皮、去脉,研磨至40~60目,用去离子水、无水乙醇反复清洗3次,烘干备用。

本次实验工作进行水岩反应的流体样品参考兰坪盆地MVT铅锌矿床成矿流体特征(如温度、流体成分等;薛春纪等,2007;Mu *et al.*, 2021)进行配置。具体而言,共选择两种流体成分:3 m NaCl和3 m NaCl + 0.15 m CaCl_2 (m,即mol/kg,为质量摩尔浓度)。此外,为了后续能够直接判定包裹体是在此次实验中捕获而成的,并且能够在对流体包裹体进行LA-ICP-MS测试时监测合成包裹体的包裹体信号,本次实验在初始溶液中加入Rb(300×10^{-6})和Cs(200×10^{-6})作为内标。

1.2 水岩实验中方解石人工合成流体包裹体实验方法

实验主要采用双管法进行水岩反应合成流体包裹体(Tsay *et al.*, 2016, 2017)。双管法的装置由内管和外管组成,其中,内管主要装入用来合成流体包裹体的寄主矿物等固态样品,外管主要装入目标流体样品。在本次实验中,内管装入方解石柱、方解石粉末,外管装入岩石样品、流体样品以及夹紧两端后的内管。外管的两端焊封确保管内空间密闭。

(1) 方解石柱的选取与预处理。选取无原生包裹体的、纯净且成分均匀透明的天然方解石晶体作为寄主矿物。将选取的方解石晶体沿节理面{1011}

切割成约长 6 mm×宽 1.3 mm×高 1.3 mm 的方解石柱,在 450℃ 加热的钛合金高温高压反应釜中保温 1 h(使方解石柱中的少量天然流体包裹体进一步发生爆裂),取出后迅速浸入冷水中,重复淬火两次,确保方解石柱中无残留的包裹体,并经过反复淬火产生足够多的便于后续捕获包裹体的裂隙网络(陈勇等, 2009)。将淬火后的方解石柱再用去离子水、无水乙醇交替反复清洗,然后置于 60℃ 烘箱中烘干备用。

(2) 方解石粉末的准备。为确保包裹体愈合过程中具有充足的 CO_3^{2-} 环境及方解石晶体生长物质的充分溶解,实验加入研磨后的方解石粉末(刘超英等, 2004)。将研磨至 200 目的方解石粉末经去离子水、无水乙醇交替反复清洗 3 次,烘干备用,以除去其中可能存在的原生流体包裹体破碎物或其他杂质。

(3) 实验样品管的制备。实验选用圆柱状空心金管作为内外管。其中,外管直径 5 mm,长度

25 mm,壁厚 0.2 mm,将外管的一端进行夹紧并通过 PUK 点焊机焊封此端。采用 10% HCl 稀溶液、无水乙醇、去离子水分别依次清洗金管,随后在 60℃ 烘箱内烘干,取出并称重。再加入 ~0.1 g 基底岩石磨制的固体样品,用微型注射器注入 100 μL 设定的用于水岩反应的初始流体。内管采用直径 3.5 mm,长度 10 mm 的空心金管。夹紧一端后,在内管装入方解石柱与方解石粉末(~0.01 g),随后夹紧另一端并放入外管中。外管装好后,将剩余一端夹紧,并进行焊封。焊封完成后,放入 60℃ 烘箱内进行检漏。

(4) 实验装置组装。水岩反应合成流体包裹体实验在贵州师范大学水岩作用实验室完成。实验采用钛合金高温高压反应釜与管式加热炉,具体装置如图 5 所示。取出清洗干净的反应釜,将检漏无问题的实验用金管放入其中,加水至反应釜内部的刻度线。在釜塞中放入钛填充棒,垂直将反应釜移动至实验区后,将高压釜与外控压系统相连。

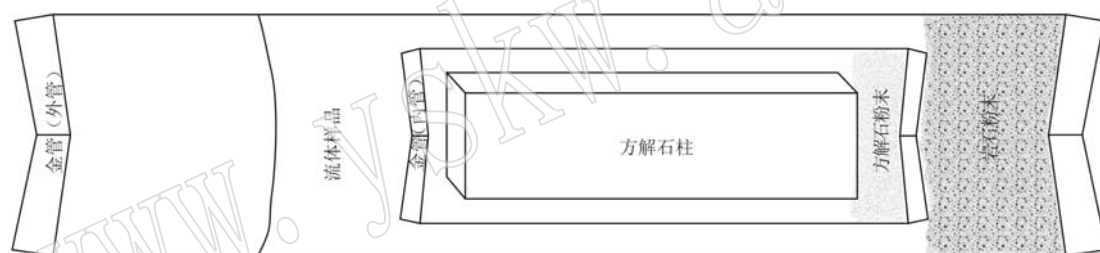


图 5 双管法实验装置模式图

Fig. 5 Model diagram of double-tube experimental device

(5) 实验条件控制。实验在管式加热炉中进行,实验温度采用温控仪设定升温与保温程序,并采用镍铬-镍硅热电偶核验实际温度。参考兰坪盆地 MVT 铅锌矿床成矿流体温度(薛春纪等, 2007; Mu *et al.*, 2021)选择 200℃ 和 10 MPa 作为实验条件。连接好实验装置后操纵外控压设备将压力提升至 1 MPa。设定并启动升温程序,待温度提升至目标温度 200℃ 并稳定后,操作压力控制设备将压力调整至目标压力 10 MPa,实验期间始终保持实验条件稳定。

(6) 实验结束后样品处理。在实验结束后,打开管式炉炉膛,待高压釜冷却至室温后打开高压釜,取出金管并逐一将金管表面清理干净、称重,并与实验前重量进行对比(表 2)。只有在实验前后各环节中金管的重量都基本保持一致,才能证明该金管实验成功。对实验成功的各金管依次按规范进行拆

管,测定实验管内的流体 pH 值(表 2),收集方解石柱以及其他各类样品。

(7) 制作方解石薄片。将各方解石柱分别按照横截面方向切割为约 1.2 mm 的方解石薄片,分别制靶进行方解石薄片的双面打磨与抛光,再在显微镜下进行岩相学观察。抛光后的方解石薄片表面平整光滑,使显微镜下观察到的包裹体影像更加清晰,使人工合成的包裹体的冰点温度测定工作更好开展、测得结果更加准确,也利于进行人工合成包裹体的 LA-ICP-MS 测试。

2 人工合成流体包裹体的观察与测试分析

2.1 人工合成包裹体的显微镜下特征

经光学显微镜检查,水岩反应实验之后的方解石柱内成功合成了流体包裹体(图 6)。这些流体包

表 2 实验条件和主要参数
Table 2 Experimental conditions and main parameters in this study

实验 序号	流体 组分	外管质 量/g	内管质 量/g	内管总 质量/g	装样后 总质量/g	最终检漏 质量/g	温度 /℃	压力/ MPa	时间 /d	实验后 流体 pH 值	实验后 总质量/g	岩石样品
1	3 m NaCl	1.505 2	0.390 7	0.436 4	2.150 0	2.150 4	200	10	20	6~7	2.149 9	LP22-46-1
2	3 m NaCl+ 0.15 m CaCl ₂	1.512 5	0.397 2	0.452 5	2.1738	2.174 1	200	10	20	6	2.174 2	
3	3 m NaCl	1.502 8	0.392 4	0.437 1	2.147 4	2.147 5	200	10	20	6~7	2.147 6	MD22-4-1
4	3 m NaCl+ 0.15 m CaCl ₂	1.488 6	0.391 1	0.443 0	2.141 2	2.141 4	200	10	20	6	2.141 2	
5	3 m NaCl	1.500 6	0.388 6	0.439 0	2.148 8	2.148 8	200	10	20	6	2.148 7	LP22-49-3
6	3 m NaCl+ 0.15 m CaCl ₂	1.500 4	0.393 3	0.431 0	2.140 8	2.141 0	200	10	20	6	2.141 9	
7	3 m NaCl	1.486 6	0.395 6	0.442 3	2.140 9	2.140 6	200	10	20	6	2.140 7	MD22-10-1
8	3 m NaCl+ 0.15 m CaCl ₂	1.488 1	0.395 1	0.441 8	2.141 3	2.141 5	200	10	20	5~6	2.141 9	

裹体多数沿裂隙呈串珠状、群簇状分布,少数呈孤立状分布(图 6a~6d);单个流体包裹体多为长条状、椭圆状或不规则状,长轴尺寸一般 5~30 μm,个别达

50 μm 以上;这些包裹体透明且分布均匀,局部有缩颈现象,在常温下呈气液两相或液相,其中,气液包裹体中气相呈圆球形气泡,气液比多为 1:5。

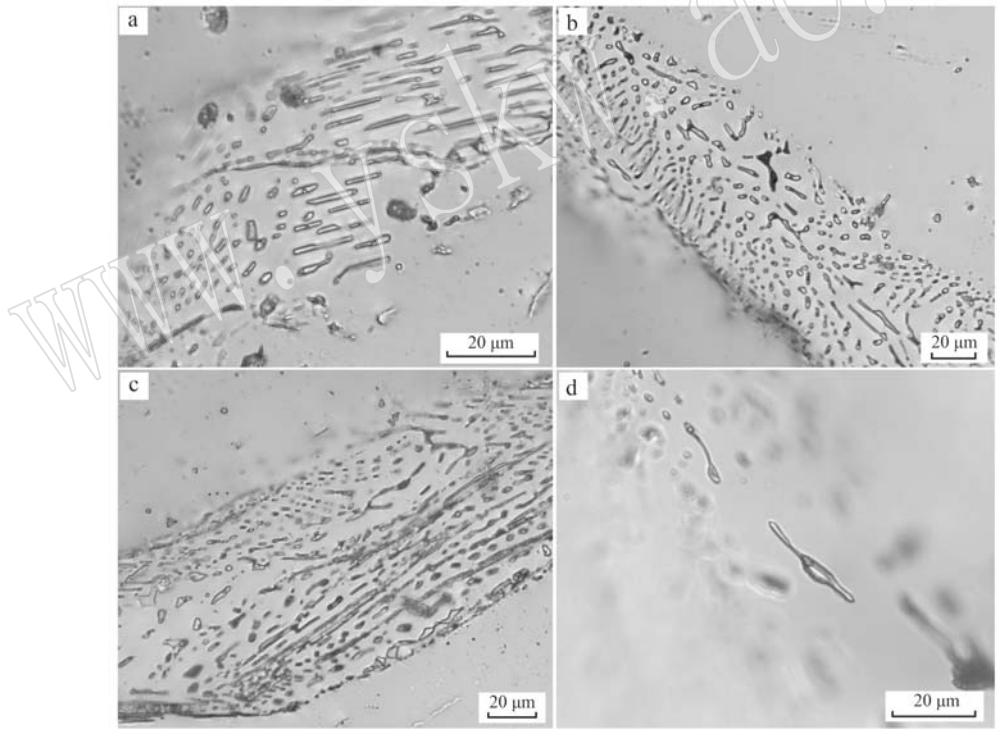


图 6 人工合成流体包裹体
Fig. 6 Synthetic fluid inclusions

a—合成流体包裹体沿裂隙呈群簇状分布; b—合成流体包裹体沿裂隙生长分布; c—合成流体包裹体沿裂隙呈串珠状分布;
d—合成流体包裹体呈孤立状分布
a—synthetic fluid inclusions are distributed in clusters along fractures; b—synthetic fluid inclusions are distributed along fractures;
c—synthetic fluid inclusions are distributed in a beaded pattern along fractures; d—synthetic fluid inclusions are distributed in isolation

2.2 人工合成流体包裹体的显微测温分析

选择合适的、形态规整、体积较大、深度较浅、易于观察与测试的人工合成流体包裹体进行了显微测温分析。测温工作在贵州师范大学水岩作用实验室

ORTHOLUX II POL-BK 型冷热台上完成。

将所有显微测得的流体包裹体冰点温度数据及具体信息均列出在表 3 中,本实验合成的群体流体包裹体的冰点温度介于-13.6~-10.7℃。其中,发

表3 方解石人工合成流体包裹体信息统计
Table 3 Information statistics of fluid inclusions synthesized from calcite

岩石样品	样品编号	包裹体编号	位置分布	包裹体大小/ μm	产状	冰点温度/ $^{\circ}\text{C}$	深度/ μm
LP22-46-1	T22-1-1	A1	A I	1×20	群体	-11.3	12
LP22-46-1	T22-1-1	A2	A I	1×10	群体	-11.3	10
LP22-46-1	T22-1-1	A3	A I	2×13	群体	-11.3	15
LP22-46-1	T22-1-1	A5	B I	4×9	群体	-11.8	10
LP22-46-1	T22-1-1	A6	B I	10×20	群体	-11.2	10
LP22-46-1	T22-1-1	A7	B I	3×30	群体	-11.2	10
LP22-46-1	T22-1-1	A8	B I	2×10	群体	-11.3	16
LP22-46-1	T22-1-1	A9	B I	4×4	群体	-11.3	13
LP22-46-1	T22-1-1	A10	B I	5×20	群体	-11.2	19
LP22-46-1	T22-1-1	A11	B I	3×8	群体	-11.5	19
LP22-46-1	T22-1-1	A12	B I	10×10	群体	-11.3	29
LP22-46-1	T22-2-1	A5	A I	1×6	群体	-12.4	14
LP22-46-1	T22-2-1	A6	A II	1×18	群体	-12.7	5
LP22-46-1	T22-2-1	A8	B I	2×10	群体	-13.2	13
LP22-46-1	T22-2-1	A9	B I	1×20	群体	-12.6	11
LP22-46-1	T22-2-1	A11	B I	8×13	群体	-13.6	22
MD22-4-1	T22-3-1	A6	A I	2×8	群体	-11.3	39
MD22-4-1	T22-3-1	A7	A II	4×5	群体	-11.2	21
MD22-4-1	T22-3-1	A8	A II	4×12	群体	-11.1	21
MD22-4-1	T22-3-1	A9	A II	2×14	群体	-11.1	21
MD22-4-1	T22-3-1	A1	B I	2×18	群体	-11.0	4
MD22-4-1	T22-3-1	A2	B II	10×38	群体	-11.1	9
MD22-4-1	T22-3-1	A3	B II	8×8	群体	-10.9	10
MD22-4-1	T22-3-1	A4	B II	5×10	群体	-11.5	6
MD22-4-1	T22-3-1	A5	B III	2×18	群体	-11.1	7
MD22-4-1	T22-4-4	A10	A I	2×17	群体	-12.2	15
MD22-4-1	T22-4-4	A1	B I	4×17	群体	-12.2	17
MD22-4-1	T22-4-4	A3	B II	2×20	群体	-12.5	7
MD22-4-1	T22-4-4	A4	B II	2×18	群体	-12.4	8
MD22-4-1	T22-4-4	A5	B III	5×10	群体	-12.6	54
MD22-4-1	T22-4-4	A6	B III	2×8	群体	-11.4	72
MD22-4-1	T22-4-4	A7	B III	4×8	群体	-13.3	72
MD22-4-1	T22-4-4	A8	B IV	3×12	群体	-12.3	4
MD22-4-1	T22-4-4	A9	B IV	3×18	群体	-12.3	14
LP22-49-3	T22-5-4	A1	A I	4×14	群体	-11.3	30
LP22-49-3	T22-5-4	A2	A I	3×8	群体	-11.3	24
LP22-49-3	T22-5-4	A4	A II	3×5	群体	-11.0	45
LP22-49-3	T22-5-4	A5	A III	6×6	群体	-11.3	24
LP22-49-3	T22-5-4	A6	B I	3×27	群体	-11.1	25
LP22-49-3	T22-5-4	A7	B II	3×25	群体	-11.3	13
LP22-49-3	T22-6-4	A1	A I	2×10	群体	-12.4	14
LP22-49-3	T22-6-4	A2	A I	1×7	群体	-12.3	14
LP22-49-3	T22-6-4	A7	A II	2×7	群体	-12.6	10
LP22-49-3	T22-6-4	A8	B I	1×15	群体	-12.6	5
LP22-49-3	T22-6-4	A9	B I	2×15	群体	-12.4	35
LP22-49-3	T22-6-4	A10	B I	1×35	群体	-12.5	23
LP22-49-3	T22-6-4	A11	B II	3×4	群体	-12.2	18
LP22-49-3	T22-6-4	A12	B II	2×8	群体	-12.7	42
LP22-49-3	T22-6-4	A13	B II	1×8	群体	-12.6	62
LP22-49-3	T22-6-4	A14	B II	1×8	群体	-12.3	62
MD22-10-1	T22-7-3	A1	A I	3×16	群体	-11.3	6
MD22-10-1	T22-7-3	A2	A I	3×16	群体	-11.3	9
MD22-10-1	T22-7-3	A3	A I	3×7	群体	-11.3	7
MD22-10-1	T22-7-3	A4	A I	3×4	群体	-10.7	9
MD22-10-1	T22-7-3	A6	A II	3×27	群体	-11.3	28
MD22-10-1	T22-7-3	A7	B I	2×15	群体	-11.3	5
MD22-10-1	T22-7-3	A10	B II	2×7	群体	-11.3	13
MD22-10-1	T22-8-2	A1	A I	4×35	群体	-12.4	7
MD22-10-1	T22-8-2	A2	A I	1×15	群体	-12.4	7
MD22-10-1	T22-8-2	A3	A I	2×20	群体	-12.5	4
MD22-10-1	T22-8-2	A4	B I	2×16	群体	-12.4	13
MD22-10-1	T22-8-2	A5	B I	3×9	群体	-12.4	19
MD22-10-1	T22-8-2	A7	B II	2×15	群体	-12.4	54
MD22-10-1	T22-8-2	A8	B II	2×10	群体	-12.4	51

备注：位置分布记录中 A、B 代表包裹体所在的方解石薄片的上下底面，I、II、III 代表流体包裹体组合 (FIA) 的编号。

育绿泥石化的辉绿岩样品的流体包裹体的冰点温度介于 $-13.6\sim-11.0^{\circ}\text{C}$,凝灰岩样品的流体包裹体的冰点温度介于 $-12.5\sim-10.7^{\circ}\text{C}$,灰岩样品的流体包裹体冰点温度介于 $-13.3\sim-10.9^{\circ}\text{C}$,各冰点温度范围基本一致。总体来看,初始流体为 $3\text{ m NaCl}+0.15\text{ m CaCl}_2$ 体系的合成包裹体的冰点温度介于 $-13.6\sim-11.4^{\circ}\text{C}$ 之间,平均冰点温度为 -12.53°C ;初始流体为 3 m NaCl 体系的合成包裹体的冰点温度介于 $-11.8\sim-10.7^{\circ}\text{C}$ 之间,平均冰点温度为 -11.23°C ;表现出 NaCl 体系合成包裹体的冰点温度高于 $\text{NaCl}+\text{CaCl}_2$ 体系的冰点温度,与理论值基本符合,在一定程度上表现了实验的可信度。

由冷冻温度-盐度数值表(刘斌等,1999)可以查得, NaCl 体系下测得的平均冰点温度 -11.23°C 对应的盐度 $w(\text{NaCl})$ 为 15.17% ,与实验加入的流体盐度 14.90% 相吻合,说明了本次实验中合成的流体包裹体是方解石裂隙愈合过程中捕获周围热液流体所形成的。

2.3 合成流体包裹体的 LA-ICP-MS 测试分析

为了确定水岩反应后流体的微量元素含量,从所有样品中挑选出大小在 $5\sim30\text{ }\mu\text{m}$ 之间、深度在 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以浅、形状规则的流体包裹体开展了激光剥蚀电感耦合等离子体质谱(LA-ICP-MS)元素分析。实验工作在南京大学内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室完成。

鉴于方解石柱经过反复淬火产生了密集的裂隙网络,合成的流体包裹体被捕获在密集的裂隙网络中,很多目标流体包裹体的附近位置均存在其他流体包裹体,故在激光剥蚀过程中会出现多个流体包裹体信息(图7a、7b)。所有流体包裹体均显示了较好的、位置一致的 Na 、 Rb 、 Cs 等信号(实验加入的初始流体含内标元素 Rb 、 Cs),其他元素的信号较弱。

本次实验根据内标元素含量及比值等对LA-ICP-MS数据进行筛选,得到在误差范围内的可信数据,将其汇总如图8所示。但是,由于筛选后部分元素的有效数据较少,在该图中只显示个别数据点。

3 讨论

3.1 中低温水岩反应模拟实验中应用方解石合成流体包裹体技术的可行性

本研究通过方解石合成流体包裹体技术模拟了

兰坪盆地内中低温水岩反应过程,根据包裹体显微冰点测温结果,合成的流体包裹体中捕获的流体成分(盐度 $14.67\%\sim17.43\%$)与实验加入流体的成分(盐度 14.90%)相吻合; $\text{CaCl}_2\text{-NaCl-H}_2\text{O}$ 流体体系的冰点温度($-13.6\sim-11.4^{\circ}\text{C}$,平均值 -12.53°C)明显低于 $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ 流体体系冰点温度($-11.8\sim-10.7^{\circ}\text{C}$,平均值 -11.23°C),测定冰点温度时也观测到整体上 $\text{CaCl}_2\text{-NaCl-H}_2\text{O}$ 流体体系的共结温度明显低于 $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ 流体体系,同样与 $\text{CaCl}_2\text{-NaCl-H}_2\text{O}$ 流体体系的共结温度(-52°C)显著低于 $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ 体系(-20.8°C)相吻合(卢焕章等,2004);从流体包裹体LA-ICP-MS测试检测到明显与包裹体信号相匹配的 Rb 、 Cs 内标元素信号。这些结果都表明,方解石合成的流体包裹体中捕获的成分与实验初始流体以及对应流体体系的热力学行为完全对应,从而证明了方解石合成流体包裹体在中低温水岩反应过程的实验研究中具有较好的可行性。

基于方解石矿物的物理和化学性质,方解石合成流体包裹体的技术更加适用于 $120\sim250^{\circ}\text{C}$ 温度范围,有高盐度流体参与、碳酸钙不饱和体系的高温高压实验研究,因此对流体性质不明和温度相对较低、压力相对较高条件下的地质过程实验模拟有独特优势。

3.2 水岩反应实验探索流体中成矿元素的起源过程

LA-ICP-MS单个流体包裹体成分分析表明,本次方解石中合成的流体包裹体中的流体中铅锌含量都在检测线以下,仅在实验T22合成的流体包裹体捕获了 Rb 、 Cs 内标元素与 Na 、 Mg 、 Zn 、 Mn 、 Sr 、 Ba 等元素。这一捕获流体中对应的上述元素含量水平分别处于 $55\ 000\times10^{-6}\sim78\ 000\times10^{-6}$ 、 $7\ 000\times10^{-6}\sim14\ 000\times10^{-6}$ 、 $<530\times10^{-6}$ 、 $200\times10^{-6}\sim2\ 000\times10^{-6}$ 、 $400\times10^{-6}\sim5\ 000\times10^{-6}$ 、 $1\ 000\times10^{-6}\sim5\ 000\times10^{-6}$,反算回本次实验用 0.1 mL 流体中这些元素的量分别为 $5\ 500\sim7\ 800\text{ }\mu\text{g}$ 、 $700\sim1\ 400\text{ }\mu\text{g}$ 、 $<53\text{ }\mu\text{g}$ 、 $20\sim200\text{ }\mu\text{g}$ 、 $40\sim500\text{ }\mu\text{g}$ 、 $100\sim500\text{ }\mu\text{g}$ 。通过和参与反应的岩石样品的相关元素比较可以发现,它们均高于岩石样品全部反应后的相应元素含量(表1,实验添加的 0.1 g 岩石样品内 Zn 、 Sr 、 Ba 的元素含量分别介于 $2.419\sim12.35\text{ }\mu\text{g}$ 、 $5.486\sim62.99\text{ }\mu\text{g}$ 、 $2.079\sim80.14\text{ }\mu\text{g}$, Na_2O 、 MgO 的含量分别介于 $40\sim3\ 390\text{ }\mu\text{g}$ 、 $350\sim11\ 470\text{ }\mu\text{g}$ 之间)。这些实验结果表明,本次模拟的水岩实验可能并未从岩石样品中淋滤出相关元素,个别实验反应液中相关元素偏高可能是实验中的

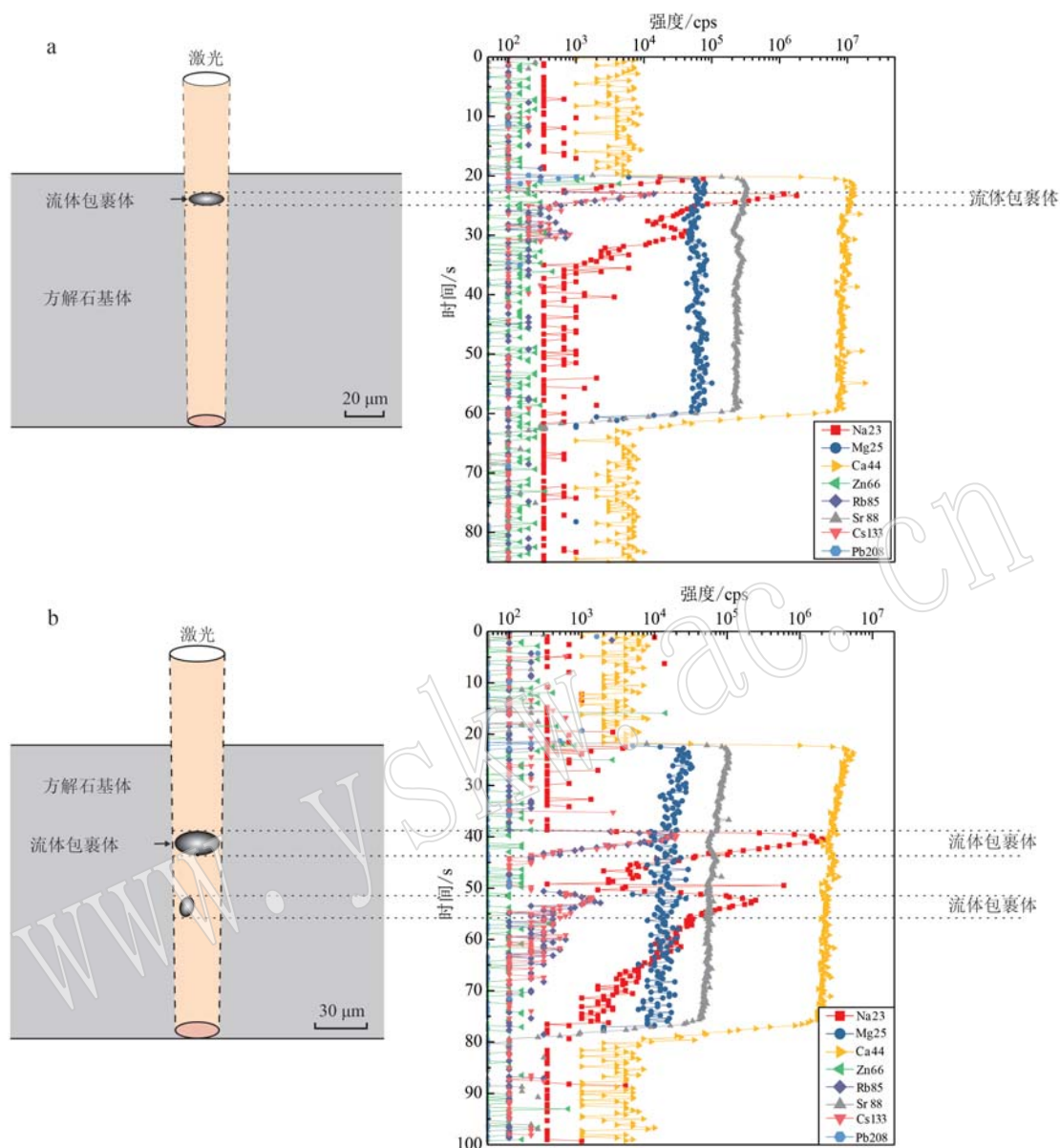


图7 流体包裹体示意图与激光剥蚀信号图

Fig. 7 Schematic diagram of fluid inclusions and laser signal diagram

a—单个流体包裹体示意图及其激光剥蚀信号；b—多个流体包裹体示意图及其激光剥蚀信号

a—schematic diagram of single fluid inclusion and its laser signal diagram; b—schematic diagram of multiple fluid inclusions and their laser signal diagram

一些其他因素导致的。推测可能是因为用于捕获包裹体的方解石柱和方解石粉末中含有一定量的 Mg、Mn、Sr、Ba 等,从而对人工合成的流体包裹体所捕获的流体中的这些成分形成了较大干扰。此外,在 LA-ICP-MS 信号中,Zn 元素主要出现在被剥蚀点位的样品表面(如图7),因此 Zn 元素的出现可能是由于包裹体样品方解石薄片表面的污染造成。

综合上述分析结果,可以推断在 10 MPa 和 200℃ 条件下,近中性的 14.9% 的 NaCl-H₂O 和 NaCl-

CaCl₂-H₂O 溶液尚不足以从基底岩石样品中淋滤足量的 Pb 和 Zn 以形成成矿流体。造成这一现象的原因可能有:① MVT 铅锌成矿的时间长达百万年(Cannon *et al.*, 1963),因此流体淋滤基底岩石的反应时间可能更长,并且初始反应样品中 Pb、Zn 元素含量较低($1.62 \times 10^{-6} \sim 20.19 \times 10^{-6}$ 、 $24.19 \times 10^{-6} \sim 123.5 \times 10^{-6}$),因此需要更长的反应周期才能有效地淋滤岩石中的金属;② 矿石矿物捕获的流体包裹体均一温度不能代表真正成矿流体的温度(Roedder, 1984; 卢

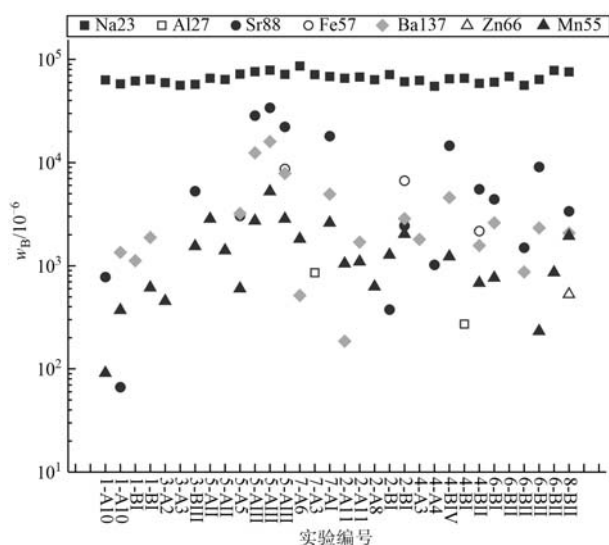


图8 处理后的 LA-ICP-MS 可信数据汇总图

Fig. 8 Summary chart of LA-ICP-MS trusted data after processing

实验编号前缀表示实验序号,后缀代表其包裹体编号。例: 1-A10,前缀 1 表示实验序号,对应表 2 中实验序号 1 以及表 3 中样品编号 T22-1-1 中间的实验管序号 1; 后缀 A10 对应表 2 中实验序号 1 的包裹体编号 A10。1-BI 表示该包裹体未统计在表 2 中,

为实验序号 1 中的 BI 面的流体包裹体组合中的包裹体

the prefix of the experiment number represents the experiment serial number, and the suffix represents its fluid inclusion number. for example: 1-A10, The prefix 1 denotes the experimental sequence number, which corresponds to experimental number 1 in Table 2 and the experimental tube number 1 within sample number T22-1-1 in Table 3. The suffix A10 corresponds to the inclusion number A10 of experimental number 1 in Table 2. 1-BI indicates that the inclusion is not listed in Table 2 and belongs to the fluid inclusion combination on the BI surface in experimental number 1

焕章, 1990), 淋滤基底岩石的盆地卤水可能具有更高的压力和温度条件(薛春纪等, 2007), 因此需要提高反应实验的温度或压力来提高反应效率; ③在迁移阶段的流体 pH 值可能比依据包裹体组分计算获得的 pH 值偏低(张艳等, 2017), 而不同酸碱度的流体对岩石中金属元素的淋滤能力还需要进一步的探索。

4 结论和展望

(1) 在 200℃、10 MPa 条件下成功实现基于方解石的流体包裹体人工合成, 联合水岩反应实验能够对传统的水岩过程模拟实验起到补充作用。

(2) 通过对合成包裹体的岩相学观察、显微冰

点测温、LA-ICP-MS 对单个流体包裹体成分的分析等, 从多个方面证实了中低温水岩反应模拟实验中应用方解石合成流体包裹体技术的可行性, 但同时也需要充分考虑方解石成分以及其他因素对实验结果形成的干扰。

(3) 200℃、10 MPa 条件下, 近中性的中等盐度流体在短时间内(20 d)难以从基底岩石样品中淋滤足量的 Pb、Zn 以形成 MVT 矿床成矿流体, 须探索更高温度、压力条件下相关的实验工作。

(4) 影响包裹体合成的因素有很多, 在尝试人工合成流体包裹体时, 可以适当延长反应周期、调整溶液的成分与浓度等以提高合成流体包裹体的成功率。在模拟流体与岩石相互作用时可以通过升高温度、降低流体 pH 值等方式来提高水岩反应的反应效率。

(5) 应用本文建立的基于方解石的人工合成流体包裹体实验方法, 结合显微测温等技术手段, 可构建中低温条件下包裹体形成过程的可控研究平台, 用以系统揭示包裹体形成过程中 p - V - T - x (压力-体积-温度-组分) 的演化规律, 验证矿物生长缺陷控制包裹体捕获形态的理论假设, 并直接应用于沉积盆地中天然流体包裹体的性质解析。综合运用现代测试分析方法对包裹体所捕获的流体进行研究, 可精确表征捕获流体的物理化学性质, 反演地质演化过程中矿物晶体生长时的流体动力学特征和温压演化轨迹, 对成岩成矿过程的流体环境条件进行限制。

致谢 感谢贵州省地质博物馆梁明娟高级工程师与中国地震局地质研究所何鹏宇博士在野外采样工作上给予的大力支持, 感谢南京大学内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室的潘君屹老师和程邛麟博士在应用 LA-ICP-MS 对单个流体包裹体成分分析中的帮助, 感谢两位审稿人给予的建设性的意见与建议。

References

- Beinlich A, John T, Vrijmoed J C, *et al.* 2020. Instantaneous rock transformations in the deep crust driven by reactive fluid flow[J]. *Nature Geoscience*, 13(4): 307~311.
- Bodnar R J, Binns P R and Hall D L. 1989. Synthetic fluid inclusions-VI. Quantitative evaluation of the decrepitation behaviour of fluid in-

- clusions in quartz at one atmosphere confining pressure[J]. *Journal of Metamorphic Geology*, 7(2): 229~242.
- Cannon R S, Pierce A P and Delevaux M H. 1963. Lead isotope variation with growth zoning in a galena crystal[J]. *Science*, 142(3 592): 574~576.
- Chen Yong, Ge Yunjin. 2008. Progress of researches on synthetic hydrocarbon-bearing inclusions[J]. *Geological Review*, 54(6): 807~813 (in Chinese with English abstract).
- Chen Yong and Ge Yunjin. 2010. Experimental study on the modes of hydrocarbon-bearing inclusion trapped in carbonate rock reservoirs[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 29(3): 217~220 (in Chinese with English abstract).
- Chen Yong, Ge Yunjin, Zhou Yaoqi, *et al.* 2009. Hydrocarbon-bearing inclusions synthesized in carbonate at the temperature and pressure of natural reservoir: Some important implications for the study of petroleum geology[J]. *Earth Science Frontiers*, 16(1): 11~16 (in Chinese with English abstract).
- Gao R Z, Xue C J, Zhao X B, *et al.* 2019. Source and possible leaching process of ore metals in the Urogen sandstone-hosted Zn-Pb deposit, Xinjiang, China: Constraints from lead isotopes and rare earth elements geochemistry[J]. *Ore Geology Reviews*, 106: 56~78.
- Goldhaber M B, Church S E, Doe B R, *et al.* 1995. Lead and sulfur isotope investigation of Paleozoic sedimentary rocks from the southern Midcontinent of the United States: Implications for paleohydrology and ore genesis of the Southeast Missouri lead belts[J]. *Economic Geology*, 90(7): 1 875~1 910.
- Hofstra A H, Leventhal J S, Northrop H R, *et al.* 1991. Genesis of sediment-hosted disseminated-gold deposits by fluid mixing and sulfidization: Chemical-reaction-path modeling of ore-depositional processes documented in the Jerritt Canyon district, Nevada[J]. *Geology*, 19(1): 36~40.
- Leach D L and Sangster D F. 1993. Mississippi valley-type lead-zinc deposits[J]. *Geological Association of Canada Special Paper*, 40: 289~314.
- Leach D L, Bradley D C, Huston D, *et al.* 2010. Sediment-hosted lead-zinc deposits in earth history[J]. *Economic Geology*, 105(3): 593~625.
- Liang Mingjuan, Yang Tiannan, Shi Pengliang, *et al.* 2015. U-Pb geochronology, Hf isotopes of zircons from the volcanic rocks along the eastern margin of Lanping basin, Sanjiang orogenic belt[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 31(11): 3 247~3 268 (in Chinese with English abstract).
- Liu Bin and Shen Kun. 1999. *Thermodynamics of Fluid Inclusions*[M]. Beijing: Geological Publishing House, 46~49 (in Chinese).
- Liu Chaoying, Zhou Yaoqi, Chen Yun, *et al.* 2004. Experimental techniques and quantitative analysis of synthetic carbonate fluid inclusions[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 23(3): 161~167 (in Chinese with English abstract).
- Liu W H, Spinks S C, Glenn M, *et al.* 2021. How carbonate dissolution facilitates sediment-hosted Zn-Pb mineralization[J]. *Geology*, 49(11): 1 363~1 368.
- Liu Yingchao, Hou Zengqian, Yang Zhusen, *et al.* 2008. Some insights and advances in study of Mississippi Valley-type(MVT) lead-zinc deposits[J]. *Mineral Deposits*, 27(2): 253~264 (in Chinese with English abstract).
- Lu Huanzhang. 1990. On fluid-melt inclusions[J]. *Geochimica*, 19(3): 225~229 (in Chinese with English abstract).
- Lu Huanzhang, Fan Hongrui, Ni Pei, *et al.* 2004. *Fluid Inclusions*[M]. Beijing: Science Press (in Chinese).
- Ma W, Deng T, Xu D R, *et al.* 2021. Geological and geochemical characteristics of hydrothermal alteration in the Wangu deposit in the central Jiangnan Orogenic Belt and implications for gold mineralization[J]. *Ore Geology Reviews*, 139: 104479.
- Mu L, Hu R Z, Bi X W, *et al.* 2021. New insights into the origin of the world-class Jinding sediment-hosted Zn-Pb deposit, Southwestern China: Evidence from LA-ICP-MS analysis of individual fluid inclusions[J]. *Economic Geology*, 116(4): 883~907.
- Ni Pei, Chi Zhe, Pan Junyi, *et al.* 2018. The characteristics of ore-forming fluids and mineralization mechanism in hydrothermal deposits: A case study of some typical deposits in China[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 37(3): 369~394+560 (in Chinese with English abstract).
- Ni Pei, Meng Fanwei. 2008. Experimental study on synthetic oil(hydrocarbon)-bearing inclusions in carbonate[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 24(1): 161~165 (in Chinese with English abstract).
- Ni Pei, Rao Bing, Ding Junying, *et al.* 2003. Studies on the synthetic fluid inclusions and their application to laser Raman spectrum analysis field[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 19(2): 319~326 (in Chinese with English abstract).
- Plumlee G S, Leach D L, Hofstra A H, *et al.* 1994. Chemical reaction path modeling of ore deposition in Mississippi Valley-type Pb-Zn deposits of the Ozark region, U. S. midcontinent[J]. *Economic Geology*

- gy, 89(6): 1 361~1 383.
- Roedder E. 1984. Fluid Inclusions [M]. Reviews in Mineralogy, 12: 251~290.
- Saintilan N J, Sproson A D, Selby D, *et al.* 2021. Osmium isotopic constraints on sulphide formation in the epithermal environment of magmatic-hydrothermal mineral deposits [J]. Chemical Geology, 564: 120053.
- Sheng Y M, Tang L, Zhang S T, *et al.* 2022. Influence of fluid-rock interaction on gold mineralization in the Dongwan deposit, East Qinling, China: Constraints from systematic sulfur isotope and trace element geochemistry [J]. Ore Geology Reviews, 142: 104718.
- Shu Q H, Chang Z S, Hammerli J, *et al.* 2017. Composition and evolution of fluids forming the Baiyinnuo'er Zn-Pb skarn deposit, North-eastern China: Insights from laser ablation ICP-MS study of fluid inclusions [J]. Economic Geology, 112 (6): 1 441~1 460.
- Sterner S M and Bodnar R J. 1984. Synthetic fluid inclusions in natural quartz I. Compositional types synthesized and applications to experimental geochemistry [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 48 (12): 2 659~2 668.
- Sverjensky D A. 1986. Genesis of Mississippi Valley-type lead-zinc deposits [J]. Annual Review of Earth and Planetary Sciences, 14: 177~199.
- Tang Liang, Xue Chuandong, Yang Tiannan, *et al.* 2016. Late Permian to Early Triassic tectonostratigraphy of Madeng area, northwestern Yunnan, S. W. China: Volcanics zircon U-Pb dating [J]. Acta Petrologica Sinica, 32(8): 2 535~2 554 (in Chinese with English abstract).
- Tsay A, Zajacz Z, Ulmer P, *et al.* 2016. A new experimental approach to study fluid-rock equilibria at the slab-mantle interface based on the synthetic fluid inclusion technique [J]. American Mineralogist, 101 (10): 2 199~2 209.
- Tsay A, Zajacz Z, Ulmer P, *et al.* 2017. Mobility of major and trace elements in the eclogite-fluid system and element fluxes upon slab dehydration [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 198(1): 70~91.
- Walter B F, Kortenbruck P, Scharer M, *et al.* 2019. Chemical evolution of ore-forming brines—Basement leaching, metal provenance, and the redox link between barren and ore-bearing hydrothermal veins. A case study from the Schwarzwald mining district in SW-Germany [J]. Chemical Geology, 506: 126~148.
- Xin D, Yang T N, Liang M J, *et al.* 2018. Syn-subduction crustal shortening produced a magmatic flare-up in middle Sanjiang orogenic belt, southeastern Tibet Plateau: Evidence from geochronology, geochemistry, and structural geology [J]. Gondwana Research, 62: 93~111.
- Xue Chunji, Chi Guoxiang, Chen Yuchuan, *et al.* 2007. The fluid dynamic process of large-scale mineralization in the lanping basin, yunnan, SW China: Evidence from fluid inclusions and basin fluid modeling [J]. Earth Science Frontiers, 14(5): 147~157 (in Chinese with English abstract).
- Yang Tiannan, Xue Chuandong, Xin Di, *et al.* 2019. Paleotethyan tectonic evolution of the Sanjiang Orogenic Belt, SW China: Temporal and spatial distribution pattern of arc-like igneous rocks [J]. Acta Petrologica Sinica, 35(5): 1 324~1 340 (in Chinese with English abstract).
- Yuan Shunda and Zhao Panlao. 2021. New synthetic fluid inclusion method to investigate partition behavior of ore metals between melt and fluid phases [J]. Scientia Sinica (Terrae), 51(2): 241~249 (in Chinese with English abstract).
- Zhan Xiuchun, Ma Guangzu and Liu Yushan. 2000. Review on synthetic fluid inclusion technique and its applications [J]. Rock and Mineral Analysis, 19(3): 194~98 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Yan, Han Runsheng, Wei Pingtang, *et al.* 2017. Fluid inclusion features and physicochemical conditions of the Kuangshanchang Pb-Zn deposit, Huize, Yunnan Province [J]. Journal of Jilin University (Earth Science Edition), 47(3): 719~733 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Y, Han R S, Ding X, *et al.* 2021. Precipitation reaction mechanisms of mineral deposits simulated with a fluid mixing model [J]. Geofluids, 8881677: 1~15.

附中文参考文献

- 陈 勇, 葛云锦. 2008. 人工合成烃类包裹体研究进展 [J]. 地质论评, 54(6): 807~813.
- 陈 勇, 葛云锦. 2010. 实验研究碳酸盐岩储层烃类包裹体捕获模式 [J]. 岩矿测试, 29(3): 217~220.
- 陈 勇, 葛云锦, 周瑶琪, 等. 2009. 实际储层温压条件下成功合成碳酸盐岩烃类包裹体及其启示意义 [J]. 地学前缘, 16(1): 11~16.
- 梁明娟, 杨天南, 史鹏亮, 等. 2015. 三江造山带兰坪盆地东缘火山岩锆石 U-Pb 年代学、Hf 同位素组成 [J]. 岩石学报, 31(11): 3 247~3 268.
- 刘 斌, 沈 昆. 1999. 流体包裹体热力学 [M]. 北京: 地质出版社, 46~49.

- 刘超英,周瑶琪,陈勇,等. 2004. 人工合成碳酸盐岩流体包裹体实验与定量分析[J]. 岩矿测试, 23(3): 161~167.
- 刘英超,侯增谦,杨竹森,等. 2008. 密西西比河谷型(MVT)铅锌矿床:认识与进展[J]. 矿床地质, 27(2): 253~264.
- 卢焕章. 1990. 流体熔融包裹体[J]. 地球化学, 19(3): 225~229.
- 卢焕章,范宏瑞,倪培,等. 2004. 流体包裹体[M]. 北京:科学出版社.
- 倪培,迟哲,潘君屹,等. 2018. 热液矿床的成矿流体与成矿机制——以中国若干典型矿床为例[J]. 矿物岩石地球化学通报, 37(3): 369~394+560.
- 倪培,孟凡巍. 2008. 碳酸盐岩中烃类包裹体的人工合成实验研究[J]. 岩石学报, 24(1): 161~165.
- 倪培,饶冰,丁俊英,等. 2003. 人工合成包裹体的实验研究及其在激光拉曼探针测定方面的应用[J]. 岩石学报, 19(2): 319~326.
- 唐靓,薛传东,杨天南,等. 2016. 滇西马登地区晚二叠世-早三叠世地层组合及年代学:火山岩锆石 U-Pb 定年证据[J]. 岩石学报, 32(8): 2 535~2 554.
- 薛春纪,陈毓川,曾荣,等. 2007. 西南三江兰坪盆地大规模成矿的流体动力学过程——流体包裹体和盆地流体模拟证据[J]. 地学前缘, 14(5): 147~157.
- 杨天南,薛传东,信迪,等. 2019. 西南三江造山带古特提斯弧岩浆岩的时空分布及构造演化新模型[J]. 岩石学报, 35(5): 1 324~1 340.
- 袁顺达,赵盼盼. 2021. 基于新的合成流体包裹体方法对成矿金属在熔体-流体相间分配行为的实验研究[J]. 中国科学:地球科学, 51(2): 241~249.
- 詹秀春,马光祖,刘玉山. 2000. 流体包裹体的合成方法及分析应用[J]. 岩矿测试, 19(3): 194~98.
- 张艳,韩润生,魏平堂,等. 2017. 云南会泽矿山厂铅锌矿床流体包裹体特征及成矿物理化学条件[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 47(3): 719~733.