

流体包裹体研究进展及其在 矿床学中的应用

李晓东, 张艳, 韩润生, 王磊, 吴建标, 成功

昆明理工大学; 有色金属矿产地质调查中心西南地质调查所, 昆明, 650093



内容提要: 流体包裹体是近年来研究地质流体, 尤其是成矿流体的关键途径, 各种与之相关的测试技术与方法及理论成果日新月异。流体包裹体研究不仅可以获得成矿流体的物理化学条件, 还可以示踪成矿物质来源与组成, 为识别矿床类型、构建成矿模式提供直接证据。本文从流体包裹体岩相学、均一温度与盐度、成分分析、pH 测试与计算、 $P-V-T-x$ 状态方程、热液金刚石压腔及其在矿床学上的应用等 7 个方面对流体包裹体的研究与发展进行全面的梳理。首先, 系统总结了近年来流体包裹体各方面的最新研究进展和发展趋势, 分析了流体包裹体成分测试中存在的主要问题, 为其发展提供了一定的方向性; 其次对各类矿床的成矿流体和流体包裹体特征进行了归纳整理, 对分析矿床的成因类型具有重要意义; 最后, 提出了流体包裹体在矿床学研究中的发展方向。

关键词: 研究进展; 流体包裹体; 成矿流体; 矿床学

成矿作用(成矿物质来源、成矿物质迁移、成矿元素的沉淀)离不开地质流体, 可以说没有流体就没有矿床。因此, 地质流体始终是研究的重点, 而成矿流体则是地质流体研究的主要方面, 它对于解决成矿物质来源、流体运移和沉淀机制等问题起着至关重要的作用(韩英等, 2013; 倪培等, 2014)。通过研究矿物中流体包裹体的形态、成因、成分、物相、热力学性质的变化, 获取地质过程中成矿流体的温度、压力、化学组成、流体来源等物理化学参数, 从而查明成矿流体的性质, 阐释成矿过程中流体的行为和作用, 进而恢复地质环境, 解释成矿过程及条件, 最终指导找矿勘查。因此, 热液型金属矿床的成矿模式就是成矿流体的来源、迁移及沉淀模式(倪培等, 2014), 流体包裹体研究很早就被应用到矿床学研究中, 并且由于它能够直接提供成矿流体的基本信息, 因而现已经成为矿床学研究中一个不可或缺的工具。国内外学者在成矿流体与成矿机制研究方面取得了许多成果, 获取了成矿作用过程的关键性证据: 诸如成矿过程是流体的单一冷却, 还是相分离, 或者流体混合作用等问题, 为建立流体成矿模式

提供最直接的证据(倪培等, 2014; Fan Hongrui et al., 2003; 卢焕章, 2008; Xu Jiuhua et al., 2008; Chen Yanjing et al., 2009)。

21 世纪以来, 随着测试设备和技术方法的不断进步和完善, 流体包裹体研究的技术和方法得到了快速发展和充分完善, 并广泛应用于矿床学、岩石学、宝石学、油气地质、天体地质、构造地质、环境地质、古气候等诸多地质相关领域(卢焕章等, 2000, 2004¹⁻¹⁰; 刘斌, 2005²⁻¹⁰; 樊馥等, 2015)。本文将从流体包裹体岩相学、均一温度与盐度、成分分析、pH 测试与计算、 $P-V-T-x$ 状态方程、热液金刚石压腔及其在矿床学上的应用等 7 个方面对流体包裹体的研究与发展做全面的梳理。希望能展现流体包裹体各方面的研究现状和主要分析技术, 提供成矿流体和成矿理论研究的方法和思路, 最后展望了流体包裹体未来的发展方向。

1 流体包裹体岩相学

流体包裹体岩相学是流体包裹体研究的基础和前提。其基本内容包括: 样品的采集与制备(包裹

注: 本文为国家自然科学基金资助项目(编号: 42172086、41802089、41572060)、云南省重大科技专项计划项目(202102AG050024)、云南省万人计划“青年拔尖人才”项目(编号: YNWR-QNBJ-2019-157)、云岭学者项目(2014)、云南省矿产资源预测与评价工程实验室资助项目(2012)和云南省昆明理工大学创新团队项目的成果。

收稿日期: 2021-12-20; 改回日期: 2022-06-20; 网络首发: 2022-07-20; 责任编辑: 章雨旭。Doi: 10.16509/j.georeview.2022.07.065

作者简介: 李晓东, 男, 1997 年生, 硕士研究生, 主要研究方向为流体地球化学与矿床学; Email: 13474046051@163.com。通讯作者: 张艳, 女, 1981 年生, 教授, 博导, 主要研究方向为实验地球化学与矿床学; Email: 78598874@qq.com。通讯作者: 韩润生, 男, 1964 年生, 教授, 博导, 主要从事矿床学与隐伏矿定位预测研究; Email: 554670042@qq.com。

体片有对应的光薄片及手标本),确定矿物生成顺序(宏观与微观相结合),包裹体的鉴定(成分与相,原生与次生),包裹体的观察(镜下观察生成后的变化情况)等。在流体包裹体研究中,十分重视选择什么样的流体包裹体去进行显微测温 and 成分分析,而原生流体包裹体往往是分析测试的首选对象,从而导致原生与次生流体包裹体的区分成了研究的难点(卢焕章,2014)。事实上,可通过下述方法区分二者:矿物生成顺序反推法、矿物单个晶体或晶体生长带法、阴极发光法、流体包裹体分布法。

随着分析测试技术的不断发展,扫描电子显微镜配合阴极发光(SEM—CL)技术已成为流体包裹体岩相学观察中不可或缺的重要环节,SEM—CL对研究矿物生长过程中的原生及次生结构具有无法替代的作用。以流体包裹体最主要的寄主矿物石英为例,研究者通过阴极发光可以有效揭示同一石英样品中可能包含的多阶段生长结构,并据此判别包裹体在不同阶段石英中捕获的先后关系,实现对流体演化过程的精细刻画。仅利用传统光学显微镜往往是极难获取这些信息的。例如,Liu Zheng等(2021)根据阴极发光和穿切关系,推断石英世代及其在含硫化物石英脉内沉淀的相对性。在单个石英颗粒中,核部带为A世代不含金石英、中间带为B世代含少量硫化物石英、远端带及裂隙中为C世代富硫化物石英,其阴极发光依次呈白色、浅灰色及暗灰色。只有在C世代石英中,含碳量较高的包裹体与富液相气液两相流体包裹体和硫化物共存,温度与盐度测量表明C世代石英记录的流体不混溶作用是金和硫化物初始沉淀的主要原因。Pan Junyi等(2019)通过对华南某巨脉型钨矿床的黑钨矿及石英进行阴极发光成像、红外显微测温等分析方法,在共存的黑钨矿和石英中至少识别出4个连续的流体包裹体世代,其中2个世代与黑钨矿沉淀有关。显微测温结果反映了黑钨矿与石英共存沉淀过程中流体温度和盐度的变化,据此认为黑钨矿包裹体并不比石英包裹体显示出更高的均一温度或盐度。

2 流体包裹体均一温度和盐度

2.1 流体包裹体均一温度

通过对矿物中的包裹体进行均一温度和盐度的测试和估算,可以确定原始流体捕获时的温度,判断原始流体捕获时的状态,包括捕获自均匀体系还是不混溶体系,是否为饱和溶液等(卢焕章,2011b)。目前常规的测温方法包括均一法和爆裂法,其中均

一法是包裹体测温的基本方法(卢焕章,2004^{172~186})。受矿物透明度及分析测试技术的限制,起初地质学界在研究金属矿床的流体包裹体时,只能选择部分透明—半透明的伴生矿物的包裹体进行测试来推测矿石形成的温压条件及成分组成,但是这些透明矿物在成因上与矿石缺乏充分的、直接相关的证据,这对于运用流体包裹体研究矿石矿物形成的温压条件产生了很大的困难(韩润生等,2016)。

1984年,Campbell等(1984,1990)自行组装了第一台应用于地质学方面的红外光学显微镜,实现了对不透明—半透明矿物内部结构和流体包裹体的红外光学成像研究。刘艳荣等(2019)通过对内蒙古二道河子铅锌银多金属矿床中不同成矿阶段的闪锌矿进行红外显微测温,发现闪锌矿的三个世代可以与脉石矿物石英中的流体包裹体所记录的三次流体活动相对应,推测它们形成于同一物理化学条件,捕获于同一成矿流体,但闪锌矿流体包裹体能更直观而细致地勾勒出成矿流体的演化过程。类似的,周云等(2021)对湖南锡田钨锡多金属矿床黑钨矿及锡石进行了红外显微测温,发现黑钨矿中发育流体—熔体包裹体,均一温度最高可达760℃,表明成矿流体具有高温、高盐度和富CO₂等特征。由此说明,即使是共生的透明脉石矿物可能也无法为矿床研究提供可靠依据,更加体现了矿石矿物中流体包裹体研究对矿床成因研究的重要性(李芳等,2012;章雨旭,2006)。因此,研究成矿流体及成矿过程要以矿石矿物中流体包裹体反映的信息为准。除此之外,红外光学显微镜还可应用于矿物晶体生长过程中包裹体的观察,Zou Jiaonan等(2021)通过红外显微镜对碲铋晶体中的条纹状花样进行了观察,探讨了晶体生长参数与条纹形成的相关性,结果表明包裹体条纹与周期性温度变化有关。

经过多年的技术发展及国内外众多学者的不断努力,目前可用红外显微测温进行研究的矿物有深色闪锌矿、黄铁矿、辉锑矿、黑钨矿、辉钼矿、钛铁矿、铬铁矿、赤铁矿、硫砷铜矿、深红银矿、车轮矿、锡石、黑锰矿、金红石及黝铜矿等(李芳等,2012;周云等,2021;刘艳荣等,2019)。

2.2 流体包裹体盐度

盐水溶液是最常见的地质流体之一,包裹体中盐度[$\omega(\text{NaCl}_{\text{eq}})$]信息与均一温度一样,是进行流体活动分析的主要依据,对相关地质作用过程至关重要(刘显等,2020)。作为流体包裹体重要参数之

一的盐度,是指以盐水为主的单个流体包裹体中相当于 NaCl 的单一溶质或多组分溶质的浓度之和(张敏等,2007)。目前,最广泛的流体包裹体盐度分析技术是显微测温。该技术应用的主要方法为冷冻法,是一种常见的不破坏流体包裹体结构的研究方法,是研究包裹体盐度与流体体系(成分)的一种基本方法。该方法的理论基础是稀溶液的冰点下降数值与溶质的种类及性质无关,而取决于溶质的摩尔浓度(卢焕章等,2004²⁰¹⁻²⁰⁴)。其原理是根据所捕获的流体包裹体在低温冷冻状态下相态的改变,获得温度数据,并与已知的流体体系对比,进而得到盐度及成分。

3 流体包裹体成分分析

自然界中包裹体成分主要由液体和气体组成,包括 H₂O、CO₂、CH₄、N₂、H₂S、H₂、O₂、Ar、HCl、C₂H₆、SO₂、Cl₂、Na⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、Cl⁻、SO₄²⁻、HCO₃⁻、F⁻和各种水化金属离子及其混合物(倪培等,2014)。流体包裹体的成分分析是研究成矿流体组成、矿化机理和恢复成矿环境的必要方式。通过分析流体包裹体中的元素或同位素比值,可研究古流体的形成、迁移及演化,有助于理解流体在成岩成矿期所发挥的作用(郭伟等,2020;Wilkinson et al., 2009;孙万龙等,2018;魏娜等,2018;张文东等,2018)。

3.1 流体包裹体成分分析的主要方法

近年来,测试技术仍在不断发展,流体包裹体温度和盐度测试技术较为成熟(Steele-Macinnis et al., 2011, 2016;Heinrich et al., 2003),目前提取包裹体成分的方法主要有两种,一种是针对群体包裹体的压碎或爆裂—萃取法,另一种是单个流体包裹体成分信息的直接获取,二者比较而言,单个流体包裹体成分信息具有明确的可识别性,对多期次的流体演化研究具有不可替代的作用(付乐兵等,2015)。就目前的研究状况总体而言,应该十分谨慎应用群体流体包裹体成分分析,当不同世代的多相流体包体共生时,应该用单相的同世代的流体包裹体。

3.2 单个流体包裹体的非破坏性分析

激光拉曼探针(LRM)是一种非破坏性测定物质分子成分的微观分析技术。物理学家拉曼(Raman)在1928年首先发现并系统研究了拉曼光谱,但由于没有理想的光源,拉曼谱学的发展受到了极大的限制。随着激光光源和信号处理技术的发展,到20世纪70年代,激光拉曼探针作为一项非破坏性微区分析技术已经渗入到地学研究的各个领

域,尤其是在矿物岩石和流体包裹体研究领域得到了广泛的应用(陈勇等,2009)。LRM分析技术可以快速、准确、无损地实现对单个流体包裹体(>1μm)的定性分析,并可以对包裹体的部分流体成分进行相对定量的分析(张敏等,2007)。

澳大利亚学者 Mernagh 等(1989)在总结前人经验的基础上,提出了利用激光拉曼光谱确定单个流体包裹体盐度的方法。实验采用拉曼光谱对不同浓度的盐水溶液进行实时原位观察,发现不同浓度的盐水溶液的拉曼光谱图像存在一定的斜率偏差,且二者具有良好的相关性,可以根据拟合直线,结合 NaCl 和 KCl 水溶液盐度的拉曼参数计算经验公式来得出包裹体的盐度(吕新彪等,2001)。因此,用 LRM 技术测定盐水包裹体的盐度是一种行之有效的办法。刘显等(2020)通过对某黑钨矿的热液方解石进行显微测温及 LRM 分析,发现这两种分析方法测定的流体包裹体盐度误差小于 5%,进一步证实了 LAM 分析技术在流体包裹体盐度测定方面的作用。

拉曼探针目前存在的问题:①拉曼图谱解析问题,目前世界上尚无统一的、标准的、可供对比使用的拉曼谱图,尤其是流体标样;②定量化研究问题,拉曼光谱定量化研究主要由拉曼谱图的特征参数计算而来,因此,只能求出各相态中不同分子的相对含量。③荧光干扰问题,由于拉曼散射光极弱,而荧光的强度往往比拉曼散射光强度强得多,以致于一些比较弱的拉曼光谱被荧光所屏蔽。④由于分析时每台仪器有不同的参数,所以数据在不同的实验室之间不能直接比较,从而在应用上造成了较多的麻烦。

3.3 单个流体包裹体的破坏性分析

独立封存的单个流体包裹体,能够准确地反演被捕获时期的流体信息。激光剥蚀电感耦合等离子体质谱仪(LA-ICP-MS)是单个流体包裹体成分微区分析的重要工具,具有原位、实时、高空间分辨率、高保真等优点。该方法被用于流体包裹体的研究以来,已经在成矿元素来源及分配、成矿流体来源及特征、建立成矿模式等方面取得了广泛成果。该方法主要应用于以下3方面。

(1)为地质流体包裹体的成分分析建立方法并提供内标。孙小虹等(2013)通过对人工流体包裹体进行 LA-ICP-MS 测试分析,初步建立了 LA-ICP-MS 分析盐类矿物单个流体包裹体化学组成的分析方法流程以及包裹体中 8 种常见元素 K、Ca、Mg、Sr、Rb、B、Li 和 Br 的校准曲线,并测定了罗布泊盐湖石

盐和石膏的流体包裹体化学组成。Ni Wenshan 等 (2021) 选用 Ag109 作为内标同位素, 采用基体匹配的多外标结合内标校正策略, 建立了铅火法在 LA-ICP-MS 测定地球化学样品中超痕量 Au、Pt 和 Pd 的新方法, 降低了 LA-ICP-MS 的分析误差和不稳定性。

(2) 直接获得单个流体包裹体中元素组成及含量, 如金属元素的含量指示成矿流体的演化, 为探讨成矿机制及找矿提供重要的依据, Chen Peiwen 等 (2019) 测定的华北克拉通北部大苏集斑岩钼矿多期岩脉中的流体包裹体成分显示, 流体中 Sr 与 Na、Ca、K 与 Pb、Ba 含量呈正相关关系, 说明绢云母化过程对成矿流体组成有较大影响。因此, 流体包裹体反映的流体特征也可判断矿化类型。

(3) QMS 阶梯式破碎技术与传统地球化学技术结合在成矿过程研究中的作用。基于逐步粉碎过程中四极杆质谱仪 (QMS) 测量的气体化学与拉曼光谱获得的同一样品中次生包裹体 (SFIs) 和原生包裹体 (PFIs) 的预期特性之间的良好一致性, 认为以往的研究通过不同破碎阶段释放气体的 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 年龄与其他方法测定的最可能对应的地质事件相一致, 验证了不同热液矿物中气体释放的一般规律。Xiao Ming 等 (2021) 将缓阶破碎技术应用于湘南瑶岗仙钨矿床, PFIs 代表了从花岗质岩浆中溶解出来的岩浆热液流体, 但与之相比, 矿石矿物 PFIs 具有相对较高的 He 含量, 指示来自非岩浆地壳流体的贡献, 提出岩浆热液与变质沉积岩的流体—岩石相互作用对该矿床 W—Sn 沉淀具有重要的促进作用。

目前存在的问题: ①激光剥蚀宿主矿物表面时, 瞬时温度 (高达 10000℃) 的急剧变化极易引起包裹体出现裂隙或爆裂导致流体泄露; ②由于背景污染小及透明易观察的优点, 脉石矿物石英流体包裹体被大量研究; ③大多数原生流体包裹体体积小、物质含量少, 容易导致低于检测限, 分析信号弱, 误差大等问题; ④单个包裹体存在于大多数矿物中, 其个性差异较大, 选取合适的包裹体是进行成分分析的基础。因此提高单个流体包裹体分析成功率、降低小体积流体包裹体元素检出限、测定矿石矿物流体包裹体成分等成为该分析技术亟待解决的问题 (郭伟等, 2020)。

4 流体包裹体 pH 测试和计算

金属元素在各种流体中的富集、运移、沉淀机制历来是进行成矿流体研究的必要课题。pH 值不仅

能反映成矿流体的性质, 也是研究成矿流体及元素迁移沉淀的最佳方法 (张艳等, 2017)。水盐体系及含水的气液包裹体是研究成矿热液的重要标本, 包裹体中古流体的 pH 值对于进一步认识成矿机制有着重要意义甚至决定作用。但是, 由于自然界包裹体的微小尺度, 如何准确、快速测定流体包裹体中的 pH 值一直是包裹体研究领域中的难题 (韩吟文等, 2003^{80~100})。

国内外众多专家学者对各种地质条件下的水盐体系进行了 pH 值测定与计算机的模拟实验, 并建立了相关的数学模型。前人已经建立了包含 pH 计算的模型或给出计算公式的流体体系有: 超临界状态下盐水和二氧化碳的混合物、 H_2O — H_2O — CO_2 、 NaCl — H_2O 、 CO_2 — H_2O — NaCl 及饱和 CO_2 溶液等 (Schaefer and Mcgrail, 2005; Li Dedong and Duan Zhenhao, 2007; Garcia-Gonzalez et al., 2010; 刘斌, 2011; Cheng Peng et al., 2013)。张月沙等 (2015) 对重要的流体包裹体系的 pH 值计算模型进行系统归纳, 并给出相关体系精确的计算程序。

除此之外, 在流体 pH 的理论研究与相关高温高压实验方面也有一些进展, 苏根利等 (2009) 认为高温高压下水流体的 pH 值是影响矿物—水流体相互作用平衡和动力学过程的一个重要参数。确定高温高压流体 pH 的方法主要包括电位势测量、化学分析与热力学计算及电导率方法。利用高温淬火水的化学分析和常温下 pH 的测量, 通过求解络合反应质量平衡与所有组分质量平衡的联立方程, 来计算指定温度压力下 pH 值和水溶液种类的分布, 是获得高温 pH 值的另一个重要而常用的方法, 但热力学数据中的数值误差和不确定性以及分析误差能够影响计算出的高温溶液的 pH 值的精度。类似的, 潘君屹等 (2013) 使用 IH 核磁共振光谱仪对不同 pH 人工合成包裹体进行测试, 结果显示, 经过校正后的位移量可作为测算流体包裹体中 pH 的参数, 且使用 IH 核磁共振测定包裹体中水溶液 pH 有很强的可行性。

5 流体包裹体示踪流体

P — V — T — x 性质

利用流体的状态方程可以描述自然界中包裹体流体的压力、体积、温度和组成 (P — V — T — x) 之间的函数关系。国内外学者通过实验模拟及理论研究对不同流体体系的状态方程进行了归纳总结, 提出了大量适用于各种地质条件下的流体状态方程, 提

供了宽广的温度压力范围和多样的流体体系,从而在进行流体包裹体的热力学计算时,能更准确地确定流体所反映的地质信息。

近年来,国内外学者运用动态实验模拟及理论计算对各种地质流体的状态方程进行了大量研究。段振豪等先后进行了超临界流体热力学函数的理论计算研究及其在地质流体中的应用、各种地质流体状态方程的归纳与总结、高温高压下 $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}$ 体系石英溶解度模型研究及 CH_4 、 H_2S 、 CO_2 等气体在水溶液中的溶解度模型研究等一系列工作,取得了突破性的成果(孙睿等,2000;Hu Jiawen et al.,2006;Qin Junfeng et al.,2010;段振豪,2010;段振豪和卫清,2011;卫清等,2012)。在此之后,史兰兰(2012)模拟计算了 H_2O 、 $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$ 及 $\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$ 体系包裹体的一些热力学性质,解决了三元体系 $\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$ 包裹体的盐度问题,并用 Fortran95 编制了 H_2O 、 $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$ 和 $\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$ 包裹体的一些热力学性质的在线计算程序;任彩霞等(2015)采用动态模拟实验研究了卤水 $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$ 体系不同盐度、pH 对砂岩中铜元素的活化迁移作用,这有助于分析研究含铜卤水的运移、富集及沉淀机制;章佳(2020)建立了 $\text{CO}_2-\text{CH}_4-\text{N}_2$ 体系的亥姆霍兹(Helmholtz)自由能形式状态方程,很好重现该体系的 $P-V-T-x$ 和气-液相平衡(VLE)实验数据,有效温度和压力高达 673K 和 100 MPa;类似的,郑景旭(2020)建立了一个新的 Helmholtz 自由能状态方程,不仅可以计算纯流体 N_2 、 O_2 和 Ar 的 $P-V-T$ 和 VLE 性质,还可以预测不同温压下 $\text{N}_2-\text{O}_2-\text{Ar}$ 混合流体的 $P-V-T-x$ 和 VLE 性质;Roman(2019)提出了一种非立方多参数热状态方程(EoS),能够准确地再现量子流体(N_2 、 CO 、 CH_4 、 CO_2 、 CH_3OH 、 H_2O 、H 和 He)的高压/高密度区压力等温线的幂律上升;Li Xinghui 等(2020)对 $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{CO}_2$ 三元混合体系开展了热力学模拟和石英溶解度计算研究,系统正演了 $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{CO}_2$ 体系流体在 300~500℃、0.001~3500MPa 范围内不同 $P-V-T-x$ 下的相行为、流体密度以及 NaCl 和 CO_2 在各相流体中的含量,构建了石英在该系统中的溶解度模型。

除了这些方面外,大部分学者对前人的模型和数据进行了评价或者误差分析,使以往的状态方程有了更准确的表达方式或应用条件,提高了状态方程在地质流体及地质过程研究中的准确度。于丹丹(2014)对水的临界温度以下 $\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 混合物的 9

组未被评价的 $P-V-T-x$ 实验数据进行精度和一致性的评价;王向辉(2016)计算和分析了各个状态方程在理论和实验临界温度及其邻近温度下的等温线上的体积偏差,为临界区的热力学计算选择适当的方程或改进状态方程对临界现象的表达提供有益的参考。胡庆成等(2017)分析了 $\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 体系的 $P-T-V-x$ 性质的研究进展,认为 $\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 体系在高压($P>120$ MPa)、低温和高温($T>573.15$ K)、低压下的 $P-V-T-x$ 实验数据缺乏,严重限制了其现有 EoS 的预测能力和进一步发展。

6 金刚石压腔与石英毛细管及拉曼光谱仪联用

地质流体的活动范围几乎涵盖了地球的各个圈层,对于一些涉及到极端高压环境的流体过程和产物,利用金刚石压腔还原形成时的温压条件是必不可少的研究手段;而对于部分极难获取样品的深部地质过程,也可以通过金刚石压腔在实验室内进行模拟和反演。国内外学者利用热液金刚石压腔与石英毛细管及拉曼光谱仪联用技术在包裹体观测和水热实验模拟方面取得了一系列重要进展(倪培等,2021)。

针对自然界岩浆热液系统及稀土矿床中存在异常富硫酸盐流体的现象,Cui Hao 等(2020)利用热液金刚石压腔研究了 $\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 体系的高温行为,模拟发现石英的存在显著改变了硫酸钠的溶解性质,并预测对于稀土而言硫酸根离子比氯离子更容易络合,真实地质环境中稀土离子可以被富含硫酸盐的流体有效运输。与此同时,在金属元素运移及流体分子结构方面,Foustoukos(2016,2019)通过一系列的热液金刚石压腔实验及拉曼光谱原位检测,研究了阴离子和阳离子对高温高压流体分子结构的影响,以及在高温高压条件下,水合程度与溶质的形态和浓度的关系。随后又研究了 Os 和 Ir 在盐水和氧化性热液中的迁移率随流体 pH 的变化。在矿物晶体生长方面及储层研究方面,Victoria 等(2018)在 480~700℃、220~960 MPa 的水热金刚石压腔中,对典型花岗质成分的 H_2O 饱和熔体以及富集锂的花岗质熔体的结晶动力学进行了实时实验研究,证实了硅酸盐熔体在共存水相存在下形成的晶体迅速结晶。实验结果突出了水作为介质对 Si、Al、Na、K 等必需元素从硅酸盐熔体中向新形成的晶体输送的重要作用,为微晶伟晶岩的结晶提供了重要的见解。

Zhang Shanming 等(2017)对四川盆地东北部深层碳酸盐岩储层在高温和高压条件下的近平衡碳酸—流体相互作用进行原位拉曼分析,揭示了孔隙的保存机制,这对于深部储层的进一步勘探具有指示作用。

7 流体包裹体研究在矿床学上的应用

流体包裹体作为成岩、成矿流体真实情况的记录者之一,对于揭示成矿流体的来源、特征、演化及成矿元素的来源与沉淀机制,以及判断矿化类型与矿床成因都有着重要作用。

7.1 成矿流体来源、特征及演化

成矿流体的来源是国内外学者在矿床学研究中最基本的问题之一。包裹体成分中的部分微量元素能反演出流体的来源信息,因此通过对微量元素的含量进行分析测试可以很好地判断流体来源。Fusswinkel 等(2017)研究了印度 Pampalo 造山型金矿中多期石英包裹体中微量元素组成,表明早期富集 Au 的变质流体来源于含金生油岩。在单个矿床内,脉石矿物与矿石矿物可能指示成矿流体来自不同的源区,如晴隆大厂锑矿床中形成辉锑矿和萤石的成矿流体就有着不同的来源(苏文超等,2015)。除微量元素外,流体包裹体中的传统稳定同位素也能指示成矿流体的源区信息。刘宝山等(2021)对争光金矿床流体包裹体中 S 同位素及 He、Ar 同位素组成进行测试表明,成矿流体既有地壳流体组成,又有地幔流体的参与,且在上升过程中又有少量大气降水加入;利用氯同位素在流体包裹体或矿物中的分馏机制也可以示踪热液成矿系统中的流体演化,Liu Xi 等(2021)估算了矿物(磷灰石族矿物、白云母、金云母、透闪石、蛇纹石、白云母和金属卤化物)与成矿流体之间的氯同位素分馏,以 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值制约热液流体的起源和演化。

而流体包裹体的显微测温则可以分析成矿流体的变化规律,与稳定同位素测试相结合分析成矿流体的演化系统。Sun Qingfei 等(2021)对多宝山矿田正光矿床的研究表明,流体包裹体及同位素指示了两个不同的流体演化系统,既有初始岩浆源,又有后期大气降水的侵入。胡焕龙等(2021)探讨了焦家金矿成矿流体的时空演化特性,对不同期次、不同深度石英脉中的包裹体进行测温以及成矿流体特征垂向对比研究,认为焦家金矿成矿流体与其它胶东金矿成矿流体特征的演化过程一致,且在纵深 450 m 剖面上保持不变。

7.2 成矿物质来源、沉淀及成矿机制

成矿期内不同成矿阶段的流体包裹体中的元素组成、温度、压力等信息,能有效探讨成矿物质的来源和沉淀机制。天宝山铅锌矿床的流体包裹体和 C、H、O、S、Pb、Sr 同位素研究表明,成矿物质主要来自于盖层沉积岩和基底地层(王海等,2021)。除此之外,流体包裹体中一些金属元素与非金属元素含量比值的变化也可以进行物质来源的判断,Liu Heqing 等(2018)对北衙金矿中多期次的脉石矿物包裹体进行了元素含量的测定,发现其元素含量比值基本没有变化,与岩浆演化的早期具有一致性,表明其成矿流体未被后期稀释,可以判断该矿床金属元素的沉淀是由流体冷却主导的。

利用流体包裹体研究热液矿床的成矿流体—成矿机制是目前应用广泛且有效的方法之一。邬斌等(2020)认为赣南安前滩钨矿床在岩浆晚期或岩浆—热液过渡阶段就发生了钨的初步富集,且含矿石英脉中黑钨矿包裹体均一温度和盐度普遍高于共生石英,表明黑钨矿的沉淀早于共生石英,流体混合作用可能是黑钨矿沉淀的主要机制。Zhang Xiangfei 等(2021)发现秀瓦库钨钼矿床白钨矿的形成以流体冷却为主,且根据流体包裹体特征推断在钨沉淀过程中 Ca 供应不足。

由单相变成两相或更多相的相分离是造成矿床沉淀的一种有效机制(池国祥和卢焕章,1991),并且广泛存在于各种各样的热液中,因此研究元素在不同相中的分配是探讨成矿过程的基础,除此之外,成矿流体的相分离还可以作为估计其压力的依据,并且有助于找矿预测(卢焕章,2011b)。如藏东玉龙斑岩多期岩浆热液 Cu—Mo 矿床流体包裹体成分测试结果证明,在成矿流体为单相流体时,Mo 元素开始沉积,而当成矿流体发生相分离后,金属 Cu 才从卤水相中开始大量沉淀(Chang Jia et al., 2018)。

7.3 矿床成因及类型与找矿勘查

流体包裹体的研究能够作为矿床类型的划分依据之一。前人对各种类型的矿床中包裹体的特征进行了分析总结,考虑以流体包裹体特征与矿床地质相结合的方式,将流体包裹体作为确定热液矿床次级类型的主要依据之一(陈衍景等,2007;卢焕章,2011a^{1~35})。Cui Kai 等(2021)对那木钼矿床的成矿流体进行了系统的研究,发现成矿流体的演化趋势基本为从高温到低温、从高盐度到中盐度再到低盐度。含矿流体来源于富挥发分岩浆的出溶,压力下降导致的热液沸腾可能导致 Mo 沉淀。结合蚀变、

矿化和流体特征认为,那木钼矿床是与燕山期岩浆活动有关的斑岩型矿床。通过对流体包裹体进行显微测温、成分及稳定同位素等综合分析,高亚龙等(2021)认为崔香洼金矿为早白垩世区域岩石圈减薄、伸展环境下形成的“克拉通破坏型”金矿床。由此可见,流体包裹体已经成为了研究热液矿床成矿流体,确定矿床成因类型,指导找矿勘查的重要工具之一。

前人对各类矿床大量的成矿流体研究发现,通过流体包裹体所揭示的成矿流体信息与矿床的成因类型之间存在着一定的对应关系(陈衍景等,2007;卢焕章,2009;倪培等,2021)。即各种热液型矿床的成矿流体和金属沉淀机制均具有一定的特征,本文对前人的研究进行了梳理和总结,提炼出了5种常见类型矿床的流体特征:

(1)浅成低温热液矿床,从早阶段到晚阶段该类矿床成矿流体的温度、盐度明显降低,含硫量也明显降低,沉淀机制主要有流体混合、冷却、沸腾、水岩反应或多个过程的复合(倪培等,2020),温度较高的矿物一般为流体沸腾沉淀所致;而温度较低的矿物为流体混合沉淀所致;如果多种矿物共生,则是围岩蚀变与流体混合共同作用的结果(Fan Mingsen et al., 2020; Chi Zhe et al., 2018; Zhai Degao et al., 2018),如西藏拉琼锑金矿床(刘行等,2019)、湖南祁东清水塘铅锌矿床(徐兆文等,2017)

(2)斑岩型矿床,其成矿流体主要分为两类,一类是富含 CO_2 的成矿流体,其包含了多种类型的 CO_2 包裹体,且 CO_2 含量与金属元素存在正相关变化(Chen Yanjing and Wang Yun, 2011; Ni Pei et al., 2015a; Yang Yongfei et al., 2015);另一类是不含 CO_2 的盐水包裹体类型。两种流体中金属的沉淀机制均为流体沸腾与流体不混溶作用,尤其是多阶段的流体沸腾,而流体沸腾后的进一步冷却则是金属沉淀的关键(Ni Pei et al., 2017; Wang Guoguang et al., 2017; 胡庆成等,2014),如内蒙古呼扎盖吐钼矿床(刘瑞斌等,2019)。

(3)矽卡岩型矿床,不同类型矽卡岩型矿床的流体研究揭示了多种多样的金属富集机制。对矽卡岩型铁矿的研究揭示了流体沸腾和混合的成矿机制,并可能存在多阶段流体脉动(倪培等,2021)。高温金属矿物的沉淀机制多为高温条件下流体沸腾作用导致的,而低温矿物则是低温条件下流体混合作用的产物(Yang Yulong et al., 2017),且高品位的金属矿床往往是成矿流体多期活动的结果(Li Wei

et al., 2019)。对于只含低温金属矿物的矽卡岩矿床来说,成矿期地下水混合导致流体温度、盐度降低,以及与碳酸盐岩围岩的水热蚀变是控制金属溶解度减小和成矿的主导因素(Zhu Jingjing et al., 2015; Chen Hui et al., 2017; Ren Tao et al., 2020; Shu Qihai et al., 2017; Fang Jing et al., 2015),如繁昌小阳冲锌铁矿和松园硫铁矿(张嵩松等,2022)。

(4)造山型金矿,发育大量的富 CO_2 包裹体并出现流体不混溶现象,大量的稳定同位素研究发现,该类矿床的成矿流体以变质流体为主,流体不混溶往往是金的主要沉淀机制(Ni Pei et al., 2015b; Zhao Chao et al., 2013; Guo Linnan et al., 2020),如藏北商旭金矿床(肖万峰等,2017),东天山小尖山金矿床(蒋东祥等,2021)。

(5)与花岗岩有关的钨锡矿床,此类矿床中的流体包裹体往往记录多种流体过程,脉石矿物中的流体包裹体会记录简单冷却、流体沸腾、流体混合与流体不混溶等多种流体过程,而矿石矿物中的包裹体则只记录其中的一项或两项流体过程(Ni Pei et al., 2015c)。钨、锡金属的沉淀机制主要有流体的简单冷却、流体沸腾与水岩反应、围岩蚀变等,其成矿流体往往在冷却过程中温度逐渐降低,而盐度则无明显变化,同位素研究表明,成矿过程中有地幔组分及热量的加入(Pan Junyi et al., 2019; Peng Ningjun et al., 2018; Xie Guiqing et al., 2019; Cui Xiaolin et al., 2019),如赣南漂塘钨锡矿床(王旭东,2013)。

流体包裹体除了能判断矿床的成因类型外,通过其所反映的矿化特征及成矿流体演化规律与已知具有相似特征的大型矿床进行对比,可以很好的进行找矿勘查或资源潜力评价。梁翼等(2021)对湖南康家湾铅锌金银矿床的成矿流体进行了研究,发现成矿流体从早阶段到晚阶段具有温度和压力由高变低、氧逸度由低变高、pH值由低变高但均为中酸性,金属元素含量由多变少的变化趋势。这些特征暗示康家湾矿床具矽卡岩型矿化特征,指示深部存在找矿潜力。同样的,五河地区与胶东金矿群具有相似的地质、流体包裹体、H—O同位素和成矿年龄特征,显示了该区的找矿潜力(Liu Zheng et al., 2021)。

8 展望

随着现代岩矿测试技术的快速发展,流体包裹体所包含的各种地质信息被不断挖掘出来,使地质

历史时期的成岩成矿流体环境再现。未来流体包裹体的发展方向将主要集中于以下几个方面:

(1) 流体包裹体的岩相学问题: 原生、次生包裹体的准确区分方法, 流体包裹体体积的准确测定方法。

(2) 单个流体包裹体分析技术: 其全部或单相成分的快速准确测定, 提供稳定同位素分析精度, 开拓 Cl、Br 等非传统稳定同位素分析技术, 进一步完善流体包裹体内标获取方法来提高测试精度及包裹体内流体的快速提取技术等, 实现对微小包裹体的可靠分析。

(3) 数据库与评估准则: 急需建立各种类型岩石中典型流体包裹体的数据库及各种不同地质环境下流体包裹体数据的准确性和代表性评估准则。

(4) 流体包裹体定年技术: 大部分同位素体系定年都是针对特定矿物进行的, 流体包裹体 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 定年技术近年来逐渐进入了大家的视野(邱华宁和白秀娟, 2019), 但系统准确的包裹体定年技术及单个流体包裹体的定年技术依然是流体包裹体研究发展的关键方向。

(5) 关键金属矿床成矿流体研究: 对我国独具优势的稀土、稀散元素矿床和稀有金属矿床开展成矿流体与成矿机制研究, 填补空白。

(6) 热液金刚石压腔—熔融硅管—激光拉曼联用技术: 利用金刚石压腔所能产生的高温高压模拟各类矿床成矿流体的演化过程, 对于理解和分析现有流体包裹体的信息具有很好的指导意义。

(7) 流体状态方程研究: 发展实验技术, 尤其是“微流体+原位测量”技术, 是获取更广阔温、压下实验数据进而充分认识各种体系 $P-T-V-x$ 性质的需要。

(8) 通过流体包裹体的研究进行指导找矿预测: 近年来的大比例尺流体(垂向)填图能够为寻找成矿热液通道与建立成矿流体温度场提供有效指示(Pan Junyi et al., 2018; Ni Pei et al., 2019; Zhao Zihao et al., 2020), 这对于判断深部成矿潜力提供了重要依据。

参 考 文 献 / References

(The literature whose publishing year followed by a “&” is in Chinese with English abstract; The literature whose publishing year followed by a “#” is in Chinese without English abstract)

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. 岩石学报, 23(9): 2085~2108.

- 陈勇, Ernst A J B. 2009. 流体包裹体激光拉曼光谱分析原理、方法、存在的问题及未来研究方向. 地质论评, 55(6): 851~861.
- 池国祥, 卢焕章. 1991. 流体相分离的深度(压力)—温度场特征及其对热液矿床定位的意义. 矿物学报, 11(4): 69~76.
- 段振豪, 卫清. 2011. 气体(CH_4 、 H_2S 、 CO_2 等)在水溶液中的溶解度模型. 地质学报, 85(7): 1079~1093.
- 段振豪. 2010. 地质流体状态方程. 中国科学: 地球科学, 40(4): 393~413.
- 樊巍, 侯献华, 郑绵平, 张永生. 2015. 石盐中流体包裹体在古气候研究中的应用进展. 地质论评, 61(3): 494~498.
- 付乐兵, 魏俊浩, 张道涵, 谭俊, 田宁, 赵志新. 2015. 单个流体包裹体成分 LA-ICP-MS 分析与矿床学应用进展. 中南大学学报(自然科学版), 46(10): 3832~3840.
- 高亚龙, 刘馨, 简伟, 叶会寿, 耿艳光, 石永兴, 金文强. 2022. 豫西崔香洼金矿床成矿机制探讨: 流体包裹体和稳定同位素证据. 地质学报, 96(3): 991~1011.
- 郭伟, 林贤, 胡圣虹. 2020. 单个流体包裹体 LA-ICP-MS 分析及应用进展. 地球科学, 45(4): 274~286.
- 韩润生, 李波, 倪培, 邱文龙, 王旭东, 王天刚. 2016. 闪锌矿流体包裹体显微红外测温及其矿床成因意义——以云南会泽超大型富钴银铅锌矿床为例. 吉林大学学报(地球科学版), 46(1): 91~104.
- 韩吟文, 马振东, 张宏飞, 张本仁, 李方林, 高山, 鲍征宇. 2003. 地球化学. 北京: 地质出版社: 1~370.
- 韩英, 王京彬, 祝新友, 王莉娟, 王艳丽, 李顺庭. 2013. 广东凡口铅锌矿床流体包裹体特征及地质意义. 矿物岩石地球化学通报, 32(1): 81~86.
- 胡换龙, 姜晓辉, 梁改忠, 杨奎锋, 范宏瑞. 2021. 焦家金矿成矿流体垂向变化特征及对胶东金成矿过程的启示. 矿物岩石地球化学通报, 40(6): 1345~1356.
- 胡庆成, 李解, 欧阳顺利, 赵海文. 2017. $\text{CO}_2\text{—H}_2\text{O}$ 体系的 PTVx 性质研究进展. 内蒙古科技大学学报, 36(4): 312~319.
- 胡庆成, 闫浩, 吴春明. 2014. 斑岩—浅成低温热液型 Cu—Au 矿 $\text{H}_2\text{O—Cl—S}$ 流体性质和演化方式对成矿的制约. 地质论评, 60(3): 601~610.
- 蒋东祥, 毛启贵, 刘家军, 于明杰, 卫晓峰. 2021. 东天山小尖山金矿床成矿流体特征及成矿模式探讨. 地质学报, 95(2): 449~462.
- 李芳, 黄惠兰, 张春红, 谭靖. 2012. 红外显微镜在流体包裹体研究中的应用. 地球科学进展, 27(S1): 478~484.
- 梁翼, 钟建胜, Joukou Suguru, 裴秋明, Hoshino Kenichi. 2021. 湖南康家湾矿床的成矿流体特征: 基于矿物学、流体包裹体及热力学计算的制约. 矿床地质, 40(3): 475~490.
- 刘宝山, 张春鹏, 程招勋, 寇林林, 李成禄, 韩仁萍. 2021. 黑龙江争光大型金矿成矿流体 He—Ar—S 同位素组成及来源示踪. 中国地质, 48: 1~11.
- 刘斌. 2005. 烃类包裹体热力学. 北京: 科学出版社: 1~383.
- 刘斌. 2011. 简单体系水溶液包裹体 pH 和 Eh 的计算. 岩石学报, 27(5): 1533~1542.
- 刘行, 邹灏, 李阳, 蒋修未, 李蝶. 2019. 西藏拉琼锦金矿床流体包裹体特征及地质意义. 地质论评, 65(S1): 223~224.
- 刘瑞斌, 柳振江, 宓奎峰, 李春风, 王建平. 2019. 内蒙古呼扎盖吐钼矿床成矿流体特征及成矿机制. 地质学报, 93(9): 2330~2347.
- 刘显, 陈强路, 王小林, 丘膺, 杨源显. 2020. 方解石晶体定向性对水的拉曼光谱影响的实验评估——天然包裹体盐度的测定. 南京大学学报(自然科学), 56(3): 6~16.
- 刘艳荣, 李芳, 刘云华, 刘民武. 2019. 内蒙古二道河子铅锌银多金

属矿床流体包裹体红外显微测温研究. 大地构造与成矿学, 43(5): 97~110.

卢焕章, 范宏瑞, 倪培, 欧光习, 沈昆, 张文淮. 2004. 流体包裹体. 北京: 科学出版社: 1~487.

卢焕章, 郭迪江. 2000. 流体包裹体研究的进展和方向. 地质论评, 46(4): 385~392.

卢焕章. 2008. CO₂ 流体与金矿化: 流体包裹体的证据. 地球化学, 37(4): 321~328.

卢焕章. 2009. 论成矿流体. 矿物学报, 29(S1): 230~231.

卢焕章. 2011a. 地球中的流体. 北京: 高等教育出版社: 1~343.

卢焕章. 2011b. 流体不混溶性和流体包裹体. 岩石学报, 27(5): 3~11.

卢焕章. 2014. 流体包裹体岩相学的一些问题探讨. 高校地质学报, 20(2): 177~184.

吕新彪, 姚书振, 何谋春. 2001. 成矿流体包裹体盐度的拉曼光谱测定. 地学前缘, 8(4): 429~433.

倪培, 迟哲, 潘君屹. 2020. 斑岩型和浅成低温热液型矿床成矿流体与找矿预测研究: 以华南若干典型矿床为例. 地学前缘, 27(2): 60~78.

倪培, 范宏瑞, 丁俊英. 2014. 流体包裹体研究进展. 矿物岩石地球化学通报, 33(1): 1~5.

倪培, 范宏瑞, 潘君屹, 迟哲, 崔健铭. 2021. 流体包裹体研究进展与展望. 矿物岩石地球化学通报, 40(4): 802~818.

潘君屹, 丁俊英, 倪培. 2013. 一种测定流体包裹体中水溶液 pH 值的新方法: 水分子的核磁共振氢谱对水溶液中 H⁺ 离子浓度的反映. 中国矿物岩石地球化学学会学术年会: 265.

邱华宁, 白秀娟. 2019. 流体包裹体⁴⁰Ar/³⁹Ar 定年技术与应用. 地球科学, 44(3): 685~697.

任彩霞, 马黎春, 汤庆峰, 张琪. 2015. 低温常压条件下 NaCl—H₂O 体系对铜活化迁移的影响因素 II: pH 值和盐度. 矿床地质, 34(3): 153~160.

史兰兰. 2012. H₂O—H₂O—NaCl 和 CO₂—H₂O—NaCl 体系流体包裹体的热力学计算与模拟. 导师: 毛世德. 中国地质大学(北京) 硕士学位论文.

苏根利, 李和平, 刘丛强, 代立东. 2009. 高温高压下水流体 pH 值测量. 地学前缘, 16(1): 29~34.

苏文超, 朱路艳, 格西, 沈能平, 张兴春, 胡瑞忠. 2015. 贵州晴隆大厂锑矿床辉锑矿中流体包裹体的红外显微测温学研究. 岩石学报, 31(4): 918~924.

孙睿, 胡文宣, 段振豪. 2000. 超临界流体热力学函数的理论计算. 地质论评, 46(2): 167~177.

孙万龙, 彭素霞, 白建科, 刘建朝, 王德明, 邵博琪, 李天石. 2018. 新疆乌伦布拉克铜矿流体包裹体特征及含矿岩体年代学. 地球科学, 43(12): 4475~4489.

孙小虹, 胡明月, 刘成林, 焦鹏程, 马黎春, 王鑫, 詹秀春. 2013. 激光剥蚀 ICP-MS 法测定盐类矿物单个流体包裹体的成分. 分析化学, 41(2): 235~241.

王海, 祝新友, 王京彬, 贾德龙, 石煜, 陈磊, 许正繁. 2021. 四川天宝山铅锌矿成矿物质来源与成矿机制: 来自流体包裹体及同位素地球化学制约. 岩石学报, 37(6): 1830~1846.

王向辉. 2016. 地质流体状态方程的理论临界条件及其对热力学计算的影响. 导师: 胡家文. 河北地质大学硕士学位论文.

王旭东, 倪培, 袁顺达, 吴胜华. 2013. 赣南漂塘钨矿锡石及共生石英中流体包裹体研究. 地质学报, 87(6): 850~859.

卫清, 段振豪, 毛世德. 2012. H₂O—CO₂—NaCl 体系石英溶解度模型(适用于高达 1000 °C、1.5 GPa 的高温高压环境). 岩石学报, 28(8): 2656~2666.

魏娜, 黄凡, 王岩, 郭唯明, 韩景仪, 曾载淋, 曾跃, 温珍连. 2018. 南岭东段园岭寨斑岩型钼矿成因——流体包裹体和稳定同位素证据. 地球科学, 43(S2): 135~148.

邬斌, 王汝成, 李光来, 廖益萱. 2020. 赣南安前滩钨矿矿物学及流体包裹体研究. 南京大学学报(自然科学), 56(6): 788~799.

肖万峰, 刘洪, 李光明, 黄瀚霄, 马东方, 张智林, 闫国强, 张红. 2017. 藏北双湖县商旭造山型金矿床的中低温低盐度 CO₂ 成矿流体: 流体包裹体、H—O 同位素的证据. 地质论评, 63(3): 793~808.

徐兆文, 缪柏虎, 左昌虎, 屈金宝, 赵增霞, 路睿, 王少华. 2017. 湖南祁东清水塘铅锌矿床流体包裹体研究. 地质论评, 63(1): 207~218.

于丹丹. 2014. CO₂—H₂O 体系压力—体积—温度—组成(PVTx)性质——数据评价与模拟. 导师: 胡家文. 石家庄经济学院硕士学位论文.

张敏, 张建锋, 李林强, 邱林飞. 2007. 激光拉曼探针在流体包裹体研究中的应用. 世界核地质科学, 24(4): 238~244.

张嵩松, 杨晓勇, 李伟, 王克友, 韩长生, 阳运楼. 2022. 繁昌地区矽卡岩型铁矿成矿流体与成矿年代学研究. 地质学报, 96(4): 1297~1320.

张文东, 吴湘滨, 邓小华, 毛启贵, 张会琼, 杨利亚, 陈曦, 许骏, 张岩, 王洋. 2018. 东天山小热泉子矿床流体包裹体及矿床成因. 地球科学, 43(9): 3036~3048.

张艳, 韩润生, 魏平堂, 邱文龙. 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. 吉林大学学报, 47(3): 719~733.

张月沙, 毛世德. 2015. 常见含水流体包裹体体系 pH 值的程序计算. 高校地质学报, 21(1): 43~49.

章佳. 2020. CO₂—CH₄—N₂ 体系流体状态方程及应用. 导师: 毛世德. 中国地质大学(北京) 博士学位论文.

章雨旭. 2006. 地质学研究中常见逻辑方面的问题分析. 高校地质学报, 12(1): 147~152.

郑景旭. 2020. N₂—O₂—Ar 流体状态方程及电解质水溶液中的气体溶解度模型研究. 导师: 毛世德. 中国地质大学(北京) 博士学位论文.

周云, 黄惠兰, 于玉帅, 李芳, 谭靖. 2021. 湖南锡田钨锡多金属矿床流体包裹体显微测温 and LA-ICP-MS 原位分析对成矿流体演化的制约. 地球科学, 46(4): 1248~1268.

Campbell A R, Hackbarth C J, Plumlee G S, Petersen U. 1984. Internal features of ore minerals seen with the infrared microscope. Economic Geology, 79(6): 1387~1392.

Campbell A R, Panter K S. 1990. Comparison of fluid inclusions in coexisting (cogenetic?) wolframite, cassiterite, and quartz from St. Michael's Mount and Cligga Head, Cornwall, England. Geochimica et Cosmochimica Acta, 54(3): 673~681.

Chang Jia, Li Jianwei, Audétat Andreas. 2018. Formation and evolution of multistage magmatic—hydrothermal fluids at the Yulong porphyry Cu—Mo deposit, eastern Tibet: insights from LA-ICP-MS analysis of fluid inclusions. Geochimica et Cosmochimica Acta, 232: 181~205.

Chen Hui, Ni Pei, Chen Renyi, Lu Zhicheng, Ye Tianzhu, Wang Guoguang, Pan Junyi, Pang Zhenshan, Xue Jianling, Yuan Huixiang. 2017. Constraints on the genesis of the Jiande polymetallic copper deposit in South China using fluid inclusion and O—H—Pb isotopes. Journal of the Geological Society of India, 90(5): 546~557.

Chen Peiwen, Zeng Qingdong, Zhou Tiancheng, Wang Yongbin, Yu Bing, Chen Junqi. 2018. Evolution of fluids in the Dasuji porphyry Mo deposit on the northern margin of the North China Craton;

- Constraints from microthermometric and LA-ICP-MS analyses of fluid inclusions. *Ore Geology Reviews*, 104: 26~45.
- Chen Yanjing, Ni Pei, Fan Hongrui, Preasirajno F, Lai Yong, Su Wenchao, Zhang Hui. 2007&. Characteristics of fluid inclusions in different types of hydrothermal gold ore systems. *Acta Petrologica Sinica*, 23(9): 2085~2108.
- Chen Yanjing, Pirajno Franco, Li Nuo, Guo Dongsheng, La Yong. 2009. Isotope systematics and fluid inclusion studies of the Qiyugou breccia pipe-hosted gold deposit, Qinling Orogen, Henan Province, China; Implications for ore genesis. *Ore Geology Reviews*, 35(2): 245~261.
- Chen Yanjing, Wang Yun. 2011. Fluid inclusion study of the Tangjiaping Mo deposit, Dabie Shan, Henan Province; Implications for the nature of the porphyry systems of post-collisional tectonic settings. *International Geology Review*, 53: 635~655.
- Chen Yong, Ernst A J B. 2009&. Laser raman microspectroscopy of fluid inclusions: theory, method, problems and future trends. *Geological Review*, 55(6): 851~861.
- Cheng Peng, Crawshaw J P, Maitland G C, Trusler J P M, Vega-Maza D. 2013. The pH of CO₂-saturated water at temperatures between 308 K and 423 K at pressures up to 15 MPa. *Journal of Supercritical Fluids*, 82(10): 129~137.
- Chi Guoxiang, Lu Huanzhang. 1991&. Characteristics of fluid phase separation fields in a depth—temperature coordinate with emphasis on their significance in localization of hydrothermal deposits. *Acta Mineralogica Sinica*, 11(4): 69~76.
- Chi Zhe, Ni Pei, Pan Junyi, Ding Junying, Wang Yuquan, Li Suning, Bao Tan, Wang Wenbin. 2018. Geology, mineral paragenesis and fluid inclusion studies of the Yueyang Ag—Au—Cu deposit, South China; Implications for ore genesis and exploration. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 18(4): 303~318.
- Cui Hao, Zhong Richen, Xie Yuling, Yuan Xueyin, Liu Weihua, Brugger Joel, Yu Chuang. 2020. Forming sulfate- and REE-rich fluids in the presence of quartz. *Geology*, 48(2): 145~148.
- Cui Kai, Li Lamei, Yi Junjie, Li Huaibin, Wu Haoran. 2021. Characteristics and evolution of ore-forming fluids in the Diyanqinamu Mo deposit, Inner Mongolia; Evidence from LA-ICP-MS analysis of individual fluid inclusion. *Journal of Physics: Conference Series*, 1961: 012022.
- Cui Xiaolin, Wang Qingfei, Deng Jun, Wu Huaying, Shu Qihai. 2019. Genesis of the Xiaolonghe quartz vein type Sn deposit, SW China; Insights from cathodoluminescence textures and trace elements of quartz, fluid inclusions, and oxygen isotopes. *Ore Geology Reviews*, 111: 102929.
- Duan Zhenhao, Wei Qing. 2011&. Model for the calculation of the solubility of CH₄, H₂S and CO₂ in aqueous solutions. *Acta Geologica Sinica*, 85(7): 1079~1093.
- Duan Zhenhao. 2010&. Equation of state of geological fluids. *Science China: Earth Science*, 40(4): 393~413.
- Fan Fu, Hou Xianhua, Zheng Mianping, Zhang Yongsheng. 2015&. Advance in application of fluid inclusion from halite on paleoclimate research. *Geological Review*, 61(3): 494~498.
- Fan Hongrui, Zhai Mingguo, Xie Yihan, Jin Huiyang. 2003. Ore-forming fluids associated with granite-hosted gold mineralization at the Sanshandao deposit, Jiaodong gold province, China. *Mineralium Deposita*, 38(6): 739~750.
- Fan Mingsen, Ni Pei, Pan Junyi, Ding Junying, Chi Zhe, Li Wensheng, Zhu Renzhi, Li Suning, Badhe Kunda, Wang Jianchao. 2020. Mineralogical, fluid inclusion, and stable isotopic study of the Shangshan'gang Au deposit, southeast China; Implications for ore formation and exploration. *Journal of Geochemical Exploration*, 215: 106564.
- Fang Jing, Chen Huayong, Zhang Li, Zheng Yi, Li Dengfeng, Wang Chengming, Shen Dengliang. 2015. Ore genesis of the Weibao lead—zinc district, Eastern Kunlun Orogen, China; Constrains from ore geology, fluid inclusion and isotope geochemistry. *International Journal of Earth Science*, 104(5): 1209~1233.
- Foustoukos D I. 2019. Hydrothermal oxidation of Os. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 255: 237~246.
- Foustoukos D I. 2016. On the solvation properties of supercritical electrolyte solutions. *Chemical Geology*, 447: 191~198.
- Fu Lebing, Wei Junhao, Zhang Daohan, Tan Jun, Tian Ning, Zhao Zhixin. 2015&. Progress in LA-ICP-MS analysis of single fluid inclusions and application of mineralogy. *Journal of Central South University (Natural Science Edition)*, 46(10): 3832~3840.
- Fusswinkel T, Wagner T, Sakellaris G. 2017. Fluid evolution of the Neoarchean Pampalo orogenic gold deposit (E Finland): Constraints from LA-ICP-MS fluid inclusion microanalysis. *Chemical Geology*, 450: 96~121.
- Gao Yalong, Liu Xin, Jian Wei, Ye Huishou, Geng Yanguang, Shi Yongxing, Jin Wenqiang. 2022&. Discussion on metallogenic mechanism of Huanxiangwa gold deposit in western Henan; Fluid inclusion and stable isotope evidence. *Acta Geologica Sinica*, 96(3): 991~1011.
- Garcia-Gonzalez L, Teichert H, Geeraerd A H, Else K, Ginneken L V, Impe J, Vogel R F, Devlieghere F. 2010. Mathematical modelling and in situ determination of pH in complex aqueous solutions during high-pressure carbon dioxide treatment. *Journal of Supercritical Fluids*, 55(1): 77~85.
- Guo Linnan, Deng Jun, Yang Liqiang, Wang Zhongliang, Wang Sirui, Wei Yuji, Chen Binghan. 2020. Gold deposition and resource potential of the Linglong gold deposit, Jiaodong Peninsula: Geochemical comparison of ore fluids. *Ore Geology Reviews*, 120: 103434.
- Guo Wei, Lin Xian, Hu Shenghong. 2020&. LA-ICP-MS analysis and application progress of single fluid inclusion. *Earth Science*, 45(4): 274~286.
- Han Runsheng, Li Bo, Ni Pei, Qiu Wenlong, Wang Xudong, Wang Tianguang. 2016&. Micro-infrared temperature measurement of fluid inclusions in sphalerite and its genetic significance—A case study of Huize ultra-large germanium-rich silver—lead—zinc deposit in Yunnan Province. *Journal of Jilin University (Earth Science Edition)*, 46(1): 91~104.
- Han Yin, Wang Jingbin, Zhu Xinyou, Wang Lijuan, Wang Yanli, Li Shunting. 2013&. Characteristics and geological significance of fluid inclusions in Fankou lead — zinc deposit, Guangdong. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 32(1): 81~86.
- Han Yinwen, Ma Zhendong, Zhang Hongfei, Zhang Benren, Li Fanglin, Gao Shan, Bao Zhengyu. 2003 #. *Geochemistry*. Geological Publishing House: 1~370.
- Heinrich C A, Pettke T, Halter W E, Aigner-Torres M, Horn I. 2003. Quantitative multi-element analysis of minerals, fluid and melt inclusions by laser-ablation inductively-coupled-plasma mass-spectrometry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(18): 3473~3497.

- Hu Huanlong, Jiang Xiaohui, Liang Gaizhong, Yang Kuifeng, Fan Hongrui. 2021&. Vertical variation characteristics of ore-forming fluid in Jiaojia gold deposit and its enlightenment to Jiaodong gold metallogenic process. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 40(6): 1345~1356.
- Hu Jiawen, Duan Zhenhao, Zhu Chen, Chou I Ming. 2006. PVTx properties of the $\text{CO}_2\text{—H}_2\text{O}$ and $\text{CO}_2\text{—H}_2\text{O—NaCl}$ systems below 647 K: Assessment of experimental data and thermodynamic models. *Chemical Geology*, 238(3): 249~267.
- Hu Qingcheng, Li Jie, Ouyang Sunli, Zhao Haiwen. 2017&. PTVx study of $\text{CO}_2\text{—H}_2\text{O}$ system: A review. *Journal of Inner Mongolia University of Science and Technology*, 36(4): 312~319.
- Hu Qingcheng, Yan Hao, Wu Chunming. 2014&. Constrains of properties and evolution patterns of $\text{H}_2\text{O—Cl—S}$ fluid onrming of porphyry—epithermal Cu—Au deposit. *Geological Review*, 60(3): 601~610.
- Jiang Dongxiang, Mao Qigui, Liu Jiajun, Yu Mingjie, Wei Xiaofeng. 2021&. The characteristics and evolution of the ore-forming fluids in the Xiaojianshan gold deposit, eastern Tianshan Mountains. *Acta Geologica Sinica*, 2021, 95(2): 449~462.
- Li Dedong, Duan Zhenhao. 2007. The speciation equilibrium coupling with phase equilibrium in the $\text{H}_2\text{O—CO}_2\text{—NaCl}$ system from 0 to 250 °C, from 0 to 1000 bar, and from 0 to 5 molality of NaCl. *Chemical Geology*, 244: 730~751.
- Li Fang, Huang Huilan, Zhang Chunhong, Tan Jing. 2012&. Application of infrared microscope in fluid inclusion study. *Advance in Earth Science*, 27(S1): 478~484.
- Li Wei, Xie Guiqing, Mao Jingwen, Zhu Qiaoqiao, Zheng Jiahao. 2019. Mineralogy, fluid inclusion, and stable isotope studies of the Chengchao deposit, Hubei Province, eastern China: Implications for the formation of high-grade Fe skarn deposits. *Economic Geology*, 114(2): 325~352.
- Li Xinghui, Klyukin Yuri I, Steele-MacInnis Matthew, Fan Hongrui, Yang Kuifeng, Zoheir Basem. 2020. Phase equilibria, thermodynamic properties, and solubility of quartz in saline—aqueous—carbonic fluids: Application to orogenic and intrusion-related gold deposits. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 283: 201~221.
- Liang Yi, Zhong Jiansheng, Joukou Suguru, Pei Qiuming, Hoshino Kenichi. 2021&. Ore-forming fluid characteristics of Kangjiawan deposit in Hunan Province: Based on the constraints of mineralogy, fluid inclusion and thermodynamic calculation. *Deposit Geology*, 40(3): 475~490.
- Liu Baoshan, Zhang Chunpeng, Cheng Zhaoxun, Kou Linlin, Li Chenglu, Han Renping. 2021&. He—Ar—S isotopic composition and source tracing of ore-forming fluids in Zhengguang large gold deposit, Heilongjiang. *China Geological*, 48: 1~11.
- Liu Bin. 2005#. Thermal dynamics of hydrocarbon inclusions. Beijing. Science Press: 1~383.
- Liu Bin. 2011&. Calculation of pH and Eh of aqueous inclusions in simple systems. *Acta Petrologica Sinica*, 27(5): 1533~1542.
- Liu Heqing, Bi Xianwu, Lu Huanzhang, Hu Ruizhong, Lan Tingguang, Wang Xinsong, Huang Mingliang. 2018. Nature and evolution of fluid inclusions in the Cenozoic Beiya gold deposit, SW China. *Journal of Asian Earth Science*, 161: 35~56.
- Liu Ruibin, Liu Zhenjiang, Mi Kuifeng, Li Chunfeng, Wang Jianping. 2019&. The characteristics of ore-forming fluid and mineralization mechanism in the Huzhagaitu porphyry Mo deposit, Inner Mongolia. *Acta Geologica Sinica*, 93(9): 2330~2347.
- Liu Xi, Wei Haizhen, Williams-Jones A E, Ma Jing, Lu Jianjun, Jiang Shaoyong, Li Yinchuan, Dong Ge. 2021. Chlorine isotope fractionation during serpentinization and hydrothermal mineralization: A density functional theory study. *Chemical Geology*, 581: 120406.
- Liu Xian, Chen Qianglu, Wang Xiaolin, Qiu Yan, Yang Yuanxian. 2020&. Experimental evaluation of the effect of calcite crystal orientation on Raman spectroscopy of water—Determination of salinity of natural inclusions. *Journal of Nanjing University (Natural Science)*, 56(3): 6~16.
- Liu Xing, Zou Hao, Li Yang, Jiang Xiuwei, Li Die. 2019&. Characteristics and geological significance of fluid inclusion in the Laqiong antimony—gold deposit, Tibet. *Geological Review*, 65(S1): 223~224.
- Liu Yanrong, Li Fang, Liu Yunhua, Liu Minwu. 2019&. Infrared microthermometry of fluid inclusions in Erdaohezi Pb—Zn—Ag polymetallic deposit, Inner Mongolia. *Geotectonics and Metallogeny*, 43(5): 97~110.
- Liu Zheng, Ni Pei, Zhang Yueqiao, Shen Zhonglei, Wang Guogunag, Zhang Shunlin, Dai Baozhang, Ding Junying, Li Wensheng. 2021. An Early Cretaceous gold metallogenesis in the Wuhe area, Eastern Anhui Province: Constraints from geology, fluid inclusion, H—O isotope and geochronology on the Hekou gold deposit. *Ore Geology Reviews*, 138(3): 104319.
- Lu Huanzhang, Fan Hongrui, Ni Pei, Ou Gunagxi, Shen Kun, Zhang Wenhui. 2004#. Fluid inclusions. Beijing. Science Press: 1~487.
- Lu Huanzhang, Guo Dijiang. 2000&. Progress and trends of researches on fluid inclusions. *Geological Review*, 46(4): 385~392.
- Lu Huanzhang. 2008&. Role of CO_2 fluid in the formation of gold deposits; fluid inclusion evidences. *Geochimica*, 37(4): 321~328.
- Lu Huanzhang. 2009#. On ore-forming fluids. *Acta Mineralogica Sinica*, 29(S1): 230~231.
- Lu Huanzhang. 2011#. Fluid in the Earth. Beijing: Higher Education Press: 1~343.
- Lu Huanzhang. 2011&. Fluid immiscibility and fluid inclusions. *Acta Petrologica Sinica*, 27(5): 3~11.
- Lu Huanzhang. 2014&. Discussion on some problems of fluid inclusion lithofacies. *Geoloical Journal of China Universities*, 20(2): 177~184.
- Lü Xinbiao, Yao Shuzhen, He Mouchun. 2001&. The determining of the salinity of the ore forming fluid inclusions using mlrm. *Earth Science Frontiers*, 8(4): 429~433.
- Mernagh T P, Wilde A R. 1989. The use of the laser Raman microprobe for the determination of salinity in fluid inclusions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53(4): 765~771.
- Ni Pei, Chi Zhe, Pan Junyi. 2020&. Metallogenic fluid and prospecting prediction of porphyry and epithermal deposits: A case study of several typical deposits in South China. *Earth Science Frontiers*, 27(2): 60~78.
- Ni Pei, Fan Hongrui, Ding Junying. 2014&. Research progress of fluid inclusions. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 33(1): 1~5.
- Ni Pei, Fan Hongrui, Pan Junyi, Chi Zhe, Cui Jianming. 2021&. Research progress and prospect of fluid inclusions. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 40(4): 802~818.

- Ni Pei, Li Suning, Bao Tan, Zheng Wenyan, Wang Guoguang, Xiang Hongliang, Chi Zhe, Pan Junyi, Huang Bao, Ding Junying, Dai Baozhang. 2019. Mapping of fluid, alteration and soil geochemical anomaly as a guide to regional mineral exploration for the Dehua gold orefield of Fujian Province, SE China. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 19(1): 74~90.
- Ni Pei, Pan Junyi, Wang Guoguang, Chi Zhe, Qin Huan, Ding Junying, Chen Hui. 2017. A CO₂-rich porphyry ore-forming fluid system constrained from a combined cathodoluminescence imaging and fluid inclusion studies of quartz veins from the Tongcun Mo deposit, South China. *Ore Geology Reviews*, 81(2): 856~870.
- Ni Pei, Wang Guogang, Yu Wen, Chen Hui, Jiang Laili, Wang Bohua, Zhang Huaidong, Xu Yingfeng. 2015a. Evidence of fluid inclusions for two stages of fluid boiling in the formation of the giant Shapinggou porphyry Mo deposit, Dabie Orogen, central China. *Ore Geology Reviews*, 65(4): 1078~1094.
- Ni Pei, Wang Guoguang, Chen Hui, Xu Yingfeng, Guan Shenjin, Pan Junyi, Li Lin. 2015b. An Early Paleozoic orogenic gold belt along the Jiang-Shao fault, south China: Evidence from fluid inclusions and Rb-Sr dating of quartz in the Huangshan and Pingshui deposits. *Journal of Asian Earth Science*, 103: 87~102.
- Ni Pei, Wang Xudong, Wang Guoguang, Huang Jianbao, Pan Junyi, Wang Tianguang. 2015c. An infrared microthermometric study of fluid inclusions in coexisting quartz and wolframite from Late Mesozoic tungsten deposits in the Gannan metallogenic belt, South China. *Ore Geology Reviews*, 65: 1062~1077.
- Ni Wenshan, Mao Xiangju, Zhang Hongli, Liu Lu, Guo Xiaorui, Zhang Liping. 2021. Matrix-matched multi-external standards combined internal standard calibration strategy for the simultaneous determination of ultra-trace Au, Pt and Pd in geochemical samples by LA-ICP-MS after lead fire assay preconcentration. *Microchemical Journal*, 170: 106724.
- Pan Junyi, Ding Junying, Ni Pei. 2013#. A new method for determining the pH value of aqueous solution in fluid inclusions: the reflection of H⁺ ion concentration in aqueous solution by the nuclear magnetic resonance hydrogen spectrum of water molecules. *Annual Conference of Chin Society of Mineral Geochemistry*: 265.
- Pan Junyi, Ni Pei, Chi Zhe, Yang Yulong, Li Suning, Bao Tan, Wang Wenbin, Zeng Wencan, Xue Kai. 2018. Spatial distribution and variation of ore body, alteration and ore-forming fluid of the giant Zijinshan epithermal Cu—Au deposit, SE China: Implication for mineral exploration. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 18(4): 279~293.
- Pan Junyi, Ni Pei, Wang Rucheng. 2019. Comparison of fluid processes in coexisting wolframite and quartz from a giant vein-type tungsten deposit, South China: Insights from detailed petrography and LA-ICP-MS analysis of fluid inclusions. *American Mineralogist*, 104(8): 1092~1116.
- Peng Ningjun, Jiang Shaoyong, Xiong Suofei, Pi Daohui. 2018. Fluid evolution and ore genesis of the Dalingshang deposit, Dahutang W—Cu ore field, northern Jiangxi Province, south China. *Mineralium Deposita*, 53(8): 1079~1094.
- Qin Junfeng, Li Min, Li Jun, Chen Rongyan, Duan Zhenhao, Zhou Qiang, Li Fangfei, Cui Qiliang. 2010. High temperatures and high pressures Brillouin scattering studies of liquid H₂O+CO₂ mixtures. *The Journal of Chemical Physics*, 133(15): 154513.
- Qiu Huining, Bai Xiujuan. 2019#. ⁴⁰Ar / ³⁹Ar dating technology and application of fluid inclusions. *Earth Science*, 44(3): 685~697.
- Ren Caixia, Man Lichun, Tang Qingfeng, Zhang Qi. 2015#. The influencing factors of NaCl—H₂O system on copper activation and migration under low temperature and atmospheric pressure II: pH value and salinity. *Deposit Geology*, 34(3): 153~160.
- Ren Tao, Zhong Hong, Zhang Xingchun. 2020. Fluid inclusion and stable isotope (C, O and S) constraints on the genesis of the high-grade Langdu Cu skarn deposit in Yunnan, SW China. *Ore Geology Reviews*, 118(C): 103354.
- Roman T. 2019. Effective Hamiltonians and empirical fluid equations of state. *Fluid Phase Equilibria*, 496: 80~92.
- Schaefer H T, McGrail B P. 2005. Direct measurements of pH and dissolved CO₂ in H₂O—CO₂ brine mixtures to supercritical conditions. *Greenhouse Gas Control Technologies*, II: 2169~2173.
- Shi Lanlan. 2012#. Thermodynamic Calculation and Modeling of Fluid Inclusions in H₂O, H₂O—NaCl and CO₂—H₂O—NaCl Systems. Tutor: Mao Shide. Master degree thesis of China University of Geoscience (Beijing).
- Shu Qihai, Chang Zhaoshan, Hammerli Johannes, Lai Yong, Huizenga Jan Marten. 2017. Composition and evolution of fluids forming the Baiyinnuo' er Zn—Pb skarn deposit, Northeastern China: Insights from laser ablation ICP-MS study of fluid inclusions. *Economic Geology*, 112(6): 1441~1460.
- Steele-Macinnis M, Bodnar R J, Naden J. 2011. Numerical model to determine the composition of H₂O—NaCl—CaCl₂ fluid inclusions based on microthermometric and microanalytical data. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(1): 21~40.
- Steele-Macinnis M, Ridley J, Lecumberri-Sanchez P, Schlegel T U, Heinrich C A. 2016. Application of low-temperature microthermometric data for interpreting multicomponent fluid inclusion compositions. *Earth Science Reviews*, 159: 14~35.
- Su Genli, Li Heping, Liu Congqiang, Dai Lidong. 2009#. Measurement of pH value of water fluid at high temperature and high pressure. *Earth Science Frontiers*, 16(1): 29~34.
- Su Wenchao, Zhu Luyan, Ge Xi, Shen Nengping, Zhang Xingchun, Hu Ruizhong. 2015#. Infrared microthermometry of fluid inclusions in stibnite of Dachang antimony deposit, Qinglong, Guizhou. *Acta Petrologica Sinica*, 31(4): 918~924.
- Sui Rui, Hu Wenxuan, Duan Zhenhao. 2000#. Theoretical calculation of thermodynamic functions of supercritical fluids. *Geological Review*, 46(2): 167~177.
- Sun Qingfei, Wang Keyong, Wang Yicun, Cai Wenyan, Ma Xueli. 2021. Superimposing mineralization in the Zhengguang Au—Zn deposit, NE China: Evidence from pyrite Re-Os geochronology, fluid inclusion, and H—O—S—Pb isotopes. *Ore Geology Reviews*, 137: 104307.
- Sun Wanglong, Peng Suxia, Bai Jianke, Liu Jianchao, Wang Deming, Shao Boqi, Li Tianshi. 2018#. Characteristics of fluid inclusions and chronology of ore-bearing rock masses in Wulunbulake copper deposit, Xinjiang. *Journal of Earth Science—China University of Geosciences*, 43(12): 4475~4489.
- Sun Xiaohong, Hu Mingyue, Liu Chenglin, Jiao Pengcheng, Ma Lichun, Wang Xin, Zhan Xiuchun. 2013#. Determination of compositions of single fluid inclusions in salt minerals by laser ablation ICP-MS. *Analytical Chemistry*, 41(2): 235~241.
- Victoria M and Anderson A J. 2018. Monitoring the crystallization of water-saturated granitic melts in real time using the hydrothermal diamond anvil cell. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 173

- (10): 1~18.
- Wang Guoguang, Ni Pei, Zhao Chao, Chen Hui, Yuan Huixiang, Cai Yitao, Li Li, Zhu Andong. 2017. A combined fluid inclusion and isotopic geochemistry study of the Zhilington Mo deposit, South China: Implications for ore genesis and metallogenic setting. *Ore Geology Reviews*, 81: 884~897.
- Wang Hai, Zhu Xinyou, Wang Jingbin, Jia Delong, Shi Yu, Chen Lei, Xu Zhengfan. 2021. Source of ore-forming materials and ore-forming mechanism of the Tianbaoshan Pb—Zn deposit, Sichuan: Constraints from fluid inclusions and isotopic geochemistry. *Acta Petrologica Sinica*, 37(6): 1830~1846.
- Wang Xianghui. 2016. The Theoretical Critical Conditions of the State Equation of Geological Fluid and Its Influence on Thermodynamic Calculation. Tutor: Hu Jiawen. Master degree thesis of Hebei University of Geology.
- Wang Xudong, Ni Pei, Yuan Shunda, Wu Shenghua. 2013. Fluid inclusion studies on coexisting cassiterite and quartz from the Piaotang tungsten deposit, Jiangxi Province, China. *Acta Geologica Sinica*, 87(6): 850~859.
- Wei Na, Huang Fan, Wang Yan, Guo Weiming, Han Jingyi, Zeng Zailin, Zeng Yue, Wen Zhenlian. 2018. Genesis—fluid inclusions and stable isotope evidence of the Yuanlingzhai porphyry molybdenum deposit in the eastern Nanling Mountains. *Earth Science*, 43(S2): 135~148.
- Wei Qing, Duan Zhenhao, Mao Shide. 2012. A thermodynamic of quartz solubility in H_2O — CO_2 — $NaCl$ systems up to 1000 °C and 1.5 GPa. *Acta Petrologica Sinica*, 28(8): 2656~2666.
- Wilkinson J J, Stoffell B, Wilkinson C C, Jeffries T E, Appold M S. 2009. Anomalous metal-rich fluids form hydrothermal ore deposits. *Science*, 323(5915): 764~767.
- Wu Bin, Wang Rucheng, Li Guanglai, Liao Yixuan. 2020. Tungsten mineralogy and fluid inclusions in Anqiantan, south Jiangxi. *Journal of Nanjing University (Natural Science)*, 56(6): 788~799.
- Xiao Ming, Qiu Huaning, Cai Yue, Jiang Yingde, Zhang Wanfeng, Fang Yuan. 2021. Progressively released gases from fluid inclusions reveal new insights on W—Sn mineralization of the Yaogangxian tungsten deposit, south China. *Ore Geology Reviews*, 138: 104353.
- Xiao Wangfeng, Liu Hong, Li Guangming, Huang Hanxiao, Ma Dongfang, Zhang Zhilin, Yan Guoqiang, Zhang Hong. 2017. Low to moderate temperature, low salinity and enrichment of CO_2 hydrothermal fluid at Shangxu orogenic gold deposit in Shuanghu, northern Xizang (tibet): evidence from fluid inclusions, H—O isotopic composition. *Geological Review*, 63(3): 793~808.
- Xie Guiqing, Mao Jingwen, Li Wei, Fu Bin, Zhang Zhiyuan. 2019. Granite-related Yangjiashan tungsten deposit, southern China. *Mineralium Deposita*, 54(1): 67~80.
- Xu Jihua, Ding Rufu, Xie Yuling, Zhong Changhua, Shan Lihua. 2008. The source of hydrothermal fluids for the Sarekoubu gold deposit in the southern Altai, Xinjiang, China: Evidence from fluid inclusions and geochemistry. *Journal of Asian Earth Sciences*, 32(2~4): 247~258.
- Xu Zhaowen, Miao Baihu, Zuo Changhu, Qu Jinbao, Zhao Zengxia, Lu Rui, Wang Shaohua. 2017. Study of the fluid inclusions from the Qingshuitang Pb—Zn deposit, Qidong County, Hunan Province. *Geological Review*, 63(1): 207~218.
- Yang Yongfei, Chen Yanjing, Pirajno Franco, Li Nuo. 2015. Evolution of ore fluids in the Donggou giant porphyry Mo system, East Qinling, China, a new type of porphyry Mo deposit: Evidence from fluid inclusion and H—O isotope systematics. *Ore Geology Reviews*, 65: 148~164.
- Yang Yulong, Ni Pei, Pan Junyi, Wang Guogang, Xu Yingfeng. 2017. Constraints on the mineralization processes of the Makeng iron deposit, eastern China: Fluid inclusion, H—O isotope and magnetite trace element analysis. *Ore Geology Reviews*, 88: 791~808.
- Yu Dandan. 2014. Pressure—Volume—Temperature—Composition (PVTx) Properties—Data Evaluation and Simulation of CO_2 — H_2O System. Tutor: Hu Jiawen. Master degree thesis of Shijiazhuang College of Economic.
- Zhai Degao, William J A E, Liu Jiajun, Tombros S F, Cook N J. 2018. Mineralogical, fluid inclusion, and multiple isotope (H—O—S—Pb) constraints on the genesis of the Sandaowanzi epithermal Au—Ag—Te deposit, NE China. *Economic Geology*, 113(6): 1359~1382.
- Zhang Jia. 2020. Fluid state equation of CO_2 — CH_4 — N_2 system and its application. Tutor: Mao Shide. Doctoral dissertation of China University of Geoscience (Beijing).
- Zhang Min, Zhang Jianfeng, Li Linqiang, Qiu Linfei. 2007. The application of laser Raman probe in the study of fluid inclusions. *World Nuclear Geology Science*, 24(4): 238~244.
- Zhang Shanming, Liu Bo, Qin Shan, Zhang Xuefeng, Tian Yongjing, Guo Rongtao, Liu Jianqiang. 2017. Origin of deep carbonate reservoir in northeastern Sichuan Basin: New insights from in-situ hydrothermal diamond anvil cell experiments. *Journal of Central South University*, 24(6): 1450~1464.
- Zhang Songsong, Yang Xiaoyong, Li Wei, Wang Keyou, Han Changsheng, Yang Yunlou. 2022. Study of ore-forming fluid and ore-forming age of skarn-type iron ore in the Fanchang area. *Acta Geologica Sinica*, 96(4): 1297~1320.
- Zhang Wendong, Wu Xiangbin, Deng Xiaohua, Mao Qigui, Zhang Huiqiong, Yang Liya, Chen Xi, Xu Jun, Zhang Yan, Wang Yang. 2018. Fluid inclusions and genesis of Xiaorequanzi deposit in East Tianshan. *Earth Science*, 43(9): 3036~3048.
- Zhang Xiangfei, Li Wenchang, Yang Zhen, Wang Yuqin. 2021. Stable isotope and fluid inclusion constraints on the source and evolution of ore fluids in the Xiuwacu W—Mo granite-related quartz-vein deposit, Yunnan Province, China. *Ore Geology Reviews*, 136: 104245.
- Zhang Yan, Han Runsheng, Wei Pingtang, Qiu Wenlong. 2017. Fluid inclusion characteristics and metallogenic physical and chemical conditions of the lead—zinc deposit in Huize Mine Factory, Yunnan. *Journal of Jilin University*, 47(3): 719~733.
- Zhang Yuesha, Mao Shide. 2015. Program calculation of pH value of common water-containing fluid inclusion systems. *Journal of University Geology*, 21(1): 43~49.
- Zhang Yuxu. 2006. An analysis for common logical mistakes in geological studies. *Geological Journal of China Universities*, 12(1): 147~152.
- Zhao Chao, Ni Pei, Wang Guoguang, Ding Junying, Chen Hui, Zhao Kuidong, Cai Yitao, Xu Yingfeng. 2013. Geology, fluid inclusion, and isotope constraints on ore genesis of the Neoproterozoic Jinshan orogenic gold deposit, South China. *Geofluids*, 13(4): 506~527.
- Zhao Zihao, Ni Pei, Sheng Zhonglie, Dai Baozhang, Wang Guoguang, Ding Junying, Wang Bohua, Zhang Huaidong, Pan Junyi, Li Suning. 2020. Thermal regime reconstruction and fluid inclusion

LA-ICP-MS analysis on intermediate-sulfidation epithermal Pb—Zn veins: Implications for porphyry Cu deposits exploration in the Xianhualing District, Anhui, China. *Ore Geology Reviews*, 124: 103658.

Zheng Jingxu. 2020&. N₂—O₂—Ar Fluid Equation of State and Gas Solubility Model in Electrolyte Aqueous Solution. Tutor: Mao Shide. Doctoral dissertation of China University of Geoscience (Beijing).

Zhou Yun, Huang Huilan, Yu Yushui, Li Fang, Tan Jing. 2021&. The restriction of fluid inclusion microscopic temperature measurement and LA-ICP-MS in-situ analysis on the evolution of ore-forming fluids in Xitian tungsten—tin polymetallic deposit, Hunan. *Earth Science*, 46(4): 1248~1268.

Zhu Jingjing, Hu Ruizhong, Richards Jeremy P, Bi Xianwu, Zhong Hong. 2015. Genesis and magmatic—hydrothermal evolution of the Yangla skarn Cu deposit, southwest China. *Economic Geology*, 110(3): 631~652.

Zou Jiaonan, Fauler Alex, Senchenkov Alexander S, Kolesnikov Nikolai N, Fiederle Michael. 2021. Analysis of Te inclusion striations in (Cd, Zn) Te crystals grown by traveling heater method. *Crystals*, 11(6): 649~649.

Research progress of fluid inclusions and its application in ore deposit

LI Xiaodong,ZHANG Yan,HAN Runsheng,WANG Lei,WU Jianbiao,CHENG Gong

Kunming University of Science and Technology,Southwest of Geological Survey,Geological Survey Center for Non-ferrous Mineral Resources,Kunming,650093

Abstract:Fluid inclusion is a key breakthrough in the study of geological fluids , especially ore-forming fluids in recent years , the related test technologies , methods and theoretical achievements are changing with each passing day. Based on fluid inclusions studying, not only the physical and chemical conditions of ore-forming fluids can be obtained , but also the source and composition of ore-forming materials can be traced , providing direct evidence for identifying deposit types and analyzing metallogenic models. In this paper, the research and development of fluid inclusions are comprehensively analyzed from seven aspects, including fluid inclusion lithofacies, uniform temperature and salinity, component analysis, pH test and calculation, PVTx equation of state, hydrothermal diamond cavity and its application in ore deposit. Firstly, the latest research progress and development trend of fluid inclusions in various aspects in recent years are systematically summarized, furthermore, the main problems existing in the composition test of fluid inclusions are analyzed, which provides a certain direction for its future development. Secondly, the characteristics of ore-forming fluids and fluid inclusions in various deposits are summarized, which has important guiding significance for analyzing the genetic types of deposits. Finally, the development direction of fluid inclusions in future ore deposit studies is summarized.

Keywords: research progress , fluid inclusions ,metallogenic fluid ,ore deposit

Acknowledgements: This study was financially supported by the NNSF (Nos. 41802089, 42172086, 41572060), Major Science and Technology Projects of Yunnan Province (No. 202102AG050024), the Ten Thousand Talent Program of Yunnan Province [No. YNWR-QNBJ-2019-157], ‘Yunling Scholars’ Talent Project (2014), Projects for Yunnan Engineering Laboratory of Mineral Resources Prediction and Evaluation (2012), and the Yunnan and KUST Postdoctoral Sustentation Fund.

First author: LI Xiaodong, male, born in 1997, postgraduate,mainly engages in fluid geochemistry and ore deposit geology ,Email:13474046051@ 163. com

Corresponding author:ZHANG Yan,female, born in 1981, professor, doctoral supervisor, mainly engages in the study of experimental geochemistry and mineral deposit; Email: 78598874@ qq. com

Corresponding author: HAN Runsheng,male,born in 1964,professor, doctoral supervisor, mainly engages in the study of mineral deposit and concealed ore location prognosis,Email:554670042@ qq. com

Manuscript received on: 2021-12-20;Accepted on: 2022-06-20; Network published on: 2022-07-20
Doi: 10. 16509/j. georeview. 2022. 07. 065 **Edited by:** ZHANG Yuxu

