

流体包裹体研究进展与展望 (2011–2020)

倪培¹, 范宏瑞², 潘君屹¹, 迟哲¹, 崔健铭¹

1. 南京大学 内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室, 地质流体研究所, 地球科学与工程学院, 南京 210023;

2. 中国科学院 矿产资源研究重点实验室, 中国科学院 地质与地球物理研究所, 北京 100029

摘要: 本世纪第二个十年 (2011–2020), 我国流体包裹体研究与应用取得了长足进步。本文重点回顾了这一时期我国在流体包裹体研究领域的主要进展, 包括流体包裹体理论、流体包裹体分析技术、矿床学和沉积成藏研究进展。流体 *PVTx* 性质模拟研究继续保持国际先进水平, 建立了更加复杂多样的状态方程并能够较好地应用于各类天然流体体系中; 同时, 流体包裹体组合 (FIA) 概念的使用已深入人心, 流体包裹体数据的获取更加科学和规范。国内学者已逐步采用或完善了一些国际前沿的流体包裹体研究新技术和新方法, 如石英阴极发光技术、不透明矿物的红外显微测温技术、单个包裹体 LA-ICP-MS 分析技术、融合二氧化硅毛细管合成人工包裹体技术、金刚石对顶及相关水热实验技术、流体包裹体定年技术等, 这些新方法和新技术已被应用于各类地质流体研究中, 尤其是在成矿流体和成矿机制研究方面取得了大量成果。石盐包裹体和油气包裹体越来越受到环境及石油地质学家的重视, 在沉积成藏尤其是在古环境和油气充注及成分演化史的研究中起着关键作用。近十年来国内学术组织发挥积极作用, 定期召开学术会议, 由中国学者创办的 ACROFI 系列会议已成为国际流体包裹体界的重要系列会议之一, 为我国和其他亚洲国家学者提供了前沿的国际学术交流平台。本文最后展望了我国包裹体领域的发展趋势。

关键词: 流体包裹体; 理论研究; 分析技术; 矿床学研究; 沉积成藏研究; 进展与展望

中图分类号: P59 文章编号: 1007-2802(2021)04-0802-17 doi: 10. 19658/j. issn. 1007-2802. 2021. 40. 056

Progress and Prospect of Fluid Inclusion Research in the Past Decade in China (2011–2020)

NI Pei¹, FAN Hong-rui², PAN Jun-yi¹, CHI Zhe¹, CUI Jian-ming¹

1. State Key Laboratory for Mineral Deposit Research, Institute of Geo-fluids, School of Earth Sciences and Engineering, Nanjing University, Nanjing 210023, China; 2. Key Laboratory of Mineral Resources, Institute of Geology and Geophysics,

Chinese Academy of Science, Beijing 100029, China

Abstract: Fluid inclusion research and application had made great progress in the past decade of this century (from 2011 to 2020) in China. This paper summaries the major research advances, including: Theory progress of fluid inclusion study, Technology progress of fluid inclusion study, Advance of economic geology research, and Advance of paleo-sedimentary environment and oil & gas accumulating research. In the *PVTx* study, the research of fluid *PVTx* property simulation in china maintains the international advanced level, various state equations have been established and applied to various natural fluid systems. The concept of “Fluid inclusion assemblage” has been deeply rooted in mind of fluid inclusion researchers. Domestic scientists have adopted and improved many new advanced technologies and methods, such as cathodoluminescence imaging of quartz, infrared microthermometry of opaque minerals, LA-ICP-MS analysis of single fluid inclusion, optical fused silica capillary for synthetic fluid inclusion, hydrothermal diamond-anvil cell, and fluid inclusion dating technique, all of which have been applied in the geological research and achieved good results, especially in the study of various types of deposits. The study of petroleum inclusions and inclusions in halite is gaining more attention from environmentalists and petroleum geologists, particularly in paleo-sedimentary environment, oil charging and burial-thermal history. This paper clarifies the active role of academic organizations. The domestic academic conferences have been held regularly and smoothly. The ACROFI established by Chinese scholars has become a key international forum of the international fluid inclusion research community, providing an international academic exchange platform for researchers from Chi-

收稿编号: 2021-001, 2021-01-06, 2021-04-06

基金项目: 国家自然科学基金重点项目 (41830426); 国家自然科学基金重大研究计划重点支持项目 (92062220)

第一作者简介: 倪培 (1963–), 教授, 博士生导师, 研究方向: 成矿流体与成矿机制。E-mail: peini@nju.edu.cn.

na and other Asian countries. At the end, we look forward to the future development of fluid inclusion research and provide helpful suggestions for future research.

Key words: fluid inclusion; theoretical study; analytical techniques; economic geology research; sedimentary and hydrocarbon accumulation studies; progress and prospects

0 引言

流体包裹体研究是地球科学领域的一个重要分支学科,最早可以追溯到 1858 年英国科学家 Sorby (1858) 对流体包裹体的开创性研究工作,迄今已有百余年的历史。上世纪 60 年代以来,随着 Roedder (1960, 1962, 1963) 对流体包裹体基础理论和分析方法的系统性完善,流体包裹体研究在地质科学领域逐渐扮演了越来越重要的角色。本世纪第二个十年 (2011–2020), 流体包裹体研究取得新的进展, 技术体系和实验方法得到创新、发展和完善, 相关成果涉及矿床学、岩石学、宝石学、沉积成藏、行星地质、构造地质、环境地质等众多地质学领域。

上世纪 60 年代, 流体包裹体研究在我国地质领域生根发芽, 并很快成长为一门重要的分支学科。在本世纪第一个十年中, 我国流体包裹体研究飞速发展 (倪培等, 2014), 在本世纪第二个十年中更是取得长足进步, 一方面表现在研究领域的扩展, 从上个十年的矿床学、岩石学、沉积成藏等领域继续扩大至其他地质学新兴领域, 另一方面表现在研究水平的提高, 中国流体包裹体研究成果丰硕, 一些研究已接近或达到国际一流水平。近十年中, 中国学者创办的 ACROFI 系列学术会议共成功举办四届 (2012, 2014, 2016, 2018), 吸引了大量国内外学者参会交流合作, 已成为国际流体包裹体学界最重要的系列会议之一。

本文对近十年来国内流体包裹体研究的主要进展进行回顾和综述, 着重凝练我国学者在这一领域取得的新成果和新认识, 明确未来的发展方向, 期望对未来我国流体包裹体研究提供帮助。

1 流体包裹体理论研究进展

1.1 流体包裹体 PVT_x 性质研究

流体包裹体主要由液相、气相和可溶解的固相部分组成, 包括 H_2O 和溶解于其中的 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Cl^- 、 Br^- 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 等离子成分以及 H_2 、 O_2 、 N_2 、 Ar 、 CO_2 、 CH_4 、 SO_2 、 H_2S 等气体成分 (卢焕章等, 2004)。用于描述自然界流体包裹体中流体的压力、体积、温度和组成 (PVT_x) 的函数关系式即为包裹体流体的状态方程 (EOS), 不断建立和完善针

对自然界不同流体体系的状态方程, 是流体包裹体基础理论研究的核心内容。

在本世纪第二个十年间, 我国学者在运用状态方程进行流体性质模拟方面取得了诸多成果。刘斌 (2011) 选取较高压 (>0.1 MPa) 化学反应平衡常数进行了简单体系水溶液包裹体 pH 和 Eh 计算。对于 H_2O - $NaCl$ - CO_2 、 H_2O - N_2 和 H_2O - H_2 的体系, 有研究者采用改进的 SAFT-LJ 状态方程开展计算并扩展了这一方法在低于 573 K 的情况下对于 H_2O - $NaCl$ - CO_2 体系的可使用范围, 同时确认对于 H_2O - N_2 和 H_2O - H_2 体系新的分子基状态方程可用于一个更宽泛的温压范围 (Sun and Dubessy, 2012; Sun et al., 2015)。最近, Li 等 (2020) 对 H_2O - $NaCl$ - 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 H_2O - $NaCl$ - CO_2 体系流体在 300 ~ 500 °C、0.001 ~ 3500 MPa 范围内不同 PVT_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, 并讨论了造山型及侵入体有关金矿床中不同类型流体包裹体和石英脉形成机制。此外, Mao 等 (2011, 2017) 利用状态方程完成了对包括 CH_4 - H_2O 、 CH_4 - C_2H_6 - C_3H_8 - CO_2 - N_2 在内的多个流体包裹体体系的模拟和预测, 提出了依据相比和甲烷水合物的溶解温度计算 CH_4 - H_2O 包裹体成分的新模型, 建立了新的亥姆霍兹自由能显式状态方程用于计算 CH_4 - C_2H_6 - C_3H_8 - CO_2 - N_2 体系的等容线。在理论计算的同时, 一部分学者还采用了拉曼光谱对包裹体进行了原位的观察和分析, 例如在不同温度和压力范围内氮的形态变化 (Chen et al., 2019)、甲烷的形态变化 (Shang et al., 2014) 等。迄今中国科学家已建立了多个包裹体体系的 PVT_x 模型, 拓宽了对流体性质的认知范围。

1.2 流体包裹体组合的应用

流体包裹体组合 (FIA) 代表了同时捕获的一组流体包裹体, 例如矿物晶体内同一个生长带或同一条愈合裂隙中同时捕获的一系列流体包裹体可以称为一个 FIA, 代表岩相学上能够划分得最细的一次流体捕获事件 (Goldstein and Reynolds, 1994)。FIA 是建立在详细的显微岩相学观察基础上的一种流体包裹体重要的研究方法, 同时也是流体包裹体

测温数据有效性的判别方法和科学的数据表达方式。FIA 概念被提出之后很快成为了国际流体包裹体研究所遵循的基本准则之一,并被引入国内流体包裹体研究领域(如池国祥和卢焕章, 2008)。然而,在较长的一段时间内,FIA 概念与方法并未引起国内学者的重视,本世纪第一个十年间,国内学者发表的流体包裹体研究论文中仍鲜有提及这一概念,显微测温数据也多数缺少 FIA 的判别方法和表达方式。

近年来,越来越多的研究者认识到,使用 FIA 法则来研究流体包裹体的必要性。例如, Ni 等(2015a)采用 FIA 的概念研究了浙江瓊山和平水金矿的流体包裹体特征,识别出大量水溶液包裹体和富 CO_2 水溶液包裹体构成的不混溶组合,进而判断在主矿化阶段发生的流体不混溶致使金成矿; Pan 等(2018)利用 FIA 方法对福建紫金山 Cu-Au 矿床超过 1 500 m 垂向范围内的矿体开展了流体包裹体填图工作,通过系统获取的不同空间位置 FIA 测温数据均值重建了成矿古流体的运移通道; Chi 等(2018)研究了悦洋银多金属矿床内闪锌矿和共生石英中的流体包裹体,使用 FIA 法则获取和报道了成矿过程中各阶段流体包裹体测温数据,为进一步判别成矿机制提供了更加可靠的依据;此外, Ma 等(2018)和 Zhong 等(2013)也分别采用 FIA 法则对胶东金亨岭金矿和霍各乞铜多金属矿床开展了测温学研究,从而对成矿流体演化过程和成矿机制提出了新的认识。这些研究实践证明,相比于传统方法,利用 FIA 法则开展流体包裹体研究具有更好的科学性,通过 FIA 方法甄别和表达包裹体数据,避免了传统方法中简单汇总大量单个包裹体数据对最终结果所产生的不可控影响。此外值得注意的是,除测温学数据应当使用 FIA 法则进行表达外,单个流体包裹体成分分析数据也同样应当基于严格的 FIA 法则进行表达(Pan et al., 2019; Zhao et al., 2020),在未来的包裹体研究中科学工作者仍需坚持和普及这一法则。

2 流体包裹体分析技术进展

流体包裹体作为古流体保存至今的唯一代表,是少数可以用来直接反演地质时期各种流体性质和过程的样本。然而,受限于它复杂的岩相学特征和微小尺寸,如何更好地对流体包裹体进行观测识别,以及如何准确获取流体包裹体中所蕴含的物理、化学信息一直是流体包裹体研究的关键内容。本世纪的第二个十年,中国科学家在前期研究基础

之上,紧跟国际前沿,革新了一部分实验分析体系,发展和完善了很多用于观测和分析流体包裹体的新技术、新方法,成果斐然。本文仅列举主要方面的成果。

2.1 阴极发光技术

受电子轰击而发光是物质的一种固有属性,扫描电子显微镜配合阴极发光(SEM-CL)技术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。随着该技术的不断发展,SEM-CL 已成为流体包裹体岩相学观察中不可或缺的重要环节。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。需要注意的是,这些信息仅利用传统光学显微镜往往是极难获取的。例如, Ni 等(2017a)利用石英的阴极发光技术对桐村斑岩钼矿多阶段含石英网脉开展了精细的岩相学研究,发现依据宏观切穿关系划分的不同期次石英脉实际上是由至少四阶段石英溶解-沉淀过程叠加而成,而主要矿石矿物辉钼矿总是严格生长于第二期和第三期石英之间。在这一精细岩相学基础上,研究者通过不同阶段石英中原生或假次生流体包裹体精细重建了流体演化历史,并发现辉钼矿成矿与含 CO_2 流体的不混溶密切相关;然而如果不借助石英的阴极发光技术,研究者根据传统流体包裹体岩相学进行数据分析,则可能得出完全不同的结论。该研究在国内较早将 SEM-CL 技术应用于流体包裹体精细岩相学研究中,为后续同类型工作提供了参考。类似的,在对胶东金亨岭金矿的流体研究中, Ma 等(2018)进行了含石英脉阴极发光分析,区分出了五期石英及其中的流体包裹体,根据成矿期包裹体特征判断金的成矿与含 CO_2 流体的冷却和不混溶相关;此外, Pan 等(2019)和 Cui 等(2019)分别对瑶岗仙石英脉型黑钨矿床和小龙河石英脉型锡矿床中的石英及共生黑钨矿或锡石开展了阴极发光分析,识别出了多阶段流体活动的证据,为精细刻画黑钨矿和锡石的沉淀机制提供了重要依据。

2.2 红外显微镜技术

矿石矿物形成时捕获的流体包裹体是成矿流体的直接记录,通常比共生脉石矿物具体更好的代表性。自上世纪 80 年代红外显微镜诞生(Campbell et al., 1984)以来,利用不透明(或半透明)矿石矿物中的流体包裹体来直接反映成矿流体特征一直是成矿流体与成矿机制研究中的热点课题。红外

显微成像技术于上个十年间引进国内,并取得了重要成果(Ni et al., 2008)。沿承上个十年的发展,我国学者于本阶段进一步推进了这一技术的完善和应用。在技术方面,我国学者较早依据红外显微镜对辉锑矿等矿石矿物中流体包裹体的测温特点评估了红外光强度对显微测温结果的影响(格西等, 2011);最近,Peng等(2020)较为系统的定量分析了不同矿物对红外光的吸收特征以及其导致的流体包裹体测温结果偏差,发现采用最低光强进行观察有助于减少矿物对红外光能的吸收并提高测试精度,并提议了一种改进的循环测温法。在应用研究方面,Ni等(2015b)采用红外显微测温技术对南岭地区多个典型石英脉型黑钨矿床中共生的黑钨矿和石英开展了系统的流体包裹体对比研究,揭示出形成黑钨矿和共生石英的流体存在温度和盐度的系统性差别,并依据黑钨矿中流体包裹体数据探讨了黑钨矿沉淀机制。此外,我国学者也对西华山、瑶岗仙、茅坪等石英脉型黑钨矿床开展了类似的红外显微测温研究(Wei et al., 2012; 黄惠兰等, 2015; Chen et al., 2018; Li W S et al., 2018),这些研究表明,即便是与矿石矿物密切共生的脉石矿物,其流体包裹体也不一定能够代表真实的成矿流体,因此利用红外显微技术对矿石矿物中包裹体开展直接观测是获取成矿流体信息的关键。最近,Pan等(2019)在国内成功建立了红外显微成像和单个流体包裹体 LA-ICP-MS 联用技术,实现了对不透明矿石矿物中单个流体包裹体的主微量元素定量分析,为成矿流体和成矿机制研究增添了一项强有力的技术手段。

2.3 单个包裹体 LA-ICP-MS 分析技术

上世纪末发展起来的单个流体包裹体 LA-ICP-MS 成分分析,是一种能够快速、原位定量测定单个流体包裹体中绝大多数主微量元素的强大分析手段(Günther et al., 1998; Heinrich et al., 2003; Pettke et al., 2012)。相比传统包裹体群体分析,该技术具有高空间分辨率、高灵敏度、高精密度、低检测限(ng/g),以及多元素同时检测等优点,从问世至今已为流体包裹体研究带来了诸多革命性进展。

然而,由于技术限制等诸多原因,单个流体包裹体的 LA-ICP-MS 成分分析在较长的一段时间内仅局限于少数西方国家实验室,国内相关技术研发进展缓慢。在本世纪第一个十年间,我国学者通过国际合作对这一技术进行了有益探索(Su et al., 2009),但尚未能在国内自主建立实验室,使其成为了我国流体包裹体研究迈向国际先进水平的主要

障碍。通过本世纪第二个十年间的不懈努力,目前南京大学已成功建立了单个流体(熔体)包裹体 LA-ICP-MS 分析方法,并在成矿流体和成矿机制研究中展现出了其无可比拟的巨大优势。Pan等(2019)在精细岩相学工作基础上,采用单个流体包裹体 LA-ICP-MS 技术对瑶岗仙钨矿中黑钨矿和共生石英中的流体包裹体进行了成分分析,揭示出沉淀黑钨矿的成矿流体具有独特的元素成分特征,精细刻画了黑钨矿石英脉形成的流体演化过程,研究者还通过包裹体中不相容元素和卤族元素比值进一步判定成矿流体来自单一的稳定岩浆源区;Zhao等(2020)对鲜花岭斑岩-浅成低温热液多金属勘查区不同空间位置的含矿石英脉中流体包裹体进行了成分分析,从元素角度证实了区内不同矿化点成矿流体均来自同一岩浆热液系统,并在流体运移过程中存在一定的大气降水混入和少量盆地卤水注入,流体包裹体中 Pb、Zn、Cu 等成矿元素浓度十分可观,预示了深部存在斑岩铜矿化的可能。此外,国内很多研究机构也在不断探索,相继建立了一些分析方法。在国内实验室自主攻坚的同时,我国学者也通过国际实验平台开展了一些研究工作。如 Shu等(2017)利用单个流体包裹体 LA-ICP-MS 分析技术对白音诺尔铅锌矿开展研究,获取了成矿前辉石、成矿期闪锌矿及成矿后方解石中的流体包裹体元素成分,结合测温数据,揭示出成矿流体与地下水混合是铅锌成矿的主要机制,与碳酸盐岩围岩的水岩反应也促进了这一过程。总体上,虽然国内实验室建成时间尚短,相关自主研究工作仍处于起步阶段,但无论是国外已有的大量成功实践,还是近年来国内已取得的部分成果,都充分说明了单个流体包裹体成分分析在成矿流体来源示踪、金属元素迁移机制、元素配分行为研究,以及成矿机制精细解剖等诸多方面广阔的应用前景。这一新技术加深甚至改变了研究者对过往固有的成岩成矿过程的认知,支持了研究者依据全新的数据对原有模型进行补充和改进。可以预见,单个包裹体 LA-ICP-MS 成分分析技术必将在我国未来十年的流体包裹体研究中大放异彩。

2.4 金刚石压腔及相关水热实验技术

地质流体的活动范围几乎涵盖了地球的各个圈层,一些流体活动及其产物,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。近十年

来,国内学者利用热液金刚石压腔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。观测技术方面,在传统金刚石压腔技术基础上,Ni等(2014)通过改进建立了对更高温压范围内流体电导率的测定方法,将压力范围提高到几个 GPa。此外,Li等(2016)提出了一种改进的热液金刚石压腔方法(HDAC-VT),采用三个柱体使得受力更加均匀,同时采用 LINKAM T95 冷热台使得升降温范围更大、速率更准确稳定。在水热实验方面,Ni 和 Keppler(2012)利用热液金刚石压腔和激光拉曼光谱测定了氧化的岩浆热液中不同条件下 S 的物种,进一步证实了 S^{6+} 物种(主要是 HSO_4^- 和 H_2SO_4)可以在氧化的岩浆热液中与 SO_2 稳定共存,存在并被火山作用直接释放到大气中。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 H 等(2019)利用热液金刚石压腔研究了 Na_2SO_4 - SiO_2 - H_2O 和 Na_2SO_4 - $Nd_2(SO_4)_3$ - SiO_2 - H_2O 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。此外,Li等(2018)通过 $MnWO_4$ - Li_2CO_3 (或 Na_2CO_3)- H_2O 体系水热实验,证实碱金属碳酸盐的存在会影响钨锰矿的溶解度,这一改变可能与碳酸盐溶解产生的高 pH 有关。

2.5 人工合成包裹体技术

实验室环境下合成的人工包裹体可以作为天然包裹体的类似物,用于验证流体包裹体研究相关的假设和校验技术方法的可行性。近十年来,我国学者利用人工合成包裹体技术开展了包括成矿元素溶解度、岩浆热液过程元素配分行为、流体包裹体形成机制等多方面工作,并引入了合成流体包裹体新方法,在流体相平衡和流体包裹体分析标定等领域取得一定进展。

利用高温高压容器在矿物裂隙愈合或硅酸盐熔体淬火过程中合成流体包裹体是对自然界流体包裹体捕获过程的最直观重现。Zhou 等(2016)对高温高压下独居石和磷钇矿在 H_2O - Na - K - Cl - F - CO_2 体系中的溶解行为进行了合成包裹体研究工作,研究表明碳酸岩流体中 Na 和 F 的富集可以提高所有稀土元素的活动性,同时在 F 或 CO_2 存在的情况下 K 的富集可能促进了轻、重稀土元素之间的分馏。另外,Zhou 等(2019)采用拉曼光谱观测了人工合成包裹体中临界点附近水的化学结构,对超临界水的物态提出了新的认识。最近,袁顺达和赵盼捞

(2021)采用在硅酸盐玻璃中合成流体包裹体方法对锡在熔体-流体间的配分系数进行重新标定,一定程度上避免了利用双金属套管开展的传统溶解度实验中体系封闭性的问题。此外,人工合成流体包裹体还被应用到油气研究中,Chen 等(2015, 2016)在接近实际储层温度、压力和原油含量下,在方解石中成功合成了烃类包裹体,实验发现即便很低的水含量及纯原油条件下也可形成烃类包裹体,表明水并不是矿物生长捕获烃类包裹体的必要条件。这一研究还说明在油饱和的碳酸盐储层内流体可与方解石或者灰岩发生反应,这一反应过程可能导致了次生孔隙的形成。

除上述传统合成包裹体技术外,倪培等(2011)在国内首次介绍了一种可以近似类比合成包裹体的融合二氧化硅毛细管新技术,并通过对纯 H_2O 体系,纯 CO_2 体系, H_2O - $NaCl$ 体系和 H_2O - CO_2 体系的毛细管样品进行了显微测温 and 激光拉曼分析,验证了毛细管样品作为流体包裹体测试标样的可行性。随后,丁俊英等(2011)在 $-120 \sim 31$ °C 温度区间内开展了 H_2O - CO_2 体系合成包裹体的流体相平衡过程研究,首次报道了流体包裹体中 CO_2 固相和 CO_2 水溶液相的拉曼光谱实验资料。利用类似的方法,潘君屹等(2012)和 Zhu 等(2015)分别对 Na_2CO_3 - H_2O 体系和 Na_2SO_4 - H_2O 体系人工合成包裹体开展了拉曼定量分析,根据 CO_3^{2-} 离子和 SO_4^{2-} 离子拉曼特征峰强度与离子浓度的正相关关系,建立了适用于天然包裹体定量分析的工作曲线。

2.6 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。然而,一些金属或油气矿床由于缺少合适的定年矿物而难以获取准确的年龄,流体包裹体 $^{40}Ar/^{39}Ar$ 定年法为解决这一难题提供了新的方案(邱华宁和白秀娟,2019)。Bai 等(2013,2018)首次使用真空逐步击碎法对漂塘钨矿中矿石矿物锡石和黑钨矿开展了流体包裹体 $^{40}Ar/^{39}Ar$ 定年,通过对比共生的富 K 长石和云母 $^{40}Ar/^{39}Ar$ 年龄,确定漂塘钨矿的成矿年龄为 $160 \sim 153$ Ma。类似的,Xiao 等(2019)对瑶岗仙钨矿中的黑钨矿、锡石和石英开展了流体包裹体 $^{40}Ar/^{39}Ar$ 定年,最终击碎阶段获得的气体年龄为 $159 \sim 154$ Ma,与前人报导的成矿年龄一致。上述研究表明,流体包裹体 $^{40}Ar/^{39}Ar$ 定年法具有相当的可靠性,并极大地拓展了金属矿床定年样品的选择范围。此外,Qiu 等(2011)利用松辽盆地油气储层中的白垩纪火山岩火成石英开展了其

中富 CH_4 次生流体包裹体的 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 定年,精确限定了松辽盆地天然气成藏年龄。

3 在矿床学研究中的进展

成矿物质的来源、迁移方式和沉淀机制是矿床学研究的核心问题,而流体包裹体研究是揭示成矿物质源-运-储过程必不可少的手段。通过包裹体的研究可以直观获知成矿流体温度、压力、化学成分等一系列信息,从而确定成矿流体的性质、成分、来源和演化,进而揭示矿床成因并建立成矿模式(倪培等, 2018)。近十年来,国内学者通过流体包裹体研究,在成矿流体与成矿机制方面取得了丰硕的成果,现根据主要矿床类型分别列举如下:

3.1 浅成低温热液型矿床

浅成低温热液型矿床是一类与火山-次火山热液活动关系密切的矿床,形成深度浅($<1.5\text{ km}$),成矿温度低($<320\text{ }^\circ\text{C}$),是世界贵金属的主要来源之一,具有重要的经济价值。浅成低温热液矿床可进一步划分为高硫型、中硫型和低硫型,并常见不同类型相互叠加的现象,对其成因类型的详细厘定是此类矿床的重要研究内容之一。浅成低温热液矿床成矿流体演化过程通常包括流体混合、冷却、沸腾、水岩反应或多个过程的复合,金属沉淀的主导机制是研究的难点。另外,浅成低温热液矿床与斑岩型矿床常具有紧密的空间关系,两者之间的成因联系是近年来的研究热点(倪培等, 2020)。

近十年来,在浅成低温热液矿床的研究中,国内学者利用流体包裹体在厘定成因类型,探索成矿机制和评价深部找矿潜力等方面取得了诸多成果。其一,详细厘定了一系列浅成低温热液矿床的成因类型。例如,对我国东南部重要的德化金矿集区开展了系统的流体包裹体研究,结合 H-O、S-Pb 同位素分析,厘定了区内诸如邱村、安村、东洋、下坂等金矿的成因类型,判断安村金矿是一个中硫型矿床,而邱村、东洋、下坂是低硫型矿床(Ni et al., 2018; Li et al., 2018a, 2018b, Li S N et al., 2020);Fan 等(2020)对福建上山岗金矿开展了包裹体研究工作,发现其成矿流体为低盐度($1.4\% \sim 5.3\% \text{ NaCl}_{\text{eqv}}$),从早期至晚期盐度明显降低,结合 H-O 同位素示踪,判断上山岗金矿为中硫型过渡至低硫型的浅成低温热液金矿床;Chi 等(2018)开展了福建悦洋银多金属矿闪锌矿和石英中的流体包裹体研究,发现闪锌矿中包裹体具有由早至晚温度和盐度明显降低的趋势,而与银矿物密切伴生的石英中发现了流体沸腾的证据,认为流体混合是铅锌

沉淀的主要机制,而流体沸腾导致了银的沉淀;Zhai 等(2018)利用流体包裹体、H-O、S-Pb 同位素和数值模拟,提出围岩蚀变和大气降水混入导致了三道湾子浅成低温热液金银锑矿床的大规模成矿。另外,一些研究成功使用大比例尺流体填图重建古流体温度场。例如,Pan 等(2018)对紫金山高硫型铜金矿开展了垂向 $1\ 500\text{ m}$ 范围的流体填图,揭示了古热液通道向东南方向的深部扩展的趋势,并非此前认为的罗卜岭斑岩方向,预示了紫金山深部仍有发现斑岩铜矿化的潜力;Ni 等(2019)在福建德化金矿集区进行了构造蚀变流体填图,结合土壤物化探方法,识别出该区域空间上具有蚀变类型和成矿流体温度场的系统变化,指出邱村矿床北部为该区域古热液中心,其深部具有勘探斑岩型矿床的潜力;Zhao 等(2020)利用流体填图并结合单个包裹体 LA-ICP-MS 分析技术,重建了鲜花岭中硫型浅成低温热液多金属矿勘查区的古流体温度场和成矿流体金属含量演化模型,预示了深部存在斑岩型铜矿化的可能。这些研究实践表明,大比例尺流体填图能够为寻找成矿热液通道和深部斑岩型矿化提供有效指示。

3.2 斑岩型矿床

斑岩型矿床是与斑岩体密切相关的一类矿床,其成矿流体主体为岩浆热液。斑岩型矿床通常具有规模大、品位低的特征,是全球铜、钼、金、银的主要来源之一,同时也是 Re、Se、Te 等关键矿产的重要来源(杨志明等, 2020),其中最富经济价值的类型是斑岩钼矿和斑岩铜矿。

对斑岩钼矿成矿流体的早期认识主要来自于对美国西部典型 Climax 型矿床和分布于环太平洋的 Endako 型矿床的研究。进入本世纪以来,在我国的秦岭-大别地区陆续发现多个大型-特大型斑岩钼矿,如沙坪沟、汤家坪、鱼池岭等,这些矿床体现出了不同于 Climax 型和 Endako 型的构造背景、蚀变和矿化特征。近十年来,针对此类斑岩钼矿床系统开展了流体包裹体研究,完善了对其成矿流体和成矿机制的认识。例如,Chen 和 Wang(2011)在对大别山地区汤家坪钼矿进行的流体研究中识别出包括纯 CO_2 包裹体、 $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 富气相包裹体、含子晶富液相包裹体和低盐度富液相四种包裹体类型,在钼成矿阶段发现流体不混溶现象,提出不混溶是造成金属卸载的主要机制;Ni 等(2015c)在对沙坪沟钼矿的研究中详细划分了四期脉体,在辉钼矿石英脉和多金属硫化物石英脉中均发现了共生的含

CO₂ 富气相包裹体和含子晶包裹体的流体沸腾组合,认为多期流体沸腾造成了钼的超常富集成矿;Li 等(2012)对东秦岭地区鱼池岭斑岩钼矿开展了系统的测温学和成分分析研究,识别出 CO₂ 含量和金属元素的正相关变化关系,为 CO₂ 流体不混溶作用作为一种重要的斑岩型钼矿成因机制提供了直接依据。此外,以富 CO₂ 为特征的成矿流体在大别山地区的千鹅冲、姚冲、南泥湖、东沟等斑岩型钼矿也均有报道(Yang et al., 2015),这些研究表明,秦岭-大别地区的斑岩钼矿的成矿流体总体上为富 CO₂、中高温、中低盐度流体,流体不混溶或沸腾是重要的金属沉淀机制。近年来,在以铜金成矿为主的钦杭成矿带,也陆续发现了一系列斑岩钼矿,如治岭头、桐村、十字头等。Ni 等(2017a)通过对桐村斑岩钼矿的研究,揭示出其成矿流体属富 CO₂ 流体,钼成矿与含 CO₂ 流体的不混溶作用密切相关;而十字头和治岭头斑岩钼矿的研究则揭示出成矿流体为 H₂O-NaCl 体系,不含 CO₂,流体沸腾促进了钼的沉淀(Ni et al., 2017b; Wang et al., 2017)。这些研究表明钦杭成矿带斑岩钼矿的成矿流体和成矿机制可能更加复杂多样。

流体沸腾在斑岩铜矿中亦十分常见,在部分矿床中被认为是主要的金属沉淀机制,如 Li 等(2017)对富家坞斑岩铜矿中多阶段脉体进行了比较研究,结果表明不同的流体包裹体组合共同记录了多阶段的流体沸腾作用;另外一些矿床的研究显示流体沸腾出现在金属沉淀之前,而沸腾后的进一步冷却直接导致了金属沉淀,如 Xiao 等(2012)分析了藏南驱龙斑岩铜矿中典型 A、B 和 D 脉中的流体包裹体,发现早期脉体中记录了流体沸腾,含铜硫化物的大量沉淀发生在进一步冷却至 320~400 °C;另外, Liu 等(2016)对德兴铜厂斑岩铜矿的研究中也认为温度降低导致了辉钼矿和黄铜矿的先后沉淀。对斑岩铜矿的 He-Ar 同位素研究揭示了存在地幔组分的加入,例如三江-红河成矿带铜厂斑岩铜矿硫化物 He-Ar 同位素揭示了地幔组分的存在,更多的地幔组分可能可以增大成矿的规模(Xu et al., 2014)。此外,一些研究揭示出斑岩铜矿成矿石英脉往往具有复杂的内部结构,如 Mao 等(2018)利用阴极发光成像在圆珠顶斑岩铜矿中识别出由早到晚的多期石英世代,从而对成矿流体演化进行限定。

3.3 矽卡岩型矿床

矽卡岩矿床是指矿体产于铝硅酸盐岩(包括侵入岩、火山岩和混合岩等)和碳酸盐岩或其它钙质围岩接触带的矽卡岩及其附近的交代岩中,通过接

触反应交代的方式生成的一类矿床,具有 W、Sn、Cu、Fe、Pb、Zn 等多种金属富集产出。

近年来,我国学者对不同类型矽卡岩型矿床的流体研究揭示了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,并可能存在多期流体脉动;例如, Yang 等(2017)开展了马坑铁矿中磁铁矿期的透辉石和硫化物期的石英、方解石及萤石中的流体包裹体研究,结果显示磁铁矿沉淀过程中存在共生的含子晶包裹体和富气相的包裹体组合,指示了流体沸腾作用,而硫化物期包裹体具有温度、盐度明显降低的趋势,指示了流体混合作用,与 H-O 同位素证据相互印证。另外, Li 等(2019)在程潮高品位矽卡岩型铁矿中识别出三期次进变质阶段的石榴子石和辉石,其中的包裹体均具有高温(>750 °C)、高盐度(>50% Na-Cl_{eqv})及高铁含量特征,提出多期脉动的富铁流体控制了高品位铁矿的形成。对于矽卡岩型铜矿,流体沸腾可能是主导的金属沉淀机制,例如在浙江建德铜矿和云南羊拉铜矿的研究中,主成矿期石英中均发现了大量沸腾包裹体组合(Zhu et al., 2015; Chen et al., 2017);此外, Ren 等(2020)在朗都高品位矽卡岩型铜矿中主成矿期石英中发现了含 CH₄ 包裹体,推测 CH₄ 的存在扩大了流体不混溶区域范围,并将 SO₄²⁻ 还原成了 S²⁻,促进了高品位铜矿化的出现。对于矽卡岩型铅锌矿床,流体混合和水岩反应可能共同主导了金属沉淀。例如, Shu 等(2017)通过研究白音诺尔矽卡岩型铅锌矿的流体成分演化,发现具有较高金属含量的成矿前流体在高温高盐度环境中难以沉淀金属,而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。另外, Fang 等(2015)对东昆仑维宝矽卡岩型铅锌矿的系统测温学研究也揭示了水岩蚀变和流体混合对铅锌成矿的作用。

3.4 造山型金矿床

造山型金矿是在时间和空间上与造山作用密切相关,矿体主要以石英脉或蚀变岩赋存于脆-韧性剪切带和不同时代的变质岩中的一类矿床,是全球金的最重要来源。

近年来,我国学者通过流体包裹体研究,揭示了江南造山带中一系列赋存于韧性剪切带中的金矿属于造山型金矿。例如,在对浙江平水(深部)金矿体、璜山金矿和江西金山金矿的研究中,发现含金石英脉中发育大量富 CO₂ 包裹体并出现流体不

混溶现象,C-O、S-Pb 同位素进一步佐证了成矿流体来源于变质流体,符合造山型金矿的流体特征,流体包裹体压力估算也显示了其形成深度远远大于浅成低温热液金矿床的成矿极限,结合产出于韧性剪切带的地质环境,指出其属于造山型金矿(Zhao et al., 2013; Ni et al., 2015a; Xu et al., 2016)。在此基础上,Ni 等(2015a)根据平水和璜山金矿含矿脉体 400~450 Ma 的成矿年龄和相关构造背景证据,提出在江绍断裂带东段存在一期加里东期造山型金成矿作用。另外,通过系统的成矿流体演化过程的研究,揭示了流体不混溶是金的主要沉淀机制。例如,Zhao 等(2013)详细研究了金山金矿中含金石英脉形成的流体过程,发现成矿前石英脉中只有不含或含少量 CO_2 的流体包裹体,而成矿期包含了富 CO_2 、含少量 CO_2 和不含 CO_2 的三类流体包裹体,共生的富 CO_2 类型和不含 CO_2 类型包裹体具有一致的均一温度,这说明在金沉淀过程中发生了 CO_2 不混溶;Chen 等(2012)对新疆南部的萨瓦亚尔顿金矿进行的研究显示,成矿期的流体包裹体的均一温度较低,但是盐度和 CO_2 含量存在极大的变化范围,指示了 CO_2 不混溶过程;另外,Zhou 等(2015)对小秦岭地区枪马金矿的研究发现,虽然 O 同位素的结果显示成矿期流体为变质流体与大气降水的混合,但是成矿期的石英内含有丰富的流体不混溶现象,推测流体不混溶仍是金的主要沉淀机制。值得注意的是,对于华北克拉通南缘一些金矿床的造山型成因仍存在争议,以熊耳山地区为例,Fan 等(2011)在祁雨沟爆破角砾岩型金矿中识别出大量沸腾包裹体组合,结合稳定同位素研究共同表明金矿化与区内花岗斑岩侵入体具有密切成因联系。此外,胶东半岛作为我国最重要的黄金产地,对其金矿成矿流体的研究备受关注(范宏瑞等, 2016)。虽然这些金矿产出的大地构造背景与造山环境并不相符,可能不属于典型的造山型金矿,但其成矿流体与造山型金矿具有一定相似性。目前研究表明,胶东金矿床如玲珑、三山岛等的成矿流体组分主要为 CO_2 - H_2O - $\text{NaCl}\pm\text{CH}_4$,温度为中低温(200~350 $^{\circ}\text{C}$),盐度小于 10% NaCl_{eq} ,流体不混溶是主要金属卸载机制(Wen et al., 2015, 2016; Guo et al., 2020)。另外,成矿流体可以在很大的垂向范围保持稳定,如 Hu 等(2013)对三山岛垂向 2000 m 范围内金矿化的研究显示流体温度没有明显变化。

3.5 与花岗岩有关钨锡矿床

钨、锡属于战略性关键金属,绝大多数与花岗岩有密切成因联系。我国同时拥有世界第一的钨、

锡储量,具备得天独厚的研究条件。近十年中,国内学者在与花岗岩有关钨锡矿床成矿流体与成矿机制研究方面取得了众多的新成果和新认识。

在钨矿床研究方面,Ni 等(2015b)采用红外显微镜技术,对漂塘、荡坪、大吉山、盘古山等石英脉型黑钨矿床中黑钨矿和共生石英中的原生流体包裹体开展了比较研究,发现黑钨矿和石英中的流体包裹体记录了不一致的流体过程,石英中的流体包裹体可能记录了简单冷却、流体混合与流体不混溶三种过程,而黑钨矿中的流体包裹体只记录了简单冷却这一过程,指示流体简单冷却可能是黑钨矿沉淀的重要机制。此外,在瑶岗仙钨矿和茅坪钨矿的流体研究中,Li W S 等(2018d)和 Chen 等(2018)分别揭示出了类似的流体过程。Pan 等(2019)联合使用了红外显微镜技术、石英阴极发光技术和单个包裹体 LA-ICP-MS 分析技术,精细重建了瑶岗仙钨矿黑钨矿石英脉形成的复杂流体演化历史,揭示出形成黑钨矿和共生石英的流体存在元素成分上的显著区别,表现为黑钨矿成矿流体相比于非成矿流体显著亏损 B、As、S 元素并富集 Sr、Ca,指示黑钨矿沉淀与围岩水压破裂导致的流体沸腾和水岩反应密切相关。Peng 等(2018)研究了大湖塘钨铜矿田的大岭上矿床,对比了黑钨矿、白钨矿、磷灰石和石英中的原生流体包裹体,发现黑钨矿和白钨矿中的流体包裹体均一温度显著高于磷灰石和共生石英,显微测温数据指示了简单冷却机制,S 同位素的数据显示存在大气降水的混入,而白钨矿原位成分分析则揭示了水岩反应是重要的成矿机制,因此该矿床可能具有复杂成因。Wei 等(2019)对西华山钨矿中黄铁矿和毒砂的包裹体进行了 He-Ar 同位素分析,结果发现它们的 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 和 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 的比值远高于地壳平均值,说明来自地幔的组分和热参与了成岩成矿。在成矿模型方面,Chen 等(2018)对茅坪钨矿缓倾斜黑钨矿石英脉进行了系统的空间采样工作,根据野外矿脉产状和不同标高石英和黑钨矿中包裹体显微测温结果,提出了茅坪钨矿“五层楼”结构和对应的流体过程模型。此外,Xie 等(2019)对湘中地区杨家山钨矿开展了成矿年代学、流体包裹体和稳定同位素综合研究,提出杨家山钨矿为一类非常特殊的加里东期石英脉型白钨矿床,流体与富钙围岩反应是造成大规模白钨矿化的主要机制。

在锡矿床研究方面,Cui 等(2019)利用阴极发光技术对小龙河石英脉型锡矿中石英及锡石的成矿期次进行了精细划分,揭示出成矿阶段存在共生的富气相和富含子晶流体包裹体沸腾组合,结合 O

同位素揭示出的大气降水混合,提出流体沸腾和流体混合是锡石的成矿机制;Liu 等(2020)对西岭锡多金属矿床不同阶段流体包裹体开展了测温学研究,结果显示成矿流体温度和盐度从早到晚不断降低,结合 H-O 同位素的变化,揭示出早期单一岩浆流体逐渐与大气降水混合的过程;在对广西大厂矿田高峰锡多金属矿床的流体包裹体研究中,赵海等(2018)发现成矿早期锡石-毒砂-磁黄铁矿阶段主要发育富含 CO_2 和 CH_4 的富气相包裹体,成矿晚期硫化物-硫酸-碳酸盐阶段石英中则仅发育气-液两相富水包裹体,从早到晚,均一温度发生明显降低而盐度未发生明显变化,推测成矿流体可能主要来源于深部砂卡岩阶段富 CO_2 气相流体的冷却收缩,流体冷却过程可能是锡石-硫化物成矿的主要控制因素。

3.6 稀土矿床

稀土矿床通常与碱性岩-碳酸岩伴生,是世界主要的轻稀土来源。近十年来,由于政策倾向和国际形势,稀土矿床受到持续研究关注,国内学者对稀土成矿的认识在不断发展。

碳酸岩流体对稀土成矿起到至关重要的作用,自本世纪初起开始受到极大关注(范宏瑞等,2001)。我国的原生稀土产区主要位于白云鄂博矿集区和川西冕宁-德昌成矿带(范宏瑞等,2020),近十年对此两个成矿带的包裹体研究深化了对成矿过程的认识。白云鄂博矿床成矿过程复杂,经历多期叠加改造,对其成矿过程争议很大。研究者利用包裹体研究碳酸岩的形成过程和成矿过程方面取得了一定的成果。例如,Yang 等(2019)对白云石中包裹体进行研究,结合磷灰石的原位 Sr-Nd-O 同位素和主微量组成,提出岩浆不混溶和岩浆演化共同控制了白云鄂博中的稀土富集过程;Ni 等(2020)在紧邻碳酸岩墙的石英岩中发现了代表碳酸岩浆相关成矿流体的包裹体,Rb-Sr 等时线年龄表明碳酸岩墙侵位于加里东期俯冲背景之下,俯冲过程中释放的含稀土和 CO_2 的流体交代并改造了早期白云岩中矿化,最终形成了超大规模的稀土矿床。另外,针对川西冕宁-德昌成矿带的稀土矿床也开展了丰富的研究。对区内的牦牛坪稀土矿床的流体和熔体-流体包裹体开展的显微测温 and 初步成分分析结果显示,成矿流体属于 $\text{K-Na-Ca-SO}_4\text{-H}_2\text{O-CO}_2$ 体系,认为流体不混溶和冷却对稀土成矿具有重要意义(Xie et al., 2015; Zheng and Liu, 2019)。

近十年来,实验模拟在解析稀土的迁移方面也

取得了较大进展。例如,Cui 等(2019)发现石英的存在可以显著增大高温下硫酸盐的溶解度,促进硫酸根与稀土的络合在流体中进行迁移;Zhou 等(2016)对 $\text{H}_2\text{O-Na-K-Cl-F-CO}_2$ 体系中独居石和磷钇矿的溶解度研究表明碳酸岩流体中 Na 和 F 的富集可以提高所有稀土元素的活动性。

4 在沉积成藏研究中的进展

蒸发岩中的流体包裹体和油气包裹体分别是古表生环境和油气成藏过程的直接记录,是仅有的可直接反映古代沉积环境和成藏作用的流体样品。最近十年,关于蒸发岩中流体包裹体和油气包裹体分别在古环境和油气地质学领域得到了广泛应用,国内研究者对于沉积成藏方面的研究紧追国际前沿,获得了众多新的认识和成果。

4.1 古沉积环境

蒸发岩是保存古环境信息的宝库,蒸发岩中的主要矿物石盐形成于表生环境,具有较好的封闭性,石盐的内部保存的原生流体包裹体记录了原始海洋或盐湖的温度、化学组分和大气成分的信息,能够直接反映古代沉积地质环境和古气候。

Meng 等(2011)研究了四川长宁 2 号井内震旦纪石盐中的原生流体包裹体,发现其主要的均一温度范围在 $(20 \sim 25 \pm 1.0)^\circ\text{C}$ 内,由等容线计算出了四川省震旦纪的海水最高温度在 $(39.4 \pm 1.0)^\circ\text{C}$,根据海水溶解氧与温度、盐度的函数关系,可以推断出埃迪卡拉期的海水中溶解氧含量已经到达了支撑更复杂的多细胞生物演化的阈值;在此基础上,Meng 等(2018)继续研究了奥陶纪石盐中的原生流体包裹体,通过超微化学方法发现原生卤水包裹体流体为 Na-K-Mg-Ca-Cl (富 Ca)体系,填补了重大地质时期海水化学信息的空白。此外,Meng 等(2014)研究了江汉盆地应城凹陷中的石盐包裹体,恢复了古水体成分,并将其与西班牙同期海相地层相比较,发现两者相差甚远,显示该凹陷的盐湖没有受到海侵的影响,属于内陆咸化盐湖。Zhang 等(2016)测得老挝晚白垩世农波组的石盐包裹体的均一温度为 $17.7 \sim 42.3^\circ\text{C}$,对比重建了沉积物海岸的古温度模型。除石盐包裹体外,Shan 等(2015)采样塔里木奥陶系盆地古流体储层中方解石内的流体包裹体来还原古气候,研究发现包裹体的温度、盐度数据集于 101°C 和 $3.5\%\text{NaCl}_{\text{eqv}}$ 附近,具有很高的 HCO_3^- 和变化的 Cl^- 、 SO_4^{2-} 含量,同时具有非常负的 δD 和 $\delta^{18}\text{O}$ 同位素,说明溶洞建造最有可能

由表生大气水侵蚀溶解而成。在实验模拟方面,孟凡巍等(2011)在实验室成功合成了石盐包裹体,测温结果表明,形成于水体表面的漏斗晶中平行包裹体条带和在水底形成的人字晶包裹体条带具有相似的最大均一温度,因此在浅水环境下两种包裹体都可用来反映古气温。

4.2 油气成藏

油气包裹体是存在于油气储层中,被捕获、封闭于与油气过程相关的成岩自生矿物晶格缺陷或碎屑矿物成岩愈合裂隙中的流体样品。油气包裹体研究对深入认识油气成藏机理尤其是油气充注以及成分演化史具有重要的意义(张鼎,2016;杨海军等,2017;王飞宇等,2018),广泛应用于油气勘探中的盆地模拟、油气运移过程重建等方面。

在油气充注研究方面,Tao等(2014)对四川盆地侏罗纪须家河组储层中的流体包裹体的研究发现,包裹体中的气体的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 为 $-16.6\text{‰} \sim -9\text{‰}$,指示其为有机成因,与气田中天然气的碳同位素对比,发现二者之间没有同位素分馏,因此包裹体中的 CO_2 主要来自于源岩的有机物质,少量来自无机成因气,证明了储层的油气注入发生在储层的致密化之后。Chang等(2013)对哈拉哈塘油田中的包裹体进行了研究,根据油气样品气相质谱成分和流体包裹体均一温度的双峰式分布,确定油气储层中有两次独立的油气注入事件。在对巴什托油田油气包裹体的研究中,Cui等(2013)发现包裹体的均一温度主要分布在 $80 \sim 87\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $95 \sim 100\text{ }^\circ\text{C}$ 两个区间,通过重建沉积热演化史,推断两次独立的油气注入事件发生在 $285 \sim 290\text{ Ma}$ 和 $4 \sim 10\text{ Ma}$ 两个时间段内。此外,Song等(2017)对比研究了塔里木盆地与奇地区多个油气储层的油气包裹体,根据等容线计算了对应的捕获温度和压力,结合气相色谱成分结果,重建了区内沉积热演化史中的两期油气运移充注过程,分别为 $80 \sim 95\text{ }^\circ\text{C}$, $415 \sim 429\text{ Ma}$ 和 $115 \sim 130\text{ }^\circ\text{C}$, $2 \sim 8\text{ Ma}$ 。

在生烃过程研究方面,Ping等(2020)以中国东部渤海湾盆地东濮凹陷PS18-1井特稠页岩油为例,在详细的脉体岩相学和油气包裹体荧光光谱及分子成分分析基础上,重建了源岩层系内烃类流体的温压和组分演化历史,从而探讨了超压演化过程中油组分和成熟度变化,证实古超压释放导致的极性组分分析出是稠油形成的一种新机制。另外,Wang等(2020)以渤海湾东营凹陷为例,对有机质页岩中发育的平行层状纤维状方解石脉开展了流

体包裹体研究,发现所有包裹体组合都确切记录了生烃过程的流体超压现象,结束了纹层状烃源岩生排烃阶段水平裂缝的垂向扩张(即纤维状晶体生长)过程中流体压力是否需要超过上覆载荷静岩压力的争论,研究发现一部分脉的扩张是通过附近岩壁的缩窄完成的,可能与 CaCO_3 的溶解与再沉淀相关。

在油气运移研究方面,Li等(2013)对大巴山地区前陆构造带烃源岩微裂隙中纤维状方解石开展了详细的油气包裹体岩相学和测温学研究,揭示出其异常超高压特征,结合C-O同位素反映出的有机流体与浅部流体混合特征以及区内构造演化历史,提出燕山期前陆构造作用导致大巴山褶皱隆起并伴随天然气藏破坏和改造,含烃包裹体纤维状方解石脉正是超高压构造应力驱动天然气排泄的产物。Zhuo等(2014)在库车盆地石盐中发现了油气包裹体,通过大宛齐油田和大北气田中的油气化学性质的对比,发现油气是从蒸发岩内自下而上运移,经过了石盐层,证明存在大规模的碳氢化合物通过岩盐层的过程。陈顺勇等(2015)研究了合肥盆地石炭系-二叠系储层的流体包裹体,发现包裹体均一温度和盐度主要集中在三个不同的温度、盐度区间,结合构造演化、烃源岩发育背景,推测油气主要是在石炭系-二叠系地层内部运移。对于成藏伴生的其他事件,Lu等(2017)系统获取了塔里木盆地顺南地区的碳酸盐岩储层中石英和大颗粒方解石中的流体包裹体温度、盐度和Sr同位素,识别出泥盆纪时期由构造运动引起一次热液硅化事件。

5 学术组织的作用

在本世纪第二个十年间,在中国矿物岩石地球化学学会矿物包裹体专业委员会的带动和引领下,我国流体包裹体研究队伍得以不断发展壮大。学会分别于2012年、2016年、2018年和2020年在杭州、成都、合肥、长春成功召开了第十七、十八、十九、二十届全国包裹体及地质流体学术研讨会,吸引了国内外数以千计从事包裹体研究的专家学者参与并做主题报告,接纳了大量研究生进行口头报告,为分享研究进展,每届会议都编纂了摘要论文集发布并选取部分优秀文献在增刊上发表。值得一提的是,从第十七届会议开始,每届大会主办方通过评选优秀论文,调动了广大学生的积极性;也是从第十七届会议开始,矿物包裹体专业委员会对长期以来致力于我国流体包裹体研究,并做出重要贡献的学者颁发终身成就奖。第十七届授予李兆

麟教授和卢焕章教授,第十八届授予沈昆教授和刘斌教授,第十九届授予张文淮教授和魏家秀研究员,表彰他们一直以来对包裹体事业做出的杰出贡献,鼓励包裹体同行以其为榜样在包裹体科学研究中再创佳绩。除此之外,矿物包裹体专业委员会在中国矿物岩石地球化学学会每两年一次的学术年会,以及隔年间隔召开的“全国矿床会议”和“全国成矿理论与找矿方法学术讨论会”中,均设置专题进行学术讨论交流,推动流体包裹体在成岩、成矿、成藏等领域的发展。在国内会议举办如火如荼的同时,由中国学者创办的 ACORFI(亚洲流体包裹体国际会议)于第二个十年也成功召开四次(ACROFI IV,澳大利亚布里斯班;ACROFI V,中国西安;ACROFI VI,印度孟买;ACROFI VII,中国北京),吸引了包括阿尔及利亚、埃及、澳大利亚、英国、德国、瑞士、意大利、美国、俄罗斯、加拿大、喀麦隆、缅甸、尼泊尔、伊朗、印度以及中国等十余个国家的百余名学者和研究生参会,邀请到了包括 Andrew H. Rankin, Christoph A. Heinrich, Jean Dubessy, Robert J. Bodnar, Maria L. Frezzotti, J. D. Webster, Andrew R. Campbell 等在内的国际包裹体领域权威学者作主题报告及短期课程讲解,促进了国内外包裹体研究同行的交流,为我国和其他亚洲国家学者提供了稳定的展示平台,有力推动了国际流体包裹体研究事业的发展。为了更好地进行国内外学术交流,流体包裹体专委会于 2016 年在 *Journal of Geochemical Exploration* 组织“fluid and melt inclusions”专辑,2018 年在《矿物岩石地球化学通报》组织“流体包裹体与地质流体”专栏。

6 结语与展望

受篇幅所限,本文不能完全呈现我国包裹体领域近十年来的所有研究成果。实事求是的说,我国包裹体研究在理论、技术和应用方面内容丰富、成果众多,特别是在“十三五”期间国家战略性关键金属矿产方向研究工作中,包裹体研究工作得到充分体现,发挥了不可或缺的作用。

近年来,我国流体包裹体研究领域最重要的进展之一,就是自主建立了单个流体包裹体 LA-ICP-MS 成分分析技术。这一关键技术的突破使得我国流体包裹体研究从传统的测温学和拉曼分析进入元素组成的定量分析阶段,使从流体包裹体中获取的有效信息得到大幅提升,从而深刻影响和改变我国现有流体包裹体的研究格局。结合国际上相关研究进程来看,我国基于单个流体包裹体 LA-ICP-

MS 成分分析的研究仍处于起步阶段,在分析技术和研究应用方面都有很大发展空间。在分析技术方面,可在现有四级杆质谱(Q-ICP-MS)基础上进一步开发不同类型质谱仪对单个流体包裹体的分析技术,如利用扇形磁场质谱(SF-ICP-MS)和飞行时间质谱(TOF-ICP-MS)来获取更高的测试精准度和更低的检测限(Wälle 和 Heinrich, 2014; Harlaux et al., 2015),实现对微小(5 μm 以下)包裹体的可靠分析;也可尝试建立多接收质谱(MC-ICP-MS)对流体包裹体中的同位素分析方法(Pettke et al., 2011)。此外,还可进一步完善流体包裹体内标获取方法来提高测试精准度(Sirbescu et al., 2013; Steele-MacInnis et al., 2016)等。在应用研究方面,应充分发挥我国矿产资源优势,着眼于关键金属矿床,尤其是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。可以预见,单个流体包裹体 LA-ICP-MS 成分分析技术必将在下一个十年为我国流体包裹体研究打开全新局面,促进一大批高水平成果的产出。

本文总结的包裹体研究进展主要集中于流体包裹体领域,而作为地质流体中另一大分支的熔体包裹体研究应引起更大的重视。熔体包裹体保存有原始的岩浆成分信息,并记录了各瞬时的岩浆演化信息,在岩石成因研究中独具优势。目前,获取单个熔体包裹体的主微量成分的技术方法已较为完备,该方法提供了相比于全岩地球化学更为丰富的岩浆成分信息,揭示出传统岩石地化手段难以识别的地质过程信息,正日益成为探讨岩浆起源和演化不可或缺的重要依据(Rowe et al., 2011; Laurent et al., 2020)。精确测定熔体包裹体中同位素组成的工作方兴未艾,目前已成功应用 SIMS 和 LA-(MC)ICPMS 开展了熔体包裹体中 H、Li、B、C、O、S、Cl、Sr、Nd、Pb 同位素研究,在揭示地壳深循环、地幔源区不均一性、地壳岩浆混染过程等方面显示出巨大潜力(Rose-Koga et al., 2012; Hartley et al., 2013)。另外,熔体包裹体是揭示岩浆挥发分含量(如 H_2O 、 CO_2 、F、S、Cl 等)至关重要的手段,在研究火山活动及其环境效应方面正发挥着不可替代的作用,为深入认识全球碳-水循环、气候变化和生物灭绝事件等重大关切问题提供了新的视角(Johnson et al., 2011; Capriolo et al., 2020)。尤其值得注意的是,熔体包裹体可以提供珍贵的原始岩浆中成矿元素和重要络合物含量信息,是研究成矿过程的有利手段(Grondahl and Zajacz, 2017)。另外,针对成矿和贫矿系统,开展熔体和初始流体包裹体中成矿

元素、重要金属络合元素含量对比研究尚处于起始阶段 (Audétat, 2019), 需开展更多相关工作建立大数据库, 进而提出判别成矿潜力的熔体-流体地球化学指标。

致谢: 感谢流体包裹体领域同仁的不懈努力和对中国流体包裹体研究的巨大贡献; 感谢中国矿物岩石地球化学学会和郑永飞院士在稿件组织中给予的指导和帮助; 感谢张鑫、赵子豪、孟凡巍在本文撰写过程中提供的帮助。

参考文献 (References):

Audétat A. 2019. The metal content of magmatic-hydrothermal fluids and its relationship to mineralization potential. *Economic Geology*, 114 (6): 1033-1056

Bai X J, Jiang Y D, Hu R G, Gu X P, Qiu H N. 2018. Revealing mineralization and subsequent hydrothermal events: Insights from $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ isochron and novel gas mixing lines of hydrothermal quartzs by progressive crushing. *Chemical Geology*, 483: 332-341

Bai X J, Wang M, Jiang Y D, Qiu H N. 2013. Direct dating of tin-tungsten mineralization of the Piaotang tungsten deposit, South China, by $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ progressive crushing. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 114: 1-12

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

Capriolo M, Marzoli A, Aradi L E, Callegaro S, Dal Corso J, Newton R J, Mills B J W, Wignall P B, Bartoli O, Baker D R, Youbi N, Remusat L, Spiess R, Szabó C. 2020. Deep CO_2 in the end-Triassic Central Atlantic Magmatic province. *Nature Communications*, 11 (1): -1670

Chang X C, Wang T G, Li Q M, Ou G X. 2013. Charging of Ordovician reservoirs in the Halahatang depression (Tarim Basin, NW China) determined by oil geochemistry. *Journal of Petroleum Geology*, 36 (4): 383-398

Chen H Y, Chen Y J, Baker M J. 2012. Evolution of ore-forming fluids in the Sawayaerdun gold deposit in the Southwestern Chinese Tianshan metallogenic belt, Northwest China. *Journal of Asian Earth Sciences*, 49: 131-144

Chen H, Ni P, Chen R Y, Lü Z C, Ye T Z, Wang G G, Pan J Y, Pang Z S, Xue J L, Yuan H X. 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 L L, Ni P, Li W S, Ding J Y, Pan J Y, Wang G G, Yang Y L. 2018. The link between fluid evolution and vertical zonation at the Maoping tungsten deposit, Southern Jiangxi, China: Fluid inclusion and stable isotope evidence. *Journal of Geochemical Exploration*, 192: 18-32

Chen Q, Zhang Z G, Wang Z P, Li W C, Gao X Y, Ni H W. 2019. In situ Raman spectroscopic study of nitrogen speciation in aqueous fluids under pressure. *Chemical Geology*, 506: 51-57

Chen Y J, Wang Y. 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(5-6): 635-655

Chen Y, Ge Y J, Zhou Z Z, Zhou Y Q. 2015. Water, is it necessary for fluid inclusions forming in calcite? *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 133: 103-107

Chen Y, Steele-MacInnis M, Ge Y J, Zhou Z Z, Zhou Y Q. 2016. Synthetic saline-aqueous and hydrocarbon fluid inclusions trapped in calcite at temperatures and pressures relevant to hydrocarbon basins: A reconnaissance study. *Marine and Petroleum Geology*, 76: 88-97

Chi Z, Ni P, Pan J Y, Ding J Y, Wang Y Q, Li S N, Bao T, Xue K, Wang W B. 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 H, Zhong R C, Xie Y L, Yuan X Y, Liu W H, Brugger J, Yu C. 2020. Forming sulfate- and REE-rich fluids in the presence of quartz. *Geology*, 48(2): 145-148

Cui J W, Wang T G, Li M J, Ou G X, Geng F, Hu J. 2013. Oil filling history of the bashituo oilfield in the markit slope, sw tarim basin, China. *Petroleum Science*, 10(1): 58-64

Cui X L, Wang Q F, Deng J, Wu H Y, Shu Q H. 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

Fan H R, Hu F F, Wilde S A, Yang K F, Jin C W. 2011. The Qiyugou gold-bearing breccia pipes, Xiong'er shan region, central China: Fluid-inclusion and stable-isotope evidence for an origin from magmatic fluids. *International Geology Review*, 53(1): 25-45

Fan M S, Ni P, Pan J Y, Ding J Y, Chi Z, Li W S, Zhu R Z, Li S N, Badhe K, Wang J C. 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 J, Chen H Y, Zhang L, Zheng L, Li D F, Wang C M, Shen D L. 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 Sciences*, 104 (5): 1209-1233

Goldstein R H, Reynolds T J. 1994. Systematics of fluid inclusions in diagenetic minerals. *SEPM Society for Sedimentary Geology*, 1-199

Grondahl C, Zajacz Z. 2017. Magmatic controls on the genesis of porphyry Cu-Mo-Au deposits: The Bingham Canyon example. *Earth and Planetary Science Letters*, 480: 53-65

Günther D, Audétat A, Frischknecht R, Heinrich C A. 1998. Quantitative analysis of major, minor and trace elements in fluid inclusions using laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry.

- Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 13(4): 263–270
- Guo L N, Deng J, Yang L Q, Wang Z L, Wang S R, Wei Y J, Chen B H. 2020. Gold deposition and resource potential of the Linglong gold deposit, Jiaodong Peninsula: Geochemical comparison of ore fluids. *Ore Geology Reviews*, 120: 103434
- Harlaux M, Borovinskaya O, Frick D A, Tabersky D, Gschwind S, Richard A, Günther D, Mercadier J. 2015. Capabilities of sequential and quasi-simultaneous LA-ICPMS for the multi-element analysis of small quantity of liquids (pl to nl): Insights from fluid inclusion analysis. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 30(9): 1945–1969
- Hartley M E, Thordarson T, Fitton J G, EIMF. 2013. Oxygen isotopes in melt inclusions and glasses from the Askja volcanic system, North Iceland. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 123: 55–73
- Heinrich C A, Pettke T, Halter W E, Aigner-Torres M, Audétat A, Günther D, Hattendorf B, Bleiner D, Guillong 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 F F, Fan H R, Jiang X H, Li X C, Yang K F, Mernagh T. 2013. Fluid inclusions at different depths in the Sanshandao gold deposit, Jiaodong Peninsula, China. *Geofluids*, 13(4): 528–541
- Johnson E R, Kamenetsky V S, McPhie J, Wallace P J. 2011. Degassing of the H₂O-rich rhyolites of the Okataina Volcanic Center, Taupo Volcanic Zone, New Zealand. *Geology*, 39(4): 311–314
- Laurent O, Björnsen J, Wotzlaw J F, Bretscher S, Silva M P, Moya J F, Ulmer P, Bachmann O. 2020. Earth's earliest granitoids are crystal-rich magma reservoirs tapped by silicic eruptions. *Nature Geoscience*, 13(2): 163–169
- Li J K, Bassett W A, Chou I M, Ding X, Li S H, Wang X Y. 2016. An improved hydrothermal diamond anvil cell. *Review of Scientific Instruments*, 87(5): 053108
- Li J K, Liu Y C, Zhao Z, Chou I M. 2018c. Roles of carbonate/CO₂ in the formation of quartz-vein wolframite deposits: Insight from the crystallization experiments of huebnerite in alkali-carbonate aqueous solutions in a hydrothermal diamond-anvil cell. *Ore Geology Reviews*, 95: 40–48
- Li L, Ni P, Wang G G, Zhu A D, Pan J Y, Chen H, Huang B, Yuan H X, Wang Z K, Fang M H. 2017. Multi-stage fluid boiling and formation of the giant Fujiawu porphyry Cu-Mo deposit in South China. *Ore Geology Reviews*, 81: 898–911
- Li N, Ulrich T, Chen Y J, Thomsen T B, Pease V, Pirajno F. 2012. Fluid evolution of the Yuchiling porphyry Mo deposit, East Qinling, China. *Ore Geology Reviews*, 48: 442–459
- Li R X, Dong S W, Lehrmann D, Duan L Z. 2013. Tectonically driven organic fluid migration in the Dabashan Foreland Belt: Evidenced by geochemistry and geothermometry of vein-filling fibrous calcite with organic inclusions. *Journal of Asian Earth Sciences*, 75: 202–212
- Li S N, Ni P, Bao T, Li C Z, Xiang H L, Wang G G, Huang B, Chi Z, Dai B Z, Ding J Y. 2018a. Geology, fluid inclusion, and stable isotope systematics of the Dongyang epithermal gold deposit, Fujian Province, southeast China: Implications for ore genesis and mineral exploration. *Journal of Geochemical Exploration*, 195: 16–30
- Li S N, Ni P, Bao T, Wang G G, Chi Z, Li W S, Zhu R Z, Dai B Z, Xiang H L. 2020a. Geological, fluid inclusion, and H-O-S-Pb isotopic studies of the Xiaban epithermal gold deposit, Fujian Province, southeast China: Implications for ore genesis and mineral exploration. *Ore Geology Reviews*, 117: 103280
- Li S N, Ni P, Bao T, Xiang H L, Chi Z, Wang G G, Huang B, Ding J Y, Dai B Z. 2018b. Genesis of the Ancun epithermal gold deposit, southeast China: Evidence from fluid inclusion and stable isotope data. *Journal of Geochemical Exploration*, 195: 157–177
- Li W S, Ni P, Pan J Y, Wang G G, Chen L L, Yang Y L, Ding J Y. 2018d. Fluid inclusion characteristics as an indicator for tungsten mineralization in the Mesozoic Yaogangxian tungsten deposit, central Nanling district, South China. *Journal of Geochemical Exploration*, 192: 1–17
- Li W, Xie G Q, Mao J W, Zhu Q Q, Zheng J H. 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 X H, Klyukin Y I, Steele-MacInnis M, Fan H R, Yang K F, Zoheir B. 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
- Liu P, Mao J W, Jian W, Mathur R. 2020b. Fluid mixing leads to main-stage cassiterite precipitation at the Xiling Sn polymetallic deposit, SE China: Evidence from fluid inclusions and multiple stable isotopes (H-O-S). *Mineralium Deposita*, 55(6): 1233–1246
- Liu X, Fan H R, Hu F F, Yang K F, Wen B J. 2016. Nature and evolution of the ore-forming fluids in the giant Dexing porphyry Cu-Mo-Au deposit, Southeastern China. *Journal of Geochemical Exploration*, 171: 83–95
- Lu Z Y, Chen H H, Qing H R, Chi G X, Chen Q L, You D H, Yin H, Zhang S Y. 2017. Petrography, fluid inclusion and isotope studies in Ordovician carbonate reservoirs in the Shunnan area, Tarim basin, NW China: Implications for the nature and timing of silicification. *Sedimentary Geology*, 359: 29–43
- Ma W D, Fan H R, Liu X, Yang K F, Hu F F, Zhao K D, Cai Y C, Hu H L. 2018. Hydrothermal fluid evolution of the Jintingling gold deposit in the Jiaodong peninsula, China: Constraints from U-Pb age, CL imaging, fluid inclusion and stable isotope. *Journal of Asian Earth Sciences*, 160: 287–303
- Mao S D, Duan Z H, Zhang D H, Shi L L, Chen Y L, Li J. 2011. Thermodynamic modeling of binary CH₄-H₂O fluid inclusions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(20): 5892–5902
- Mao S D, Lü M X, Shi Z M. 2017. Prediction of the PVTx and VLE properties of natural gases with a general Helmholtz equation of state. Part I: Application to the CH₄-C₂H₆-C₃H₈-CO₂-N₂ system. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 219: 74–95

- Mao W, Zhong H, Zhu W G, Lin X G, Zhao X Y. 2018. Magmatic-hydrothermal evolution of the Yuanzhuding porphyry Cu-Mo deposit, South China: Insights from mica and quartz geochemistry. *Ore Geology Reviews*, 101: 765–784
- Meng F W, Galamay A R, Ni P, Yang C H, Li Y P, Zhuo Q G. 2014. The major composition of a middle-late Eocene salt lake in the Yuning depression of Jiangnan Basin of Middle China based on analyses of fluid inclusions in halite. *Journal of Asian Earth Sciences*, 85: 97–105
- Meng F W, Ni P, Schiffbauer J D, Yuan X L, Zhou C M, Wang Y G, Xia M L. 2011. Ediacaran seawater temperature: Evidence from inclusions of Sinian halite. *Precambrian Research*, 184(1–4): 63–69
- Meng F W, Zhang Y S, Galamay A R, Bukowski K, Ni P, Xing E Y, Ji L M. 2018. Ordovician seawater composition: Evidence from fluid inclusions in halite. *Geological Quarterly*, 62(2): 344–352
- Ni H W, Keppler H. 2012. In-situ Raman spectroscopic study of sulfur speciation in oxidized magmatic-hydrothermal fluids. *American Mineralogist*, 97(8–9): 1348–1353
- Ni H W, Chen Q, Keppler H. 2014. Electrical conductivity measurements of aqueous fluids under pressure with a hydrothermal diamond anvil cell. *Review of Scientific Instruments*, 85(11): 115107
- Ni P, Li S N, Bao T, Zheng W Y, Wang G G, Xiang H L, Chi Z, Pan J Y, Huang B, Ding J Y, Dai B Z. 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 P, Pan J Y, Huang B, Wang G G, Xiang H L, Yang Y L, Li S N, Bao T. 2018. Geology, ore-forming fluid and genesis of the Qiucun gold deposit; Implication for mineral exploration at Dehua prospecting region, SE China. *Journal of Geochemical Exploration*, 195: 3–15
- Ni P, Pan J Y, Wang G G, Chi Z, Qin H, Ding J Y, Chen H. 2017a. 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: 856–870
- Ni P, Wang G G, Cai Y T, Zhu X T, Yuan H X, Huang B, Ding J Y, Chen H. 2017b. Genesis of the Late Jurassic Shizitou Mo deposit, South China: Evidences from fluid inclusion, H-O isotope and Re-Os geochronology. *Ore Geology Reviews*, 81: 871–883
- Ni P, Wang G G, Chen H, Xu Y F, Guan S J, Pan J Y, Li L. 2015a. 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 Sciences*, 103: 87–102
- Ni P, Wang G G, Yu W, Chen H, Jiang L L, Wang B H, Zhang H D, Xu Y F. 2015c. 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: 1078–1094
- Ni P, Wang X D, Wang G G, Huang J B, Pan J Y, Wang T G. 2015b. 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 P, Zhou J, Chi Z, Pan J Y, Li S N, Ding J Y, Han L. 2020. Carbonatite dyke and related REE mineralization in the Bayan Obo REE ore field, North China: Evidence from geochemistry, C-O isotopes and Rb-Sr dating. *Journal of Geochemical Exploration*, 215: 106560
- Ni P, Zhu X, Wang R C, Shen K, Zhang Z M, Qiu J S, Huang J P. 2008. Constraining ultrahigh-pressure (UHP) metamorphism and titanium ore formation from an infrared microthermometric study of fluid inclusions in rutile from Donghai UHP eclogites, eastern China. *GSA Bulletin*, 120(9–10): 1296–1304
- Pan J Y, Ni P, Chi Z, Yang Y L, Li S N, Bao T, Wang W B, Zeng W C, Xue K. 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 J Y, Ni P, Wang R C. 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 H W, Fan H R, Santosh M, Hu F F, Jiang P. 2020. Infrared microthermometry of fluid inclusions in transparent to opaque minerals: Challenges and new insights. *Mineralium Deposita*, 55(7): 1425–1440
- Peng N J, Jiang S Y, Xiong S F, Pi D H. 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
- Pettke T, Oberli F, Audétat A, Guillong M, Simon A C, Hanley J J, Klemm L M. 2012. Recent developments in element concentration and isotope ratio analysis of individual fluid inclusions by laser ablation single and multiple collector ICP-MS. *Ore Geology Reviews*, 44: 10–38
- Pettke T, Oberli F, Audétat A, Wiechert U, Harris C R, Heinrich C A. 2011. Quantification of transient signals in multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometry: Accurate lead isotope ratio determination by laser ablation of individual fluid inclusions. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 26(3): 475–492
- Ping H W, Li C Q, Chen H N, George S C, Gong S. 2020. Overpressure release: Fluid inclusion evidence for a new mechanism for the formation of heavy oil. *Geology*, 48(8): 803–807
- Qiu H N, Wu H Y, Yun J B, Feng Z H, Xu Y G, Mei L F, Wijbrans J R. 2011. High-precision ⁴⁰Ar/³⁹Ar age of the gas emplacement into the Songliao Basin. *Geology*, 39(5): 451–454
- Ren T, Zhong H, Zhang X C. 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: 103354
- Roedder E. 1960. Fluid inclusions as samples of the ore-forming fluids. *Intern. Geol. Congr. Copenhagen*, 16: 218–229
- Roedder E. 1962. Studies of fluid inclusions; Part 1, Low temperature application of a dual-purpose freezing and heating stage. *Economic Geology*, 57(7): 1045–1061
- Roedder E. 1963. Studies of fluid inclusions; Part 2, Freezing data and their interpretation. *Economic Geology*, 58(2): 167–211
- Rose-Koga E F, Koga K T, Schiano P, Le Voyer M, Shimizu N, Whitehouse M J, Clochiatti R. 2012. Mantle source heterogeneity for South Tyrrhenian magmas revealed by Pb isotopes and halogen contents of olivine-hosted melt inclusions. *Chemical Geology*, 334: 266–279
- Rowe M C, Peate D W, Peate I U. 2011. An investigation into the nature of the magmatic plumbing system at Paricutin Volcano, Mexico. *Journal of Petrology*, 52(11): 2187–2220
- Shan X Q, Zhang B M, Zhang J, Zhang L P, Jia J H, Liu J J. 2015. Paleofluid restoration and its application in studies of reservoir forming: A case study of the Ordovician in Tarim Basin, NW China. *Petroleum Exploration and Development*, 42(3): 301–310
- Shang L B, Chou I M, Burruss R C, Hu R Z, Bi X W. 2014. Raman spectroscopic characterization of CH₄ density over a wide range of temperature and pressure. *Journal of Raman Spectroscopy*, 45(8): 696–702
- Shu Q H, Chang Z S, Hammerli J, Lai Y, Huizenga J M. 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
- Sirbescu M L C, Krukowski E G, Schmidt C, Thomas R, Samson I M, Bodnar R J. 2013. Analysis of boron in fluid inclusions by microthermometry, laser ablation ICP-MS, and Raman spectroscopy: Application to the Cryo-Genie Pegmatite, San Diego County, California, USA. *Chemical Geology*, 342: 138–150
- Song D F, Wang T G, Li M J, Zhang J F, Ou G X, Ni Z Y, Yang F L, Yang C Y. 2017. Geochemistry and charge history of oils from the Yuqi area of Tarim Basin, NW China. *Marine and Petroleum Geology*, 79: 81–98
- Sorby H C. 1858. On the microscopical, structure of crystals, indicating the origin of minerals and rocks. *Quarterly Journal of the Geological Society*, 14(1–2): 453–500
- 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 W C, Heinrich C A, Pettke T, Zhang X C, Hu R Z, Xia B. 2009. Sediment-hosted gold deposits in Guizhou, China: Products of wall-rock sulfidation by deep crustal fluids. *Economic Geology*, 104(1): 73–93
- Sun R, Dubessy J. 2012. Prediction of vapor-liquid equilibrium and *PVTx* properties of geological fluid system with SAFT-LJ EOS including multi-polar contribution. Part II: Application to H₂O-NaCl and CO₂-H₂O-NaCl system. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 88: 130–145
- Sun R, Lai S C, Dubessy J. 2015. Calculations of vapor-liquid equilibria of the H₂O-N₂ and H₂O-H₂ systems with improved SAFT-LJ EOS. *Fluid Phase Equilibria*, 390: 23–33
- Tao S Z, Zou C N, Mi J K, Gao X H, Yang C, Zhang X X, Fan J W. 2014. Geochemical comparison between gas in fluid inclusions and gas produced from the Upper Triassic Xujiahe Formation, Sichuan Basin, SW China. *Organic Geochemistry*, 74: 59–65
- Wälle M, Heinrich C A. 2014. Fluid inclusion measurements by laser ablation sector-field ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 29(6): 1052–1057
- Wang G G, Ni P, Zhao C, Chen H, Yuan H X, Cai Y T, Li L, Zhu A D. 2017. A combined fluid inclusion and isotopic geochemistry study of the Zhilingtou Mo deposit, South China: Implications for ore genesis and metallogenic setting. *Ore Geology Reviews*, 81(2): 884–897
- Wang M, Chen Y, Bain W M, Song G Q, Liu K Y, Zhou Z Z, Steele-MacInnis M. 2020. Direct evidence for fluid overpressure during hydrocarbon generation and expulsion from organic-rich shales. *Geology*, 48(4): 374–378
- Wei W F, Hu R Z, Bi X W, Jiang G H, Yan B, Yin R S, Yang J H. 2019. Mantle-derived and crustal He and Ar in the ore-forming fluids of the Xihuashan granite-associated tungsten ore deposit, South China. *Ore Geology Reviews*, 105: 605–615
- Wei W F, Hu R Z, Bi X W, Peng J T, Su W C, Song S Q, Shi S H. 2012. Infrared microthermometric and stable isotopic study of fluid inclusions in wolframite at the Xihuashan tungsten deposit, Jiangxi province, China. *Mineralium Deposita*, 47(6): 589–605
- Wen B J, Fan H R, Santosh M, Hu F F, Pirajno F, Yang K F. 2015. Genesis of two different types of gold mineralization in the Linglong gold field, China: Constrains from geology, fluid inclusions and stable isotope. *Ore Geology Reviews*, 65: 643–658
- Wen B J, Fan H R, Hu F F, Liu X, Yang K F, Sun Z F, Sun Z F. 2016. Fluid evolution and ore genesis of the giant Sanshandao gold deposit, Jiaodong gold province, China: Constrains from geology, fluid inclusions and H-O-S-He-Ar isotopic compositions. *Journal of Geochemical Exploration*, 171, 96–112
- Xiao B, Qin K Z, Li G M, Li J X, Xia D X, Chen L, Zhao J X. 2012. Highly oxidized magma and fluid evolution of Miocene Qulong giant porphyry Cu-Mo deposit, southern Tibet, China. *Resource Geology*, 62(1): 4–18
- Xiao M, Qiu H N, Jiang Y D, Cai Y, Bai X J, Zhang W F, Liu M, Qin C J. 2019. Gas release systematics of mineral-hosted fluid inclusions during stepwise crushing: Implications for ⁴⁰Ar/³⁹Ar geochronology of hydrothermal fluids. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 251: 36–55
- Xie G Q, Mao J W, Li W, Fu B, Zhang Z Y. 2019. Granite-related Yangjiashan tungsten deposit, southern China. *Mineralium Deposi-*

- ta, 54(1): 67–80
- Xie Y L, Li Y X, Hou Z Q, Cooke D R, Danyushevsky L, Dominy S C, Yin S P. 2015. A model for carbonatite hosted REE mineralisation — the Mianning-Dechang REE belt, Western Sichuan Province, China. *Ore Geology Reviews*, 70: 595–612
- Xu L L, Bi X W, Hu R Z, Tang Y Y, Jiang G H, Qi Y Q. 2014. Origin of the ore-forming fluids of the Tongchang porphyry Cu-Mo deposit in the Jinshajiang-Red River alkaline igneous belt, SW China: Constraints from He, Ar and S isotopes. *Journal of Asian Earth Sciences*, 79: 884–894
- Xu Y F, Ni P, Wang G G, Pan J Y, Guan S J, Chen H, Ding J Y, Li L. 2016. Geology, fluid inclusion and stable isotope study of the Huangshan orogenic gold deposit: Implications for future exploration along the Jiangshan-Shaoxing fault zone, South China. *Journal of Geochemical Exploration*, 171: 37–54
- Yang K F, Fan H R, Pirajno F, Li X C. 2019. The Bayan Obo (China) giant REE accumulation conundrum elucidated by intense magmatic differentiation of carbonatite. *Geology*, 47(12): 1198–1202
- Yang Y F, Chen Y J, Pirajno F, Li N. 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 Y L, Ni P, Pan J Y, Wang G G, Xu Y F. 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
- Zhai D G, William-Jones A E, Liu J J, 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 X Y, Meng F W, Li W X, Tang Q L, Ni P. 2016. Reconstruction of Late Cretaceous coastal paleotemperature from halite deposits of the Late Cretaceous Nongbok Formation (Khorat Plateau, Laos). *Palaeoworld*, 25(3): 425–430
- Zhao C, Ni P, Wang G G, Ding J Y, Chen H, Zhao K D, Cai Y T, Xu Y F. 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 Z H, Ni P, Sheng Z L, Dai B Z, Wang G G, Ding J Y, Wang B H, Zhang H D, Pan J Y, Li S N. 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 X, Liu Y. 2019. Mechanisms of element precipitation in carbonatite-related rare-earth element deposits: Evidence from fluid inclusions in the Maoniuping deposit, Sichuan Province, Southwestern China. *Ore Geology Reviews*, 107: 218–238
- Zhong R C, Li W B, Chen Y J, Yue D C, Yang H F. 2013. *P-T-X* conditions, origin, and evolution of Cu-bearing fluids of the shear zone-hosted Huogeqi Cu-(Pb-Zn-Fe) deposit, northern China. *Ore Geology Reviews*, 50: 83–97
- Zhou L, Mavrogenes J, Spandler C, Li H P. 2016. A synthetic fluid inclusion study of the solubility of monazite-(La) and xenotime-(Y) in H₂O-Na-K-Cl-F-CO₂ fluids at 800 °C and 0.5 GPa. *Chemical Geology*, 442: 121–129
- Zhou L, Mernagh T P, Le Losq C. 2019. Observation of the chemical structure of water up to the critical point by raman spectroscopic analysis of fluid inclusions. *The Journal of Physical Chemistry B*, 123(27): 5841–5847
- Zhou Z J, Chen Y J, Jiang S Y, Hu C J, Qin Y, Zhao H X. 2015. Isotope and fluid inclusion geochemistry and genesis of the Qiangma gold deposit, Xiaolinling gold field, Qinling Orogen, China. *Ore Geology Reviews*, 66: 47–64
- Zhu D L, Zhu Z A, Pan J Y, Ding J Y, Ni P. 2015a. Raman micro-spectroscopic study of sulfate ion in the system Na₂SO₄-H₂O. *Acta Geologica Sinica-English Edition*, 89(3): 887–893
- Zhu J J, Hu R Z, Richards J P, Bi X W, Zhong H. 2015b. Genesis and magmatic-hydrothermal evolution of the Yangla Skarn Cu Deposit, Southwest China. *Economic Geology*, 110(3): 631–652
- Zhuo Q G, Meng F W, Song Y, Yang H J, Li Y, Ni P. 2014. Hydrocarbon migration through salt: evidence from Kelasu tectonic zone of Kuqa foreland basin in China. *Carbonates and evaporites*, 29(3): 291–297
- 陈顺勇, 俞昊, 林春明, 张霞, 曲长伟, 张妮, 倪培, 丁俊英. 2015. 合肥盆地石炭系—二叠系储层流体包裹体特征与油气运移研究. *高校地质学报*, 21(1): 131–137
- 池国祥, 卢焕章. 2008. 流体包裹体组合对测温数据有效性的制约及数据表达方法. *岩石学报*, 24(9): 1945–1953
- 丁俊英, 倪培, 管申进, 王国光. 2011. H₂O-CO₂ 体系融合二氧化硅毛细管样品原位显微激光拉曼光谱研究. *地学前缘*, 18(5): 140–146
- 范宏瑞, 冯凯, 李兴辉, 胡芳芳, 杨奎锋. 2016. 胶东-朝鲜半岛中生代金成矿作用. *岩石学报*, 32(10): 3225–3238
- 范宏瑞, 牛贺才, 李晓春, 杨奎锋, 杨占峰, 王其伟. 2020. 中国内生稀土矿床类型、成矿规律与资源展望. *科学通报*, 65(33): 3778–3793
- 范宏瑞, 谢奕汉, 王凯怡, 杨学明. 2001. 碳酸岩流体及其稀土成矿作用. *地学前缘*, 8(4): 289–295
- 格西, 苏文超, 朱路艳, 武丽艳. 2011. 红外显微镜红外光强度对测定不透明矿物中流体包裹体盐度的影响: 以辉钨矿为例. *矿物学报*, 31(3): 366–371
- 黄惠兰, 常海亮, 谭靖, 李芳, 张春红, 周云. 2015. 共生黑钨矿与石英等多种矿物中流体包裹体的红外显微测温对比研究——以江西西华山石英脉钨矿床为例. *岩石学报*, 31(4): 925–940
- 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
- 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
- 孟凡巍, 倪培, 葛晨东, 王天刚, 王国光, 刘吉强, 赵超. 2011. 实验室合成石盐包裹体的均一温度以及古气候意义. *岩石学报*, 27(5): 1543–1547

倪培,迟哲,潘君屹,王国光,陈辉,丁俊英. 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. 矿物岩石地球化学通报, 37(3): 369-394

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,丁俊英,Chou I M, Dubessy J. 2011. 一种新型人工“流体包裹体”:融合二氧化硅毛细管技术. 地学前缘, 18(5): 132-139

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

潘君屹,丁俊英,倪培. 2012. Na₂CO₃-H₂O 体系人工流体包裹体中 CO₃²⁻ 离子的显微拉曼光谱研究. 南京大学学报(自然科学版), 48(3): 328-335

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

王飞宇,冯伟平,关晶,Chao J C. 2018. 含油气盆地流体包裹体分

析的关键问题和意义. 矿物岩石地球化学通报, 37(3): 441-450

杨海军,张宝收,肖中尧,张鼎. 2017. 塔里木盆地碳酸盐岩储集层烃包裹体研究图集. 北京:石油工业出版社, 1-228

杨志明,侯增谦,周利敏,周怿惟. 2020. 中国斑岩铜矿床中的主要关键矿产. 科学通报, 65(33): 3653-3664

袁顺达,赵盼捞. 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. 中国科学:地球科学, 51(2): 241-249, doi: 10.1360/SSTe-2020-0131

张鼎. 2016. 含油气盆地流体包裹体分析技术及应用 北京:石油工业出版社, 1-299

赵海,苏文超,沈能平,谢鹏,蔡佳丽,甘文志. 2018. 广西大厂矿田高峰锡多金属矿床流体包裹体研究. 岩石学报, 34(12): 3553-3566

(本文责任编辑:刘莹;英文审校:肖保华)

• 亮点速读 •

地质历史时期陆壳成分的演化和风化过程

制约地质历史时期陆壳成分演化和风化过程对于认识地球的宜居性具有重要意义。关于太古代陆壳成分的认识仍存在较大争议。一部分学者认为,太古代早期(35 亿年)的陆壳以镁铁质成分为主,到了晚太古代(25 亿年)才转变为长英质成分。另一部分学者认为,太古代早期至今的陆壳平均成分均为长英质。此外,陆壳风化与长时间尺度的气候变化之间的关系也有待研究。

针对这些问题,英国伦敦帝国理工学院的 Alex G. Lipp 博士与合作者利用 *Sedimentary Geochemistry and Paleoenvironments Project (SGP)* 沉积岩数据库提供的数据,开展了 40 亿年来陆壳成分演化和大陆风化过程的研究。该研究分析了 17472 个沉积岩样品数据,并使用主量元素 (Si, Al, Fe, Mg, Na, Ca, K) 构建了陆壳原岩组成和 风化强度的模型: $x' = UCC + \omega \hat{w} + \psi \hat{P} + E$, [其中, x' 为经过对数变换的成分数据, UCC 为现代上地壳成分, ω 系数代表沉积物所经历的风化强度(值越

高代表风化强度越大), $\hat{w}$ 为总风化向量, ψ 系数代表原岩成分(当原岩相对 UCC 更偏基性时该系数会变成负,反之为正值), $\hat{P}$ 表示相对 UCC 原岩成分的向量, E 为拟合误差]。根据沉积岩数据,作者以 500 Ma 为时间间隔计算了 40 亿年来陆壳原岩的主量元素组成(考虑到太古代样品数量较为稀少,作者将大于 25 亿年的样品作为一个整体进行计算)。

将计算获得的陆壳原岩成分进行投图,作者发现虽然太古代陆壳的整体组成均为长英质,但是太古代相对年轻的陆壳略微更偏镁铁质的成分。其中,计算得到 0~5 亿年的陆壳组成与前人评估的 UCC 组成在误差范围内一致。此外,作者还计算了代表陆壳原岩系数 ψ 的变化,发现太古代至今陆壳整体成分基本保持不变。对于每单位质量的陆壳,富镁、富钙的镁铁质岩石比长英质岩石消耗更多的 CO₂。据此,作者计算了不同时代的 ω - ψ 关系,用以探究 CO₂ 随风化强度 ω 的变化。结果表明,在相同的风化强度下

每单位质量的太古代陆壳比现代陆壳多消耗约 25% 的 CO₂。此外,作者还发现显生宙的风化强度 ω 以 10 Ma 为周期进行波动。

基于上述统计规律,作者认为,由于自太古代以来陆壳的平均成分均为长英质,即每单位质量的大陆地壳通过风化所消耗的 CO₂ 质量几乎保持不变。所以,长时间尺度下(>5 亿年)风化通量的改变并不是由风化强度的变化所引起的,而是由风化蚀变总量的变化而导致。因此,如果要保持长时间尺度下气候的稳态,从地球内部到地表的 CO₂ 去气通量应该与陆壳风化过程的消耗量达到平衡。此外,作者认为显生宙的风化强度 ω 的 10 个百万年的波动周期很难用短时间内硅酸盐风化的负反馈来解释,而该波动可能受到长时间尺度的碳源和碳汇调节,其主要依据为海洋沉积碳酸盐氧同位素 ($\delta^{18}\text{O}$) 与风化强度的协同变化,以及陆地植物在奥陶纪末广泛出现导致的碳汇增加。

[以上成果发表在国际著名地学期刊 *Geochemical Perspective Letters*: Lipp A G, et al. The composition and weathering of the continents over geologic time. *Geochemical Perspectives Letters*. 2021, 17: 21-26. doi: 10.7185/geochemlet.2109.]