

文章编号: 0258-7106 (2000) 03-0265-05

太行山金矿成矿流体的成分 ——显微红外光谱研究

朱永峰 曾贻善 古丽冰

(北京大学地质学系, 北京 100871)

提 要: 太行山金矿中流体包裹体的显微红外光谱研究表明, 金矿成矿流体的化学组成从简单的 $\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$ 、 $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{NaCl}$ 到复杂的 $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{S} + \text{CH}_4$ 和 $\text{CO}_2 + \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$ 体系。首次在太行山金矿的单个流体包裹体中检测到 H_2S 和 CH_4 谱峰对探讨该区成矿流体的演化具有重要理论意义。金矿中存在 3 类物理性质和化学性质截然不同的流体包裹体, 同一样品中几乎同时出现物理性质和化学性质完全不同的两类甚至三类流体包裹体, 说明在流体包裹体被捕获的环境中, 存在相互不混溶的两种或 3 种流体, 并且这些不混溶流体处于强烈的动荡状态中。

关键词: 金矿 成矿流体 红外光谱 太行山

中图法分类号: P617.9 文献标识码: A

太行山地区有许多金矿, 著名的如土岭—石湖、窑沟、上明峪、蔡树庵、大石峪、柴厂金矿等, 这些金矿均与燕山期花岗岩关系密切^[1], 所有矿石属硫化物-石英脉型, 矿脉主要由石英组成, 其中金属硫化物的含量一般在 5% ~ 10% 之间 (局部高达 50% 以上), 以黄铁矿为主, 含少量黄铜矿、磁黄铁矿、闪锌矿、方铅矿、辉银矿等。矿脉常与细晶闪长玢岩脉伴生, 在有些矿区 (如上明峪金矿) 这种细晶闪长玢岩脉本身已构成金矿体。矿体及其围岩均遭受了强烈的钾化、硅化和晚期的碳酸盐化。含金硫化物-石英脉中石英内存在 3 类流体包裹体: 按照流体包裹体在偏光显微镜下的组成特征将其分成 3 种类型: 类型 I 包裹体在室温下由石盐子晶+ 水溶液+ 气泡组成, 这类包裹体数量有限, 且一般为原生包裹体, 位于石英晶体内部独立出现, 形状一般较规则, 呈椭球形和球形, 直径 10~ 28 μm 。类型 II 包裹体在室温下由水溶液+ 气泡两相组成, 这类包裹体分布非常广泛, 有原生的和次生的, 我们尽量选取原生包裹体进行研究, 它们一般独立且无规则地分布在石英晶体内部, 有时围绕类型 I 包裹体出现, 类型 II 包裹体变化复杂多样, 充填度的变化范围很大 (0.3~ 0.9), 大小为 5~ 35 μm 。类型 III 包裹体在室温下由水溶液+ 液态 CO_2 + CO_2 气泡组成, 这类包裹体较稀少, 我们在对 50 多个包裹体薄片的检测中仅找到了 20 多个这种包裹体, 它们一般独立出现, 形状规则呈椭球形或球形, 直径 3~ 15 μm 。类型 I 包裹体的均一温度在 248~ 539 $^{\circ}\text{C}$ 之间变化, 峰值 450~ 500 $^{\circ}\text{C}$ 和 350~ 400 $^{\circ}\text{C}$, 对应盐度 22.5% ~ 41.3% NaCl (峰值 30% ~ 35%)。类型 II 包裹体的均一温度

基金项目: 国家自然科学基金 (编号: 49673193) 资助成果

第一作者简介: 朱永峰, (1965—), 男, 博士, 副教授, 矿床地球化学专业

收稿日期: 1999-04-26; 修订日期: 1999-10-12. 徐川编辑

变化范围较大 (138~ 500℃), 3 个峰值分别为 150~ 200℃、300~ 350℃ 和 400~ 450℃, 对应盐度 0.4%~ 21.2% NaCl (两个峰值为 0.4%~ 5% 和 10%~ 15%)。类型 III 包裹体的均一温度在 168~ 363℃ 范围内变化 (峰值 150~ 200℃), 对应盐度 1%~ 15% NaCl (峰值 1%~ 5%)。本文报道在对上述流体包裹体温压地球化学研究的基础上^[2], 对单个包裹体分别进行显微红外光谱 (FTIR) 研究的结果。

1 类型 I 包裹体的显微红外光谱

类型 I 包裹体由石盐子晶和流体组成, 由于红外光能完全透过 NaCl 晶体, 因此, 这类流体包裹体的红外光谱仅反映出包裹体内流体的组成。类型 I 包裹体的代表性显微红外光谱图 (图 1a) 由 H₂O 和 CO₂ 谱峰组成, 这类包裹体的 FTIR 以 H₂O 谱峰 (波数在 3400 cm⁻¹ 附近^[3]) 为主, CO₂ 谱峰 (波数在 2350 cm⁻¹ 附近^[3]) 的强度变化较大, 许多这类包裹体的 FTIR 中甚至缺失 CO₂ 谱峰, 仅由 H₂O 谱峰组成, 表明类型 I 包裹体中流体成分主要为 H₂O, 其中 CO₂ 的量在较大范围内变化。因此, 类型 I 包裹体的化学组成为 H₂O-NaCl-CO₂。

2 类型 II 包裹体的显微红外光谱

类型 II 包裹体由具有一定盐度 (0.4%~ 21.2% NaCl) 的水溶液和气泡组成。其代表性显微红外光谱图 (图 1b) 由 H₂O、H₂S、CH₄ 和 CO₂ 谱峰组成。C-H 伸缩振动出现在 3100~ 2800 cm⁻¹ 区间, sp³ 杂化的具饱和结构的烷烃的 C-H 伸缩振动频率低于 3000 cm⁻¹, 而 sp² 杂化的具不饱和结构的烯烃或芳烃的 C-H 伸缩振动频率高于 3000 cm⁻¹。将位于 2965 cm⁻¹ 附近的谱峰指认为 CH₃ 非对称伸缩振动, 而 2850 cm⁻¹ 附近的谱峰指认为 CH₂ 的对称伸缩振动^[3]。一般地, CH₂ 和 CH₃ 的伸缩振动有对称和非对称之分, 但如果位于 2920 cm⁻¹ 处的 CH₂ 非对称伸缩振动弱, 则可被位于 2965 cm⁻¹ 附近的 CH₃ 非对称伸缩振动掩盖。同样, 位于 2875 cm⁻¹ 附近的 CH₃ 对称伸缩振动可能被位于 2850 cm⁻¹ 附近的 CH₂ 对称伸缩振动所包含。因此, 图 1b 中仅

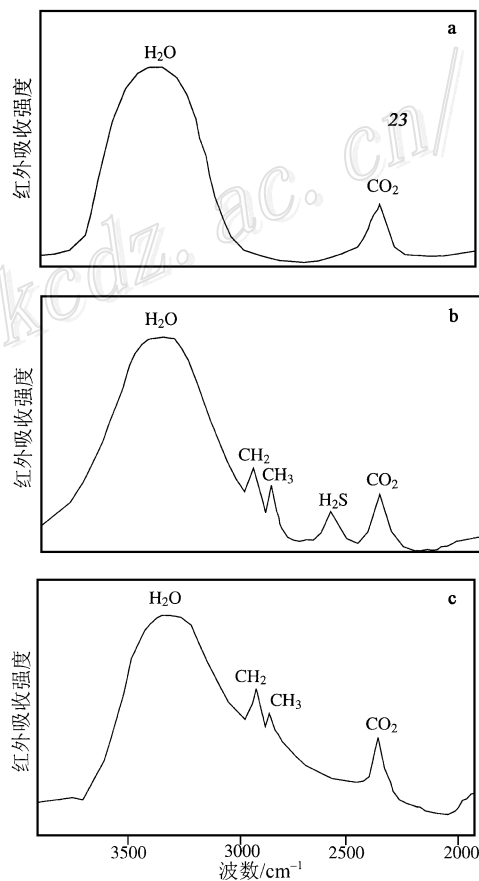


图 1 类型 I、II 和 III 包裹体的显微红外光谱图
Fig. 1. Micro-infrared spectroscopic patterns of Type I, II and III inclusions.

表现出 CH_3 非对称伸缩振动和 CH_2 对称伸缩振动两个谱峰 (CH_4 应该是 CH_2 和 CH_3 谱带所代表的烷烃类组分中的最主要成分, $\text{CH}_4 = \text{H}-\text{H}-\text{CH}_2$ 或/和 $\text{H}-\text{CH}_3$, 红外光谱仅反映出 CH_2 和 CH_3 基团)。

S-H 红外吸收谱带位于 $2688 \sim 2523 \text{ cm}^{-1}$ 区间, 其中 H_2S 气态中的 S-H 吸收谱带位于 $2615 \sim 2627 \text{ cm}^{-1}$ 附近^[3]。因此图 1b 中位于 2620 cm^{-1} 附近的谱峰被指认为 H_2S 存在的标志。

类型II 包裹体的 FTIR 以 H_2O 谱峰为主, CH_4 、 H_2S 和 CO_2 谱峰的强度变化较大, 许多这类包裹体的 FTIR 中缺失 CO_2 和 CH_4 谱峰, 表明类型II 包裹体中流体成分主要为 H_2O 和 H_2S 。因此, 这类包裹体的化学组成为 $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{H}_2\text{S}-\text{CH}_4-\text{CO}_2$ 。

3 类型III包裹体的显微红外光谱

类型III包裹体由具一定盐度 (1% ~ 15% NaCl) 的水溶液、液态 CO_2 和气泡组成。其代表性显微红外光谱图 (图 1c) 由 H_2O 、 CH_4 和 CO_2 谱峰组成, 未发现液态 CO_2 的吸收谱带。第一种可能是因为液态 CO_2 的量在包裹体中占的比例很小, 第二种可能是在包裹体中观察到的液态 CO_2 相实际上不是纯 CO_2 , 而是一种 C-H-O 化合物的混合体, 其中包含大量 C-H 化合物如各种烷烃类。

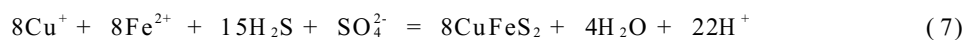
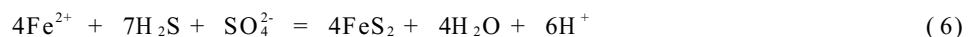
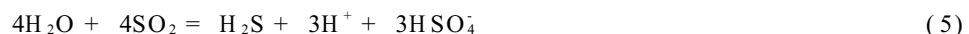
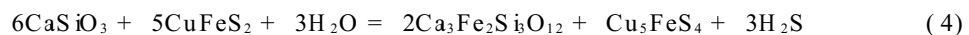
这类包裹体的 FTIR 中 H_2O 、 CH_2 、 CH_3 和 CO_2 谱峰的强度基本相同, 甚至有的包裹体 FTIR 中 H_2O 谱峰的强度低于 CO_2 和 CH_4 谱峰的强度, 表明类型III包裹体中流体成分主要为 CO_2 、 H_2O 和 CH_4 。因此, 类型III包裹体的化学组成为 $\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_4-\text{NaCl}$ 。

4 讨论与结论

太行山金矿中流体包裹体丰富且变化很大, 这表现在包裹体的充填度 (0.3 ~ 0.9)、盐度 (0.4% ~ 41.3% NaCl) 和化学组成上, 流体的化学组成从简单的 $\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$ 、 $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{NaCl}$ 到复杂的 $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{S} + \text{CH}_4$ 和 $\text{CO}_2 + \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ 体系。 CH_4 和 H_2S 组分可能对成矿流体的演化起重要作用^[4-6]。在许多火成岩环境中已检测到含碳氢化合物流体的存在^[4,7], 在一些金矿中也观察到富 CH_4 的流体^[5,8]。太行山金矿中广泛存在的磁黄铁矿表明成矿环境的 f_{O_2} 较低, 而且这种流体属于 C-O-H-S 体系, 组成以 $\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{S}$ 为主。由于 CH_4 能强烈地分配进入气相中^[9], 因此我们观测到的 CH_4 含量仅代表流体中的最低值。

H_2S 和 CH_4 是金矿成矿热液体系的重要组分, 它们的存在与否和相对含量的大小不仅决定着成矿热液体系的物理化学条件 (如 f_{O_2} , Eh, pH), 而且在很大程度上决定着成矿元素的沉淀作用。烷烃类化合物如 CH_4 分解将导致成矿流体的去气作用发生 (反应 1), CH_4 和 H_2S 的氧化也能改变流体的化学组成 (反应 2 和 3), 从而改变流体的物质组成而诱发成矿作用的发生。反应 4~7 是金矿成矿作用过程中经常发生的化学反应, 这些反应控制着成矿溶液的物理化学条件。如在反应 4 中, 降低 H_2S 浓度将导致斑铜矿结晶和黄铜矿溶解 (消失)。温度降低将导致反应 5 向右进行, 使成矿溶液中 H_2S 浓度增加。 H_2S 浓度升高将使反应 6 和 7 向右进行, 分别引起黄铁矿和黄铜矿的结晶。这些矿石矿物的沉淀一般与自然金伴生, 因为自然

金主要赋存在这些矿石矿物的裂隙及缺陷中。因此, CH_4 和 H_2S 是金矿成矿作用发生的重要因素。



直接从单个流体包裹体中检测到 H_2S 和 CH_4 组分的存在, 表明它们在成矿流体中的含量较高。 H_2S 仅在类型II包裹体中被检测到, 而 CH_4 组分在类型II和III包裹体中均出现。类型II包裹体所代表流体向类型III包裹体代表流体的转化过程可能与主要的成矿作用相对应, 这种转变主要表现在流体中 H_2S 组分浓度的降低。 H_2S 组分浓度的降低表明成矿热液中发生了反应4、6和7。

类型III包裹体的分布较局限, 仅在窑沟和蔡树庵金矿中观测到, 而类型I和II包裹体则几乎出现在所有的金矿中。不仅如此, 类型II包裹体的变化较大, 甚至在同一矿脉的石英中, 类型II包裹体的充填度(0.3~0.9)、均一温度(138~550℃)、盐度(0.4%~21.2% NaCl)及化学组成在很大的范围内变化, 其显微红外光谱中 CO_2 和 H_2S 谱峰的强度变化很大。一些类型II包裹体含 $\text{CO}_2 \pm \text{CH}_4$, 而许多这种包裹体不含 $\text{CO}_2 \pm \text{CH}_4$ 。具低充填度(0.3~0.7)的类型II包裹体一般向气相均一, 而具高充填度(0.7~0.9)的向液相均一。同一样品中几乎同时出现物理性质和化学性质完全不同的两类甚至3类流体包裹体, 说明在流体包裹体被捕获的环境中, 存在相互不混溶的两种或3种流体, 并且这些不混溶流体处于强烈的动荡状态中。这种多种流体混合并强烈变化的环境意味着流体包裹体捕获时所处的压力较低, 说明太行山金矿的形成深度较浅, 允许不同性质的流体共存。流体包裹体的这种分布特征意味着金矿成矿环境的复杂性, 这种复杂的成矿环境类似被强烈搅动的沸腾的复杂的热液体系。

参 考 文 献

- 1 朱永峰, 冯克武, 李福民等. 上明峪金矿地质特征及与大河南岩体的关系 [J]. 矿床地质, 1999, 18 (1): 22~ 28.
- 2 朱永峰. 太行山金矿成矿流体: 温压地球化学研究 [J]. 矿床地质, 1998, 17 (增刊): 1003~ 1004.
- 3 吴瑾光主编. 近代傅立叶变换红外光谱技术及应用 [M]. 北京: 科学技术文献出版社, 1994.
- 4 Mumm A S, Oberthur T, Vetter U, Blenkinsop T G. High CO_2 content of fluid inclusions in gold mineralizations in the Ashanti Belt, Ghana: a new category of ore forming fluids? [J]. Mineralium Deposita, 1997, 32: 107~ 118.
- 5 Richards J P, Bray C J, Channer D M DeR, Spooner E T C. Fluid chemistry and processes at the Porgera gold deposit, Papua New Guinea [J]. Mineralium Deposita, 1997, 32: 119~ 132.
- 6 So C S, Yun S T. Jurassic mesothermal gold mineralization of the Samhwanghak mine, Youngdong Area, Republic of Korea: constraints on hydrothermal fluid geochemistry [J]. Econ. Geol., 1997, 92: 60~ 80.
- 7 Frezzotti M L, Vincenzo G D, Ghezzi C, Burke E A J. Evidence of magmatic CO_2 -rich fluids in peraluminous graphite-bearing leucogranites from Deep Freeze Range (northern Victoria Land, Antarctica): Contrib [J]. Mineral. Petrol., 1994, 117: 111~ 123.
- 8 Samson I M, Bas B, Holm P E. Hydrothermal evolution of auriferous shear zones, Wawa, Ontario [J]. Econ. Geol.

- ol., 1997, 92: 325~ 342.
- 9 Hollister L S, Burruss R C. Phase equilibria in fluid inclusions from the Khtada Lake metamorphic complex [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1976, 40: 163~ 175.

CHEMICAL COMPOSITION OF GOLD-FORMING FLUIDS IN THE TAIHANG MOUNTAINS: A FTIR STUDY

Zhu Yongfeng, Zeng Yishan, Gu Libing

(Department of Geology, Peking University, Beijing 1000871)

Key words: gold deposit, ore-forming fluid, FTIR, Taihang Mountains

Abstract

Three kinds of fluid inclusions were studied by using micro FTIR. The results show that the gold-forming fluids evolved chemically from simple $H_2O + NaCl$, $H_2O + CO_2$ and $H_2O + CO_2 + NaCl$ to complex $H_2O + NaCl + CO_2 + H_2O + CH_4$ and $CO_2 + CH_4 + H_2O + NaCl$ systems. This paper reports for the first time the presence of H_2S and CH_4 in the ore-forming fluids in the Taihang Mountains, which is significant in the study of the mineralization in this area. There are three physically different fluid inclusions in the gold deposits. The existence of such different fluid inclusions in the same sample suggests that there exist three kinds of unmixed or coexistent fluids in the environments where the inclusions were trapped, and these unmixed fluids were violently variable.