

雪宝顶钨-锡-铍矿床成矿 流体中CO₂的研究

CO₂ from Fluid Inclusions in Xuebaoding W-Sn-Be Deposit and Its Mineralization Significance

李保华¹ 曹志敏² 李佑国¹ 伊海生¹

(1 成都理工大学地球科学学院, 四川 成都 610059; 2 青岛海洋大学地球科学学院, 山东 青岛 266003)

Li Baohua¹, Cao Zhimin², Li Youguo¹, Yi Haisheng¹

(1 Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, Sichuan, China;

2 Ocean University of Qingdao, Qingdao 266003, Shandong, China)

摘要 雪宝顶钨-锡-铍矿床以盛产晶形完整、色彩瑰丽的白钨矿及罕见的板状绿柱石而著名。矿脉产于印支晚期花岗岩体内及其围岩中,从岩体向围岩,矿脉具有明显的分带性:矿物成分由钠长石、石英、锡石、绿柱石、白钨矿、萤石、水晶;流体包裹体的均一温度从284℃(石英)–275℃(绿柱石)–234℃(方解石)–232℃(白钨矿);盐度 $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 从5.9%(石英)–5.0%(绿柱石)–4.5%(方解石)–3.5%(白钨矿),显示出逐渐降低的变化趋势,表明钨、锡、铍矿化与岩浆活动具有密切的成因联系。矿物中气液H₂O包裹体与含液相CO₂的三相包裹体密切共生,成矿流体属NaCl-CO₂-H₂O体系,并具深源特点。流体中CO₂的大量存在对钨等金属元素的迁移、沉淀起着至关重要的作用。

关键词 绿柱石 白钨矿 包裹体 CO₂ 成矿流体 四川平武

CO₂存在于地球的各个圈层中。近20多年来,CO₂已成为地球科学界与环境科学界共同关注的热点问题(涂光炽,1996)。地质研究,特别是矿物中包裹体研究的许多证据表明,自然界存在的流体是盐水溶液,其中除H₂O以外,NaCl(有时还有KCl、CaCl₂)和CO₂是最主要的成分,因此这种流体可以近似地用NaCl-CO₂-H₂O体系来表示。其中H₂O和CO₂在成矿过程中均发挥了重要作用,但对CO₂的研究程度却远低于H₂O(涂光炽,1996)。近年来,国内外已对CO₂在金矿形成过程中的作用进行了研究(周乃武,1999),但CO₂对其它元素成矿的影响却讨论较少。基于此,本文拟就有关雪宝顶钨-锡-铍矿床成矿过程中CO₂的作用作如下探讨。

1 地质概况

雪宝顶钨-锡-铍矿床位于四川省平武县境内。矿区出露的地层主要为下三叠统菠茨沟组(T_{1b})、中三叠统扎尔山组(T_{2z})、上三叠统侏倭组(T_{3zh})。矿体呈脉状,主要赋存于扎尔山组变质碎屑岩夹碳酸盐岩中。区内出露的岩浆岩以花岗岩为主,花岗岩含WO₃²⁻较高,有的矿脉直接产于花岗岩体内,说明印支晚期—燕山早期岩浆活动与钨、锡、铍矿化有成因上的联系。

矿脉类型有白云母石英脉、白云母长石石英脉两类。这两种脉体常具先后叠加关系,即先形成的不含矿的白云母长石石英脉边缘又叠加了含白钨矿的白云母石英脉。矿脉的边缘一般为白云母,有的为电气石,

矿脉中央为石英和晶洞。矿脉均充填于花岗岩体及其围岩内,自岩体向外,矿物大致具有分带性:钠长石—石英—锡石—绿柱石—白钨矿—萤石—水晶(曹志敏,2002)。锡石和绿柱石可产在花岗岩体的边部,白钨矿只产于矿脉中,并且含白钨矿白云母石英脉,主要赋存于碳酸盐岩或钙质板岩中。虽然花岗岩体中产有较多的石英脉及长英质脉,但只有少数含矿(曹志敏,2002)。

2 包裹体特征

本区矿脉中的绿柱石、白钨矿、石英、方解石中包裹体十分发育,除部分次生包裹体、假次生包裹体沿愈合微裂隙分布外,原生包裹体常呈孤立状、星散状分布,或者成群成带分布。包裹体的形态主要为椭圆状、不规则状,部分呈长条形、六边形等。包裹体大小相差悬殊,最小的小于6 μm ,最大的可达300 μm 以上,一般为10~30 μm 。

根据包裹体的成分和室温下的相态划分出以下几种类型:

(1) 液相 H_2O 包裹体,这种包裹体较为少见,在室温下仅含有一个水溶液相。

(2) 气液 H_2O 包裹体,在室温下这种包裹体中含有液相水和气相水两相,其充填度(即液相体积占整个包裹体体积的百分比)为90%~95%。加热时,气泡在147~343 $^{\circ}\text{C}$ 之间消失,均一成水溶液相;冷冻时,液相凝结成固相冰,回温至-1.5~-3.7 $^{\circ}\text{C}$ 固相冰消融。

(3) 含液相 CO_2 的三相包裹体,其中含有三相,即气相 CO_2 、液相 CO_2 和液相 H_2O 。此类包裹体中 CO_2 相和 H_2O 相的体积分数变化较大。加热时, $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 比值高的包裹体, H_2O 相消失均一为 CO_2 相;而 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 比值低的包裹体, CO_2 相消失均一成 H_2O 相。

对13个样品的均一温度进行了测定,其结果表明:本矿床均一温度变化较大,从147 $^{\circ}\text{C}$ 到343 $^{\circ}\text{C}$,但主要集中在200~310 $^{\circ}\text{C}$ 之间,应属中温范畴。不同矿物的均一温度有一定差异,石英的均一温度变化范围最宽,从157 $^{\circ}\text{C}$ 到343 $^{\circ}\text{C}$;方解石(147~299 $^{\circ}\text{C}$)和白钨矿(164~302 $^{\circ}\text{C}$)的均一温度数据也比较分散;而绿柱石的均一温度(206 $^{\circ}\text{C}$ ~315 $^{\circ}\text{C}$)较为集中。同种矿物中不同包裹体类型的均一温度也不相同,一般来说气液 CO_2 - H_2O 包裹体的均一温度略高于同期形成的气液 H_2O 包裹体的均一温度。如在绿柱石中,31个 CO_2 - H_2O 包裹体的平均均一温度为288 $^{\circ}\text{C}$,37个 H_2O 包裹体的均一温度平均值为261 $^{\circ}\text{C}$ 。在空间上,由岩体向围岩方向,矿物中的包裹体的均一温度从284 $^{\circ}\text{C}$ (石英)—275 $^{\circ}\text{C}$ (绿柱石)—234 $^{\circ}\text{C}$ (方解石)—232 $^{\circ}\text{C}$ (白钨矿)逐渐降低。

用冷冻法测得本矿床包裹体的盐度,其变化范围 $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 为0.8%~15.1%,其中90%以上的数据均在10%以下,而且各种矿物中的包裹体盐度差别不大,特别是绿柱石和白钨矿的包裹体盐度基本一致,主要分布在3%~6%之间,由此可知本矿床包裹体是成矿过程中从不混溶的 CO_2 低盐水体中捕获的。从空间上来看,自岩体向外,矿物中的包裹体盐度从5.9%(石英)—5.0%(绿柱石)—4.5%(方解石)—3.5%(白钨矿),显示出逐渐降低的变化趋势。

3 包裹体中 CO_2 的性状

本矿床的绿柱石、白钨矿、石英、方解石等矿物中都存在大量的 CO_2 - H_2O 包裹体,其中含有气相 CO_2 、液相 CO_2 和液相 H_2O 。冷冻时,液相 CO_2 与液相 H_2O 结合形成二氧化碳水合物($\text{CO}_2 \cdot 5.75\text{H}_2\text{O}$);温度回升时,二氧化碳水合物在0.4~9.6 $^{\circ}\text{C}$ 范围内分解,按 $S=15.52022-1.02342t-0.05286t^2$ (Bozzo等,1973)计算的 CO_2 - H_2O 包裹体的盐度为0.8%~15.1%,盐度数据主要集中在3.0%~5.0%之间。加热时, CO_2 气相逐渐缩小,在12.5~30.5 $^{\circ}\text{C}$ 范围内 CO_2 气相消失而均一成 CO_2 液相。根据Lowry等(1927)的公式: $D_{\text{CO}_2\text{液}}=0.4683+0.001441(t_c-t)+0.1318(t_c-t)^{1/3}$,求得 CO_2 的密度为0.580~0.844 g/cm^3 。继续加热, CO_2 - H_2O 包裹体在202~305 $^{\circ}\text{C}$ 范围内完全均一为 H_2O 溶液相(部分 CO_2 - H_2O 包裹体完全均一为 CO_2 相)。在Schwartz(1989)的 X_{CO_2} 、 CO_2 相体积百分数(40 $^{\circ}\text{C}$ 时)、 CO_2 相密度、完全均一温度关系图和 X_{CO_2} 、 CO_2 相体积百分数(40 $^{\circ}\text{C}$ 时)、完全均化时压力关系图上,获得 CO_2 - H_2O 包裹体中 CO_2 相体积百分数为25%~28%,完全均化时的压力,即最小捕获压力为90~120 MPa。

4 CO₂的来源

一般来说,成矿流体中的碳主要有 3 个来源,即地幔(岩浆)、沉积碳酸盐岩及岩石中的有机质(胡瑞忠等,1993)。为了探讨雪宝顶钨-锡-铍矿床成矿流体中CO₂的来源,我们分析了绿柱石、白钨矿、石英中流体包裹体的He、Ar、C、O等同位素组成。其特征为:

(1) ³He/⁴He比值变化范围为(1.91±0.02)×10⁻⁸~(9.6±0.6)×10⁻⁸,石英的⁴⁰Ar/³⁶Ar比值为1559±8,白钨矿的⁴⁰Ar/³⁶Ar比值为351±1。地幔柱型(P型)源区(热点地区深部的富集地幔),流体的³He/⁴He比值约为6×10⁻⁵,⁴⁰Ar/³⁶Ar为350。洋中脊玄武岩型(M型)源区(洋中脊拉斑玄武岩下面的亏损地幔)的³He/⁴He比值为1.1×10⁻⁵,⁴⁰Ar/³⁶Ar为2×10⁴。大气圈型(A型)源区的³He/⁴He比值为1.4×10⁻⁶,⁴⁰Ar/³⁶Ar比值为295.5。地壳型(C型)源区:³He/⁴He比值低于A型值,⁴⁰Ar/³⁶Ar可变(曹荣龙等到,1995)。由此可以看出本区成矿流体中的稀有气体具有壳源特征,可能有幔源流体混入。

(2) 流体包裹体碳同位素组成变化范围很小, $\delta^{13}\text{C}$ 从-6.0‰~-5.0‰,极差为1.0‰,平均值-5.4‰。这与沉积碳酸盐岩来源和有机碳来源的 $\delta^{13}\text{C}$ 有明显的差别,而与岩浆成因碳同位素组成相近。Deines(1992)认为,只有在碳酸盐与地幔硅酸盐矿物达到氧同位素平衡条件下,其碳同位素组成才可能保持地幔的碳同位素组成。根据 $\delta^{18}\text{O}$ 挑选出符合条件的30个来自世界各地的相应数据,他认为碳酸岩的 $\delta^{13}\text{C}$ 平均值为-5.4‰,标准偏差为±0.2‰。

(3) 地幔的氧同位素值变化范围较小。Kyser(1986)总结了地幔包体、镁铁质熔岩和深成橄榄岩的 $\delta^{18}\text{O}$ 值,认为地幔的 $\delta^{18}\text{O}$ 值为5‰~7‰;Eiler等(1977)测得洋岛玄武岩橄榄石斑晶的 $\delta^{18}\text{O}$ 值为5.0‰~5.4‰;Ohmoto(1986)给出的原生水的 $\delta^{18}\text{O}$ 值也在这个范围内(王先林等,2000)。本矿床流体包裹体的 $\delta^{18}\text{O}$ 值变化范围11.7‰~14.2‰,极差2.4‰,平均12.5‰。低于Taylor(1967)提出的海相灰岩的 $\delta^{18}\text{O}$ 值(22‰~30‰),而接近上述岩浆成因碳酸岩的氧同位素组成。

5 CO₂在钨成矿过程中的作用

大量资料证实,地幔流体成分为C-H-O体系,即CO₂和H₂O为地幔流体的主要成分。本矿床成矿流体为NaCl-CO₂-H₂O体系,它主要来自地壳深部,并混有地幔流体。深部流体中的CO₂对成矿物质上升运移起着至关重要的作用(涂光炽,1996)。

众所周知,成矿元素主要以Cl、S的络合物形式被搬运,少数金属是碳酸盐络合物形式迁移,如铀可呈碳酸铀酰形式运移。成矿实验证实,CO₂及其化合物对钨的迁移起重要作用(刘英俊等,1984)。在黑钨矿溶解实验中,含碳酸盐的水溶液使矿物溶解度大幅度增加。由于在高温高压的热液中,高浓度的CO₂不仅使钨在溶液中含量增高,也能使Fe²⁺、Mn²⁺和Ca²⁺等沉淀剂在溶液中保持稳定,因此CO₂对钨的迁移具有重要意义。

在还原高温条件下,CO₂和金属钨能生成挥发性很强的羰基络合物W(CO)₆(刘英俊等,1984)。Ю.А.波尔谢夫斯基等(1979)认为在CO₂的高压下,钨最可能的搬运方式是络阴离子(WO₄²⁻),相应的阳离子沉淀剂Ca²⁺、Mn²⁺、Fe²⁺可以存在于溶液中,并一起进行搬运。于是CO₂成了矿物沉淀作用的主要调节器,在这种情况下,裂隙带中当压力降低时,热液将失去CO₂,从而导致上述成分的溶液化学稳定性的降低,并从中结晶出白钨矿(Ю.А.波尔谢夫斯基,1979)。

CO₂对钨的迁移所起的作用也表现在对钨的溶解度的稳定状态的维持方面。例如在350℃条件下,H₂WO₄最大溶解度的pH值小于6,只有保持溶液的这一性质,才能使钨的络合物稳定迁移。因此,成矿流体中CO₂的大量存在可使溶液保持弱酸性或近中性条件,这种作用可以用下列反应加以说明:CO₂(g)+H₂O(l)=H⁺+HCO₃⁻,从而可维持CO₂-H₂O体系中钨的溶解状态。在成矿流体运移过程中,由于压力降低,CO₂逸出,使流体中的H⁺浓度降低,加之成矿流体与碳酸盐岩围岩发生反应,导致钨的络合物失稳而形成白钨矿。

6 小 结

(1) 雪宝顶钨-锡-铍矿床呈脉状产于印支晚期花岗岩体内及其碳酸盐岩或钙质板岩围岩中。从岩体向围岩, 矿脉的矿物成分具有明显的分带性: 钠长石—石英—锡石—绿柱石—白钨矿—萤石—水晶; 包裹体均一温度和盐度也有从高到低的变化规律, 反映出钨、锡、铍矿化与岩浆活动具有密切的成因联系。

(2) 绿柱石、白钨矿、石英、方解石中含有大量的流体包裹体, 其中气液 H_2O 包裹体、气液液 CO_2-H_2O 包裹体共存, 均一温度一致, 而且 CO_2/H_2O 相比大的 CO_2-H_2O 包裹体完全均一于 CO_2 相, CO_2/H_2O 相比小的 CO_2-H_2O 包裹体完全均一于 H_2O 相, 这说明本矿床包裹体是在不混溶环境中捕获的。

(3) 包裹体He、Ar、C、O同位素研究表明, 雪宝顶钨-锡-铍矿床成矿流体可能主要来自深部, 与岩浆活动有关。印支晚期—燕山早期, 由于区内深大断裂活动及扬子西缘上地幔射气作用, 导致上地壳硅铝质活化, 并发生花岗岩体侵位。在花岗岩浆演化晚期形成富含 CO_2 和成矿元素的流体, 当其运移到碳酸盐岩裂隙带时, 由于压力降低, CO_2 逸出, 导致钨的络合物失稳而沉淀。

参 考 文 献

- 波尔谢夫斯基 IO. A. 1979. 不同成因类型钨矿床中白钨矿的氧同位素研究[J]. 地质地球化学, 7(12).
- 曹荣龙、朱寿华. 1995. 地幔流体与成矿作用[J]. 地球科学进展, 10(3).
- 曹志敏, 等. 2002. 雪宝顶绿柱石-白钨矿脉状矿床富挥发份成矿流体特征及其示踪与测年[J]. 中国科学 (D辑), 32(1).
- 胡瑞忠, 等. 1993. 华南花岗岩型铀矿床成矿热液中 ΣCO_2 来源研究[J]. 中国科学 (B辑), 23(2).
- 刘英俊, 等. 1984. 元素地球化学[M]. 北京: 科学出版社.
- 涂光炽. 1996. 关于 CO_2 若干问题的讨论[J]. 地学前缘, 3 (3-4).
- 王先彬, 等. 2000. 地幔流体的稳定同位素地球化学综述[J]. 地质地球化学, 28(3).
- 周乃武、李连山. 1999. 论 CO_2 在金成矿过程中的作用[J]. 黄金学报, 1 (3).
- Bozzo A T, Chen J R and Barduhu A J. 1973. The properties of the hydrates of chlorine and carbon dioxide: Internet Symposium on Freshwater from the see[J]. 4th Heidelberg, Sept. 9~14, 3: P437~451.
- Deines P. 1992. Mantle carbon: concentration, mode of occurrence and isotopic composition[A]. In: schidlowski M, et al. (eds). Early Organic Evolution: Implications For Mineral And Energy Resources. Berlin: Springer- verlag, 133~146.
- Lowry H H and Erickson W R.. 1927. The densities of coexisting liquid and gaseous carbon dioxide and the solubility of water in liquid carbon dioxide[J]. J. Am. Chem. Soc., 49: 2729~2734.
- Schwartz M O. 1989. 利用低温测量法测定 CO_2-H_2O 包裹体的相体积[J]. Mineralium Deposita, 1: 43~47.