

湖南芙蓉锡多金属矿床流体包裹体地球化学研究*

Fluid inclusion studies of the Furong tin-polymetallic deposit in Hunan Province

双燕^{1,2}, 毕献武¹, 胡瑞忠¹, 彭建堂¹, 苏文超¹, 李兆丽^{1,2}, 袁顺达^{1,2}

(1 中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550002; 2 中国科学院研究生院, 北京 100039)

SHUANG Yan^{1,2}, BI XianWu¹, HU RuiZhong¹, PENG JianTang¹, SU WenChao¹, LI ZhaoLi^{1,2}
and YUAN ShunDa^{1,2}

(1 State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, Guizhou, China; 2 Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

摘要 湖南芙蓉锡多金属矿床是中国最近发现的具有巨大找矿潜力的锡矿田, 本文对白蜡水矿区和狗头岭矿区中主要的4种矿化类型(矽卡岩型、蚀变花岗岩、锡石硫化物型、云英岩型)进行了系统的流体包裹体研究, 研究表明: 该矿床中流体包裹体类型复杂, 包括富含CO₂包裹体、气液包裹体、含子晶包裹体和气相包裹体。成矿流体为富含CO₂、CH₄等挥发分的高盐度、高温度的岩浆期后热液, 成矿流体压力为1800~179bar。锡成矿过程早期曾发生过流体不混溶和沸腾作用。CO₂相的分离导致热液流体的pH值升高, 低盐度、低温大气降水的混入, 导致成矿流体的温度进一步降低和锡石的沉淀。

关键词 芙蓉锡矿; 流体包裹体; 成矿流体演化; 低盐度富含CO₂的高温热液流体; 高盐度的Na-K-Ca-Cl-HCO₃⁻-H₂O±CO₂的热液流体

湖南芙蓉锡多金属矿床位于南岭成矿带中段, 是近年来发现的具有巨大找矿潜力的锡矿田, 与东坡、香花岭、柿竹园等大型矿田构成了千里山—骑田岭有色金属矿集区, 是南岭有色、稀有金属成矿带的重要组成部分。有关该矿床的成矿背景及矿化类型前人进行了大量的研究工作, 在找矿区位、类型、规模等方面取得了重要的进展。蔡锦辉(2004)、李桃叶(2005)及汪雄武(2004)等曾对该矿床开展了有关成矿流体性质以及来源的研究工作, 但他们的研究工作局限于白蜡水矿区, 对于成矿流体性质以及演化缺乏系统的研究。本文分析了芙蓉矿田不同矿化类型中流体包裹体和稳定同位素的特征, 总结了不同成矿类型成矿流体的地球化学特征, 探讨了成矿流体的演化及成矿机制。

1 矿区地质背景

芙蓉矿田地处华夏、扬子两大内陆板块碰撞拼贴带与郴州—邵阳走滑型构造岩浆带的交汇部位(邓松华2003), 赋矿围岩为石炭纪的石磴子组(C_{1s})和二叠纪的栖霞组(P_{1q}), 主要岩性为碳酸盐岩夹粉砂岩、砂岩及砂泥质、硅质岩。矿区褶皱、断裂构造发育, 以北东向为主导, 次为东西向和南北向, 其中区域性北东向断裂控制了锡矿带的分布, 次级断裂控制了矿体的形态、产状和规模。矿区内岩浆活动频繁, 复式岩体的主体芙蓉单元和菜岭单元于燕山早期侵位于石炭纪—二叠纪灰岩和二叠纪—三叠纪砂页岩中(郑基俭, 2001; 毛景文, 2004; 朱金初, 2003; 付建民, 2004), 岩性主要为中粒斑状角闪石黑云母二(钾)

*本文受中国科学院知识创新工程重要方向项目(编号: KZCX3-SW-125)、国家自然科学基金项目(编号: 40373020)、中国科学院“西部之光”人才计划项目和中国科学院“百人计划”项目的资助

第一作者简介 双燕, 女, 1981年生, 博士生, 从事成矿流体地球化学研究。通讯作者: 毕献武, 女, 1967年生, 研究员, 矿床地球化学专业
E-mail: bixianwu@vip.gyig.ac.cn

长花岗岩、细粒斑状黑云母钾(二)长花岗岩。燕山晚期有少量花岗斑岩及细粒二云母正长花岗岩脉侵入(郑基俭2001)。

芙蓉矿田已发现矿产20余种(魏绍六, 2002), 以Sn、W为主, 次有Mo、Bi、Cu、Pb、Zn等, 矿区矿体主要产于骑田岭复式岩体南部接触带, 矿化类型复杂, 已鉴定的矿化类型有7种, 其中具有经济意义的矿化类型主要是矽卡岩型、蚀变花岗岩型和云英岩型。目前, 在芙蓉矿田已发现不同类型的锡矿脉(体)50多条(个), 其中以19号和10号矿体规模最大, 90%以上的锡都集中在这两个矿体中(毛景文, 2004), 因而一直是前人研究的重点。19号矿脉是区内最大的矿脉, 是矽卡岩型矿化的代表。矿体位于二叠系栖霞组碳酸盐岩与花岗岩体的接触带部位, 矿物成分复杂, 矿物组合为透辉石-钙铁辉石、钙铁榴石-钙铝榴石、符山石、硅灰石、绿云母、透闪石-阳起石、黑云母、绿泥石、方解石、萤石和石英, 金属矿物有锡石、磁铁矿、磁黄铁矿、黄铁矿及少量黄铜矿、方铅矿和毒砂。在矽卡岩中常见穿插有较晚期的锡石硫化物脉, 脉石矿物主要是石英, 含有少量的萤石方解石, 金属矿物主要是锡石、黄铁矿, 有少量黄铜矿、方铅矿和闪锌矿。10号矿体是区内第二大矿脉, 是蚀变花岗岩型的代表。矿体分布于花岗岩中, 普遍发生绢云母化和绿泥石化, 矿物成分较简单, 非金属矿物有绿泥石、绢云母、长石、石英及少量萤石。金属矿物以锡石为主, 另有少量的黄铜矿、方铅矿、闪锌矿等。随着进一步的探矿工作的开展, 云英岩型矿化类型的资源潜力逐渐引起重视(许以明2000), 目前已发现的矿脉已接近10条, 其中以3号和55号为代表, 矿体赋存于花岗岩体南部的接触带附近, 主要矿物组合为白云母或绢云母和石英, 含有少量绿泥石、黄玉、方解石, 金属矿物有锡石、黄铁矿、毒砂、黄铜矿等。

2 流体包裹体分布特征

研究样品分别采自芙蓉矿田白蜡水矿区19号矿体、10号和31号矿体和狗头岭矿区3号和55号矿体, 笔者挑选了成矿早期的矽卡岩型矿石、云英岩型矿石、蚀变花岗岩型矿石到成矿晚期的锡石硫化物型矿石、无矿石英方解石脉中的石英、方解石、萤石样品进行了系统的流体包裹体研究。

芙蓉矿区流体包裹体形态规则, 个别萤石中可见卡脖子现象, 个体较小(4~30 μm , 多为6~15 μm , 萤石中可见40~100 μm)。多呈孤立分布或不规则分布, 少数包裹体沿裂隙或愈合裂隙分布, 根据室温下包裹体特征以及冷冻过程中相态的变化可分为4种: CO₂包裹体(I型)、气液包裹体(II型)、含子晶包裹体(III型)和气相包裹体(IV型)。其中I型包裹体根据CO₂相产状科分为Ia型(室温下含液相CO₂、气相CO₂和液相水的三相包裹体)和Ib型(室温下含气相CO₂和液相水的两相包裹体)。I型包裹体主要分布于云英岩型矿石中, 在锡石硫化物中少有分布, 蚀变花岗岩中分布有极少量的Ia型包裹体和较多的Ib型包裹体。II型包裹体广泛分布于各个成矿阶段, 是最主要包裹体类型。III型包裹体主要分布于矽卡岩和蚀变花岗岩中, 在云英岩和锡石硫化物中少有分布, 根据子矿物类型可分为IIIa型和IIIb型, 其中IIIa型包裹体的子矿物主要为NaCl、KCl、CaCl₂和少量碳酸盐, 与I型包裹体共生, 表明流体可能发生不混容现象。IIIb型子矿物子晶具有极高的双折射率, 主要分布在后期无矿萤石中, 为捕获早期形成的方解石颗粒。IV型包裹体含量较少, 主要分布于成矿早期的矽卡岩型矿石、云英岩型矿石、蚀变花岗岩中, 可见其与含子晶包裹体共生, 在云英岩中常见气液包裹体气液比变化较大, 充分说明在流体演化过程中曾发生沸腾作用。

3 分析方法和结果

流体包裹体的显微测温分析是在英国Linkam THMSG600冷热台上进行的, 利用Linkam THMSG600冷热台配带的PVT计算软件对流体包裹体进行了盐度以及密度的计算, 含子晶包裹体根据NaCl子晶融化的温度计算盐度。选取了代表性的流体包裹体在英国Renishaw in Via Reflex型激光拉曼光谱仪上进行了气液相及部分子晶的成分分析。以上分析测试工作均在矿床地球化学国家重点实验室完成。

3.1 显微测温、盐度以及压力计算结果

芙蓉矿田流体包裹体研究表明,成矿流体的性质为中高温、中-高盐度的热液流体,含有CO₂、CH₄等挥发分,与其它地区的锡多金属矿床成矿流体性质基本相似(Heinrich, 1990),据包裹体初熔温度和子晶类型,成矿流体属于Na-K-Ca-Cl-HCO₃⁻-H₂O±CO₂热液体系。矽卡岩成矿阶段均一温度集中在450~520℃间,盐度w(NaCl_{eq})集中在20%~49%间,成矿流体属于高盐度热液流体。蚀变花岗岩成矿阶段成矿流体以高盐度的热液流体为主,含有少量的CO₂。而云英岩成矿流体主要为富含CO₂、CH₄等挥发分的高温流体,流体均一温度为147~490℃。成矿流体演化到锡石硫化物成矿阶段,流体温度盐度呈降低的趋势,均一温度主要集中在150~330℃间,少量包裹体均一温度为360~428℃,盐度w(NaCl_{eq})多低于10%,I型包裹体含量较少,表明成矿流体中CO₂含量较低。流体包裹体岩相学研究表明,在矽卡岩、蚀变花岗岩和云英岩中富含子晶的包裹体常与富含CO₂的包裹体和气相包裹体密切共生,均一温度范围也基本一致,表明锡成矿过程早期曾发生过流体不混溶和沸腾作用。根据Schwartz(1989)CO₂包裹体的相图和Zhang(1987)提出的温度压力计算公式获得芙蓉矿田成矿流体压力为1800~179 bar,变化范围较大,进一步暗示成矿流体演化过程中曾发生过减压沸腾现象。

不同矿化类型中普遍存在着与无矿后期脉石矿物中温度盐度等性质相似的低温、低盐度流体,反映了成矿过程中混入了大量的雨水或沉积水,流体性质为不含CO₂的NaCl水溶液。

3.2 激光拉曼分析

笔者对各个类型的典型包裹体进行了激光拉曼光谱分析,结果显示包裹体液相成分中除了出现宽泛的H₂O波谱外,还出现了碳酸根的特征峰值(1086.52),表明成矿流体中HCO₃⁻的存在。包裹体的气相成分比较简单,主要是H₂O、CO₂和少量的CH₄。矽卡岩中以CH₄、H₂O为主,含有少量的CO₂,而云英岩中以CO₂为主,含有一定的CH₄和H₂O。蚀变花岗岩和锡石硫化物中主要成分是H₂O,含有少量的CO₂,基本没有CH₄。稀土元素和同位素资料表明芙蓉锡矿成矿流体主要来源于骑田岭花岗岩体分异的岩浆期后热液(双燕等,2006;李兆丽,2006)。笔者对花岗岩中包裹体的气相成分也进行了激光拉曼光谱分析,结果表明包裹体中不含CH₄,主要是CO₂和H₂O,因此成矿流体源并不能提供热液流体中的CH₄。CH₄可能是由于成矿过程中CO₂氧化SnCl₂时形成,发生反应: $4\text{SnCl}_2^0 + \text{CO}_2^0 + 6\text{H}_2\text{O} = 4\text{SnO}_2 + \text{CH}_4^0 + 8\text{HCl}$ 。

4 讨论和结论

锡在热液体系中搬运、迁移的载体主要是氯的络合物,在高盐度的热液矿床成矿流体体系中锡的搬运主要以SnCl₂的形式进行运移,存在少量的SnOHCl、NaSnCl₃、NaSnOHCl₂等(Taylor et al., 1993)。锡的络合物在搬运过程中,由于流体的温度、盐度的降低,pH和氧逸度的升高,Sn²⁺被氧化成Sn⁴⁺,生成锡石(SnO₂)而沉淀成矿(Wilson, 1986)。流体的混合对于锡的成矿作用也起着重要作用,温度较低的低盐度流体与高温、高盐度的岩浆热液流体的混合作用是导致锡石沉淀的最有效的机制(Heinrich, 1990)。

流体包裹体研究表明芙蓉矿体成矿流体主要属于高盐度流体,说明锡主要是以SnCl₂的形式搬运迁移的。汪雄武(2004)研究发现骑田岭岩体中发育大量的硅酸盐熔融包裹体、CO₂流体包裹体、高盐度流体包裹体、H₂O-CO₂流体包裹体,说明岩浆侵入后,岩浆分异结晶过程中能够分异出富含CO₂的高盐度岩浆期后热液流体。随着成岩一成矿作用的进行与演化,岩浆期后热液流体发生不混溶作用,导致富CO₂相流体的分离,使得热液流体的pH值升高(Schwartz, 1990),同时经过围岩循环的低盐度、低温度大气降水的混入,导致成矿流体的温度进一步降低和锡石的沉淀。pH值的升高和大气降水的混入是导致芙蓉矿田成矿作用产生的有效机制。矽卡岩形成过程中Sn²⁺的氧化产生的酸与围岩发生酸中和作用,有利于锡石的沉淀,从而使得矽卡岩中具有较高的锡的品位。而蚀变花岗岩和云英岩阶段长石的蚀变会导致流体的pH升高有利于锡石的沉淀(Heinrich, 1990)。锡石硫化物阶段流体温度盐度明显降低,表明低温流体的进一步混入,促进了金属硫化物的形成。

致谢 野外工作中得到湖南省地矿局湘南地质勘察院的大力支持,室内分析测试和计算得到中国科

学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室苏文超博士和秦朝建的悉心指导,对此一并致以诚挚的谢意!

参 考 文 献

- 蔡锦辉, 韦昌山, 蔡孙明慧, 等. 2004. 骑田岭白腊水锡矿床成因探讨[J]. 大地构造与成矿学, 28(1): 45~52.
- 邓松华, 徐惠长, 刘阳生, 等. 2003. 湖南千里山-骑田岭矿集区大地构造环境与矿物组合的关系[J]. 华南地质与矿产, (4): 51~55.
- 付建民, 马昌前. 2004. 湖南骑田岭岩体东缘菜岭岩体的锆石SHRIMP定年及其意义[J]. 中国地质, 31(1): 96~100.
- 李桃叶, 刘家齐. 2005. 湘南骑田岭芙蓉锡矿田流体包裹体特征和成分[J]. 华南地质与矿产, (3): 44~49.
- 李兆丽. 2006. 锡成矿与A型花岗岩关系的地球化学研究——以湖南芙蓉锡矿田为例[D]. 中国科学院研究生院博士学位论文.
- 毛景文, 李晓峰, Bernd L, 等. 2004. 湖南芙蓉锡矿和有关花岗岩的⁴⁰Ar-³⁹Ar年龄及其地球化学动力学意义[J]. 矿床地质, 23(2): 164~175.
- 双燕, 毕献武, 胡瑞忠, 等. 2006. 芙蓉锡矿方解石稀土元素地球化学特征及其对成矿流体来源的指示[J]. 矿物岩石, 26(2): 57~65.
- 汪雄武, 王晓地, 刘家齐, 等. 2004. 湖南骑田岭花岗岩与锡成矿的关系[J]. 地质科技情报, 23(2): 1~12.
- 魏绍六, 曾钦旺, 许以明, 等. 2002. 湖南骑田岭地区锡矿床特征及找矿前景[J]. 中国地质, 29(1): 67~75.
- 许以明, 候茂松, 廖兴钰, 等. 2000. 郴州芙蓉矿田锡矿类型及找矿远景[J]. 湖南地质, 19(2): 95~100.
- 郑基俭, 贾宝华. 2001. 骑田岭岩体的基本特征及其与锡多金属成矿作用关系[J]. 华南地质与矿产, (4): 50~57.
- 朱金初, 黄革非, 张佩华, 等. 2003. 湘南骑田岭岩体菜岭超单元侵位年龄和物质来源研究[J]. 地质论评, 49(3): 245~252.
- Heinrich C A. 1990. The chemistry of hydrothermal tin (-tungsten) ore deposition[J]. Economic Geology, 85: 457~481.
- Schwartz M O. 1989. Determining phase volumes of mixed CO₂-H₂O inclusions using microthermometric measurements[J]. Mineralium Deposita, 24(1-4): 43~47.
- Taylor J R and Wall V J. 1993. Cassiterite solubility, tin speciation, and transport in a magmatic aqueous phase[J]. Economic Geology, (88): 437~460.
- Wilson G. A. 1986. Cassiterite solubility and metal-chloride speciation in supercritical solutions[D]. Ph.D thesis, John Hopkins University, Baltimore, Maryland.
- Zhang Y G and John D F. 1987. Determination of the homogenization temperatures and densities of supercritical fluids in the system NaCl-KCl-CaCl₂-H₂O using synthetic fluid inclusions[J]. Chemical Geology, 64: 335~350.