

我国一锑矿石膏中异常包体的发现及其成因的初步研究

何 知 礼

(北京钢铁学院)

一、前 言

矿物包体作为成矿介质的样品和译解成矿作用的密码,在矿床学和其他地质学领域中有着广泛用途。例如它有助于解决成矿物质的来源、迁移、富集条件及矿床成因和找矿勘探等方面问题。

1979年,我国一锑矿在一个溶洞中发现一个极美丽的石膏晶洞,大小为 $15 \times 7 \times 2.7$ 立方米左右。洞中丛生着一些罕见的巨大石膏晶体,有的倒挂洞顶,有的平地拔起或横卧洞壁(图版1)。晶体长约1米,最长者2.4米。晶体中有丰富的单相液态包体及一些气液比^①不定的气-液包体,最大的气-液包体长达40厘米。对洞中五块晶体的气-液包体作了研究。镜下详细观察了近百块薄片,测定了气液比,进行了均化法、爆裂法及冷冻法实验。对个别样品进行了气相分析。对一些包体按图解法进行了温度计算。研究表明:这些气-液包体是典型的异常包体。但它们有时可能被误认为是正常成因而进行温度测定,并据此可导出一些与热液成因有关的错误结论。

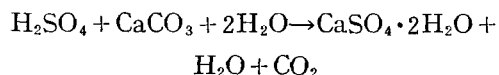
二、地 质 概 况

该矿位于滇桂黔地台黔西南凹陷带。区内有锑矿、萤石矿与黄铁矿矿床。出露地层为下二叠统茅口灰岩(P_1m)和龙潭煤系(P_1l)、上二叠统大厂层(P_2d)、玄武岩($P_2\beta$)及第四纪坡积层。石膏洞发现于 P_1m 顶部与 $P_2\beta$ 底部的大厂层第二带(P_2d^2)中。 P_2d^2 的下部为粘土角砾岩,是锑矿的主要产出部位,上部为蒙脱石粘土岩,有黄铁矿脉产出。 $P_2\beta$ 为黄铁矿体的主要产出层位,尚有黄铜矿、辉铜矿等硫化物及方解石脉。石膏晶洞中见有崩落的大小不等的石灰岩块,其上也长满了石膏晶体。

本区气候温和、雨量丰富、构造发育,矿床中富含黄铁矿、黄铜矿、辉锑矿等硫化物,这些因素有利于氧化。但矿床上部围岩为玄武岩及大厂层,透水性较差,地下水的纵向循环

① 指气-液包体中气泡容积(V_1)与整个包体容积(V)之比,相当于包体中气相的充填度或气-液包体中气相的百分含量。

不甚显著。目前,近地表处可见辉锑矿氧化的产物黄锑矿及黄铁矿等硫化物氧化后形成的褐铁矿。并且围岩中分布有方解石,特别是晶洞中见有石灰岩崩落块等,说明石膏是硫化矿床氧化带产物,是在开放系统中,在常温常压下形成的。实际上,晶洞中正生长着的石膏实测温度仅为十余度。晶体的形成与下列作用有关:



H_2SO_4 来源于矿床上部的黄铁矿及其他有关硫化物的氧化。

所研究的晶体均为燕尾双晶、接合面为(100)。柱面多发育,主要为(120)、(110)及(010)等(表1)。

石膏晶体的一般特征 表 1

序号	标本号	矿物	双晶情况	颜色	透明度	晶体长 (cm)	棱面宽 (cm)
1	G-01	石膏	燕尾双晶	无色	透明	>20	2.5
2	G-02	石膏	燕尾双晶	乳白色	半透明	>16	3.5
3	G-03	石膏	燕尾双晶	无色	透明	>23	2.5
4	G-05	石膏	燕尾双晶	无色	透明	>24	2
5	G-05	石膏	燕尾双晶	乳白色	半透明	>27	2.5

三、包体特征及测试结果

1. 一般特征

石膏中有三类包体^[3]: ①单相液态包体。约占包体总数的90%以上,尤其在无色透明晶体中更是如此。它们多平行解理展布,呈长管状或负晶形,有的呈三角形(平行三组解理方向相交而成的缺陷),如图版2、4、6所示。②液态包体——低比容气-液包体。其中气体含量<50%,一般多呈管状、柱状,也有的呈负晶形或三角形。它们平行一组或两三组解理分布(图版2、4、6)。③气态包体——高比容气-液包体。其气体含量>50%。这类包体较少,一般可大于数个微米或数十个微米或更大。管状包体,镜下有的长达数个毫米。平行解理方向的晶格缺陷,为包体的生成提供了空间条件。上述三种包体,可同时出现在同一晶体、同一生长带上。有时在一些管状包体分布处,在一个单项液态包体旁边,紧挨着另两类包体,如图版2、6所示。这些包体的最大特征是气液比变化很大(0—65%)。

2. 均化法实验

对两个标本的两块薄片分别进行了均化法实验。G-02标本的一块薄片管状气-液包体,当加热时,气泡在包体内移动,并在84℃时消失,然后石膏迅速脱水不透明。同样,对G-05的一块薄片一个较大气-液包体进行加热,约在90℃均化成液相,而在108℃左右,标本亦因脱水完全不透明了。

3. 爆裂法实验

经实验其爆裂温度约在108—128℃左右(图版3为其爆裂曲线之一)。此温度值与石膏的脱水有关,而不能反映矿物形成的温度条件。

4. 按图解法计算温度

设这些气-液包体是正常成因,其中气泡也非 CO_2 而是一般蒸气。我们又已测出包体的盐度一般为百分之几(详后),那么,就可按因格松图解测定这些石膏的形成温度。如包体测定结果所得数据正确(表2),按包体1、3、5、6号的图解温度所示,则这些晶体岂非成了高温产物?!然而,这绝对不可能。如前所述,石膏在80—90℃即可开始脱水,它们不可能

形成于更高的温度条件下。而且3号包体的上侧为2号包体,其图解温度仅为50℃左右。3号包体的下侧为4号包体,它是单项液态包体,表明矿物形成于冷水溶液或低于50℃的温水溶液。在同一晶体同一生长带上,竟然同时出现象征冷水沉积、低温热液,甚至气成的包体是不大可能的。显然,这些气-液包体(单相液态包体除外)绝非正常成因,所获得的是来自异常气-液包体的假信息。

5. 盐度测定

对含气-液包体较多的标本G-02中的一些气-液包体,进行了盐度测定(表3)。所研究的四个包体的冰点与盐度较近似,平均盐度为7.5%。(工作是在中国科学院地质研究所谢奕汉同志的帮助下进行的)。

在冷冻过程中,有时气泡和液相之间的接触面先出现冰块;有时在-50℃左右,气泡迅速收缩而“成”冰块。但其他液相部分未见明显变化。在回温过程中,在分别达其冰点前的瞬间,冰块液化并流向四周,同时气泡立即复原,其位置虽略有变动,但气液比不变。

用贝克线法研究,包体中气相的折光率小于液相的折光率,后者又小于石膏的折光率。

研究表明,实际上可能是液相结冰膨胀挤压了气泡,并在气泡位置出现冰块(该处因折光率不同易观察),而非气泡冷成冰块。所得盐度是液相的盐度。但从气泡在49—55℃收缩并出现冰状物,似暗示这些气泡可能为CO₂。气相色谱分析证实,气泡含有微量的CO₂。

四、石膏气-液包体的成因

从前述石膏形成的方程式中可知:在石膏形成过程中,将同时形成H₂O与CO₂。显然,石膏形成时也就有可能捕获它们。所捕获的H₂O与CO₂就分别成为包体中的液相与气相。这和过去发现和研究过的钟乳石与石笋中的气-液包体的来源相似,是化学分解成因的产物,是含CO₂包体。此推论正确与否,关键在于证明这些包体中的气泡是否为CO₂。而气相色谱分

石膏中某些气-液包体按

图解法所获温度

表 2

标本号	包体号	包体形状	包体大小 (mm)	气液比 (V _l /V)	图解温度 (℃)	包体类型	注
	1	管状	0.23	0.56	425	气态	
G-02	2	管状	0.34	0.015	50	液态	位于3号包体上侧(图版6)
	3	管状	0.20	0.59	430	气态	
	4	管状	0.19	0.00		单相液态	位于3号包体下侧(图版6)
G-05	5	似板块	0.04	0.30	340	液态	
	6	板条状	0.042	0.60	332	气态	

石膏晶体中气-液包体的

盐度测定结果

表 3

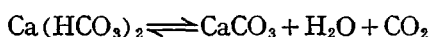
包体号	冰点 (℃)	盐度 (%)	包体形态	备 注
1	-4.2	7.0	负晶形	在-50℃±气泡收缩并在其位置出现冰块,其他液相部分未见明显变化。直至-130℃仍如此。回温至4.2℃,冰块迅速液化流向四周,气泡立即扩大复原
2	-4.05	8.0	柱状	在-49℃时,该包体及视域中另一包体的气泡突然收缩,并在气泡位置出现冰块。在-4.95℃时,冰块液化流向四周,气泡立即复原
3	-7.4	11.5	三角形	在-50℃时,气泡突然收缩呈香蕉状冰块,在-7.4℃±冰块液化,同时气泡立即复原
4	-6.2	9.5	长管状	在-55℃±气泡收缩,其两端出现冰块,直至-90℃时其他液相部分未见明显变化。回温至-6.2℃冰块完全液化流向四周,气泡立即复原
平均盐度 (%)				7.5

析已初步证实此问题。测试前作过预热处理,以排除吸附作用可能带来的气体。因此,这些CO₂不大可能来自空气。

石膏解理发育,溶解度又大,自然可想到:包体是否起源于包体密封后又产生过流体的流失与加入?或包体形成后,其壁腔是否被水溶液溶解而出现了气泡?但事实并非如此。首先,这些包体在冷台上反复降温与升温,在温差达80—160℃的情况下,当恢复正常温度后,气泡亦随之复原。有时其气泡在包体中位置略有变动,但气液比不变,这是流失作用或加入作用无法解释的。其次,要是气泡来源于上述溶解作用,则包体壁腔必有弯曲溶蚀现象。然而在镜下对大量包体观察结果,几乎所有气-液包体壁腔都较平直,很少见有溶蚀迹象。此外,同一生长带上相邻包体间气液比相差很大(图版2、6),这也是溶蚀作用所不能解释的。这些气泡也不可能是水蒸气,否则,它们应基本符合因格松图解。

总之,已有各种数据和现象表明:这些气-液包体中的气泡可能是CO₂。关于这些异常包体起源于化学分解作用是有一定根据的。

关于钟乳石和石笋中气-液包体的发现及其成因,在作者另一些论著及《包体矿物学》一书中已有较详叙述^[2]。1977年发现这些异常包体^[1]后,作者曾论证其形成与下列作用有关:



并认为其中的液相与气相分别为H₂O与CO₂,是一种典型的化学分解成因的异常包体。随后,用Ba(OH)₂反应法进行定性分析,证明其气泡为CO₂。最近,我们又进一步用气相色谱法进行定量分析(承中国地质科学院代测),再次确认其为CO₂或主要含CO₂,并证实其液相为水溶液。这些包体,是否呈单相液态包进去后再分解的?可能性不大。首先,若包进去后再分解,则差不多每个包体都应分解(形成条件相似)。可是,为何这些矿物中除异常气-液包体外,尚有不少未分解的单相液态包体?其次,若捕获后再分解,由于同一晶体同一生长带上,成矿溶液近似,且处于密封条件下,则其同时形成的同种气-液包体的气相百分含量应相似。而且,应基本符合按Ca(HCO₃)₂分解方程式计算的结果。根据标准状态作近似计算如下:

$$\begin{array}{ccccccc} \text{因为} & \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 & \rightleftharpoons & \text{CaCO}_3 \downarrow & + & \text{H}_2\text{O} & + & \text{CO}_2 \uparrow \\ & 1\text{M} & & 18 \times 10^{-3}\text{L} & & & & 22.4\text{L} \end{array}$$

$$\text{所以包体中气相百分含量} = \frac{22.4\text{L}}{22.4\text{L} + 18 \times 10^{-3}\text{L}} = 99.9\%$$

但实际观察和测定结果,气相百分含量不仅相差很大,且远小于上述计算值(99.9%)。这充分说明,它们不是呈单相液态被包进去后再分解的,而是在分解过程中被捕获的。

最后,石膏中的异常气-液包体与钟乳石、石笋中的气-液包体略有不同之处,仅在于石膏中的气-液包体,在其包体总数中所占比例小,而单相液态包体较多。原因何在?尚不太清楚。这是否与钟乳石和石笋形成过程中经历过胶体溶液阶段(较易吸附或捕获CO₂等气体)有关,尚待进一步研究。另外,还可能与下列因素有关:Ca(HCO₃)₂的溶解度大,石灰岩地区地下水中Ca(HCO₃)₂的浓度高,钟乳石与石笋的形成较快。因此,伴随其形成而分解出的CO₂较易被捕获。正因其形成较快,其中包体的形状与排列均不大规则。而石膏的形成较慢,因硫化物氧化形成H₂SO₄的过程较慢,地下水中H₂SO₄的浓度可能较小,石膏的形成速度自然慢一些。这种较慢速的生长过程,使得其中包体的排列与形状都较规则。而且,它

还可使石膏形成过程中同时形成的 CO_2 气体能有从容时间分离干净和逸出。所以石膏中纯液态包体较多, 而含 CO_2 的气-液包体较少。

五、结 论

1. 我国这一锑矿次生石膏中的气-液包体, 是典型的异常成因包体, 不能用于包体测温学、测压学及包体矿物学的一般测试研究。

2. 这些石膏是硫化矿床氧化带的产物, 是常温常压下形成的。其中分布的大量单相液态包体可视为正常成因包体, 它们指示这些石膏晶体起源于冷水溶液。

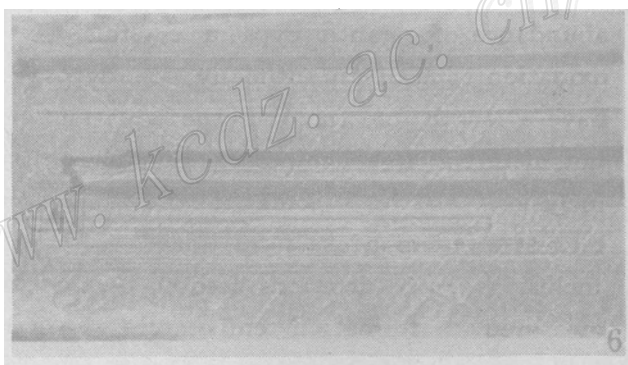
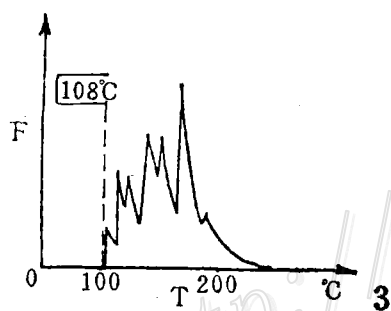
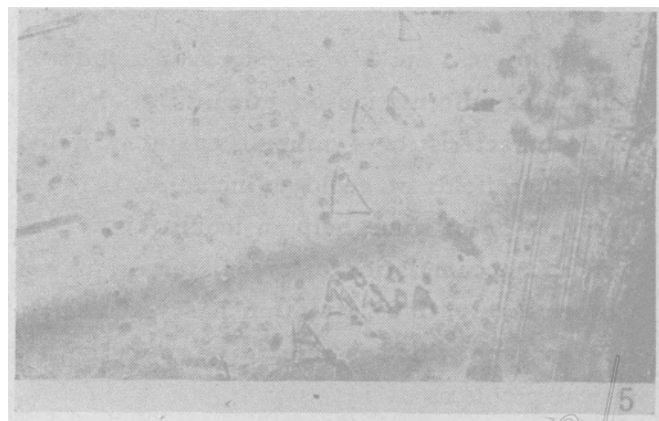
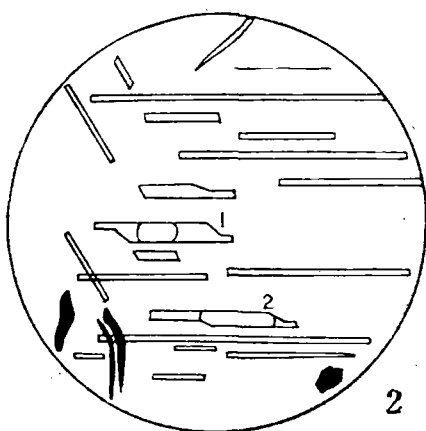
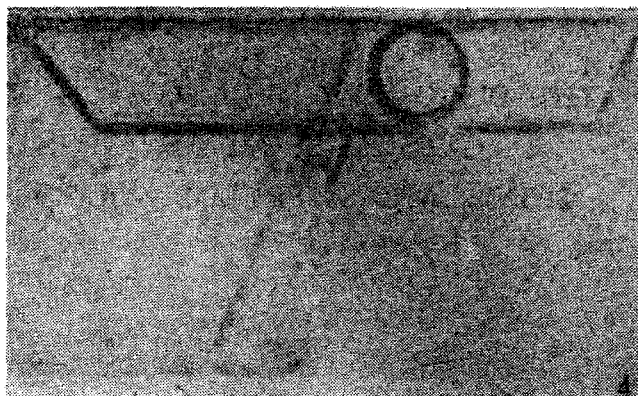
3. 石膏中的这些异常气-液包体的起源, 与钟乳石和石笋中发现的气-液包体类似。它们都是化学分解成因的产物, 其中的液相为水溶液, 而气相为 CO_2 。

4. 研究结果暗示: 自然界还可能还有其他类似化学分解成因的异常包体。也许, 凡是由于复分解而形成的矿物, 若其形成过程中同时有 H_2O 与 CO_2 等气体分出, 均有可能形成这类包体。

本工作是在我院有关领导和各单位同志大力支持下进行的。特别要感谢贵州冶金地质勘探公司郭文波、某锑矿李启望、北京第三研究所蒋桂玉、中国科学院地质研究所谢奕汉、中国地质科学院魏家秀及我院刘正果、陈希廉、袁怀雨等同志的热情帮助。

参 考 文 献

- [1] 何知礼 1981 钟乳石中气-液包体的发现及其初步研究 科学出版社
- [2] 何知礼 1982 包体矿物学 地质出版社
- [3] 何知礼 1982 矿物包体分类问题及其意义——一种新的包体分类方案 矿床地质 第二期
- [4] Ермаков Н. П., 1972, Геохимические системы включения в минералах. Москва.



图版说明

1. 我国某锑矿硫化矿床氧化带溶洞中次生石膏晶体 (据李启望)
2. 石膏晶体中的单相液态包体、液态及气态包体。液态包体 (1) 气液比为0.3; 气态包体 (2) 气液比为0.6
× 500
3. 石膏的爆裂曲线之一
4. 石膏中 (010) 切面上平行两组解理 (011)、(100) 分布的气-液包体。两个包体中大者气液比为 0.2, 小者为 0.05。大者右端见另一个平面上的小的单相液态包体 我国某锑矿 × 450
5. 细管状及三角形单相液态包体。视域中央有一个三角形气-液包体 我国某锑矿 × 450
6. 石膏中平行一组解理分布, 具有明显不同气液比的管状包体。上部在一个气态包体 (气液比0.59) 之上为液态包体 (气液比0.015), 在该气态包体之下, 则为单相液态包体 × 32.7

THE DISCOVERY OF ANOMALOUS GAS-LIQUID INCLUSIONS IN GYPSUM FROM AN ANTIMONY ORE DEPOSIT IN CHINA AND A PRELIMINARY STUDY ON THEIR GENESIS

He Zhili

(Beijing University of Iron and Steel Technology)

Abstract

Inclusions represent ore-forming media and might be regarded as codes containing information on mineralization. Serving as a sort of major typomorphic characteristics of minerals, they can be widely used in geologic exploration and other fields of geology, including the study of mineral deposits. They are likely to be of some help in looking into such problems as the sources, migration and accumulation of ore materials, as well as in the search for ore deposits. Unfortunately, little attention has yet been paid to anomalous gas-liquid inclusions, a type which is sure to be most useful in research into some basic theoretical problems of inclusions.

A supremely beautiful miarolitic cavity of gypsum, which contains a great abundance of gigantic gypsum crystals, has recently been discovered in the oxidation zone of an antimony ore deposit in China. The crystals generally have a length of 1m, but the greatest one can reach 2.4m. They contain not merely a large number of monophasic liquid inclusions but some gas-liquid inclusions as well. Some of these inclusions are strikingly enormous, the biggest of which is 40cm long and might be considered the "king" of inclusions. Such inclusions used to be classified as normal inclusions and were measured for formation temperatures. Feeling rather doubtful about this conclusion, the author has studied almost 100 plates from 5 crystals in this gypsum cavity. The filling degrees of gas phase were determined to be 0-65%, homogenization temperatures $84-90^{\circ}\text{C}\pm$, decrepitation temperatures $108-128^{\circ}\text{C}$ and salinity 7.5%. Gas phase of these inclusions was determined chemically to contain CO_2 only (2ppm) and the temperatures of some inclusions were calculated graphically to be 50°C , 330°C , 425°C and 430°C respectively. From these data and the criteria put forward by the author in 1977 for distinguishing anomalous inclusions from normal ones, some conclusions might be drawn:

1. The inclusions studied are actually typical anomalous inclusions and

the temperatures obtained from them offer false information. These inclusions, therefore, cannot act as codes for illustrating ore-forming processes.

2. These gypsums, formed under ordinary temperature and pressure, are products of oxidization zone of sulfide deposits. Numerous monophasic liquid inclusions within them could be regarded as normal ones, which undoubtedly demonstrate that these gypsum crystals have crystallized from cold fluids.

3. These anomalous gas-liquid inclusions are genetically similar to those within stalactite and stalagmite. All of them have probably been produced as a result of the following reaction during the formation of the minerals,



4. The results obtained from this study suggest the possible presence of some other chemical decomposition anomalous gas-liquid inclusions. They would be formed provided that H_2O , CO_2 or other gases could be released during crystallization.