

宜昌黄陵地区板苍河金矿中的含 H_2S 、有机质包裹体

常海亮 韩友科

(中国地质科学院宜昌地矿所, 宜昌)

提 要: 板苍河金矿是典型的岩浆热液型金矿床。石英中发育的裹体有: ① 富 CO_2 包裹体; ② 含 L_{CO_2} 多相包裹体; ③ 两相气液包裹体; ④ 有机质包裹体; ⑤ 单相水溶液包裹体。群体包裹体成份分析结果中 SO_4^{2-} 高, 在冷冻法测定时出现 H_2S 水合物, 而激光拉曼探针分析结果证实其中有较多的 H_2S 、 HS^- 和有机质。在对这种包裹体进行详细研究基础上, 对有关问题进行了有益的讨论。

关键词: 金矿 流体包裹体 H_2S 有机质 宜昌板苍河

在金矿研究中, 普遍认为金可以呈硫氢络合物形式迁移, 但在含金石英脉的流体包裹体成分分析中却只存在 SO_4^{2-} , 而无其它硫离子, 直至 1990 年, 才由 Прокофьев 和 Guha^[2] 分别利用冷台和探针质谱发现有 H_2S ; 至于有机质与金矿的密切关系也是早已为人们所熟知, 但一般认为仅与沉积及层控型金矿有关, 而在岩浆热液型金矿床中存在有机质包裹体目前尚无报导。本文借助包体群体分析、冷冻法、激光拉曼探针分析和包裹体碳、氢、氧同位素测定等, 研究了这种包裹体。

1 地质概况

板苍河金矿床位于宜昌市黄陵背斜核部的花岗岩基中。岩基由多个花岗岩侵入体组成。李福喜等 (1992) 按侵入先后、岩性和组构等将其分为三斗坪岩套 (832×10^6 a)、黄陵庙岩套 (819×10^6 a)、大老岭岩套 (786×10^6 a) 和晓峰岩套 (750×10^6 a)。含金石英脉产于黄陵庙岩套的蛟龙寺黑云母斜长花岗岩中, 分布在板苍河—牵羊河 NW 向基底性深断裂两侧的低序次张扭性剪切裂隙内, 被稍晚的花岗伟晶岩脉及辉绿岩脉切穿; 岩脉又被早震旦世南沱组、莲沱组沉积不整合复盖。单脉长为 140~600 m, 脉宽 0.5~3.0 m。按共生组合和先后关系, 分为四个成矿阶段: ① 少硫化物石英脉阶段; ② 黄铁矿-多金属硫化物-石英脉阶段; ③ 黄铁矿-黄铜矿-石英脉阶段; ④ 石英、方解石脉阶段。围岩蚀变有绢云母化、硅化和黄铁绢英岩化等, 但蚀变宽度小, 分带性差。含金石英脉的流体包裹体 Rb-Sr 等时线年龄为 $728 \pm 27 \times 10^6$ a, $(^{87}Sr/^{86}Sr)_i = 0.7090 \pm 0.0003$, 与前人所测黄陵花岗岩的初始比值一起, 皆落在玄武岩区范围内。表明石英脉中的流体包裹体与花岗岩的物质来源相同, 且都来自上地幔。毋瑞身 (1985) 将板苍河一带金矿划作岩浆热液型金矿床。矿床中的硫、铅稳定同位素和微量元素等一系列特征都支持这一观点。

2 流体包裹体的主要特征和研究结果

2.1 包裹体类型

(1) 类型 I —— 富 CO_2 包裹体。数量很少, 主要分布在石英脉外侧蚀变带及脉内较早结晶的石英中; 常与类型 II 密切相伴。

(2) 类型 II —— 含 L_{CO_2} 多相包裹体。量也不多。包裹体中 CO_2 的体积百分比为 10% ~ 70% (大部分为 20% ~ 30%)。

(3) 类型 III —— 两相气液包裹体。这种包裹体在石英脉中最发育。液相主要为盐水溶液, 气相主要为水蒸气, 有时还有 H_2S 、 CO_2 、 CH_4 等; 气泡一般占 5vol% ~ 20vol%。根据水溶液中 NaCl 、 CaCl_2 的相对多少, 可将盐水溶液大致分为 $\text{CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系和 $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ 体系两个亚类。从分布关系来看, 前者较早, 后者略晚。即石英晶体的根部到尾部也能观察到这一变化特点。

(4) 类型 IV —— 有机质包裹体。在偏光下为暗色气体包裹体, 其体积往往比其它包裹体大得多; 在荧光显微镜下淡黄色荧光十分清楚。这种包裹体常与类型 II 和 III 密切共生, 或这种有机质 (气态) 在类型 III 的包裹体中呈不混溶的球珠。

(5) 类型 V —— 单相水溶液包裹体。这种包裹体也很发育, 以褐铁矿化含金石英脉最多。

上述 5 种包裹体中, 类型 I ~ IV 为原生或假次生包裹体。独立的 H_2S 包裹体或 $\text{H}_2\text{S-CH}_4$ 、 $\text{H}_2\text{S-CH}_4\text{-CO}_2$ 包裹体尚未看到。本文所述含 H_2S 包裹体是指那些在类型 III (或类型 II) 中含有少量液态 H_2S 的那些包裹体。由于其体积一般小于 $15\text{ }\mu\text{m}$, 所以在室温下只能见到一些与普通气液包裹体相似的两相包裹体, 但其中的气泡壁又厚又黑, 未能呈现出清晰的 H_2S 相的界线。

2.2 群体包裹体的成分分析

表 1 列出了不同阶段含金脉体及有关花岗岩的包裹体成分分析结果。结果反映了前述五种类型包裹体成分之和, 有如下几点特征: ① 气相中主要是 H_2O , 次为 CO_2 , 再次是 CH_4 等, 此与镜下观察测定结果一致; ② 阳离子中 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 都有较高的含量, 有时甚至以 Ca^{2+} 为主, 亦与冷冻法结果相符; ③ 阴离子中主要有 Cl^- 和 SO_4^{2-} , 且 SO_4^{2-} 普遍高; ④ 含金石英脉与有关花岗岩的包裹体成分基本相同。

表 1 群体包裹体成分分析结果

样号	矿物	液相/ 10^{-6}									气相/ 10^{-6}				
		K^+	Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Li^+	Cl^-	F^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-	H_2O	CO_2	H_2	CO	CH_4
γ -1	Q	22.83	18.92	5.43	2.55	0.03	35.80	0.00	40.00	0.00	1233.90	129.20	1.20	6.25	16.96
γ -2	Q	8.83	10.91	4.68	0.87	0.02	9.10	0.60	40.00	0.00	1154.50	106.62	1.10	0.00	3.04
Au6-1	Q	13.03	23.15	5.07	1.66	0.07	41.00	1.00	30.00	0.00	1450.60	171.42	1.25	0.25	2.18
Au6-6	Q	3.40	13.06	6.22	0.66	0.03	5.00	0.00	50.00	0.00	905.25	178.19	0.60	0.00	0.90
Au11-2	Q	22.6	22.03	10.15	11.35	0.19	9.80	2.50	20.00	0.00	1036.20	288.02	0.40	1.00	0.75
Au11-3	Q	2.32	6.38	11.22	0.15	0.01	18.20	0.00	15.00	0.00	822.45	140.29	0.75	1.25	0.65
Au15-1	Q	2.16	7.15	8.65	2.04	0.05	10.50	2.40	40.00	0.00	1711.20	448.44	1.44	0.00	1.46

注: γ —与金矿有关的花岗岩; Q—石英

2.3 含 H_2S 、有机质包裹体的激光拉曼探针 (LRM) 研究

选择有代表性的两个包裹体进行了测定。在 1 号包裹体中有两个气泡，其中 V_2 在偏光镜下为暗色圆球状，可在液中移动，在荧光照射下出现弱的荧光；在冷冻/加热过程中，1、2 号包裹体都出现 H_2S 水合物，但以 1 号包裹体更明显。LRM 结果表明（表 2），两个包裹体都有有机质（甲烷、乙烷、丙烷、乙炔、丁二烯及苯环）；1 号包裹体中的 V_2 为 CO_2 、 N_2 和有机质气体；两个包裹体都含 H_2S ，其中 2 号包裹体中液态 H_2S 高达 9.2 mol%，气态 H_2S 为 6.8 mol%。1 号中还有 SO_2 和 HS^- 。如果将 LRM 结果与群体分析结果及冷冻——镜下鉴定结果对照，不难发现 LRM 结果中 H_2O 含量偏低，而且未检测出气态 H_2O 和 Cl^- 离子。此可能与包裹体中存在发荧光的有机质有关。这种包裹体在聚集光束照射下，可出现激光诱导加热和荧光，干扰拉曼分析；加之 LRM 对 H_2O 不很敏感，而对 H_2 、 CO_2 、 CH_4 、 H_2S 、 N_2 等气体及 SO_4^{2-} 等则相当灵敏，因此造成 H_2O 的相对摩尔百分数偏低。

表 2 含 H_2S 和有机质包裹体的激光拉曼探针分析结果 (mol%)

样号	相态	CO ₂	N ₂	H ₂ S	CH ₄	H ₂	SO ₂	H ₂ O	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₆	C ₆ H ₆
1	L	44.5			11.6		10.1	24.2			2.8	5.1			1.7
	V ₂	62.6	9.6		6.1	4.3			4.6			9.5		3.3	
	V ₁	63.2			7.8	5.6				11.7			6.0		5.7
2	L	55.3		9.2				27.8					4.0	3.7	
	V	58.3	9.9	6.8		4.3						7.0	3.9	5.3	4.5

样号	相态	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	HS ⁻	Cl ⁻
1	L			0.05	0.08	
2	L		0.14	0.01		

测定人：西安地矿研究所王志海、唐南安
仪器型号：法国 Jobin-Yvon 仪器公司
RAMANOR U1000 型激光拉曼探针

测定人：西安地矿研究所王志海、唐南安

仪器型号：法国 Jobin-Yvon 仪器公司

RAMANOR U1000 型激光拉曼探针

2.4 含 H_2S 和有机质包裹体的冷冻/加热研究

含 H_2O 包裹体在冷冻/加热过程中的最大特点是在广泛的温度域中包裹体的相变行为十分频繁复杂。但由于包裹体较小，有些相变行为尚难观察清楚。下面主要以 LRM 分析中的 2 号包裹体为例简述如下。将其冻至 $-160 \sim -140\text{ }^\circ\text{C}$ ，包裹体中的气泡缩小变成一黑点，并在其周围云集一些暗色尘状物质，而液相盐水溶液则变成浅黑色鱼鳞状固体；当自然升温至 $-95 \sim -85\text{ }^\circ\text{C}$ 之间，可见到气泡周围的一些尘状灰色物消失，这就是固态 H_2S 的熔化，同样在 $-75 \sim -65\text{ }^\circ\text{C}$ 之间，含有 CH_4 的固相 CO_2 熔化；在 $-52\text{ }^\circ\text{C}$ 左右，鱼鳞状固体中突然出现一条透明的小裂隙，紧接着浅褐色鳞片消失，这就是 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 熔化；后来微小冰晶不断聚集成较大的冰块并逐渐融化成圆粒状。对不同包裹体而言，这些冰的熔化温度为 $-35.5 \sim -10.5\text{ }^\circ\text{C}$ ；在冰逐渐融化的同时，包裹体中还存在一种折光率比 H_2O 稍高并与气泡紧挨在一起的菱形固相—— H_2S 水化物。对于不同的包裹体来说， H_2S 水化物的消失温度为 $11.5 \sim 18.6\text{ }^\circ\text{C}$ 。在实验过程中，由于亚稳现象，有时 H_2S 水化物可转变成一种突起较高的未知固相。这种新的固相可在 $87 \sim 133\text{ }^\circ\text{C}$ 之间完全熔化，包裹体最后在 $170 \sim 191\text{ }^\circ\text{C}$ 之间通过气泡消失而实现均一化。如果对同一包裹体反复进行冷冻/加热和均一化试验，上述相变行为皆可重演，只是 H_2S 水化物转变成未知固相这一现象有时未能出现。

2.5 流体包裹体的碳、氢、氧同位素组成

表 3 列出了不同成矿阶段的 5 个石英、一个方解石样品中包裹体的碳、氢、氧同位素分

析结果。从 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 来看, 成矿作用早期的碳同位素与幔源火山气体及岩浆岩矿物包裹体中碳同位素一致; CH_4 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值较富重碳同位素, $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4} > -22.7\text{‰}$, 按戴金星^[1]的分类, 为幔源非生物成因甲烷。包裹体氢、氧同位素同样表明, 在成矿作用早期, 主要为正常原生岩浆水, 而在成矿作用晚期有大气降水混合。

表 3 流体包裹体碳、氢、氧同位素测定结果 (‰)

样号	样品名称	$\delta^{18}\text{O}_{\text{Q-SMOW}}$	$\delta\text{D}_{\text{H}_2\text{O-SMOW}}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O-SMOW}}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2\text{-PDB}}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4\text{-PDB}}$
Au11-2	含金石英脉	10.6	-55	3.3	-7.5	-20.1
Au11-3	成矿早期阶段贫硫化物石英脉	11.4	-50	4.9	6.2	-20.8
Au6-1	成矿早期阶段贫硫化物石英脉	10.3	-53	3.7	-10.5	-16.7
Au6-6	褐铁矿化含金石英脉	10.4	-72	3.5	-15.2	-20.0
Au15-1	晚阶段富硫化物含金石英脉	10.2	-88	3.6	-18.1	-22.6
Au15-4	晚期方解石脉	8.5	-56	0.5	-3.4	-4.8

3 讨论

(1) 在金矿床的群体包裹体成分分析结果: 一般都有较高的 SO_4^{2-} , 对此以往很少引起重视。但实际上硫一般是呈 H_2S 、 HS^- 等配位体形式。造成这一差别的主要原因是我国目前所采用的群体包裹体分析方法是通过加热或碾磨将包裹体打开, 在这个过程中 H_2S 、 HS^- 被氧化, 并与浸取的 H_2O 反应变成 SO_4^{2-} 。因此, 在对有关矿床进行包裹体成分研究时, 应加强冷冻法观察, 并辅以 LRM 对有代表性的包裹体进行测定。这样才不致于在对矿床成矿物质迁移形式、沉淀机理以及成矿作用物理化学条件分析时得出一些自相矛盾的结论。

(2) 在金矿的流体包裹体中经常出现有机质, 但认为皆属生物成因。本文通过包裹体中 CH_4 的 $\delta^{13}\text{C}$ 研究, 并结合板苍河金矿床的具体地质情况, 提出了 CH_4 与地幔流体有关的新认识。关于岩浆岩中存在有机质早有报导, Vasilev (1961)、Goguel (1963)、Barker (1965) 等分别报导过前苏联金伯利岩、德国及英国花岗岩矿物包裹体中含有甲烷、乙烷等有机气体; 戴金星 (1995) 列举了山东日照榴辉岩、蒙阴金伯利岩等岩石的矿物包裹体中含有甲烷、乙烷、丙烷、丁烷等有机质。甚至在基性—超基性岩以及酸性花岗岩类的岩浆包裹体中, 王碧香 (1988)、夏林圻 (1990, 1996)、常海亮 (1998) 等曾分别报导过一些岩石的岩浆包裹体中存在 CH_4 等有机质。这就表明不仅在岩浆热液中, 而且在地球深部的炽热岩浆中也含有有机质。这些有机质与 CO_2 、 H_2O 一起随着硅酸盐熔融体的结晶分异作用而逐渐从体系中分离出来并汇集成超临界流体, 最后转变成岩浆热液。从而为金属元素的活化、迁移和富集创造了先决条件。其中有机质对改变溶液的氧化态和化学环境等起着十分重要作用。这就是很多矿床往往与岩浆作用, 特别是花岗岩侵入活动有着密切联系的原因之一, 也可能是金往往与有机质有一定的关系的一个原因。

参 考 文 献

- 1 戴金星. 各类天然气成因的鉴别. 中国海上油气 (地质), 1992, (1): 11~19.
- 2 Guha J et al. Gas composition of fluid inclusions solid probe mass spectrometry and its application to study of mineralizing processes. Geochimica et cosmochimica Acta, 1990, 54: 533~588.