太白金矿流体包裹体中黄铁矿和铁白云石等子矿物的发现及成因意义*

谢玉玲¹ 徐九华¹ 何知礼¹ 李树岩² 李建平¹

(1 北京科技大学资源工程学院, 北京 2 中国地质大学电子探针室, 北京)

提 要: 太白金矿含金角砾岩带赋存于秦岭泥盆纪浅变质细碎屑岩系中, 地质特征独特。金矿化主要产于含铁白云石-黄铁矿等胶结物中, 这些载金矿物中普遍有大量流体包裹体产出。应用扫描电镜、能谱分析和电子探针技术发现了石英和含铁白云石中的黄铁矿、毒砂和铁白云石等子矿物, 结合流体包裹体成分LRM分析资料, 对成矿流体特征有了新认识。

关键词: 太白金矿 流体包裹体 子矿物

中图法分类号: P578.2⁺92

热液矿床包裹体中子矿物的研究, 随着扫描电镜/能谱分析 (SEM/EDS)、电子探针 (EPMA) 等尖端分析技术的不断改进, 近年来取得了很大进展。流体包裹体中金属子矿物, 报导最多的是斑岩铜矿床高盐度包裹体中的黄铜矿子矿物^{1, 5-10}, 其次为火山块状硫化物矿床包裹体中的闪锌矿、黄铜矿和黄铁矿子矿物^{2, 11}。这些成果对解决成矿物质来源、成矿物质迁移及沉淀机制等成因问题有重要意义。但是, 对于热液金矿床中子矿物研究至今还少见报导。本文运用光学显微镜、EPMA 和 SEM/EDS 等技术, 研究了具独特地质特征的角砾岩型金矿——陕西太白金矿流体包裹体中子矿物, 发现黄铁矿、毒砂和铁白云石等子矿物, 并且运用激光拉曼光谱 (LRM) 技术测定了流体成分及特征, 对太白金矿的成因有了更深入的认识。

1 地质概况和包裹体特征

太白金矿位于陕西省太白县境内, 是南秦岭凤州—商南一带长约400 km 的泥盆系含金角砾岩带中的典型矿床。含金角砾岩带呈NW W 向, 赋存于中泥盆统铁白云质、粉砂质绢云板岩、钠长质板岩中。角砾成分主要为石英钠长板岩、粉砂质钠长板岩、铁白云质钠长板岩、钠长绢云板岩等, 与围岩成分一致, 常具较好的可拼性。砾径自岩屑至数米大的巨角砾不等。胶结物主要为含铁白云石、黄铁矿、方解石、石英等。按野外穿插关系, 主要成矿阶段可分为四个, 即黄铁矿-钠长石-石英阶段 (I)、黄铁矿-含铁白云石-低铁白云石、白云石阶段 (II)、黄铁矿-方解石阶段 (III) 和黄铁矿阶段 (IV)。其次, 在成矿后期有萤石-迪开石-方解石阶段 (V) 和石膏-硬石膏阶段 (VI)。自然金主要赋存于II、IV阶段的黄铁矿和含铁白云石中。本文研究样品主要来自矿体8号矿体。

* 原冶金部人教司和陕西太白金矿资助项目

第一作者简介: 谢玉玲, 女, 1963年生, 讲师, 中国地质大学博士研究生, 主要从事金矿床地质和流体包裹体等研究。邮政编码: 100083

在主成矿阶段的含铁白云石和石英等矿物中含有丰富的流体包裹体, 形状呈不规则或负晶形状, 大小自 $< 2 \mu\text{m}$ 至 $15 \mu\text{m}$ 不等, 主要类型有三种: ①水溶液包裹体(B型), 以两相为主, 亦可见纯液态包裹体。主要见于III阶段的方解石中, I、II阶段的石英和含铁白云石也可见。②富 CO_2 包裹体(C型), 由水溶液相、环状 CO_2 液相和 CO_2 气泡三相组成, 部分包裹体因水溶液相缺失形成纯 CO_2 包裹体。室温较高时, 气相 CO_2 和液相 CO_2 常部分均一为一相。主要见于II阶段的含铁白云石和低铁白云石中, 也见于I、III阶段的石英和方解石中, 在晚期的V阶段方解石中也大量见到。③含子矿物的多相包裹体(A型), 子矿物有黄铁矿、毒砂、石盐和铁白云石(详后)。主要见于I、II阶段的石英和含铁白云石中(图1)。

图1 太白金矿含子矿物多相包裹体的显微镜下照片

a—含碳酸盐子矿物的流体包裹体; b—含硫化物子矿物的流体包裹体

Fig. 1. Photographs of fluid inclusions containing daughter minerals in the Taibai gold deposit.

a— Fluid inclusions containing daughter minerals of carbonate; b— Fluid inclusions containing daughter minerals of sulfide.

2 激光拉曼探针(LRM)分析流体包裹体成分

选择了A、B、C三种类型的包裹体进行了激光拉曼探针(LRM)分析(表1)。主要结果如下:

(1) 各类包裹体气相成分中 CO_2 占很大比例, 为 $44.1 \sim 70.7 \text{ mol}\%$ 。气相中含有一定量的 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, 为 $9.9 \sim 36.5 \text{ mol}\%$ 。 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的最高含量出现在A型包裹体中, 富 CO_2 的C型包裹体 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 较低, 这与高盐度溶液中 CO_2 溶解度低是一致的。太白金矿包裹体气相中 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 的范围为 $1.21 \sim 5.50$, 从A型、B型至C型包裹体 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 逐渐增大。

(2) 液相成分中, A型包裹体含 $\text{H}_2\text{O}(\text{L})$ 较高, B型较低。而 CO_2 的含量则反之。A型和B型包裹体的 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 分别为 $0.34 \text{ mol}\%$ 和 $2.45 \sim 2.64 \text{ mol}\%$ 。

(3) 气、液相中普遍含 CH_4 ($5.2 \sim 8.8 \text{ mol}\%$)、 H_2S ($6.0 \sim 12.7 \text{ mol}\%$)等还原性成分, 此外, 部分样品还测出 N_2 、 CO 、 SO_2 。 CO 、 SO_2 在已报道的小秦岭金矿激光拉曼光谱分析中未测出。这些特征反映了太白金矿的成矿流体具有更复杂的物理化学条件。

表1 陕西太白金矿矿物包裹体激光拉曼探针分析 (mol%)

Table 1. Laser Raman Spectrometer analysee of fluid inclusions in minerals from the Taibai gold deposit											
样号	主矿物	CO ₂	N ₂	H ₂ S	CH ₄	H ₂ O	SO ₂	CO	CO ₂ /CH ₄	CO ₂ /H ₂ O	包裹体类型
T577	Ank	44.1	7.6	-	5.3	36.5	-	-	8.32	1.21	A 气相液相
		21.7	/	-	6.1	63.8	8.4	/	3.56	0.34	
T417-1	Ank	55.0	-	6.0	5.2	-	10.0	23.8	10.57	-	B 气相液相
		59.5	/	7.4	8.8	24.3	-	/	6.76	2.45	
T417-2	Ank	70.7	-	-	7.0	22.3	-	-	10.10	3.17	C CO ₂ 相
T511-1	Q	48.3	15.4	12.7	7.3	16.3	-	-	6.62	2.96	B 气相液相
		65.0	/	10.3	-	24.6	-	/	-	2.64	
T511-2	Ank	54.4	-	11.1	-	9.9	-	24.6	-	5.50	C CO ₂ 相

注: 由西安地质矿产研究所王志海、李月琴测试; 仪器, 法国 RAMANORU1000 型激光拉曼探针; 实验条件: Ar⁺ 激光器, 激光波长 514.5 nm; 激光功率 600 mW; 狭缝 450 nm; “-” 为未检出, “/” 为未测; Ank—含铁白云石; Q—石英

3 子矿物的扫描电镜/能谱 (SEM/EDS) 和电子探针 (EPMA) 研究

通过显微镜观察, 在某些样品的含铁白云石和石英包裹体中发现较多的子矿物, 包括透明和不透明的两类。透明的子矿物常具有一定的晶形, 一些立方体晶形的子矿物经加热至 260~265℃ 发生熔化, 基本可确定为 NaCl (石盐)。但有些子矿物形状似菱面体, 在加热至 500~570℃ 以上仍不熔化, 我们采用扫描电镜 (SEM/EDS) 对其进行详细研究 (图 2)。挑选富含子矿物且具有平整解理面的含铁白云石或具平整断面的石英样品, 置于扫描电镜载物台上耐心寻找和观察, 发现主要有以下几种子矿物: 单晶的, 形似立方体或菱柱体, 经能谱分析显示较高的 Ca、Mg、Fe 峰值, (Mg+Fe)/Ca (质量比) 为 0.833~0.729, Fe/Mg (质量比) 为 1.06~1.27 (表 2), 所以定为铁白云石; 多晶的, 形态复杂的子矿物, 经能谱分析为铁白云石和石盐; 具一定晶形的黄铁矿、毒砂子矿物。铁白云石子矿物多呈单晶, 与一般认

图2 含铁白云石流体包裹体中子矿物扫描电镜照片

a—含铁白云石中单晶的铁白云石子矿物; b—含铁白云石中黄铁矿子矿物

Fig. 2. Photographs of daughter minerals in fluid inclusions of ferro-dolomite from the Taibai gold deposit.

a—Ankerite daughter minerals in ferro-dolomite; b—Pyrite daughter minerals in ferro-dolomite.

为的碳酸盐子晶呈多晶、NaCl 和 KCl 子晶多呈单晶的认识不一致。对于靠近矿物光薄片表面的包裹体中不透明子矿物, 在反光显微镜下为较亮的淡黄色, 确定其为金属矿物。通过对其进行细心的抛光, 使子矿物恰好露出表面以便进行电子探针分析。由于子矿物太小当进行探针分析时, 其周围的主体矿物对其产生干扰, 因此对所测结果进行了主矿物成分剔除。结果表明, 硫化物子矿物均为黄铁矿(表 3), SEM/EDS 分析也证实了呈不完好晶形的黄铁矿子矿物的存在。子矿物中没有发现磁黄铁矿, 说明成矿流体具相对氧化条件, 这与激光拉曼光谱(LRM)分析得出的流体中 S 成分特征、金矿化的矿物共生组合和含金角砾岩带扩容性质特点基本上是一致的。

表 2 太白金矿含铁白云石流体包裹体中子矿物扫描电镜分析
Table 2. SEM/EDS analyses of daughter minerals in fluid inclusions of ferro-dolomite from the Taibai gold deposit

样号	T 440-2		T 210-1 ^①		T 210-2 ^①		T 210-3		T 552-2 ^①	
	%	atom %	%	atom %	%	atom %	%	atom %	wt%	atom %
Fe	30.851	30.259	46.14	32.96	/	/	23.129	15.390	23.59	16.06
S	19.872	33.953	53.86	67.04	/	/	0.158	0.183	/	/
Na	/	/	/	/	35.05	45	0.00	0.000	/	/
Cl	/	/	/	/	64.95	55	0.903	0.947	/	/
Si	/	/	/	/	/	/	0.352	0.466	/	/
Ca	/	/	/	/	/	/	53.785	49.871	57.84	54.89
Mg	/	/	/	/	/	/	21.681	33.143	18.57	29.05
Zn	0.550	0.461	/	/	/	/	/	/	/	/
As	47.882	35.009	/	/	/	/	/	/	/	/
Te	0.557	0.239	/	/	/	/	/	/	/	/
Pb	0.296	0.078	/	/	/	/	/	/	/	/
Total	100.008	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.008	100.00	100.00	100.00
主矿物	石英		含铁白云石		含铁白云石		含铁白云石		含铁白云石	
子矿物	毒砂		黄铁矿		石盐		铁白云石		铁白云石	

注: SEM/EDS 仪器: 扫描电镜 S-250MK3, 能谱仪 AN10000; 分辨率 50A; “/” 未测;

① 对原始数据进行杂质剔除, 再进行百分含量计算

表 3 太白金矿含铁白云石流体包裹体中子矿物的电子探针分析结果

Table 3. EPMA of daughter minerals in fluid inclusions of ferro-dolomite from the Taibai gold deposit

样号		Fe	S	Co	Ni	Zn	As	Te	Au	Ag	Pt	Total	子矿物
T 590 ^①	%	45.73	53.40	0.05	0.00	0.16	0.14	0.19	0.13	0.06	0.13	99.99	黄铁矿
	atom %	32.84	66.81	0.04	0.00	0.10	0.08	0.06	0.03	0.02	0.03	100.01	
F15 ^①	%	45.88	52.35	0.20	0.62	0.27	0.46	0.12	0.00	0.10	0.00	00.00	黄铁矿
	atom %	33.11	65.83	0.14	0.43	0.17	0.25	0.04	0.00	0.04	0.00	100.01	

注: EPMA 仪器: Jcxa-733 电子探针和 Link 860-2 能谱仪; 加速电压 15 kV, 探针电流 2×10^{-8} , 激发束斑直径 $0.5 \mu\text{m}$; 精度: 误差小于 1%; ① 对原始数据进行杂质剔除, 再进行百分含量计算

4 讨 论

迄今为止, 关于热液金矿床流体包裹体中子矿物的研究报导, 仅见于个别绿岩型金矿床

早期热液蚀变石英中(主要为NaCl,少量KCl)^[12]和一些与斑岩铜矿伴生的铜金矿床中。石淮立等曾报导用光学显微镜鉴别出太白金矿流体包裹体中菱面体和柱状子矿物,可能为碳酸盐子矿物(未定名)和钾盐子矿物^[3]。本次研究在含铁白云石等矿物中发现黄铁矿和铁白云石子矿物,与该矿床的矿物共生组合相似。但子矿物铁白云石中Fe含量高,而主矿物中Fe低,Fe/Mg < 1属低铁或含铁白云石。此外还发现了富As毒砂,说明成矿温度高,与包裹体测温结果吻合。

关于太白金矿的成因还存在各种不同认识,其中包括“卡林型金矿”、“热水沉积-改造”、“浊流-喷流沉积”等成因认识。还有作者认为与绿岩型也有相似之处^[3]。从目前资料来看,卡林型金矿的流体包裹体主要以水溶液包裹体为主,也见富CO₂包裹体的报道,但未见高盐度包裹体的报道^[13-16]。另外,卡林型金矿的成矿温度较低,一般为100~200℃,而太白金矿主成矿阶段包裹体均一温度一般为200~336℃。绿岩型金矿的主成矿阶段流体包裹体则以富CO₂、低盐度为特征。因此,太白金矿主成矿阶段的含铁白云石和石英等矿物的流体包裹体发现较多的子矿物,特别是硫化物子矿物,说明该矿床的成因与卡林型、绿岩型金矿的差别很大。另外,该矿床的稳定同位素研究表明,其组成也有独特之处。据石淮立(1993)报道,石英和钠长石的 $\delta^{18}\text{O}$ 为16.6‰~19.9‰,含铁白云石的为15.1‰~18.7‰,方解石的为7.5‰~14.9‰。 δD 为-65‰~-132‰(石英)和-62‰~-76‰(含铁白云石),我们对含铁白云石测得 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 分别为17.6‰~19.6‰和-5.2‰~-6.7‰。这些数据表明成矿流体中CO₂具幔源特点,水主要来源于岩浆热液和变质热液。

在主成矿阶段的含铁白云石中,含子矿物包裹体、低盐度的气液包裹体共存,且充填度不同的包裹体具有相似的均一温度,反映流体经历了沸腾作用。另外,含矿角砾岩中角砾大小混杂,角砾多为棱角、次棱角状,角砾岩与围岩无明显的分界线,角砾成分、板理产状与地层基本一致,胶结物中含晶洞构造。这些特征反映了角砾岩的成因与液压致裂有关^[4]。由此可以看出太白金矿成因类型独特,与目前流行的几种认识有较大差别,其成矿流体特征既不同于卡林型金矿也不同于绿岩型金矿的。我们认为太白金矿为与岩浆热液和幔源热液有关的液压致裂角砾岩型金矿。液压致裂是角砾岩形成的主要机制,由液压致裂引起的压力降低,流体沸腾是矿质沉淀的主要原因之一。

参 考 文 献

- 1 陈培荣, 陈小明, 倪培等. 盐源斑岩铜矿流体包裹体中黄铜矿矿物的发现, 科学通报, 1996, 41 (6): 632~635.
- 2 刘文均, 郑荣才, 李元林等. 花垣铅锌矿床流体包裹体中的子矿物, 成都理工学院学报, 1997, 24 (4): 65~69.
- 3 石淮立, 刘瑾旋, 鞠党辰等. 双王-二台子型金矿床地质特征和成矿机制探讨. 见: 地矿部沈阳地质矿产研究所编中国东部金矿地质研究文集, 秦岭东部地区. 北京: 地质出版社, 1993, 35~68.
- 4 邵世才. 剪切带型金矿床中含金石英脉的一种可能成生机制, 大地构造与成矿学, 1994, 18 (2): 155~162.
- 5 Mavrogenes J A, Bodnar R J, Hydrogen movement into and out of fluid inclusion in quartz: Experimental evidence and geological implication. Geochim. Cosmochim. Acta., 1994, . 58 (2): 141~148.
- 6 Meldrum S J, Aquino R S, Gonzales R I et al., The Batu Hijan porphyry copper-gold deposit, Sumbawa Island, Indonesia. J. Geochem. Explor., 1994, 50 (1-3): 203~220.
- 7 Stefanini B. The Calabona porphyry copper deposit (NW Sardinia, Italy) [extended abst.]. Plinius 11, 1994: 184~189.
- 8 Iriato B, Clark G H. The Batu Hijan porphyry copper-gold deposit, Sumbawa Island, Indonesia. PACRIM'95,

- 1995: 299~ 304.
- 9 Kyle J R, Bodnar R J. Fluid inclusion studies of porphyry-skarn ore formation, Gunung Bijih (Ertsberg) District, Irian Jaya, Indonesia (abst.). *Geol. Soc. Am.*, 1995, . 27: PA-65.
 - 10 Pintea I. Fluid inclusions evidence for liquid magmatic immiscibility between hydrous salt melt and silicate melt as primary source of ore metals in porphyry copper systems from Apuseni Mountains (Romania) (abst.). *ECROF VII-I*, 1995, 18-1, 184~ 185.
 - 11 Khin Zaw, Gemmell J B, Large R R et al., Evolution and source of ore fluids in the Stringer system, Hellyer VHMS deposit, Tasmania, Australia: Evidence from fluid inclusion microthermometry and geochemistry. *Ore Geol. Review*. 1996, 10, 251~ 278.
 - 12 Xu J. Wallrock alteration study of several gold deposits in the Xiaqingling Mt. area, west Henan, China. *Resour. Geol.*, 1993, Special Issue No. 16: 328~ 334.
 - 13 Cline J S, Hoftra A H, Landis G P, S., 1995, Volatile compositions of fluid inclusions from a Carlin-type gold deposit: Getchell, Nevada, USA (abst.): *ECROFI XIII*, 18, 41~ 42.
 - 14 Kuehn C A, Rose A W. 1995, Carlin gold deposits, Nevada: Origin in deep zone of mixing between normally pressured and overpressured fluids: *Econ. Geol.*, 90, 17~ 36.
 - 15 Lamb J B., A petrographic and fluid inclusion study of the Purple vein and Post-Betze orebodies, Carlin, Nevada: Unpub., MS thesis, Univ. of Nevada, 1995.
 - 16 Groff J A, Norman, D J. Mineral paragenesis and characteristics of fluids associated with gold mineralization in the Getchell, Twin Creeks, and Carlin mines, NV (abst.): *SEM/M&E*, 1993

THE DISCOVERY OF DAUGHTER MINERALS IN FLUID INCLUSIONS OF THE TAIBAI GOLD DEPOSIT AND THEIR GENETIC SIGNIFICANCE

Xie Yuling¹, Xu Juhua¹, He Zhili¹, Li Shuyan² and Li Jianping¹

(1. Department of Geology, Beijing University of Science and Technology, Beijing 100083;

2. China University of Geosciences, Beijing 100083)

Key words: Taibai gold deposit, fluid inclusion, daughter mineral

Abstract

With the development of SEM/EDS and EPMA, much progress in the study of daughter minerals in fluid inclusions has been made in recent years. However, daughter minerals in fluid inclusions of hydrothermal gold deposits have rarely been reported. This paper focuses on the discovery of daughter minerals in the Taibai gold deposit, Shanxi Province. The Taibai gold deposit is a unique breccia-cemented gold-bearing system occurring in Devonian strata of South Qinling Mountains. The breccia zone strikes NW-SE. The cement is mainly composed of ankerite, pyrite, calcite and quartz, which make up four main tectonic mineralization stages. Gold mainly occurs in pyrite and ankerite of Stages II and IV.

There exist a large number of fluid inclusions in ankerite and quartz of the main mineralization stages. Three kinds of fluid inclusions can be recognized: (1) aqueous inclusions (Type

B); (2) CO₂-rich inclusions (Type C); (3) daughter minerals-containing inclusions. LRM analysis shows that CO₂ content is 54.4~70.7 mol% in vapor phases of different types of fluid inclusions. H₂O (g) -containing vapor phase is an important phenomenon of the Taibai gold deposit. H₂O (l) content of liquid phase of Type A inclusions is higher than that of Type B, while things are just the opposite for CO₂ content. CH₄ (5.2~7.3 mol%) and H₂S (6.0~12.7 mol%) exist in both vapor and liquid phases; CO and SO₂ have also been detected in some samples. Many daughter minerals in fluid inclusions of ankerite and quartz have been found. Several kinds of daughter minerals, including ankerite, pyrite, arsenopyrite and halite, were determined with SEM/EDS technique. EPMA technique was also used to study the daughter minerals exposed at the surface of polished thin sections.

Stable isotopes of ankerite and quartz from the Taibai gold deposit have been studied. The $\delta^{18}\text{O}$ values of ankerite vary slightly from 17.6 to 19.6 permil (9 samples). The calculated $\delta^{18}\text{O}$ values of fluid inclusions change from 8.3 to 15.2 permil. The δD values of inclusion fluids range from -64 to -132 permil for quartz and -62 to 77 permil (Shi et al., 1993). The ankerite $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ values of ores are from -5.2 to -6.7 permil. According to the $\delta^{13}\text{C}$ values and the field of magmatic water suggested by Taylor (1979), it may be concluded that the water in the hydrothermal fluids of the main gold mineralization stages might have been derived from the mantle source. However, local meteoric water was probably very important in late mineralization, as implied by low δD values. In summary, characteristics of ore-forming fluids of the Taibai gold deposit are different either from those of lode gold deposits in Archean greenstone terrains or from those of Carlin type gold deposits.