编号:0258-7106(2011)06-1100-13

陕西神河钡矿床矿物流体包裹体特征 与成矿物理化学条件^{*}

吴胜华¹²³ 刘家军^{13**} 柳振江¹³ 濯德高¹³ 邢永亮¹³

(1中国地质大学地质过程与矿产资源国家重点实验室,北京 100083;2中国地质科学院矿产资源研究所 国土资源部成矿作用与资源评价重点实验室,北京 100037;3中国地质大学地球科学与资源学院,

北京 100083)

摘 要 陕西神河钡矿床位于南秦岭钡成矿带的北矿带,重晶石和毒重石为主要的矿石组成。显微测温分析 表明,重晶石、毒重石和钡解石内流体包裹体的均一温度范围分别为 $108 \sim 205$ °C(峰值 $130 \sim 170$ °C) $118 \sim 274$ °C(峰 值 $150 \sim 210$ °C) 和 $146 \sim 227$ °C, 盐度 α (NaCleq) 分别为 $0.53\% \sim 9.86\%, 0.18\% \sim 8.95\%$ 和 $4.03\% \sim 7.31\%$ 激光拉 曼分析表明,重晶石中流体包裹体气液相组成以 H₂O为主,毒重石中流体包裹体气相则含有 CO₂、N₂、H₂S 和 CH₄, 钡解石中流体包裹体气相也含有 CO₂ 和 N₂,石英中流体包裹体气相部分含有 CO₂、N₂、H₂S 和 CH₄。以上研究成果 反映了重晶石、毒重石和钡解石在成矿条件上的差异。毒重石的形成可能与热化学硫酸盐还原作用相联系,热化学 硫酸盐还原作用消耗了热液流体中大量的有机气体和 SO₄⁻⁻;同时表明在形成毒重石期间,此反应抑制了重晶石的 形成,热化学硫酸盐还原作用实现了碳从有机物来源(CH₄等)到毒重石(碳酸盐)的转变过程。研究结果显示,流体 温度较高、一定含量的 CO₂ 气体、较高 Ba²⁺浓度、发生热化学硫酸盐还原作用前成矿流体中较高的 HS⁻⁻浓度和 H₂S 较快速的扩散和转移的流体物理化学成矿环境是毒重石形成的重要条件。

关键词 地球化学 规矿床 流体包裹体特征 ;成矿物理化学条件 ;神河 陕西 中图分类号 :P599 文献标志码 ;A

Fluid inclusion characteristics and metallogenic physicochemical conditions of Shenhe barium deposit, Shaanxi Province

WU ShengHua^{1,2,3}, LIU JiaJun^{1,3}, LIU ZhenJiang^{1,3}, ZHAI DeGao^{1,3} and XING YongLiang^{1,3} (1 State Key Laboratory of Geological Processes and Mineral Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China; 2 MLR Key Laboratory of Metallogeny and Mineral Assessment, Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China; 3 School of Earth Science and Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

Abstract

The Shenhe barium deposit in Shaanxi Province occurs in the northern ore zone of the early Paleozoic South Qinling barium metallogenic belt. Barite and witherite are main ore minerals. Microthermometric analyses show that the homogenization temperature ranges of the fluid inclusions in barite, witherite and barytocalcite are 108 $\sim 205^{\circ}$ (with main peak at $130 \sim 170^{\circ}$), $118 \sim 274^{\circ}$ (with main peak at $150 \sim 210^{\circ}$) and $146 \sim 227^{\circ}$,

jun@cugb.edu.cn

^{*} 本文得到国家自然科学基金(40573032、41173062)高等学校学科创新引智计划(B07011)长江学者和教育部创新团队发展计划等项目的资助

第一作者简介 吴胜华,男,1982年生,研究实习员,从事矿床学和矿床地球化学方面的研究。Email:shenghuage@sina.com

^{* *} 通讯作者 刘家军,男,1963 年生,教授,博士生导师,矿物学、岩石学、矿床学专业,从事矿床地球化学方面的研究。Email:liujia-

收稿日期 2011-01-04;改回日期 2011-09-14。秦思婷编辑。

respectively, and the salinity ranges of the fluid inclusions in the barite, witherite and barytocalcite $w(NaCl_{eq})$ are $0.53\% \sim 9.86\%$, $0.18\% \sim 8.95\%$ and $4.03\% \sim 7.31\%$, respectively. Laser Raman analyses show that the gas and liquid phase composition of the fluid inclusions in barite is H₂O, the gas phase compositions of the fluid inclusions in barytocalcite include CO₂ and N₂, M₂S and CH₄, the gas phase compositions of the fluid inclusions in barytocalcite include CO₂ and N₂, and the gas phase compositions of the fluid inclusions of CO₂, N₂, H₂S and CH₄, the gas phase compositions in quartz consist of CO₂, N₂, H₂S and CH₄. It is concluded that metallogenic conditions of various kinds of barium minerals were different. The formation of witherite was possibly associated with thermochemical sulfate reduction, which consumed lots of organic gases and SO₄²⁻ in hydrothermal fluids and also inhibited the formation of barite when witherite was formed. The authors thus hold that thermochemical sulfate reduction transferred carbon from organic gases into witherite. Relatively high fluid temperatures, the existence of CO₂, fairly high Ba²⁺ concentrations, and the environment of high HS⁻ concentrations and rapid diffusion of H₂S in ore-forming fluids before thermochemical sulfate reduction constituted important factors for witherite formation.

Key words: geochemistry, barium deposit, fluid inclusion characteristics, physicochemical conditions for mineralization, Shenhe, Shaanxi Province

在海相沉积物中,重晶石常常作为古生产力的 指示矿物(Paytan et al., 2002)。对海洋中重晶石的 成因主要有4种认识:①直接来自具有机质腐解和 生物遗存物的海水(Dehairs et al., 1990);②与海底 热液活动相联系(Feely et al. , 1990) ③形成于富氧 - 缺氧边界和硫酸盐还原作用环境的沉积物中 (Brumsack et al., 1983);④由渗透作用或裂隙释放 到海水中的富 Ba 流体形成 Dia et al., 1993)。在中 国南秦岭地区 ,已发现近百个大、中、小型规模的钡 矿床 ,地质学者们对这些钡矿床的成因存在不同认 识(褚有龙,1989;杨瑞东等,2007)。关于毒重石 的成因 Grawe 等(1949)认为,其可以交代重晶石形 成 Chamberlain 等(1986)提出 在地表水缺氧的条 件下 ,毒重石可以由细菌促使甲烷发酵和硫酸盐还 原作用形成 唐菊兴等 (1998) 认为 毒重石可以形成 于海底喷流沉积环境 :王忠诚等(1992)认为 ,毒重石 可以在富集有机质、缺少 SO2⁻、含 Ba 热液释放到海 底的环境中形成 刘家军等(2008)认为 ,毒重石的形 成与热化学硫酸盐还原作用(TSR)密切相关。重晶 石矿床在全球广泛分布,而毒重石矿床却极为罕见, 中国南秦岭地区出现了重晶石矿床与毒重石矿床共 生的现象 因此 对该成矿带中出现重晶石和毒重石 共生、分异的成因解释是具有重要意义的。

大规模成矿作用在空间上表现为非均一性,在 成矿带中绝大多数矿床基本上仅出现在几个空间比 较小的大型矿集区内,它们在地质研究中具有举足 轻重的地位(毛景文等,1999)。研究这些地区的成 矿事件,不仅有助于分析矿床的成矿机理,而且利于 研究特殊地质活动的现象和内容。陕西神河钡矿床 产于南秦岭钡成矿带的北矿带,主要分布在陕西神 河镇金河口村和丰家岭村一带,其规模为中型。矿 床以产出重晶石为主要特征,但在钡矿床中却出现 数条毒重石矿体。通过野外观察,重晶石与毒重石 的产出,在空间和时间上既相互联系又相互分离。 笔者通过对该地区各种钡矿物内成矿流体的地球化 学特征的研究来解释其成矿机理。

1 矿床地质背景

陕西神河钡矿床位于南秦岭早古生代大型钡成 矿带中的北矿带。矿带北起陕西茨沟,向东经官死 沟、南门沟、周家沟、庄丫、杨寨、大丫、石梯、八里、何 家沟、金河口、七里关、构皮沟、扇子坡 ,进入湖北省 竹山、竹溪一带,矿带规模巨大(刘家军等,2008; 2010 吴胜华等, 2010)。从新元古代—志留纪,南 秦岭地区处于扬子地台被动大陆边缘的伸展构造背 景下(刘淑文等 , 2005) ,沉积了厚达 2 000 m 的黑色 页岩和硅质岩(Clark et al., 2004),至寒武-奥陶纪, 已发展成相当规模的古海槽 ,并在南秦岭海域内基 底岛弧和水下隆起的限制下 ,形成较典型的滞留盆 地 夏学惠等,2005)。奥陶纪晚期—志留纪早期, 安康-平利裂谷盆地进一步发展,接受了深水类复理 石的碳质硅质岩、碱性火山岩与次火山岩沉积 ;旬阳 一带主要是外陆棚-半深海的硅质、碳质、泥质沉积 夹火山岩、次火山岩斜坡沉积(唐永忠等 ,2007),并 在陕西安康茨沟₋石梯₋旬阳神河一带较深的裂陷槽

中,沉积了一套富含重晶石、毒重石的含碳硅质岩系 (唐永忠等,2006)。该岩系由深海、半深海相的类 细碧角斑岩建造、硅质页岩建造、类复理石建造组 成,分布面积较大。神河钡矿床就赋存于下志留统 大贵坪组下部含碳硅质岩系中(图1)(涂怀奎, 1999)。

2 矿床基本特征

神河矿床位于老县-竹溪复式向斜北翼之次级

褶皱,将军山-神河镇背斜中。区内下志留统广泛分 布,褶皱强烈,断裂不发育。围岩主要为板状碳质硅 质岩或含碳泥质微晶灰岩(图2)。矿体上部硅质岩 较下部厚,泥质含量少,为板状和厚板状。

神河钡矿床,在空间上存在多层层状矿体。矿体为SW走向,倾角范围在25~51°,呈层状、透镜状、串珠状产出(图3)。矿体长度几十米至数百米不等,矿体厚度一般为3~4m,逐渐向两侧尖灭,矿体中常见石英和钡解石透镜体。主要矿石矿物以重晶石和毒重石为主,同时含一定量的钡解石、石英、方



图 1 陕西神河钡矿床矿区地质图(据廖明汉等,1986⁰,略有修改)

1—志留系绢云石英片岩;2—志留系碳质硅质板岩夹杂砂岩;3—志留系碳质硅质岩;4—志留系碳质硅质岩夹绢云石英片岩; 5—实测及推测地质界线;6—断裂;7—地层产状;8—倒转地层产状;9—神河矿区

Fig. 1 Geological map of the Shenhe barium ore deposit, Shaanxi (modified after Liao et al., 1986)
1—Silurian sericite-quartz schist; 2—Silurian carbonaceous siliceous slates intercalated with greywacke; 3—Silurian carbonaceous siliceous rocks;
4—Silurian carbonaceous siliceous rocks intercalated with sericite-quartz schist; 5—Measured and deduced geological boundary; 6—Fault;
7—Stratigraphic occurrence; 8—Reverse stratigraphic occurrence; 9—Location of the Shenhe ore deposit



图 2 神河钡矿床矿区含矿岩系地层柱状图(廖明汉等, 1986, 略有修改)

1—第四系残坡层;2—志留系泥质微晶灰岩;3—志留系含碳泥质微晶灰岩;4—志留系碳质硅质板岩;5—志留系硅质板岩;6—志留系 绢云母片岩;7—志留系绢云母石英片岩;8—志留系碳质绢云母石英片岩;9—志留系钙质石英绿泥石片岩;10—志留系二云母钠长片岩; 11—重晶石矿体;12—毒重石矿体;13—破裂带

Fig. 2 Stratigraphic columnar section of ore-bearing rock series of the Shenhe barium ore district

(modified after Liao et al., 1986)

1—Quaternary residual-slope wash layer; 2—Silurian argillaceous limestone; 3—Silurian carbonaceous argillaceous limestone; 4—Silurian carbonaceous siliceous slates; 5—Silurian siliceous slates; 6—Silurian sericite schist; 7—Silurian sericite-quartz schist;

8—Silurian carbonaceous sericite-quartz schist ; 9—Silurian calcareous quartz-chlorite schists ; 10—Silurian two-mica-albite schists ;

11—Barite ore body;12—Witherite ore body;13—Fracture zone

解石、文石和钡钒云母。其中重晶石呈粒状、板状和 不规则状,中粗粒结构或细砂结构,条带状构造或层 状构造,晶粒大小不等,一般为0.1~1.5 mm;毒重 石呈中粗粒结构或细砂结构,条带状构造或定向沉 积构造,晶粒大小与重晶石相当;钡解石为淡黄色、 灰白色,玻璃光泽,自形,三组完全解理,晶粒大小与 重晶石相当。矿石中还有少量黄铁矿、闪锌矿、方铅

R (U)

矿等金属硫化物。

- 3 毒重石、重晶石、钡解石和石英中流 体包裹体的研究
- 3.1 样品特征与测试方法

本次研究所用样品均采自神河钡矿床。重晶石 呈灰白色、深灰色、黑色,具有块状、层状、层纹状构



图 3 矿体形态与矿石构造

A. 毒重石与重晶石矿体,Ⅰ—白色层状毒重石,Ⅱ—灰色层状重晶石;B. 毒重石矿体,Ⅰ—白色毒重石,Ⅱ—黑色硅质或泥质条带; C. 条带状重晶石矿石 ,黑色层状重晶石中有机质较高;D. 白色毒重石矿石 ,黑色层为硅质或泥质条带

Fig. 3 Morphology of ore body and structure of ore

A. Witherite and barite ore body, I — White bedded witherite, II—Grey bedded barite; B. Witherite ore body, I — White bedded witherite, II—Black siliceous or argillaceous stripe; C. Bedded barite ore, black bedded barite with high organic matter; D. White witherite ore, with black siliceous or argillaceous stripe

造 ;毒重石呈纯白色 ,块状构造 ;钡解石灰白色。所 选样品透明度高。

流体包裹体测试在中国地质大学(北京)地球科 学与资源学院矿产与资源勘查室流体包裹体实验室 完成。激光拉曼光谱仪为英国 Renishaw 公司生产 的 Renishaw invia 型激光拉曼光谱仪。显微冷热台 为英国 Linkam 科学技术公司生产的专用于地质包 裹体测定的 MDSG600 冷/热台,与德国 ZEISS 公司 的偏光显微镜相匹配,进行地质样品、包裹体观察及 测定工作。MDSG600 冷/热台的温度控制范围为 -196~600 ℃,可控的冷冻和加温速率范围分别为 0.01 ℃/min 和 130 ℃/min 精确度及稳定性在 0.1 ℃之内,样品最大镜域直径为 1 cm。

通过上述分析方法,将所测矿物流体包裹体中 盐水溶液包裹体冰点数据对应卢焕章等(2004)所给 出的流体包裹体冷冻法冰点与盐度关系表,查得各 矿物流体包裹体的盐度值;根据徐培苍等(1996)给

出的主要气相和液相的拉曼光谱特征峰值来判断各 矿物中流体包裹体的气相和液相组分。

3.2 流体包裹体类型和特征

神河矿床内重晶石、毒重石及钡解石的总体特 征为。原生包裹体在毒重石和重晶石中相对较多,而 在钡解石中相对较少;透明度高(有机碳含量较低) 的毒重石或重晶石中观察到的包裹体较多;重晶石、 毒重石和钡解石内包裹体大小主要集中在 3 ~ 6 μ m、 $5 ~ 15 \mu$ m 和 $3 ~ 8 \mu$ m, 个别可达 40.3μ m(毒重 石).形态主要为椭圆状、次圆状、长条状、不规则状 和少量三角状;空间分布特征为群体分布、群体定向 分布和零星分布;包裹体的气相分数为 5% ~ 20%, 大部分集中在 5% ~ 10%(室温条件下,下文同)图 4)。

重晶石、毒重石和钡解石内流体包裹体的类型 和成分也存在差别。重晶石中多为气液两相和液相 包裹体。气液两相包裹体在重晶石中占30%~40%,



图 4 重晶石、毒重石、钡解石和石英内流体包裹体照片

A. 样品 05sh-17-b-15 ,重晶石内的包裹体; B. 样品 05sh-17-b-20 ,重晶石内的包裹体; C. 样品 05sh-11-1-w-2 ,毒重石内的包裹体; D. 样品 05sh-11-1-w-16, 毒重石内的包裹体; E. 样品 08jhk-6-bc-7规解石内的包裹体; F. 样品 08jhk-6-q-9 石英内的包裹体

Fig. 4 Photomicrographs of fluid inclusions in barite , witherite , barytocalcite and quartz A. Sample 05sh-17-b-15, fluid inclusion in barite; B. Sample 05sh-17-b-26, fluid inclusion in barite; C. Sample 05sh-11-1-w-2, fluid inclusion in witherite ; D. Sample 05sh-11-1-w-16 , fluid inclusion in witherite ; E. Sample 08jhk-6-bc-7 , fluid inclusion in barytocalcite ; F. Sample 08jhk-6-q-9, fluid inclusion in quartz

气相分数集中在 5%~10%;以椭圆状、次圆状和长 条状为主;切面上长轴与短轴长分别为 3.3~9.7 μm 和 1.5~6.1 μm; 气液两相以 H₂O 为主(据拉曼 分析结果,下文同)。毒重石内包裹体类型多为气液 两相和液相包裹体。气液两相包裹体在毒重石中占 40%~50%, 气相分数为5%~20%, 大部分集中在 5%~10% 以椭圆状、长条状和次圆状为主 切面上 长轴与短轴长分别为 6.1~40.3 µm 和 2.0~13.2 μm 泡裹体的液相以 H_2O 为主 ,气相组成为 CO_2 、 N_2 、 H_2S 、 CH_4 或 H_2O ,多数气相中都含有 CO_2 。 钡解 石内的流体包裹体多为液相,也有少量的气液两相 包裹体。气液两相包裹体在钡解石中的含量 <10%, 气相分数大部分集中在 5%~15%; 以椭圆 状、次圆状和长条状为主 切面上长轴与短轴长分别 为 3.7~16.2 µm 和 1.8~9.0 µm 这些包裹体的液 相以 H₂O 为主, 气相组成为 CO₂、N₂ 或 H₂O, 其中大 部分气液两相以 HoO 为主。石英内发育的包裹体 较少,在石英中只发育少量的包裹体。其中一些气 液包裹体的液相主要为 HoO,气相组成含有 COo、 N_2 , H_2S , CH_4 或 H_2O_6

3.3 流体包裹体均一温度特征

从表1和图5中可见神河矿区重晶石内流体包 裹体的均一温度范围为 108~205℃ (n = 36),峰值 为 130~170℃;毒重石内流体包裹体的均一温度范 围为 118~274℃(n = 80) 峰值不明显 主要集中在 150~210℃ (知解石只测到 7 个数据 均一温度范围) 为 146~227℃ :石英中包裹体稀少 均一温度范围为 168~292℃(n=4)(图 5)。总体特征反映出毒重石 形成时的流体温度高于重晶石形成时的流体温度。

3.4 流体包裹体盐度特征

重晶石内流体包裹体的盐度 $w(NaCl_{ac})$ 为

表 1 典型样品中流体包裹体特征及显微测温结果							
	Table 1 Fluid inclusion characteristics and homogenization temperatures of typical samples						
样品编号	名称	数量	大小/ μm	气相分数/%	冰点(_{t m} ,ice) /℃	均一温度(_{t h})℃	w(NaCl _{eq} γ %
05sh-11-1	毒重石	45	3.0~40.5	5 - 20	$-0.1 \sim -5.8$	118~252	0.18~8.95
05sh-11-2	毒重石	35	3.5~25.0	5 - 20	$-1.0 \sim -4.8$	134~274	1.74 - 7.59
05sh-17	重晶石	36	$1.5 \sim 9.5$	5 - 15	$-0.3 \sim -6.5$	$108 \sim 205$	0.53~9.86
08jhk-6	钡解石	7	$2.5 \sim 16.0$	5 - 20	$-2.4 \sim -4.5$	146 - 227	4.03~7.17

- 5.1





Fig. 5 Histogram and scatter diagram of homogenization temperature of fluid inclusions and salinity of barite, witherite, barytocalcite and quartz

A. Histogram of homogenization temperatures of fluid inclusions in barite B. Histogram of salinity of fluid inclusions in barite ; C. Scatter diagram of homogenization temperature and salinity of fluid inclusions in barite; D. Histogram of homogenization temperatures of fluid inclusions in witherite ; E. Histogram of salinity of fluid inclusions in witherite ; F. Scatter diagram of homogenization temperature and salinity of fluid inclusions in witherite , barytocalcite and quartz (\blacklozenge —Witherite , \blacksquare —Barytocalcite , \blacklozenge —Quartz)

4

4.1

度 $w(NaCl_{eq})$ 为 0.18%~8.95%(n = 47), 钡解石内 流体包裹体的盐度 $w(NaCl_{eq})$ 为 4.03%~7.31% (n = 6), 石英内流体包裹体测定的盐度 $w(NaCl_{eq})$ 为 8.00%。重晶石、毒重石和钡解石内流体包裹体 的盐度范围大致相同(表 1),但是盐度的峰值有变 化 重晶石内流体包裹体的盐度 $w(NaCl_{eq})$ 峰值为 2%~6%,而毒重石内流体包裹体盐度 $w(NaCl_{eq})$ 出现 2 个峰值,范围为 0~2%和 4%~6%。

3.5 流体包裹体激光拉曼光谱特征

对重晶石、毒重石、钡解石和石英内流体包裹体 成分进行了激光拉曼光谱分析,结果表明,除重晶 石、毒重石、钡解石和石英等主矿物峰外,流体包裹 体气相成分含有 $H_2S_1 CH_4$ 、 N_2 和 CO_2 的峰以及液相 $H_2O_1 HS^-$ 的峰。如图 6 中出现的位移在 2 607~2 609 cm⁻¹ 处为气相 H_2S 的特征峰 ;2 915~2 917 cm⁻¹ 处为气相 CH₄ 的特征峰 2 327~2 329 cm⁻¹ 处 为气相 N_2 的特征峰 ;1 386~1 387 cm⁻¹ 处为气相 CO_2 的特征峰 ;3 442~3 447 cm⁻¹ 处为液相 H_2O 的 特征峰 2 572~2 580 cm⁻¹ 处为液相 HS^- 的特征峰。

4 成矿物理化学条件及成因讨论

各矿物中流体成分的差异性



图 6 重晶石、毒重石、钡解石和石英内流体包裹体激光拉曼分析光谱

A. 毒重石内流体包裹体;B. 毒重石内流体包裹体;C. 毒重石内流体包裹体;D. 重晶石内流体包裹体;E. 石英内流体包裹体; F. 钡解石内流体包裹体

Fig. 6 Laser Raman spectra of fluid inclusions in barite , witherite , barytocalcite and quartz
 A. Fluid inclusions in witherite ; B. Fluid inclusions in witherite ; C. Fluid inclusions in witherite ; D. Fluid inclusions in barite ;
 E. Fluid inclusions in quartz ; F. Fluid inclusions in barytocalcite

很多盆地中常见 H₂S 气体富集现象(Machel et al., 1995 ;Worden et al., 2000),H2S 气体可以来自 细菌硫酸盐还原作用(BSR)和热化学硫酸盐还原作 用(TSR)(Worden et al., 1996;张长青等, 2009)。 在相对高温的环境中(>100℃),且存在 CH₄ 等有机 气体和足量硫酸盐的条件下 ,硫酸盐还原作用为非 生物作用(热化学硫酸盐还原作用),可产生 H₂S、 CO2 和碳酸盐矿物(Heydari, 1997)。温度是控制硫 酸盐还原作用的一个关键因素,尽管这个关键门限 (threshold) 温度还没有确定,但是反应常出现在温度 高于 100~140℃的条件下,有些地区的温度要求更 高于 160~180℃。这些主要是由于各个地区条件不 同,如反应物的类型(有机反应物烃类 C₁-C₂ 的组成 或硫酸盐的种类)催化剂或抑制剂的种类、硫酸盐 溶解速率、周围的润湿性与主要反应物之间的迁移 和扩散速率等因素都会影响热化学硫酸盐还原作用 (Machel, 2001),因此该反应的反应方程还未统一。

在适当的成矿物理化学条件下,上述成矿流体 的成分和钡矿物的物质组成(假设反应物为 Ba²⁺、 SO²⁻和 CH₄等有机气体,产物为 BaCO₃、CO₂、H₂S 和 CH₄)满足发生热化学硫酸盐还原作用的物质组 成条件。因此,毒重石的形成可能与热化学硫酸盐 还原作用相联系,并且该作用是在成矿热液中完成 (所测的流体包裹体为原生的)。热化学硫酸盐还原 作用消耗了热液流体中大量的有机气体和 SO²⁻,表 明在毒重石形成过程中,该作用剧烈抑制了重晶石 的形成,并实现了碳从有机物来源(CH₄等有机气 体)到毒重石(碳酸盐)的转变过程。

4.2 毒重石和重晶石形成温度的差异性

重晶石和毒重石内流体包裹体的均一温度存在 差异(图5),重晶石的均一温度峰值为130~170℃, 毒重石的均一温度主要集中在150~210℃之间。毒 重石的形成温度高于重晶石。

温度是发生热化学硫酸盐还原作用(TSR)的一 个关键控制因素。Machel(2001)提出,发生热化学 硫酸盐还原作用的最低温度范围为100~180℃,低 于此温度,反应很难发生。Worden 等(2000)则认 为,当温度超过140℃时,热化学硫酸盐还原作用起 到了重要作用,该温度是水溶液中硫酸盐和 CH₄ 反 应的临界温度。因此,毒重石形成时较高的温度,不 仅有利于热化学硫酸盐还原作用的发生,同时,热化 学硫酸盐还原作用也消耗了大量 SO₄⁻,抑制了重晶 石的形成,产生了大量的 CO₂,更利于毒重石的形成。

毒重石形成过程中要求溶液的温度较高,取决 于毒重石和重晶石成矿时的热力学条件(吴胜华等, 2010 和热化学硫酸盐还原作用对温度的要求。在 温度较高的条件下,有利于发生热化学硫酸盐还原 作用,而且,毒重石比重晶石更易沉淀,因此,高温利 于毒重石的形成。

4.3 成矿流体主要组分对毒重石形成的作用

重晶石较稳定,不易受 pH 值的影响;而毒重石 易受到 pH 值的影响(Reid et al., 2005)。在毒重石 成矿流体中, CO₂和 H₂S 水解作用会影响水溶液的 pH 值,由此会影响到毒重石的矿物相平衡。因此, 可根据 CO₂和 H₂S 水解反应方程与 BaSO₄和 Ba-CO₃ 沉淀反应方程间的关联,通过现有的热力学数 据推测成矿流体中主要组分的作用。根据计算结果 并利用 excel 简化做出图 7,可得到以下结论:

(1) Ba^{2+} 浓度是钡矿物形成的关键因素,高浓 度的 Ba^{2+} 较易形成钡矿物。毒重石形成过程中,升 高 Ba^{2+} 浓度可以降低其对 CO_2 分压、pH 值和成矿 温度的要求,同时,高浓度的 Ba^{2+} 也利于热化学硫 酸盐还原作用的发生,有效地促使 CO_2 水解,利于形 成毒重石。

(2)流体中高浓度的 CO_2 利于毒重石形成。高 浓度的 CO_2 说明热化学硫酸盐还原作用反应剧烈, 消耗了较多的 SO_4^{--} ,抑制重晶石的形成,积累了更 多的 Ba^{2+} ;同时,热化学硫酸盐还原作用产生的 CO_2 ,通过水解作用生成毒重石所需要的 CO_3^{2-} 。 CO_2 浓度的高低可以用 CO_2 分压大小表示,若 CO_2 分压升高,可相应减少毒重石形成时所需的温度、pH 值和 Ba^{2+} 浓度。

(3) 热化学硫酸盐还原作用生成 H_2S ,受环境温 度的限制(Nagihara et al., 2005)。在形成毒重石的 过程中,当 H_2S 分压升高,同时需要提高 CO_2 分压或 提高 Ba^{2+} 浓度,如果有贱金属的存在,表明 H_2S 可 能已发生反应,并从气相中消失,从而形成了硫化物



图 7 成矿流体组成与物理化学条件对毒重石成矿的制约

Fig. 7 The constraint of physicochemical conditions and compositions of ore-forming fluids on the formation of witherite mineralization

(Hao et al., 2008),减少了 H₂S 的分压作用;同样, 在未发生热化学硫酸盐还原作用之前,成矿环境中 H₂S 含量较低或基本不含,H₂S 会较快地发生扩散。 因此,热液中存在 Pb-Zn 等金属离子与成矿环境未 发生热化学硫酸盐还原作用之前 H₂S 含量低的条 件,是毒重石形成的有利条件。

(4)溶液中的 HS⁻可以由 H₂S 水解产生,而溶 液中较多的 HS⁻可以抑制 H₂S 水解,因此,溶液中 HS⁻的多少对毒重石的形成也有一定影响。如果 HS⁻来自热化学硫酸盐还原作用产物 H₂S 的水解, 若成矿溶液中 HS⁻浓度较高,说明热化学硫酸盐还 原作用较剧烈,伴随着产生的 CO₂ 也较多;同时, H₂S 水解产生较多 H⁺,不利于毒重石的形成。如果 HS⁻来自未发生热化学硫酸盐还原作用的成矿溶 液,则对 H₂S 水解作用有一定抑制作用,减少了 H⁺ 的生成,并使 H₂S 在水体中快速扩散。毒重石形成 过程中,如果 HS⁻来自热化学硫酸盐还原作用产物 H₂S 的水解,则需要较高的 CO₂ 分压、Ba²⁺浓度和碱 性的环境。

(5) pH 值影响毒重石的形成,随着 pH 值的升

高可以逐渐降低毒重石形成时对热液中 Ba^{2+} 浓度 和 CO_2 分压的要求。

4.4 矿床成因认识

早古生代,南秦岭盆地在伸展构造体制下形成 裂陷或断陷盆地,并为南秦岭盆地提供了热液和成 矿物质(唐永忠等,2007)。研究表明,海底热液可 以为盆地提供大量的 Ba 元素(王忠诚等,1993)。 Maynard等(1991)认为,南秦岭地区的钡矿床之所 以没有出现与之伴生的具经济价值的 Pb-Zn 矿床, 是因为这些富 Ba 的流体来自低温的浅水循环系统; 吴朝东等(1999)则认为,扬子地台东南缘的钡矿床 和火山喷气或海底热水循环体系相联系;刘家军等 (2008)首先将热化学硫酸盐还原作用(TSR)引入南 秦岭钡矿床成矿体系,并解释了毒重石的出现和此 作用对重晶石 S 同位素的影响。

富含 Ba²⁺的热液流体上升到海底,会使海底局 部地区的物质组成和物理化学条件发生改变并伴随 成矿的过程。温度较低且不载有烃类物质的成矿热 液流体中的 Ba²⁺将使海底 SO₄²⁻ 迅速聚集,重晶石 在这样的条件下较易形成,这会使该成矿区域海水 中的 SO₄²⁻ 浓度下降,当温度较高的成矿热液流体穿 过了富含有机质的地层,带出其中的烃类物质或有 机质裂解形成烃物质(孙晓明等,2001),形成载有 烃类物质的热液流体,同时在钡成矿的物理化学条 件下,满足发生热化学硫酸盐还原作用。热化学硫 酸盐还原作用为形成毒重石提供了碳的来源,实现 了碳从有机物来源(CH4 等有机气体)到毒重石(碳 酸盐)的转变过程,并且消耗硫酸盐,使得形成重晶 石时 SO²⁻ 出现不足,抑制了重晶石的形成。

5 结 论

(1)神河钡矿床中各矿物的形成条件有一定差 异:重晶石内流体包裹体均一温度范围为 $108 \sim 205 \degree$ (峰值 $130 \sim 170 \degree$),盐度 w(NaCl_{eq})范围为 $0.53\% \sim 9.86\%$;毒重石内流体包裹体均一温度范 围为 $118 \sim 274 \degree$ (峰值 $150 \sim 210 \degree$),盐度 w(Na-Cl_{eq})范围为 $0.18\% \sim 8.95\%$;钡解石内流体包裹体 均一温度范围为 $146 \sim 227 \degree$,盐度 w(NaCl_{eq})范围 为 $4.03\% \sim 7.31\%$ 。总的来说,毒重石形成流体包 裹体的温度高于重晶石,它们的成矿流体盐度范围 相近。

(2)重晶石中流体包裹体气相组成以 H₂O 为 主,毒重石则含一定量的 CO₂、N₂、H₂S 和 CH₄, 领解 石中也含 CO₂ 和 N₂,这些组成的差异反映了成矿条 件的变化。CH₄等有机气体为形成毒重石提供了碳 的来源,热化学硫酸盐还原作用(TSR)实现了碳从 有机物来源(CH₄等有机气体)到毒重石(碳酸盐)的 转变过程。

(3) 毒重石的形成与热化学硫酸盐还原作用 (TSR)密切相关。热化学硫酸盐还原作用(TSR)消 耗了硫酸盐,使得在形成重晶石过程中,SO₄²⁻出现 不足,抑制了重晶石的形成。流体温度较高、含一定 量 CO₂ 气体、较高 Ba²⁺浓度、较碱性、发生热化学硫 酸盐还原作用前成矿流体中较高 HS⁻浓度和 H₂S 较快速的扩散转移的流体物理化学成矿环境是毒重 石形成的重要条件。

志 谢 室内外工作得到陕西地质矿产局第一 地质勘查大队屈开硕总工程师、中国地质大学(北 京)地球科学与资源学院流体包裹体实验室张静和 刘丽的支持和帮助,在此表示感谢。

References

- Brumsack H and Gieskes M. 1983. Interstitial water trace-metal chemistry of laminated sediments from the Gulf of California , Mexico [J]. Marine Chemistry , 14 :89-106.
- Chamberlain S C , Dossert W P and Siegel D I. 1986. A new paragenesis and new localities for witherite[J]. Canadian Mineralogist , 1986 , 24 :79-90.
- Chu Y L. 1989. Barite deposits genetic type, China[J]. Mineral Deposits, 8(4):91-96(in Chinese with English abstract).
- Clark S H B , Poole F G and Wang Z C. 2004. Comparison of some sediment-hosted, stratiform barite deposits in China, the United States, and India J J. Ore Geology Reviews, 24:85-101.
- Dehairs F, Goeyens L, Stroobants N, Bernard P, Poisson A and Chesselet R. 1990. On the suspended barite and the Oxygen minimum in the Southern OcearL JCL Global Biogeochemical Cycles , 4:85-102.
- Dia A N , Aquilina L , Boulegue J , Bourgois J , Suess E and Torres M. 1993. Origin of fluids and related barite deposits at vent sites along the Peru convergent margir[J]. Geology , 21 :1099-1102.
- Feely R A, Geiselman T L, Backer E T, Massoth G J and Hammond S
 R. 1990. Distribution and composition of hydrothermal plume particles from the ASHES vent field at Axial volcano, Juan de Fuca
 Ridge J J. Journal of Geophysical Research, 95:855-873.
- Grawe O R and Nackowski M P. 1949. Strontianite and witherite associated with southern illinois fluorite J]. Science , 110:331.
- Hao F , Guo T L , Zhu Y M , Cai X Y , Zou H Y and Li P P. 2008. Evidence for multiple stages of oil cracking and thermochemical sulfate reduction in the Puguang gas field , Sichuan Basin , China[J]. AAPG Bulletin , 92 :611-637.
- Heydari E. 1997. The role of burial diagenesis in hydrocarbon destruction and H_2S accumulation, Upper Jurassic Smackover Formation, Black Creek field, Mississipp**[**J]. AAPG Bulletin, 81:26-45.
- Liu J J , Wu S H , Liu Z J , Yang Y and Shi L. 2008. Sulfur isotopic composition and its geological significance of large barium metallogenic belt in north margins of the Yangtz Block[J] Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 27(3):269-275(in Chinese with English abstract).
- Liu J J , Wu S H , Liu Z J , Su W C and Wang J P. 2010. A discussion on the origin of witherite deposits in large-scale barium metallogenic belt , southern Qinling Mountains , China : evidence form individual fluid inclusior[J]. Earth Science Frontiers , 17(2): 222-238(in Chinese with English abstract).

- Liu S W , Xue C J , Zeng R , Li Q , Zhu J X , Wang T and Zhao G B. 2005. Petrology and geochemistry of siliceous rocks in Silurian leadzinc deposits of southern Qinling region[J]. Mineral Deposits , 24 (5):237-244(in Chinese with English abstract).
- Lu H Z , Fan H R , Ni P , Ou G X , Shen K and Zhang W H. 2004. Fluid Inclusior[M]. Beijing : Science Press , 208(in Chinese).
- Machel H G ,Krouse H R and Sassen R. 1995. Products and distinguishing criteria of bacterial and thermochemical sulfate reduction [J]. Applied Geochemistry , 10:373-389.
- Machel H G. 2001. Bacterial and thermochemical sulfate reduction in diagenetic settings; old and new insights J J. Sedimentary Geology, 140:143-175.
- Mao J W , Hua R M and Li X B. 1999. A preliminary study of largescale metallogenesis and large clusters of mineral deposits J J. Mineral Deposits , 18(4):291-299(in Chinese with English abstract).
- Maynard J B and Okita P M. 1991. Bedded barite deposits in the United States , Canada , Germany , and China : two major types based on tectonic setting[J]. Econ. Geol. 86:364-376.
- Nagihara S and Smith M A. 2005. Geothermal gradient and temperature of hydrogen sulfide-bearing reservoirs, Alabama continental shelf [J]. AAPG Bulletin, 89:1451-1458.
- Paytan A, Mearon S, Cobb K and Kastner M. 2002. Origin of marine barite deposits : Sr and S isotope characterization[J]. Geological Society of America, 30:747-750.
- Reid K D , Reneau S L , Newman B D and Hickmott D D. 2005. Barium and high explosives in a semiarid alluvial system , Canon de Valle , New Mexicol J J. Vadose Zone Journal , 4 : 744-759.
- Sun X M, Norman D I, Sun K, Chen J D and Chen B H. 2001. Light Hydrocarbon Composition of Fluid Inclusions and Its Constraints on Ore Genesis : A Case Study of the Songxi Ag(Sb) Deposit Eastern Guangong J]. Mineral deposits , 20(1): 15-22(in Chinese with English abstract).
- Tang J X , Lin W D , Gao D R and Mu J L. 1998. The genesis of the Miaozi witherite-barytocalcite-barytodolomite deposit in Wanyuan city , Sichuan province J]. Mineral Deposits , 17(3): 264-276(in Chinese with English abstract).
- Tang Y Z and Hou M T. 2006. Sedimentary-tectonic event and hybrothermal depositional mineralization in palaeozoic sedimentary basin, south Qinling J]. Mineral Resources and Geology, 20(2): 102-108(in Chinese with English abstract).
- Tang Y Z , Qi W , Liu S W and Hou M T. 2007. Paleozoic hydrothermal sedimentary basin and hydrothermal sedimentary mineralization in the Southern Qinling J]. Geology in China , 34(6): 1091-2000 (in Chinese with English abstract).
- Tu H K. 1999. Study on barium deposit zonation in Qinba mountain area

[J]. Acta Geologica Gansu, & 2):53-57(in Chinese with English abstract).

- Wang Z C , Fan D L and Chen J S. 1992. Origin of witherite ore depositis in early Cambrian Dabashan black shale series J J. Scientia Geologica Sinica , 3 : 237-248(in Chinese).
- Wang Z C and Chu X L. 1993. Early Cambrian barite and witherite 's strontium isotope ratio[J]. Chinese Science Bulletin , 38(16): 1491-1492(in Chinese).
- Worden R H and Smalley P C. 1996. H₂S-producing reactions in deep carbonate gas reservoirs :Khuff Formation , Abu Dhab[J]. Chemical Geology , 133 : 157-171.
- Worden R H Smalley P C and Cross M M. 2000. The influence of rock fabric and mineralogy on thermochemical sulfate reduction : Khuff Formation , Abu Dhab[J]. Journal of Sedimentary Research , 70 : 1210-1221.
- Wu C D , Yang C Y and Chen Q Y. 1999. The hydrothermal sedimentary genesis of barite deposits in west Hunan and east Guizhou[J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis , 35(6): 774-785(in Chinese with English abstract).
- Wu S H , Liu J J , Zhang N and Liu Z J. 2010. Metallogenic characteristics of barite and witherite of the barium metallogenic belt in Southern Qinling Mountains J]. Geoscience , 24(2): 237-244(in Chinese with English abstract).
- Xia X H and Zhao Y H. 2005. Barolite-barite geographical characteristics and perspective Qinba area J]. Geology of Chemical Minerals , 27 (4): 201-202 (in Chinese with English abstract).
- Xu P C , Li R B , Wang Y Q , Wang Z H and Li Y Q. 1996. Raman Spectroscopy in Geosciences [M]. Shaanxi : Shaanxi Science and Technology Publishing House. 1-176 (in Chinese).
- Yang R D , Bao M , Wei H R , Wang W and Wang Q. 2007. Discovery and Significance of water biota in barite deposit of the bottom of the Cambrian , Tianzhu , Guizhu Province J]. Progress in Natural Science , 17(9):1304-1309 (in Chinese).
- Zhang C Q, Yu J J, Mao J W and Rui Z Y. 2009. Advances in the study of Mississippi Valley-type deposit[J]. Mineral Deposits, 28 (2):195-210(in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 褚有龙. 1989. 中国重晶石矿床的成因类型[J]. 矿床地质, 8(4): 91-96.
- 刘家军,吴胜华,柳振江,杨 艳,石 龙. 2008. 扬子地块北缘大型钡成矿带中硫同位素组成及其意义[J]. 矿物岩石地球化学通报,27(3):269-275.

刘家军 ,吴胜华 ,柳镇江 ,苏文超 ,王建平. 2010. 南秦岭大型钡成

- 刘淑文,薛春纪,曾荣,李强,朱经祥,王涛,赵国斌. 2005. 南秦岭志留系铅锌矿床中硅质岩岩石学及地球化学[J].矿床地质 24(5):490-500.
- 卢焕章,范宏瑞,倪 培,欧光习,沈 昆,张文淮. 2004. 流体包 裹(本 M). 北京:科学出版社,208.
- 毛景文,华仁民,李晓波.1999.浅议大规模成矿作用与大型矿集区 [J].矿床地质,1%(4):291-299.
- 孙晓明, Norman D I, 孙 凯, 陈敬德, 陈炳辉. 2001. 流体包裹体 轻烃有机气体组成及对矿床成因的制约-以篙溪大型银(锑)矿为 例[]] 矿床地质, 20(1):15-22.
- 唐永忠,侯满堂.2006. 南秦岭古生代沉积盆地沉积-构造事件与热 水沉积成矿[J]. 矿产与地质,20(2):102-108.
- 唐永忠,齐 文,刘淑文,侯满堂.2007. 南秦岭古生代热水沉积盆 地与热水沉积成矿 J]. 中国地质,34(6):1091-1100.
- 唐菊兴,林文第,高德荣,慕纪录.1998.四川庙子毒重石-钡解石-钡白云石型钡矿床的成因[J].矿床地质,17(3):264-276.

(2):53-57.

- 王忠诚,范德廉,陈锦石.1992.大巴山下寒武统黑色岩系中毒重石 矿床的成因讨论[J].地质科学,3:237-248.
- 王忠诚,储雪蕾.1993. 早寒武世重晶石与毒重石的锶同位素比值 [J].科学通报,3%(16):1491-1492.
- 吴朝东,杨承运,陈其英.1999.新晃贡溪-天柱大河边重晶石矿床 热水沉积成因探试[].北京大学学报(自然科学版),36(5): 774-785.
- 吴胜华,刘家军,张 鼐,柳振江. 2010. 南秦岭钡成矿带重晶石与 毒重石成矿特征[J]. 现代地质,24(2):237-244.
- 夏学惠,赵玉海.2005.秦巴地区重晶石-毒重石矿床地质及成矿远 景分析[]]化工矿产地质,27(4):201-202.
- 杨瑞东,鲍森,魏怀瑞,王 伟,王 强.2007.贵州天柱寒武系底 部重晶石矿床中热水生物群的发现及意义[J].自然科学进展, 17(9):1304-1309.
- 张长青,余金杰,毛景文,芮宗瑶.2009. 密西西比型(MVT)沿锌矿 床研究进展 1. 矿床地质,28(2):195-210.