赣南高温钨-锡成矿流体中的短链羧酸*

Short-Chain Carboxylates in High-Temperature W-Sn Ore Fluids in Southern Part of Jiangxi Province, China

曾贻善[1] 刘家齐[2] 朱永峰[1]

(1 北京大学地质学系，北京 100871；2 宜昌地质矿产研究所，湖北 宜昌 443003)

Zeng Yishan[1], Liu Jiaqi[2] and Zhu Yongfeng[1]

(1 Department of Geology, Peking University, Beijing 100871, China; 2 Yichang Institute of Geology and Mineral Resource, Yichang 443003, Hubei, China)

摘 要 赣南西华山、荡坪和漂塘高温热液石英脉型钨-锡矿床的形成与中生代花岗岩浆活动密切有关。在矿物流体包裹体显微计温学和同位素地球化学研究的基础上，用压碎-浸取-离子色谱分析法测定了矿物包裹体浸取液中的短链羧酸和无机阴离子浓度。结果表明，浸取液中存在甲酸和乙酸以及微量草酸和丙酸。矿床地质特征对比和热力学分析表明，成矿流体中乙酸和甲酸的摩尔比值有可能指示其氧化还原状态。

关键词 短链羧酸 成矿流体 高温热液钨-锡矿床 矿物流体包裹体

目前有机成矿作用研究集中于与沉积作用和成岩作用有关或产于沉积地层中的中—低温热液矿床(Giordano, 1985)，但一些产于非沉积岩中的石英脉型热液矿床的矿物包裹体浸取液分析表明，这些矿床(包括某些高温热液矿床)的成矿流体中存在少量的短链羧酸(Zeng et al., 2000)。本文试图以赣南西华山、荡坪和漂塘钨锡矿床为例进一步探讨高温成矿流体中存在短链羧酸的地球化学意义。

1 矿床地质概况

西华山和荡坪矿床分别位于西华山花岗岩体的西南和东北边缘，岩体周围的寒武系强烈变质，形成环形的角岩带。在花岗岩体内接触带，钨矿化十分发育，形成多个矿床和矿点，其中以西华山和荡坪矿床最为重要。钨矿化与该岩体的中细粒黑云母花岗岩有密切的成因联系(刘家齐等, 1987)。西华山和荡坪矿床的地质特征相似，据矿床围岩蚀变和石英脉的穿插关系可将矿化分为 3 个阶段：西华山矿床以含钨铁矿似伟晶岩脉(Ⅰ)、黑钨矿-长石-石英脉(Ⅱ)和无矿石英脉(Ⅲ)为代表；荡坪矿床以含钨铁矿似伟晶岩脉(Ⅰ)、黑钨矿-绿柱石-辉钼矿-石英脉(Ⅱ)和无矿石英脉(Ⅲ)为代表。

漂塘矿床的形成与矿区内隐伏的黑云母花岗岩有关，矿体产于岩体外接触带的中上寒武系浅变质砂岩及板岩中。漂塘矿床的矿化有石英细脉带和大脉(黑钨矿-锡石-石英脉)两种类型，分为 4 个阶段：以绿柱石-辉钼矿-黑钨矿-石英脉(Ⅰ)、锡石-黑钨矿-石英脉(Ⅱ)、锡石-黑钨矿-硫化物石英脉(Ⅲ)和无矿石英脉(Ⅳ)为代表(刘家齐等, 1987)。

* 本文得到国家自然科学基金(No.49673193 和 No.40073025)的资助
第一作者简介 曾贻善，男，1938 年生，教授，主要从事实验地球化学的教学和研究工作。

2 矿物流体包裹体地球化学研究

西华山、荡坪和漂塘矿床中的矿物流体包裹体可分为 4 类：A 为气-液两相包裹体($\varphi_{气}$为 50%～60 %)，椭圆形、直径多为 5～10 μm，在石英中零星分布；B 为气-液两相包裹体($\varphi_{气}$为 5%～50 %)，呈椭圆形或负晶形、直径一般为 5～15 μm，石英中的流体包裹体多属 B 类，一般成原生包裹体或假次生包裹体产出；C 是 $\varphi_{液}$ > 95 %的包裹体，不规则状、直径小于 5 μm，一般在晚期无矿脉石英中产出，多属次生包裹体；D 是含 CO_2 的三相包裹体，其中 $\varphi_{水}$占 75%～95 %，余为液相 CO_2 和气相 CO_2，这种包裹体一般小于 5 μm。

绿柱石中的流体包裹体多为 B 类(气相 $\varphi_{气}$占 20%～40 %)，直径 5～20 μm，椭圆形、负晶形和管状；锡石中的包裹体绝大多数为 B 类($\varphi_{气}$占 20%～30 %)、椭圆形、直径 5～10 μm。绿柱石和锡石中均见有少量 A 类包裹体，直径 5～10 μm。电气石中的流体包裹体为 B 类($\varphi_{气}$占 20%～40 %)，椭圆形、直径 5～10 μm。于双目镜下仔细挑纯的矿物(粒径 0.5～2 mm)分别用热的浓盐酸和过氧化氢清洗，除去矿物颗粒表面的杂质，烘干后在玛瑙研钵中压碎、用去离子水超声波振荡浸取。利用离子色谱仪测定浸取液的羧酸和无机阴离子成分(详见 Zeng et al., 2000)。所得数据以摩尔比(相对氯)形式列于表 1，所有样品中均含有甲酸，部分样品含有乙酸，个别样品含有少量草酸或丙酸。总体上看，西华山和荡坪的成矿流体中的甲酸和乙酸浓度比漂塘高。为了消除次生包裹体对压碎-浸取结果的影响，特意选择了一些石英单晶样品。例如，从一产于荡坪含矿石英脉旁云英岩中晶洞的长约 30 cm 的石英晶体的不同部位取四个样品（见图 1）。利用 Chaxmaca 冷热台进行流体包裹体显微计温学测定，西华山和荡坪矿床主成矿阶段(Ⅱ)和漂塘矿床主成矿阶段(Ⅰ－Ⅲ)的均一温度十分接近(表 1)。

表1 流体包裹体显微计文数据和浸取液的羧酸和无机阴离子成分

矿床及样品号	主矿物	矿化阶段	t_h / ℃	w(NaCl eq) /%	Fr^-/Cl^-	Ac^-/Cl^-	P^-/Cl^-	Ox^{2-}/Cl^-	F^-/Cl^-	SO_4^{2-}/Cl^-	Cl^-/（μg/r
西华山-荡坪矿床											
DP30-1	石英	Ⅰ	295～360	7.1～10.5	0.19	0.04	*n.d.*	0.02	0.71	0.04	2.16
DP30-1A	石英	Ⅰ	290～360	7.0～10.4	0.13	0.17	*n.d.*	0.02	0.97	0.19	2.07
X11	绿柱石	Ⅱ	275～330	9.9～12.3	0.01	n.d.	*n.d.*	-	0.47	0.35	4.04
X48-w	黑钨矿	Ⅱ	-	-	0.11	0.19	*n.d.*	0.02	1.68	0.64	1.45
X48-q	石英	Ⅱ	230～340	6.0～9.1	0.05	0.02	*n.d.*	-	0.27	0.03	2.75
DP7A	石英	Ⅱ	230～320	6.2～9.5	0.08	0.05	*n.d.*	-	1.97	2.29	1.32
DP7-1A	绿柱石	Ⅱ	260～340	8.5～11.5	0.37	0.26	*0.02*	0.02	2.37	0.30	1.24
DP-3	石英*	Ⅱ	170～305	2.6～8.0	0.16	0.09	*n.d.*	-	0.21	0.84	2.24
DP-6	石英*	Ⅱ	170～310	2.7～8.5	0.17	0.17	*n.d.*	-	0.21	0.41	2.63
DP6-1q	石英*	Ⅱ	160～310	0.7～7.5	0.23	0.11	*n.d.*	-	0.87	1.31	1.83
DP6-1w	黑钨矿	Ⅱ	-	-	0.39	0.28	*n.d.*	0.08	1.87	2.09	0.59
DP25-q	石英*	Ⅱ	180～300	3.2～7.3	0.03	n.d.	*n.d.*	-	0.43	0.02	4.13
DP25-w	黑钨矿	Ⅱ	-	-	0.08	0.12	*n.d.*	0.03	0.59	0.13	2.35
DP27A	石英	Ⅲ	150～180	3.5～5.4	0.36	0.14	0.02	0.02	0.40	0.11	1.95
漂塘矿床											
P7	石英	Ⅰ	210～320	5.2～9.1	0.07	0.01	0.01	0.02	0.47	0.90	2.70
P7-1	绿柱石	Ⅰ	260～320	9.9～10.6	0.08	n.d.	*n.d.*	0.01	2.55	0.04	2.23
P7-2	电气石	Ⅰ	260～330	8.3～9.1	0.06	n.d.	*n.d.*	-	4.25	0.15	1.27
P8-1	锡石	Ⅱ	320～340	9.1～9.5	0.04	0.14	*n.d.*	0.01	1.78	0.07	1.71
P22	石英	Ⅱ	240～285	8.5～11.1	0.06	n.d.	*n.d.*	-	0.71	0.18	2.49
P9	石英	Ⅲ	190～250	9.2～9.9	0.05	n.d.	*n.d.*	0.01	0.47	0.80	3.33
P9-2	黑钨矿	Ⅲ	-	-	0.08	0.17	*n.d.*	-	1.82	0.12	1.78
P9-3	锡石	Ⅲ	300～340	9.1～9.5	0.10	0.08	*n.d.*	-	1.49	0.11	0.88
P11	石英	Ⅳ	150～180	3.8～5.6	0.08	0.02	*n.d.*	-	0.99	0.09	2.65

注: Fr^- —甲酸；Ac^-—乙酸；Pr^-—丙酸； Ox^{2-} —草酸；*—石英单晶；t_h—均一温度；*n.d*—该样品中Ac^-和(或)Pr^-低于检测极限；"-"—该样品中Ox^{2-}等于或略高于空白样品值。Fr^-/Cl^-、 Ac^-/Cl^- 、 P^-/Cl^-、Ox^{2-}/Cl^-、F^-/Cl^-、SO_4^{2-}/Cl^-为摩尔比。

穆治国等(1984)和张理刚等(1984)有关西华山、荡坪和漂塘矿床的氢、氧和碳同位素地球化学研究表明，这些矿床的成矿流体以岩浆水为主。本研究测定了一石英晶体不同部位的矿物和流体包裹体同位素成

分(见表 2)，结果表明晶体形成早期流体(核部)的 $\delta^{18}O_{H_2O}$ 和 δD 值落入岩浆水的范围，而晶体边部的 $\delta^{18}O_{H_2O}$ 和 δD 值意味着晚期有天水混入。

所研究矿床的石英流体包裹体中气相成分主要 CO_2(刘家齐等, 1987)、矿床中未见石墨产出、矿区范围内以及邻近地区也无沉积碳酸盐地层，荡坪巨大石英晶体核部流体包裹体的 $\delta^{13}C$ 值(-5.3‰和-7.4‰)以及西华山黑钨矿-长石-石英脉中石英流体包裹体的 $\delta^{13}C$ 值(-4.37‰)(刘家齐等, 1987)意味着流体中的碳为深部起源。穆治国等(1984)测定的这些矿床脉石矿物(方解石和文石)碳同位素数据($\delta^{13}C$ 值在-9‰和-3‰之间)（ 图 2）也支持成矿流体中的碳源于深部的推测。

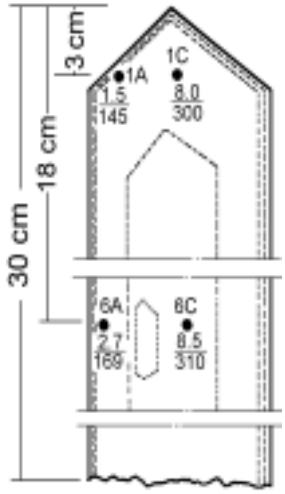


图 1 石英晶体采样位置和显微计温结果
(据文献[7]修改)

3　讨论

Shock(1994)曾指出油田卤水中的有机酸可能是储层氧化还原状态的指示剂。下列反应表示乙酸氧化可以形成甲酸：

$$CH_3COOH + O_2 = 2\ HCOOH \quad (1)$$

反应(1)的平衡常数可以近似地写为：

$$K_1 = \frac{m_{HFr}^2}{m_{HAc} f_{O_2}} \quad (2)$$

$$\log f_{O_2} = \log \frac{m_{HFr}^2}{m_{HAc}} - \log K_1 \quad (3)$$

式中 HFr 代表甲酸，而 HAc 代表乙酸。温度和压力一定时($\log K_1$ 是常数)，氧逸度是摩尔比 m_{HFr}^2/m_{HA} 或 m_{HAc}/m_{HFr}^2 的函数。

表 2　石英晶体的同位素数据和流体包裹体浸取液阴离子成分

样品	$\delta^{18}O_{石英}$/‰	$\delta^{18}O_{H_2O}$/‰	ΔD/‰	$\delta^{13}C$/‰	浸取液中的阴离子成分				
					Fr^-/Cl^-	Ac^-/Cl^-	F^-/Cl^-	SO_4^{2-}/Cl^-	Cl^-/ (μg/m
1A	7.62	-8.32	-55.8	n.d.	0.02	0.00	1.01	0.09	3.12
1C	12.1	5.21	-46.8	n.d.	0.01	0.02	0.21	0.04	3.07
6A	8.17	-5.70	-53.5	-5.29	0.02	0.00	0.36	0.05	2.84
6C	12.9	6.36	-39.1	-7.38	0.01	0.04	0.45	0.08	2.01

注：Fr^-/Cl^-、 Ac^-/Cl^- 、 P^-/Cl^-、Ox^{2-}/Cl^-、F^-/Cl^-、SO_4^{2-}/Cl^-为摩尔比。

根据表1数据可以算出，西华山和荡坪矿床脉石英的m_{HAc}/m_{HFr}^2 平均值为110(5个样品)；而漂塘矿床为39(4个样品)。上述3矿床主成矿阶段的均一温度十分接近，西华山和荡坪矿床成矿流体的m_{HAc}/m_{HFr}^2 比值明显高于漂塘矿床，据此可以推断西华山和荡坪矿床形成时的氧逸度比漂塘矿床高，这与这些矿床的地质特征吻合。西华山和荡坪的矿脉产于花岗岩体当中，而漂塘的矿脉产于花岗岩的外接触带中的变沉积岩中，与花岗岩体比较，一般来说沉积地层处于相对还原的状态。

要指出的是，所研究石英晶体不同部位的 m_{HAc}/m_{HFr}^2 值也不同，核部为 3813(1C)和 4576(6C)，而边部

为 0(1A 和 6A)，但因为该晶体的核部和边部结晶温度变化很大(见图 1)，而 K_1 值是温度的函数，因此石英单晶中流体包裹体(虽然是原生包裹体)浸取液的羧酸成分难以指示成矿流体的氧化还原状态。

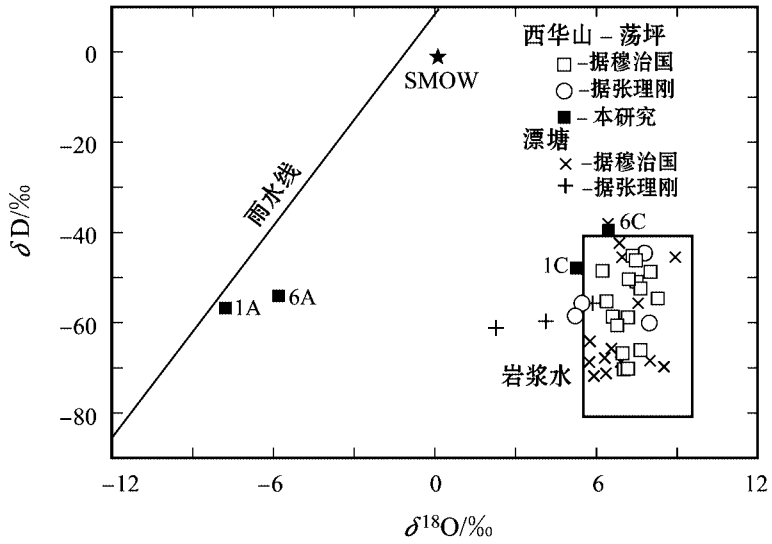


图 2 西华山、荡坪和漂塘矿床成矿流体的 $\delta^{18}O_{H_2O}$-δD 值图

岩浆水范围和雨水线分别引自文献 Campbell A et al.,1972,Yurtsever Y.,1975

4 结 论

本研究表明，高温钨-锡成矿流体中存在少量甲酸和乙酸以及微量草酸和丙酸。流体包裹体氢、氧和碳同位素成分的测定表明短链羧酸可能为深部起源。如果脉石英中的流体包裹体为原生包裹体，而且属一个世代的话，其浸取液的 m_{HAc}/m_{HFr}^2 值有可能指示成矿流体的氧化还原状态。

参 考 文 献

李华芹, 刘家齐, 魏 林.1993. 热液矿床流体包裹体年代学研究及其地质应用 [M]. 北京: 地质出版社.

刘家齐, 常海亮,.1987. 南岭地区某些燕山期花岗岩及其脉钨矿床的温压地球化学研究[C] 南岭地质矿产科研报告集(第一集) [M]. 武汉: 武汉地质学院出版社, 145～196.

穆治国, 黄福生, 陈承业, 等.1984. 漂塘-西华山石英脉型钨矿床碳、氢、氧稳定同位素研究[A].钨矿地质国际讨论会论文集 (江西 1981) [M]. 北京: 地质出版社.153～169.

张理刚, 庄龙池, 钱雅倩, 等.1984. 江西西华山-漂塘地区花岗岩及其钨锡矿床的稳定同位素地球化学[C] 钨矿地质国际讨论会论文集 [M]. 北京: 地质出版社, 325～338.

Giordano T H. 1985. A preliminary evaluation of organic ligands and metal-organic complexation in Mississippi Valley-type ore solutions [J]. Econ. Geol., 80: 96～106.

Shock E L.1994. Application of thermodynamic calculation to geochemical processes involving organic acids. Organic Acids in Geological Processes [M]. Pittman E D, Lewan M D, ed. Berlin: Springer-Verlag. 270～318.

Zeng Y, Liu J.2000. Short-chain carboxylates in fluid inclusions in minerals [J]. Appl. Geochem., 15: 13～26.