第5章 哀牢山金矿带成矿流体地球化学

5.1 引言

含金石英脉中的原生（流体）包裹体在矿脉形成之后一直保持封闭系统，因此它保存了成矿流体的原始信息，因此对含金石英脉中的（流体）包裹体的研究是研究成矿流体特征的必要手段。前人已对墨江金镍矿、老王寨金矿、大坪金矿的流体包裹体及成矿流体进行了一定的研究，但是仅有对墨江金矿的流体包裹体的研究较为详细，对大坪金矿含金石英脉中的流体包裹体还缺乏系统的研究。本次研究发现大坪金矿含金石英脉中的流体包裹体主要是富 CO_2 包裹体，同时发现了大量麻粒岩相石墨包裹体，这些特征尚未见报导，因此对大坪金矿的成矿流体特征需要在研究这些富 CO_2 包裹体和石墨包裹体的基础上进行新的审视。本文利用显微测温和拉曼光谱分析重点对大坪金矿含金石英脉中的流体包裹体和石墨包裹体进行了系统的研究，以期从流体包裹体角度揭示本区成矿流体的特征和成矿的物理化学条件。

5.2 大坪金矿流体包裹体特征及显微测温结果

5.2.1 样品和分析方法

本次研究的含金石英脉样品采集于大坪金矿 6 号和 8 号等主要含金石英脉的采矿坑道中，其近矿围岩是蚀变闪长岩，围岩蚀变强烈，主要有硅化、绢云母化、绿泥石化、绿帘石化和碳酸盐化，除石英外，原岩造岩矿物仅余少量已绢云母化的斜长石，而石英中发育明显的波状消光和核幔构造，长石类矿物主要出现膝折等构造，显示矿脉周围的岩体已经过较强烈糜棱岩化。这些金矿脉在矿物组成上具有明显的分带性，从矿脉中心到边部分别是团块状含金多金属硫化物带（矿石带）→少量硫化物（主要为黄铁矿）含金石英脉带→含白钨矿石英脉带，另外有晚期方解石细脉穿插于含金多硫化物带中。整体脉宽一般在 0.5m 左右，其中矿石带在延伸方向上宽窄不一，一般在 0.3m 左右。多硫化物

带中除了黄铁矿还大量出现黄铜矿、方铅矿；早期形成的大颗粒的黄铁矿呈压碎结构，沿碎裂面常被黄铜矿、方铅矿交代，而同期形成的黄铁矿多呈细小它形粒状嵌布在石英颗粒中（图版 IV-3~6）。在白钨矿石英脉中基本未见碳酸盐，黄铁矿等硫化物很少，有时见白钨矿晶体的微裂隙中充填有黄铁矿、黄铜矿和碳酸盐矿物。因此这些金矿脉的矿物生成顺序从早到晚依次为：白钨矿＋石英组合→石英＋少量黄铁矿组合（含金）→自然金＋多金属硫化物＋石英组合（富金）→碳酸盐＋（石英）组合。

根据野外和显微镜下观察，本文将该矿的成矿划分为三个阶段：白钨矿石英脉阶段（I）、硫化物石英脉阶段（II）和碳酸盐阶段（III）。鉴于在黄铁矿石英脉样品中亦常见早期形成的黄铁矿被后形成的黄铜矿等硫化物交代，故将其与多硫化物带归并入硫化物石英脉阶段（II），且本文选择的阶段 II 的样品主要为团块状多金属硫化物型金矿石。

流体包裹体显微测温在中山大学地球科学系流体包裹体实验室的 Linkam THMSG600 型冷热台上完成，测温范围为-196.0℃～600.0℃，测温精度为 0.1℃。一般升降温速率不超过 15℃/min，临近相变点时降为 1℃/min。测温前经人工合成 CO_2 包裹体、纯水包裹体和重铬酸钾进行了校正测定。此次流体包裹体测定的矿物包括石英、白钨矿和方解石。以测定 CO_2-H_2O 型包裹体为例说明本次显微测温需要测定的相变点：在室温下开始降温，在温度低于 $T_{h,CO2}$ 时会发现 V_{CO2} 相在 L_{CO2} 相中移动，并且逐渐变大，到-85℃以下时 V_{CO2} 相突然变形或消失，记下全结冰温度 $T_{f,CO2}$；回温到-56.6℃以下三相点 $T_{m,CO2}$ 时 V_{CO2} 相突然出现；升温到-10℃以上即 $T_{m,cla}$ 时，突然出现 V_{CO2} 相回位或 L_{CO2} 相扩大，此时 CO_2 水合物分解；继续升温到 $T_{h,CO2}$ 时 L_{CO2} 和 V_{CO2} 相均一；再升温到包裹体完全均一温度 T_h。测温过程中估算 31℃时包裹体中 CO_2 相的体积分数，用于计算包裹体的物化参数。最后，利用 Flincor 软件（Brown, 1989）计算成矿流体的各项物化参数。

石英的单个流体包裹体和固体包裹体成分分析主要在中科院广州地球化学研究所的 Ranishaw RM2000 型拉曼光谱仪上完成，室温下测定，氩离子激光器（514nm），对流体包裹体成分分析的扫描功率为 10mw，对固体包裹体的扫描功率为 5~20mw，光谱计数时间 20s，在 0－4000cm^{-1} 范围内进行初次扫描，再根据出现的特征谱峰缩小频率范围进行第 2 和第 3 次扫描。部分石英样

品的固体包裹体成分分析在中山大学测试中心的 Ranishaw RM2000 型拉曼光谱仪上完成，室温下测定，氩离子激光器（514nm），采用的扫描功率为 5mw，其它的测定程序同前。

5.2.2 流体包裹体特征

5.2.2.1 白钨矿石英脉（阶段 I）：

石英主要是乳白色半自形－自形晶（切面为六边形），粒度一般大于 1mm；白钨矿多为黄褐色到褐红色四方双锥状自形晶，粒度一般大于 5mm。镜下它们的透光性不强，可能的原因有：①晶体内大量发育较暗的 CO_2 包裹体和细小石墨等固体包裹体；②晶体内发育较多的微裂隙，后期构造作用引起晶体内部产生大量晶格位错。

该类石英脉中的原生流体包裹体非常发育，多呈面状分布或沿石英生长环带分布，少数呈孤立状；多呈负晶形（自形）或椭圆形；大小不一，一般为 5～12μm（图版 V）。包裹体类型主要有两种：CO_2-H_2O 型包裹体和纯 CO_2 包裹体，仅有极个别的原生水溶液包裹体被发现；偶见包裹体内有子晶。

石英中 CO_2-H_2O 型包裹体总量稍占优势，常温下其相态组成主要为 L_{CO2}＋L_{H2O}＋V_{CO2}，CO_2 气相以跳动的小气泡出现在液态 CO_2 相中，少数情况下不出现 V_{CO2} 相；其 CO_2 体积一般为 30% ~ >90%，多数 40%～80%（图版 V-1,3, 4）。纯 CO_2 包裹体多呈两相，分布较普遍，但很不均匀，局部以纯 CO_2 包裹体为主（图版 V-2），据其气液比可分为两种类型：富液相和富气相 CO_2 包裹体，以前者为主。镜下观察，富液相 CO_2 包裹体呈较暗的半透明色（图版 V-2），常温下一般可见到 CO_2 气泡，冷热台测定结果表明这类包裹体绝大部分为均一到液相，少数气泡稍大者（常温下气相体积约大于 50%）均一到气相，实际上是富气相 CO_2 包裹体。富气相 CO_2 包裹体大多数为单气相，一般整体呈暗灰色，中心较亮，边部较暗，通常呈孤立状稀疏分布（图版 V-5）。从相态组成上看，两类 CO_2 包裹体在相态组成上是渐变关系。各种 CO_2/H_2O 比例和相态的流体包裹体的出现，表明该类石英脉形成时流体处于沸腾状态。

白钨矿中广泛出现不能透视的自形（负晶形）的包裹体，常见它们沿着生长环带均匀分布（图版 V-6）。考虑到白钨矿是矿脉中最早形成的矿物，形成于

流体初步进入断裂系统的阶段，流体可能因压力骤降发生了强烈的沸腾作用，因此这些暗黑的包裹体可能主要是纯气相包裹体。仅有小部分原生包裹体具有一定的透视性，冷热台实验结果表明它们以 CO_2-H_2O 型包裹体为主，其中 CO_2 相体积百分数一般>40%；次为两相纯 CO_2 包裹体（多数均一为气相），因此比较而言，白钨矿比石英含有较多的纯气相 CO_2 包裹体。

部分矿物晶体中假次生包裹体较发育，常呈平行的线状分布于单个石英或白钨矿晶体内部（图版 V-7），相比原生包裹体其外形很不规则，个体细小，但其包裹体类型与原生包裹体基本一致。这反映了成矿过程中本区受到了较强的剪切作用。另外，无论石英还是白钨矿中均出现少量"卡脖子"状包裹体，其两端分别赋存有独立的 CO_2 相或 CO_2+H_2O 相（图版 V-8），表明此阶段形成的矿物曾发生过一定的重结晶作用；在阶段 II 形成的矿物中仅见极个别此类包裹体，因此阶段 I 的这类包裹体可能形成于主矿物结晶晚期或硫化物阶段，其组成已不能代表成矿流体，但能说明主矿物在结晶后曾遭受过应力作用[182]。

5.2.2.2 硫化物石英脉（阶段 II）

本阶段的石英多呈烟灰色，结晶程度较差，不规则粒状，粒度约在 0.25mm 左右。其中石英可分为两类，一类是不含或仅含少量硫化物的块状石英，一类是与团块状硫化物嵌生的石英。镜下观察，该阶段的石英中流体包裹体非常发育，多为椭圆形，次为负晶形，在矿物中多呈面状密集分布；在块状石英中的流体包裹体一般小于 10μm，但是与硫化物嵌生的石英，其流体包裹体较大，最大可达 20μm（图版 VI-1~4）。

阶段 II 石英中流体包裹体主要是富液相 CO_2 和 CO_2-H_2O 型包裹体，仅发现很少的富气相 CO_2 包裹体和水溶液包裹体。整体来看，这两类包裹体的数量大致相当，但二者分布明显不均匀。富液相 CO_2 包裹体在硫化物附近的石英颗粒中较为集中，这些石英中的包裹体大多以富液相 CO_2 包裹体为主，有的几乎全部是富液相 CO_2 包裹体，其相态组成为 L_{CO2}±V_{CO2}，在单个石英晶体中可见到它们沿石英生长环带定向排列（图版 VI-3~4）。但在块状石英中一般以 CO_2-H_2O 型包裹体为主（次为液态 CO_2 包裹体），其相态组成为 L_{CO2}+L_{H2O}（±V_{CO2}），CO_2/H_2O 比变化大，CO_2 体积一般 30%~ 90%，多数 40%～70%（图版 VI-1~2）。

将阶段 II 与阶段 I 的流体包裹体对比可见：前者富液相 CO_2 包裹体明显比后者增多，表明在主成矿阶段成矿流体发生了明显的液态不混溶作用，即从相对均一的原始成矿流体中分异出两种不相混溶的流体：富水的 CO_2-H_2O 型流体和富 CO_2 流体； CO_2 包裹体的分布与硫化物的分布有一定的关联性。

5.2.2.3 碳酸盐(石英)脉（阶段 III）

该类脉体宽数厘米至数毫米左右，主要以微脉或网脉形式穿切团块状硫化物带，局部呈团块状。主要组成矿物为方解石，少量石英和黄铁矿，方解石发育明显的菱形解理。此阶段流体包裹体很稀少，以 CO_2-H_2O 型包裹体为主，其 CO_2 相体积一般小于 50%，CO_2/H_2O 比变化范围很小；次为水溶液包裹体，可有 CO_2 小气泡；形态多为柱状或不规则状；其长轴一般在 8 μm 以下（图版 VI-6）；但在同世代的黄铁矿周围的方解石中，其流体包裹基本为 CO_2-H_2O 型包裹体，且 CO_2 体积可达到 50%（图版 VI-5）。

以上观察表明，本区含金石英脉中的早成矿阶段和主成矿阶段形成的包裹体均以 CO_2-H_2O 型包裹体和纯 CO_2 包裹体为主，而很少发现水溶液包裹体，即便是晚期碳酸盐阶段仍存在大量的 CO_2-H_2O 型包裹体，这些均表明本区成矿流体是一种富含 CO_2 的流体。

5.2.3 显微测温结果

5.2.3.1 白钨矿石英脉（阶段 I）

本阶段的 CO_2-H_2O 型包裹体和液态 CO_2 包裹体的 CO_2 相在-82.5℃～-105.0℃之间凝固（全结冰温度）；回温时 CO_2 固相的最后熔化温度（三相点）位于-56.6℃~-58.5℃之间，多数为-56.6℃~-57.℃；其中白钨矿中的包裹体全结冰温度位于-95.2℃～-105.0℃，其 CO_2 的三相点位于-56.6℃~-58.5℃；石英中的包裹体全结冰温度位于-82.5℃～-98.9.0℃，其 CO_2 的三相点位于-56.6℃~-58.4℃（图图 5-1-a）。但有少数包裹体的气相在降温到-192℃以下时仍不能转化为于冰。 上述结果表明这些包裹体中的气相组成基本为纯 CO_2，少数包裹体可能含有一定量的 N_2 等低三相点的气体。值得注意的是，白钨矿中的包裹体全结冰温度和三相点整体略低于石英中的包裹体，并且相对石英白钨

矿中有较大比例的 CO_2-H_2O 型包裹体，其气相在实验条件下不能转化为干冰，这些反映了在最早形成的矿物一白钨矿中的包裹体气相组成较复杂，可能含有相对多的挥发分。另外，本次实验也尝试测定了大量纯气相包裹体，但在升降温过程中很难观察到相变，不能获取可靠的相变数据。

本阶段的两相纯 CO_2 包裹体的均一温度在 17.6℃~30.2℃之间，绝大部分在 25℃以上，一般均一到液相，少数均一到气相（接近临界温度）。限于包裹体的透视性，本文只测出了两例白钨矿中的两相纯 CO_2 包裹体的均一温度，它们分别均一到气相和液相（图 5-1-b）。CO_2-H_2O 型包裹体的 CO_2 均一温度 21.7℃~31.0℃，一般均一到液相，其中白钨矿 26.1℃~31.0℃（有三例均一到气相），石英 21.7℃~29.6℃（图 5-1-c）。本阶段大部分 CO_2-H_2O 型包裹体在约 300℃以上时未均一就已爆裂，它们主要是直径较大的包裹体和 CO_2 体积百分数较大（一般大于 60%）的包裹体；而能够测得全均一温度的包裹体主要是直径较小的包裹体和 CO_2 体积百分数较小的包裹体（阶段 II 类似），测得全均一温度在 299.4℃~423.7℃之间，峰值 320℃~380℃， 其中 340℃~360℃出现频率最高（图 5-1-e），绝大部分包裹体均一到 CO_2 相，只有少数包裹体均一到 H_2O 相。

CO_2-H_2O 型包裹体在降温过程中均形成 CO_2 水合物，测得其分解温度在 0.8℃~6.6℃之间，峰值 4.0℃~5.0℃（图 5-1-d）；相应地包裹体的盐度在 6.37~14.64wt%NaCl 之间，峰值 9~10.5wt%NaCl。

测试中仅发现个别原生水溶液包裹体，测得其冰的初熔温度在-19℃左右，表明成矿流体属 CO_2-NaCl-H_2O 体系；测得 2 个冰点值分别为-3.5℃和-8.0℃，对应盐度值 5.71wt%NaCl 和 11.70wt%NaCl，均在 CO_2-H_2O 型包裹体的盐度范围内；测得 3 个全均一温度 318.6℃、346.8℃、408.7℃，均在 CO_2-H_2O 型包裹体的均一温度范围内。

由以上测定数据（Th_{CO2}、$Tm_{,cla}$、31℃时 V_{CO2}%）计算本阶段 CO_2 包裹体的密度为 0.352~0.798g/cm^3，多数在 0.64~0.71g/cm^3，其中小于临界密度（0.46g/cm^3）者为均一成气相。CO_2-H_2O 型包裹体的密度为 0.681~1.042g/cm^3。按峰值均一温度中值 350℃计算，成矿压力为 131.7~551.8MPa(n=78)，波动范围较大，其中小于 190MPa 和大于 440MPa 的数据总量＜10%，其它数据大小呈连续变化，因此建议参考值 190～440MPa，

均值 290MPa。按红河断裂带上地壳平均密度 2.7g/cm^3[108]计算（阶段 II 同），成矿压力相当于成矿深度 7.2~16.6km，平均 11.0km。

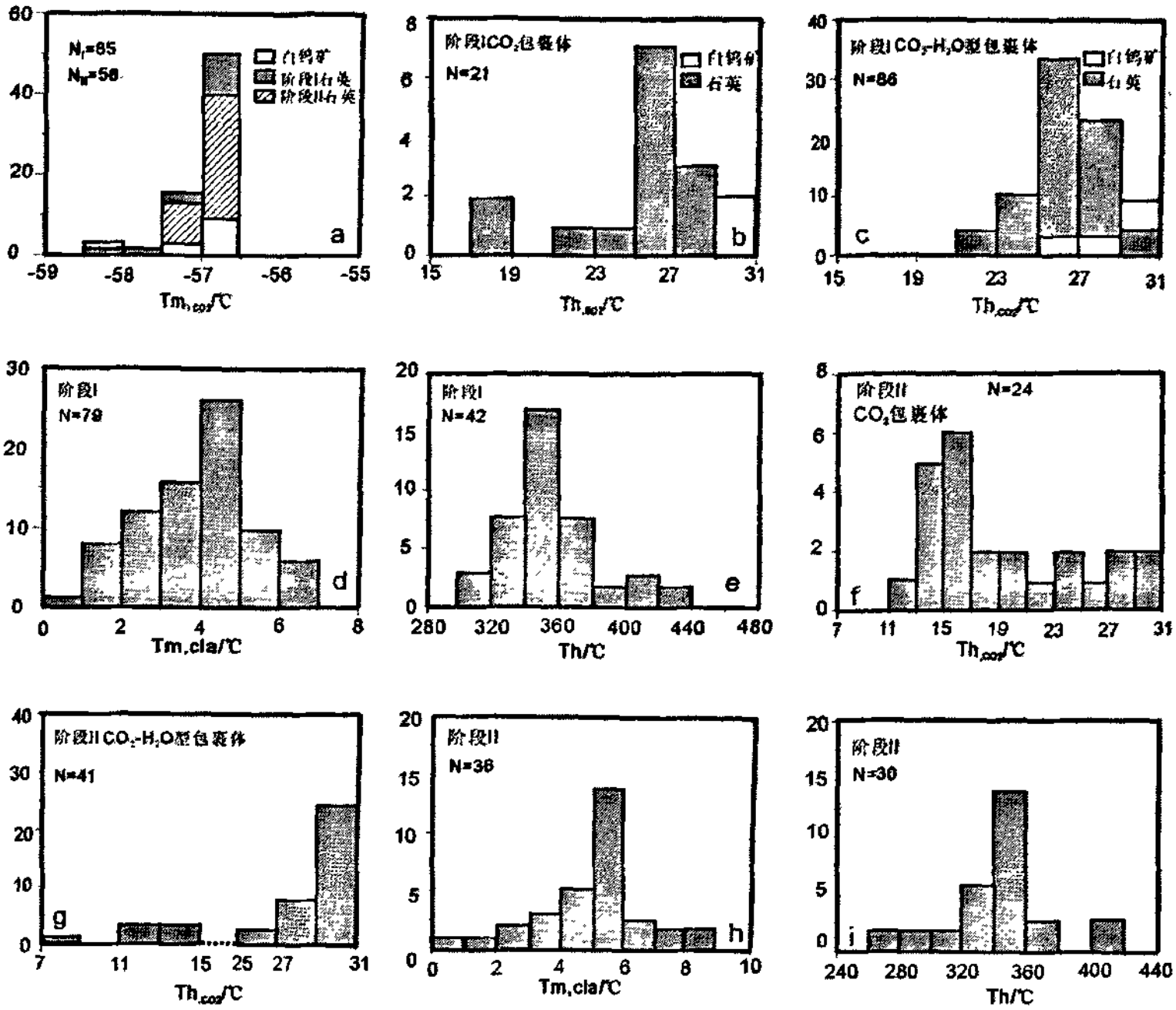


图 5-1　大坪金矿流体包裹体测温结果

a. 各阶段流体包裹体的三相点； b. 阶段 I CO_2 包裹体的均一温度； c. 阶段 I CO_2-H_2O 型包裹体的 CO_2 部分均一温度； d. 阶段 I CO_2-H_2O 型包裹体的 CO_2 水合物分解温度； e. 阶段 I CO_2-H_2O 型包裹体的全均一温度； f. 阶段 II CO_2 包裹体的均一温度； g.阶段 II CO_2-H_2O 型包裹体的 CO_2 部分均一温度； h.阶段 II CO_2-H_2O 型包裹体的 CO_2 水合物分解温度； i.阶段 II CO_2-H_2O 型包裹体的全均一温度

5.2.3.2 硫化物石英脉（阶段 II）

此阶段包裹体的 CO_2 相的三相点为-56.5℃~-57.7℃，大多数为-57℃以下（图 5-1-a），未发现包裹体不能进入冷冻状态的情形，表明本阶段包裹体之气相组分基本上为纯 CO_2。所有包裹体的 CO_2 相均一成液相，其中 CO_2 包裹体

的均一温度在 12.4℃~30.1℃之间，密度 0.591 ~0.843g/cm^3；均一温度峰值 13℃~17℃（图 5-1-f），即多数包裹体密度大于 0.8 g/cm^3。

CO_2-H_2O 型包裹体的 CO_2 均一温度 7.9℃~31.0℃，范围较宽，但绝大多数接近于临界温度（图 5-1-g）；CO_2 水合物融化温度 0.8℃~8.1℃，峰值 5.0℃~6.0℃（图 5-1-h），对应包裹体的盐度在 3.70~14.64wt%NaCl 之间，盐度峰值 7.2~9.0wt%NaCl 之间；计算其体系密度为 0.562 ~1.028g/cm^3。

CO_2-H_2O 型包裹体的全均一温度在 279.0℃~406.5℃之间（绝大多数均一到 CO_2 相），峰值 320℃~360℃，其中 340℃~360℃出现频率最高，与阶段 I 的包裹体类似（图 5-1-i）。但所测包裹体中有约 1/2 数量的包裹体未均一就已爆裂，不能得到其全均一温度。

实验过程中仅发现个别原生的水溶液包裹体，其初熔温度为-20.5℃左右，表明其内流体为 NaCl-H_2O 体系；测得一个冰点值为-1.3℃，对应盐度为 2.24wt%NaCl；两个均一温度值分别为 293.5℃和 342.1℃，均在 CO_2-H_2O 型包裹体的均一温度范围内。

按以上 CO_2-H_2O 型包裹体测定数据，若取峰值均一温度 350℃，用 Flincor 软件（Brown,1989）计算本阶段成矿压力为 133.5~497.4mpa(n=36)，其中大于 340MPa 数据仅有 4 个，其它数据大小呈连续变化，建议参考值 133.5~340.0MPa，均值 250Mpa，相当于成矿深度 5.1~12.9km，平均 9.4km。

5.2.3.3 碳酸盐(石英)脉（阶段 III）

本阶段的包裹体普遍较小，冷台实验时不易观察到相变现象，只测得很少的 CO_2-H_2O 型包裹体的完整的相变数据。测得 13 个包裹体三相点数据在 56.6℃~-57.3℃之间，表明这些包裹体中气相组分为纯 CO_2；7 个 CO_2 水合物融化温度数据在 6.5℃~7.5℃之间，对应盐度 4.80~6.54wt%NaCl，均低于阶段 II 的盐度值，且数值非常平均，表明此阶段流体成分较均一。9 个包裹体全均一温度数据（含水溶液包裹体）在 287.6℃ ~ 337.1℃之间，峰值在 300℃左右，与阶段 II 的峰值温度差为 50℃左右，远大于前两个阶段的峰值温度差，表明晚期碳酸盐阶段可能经历了稍长的降温过程。

5.2.4 拉曼光谱测定结果

本次研究主要选择了阶段 I 的石英中的纯气相包裹体和低冷冻点或三相点的 CO_2-H_2O 型包裹体的气相成分进行了大量拉曼光谱分析，而阶段 II 的包裹体的三相点均接近纯 CO_2 的三相点，因此对阶段 II 的包裹体只作了少量分析。分析结果表明，阶段 I 包裹体的激光拉曼光谱多在 1283cm^{-1} 和 1387cm^{-1} 出现明显谱峰，显示其气相组分基本为纯 CO_2（图 5-2-a），部分包裹体在 2327cm^{-1} 处出现明显谱峰，显示其中含少量的 N_2(图 6-3-b)。大量测试均未在大坪金矿样品中检测出 CH_4、H_2、CO 等气体；阶段 II 的包裹体中气相组分基本为纯 CO_2，未检测出其它气体。这些结果均与冷台实验结果相一致。

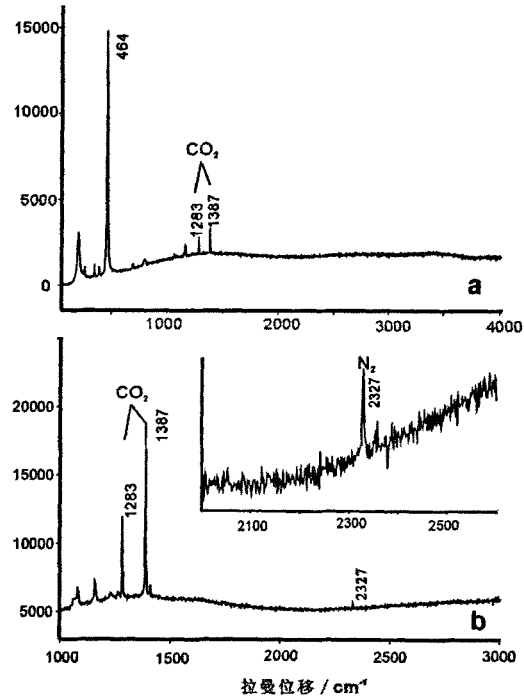


图 5-2　大坪金矿含金石英脉中流体包裹体气相组分拉曼光谱

a 阶段 I 纯气相包裹体(样品 04130j)；b 阶段 I 含 N_2 的 CO_2 包裹体(样品 04130d)