低的密度。

5.5 大坪金矿麻粒岩相石墨包裹体及其来源

6.5.1 引言

石墨是各种岩浆岩和变质岩（包括下地壳麻粒岩或榴辉岩）中常见的副矿物，常作为主岩形成条件和碳的来源的指示剂[198~200]。作者在对大坪金矿含金石英脉中流体包裹体研究时，首次发现在该矿含金石英中含有较多石墨固体包裹体，本文根据这些石墨的激光拉曼光谱特征，分析了石墨的形成条件和赋存环境，并进一步探讨了这些石墨的源区和本区成矿流体的来源。

5.5.2 样品和测试方法

本次研究的含金石英脉样品采集于大坪金矿 6 号、8 号等主要含金石英脉。

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。

5.5.3 石墨包裹体特征

作者等在对大坪金矿含金石英脉中流体包裹体进行研究时，在矿脉边部阶段 I 的含白钨矿石英脉中发现大量不透明固体包裹体（图版 VII），这些石墨包裹体一般呈孤立状散布，在高倍显微镜（放大倍数大于 10×100）下局部可见极细小的石墨包裹体（小于 2μm）成群分布;多呈不规则粒状或片状，部分呈有明显棱边的多边形或柱状，粒径为 1~20μm，多为 1~5μm；在反光镜下，这些包裹体均具有较强的镜面反射光，表明其结晶度良好。激光拉曼光谱显示这些固体包裹体在 1576~1580 cm^{-1} 间出现明显的谱峰，有时在 1355 cm^{-1} 附近出现微弱谱峰，

对比可知这些固体包裹体主要由石墨组成。为了查清这些石墨的赋存条件，本次研究对寄主矿物石英中不透明的包裹体（疑似固体包裹体）进行了大量拉曼光谱分析，但未发现其它类型的固体包裹体。其寄主矿物石英中流体包裹体主要是纯 CO_2、CO_2 -H_2O 包裹体（即前述阶段 I 的流体包裹体），石墨包裹体与这些富 CO_2 流体包裹体之间在分布特征上没有明显相关性，同时未见 Satish-kumar（2005）[198]和 Pasteris 等 （1998）[200]所发现的 CO_2-H_2O-石墨包裹体。

5.5.4 激光拉曼光谱

前人研究显示：石墨的激光拉曼光谱对于其结晶程度（晶体结构）有着很强的敏感性，结晶程度高者在 1580cm^{-1} 附近显示尖锐的谱峰（即有序的“O”峰），而结晶程度较差的石墨或其它碳质材料在 1355cm^{-1} 附近显示宽的谱峰（即无序的“D”峰），而其“O”峰靠近 1600cm^{-1}，两锋的强度比（D:O 比值）的大小反映了石墨的结晶程度；随着石墨结晶温度的升高，两峰之间的位置逐渐靠近，即位置差变小，D 峰形态也随着石墨结晶温度的升高而逐渐演变为尖锐的谱锋，直至消失[198~205]。本次分析的石墨包裹体的拉曼光谱共 12 个，根据有无 D 锋出现可分为两类：A 类：不出现明显的 D 峰，D：O 比值接近 0，其 O 锋波频位置为 1576~1580cm^{-1}，反映这些石墨具有完好的结晶度和完全有序有结构，在显微镜下均表现为具有光滑的表面或呈有平直棱边的多边形，同时比较而言，大体上那些表面更光滑，晶形更规则的石墨其 O 锋波频位置相对偏低（图版 VII 中 a-d）；B 类：分别在 1350 cm^{-1} 和 1355 cm^{-1}（最强锋值的波频位置）附近出现微弱的 D 峰，锋宽小于 30 cm^{-1}，D：O 比值约 0.06，其 O 锋波频位置均在 1580cm^{-1} 附近（图版 VII 中 e），这类石墨在显微镜下一般具有较粗糙的表面或呈无明显棱边的团粒状，显示它们相对于 A 类石墨结晶程度略差，但其较小的 O 锋宽度和 D：O 比值反映它们亦具有高的结晶度和基本有序的结构。大坪金矿石英脉中的石墨绝大多数为 A 类，目前仅测得 2 个 B 类石墨谱峰。

总的看来，大坪石墨的激光拉曼光谱 D:O 比值均很低，多数接近 0，显示它们具有很高的结晶度，以具完全有序结构的石墨为主，但其 O 峰位置以及 D 锋强度呈现出一定的变化，显示其结晶程度是不均一的，这可能与它们的结晶环境的变化有关；石墨的晶体形态所反映的结晶特征与其拉曼光谱特征相吻合，

反映了石墨的拉曼光谱对其结晶程度的敏感性。

5.5.5 大坪石墨的来源讨论

一般认为天然石墨有两种成因：（1）由有机物质变质（石墨化）形成；（2）从 C－O－H 流体中沉淀。前者一般出现在变质沉积岩中，后者一般出现在热液脉体中[198,200]。本矿发现的石墨仅以包裹体形式存在于含金石英脉中，其寄主矿物中存在大量富 CO_2 包裹体和纯 CO_2 包裹体，因此这些石墨主要是从 C－O－H 流体中结晶出来的吗？

5.5.5.1 大坪石墨从 C－O－H 流体中结晶的可能性

地质上重要的 C－O－H 流体包括 H_2O、CO_2、CH_4、CO、H_2 和 O_2 等组分，其中 CH_4、CO_2、CO 均可作为流体沉淀型石墨的碳源[198,200, 203~207]。本次研究大量激光拉曼光谱分析未在大坪石墨寄主矿物中检测出 CH_4 和 CO 谱峰，前人对本区流体包裹体的研究也表明其中 CH_4 和 CO 含量很低[22]，因此这些石墨基本不可能由成矿流体中 CH_4 和 CO 氧化而成。而如果石墨是由成矿流体中 CO_2 转化而成，则需要还原态的物质作为还原剂，例如还原性气体 H_2、CH_4、CO，或含 Fe^{2+} 的氧化物，而作为生成物，除了作为还原产物的石墨外，应还有作为氧化产物的高价态物质，例如 $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$[198]，然而本文对寄主矿物石英中的固体包裹体和流体包裹体作了大量的系统的激光拉曼光谱分析，均未检出任何这类组分。另外，在大坪金矿富 CO_2 或纯 CO_2 流体包裹体中未发现任何不透明固相（如石墨），且石墨与这些流体包裹体在寄主矿物分布上也未显示明显的相关性，与 Satish-kumar（2005）和 Pasteris 等 （1998）研究的流体沉淀型石墨包裹体明显不同。上述事实说明，本区以包裹体形式赋存在含金石英脉中的石墨可能不是在成矿过程中沉淀的，而是由原始富 CO_2 成矿流体从深部携带而来的已结晶石墨微粒。

5.5.5.2 石墨的结晶温度估计

前文已通过本区石墨的激光拉曼光谱特征分析了这些石墨的结晶程度。天然石墨的结晶程度随结晶温度的升高而升高，故常被用作其结晶条件或其主岩形成条件的指示剂，例如：许多学者通过对变质成因石墨的结晶程度的估计判

断岩石的变质温度峰值，如 Wopenker et al.（1993）、 Yui et al.（1996）、Jehlička et al.（2003）、Satish-kumar（2005）均取得了较好的效果[198, 202, 204, 208]。对于流体沉淀石墨包裹体的结晶温度与结晶程度的关系，已有不少学者选择不同的区域进行了研究，结果同变质成因的石墨类似，结晶温度高的石墨比结晶温度低者具有明显高的结晶度，但流体沉淀型石墨的结晶度比同样温度条件下由有机质变质形成的石墨略低，原因可能是流体的成分变化可能影响石墨的结晶[198,200]。一些学者分别通过测定石墨的激光拉曼光谱参数（胡凯等，1992； Beyssac et al.，2004）或测定石墨的晶格参数（Malisa，1998）直接定量计算主岩的变质温度，并提出了相关的测温模式，但这些模式多适用于较低级变质成因或低温成因的石墨，而对高温成因石墨的激光拉曼光谱与其结晶温度的关系尚未形成定量模式[201,209,210]。本文统计了前人研究的不同变质相或不同温度下形成的石墨的拉曼光谱 D：O 锋强度比，并将大坪石墨的拉曼光谱 D：O 比值与这些结果相比较，以估计大坪石墨的结晶温度区间（图 5-6）。图 4 显示：完全有序结构的石墨（D：O 锋强度比约为 0）基本代表麻粒岩相的温度条件。麻粒岩相的石墨的 D：O 比值主体接近 0，但在 0 附近有一较小的变动区间，反映了麻粒岩相变质作用存在一定的温度区间；虽然高角闪岩相石墨中个别样品的 D：O 比值进入麻粒岩相范围（如图 5-6 的 3 和 6），但主体 D：O 比值明显高于麻粒岩相石墨的 D：O 比值，一般大于 0.1。大坪金矿绝大多数石墨的激光拉曼光谱谱峰的 D：O 比值为 0，表明本区它们应主要形成于麻粒岩相温度条件下，而 2 个样品的 D：O 比值略大于 0，显示它们可能形成于峰值变质温度之下。

从前文可知，大坪金矿含金石英脉中富 CO_2 流体包裹体均一温度目前最高测定值仅为 423.7℃，远低于麻粒岩相的温度条件（650℃～950℃,引自文献[212]），而围岩闪长岩仅发育绢云母化、绿泥石化和绿帘石化等较低级的变质，因此，大坪石墨的赋存环境与其结晶温度存在显著差异，进一步说明石墨是深部麻粒岩相变质环境中形成，并由原始富 CO_2 成矿流体搬运上来，而不是本区成矿期流体直接沉淀的。

5.5.5.3 石墨的源区

目前报道的在地表发现的麻粒岩相石墨仅出现在麻粒岩相岩石中或其包体中（如图 5-6 中样品 2、5、6, 及文献［199,211］），本区含金石英脉或矿区附近并没有麻粒岩相变质岩出现，因此大坪麻粒岩相石墨只可能源于深部，它在地壳浅部的出现与富 CO_2 麻粒岩相变质流体的上升和沉淀机制有关。

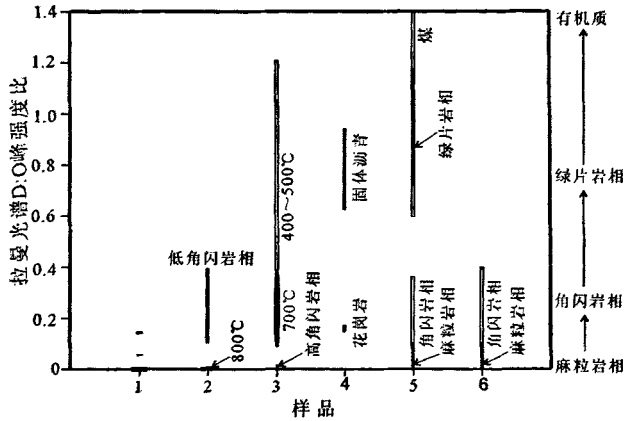


图 5-6 各种温度条件下的石墨的拉曼光谱 D:O 锋强度比。

1.大坪石墨；2.麻粒岩中石墨（Satish-Kumar，2005 ）；3.德国 KTB 钻孔岩芯样片麻岩－绿片岩中石墨（Pasteris et al.，1998 ）；4. 变质花岗岩中石墨和固体沥青（Jehlička et al.，2003 ）；5. 麻粒岩相－绿片岩相岩石中石墨和煤（Wopenker et al.，1993）；6. 麻粒岩相和角闪岩相沉积变质岩中石墨(Cesare et al., 1999)

麻粒岩相变质流体已被证实在很多下地壳麻粒岩相岩石中存在，其成分以 CO_2 为主，含有一定量的 H_2O，而其它还原性物质如 H_2、CH_4 和 CO 含量低，其形成机制主要表现为麻粒岩变质过程中大量无水矿物的形成所引起的脱水作用[198,211~214]，而上地壳角闪岩相岩石主要由含水矿物组成，角闪岩相变质流体是富 H_2O 的[212,214]。本区含金石英脉中发育大量纯 CO_2 包裹体，而水溶液包裹体很少，同时围岩发育强烈碳酸盐化，说明原始成矿流体是一种富 CO_2 而含 H_2O 少的的流体，激光拉曼光谱分析也表明包裹体中 H_2、CH_4 和 CO 等气体含量极低，因此本区原始成矿流体组成与下地壳麻粒岩相变质流体组成相吻合。本区含金石英脉中的石墨形成于麻粒岩相的温度条件下，且 Sr-Nd 和惰性气体

同位素组成反映了大坪成矿流体主要源于下地壳[180,181]，以上这些证据有力地说明了这些石墨的源区是下地壳麻粒岩相岩石。

前人及本文对本区成矿流体的同位素研究表明成矿流体中含有幔源组分[9,21,23,24]，这与本区下地壳来源的流体不矛盾。通常认为下地壳麻粒岩相岩石的形成常与幔源的热力和富 CO_2 流体的作用相关，其变质流体常因此含有较多的幔源碳或其它幔源组分[212,214~216]。

关于石墨微粒从下地壳搬运上来的机理，作者注意到大坪含金石英脉中石墨包裹体粒径均很小，一般只有 1~5μm，可能还有大量纳米级石墨微粒目前未能在显微镜下观察到。富 CO_2 流体是一种挥发性和扩散性很强的地质流体，它们可能对固体微粒具有较强的悬浮搬运能力，类似于浮法选矿，但具体的过程尚有待新的高温高压实验数据。关于这些石墨在富 CO_2 流体中的化学稳定性问题，C－O－H 流体热力学模型（参见文献［198,200］）指示简单的冷却将增加其中石墨的稳定性，而且在 fH_2 和 fO_2 较低的环境中石墨可与 C－O－H 流体稳定共存。本文对主矿物石英中的流体包裹体所作的大量拉曼光谱分析未发现 H_2、CH_4 的谱峰，而前期对白钨矿的研究表明原始成矿流体的还原性较强[181]，这说明原始成矿流体是一种低 fH_2 并且 fO_2 也较低的流体，因此作者推测大坪石墨之所以能够被富 CO_2 流体搬运而未被溶解，是与富 CO_2 流体在上升过程中的冷却和流体本身的低 fH_2 并且低 fO_2 有关。

如前文所述，哀牢山构造带在喜山期存在大规模的剪切活动，且本矿闪长岩围岩发育强烈的糜棱岩化，本区麻粒岩相石墨的发现说明喜山期的韧性剪切作用可能深达下地壳，在韧一脆性变形阶段，下地壳富 CO_2 流体弥漫性地向剪切带汇集并沿断裂带脉动式上升，从麻粒岩相岩石中摄取的石墨微粒也以悬浮质向上运移，这种来源于下地壳的麻粒岩相的变质流体最终进入闪长岩体内的脆性断裂中，由于温度和压力的下降及 CO_2 的大量扩散或挥发，流体随即发生大量矿质沉淀，石墨微粒被正在沉淀的石英捕获。因此，大坪金矿含金石英脉中高结晶度石墨微粒的发现说明下地壳麻粒岩相变质流体在该区金矿成矿过程中起到重要作用。

5.6 大坪金矿成矿流体的来源

从上文可知，大坪成矿流体中 $CO_2 \geqslant H_2O$。关于高 CO_2 的流体，一般有以