

西华山黑钨矿石英脉绿柱石中 熔融包裹体的发现及其意义

常海亮 黄惠兰

(宜昌地质矿产研究所, 宜昌 443003)

摘 要 过去一直认为西华山黑钨矿石英脉是高中温热液充填而成。研究发现,在黑钨矿石英脉的绿柱石中存在与流体(气液)包裹体共生的流体-熔体包裹体和熔融包裹体,这表明形成黑钨矿石英脉的成矿流体是一种岩浆-热液过渡性流体。

关键词 黑钨矿石英脉 熔融包裹体 成矿流体 岩浆-热液流体 江西西华山

举世闻名的西华山钨矿床是一个早已勘探、久经开采和研究程度很高的老矿山,过去一直认为该矿床属于与花岗岩有关的高中温热液矿床,其成矿流体是一种热水溶液。1981 年朱焱龄提出赣南钨矿的成矿流体不是热水溶液,而是一种以 SiO_2 为主的熔体溶液^[1],但这一认识并未引起流体包裹体研究者的重视,在尔后的许多论著及总结中仍认为热水溶液是唯一的成矿流体。尽管笔者当时已在香花岭岩黄玉斑晶中发现了熔融包裹体,但对黑钨矿石英脉中是否有熔融包裹体只是半信半疑。通过对南岭地区十多个脉钨矿床温压地球化学研究,在石英和少量锡石、绿柱石、黄玉和萤石中只看到气液包裹体,然而在江西荡坪、西华山钨矿石英脉的绿柱石中见到一种古怪包裹体。它密切与气液包裹体共生,主要由固体物质及不同数量的流体物质组成。估计是硅酸盐熔融包裹体和流体-熔体包裹体,经初步试验未果,加之科研任务繁重,只好暂时搁置。卢焕章^[2]、刘家齐等^[3]、刘家齐^[4]及众多学者对西华山脉钨矿床中气液包裹体的地质地球化学特征作了十分详尽的研究。本文仅对西华山脉钨矿床绿柱石中熔融包裹体的特征及其意义作一概述。

1 矿床地质概况及采样位置

西华山钨矿床位于南岭 EW 向复杂构造带的东段北侧,江西南部 NE 向池江大断裂的北盘,是西(华山)-漂(垌)钨锡成矿带最南端的一个脉钨矿床。在西-漂成矿带上,由北东至南西呈等距性(2.4~5.3 km)分布着棕树坑钨矿、漂垌钨矿、大龙山钨矿、木梓园钨矿、荡坪钨矿和西华山钨矿。六个矿床的赋存深度大致在 800~100 m 标高,而与之相关的花岗岩体则自南

西往北东方向侧伏,因而仅西华山、荡坪两个钨矿床完全产于花岗岩体之内接触带。

西华山花岗岩为一复式侵入体。早期为中粒斑状黑云母花岗岩(151 Ma),晚期为中细粒黑云母花岗岩(148 Ma)^[4]。在成因上矿床主要与晚期侵入体有关,但在空间上两期花岗岩都可以是赋矿围岩。矿化面积约 2.4 km²,工业矿脉 600 余条;矿脉长度一般为 200~600 m(最长为 1 075 m);脉幅一般为 0.2~0.6 m(最宽可达 3.6 m)。脉体走向近东西,倾向北,倾角为 70°~85°;脉侧上部围岩有较强的云英岩化,而下部则主要是碱性长石化。根据矿物组合和穿插关系,可将成矿作用分为四个阶段:(1)绿柱石-黑钨矿-石英(长石)脉,此阶段以富含绿柱石、黑钨矿、石榴石、黄玉等为特征;(2)黑钨矿-石英(长石)脉,以晶出黑钨矿、锡石、黄玉等为特征;(3)硫化物-石英脉,此阶段以硫化物、白钨矿为主,仅含少量黑钨矿;(4)萤石-方解石-石英脉,此阶段黑钨矿已绝迹,脉中有少量闪锌矿、黄铁矿等。

本研究所采集的样品为第一成矿期的绿柱石-黑钨矿-石英脉。具体的采样位置在西华山二坑口 483 中段 518 石门的 587 号脉。脉中的绿柱石与黑钨矿密切共生并紧靠脉壁近于垂直分布,然后才是大量的块体石英。在脉体中心部位往往发育有由水晶、萤石和方解石组成的晶洞。无论是矿床成矿作用演化过程还是矿脉的矿物结晶顺序都大体是按硅酸盐→氧化物→硫化物→碳酸盐序列演化的。在 594 中段 701 线,曾见到黑钨矿长石石英脉往下逐渐过渡为含绿柱石的长石石英脉→似伟晶岩脉→细晶岩脉,表明绿柱石是在黑钨矿石英脉早期的岩浆-热液过渡阶段形成的。

2 流体包裹体类型及熔融包裹体特征

绿柱石中的流体包裹体十分发育,其类型主要有熔融包裹体,流体-熔体包裹体和流体(气液)包裹体三种。其中气液包裹体的数量最多,而熔融包裹体的数量最少。三种包裹体密切共生或各自相对独立成群。除沿裂隙分布的次生气液包裹体外,其余都呈自由分布或沿绿柱石晶体的结晶生长带分布(图版-1,2),表明它们是原生的和同时的。根据熔融包裹体中内含物的形态、颜色、光性、突起以及加热时的热变化行为等^[5,6],可以知道熔融包裹体主要由硅酸盐玻璃及其晶出物和水蒸气等组成。流体相通常分散在固体物质空隙或包裹体之边壁。其体积分数 φ_B 为 10% 左右。熔融包裹体大小多为 3~12 μm 。那些 <6 μm 或形态为较长柱状者,往往仅由玻璃相+气泡(不圆)组成,甚至为单相玻璃包裹体。熔融包裹体的形态较规则,主要呈圆形、椭圆形、柱状或绿柱石的负晶形(图版-1~3,5)。

加热时,熔融包裹体一般在 530℃ 前没有什么变化,但有时可以见到那些 >10 μm 的结晶质熔融包裹体在 400℃ 后开始变暗(未见破裂)。当加热至 530℃ 并恒温半小时左右,那些 3~5 μm 的玻璃质熔融包裹体中的玻璃开始软化并出现新的气泡,但较大的含结晶质熔融包裹体此时并无变化。此后将升温速率控制在 4℃/分钟左右,并且每升高 20℃ 便恒温半小时以上,直至 700℃ 或以上,才能见到那些含有结晶质的熔融包裹体中的气体出现明显收缩和开始形成一个或多个不太圆的气泡。笔者立刻意识到此与熔体粘度太高有关,因此不能过于依赖升高温度来促使固相熔化,而应使实现均一化平衡所需的时间足够充分。于是在 720℃ 的条件下恒温 15 小时,这样发现一些细小玻璃包裹体实现了均一化,而那些 >10 μm 含有结晶质的熔融包裹体中的固相虽已基本熔化,但还有一个较明显的圆形气泡($\varphi_B = 5\% \sim 10\%$),那些长柱状含结晶质熔融包裹体中这时可见到三个孤立的小气泡(图版-4)。如将其淬火,则熔融体

固化成玻璃并保持高温时的相比关系而不出现多相化。这正是硅酸盐熔融包裹体的固有特征,其粘度很高^[7]。

3 讨论与结论

根据以上流体包裹体资料可以得出:西华山黑钨矿石英脉的成矿流体是一种既有硅酸盐熔体又有热水溶液的岩浆-热液过渡性流体。但过去一直把热液当作唯一的成矿流体。

3.1 成矿流体

从现有资料来看,热水溶液可能并非主要的成矿母液,真正的成矿母液主要是从花岗质岩浆中熔离出来的 SiO_2 熔液体。其证据如下:

(1)根据对西华山黑钨矿石英脉石英中气液包裹体提取液的比色法测定结果^[3],六个含矿石英脉石英样品中 W 含量仅为 $(0.01 \sim 0.7) \times 10^{-6}$ (平均为 0.487×10^{-6}),另一晚期无矿石英脉石英样品中 W 含量为 0.6×10^{-6} 。看来无论是含矿石英脉还是非含矿石英脉,气液包裹体水溶液中 W 的浓度都很低。它远远低于西华山花岗岩中钨的平均含量(31×10^{-6}),也低于赣南花岗岩中钨的平均含量(3.5×10^{-6})^[2],甚至低于世界花岗岩中钨的平均含量($1.42 \sim 2.00$) $\times 10^{-6}$ 。

(2) SiO_2 在热水溶液中的溶解度极低,即使在矿化剂含量很高的水溶液中,其溶解度亦十分有限。据 Kenned(1950)的实验资料,在 70 MPa 和 400℃ 时, SiO_2 在 H_2O 中的溶解度仅 1500 mg/L。在西华山 2.4 km² 范围内就分布着 600 余条石英大脉,其中 90% 以上是石英。如果这些石英都是从水溶液中沉淀出来的,那么所需的水量必定相当可观,但矿脉中不存在大量水溶液进入和离去的迹象。从黑钨矿石英脉脉壁至脉的中心大致依次出现辉钼矿-绿柱石-锡石-黑钨矿-毒砂-黄铜矿-黄铁矿的沉淀分带;在垂直方向上,由上往下相继出现锡石-绿柱石-黄玉-黑钨矿-辉钼矿-黄铜矿-黄铁矿-闪锌矿-方铅矿-方解石的沉淀分带。这表明矿物的结晶作用是由脉壁往脉中心和由上往下逐渐进行的。在脉体的中上部位经常有直径 20~60 cm 的晶洞,这进一步证明成矿作用是在较封闭条件下发生的。

(3)单一热水溶液发育的地方并未造成钨的工业富集,或者仅有矿化现象。在石英脉形成过程中,曾有一定数量的热水溶液由脉内渗入脉侧围岩并使之产生强烈的云英岩化和钾化,但工业矿体始终限于既有硅酸盐熔体又有热水溶液的石英脉内,而脉侧蚀变带中 WO_3 的品位一般仅万分之几^①。如果偏高,主要与黑钨矿在晚期被白钨矿交代而成细脉穿入围岩有关。此外,脉内晶洞是热水溶液特别发育的另一主要场所,虽然其中有时也有锡石、黑钨矿、白钨矿、辉铋矿等自形晶,但同样未形成工业富集。

(4)花岗质岩浆的液态分离是形成含钨石英脉的有效机制。很多作者(Левинсон - Лессинг、Ермаков、Греитон 等)曾论述在酸性岩浆演化结束阶段从花岗岩熔体中分离出 SiO_2 熔体的概念。Манакушев^[8,9]通过实验证实,花岗岩熔体可在最终熔离出在成分上相当于伟晶岩的富 F 和富碱金属硅酸盐熔体与另一种富 SiO_2 的熔体共存,同时还有不混溶的热水溶液, W、Sn、Mo 等主要残留在熔体中。Некрасов^[10]也作了锡在硅酸盐中的不混

①江西 908 队,“西华山花岗岩体多阶段侵入与多次成矿作用”,1965。

溶实验,在含 Sn^{2+} ($w_B = 15\%$) 的花岗岩 - SnO - 氯化物体系中熔离出贫 Sn^{2+} 的铝硅酸熔体相和富 Sn^{2+} ($w_B \geq 17\%$) 的 SiO_2 熔体相。因此他认为前苏联花岗岩中的一些含 W、Sn、Mo 石英脉并非热液产物,而是在花岗岩演化的最后阶段产生的不混溶的熔体 - 溶液中形成的。王联魁等^[11,12]通过野外、室内深入研究和成岩成矿实验,证实南岭 Li - F 花岗岩(包括西华山花岗岩)存在广泛的岩浆液态分离,并认为与之有关的 W、Sn 矿床应为岩浆液态分离产物。朱永峰等^[13]、彭省临等^[14]的研究亦证实了这一点。

(5)大量的实验资料证实,W 和 F 等为亲熔体元素,当熔体与热液共存时,W、Sn、Mo、Li、F、Si 等主要集中在熔体中,而很少进入热液^[14-18]。特别是彭省临等^[14]用邓阜仙含钨锡斑状花岗岩 + $\text{NaCl} + \text{HF} + \text{H}_2\text{O}$ 作实验,在 150 MPa 和 850℃ 条件下发现熔体(浅色) - 熔体(深色) - 流体三者之间不混溶,W、Sn 的流 - 熔分配系数很小,进入流体相中的 W、Sn 远远低于热液成矿的浓度值 10×10^{-6} ,说明在超临界温压条件下,从花岗质岩浆中分离出来的热液难以形成钨锡矿床,但在所获得的浅色和深色两种不混溶熔体(玻璃)中,W、Sn 在浅色熔体(富 SiO_2) 中的分配系数高达 4.18 和 3.82,表明 W、Sn 具有强烈富集于 SiO_2 熔体的特性。

3.2 硅酸盐熔融体的特性

对于参与黑钨矿成矿作用的热热水溶液特征已积累了大量资料,但与其共生的硅酸盐熔融体的特性却不为人知。作者按照夏林圻^[6]所确定的加热程序,曾测定过大量的硅酸盐熔融包裹体,感到唯西华山黑钨矿石英脉绿柱石中熔融包裹体的热动力演化行为极其缓慢,表明熔融体的粘度很高。例如对于香花岭岩黄玉斑晶中一个约 22 μm 的熔融包裹体来说,总共仅用了 7 小时,便在 720℃ 时实现了均一化,其始熔温度仅 480℃,始熔后每升高 20℃ 就能看到包裹体中固相物质出现猛烈熔化和明显的相变行为^[5]。而对于西华山黑钨矿石英脉绿柱石中的熔融包裹体来说,仅是那些 3~6 μm 的玻璃质熔融包裹体可在 720℃ 时实现均一化,而且用了 23~25 小时,其始熔温度较高(530℃);另一 8.5 μm 的熔融包裹体(图版 - 5,6),共历时 25 小时,在 730℃ 时仍未达到均一化;一个 13.6 μm 近于圆形的含结晶质熔融包裹体(图版 - 2),当加热至 430℃ 左右包裹体开始变暗,直至 720℃ 前包裹体中未发生明显变化,后在 720℃ 恒温 150 分钟,才见其中的气体发生移动和收缩;在相同温度下又恒温 90 分钟,包裹体中的气体便收缩成两个相连的气泡;于是在此温度再恒温 60 分钟,这时两个气泡缩小成一个气泡,但还有部分固相物质未熔完。

看来由于熔融体的粘度很高,对于体积越大的包裹体来说,消除浓度梯度所需的时间也就越长。出现如此粘稠熔融体的原因可能是由于从花岗质岩浆中熔离出来的这种熔融体成分主要是 SiO_2 ,其中少量的 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 、 Be^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 等在云母、长石、绿柱石、黑钨矿等结晶时便已基本耗尽,待石英结晶时剩余 SiO_2 熔融体中的硅氧四面体只能靠共用顶角氧相互连接,因而粘度特高。遗憾的是,目前尚无法获得这种硅酸盐熔融体的具体成分。因为已实现均一化的仅是那些体积 < 6 μm 的小包裹体,用这些小包裹体作微束分析时 K、Na 等会严重失真。

3.3 黑钨矿石英脉的石英中为什么只有气液包裹体?

某种矿物结晶时产生流体包裹体的根本原因,是由于该矿物所需要的“养料”在时间或空间上供应不足。虽然西华山黑钨矿石英脉中的绿柱石和石英都是从熔体 - 溶液共存体系中结晶的,但对于绿柱石来说它所需要的“养料”除硅酸盐熔融体中的 SiO_2 外,还要有充足的 Be^{2+} 、 Al^{3+} 、 K^+ 等,如果 $\text{AlBe}_3[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ 供应不足,就会使生长晶体的部分表面无法继续生长,

而由浸泡晶体的介质(水溶液或不含 $\text{AlBe}_3[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ 成分的硅酸盐熔融体)所占据,从而形成气液包裹体或硅酸盐熔融包裹体等。

从西华山黑钨矿石英脉的矿物共生组合和结晶顺序可知,石英是较晚或最后从 SiO_2 熔融体中结晶的。它结晶时的介质只有 SiO_2 熔融体和共存的水溶液。因此它所需要的“养料”(SiO_2)是充足的。即使在空间上或时间上一时供应不上,也只能被与之共存的水溶液所占据而形成原生气液包裹体。但当石英冷却至 $620\sim 573^\circ\text{C}$ (大致相当于 $100\sim 0.1\text{ MPa}$ 压力条件)时,由于石英的 $\alpha\rightleftharpoons\beta$ 转变,体积出现明显收缩,可使晶体中的原生气液包裹体遭到破坏和形成大量次生性质的气液包裹体。这就是西华山黑钨矿石英脉中的原生气液包裹体主要分布在绿柱石、萤石或晶洞内的水晶中,而在大量块体石英中主要是一些沿裂隙分布的次生气液包裹体的根本原因。

参 考 文 献

- [1] 朱焱龄(1981). 江西南部脉钨矿床主要矿化特征. 见:钨矿地质讨论会论文集. 北京:地质出版社,1984. 339—351
- [2] 卢焕章. 华南钨矿成因. 重庆:重庆出版社,1986. 42—207
- [3] 刘家齐、常海亮. 南岭地区某些燕山期花岗岩及其脉钨矿床温压地球化学研究,见:南岭地质矿产科研报告集(1). 武汉:武汉地质学院出版社,1986. 145—196
- [4] 刘家齐. 西华山花岗岩及其成矿作用. 中国地质科学院院报,1989,第19号,84—104
- [5] 常海亮. 香花岭岩黄玉斑晶中熔融包裹体的研究. 宜昌地质矿产研究所所刊,1985,第九号,33—42
- [6] 夏林圻. 硅酸盐熔融包裹体均一化过程的动力学性质. 地质科学,1984,(3):323—329
- [7] Roedder E. Fluid inclusions. Reviews in mineralogy, 1984, 12, 473—481
- [8] Манакушев А А и др.. Петрологическая модель эндогенного рудообразования, Геоло. рудных месторождений. 1983, (1): 3—20
- [9] Манакушев А А, Проблема рудоносности гранитов. Геоло. рудных месторождений. 1984, (5): 3—15
- [10] Некрасов И Я, Овозможном генезисе рудоносных кварцевых тел в дифференцированных гранитных массивах. ДАН СССР. 1984. Т. 276, (5)
- [11] 王联魁、朱为方、张绍立. 液态分离——南岭花岗岩分异方式之一. 地质论评, 1983, (2): 365—373
- [12] 王联魁、黄智龙. Li—F 花岗岩液态分离与实验. 北京:科学出版社, 2000. 213—240
- [13] 朱永峰、曾贻善、艾永富. 长英质岩浆中液态不混溶与成矿作用关系的实验研究. 岩石学报, 1995, (1): 1—8
- [14] 彭省临、陈子龙等. 钨锡液态分离成矿的新证据. 中南工业大学学报, 1995, (2): 143—147
- [15] Хитаров Н И и др.. Распределение Zn, Cu, Pb, Mo, между флюидной фазой и силикатны расплавом гранитного состава при высоких температурах и давлениях. Геохимия. 1982, (8), С. 1094—1107
- [16] Малинин С Д и др.. Рудные и петрогенные элементы в системе магматический расплав — флюид, Геохимия. 1984, (2), С. 183—196
- [17] Keppler H et al. Partitioning of Cu, Sn, Mo, W, U and Th between melt aqueous fluid in the systems haplogranite- H_2O -HCl and haplogranite- H_2O -HF. Contrib. Mineral. petrol., 1991, 109: 139—150
- [18] Webster J D et al. Volatile and lithophile trace-element geochemistry of Mexican tin rhyolite magmas deduced from melt inclusions. Geochim et Cosmochim Acta, 1996, 60: 3267—3283

DISCOVERY AND ITS SIGNIFICANCE OF MELT INCLUSIONS WITHIN BERYL FROM THE WOLFRAMITE-QUARTZ VEINS IN XIHUASHAN OREFIELD,JIANGXI

Chang Hailiang Huang Huilan

(Yichang Institute of Geology and Mineral Resources, Yichang 443003)

Abstract

It used to be considered that the wolframite-quartz veins in Xihuashan orefield had be crystallized from hyperthermal or mesothermal solution. Reported here are fluid-melt inclusions and silicate inclusions within beryl of the wolframite-quartz veins, coexisting with gas-liquid inclusions, which suggests that the metallogenetic fluids be a magmatic hydrothermal solution.

Key words wolframite-quartz veins melt inclusion metallogenetic fluids magma-hydrothermal fluid Xihuashan orefield Jiangxi

图 版 说 明

1. 绿柱石中玻璃质(或含结晶质)熔融包裹体、流体熔体包裹体以及共存的气液包裹体的形态和分布特征,室温
2. 绿柱石中含结晶质熔融包裹体(视域中心箭头所指处,大小 $13.6\ \mu\text{m}$)及流体-熔体包裹体(视域左侧箭头所指处,大小约 $40\ \mu\text{m}$),两个包裹体之间还有许多细小熔融包裹体和流体熔体包裹体,室温
3. 绿柱石中长柱状玻璃-结晶质熔融包裹体(长 $23.8\ \mu\text{m}$),室温
4. 图版-3 中长柱状熔融包裹体加热至 730°C (恒温 15 小时)淬火后的情形。包裹体中的结晶质已全部熔化,玻璃中有三个分散的小气泡
5. 绿柱石中玻璃-结晶质熔融包裹体群(大小约 $8\ \mu\text{m}$),室温
6. 图版-5 中包裹体群在加热至 730°C (恒温 15 小时)淬火后的情形

图版

