

• 专题 15: 地质流体及其资源、能源与环境效应 •

黑钨矿与白钨矿在热液中的相对溶解度： 来自热力学模型的启示

刘向冲，肖昌浩，王永

中国地质科学院地质力学研究所，北京 100081

钨矿是我国优势和关键矿产资源。石英脉型和矽卡岩型是最主要的两类钨矿床，前者的主要矿石矿物是黑钨矿 ($[\text{Fe}, \text{Mn}]\text{WO}_4$)，而后者的主要是白钨矿 (CaWO_4)。通常将两类钨矿矿石矿物的差异性归结为围岩性质不同的结果：当围岩贫 Ca 时，形成黑钨矿；当围岩富含钙质（如碳酸盐岩），形成白钨矿（徐克勤，1957）。然而，赋存于花岗岩类的石英脉型钨矿的白钨矿与黑钨矿比值变化极大，且常发育白钨矿与黑钨矿相互交代的现象。仅用围岩性质决定钨矿石矿物解释这些现象变得有些牵强，而白钨矿与黑钨矿在热液的相对溶解度是解释这些现象的基础。作者使用 SUPCRT 数据库和部分更新的热力学参数 (H_2WO_4 , CaWO_4 等) 分别构建了钨铁矿-白钨矿和钨锰矿-白钨矿在 $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ 体系的平衡反应热力学模型，定量约

束了黑钨矿与白钨矿在热液中的相对溶解度。

模型计算结果表明 (Liu et al., 2021, CG): (1) 在大部分钨成矿条件下 (300–400 °C, 500–1500 bars, 1–3 mol/kg NaCl), 白钨矿的溶解度高于钨铁矿和钨锰矿的溶解度; (2) 白钨矿可在非常宽的温压条件下交代钨铁矿或钨锰矿, 因而白钨矿交代钨铁矿或钨锰矿并不一定代表成矿的晚阶段; (3) 识别出两种白钨矿交代钨铁矿或钨锰矿的机制: 第一种机制是降温且热液中 Ca/Fe 比值升高, 第二种机制是热液中 Ca/Fe 比值不变的情况下降压; (4) 第一种机制需要围岩向热液提供额外的钙 (如长石分解) 或者减少热液中的铁 (如含铁矿物沉淀), 而对于第二种机制这些是非必须的; (5) 第二种机制可能是在比较贫 Ca 围岩 (相对于碳酸盐) 中依然沉淀出白钨矿的一个重要原因。

• 专题 15: 地质流体及其资源、能源与环境效应 •

大陆俯冲带壳-幔边界熔/流体演化— 来自 M 型造山带橄榄岩的证据

王晓霞¹, 肖益林^{1,2*}, 王洋洋¹, 孙贺³

1. 中国科学技术大学地球和空间科学学院, 中科院壳幔重点实验室, 合肥 230026;

2. 中国科学院比较行星学卓越创新中心, 合肥 230026;

3. 合肥工业大学资源与环境工程学院, 合肥 230009

俯冲隧道中拆离的地壳碎块发生脱水或部分熔融形成的熔/流体能够随着俯冲板片一起被输送到较深的地方 (Manning, 2004; Xiao et al., 2002, 2015; Zheng, 2009; Zheng and Hermann, 2014)。这些熔/流体在向上迁移的过程中, 与围岩发生反应改变其物理化学性质, 同时该变质熔/流体以包裹体的形式被捕获。包裹体作为熔/流体活动的直接证据, 记录了俯冲带水-岩相互作用以及熔/流体演化过程 (Frezzotti and Ferrando, 2015; Liu et al., 2018; Weiss et al., 2015; Zhang et al., 2008, 2011), 因此, 被认为是研究俯冲带变质流体成分及其演化的重要对象。M 型造山带橄榄岩作为上覆岩石圈地幔的碎块, 受到俯冲带变质熔/流体的交代作用, 是研究俯冲带壳/幔边界水-岩相互作用理想天然样品。本文选取了大别造山带饶钹寨橄榄岩作为研究对象, 进行了详细的包裹体及全岩地球化学研究。全岩成分分析结果显示橄榄岩具有高 Mg[#]值、Ni 含量以及低 Al₂O₃+CaO 含量等难熔特征。微量元素具有亏损高场强元素和重稀土元素的特征。角闪石作为交代变质矿物之一, 具有较高的氯 (Cl) 含量, 表明交代橄榄岩的变质流体中富含氯, 即饶钹寨橄榄岩为典型的受到富 Cl 变质流体交代的 M 型橄榄岩。结合岩相学观察、原位拉曼分析和显微测温表明橄榄石中保存了丰富的包裹体, 根据包裹体类型可以将其分为三类: 1) 原生熔体包裹体; 2) 单/多相固体包裹体 (金刚石、菱镁矿、尖晶石和

韭闪石); 3) 流体包裹体 (甲烷、次生高盐度流体包裹体)。多种含碳相包裹体和含水硅酸盐矿物/熔体包裹体的存在表明饶钹寨橄榄岩受到碳饱和含水熔体的交代作用。Xiao et al. (2001) 在饶钹寨榴辉岩中已经识别出 CO₂ 包裹体, 表明在俯冲带浅部的 CHO 流体中 CO₂ 是主要的含碳相。然而, CO₂ 在上覆地幔楔橄榄岩中并不能稳定存在, 通过与橄榄石反应生成菱镁矿和甲烷。考虑到 M 型橄榄岩对氧逸度缓冲效果较弱, Stachel et al. (2017) 认为橄榄岩中的金刚石可能是由混合的 CO₂-CH₄-H₂O 流体在金刚石的稳定域通过 CO₂+CH₄=2C(金刚石)+2H₂O 反应形成的。我们的研究表明, 碳在上覆地幔橄榄岩中可以多种形式保存, 且随着俯冲深度的增加, 变质流体中含碳相由 CO₂ 转变为稳定的菱镁矿, 进而转变为更加稳定的金刚石。因此, 金刚石、菱镁矿和甲烷代表了俯冲带中重要的碳储库, 这些稳定的含碳相可以通过俯冲作用将碳运移并储存到地幔中, 并对深部碳循环起到重要作用。韭闪石作为一种含水硅酸盐矿物, 其结晶需要高温环境 (>1000°C) (Berkési et al., 2019), 据此推测其形成所需的高温热源可能与峰期变质阶段后的软流圈上涌有关。韭闪石的结晶萃取了含水硅酸盐熔体中大量的水和 Si, 从而导致高盐度流体的形成。综上所述, 饶钹寨橄榄岩记录了俯冲带壳/幔边界碳饱和和富氯含水硅酸盐熔体与橄榄岩复杂的水-岩相互作用。

第一作者简介: 王晓霞 (1991-), 博士后, 研究方向: 岩石地球化学研究. E-mail: wx1991@ustc.edu.cn

*通信作者简介: 肖益林 (1962-), 教授, 研究方向: 岩石地球化学、锂同位素地球化学、包裹体研究. E-mail: ylxiao@ustc.edu.cn

· 专题 15: 地质流体及其资源、能源与环境效应 ·

安徽高家垆-狮金山钨钼铜多金属矿床成矿流体演化及其对成矿的制约

傅仲阳, 徐晓春*, 许心悦, 宋朝辉

合肥工业大学 资源与环境工程学院, 安徽 合肥 230009

安徽高家垆-狮金山矿床位于青阳-九华花岗岩基北缘, 是江南过渡带内规模最大的钨钼铜多金属矿床, 由矿区中部高家垆和狮金山两个地区的斑岩-矽卡岩型钨钼铜主矿体和外围狮坦地区众多脉型铅锌铜小矿体组成。与成矿相关岩体为花岗闪长斑岩侵入体, 矿化具明显分带现象, 从斑岩体及其接触带到围岩地层依次发育高中温钨钼铜矿化和中低温铅锌铜矿化。根据矿床地质研究揭示的矿脉穿切关系和矿物共生组合特征, 成矿作用可划分为进变质矽卡岩、退变质矽卡岩、氧化物-石英、早硫化物-石英、晚硫化物-石英和碳酸盐-石英等多个成矿阶段。流体包裹体研究显示成矿相关流体总体属于 $\text{CO}_2\text{-CH}_4\text{-H}_2\text{O-NaCl}\pm\text{CaCl}_2$ 体系。

高家垆-狮金山矿床成矿流体阶段性演化制约了金属元素富集和成矿分带。本文综合矿床地质和流体包裹体研究认为, 深部岩浆房分异出初始富含 H_2O 、 CO_2 等挥发分的高温、氧化性岩浆热液流体, 而受岩浆热力驱动的下渗大气降水在区域上还原性围岩地层(如寒武系黄柏岭组黑色岩系)深循环可能提供大量富 CH_4 和 H_2O 的中低温热液流体。在退变质矽卡岩阶段和氧化物-石英阶段, 随着岩浆热液流体的不断上侵注入和演化, 成矿流体以高中温($300\sim 430^\circ\text{C}$)、

中低盐度($2.6\sim 13.8\% \text{NaCl}_{\text{eqv}}$)、较高氧逸度(表现为流体中 CO_2 含量较高, CH_4 次之)为特征。流体沸腾使 CO_2 相分离并造成流体 pH 值升高, 斑岩体中斜长石水解和碳酸盐岩地层的溶解可能提供了大量 Ca^{2+} , 这些因素共同作用下促成白钨矿在矽卡岩带及其邻近斑岩体中大量沉淀; 在早硫化物-石英阶段可能有来自围岩地层富 CH_4 和 H_2O 流体的大量混入, 流体温度($230\sim 360^\circ\text{C}$)、氧逸度(表现为流体中 CH_4 含量远高于 CO_2 含量)明显降低, 辉钼矿、黄铜矿、磁黄铁矿沉淀于斑岩体和围岩接触带附近, 并伴生较弱的白钨矿化; 在晚硫化物-石英阶段成矿热液流体沿着断裂和裂隙向远离斑岩体的围岩地层迁移, 大气降水大量混入并成为成矿流体主要成分, 成矿温度($170\sim 260^\circ\text{C}$)和盐度($1.2\sim 8.0\% \text{NaCl}_{\text{eqv}}$)进一步显著降低, 从而在围岩地层中形成脉状充填的铅锌铜矿化。

总之, 成矿热液流体演化表现为从以岩浆出溶流体为主导向岩浆流体与大气降水热液流体混合乃至大气降水热液流体为主导的方向演化, 同时伴有流体不混溶(沸腾)作用。流体不混溶作用和流体混合作用导致成矿物理化学条件变化, 进而制约了高家垆-狮金山矿床钨钼铜多金属矿化的共生及分带。

基金项目: 国家自然科学基金(41472066)和国家重点研发专项(2016YFC0600200)

第一作者简介: 傅仲阳(1992-), 博士研究生, 研究方向: 矿物学、岩石学、矿床学. E-mail: fuzhongyang824@sina.com

*通信作者简介: 徐晓春(1961-), 教授, 研究方向: 矿物学、岩石学、矿床学. E-mail: xuxiaoch@sina.com

• 专题 15: 地质流体及其资源、能源与环境效应 •

川滇黔矿集区天宝山铅锌矿床的矿床成因： 来自硫化物原位硫同位素和微量元素的证据

余亚莉，倪培，王国光，戴宝章，张鑫，赵连庆

南京大学内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室，地质流体研究所，地球科学与工程学院，
关键地球物质循环前沿科学中心，江苏南京 210023

摘要：川滇黔铅锌矿集区是我国最重要的铅锌矿产地，该矿集区的地质特征与 MVT 型铅锌矿较为相符，因此多数学者认为该矿集区为 MVT 型铅锌矿，但由于该矿集区分布有大量的火成岩并且一些学者认为火成岩参与了成矿，导致该矿集区的铅锌矿床的成矿来源及矿床成因存在较大争议。本文以该矿集区内四川天宝山大型铅锌矿床为例，将 LA-MC-ICP-MS 硫化物原位硫同位素与 LA-ICP-MS 闪锌矿原位微量元素分析相结合，来限定天宝山铅锌矿硫的来源和矿床成因。结果表明：闪锌矿富 Fe、Cd，贫 Mn、In，而 Ga、Ge 变化较大，闪锌矿中微量元素的组成可有效地指示成矿温度，利用微量元素数据计算所得成矿温度为 280℃~240℃。LA-MC-ICP-MS 硫化物原位硫同位素分析得到的天宝山矿床硫化物的 $\delta^{34}\text{S}$ 值为

3.3‰~12.0‰，在样品尺度上测量值之间的 $\delta^{34}\text{S}$ 值变化可达 4.5‰，远高于分析方法的精度($\sim\pm 0.1\%$)，比前人用全岩粉末测得的 $\delta^{34}\text{S}$ 值(3.3~4.8‰)偏大，成矿物质硫应为赋矿地层中的硫酸盐通过热化学还原作用生成，且硫酸盐是在原位还原的，还原硫刚产生，便迅速与成矿流体中的金属离子发生反应，沉淀成矿。纵观不同产出位置的硫化物的 $\delta^{34}\text{S}$ 值发现，从矿床深部到浅部(海拔 1900m~2300m)，硫化物的 $\delta^{34}\text{S}$ 值逐渐变大，从 3.3‰增大到 12‰，反映了从低到高逐渐远离成矿热液中心的趋势，成矿流体运移方向为深部到浅部。综上，虽然天宝山矿床的成矿温度较高，但有些 MVT 型铅锌矿的成矿温度可达 300℃，且该矿床在成矿过程中没有岩浆的参与，因此天宝山铅锌矿床属于 MVT 型铅锌矿。

项目资助：中央高校基本科研业务费专项资金资助(020614380122)和关键地球物质循环前沿科学中心科研基金资助(JBGS21031)

第一作者简介：余亚莉(1996-)，硕士研究生，研究方向：矿床学。E-mail: yuyali2021@163.com

*通信作者简介：倪培(1963-)，教授，研究方向：金属矿床成矿机理和成岩成矿作用流体研究。E-mail: peini@nju.edu.cn

• 专题 15: 地质流体及其资源、能源与环境效应 •

秦南凹陷陡坡带幔源流体识别标志及储层改造效应

臧春艳, 陈琪, 郝鹏, 贺银军, 张旭东, 税蕾蕾, 杨纪磊, 蔡涛*

中海石油能源发展股份有限公司工程技术分公司渤海实验中心, 天津 300459

摘要:渤海海域秦南凹陷陡坡带沙一二段发育湖相碳酸盐岩及相关的混积岩类油藏, 探明储量超亿方, 埋深超过 3500-3800 m, 产能可超过 1000m³/d。通过包裹体、电子探针、薄片、扫描电镜等分析证实, 研究区经历了明显的幔源流体的改造过程。区域背景研究表明, 研究区有明显的火山活动, 形成了厚层玄武岩。研究区多个构造富含 CO₂, 碳同位素及氦同位素显示其为幔源成因, 这是幔源流体影响储层的区域背景。湖相混积岩发育在玄武岩及以中生界火山岩为物源的扇三角洲砂砾岩之上, 辫状河三角洲砂岩与混积岩共同依附于边界控盆断裂。在埋深 3200m 以下, 砂岩孔隙度超过 25%, 渗透率超过 6000 毫达西; 湖相混积岩段及混积岩段发生了强烈的白云岩化作用, 白云岩化程度超过 90%, 溶蚀作用强, 表现为鲕粒, 生屑的大量选择性溶蚀及粒间的非选择性溶蚀作用, 以及大量火山岩岩屑的溶蚀孔或准铸模孔, 储层物性好, 深埋条件下孔隙度可超过 25%。

研究表明, 砂岩及混积岩储层受到了幔源热流体的影响。通过包裹体激光拉曼分析证实, 研究区储层中存在大量含 CO₂、N₂、H₂S、H₂ 的包裹体, CO₂

最高含量超过 70%, 这证实了幔源 CO₂ 曾经充注成藏; 储层中含有较多的黄铁矿, 对储层中黄铁矿系统分析表明, 大部分黄铁矿 Co/Ni 比值大于 1, 显示了明显的热液成因; 在缝洞及大孔隙内沉淀典型微晶鞍形白云石, 具弧形晶面, 波状消光, 扫描电镜下鞍形白云石内见密集的生长纹, 是湖相碳酸盐岩储层受到热液影响的显著标志。根据包裹体及热史、埋藏史综合分析结果, 富 CO₂ 深部幔源热液侵位时间为 3 Ma 以来, 成藏时间较晚。根据混合样的模拟实验, 幔源流体侵位后造成了白云石晶间残余方解石的大量选择性溶解及粒内长石强烈的溶蚀作用。地质条件下的溶蚀形成了大量砾石及岩屑的铸模孔并沉淀高岭石。流体上述溶解作用对砂岩和混积岩储层段物性改善起到了决定性影响, 在砂岩中强烈溶蚀早期碳酸盐胶结物, 形成假原生孔; 在混积岩中表现为非选择性溶蚀。粒间充填的非平直晶面白云石较高的均一温度证实深部热液对晚期白云岩化的贡献, 从储层意义上, 晚期强烈的白云岩化作用对储层物性具有一定破坏作用。幔源流体主要来自深大断裂及早期火山后期的排气、排液作用。

· 专题 15: 地质流体及其资源、能源与环境效应 ·

基于定量荧光及显微分析技术的古流体活动历史恢复 ——以柴西干柴沟混积岩区为例

吴海, 柳少波, 卓勤功, 鲁雪松

中国石油勘探开发研究院, 北京 100083

柴达木盆地西部干柴沟地区受阿尔金山和东昆仑山造山活动影响, 盆地沉积中心迁移频繁, 沉积物岩性类型多样, 深浅层圈闭差异较大, 流体的历史演化过程复杂, 油气分布和演化规律有待厘清。一般油田的主力产油气层的储集层岩性以碳酸盐岩和碎屑岩为主, 部分油田可能涉及到基岩和火成岩储集层, 目前针对混积岩储集层的油气勘探和油气成藏过程研究涉及相对较少。本文结合岩石矿物 X 射线衍射 (XRD) 分析、岩石薄片、扫描电镜等储层分析手段, 开展柴达木盆地干柴沟地区混积岩储层表征。借助于流体包裹体显微观察与测温技术、埋藏史、热史技术和圈闭演化史等技术探索干柴沟地区的油气演化过程, 同时结合区域实际地质资料和数据进一步探讨该地区的油气成藏潜力。干柴沟地区经历了 2 期原油充

注和晚期浅层油藏的局部破坏: 第一期为上干柴沟组沉积时期 (距今约 27Ma) 经历低熟、未熟原油的充注, 该期原油具有页岩油自封闭条件下的连续性聚集特点, 对应的流体包裹体荧光颜色以黄褐色、黄色为主, 咸化湖相烃源岩的发育、烃源岩早期快速埋藏及良好膏盐岩盖层的发育的特点使得早期原油的聚集成为可能。第二期为下油砂山组沉积末期 (距今约 15Ma) 经历成熟原油的充注, 受喜马拉雅造山运动影响, 深浅层圈闭在垂向上形成叠置关系, 形成深浅多层系原油聚集模式。上油砂山组沉积之后, 东昆仑上和阿尔金山造山活动加剧, 浅层地层发生大量剥蚀, 部分地区圈闭完整性遭到破坏, 导致浅部圈闭内原油散失, 形成地表露头的大量油砂, 深部发育优势储层的圈闭仍具有较大勘探潜力。

• 专题 15: 地质流体及其资源、能源与环境效应 •

赣北阳储岭斑岩型钨钼矿床成矿岩体年龄的精确厘定： 来自独居石和金红石原位 U-Pb 年代学的制约

范楚涵，倪培，王国光，张凯涵，王广琳，李文生，崔健铭，贺佳峰

南京大学内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室，地质流体研究所，地球科学与工程学院，
关键地球物质循环前沿科学中心，江苏南京 210023

摘要：赣北阳储岭大型斑岩型钨钼矿床地处江南造山带东部九岭-障公山隆起带，是江南钨矿带典型的斑岩型白钨矿床。钨钼矿体主要发育于二长花岗斑岩内，少量发育于花岗闪长岩和爆破角砾岩中。矿体以脉状、网脉状、似层状、透镜状、浸染状产出。前人针对阳储岭矿床已开展全岩 Rb-Sr 法、全岩 K-Ar 法、锆石 U-Pb 法、辉钼矿 Re-Os 法等诸多定年工作，但因“过剩 Ar”的存在、后期热事件扰动和高 U 花岗岩中锆石发生蜕晶化等原因，导致成岩年龄结果及解释仍存在争议。本研究选取与成矿相关的二长花岗斑岩开展了独居石和金红石原位 LA-ICP-MS U-Pb

同位素定年分析，以精确厘定成矿岩体的侵位年龄。研究表明，独居石年龄为 $146.06 \pm 0.61\text{Ma}$ (MSWD=10.2)，金红石年龄为 $150.20 \pm 2.60\text{Ma}$ (MSWD=1.13)。本次研究表明，独居石是开展高 U 成钨岩体的有力定年对象，独居石年龄与前人发表的高精度辉钼矿 Re-Os 年龄在误差范围内相一致，独居石年龄可更准确地代表矿床的成矿岩体年龄。阳储岭矿床所处的江南钨矿带内的矿床形成时代主要可分为三个阶段：中侏罗世(约 162Ma)、晚侏罗世(150~135Ma)、早白垩世(135~125Ma)。阳储岭钨钼矿床属于第二成矿阶段。

• 专题 15: 地质流体及其资源、能源与环境效应 •

辽宁红透山块状硫化物矿床的变质再活化过程

李麟瀚^{1,2}, 范宏瑞^{1,2,3*}, 邱正杰^{1,2,3}, 杨奎锋^{1,2,3}

1. 中国科学院地质与地球物理研究所, 中国科学院矿产资源研究重点实验室, 北京 100029;

2. 中国科学院大学地球与行星科学学院, 北京 100049;

3. 中国科学院地球科学研究院, 北京 100029

位于华北克拉通北部清原绿岩带的红透山铜锌矿床是我国最古老的 VMS 矿床, 其形成于新元古代并经历了多期次变质变形作用。矿床在高级变质作用下发生了明显的再活化作用, 形成了陡立的矿柱和富集 Cu、Zn、Ag 等元素的富矿体及多种不同类型的矿石, 是研究再活化作用及其机制对成矿作用影响的理想场所。矿石类型可分为块状硫化物矿石、浸染状硫化物矿石和含硫化物电气石石英脉。而块状矿石可进一步分为四种: A 型块状矿石以磁黄铁矿基质和其中的粒状石英、原生硬石膏和黑色矿物集合体为特征, 是原生 VMS 矿床的硫化物发生部分熔融的结果; B 型块状矿石以黄铁矿与磁黄铁矿基质和其中的粒状石英和粒状暗色矿物集合体为特征, 形成机制主要为机械迁移; C 型块状矿石由 A 型和 B 型块状矿石重结晶而成, 以巨大的黄铁矿和磁黄铁矿变斑晶为特

征; D 型块状矿石在剪切力的作用下富集了 A 型与 B 型矿石在重结晶过程中释放的元素使其品位提高并发生明显变形。A 型块状矿石中的残余硬石膏在形成过程中保留的 VMS 原生矿化的产物, 而暗色矿物集合体为原本围岩经历退变质作用的产物。块状矿石中大多数硫化物的 $\delta^{34}\text{S}$ 值接近 0‰, 显示岩浆硫特征。B 型和 C 型块状矿石中存在的磁黄铁矿与磁铁矿共生结构中, 磁黄铁矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 较高 (5.5~8.3‰), 是原生硬石膏溶解的产物; 而电气石石英脉中的硫化物 $\delta^{34}\text{S}$ 为负值 (-2.6~-6.0‰), 表明其成矿物质可能来源于块状矿石中黄铁矿的脱硫作用。在变质峰期, 矿床的变质再活化机制以硫化物部分熔融为主; 在退变质阶段, 变质再活化机制由早期的机械迁移转变到末期的流体交代。这种混合态变质再活化作用在矿床形成后经历的变质改造和矿石品位富集中起着关键作用。

基金项目: 国家自然科学基金委重大项目—早期板块构造的浅层响应及其环境-成矿效应。项目号 41890833; 执行年限 2019.01-2023.12

第一作者简介: 李麟瀚 (1994-), 博士研究生, 研究方向: 从事矿床学研究。E-mail: lilinhan@mail.iggcas.ac.cn

*通信作者简介: 范宏瑞 (1963-), 研究员, 从事矿床学研究工作。E-mail: fanhr@mail.iggcas.ac.cn

· 专题 15: 地质流体及其资源、能源与环境效应 ·

安徽金寨鲜花岭地区中硫型浅成低温热液铅锌矿脉的热体制重建和流体包裹体 LA-ICP-MS 分析对斑岩铜矿勘查的指示意义

赵子豪¹, 倪培^{1*}, 盛中烈², 戴宝章¹, 王国光¹, 丁俊英¹,
王波华², 张怀东², 潘君屹¹, 李肃宁¹

1. 南京大学内生金属矿床机制研究国家重点实验室, 地质流体研究所, 地球科学与工程学院, 南京 210023;

2. 安徽地质矿产勘查局 313 地质队, 六安 237010

金寨鲜花岭地区位于大别造山带北缘, 是我国重要的铅锌金银铜多金属远景区。区内主要出露新元古佛子岭群云母石英片岩, 侵入岩主要受 NNE 和 NW 向断裂控制。近年来大量钻孔揭露赋存在云母石英片岩中的铅锌矿体主要以角砾状和细脉状产出。主要的矿石矿物包括黄铁矿、闪锌矿、方铅矿、黄铜矿、磁铁矿、金、银以及含银硫化物, 蚀变矿物组合以石英-绢云母-方解石-绿泥石为主。钻孔样品石英硫化物脉中可见三种类型的流体包裹体: 两相富液包裹体(类型 I), 两相富气包裹体(类型 II) 以及含子晶三相包裹体(类型 III)。流体包裹体测温学显示类型 I 和类型 II 包裹体的均一温度范围在 161–378℃, 盐度范围在 0.5–7.8 wt%NaCl。流体包裹体显微测温结果和矿化蚀变特征表明该区为中硫型浅成低温热液环

境。近年来的勘查目标主要集中在确定与浅部浅成低温热液矿化相关的深部潜在斑岩体位置, 进而预测深部斑岩矿化。本次研究挑选该区大量钻孔中不同标高的 28 个岩芯样来进行流体包裹体填图, 反演流体演化轨迹, 进而确定潜在的斑岩体位置。包裹体岩相学分布的一致性和流体运移轨迹共同揭示东冲深部可能为该区域的流体热源中心。同时, 含子晶三相包裹体的温压估算成矿深度在 0.4–1.5km, 表明成矿深度较浅。单个包裹体的 LA-ICP-MS 化学成分分析表明鲜花岭远景区的成矿流体为同一岩浆热液来源, 并在运移的过程中有一定程度的大气水和地层水的混合。成矿期的石英硫化物脉中的单个包裹体成分分析结果含有一定量的铅锌铜, 表明鲜花岭远景区深部具有寻找斑岩铜矿的良好潜力。

基金项目: 国家重点研发计划(2016YFC0600205)

第一作者简介: 赵子豪(1994–), 博士研究生, 研究方向: 矿床学研究. E-mail: zihao9409@163.com

*通信作者简介: 倪培(1963–), 教授, 从事矿床学和地质流体研究. E-mail: peini@nju.edu.cn

· 专题 15: 地质流体及其资源、能源与环境效应 ·

四川省天宝山铅锌矿成矿流体特征——基于单个流体包裹体 LA-ICP-MS 成分分析

赵连庆, 倪培*, 王国光, 戴宝章, 潘君屹, 刘政, 张鑫,
赵子豪, 余亚莉, 郑范博

南京大学内生金属矿床国家重点实验室江苏 南京, 210023

天宝山铅锌矿位于扬子板块西南缘, 是“川滇黔铅锌多金属矿集区”一个重要的大型铅锌矿, 其 Pb+Zn 储量超 2.6 Mt, 并伴生有 Cu、Ag、Ga、Ge 等元素。矿区出露的地层由老到新为下元古界会理群天宝山组(Pt_3t)碎屑岩, 上震旦统灯影组(Z_2d)白云岩, 中寒武统西王庙组(ϵ_{2x})砂岩, 以及零星出露的上三叠统白果湾组(T_3b)陆相砂页岩和第四系(Q)残坡积物等。矿区构造总体呈南北向, 北东向、北西向和近东西向的构造也有所发育, 矿区最大的褶皱构造是天宝山向斜, 组成两翼和核部的地层均为震旦系灯影组。铅锌矿体内部还发育了一个铜矿体, 矿体赋存于上震旦统灯影组白云岩中, 受断裂构造控制。矿床的主要矿石矿物为闪锌矿、方铅矿、黄铁矿、黄铜矿和少量毒砂、黝铜矿, 脉石矿物为方解石、白云石和石英。

根据矿床地质特征、矿石特征及镜下矿物结构观察, 可将天宝山铅锌矿床的形成划分为 3 个主要成矿阶段, 包含阶段 1: 闪锌矿-方铅矿-石英-方解石阶段, 此阶段闪锌矿呈浅棕色; 阶段 2: 闪锌矿-方铅矿-方

解石阶段, 此阶段闪锌矿呈浅黄色且穿插阶段 1 闪锌矿; 阶段 3: 黄铜矿-闪锌矿-黄铁矿阶段, 此阶段闪锌矿呈深褐色且与黄铜矿密切共生, 包裹体较少且大都小于 4 μm , 不适合开展研究。闪锌矿中包裹体主要为富液两相包裹体, 纯液相包裹体。

本研究运用流体包裹体显微测温及激光烧蚀电感耦合等离子体质谱(LA-ICP-MS)对矿石矿物闪锌矿的成矿流体进行研究。显微测温结果显示, 阶段 1 闪锌矿和阶段 2 均发育富液两相包裹体, 大小一般介于 4~8 μm , 个别可达 10 μm 以上, 以负晶形、椭圆形产出。阶段 2 闪锌矿均一温度 100-170 $^{\circ}\text{C}$ 间, 阶段 3 闪锌矿均一温度稍低于阶段 2, 在 90-130 $^{\circ}\text{C}$ 间, 两阶段盐度大体相同, 在 18wt. % NaCl equiv 左右, 上述两阶段闪锌矿中成矿流体均具有低温、高盐度的特点。此外, 我们采用单个流体包裹体的成分分析技术测定了闪锌矿中的单个流体包裹体的元素组成, 分析结果表明天宝山铅锌矿床的成矿流体为盆地卤水, 基于上述结果, 我们认为天宝山铅锌矿床是一个典型的 MVT 型矿床。

第一作者简介: 赵连庆 (1996-), 硕士研究生, 方向: 矿床学. E-mail: MG1929025@smail.nju.edu.cn

*通信作者简介: 倪培 (1963-), 教授, 研究方向: 金属矿床成矿机理和成岩成矿作用流体研究. E-mail: peini@nju.edu.cn

• 专题 15: 地质流体及其资源、能源与环境效应 •

Mo 同位素分馏记录下的碳酸岩岩浆-热液过程

赵晓晨^{1,2}, 牛贺才^{1*}

1. 中国科学院 广州地球化学研究所 矿物学与成矿学重点实验室, 广东 广州 510640;

2. 中国科学院大学, 北京 100049

中国中部（小秦岭地区）分布着大量富集 Mo-HREE 的碳酸岩。在之前的研究中，我们研究得到该地区的黄龙铺碳酸岩可能来源于俯冲沉积物和软流圈地幔混合形成的源区。但是，这些碳酸岩的演化过程依然没有很好地得到约束。本次研究，我们报道了 2 个小秦岭碳酸岩（黄龙铺和驾鹿）的方解石元素和同位素地球化学数据。黄龙铺和驾鹿碳酸岩的方解石元素组成以及 Sr-Nd-Pb 同位素组成相似，显示这种相对富集 HREE 的碳酸岩来自于同一源区。而岩相学和元素地球化学则显示黄龙铺碳酸岩是岩浆期的产物，驾鹿碳酸岩形成于后期热液阶段。方解石的 Mo 同位素值变化范围较大，其中黄龙铺方解石的 Mo 同位素值较低（ $\delta^{98/95}\text{Mo}=-1.71\text{‰} \sim -0.53\text{‰}$ ），而

驾鹿方解石的 Mo 同位素值较高（ $\delta^{98/95}\text{Mo}=0.13\text{‰} \sim 1.89\text{‰}$ ）。岩浆早期期低的 Mo 同位素值受控于混入俯冲沉积物的源区。另外，与碳酸岩相关的方解石的 Sr、Ba 含量与 Mo 同位素值呈负相关；Y/Ho 值与 Mo 同位素值呈正相关。这表明在结晶分异的过程中轻的 Mo 同位素倾向于进入晶体相中，而残余熔体/流体中更富集重的 Mo 同位素。进一步的模拟结果表明，黄龙铺-驾鹿方解石 Mo 同位素差异性主要受控于演化过程中分离结晶作用，这说明在碳酸岩中较大的 Mo 同位素变化可以用矿物结晶来解释。此外，由于方解石结晶贯穿于整个碳酸岩的演化体系中，所以 Mo 同位素可以很好地被用来记录整个演化过程。

基金项目：国家自然科学基金（编号：41930424）；国家重点研发计划（编号：2017YFC0602301）

第一作者简介：赵晓晨（1994-），职称：博士研究生，研究方向：碳酸岩型稀土矿床研究. E-mail: zhaoxiaochen@gig.ac.cn

*通信作者简介：牛贺才（1963-），职称：研究员，研究方向：矿床地球化学研究. E-mail: niuhc@gig.ac.cn

• 专题 15: 地质流体及其资源、能源与环境效应 •

白云鄂博稀土-铌-铁矿床黄铁矿地球化学: 对赋矿白云岩成因及古生代热事件成矿贡献的指示

余海东, 范宏瑞*, 杨奎锋, 李晓春

1. 中国科学院 地质与地球物理研究所 矿产资源研究重点实验室, 北京 100029;

2. 中国科学院大学 地球与行星科学学院, 北京 100049

与碳酸岩相关稀土矿床提供了世界上绝大多数的稀土资源, 尤其是轻稀土, 其中以白云鄂博 REE-Nb-Fe 矿床规模最为庞大。火成碳酸岩体系中的稀土矿化规模通常涉及到多期热液活动的影响, 包括复杂的交代作用、再活化及再沉淀作用等过程。富集巨量稀土资源的白云鄂博矿床亦是如此。中元古代主成矿期之后, 该地区经历了多次构造-热事件改造, 以古生代热事件最为典型(脉状矿化和花岗岩侵位), 但目前仍无法评估其对巨量稀土资源富集的贡献程度。此外, 自该矿床作为铁矿被发现以来, 前人开展了大量的矿物学和地球化学工作来揭示这一巨型稀土矿床的成矿过程, 但目前对矿体寄主——H8 白云岩的成因仍存在巨大争议, 焦点集中在赋矿白云岩为沉积成因还是火成碳酸岩成因。黄铁矿, 白云鄂博矿床成岩、成矿阶段唯一的贯穿性矿物, 可以很好的保留改造前后的地球化学信息, 为揭示这一重要问题提供了机会。

基于共生矿物组合及地球化学特征, 本研究共识别出五种类型的黄铁矿。主要包括: 赋矿白云岩中, 被磁铁矿取代的早期自形黄铁矿(Py-1) 以及与磁黄铁矿、氟碳铈矿、白云石和磷灰石共生的自形黄铁矿

(Py-2)。条带状矿石(Py-3b)和块状矿石(Py-3m)中的黄铁矿, 以黄铁矿、磁铁矿、霓石、萤石和钠闪石矿物组合为特征。加里东期脉状矿石中的黄铁矿(Py-4)通常与重晶石、石英、霓石及方解石共生, 而海西期夕卡岩中的黄铁矿(Py-5)则与黑云母和角闪石共生。黄铁矿原位地球化学信息表明, Py-1 富集 Ti, Ni, Nb, Hf 和 REE, 具有高的 Co/Ni 和 Y/Ho 比值以及高的 $\delta^{34}\text{S}$ (+8.6‰ ~13.8‰)。与之相比, Py-2w 和 Py-2d 具有高的 Co/Ni 比值及低 Y/Ho 比值, 并且具有岩浆硫特征 (-1.0‰~+3.0‰; -1.0‰~+3.7‰)。Py-3b 和 Py-3m 富集 Cr, Mn, Zn 和 LREE, $\delta^{34}\text{S}$ 值分别为+5.7‰~+7.7‰和+0.2‰~+2.4‰。Py-4 微量元素含量普遍较低, $\delta^{34}\text{S}$ 值为-2.0‰~+2.7‰。Py-5 富集 Co, 但亏损 Ti, Cr, Mn, Cu 和 Zn, 稀土含量变化范围大, 富集 ^{34}S ($\delta^{34}\text{S}$: +9.1‰~+10.8‰)。

Py-1 的高 $\delta^{34}\text{S}$ 及 Y/Ho 比值 (ca.66) 表明, 赋矿白云岩为中元古代火成碳酸岩侵入体并起源于受俯冲洋壳混染的上地幔, 而 Py-3 与 Py-4 及 Py-5 在微量元素含量及硫同位素组成上的巨大差异表明古生代热事件对巨量稀土资源的贡献极为有限。

基金项目: 国家自然科学基金(编号: 4193043; 91962103); 中科院地质地球所重点研发项目(编号: IGGCAS-201901); 白云鄂博稀土资源研究与综合利用国家重点实验室开放课题(编号: 2021H2280)

第一作者简介: 余海东(1995-), 博士研究生, 研究方向: 碳酸岩相关稀土矿床成矿作用. E-mail: shehaidong2013@163.com

通信作者简介: 范宏瑞(1963-), 研究员, 矿床地球化学. E-mail: fanhr@mail.iggcas.ac.cn

• 专题 15: 地质流体及其资源、能源与环境效应 •

赣北大湖塘钨-铜多金属矿集区狮尾洞矿床 黑钨矿及共生石英中流体包裹体研究

张凯涵

南京大学 内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室 地质流体研究所 地球科学与工程学院, 江苏 南京 210023

流体包裹体可获得成矿流体特征、流体演化过程和金属沉淀机制的直接信息, 流体包裹体成为研究成矿机制不可或缺的一部分。(Roedder, 1984; Bodnar et al., 2014; Ni et al., 2015)。前人研究表明黑钨矿的沉淀机制包括流体简单冷却 (Ni, 2015; Chen, 2017; Li, 2018)、水岩反应 (Lecumberri Sanchez, 2017)、流体沸腾或不混溶 (Korges, 2018) 和流体混合等, 哪种机制占据主导地位仍然是一个长期存在的有争议的科学问题, 并且不同的钨成矿区域似乎成矿机制也有所不同。

大湖塘是赣北近年查明的一个世界级超大型钨矿, 其 WO_3 金属量达 110.47 Mt, 平均品位为 0.185 g/t, 铜金属量达 65.2 Mt, 平均品位为 0.16% g/t (张志辉等, 2014)。矿区内最典型的石英脉型黑钨矿床出现在南区狮尾洞, 前人对狮尾洞钨矿基础地质特征、矿

床岩石地球化学特征、成江苏岩成矿年代等方面进行了初步研究, 这些研究对了解狮尾洞钨矿有一定的理论意义。

大湖塘矿区有一定的流体包裹体研究基础, Song (2018) 在大湖塘做过较为系统的工作, 但是其研究是在大湖塘整个尺度上进行, 并未对狮尾洞典型的石英大脉型矿床进行剖析; Peng (2018) 对大湖塘北区大岭上钨矿床内细脉浸染型白钨矿、石英脉型黑钨矿、角砾岩型矿体进行了较为详细的解剖, 综上大湖塘南区狮尾洞石英大脉型钨矿的流体包裹体精细研究尚处空白。本文以其为研究对象, 对矿床主成矿阶段含黑钨矿石英脉中的黑钨矿及共生石英中的流体包裹体进行了显微测温和激光拉曼光谱测试, 进而探讨狮尾洞石英脉型黑钨矿成矿流体的特征、黑钨矿沉淀机制及矿床的成因机制。

• 专题 15: 地质流体及其资源、能源与环境效应 •

胶东邢家山 W-Mo 矿床白钨矿地球化学及对成矿过程的指示

刘双良¹, 胡芳芳^{1,2*}, 范宏瑞¹, 杨奎锋^{1,2*}, 邱正杰¹, 胡换龙^{1,2*}

1. 中国科学院 地质与地球物理研究所 矿产资源研究院重点实验室, 北京 100029;

2. 中国科学院大学 地球与行星科学学院, 北京, 100049;

3 中国科学院 地球科学创新研究院, 北京, 100029

邢家山矽卡岩型 W-Mo 矿床位于中国东部的胶东半岛, 其成矿母岩体为中生代花岗岩, 控矿围岩为古元古界变质岩。根据矿物共生组合、产状、结构、荧光颜色等特征, 在邢家山矿床共识别出 4 组白钨矿 (Sch-1、Sch-2、Sch-3 和 Sch-4)。白钨矿内 Mo 氧化物含量 (MoO_3 , wt.%) 从早到晚由 30.9%~4.1% (Sch-1) 降低至 2.24%~0.11% (Sch-2), 再降低至 0.44%~0% (Sch-3), 之后又升高到 1.11%~0.85% (Sch-4)。矽卡岩矿物石榴子石呈浸染状分布于矿石中, 并且单颗粒石榴子石的钙铁榴石组分从核部到边部逐渐降低 (44.1% → 25.5%), 而石榴子石成分、白钨矿 Mo 含量以及矿物组合的变化指示成矿流体从早期到晚期氧化性逐渐降低, 并在钨矿化的末期氧化性相对上升。在邢家山矿床共识别出两种类型 (2 次) Mo 矿化事件, 首先在进矽卡岩阶段相对氧化的

环境中, 部分 Mo 通过类质同象替代进入到白钨矿晶格中, 以含 (富) Mo 白钨矿的形式沉淀, 之后随着成矿流体逐渐变的还原, 在退矽卡岩阶段, 部分 Mo 从白钨矿晶格中被释放出来, 并与流体中剩余的 Mo 以辉钼矿的形式再次沉淀, 因而成矿流体氧化还原状态的变化被认为是该矿床 Mo 矿化的重要控制因素。邢家山矿床不同世代的白钨矿都显示出较为一致的 Y/Ho 比值, 这指示了 Sch-1~Sch-4 对应的成矿流体具有单一的成矿流体来源且成矿过程中未发生显著的流体混合事件。不同世代白钨矿 REE 配分模式的差异是白钨矿晶体化学与矿物沉淀共同作用的结果, 可以用来反映成矿过程中富 REE 矿物 (石榴子石、绿帘石、白钨矿) 的沉淀。最后建立了不同世代白钨矿结构和地球化学特征演化模型, 以此来揭示邢家山矽卡岩型 W-Mo 矿成矿流体的演化过程及规律。

基金项目: 国家重点研发计划 (编号: 2016YFC0600105); 国家自然科学基金 (编号: 41772080)

第一作者简介: 刘双良 (1994-), 硕士研究生, 研究方向: 钨钼矿成矿流体演化过程研究. E-mail: 648409338@qq.com

*通信作者简介: 范宏瑞 (1963-), 研究员, 研究方向: 典型矿床成矿流体研究. E-mail: fanhr@mail.igcas.ac.cn

• 专题 15: 地质流体及其资源、能源与环境效应 •

赣南淘锡坑钨矿床成矿流体演化特征：来自单个流体包裹体 LA-ICP-MS 成分分析的证据

程郅麟，倪培*，潘君屹*

南京大学 内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室 地质流体研究所，
关键地球物质循环前沿科学中心 地球科学与工程学院，江苏 南京 210023

石英脉型黑钨矿床一般由与高分异花岗岩密切相关的含钨热液石英脉构成，黑钨矿和石英分别是主要矿石和脉石矿物。自红外显微镜问世以来，国内外大量针对黑钨矿和共生石英中流体包裹体的测温学研究表明，虽然黑钨矿和石英几乎总是密切共生，但形成这两种矿物的流体往往具有不同的温度、盐度特征，暗示其并非同一热液阶段产物。然而除温度、盐度差异外，前人研究对形成黑钨矿和共生石英流体的成分特征知之甚少，目前仅有瑶岗仙 1 例相关研究报道，严重阻碍了对形成黑钨矿石英脉流体过程的进一步认识。

针对以上问题，本次研究以江西省淘锡坑钨矿床为例，选取成矿主要阶段的黑钨矿-石英大脉中共生黑钨矿和石英样品，通过流体包裹体显微测温 and 单个包裹体 LA-ICP-MS 分析技术，准确限定了黑钨矿和共生石英形成时的流体温度、盐度和主微量元素成分特征。野外和手标本观察表明，淘锡坑黑钨矿结晶一般早于共生石英。流体包裹体岩相学观察显示，石英和黑钨矿中均只发育富液两相包裹体，未见显著流体

不混溶现象。显微测温结果表明，黑钨矿中包裹体存在两组显著不同的温度、盐度范围，一组盐度为 6.3%~9.7 wt.% NaCl equiv.，均一温度为 297~326 °C，此类 FIA 称为 I a 型；另一组盐度为 2.1%~3.4 wt.% NaCl equiv.，均一温度为 237~268 °C，此类 FIA 称为 I b 型。而共生石英中包裹体盐度集中在 1.0%~2.4 wt.% NaCl equiv. 范围内，均一温度为 215~250 °C，并被划分为 II 型。对上述包裹体组合的 LA-ICP-MS 成分分析结果表明，石英中 II 型 FIA 与早期黑钨矿中 I a、I b 型相比 K 相对浓度显著降低，可能表明流体在形成黑钨矿和石英的过程中还发生了大量云母的沉淀，与野外和手标本观察相符；流体 Rb-Cs，以及 K/Na-Rb/Na 投图结果则显示形成黑钨矿和形成石英的流体具有相同的岩浆来源；此外，流体中 B 和 As 的相对浓度未见显著变化，表明黑钨矿和石英形成过程中没有显著的流体不混溶作用。黑钨矿中 I a 和 I b 型两类 FIA 的主微量元素浓度比值基本一致，结合两类 FIA 的测温数据，可能表明在黑钨矿结晶过程中存在大气水混合作用。

基金项目：国家科学自然科学基金项目（编号：41830426）

第一作者简介：程郅麟（2000-），本科生，研究方向：包裹体地球化学。E-mail: 181830029@smail.nju.edu.cn

*通信作者简介：倪培，电子邮箱：peini@nju.edu.cn；潘君屹。E-mail: panjunyi@nju.edu.cn

• 专题 15: 地质流体及其资源、能源与环境效应 •

可可托海 3 号脉伟晶岩的多阶段岩浆和热液演化： 来自锆石的记录

赵严¹，单强^{2*}，牛贺才²

1. 东华理工大学核资源与环境国家重点实验室，南昌 330013；

2. 中国科学院广州地球化学研究所矿物学与成矿学重点实验室，广州 510640

可可托海 3 号脉伟晶岩位于新疆维吾尔自治区东北部富蕴县境内，空间上由椭圆形的岩钟体与底部的缓倾斜脉体两部分组成，形成了多达 10 个结构带。细粒伟晶岩带（X 带）为 3 号脉伟晶岩演化的最初始结构带，其特征更能反映其初始分异演化过程。本研究以该带的锆石为研究对象，通过系统矿物学的研究刻画 3 号脉伟晶岩的岩浆和热液演化过程。

细粒伟晶岩的锆石呈自形、短柱状，长轴多在 100-300 μm 之间，透射光下多为不透明，多数锆石颗粒边缘分布一圈较窄的透明条带。CL 图像显示，多数锆石颗粒呈斑杂状，明暗区域交错分布。围绕锆石边缘常见一圈较亮的区域，部分区域内见微弱震荡环带，并见似同心状裂纹，判断为岩浆锆石（类型 I）；锆石颗粒中心斑杂状部分，见明暗相间的区域，较暗的区域呈海绵状且孔隙发育，并显示出孤岛状或港湾状分布，判断为退晶化锆石（类型 II）；较亮的区域呈网脉状或条带状，交代退晶化锆石，判断为重结晶锆石（类型 III）。因此，细粒伟晶岩的锆石可分为三种类型，即岩浆锆石、退晶化锆石和重结晶锆石。

电子探针结果显示，三类锆石均富 Hf，其中退晶化锆石还具有较高含量的 U、Th、Ca、Al、和 Mg。LA-ICP-MS 原位微量元素结果显示，三类锆石的重稀土元素（Gd-Lu）均显示出较明显的四分组效应，轻稀土元素（La-Eu）均表现为 Ce 和 Eu 的负异常。其中，岩浆锆石的 Ce 负异常较弱，而退晶化锆石和

重结晶锆石的 Ce 负异常较明显。P 与稀土元素的协变图解显示，岩浆锆石的轻、重稀土元素与 P 均显示出较好的正相关关系，表明四分组效应发生在锆石结晶之前，可能是伟晶岩岩浆发生富 F 熔体不混融作用的结果；退晶化锆石和重结晶锆石仅重稀土显示出较明显的正相关关系，表明轻稀土元素在锆石中除部分以类质同象形式存在之外，还受流体活动的影响形成了微矿物或微包体。此外，退晶化锆石和重结晶锆石具有较高 Sr、Ca、Mg、Cu、Zn、Ba 含量，且变化范围大，显示流体活动影响的特征。此外，轻稀土元素含量的升高和 Ce 负异常增大则显示晚期流体富轻稀土元素而贫 Ce，暗示流体相对氧化导致 Ce 的地球化学行为偏离其他元素。

综上所述，可可托海 3 号脉伟晶岩的锆石记录了如下过程：（1）锆石结晶之前，伟晶岩岩浆经历了富 F 熔体的不混融作用，使得锆石结晶时的岩浆具有稀土元素四分组效应；（2）锆石的中心区域因富 U 和 Th，发生了放射性损伤，锆石自内而外发生退晶化，且在外围残留的岩浆锆石内形成似放射状裂隙；（3）流体活动强烈，该流体富含 Sr、Al、Ca、Mg 和轻稀土等元素，并可能为氧化性流体，使得退晶化锆石发生重结晶，且部分残留岩浆锆石被交代，这一过程中锆石的轻稀土元素和可溶性元素含量升高，并出现 Ce 的负异常。因此，可可托海 3 号脉细粒伟晶岩的锆石记录了伟晶岩岩浆的熔离作用和后期强烈的流体活动。

第一作者简介：赵严（1990-），讲师，研究方向：岩石地球化学。E-mail: zhaoyan@ecut.edu.cn

*通信作者简介：单强（1967-），副研究员，研究方向：矿床学。E-mail: qshan@gig.ac.cn

• 专题 15: 地质流体及其资源、能源与环境效应 •

Li 同位素示踪和区分俯冲带熔体交代作用

谭东波¹, 肖益林^{1,2*}, 戴立群¹

1. 中国科学院壳幔物质与环境重点实验室, 中国科学技术大学地球和空间科学学院, 合肥 230026;

2. 中国科学院比较行星学卓越创新中心

俯冲带硅酸盐熔体和碳酸盐熔体交代作用是改造地幔的重要方式, 会显著改变地幔的物理性质、岩石学和地球化学特征, 以及会导致汇聚板块边缘形成的岩浆岩具有差异性的元素和同位素组成。因此, 识别和区分俯冲带熔体交代类型对于认识俯冲带壳幔相互作用和物质循环等方面具有重要意义。基于再循环硅酸盐和碳酸盐物质具有显著差异的 Li 同位素组成, 以及 Li 在俯冲变质脱水 and 高温部分熔融过程中不发生显著分馏的地球化学特性, 近期有学者提出 Li 同位素可能具备区分俯冲带硅酸盐熔体和碳酸盐熔体交代作用的潜力, 但其示踪机理、具体判别指标以及能否被广泛应用还需要进一步查明。鉴于此, 我们选择了西秦岭造山带典型的、地幔交代成因清楚的碱性玄武岩作为研究对象 (Dai et al., 2014, 2017,

2018), 对其开展了系统的全岩 Li 同位素分析。研究表明, 起源于硅酸盐交代地幔的中生代碱性玄武岩 (麻当、甘加和多茂禾) 和碳酸盐交代地幔的新生代碱性玄武岩 (好梯、菜花和分水)。我们发现中生代样品具有变化范围较大的 Li 含量 (15.6 – 101 ug/g) 和 $\delta^{7}\text{Li}$ 值 (-3.3 – +4.7‰), 而新生代样品具有整体偏低的 Li 含量 (8.88 – 27.7 ug/g) 和偏高的 $\delta^{7}\text{Li}$ 值 (+3.2 – +11.2‰)。总体来看, 两类碱性玄武岩具有显著差异的 Li 同位素组成, 此外, 大部分新生代样品的 $\delta^{7}\text{Li}$ 值高于正常地幔值。此外, 结合研究样品的其他地球化学数据, 如主微量元素, 放射成因同位素和 Mg 同位素等, 我们认为 Li 同位素可以很好的区分俯冲带的硅酸盐熔体和碳酸盐熔体交代作用, 可以作为识别俯冲带熔体交代类型的重要工具。

基金项目: (批准号: 2018YFA0702701)

第一作者简介: 谭东波 (1992–), 男, 特任副研究员, 研究方向: Li 同位素地球化学研究. E-mail: dbtan@ustc.edu.cn

*通信作者简介: 肖益林 (1962–), 男, 教授, 博士生导师, 研究方向: 元素地球化学与同位素地球化学. E-mail: ylxiao@ustc.edu.cn

• 专题 15: 地质流体及其资源、能源与环境效应 •

富硅酸盐流体中锡石溶解度的实验研究

王沁霞¹, 朱仁智¹, 倪怀玮^{1,2*}

1. 中国科学院 壳幔物质与环境重点实验室 中国科学技术大学 地球和空间科学学院, 合肥 230026;

2. 中国科学院比较行星学卓越创新中心, 合肥 230026

锡是高新技术领域一种不可或缺的关键金属。锡石是金属锡在自然界最主要的矿石矿物, 主要形成在与花岗岩有关的岩浆热液系统中。一般认为, 锡在地质流体中的富集迁移主要受控于流体的盐度, 即氯化物的含量。但前人对伟晶岩型锡矿的研究发现, 锡可以在低盐度但富硅酸盐的流体中异常富集。为了查明流体中的硅酸盐组分对锡的富集迁移能力, 明确富硅酸盐的浆液过渡态流体在伟晶岩型锡矿成矿过程中的作用, 我们利用水热金刚石压腔, 通过原位观察矿物溶解的方法测量了锡石在富硅酸盐流体中的溶解度。

我们主要测量了锡石在 $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7\text{-H}_2\text{O}$ 和 $\text{Na}_3\text{AlSi}_5\text{O}_{13}\text{-H}_2\text{O}$ 流体中的溶解度。首先, 选择大小合适的单晶锡石颗粒和硅酸盐玻璃, 利用光学显微镜测量得到其体积; 随后, 将锡石和硅酸盐玻璃转移至由金刚石压砧和带孔金属铌垫片构成的样品腔, 加入蒸馏水后封闭样品腔; 升温观察锡石的溶解, 记录锡石完全溶解时的温度。根据锡石、硅酸盐玻璃和水的质量则可计算得到锡石在该温度下的溶解度。实验结果表明, 锡石在富硅酸盐的流体中的溶解度随温度的升高和硅酸盐溶质的增加而显著增大。对于 $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7\text{-H}_2\text{O}$ 流体, 在 $\sim 680^\circ\text{C}$, 当溶质从 24 wt% 增加到

45 wt%, 锡石的溶解度从 0.6 wt% 升高到 1.7 wt%; 对于 $\text{Na}_3\text{AlSi}_5\text{O}_{13}\text{-H}_2\text{O}$ 流体, 在 $\sim 715^\circ\text{C}$, 当溶质从 12 wt% 增加到 52 wt%, 锡石的溶解度从 0.3 wt% 升高到 1.2 wt%。锡石在 $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7\text{-H}_2\text{O}$ 流体中的溶解度显著高于其在 $\text{Na}_3\text{AlSi}_5\text{O}_{13}\text{-H}_2\text{O}$ 流体中的溶解度, 表明流体的碱度也是影响锡石溶解的重要因素。拉曼光谱分析表明, 硅酸盐溶质主要以单聚体和二聚体形式存在, 它们可能与 Sn 之间发生络合反应, 促进了锡石的溶解。

高碱度富硅酸盐流体表现出比硅酸盐熔体更强的富集迁移 Sn 能力。因此, 在伟晶岩型锡矿成矿过程中, 当高度演化的岩浆分离出高碱度的富硅酸盐流体, 即使流体的盐度很低, 流体中的硅酸盐组分也可以实现锡在流体相的有效富集。当体系温度降低时, 锡石溶解度降低, 且流体中的硅酸盐含量也随石英、黄玉等硅酸盐矿物结晶而降低, 促使 Sn 在流体中达到饱和而沉淀出锡石。我们的实验结果表明, 除了氯和氟等常见的矿化剂, 流体中的硅酸盐组分对锡的富集迁移也可以起到至关重要的作用。在伟晶岩浆液过渡阶段形成的高碱度富硅酸盐流体具有超强的锡溶解能力, 为伟晶岩型锡矿的形成提供了另一种可能机制。

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2018YFA0702700)

第一作者简介: 王沁霞 (1996-), 博士研究生, 研究方向: 高温高压实验地球化学. E-mail: wangqinxia@mail.ustc.edu.cn

*通信作者简介: 倪怀玮 (1981-), 教授, 研究方向: 熔/流体实验岩石学. E-mail: hwni@ustc.edu.cn

· 专题 15: 地质流体及其资源、能源与环境效应 ·

成矿系统中的氯同位素分馏及其对多金属矿床成矿作用的指示意义

张苗苗¹, 魏海珍^{1*}, 刘茜¹, 蒋少涌², 王俊霖¹, 朱原峰¹, 陆建军¹

1. 南京大学地球科学与工程学院 内生金属成矿机制研究国家重点实验室, 南京 210023;

2. 中国地质大学(武汉)资源学院 地质过程与矿产资源国家重点实验室, 武汉 430074

氯离子是成矿热液中最重要阴离子之一, 氯同位素是成矿流体来源和演化的有效示踪剂。由于成矿过程中, 尤其是高温条件下, 氯同位素分馏机制研究相对比较匮乏, 大大限制了它在矿床学中的应用。本研究利用第一性原理密度泛函理论, 对不同成矿过程中的氯同位素分馏进行了计算。在热液流体中, 所有金属氯化物相较于氯离子都富含 ^{37}Cl , 这表明在矿床成矿阶段, 矿石矿物流体包裹体中 $\delta^{37}\text{Cl}$ 的值明显高于脉石矿物。在从卤水中沉淀盐类矿物过程中, 重 Cl 同位素 (^{37}Cl) 的富集程度依次为石盐 > 光卤石 > 氯化物水溶液 > 钾盐 > 水氯镁石, 这与盆地环境下卤

水持续蒸发的实验过程相吻合, 即石盐在 K-Mg 氯化物析出之前从卤水中不断析出使得残余卤水中 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值持续下降。在火山-热液体系中, 当 HCl 的挥发受平衡或扩散过程控制时, 存在两种明显不同的氯同位素分馏模式。在低温矿床中, 流体包裹体中的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 指示了热液流体的来源, 特别是海水或盆地卤水成因的热液流体。在高温矿床中, 随着氯在流体低密度蒸汽相和和富盐高密度液相之间分配, 氯同位素发生显著分馏。研究表明, 成矿流体包裹体中 $\delta^{37}\text{Cl}$ 的敏感变化能够指示金属运移和沉淀的多种过程(如气液相分离、绢云母化等)。

基金项目: 国家自然科学基金 41973005

第一作者简介: 张苗苗 (2001-), 硕士研究生, 研究方向: Cl 同位素在矿床研究中的应用. E-mail: 5022290022@smail.nju.edu.cn

*通信作者简介: 魏海珍 (1977-), 研究方向: 矿床同位素地球化学. E-mail: haizhenwei@nju.edu.cn

• 专题 15: 地质流体及其资源、能源与环境效应 •

岩浆矽卡岩的熔体包裹体证据 ——以安徽宣城茶亭铜金矿床为例

徐晓春^{1*}, 许心悦¹, 金林森¹, Matthew Steele-MacInnis²

1. 合肥工业大学资源与环境工程学院, 安徽合肥 233001;

2. 加拿大阿尔伯塔大学, 埃德蒙顿 T6G 2E3

矽卡岩和矽卡岩型矿床多年来一直以热液交代成因为主流观点 (Meinert et al., 2005), 认为由岩浆通过热液流体向围岩提供二氧化硅进行化学交换。自上世纪以来, 碳酸盐岩同化过程中的脱硅反应被提出用来解释碱性欠饱和和岩浆的起源 (Daly, 1910; Shand, 1945), 而与之相伴产生的富钙熔体、CO₂ 气体和钙硅酸盐矿物(矽卡岩), 也在实验研究中被确定 (Lentz, 1999; Deegan et al., 2010; Carter and Dasgupta, 2016)。在该过程中产生的矽卡岩被认为是岩浆成因矽卡岩。岩浆矽卡岩在 20 世纪末曾被许多中国学者所关注, 并先后提供了诸多野外地质实例 (林新多和许国建, 1989; 吴言昌, 1992; 吴言昌和常印佛, 1998; 林新多, 1999; 赵斌等, 1993, 1995, 2002, 2017; 赵劲松等, 2000, 2003, 2015)。但目前对于岩浆矽卡岩的研究成果较少, 且始终缺乏明确的证据。本文以安徽宣城茶亭斑岩铜金矿床为研究对象, 对矽卡岩及相关脉体中的石英、硬石膏等矿物中发育的熔体包裹体开展岩相学研究和显微温度测定, 发现岩浆矽卡岩存在的强有力证据。

在茶亭矿床中, 矽卡岩广泛而零星分布于含矿斑岩体及其包孕的隐爆角砾岩筒中, 矽卡岩及其伴生矿脉中广泛发育富集钙硅酸盐相 (透辉石+铁铝榴石±硅灰石±绿帘石等) 的熔体包裹体, 并在高温加热实验中重熔且表现出多种液体不混溶的现象, 指示矽卡岩是由不混溶的富钙硅酸盐熔体分离结晶而成。本文认为, 这类富钙硅酸盐的熔体是由岩浆在侵入并混染碳酸盐岩的同化作用中产生的, 伴随脱硅和脱碳反

应。这类熔体包裹体常与富 CO₂ 气相包裹体和富 Cl 的盐熔包裹体以及富硫酸盐熔体包裹体共生。而盐熔包裹体中含有多种氯化物子晶, 富硫酸盐熔体包裹体中出现无水芒硝、天青石、磷灰石和粒硅镁石等多种矿物相, 表明形成矽卡岩的熔体具有浓度较高的 Na⁺、Sr²⁺、Cl⁻、F⁻、PO₄³⁻ 和 SO₄²⁻ 等成分, 它们作为挥发性助熔剂显著降低了碳酸盐熔体的共晶温度, 促进上地壳碳酸盐的熔融。与这些包裹体同期产出的 CO₂ 气相包裹体代表了同化过程中脱碳反应的产物, 而包裹体中出现的霓石等碱性矿物相代表了同化过程中脱硅反应的产物。

由于茶亭矿床发育大量硬石膏, 并且常常与矽卡岩矿物密切共生, 而在熔体包裹体中硫酸盐相也常与钙硅酸盐相共生, 并在加热实验中显示不混溶现象。考虑到围岩地层中存在潜在的膏盐层, 碳酸盐岩和膏盐可能在岩浆侵位时发生了共熔。由于膏盐层富含硫酸盐和 Cl, 可以作为助溶剂有效促进同化混染作用, 并释放大量 CO₂, 同时推进硅酸盐岩浆的脱硅作用, 以形成富硫酸盐-钙硅酸盐的熔体。这种混染的熔体经历分离结晶先形成岩浆矽卡岩和钙硅酸盐熔体包裹体, 随后结晶为矽卡岩周围的硬石膏和硫酸盐熔体包裹体。该过程中产生的大量 CO₂, 一方面加剧了流体膨胀和早期隐爆作用, 另一方面有效抑制了 H₂O 的过早出溶, 使其保留到岩浆演化晚期形成大量富含金属的高盐流体, 以促进矽卡岩化后的斑岩型矿化。而膏盐层不仅是同化作用的助溶剂, 还在一定程度上提高了岩浆热液体系的氧逸度和 Cl 含量, 有利于 Cu-Au 富集。

基金项目: 受国家自然科学基金 (编号 42030801) 资助

第一作者、*通讯作者简介: 徐晓春 (1961-), 男, 汉族, 教授, 博导, 主要从事岩浆岩岩石学和矿床学教学和研究。E-mail: xuxiaoch@sina.com

• 专题 15: 地质流体及其资源、能源与环境效应 •

四川若尔盖地区赋铀岩浆岩对碳硅泥岩型铀矿的制约

徐争启^{1,2,3}, 尹明辉², 黄小昆³, 张苏恒³, 李宝新⁴, 王永飞⁴

1. 成都理工大学地球勘探与信息技术教育部重点实验室, 成都 610059;
2. 地学核技术四川省重点实验室, 成都 610059;
3. 成都理工大学地球科学学院, 成都 610059;
4. 四川省核工业地调院, 成都 610065

铀是重要的战略资源和能源资源, 在国家安全和能源需求中具有十分重要的作用。随着我国“双碳”目标的提出与实施, 必须加强包括核能在内的清洁能源的开发和利用。作为核能的原料和源头, 铀资源的持续安全供应是核能安全保障的基础。因此, 进行铀矿成矿理论的研究有利于指导铀矿勘查和铀资源量的扩大。

若尔盖铀矿田是我国规模最大的碳硅泥岩型矿田和重要的铀资源基地, 若尔盖铀矿成矿作用复杂, 成矿期次多, 前人研究认为铀矿与岩浆作用关系密切, 然而这些认识是间接证据, 发现直接的赋铀岩浆岩。近年来在若尔盖铀矿田深部勘查中不但发现了岩浆岩, 而且发现了赋铀次火山岩, 且达到了工业品位, 具有明显的热液蚀变特征。这是若尔盖地区铀矿勘查的重要进展, 为该区铀矿勘查拓展“新类型、新领域”提供了重要支持, 也为重新认识若尔盖地区铀矿成矿理论提供了十分重要的研究对象。然而, 赋铀岩浆岩与碳硅泥岩铀矿的关系如何? 赋铀岩浆岩中的铀矿与碳硅泥岩中的铀矿成矿特征有何异同? 是否是同一成矿作用的产物? 本文针对上述问题进行了研究, 经过研究, 初步得出以下结论:

(1) 若尔盖地区赋铀次火山岩(煌斑岩)蚀变作用强烈, 蚀变类型主要为碳酸盐化, 蚀变过程中发育方解石脉的围岩可以为煌斑岩碳酸盐化提供物质基础。此外, 煌斑岩铀含量与蚀变程度呈正相关关系, 蚀变作用可能会促进煌斑岩中铀的富集。

(2) 综合分析若尔盖地区煌斑岩的地球化学特

征, 结果表明该区煌斑岩来源于上地幔源区, 岩浆在侵入上部地层的过程中受到了地壳物质的混染, 区内煌斑岩脉是幔源和地壳混染作用共同作用的结果, 且地壳物质的混染可以为研究区煌斑岩的蚀变以及铀矿化提供一定的物质基础。

(3) 若尔盖地区煌斑岩锆石测年结果较为复杂, 揭示了多个构造事件。几乎所有的赋铀煌斑岩、花岗斑岩等次火山岩有一组 800Ma 左右的锆石数据, 一组 207Ma 左右锆石数据, 还有一组 110~130Ma 的锆石数据。若尔盖铀矿有一期 110Ma 左右的成矿作用, 与次火山岩的一期锆石年龄一致。这说明以赋铀煌斑岩和花岗斑岩为代表的次火山岩的形成与铀成矿有密切的关系。

(4) 次火山岩和碳硅泥岩中的黄铁矿硫同位素及微量元素分析表明, 有两类硫源, 一类为沉积硫, 一类为热液硫。两者有一类相同的硫来源, 表明可能有一期相似的成矿作用。

(5) 区内赋铀的煌斑岩在空间上与碳硅泥岩型铀矿床的产出位置接近, 在时间上也有部分一致性, 结合地球化学及同位素数据, 赋铀煌斑岩可能与区内碳硅泥岩型铀矿的成矿作用密切相关。一方面, 煌斑岩在受力时容易形成断裂构造, 这些裂隙系统有利于成矿流体的运移和富集沉淀, 为铀成矿提供空间和物理化学条件; 另一方面, 煌斑岩岩浆演化晚期分异出的富含挥发分的流体, 在铀矿化过程中可能起到了催化作用, 同时提供了热源。

• 专题 15: 地质流体及其资源、能源与环境效应 •

烃类流体参与下 MVT 型 Pb-Zn 成矿模拟实验研究

李斯文^{1*}, 李荣西^{2*}, 关贵元²

1. 长安大学水利与环境学院, 西安 710054;

2. 长安大学地球科学与资源学院, 西安 710051

铅锌矿床成因类型多样, 包括 MVT 型、Sedex 型、VMS 型、斑岩型和矽卡岩型等, 其中 MVT 型 (Mississippi Valley Type) 铅锌矿床数量和储量分别占大型和超大型铅锌矿床数量和储量 24% 和 23%^[1,2]。大量研究表明, MVT 铅锌矿床主要发育在前陆盆地, 与油气田烃类流体关系密切。MVT 型铅锌矿成矿流体具高盐度 (10-25% NaCl_{eq}) 油田卤水地球化学特征^[3-5], 还原硫 (H₂S, HS⁻ 或 S²⁻) 是必须具备条件之一, 成矿温度与油气形成温度一致 (60-200°C), 普遍有固体沥青、油气包裹体等烃类流体。人们建立的 MVT 型铅锌矿多个成矿模式, 大都是基于前陆盆地构造演化背景下含矿流体汇聚、烃类流体直接参与成矿、或通过提供还原剂还原硫酸盐成矿而建立的^[6,7]。本文以此为依据建立铅锌矿烃类流体地质模型, 通过地球化学实验模拟烃类流体携带 Pb/Zn 元素与 H₂S 还原反应成矿过程, 揭示烃类流体在成矿中的角色与作用。

模拟实验选用国际油标 (锌含量为 1000 ppm 的原油), 以浓盐酸 (HCl) 和硫化钠 (Na₂S) 为原料制备 H₂S 还原气体进行地球化学反应。实验时以外压鼓入手段将反应生成的 H₂S 气体引入至上层为油标, 下层为质量浓度为 15% 的卤水混合溶液中, 在一定温度和压力下静置 48 h, 使烃类流体与金属离子在还原条件下充分反应。实验结束后, 通过过滤洗涤实验沉淀产物, 并将其放入烘箱内在 80°C 烘干 10-12h, 即得到反应最终产物。

依据化学反应物质平衡原理, 通过消耗的初始国际油标中 Pb/Zn 量定量计算出反应产物的闪锌矿量, 从而确定出烃类流体对 Pb/Zn 成矿的贡献。本研究通过改变实验反应温度和卤水类型, 研究温度和流体性质对成矿作用的影响。实验结果如图 1 和图 2 所示, 其中图 1 为不同温度条件下反应产物 XRD 谱图, 图 2 为不同卤水类型条件下反应产物 XRD 谱图, 可以看出, 随着温度的改变, 在实验温度低于 80°C 时,

几乎没有闪锌矿形成, 但是温度一旦达到 80°C, 闪锌矿大量形成并急剧增多, 对应的特征峰强度不断增加。分别选择 NaCl, CaCl₂ 以及 NaCl+CaCl₂ 混合物作为不同卤水类型, 结果表明在盐度一定时 NaCl+CaCl₂ 混合液卤水条件下可大量成矿。实验表明 80°C 是 MVT 型形成的最低温度, 混合卤水有利于成矿。

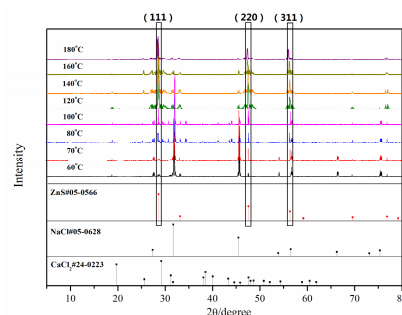


图 1 不同反应温度下反应产物的 XRD 谱图

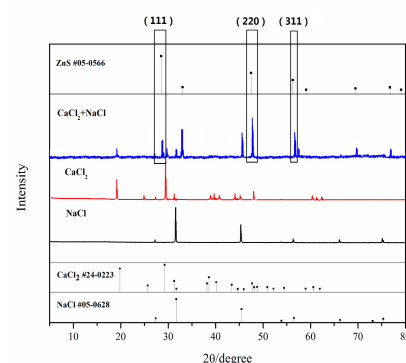


图 2 不同卤水下反应产物的 XRD 谱图

参考文献:

- [1] 戴自希. 世界铅锌资源的分布, 类型和勘查准则[J]. 世界有色金属, 2005, (3):15-23
- [2] 张永翰, 岳长涛, 李术元, 等. 原油与硫酸盐热化学硫酸盐还原反应模拟实验及动力学研究[J]. 沉积学报, 2011, 29(5): 994-1001.

基金项目: 烃类流体演化示踪 MVT 型铅锌矿成矿过程 (42273064)

第一作者简介: 李斯文 (1990-), 讲师, 研究方向: 材料化学, 矿物地球化学. E-mail: swli@chd.edu.cn

*通信作者简介: 李斯文 (1990-), 讲师, 研究方向: 材料化学, 矿物地球化学. E-mail: swli@chd.edu.cn;

李荣西 (1966-), 教授, 研究方向: 矿产普查与勘探研究. E-mail: rongxi99@163.com

- [3] 高永宝,李侃,张江伟,等. 扬子板块北缘马元铅锌矿床有机地球化学特征及成矿作用[J].地球科学与环境学报, 2021, 43(02):276-290.
- [4] 韩一筱,刘云华,刘淑文,等. 马元铅锌矿床角砾岩成因及成矿地质背景[J].地学前缘, 2016, 23(4): 94-101.
- [5] Bangsheng Zhao, Rongxi Li, Xiaoli Qin, et al. Biomarkers and Re-Os geochronology of solid bitumen in the Beiba Dome, northern Sichuan Basin, China: Implications for solid bitumen origin and petroleum system evolution[J]. Marine and Petroleum Geology, 2021, 126:104916.
- [6] Sverjensky, D.A. Genesis of MississippiValleyType lead-zinc deposits[J]. Annual Review of Earth and Planetary Sciences, 1986, 14:177-199.
- [7] Anderson, G. Kerogen as a source of sulfur in MVT deposits[J]. Economic Geology, 2015, 110: 837-840

• 专题 15: 地质流体及其资源、能源与环境效应 •

广东丰顺地区地热流体循环与演化特征

李义曼¹, 罗霖², 庞忠和^{1*}

1. 中国科学院地质与地球物理研究所, 北京 100029;

2. 国家电投集团科学计数研究院有限公司电力投资公司, 北京 102209

华南火成岩地区中-低温水热型地热资源分布广泛, 以温泉和热泉为主, 多赋存于花岗岩裂隙储层中。地热资源开发利用历史悠久, 我国第一座地热试验电站-邓屋地热电站就建于其东部的丰顺地区, 自 70 年代起, 该电站利用井口 92℃ 的地热水进行发电, 装机容量为 300 kW, 稳定运行 40 多年。然而, 前人虽开展了相关的勘探工作, 但并未对该地热系统的流体来源和循环演化特征进行深入分析, 不利于这类优质地热资源的广泛及可持续开发利用。我们通过开展地热水和气体样品采集测试, 利用水化学和多种同位素方法, 结合水文地质条件, 揭示了该区地热流体的来源和演化过程。结果表明, 该区地热流体是富含 N_2 、矿化度低、偏碱性的 HCO_3^-Na 型流体; 其来源于周围山区的大气降水补给, 沿断裂系统进入破碎性花岗岩热储中循环 7-9

ka。在热储温度约 140℃ 条件下, 溶解了大气和生物过程 CO_2 的地热流体促进铝硅酸盐矿物如钠长石、微斜长石、白云母和斜长石发生溶解, 使碱性金属离子 (Na、K、Ca 和 Mg) 和微量元素 (Li, Sr 和 Rb) 被释放到流体中。同时, 阳离子交换作用导致流体中 Ca 和 Mg 离子含量显著降低, 以 Na 和 K 为主 (91.3-95.8 meq %)。氦氩同位素显示地热气体中有高达 12.2 % 的挥发分来源于幔源物质, 这也说明该区的断裂系统规模较大, 为深部物质向上运移提供了通道。深部地热流体沿裂隙和断裂系统往上运移过程中, 与受榕江河水补给的浅层地下水的补给, 导致其温度和矿化度降低, 并以 92℃ 的温度出露于河岸或者被人工钻孔揭露。这些研究结果为该区这类地热系统的高效、可持续开发利用提供了科学依据。

重点研发项目课题: 华南火成岩地区深层热源机制与地热系统成因模式 (2019YFC0604901)

第一作者简介: 李义曼 (1985-), 副研究员, 研究方向: 水-岩相互作用. E-mail: liyiman@mail.iggcas.ac.cn

*通信作者简介: 庞忠和 (1961-), 研究员, 研究方向: 水-岩相互作用, 水文循环. E-mail: z.pang@mail.iggcas.ac.cn

• 专题 15: 地质流体及其资源、能源与环境效应 •

金属-吸附烃络合物在 MVT 型铅锌成矿的地球化学研究

关贵元¹, 李斯文^{2*}, 李荣西^{1*}

1. 长安大学地球科学与资源学院, 西安 710051;

2. 长安大学水利与环境学院, 西安 710054

世界上大多数 MVT 型铅锌矿床不但在空间分布上与油气田关系密切, 而且成因上与烃类流体具有非常密切的关系[1]。近半个世纪以来, 不少学者已经对 MVT 型铅锌矿与烃类流体的关系进行了大量深入研究, 一致认为烃类流体的演化与金属元素, 尤其是 Pb、Zn 元素的活化、运移和沉淀成矿密切相关, 且相关研究表明有机-Pb/Zn 络合物是 Pb、Zn 等金属元素最重要的迁移方式[2], 被视为有机质参与 Pb/Zn 迁移的有利依据[3]。虽然 MVT 型铅锌矿普遍见到固体沥青、天然气和油气包裹体和吸附烃类等多种不同产状和类型的有机质, 但是, 何种有机质更有利于携带或迁移 Pb、Zn 元素, Pb、Zn 元素以吸附烃-Pb/Zn 络合物的结合形式迁移缺少实验依据支撑。基于以上问题, 本文采用氯仿抽提实验方法, 通过对 MVT 型铅锌矿矿石、固体沥青和潜在源岩吸附烃抽提实验, 分析抽提前后固相样品中金属元素含量以及液相产物中有机质含量与类型, 明确有机质类型, 通过对比金属元素及有机质含量的变化, 探讨有机质吸附并携带金属元素迁移能力。筛选含量较多的有机质与 Pb、Zn 元素进行络合反应, 分析络合物的化学结构, 揭示 MVT 型铅锌矿吸附烃-Pb/Zn 络合物可能存在的结合形式, 进而为烃类流体在 MVT 型铅锌成矿机制研究提供实验依据。

以位于大巴山前陆马元 MVT 型铅锌矿为例, 选取震旦系灯影组角砾状白云岩中固体沥青(样品编号 L-1)、共生的闪锌矿矿石(样品编号 L-2)、潜在的烃类流体和 Pb、Zn 源岩即下寒武统郭家坝组碳质页岩(样品编号 L-3)和下志留统龙马溪组碳质页岩(样品编号 L-4), 分别进行氯仿抽提实验。对抽提前后的固相样品进行电感耦合等离子体(ICP)测试, 重点探究 Pb、Zn 金属元素的含量变化; 回收抽提出的液体产物, 风干处理后进行气相色谱-质谱法(GC-MS)测试, 探究其中可溶有机质类型及含量变

化情况; 最后进行有机质与金属离子的络合反应并分析络合产物的化学结构。

固体样品抽提前后 ICP 数据结果显示(图 1), Pb、Zn 元素含量均出现了不同程度的降低趋势, 且以下寒武统郭家坝组碳质页岩居多, 17.99% (Zn) 和 6.56% (Pb), 说明其中 Pb、Zn 元素容易伴随可溶有机质活化迁移, 说明其是较优的 Pb、Zn 源岩, 并证实了抽提走的有机质具有携带金属元素的潜力; 对有机质进行族组分分析以及 GC-MS 分析(图 2), 相

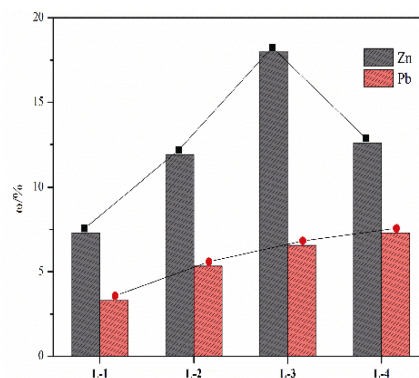


图 1 抽提实验前后 Pb、Zn 元素含量变化图

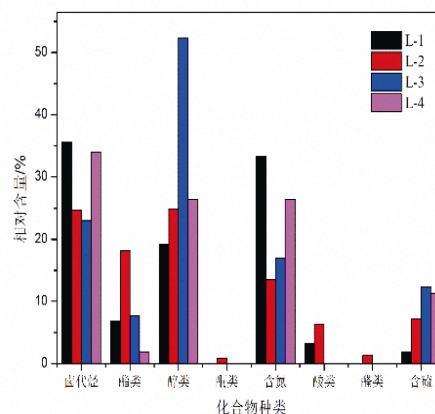


图 2 抽提物主要化合物种类相对含量柱状图

基金项目: 烃类流体演化示踪 MVT 型铅锌成矿过程 (42273064)

第一作者简介: 关贵元 (1997-), 研究生, 研究方向: 地球化学, 矿物地球化学. E-mail: 1187995008@qq.com

* 通信作者简介: 李斯文 (1990-), 讲师, 研究方向: 材料化学, 矿物地球化学. E-mail: swli@chd.edu.cn;

李荣西 (1966-), 教授, 研究方向: 矿产普查与勘探研究. E-mail: rongxi99@163.com

比于碳质页岩来说, 矿体含有具有较多的非烃成分, 其次是饱和烃; 从有机质类型来看, 铅锌矿中明显出现了较多以含 C=O 羰基为主的酮类、酯类、酸类和醛类, 其主要原因在于含有 C=O 键的有机质更容易与金属元素进行络合, 进而以金属-吸附烃形式迁移并最终成矿, 且不同有机质的含量具有一定差异, 这也是他们携带能力大小差异的体现, 为后期络合实验提供了充分的理论支撑。

参考文献

- [1] Disnar, J. R., Sureau, J. F. Organic matter in ore genesis: Progress and perspectives. *Organic Geochemistry*, 1990, 16(1): 577-599
- [2] Saintilan, N. J., Spangenberg, J. E., Chiaradia, M., et al. Petroleum as source and carrier of metals in epigenetic sediment hosted mineralization. *Scientific Reports*, 2019, 9: 1-7.
- [3] Sicree, A. A., Barnes, H. L. Upper Mississippi Valley district ore fluid model: the role of organic complexes. *Ore Geol. Rev.*, 1996, 11: 105-131.

• 专题 15: 地质流体及其资源、能源与环境效应 •

储层原油原位裂解流体包裹体判识方法及应用

陈勇¹, 宋一帆¹

1. 中国石油大学(华东)地球科学与技术学院, 青岛 山东 266580;

原油裂解成气在许多盆地都存在,但是关于原油是否在储层原位裂解成气往往存在争议。而流体包裹体是流体活动的原始记录,可以记录古流体的相态等物理化学特征。为此,本研究尝试从流体包裹体所记录的原始流体角度出发去寻找的最直接的原油原位裂解证据。通过大量文献调研发现,目前国际上关于利用流体包裹体判断原油是否在储层原位裂解成气还缺少系统的方法描述,针对这一现状本研究尝试通过原油裂解过程流体演化结合包裹体捕获机制去建立一套判识模型,并应用所建立的判识模型对四川盆地安岳气田天然气成因进行判识。

利用流体包裹体判识储层原油原位裂解成气的理论模型具体内容如下:基于原油裂解过程中流体的差异将包裹体的捕获的过程分为三个阶段:①原油裂解前;②原油裂解期间;③原油完全裂解后。

原油裂解前,包裹体会随机捕获储层中的盐水和原油,可形成纯油相包裹体和水-油两相包裹体。随着埋深加大,储层原油开始发生裂解,包裹体中原油也会同时发生裂解,未裂解完全时形成天然气-水-油-沥青四相包裹体和天然气-油-沥青三相包裹体组合。当包裹体内部原油继续裂解直至裂解完全,则形成天然气-水-沥青三相包裹体和天然气-沥青相包裹体组合,如若所观察的样品具有上述包裹体组合特征则说明了储层原油发生过原位裂解。

原油裂解期间,包裹体会随机捕获储层中的盐水、天然气、原油和沥青四种物质,从而形成纯天然气相、纯沥青相、纯油相、天然气-水两相、天然气-沥青两相、天然气-油两相、水-沥青两相、水-油两相、油-沥青两相、天然气-水-沥青三相、天然气-油-沥青三相、水-油-沥青三相、天然气-水-油三相以及天然气-水-油-沥青四相这 14 种类型的流体包裹体组合。该 14 种类型的流体包裹体组合的存在同样说明了储层原油发生过原位裂解。随着原油裂解持续进行,当包裹体内部原油裂解完全时,裂解

期捕获的 14 种类型将会最终演化为纯天然气相、纯沥青相、天然气-水两相、天然气-沥青两相、水-沥青两相、天然气-水-沥青三相这 6 种类型的流体包裹体组合。这 6 种组合中存在一种特殊的天然气-沥青两相包裹体,其内部天然气和沥青相态体积占比几乎一致,因为其包裹体形成时捕获的是油相,经历相同的热演化发生完全裂解从而形成现今的天然气相和沥青相的相态占比几乎一致的包裹体。因此,由上述 14 种包裹体最终演化形成的 6 种包裹体类型的存在也说明一个问题--储层原油发生过原位裂解。

原油完全裂解之后,储层中只剩下天然气、沥青以及盐水。这时发生成岩矿物的沉淀,包裹体会随机捕获其中的流体形成纯天然气相、纯沥青相、天然气-水两相、天然气-沥青两相、水-沥青两相、天然气-水-沥青三相这 6 种类型的流体包裹体组合。该时期捕获的天然气-沥青两相包裹体的天然气-沥青相态占比相对随机。该种类型如在储层中发现,并不能说明原油裂解,因为原油异地裂解运移、天然气-沥青同步充注、沥青裂解脱气等等因素会对我们的判识产生干扰。

该模型判识模型在四川盆地安岳气田进行了验证。研究发现四川盆地高石梯-磨溪区块震旦系储层中存在着纯天然气相、纯沥青相、天然气-水两相、天然气-沥青两相、水-沥青两相、天然气-水-沥青三相这 6 种类型的流体包裹体组合,并且存在气固比一致的特殊天然气-沥青两相包裹体。根据判识模型可知该类包裹体组合形成于原油裂解期,从原始流体演化的角度证明了四川盆地安岳气田震旦系储层存在原油原位裂解。

四川盆地的实例应用对于我们模型的正确性提供了很好的证明。该模型是一套简单便捷的以流体包裹体岩相学为基础的原油原位裂解判识方法,适用于所有油气储层,具有很好的普及性和实用性。

• 专题 15: 地质流体及其资源、能源与环境效应 •

川西北双鱼石构造栖霞组储层成岩成藏流体演化

倪蕊^{1, 2}, 陈勇^{1, 2*}, 冯艳伟^{1, 2}, 马行陟³

1. 山东省深层油气重点实验室, 青岛 266580;

2. 中国石油大学地球科学与技术学院, 青岛 266580;

3. 中国石油勘探开发研究院, 北京 100083

双鱼石构造栖霞组地层是川西北地区重要的产气层段, 通过对川西北双鱼石地区栖霞组上部储层进行了岩石学、岩相学和流体包裹体地球化学研究, 明确了该地区储层的成岩成藏序列、流体演化史和油气成藏期次及过程。

通过岩相学观察、阴极发光观察和激光拉曼光谱分析得出, 川西北地区双鱼石构造栖霞组上部样品整体为亮晶云质灰岩, 将其成岩矿物充填划分为四期: 第 I 期为早期微细晶方解石, 其中流体包裹体不发育; 第 II 期为重结晶方解石, 其中流体包裹体发育较差, 为含沥青包裹体; 第 III 期为围岩孔洞中充填的石英、钠长石和沥青, 石英和钠长石中发育含沥青包裹体和含沥青甲烷包裹体, 钠长石中还发育相伴生的盐水包裹体; 第 IV 期为裂缝中充填的白云石和方解石, 白云石中流体包裹体发育较差, 方解石中流体包裹体非常发育, 以盐水包裹体为主, 还发育少量含甲烷包裹体。

通过对研究区成岩序列和流体演化的研究, 结合该地区构造演化史和埋藏生烃史, 总结了双鱼石油气成藏演化过程。二叠到中三叠纪研究区整体沉降接受

沉积, 埋深加大并受峨眉地裂伴随的热液作用影响, 形成重结晶方解石, 早中三叠-中侏罗纪下寒武统烃源岩达到生油高峰, 使得第一期原油充注到栖霞组储层, 即在成岩第 II 期出现第一期原油充注。随后二叠系中下部烃源岩在早侏罗-早白垩世达到生油高峰, 即在成岩第 II 期出现第二期原油充注。富硅热流体的充注形成石英和钠长石, 同时由于埋深和热流体的改造, 部分原油裂解生成沥青, 古气藏开始逐步成藏, 与钠长石和石英中含甲烷沥青包裹体伴生的盐水包裹体捕获温度在 220.3-233.3℃, 其捕获温度对应的时间与该期天然气充注时间相符合。燕山晚期到喜山期龙门山地区在中生代中晚期经历了持续的逆冲构造变形, 在形成的构造裂缝中充填白云石和方解石。裂缝充填方解石脉中捕获含甲烷包裹体, 其捕获温度 (158.3~221.7℃) 对应的时间与喜山期相符合, 即古气藏遭到破坏并随之调整, 并且从该期流体包裹体的压力系数 (1.13~1.35) 来看, 虽然该地区由于抬升使得早期气藏遭到破坏, 但其仍保持超压环境。研究区整体呈现早成藏晚调整的特点。

基金项目: 国家自然科学基金面上基金 (42173042, 41873070)

第一作者简介: 倪蕊 (1998-), 博士研究生, 研究方向: 流体包裹体地球化学. E-mail: nirui1208@163.com

*通信作者简介: 陈勇 (1976-), 教授, 博士, 研究方向: 含油气盆地成岩和成藏过程流体分析. E-mail: yongchenzy@upc.edu.cn

• 专题 15: 地质流体及其资源、能源与环境效应 •

西南天山榴辉岩高压-超高压进变质过程中 形成大量非生物甲烷

张丽娟, 王晓, 张立飞

北京大学地球与空间科学学院, 北京 100871

俯冲带在地表与地球深部的碳循环过程中扮演了非常重要的角色, 地表含碳物质主要是通过板块俯冲作用被带到地球深部, 经地幔楔最终通过弧火山作用返回地表。因此, 开展俯冲带非生物甲烷的研究对于认识全球深部碳循环、油气储库乃至地球宜居性都具有重要意义。越来越多的研究表明甲烷等非生物气体可以在俯冲带中形成, 但是在俯冲带条件下这些非生物甲烷的稳定性及产出机制尚缺乏深入研究。本文在西南天山高压-超高压变质带碳酸岩化榴辉岩中发现了大量富含非生物甲烷的流体包裹体。岩相学观察显示, 除在石榴石和绿辉石中发育有进变质阶段生成的大量富含甲烷的流体包裹体外, 本文首次在白云石、菱镁矿和角闪石中发现了富甲烷的流体包裹体。这些富含甲烷的流体包裹体主要由 CH_4 和少量的 N_2 以及 H_2O 流体组成。白云石发育明显的成分环带, 白云石核部和幔部在进变质阶段生长, 包含大量富甲烷的原生流体包裹体, 白云石边部对应于退变质阶段, 所含甲烷流体包裹

体为串珠状产出的次生流体包裹体。和白云石类似, 角闪石也发育成分环带, 核部阳起石发育富含甲烷的原生流体包裹体, 边部普通角闪石中捕获的为含甲烷的次生流体包裹体。白云石中包含有大量峰期阶段的菱镁矿残留体, 且在菱镁矿中也发现了大量的富甲烷流体包裹体。结合相平衡模拟结果, 本文重建了西南天山俯冲带完整的 P-T-fO_2 -流体演化轨迹: 即白云石核部和幔部记录了从 17kbar, 480°C 到 19kbar, 500°C 的进变质阶段, 变质流体成分为富含甲烷的含水流体, 残余的菱镁矿记录了 27-28kbar, 560-600°C 的峰期阶段, 变质流体成分也是富含甲烷的含水流体; 白云石边部记录了 17kbar, 610°C 的退变质阶段, 变质流体以富水流体为主, 含少量的甲烷和氮气。由此可见, 非生物甲烷从进变质 (60km) 至峰期弧下深度 (90-100km) 甚至更深的位置都有产出, 其释放和迁移会对上覆地幔楔及岛弧岩浆的氧化还原性质等产生重要影响, 形成潜在天然气储库, 甚至随火山喷发进而影响气候和环境。