

江苏东海水晶矿床成因初探：流体包裹体和硅氧同位素证据^{*}

李晓峰¹ 陈振宇¹ 王汝成² 王平安¹ 朱和平³

LI XiaoFeng¹, CHEN ZhenYu¹, WANG RuCheng², WANG PingAn¹ and ZHU HePing²

1. 中国地质科学院矿产资源研究所, 北京 100037

2. 南京大学地球科学系内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室 南京 210093

3. 中国科学院地质与地球物理研究所, 北京 100083

1. Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037

2. State Key Laboratory for Mineral Deposits Research, Department of Earth Sciences, Nanjing University, Nanjing 210093

3. Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083

2006-04-10 收稿, 2006-06-22 改回.

Li XF, Chen ZY, Wang RC, Wang PA and Zhu HP. 2006. Preliminary study on the genesis of rocked quartz in Donghai, Jiangsu province: evidences from fluid inclusions and Si, O isotope. *Acta Petrologica Sinica*, 22(7) 2018 – 2028

Abstract Donghai rocked quartz deposit is located in the Su-Lu Ultra-high pressure (UHP) metamorphic zone, Jiangsu province. Its genesis and its relationship with UHP metamorphism remain unclear. Petrographic, microthermometric, and the Laser Raman investigations recognized that there are three types fluid inclusions in rocked quartz, i. e. pure liquid H₂O, liquid-vapor H₂O and CO₂-H₂O fluid inclusions, the liquid-vapor H₂O fluid inclusions are dominated, its size range from 5 to 50 μm, but that of liquid-vapor H₂O fluid inclusions in rutile-bearing rocked quartz are more than 300 μm. In addition to H₂O and CO₂, there are minor N₂, CH₄, H₂S and C₂H₆ also detected in the fluid inclusions. In different decrepitation temperature, the fluid inclusions release different gases, for example, in low temperature, H₂O and CO₂ were released with minor H₂S, CH₄ and C₂H₆, whereas in high temperature, H₂O, CH₄, C₂H₆ and CO₂ were released with minor N₂ and H₂S. The homogenization temperature and salinity of fluid inclusions in rocked quartz are divided into three sections respectively, i. e. 100 °C ~ 120 °C, 160 °C ~ 220 °C and 240 °C ~ 260 °C and 0 ~ 2 wt% NaCl, 4 ~ 12 wt% NaCl, 14 ~ 16 wt% NaCl, which reflect multi-stage fluids overprinted in rocked quartz. The δ¹⁸O and δ³⁴Si in quartz range from -5.6 ‰ ~ +4.6 ‰ and -0.2 ‰ ~ +0.2 ‰, respectively, but those in rutile-bearing quartz, are in the range from 10.5 ~ 14.9 ‰ and -0.2 ‰ ~ +0.1 ‰, respectively. Contrasted with chloritoid related to rocked quartz, the scale-biotite is more rich in Nb, Cr, Fe, V, W, Ti and Zr. This paper indicates that rocked quartz deposit in Donghai is related to quartz-bearing eclogite overprinted by different fluids after the exhumation, the rutile-bearing quartz is overprinted by fluids rich in Nb and Ta.

Key words Fluid inclusions, Silicon and oxygen isotope, Genesis mechanism, Rocked quartz, Donghai

摘要 东海水晶矿床位于苏鲁超高压变质带中, 它的成因机制及其与超高压变质作用的关系一直是大家关注的问题。本文运用流体包裹体、硅氧同位素地球化学以及微量元素地球化学, 对东海水晶矿床的成因进行了初步研究。结果显示, 含晶石英脉中流体包裹体主要有单液相、气液两相以及 H₂O-CO₂ 流体包裹体, 其中以气液两相流体包裹体为主, 大小在 5 ~ 50 μm, 但在含金红石发晶的水晶中气液两相流体包裹体最大可达 300 μm。其形成温度可以分为 3 个区间, 即 100 °C ~ 120 °C, 160 °C ~ 220 °C 和 240 °C ~ 260 °C; 而其盐度也集中于 0 ~ 2 wt% NaCl, 4 ~ 12 wt% NaCl 和 14 ~ 16 wt% NaCl 三个区间, 反映了多期流体的叠加作用。激光拉曼和流体包裹体成分分析可知, 流体包裹体中除了 H₂O 和 CO₂ 外, 还有 N₂、CH₄、H₂S 和 C₂H₆ 等, 并且在不同的爆裂温度情况下, 流体包裹体所释放的成分有所差别。东海水晶矿床中不含金红石发晶的石英的 δ¹⁸O 变化范围在 -5.6 ‰ ~ +4.6 ‰, δ³⁴Si 变化范围在 -0.2 ‰ ~ +0.2 ‰ 之间; 而含金红石发晶的石英的 δ¹⁸O 变化范围在 10.5 ~ 14.9 ‰, δ³⁴Si

* 国家重点基础研究发展规划项目(2003CB716507)资助成果。

第一作者简介: 李晓峰, 男, 1971 年生, 副研究员, 主要从事矿床地质和矿床地球化学研究工作, E-mail: lxfdc@sina.com

Si 变化范围在 $-0.2 \sim +0.1\%$ 之间。相对来说,与水晶热液作用有关的鳞片状黑云母比斜绿泥石更加富集 Nb、Cr、Fe、V、W、Ti 和 Zr 等。本文认为东海水晶矿床的形成在富含石英的榴辉岩在大陆板块俯冲折返过程中及其以后,由不同时期、不同性质、不同成分流体叠加作用下的结果,而含金红石发晶的形成则是叠加富 Nb、Fe 流体的结果。

关键词 流体包裹体;硅氧同位素;成因机制;水晶;东海
中图法分类号 P597.2

东海水晶矿床位于中国中央造山带东段苏鲁超高压变质带内,该地区水晶资源十分丰富,多年来一直受到地质学家和宝石学家的青睐。相传有百余年之开采历史,但对其进行系统普查工作开始于 1955 年,由华东地质局 304 队在本区进行普查勘探工作,徐州专区第一地质队于 1959 年又进一步做了普查评价。前人结果认为本区水晶分布面积非常广泛,但很难寻求其规律,不宜进行正规勘探工作(江苏省第五地质队 1:20 万区域地质报告,1976)。到目前为止,本区水晶矿床的成因及成矿时代研究还不够详细,其依据亦还不够充分,大部分还是 20 世纪 60~70 年代的研究成果,如江苏省第五地质队在 1:20 万区域地质报告认为水晶矿床可能是变质分异作用产物,是含云母伟晶岩脉混合岩化作用的产物,成矿作用发生在前震旦纪;而樊金涛等(1998)认为东海水晶矿床为中温热液充填型水晶矿床,是燕山期石英脉侵位的结果。随着中国第一个 5000m 深度大陆科学钻探工程在江苏东海县毛北村的实施,东海地区水晶矿产资源研究又进

一步得到了大家的重视,国家基础研究重点规划项目“大陆会聚边界的成矿作用”也把东海水晶的成因机制作为研究内容之一。本文在前人的工作的基础上,试图通过对东海毛发状水晶和含金石英脉的流体包裹体和硅氧同位素研究,探讨东海水晶矿床的成因,并揭示其与超高压变质作用的关系。

1 地质特征

东海水晶矿床主要分布在苏鲁超高压变质带东海县境内,主要呈北东向延伸。矿区主要地层为前震旦系洙边组片麻岩、钾长混合岩、角闪片岩及榴辉岩等。区内北北东向断裂带控制了水晶矿床的空间分布(图 1)。水晶矿床主要由原生的“含晶脉”和第四系水晶砂矿组成。根据含晶脉的种类、形状、规模及产状,原生水晶矿床可分为含金石英脉及含金云母伟晶岩脉两种。含金石英脉和含金云母伟晶岩脉均分

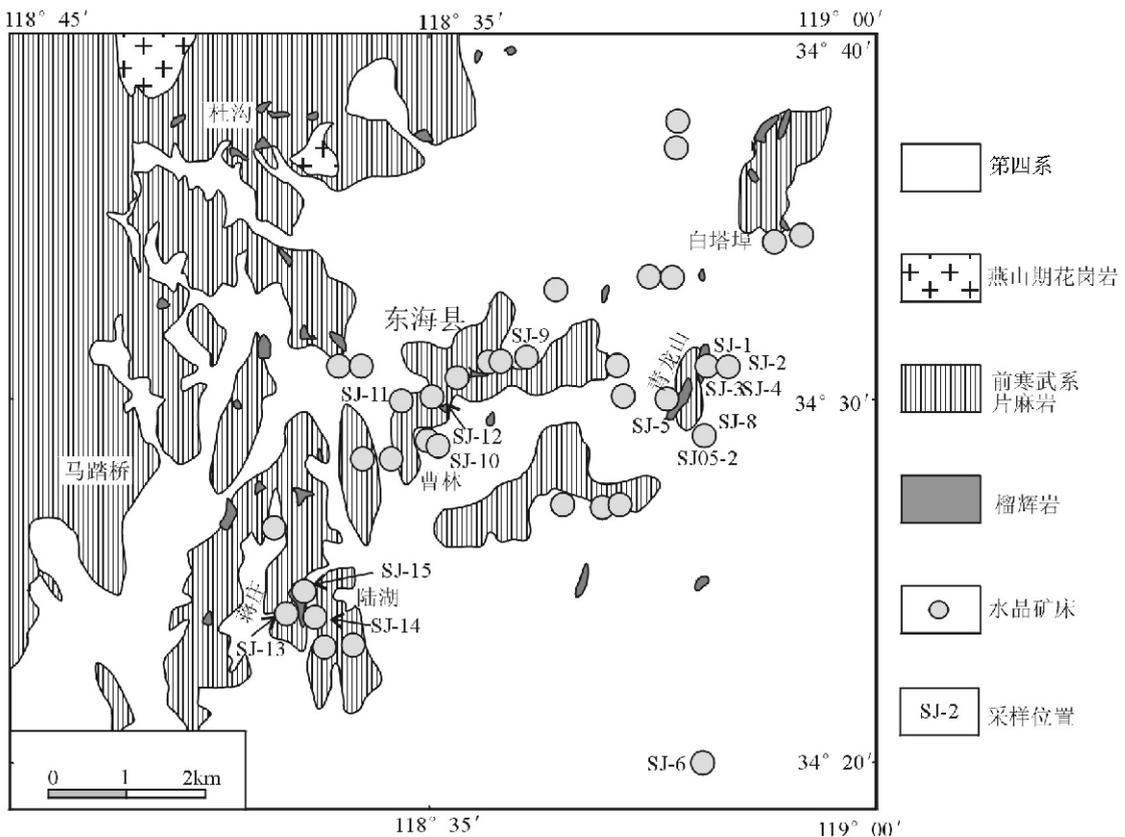


图 1 江苏东海地区水晶矿床地质图

Fig. 1 Geological map of rocked quartz deposits in Donghai, Jiangsu Province

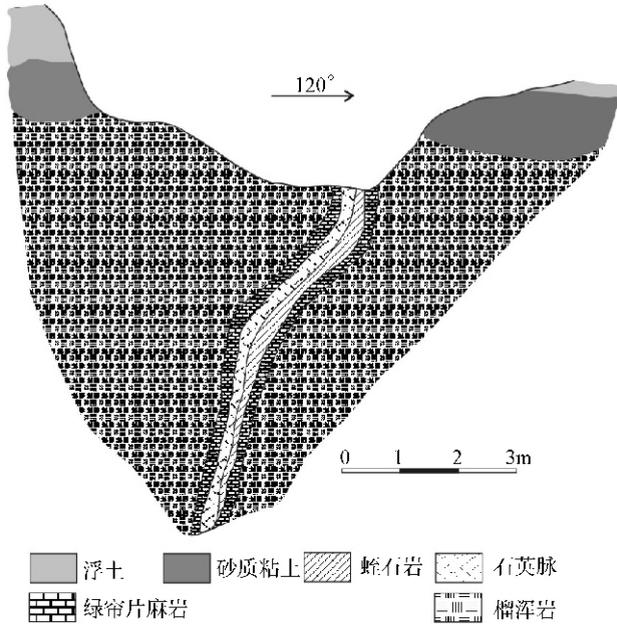


图2 含晶石英脉矿床剖面图(据江苏省1:20万区域地质报告,1976)

Fig. 2 Cross section of rocked quartz deposit (Modified after 1:2000000 regional geological reports in Jiangsu Province, 1976)

布于榴辉岩的节理裂隙及其它岩石之接触带(图2,图3a,b,c,d)。含晶脉呈带状分布,走向大部分与围岩一致,倾角较陡。形态一般多为不规则之脉状、串珠状及小岩株状。长度一般在20米左右;沿走向,产状及宽度变化较大,由几米缩小至几十厘米。

含晶脉中的石英以致密结构和块状构造为主,局部见有呈粒状或晶簇状者,一般为灰白、乳白色,临近晶洞部分则变为半透明至透明,淡白、淡黄或无色。含晶脉成分比较简单,主要由石英组成(SiO_2 含量达95%以上),其中含晶云母伟晶岩脉除了石英外,还有少量的云母组成。另外,水晶中还含有一些固体包裹物,主要有绿泥石、绿帘石、镜铁矿、金红石、直闪石、透闪石和黑色电气石等。

含晶脉两侧围岩蚀变强烈。含晶云母伟晶岩主要有云母化和绿帘石化蚀变,云母成带状分布于脉的两侧;含晶石英脉在石英脉两侧发育蛭石化、绿帘石化和绿泥石化蚀变(图3a,h)。其中,蛭石呈棕黄、暗红等色,呈疏松泥状充填晶洞中或分布于石英脉周围及其裂隙中,宽数厘米至数米,一般0.2米,在个别地区,还可以看到沿云母片理充填的黄铁矿。绿帘石呈粒状、柱状,包围在含晶脉之外部,成为晶洞外壳,愈近含晶脉,结构愈疏松。

水晶砂矿主要发育于第四系残-坡积或坡-冲积层中,一般产于原生水晶矿附近,相对于原生水晶矿来说,水晶砂矿中水晶晶体个体较大,有的甚至直径可达数米(图3e);另外,一些水晶中发育有针状金红石晶体(图3f,g)。

2 分析方法

采取不同地方的含晶石英脉样品和含有金红石的水晶样品,挑选石英单矿物、磨制流体包裹体光薄片,进行硅氧同位素分析和流体包裹体测温。

将用于研究的包裹体光薄片,在Olympus BH-2显微镜上观察,划分出包裹体的类型,圈出适合测温的包裹体。再将符合测温的包裹体片用酒精浸泡并清洗干净。显微测温分析在中国科学院地质与地球物理研究所完成,均一温度用德制1350型热台,温度数字显示,精度为 $\pm 1^\circ\text{C}$;包裹体冰点用英制Linkam THMS-600冷热台,精度为 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 。用纯 CO_2 包裹体(熔点为 -56.6°C)、纯水(熔点为 0°C)和重铬酸钾(熔点为 398°C)对冷热台进行温度校正。在 $-56.6^\circ\text{C} \sim 0^\circ\text{C}$ 区间内精度为 $0.1 \sim 0.2^\circ\text{C}$;在 $200^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$ 之间精度好于 5°C 。

单个包裹体的成分分析在中国地质科学院矿产资源研究所流体包裹体实验室完成;流体包裹体群成分分析在中国科学院地质与地球物理研究所完成,有关测试方法参阅朱和平等(2003)。

硅、氧同位素分析由中国地质科学院矿产资源研究所同位素实验室完成,氧同位素质谱分析样品的制备采用常规的 BrF_3 法。首先,在真空条件下从20mg样品中提取 O_2 ,然后将得到的 O_2 与热碳棒反应转换成 CO_2 ,再将收集到的 CO_2 在MAT252质谱仪上测定 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 同位素比值,结果换算为 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$,单位‰,测试精度为 $\leq 0.1\text{‰}$ 。

为了探讨形成不同产状含晶脉的热液流体的差别,本文在国家地质测试中心利用ICP-MS方法进行了斜绿泥石和细小鳞片状黑云母样品的微量元素分析。

3 分析结果

3.1 流体包裹体类型及其显微测温

流体包裹体类型的确定主要根据室温下的相态,加热和冷冻过程中的相变,以及拉曼光谱数据等确定它们的类型。根据镜下观察,水晶中流体包裹体主要类型有:①液相液体包裹体(L型),②气液两相液体包裹体(V-L型),③ $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 包裹体($\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 型)(图4,表1)。其中主要以两相液体包裹体(V-L型)为主,总的来说,流体包裹体的个体变化较大,小的在 $5\mu\text{m}$ 以下,大的可达几百 μm ;形态多为不规则状、椭圆状和负晶形。气液两相包裹体气液比一般为 $5 \sim 20\%$,大小为 $5 \sim 50\mu\text{m}$,但在含金红石发晶的水晶中,气液两相流体包裹体大小可达 $300\mu\text{m}$; $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 包裹体($\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 型)包裹体气液比一般为 $4 \sim 15\%$,大小为 $3 \sim 60\mu\text{m}$ 。拉曼探针结果显示(表2)在气液两相流体包裹体和 $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 三相流体包裹体($\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 型)中除了含有 CO_2 外,还含有一定

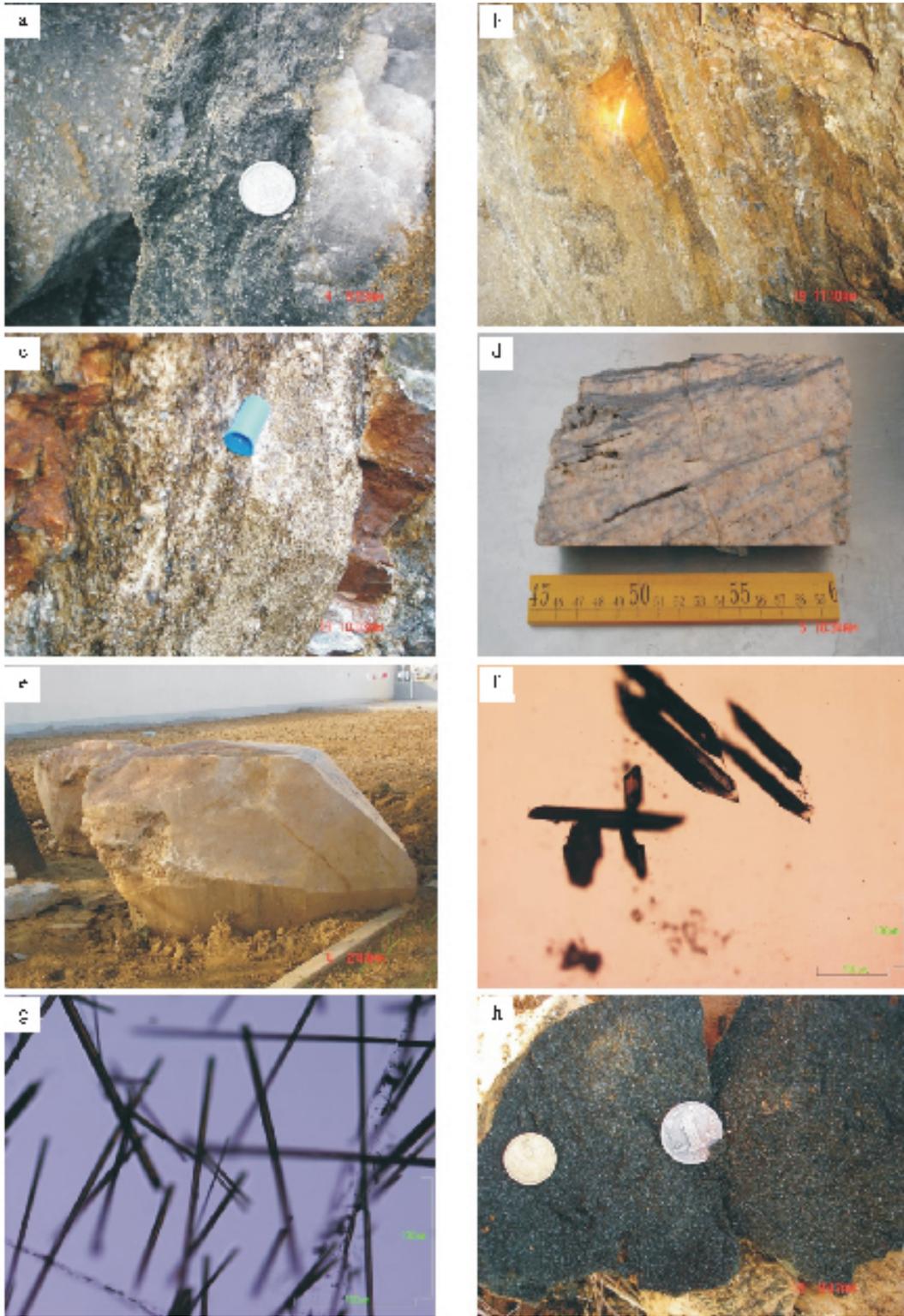


图3 水晶矿床野外地质构造

a-含晶石英脉及其云母化和黄铁矿化蚀变；b ρ -榴辉岩及其中的含晶石英脉；d-CCSD 钻孔中产于片麻岩中的水晶晶簇；e-产于东海地区的水晶晶体；f, g-水晶中的金红石晶体；h-水晶旁侧的绿泥石集合体

Fig.3 Photos for field Geological structure in rocked quartz deposit

a-Rocked quartz and its biotitization and pyritization alteration ; b ρ -Ecolgite and its relationship with rocked quartz vein ; d-Drusy rocked quartz in the gneiss from CCSD ; e- Giant rocked crystal quartz in Donghai ; f, g-Needle rutile in the rocked crystal quartz ; h-Clinochlore aggregate along the boundary of rocked quartz vein.

表1 江苏东海水晶矿床流体包裹体特征和显微测温数据

Table 1 Features and microthermometric data of fluid inclusions in Donghai rocked quartz deposit

| 采样位置 | 样号 | 包裹体类型 | 包裹体分布特征 | 包裹体基本特征 | | | 均一温度(℃) | 冰点(℃) | 盐度(wt% NaCl) |
|-------|---------|----------------|-----------|-----------|---------------------|--|---------------------------------------|---------------------------------|--------------|
| | | | | 形态 | 大小(μm) | 气液比(%) | | | |
| 青龙山 | SJ-1 | L | 带状分布 | 椭圆形, 不规则状 | 3~18 | 5 | 110~145 | -2.4~-2.6 | 4.0~4.3 |
| | | C | 带状分布 | 椭圆形, 不规则状 | 3~6 | 4 | | | |
| | SJ-2 | L | 带状分布 | 椭圆形, 不规则状 | 2-15 | 2 | 105~108 | | |
| | | L | 线状分布 | 不规则状 | 2~15 | <5 | 110~115 | | |
| | SJ-3 | C | 孤立分布 | 多边形 | 3~10 | 10 | 150~166 ($\text{ThCO}_2 = 31.2$) | 5.5~5.8 (CO_2 水合物) | 8.2~7.7 |
| | SJ-4 | V-L | 带状分布 | 负晶形 | 4~10 | 30 | 276~282 | -8.0~-8.5 | 11.7~12.3 |
| | | L | 随机分布 | 不规则状 | 3~15 | <5 | 115~120 | -0.4~-0.8 | 0.71~1.4 |
| | | V-L | 随机分布 | 不规则状, 负晶形 | 5~20 | 10~15 | 145~178 | -5.4~-5.8 | 8.4~9.0 |
| | | V-L | 随机分布 | 负晶形 | 10×26 | 30 | 305 | | |
| | | L | 随机分布 | 椭圆形, 负晶形 | 5~25 | 5~10 | 191~223 | -4.8~-6.2 | 7.6~9.5 |
| | SJ-5 | V-L | 随机分布 | 负晶形 | 5~20 | 15~20 | 252~260 | -9.8~-10.4 | 13.7~14.4 |
| | | V-L | 随机分布 | 负晶形 | 10~15 | 30 | 330~335 | | |
| | | C | 沿愈合裂隙分布 | 不规则状 | 6~12 | 10 | 210~223 | | |
| | SJ-7 | L | 带状分布 | 不规则状 | 5~36 | 5 | 110~120 | -0.1~-0.2 | 0.2~0.4 |
| | | V-L | 随机分布 | 负晶形, 椭圆形 | 10~30 | 10 | 147~182 | -6.7~-7.8 | 10.1~11.5 |
| C | | 随机分布 | 负晶形 | 10~50 | 15 | 255~265 $\text{Th}(\text{CO}_2) = 30.2^\circ\text{C}$ | 5.8~6.2 (CO_2 水合物) | 7.7~7.1 | |
| SJ-8 | L | 带状分布 | 椭圆形 | 5~12 | 5 | 105~110 | -1.6~-1.8 | 2.7~3.1 | |
| | C | 带状分布 | 负晶形 | 4~10 | 10 | 125~130 $\text{Th}(\text{CO}_2) = 31.2^\circ\text{C}$ | 2.6~3.0 (CO_2 水合物) | 12.4~11.9 | |
| | L | 带状分布 | 椭圆形, 不规则状 | 5~50 | 5 | 142~150 | | | |
| SJ-9 | V-L | 带状分布 | 负晶形 | 5~20 | 10~15 | 244~250 | -4.8~-5.4 | 7.6~8.4 | |
| | C | 孤立分布 | 负晶形 | 10~60 | 10~15 | 270~276 $\text{Th}(\text{CO}_2) = 30.6^\circ\text{C}$ | 5.1~6.0 | 8.8~7.4 | |
| | V-L | 带状分布, 被后期裂隙切割穿 | 菱形, 长柱状 | 10~82 | 10 | 232~258 | -6.0~-6.2 | 9.2~9.5 | |
| 曹林 | SJ-11 | V-L | 带状分布 | 椭圆形, 多边形 | 4~8 | 10 | 182~210 | -11.2~-12.1 | 15.2~16.1 |
| | L | 带状分布 | 椭圆形 | 3~12 | 5 | 160~182 | | | |
| | C | 带状分布 | 椭圆形 | 3~30 | 10 | 218~230 $\text{Th}(\text{CO}_2) = 31.2^\circ\text{C}$ | 4.8~6.2 (CO_2 水合物) | 9.3~7.1 | |
| SJ-12 | L | 带状分布 | 不规则状 | 2~12 | 10 | 110~115 | -0.3~-0.4 | 0.4~0.7 | |
| | L | 带状分布 | 椭圆形 | 3~6 | 5 | 175~182 | -4.8~-5.1 | 7.6~8.0 | |
| | L | 带状分布 | 椭圆形 | 5~25 | 5 | 105~110 | -1.6~-1.8 | 2.7~3.1 | |
| 陆湖 | V-L | 带状分布 | 带状分布 | 6~12 | 10 | 201~210 | -6.1~-6.8 | 9.3~10.2 | |
| | L | 带状分布 | 带状分布 | 6~18 | 5 | 109~128 | -2.8~-3.6 | 4.7~5.9 | |
| | V-L | 带状分布 | 带状分布 | 10~25 | 15 | 220~246 | -9.7~-10.5 | 13.6~14.5 | |
| 发晶 | SJ05-1A | V-L | 带状分布 | 多边形, 长条状 | 10~182 | 5~15 | 151~196 | -7.0~-7.5 | 10.5~11.5 |
| | L | 带状分布 | 带状分布 | 14~26 | 5 | 227 | -0.4~-0.3 | 0.7~1.6 | |
| | V-L | 带状分布 | 带状分布 | 10~300 | 5~35 | 177~230 | -5.2~-+1.8 | 1.1~8.0 | |

注: L: 液体包裹体; V: 气体包裹体; V-L: 气液两相包裹体; V-L: 气液两相包裹体; C: CO_2 - H_2O 三相包裹体。样品 SJ05-1A 和 SJ05-2A 为含毛发状金红石的水晶样品。

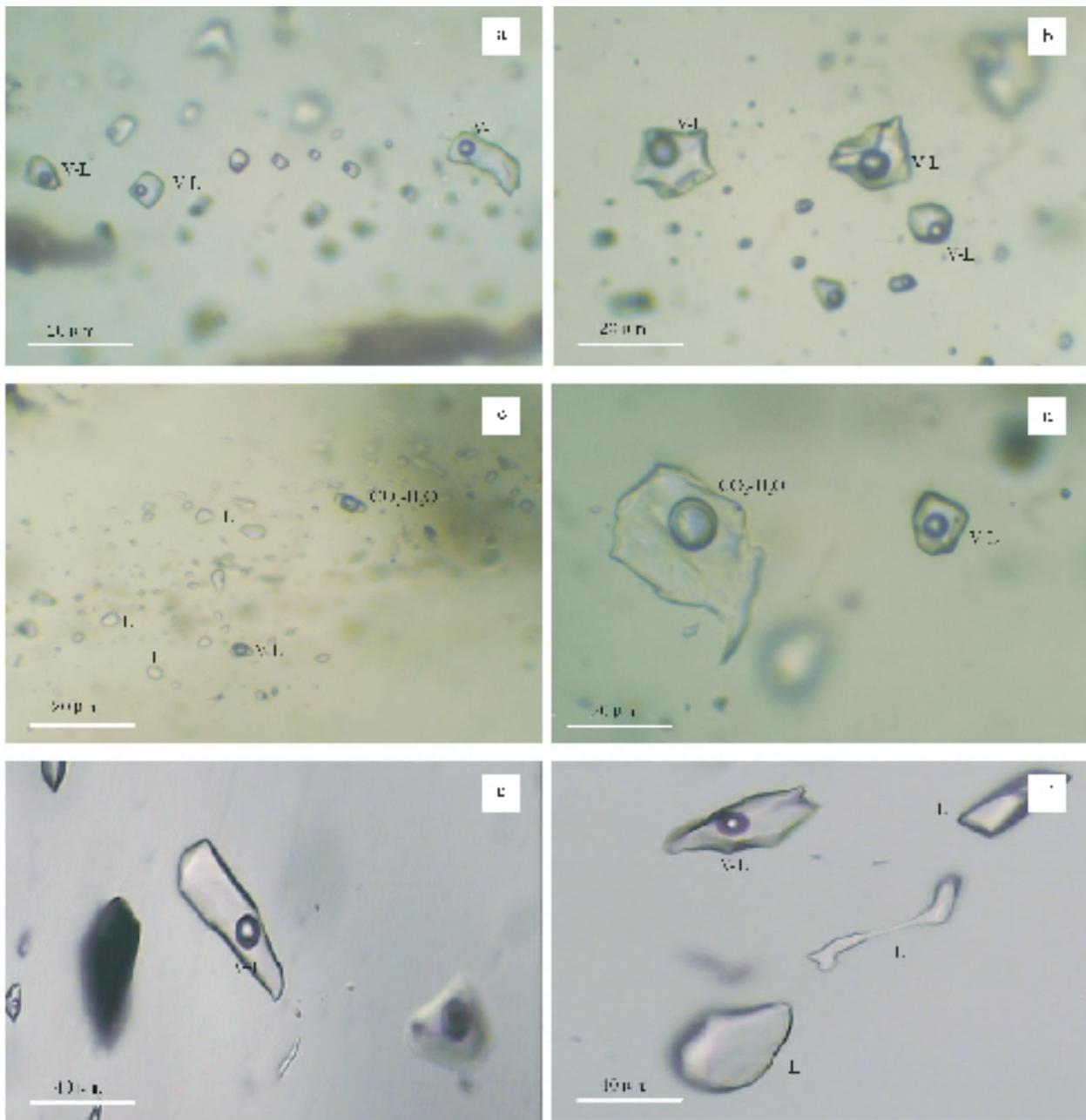


图4 水晶流体包裹体显微图像

Fig. 4 Micrographs of fluid inclusions in rocked quartz

量的 CH_4 、 C_2H_6 、 N_2 、 H_2S 等；气液两相液体包裹体 (V-L 型) 在水晶流体包裹体中分布最广。根据它们的初始熔融温度有的低于 -50°C ，有的在 $-30 \sim -37^\circ$ ，说明它们有的属于 $\text{NaCl-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系，有的属于 $\text{NaCl-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系，这一点也可以从流体包裹体群分析结果得到证实 (表 3)。

3.1.1 液体包裹体

这类包裹体在室温下主要呈液相产出，气液比 $< 5\%$ 。由图 5 可知，这类包裹体均一温度在 $100 \sim 120^\circ\text{C}$ 和 $160 \sim 200^\circ\text{C}$ 之间形成 2 个峰，分别对应于低温和中温热液型水晶的形成温度 (张良钜等 2005)。

表 2 东海水晶流体包裹体的激光拉曼探针分析结果

Table 2 Laser Raman Probe compositions of single fluid inclusions in quartz at Donghai

| 样号 | 气相成分 | 液相成分 |
|---------|--|----------------------|
| SJ-5 | $\text{N}_2, \text{C}_2\text{H}_6, \text{H}_2\text{O}$ | H_2O |
| SJ-9 | $\text{N}_2, \text{CO}_2, \text{CH}_4, \text{H}_2\text{O}$ | H_2O |
| SJ-12 | $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{S}, \text{H}_2\text{O}$ | H_2O |
| SJ05-2A | $\text{N}_2, \text{H}_2\text{O}$ | H_2O |

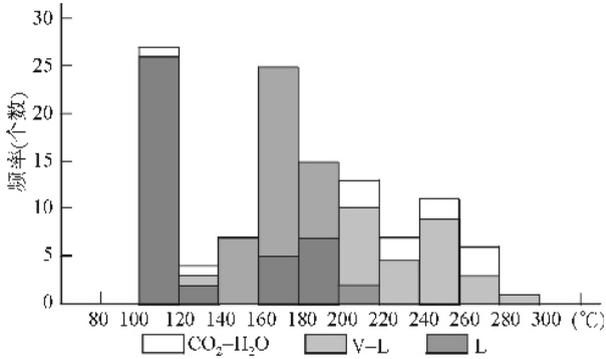


图5 水晶流体包裹体均一温度直方图

Fig. 5 Histograms for the microthermometric measurements of fluid inclusions

3.1.2 气液两相流体包裹体

这类包裹体又可以分为含 N_2 和含 CO_2 两类气液两相流体包裹体。激光拉曼光谱显示, 这类包裹体中除了含 N_2 和含 CO_2 外, 部分包裹体中还含有 CH_4 、 C_2H_6 和 H_2S 。气液两相流体包裹体的初始熔融温度也不十分相同, 有的低于 $-50^\circ C$, 有的在 $-30 \sim -37^\circ C$, 说明它们分属不同的流体体系。初始熔融温度表明它们有的属于 $NaCl-MaCl_2-H_2O$ 体系, 有的属于 $NaCl-CaCl_2-H_2O$ 体系, 这一点也可以从流体包裹体群分析结果得到证实。这类包裹体在被冷冻回温过程中, 在 $11.2 \sim -0.1^\circ C$ 之间冰晶融化。随着温度的增加, 部分流体包裹体均一到液相(温度范围为 $105 \sim 335^\circ C$)。在同一薄片, 流体包裹体的均一温度变化范围较小。由图5可知, 这类包裹体均一温度在 $160 \sim 200^\circ C$ 和 $240 \sim 260^\circ C$ 之间形成两个峰, 对应于中温和高温热液型水晶的形成温度(张良钜等 2005)。含金红石发晶的水晶中的流体包裹体主要以该类型的流体包裹体为主。

包裹体的盐度根据包裹体冷冻回温后得到的冰融化温度(冰点), 利用公式 $Wt\% NaCl = 0.00 + 1.78x - 0.0442x^2 + 0.000557x^3$ (x 为冰点温度) 获得。

结果显示, 这类流体包裹体的盐度在 $0.2wt\% NaCl \sim 14.5wt\% NaCl$ 之间, 盐度变化范围较大。与热液型低-中-高温水晶中流体包裹体的盐度一致(张良钜等 2005)。

3.1.3 CO_2 三相包裹体

这类包裹体主要分布于含金石英脉中的流体包裹体中, 在含金红石发晶的水晶中也可以见到。这类包裹体(图4)在被冷冻回温过程中, 在 $2.6 \sim 6.2^\circ C$ 之间 $CO_2 \sim H_2O$ 笼形物消失; 液相 CO_2 和气相 CO_2 均一至液相时的温度为 $30.2 \sim 31.2^\circ C$, 包裹体完全均一的温度为 $125 \sim 276^\circ C$ 。所有的 CO_2 三相包裹体在部分均一时都均一到液相, 在同一薄片, 这类流体包裹体的均一温度变化不大。激光拉曼探针分析结果, 表明在这类包裹体中还含有一定量的 N_2 、 CH_4 、 C_2H_6 和 H_2S 。

对于 CO_2-H_2O 型流体包裹体的盐度, 利用 CO_2 笼形化合

物的融化温度, 采用 Bozzo *et al.* (1973) 的公式计算: $Wt\% NaCl = 15.52002 - 1.02342x - 0.05286x^2$ (x 为 CO_2 笼形化合物的融化温度)。结果显示, 这类流体包裹体的盐度为 $7.7wt\% NaCl \sim 12.4wt\% NaCl$ 。与中高温热液石英中流体包裹体的盐度大致相当(张良钜等 2005)。

3.2 流体包裹体成分分析

根据对水晶中流体包裹体均一温度的测定, 笔者按照不同的均一温度峰值($200^\circ C$ 和 $500^\circ C$) 对流体包裹体分阶段爆裂, 测定不同爆裂温度下, 流体包裹体的气相成分, 并测定了流体包裹体的液相成分, 结果列于表3。由表3可知, 在低温爆裂阶段, 流体包裹体气相成分以 H_2O 和 CO_2 为主, 含少量的 H_2S 、 CH_4 和 C_2H_6 , 只有一个样品含有 N_2 。在高温爆裂阶段, 流体包裹体气相成分以 H_2O 、 CH_4 、 C_2H_6 和 CO_2 为主, 含少量的 N_2 和 H_2S 。相对于不同温度来说, N_2 和 CH_4 主要在高温阶段释放出来, 而 H_2S 主要在低温阶段释放出来。流体包裹体的液相成分阳离子主要以 Na^+ 和 Ca^{2+} 为主, 而阴离子主要以 Cl^- 为主。

3.3 石英的硅氧同位素

东海水晶矿床石英的硅氧同位素列于表4, 由表4可知, 东海地区水晶中石英的 $\delta^{34}Si$ 变化范围在 $-0.2 \sim 0.2\text{‰}$, 相对于硅同位素 $\delta^{18}O$ 变化范围较大, 为 $-5.6 \sim +14.9\text{‰}$ 。不同地区石英中的氧同位素也有明显的变化, 青龙山地区水晶中的石英 $\delta^{18}O$ 变化范围在 $-5.6 \sim 0.1\text{‰}$ (除 SJ05-2 样品外), 曹林地区则为 $2.0 \sim 4.6\text{‰}$, 陆湖地区则为 $0.7 \sim 3.2\text{‰}$, 而毛北村含金红石发晶的水晶中的石英同位素则最大, 为 $10.5 \sim 14.9\text{‰}$, 显示了从青龙山、陆湖到曹林 $\delta^{18}O$ 逐渐富集的趋势(图6)。说明了东海不同地区水晶的形成是不同体系水岩反应作用的结果, 而含金红石发晶的水晶则是富 $\delta^{18}O$ 流体进一步叠加的结果。

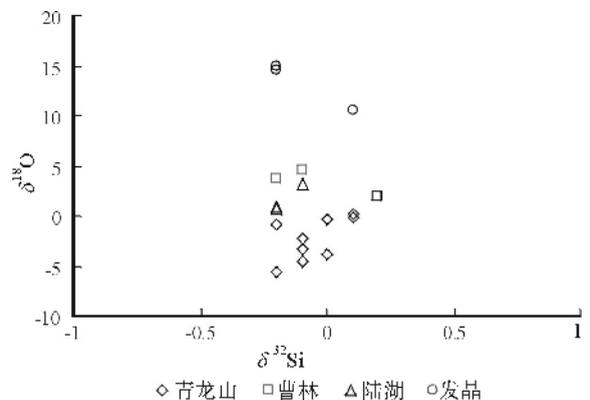


图6 东海水晶矿床石英的硅氧同位素相关图

Fig. 6 Relationship between the silicon and oxygen isotope of quartz in Donghai rocked quartz deposits.

表3 东海水晶矿床石英流体包裹体气、液相成分(单位: mol%)

Table 3 Liquid and vapor composition of fluid inclusions in quartz from group fluid inclusions (mol%)

| 样号 | SJ05-1(1)* | SJ05-2 A(1) | SJ-1(1) | SJ-5(1) | SJ-9(1) | SJ-12(1) | SJ-13(1) | SJ-14(1) |
|-------------------------------|------------|-------------|---------|---------|---------|----------|----------|----------|
| CH ₄ | | | 0.46 | | | 0.60 | 14.70 | 2.12 |
| H ₂ O | 88.86 | 96.06 | 98.86 | 96.06 | 89.21 | 97.99 | 5.20 | 97.69 |
| N ₂ | 6.11 | | | | | | | |
| C ₂ H ₆ | | 1.61 | | 1.61 | 3.29 | | 12.98 | |
| H ₂ S | | 0.10 | 0.03 | 0.10 | 1.26 | | 2.75 | 0.19 |
| Ar | | | | | 5.48 | 0.18 | | |
| CO ₂ | 5.03 | 2.23 | 0.66 | 2.23 | 0.76 | 1.23 | 64.37 | |

| 样号 | SJ05-1(2)* | SJ05-2 A(2) | SJ-1(2) | SJ-5(2) | SJ-9(2) | SJ-12(2) | SJ-13(2) | SJ-14(2) |
|-------------------------------|------------|-------------|---------|---------|---------|----------|----------|----------|
| CH ₄ | | 0.54 | 0.28 | 0.54 | 1.11 | 0.63 | 1.40 | 0.77 |
| H ₂ O | 74.50 | 97.88 | 98.40 | 97.88 | 97.29 | 95.72 | 95.68 | 97.27 |
| N ₂ | | 0.18 | 0.34 | 0.18 | 1.06 | | | 0.61 |
| C ₂ H ₆ | 10.36 | 0.38 | 0.15 | 0.38 | 0.40 | 0.57 | 0.88 | 0.04 |
| H ₂ S | | 0.03 | | 0.03 | 0.14 | | 0.09 | |
| Ar | | 0.22 | 0.24 | 0.22 | | | | |
| CO ₂ | 15.14 | 0.78 | 0.58 | 0.78 | | 3.09 | 1.95 | 1.32 |

(1)*、(2)* 分别表示流体包裹体在低温(200℃)和高温(500℃)爆裂温度下的气相成分。

(单位: μg/g)

| 样品编号 | SJ-1 | SJ-5 | SJ-9 | SJ-12 | SJ-13 | SJ-14 | SJ05-1 | SJ05-2 |
|-------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|
| F ⁻ | 0.353 | 0.326 | 0.433 | 0.233 | 0.22 | 0.22 | 0.147 | 0.133 |
| Cl ⁻ | 1.1 | 3.36 | 1.83 | 1.44 | 0.542 | 2.27 | 0.39 | 0.351 |
| SO ₄ ²⁻ | 0.301 | 0.184 | 0.211 | 0.226 | 0.338 | 0.282 | 0.226 | 0.827 |
| Na ⁺ | 0.437 | 1.46 | 0.711 | 0.699 | 0.276 | 1.01 | 0.165 | 0.27 |
| K ⁺ | 0.09 | 0.21 | 0.225 | 0.105 | 0.077 | 0.153 | 0.09 | 0.107 |
| Mg ²⁺ | 0.024 | — | 0.024 | 0.015 | 0.038 | — | — | — |
| Ca ²⁺ | 0.45 | 0.338 | 0.257 | 0.135 | 0.135 | 0.276 | 0.123 | 0.09 |

表4 东海水晶矿床石英的硅氧同位素

Table 4 Si and O isotopic data of quartz from rocked quartz

| 采样位置 | 样号 | δ ³⁴ S(‰) | δ ¹⁸ O(‰) |
|------|----------|----------------------|----------------------|
| 青龙山 | SJ-1 | -0.1 | -2.2 |
| | SJ-2 | 0.1 | 0.1 |
| | SJ-3 | 0.1 | -0.1 |
| | SJ-4 | -0.2 | -5.6 |
| | SJ-5 | -0.1 | -3.4 |
| | SJ-7 | 0 | -0.3 |
| | SJ-8 | 0 | -3.8 |
| | SJ05-2 | -0.1 | 4.5 |
| 曹林 | SJ05-7A | -0.2 | -0.9 |
| | SJ-9 | 0.2 | 2 |
| | SJ-11 | -0.2 | 3.7 |
| | SJ-12 | -0.1 | 4.6 |
| 陆湖 | SJ-13 | -0.2 | 0.7 |
| | SJ-14 | -0.1 | 3.2 |
| | SJ-15 | -0.2 | 0.9 |
| 毛北村 | SJ05-1A | -0.2 | 14.5 |
| | SJ05-2 A | 0.1 | 10.5 |
| | SJ05-5A | -0.2 | 14.9 |

注: SJ05-1A、SJ05-2A 和 SJ05-5A 为含毛发状金红石的样品

4 讨论和结论

4.1 水晶中流体包裹体的混合作用

从流体包裹体均一温度直方图(图5)可以看出,东海水晶矿床的形成温度可以分为3个峰值,即100℃~120℃,160℃~220℃和240℃~260℃。气液两相流体包裹体均一温度同样形成了这3个区间峰值,而CO₂三相包裹体主要集中于高温(200℃~280℃)和低温(100℃~140℃)。在流体包裹体盐度直方图(图7)同样可以看出,东海水晶中流体包裹体的盐度也主要集中于0~2 wt% NaCl 和 12wt% NaCl 和 14~16wt% NaCl。从流体包裹体盐度-均一温度关系图(图8)上可以知道,水晶流体包裹体主要表现为不同流体之间的混合作用。气液两相流体包裹体可以分为三类,一类是低温低盐度的流体包裹体,二类是中温中盐度的流体包裹体,三类是高温高盐度的流体包裹体。这三类包裹体以不同的形式反应了流体的混合作用。但总的来说,水晶流体包裹体类型虽然比较单一,但是其性质比较复杂,反映了水晶形成过程的复杂性,水晶的形成可能是不同时期的流体叠加的结果。

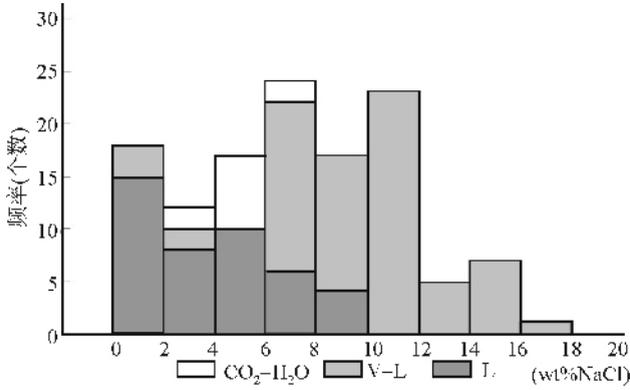


图7 水晶流体包裹体盐度直方图

Fig. 7 Histograms for the salinity measurements of fluid inclusions

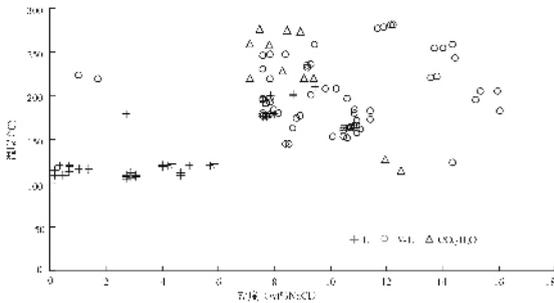


图8 水晶流体包裹体均一温度-盐度相关关系图

Fig. 8 Relationship between the homogenization temperatures and salinity

4.2 与超高压峰期以及退变质流体的关系

由于东海水晶矿床赋存于中国中央造山带苏鲁超高压变质带内,其成因一直是大家比较关心的问题。苏鲁大规模水晶矿床的形成与超高压变质作用有没有必然的联系,中国中央造山带延绵数千公里,为什么仅仅会在东海形成这么大规模的水晶矿床?造山带的其他地区有没有可能也有类似东海的水晶矿床产出?

从本世纪以来,有关超高压变质峰期以及退变质作用过程中流体的演化和性质方面积累了大量的研究成果 (Andersen *et al.* 1989, 1991; Fran *et al.*, 2001; 沈昆等, 2003; 刘福来等, 2004; 游振东等, 2005; 范宏瑞等, 2005)。如游振东等(2005)认为苏鲁地体在超高压变质峰期以高S、高盐度的流体为主,而在高压及其以后的变质过程中流体则以H₂O和CO₂为主。沈昆等(2003)对江苏东海预先导孔超高压岩石变质流体研究表明,峰期变质流体主要为中高盐度的CaCl₂-NaCl-H₂O流体;超高压岩石折返和退变质阶段的流体主要为H₂O-CO₂(±N₂)-NaCl±固体包裹体;角闪岩相退变质期间的流体主要为中低密度的水溶液包裹体。翟伟等(2005)对青龙山榴辉岩流体包裹体研究结果显示,变质

峰期的流体主要是富N₂、高盐度(22.4~23.2wt% NaCl)的NaCl+CaCl₂+H₂O体系的流体包裹体;而超高压岩石折返早期以中高盐度的流体(12.6~16.0wt% NaCl)为主,而在折返后期以及随后的抬升过程中则以中等盐度和低盐度的流体包裹体为特征。Fran *et al.* (2001)对中国东部南大别山超高压变质基性岩中石英脉流体包裹体研究结果显示,早期石英脉中原生的低盐度的水溶液流体可能是成脉的流体。他通过对脉中金红石的U-Pb测年,认为石英脉主要形成于207Ma~221Ma。推测早期石英脉的部分成脉流体来源于脉围岩的递进脱水反应,俯冲的古老的基底也可能是成脉流体的来源之一。早期石英脉主要形成于地壳榴辉岩化过程中的水压致裂裂隙中。晚期的石英脉主要形成于折返过程中的绿片岩相变质作用。在折返阶段,晚期石英脉成脉过程中矿物石英捕获次生的CO₂流体包裹体。Andersen *et al.* (1989, 1991)对挪威加里东造山带榴辉岩中的流体包裹体研究认为榴辉岩相条件下以H₂O+N₂包裹体和N₂±CO₂包裹体为主。傅斌等(2002)也认为超高压变质岩石中的N₂和高盐度水溶液是与超高压变质作用平衡的产物,而CO₂和低盐度的流体形成于后期的退变质作用阶段。刘福来等(2004)则认为超高压变质峰期流体为CO₂-H₂O体系。这些研究成果代表了当前国际上有关领域的最新研究前沿。从已有的研究成果来看,超高压变质峰期的流体主要是以高温、高盐度含N₂的流体为主;在随后的退变质作用过程中,主要是以CO₂-H₂O体系的流体为主,并且CO₂-H₂O体系的流体贯穿于整个变质作用过程。

东海水晶矿床中的流体包裹体主要有低温低盐度的流体包裹体;中温中盐度的流体包裹体和高温高盐度的流体包裹体。这三类包裹体分别属于NaCl-MgCl₂-H₂O体系和NaCl-CaCl₂-H₂O体系,并且气相成分有N₂或者CH₄等成分,说明其流体包裹体继承了变质峰期流体包裹体的部分特征;而CO₂和低盐度的流体(包括液相流体包裹体)则代表退变质阶段以及苏鲁地体抬升后的流体叠加作用;液相的流体(即低温低盐度)可能代表了更晚期流体的叠加。

4.3 水晶矿床成因机制初步探讨

到目前为止,人们对东海大规模水晶矿床的形成机制还是雾里看花。最早江苏省第五地质队在1:20万区域地质报告中认为水晶矿床可能是变质作用分异产物,含云母伟晶岩脉为混合岩化作用所形成,它们属于前震旦纪成矿期。而樊金涛等(1998)认为东海水晶矿床为中温热液充填型水晶矿床,是燕山期石英脉侵位的结果;并且提出水晶矿和石英脉的形成与榴辉岩有着密切的构造伴生关系,榴辉岩成为寻找水晶矿和脉石英的间接标志。徐莉等(2005)认为其与退变质阶段SiO₂的减压沉淀作用有关;郑永飞等(2004)则认为东海水晶的形成有可能与超高压变质有关的等名义上无水矿物中的羟基脱水有关。总的来说,不管形成水晶晶体的流体来自于无水矿物的羟基脱水,还是与退变质阶段SiO₂

表5 东海水晶矿床与水晶矿化有关的斜绿泥石、黑云母的微量元素含量($\times 10^{-6}$)

Table 5 Trace element composition of biotite and chlinochlore related rocked quartz from Donghai($\times 10^{-6}$)

| 样号 | 矿物名称 | Nb | Cr | V | W | Ta | Hf | Zr | Mg% | K% | Fe% | Ti% | Nb/Ti | Nb/Ta |
|------|--------|------|------|-----|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|-------|
| SJ-2 | 鳞片状黑云母 | 2.23 | 115 | 228 | 0.57 | 0.06 | 0.18 | 8.04 | 9.21 | 8.5 | 13.6 | 1.09 | 2.05 | 37.17 |
| SJ-5 | 斜绿泥石 | 0.12 | 51.8 | 117 | 0.15 | 0.02 | 0.01 | 0.25 | 14.3 | 73.9 | 15.6 | 0.05 | 2.40 | 6.00 |

的减压沉淀作用有关，毕竟上述地质过程所提供的流体的水量是有限的，还不足以形成这么粗大的水晶晶体。从东海水晶矿床的地质特征来看，其主要特征有(1)与巨晶状的黑云母共生；(2)与鳞片状黑云母共生；(3)与斜绿泥石集合体共生。从微量元素含量来看(表5)，鳞片状黑云母比斜绿泥石富集 Nb、Cr、V、W、Zr、Hf 和 Ti 等元素，而贫 Mg 和 K 等元素，说明了水晶矿床是不同时期热液流体作用的结果。这可以从水晶中毛发状金红石中不同类型金红石的特征(有的富 Nb 和 W)得到佐证(李晓峰等 2005)。而与团块状斜绿泥石蚀变有关的含晶石英脉被认为是晶质较好的，也是寻找水晶的标志。而斜绿泥石是低温环境的产物。因此，不同产状的含晶石英脉代表了不同期次的成晶作用。从另外一个侧面看，含晶石英脉中的流体包裹体保留了榴辉岩和片麻岩中流体包裹体的部分特点，但相比榴辉岩和片麻岩中流体包裹体来讲，水晶流体包裹体更加富集水溶液包裹体。含晶石英脉的氧同位素特征与其所寄住的榴辉岩或者片麻岩中石英单矿物的氧同位素基本一致(傅斌等,1998)，显示了含晶石英脉受到寄住岩石的制约；但相对来说，含金红石发晶的水晶则是叠加富 $\delta^{18}\text{O}$ 流体的结果。因此，本文认为东海水晶矿床的形成是在大陆板块碰撞俯冲、折返后，是榴辉岩和片麻岩进一步演化的结果，是在原先形成的高压脉的基础上，叠加不同时期不同成分的流体作用的结果，至于富 $\delta^{18}\text{O}$ 以及 Nb、Cr 和 W 的流体是否与燕山期侵位的花岗岩热蚀作用有关如何？还需要进一步的地球化学方面的证据。

致谢 在野外工作期间得到了徐珏研究员和孙立文工程师的热情帮助，在此表示衷心的感谢。

References

Andersen T, Austrheim H and Burk E A J. 1991. Mineral fluid-melt interactions in high-pressure shear zone in the Bergen Arcs nappe complex, Caledonides of Norway: Implications for the fluid regime in Caledonian eclogite-facies metamorphism. *Lithos*, 27: 187-204

Andersen T, Burke E A J and Austrheim H. 1989. Nitrogen-bearing, aqueous fluid inclusions in some eclogites from the Western Gneiss Region of the Norwegian Caledonides. *Contrib. Mineral. Petrol.* 103: 153-165

Bozzo A T, Chen J R, Barduhn. 1973. The properties of hydrates of chlorine and carbon dioxide. In: Delyannis A, Delyannis E eds. Fourth International Symposium on Fresh Water from the Sea 3: 437

- 451

Fan H R, Guo J H, Hu F F, Chu X L, Chen F K, Jin C W. 2005. Different exhumation history of the ultrahigh-pressure rocks in Sulu orogenic belt: evidence from fluid inclusions. *Chinese Science Bulletin*, 50(10): 1007-1015(in Chinese)

Fan J T, Cheng Z X, Jia G. 1998. Metallogenic serial related high and ultra-high pressure metamorphism in North Jiangsu province. *Mineral Deposit*, 17(Suppl.): 535-538(in Chinese)

Franz L, Romer R L, Klemd R, Schmid R, Oberhansli, Wanger T, Dong S. 2001. Eclogite-facies quartz veins within metabasites of the Dabieshan (eastern China): pressure-temperature-time-deformation path, composition of the fluid phase and fluid flow during exhumation of high-pressure rocks. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 141: 322-346

Fu B, Xiao Y L, Zheng Y F. 2002. The study on the metamorphic fluids inclusions in Bixiling ultrahigh-pressure metamorphic zone in Dabie, *Acta Petrologica Sinica*, 16(1): 119-126(in Chinese with English abstract)

Fu B, Zheng Y F, Gong B, Li Y L, Li S G. 1998. Hydrogen and oxygen isotope geochemistry of eclogite from the Donghai district in the Su-lu terrane. *Geochimica*, 27(1): 35-48(in Chinese with English abstract)

Li X F, Chen Z Y, Wang R C, Xu J, Wang P A, Yu J J. 2005. Mineralogical and geochemical features of hair-like rutile in rocked quartz in Donghai, Jiangsu Province, China. *Acta Petrologica Sinica*, 21(2): 475-481(in Chinese with English abstract)

Liu F L, Xu Z Q. 2004. Fluid inclusions in coesite-bearing zircons from UHP rocks in southern Su-Lu terrain. *Chinese Science Bulletin*, 49(2): 181-189(in Chinese)

Shen K, Zhang Z M, AM Van den Kerkhof, Xiao Y L, J. Hoefs. 2003. Metamorphic fluids and its evolution in the UHP rocks from the Pre-pilot hole of Jiangsu province, China. *Acta Geologica Sinica*, 77(4): 522-532(in Chinese with English abstract)

Xu L, Sun X M, Zhai W, Liang J L, Liang Y H, Shen K, Zhang Z M, Tang Q. 2005. Preliminary studies of fluid inclusions in quartz veins of HP-UHP metamorphic rocks, CCSD. *Acta Petrologica Sinica*, 21(2): 505-512(in Chinese with English abstract)

You Z D, Su S G, Liang F H, Zhang Z M. 2005. The metamorphic evolution of the eclogitic rocks in the main hole of the Chinese Continental Scientific Drilling Project: an elucidation on the uplift processes of the ultrahigh-pressure metamorphic terrane. *Acta Petrologica Sinica*, 21(2): 318-388(in Chinese with English abstract)

Zhai W, Sun X M, Xu L, Zhang Z M, Liang J L, Liang Y H, Shen K. 2005. Fluid inclusions of Qinglongshan ultrahigh pressure metamorphic eclogite and fluid evolution, north Jiangsu province, China. *Acta Petrologica Sinica*, 21(2): 482-488(in Chinese with English abstract)

Zhang L J, Zhao S X, Lei W, Rao C. 2005. Study on typomorphic features of crystal morphology of quartz crystal in hydrothermal type. *Journal of Guilin University of Technology*, 25(1): 133-134(in Chinese with English abstract)

Zheng Y F. 2004. Fluid activities during the exhumation of deep-

subducted continental plates. Chinese Science Bulletin, 49(10):917-929 (in Chinese)

Zhu H P, Wang L J, Liu J M. 2003. Determination of quadrupole mass spectrometer for gaseous composition of fluid inclusion from different mineralization stages. Acta Petrologica Sinica, 19(2):314-318 (in Chinese with English abstract)

附中文参考文献

- 樊金涛,程振香,贾根. 1998. 苏北高压超高压变质成矿系列. 矿床地质, 17(增刊), 535-538
- 范宏瑞,郭敬辉,胡芳芳,储雪蕾,陈福坤,金成伟. 2005. 苏鲁造山带超高压变质岩的差异性折返:流体包裹体证据. 科学通报, 50(10):1007-1015
- 傅斌,肖益林,郑永飞. 2002. 大别山双河碧溪岭超高压变质流体包裹体研究. 岩石学报, 16(1):119-126
- 傅斌,郑永飞,龚冰,李一良,李曙光. 1998. 苏北东海榴辉岩氢氧同位素地球化学. 地球化学, 27(1):35-48
- 李晓峰,陈振宇,王汝城,徐珏,王平安,余金杰. 2005. 江苏东海毛发状水晶中金红石矿物学、地球化学特征. 岩石学报, 21(2):475-481
- 刘福来,许志琴. 2004. 南苏鲁超高压岩石含柯石英锆石中的流体

包裹体. 科学通报, 49(2):181-189

- 沈昆,张泽明, A. M. van den Kerkhof, 肖益林, J. Hoefs. 2003. 江苏东海预先导孔(CCSD-PPI)超高压岩石变质流体及其演化. 地质学报, 77(4), 522-532
- 徐莉,孙晓明,翟伟,梁金龙,梁业恒,沈昆,张泽明,汤倩. 2005. 中国大陆科学钻探(CCSD)高压超高压变质岩中石英脉流体包裹体初步研究. 岩石学报, 21(2):505-512
- 游振东,苏尚国,梁凤华,张泽明. 2005. 中国大陆科学钻探主孔榴辉岩类岩石退变质过程——对超高压变质地体隆升的启示. 岩石学报, 21(2):381-388
- 翟伟,孙晓明,徐莉,张泽明,梁金龙,梁业恒,沈昆. 2005. 苏北青龙山超高压变质榴辉岩流体包裹体特征与流体演化. 岩石学报, 21(2):482-488
- 张良钜,赵淑霞,雷威,饶灿. 2005. 热液型水晶晶体形貌标型特征研究. 桂林工学院学报, 25(1), 133-134
- 郑永飞. 2004. 深俯冲大陆板块折返过程中的流体活动. 科学通报, 49(10):917-929
- 朱和平,王莉娟,刘建明. 2003. 不同成矿阶段流体包裹体气相成分的四极质谱测定. 岩石学报, 19(2):314-318