

<http://www.geojournals.cn/dzxb/ch/index.aspx>

云南大坪金矿含金石英脉中高结晶度石墨包裹体： 下地壳麻粒岩相变质流体参与成矿的证据

熊德信^{1,2)}, 孙晓明^{1,3)}, 翟伟¹⁾, 石贵勇¹⁾, 王生伟¹⁾

1) 中山大学地球科学系, 广州, 510275; 2) 广东省肇庆学院, 肇庆, 526061

3) 南京大学成矿作用国家重点实验室, 210093

内容提要: 石墨作为各种岩浆岩和变质岩的副矿物可作为主岩形成条件的指示剂。本文利用激光拉曼光谱分析在大坪金矿含金脉石英中发现了大量孤立的石墨固体包裹体, 进一步利用激光拉曼光谱和显微测温分析了其寄主矿物的流体包裹体特征, 据此探讨了这些石墨包裹体的形成条件和本区成矿流体的来源。结果表明: 所有大坪石墨的拉曼光谱都在 $1576\sim 1580\text{ cm}^{-1}$ 处出现尖锐的有序O峰, 而绝大多数在 1355 cm^{-1} 附近不出现无序的D峰, 表明这些石墨具有完全有序结构和完好的结晶度; 其寄主矿物流体包裹体主要是纯 CO_2 包裹体和富 CO_2 包裹体。根据大坪石墨的拉曼光谱D:O峰强度比, 估计这些石墨形成于麻粒岩相变质温度条件下, 与石英中富 CO_2 流体包裹体的均一温度($300.0\sim 420.0^\circ\text{C}$)极不相称; 含金石英脉中包裹体的类型和成分也表明本区不存在从流体中直接沉淀石墨的物理化学条件, 因此推测这些石墨形成于下地壳麻粒岩相变质环境下。本区喜马拉雅期切割较深的韧性剪切带从下地壳麻粒岩相变质基底中汲取大量富 CO_2 的流体的同时, 还从下地壳携带微粒石墨, 富含 CO_2 和高结晶度石墨的成矿流体沿剪切带上升, 并在闪长岩体内脆性断裂中沉淀成矿。本文的研究成果再次证实了下地壳流体对大坪金矿成矿的贡献。

关键词: 含金石英脉; 石墨包裹体; 激光拉曼光谱; 富 CO_2 流体; 下地壳麻粒岩相变质基底; 韧性剪切带

云南元阳大坪金矿是哀牢山金矿带产于闪长岩体内的含金多金属硫化物热液石英脉型金矿。该金矿自发现以来, 已有一些学者对其成矿作用进行了研究(毕献武等, 1997; 胡瑞忠等, 1999; 孙晓明等, 2006; 熊德信等, 2006), 但在成矿物质来源和成矿流体的演化特征等关键问题上仍存在争议。

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(Pasteris et al., 1998; Farquhar et al., 1999; Satish-Kumar, 2005)。笔者在对大坪金矿含金脉石英中流体包裹体研究时, 首次发现在该矿含金脉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。

1 矿床特征

大坪金矿床位于哀牢山金矿带南段, 受哀牢山

深大断裂的次级断裂——小寨金平断裂、小新街断裂和三家河断裂所控制(图1)。矿区几乎全被面积约 100 km^2 的桃家寨岩体占据, 该岩体主要由闪长岩组成, 其中侵入有喜马拉雅期的煌斑岩脉。闪长岩原生色为暗绿色, 主要矿物为斜长石(约占 $35\%\sim 70\%$)和角闪石(约占 $10\%\sim 20\%$), 次要矿物有黑云母、碱性长石、石英, 化学成分上属钙碱性岩系。Rb-Sr等时线法测得闪长岩的成岩年龄为 481 Ma 左右, 属于加里东期侵入岩(金世昌等, 1994; 胡云中等, 1995)。矿区东西两侧主要出露元古宇哀牢山群、下奥陶统浅变质板岩及中泥盆统海相碎屑岩和碳酸盐岩。岩体与地层呈断层接触。矿区内断裂构造发育, 其中小新街断裂呈北北西向贯穿闪长岩体, 该断裂两侧的次一级北西向断裂控制着含金石英脉的分布。

矿床由数十条含金石英脉组成, 矿脉长一般为几百米至 1500 m , 宽 0.2 至 1.5 m 不等。矿石矿物

注: 本文为国家重点基础研究发展规划“973”项目(编号 2002CB412610)、国家自然科学基金(编号 40173025)、国家教育部跨世纪优秀人才培养计划基金和南京大学成矿作用国家重点实验室开放基金的资助成果。

收稿日期: 2006-04-07; 改回日期: 2006-05-08; 责任编辑: 郝梓国、刘志强。

作者简介: 熊德信, 男, 1968年生, 讲师。在职博士研究生, 主要从事矿床地球化学研究。Email: xdx@zqu.edu.cn。通讯作者: 孙晓明, Email: eessxm@mail.sysu.edu.cn。

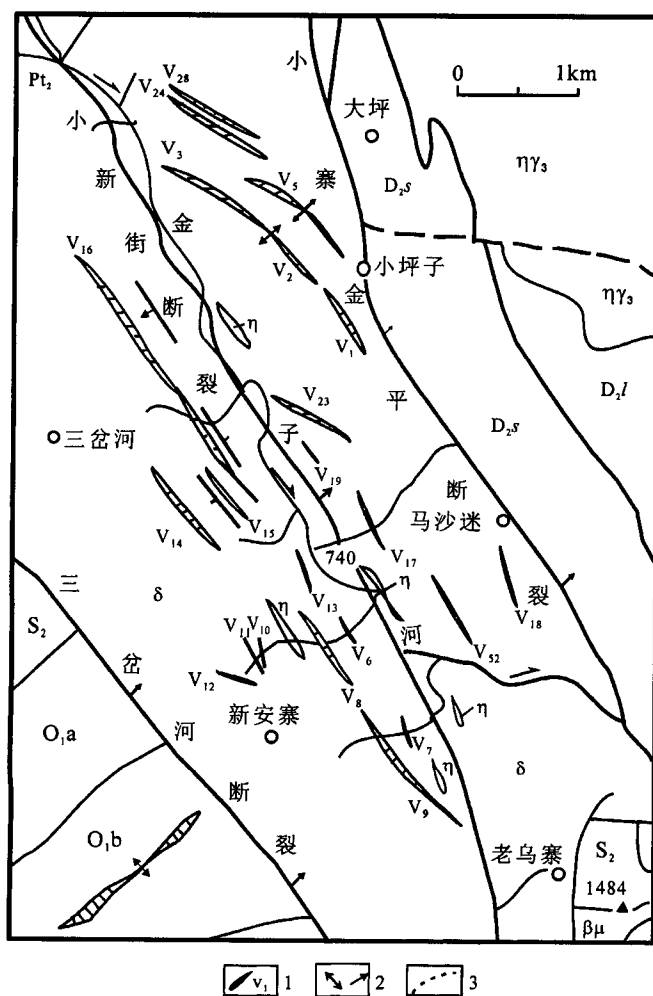


图1 大坪金矿床地质简图(据应汉龙,1998和武警黄金部队第十三支队,1990^①改编)

Fig. 1 Geological sketch map of Daping gold deposits (modified after Ying, 1998, and 13th Gold Detachment of the Chinese People's Armed Police Force, 1990^①)

D_{2l}—中泥盆统老辟寨组灰岩; D_{2s}—中泥盆统宋家寨组碳泥质页岩夹硅质页岩及灰岩; S₂—中志留统白云岩、白云质灰岩; O_{1a}—下奥陶统中组砂岩夹板岩; O_{1b}—下奥陶统下组; Pt₂—哀牢山群阿龙组片岩和片麻岩; η₃—黑云二长花岗岩; η—二长岩、石英二长岩; δ—闪长岩、花岗闪长岩; βμ—辉绿岩; 1—含金石英脉及其代号; 2—背斜; 3—向斜

D_{2l}—Limestone of Laojingzhai Fm. of Middle Devonian; D_{2s}—carbonaceous to argillaceous shale intercalated with siliceous shale and limestone of Songjiazhai Fm. of Middle Devonian; S₂—dolostone and dolomitic limestone of Middle Silurian; O_{1a}—sandstone intercalated with slate of Lower Ordovician; O_{1b}—lower formation of Lower Ordovician; Pt₂—gneiss and schist of Precambrian Ailaoshan Group; η₃—biotite monzonitic granite; η—monzonite and quartz monzonite; δ—diorite and granodiorite; βμ—diabase; 1—auriferous quartz veins and their number; 2—anticline; 3—syncline

由多种硫化物组成,主要有自然金、黄铁矿、黄铜矿、

方铅矿、斑铜矿、闪锌矿等,脉石矿物主要有石英、方解石、白云石、绢云母等。

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号和8号等主要含金石英脉中,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硫化物带(矿石带)、少量硫化物(主要为黄铁矿)含金石英脉带和含白钨矿石英脉带,在矿石带中常见黄铜矿、方铅矿等硫化物交代黄铁矿,在含白钨矿石英脉带中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;另外有晚期方解石脉穿插于含金多硫化物带或其他各带中。因此金矿脉的形成可划分为4个高温到低温的成矿阶段:第一阶段形成白钨矿+石英组合,第二阶段形成石英+少量黄铁矿组合,第三阶段形成自然金+多硫化物+石英组合,第四阶段形成碳酸盐+石英组合。近矿围岩为强烈韧性变形和蚀变的闪长岩,主要有硅化、绢云母化、绿泥石化、绿帘石化和碳酸盐化。本次分析的石英主要位于含白钨矿石英脉带中,为早期中高温成矿阶段的产物,详情参见熊德信等(2006)。

石英的单个流体包裹体和固体包裹体成分分析主要在中国科学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(514 nm),对流体包裹体成分分析的扫描功率为10 mW,对固体包裹体的扫描功率为5~20 mW,光谱计数时间20 s,在0~4000 cm⁻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(514 nm),采用的扫描功率为5 mW,其他的测定程序同前。

流体包裹体的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℃。分析方法参见翟伟等(2005)和徐莉等(2005)。

3 分析结果

3.1 石墨包裹体及其寄主矿物流体包裹体特征

笔者在对大坪金矿含金石英脉中流体包裹体进行研究时,在矿脉边部含白钨矿石英脉中发现大量不透明固体包裹体(图版1),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1~20 μm ,多为1~5 μm ;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,但未发现其他类型的固体包裹体。

本次研究中,还对含石墨包裹体的石英中流体包裹体进行了观测,发现它们多沿石英生长环带分布,大小一般为5~12 μm 。显微测温和激光拉曼分析显示这些流体包裹体主要有三类:① CO_2 -NaCl- H_2O 体系包裹体;② 纯 CO_2 包裹体;③ 少量水溶液包裹体。① 类包裹体占多数,其相态组成主要为 $\text{L}_{\text{CO}_2} + \text{L}_{\text{H}_2\text{O}} + \text{V}_{\text{CO}_2}$,其中 CO_2 气相主要以小气泡出现在液态 CO_2 相中(图2a、d),常温下盐水相的充填度变化较大,但一般在40%~60%之间,冷冻实验过程中均出现 CO_2 水合物(测得其 CO_2 水合物熔化温度在2.3~6.0℃之间),故无法测定盐水相的冰点;② 类包括 $\text{L}_{\text{CO}_2} + \text{V}_{\text{CO}_2}$ 型(图2a、d)和纯 CO_2 气相包裹体(图2a、c),分布很不均匀,局部相对①类占优势;③ 类包裹体主要由 $\text{L}_{\text{H}_2\text{O}} + \text{V}$ 组成,易与 $\text{L}_{\text{CO}_2} + \text{V}_{\text{CO}_2}$ 型包裹体相混淆,只能在对 $\text{L} + \text{V}$ 型包裹体进行冷热台显微测温时根据其三相点(一般在-8℃左右)和均一温度(升温到31℃时仍不均一)进行鉴别;由于其数量较少,本次研究暂未测定这类包裹体的均一温度。冷热台测温结果表明:①类与②类包裹体的 CO_2 相的三相点和均一温度范围基本一致, CO_2 相的三相点在-56.6~-58.5℃之间(一般在-56.6~-57.4℃左右,个别包裹体在-180℃以下时气相仍不能转变为干冰), CO_2 均一温度在26.2~30.9℃之间;大量包裹体在约300.0℃以上时未均一就已爆裂,均一法测温受到限制,目前测得的 CO_2 -NaCl- H_2O 型包裹体的全均一温度在300.0~420.0℃之间,峰值温度为340~360℃。本次研究对富 CO_2 相流体包裹体的气相组分进行了大量拉曼光谱分析,结果表明,其气相成分基本为纯 CO_2 ,个别包裹体的气相组分还含有少量 N_2 ,但未检测出 CH_4 等气体(图2f、g),与冷台实验结果相符。利用冷热台测温结果,用 Flincor 软件(Brown, 1989)计算成矿流体的盐度在6.37%~12.58%NaCl之间,成矿压力为173.7~357.5 MPa(取峰值均一温度的中间值350℃为计算

值),成矿深度相当于6.1~12.6 km。

3.2 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1580 cm^{-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他碳质材料在1355 cm^{-1} 附近显示宽的谱峰(即无序的“D”峰),而其“O”峰靠近1600 cm^{-1} ,两峰的强度比(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峰,直至消失(胡凯等,1992; Wopenker et al., 1993; Pasteris et al., 1998; Cooper et al., 2003; Jehlicka et al., 2003; Nestler et al., 2003; Satish-Kumar, 2005)。本次分析的石墨包裹体的拉曼光谱共12个,根据有无 D 峰出现可分为两类:A 类:不出现明显的 D 峰,D:O 比值接近0,其 O 峰波频位置为1576~1580 cm^{-1} ,反映这些石墨具有完好的结晶度和完全有序结构,在显微镜下均表现为具有光滑的表面或呈具平直棱边的多边形,同时比较而言,那些表面更光滑,晶形更规则的石墨其 O 峰波频位置相对偏低(图版 1-a、d);B 类:分别在1350 cm^{-1} 和1355 cm^{-1} (最强峰值的波频位置)附近出现微弱的 D 峰,峰宽小于30 cm^{-1} ,D:O 比值约0.06,其 O 峰波频位置均在1580 cm^{-1} 附近(图版 1-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 峰宽度和 D:O 比值反映它们亦具有高结晶度和基本有序结构。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 峰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。

4 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

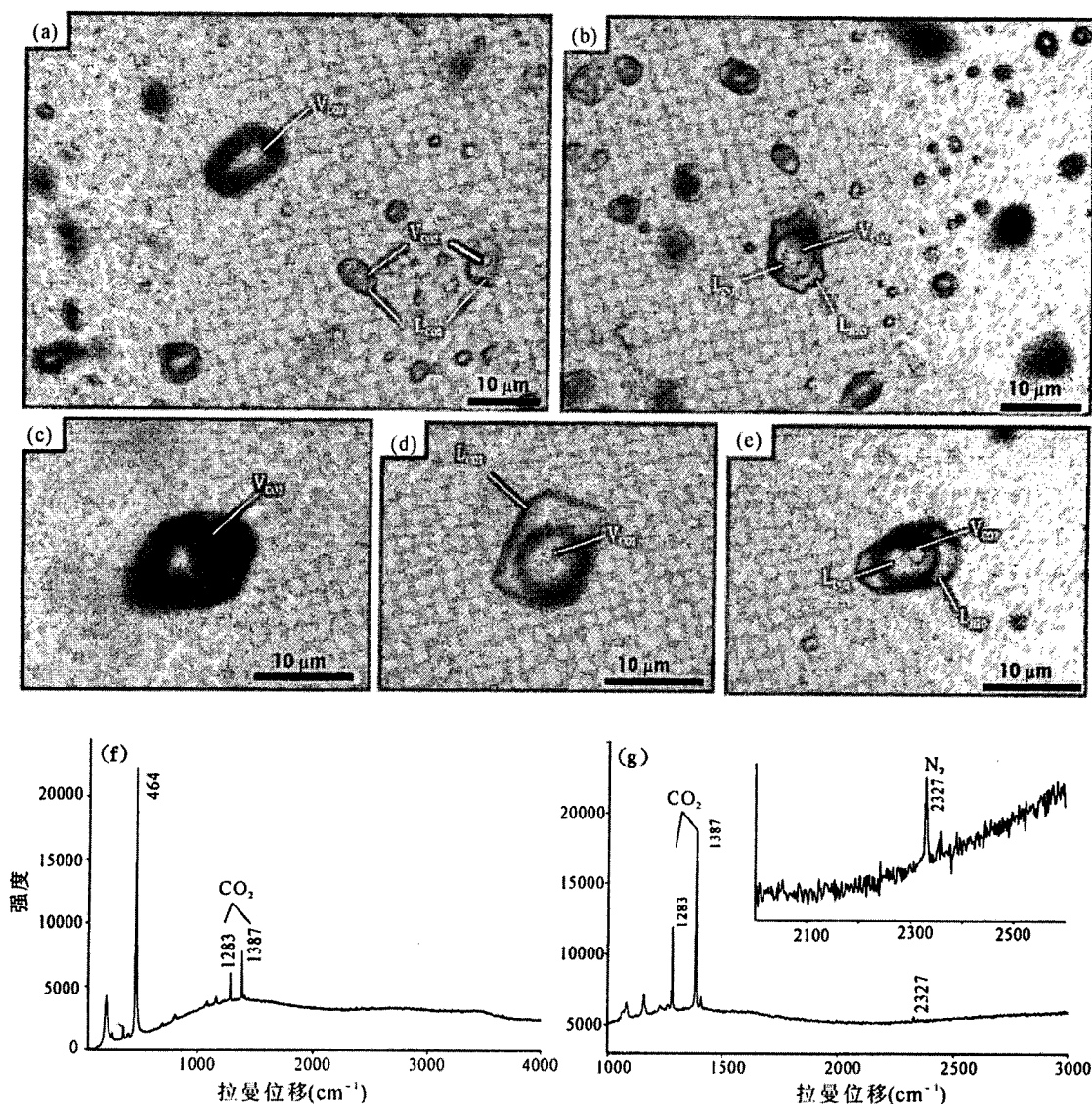


图2 大坪金矿含金白钨矿石英脉中石英中的CO₂包裹体及激光拉曼光谱

Fig. 2 Photomicrographs and Laser Raman spectroscopy of CO₂ inclusions in the scheelite-bearing quartz veins in Daping gold deposit

(a) —成群分布的纯CO₂包裹体; (b) —CO₂-NaCl-H₂O型流体包裹体; (c)、(d)和(e) —分别为纯气相、LCO₂+VCO₂和LH₂O+LCO₂+VCO₂型流体包裹体; (f) —A中纯CO₂包裹体的激光拉曼光谱, (g) —含CO₂包裹体的气相组分的激光拉曼光谱, 其中除较强的CO₂峰外, 还显示低强度的N₂峰, 但均未见CH₄峰

(a) —Pure-CO₂ inclusions cluster; (b) —CO₂-NaCl-H₂O system inclusions; (c), (d), (e) — pure CO₂ inclusions with single gas facies, pure CO₂ inclusion with LCO₂+VCO₂, and CO₂-NaCl-H₂O inclusion respectively; (f) —laser raman spectra of the pure-CO₂ inclusion in A; (g) — laser raman spectra of the gas facies in the CO₂ inclusion, except CO₂ peak, there shows a low intensity N₂ peak at 2327 cm⁻¹, but no CH₄ peaks were recognized

体中(Pasteris et al., 1998; Satish-Kumar, 2005)。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CO₂包裹体和纯CO₂包裹体, 因此提出一个问题: 这些石墨是主要从C-O-H流体中结晶出来的吗?

4.1 大坪石墨从C-O-H流体中结晶的可能性

重要的C-O-H流体包括H₂O、CO₂、CH₄、CO、H₂和O₂等组分, 其中CH₄、CO₂、CO均可作为流体沉淀型石墨的碳源(Pasteris et al., 1998; 陈晋阳等, 2002; Satish-Kumar, 2005; Inagaki, 2005)。本次研

晶温度存在显著差异,进一步说明石墨是在深部麻粒岩相变质环境中形成,并由原始富 CO_2 成矿流体搬运上来的,而不是本区成矿期流体直接沉淀的。

4.3 石墨的源区和成矿流体的来源

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3中样品2、5、6, Farquhar et al., 1999; Embey-Isztin et al., 2003),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有关。

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 ,而其他还原性物质如 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(赵风清, 1995; Embey-Isztin et al., 2003; Santosh et al., 2003; 余能等, 2004; Satish-Kumar, 2005),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(赵风清, 1995; 余能等, 2004)。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大坪成矿流体主要源于下地壳(熊德信等, 2006; 孙晓明等, 2006),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(毕献武等, 1997; 胡瑞忠等, 1999; 孙晓明等, 2006),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他幔源组分(赵风清, 1995; 邓军等, 2000; 余能等, 2004; Brink, 2005)。

关于石墨微粒从下地壳搬运上来的机理,笔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 $1\sim 5\ \mu\text{m}$,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Pasteris et al. 1998; Satish-Kumar, 2005)指示简单的冷却将增加其中石墨的稳定性,而且在 f_{H_2} 和 f_{O_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(熊德信等, 2006),这说明原始成矿流体是一种低 f_{H_2} 并且 f_{O_2} 也较低的流体,因此笔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 f_{H_2} 并且低 f_{O_2} 有关。

哀牢山构造带在喜马拉雅期存在大规模的剪切活动(李齐等, 2000),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马拉雅期的韧性剪切作用可能深达下地壳,在韧-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 初步结论

(1) 激光拉曼光谱分析在大坪含金石英脉石英中发现大量孤立状的具完全有序结构的石墨包裹体,其寄主矿物流体包裹体主要是纯 CO_2 包裹体和富 CO_2 包裹体。

(2) 根据石墨拉曼光谱D:O峰强度比估计大坪石墨形成于麻粒岩相变质温度条件下。

(3) 大坪石墨的结晶温度和其形成所需的物理化学条件与含金石英脉的形成环境存在显著差异,表明这些石墨是富 CO_2 流体从下地壳麻粒岩相岩石中搬运上来的。

(4) 大坪金矿喜马拉雅期的韧性剪切活动可能深达下地壳,下地壳富 CO_2 的麻粒岩相变质流体沿剪切带上升,并携带石墨微粒在闪长岩体内脆性断裂中沉淀成矿。

致谢: 本次研究野外工作得到云南元阳大坪金矿地质科的大力支持,矿区资料的收集工作得到云南省地质调查院、云南省地质矿产勘查开发局、武警

黄金部队第十三支队的大力帮助激光拉曼光谱分析工作得到中国科学院地球化学研究所拉曼光谱实验室王英老师和中山大学现代测试中心陈健老师的支持和指导,在此谨表谢忱!

注 释

- ① 中国人民武装警察部队黄金第十三支队. 1990. 云南省元阳县大坪金矿区 $V_1V_2V_3V_4$ 号矿脉勘探地质报告。

参 考 文 献

- 毕献武, 胡瑞忠, 何明友. 1997. 哀牢山金矿带主要金矿床成矿流体特征. 矿物学报, 17(4): 435~441.
- 陈晋阳, 郑海飞, 曾貽善. 2002. 高温高压下 C-O-H 流体的研究. 地质地球化学, 30(1): 91~96.
- 邓军, 杨立强, 方云, 丁式江, 王建平, 孟建芬. 2000. 胶东地区壳-幔作用与金成矿效应. 地质科学, 35(1): 60~70.
- 胡凯, Ronald W T W. 1992. 激光拉曼光谱碳质温度计——一种新的古地温测试方法. 科学通报, 37(14): 1489~1491.
- 胡瑞忠, 毕献武, Turner G, Burnard P. 1999. 哀牢山成矿带成矿流体的 He 和 Ar 同位素地球化学. 中国科学(D 辑), 29(4): 321~330.
- 胡云中, 唐尚鹤, 王海平, 等. 1995. 哀牢山金矿地质. 北京: 地质出版社, 106~250.
- 金世昌, 韩润生. 1994. 改造型矿床的成矿热液系统的地球化学特征——以元阳金矿床为例. 云南地质, 13(1): 17~22.
- 李齐, 陈文寄, 万景林, 李大明. 2000. 哀牢山-红河剪切带构造抬升和运动形式转换时间的新证据. 中国科学(D 辑), 30(6): 576~583.
- 孙晓明, 熊德信, 石贵勇, 王生伟, 翟伟. 2006. 云南大坪金矿白钨矿惰性气体同位素组成特征及其成矿意义. 岩石学报, 22(3): 725~732.
- 熊德信, 孙晓明, 石贵勇, 王生伟, 薛婷. 2006. 云南大坪金矿白钨矿微量元素、稀土元素和 Sr-Nd 同位素组成特征及其意义. 岩石学报, 22(3): 733~741.
- 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(CCSN)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.
- 余能, 金巍, 龙晓平. 2004. 麻粒岩相变质流体与麻粒岩相岩石的成因. 世界地质, 23(4): 321~325.
- 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.
- 赵凤清. 1995. 大陆深部地壳研究进展综述. 国外前寒武纪地质, 70(2): 41~48.
- Beyssac O, Rouzaud J N, Goffe B, Brunet F, Chopin C. 2002. Graphitization in a high-pressure, low-temperature metamorphic gradient: a Raman microspectroscopy and HRTEM study. Contrib Mineral Petrol, 143: 19~31.
- Beyssac O, Bollinger L, Avouac J P, Goffe B. 2004. Thermal metamorphism in the lesser Himalaya of Nepal determined from Raman spectroscopy of carbonaceous material. Earth and Planetary Science Letters, 225: 233~241.
- Bi X W, Hu R Z, He M Y. 1997. Characteristics of ore-forming fluid of three gold deposits in Ailaoshan gold mineralization belt. Acta Mineralogica Sinica, 17(4): 435~441 (in Chinese with English abstract).
- Brink H J. 2005. The evolution of the North German Basin and the metamorphism of the lower crust. International J. Earth Sci. (in press).
- Cesare B, Maineri C. 1999. Fluid-present anatexis of metapelites at El Joyazo (SE Spain): constraints from raman spectroscopy of graphite. Contrib. Mineral. Petrol., 135: 41~52.
- Chen J Y, Zheng H F, Zeng Y S. 2002. Study of C-O-H fluids under high-temperatures and high-pressures. Geology-Geochemistry, 30(1): 91~96 (in Chinese with English abstract).
- Cooper C A, Elliott R, Young R J. 2003. Investigation of the graphitic microstructure in flake and spheroidal cast irons using Raman spectroscopy. Journal of Materials Sciences, 38: 795~802.
- Deng J, Yang L Q, Fang Y, Ding S J, Wang J P, Mong J F. 2000. Crust-mantle interaction and ore-forming effect of gold ore deposits concentrated area in Jiaodong, Shandong, China. Scientia Geologica Sinica, 35(1): 60~70. (in Chinese with English abstract).
- Embey-Isztin A, Dowens H, Kempton P D, Dobosi G, Thirlwall M. 2003. Lower crustal granulite xenoliths from the Pannonian Basin, Hungary. Part 1: mineral chemistry, thermobarometry and petrology. Contrib. Mineral. Petrol., 144: 652~670.
- Farquhar J, Hauri E, Wang J H. 1999. New insights into carbon fluid chemistry and graphite precipitation: SIMS analysis of granulite facies graphite from Ponmudi, South India. Earth and Planetary Science Letters, 171: 607~621.
- Hu K, Ronald W T W. 1992. Raman spectroscopy of carbon as a geothermometer—a new ancient geothermometry method. Chinese Science Bulletin, 37(14): 1489~1491. (in Chinese).
- Hu R Z, Bi X W, et al. 1999. He and Ar isotope geochemistry of ore-forming fluid in Ailaoshan gold metallogenic belt. Science in China (series D), 29(4): 321~330 (in Chinese).
- Hu Y Z, Tang S C, Wang H P, et al. 1995. Geology of gold deposits in Ailaoshan. Beijing: Geological Publishing House, 106~250 (in Chinese with English abstract).
- Inagaki M. 2005. Natural graphite-experimental evidence for its formation and novel applications. Earth Science Frontiers, 12(1): 171~181.
- Jehlika J, Urban O, Pokony J. 2003. Raman spectroscopy of carbon and solid bitumens in sedimentary and metamorphic rocks. Spectrochimica Acta, Part A(59): 2341~2352.
- Jin S C, Han R S. 1994. Geochemistry characteristics of metallogenic hydrothermal system of the reformed deposit-taking Yuanyang gold deposit as an example. Yunnan Geology, 13(1): 17~22 (in Chinese with English abstract).
- Li Q, Chen W J, Wan J L, Li D M. 2000. A new proof for the age of the tectonic uplift and movement forms conversion in Ailaoshan-

- Red River shear zone. *Science in China (series D)*, 30(6): 576~583. (in Chinese).
- Malisa E P. 1998. Application of graphite as a geothermometer in hydrothermally altered metamorphic rocks of the Merelani-Letatema area, Mozambique Belt, northeastern Tanzania. *Journal of African Earth Sciences*, 26(2): 313~316.
- Nestler K, Dietrich D, Witke K, Rößler R, Marxa G. 2003. Thermogravimetric and raman spectroscopic investigations on different coals in comparison to dispersed anthracite found in permineralized tree fern *Psaronius* sp. *Journal of Molecular Structure*, 661/662: 357~362.
- Pasteris J D, Chou I M. 1998. Fluid-deposited graphitic inclusions in quartz: comparison between KTB (German continent deep-drilling) core samples and artificially reequilibrated natural inclusions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62 (1): 109~122.
- Santosh M, Tagawa M, Taguchi S, Yoshikura S. 2003. The Nagercoil Granulite Block, southern India: petrology, fluid inclusions and exhumation history. *Journal of Asian Earth Sciences*, 22: 131~155.
- Satish-Kumar M. 2005. Graphite-bearing CO₂-fluid inclusions in granulites: Insights on graphite precipitation and carbon isotope evolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69 (15): 3841~3856.
- Sun X M, Xiong D X, Shi G Y, Wang S W, Zhai W. 2006. Noble gas isotopic compositions of scheelites in Daping gold mine in Yunnan province, China, and their metallogenic significances. *Acta Petrologica Sinica*, 22(3): 725~732 (in Chinese with English abstract).
- Wopenker P, Pasteris J D. 1993. Structural characterization of kerogens to granulite-facies graphite: applicability of Raman microprobe spectroscopy. *American Mineralogist*, 78: 533~5573.
- Xiong D X, Sun X M, Shi G Y, Wang S W, Xie T. 2006. Trace elements, REE and Nd-Sr isotopic compositions in scheelites and their significances for the mineralization in Daping gold mine in Yunnan province, China. *Acta Petrologica Sinica*, 22(3): 733~741 (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 from HP-UHP metamorphic rocks, CCSG. *Acta Petrologica Sinica*, 21(2): 505~512 (in Chinese with English abstract).
- Yu N, Jin W, Long X P. 2004. Fluid in granulite facies and petrogenesis granulite facies. *Global Geology*, 23(4): 321~325 (in Chinese with English abstract).
- Yui T F, Huang E, Xu J. 1996. Raman spectrum of carbonaceous material: a possible metamorphic grade indicator for low-grade metamorphic rocks. *Journal of Metamorphic Geology*, 14: 115~124.
- 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 evolution, north Jiangsu Province, China. *Acta Petrologica Sinica*, 21(2): 482~488 (in Chinese with English abstract).
- Zhao F Q. 1995. A review on the progress in the research of continental deep crust. *Progress in Precambrian Research*, 70 (2): 41~48 (in Chinese).

图版说明

大坪金矿含金石英脉中石墨包裹体及激光拉曼光谱谱峰。

a₁-a₂-a₃, b₁-b₂-b₃, c₁-c₂-c₃, d₁-d₂-d₃和 e₁-e₂-e₃分别为样品04130i7、04130i8、04130j1、04130j2和04130j1中石墨包裹体反射光下和透射光下照片及其激光拉曼谱峰(d₂除外,此为放大的反射光下照片),基底矿物均为石英。

激光拉曼谱峰中,a₃、b₃、c₃、d₃显示高强度的O峰而基本未见D峰,而e₃显示微弱的D峰和高强度的O峰。

Graphite Inclusions with High Crystallinity in the Auriferous Quartz Veins from Daping Gold Deposit in Yunnan Province, China: Evidence for Involvement of Metamorphic Fluid from Granulite-Facies Lower Crust in the Mineralization

XIONG Dexin^{1,2)}, SUN Xiaoming^{1,3)}, ZHAI Wei¹⁾, SHI Guiyong¹⁾, WANG Shengwei¹⁾

1) Department of Earth Sciences, Sun Yatsen University, Guangzhou, 510275; 2) Zhaoqing University, Zhaoqing, 526061; 3) National Key Laboratory of Metallogenesis, Nanjing, 210093

Abstract

Laser Raman spectroscopy analyses found plentiful graphites solid inclusions with size of 1~5 μm in the auriferous quartz veins in Daping gold mine in Yunnan Province, China. For the sake of carrying out Daping graphite's function as an indicator of its host rock's forming condition and the source of the mineralizing fluid, the fluid inclusions in the graphite-bearing quartzes were investigated by laser raman spectroscopy and a cooling/

heating stage in this work. The result showed that The fluid inclusions in the graphite-bearing quartzes were dominated by pure CO_2 inclusions and CO_2 -enriched aqueous inclusions with a little of N_2 and without H_2 , CH_4 and CO revealed. The laser raman spectra of all the graphite inclusions showed a sharp high intensity ordered "O" peak at $1576\sim 1580\text{cm}^{-1}$ shift, but most of them didn't show a disordered "D" peak near 1355cm^{-1} shift, indicating that the graphites possess full-ordered structure and high crystallinity. Based on D:O peak intensity ratios, these graphite inclusions formed at granulite-facies metamorphic temperature, which is much higher than the homogeneous temperature ($300.0\sim 420.0^\circ\text{C}$) of the CO_2 -enriched fluid inclusions in the graphite-bearing quartzes. Types and composition of the fluid inclusions in the auriferous quartz veins confirmed that the graphite could not be precipitated directly from the ore-forming fluid. Therefore, it is suggested that the Daping graphites formed in the lower crust under granulite-facies metamorphic condition. The Ailaoshan ductile shear zone generated during Himalayan movement probably cut the crust quite deeply, and pumped a great deal of CO_2 enriched fluid, and simultaneously small grains of graphites, from the granulite-facies metamorphic basement in the lower crust. The CO_2 enriched fluid carrying high-crystallized graphites ascended along the shear zone, and finally the graphites precipitated in the brittle faults in the diorite with plentiful ore minerals. The results in this study reconfirmed that the lower crust fluid played an important role in the mineralization of Daping mine.

Key words: Auriferous quartz veins, Graphite inclusions, Laser raman spectroscopy, CO_2 -enriched fluid inclusions, Granulites-facies metamorphic basement in the lower crust, Ductile shear zone

