

陕西石梯钡矿床中流体包裹体特征及成因意义

吴胜华^{1,2} 刘家军^{1,2} 柳振江^{1,2} 翟德高^{1,2} 要梅娟^{1,2}

(1. 中国地质大学 地质过程与矿产资源国家重点实验室, 北京 100083;
2. 中国地质大学地球科学与资源学院, 北京 100083)

摘要:陕西石梯重晶石-毒重石矿床产于南秦岭早古生代大型钡成矿带中。矿石类型有重晶石矿石、毒重石矿石、重晶石-毒重石混合矿石和钡解石矿石,但以重晶石矿石为主。经显微测温表明,重晶石中流体包裹体的均一温度范围为 103.4~253.1°C(主峰值 140~160°C),盐度范围为(0.35~10.73)wt%NaCl eqv;毒重石中流体包裹体的均一温度范围为 152.8~303.7°C(主峰值 200~220°C),盐度范围为(0.18~9.73)wt%NaCl eqv;钡解石中流体包裹体的均一温度范围为 107.8~260.0°C(主峰值 160~200°C),盐度范围为(0.71~8.41)wt%NaCl eqv。经激光拉曼分析表明,在矿物流体包裹体的气相组成中,各矿物有一定差异:重晶石含一定量 N₂、H₂S 和 CH₄,毒重石含大量 CO₂ 和 N₂,而钡解石含有 CO₂、N₂ 和 CH₄。成矿流体温度相对较高、富含 CO₂ 是形成毒重石的重要条件。

关键词:重晶石-毒重石矿床;流体包裹体;石梯;陕西

中图分类号:P578.7+1

文献标志码:A

文章编号:1000-3657(2010)05-1469-11

中国是世界主要钡资源国之一,钡蕴藏量占全球钡资源量的 1/2 以上,工业储量居世界第一位^[1]。尤其在南秦岭一带,钡资源尤为丰富。在该地区的早古生代硅质岩建造中,产有近百个大、中、小型的重晶石、毒重石和重晶石-毒重石矿床,构成世界上一个极为罕见的大型钡成矿带,备受国内外学者的高度关注^[1-6]。对于该成矿带中钡矿床的成因,存在多种认识,如生物成因^[7]、海相沉积成因^[8]、海底热水(液)喷流成因^[9-12]和生物-热水沉积成因^[13]等。为了探讨重晶石与毒重石的形成条件,笔者以陕西省石梯重晶石-毒重石矿床为例,对矿床中矿物流体包裹体进行了研究。

1 陕西石梯重晶石-毒重石矿区地质背景

陕西石梯重晶石-毒重石矿床产于南秦岭早古生代大型钡成矿带中。此成矿带,北起陕西西乡富水

河,向南东经陕西紫阳、四川万源、重庆城口、陕西镇坪,进入湖北省竹山、竹溪一带,延伸长度达到 300 余千米,矿带规模大^[1]。新元古代到志留纪,南秦岭地区位于扬子地台被动大陆边缘,其南为扬子地台、其北为华北地台,该地带沉积了厚达 2000 m 的黑色页岩和硅质岩^[1]。该地区随震旦纪裂谷的发育进一步扩张,至寒武—奥陶纪已发展成相当规模的古海槽,并在南秦岭海域内基底岛弧和水下隆起的限制下,形成较典型的滞留盆地^[14]。奥陶纪晚期—志留纪早期,陕西安康茨沟—石梯—旬阳神河一带处于较深的裂陷槽中,沉积了一套富含重晶石、毒重石的含炭硅质岩系^[15]。其由深海、半深海相的类细碧角斑岩建造、硅质页岩型建造、类复理石建造组成,分布面积较大。石梯重晶石-毒重石矿床就赋存于下志留统大贵坪组下部炭质硅质岩、炭质板岩、炭质砂岩和炭硅质板岩中^[16](图 1)。

收稿日期:2009-09-02;改回日期:2009-11-05

基金项目:国家自然科学基金(40573032)、国家重点基础研究发展规划(2006CB403500)、高等学校学科创新引智计划(B07011)、长江学者和教育部创新团队发展计划项目资助。

作者简介:吴胜华,男,1982 年生,硕士生,主要从事矿床学和矿床地球化学方面的研究;E-mail:shenghuage@sina.com。

通讯作者:刘家军,E-mail:liujiajun@cugb.edu.cn。

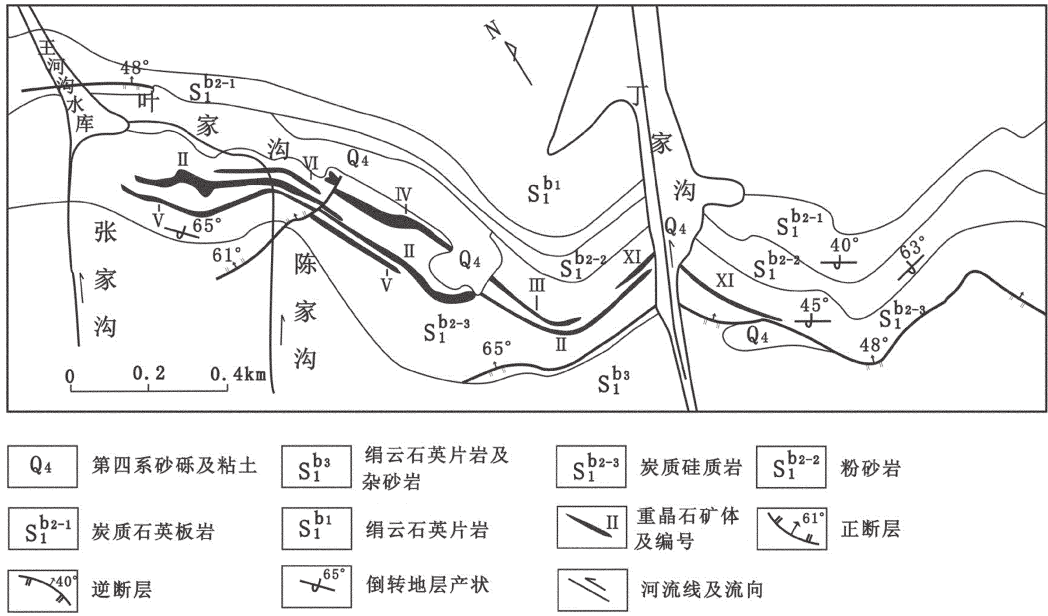


图 1 陕西石梯钡矿床矿区地质图(据徐兆和^[7],1986,略有修改)

Fig.1 Geological map of the Shiti ore district in Shaanxi

2 矿床基本特征

石梯重晶石-毒重石矿床，在空间上存在数层层状矿体。矿体呈层状、透镜状、串珠状产出(图 2~3)。矿体长度几十米到几百米不等。层状矿体与围岩发生同步褶皱。在层状重晶石矿体中常常包裹石英和钡解石透镜体。重晶石、毒重石或两者密切共生形成重晶石-毒重石混合矿石，或单独产出形成各自的矿石(重晶石矿石、毒重石矿石)。

矿石中主要矿物为重晶石、毒重石、钡解石，含少量石英、方解石、文石、钡钒云母和铝硅钡石等矿物。其中重晶石矿物颗粒呈粒状和板状，晶粒大小不等，一般 0.1~0.6 mm，玻璃光泽，三组解理；毒重石矿物颗粒呈粒状和板状，颗粒大小与重晶石相当，玻璃光泽，三组解理；钡解石为淡黄色，玻璃光泽，自形，三组完全解理，晶粒大小一般在 1.5~3 cm。矿石中也含有少量黄铁矿、闪锌矿、方铅矿、硫钒铜矿等金属硫化物。矿石结构为粒屑或砂屑等。矿石构造有块状、层状、层纹状、团块状、软变形状等(图 3)。

3 重晶石、毒重石、钡解石和石英流体包裹体研究

3.1 样品特征与测试方法

本研究中所用样品采自石梯矿区重晶石-毒重

石矿床中。重晶石矿石呈深灰色、黑色、浅绿色、灰白色，具有块状、层状、层纹状构造；毒重石矿石纯白色，块状构造；钡解石矿石淡黄色、块状构造。选取含有机质低、透明度高的样品进行包裹体片的磨制。

流体包裹体测试分析在中国地质大学(北京)地球科学与资源学院矿产与资源勘查室流体包裹体实验室完成。激光拉曼光谱仪为英国 Renishaw 公司生产的 Renishaw invia 型激光拉曼光谱仪。它由激光光源、共焦显微镜、CCD 探测器及配套控制软件组成。主要仪器性能指标:(1) 激发波长:514 nm、785 nm、空冷;(2) 光谱范围:100~4000 cm⁻¹,可连续扫描;(3) 光谱分辨率:小于 2 cm⁻¹;(4) 空间分辨率:×50 倍镜头下,横向分辨率小于 1 μm,纵向小于 2 μm;×100 倍镜头下,横向分辨率小于 0.5 μm,纵向小于 1 μm;(5) 光谱重复性:±0.2 cm⁻¹。显微冷热台为英国 Linkam 科学技术公司专用于地质包裹体测定的 MDSG600 冷/热台与德国 ZEISS 公司的偏光显微镜匹配进行地质样片、包裹体观察及测定工作,此系统可以直接观察在加温或冷冻过程中包裹体相态的连续变化过程,并能随时控制操作,记录所需参数进行分析,通过图像采集系统可以进行即时图像连续拍照、采集工作。MDSG600 冷/热台的温度控制范围为-196℃~600℃,可控的冷冻/加温速率范围为 0.01℃/min~130℃/min,精确度及稳定性在

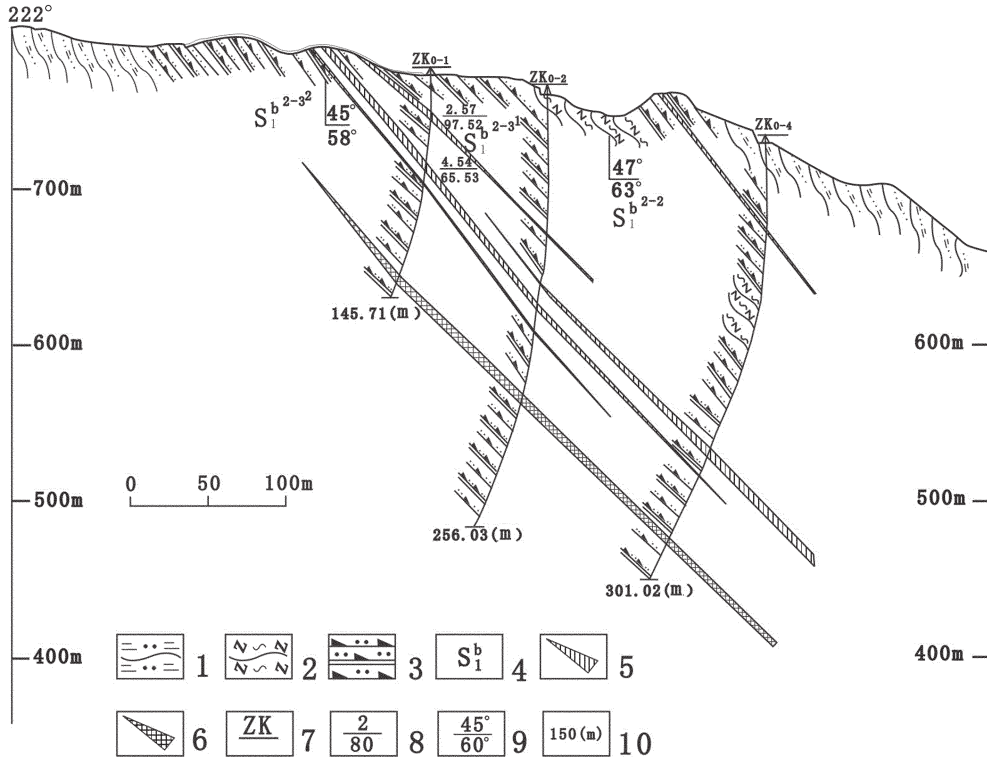


图 2 陕西石梯重晶石-毒重石矿区 0 勘探线剖面图(屈开硕提供,2008)

1—石英绢云片岩; 2—石英钠长片岩; 3—炭硅质板岩、炭质板岩和炭质砂岩; 4—地层代号; 5—重晶石矿体; 6—毒重石矿体; 7—钻井号; 8—厚度(m)/品位; 9—地层产状; 10—井深

Fig.2 Geological section along No. 0 exploration line of the Shiti barite-witherite ore district in Shaanxi

1—Sericitic quartz schist; 2—Quartz albite schist; 3—Carbonaceous siliceous slate, carbonaceous slate and carbonaceous sandstone; 4—Symbol of the strata; 5—Barite ore body; 6—Witherite ore body; 7—Serial number of drill hole; 8—Thickness (m)/grade; 9—Attitude of strata; 10—Depth of well

0.1°C之内,样品最大镜域直径 1 cm。

3.2 流体包裹体类型和特征

在透明度高(有机碳含量较低)的毒重石、重晶石、钡解石中观察到较多包裹体。原生包裹体在毒重石、钡解石中相对较多,而重晶石、石英中相对较少。矿物流体包裹体的大小集中为 3~10 μm,个别可达 30 μm。包裹体形态主要为椭圆状、次圆状和不规则状,少数为三角状。包裹体气相和液相以无色为主,气/液比为 5%~25%(室温条件下),大部分集中在 5%~10%(图 4)。

重晶石、毒重石和钡解石的流体包裹体特征和流体组分也存在差别。重晶石主要为液相、气液两相包裹体。气液两相包裹体在单颗重晶石中少于 10%,气/液体积比为 5%~15%,大部分集中在 5%~10%(同上文);以椭圆、次圆和长条状为主;切面上长轴与短轴的范围大部分在 6.5~7.5 μm,2.5~4.0 μm;液相以

H₂O 为主,根据激光拉曼分析结果(下文讨论)可知,气相组分中大部分以 H₂O 为主,含有一定量的 N₂、H₂S 和 CH₄。毒重石主要为液相、气液两相包裹体。气液两相包裹体在单个毒重石颗粒中占 10%~20%,气/液体积比为 5%~30%,大部分集中在 5%~15%(同上文);大部分以椭圆、长条状、次圆为主;切面上长轴与短轴的范围大部分在 4.5~8.5 μm,2.5~4.5 μm;这些包裹体的液相以 H₂O 为主,气相为 CO₂-N₂ 或 H₂O 两个类型(据下文激光拉曼分析结果),两类气相类型占的比例大致相同。钡解石主要为液相、气液两相包裹体。气液两相包裹体在单个钡解石颗粒中占 10%~25%,气/液体积比为 5%~15%,大部分集中在 5%~10%(同上文);大部分以椭圆、次圆和长条状为主;切面上长轴与短轴的范围大部分在 5.0~8.0 μm,3.0~4.0 μm;这些包裹体的液相以 H₂O 为主,气相为 H₂O 和 CO₂-N₂-CH₄ 两个类型

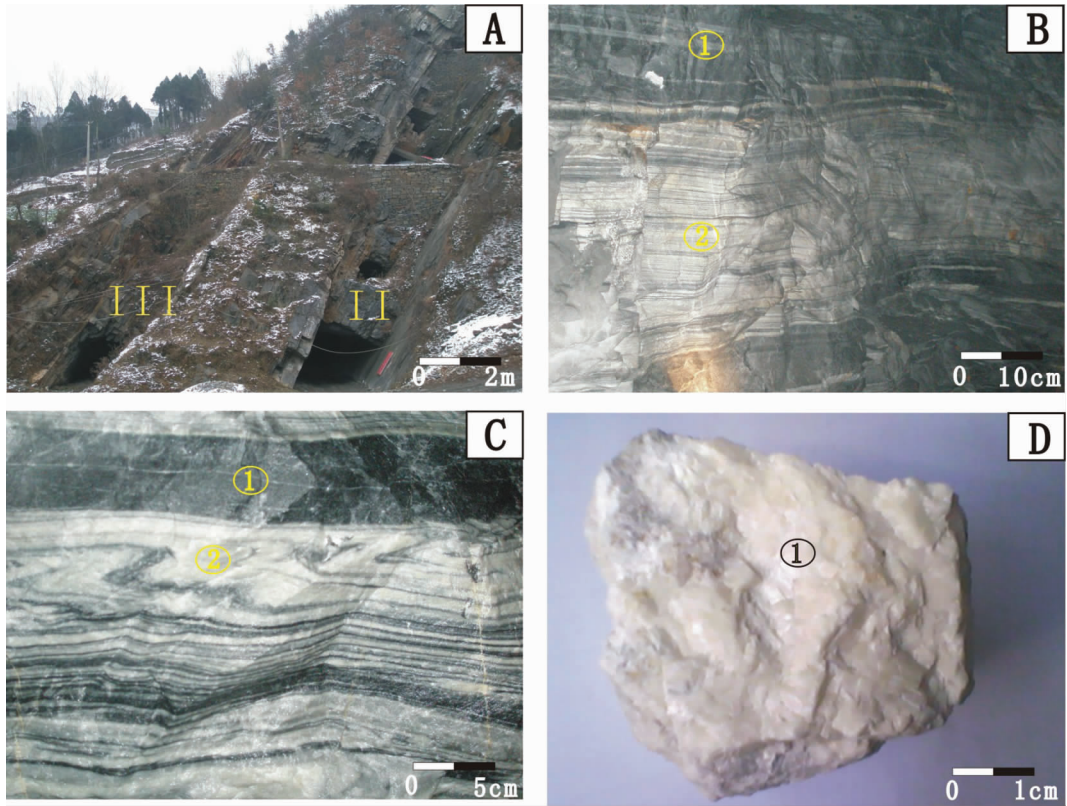


图3 石梯矿区矿体形态与矿石构造

A—II、III号重晶石矿体;B—II号矿体内部:①—黑色、浅灰色层状重晶石,②—灰白色层状重晶石、方解石和毒重石与灰黑色层状重晶石,构成条带状构造;C—重晶石与毒重石互层的矿石:①—重晶石,②—毒重石、方解石和石英;D—淡黄色粗粒块状钡解石

Fig.3 Morphology of ore body and structure of ore in the Shiti ore district

A— II, III barite ore bodies; B—Inner part of II ore body, ①—Black, grayish layered barite, ②—Grayish layered barite, calcite, witherite and black layered barite; C—Ore of barite-witherite, ①—Barite, ②—Witherite, calcite and quartz; D—Yellowish coarse-grained barytocalcite

(据下文激光拉曼分析结果)。其中大部分气液两相以 H_2O 为主。石英内发育的包裹体较少,在单个石英颗粒上只发育零星几个包裹体,气液两相的包裹体也较少。

3.3 流体包裹体均一温度特征

从表1中的结果可以看出矿区II、III和III号矿体中重晶石流体包裹体的均一温度范围为 $103.4\sim 253.1^{\circ}C$ ($n=85$), 峰值为 $140\sim 160^{\circ}C$; 毒重石的流体包裹体的均一温度范围为 $152.8\sim 303.7^{\circ}C$ ($n=43$), 峰值为 $200\sim 220^{\circ}C$; 钡解石的流体包裹体的均一温度范围为 $107.8\sim 260.0^{\circ}C$ ($n=36$), 峰值为 $160\sim 200^{\circ}C$; 石英中包裹体稀少, 其均一温度为 $121.6\sim 174.6^{\circ}C$ ($n=5$) (图5)。重晶石的流体包裹体测得的最低温度 ($103.4^{\circ}C$) 要低于毒重石的流体包裹体测得的最低温度 ($152.8^{\circ}C$)。总体特征反应了毒重石形成时的流

体温度要高于重晶石形成时的流体温度。

3.4 流体包裹体盐度特征

重晶石流体包裹体的盐度值范围为 $(0.35\sim 10.73)wt\% NaCl eqv$ ($n=72$); 毒重石流体包裹体的盐度值为 $(0.18\sim 9.73)wt\% NaCl eqv$ ($n=38$); 钡解石流体包裹体的盐度值为 $(0.71\sim 8.41)wt\% NaCl eqv$ ($n=20$); 石英流体包裹体测定的一个盐度值为 $6.88 wt\% NaCl eqv$ [18]。重晶石、毒重石和钡解石的流体包裹体的盐度的范围大致相同(表1), 但是盐度的峰值有变化, 重晶石流体包裹体的盐度峰值为 $(4\sim 6)wt\% NaCl eqv$, 而毒重石和钡解石流体包裹体盐度峰值为 $(6\sim 8)wt\% NaCl eqv$ 。重晶石和钡解石的流体包裹体的均一温度值和盐度值不相关; 毒重石的流体包裹体的均一温度值和盐度值具有相关性, 相关系数 $r=0.58$ (图5), 表明了成矿流体发生了混合作用 [19]。

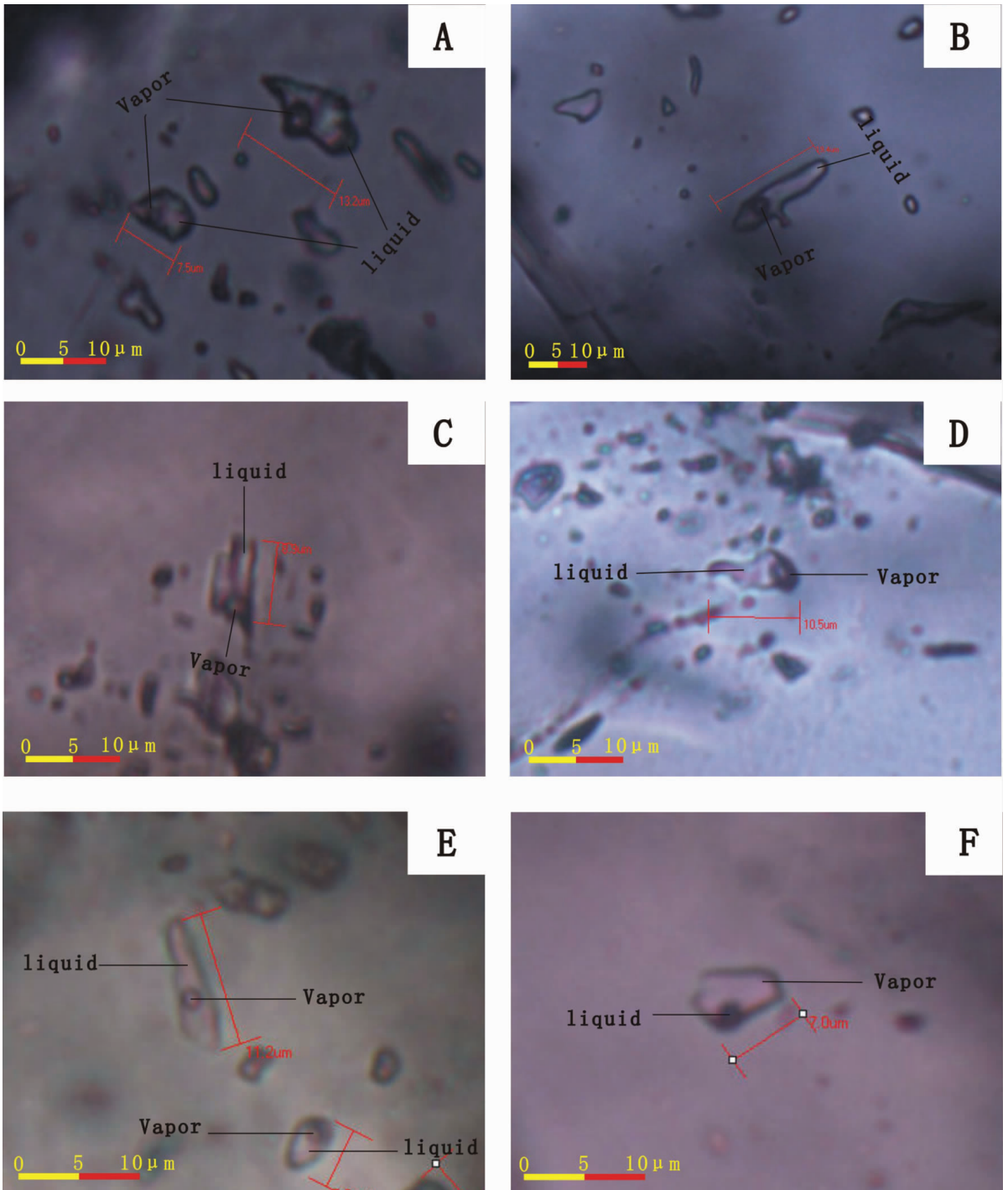


图 4 石梯矿区重晶石、毒重石、钡解石和石英流体包裹体照片

A~F: 08st-II-b-7 重晶石, 08st-III-b-12 重晶石, 05st-1-w-11 毒重石, 05st-1-w-22 毒重石、
08st-56-bc-21 钡解石, 08st-55-q-1 石英气液两相流体包裹体特征

Fig.4 Fluid inclusions in barite, witherite, barytocalcite and quartz from the Shiti ore district

Photomicrographs A~F: 08st-II-b-7 barite, 08st-III-b-12 barite, 05st-1-w-11 witherite,
05st-1-w-22 witherite, 08st-56-bc-21 barytocalcite, 08st-55-q-1 quartz two-phase fluid inclusion characteristics

总体特征反应了毒重石和钡解石形成时的流体盐度要高于重晶石形成时的流体盐度。

3.5 流体包裹体激光拉曼光谱特征

对矿床中重晶石、毒重石和钡解石矿物中的流体包裹体成分进行激光 Raman 光谱分析,结果表明,除了重晶石、毒重石和钡解石等主矿物峰外,流体包裹体气相成分含有 H_2S 、 CH_4 、 N_2 和 CO_2 的峰和液相 H_2O 、 HS^- 的峰(图 6)。如图 6 中出现的位移在 $2607\sim 2609\text{ cm}^{-1}$ 处为气相 H_2S 的特征峰; $2915\sim 2917\text{ cm}^{-1}$ 处为气相 CH_4 的特征峰; $2327\sim 2329\text{ cm}^{-1}$ 处为气相 N_2 的特征峰; $1386\sim 1387\text{ cm}^{-1}$ 处为气相 CO_2 的特征峰; $3442\sim 3447\text{ cm}^{-1}$ 处为液相 H_2O 的特征峰; $2572\sim 2580\text{ cm}^{-1}$ 处为液相 HS^- 的特征峰^[20]。

4 讨 论

4.1 重晶石和毒重石中流体成分的差异性

在矿物流体包裹体的气相组成中,各矿物有一定差异:重晶石含一定量 N_2 、 H_2S 和 CH_4 ,毒重石含大量 CO_2 和 N_2 。毒重石中流体包裹体气相中出现了 CO_2 ,重晶石流体包裹体气相中未出现 CO_2 ;而毒重石流体包裹体气相未测到 H_2S 。

在一些盆地中经常出现 H_2S 气体富集的现象^[21,22],并且细菌硫酸盐还原作用(BSR)和热化学硫酸盐还原作用(TSR)被认为是在油气田富集 H_2S 的主要原因^[23]。在相对高温环境中($>100^\circ\text{C}$),硫酸盐还原作用为非生物作用(热化学硫酸盐还原作用),并且产生 H_2S ,同时这个反应还需要裂解成因的 CH_4 等有机气体和足够量的硫酸盐存在^[24]。

前已述及,流体中高浓度的 CO_2 对于毒重石的形成是一种有利的条件。高浓度的 CO_2 说明热化学硫酸盐还原作用反应剧烈,消耗了较多的 SO_4^{2-} ,抑

制了重晶石的形成,积累了较多的 Ba^{2+} ;同时,热化学硫酸盐还原作用生产的 CO_2 ,通过水解作用生成毒重石所需要的 CO_3^{2-} 。在形成毒重石时,流体中的 H_2S 可能与一些金属离子结合形成硫化物等矿物。因此,流体包裹体中组分差异,显示出毒重石的形成可能与热化学硫酸盐还原作用(TSR)有密切联系。

4.2 重晶石和毒重石形成温度的差异性

重晶石和毒重石流体包裹体的均一温度差异较大(图 5),其中重晶石的均一温度峰值为 $140\sim 160^\circ\text{C}$,毒重石的均一温度峰值为 $200\sim 220^\circ\text{C}$ 。毒重石的形成温度高于重晶石。

笔者根据重晶石和毒重石的热力学计算(另文讨论)表明:温度对毒重石和重晶石形成也起到了一定的决定性作用。在温度高于 162°C 时,有利于毒重石形成,相反则有利于重晶石的形成(图 7)。

众所周知,温度是发生热化学硫酸盐还原作用的一个关键控制因素。Machel^[25]提出发生热化学硫酸盐还原作用的最低温度范围为 $100\sim 180^\circ\text{C}$,在此温度以下很难发生热化学硫酸盐还原作用。Worden^[26]则认为,当温度超过 140°C 时,热化学硫酸盐还原作用起到重要的作用,并认为这个温度是水溶液中硫酸盐和 CH_4 的硫酸盐还原作用的临界温度。因此,毒重石形成时较高的温度,有利于热化学硫酸盐还原作用的发生。在此过程中,热化学硫酸盐还原作用不仅消耗了大量 SO_4^{2-} ,抑制了重晶石的形成,同时也产生了大量 CO_2 ,有利于毒重石的形成。

4.3 石梯矿区重晶石-毒重石矿床成因认识

早古生代,南秦岭盆地在伸展构造体制下形成裂陷或断陷盆地,并且提供一定的热液和成矿物质^[26,27]。较多研究表明海底热液可以为盆地提供 Ba 元素^[3,28,29]。南秦岭早古生代这些热液不仅带来了丰

表 1 典型样品中流体包裹体特征及显微测温结果

Table 1 Fluid inclusions characteristics and homogenization temperatures of typical samples

样号	名称	个数	大小/ μm	气液比/%	冰点 Tm,ice/ $^\circ\text{C}$	均一温度 Th/ $^\circ\text{C}$	盐度 /(wt% NaCl eqv)
05st-1	毒重石	43	3.3~11.0	5~20	-0.1~-6.4	152.8~303.7	0.18~9.73
08st-II	重晶石	29	3.6~13.2	5~15	-0.2~-7.2	103.4~188.7	0.35~10.73
08st-III	重晶石	22	3.0~19.4	5~15	-0.3~-7.2	105.7~253.1	0.53~10.73
08st-III	重晶石	34	3.2~10.8	5~15	-0.2~-6.5	106.7~252.8	0.35~9.86
08st-56	钡解石	36	3.0~11.2	5~10	-0.4~-5.4	107.8~260.0	0.71~8.41
08st-55、56	石英	5	1.2~21.6	5~10	-4.3	121.6~174.6	6.88

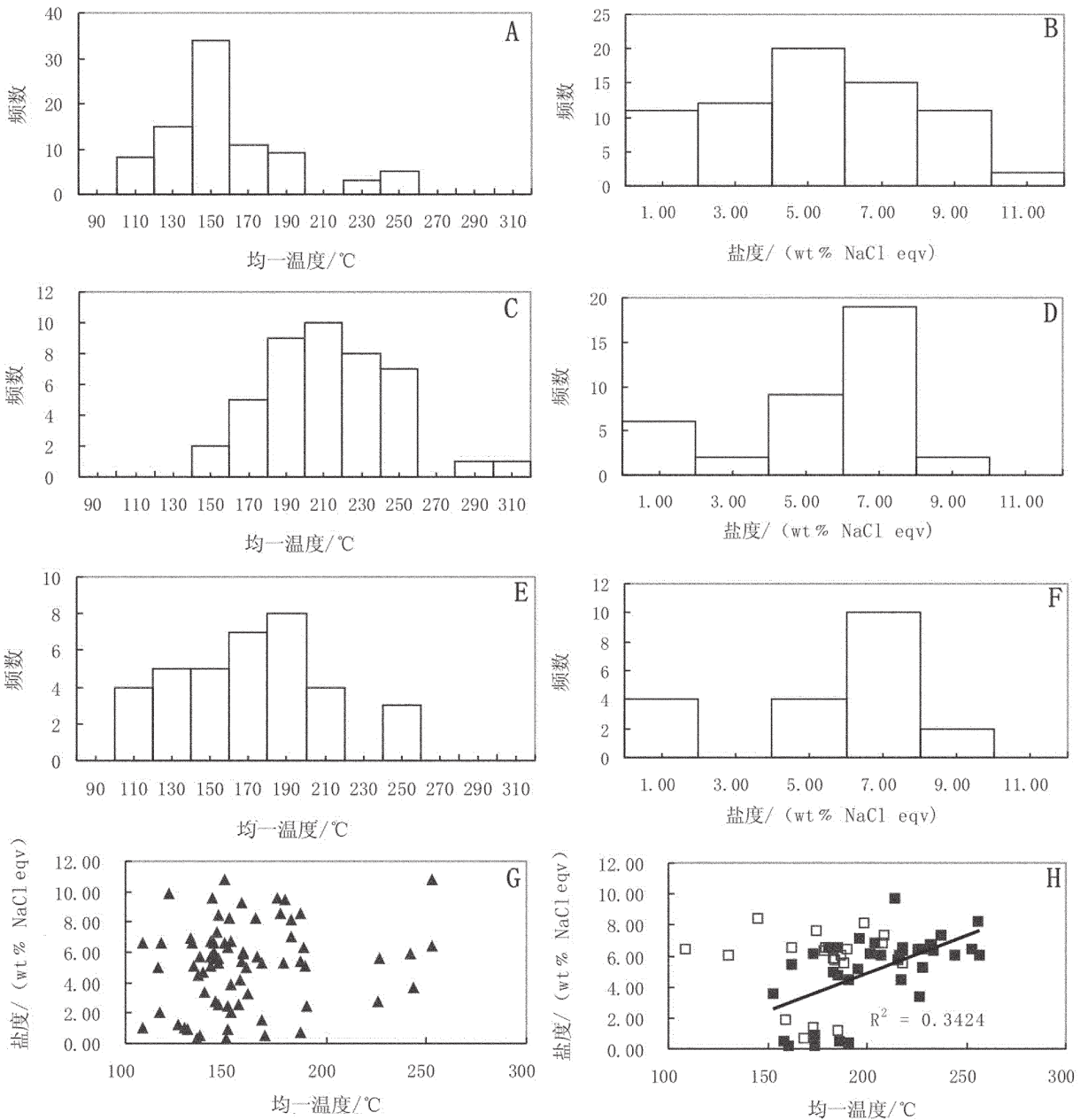


图 5 石梯矿区重晶石、毒重石、钡解石流体包裹体的均一温度和盐度直方图和散点图

A、B—重晶石流体包裹体均一温度和盐度直方图; C、D—毒重石流体包裹体均一温度和盐度直方图; E、F—钡解石流体包裹体均一温度和盐度直方图; G—重晶石流体包裹体均一温度和盐度散点图; H—为毒重石和钡解石流体包裹体均一温度和盐度散点图(其中■代表毒重石;□代表钡解石)

Fig.5 Histogram and scatter diagram showing homogenization temperature and salinity of fluid inclusions in barite, witherite and barytocalcite from the Shiti ore district

A, B—Histogram of homogenization temperature and salinity of fluid inclusions in barite; C, D—Histogram of homogenization temperature and salinity of fluid inclusions in witherite; E, F—Histogram of homogenization temperature and salinity of fluid inclusions in barytocalcite; G—Scatter diagram of homogenization temperature and salinity of fluid inclusions in barite; H—Scatter diagram of homogenization temperature and salinity of fluid inclusions in witherite and barytocalcite (■—Witherite; □—Barytocalcite)

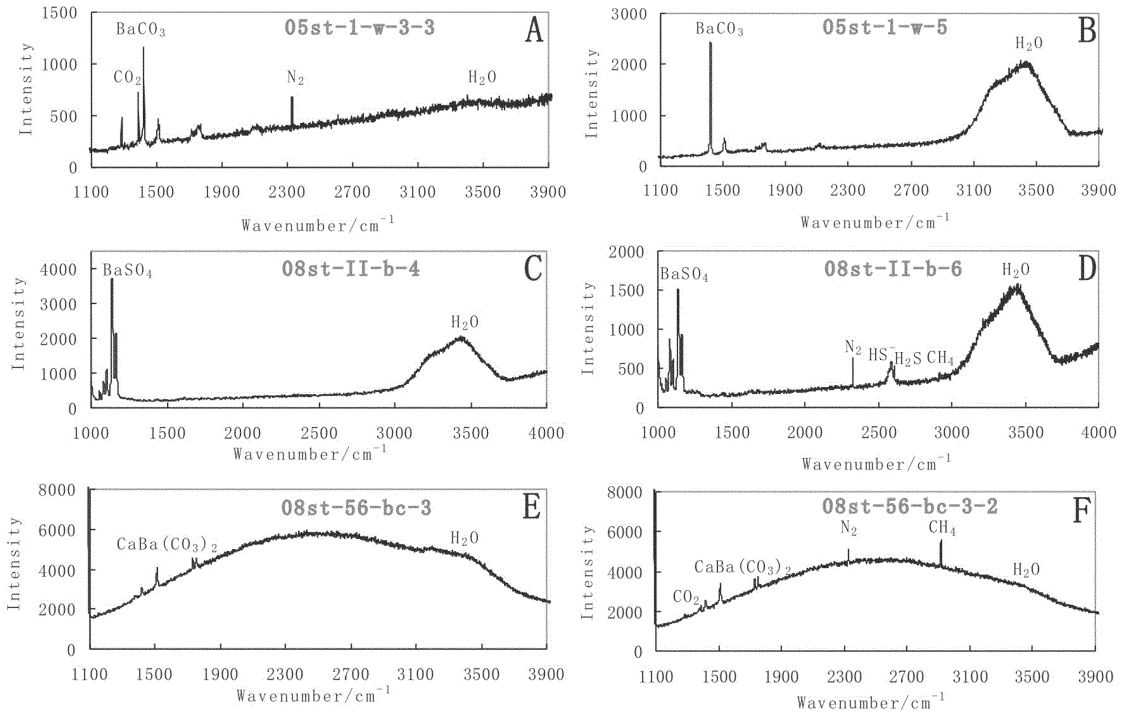


图6 石梯矿区重晶石、毒重石、钡解石流体包裹体激光拉曼分析光谱图

A、B—毒重石流体包裹体激光拉曼分析光谱曲线；C、D—重晶石流体包裹体激光拉曼分析光谱曲线；
E、F—钡解石流体包裹体激光拉曼分析光谱曲线

Fig.6 Laser Raman spectra of fluid inclusions in barite, witherite and barytocalcite from the Shiti ore body
A、B—Laser Raman spectra of fluid inclusions in witherite; C、D—Laser Raman spectra of fluid inclusions in barite;
E、F—Laser Raman spectra of fluid inclusions in barytocalcite

富的钡离子,同时带来了一定的热量。石梯重晶石-毒重石矿床的围岩大多为含有机质较高的炭质硅质岩、炭质板岩和炭质砂岩。这些上升热液流体穿过高有机质含量的沉积层,并且这些流体释放的热量可以使有机质发生裂解,产生如 CH_4 等有机气体,或这些流体带出其内的 CH_4 等有机气体(有机事件成因)。这些气体随着含 Ba^{2+} 的热液一起释放到海底,释放到海底的钡离子可以使得大量的 SO_4^{2-} 聚集,形成 BaSO_4 沉淀,以重晶石的形式沉积到海底。成矿期间,部分高温流体满足发生热化学硫酸盐还原作用的温度要求(温度高,速度快),使得 CH_4 等有机气体和硫酸盐发生热化学硫酸盐还原作用。热化学硫酸盐还原作用(TSR)消耗了硫酸盐,从而使得形成重晶石时 SO_4^{2-} 出现不足,抑制了重晶石的形成,使得较多的 Ba^{2+} 停留在水体中,为毒重石的形成提供了一个较高的 Ba^{2+} 浓度物质基础,同时为毒重石的形成提供一定的 CO_3^{2-} (热化学硫酸盐还原作用产物包括 CO_2 气体, CO_2 气体在水体中水解)。正是在

上述条件下,形成了石梯矿区大型重晶石-毒重石矿床。

5 结论

(1) 矿床中各矿物形成条件有一定差异:重晶石流体包裹体均一温度 $103.4\sim 253.1^\circ\text{C}$ 、盐度(0.35~10.73)wt% NaCl eqv, 毒重石流体包裹体均一温度 $152.8\sim 303.7^\circ\text{C}$ 、盐度(0.18~9.73)wt% NaCl eqv, 钡解石流体包裹体均一温度 $107.8\sim 260.0^\circ\text{C}$ 、盐度(0.71~8.41)wt% NaCl eqv。总体上,毒重石、钡解石形成温度、盐度要高于重晶石。

(2) 重晶石中流体包裹体气相组成,含一定量的 N_2 、 H_2S 和 CH_4 ,而毒重石则含大量 CO_2 、 N_2 ,钡解石也含有 CO_2 、 N_2 和 CH_4 。其组成差异,反映了成矿条件的变化。

(3) 流体温度较高并含一定量的 CO_2 气体是毒重石形成的重要条件,其与热化学硫酸盐还原作用(TSR)密切相关。热化学硫酸盐还原作用消耗硫酸

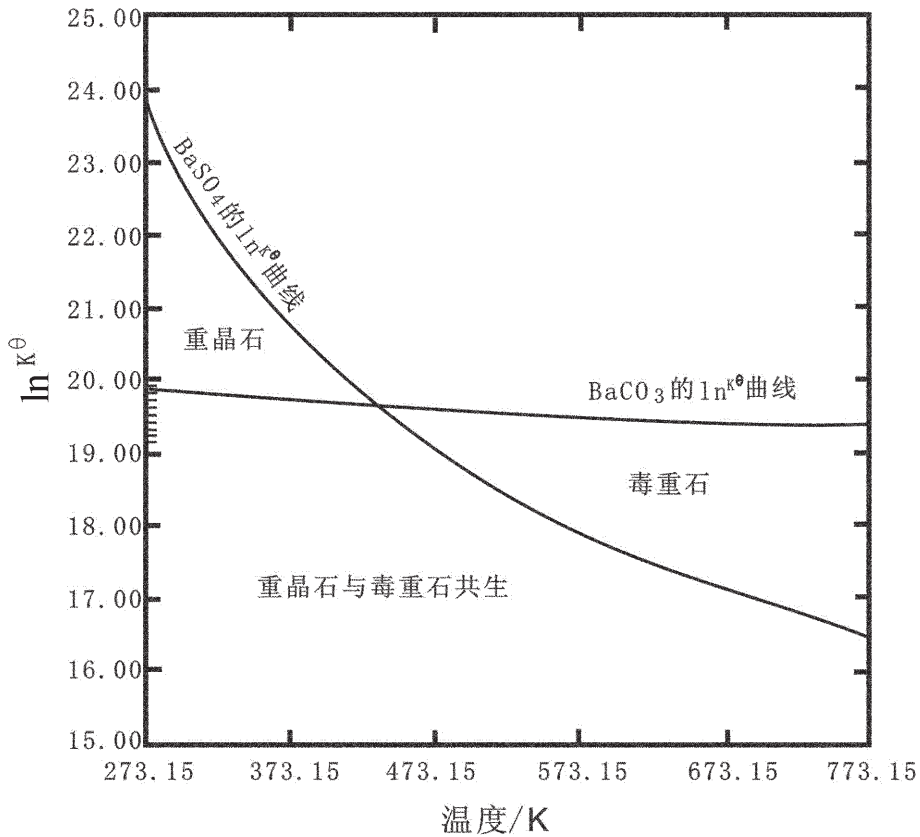


图 7 重晶石与毒重石形成时温度与平衡常数之间的关系

Fig.7 The relation between temperature and equilibrium constant during the formation of barite and witherite

盐,使得形成重晶石时 SO_4^{2-} 出现不足,抑制了重晶石的形成。

致谢:在野外和室内工作中,得到陕西地质矿产局第一地质勘查大队屈开硕总工程师、中国地质大学(北京)地球科学与资源学院流体包裹体实验室张静和刘丽老师支持和帮助,在此深表谢意。

参考文献(References):

[1] Clark S H B, Poole F G, Wang Z C. Comparison of some sediment-hosted, stratiform barite deposits in China, the United States, and India[J]. *Ore Geology Reviews*, 2004, 24:85-101.

[2] Maynard J B, Okita P M. Bedded barite deposits in the United States, Canada, Germany, and China: two major types based on tectonic setting[J]. *Economic Geology*, 1991, 86:364-376.

[3] 王忠诚, 储雪蕾. 早寒武世重晶石与毒重石的锶同位素比值[J]. *科学通报*, 1993, 38(16):1491-1492.

Wang Zhongcheng, Chu Xuelei. Early Cambrian barite and witherite's Strontium isotope ratio [J]. *Chinese Science Bulletin*, 1993, 38(16): 1491-1492(in Chinese).

[4] 刘家军, 冯彩霞, 谢徽, 等. 南秦岭毒重石-重晶石成矿带的特征与成因意义[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2004, 23(增刊):37-38.

Liu Jiajun, Feng Caixia, Xie Hui, et al. Occurrence features and genesis of witherite-barite mineralization belt in Southern Qinling [J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2004, 23 (supp.):37-38(in Chinese with English abstract).

[5] 刘家军, 柳振江, 杨艳, 等. 南秦岭大型钡成矿带有机地球化学特征与生物标志物研究[J]. *矿物岩石*, 2007, 27(3):39-49.

Liu Jiajun, Liu Zhenjiang, Yang Yan, et al. Research on the organic geochemistry and biomarkers of the large-scale barium metallogenic belt in the Southern Qinling mountains, China [J]. *Journal of Mineralogy and Petrology*, 2007, 27 (3):39-49 (in Chinese with English abstract).

[6] 刘家军, 吴胜华, 柳振江, 等. 扬子地块北缘大型钡成矿带中硫同位素组成及其意义[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2008, 27(3):269-275.

Liu Jiajun, Wu Shenghua, Liu Zhenjiang, et al. Sulfur isotopic composition and its geological significance of large barium metallogenic belt in north margins of the Yangtz block [J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2008, 27 (3):269-275 (in Chinese with English abstract).

- [7] 吕志成, 刘丛强, 刘家军, 等. 紫阳黄柏树湾和竹山文峪河毒重石矿床碳、氧及硼同位素研究[J]. 中国科学(D 辑), 2003, 33(3):223-235.
Lü Zhicheng, Liu Congqiang, Liu Jiajun, et al. Carbon, Oxygen and Boron isotopic studies of Huangboshuwan witherite deposit at Ziyang and Wenyuhe witherite deposit, China [J]. Science in China (Series D), 2003, 33(3):223-235(in Chinese).
- [8] 褚有龙. 中国重晶石矿床的成因类型 [J]. 矿床地质, 1989, 8(4): 91-96.
Chu Youlong. Barite deposits genetic type, China [J]. Mineal Deposits, 1989, 8(4):91-96(in Chinese with English abstract).
- [9] 彭军, 夏文杰, 伊海生. 湖南新晃贡溪重晶石矿床地质地球化学特征及成因分析[J]. 成都理工学院学报, 1999, 26(1):92-96.
Peng Jun, Xia Wenjie, Yin Haisheng. Geological and geochemical characteristics and analysis of genesis of the Gongxi barite deposit, Xinhuang County, Hunan Province [J]. Journal of Chengdu University of Technology, 1999, 26 (1):92-96 (in Chinese with English abstract).
- [10] 吴朝东, 杨承运, 陈其英. 新晃贡溪—天柱大河边重晶石矿床热水沉积成因探讨 [J]. 北京大学学报 (自然科学版), 1999, 36(5): 774-785.
Wu Chaodong, Yang Chengyun, Chen Qiyang. The hydrothermal sedimentary genesis of barite deposits in west Hunan and east Guizhou [J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis, 1999, 35(6): 774-785(in Chinese with English abstract).
- [11] 方维萱, 胡瑞忠, 苏文超, 等. 大河边—新晃超大型重晶石矿床地球化学特征及形成的地质背景 [J]. 岩石学报, 2002, 18(2): 247-256.
Fang Weixuan, Hu Ruizhong, Su Wenchao, et al. Geochemical characteristics of Dahebian—Gongxi superlarge barite deposits and analysis on its background of tectonic geology, China [J]. Acta Petrologica Sinica, 2002, 18(2):247-256(in Chinese with English abstract).
- [12] 夏菲, 马东升, 潘家永, 等. 贵州天柱大河边和玉屏重晶石矿床热水沉积成因的锶同位素证据 [J]. 科学通报, 2004, 49(24): 2592-2595.
Xia Fei, Ma Dongsheng, Pan Jiayong, et al. Barite deposits hydrothermal sedimentary genesis from Strontium isotope evidence Da Hebian—Yu Ping, Guizhou [J]. Chinese Science Bulletin, 2004, 49(24):2592-2595(in Chinese).
- [13] 王忠诚, 范德廉, 陈锦石. 大巴山下寒武统黑色岩系中毒重石矿床的成因讨论[J]. 地质科学, 1992, 3:237-248.
Wang Zhongcheng, Fan Delian, Chen Jinshi. Origin of witherite ore deposits in early Cambrian Dabashan black shale series [J]. Scientia Geologica Sinica, 1992, 3:237-248 (in Chinese with English abstract).
- [14] 夏学惠, 赵玉海. 秦巴地区毒重石—重晶石矿床地质及成矿远景分析[J]. 化工矿产地质, 2005, 27(4):201-202.
Xia Xuehui, Zhao Yuhai. Barolite—barite geographical characteristics and perspective of Qinba area [J]. Geology of Chemical Minerals, 2005, 27(4):201-202(in Chinese with English abstract).
- [15] 唐永忠, 侯满堂. 南秦岭古生代沉积盆地沉积—构造事件与热水沉积成矿[J]. 矿产与地质, 2006, 20(2):102-108.
Tang Yongzhong, Hou Mantang. Sedimentary—tectonic event and hydrothermal depositional mineralization in Palaeozoic sedimentary basin, South Qinling[J]. Mineral Resources and Geology, 2006, 20 (2): 102-108(in Chinese with English abstract).
- [16] 涂怀奎. 秦巴山区钡矿床分带初步研究[J]. 甘肃地质学报, 1999, 8(2):53-57.
Tu Huaikui. Study on barium deposit zonation in Qinba mountain area[J]. Acta Geologica Gansu, 1999, 8(2):53-57(in Chinese with English abstract).
- [17] 徐兆和, 王兴宝, 王邦富, 等. 陕西省安康县石梯重晶石矿床地质研究报告[R]. 陕西地质矿产局第七地质队, 1986:5.
Xu Zhaohe, Wang Xingbao, Wang Bangfu, et al. Geological Report of Barite Deposit of Shiti in Ankang County, Shaanxi Province [R]. No.7 Geological Team of Shaanxi Geology and Mineral, 1986:5(in Chinese).
- [18] 卢焕章, 范宏瑞, 倪培, 等. 流体包裹体 [M]. 北京: 科学出版社, 2004:208.
Lu Huanzhang, Fan Hongrui, Ni Pei, et al. Fluid Inclusion [M]. Beijing: Science Press, 2004:208(in Chinese).
- [19] 邓小华, 陈衍景, 姚军明, 等. 河南省洛宁县寨凹钼矿床流体包裹体研究及矿床成因[J]. 中国地质, 2008, 35(6):1250-1266.
Deng Xiaohua, Chen Yanjing, Yao Junming, et al. Fluid inclusion constraints on the origin of the Zhaiwa Mo deposit, Luoning county, Henan Province[J]. Geology in China, 2008, 35(6):1250-1266 (in Chinese with English abstract).
- [20] 徐培苍, 李如璧, 王永强, 等. 地学中的拉曼光谱 [M]. 陕西: 陕西科学技术出版社, 1996:1-176.
Xu Peicang, Li Rubi, Wang Yongqiang, et al. Raman Spectroscopy in Geosciences [M]. Shaanxi: Shaanxi Science and Technology Publishing House, 1996:1-176(in Chinese).
- [21] Machel H G, Krouse H R, Sassen R. Products and distinguishing criteria of bacterial and thermochemical sulfate reduction [J]. Applied Geochemistry, 1995, 10,373-389.
- [22] Worden R H, Smalley P C, Cross M M. The influence of rock fabric and mineralogy on thermochemical sulfate reduction: Khuff Formation, Abu Dhabi [J]. Journal of Sedimentary Research, 2000, 70(5):1210-1221.
- [23] Worden R H, Smalley P C. H₂S-producing reactions in deep carbonate gas reservoirs: Khuff Formation, Abu Dhabi[J]. Chemical Geology, 1996, 133:157-171.
- [24] Heydari E. The role of burial diagenesis in hydrocarbon destruction and H₂S accumulation, Upper Jurassic Smackover Formation, Black Creek field, Mississippi[J]. AAPG Bulletin, 1997, 81:26-45.
- [25] Machel H G. Bacterial and thermochemical sulfate reduction in diagenetic settings—old and new insights [J]. Sedimentary Geology, 2001, 140:143-175.
- [26] 唐永忠, 齐文, 刘淑文, 等. 南秦岭古生代热水沉积盆地与热水沉积成矿[J]. 中国地质, 2007, 34(6):1091-2000.

- Tang Yongzhong, Qi Wen, Liu Shuwen, et al. Paleozoic hydrothermal sedimentary basin and hydrothermal sedimentary mineralization in the Southern Qinling[J]. *Geology in China*, 2007, 34(6):1091-2000(in Chinese with English abstract).
- [27] 李文全, 黄长青, 张德义, 等. 南秦岭贵金属、多金属控矿要素与成矿演化[J]. *中国地质*, 2001, 28(6):31-38.
- Li Wenquan, Huang Changqing, Zhang Deyi, et al. Ore -controlling factors and metallogenic evolution of polymetallic and precious metal, Southern Qinling [J]. *Geology in China*, 2001, 28(6):31-38(in Chinese with English abstract).
- [28] Whitford D J, Korsch M J, Solomon M. Strontium isotope studies of barites: implications for the origin of base metal mineralization in Tasmania[J]. *Economic Geology*, 1992, 87:953-959.
- [29] Marchev P, Downes H, Thirlwall M F, et al. Small-scale variations of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotope composition of barite in the Madjarovo low-sulphidation epithermal system, SE Bulgaria: implications for sources of Sr, fluid fluxes and pathways of the ore-forming fluids [J]. *Mineralium Deposita*, 2002, 37:669-677.

Characteristics of fluid inclusions in barite, witherite and barytocalcite from the Shiti barium deposit in southern Shaanxi and their genetic significance

WU Sheng-hua^{1,2}, LIU Jia-jun^{1,2}, LIU Zhen-jiang^{1,2}, ZHAI De-gao^{1,2}, YAO Mei-juan^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Geological Processes and Mineral Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China;

2. School of the Earth Sciences and Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

Abstract: The Shiti barite-witherite deposit of Shaanxi occurs in an early Paleozoic large Ba metallogenic belt of southern Qinling region. Barite, witherite, barite-witherite and barytocalcite constitute major ore types, with barite being the main ore. Microthermometry reveals that homogeneous temperatures and salinities of fluid inclusions in barite are from 103.4°C to 253.1°C (main peak values 140~160°C) and from 0.35 wt%NaCl eqv. to 10.73wt%NaCl eqv., homogeneous temperatures and salinities of fluid inclusions in witherite are from 152°C to 303.7°C (main peak values 200~220°C) and from 0.18 wt%NaCl eqv. to 9.73wt%NaCl eqv., and homogeneous temperatures and salinities of fluid inclusions in barytocalcite are from 107.8°C to 260.0°C (main peak values 160~200°C) and from 0.71 wt%NaCl eqv to 8.41wt%NaCl eqv., respectively. Laser Raman analyses show that gas phase compositions of fluid inclusions in these minerals are somewhat different: barite contains some N₂, H₂S and CH₄, witherite contains abundant CO₂ and N₂, and barytocalcite contains some CO₂, N₂ and CH₄. The relatively high temperature and abundant CO₂ in fluids constitute conditions for witherite formation.

Key words: barite-witherite deposit; barite and witherite; fluid inclusion; Shiti in Shaanxi

About the first author: WU Sheng-hua, male, born in 1982, master candidate, mainly engages in mineral deposits and geochemistry; E-mail: shenghuage@sina.com.

About the corresponding author: LIU Jia-jun, professor; E-mail: liujiajun@cugb.edu.cn.