

https://doi.org/10.3799/dqkx.2024.044



福州寿山石矿床的流体包裹体和 H-O 同位素特征及其矿床成因意义

朱律运¹, 孟 桅¹, 杨 仲², 许 文¹, 李玉娟², 詹旭焘¹, 陈润生²

1. 福州大学紫金地质与矿业学院, 福建福州 350108

2. 福建省地质调查研究院, 福建福州 350013

摘要: 中国四大雕刻名石之一的福州寿山石是酸性火山岩与热液发生水岩反应的产物, 因此成矿流体特征是寿山石形成机理研究和建立正确成矿模式与勘查模型的关键. 对产于福州寿山地区的热液石英进行了流体包裹体测试和 H-O 同位素分析, 并利用热力学工具定量探讨了富含高岭石族矿物寿山石形成所需的条件. 用于测试的热液石英富含气液两相包裹体, 两件采自柳坪矿区的样品获得的均一温度分别为 197 °C 和 211 °C, 采自高山矿区的样品获得的均一温度为 245 °C. H-O 同位素测试获得石英中的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ 的值为 8.3‰ 和 8.4‰, $\delta\text{D}_{\text{V-SMOW}}$ 的值为 -61‰ 和 -83‰. 结合收集获得的高岭石 H-O 同位素数据, 最终推测出不同平衡温度条件下 (150 °C、200 °C、250 °C) 成矿流体的 H-O 同位素特征. 结果表明寿山石成矿流体应是岩浆水和大气降水混合的产物. 正是大气降水的加入让原来高温岩浆热液的温度、盐度、pH 值等特征变得更加适合形成黏土矿物. 而长时间发生的水岩反应有利于酸性火山岩充分蚀变, 形成种类丰富多样的寿山石. 本文进一步完善了寿山石的矿床成因模型, 同时为浅成低温热液蚀变成因的金属和非金属矿床勘查工作提供启示.

关键词: 寿山石; 流体包裹体; H-O 同位素; 流体来源; 成矿条件; 矿床学.

中图分类号: P611

文章编号: 1000-2383(2025)07-2707-13

收稿日期: 2024-01-18

Fluid Inclusions and H-O Isotopic Characterization of Shoushan Stone Deposits in Fuzhou and Its Significance for Genesis of Deposits

Zhu Lyuyun¹, Meng Wei¹, Yang Zhong², Xu Wen¹, Li Yujuan², Zhan Xutao¹, Chen Runsheng²

1. Zijin School of Geology and Mining, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China

2. Fujian Institute of Geological Survey, Fuzhou 350013, China

Abstract: As one of the four most famous carving stones in China, Shoushan stone is mainly produced in the Fuzhou volcanic basin and formed by alteration between acidic volcanic rocks and hydrothermal fluids. The characteristics of ore-forming fluid are the key to understanding the mineralization and exploration model. The hydrothermal quartz from Shoushan stone deposit was sampled for the experiment of fluid inclusions and H-O isotopes. The thermodynamic tool is also adopted to quantify the conditions for the formation of Shoushan stone containing kaolinite group minerals. All fluid inclusions in quartz consist of volatile-liquid phases. The homogenization temperatures are 197 °C and 211 °C for samples from Liuping sample, and 245 °C for that from

基金项目: 福建省科技计划项目(引导性项目)(No. 2024Y0002); 国家自然科学基金项目(No. 42273033); 福建省地质矿产勘查开发局项目(No. 闽地地任[2020]41号).

作者简介: 朱律运(1986-), 男, 博士, 副研究员, 主要从事矿床地球化学和岩矿分析测试技术研究. ORCID: 0000-0002-0135-4746. E-mail: zhulvyun@fzu.edu.cn

引用格式: 朱律运, 孟桅, 杨仲, 许文, 李玉娟, 詹旭焘, 陈润生, 2025. 福州寿山石矿床的流体包裹体和 H-O 同位素特征及其矿床成因意义. 地球科学, 50(7): 2707-2719.

Citation: Zhu Lyuyun, Meng Wei, Yang Zhong, Xu Wen, Li Yujuan, Zhan Xutao, Chen Runsheng, 2025. Fluid Inclusions and H-O Isotopic Characterization of Shoushan Stone Deposits in Fuzhou and Its Significance for Genesis of Deposits. *Earth Science*, 50(7): 2707-2719.

Gaoshan. The $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ values of quartz are 8.3‰ and 8.4‰, and the $\delta\text{D}_{\text{V-SMOW}}$ values of quartz are -61% and -83% . Combined with the H-O isotope results of kaolinite from previous research, the H-O isotope of fluid is calculated theoretically under different temperatures (150 °C, 200 °C and 250 °C), which demonstrates that the ore-forming fluid is a mixture of magmatic and meteoric water. By the addition of meteoric water, the temperature, salinity and pH of magmatic-hydrothermal fluids, hydrothermal fluids are made more suitable for the formation of clay minerals. Then, the long-term water-rock reaction leads to the sufficient alternation of acidic volcanic rocks, forming a variety of Shoushan stones. This study improves the mineralization model of Shoushan stone and provides insights into the exploration of metallic and non-metallic deposits caused by epithermal hydrothermal alteration.

Key words: Shoushan stone; fluid inclusion; H-O isotope; fluid source; mineralization condition; ore deposit.

0 引言

寿山石主要产于福建省福州火山盆地北部的寿山地区,是我国著名的传统工艺石雕原材料,被誉为中国“四大印章石”之一(汤德平和郑宗坦,1999;陈涛等,2008)。福州火山盆地作为福建东部晚中生代最重要的火山喷发盆地之一,内部发育众多的火山机构并叠加了火山断裂构造,从而在盆地内部构成了大量的岩浆-热液循环体系(Li *et al.*, 2022)。在中生代长期频繁的火山-侵入岩浆-热液活动驱动下,盆地中的酸性火山岩发生大规模和长时间的水岩反应,从而形成种类丰富的寿山石及工业级叶蜡石矿床(叶孔凯,2019;叶泽富等,2022)。

作为岩浆-热液循环体系中水岩反应的产物,寿山石主要见于火山盆地内小溪组火山岩的火山环状或放射状断裂中,其围岩多为流纹质火山岩或次火山岩(高天钧等,1997;林敏,2017)。这些酸性火山岩的斑晶主要由钾长石和石英组成,而长石类矿物在高温热液的作用下,会蚀变形成多种类型的黏土矿物(Simmons *et al.*, 2000; Xiao *et al.*, 2022)。有学者研究浅成低温热液矿床认为,在成矿热液作用下酸性火山围岩中的钾长石会蚀变生成类似矿物,例如上杭县紫金山铜金矿大量发育的明矾石(Pan *et al.*, 2019)。前人依据黏土矿物组成的变化,通常将寿山石分为高岭石型、地开石型、叶蜡石型和伊利石型(武新逢和崔文元,1999;李玉娟,2018)。从矿物化学成分上来说,高岭石、地开石、珍珠陶石、埃洛石的理想化学式均为 $\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4$,它们在结构单元层上是一致的,只是在层堆叠、层间以及晶体延伸的几何形态存在不同,但均归入高岭石族矿物(Al Ani *et al.*, 2008)。除了依据矿物组成分类外,前人还依据寿山石产出状态分类,例如田坑石、水坑石、山坑石等;传统寿山石根据地理产地分类,例如高山石、柳坪石、峨嵋石等(汤德平等,2012)。本次采集寿山地区的高山和柳坪样品相对富

含高岭石和地开石,是探讨相关类型寿山石成因及其水岩反应的典型样品。针对目前寿山石的流体包裹体研究相对薄弱的情况,特别是其形成的具体物理化学条件缺乏定量计算分析,制约了寿山石形成机理的深入研究与找矿勘查工作,亟待开展系统的流体包裹体分析与热力学模拟计算工作以便更好地约束成矿流体特征并示踪其成矿过程,完善相关矿种的成矿模式与找矿勘查模型。

本文对采集的热液石英开展了一系列实验和研究,包括岩相学观察、流体包裹体测温和 H-O 同位素测试等。具体而言,在进行偏光显微镜岩相和矿物观察的基础上,通过流体包裹体实测获得成矿流体温度、盐度等特征。系统收集前人黏土矿物 H-O 同位素的测试数据,利用同位素分馏的原理对成矿流体 H-O 同位素特征进行计算,从而对流体的来源进行了讨论。再利用热力学工具对矿物反应的平衡常数进行计算,对寿山石形成所需的物理化学条件进行了有效限定。基于以上成果,本研究明确了富含高岭石族矿物寿山石的形成条件,系统完善了寿山石矿床成因模型,同时也可蚀变类型相同的非金属矿床、或高硫型浅成低温热液金属矿床的勘查工作提供参考。

1 区域地质背景

中生代期间华南板块内发生了大规模火山活动,在现今的东南沿海地区形成了一系列的火山盆地(图 1),这些中生代火山岩通常以酸性岩浆岩为主,中基性岩浆岩的比例较少(Zhou and Li, 2000)。现有火山机构调查已经表明,仅晚中生代就存在有晚三叠世-早侏罗世、晚侏罗世以及白垩纪等多次沉积-喷发旋回(余明刚等,2021),这样高频次的沉积-喷发旋回为火山及其热液作用成矿提供了便利条件,在福建省境内形成了多个大型工业级叶蜡石矿(图 1)。就寿山地区而言,探明的大型工

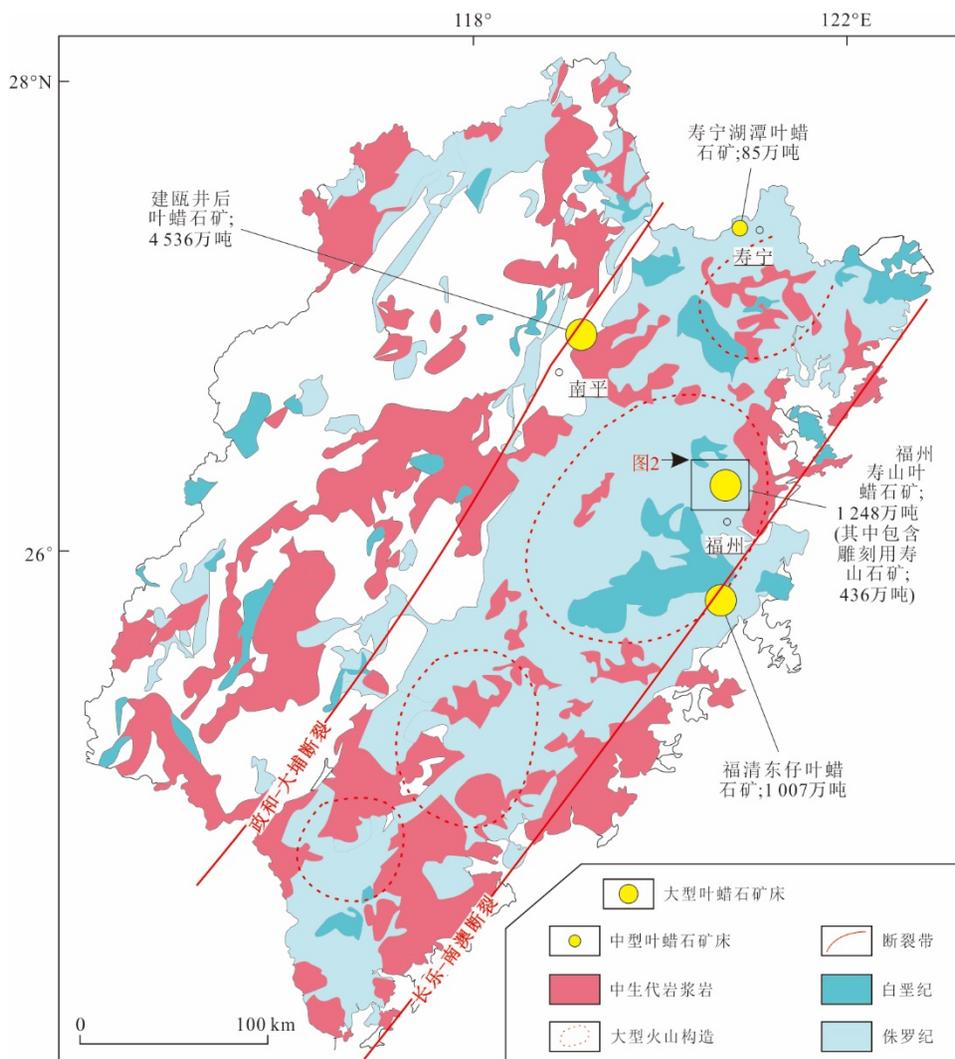


图1 福建省火山盆地和叶蜡石矿床分布

Fig.1 Distribution of volcanic basin and pyrophyllite deposits in Fujian Province

据Li *et al.* (2022)、叶泽富等(2022)修改

业级叶蜡石矿床的储量累计已经超过了1 248万吨,并存在大量可用于工艺美术雕刻的高品质寿山石(陈润生和李玉娟,2017).作为寿山石的原产地,福州寿山地区是进行寿山石和工业级叶蜡石矿非金属矿典型矿床研究的绝佳场所.

2 矿区地质及样品情况

福州火山喷发盆地位于华南火山活动带东南沿海中生代火山断陷带的中段(图1),面积约220 km²,总体呈北东向展布(图2)(李玉娟,2005;林敏,2017).盆地上覆岩石地层主要为早白垩世小溪组火山岩,下伏岩石地层主要为晚侏罗世南园组火山岩;其中小溪组火山岩与寿山石成矿密切相关,特别是浅灰(白)色流纹质(含角砾)

晶屑凝灰岩、流纹质(含角砾)晶屑熔结凝灰岩通常是有利于寿山石矿形成的围岩(林敏,2011).

火山盆地内存在大量的寿山石和叶蜡石矿区(图2),前人根据不同的火山构造(机构)和产出的位置,将寿山石矿划分为峨嵋、柳坪、高山、剃刀山、旗山、黄巢山等矿区(高天钧等,1997).柳坪和高山矿区均是盆地中出产高品质寿山石最为密集的矿区,特别是高山矿区西北侧到坑头出产的高山石具有上好的品质(李玉娟等,2022).已有地质调查表明,柳坪石和高山石多发育于火山的放射状或环状断裂中,主要受火山断裂控制(图2).矿区内的矿脉多具张扭性,断续延伸可达几十米或百米以上,呈细脉状、脉状或透镜状产出,与热液作用关系密切(高天钧等,1997).

因此本文选取柳坪和高山矿区作为研究寿山



图3 福州寿山柳坪和高山地区野外地质及蚀变特征

Fig.3 Field geology and alteration characteristics of the Liuping and Gaoshan areas in Shoushan area, Fuzhou
 a. 柳坪矿区晶屑凝灰岩; b. 高山矿区晶屑凝灰岩; c. 柳坪矿区热液石英脉侵入晶屑凝灰岩; d. 高山矿区晶屑凝灰岩发生地开石化. Qz. 石英; Di. 地开石

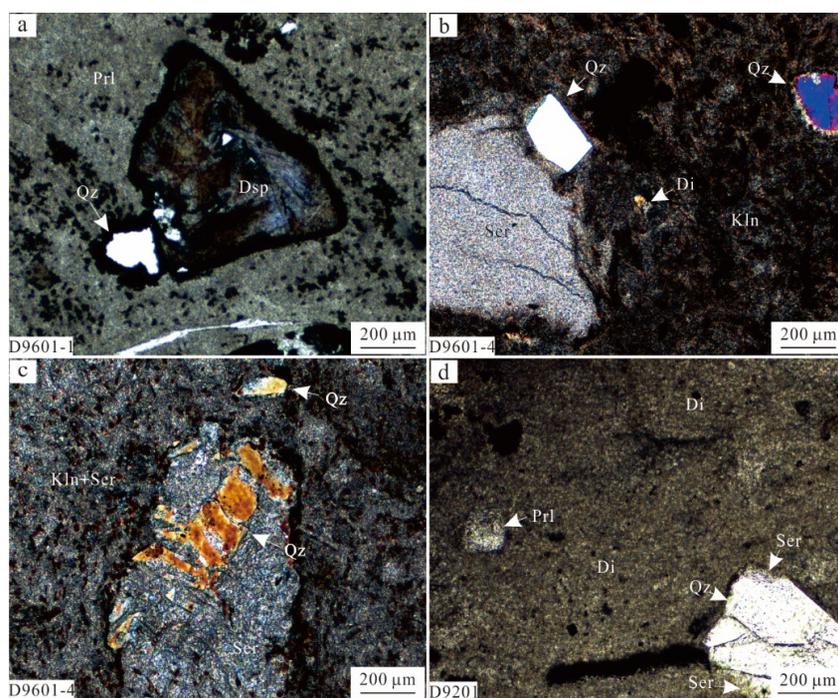


图4 柳坪地区(a~c)和高山地区(d)矿物显微照片

Fig.4 Micrographs of mineralogical assemblage in collected samples from Liuping area (a~c) and Gaoshan area (d)
 a. 叶蜡石+硬水铝石+石英; b. 绢云母+地开石+石英; c. 绢云母+高岭石+石英; d. 绢云母+地开石+硬水铝石+石英. Qz. 石英; Prl. 叶蜡石; Di. 地开石; Dsp. 硬水铝石; Kln. 高岭石; Ser. 绢云母

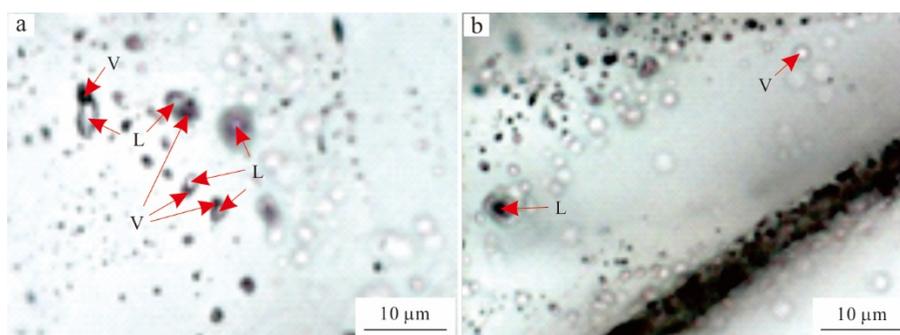


图 5 寿山地区石英流体包裹体显微照片

Fig.5 Micrographs of fluid inclusions in quartz from the Shoushan area

V. 气相, L. 液相

表 1 寿山地区石英中流体包裹体的显微温度结果

Table 1 Microthermometric results of fluid inclusion in quartz from the Shoushan area

样品号	采样地	矿物	气相百分比 (%)	大小 ($\mu\text{m} \times \mu\text{m}$)	冰点温度 $T_{\text{mi}}(^{\circ}\text{C})$	均一温度 $T_{\text{h}}(^{\circ}\text{C})$	盐度 $W(\%)$	密度 $\rho(\text{g}/\text{cm}^3)$
D9601-4	柳坪	石英	5	8×4	-1.3	213.4	2.26	1.46
			5	6×4	-1.4	209.1	2.42	1.40
			10	10×6	-1.1	211.5	1.92	1.44
			5	8×4	-2.6	174.4	4.33	0.93
			10	20×10	-1.7	178.6	2.91	0.99
D9601-1	柳坪	石英	10	8×10	-1.2	196.8	2.09	1.23
			5	8×8	-1	211.6	1.75	1.44
			10	6×8	-1.3	216.5	2.26	1.51
			10	8×8	-0.8	198.8	1.42	1.26
			5	6×6	-0.5	212.9	0.90	1.47
			10	6×10	-0.6	220.8	1.07	1.58
D9201	高山	石英	10	6×12	-1	235.8	1.75	1.82
			10	6×14	-1.2	253.3	2.09	2.11

在岩相学观察的基础上,选取柳坪矿区样品(编号 D9601-1、D9601-4)和高山矿区样品(编号 D9201)进行流体包裹体测温实验.测温所用的仪器设备如下:偏光显微镜 Axio Skop40、冷热台 Linkam THMSG600(测温范围 $-195\sim 600^{\circ}\text{C}$).测温方法采用“均一法”,即在详细观察和辨认包裹体中含流体的各种物相(固相、气相、液相)基础上,在冷热台内进行升温或冷冻,并测量包裹体瞬间相变化的均一温度.测试前,用人造纯 H_2O 包裹体(国际标样)进行系统校正,测量误差为 $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$.实验前观察发现,本次研究的主要对象是气液两相包裹体(I型).对其进行温度测试的流程为:首先,迅速将温度降到 -80°C ,让流体相全部凝固时再缓慢升温,当包裹体内最后一个冰晶消失时,记录下冰点温度($T_{\text{mi}},^{\circ}\text{C}$);而后继续

升温至包裹体内两相均一时(先高速率再低速率),记录下两相包裹体的均一温度($T_{\text{h}},^{\circ}\text{C}$).在本轮测温工作结束后,待温度降到接近常温时,开始下一轮包裹体测温.最终获得的流体包裹体冰点温度(T_{mi})和均一温度(T_{h})汇总于表 1.

3.2 H-O 同位素测试

本次研究对采自柳坪和高山矿区的石英样品进行了 H-O 同位素测试分析,相关测试工作在中国冶金地质总局山东局测试中心完成,具体方法和结果如下.

(1)氢同位素分析:先采用加热脱气法去除水,而后将试样置于石英管中进行测试,加热温度一般控制在 200°C 左右,脱气时间一般在 4 h 以上.然后逐渐升温使包裹体破裂,提取石英包裹体中的水.使之与金属锌发生还原反应生成供质谱分析用的

H₂气样.H₂在高纯氦气流的带动下进入MAT253质谱仪进行分析.测量结果采用V-SMOW国际标准进行标准化,记为 δD_{V-SMOW} ,分析精密度为 $\pm 2\%$.

(2)氧同位素分析:试样在干氮气氛下引入反应管,加热至150~200 °C,脱气2 h,然后在(500 \pm 50)°C下与BrF₅反应12 h左右,产生的氧气通过与炽热(700~800 °C)的光谱纯石墨棒反应生成供质谱分析用的CO₂气样,并用冷冻法收集CO₂.之后使用MAT253气体同位素质谱仪分析样品的氧同位素组成,测量结果采用V-SMOW国际标准进行标准化,记为 $\delta^{18}O_{V-SMOW}$,分析精密度为 $\pm 0.2\%$.

通过实验测试,最终获得的柳坪矿区石英 $\delta^{18}O_{V-SMOW}$ 值为8.3‰、 δD_{V-SMOW} 值为-61‰,高山矿区石英 $\delta^{18}O_{V-SMOW}$ 值为8.4‰、 δD_{V-SMOW} 值为-83‰.

4 讨论

4.1 流体包裹体特征对热液性质的指示

热液石英脉作为热液活动的直接产物,其包含的流体包裹体可以记录成矿热液的部分物理化学参数.因此对柳坪和高山两地的石英包裹体进行分析,是了解寿山石成矿条件的有效途径之一.柳坪和高山两地的石英包裹体均为气液相水溶液,测温数据结果显示其大体具有正态分布特征(图6a),测试的3个样品均一温度的加权平均值分别为:197.4 °C(柳坪D9601-4)、210.9 °C(柳坪D9601-1)和244.6 °C(高山D9201).因此相对于柳坪矿区而言,高山矿区的蚀变作用发生在更高温度条件下(表1),但两地大体都是处于浅层低温环境,在热液的长期作用下引发围岩蚀变.

在测得包裹体相关特征参数之后,利用前人成熟的方法可对流体包裹体的盐度(Bodnar, 1993)和密度(刘斌和段光贤,1987)进行计算,获

得的结果见表1.流体包裹体测得的冰点温度变化范围为-2.6~-0.5 °C,其对应的流体盐度(NaCl_{eq})范围应为0.90%~4.33%,总体呈近正态分布特征(图6b),主要集中在1.5%~2.5%,加权平均值为2.25%,因此热液具有低盐度的特征.流体包裹体的密度变化范围为1.23~2.11 g/cm³,呈近正态分布特征,主要集中在1.40~1.60 g/cm³,加权平均值为1.35 g/cm³(图6c).与柳坪矿区的包裹体密度(0.94~1.58 g/cm³)相比,高山矿区的包裹体具有更高的密度(1.83~2.11 g/cm³).总体而言福州寿山石成矿的较高温的热液比较低温的热液具有更高的密度.

综合流体包裹体温度、盐度和密度的变化特征,笔者认为蚀变热液存在外来水的混入,也就意味着福州寿山盆地内火山机构内的岩浆热液并不是封闭演化.考虑到寿山石形成于相对浅层的低温环境,那么火山机构的断裂构造为外来流体提供了有效的通道.

4.2 H-O同位素对热液来源的指示

寿山石的形成与热液蚀变作用密切相关,利用氢、氧同位素可以对热液来源进行有效示踪(郑义, 2022).本次对在寿山柳坪与高山矿区采集的两个样品测试获得 $\delta^{18}O_{V-SMOW}$ 的值为8.3‰和8.4‰, δD_{V-SMOW} 值为-61‰和-83‰.测试获得的氧同位素相对集中,而氢同位素变化较大.这可能是因为石英由SiO₂组成并不直接含有氢,氢同位素主要受控于其包含的流体包裹体.也就是说,测试获得的氧同位素的值应该是石英矿物与热液平衡的结果,而氢同位素的结果更可能反映了包裹体中水的特征.考虑到黏土矿物具有羟基,并且自身是长期水岩相互作用的产物,因此蚀变成因的黏土矿物也会记录流体的H-O同位素信息(Zhu *et al.*, 2019).如图7所示,前人测试的福建寿山地区及其周边不同成

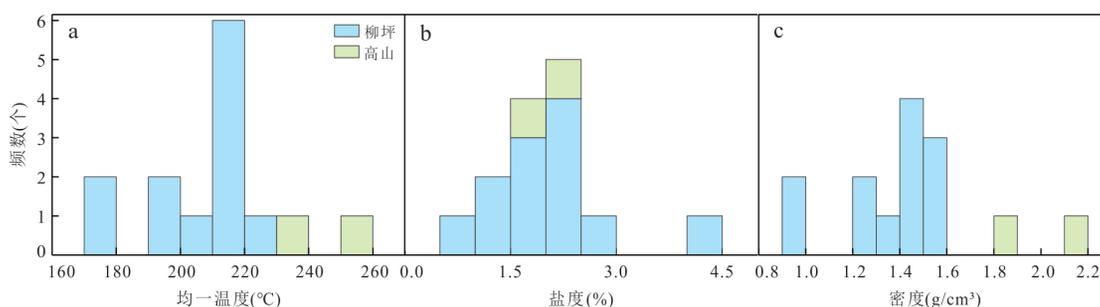


图6 石英中流体包裹体的(a)均一温度、(b)盐度和(c)密度的直方图

Fig.6 Histogram of (a) homogenization temperatures, (b) salinity and (c) density for fluid inclusions in quartz

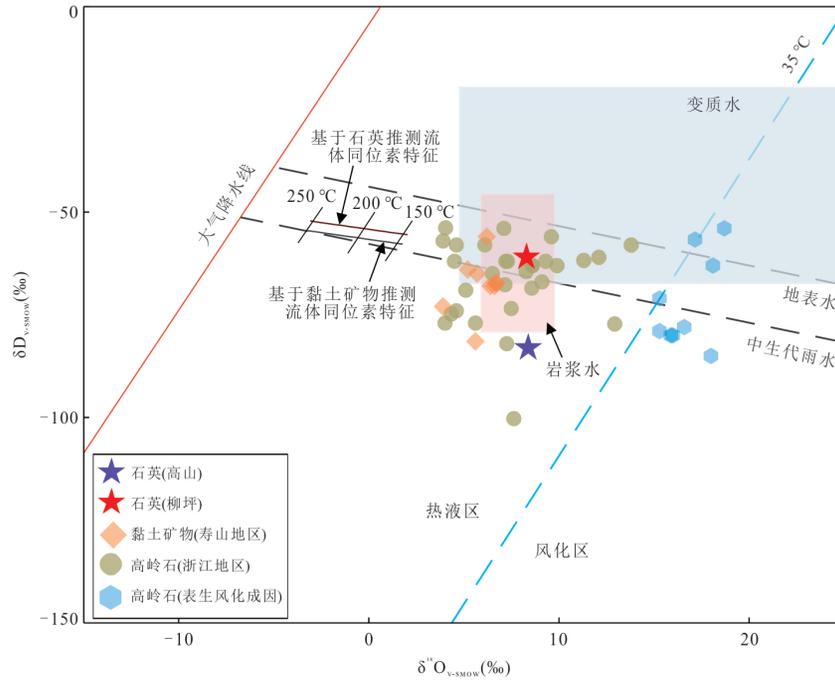


图 7 福建寿山地区和浙江地区黏土矿物氢-氧同位素组成

Fig.7 The H-O isotopes of clay minerals from Shoushan and other areas in Zhejiang and Fujian provinces
据徐步台(1991)、Taylor(1997)修改

表 2 福州寿山地区不同矿物的氢氧同位素

Table 2 The H-O isotopes of various minerals from Shoushan area, Fuzhou

序号	采样位置	矿物名称	$\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}(\text{‰})$	$\delta\text{D}_{\text{V-SMOW}}(\text{‰})$	数据来源
1	柳坪	石英	8.3	-61	本文
2	高山	石英	8.4	-83.1	
		平均值	8.3	-72.1	
3	旗降	地开石	5.6	-81.5	杨献忠等,1993
4	高山	地开石	6.7	-67.3	杨献忠等,1993
5	高山	地开石	3.9	-73	董晋琨,2008
6	旗降	高岭石	6.2	-56	董晋琨,2008
7			6.6	-68	
8			6.4	-68	
9	寿山	地开石	5.2	-64	甘怡绚,2001
10			5.7	-65	
11			6.7	-67.3	陈鹤年等,1988
		平均值	5.9	-67.8	

因的黏土矿物的氢-氧同位素组成,结果表明蚀变成因的黏土矿物 $\delta^{18}\text{O}$ 的值要比表生成因的黏土矿物低很多,但不同成因的氢同位素的值相对重叠,没有显著变化(表 2)。

本次研究分别利用石英和蚀变成因黏土矿物的 H-O 同位素平均值(依次为 -72.1‰ 、 8.3‰ 和 -67.8‰ 、 5.9‰)计算了不同温度条件下($100\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $250\text{ }^\circ\text{C}$)与矿物平衡的流体的 H-O 同位素

特征.基于石英和黏土矿物计算获得的流体的 H-O 同位素变化线十分接近(图 7),均落入中生代降水和岩浆水的中间区域.因此,诱发蚀变作用的热液应该是由岩浆水混合外来大气降水形成,在深部岩浆的热驱动下发生长期的水-岩相互作用并形成寿山石.综合流体包裹体变化特征和 H-O 同位素变化趋势,笔者认为蚀变热液存在外来水的混入,也就意味着福州寿山盆地内火山机

表 3 不同温压条件下蚀变反应的平衡常数
Table 3 Equilibrium constants of alteration reactions in different temperature and pressure conditions

反应方程	lg K					
	T=215 °C		T=300 °C		T=400 °C	
	Pa	300×10 ⁵	Pa	130×10 ⁵	Pa	300×10 ⁵
NaAlSi ₃ O ₈ +K ⁺ =KAlSi ₃ O ₈ +Na ⁺ (钠长石)	1.29	1.30	0.98	0.99	0.92	0.92
3KAlSi ₃ O ₈ +2H ⁺ =KAl ₂ [AlSi ₃ O ₁₀](OH) ₂ +6SiO ₂ +2K ⁺ (钾长石)	7.93	7.99	7.44	7.51	7.13	7.13
3NaAlSi ₃ O ₈ +K ⁺ +2H ⁺ =KAl ₂ [AlSi ₃ O ₁₀](OH) ₂ +6SiO ₂ +3Na ⁺ (钠长石)	11.81	11.88	10.37	10.47	9.88	9.88
2KAl ₂ [AlSi ₃ O ₁₀](OH) ₂ +2H ⁺ +3H ₂ O=3Al ₂ [Si ₂ O ₇](OH) ₄ +2K ⁺ (绢云母)	4.15	4.20	3.30	3.38	2.62	2.62
KAl ₂ [AlSi ₃ O ₁₀](OH) ₂ +Na ⁺ =NaAl ₂ [AlSi ₃ O ₁₀](OH) ₂ +K ⁺ (钠云母)	-1.96	-1.97	-1.58	-1.59	-1.47	-1.47
3NaAlSi ₃ O ₈ +2H ⁺ =NaAl ₂ [AlSi ₃ O ₁₀](OH) ₂ +6SiO ₂ +2Na ⁺ (钠长石)	9.85	9.91	8.79	8.87	8.40	8.40
2NaAl ₂ [AlSi ₃ O ₁₀](OH) ₂ +2H ⁺ +3H ₂ O=3Al ₂ [Si ₂ O ₇](OH) ₄ +2Na ⁺ (钠云母)	8.07	8.13	6.47	6.57	5.57	5.57

构内的岩浆热液并不是封闭演化. 考虑到寿山石形成于相对浅层的低温环境, 那么火山机构的断裂构造可以为外来流体提供有效的通道.

4.3 矿物蚀变研究对寿山石形成过程的指示

李玉娟(2005)对高山原生矿石进行研究, 在其中发现了大量珍珠陶石. 陈涛等(2008)对福建寿山高山桃花石开展研究, 结果表明该品种的寿山石基质含有地开石. 考虑到珍珠陶石、地开石和高岭石均为高岭石族矿物, 定量探讨形成高岭石族矿物所需条件, 将有助于理解和完善寿山石的成矿模型.

根据酸性喷出岩的矿物特征, 综合前人对蚀变过程反应的认识 (Zhang and Zhang, 2020; Hedenquist *et al.*, 2022), 假定蚀变以生成高岭石为主, 可能存在的水岩反应主要有 7 个化学反应方程式 (表 3). 寿山石基本形成于浅层环境, 流纹岩密度为 $2.5\sim 3.2\text{ g/cm}^3$, 如果上覆岩石密度按 3.0 g/cm^3 进行计算, 地下 500 m 深度的压力约为 $130\times 10^5\text{ Pa}$, 地下 1 000 m 对应的压力约为 $300\times 10^5\text{ Pa}$. 考虑到岩浆热液开始具有较高温度, 可达 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 以上, 而浅层压力下叶蜡石的形成温度约在 $215\text{ }^\circ\text{C}$ 附近. 于是利用 SUPCRT92 软件 (Johnson *et al.*, 1992), 分别计算了不同深度压力 ($130\times 10^5\text{ Pa}$ 、 $300\times 10^5\text{ Pa}$) 和不同温度 ($215\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $400\text{ }^\circ\text{C}$) 条件下, 这 7 个化学反应的平衡常数 ($\lg K$). 基于计算获得的结果, 便可以相对定量地分析水岩反应发生所需要的物理化学条件.

当压力设置为 $130\times 10^5\text{ Pa}$ 和 $300\times 10^5\text{ Pa}$ 时, 计算获得的平衡常数 ($\lg K$) 的值变化不大. 相比之下, 温度的变化更能引起平衡常数的变化; 也就是说在浅层环境中, 深度带来的压力变化对反应的影响没有温度明显, 需要重点关注温度变化对寿山石形成的影响. 在压力均为 $300\times 10^5\text{ Pa}$ 的条件下, 基于表 3 的计算结果便可以绘制不同温度 ($400\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $215\text{ }^\circ\text{C}$) 的矿物蚀变的热力学平衡相图 (图 8). 如图所示长石类矿物受到热液蚀变作用会转变为云母类矿物, 而形成的云母类矿物又可以进一步蚀变为高岭石 (Simmons *et al.*, 2000; Xiao *et al.*, 2022). 对比不同温度条件下的矿物相域, 可以发现温度下降过程中 ($400\text{ }^\circ\text{C}$ 降到 $300\text{ }^\circ\text{C}$, 再降到 $215\text{ }^\circ\text{C}$), 蚀变产物高岭石所占区域逐渐变大. 那么, 当温度降低时, 即使 H^+ 消耗比 K^+ 和 Na^+ 快, 热液中的 $\lg(a\text{K}^+/\text{aH}^+)$ 和 $\lg(a\text{Na}^+/\text{aH}^+)$ 的值在变大, 但依然处于生成高岭石相域

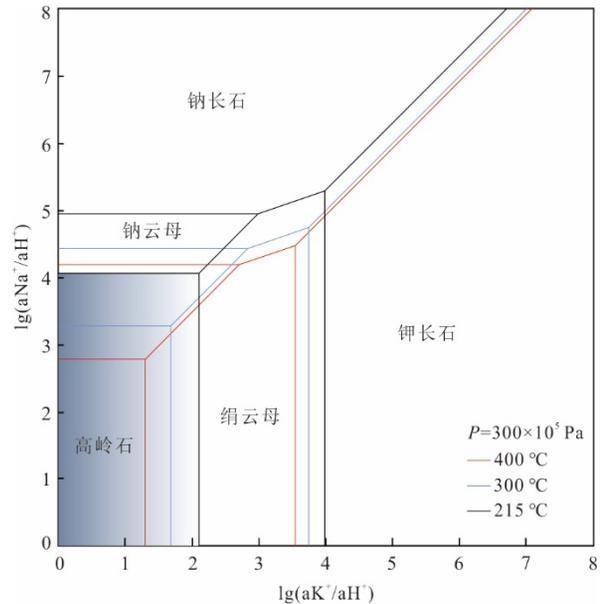


图 8 Na-K-Al-Si-H-O 系统中矿物的平衡相图

Fig.8 The stability fields of minerals for Na-K-Al-Si-H-O system

Kln. 高岭石; Ser. 绢云母; Kfs. 钾长石; Ab. 钠长石; Pg. 钠云母

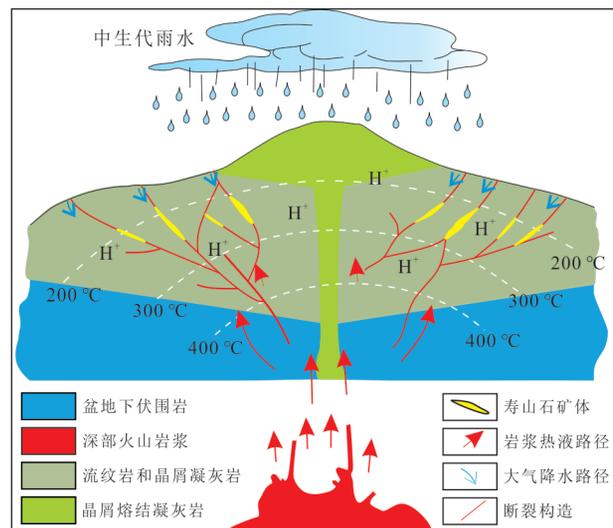


图 9 福州寿山石成矿模式示意图 (据高天钧等, 1997 修改)

Fig.9 Sketch map showing the metallogenetic model of the Shoushan stone in Fuzhou City (modified after Gao *et al.*, 1997)

内. 也就是说, 酸性较强岩浆热液即使在反应初期较快消耗 H^+ , 让热液体系 pH 值升高, 依然可以满足蚀变生成高岭石的要求. 这将有利于延长蚀变作用的时间, 让围岩充分蚀变转化为寿山石.

在前人对寿山石成因认识的基础上 (陈仁表和魏鑫, 2017), 综合本次研究获得的寿山石成矿热液特征和形成所需物理化学条件, 进一步深化了对寿

山石形成机制的认识(图9)。具体而言,深部的火山岩浆为成矿提供了一定比例的物源和内在热驱动力,产生相对高温的岩浆气液上升与相对低温的大气降水混合,使得热液体系的温度、盐度、pH值等调整到更加适合黏土矿物形成的状态。长期相对稳定的岩浆热液和降水输入在火山机构内部形成一个温度、压力适宜带,让水岩反应充分进行。由于围岩多为高铝的酸性火山岩,充分反应将形成富含Al、Si等元素的热液(抄尉尉等,2024)。并迁移到环状、放射状或条带状断裂和层间破碎带等储矿空间,在适合的温度下(180~250 °C之间)生长出较为纯净的叶蜡石,形成种类丰富多样的寿山石。

5 结论

(1)对采自福州寿山地区的热液成因石英开展流体包裹体测温实验,获得了成矿热液具体的物理化学参数。柳坪和高山两地的石英流体包裹体均为气液相水溶液,测温数据结果显示柳坪矿区热液温度为197.4 °C、210.9 °C,高山矿区的热液温度为244.6 °C;两地总体都是处于浅层低温热液环境下。

(2)在获得流体包裹体基本特征的基础上,综合利用热液石英和前人测试的黏土矿物H-O同位素结果,对成矿流体的H-O同位素特征进行计算,结果表明诱发蚀变作用的热液应该是岩浆水和大气降水的混合物。

(3)利用热力学计算工具定量评价了蚀变热液如何有效改造围岩形成寿山石,进一步完善寿山石成矿模型。寿山石形成与水岩反应关系密切,岩浆热液和大气降水混合,让热液体系的温度、pH和盐度等特征更有利于蚀变形成高岭石。长时间的反应使得高铝的酸性围岩充分蚀变,形成种类丰富多样的寿山石,并且反应后富含Al、Si等元素的热液也可以在断裂和层间破碎带等储矿空间结晶出部分较为纯净的高品质寿山石。

致谢:特别感谢福建省地质调查研究院区域地质调查所工作人员对野外样品采集和处理提供的帮助,感谢中国地质大学(武汉)马盈博士对论文初稿的建议,由衷感谢两位匿名审稿人对本文提出了建设性修改意见!

References

Al Ani, T., Sarapää, O., 2008. Clay and Clay Mineralogy. Report of Geographical Area GTK Espoo. Geological Survey of Finland, Espoo.

- Bodnar, R. J., 1993. Revised Equation and Table for Determining the Freezing Point Depression of H₂O-NaCl Solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57(3): 683–684. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(93\)90378-A](https://doi.org/10.1016/0016-7037(93)90378-A)
- Chao, W. W., Xu, D. R., Li, Z. H., et al., 2024. Characteristics and Geological Implications of Mineral Chemistry and Fluid Inclusions in Huxu Au-Pb-Zn Ore Deposit, Jiangxi Province. *Earth Science*, 49(4): 1292–1306 (in Chinese with English abstract).
- Chen, H. N., Wu, Q. H., He, J. R., et al., 1988. Basic Characteristics of Mesozoic Volcanic Genesis Non-Metallic Mineral Deposits in Zhejiang, Fujian, and Jiangxi Regions. Geological Publishing House, Beijing, 488 (in Chinese).
- Chen, R. B., Wei, X., 2017. Geological Conditions of Shoushan Stone Mineralization and Prediction of Prospective Target Areas. Academic Symposium on the Geological Genesis and Characteristics of Beryl Stones in Shoushan Stone, Fujian Province. Geological Society of Fujian, Fuzhou (in Chinese).
- Chen, R. S., Li, Y. J., 2017. The Study of Geological Conditions and Genesis of Shoushan Stone Mineralization: Issues and Challenges. Academic Symposium on the Geological Genesis and Characteristics of Beryl Stones in Shoushan Stone, Fujian Province. Geological Society of Fujian, Fuzhou (in Chinese).
- Chen, T., Tang, L. L., Lu, W., et al., 2008. Study on Colour Causing of Peach Blossom Stone from Gao Mountain, Shoushan County, Fujian Province. *Journal of Gems & Gemmology*, 10(3): 1–3 (in Chinese with English abstract).
- Dong, J. K., 2008. Mineralogical Study and Genetic Analysis of the Shoushan Stone Deposit in Fujian (Dissertation). China University of Geosciences, Beijing (in Chinese with English abstract).
- Gan, Y. X., 2001. The Mineralogy, Geochemistry, and Genesis of Shoushan Stone Deposits (Dissertation). Peking University, Beijing (in Chinese with English abstract).
- Gao, T. J., Zhang, Z. L., Liu, Z. X., 1997. The Minerogenic Conditions and Prospects for Mineral Exploration of the Shoushan Stone (Agalmatolite) in Fujian Province. *Geology of Fujian*, 16(3): 110–131 (in Chinese with English abstract).
- Hedenquist, J. W., Arribas, A., 2022. Exploration Implications of Multiple Formation Environments of Advanced Argillic Minerals. *Economic Geology*, 117(3): 609–643. <https://doi.org/10.5382/econgeo.4880>
- Johnson, J. W., Oelkers, E. H., Helgeson, H. C., 1992.

- SUPCRT92: A Software Package for Calculating the Standard Molal Thermodynamic Properties of Minerals, Gases, Aqueous Species, and Reactions from 1 to 5 000 Bar and 0 to 1 000 °C. *Computers & Geosciences*, 18(7): 899–947. [https://doi.org/10.1016/0098-3004\(92\)90029-Q](https://doi.org/10.1016/0098-3004(92)90029-Q)
- Li, Y. J., 2005. On the Mineral Constituent and Characteristics of Shoushan Stone. *Geology of Fujian*, 24(2): 79–89 (in Chinese with English abstract).
- Li, Y. J., 2018. Comparison for Metallogenic Geological Condition of Four Type Chinese Stamp Stones. *Geology of Fujian*, 37(1): 1–12 (in Chinese with English abstract).
- Li, Y. J., Chen, R. S., Yang, Z., et al., 2022. Alunite $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ Dating of Gaoshan Deposit, Fujian Province and Its Limitation of the Mineralization Age of Shoushan Stone. *Journal of Gems & Gemmology*, 24(5): 44–54 (in Chinese with English abstract).
- Li, Y. J., Zhu, L. Y., Xu, W., et al., 2022. Stratigraphic Section and Geochronological Studies of the Shoushan Basin, Fujian Province, South China, and Its Implications for the Mineralization of Shoushan Stone. *Minerals*, 12(12): 1542. <https://doi.org/10.3390/min12121542>
- Lin, M., 2011. New Progress on the Study of Stratum Sequence, Rock Association and Epoch of the Xiaoxi Formation in Fujian Province. *Geology and Exploration*, 47(4): 555–565 (in Chinese with English abstract).
- Lin, M., 2017. Study on the Characteristics of Volcanism of Volcanic Eruptive Basins and the Relation to Pyrophyllite Ore in Shoushan Area, Fujian Province. *Geology of Fujian*, 36(4): 251–261 (in Chinese with English abstract).
- Liu, B., Duan, G. X., 1987. The Density and Isochoric Formulae for NaCl - H₂O Fluid Inclusions (Salinity ≤ 25 wt%) and Their Applications. *Acta Mineralogica Sinica*, 7(4): 345–352 (in Chinese with English abstract).
- Pan, J. Y., Ni, P., Chi, Z., et al., 2019. Alunite $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ and Zircon U - Pb Constraints on the Magmatic - Hydrothermal History of the Zijinshan High-Sulfidation Epithermal Cu-Au Deposit and the Adjacent Luoboling Porphyry Cu-Mo Deposit, South China: Implications for Their Genetic Association. *Economic Geology*, 114(4): 667–695. <https://doi.org/10.5382/econgeo.4658>
- Simmons, S. F., Browne, P. R. L., 2000. Hydrothermal Minerals and Precious Metals in the Broadlands-Ohaaki Geothermal System: Implications for Understanding Low - Sulfidation Epithermal Environments. *Economic Geology*, 95(5): 971–999. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.95.5.971>
- Tang, D. P., Wu, L. W., Zheng, Z. T., et al., 2012. An Explanation for the Provincial Standard of Larderite. *Journal of Gems & Gemmology*, 14(3): 48–52 (in Chinese with English abstract).
- Tang, D. P., Zheng, Z. T., 1999. Mineralogy and Gemmology of Shoushan Stone. *Journal of Gems & Gemmology*, 1(4): 28–36 (in Chinese with English abstract).
- Taylor, H.P., 1997. Oxygen and Hydrogen Isotope Relationships in Hydrothermal Mineral Deposits. In: Barnes, H. L., ed., *Geochemistry of Hydrothermal Deposits*. John Wiley and Sons, New York.
- Wu, X. F., Cui, W. Y., 1999. A Mineralogical and Petrographical Study of Shoushan Stone (Agalmatolite). *Acta Petrologica et Mineralogica*, 18(2): 186–192 (in Chinese with English abstract).
- Xiao, F., Fan, F. P., Xing, G. F., et al., 2022. Late Jurassic Epithermal Mineralization of Shitouban Au Deposit, Dehua-Youxi Area, Southeast China: Quartz Rb Sr Dating, Fluid Inclusions, and H-O-S-Pb-Sr Isotope Analyses. *Journal of Geochemical Exploration*, 236: 106964. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2022.106964>
- Xu, B. T., 1991. Hydrogen and Oxygen Isotopic Compositions of Dickite Clay and Their Forming Condition in Zhejiang Province. *Bulletin of Science and Technology*, 7(6): 306–309 (in Chinese with English abstract).
- Yang, X. Z., Huang, G. Z., Li, P. Y., et al., 1993. Polytypes and Transformation of Pyrophyllite from the Shoushan Pyrophyllite Deposit. *Geology of Fujian*, 12(3): 172–181 (in Chinese with English abstract).
- Ye, K. K., 2019. Distribution and Types of Pyrophyllite Deposits in Fujian Province. *Metallurgy and Materials*, 11(6): 181, 183 (in Chinese with English abstract).
- Ye, Z. F., Ye, F., Miao, R. G., et al., 2022. Ore Genesis of Pyrophyllite Deposit in Zhejiang - Fujian Area. *Mineral Deposits*, 41(6): 1258–1273 (in Chinese with English abstract).
- Yu, M. G., Hong, W. T., Yang, Z. L., et al., 2021. Classification of Yanshanian Volcanic Cycle and the Related Mineralization in the Coast Area of Southeastern China. *Geological Bulletin of China*, 40(6): 845–863 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, S. Y., Zhang, H. F., 2020. Genesis of the Baiyun Pyrophyllite Deposit in the Central Taihang Mountain, China: Implications for Gold Mineralization in Wall Rocks. *Ore Geology Reviews*, 120: 103313. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2020.103313>

- Zheng, Y., 2022. Large-Scaled Structure-Alteration-Mineralization Mapping of the Hydrothermal Deposits: Basic Principle and Precautions. *Earth Science*, 47(10): 3603–3615 (in Chinese with English abstract).
- Zhou, X. M., Li, W. X., 2000. Origin of Late Mesozoic Igneous Rocks in Southeastern China: Implications for Lithosphere Subduction and Underplating of Mafic Magmas. *Tectonophysics*, 326(3–4): 269–287. [https://doi.org/10.1016/S0040-1951\(00\)00120-7](https://doi.org/10.1016/S0040-1951(00)00120-7)
- Zhu, L. Y., Jiang, S. Y., Chen, R. S., et al., 2019. Origin of the Shangfang Tungsten Deposit in the Fujian Province of Southeast China: Evidence from Scheelite Sm-Nd Geochronology, H-O Isotopes and Fluid Inclusions Studies. *Minerals*, 9(11): 713. <https://doi.org/10.3390/min9110713>
- ### 中文参考文献
- 抄尉尉, 许德如, 李增华, 等, 2024. 江西虎圩金铅锌矿床矿物化学、流体包裹体特征及地质意义. *地球科学*, 49(4): 1292–1306.
- 陈鹤年, 巫全准, 贺菊瑞, 等, 1988. 浙闽赣地区中生代火山成因非金属矿床基本特征. 北京: 地质出版社, 488.
- 陈仁表, 魏鑫. 2017. 寿山石成矿地质条件及找矿靶区预测. 福建省寿山石地质成因及宝玉石特性学术研讨会. 福建省地质学会, 福州.
- 陈润生, 李玉娟. 2017. 寿山石成矿地质条件及成因研究: 问题与难点. 福建省寿山石地质成因及宝玉石特性学术研讨会. 福建省地质学会, 福州.
- 陈涛, 唐亮亮, 鲁纬, 等, 2008. 福建寿山高山桃花石的颜色成因研究. *宝石和宝石学杂志*, 10(3): 1–3.
- 董晋琨, 2008. 福建寿山石矿床的矿物学研究和成因分析(硕士学位论文). 北京: 中国地质大学.
- 甘怡绚. 2001. 寿山石矿床矿物学、地球化学及其成因(博士学位论文). 北京: 北京大学.
- 高天钧, 张智亮, 刘志逊, 1997. 寿山石成矿地质条件及找矿前景. *福建地质*, 16(3): 110–131.
- 李玉娟, 2005. 寿山石的矿物组分和特征. *福建地质*, 24(2): 79–89.
- 李玉娟, 2018. 我国四大图章石成矿地质条件比较研究. *福建地质*, 37(1): 1–12.
- 李玉娟, 陈润生, 杨仲, 等, 2022. 福建高山矿区明矾石 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 定年及其对寿山石成矿时代的限定. *宝石和宝石学杂志(中英文)*, 24(5): 44–54.
- 林敏, 2011. 福建小溪组地层层序、岩石组合及时代研究新进展. *地质与勘探*, 47(4): 555–565.
- 林敏, 2017. 福建寿山火山喷发盆地火山作用特征及与叶蜡石成矿关系探讨. *福建地质*, 36(4): 251–261.
- 刘斌, 段光贤, 1987. NaCl-H₂O溶液包裹体的密度式和等容式及其应用. *矿物学报*, 7(4): 345–352.
- 汤德平, 吴立旺, 郑宗坦, 等, 2012. 寿山石新地方标准解析. *宝石和宝石学杂志*, 14(3): 48–52.
- 汤德平, 郑宗坦, 1999. 寿山石的矿物组成与宝石学研究. *宝石和宝石学杂志*, 1(4): 28–36.
- 武新逢, 崔文元, 1999. 寿山石的矿物学研究. *岩石矿物学杂志*, 18(2): 186–192.
- 徐步台, 1991. 浙江地开石粘土的氢、氧同位素组成及其形成条件. *科技通报*, 7(6): 306–309.
- 杨献忠, 黄光昭, 李佩玉, 等, 1993. 寿山叶蜡石矿床中叶蜡石的多型及其转变. *福建地质*, 12(3): 172–181.
- 叶孔凯, 2019. 福建省叶蜡石矿床分布及其类型. *冶金与材料*, 11(6): 181, 183.
- 叶泽富, 叶帆, 缪仁谷, 等, 2022. 浙闽地区叶蜡石矿床成矿规律研究. *矿床地质*, 41(6): 1258–1273.
- 余明刚, 洪文涛, 杨祝良, 等, 2021. 东南沿海燕山期火山活动旋回划分及其成矿规律. *地质通报*, 40(6): 845–863.
- 郑义, 2022. 热液矿床超大比例尺构造-蚀变-矿化填图: 基本原理与注意事项. *地球科学*, 47(10): 3603–3615.