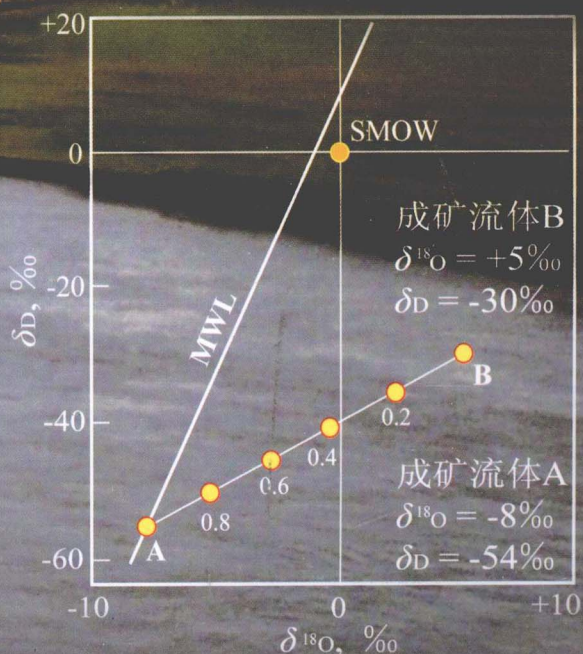


Introduction to Geochemistry of Mineral Deposits

矿床地球化学导论

● 朱永峰 编著



北京大学出版社
PEKING UNIVERSITY PRESS

Introduction to Geochemistry of Mineral Deposits

矿床地球化学导论

朱永峰 编著



北京大学出版社
PEKING UNIVERSITY PRESS

内 容 简 介

矿床地球化学是采用现代地球化学技术方法和理论研究矿床学的专门学科,研究对象包括各种金属矿床和非金属矿床。通过应用地球化学理论和实验技术,确定成矿时代,厘定成矿物质源区的性质,研究元素聚集形成矿床的机制和过程,分析矿体与其他相关地质单元之间的演化关系。结合矿床地质研究成果,针对不同类型矿床的地球化学特点及其地质学特征,从物质演化角度研究矿床的形成过程以及成矿作用在不同阶段的表现特征,建立矿床勘查的地球化学模型,预测新的矿床,指导找矿勘探实践。矿床是地质演化的阶段性产物,不同类型矿床产出在一定的地质构造环境中。矿床地球化学的研究不仅仅限于为找矿勘探服务,而且还为建立矿床产出地区的地质演化提供必要的限定。通过矿床地球化学研究,可以达到反演形成该矿床的相关地质过程、认识地质演化规律的目的。

本书可作为高等院校地质学和地球化学专业高年级本科生和研究生的教材,也可供找矿勘探工作者及成矿理论研究者参考。

图书在版编目(CIP)数据

矿床地球化学导论/朱永峰编著. —北京:北京大学出版社,2012. 10

ISBN 978-7-301-21386-5

I. ①矿… II. ①朱… III. ①矿床—地球化学—高等学校—教材 IV. ①P61

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 238412 号

书 名: 矿床地球化学导论

著作责任者: 朱永峰 编著

责任编辑: 郑月娥

封面设计: 张 虹

标准书号: ISBN 978-7-301-21386-5/P · 0083

出版发行: 北京大学出版社

地 址: 北京市海淀区成府路 205 号 100871

网 址: <http://www.pup.cn> 电子信箱: zye@pup.pku.edu.cn

电 话: 邮购部 62752015 发行部 62750672 编辑部 62767347 出版部 62754962

印 刷 者: 北京中科印刷有限公司

经 销 者: 新华书店

787 毫米×1092 毫米 16 开本 14 印张 380 千字

2012 年 10 月第 1 版 2012 年 10 月第 1 次印刷

定 价: 38.00 元

未经许可,不得以任何方式复制或抄袭本书之部分或全部内容。

版权所有,侵权必究

举报电话: (010)62752024 电子信箱: fd@pup.pku.edu.cn

前 言

由于现代社会对各种矿产资源的旺盛需求,赋存在地壳浅部的大部分矿床已经被开采利用,找矿勘探的难度不断加大,近 20 年来新发现的矿床都是应用现代成矿理论和利用现代勘查技术找到的。地球化学作为一门集成现代科学理论和技术方法的学科,在找矿勘探领域得到了普遍应用,并取得了良好效果。

通过多年的实践积累和理论探索,矿床地球化学逐步形成了一门独立的学科。矿床地球化学采用现代地球化学理论和技术方法,研究地质矿产资源(包括各种金属矿床、非金属矿床和油气矿藏)的形成和演化过程。通过应用地球化学理论和技术,厘定成矿物质源区;研究矿床的形成过程及其与地壳演化的关系,确定成矿时代;结合矿床学和地球化学的相关知识和基本理论,针对不同类型矿床的地质特征和地球化学特点,从物质演化角度研究矿床的形成过程以及成矿作用在不同阶段的表现特征,建立矿床成因假说和地球化学勘查模型,指导找矿勘探实践。矿床地球化学的研究不局限于为找矿勘探服务,而且还为建立成矿带的地质演化提供必要限定,因为矿床是地质演化的阶段性产物,不同类型的矿床往往产出在一定的地质环境中。从地质演化的角度观察成矿作用发生的过程,是目前国际学术前沿,涉及地球科学的多个热点学科问题。

本教材是北京大学“十二五”教材建设的规划任务,为北京大学地质学和地球化学专业的本科生和研究生教学需要而编写。由于篇幅所限,本教材主要关注内生金属矿床的地球化学问题,主要针对已学过矿床学和地球化学的读者。地球化学方法和技术日新月异,最近几年不断涌现出利用新技术和方法研究矿床的实例。本教材在编写过程中主要通过研究实例,展示矿床地球化学的主要研究内容和基本工作方法。

本教材编写过程中得到了邱添、安芳、谭娟娟、魏少妮、王磊和孙德慧的协助,同时得到了北京大学教材建设基金和国家自然科学基金创新群体项目的资助。曾贻善教授审阅了部分章节,提出了宝贵的建议。在此一并致谢。由于编著者水平有限,且编写过程漫长,涉及内容繁杂,难免存在各种问题,请读者指正。

朱永峰

2012 年 9 月

目 录

第一章 绪论	(1)
1.1 内涵和目标	(2)
1.2 主要研究方法	(4)
第二章 重要成矿元素及相关化学反应	(12)
2.1 发现成矿元素	(12)
2.2 硫-砷-氯-氟-磷	(14)
2.3 铋-碲-锡-硒	(19)
2.4 铬和铂族元素	(25)
2.5 铜-铀-金	(28)
2.6 化学反应及其方向	(31)
2.7 热液蚀变	(42)
2.8 矿化分带	(46)
第三章 热液成矿系统的地球化学	(49)
3.1 硫的地球化学行为	(49)
3.2 成矿流体中 Au 的存在形式	(51)
3.3 成矿元素的分配系数	(57)
3.4 现代热液成矿系统	(60)
第四章 同位素地球化学原理及其应用	(69)
4.1 氢-氧同位素体系	(69)
4.2 硫同位素体系	(82)
4.3 稳定同位素地质温度计	(93)
4.4 Rb-Sr 同位素体系	(99)
4.5 Sm-Nd 同位素体系	(103)
4.6 Re-Os 同位素体系	(107)
4.7 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 同位素年代学	(120)
4.8 锆石微区 U-Pb 同位素年代学	(125)
第五章 斑岩型成矿系统	(129)
5.1 成矿岩浆及其源区地球化学性质	(129)
5.2 斑岩成矿系统的根部	(138)
5.3 热液蚀变和矿化分带	(139)
第六章 剪切带中的矿床	(150)
6.1 剪切带演化与金矿化过程	(150)

6.2	铀-铜-铁矿床	(153)
6.3	穆龙套金矿	(157)
6.4	天格尔金矿	(161)
第七章	其他典型矿床	(170)
7.1	岩浆矿床	(170)
7.2	矽卡岩矿床	(175)
7.3	铁氧化物矿床	(177)
7.4	石英脉型金矿	(182)
7.5	卡林型金矿	(190)
7.6	块状硫化物矿床	(193)
主要参考文献		(199)
主题索引		(215)

第一章 绪 论

现代工业可以开采利用赋存在地壳浅部的绝大多数自然元素,这些元素具有不同的地球化学性质,且在不同的地质过程中往往表现出复杂的地球化学行为,各种元素富集形成矿床的地质和地球化学过程千差万别。通过开采和利用矿产资源,人们在不断积累矿床资料和完善矿床类型的同时,积极思考矿床的形成机制和矿床分布规律,预测新的矿床和矿集区。由于成矿作用的复杂性以及我们对自然规律认识的局限性,近百年来,新矿床的发现往往出人意料地改变对成矿作用固有的(或者传统的)认识或者提出新的成矿理论。现代地球化学理论和技术的应用不断揭示出新的成矿机制,深化人们对成矿作用的理解。矿床地球化学就是在这种背景下应运而生,年轻而生机勃勃。

人们之所以开采利用某个矿床,主要是认识到该矿床中赋存着具有特殊组成或者性质的某种矿物(或元素)。具特殊性的这种物质,本质上是某些元素发生化学反应的结果。因此,矿床地球化学与矿床学如影随形。当然,在矿床学发展初期,人们无法认识矿石的元素和同位素地球化学行为及其演化规律。因为研究元素和同位素需要高精度的现代分析技术,而且,对元素和同位素测试结果的正确解析,需要依据现代地球化学理论。地球化学的创始人之一,苏联科学家费尔斯曼在1954年出版的《趣味地球化学》中写到:地球化学不但研究化学元素在地球内部以及整个宇宙中的分布和迁移规律,而且研究在某些地区(例如高加索和乌拉尔)这些元素在一定地质条件下的分布和迁移,以便拟订勘探矿产的路线……,这样,地球化学家就变成了勘探者,可指出在地壳的哪些地方寻找各种不同的金属矿产,并且说出原因。可以看出,地球化学学科诞生初期,就以研究成矿元素在地壳中的分配、迁移和聚积成矿为重要目标。因此,矿床地球化学是在矿床学和地球化学基础上发展起来的学科。

戈尔德施密特、维尔纳茨基和费尔斯曼等先驱科学家创立了地球化学学科。第二次世界大战后,地球化学作为一门独立学科基本成形,并以自己的研究范围、研究方法、研究方向和研究思路,从地质学和化学的交接处脱颖而出(倪集众 & 欧阳自远,再版《趣味地球化学》跋,湖南教育出版社,1999)。在地球化学学科创立和发展初期,矿床就是地球化学家重点研究的对象,许多重要元素的地球化学行为就是通过研究矿石而获得的。目前,世界各地的采矿场和相关实验室,不断揭示出新的地质现象,获得新的地球化学数据,这些新资料在丰富有关成矿元素地球化学知识的同时,可能改变目前对成矿理论的认识,甚至颠覆某些观点。因此,要求我们不迷信,不盲从,不故步自封,应以完全开放的心态和胸怀,在前人的工作基础上,认真研究矿床和成矿带的地质和地球化学特征,总结成矿规律,预测新矿床或者矿集区。

Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits (Barnes, Wiley-Interscience, 1970)和《矿床地球化学》(中国科学院矿床地球化学开放研究实验室,地质出版社,1997)系统地论述了矿床地球化学研究的多个方面,带动并促进了矿床地球化学研究的快速发展。矿床地球化学研究里程碑性质的著作还包括《分散元素地球化学及其成矿机制》(涂光炽等,地质出版社,2004)、*Hydro-*

thermal Mineral Deposits (Pirajino, Springer-Verlag, 1992) 以及 *Introduction to Ore-forming Processes* (Robb, Blackwell Publishing, 2005)。其他的相关论著还有很多,限于篇幅,不能一一列举,请读者见谅。

如果考察近 30 年来研究矿床的学术论文,我们会发现一个显著特点:绝大多数论文中包含各种元素和同位素的分析数据,而且,很多结论基于这些地球化学数据。这表明,地球化学理论和技术已经成为研究矿床的主要手段和理论支柱。然而,该领域的教学工作没有跟上学科快速发展的脚步。10 多年来,我为北京大学地质学和地球化学专业讲授“矿床地球化学”课程,部分兄弟院校也开设了类似课程,但缺乏有针对性的教材。希望本教材的出版能够为矿床地球化学的教学提供参考。

1.1 内涵和目标

矿床是地质演化过程中,成矿物质在地壳浅部局部高度富集并保存的产物。成矿作用和成岩过程存在密切联系,这要求我们在地质演化基础上考虑与成矿作用有关的科学问题。例如,32~31 亿年和 21~19 亿年的陆壳增生过程,对应着大规模金矿成矿事件。太古宙 Witwatersrand 金矿占全球已知金储量的 58%,西非和南美古元古代造山带中的金矿储量占已知金矿的 6% (Frimmel, 2008)。地球大气圈中 O_2 和 CO_2 含量随时间变化对于矿床的形成起重要作用,太古宙还原性大气有利于条带状磁铁矿的形成以及沉积盆地中沥青铀矿和黄铁矿的保存。地球大气圈中 O_2 和 CO_2 含量的变化基本没有周期性,且不可逆,这导致在特定时期形成特定的矿床类型 (Robb, 2005)。地壳演化、大陆聚合和裂解对成矿省的形成有控制意义。某些矿床类型与大陆裂解有关,另一些矿床类型通常与超大陆聚合有关。中生代以来的重要金属成矿作用主要与 Pangean 超大陆西缘的俯冲带演化有关。例如,太平洋在向北美和南美大陆俯冲消减过程中,形成了大量斑岩和浅成低温热液矿床。

成矿元素在地球(或者地壳)中的分配非常不均匀,地球上没有一个比较大的区域具有相同的元素丰度。地壳的化学组成高度不均一,矿床在地壳中的分布也极不均匀(一些国家拥有丰富的矿产资源,另一些国家却匮乏矿产资源)。南美大陆拥有与南非大陆完全不同的矿产资源,相应的成矿作用自然迥然不同。尽管对金矿成矿作用的研究已经持续了数百年(博伊尔,1984),但近 20 年出版的大量相关文献(有关金矿研究的论文占矿床研究论文的比例较大)表明,学术界对金矿成矿作用的认识还远远没有达到建立理论的高度,过去提出的几乎所有成矿模型和“理论”,都不断被新揭露的地质现象和新获得的地球化学数据所修正(甚至推翻)。对其他矿种的研究不及金矿的程度高,存在的问题可能会更多,例如对铀矿的研究(杜乐天,1996)。因此,矿床地球化学任重道远。

地壳生长与地球物质循环构成一幅完美的图画,地球深部物质通过大洋中脊、大陆裂谷或者地幔柱系统迁移到地球表层。同时,大陆地壳和洋壳通过俯冲带将地球表层物质循环到地球深部。著名的例子包括哈萨克斯坦 Kokchetav 含金刚石大理岩、德国 Saxonian Erzgebirge 含金刚石榴辉岩、西南天山柯石英榴辉岩和大理岩、我国苏鲁-大别山含金刚石榴辉岩以及含柯石英菱镁矿大理岩 (Sobolev & Schatsky, 1990; Xu et al, 1992; Zheng et al, 2003; Zhang et al, 2005; Zhu et al, 2009; Zhu, 2012)。Kokchetav 含金刚石大理岩中发现的白云石分解结构证明,大陆

地壳物质的循环深度 $>240\text{ km}$ (Zhu & Ogasawara, 2002)。俯冲带是地球物质循环的主要场所,与俯冲带有关的断裂体系和岩浆活动控制着成矿作用以及矿床分布。俯冲带的低温区域中,元素在矿物与流体之间的扩散有限,改变 p - T 或流体组分时,一些矿物相溶解或结晶。一些微量元素的运移取决于载有这些元素的主要矿物是否溶解/结晶及其机制。流体从反应域中带走元素的能力与其配位和聚合能力有关。俯冲的蚀变洋壳中含水矿物分解所释放的变质流体,迁移各种微量元素,导致地幔楔蚀变,使高场强元素(HFSE)和稀土元素分别解耦而分异。俯冲板片上部含黏土矿物(包括云母和其他热液矿物)分解将释放出大量 Ba 和其他大离子亲石元素(LILE),而 HFSE 主要残留在金红石和石榴石中。因此,俯冲带流体富集 LILE 并亏损 HFSE。这种流体交代地幔楔,形成钙碱性岛弧岩浆岩。俯冲带流体和岛弧岩浆演化形成的矿床,必然有上述流体地球化学的烙印。重要成矿元素(如 Cu, Pb, Zn, As, Sb, Bi, Au, Ag)倾向于分配进入流体(包括硅酸盐、硫化物熔体和碳酸盐熔体),形成独立的矿物相,并富集形成矿床。这是分散在地球中的微量成矿元素可以通过地质过程,最终形成工业矿床的基本前提。

矿床地球化学将矿床的形成与成矿元素的地球化学行为结合起来,作为统一的成矿过程来研究,服务于矿产资源的寻找、评价和开发利用。“矿床学研究至少有两个基本目的:综合成矿理论,使之达到与当代科学相适应的水平;指导找矿,提高理论找矿的命中率”(张贻侠, 1993)。绝大多数矿床是长期、多阶段复杂地质过程演化的产物。很多矿床的形成过程既包括了同生作用,又有后生作用;既是内生成矿,又是外生成矿。例如,加拿大 Athabasca 盆地金铀砾岩型矿床的早期成矿作用发生在中元古代早期,晚泥盆世发生铀再次富集事件,最后一次成矿作用发生在新世(Alexandre et al, 2012)。我国白云鄂博稀土-铁-铈矿床,在中元古代早期形成了稀土-铁建造(外生成矿过程),石炭纪岩浆活动使铈和部分稀土元素再次富集成矿(内生成矿过程)。矿床地球化学的研究对象包括几乎所有金属矿床以及大部分非金属(如金刚石、钾盐、磷灰石、石棉等)和化石能源矿床。本教材仅涉及金属矿床地球化学的研究和勘探实践。限于篇幅,并且为了聚焦矿床地球化学的核心内涵,并考虑教学工作的实际要求,这里主要关注热液矿床地球化学问题。

含矿热液与岩石发生交代反应,使一些元素富集形成的矿床均称为热液矿床。这类矿床可以产在多种地质环境和岩石类型中,是分布最广的矿床类型,构成了现代工业的基础。Lindgren (1933)主要依据成矿温度,将热液矿床分为深成高温热液矿床(hypothermal, 成矿深度 $3000\sim 15000\text{ m}$, $300\sim 600^{\circ}\text{C}$)、中温热液矿床(mesothermal, $1200\sim 4500\text{ m}$, $200\sim 300^{\circ}\text{C}$)、浅成低温热液矿床(epithermal, $<1500\text{ m}$, $<200^{\circ}\text{C}$)和远成低温热液矿床(telethermal, 近地表环境成矿)。这种矿床分类的界限是模糊的,往往重叠或过渡。与高温热液作用有关的矿床包括钨、锡、钼、铍、锂、铁、钴、稀土、铌、钽、铜等;与中温热液活动有关的矿床包括金、银、铜、钼、铋、铅、锌、镍、砷、铀等;低温热液活动往往形成汞、锑、铋、金、银、铅、锌、重晶石、雄黄、明矾石等矿床。热液矿床的形成涉及成矿元素的迁移、汇集和保存过程。通过研究矿床的地质和地球化学特征,我们能够恢复成矿作用发生的物理化学过程,分析研究成矿机理,建立矿床成因和地球化学勘查模型,指导找矿勘探实践。

成矿热液包括岩浆水、变质水、地下水、盆地卤水和海水。如果成矿热液来自与岩浆平衡的流体,形成的矿床通常称为岩浆热液矿床。金属可以通过多种途径进入岩浆热液体系,包括地幔部分熔融、俯冲带流体循环和地壳部分熔融。尽管大多数亲铁元素(包括铂族元素)被封锁在地

核中,但赋存在上地幔中的 Fe-Ni 硫化物在地幔部分熔融时,进入玄武质岩浆并上升到地壳浅部。玄武岩与大洋沉积物最终通过俯冲带循环到地幔深处。俯冲过程导致成矿元素再循环,为在岛弧环境中形成大量金属矿床做好物质准备。例如,新西兰白岛的热液系统已经活动了近 10000 年,每年释放大约 13 万吨 SO_2 、44 万吨 CO_2 、110 吨 Cu 和 >350 千克 Au(Hedenquest & Lowenstern, 1994)。成矿作用不仅发生在地质历史中,而且到现在依然进行着。例如,与海底黑烟囱有关的多金属硫化物矿床。

矿床地球化学采用现代地球化学理论和技术方法,研究地质矿产资源的形成和演化过程。通过应用地球化学理论和实验技术,厘定成矿物质源区、示踪成矿过程中成矿元素的迁移富集规律、分析矿床形成机制、确定成矿时代,针对不同类型矿床的地质和地球化学特征,从物质演化角度研究矿床形成过程,创建矿床成因理论和矿床地球化学勘查模型,预测新的矿产勘查靶区,指导找矿勘探实践。

1.2 主要研究方法

矿床是特定地区地质演化的产物,对区域地质背景的全面理解是研究矿床成因以及找矿勘探的基础。要正确认识矿床的基本特征以及矿床的形成过程,必须系统研究与形成矿床有关的岩石学、矿石学、地球化学、成矿环境等。矿床地球化学是实践性很强的科学,在研究中需要重视以下几方面的工作:地质背景、矿体规模、矿体形状、大小和空间展布、矿脉结构和组成、矿物集合体的稳定性、矿化和蚀变分带、流体包裹体、微量元素组成、稳定同位素和放射性同位素特征等。应该遵循以下原则:(1) 在研究区域地质背景、构造和矿床地质的基础上,测绘大比例尺剖面并进行矿区地质填图,系统采集代表性样品;(2) 在研究岩石和矿石结构的基础上,分析岩石和矿石化学成分(包括主量元素、微量元素、放射性同位素和稳定同位素组成);(3) 研究不同成矿阶段的元素和同位素的变化特征;(4) 研究矿石和赋矿围岩的变质、变形历史;(5) 研究成矿流体的化学组成和演化轨迹;(6) 分析成矿环境(p , T , f_{O_2} , f_{S_2} , pH 等参数),探讨成矿作用与地壳演化的关系;(7) 建立矿床成因模式和勘查模型,指导地质找矿工作。这里简述矿床地质、矿物相平衡关系以及流体包裹体的基本研究方法,矿床地球化学涉及的诸多研究方法将在后续章节中通过实例展示。

1.2.1 矿床地质

以查明矿体的大小、形状以及空间展布特征为目的,在矿区或者矿化异常区开展大比例尺地质填图(详细测绘地质剖面),是开展矿床地球化学研究的基础。在此基础上系统采集样品。野外工作的重点内容包括:描述矿区出露的地层、侵入体、脉岩、构造(褶皱和断裂)以及它们之间的关系,重点观察矿脉(或者矿体)与上述地质单元之间的关系,描述热液蚀变特征,分析构造蚀变带的空间展布规律及其与矿体(或者侵入体、脉岩、构造等)的空间关系。在矿山开拓条件较好的矿区,绘制矿体立体图,展示矿体的空间分布特征。图 1-1 显示新疆哈图金矿中心矿区的矿体空间展布特征。这种图件依据矿山勘探(钻孔岩芯)和采矿工程(巷道开拓)资料绘制,反映矿体的规模、形状以及空间变化特征,是研究矿床地球化学的最重要基础材料。

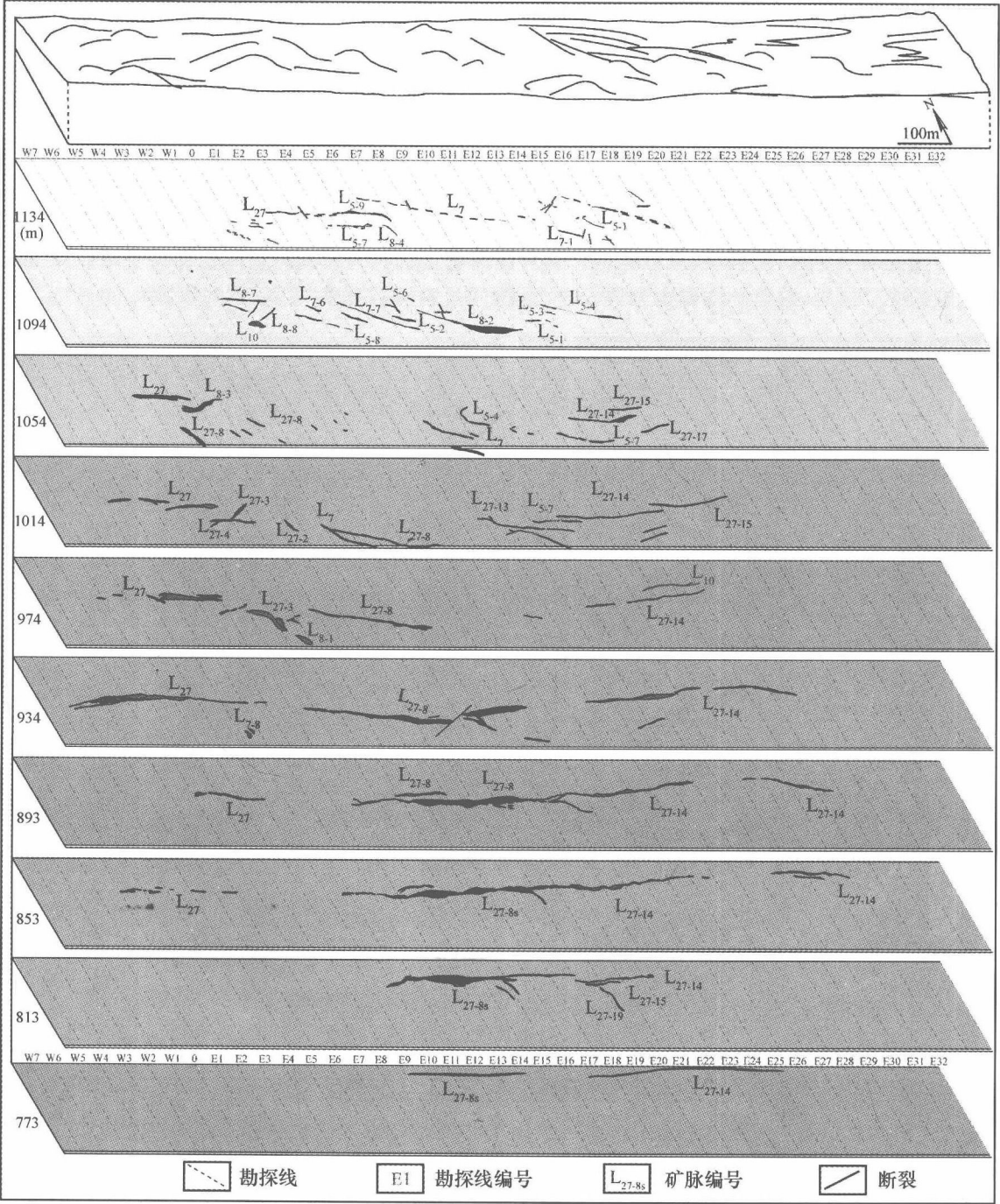


图 1-1 哈图金矿中心矿区矿体空间分布特征(朱永峰等, 2012)

在一些矿床中,可以通过矿脉的相互穿切关系,厘定成矿流体的演化阶段。如图 1-2 所示,早期糜棱岩化石英脉被轻微变形的黄铁矿-石英脉穿切,它们又被更晚期的黄铁矿-云母脉穿切。

在矿床地质研究中,一般要求根据矿脉和矿物的空间分布以及矿石组构特征(包括矿物集合体之间的关系以及矿脉的穿切关系),建立矿物生成顺序,划分成矿阶段。例如,在新疆哈图金矿蚀变岩型矿体中识别出五个成矿阶段(安芳 & 朱永峰, 2007): 阶段Ⅰ主要由钠长石、石英和绢云母组成,黄铁矿、闪锌矿和毒砂一般分布在矿脉边部;阶段Ⅱ主要由钠长石、菱铁矿、方解石、石英、金红石以及黄铁矿、毒砂、黄铜矿、闪锌矿和磁黄铁矿组成;阶段Ⅲ以发育毒砂-碳酸盐细脉为特征,矿石矿物主要包括毒砂、黄铁矿、黄铜矿、闪锌矿和自然金,为主要成矿阶段,自然金一般呈包体出现在黄铁矿中;阶段Ⅳ以发育黄铜矿为特征,黄铜矿-碳酸盐脉穿切石英-钠长石脉和毒砂-碳酸盐脉,矿石矿物包括黄铜矿、辉铜矿、自然金、闪锌矿、黄铁矿和毒砂,自然金存在于毒砂颗粒间隙或被黄铁矿包裹;阶段Ⅴ主要由方解石和少量石英、钠长石组成(石英-方解石脉)。

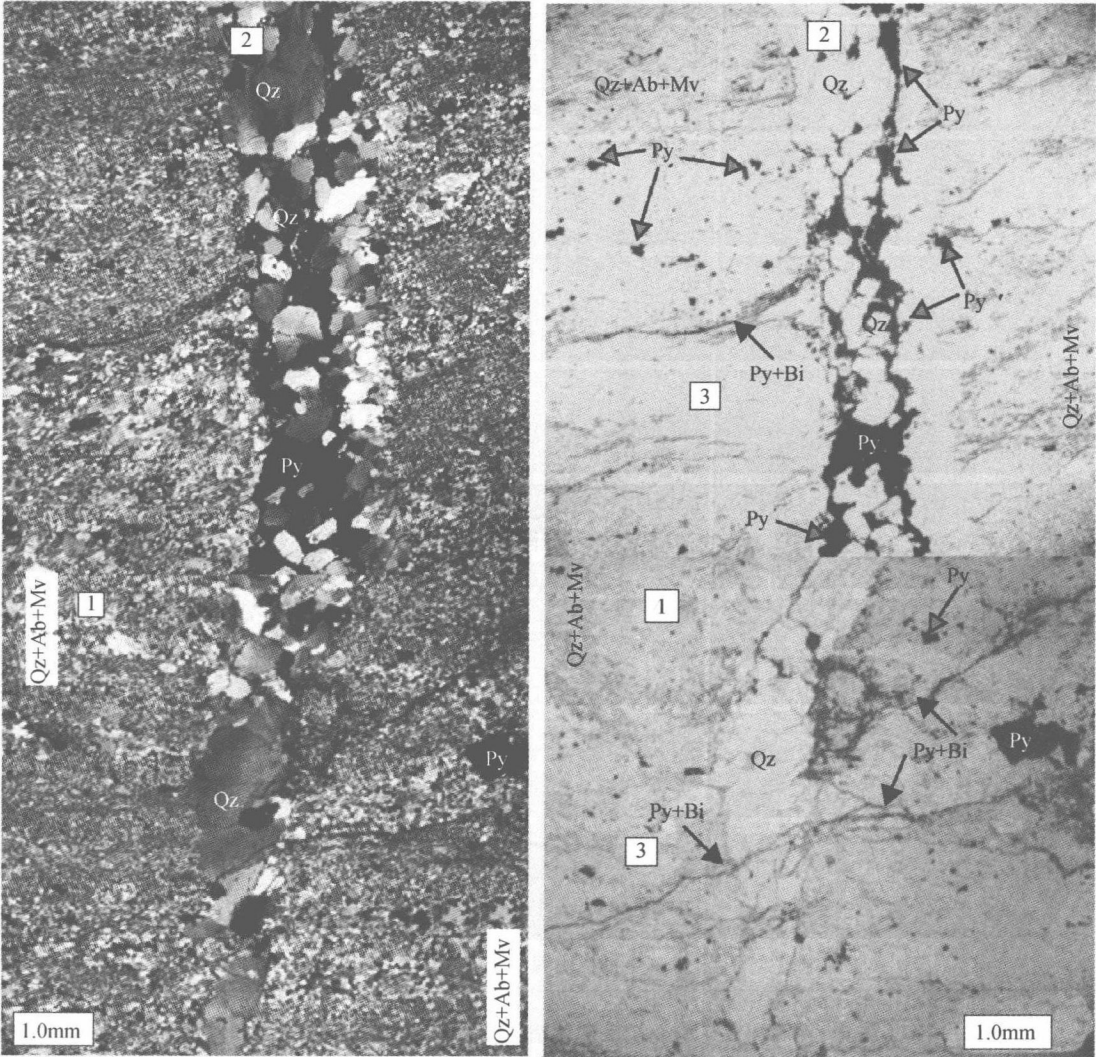


图 1-2 弱变形黄铁矿-石英脉穿切糜棱岩化石英脉,正交偏光(左)和单偏光(右)显微照片互相对应,存在三期热液脉: 1—糜棱岩化石英脉, 2—轻微变形的黄铁矿-石英脉, 3—更晚期黄铁矿-云母脉(天格尔金矿, Zhu, 2011). Qz—石英, Ab—钠长石, Bi—黑云母, Mv—白云母, Py—黄铁矿

在野外地质工作基础上,利用偏光显微镜并配合使用电子显微镜,鉴别各种矿石矿物和脉石矿物,准确测定其化学成分。矿石结构包括矿物的颗粒大小、形状和接触关系,反映矿石的形成环境,为矿床成因分析提供依据(斯米尔诺夫,1981;袁见齐等,1985;Taylor,2009)。例如,岩浆结晶过程和开放空间充填等环境中往往形成自形晶体,甚至美丽的晶体生长环带。多晶集合体结构形成于出溶、交代、晶体变形分解以及重结晶等过程。这些结构记录着热液的化学组成及其变化规律。草莓状黄铁矿(图 1-3a)可以形成在多种地质环境中,在热液金矿中见到早期草莓状黄铁矿被晚期热液黄铁矿交代的现象,其核心依然保留草莓状黄铁矿的特征,边部已经重结晶(图 1-3b)。特殊情况下还观察到黄铁矿角砾被热液黄铁矿胶结之后,包裹在热液黄铁矿自形晶体中的现象(图 1-3c~d)。有关草莓状黄铁矿的成因问题请读者参考 Scott (2009)以及相关文献。

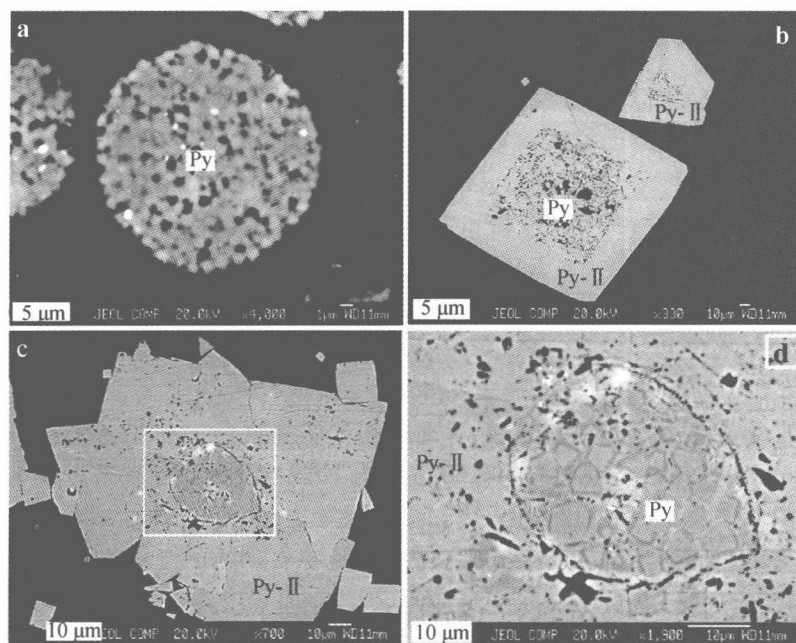


图 1-3 背散射电子图像(BSE)显示矿石矿物的特殊结构:(a) 草莓状黄铁矿;(b) 草莓状黄铁矿(核部)被热液黄铁矿(Py-II)交代,形成自形晶体;(c)~(d) 黄铁矿角砾(胶结物为热液黄铁矿)构成黄铁矿自形晶体的核部,被热液黄铁矿边包裹,d为c的局部放大

矿石结构研究为建立矿床中矿物共生序列提供了重要证据支持。共生结构、出溶结构、交代结构、包裹关系等是常用的判断标准。如果矿物 A 交代了矿物 B,那么 A 比较年轻;如果 A 作为 B 的包体出现,那么 A 形成较早(除非 A 是出溶产物或者为选择性交代的结果)。温度或压力迅速降低时,均一的物相可能分解为两个相(出溶结构)。例如,方黄铜矿、黝黄铜矿、斑铜矿从黄铜矿中出溶,镍黄铁矿出溶于磁黄铁矿,赤铁矿出溶于钛铁矿等。这些新生物相一般具严格排布方向和分布规律(整合出溶结构)。与之相反,一些矿物发育不整合出溶结构(如闪锌矿中常见乳滴状黄铜矿)。原生结构可以在后期地质过程中被改造。同样的结构可以形成于多种不同的地质

过程,例如闪锌矿中的黄铜矿可以有三种解释:闪锌矿固溶体出溶黄铜矿、含铜热液交代闪锌矿、黄铜矿与闪锌矿共生。交代过程为包括一个或多个矿物的溶解、同时又沉淀其他矿物的过程。同时溶解与沉淀,在显微尺度上考虑时,包括交代离子从交代介质(流体)向界面扩散,同时被交代的离子向相反方向扩散两个化学平衡。一个给定体系中的交代过程,不仅受控于先前存在矿物相和即将生成矿物相的稳定性,还受控于影响离子扩散速率的物理化学因素。矿物边界、断裂面、晶面都是交代作用优先发生的位置,因为这些地方的离子扩散速度更快。

矿物集合体的形成,都倾向于在一定 p - T 条件下把整个体系的自由能降到最低。作用于矿物集合体的差应力超过其弹性极限时会发生的变形。温度、围压、液压、流体应变率均影响着变形的程度和形式。重结晶使一些晶粒变得更粗大,同时消耗了另一些颗粒,达到减少表面自由能的效果(一些重结晶过程往往与变形过程伴生)。

1.2.2 矿物相平衡关系

简单系统中的相关系可以通过温度-成分图显示。对三元体系而言(比如 Fe-Ni-S),可以先用两变量的相图来表示,一般把温度固定,构建压力-成分变异图。在硫化物体系各相之间的反应中,体积的变化很小(对压力不敏感)。标准状态下,硫的活度(a_{S_2})在数值上与其逸度(f_{S_2})相等。如果硫化作用中除硫外,所有反应物和生成物都处于标准状态,那么这个反应的平衡常数:

$$K = 1/(a_{S_2}) = 1/(f_{S_2})$$

在恒压条件下,平衡常数随温度的变化可以由范特霍夫方程给出:

$$\frac{d(\lg K)}{d(1/T)} = \frac{-\Delta H^\ominus}{2.303R} = \frac{-d(\lg a_{S_2})}{d(1/T)}$$

其中 $\Delta H^\ominus$ 是标准反应焓, T 是开尔文温度, R 是理想气体常数。

$\lg K$ 是 $1/T$ 的线性函数。以 $\lg a_{S_2}$ 和 $1/T$ 为坐标构成的函数图呈一条直线,其斜率为 $\Delta H^\ominus/2.303R$,这条直线上的点就是生成物和反应物所处的标准状态。如果生成物和反应物并不处于标准状态,就要考虑它们的活度。图 1-4 展示部分常见矿石矿物的反应线。同理,氧化反应的平

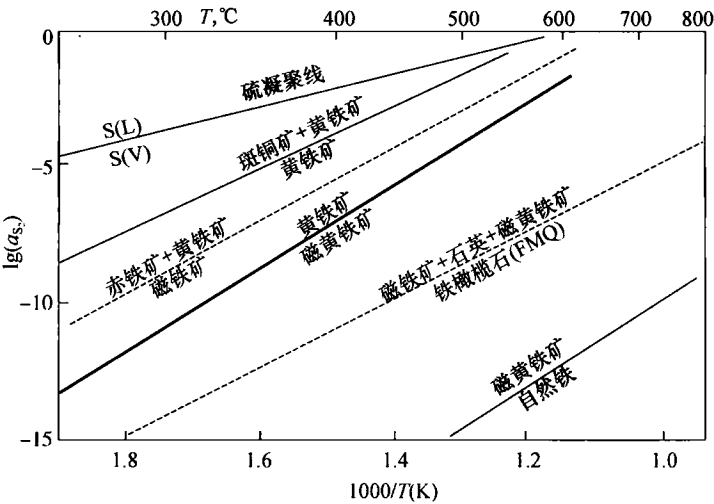


图 1-4 $\lg a_{S_2}$ - T 图解显示常见矿石矿物的反应线

衡常数随温度的变化关系如下:

$$\frac{d(\lg K)}{d(1/T)} = \frac{-\Delta H^\circ}{2.303R} = \frac{-d(\lg a_{O_2})}{d(1/T)}$$

由 $\lg a_{O_2}$ 和 $1/T$ 确定的单变线可以限定含氧矿物集合体的稳定域。

$\lg f_{O_2}$ - $\lg f_{S_2}$ 协变图对显示硫化物与含氧矿物的平衡关系非常有用(图 1-5a)。对相图的分析可以帮助我们预测和考察不同的矿物相,分析矿物集合体之间是否达到平衡,理解矿物结构的物理化学意义,并估算成矿作用发生的温度和压力。例如,加拿大 Sudbury 矿床主要由磁黄铁矿、镍黄铁矿、黄铁矿、黄铜矿和磁铁矿组成,含少量方黄铜矿和紫硫镍矿。在 Cu-Ni-Fe-S 体系中,固溶体在高温下可以形成类黄铜矿相,在低温下可以形成黄铜矿。镍黄铁矿从固溶体中分离出来($<400^\circ\text{C}$)将使系统贫硫。磁黄铁矿中出溶镍黄铁矿的过程发生在低温条件下。对于富硫体系($S>39\%$),黄铁矿比镍黄铁矿更早从固溶体中出溶。对于贫硫体系,直到硫化物固溶体变得不连续时($\sim 200^\circ\text{C}$),黄铁矿才能出溶。

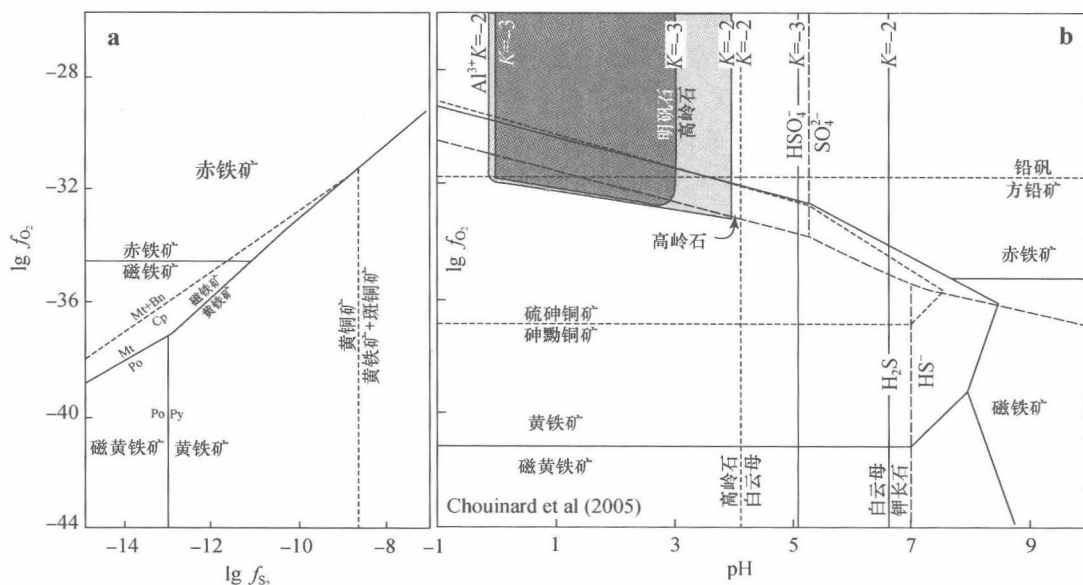
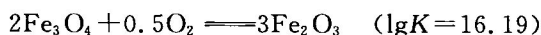
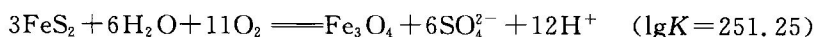
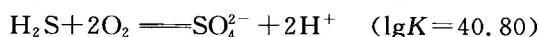
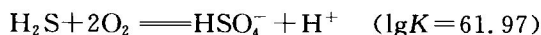
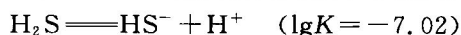
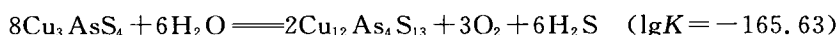
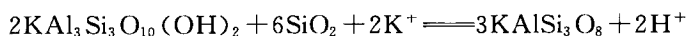
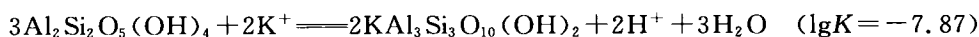
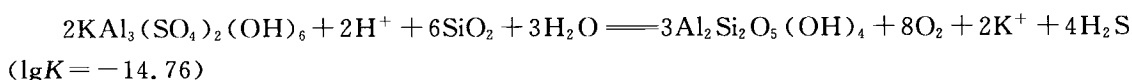
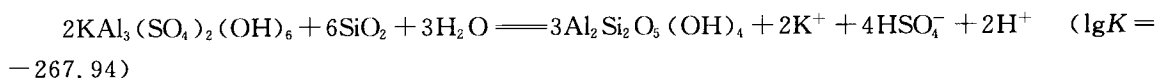


图 1-5 (a) 硫化物与含氧矿物的 $\lg f_{O_2}$ - $\lg f_{S_2}$ 关系图;(b) $\lg f_{O_2}$ -pH 关系图(250°C),显示斑铜矿-黄铁矿-黄铜矿-磁黄铁矿-磁铁矿-赤铁矿的稳定域以及明矾石-高岭石-白云母-钾长石蚀变的条件. Bn—斑铜矿, Cp—黄铜矿, Mt—磁铁矿, Po—磁黄铁矿, Py—黄铁矿

$\lg f_{O_2}$ -pH 关系图可以直观地表示矿石矿物共生关系以及相关热液蚀变发生的氧逸度(f_{O_2})和 pH(图 1-5b)。构成该图的化学平衡关系包括(250°C 饱和和蒸气压条件下):





1.2.3 流体包裹体

流体包裹体可以代表晶体形成时环境中的流体,一个晶体可能携带多期原生和次生包裹体,每一期都代表不同的流体。通过研究流体包裹体,理论上可以获得不同阶段成矿流体的温度、压力和成分特征,但由于受到种种限制,需要做一些假设(假定包裹体形成后,完全处于封闭状态、利用冷热台观测的温度数据可靠、解析温度数据所依据的状态方程或者相图适用于所研究的流体包裹体等)。正是由于这些假设,依据流体包裹体数据获得的结论,需要谨慎地结合矿床地质事实进行综合分析。适合流体包裹体研究的矿物包括闪锌矿、萤石、方解石、石英、重晶石、白钨矿、黄玉、锂辉石、石榴石等。对于流体包裹体的研究,已经发表了很多论著(如 Bodnar, 1993)。不同类型成矿流体的盐度和温度差异巨大。一些成矿流体的盐度比海水还低,斑岩型矿床流体的盐度甚至 $>60\%$;远成低温热液矿床的成矿温度可以 $<100^\circ\text{C}$,矽卡岩和斑岩型矿床的成矿温度可以高达 600°C 。在多数热液矿床形成的晚期,流体盐度和温度迅速降低,反映热源和流体源衰减,或者大气降水的混入。例如,太行山中生代花岗岩中硫化物-石英脉型金矿的矿石矿物包括黄铁矿、方铅矿、闪锌矿、黄铜矿、磁黄铁矿、斑铜矿、辉银矿、银金矿和碲银矿。黄铁矿普遍破裂,并填充黄铜矿、方铅矿、闪锌矿、辉银矿、石英、方解石、银金矿和碲金矿。石英中流体包裹体分为三类:Ⅰ型包裹体含石盐子晶和气泡,独立、随机分布,属于原生包裹体;Ⅱ型为两相包裹体(液相 $>$ 气相),既出现在愈合微裂隙中(次生),也独立分布(原生);Ⅲ型为富气相包裹体,主要分布在愈合微裂隙中。傅里叶转换红外光谱(FTIR)显示强度变化的 CO_2 和 H_2O 峰。Ⅱ型包裹体的FTIR光谱变化特别大,一些包裹体显示微弱 CO_2 峰,另一些包裹体具有显著的 CO_2 峰。Ⅲ型包裹体显示 H_2O 、 CO_2 、 CH_4 和 H_2S 谱峰(Zhu et al, 2001)。与类型Ⅰ和Ⅲ包裹体相比,类型Ⅱ包裹体的充填度、均一温度和成分变化很大。Ⅱ型包裹体的测温和FTIR谱的巨大差异意味着流体在捕获时不均一。流体盐度与温度的变异关系显示出三个近于平行的趋势(图1-6)。Ⅰ型包裹体所代表的流体可能来源于岩浆流体(380°C , 39% NaCl)与少量大气水(104°C , 0.3% NaCl)的混合。大气循环水被花岗岩加热时混入岩浆流体,被Ⅱ型包裹体捕获(图1-6中的混合线)。石英中Ⅱ型和Ⅲ型流体共存。包裹体的 CO_2 含量变化很大,既可均一为液相,也可均一为气相,说明流体发生了相分离(沸腾)。沸腾形成角砾岩带并诱发硫化物和Au沉积,此成矿过程伴随着 CO_2 逃逸(pH升高)。

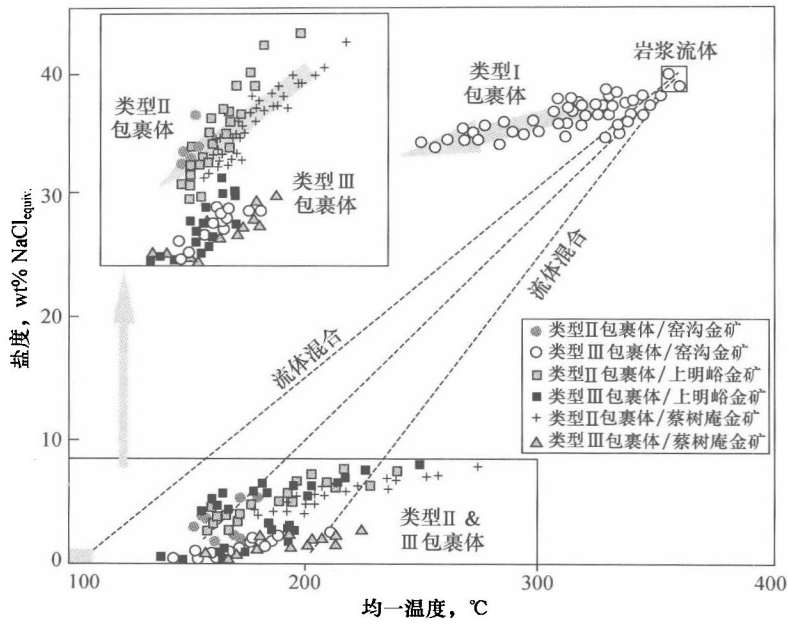


图 1-6 太行山金矿三种流体包裹体的均一温度与盐度的协变图(Zhu et al, 2001)