

654037

热液矿床地球化学

下 册

H.L.BARNES 主编

地 质 出 版 社

热液矿床地球化学

下 册

H.L.BARNES 主编

周树强 等译

杨承运 校

地质出版社

Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits

Second Edition

Edited by H.L. Barnes

A Wiley-Interscience Publication

John Wiley & Sons

1979

热液矿床地球化学

下 册

H. L. Barnes 主编

周树强 等译

杨承运 校

责任编辑：唐静轩

(北京西四)

地质出版社
怀柔孙史山印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行，各地新华书店经售

开本：850×1168 $\frac{1}{32}$ ；印张：12 $\frac{1}{16}$ ；字数：321,000
1987年8月北京第一版·1987年8月北京第一次印刷

印数：1—2000册 国内定价：3.45元

统一书号：13038·新324

目 录

第八章 金属矿物的溶解度	(1)
形成络合物的配位体.....	(4)
成矿溶液的浓度.....	(8)
溶解度资料.....	(12)
矿石的淀积.....	(33)
参考文献.....	(56)
第九章 非金属矿物的溶解度与产状	(63)
NaCl-H ₂ O 体系.....	(63)
石英和其它SiO ₂ 多象变体的溶解度.....	(67)
萤石的溶解度.....	(73)
碱土金属碳酸盐类矿物的溶解度.....	(77)
钙、锶、钡硫酸盐的溶解度.....	(93)
结束语.....	(104)
参考文献.....	(107)
第十章 硫与碳的同位素	(113)
分析技术.....	(114)
硫同位素地质温标.....	(116)
热液系统中硫同位素的变异.....	(125)
热液矿床的硫同位素资料.....	(149)
碳同位素地质温标.....	(155)
热液系统中碳同位素变异.....	(157)
参考文献.....	(167)
第十一章 矿物与热水溶液间的质量迁移	(173)
化学反应和质量迁移.....	(175)
化学亲合力和反应进展.....	(180)
部分平衡和局部平衡.....	(186)
质量与电荷的守恒.....	(191)

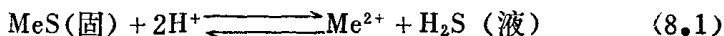
质量迁移计算.....	(193)
讨论.....	(203)
结语.....	(207)
参考文献.....	(209)
第十二章 热与矿石沉积作用.....	(213)
热的传递过程.....	(213)
热能源.....	(220)
蚀变和硫化物沉积过程中的热效应.....	(224)
参考文献.....	(230)
第十三章 已勘查的地热系统.....	(233)
地热系统的产出.....	(234)
地热系统的特征.....	(235)
流体成分.....	(242)
热液蚀变.....	(268)
结语.....	(276)
参考文献.....	(279)
第十四章 作为矿液样品的流体包裹体.....	(285)
捕集的机理.....	(289)
捕集流体的性质.....	(296)
包裹体的渗入或漏出.....	(299)
捕获后的变化.....	(300)
流体包裹体的成份.....	(306)
含矿流体的温度、压力和密度.....	(321)
参考文献.....	(334)
第十五章 活动地热系统中的成矿金属.....	(341)
富金属地热体系.....	(342)
热泉中的汞.....	(358)
Broadlands地热系一个事例的研究.....	(360)
结论.....	(375)
参考文献.....	(377)

第八章 金属矿物的溶解度

H. L. Barnes

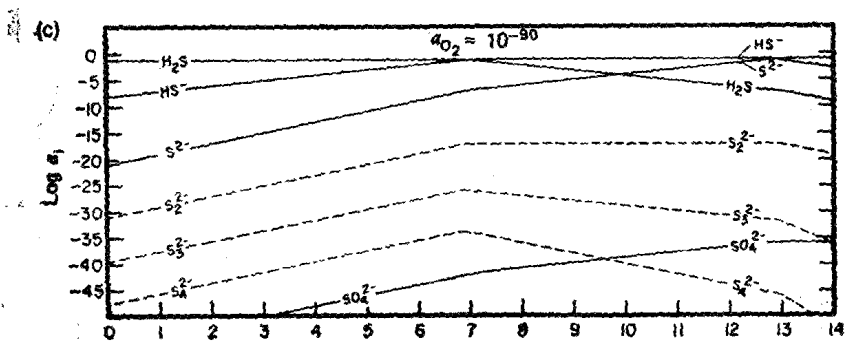
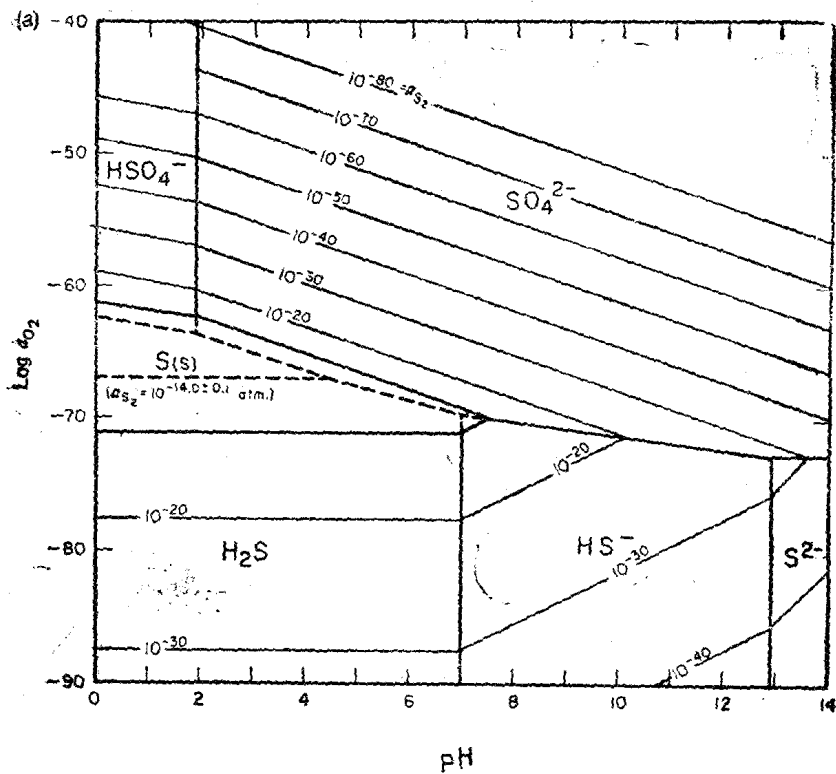
人们发现，热液矿床所在的地质环境，至少从表面上看来是极其变化多端的。无论是其定向构造 (localizing structure) 还是容矿岩石这两个方面，各个矿床或矿床类型之间彼此都是明显不同的。然而，这种差异和变化并没有扩展到热液矿石的主要矿物组成方面，与想象中可能存在的化合物的数目相比，我们在矿石中只发现有较少的矿物，而这些矿物以极为常见的硫化物或氧化物为主。这意味着：要更好地理解矿石的搬运过程可能首先要从那些最常见金属矿物的溶解度特征入手。由于这个缘故，下面将着重阐述矿床中较为常见的一些矿物的溶解度。

人们长期以来就已认识到普通金属矿物的溶解度，呈简单的离子形式是不适于进行矿石的搬运的。对于金属硫化物在中性到酸性溶液中溶解作用的研究，对上述说法已加以证实。在这些溶液中，主要的含水硫化物型体是 H_2S （参看图8.1）。



应当指出，溶度积对于检验离子的溶解度用处不大，因为同 H_2S 相比在搬运矿石所特有的近中性到酸性溶液中， S^{2-} 是次要的（参看本书第5章）。根据反应式(8.1)的平衡常数，我们可以计算出中性溶液中 Me^{2+} 和含水的 H_2S 的活度积，几种金属的计算结果列于表8—1中。成矿溶液中 A_{H_2S} 的代表性数值，大致为0.1—0.001，以之代入这个活度积中，就可知大多数可溶的金属硫化物的简单溶解度都是微不足道的。显然，矿石的搬运需要含水络合物的作用。

(a)



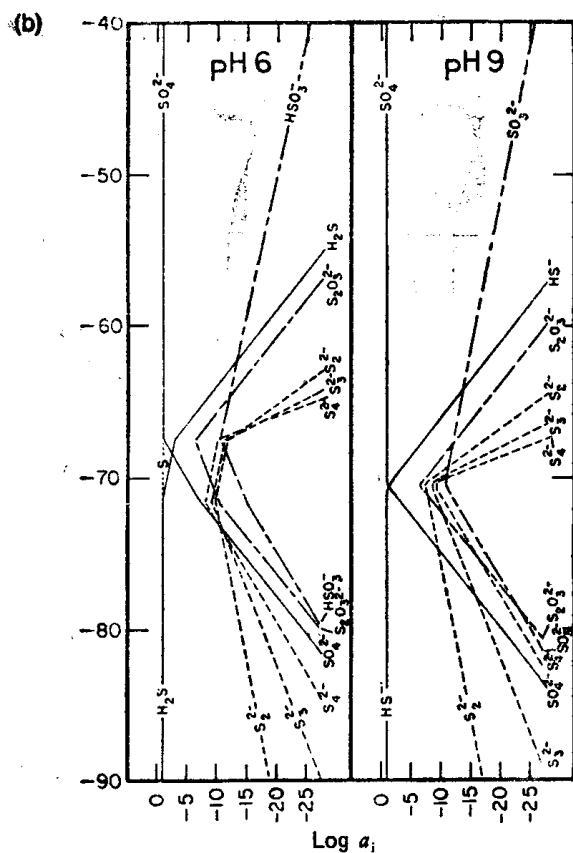


图 8—1 在 $\Sigma S = 0.1$ 和 25°C 时, 一些含水并含硫的型体的稳定性。(a) 细实等值线表示 A_{S} 。当 ΣS 降低到 0.001 时, 在主区内(粗实线)的变化, 以粗虚线表示。(b) 在 $A_{\text{O}_2} = 10^{-90}$ 时, 主要型体和次要型体在强还原条件下的活度随 pH 的变化。(c) 在 pH 为 6 和 pH 为 9 时, 主要型体和次要型体的活度随氧化状态的变化

(据 Barnes 和 Kullerud, 1961, Econ Geol, 56, 648—688 页的资料修改)

表8—1与硫化物处于平衡状态的一些金属离子的活度

用于计算的数据,引自Naumov等人的资料(1974)。pH_a代表在每个温度*时的中性pH,而pH_{a-2}则为两个酸性的pH单位。

硫化物	Log($A_{M^{2+}}/A_{H_2S}$)					
	25℃		100℃		200℃	
	pH _a	pH _{a-2}	pH _a	pH _{a-2}	pH _a	pH _{a-2}
FeS	-10.58	- 6.58	- 9.47	- 5.47	- 9.2	- 5.2
NiS	-15.14	-11.14	-13.56	- 9.56	-12.60	- 8.6
ZnS	-19.03	-15.03	-16.48	-12.48	-14.61	-10.6
CdS	-21.30	-17.30	-18.03	-14.03	-15.7	-11.7
PbS	-22.17	-18.17	-18.19	-14.19	-15.40	-11.4
CuS	-29.96	-25.96	-25.15	-21.15	-21.43	-17.4
HgS	-46.8	-42.8	-38.2	-34.2	-31.4	-27.4

• 中性的各 pH 值在 25℃时为7.00, 在 100℃时为 6.12, 而在200℃时为 5.69

形成络合物的配位体

关于矿石的搬运,重要的化学性质不仅受主要金属矿物限定的原子序数所制约,而且也受到热液状态下在络合物中以足够数量存在而与金属结合的少数几种配位体的限制。显然,其最重要者为 Cl^- , HS^- 或 H_2S 和 OH^- 。在大约高于250℃的中温条件下, NH_3 和 F^- 也可能参与形成络合物,而在低温条件下, $S_2O_3^{2-}$, S_2^{2-} , SO_3^{2-} , CN^- , SCN^- , 有机质配位体,以及Se, Te, As, Sb, PO_4^{2-} 和Bi 等各种含水型体则局部可能具有重要性。其稳定性的资料,对于少数几种络合物是适用的,这些络合物可能是在温度高于25—60℃时,在还原溶液中通过这些配位体形成的。然而,热水溶液的运矿负载量(ore-carrying capacity),则更多地是由这些配位体的活度所决定的,而主要不是取决于容矿岩石中变

动于较狭窄范围内的金属丰度。

配位体形成载运金属 (metal-Carrying) 的含水络合物的有效程度, 取决于其在溶液中的活度。这种活度是由下列诸因素所决定的: (1) 其总的分析浓度, (2) 温度, (3) 溶液的离子强度, (4) 离子对和其他含水离子型体结合程度, (5) 溶液的酸度, (6) 溶液的氧化态。对于这六种变量所预计的数值范围, 对不同类型的矿床来说, 其变化是相当大的。其中, 温度可升高到600℃以上 (但100—400℃比较常见), 而离子强度至少可增大到6, 这是根据卤化物离子矿物中液态包体的充液温度及饱和状态得出的 (参看第14章, Roedder的资料)。关于这六种变量对最重要配位体活度的效应的简要评述, 就矿石的搬运而论, 将作为必要的基础而阐述于次。

1. 含硫配位体

含水的硫型体的热力学稳定性, 示于图8.1中, 该图系温度为25℃, $\Sigma S = 0.1$ 时的情况, 此处 ΣS = 全部硫的含水型体的总活度。这种图的计算方法, 曾由Barnes和Kullerud (1961) 作过详细描述, 并由Barnes和Czamanske (1967) 将其与 $Eh-pH$ 图作了对比。络合物可由金属与图8.1所示的大部分含水型体, 包括次要型体, 多硫化物、硫代硫酸盐和亚硫酸盐等之间的反应而形成。当硫化物氧化时, 这些次要型体可能在热力学上超过那些主要硫化物和硫酸盐形体浓度的条件下产生 (Granger) 和 Warren, 1969)。硫代硫酸盐和多硫化物型体可在显著富集的情况下, 长期保持亚稳状态, 在后一种情况下直达200℃以上溶液保持近于中性 (Hoffman, 1977; Giggenbach, 1974b)。甚至还可能有一个接近中性的小区, 在该区内多硫化物型体在低温时比硫化物或硫酸盐更为稳定 (Giggenbach, 1974a)。相反, 亚硫酸盐型体即使是在室温条件下, 也会较快地失去平衡 (Arrahami和Golding, 1968)。

硫型体中主要的络合物的配位体很可能是还原性热水溶液中的 HS^- 或 H_2S , 因在这种热水溶液中, 由于时间和高温, 而使它便于平衡。较强的络合作用是由于二硫化物离子场所引起的, 而

不是由于分子 H_2S 的偶极场引起的。由于这个缘故，在 HS^- 的稳定区内或者接近于其稳定区，该二硫化物的络合很可能使硫化物具有较高的溶解度。

图 8.1 和 8.2 表示二硫化物的离子在强还原性和硷性溶液中都是最稳定的。应当指出， HS^- 的电离常数还有相当大的误差(Ramachandra Rao和Hepler, 1977)，因此， $\text{HS}^-/\text{S}^{2-}$ 的pH值之间界限并未完全固定，就如对图 8.1 和 8.2 的不同选择物所强调的那样。 HS^- 的稳定区对于 H_2S 来说介于等于 $\text{p}K_1$ 值的各pHS之间(在图 8.2 中介于下部的pHS与上部不太确定的 $\text{p}K_2$ 的各虚线之间)。在温度较高时，二硫化物的稳定区由中性(中性线由图 8.2 中的粗实线表示)向强硷性偏离了3个pH单位之多。所以，这在地质上是不大可能发生的，对于 HS^- 成为一种主要型体来说，极硷性的溶液需要将近 300°C 以上的温度。根据这个道理，二硫化物络合物对于矿石的搬运，只有在温度大致低于 350°C 时，才可能是重要的。

与成矿金属的络合，也可能由于其他阳离子与 HS^- 这样的配位体竞相结合而使之降低。Herr和Helz(1978)曾指出： HS^- 与 Na^+ ， Mg^{2+} 及 Ca^{2+} 的离子对约达 150°C 时，是可以忽略不计的，但可以产生微弱的结合形成 NH_4HS 。这是一些二价阳离子意外的强得多的配位体场作用的结果。根据Crerar和Barnes(1976)对 NaHS 加上化学计算的活度系数，其结果表明， NaHS 和 NaCl 的离子对常数，都是极其类似的，而且都不大。因此，含硷金属阳离子的离子对在制约二硫化物的络合方面，可能并不重要，除非象我们在图 8.2 中所见到的那样，温度是如此之高，以致对无论以何种方法所需要的高pHS值，起了抑制作用。可能有这样一些环境，其中 $A_{\text{NH}_4^+}$ 是足够大的，在 25°C 时将近 $0.6m$ ，而降低 A_{HS^-} 到 $0.5x$ ，但这些情况，在本章的较后部分将会看到，这可能是不太普遍的，在该处 NH_3 是作为一种络合配位体来研究的。

与那些同碱金属离子形成的含水型体相比，同金属离子配对的硫酸盐形成稳定性较差的含水型体(Izatt等, 1969; Reardon, 1975; 及Shimizu等, 1977)。由于这个缘故，我们可以忽略掉

Me-SO₄ 偶对金属矿物的溶解度所起的作用。然而, 硫酸盐离子对在诸如 log *A*₀₂-pH 图中, 对 ΣS 所规定的固定值作平衡计算时, 是不能忽略掉的, 因为砷金属硫酸盐偶的活度, 可以很容易地成为 ΣS 的大量分馏物。

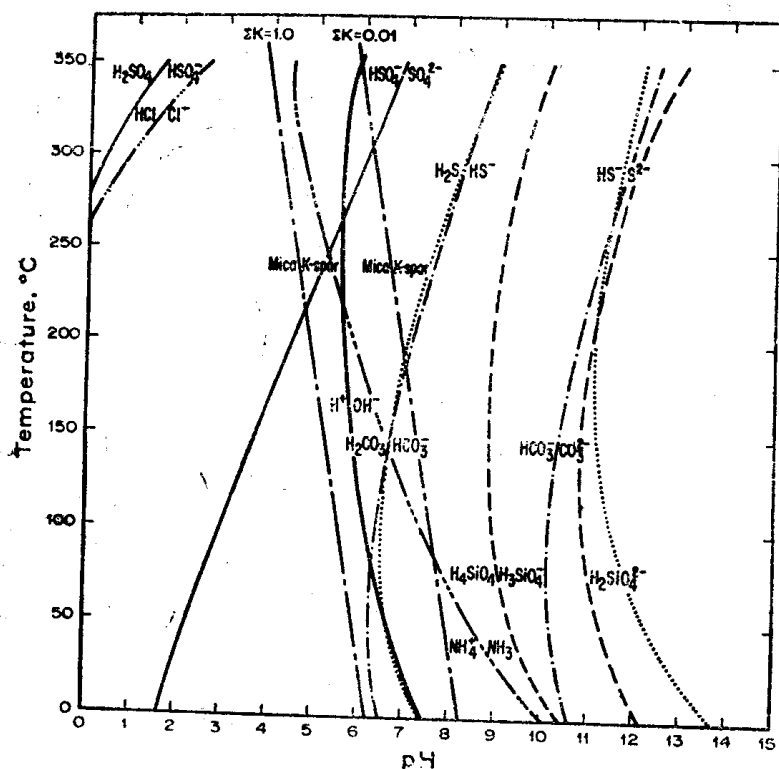


图 8—2 某些含水的酸类和砷类的电离作用。曲线表示含水型体的同一活度以及它们的主要分区。对于云母和 K-长石的稳定界限, 在有石英存在的情况下, 也以 1.0 和 0.01 的 ΣK 加以表示 (J. D. Rimstidt 曾协助编制资料并作对比图)

2. 氯化物离子

如图 8.2 所示, 在大约 350°C 以下的水溶液中, HCl 可全部有效地被电离, 但在较高的温度下它却迅速变成离子对 (Chou 和 Frantz, 1977)。同样, 在升温情况下, 它在较稳定的分子型体中与砷金属相继结合 (Naumov 等, 1974)。这种离子对, 在这样的

条件下是特别复杂的,因为在含水的 CaCl_2 , NaCl 和 KCl 之间,结合的程度变化相当大(Johnson和Pykowicz,1978),而这些硷金属的浓度,基本上取决于长石发生蚀变的反应和温度。这些反应在前面第3章和第5章已作了详细描述。

3. 氨

因为络合是与 NH_3 产生的,而只有极少数是与 NH_4^+ 络合,故氨络合物型体的离子化状态,对于这些络合物的形成具有决定性的意义。在低温时只有在适度的硷性溶液中才以 NH_3 占优势,如图8.2所示(即图中的一条长线间以三条短线的弧线)。然而,温度大约在 220°C 以上时,即使是在酸性溶液中, NH_3 也变成成为主要的了;此外,还有少许化合成 NH_4Cl (Hitch 和 Mesmer, 1976)。因此,除了在温度较低的平衡条件下可得到的氨络合物以外,较热的热水溶液也可能含有氨络合物。

4. 有机质配位体

虽然一些有机质的固体、液体和含水型体在许多低温矿床中已受到注意(Saxby, 1976),特别是密西西比河谷型矿床;但是表征这些组分特点的研究却不多(McLimans, 1977)。这种所知不多的领域,不能视若等闲而不予考虑,因为已有许多很强的金属-有机络合物、及“腐殖”酸等的络合物(参看 Gardner, 1974)。这些络合物的热稳定性上限,大部分都是未知的,然而,人们认为,密西西比河谷型矿石的某些组分就是它们搬运的(Giordano, 1978)。显而易见,大约在 300°C 以上,有机质络合物被分解,因而在高温成矿溶液中,不大可能是重要的。尚待研究的主要问题是,确定在流体包体和粘土中存在的有机质组成的类型(特别是在低温矿床中),以及有关的含水络合物的稳定性。

成矿溶液的浓度

矿石的溶解度,不仅明显地取决于存在于热水溶液中的络合配位体的类型,而且也取决于它们的浓度。此外,如果我们对于

在金属搬运过程中每一个可能存在的络合物的作用做出定量评价的话，那末我们还需要估测出矿石运移必须加以考虑的某些金属的浓度。各种不同的资料表明，配位体和金属这两者的浓度都是经常变化的。

热水溶液的成分，被认为是在各种各样的矿床中矿石淀积的主要原因，已编入表 8—2 中。这些成分往往系来自流体包体的分析，加上主要根据所见到矿物集合体稳定性的热力学计算。作为对比，对有代表性的几种现代富含金属的热液流体的分析，亦包括在表 8—2 中。其他的相似流体的分析，则列举于第 15 章内。关于浓度及其平均值范围的对比表明，以同一密度所取的两种流体类型在成分上有相当一部分是完全重合的。

1. 配位体的浓度

在实验和热力学的研究中，一般以成矿溶液中具代表性的成分入手较为适宜。这些可由表 8—2 及有关的资料获得。在该表中， Cl^- 的浓度为 $0.03—7m$ ，其标准值约为 $1.0m$ ，总的硫酸盐和硫化物两者的浓度变化很大，分别为 $10^{-10}—0.3m$ 和 $10^{-4}—10^{-1.4}m$ 。硫酸盐与硫化物的比值，可能大于 1，或小于 1，这取决于所研究的特定的矿床。取自这一类的标准平均值，对于总体硫酸盐或对于总体硫化物来说，可能为 $10^{-2}m$ ，然而，关于在第 3 章和第 10 章所介绍的形成斑岩铜矿溶液成分的资料表明含硫型体的总量介于 $0.2m$ 与 $2.0m$ 之间。显然，这些以及表 8—2 所列举的集中研究的一些矿床的代表性的数值是含硫型体总量为 $0.1m$ ，碳酸盐的浓度从 $10^{-3.4}$ 扩大到 $1m$ ，但是地热流体的分析，明显地低于来自矿石的结果，所以，一个为 $0.1m$ 的具代表性的数值，似乎是比较适当的。

在表 8—2 中，没有来自矿石分析资料的氨的浓度数据，但来自地热流体的分析资料，其范围为 $10^{-3.9}—10^{-1.5}m$ 。Herr 和 Helz (1978) 曾检查过类似的分析结果，并选择了 $10^{-2}m$ 做为“似乎合理的”浓度。Volynets 和 Sushcner—Skaya (1972) 对来自不同矿床的石英或萤石中的包裹体内流体的氨浓度的一篇评述性文章也认为 $10^{-2}m$ 是标准的。此值与三种来源的值是一致的，看来，

它是有代表性的。尽管 Gunter(1973) 曾列举了一项事实, 即黄石公园的热泉的 N_2 含量(平均约为 $10^{-3.6}m$), 可由其中所溶解的空气产生, 并距在该环境中为空气所饱和的含量以下不远(将近 $10^{-3.3}m$)。地热流体和成矿流体的高浓度或平均浓度, 表明其所溶解的空气, 并不是主要的来源。应当指出, 与海洋中所溶解的全部大气氮的固有的平均含量 $0.19m$ 相比, 上述代表性数值 $10^{-3}m$ 还是小的(Bacla和Miller, 1968)。

在第5章, 关于蚀变矿物的解释表明: 热水溶液通常是弱碱性到略显酸性。表8—2中的pH值, 对此范围给予了进一步的证实, 并暗示pH平均约为一个单位的酸性, 即 pH_{4-5} 。

以上的讨论, 引出了如下成矿热水溶液可能的最普遍的总成分: $Cl^- 1m$, 碳酸盐 $0.1m$, 硫型体为 $0.1m$, 氨为 $0.01m$, 和 pH_{4-5} 。当然, 形成特定矿床类型的溶液, 可能在体系上不同于这个平均成分; 这将按照矿床类型作进一步的讨论。相对的活度不一定随这些浓度而变化, 因为在不同的离子强度和温度下, 这些组分中离子对的程度很不相同。例如, 在高温时硫酸盐的配对比相对于硫化物来说, 是比较强的, 这意味着此种溶液可能有一个较小的($A_{HSO_4^-}/A_{H_2S}$)比值, 并系完全还原的, 可是, 其所拥有的总硫酸盐, 等于总硫化物的浓度。

低于矿石品位的矿化, 可能是从比上面所列出的代表性数值要低得多的配位体浓度的溶液中淀积而成的。例如, 在第15章内, 关于新西兰的Broadlands矿区的详细讨论中, 一种氯化物为 $10^{-1.6}m$ 及硫化物为 $10^{-2.5}m$ 的溶液, 曾发现其具有矿化作用的淀积, 但那种矿化只具有学术意义, 而没有经济价值。最主要的原因是, 过分稀薄的一种溶液, 在物理或化学成因的淀积作用中, 可引起空间上的重新配置, 例如, 由于传导热以降低温度梯度, 或者由于冲洗了其他的混合溶液。在淀积界面上的这种重新配置的结果, 就分散了巨大体积的岩石以及在较低品位矿石的矿化作用。

2. 金属的浓度

在本书的第一版中，我们曾评述过若干论据，并指出在成矿溶液中，一些普通贱金属和黑色金属的浓度至少应为10ppm (Barnes和Czamanske, 1967)。这一最低值已为表8—2所列出的锌、铅和铜的浓度以及第14章的许多流体包体资料所进一步肯定。较高的浓度很可能是与矿石淀积有关联的，而且，一般是在几十ppm到几千ppm范围内。对表8—2内的矿床而言，唯一例外的低浓度，已由Barton等人(1977)针对Creede矿床加以推定。而与下列诸人对这些矿石所作的包裹体分析结果不一致，如Tsui和Holland(1976)的资料中最大含铜量为1—25ppm，而Czaman—Ski等人(1963)所得出的最大含铜量为100—1000ppm，另一个有争论的类型，根据矿脉的扩散，已被Lavery和Barnes(1971)用来近似地表示伊利诺斯—威斯康辛地区一种成矿溶液的锌浓度。因为它取决于矿脉与近矿围岩之间的一个固定界面，这种方法对于一些狭窄的矿脉，是比较精确的，并显示出 200 ± 10 ppm的锌浓度。一致的意见是，对于含有铁、锌、铅、或铜的矿石来说，成矿溶液携带了几十ppm至几千ppm的普通金属，而且，矿石搬运的一种合理的最小浓度保持为10ppm (约为 $10^{-4}m$)。

对于比较稀少的金属来说，应当预料到成矿溶液是比较稀薄的，而现有的不完全的资料是与这种推想相一致的。一些有汞淀积的热泉，含有1ppb或更多的汞(参看第15章)。在Broadlands地区的BR-2钻井中，金的浓度为0.04ppb，而在科罗拉多Eureka地区的Sunnyside矿床中，则为1—10ppb (Casadevall和Ohmoto, 1977)。在Echo Bay矿床中，银的浓度是中等的，为0.1—1.0ppm (Robinson和Ohmoto, 1973)。

在发现围岩有硫化作用的地方，诸如黑云母为黄铁矿或磁黄铁矿所交代，这意味着与成矿溶液中的金属浓度相比，是硫化物的过剩。这些具有最低溶度积的金属，都很可能在这种比值下降到1以下的地方被发现。

溶解度资料

上面, 为了研究现有的关于金属矿物溶解度的资料, 制定了一个设想的基数。我们已简要地评述了在成矿溶液中, 能够络合金属的一些配位体的类型和它们的作用(即离子状态)的有效性以及可能的浓度。对成矿具有重要意义的最低浓度, 也已经为这些含若干种金属配位体的络合物做了近似的表示。现在还须看到: 这些配位体与金属的络合物, 如果能在适当的环境, 可使金属矿物具有所需要的溶解度, 那末, 它们就是最稳定的。

1. 资料的质量

在测定溶解度时, 存在着一个最小数目的变量, 必须加以测算或控制, 以达到在热力学上能给予解释的规定的体系。遗憾的是, 在许多已发表的研究资料中, 这种要求未被理会, 其结果, 大量有关这项研究的成果, 成了只具有定性意义的了。

确定变量的最小数目, 来表示溶解度实验的特征, 通过运用相律可以简单地求得, Crevar (1974, 附录 X) 曾为这种应用作出了详细的说明。可能要确定的强度变量 (intensive variables) 包括, $T, P, P_{H_2S}, P_{H_2}, f_{O_2}, f_{S_2}, pH$, 或特定被溶组分的浓度或活度。这些变量的最小数目, 可由下式求得:

$$f = C - P + 2 - r$$

式中 C 为组分数, P 为相数, r 为最初即已固定的被限定的强度参数的数目。如果我们把体系限定在含水相的话, 那么 $P = 1$ 。

对于二元系来说, 比方 $ZnS - H_2O$ 系, 在已控制了 T , 并计算了 P 的情况下, 则:

$$f = 2 - 1 + 2 - 2 = 1$$

只要此体系能被保持封闭状态, 不致使气体 (H_2S) 逸向蒸汽而有任何损失, 或者 (由容器壁) 获得 O_2 或其他组分的话, 那末就只有一个变量须加以固定, 如已作过计算的锌浓度那样。实际上, 一般还是有若干 H_2S 逸向蒸汽、或者硫逸向容器壁而损失