

中国层控矿床 地球化学

第三卷

涂光炽等著

科学出版社

内 容 简 介

本书为《中国层控矿床地球化学》三卷专著中的最后一卷,本卷在前两卷着重讨论中国主要层控金属和非金属矿床地质及地球化学特点的基础上,对层控矿床的成矿作用进行重点分析。书中系统总结了层控矿床五种主要成矿作用(改造、变质及混合岩化、热水沉积、岩浆气液叠加、表生氧化作用)的成矿机理,将油气矿床与活泼元素改造矿床的成矿特点进行了对比,对层控矿床的矿源层、有机质的成矿作用、层控矿床的热力学以及时空分布规律与找矿方向问题也进行了分析讨论。该书内容丰富,资料新颖,提出了一些新的见解,是我国目前层控矿床成矿理论研究的系统总结。它对从事矿床学、地球化学工作的研究人员和找矿勘探人员以及高等院校的地质、地球化学、普查评价等专业师生均有重要的参考价值。

中国层控矿床地球化学

第 三 卷

涂光炽 等著

责任编辑 衣晓云

科 学 出 版 社 出 版

北京朝阳门内大街 137 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1988 年 8 月第 一 版 开本:787×1092 1/16

1988 年 8 月第一次印刷 印张:24 1/2

平 1-2,550 插页:平 6 精 7

印数: 精 1-900 字数:575,000

ISBN 7-03-000486-8/P·85(平)

ISBN 7-03-000626-7/P·103(精)

定价: 平 装 8.80 元
布脊精装 10.30 元

前 言

本书是《中国层控矿床地球化学》的最后一卷。书中着重讨论了不同类型层控矿床的形成机理,并对层控矿床的时、空分布作了概括。全书由涂光炽主持撰写,各章的执笔者和参加人员如下:第一章(涂光炽、卢焕章、樊文苓、刘丛强);第二章(涂光炽);第三章(王秀璋、程景平);第四章(张宝贵、梁伟义);第五章(王秀璋、陈先沛);第六章(程景平、陈多福);第七章(陈先沛、杨秀珍、陈多福);第八章(杨蔚华、卢家烂、刘友梅);第九章(张哲儒、白正华);第十章(涂光炽),结论(涂光炽),后记(涂光炽)。全书由涂光炽最后审定,王秀璋、陈先沛组织定稿。张焘、欧阳自远、胡寿永、高振敏等组织领导评审工作。叶连俊、袁见齐、徐克勤、李文达、张祖还、胡伦积、朱上庆、杜乐天、杨敏之、王中刚、王声远、刘玉山、刘若新、刘英俊、丛柏林、冉崇英、江培漠、陈乐群、陈志明、邹传刚、肖森宏、周中毅、姜齐节、洪文兴、张焘、张淑岑、葛朝华对本书稿进行了评审,由吴泽霖进行编辑加工。

中国科学院地球化学研究所一室同位素年龄实验室,稳定同位素实验室,二室放射性元素分析实验室,三室有机地球化学实验室,四室选矿室、包裹体实验室,五室稀有元素实验室,九室各分析实验室、组,十室X光实验室、电镜实验室,十一室稀土元素实验室,十三室绘图组、照相组,工厂磨片室,计算站等为本书作了大量矿石、岩石的磨片、选矿、分析、鉴定、测试、计算、复照、清绘等工作,部分分析测试工作由其他单位的有关实验室协助完成。

在工作和本书撰写过程中,得到了地质矿产部、冶金工业部、中国有色金属工业总公司、化学工业部等系统的有关地质队、研究所、矿山地质人员的协助和支持,参阅了有关的地质资料和内部书刊(已在书中各章引用时逐一注明)。同时在工作中还得到了中国科学院地球化学研究所、中国科学院计划局及有关兄弟单位的领导和同行的关心和大力帮助。

在此,谨向对本书提供支持、帮助的单位和个人表示衷心的感谢。

目 录

前言

第一章 改造矿床形成机制讨论	1
第一节 改造矿床涉及的成矿元素与成矿物质来源.....	1
第二节 改造热液的成矿实验研究.....	5
第三节 改造热液的矿物包裹体研究.....	15
第四节 改造矿床形成的介质条件、定位因素及方式、定位场所.....	20
第二章 油气矿床与活泼元素改造矿床的对比	27
第一节 两类矿床的主要类似之处.....	27
第二节 两类矿床的主要不同之处.....	34
第三节 两类矿床研究的可以互相借鉴之处.....	35
第三章 沉积-变质及混合岩化矿床地球化学	37
第一节 矿床的地质地球化学特征及矿床类型.....	37
第二节 含矿建造及沉积作用地球化学.....	51
第三节 变质及混合岩化作用的地球化学特征.....	59
第四节 沉积-变质及混合岩化矿床的成矿作用.....	86
第四章 沉积-岩浆气液叠加层控矿床的地球化学	95
第一节 岩浆气液叠加引起的沉积矿石的重结晶作用.....	95
第二节 新的矿物组合的出现.....	102
第三节 新的矿石结构构造.....	111
第四节 新的蚀变类型的出现.....	113
第五节 新物质成分的叠加.....	118
第五章 与热水沉积作用有关的矿床地球化学	131
第一节 火山岩系中的热液沉积矿床.....	131
第二节 产于沉积岩中的热水沉积矿床.....	152
第六章 沉积-表生氧化矿床地球化学	169
第一节 我国沉积-表生氧化矿床的主要特征.....	169
第二节 表生氧化矿床的类型及实例.....	170
第三节 沉积-表生氧化矿床形成作用的若干问题.....	173
第七章 沉积环境与层控矿床的矿源层	179
第一节 概述.....	179
第二节 盆地环境的特点和成分.....	181
第三节 台地环境和滨浅海环境的特点和成分.....	217
第四节 矿源层的岩相地球化学分析.....	229
第五节 矿源层与层控矿床.....	248

第八章 有机质在层控矿床成矿中的作用	255
第一节 回顾.....	255
第二节 我国某些层控矿床与富有机质地层的关系.....	257
第三节 层控矿床中的有机质.....	265
第四节 溶解有机质与多金属元素相互作用的模拟实验研究.....	282
第五节 有机质对层控矿床的成矿作用.....	297
第九章 层控矿床形成的热力学讨论	312
第一节 层控矿床的元素和矿物组合.....	312
第二节 矿床的矿物相平衡关系.....	313
第三节 层控铅锌矿床.....	316
第四节 层控钨矿床.....	330
第五节 汞、金、银矿石矿物溶解度计算与成矿条件.....	336
第十章 层控矿床的时空分布特征及找矿问题	365
第一节 层控矿床的时空分布.....	365
第二节 层控矿床的找矿问题.....	373
结论	376
后记	379
参考文献	381

第一章 改造矿床形成机制讨论

所谓改造成矿,指地层、基底或深部(三者之一、二或三均可)的某些呈分散状态存在的成矿元素在后期地质作用或地壳运动中受到活化迁移,然后在构造软弱部位富集成矿。这里,将着重阐述那些在沉积地层或基底中只含一定成矿物质,但并未成矿,而只是经过后期改造(改造的详细定义和概念见本书第一卷)才富集成矿的那些矿床的成矿机制。其中,有些矿床的成矿物质还来自深部。至于在沉积成岩阶段已形成工业堆积,在后期地质作用中又受到改造的矿床,如一些热水沉积的块状硫化物矿床,本章将基本不涉及。本卷第五章将专门讨论这类矿床的形成机制,它们大致相当本书第一卷所称的沉积-轻微改造矿床。

因此,实质上本章所论及的改造矿床包括了本书第一卷中所谈的沉积-强烈改造矿床及与岩浆活动无明显联系的后成矿床。在第一卷中已谈到,区别这两类矿床常非易事,它们的活化运移成矿机制有较多类似之处,因此,放在一起讨论。

改造成矿作用有它本身固有的特点,明显区别于传统的岩浆成矿、岩浆期后气液成矿、沉积成岩成矿和变质成矿(包括变质混合岩化成矿)。改造矿床在我国十分发育,我国大部汞、雄黄雌黄、水晶等矿床,相当多的锑、铅锌、铜、铀、金、银等矿床,还有部分钨、萤石等矿床均属改造矿床。诚如本书第一卷所强调的,矿床学二百余年在成因上的水火之争主要就是围绕这类矿床发生的。

对改造矿床成矿机制作较全面而系统的论述,这在国内外矿床文献中尚属鲜见。下面,试从七个方面讨论这个问题。

第一节 改造矿床涉及的成矿元素与成矿物质来源

改造矿床所涉及的成矿元素,正象沉积成岩矿床、变质矿床等一样,有其一定的亲和性。沉积矿床中具工业意义的成矿元素多是在外生条件下稳定的元素,象 Fe、Mn、P、Al 等(不包括砂矿和残坡积矿床)。改造矿床的成矿元素和成矿物质则是在中低温条件下(一般是 70—250℃,也可以达到 350℃)具活泼的地球化学行为。所谓活泼元素或活泼成矿物质指它们在一定地质条件下(如上述的中低温条件)易于活化转移。本书一、二卷所描述的不同矿种的改造矿床中出现的工业成矿元素即具这种地球化学行为。

改造矿床的成矿元素包括 Hg、Sb、As、Cu、Pb、Zn、Au、Ag、U、Mo 等。这些元素在中低温条件下之所以成为活泼元素,即较易活化转移,不外由于下列原因:

(1) 它们在 70—250℃ 或高到 350℃ 的温度区间,可以形成易溶络合物,即可以呈金属浓度较大的络合物搬运。大量实验工作及热力学计算(见本书有关章节),还有若干钻井实测结果均说明,在中低温条件下,Pb、Zn 主要以氯络合物形式搬运,U 呈碳酸铀酰, Hg 以硫络合物为主, Au、Ag 等则在酸性条件下以氯络合物为主,在碱性条件下则以硫

络合物为主,有机络合物也有一定作用。在同样的温度区间,Fe 虽可以呈氯络合物,但在 350℃ 以下溶解度很低,很难呈络合物形式搬运。

(2) 改造矿床的成矿元素在自然界大多是变价元素,如 Hg、Sb、As、U、Mo、V 等。在中低温条件下,当这些元素处于高价氧化状态时,常呈易溶形式搬运,在低价还原状态时,则溶解度降低,导致沉淀,即呈稳定的硫化物或氧化物沉淀下来。Pb、Zn 一般虽不是变价元素,但在氧化条件下,其溶解度急剧增加,易于搬运,在还原条件下,溶解度降低,导致沉淀。

Fe 在自然界也是变价金属,但与上述 U、Mo、As、Sb 等不同的是,前者在高价氧化状态时较稳定,而在低价还原状态时反而较易溶解搬运,至少在中低温条件下如此。在下面改造机制中将要谈到,改造矿床成矿元素的活化转移主要是在较高的氧化还原电位条件下完成的,在这种条件和中低温条件下,Fe 趋于稳定,难形成易溶络合物,不易活化转移。因此,在改造矿床中明显缺失了 Fe 的位置。

(3) 部分改造矿床的成矿元素如 Hg、Sb、As 及 Se 和 Tl 等在中低温条件下具不同程度的挥发性,较易活化转移。通过汞晕寻找汞及其他金属矿床正是利用了 Hg 的这种性质。

汞、锑、雄黄、雌黄矿床大多数是改造矿床;其中一些赋存于火山岩系中的层控矿床也并不是由火山分异热液形成 (Moissejev, 1971; Studemeister, 1984); 而是火山机构提供了热能,使沉积岩中的分散 Hg 活化富集成矿。

因此,可以概括地说,改造矿床中的成矿元素或成矿物质在中低温条件下具较活泼的地球化学行为。反之,难于形成改造矿床的 Fe、Al 等则在同样条件下较稳定,即较难活化运移(常见铁矿物中只有菱铁矿是较活泼的矿物)。

现在,进一步讨论改造矿床的成矿物质来源问题。

主要在改造阶段才形成工业堆积的沉积-改造矿床,其成矿物质主要来源于赋矿地层或邻近层位,即矿源层。与岩浆活动没有明显联系的后成矿床,其成矿物质主要来源于基底及深部。基底常由花岗岩类和不同程度变质的岩石组成,但也可以是正常的沉积岩、火山岩。为了讨论的方便,我们统称改造矿床成矿物质来源的岩石或地层为矿源岩。

矿源岩一般含较多的成矿元素,其含量可以达到该元素地壳平均值的数倍到数十倍,甚至更高。但高含量成矿元素并不是矿源岩的唯一重要标志,同样重要或甚至更重要的标志是这些成矿元素的赋存状态。由于改造矿床形成的关键在于成矿元素的活化转移,因此,元素的赋存状态应当有利于它们的活化转移。

遗憾的是,关于矿源岩中成矿元素赋存状态的研究在国内外均十分薄弱;除个别元素如 U 等外,对大多数元素开展的工作均很少,基本上处于空白状态。

矿源岩中 U 的存在状态可以通过放射性乳胶照相与电渗析方法进行探索。看来,在一些黑色页岩、硅质岩、碳酸岩中,U 主要呈细分散状,或为吸附态(主要被有机质和粘土胶体矿物吸附),或为微细沥青铀矿颗粒态。而在花岗岩类岩石中,有时 U 呈分散浸染状的微粒晶质铀矿,有时在黑云母等副矿物中有较高含量,在后一情况下,U 的存在形式实际是不清楚的。估计 Hg、Sb、As、Cu、Pb、Zn 等在矿源岩中也大致呈细分散状,并以被吸附、微粒矿物或类质同象形式存在。

有机质和粘土、胶体矿物可以吸附较多的成矿元素,这已有一些实验结果的论证。如

在河口沉积物中, Hg 多被有机质吸附, 粘土也对 Hg 有一定吸附能力。Kerndorff 和 Schnitzer (1980) 作了胡敏酸对不同金属在水溶液中的吸附实验。他们发现, 在 pH = 5.8 时, 金属被吸附的强烈顺序是: $\text{Hg} = \text{Fe} = \text{Sb} = \text{Cr} = \text{Cu} > \text{Cd} > \text{Zn} > \text{Ni} > \text{Co} > \text{Mn}$, 在其他 pH 时, 顺序大致类似。这说明 Hg、Pb、Cu、Fe 等常处于易被吸附元素的前列, 而 Co、Mn 等则较难被吸附。李长生¹⁾ 提出, Hg 由溶液相向固相的富集过程基本上是吸附作用。不同吸附剂对 Hg 的吸附能力不同, 其顺序为: 腐植酸 > 二氧化锰 > 伊利石 > 高岭石 > 蒙脱石 > 三氧化二铁 > 二氧化硅。这提示有机质对 Hg 的吸附能力要大于粘土矿物和硅胶。

改造矿床的若干成矿元素是以硫化物形式存在的, 如辰砂、闪锌矿等。那么, 矿源岩中的这些元素是否也以硫化物为它们的主要存在形式? 对此问题目前尚难给出肯定或否定的答复, 因为研究工作尚未真正开始。有一点是可以肯定的, 即 Pb、Zn、Cu、Hg、Sb、As 等元素的硫化物溶解度均极少, 只在酸度十分高 ($\text{pH} < 3$) 的情况下, 这些元素的硫化物溶解度才增大许多, 成为易溶硫化物。但酸度高的水溶液在自然界十分罕见, 一般只在火山气液和热泉喷溢之局部地段或干旱地区硫化物矿床氧化带才可以观察到, 改造矿床形成过程一般不具备这种高酸度水溶液。因而, 若矿源岩中成矿元素主要以硫化物形式出现, 则对这些元素活化转移是不利的。但是, 如果这些硫化物呈微分散状态, 硫化物颗粒表面面积大大扩张, 在长期改造热液作用下, 会有一些成矿元素转入易溶状态。

这里必需提到, 黄铁矿和其他硫化铁矿物在各种矿源岩中都分布较广。黄铁矿等常是 Hg、Sb、As、Pb、Zn、Cu 等元素的载体, 具有很高的成矿元素含量。当黄铁矿被破坏时, 它所含的成矿元素便随之释放出来。

矿源岩中的某些成矿元素可能存在于一些造岩矿物和云母类矿物的晶格中。如花岗岩钾长石中以类质同象形式存在的 Pb 可达 90ppm。这些 Pb 在花岗岩遭受长期风化或热水淋滤的过程中可以被活化转移出来, 富集成矿。譬如 Heyl 等 (1974) 对美国密苏里州东南铅锌矿床的铅同位素研究说明部分 Pb 可能来自具 1400 Ma 年龄值的基底, 而基底由未变质的花岗岩、流纹岩组成, Pb 可能含于二者的长石中。法国拉让蒂耶尔 Largentier 铅矿床产于不整合面上的三叠纪砂岩中, Bjørlykke (1981) 认为不整合面下的花岗岩是 Pb 的来源。

一些海相火山岩系中赋存块状硫化物矿床。较早时期, 一般认为这类矿床中的 Cu、Zn、Pb、Ag 等来源于火山岩浆的结晶分异。近年来对日本黑矿及其他矿床的研究说明另一成矿机制是可能的: 火山岩系中呈分散状态的金属被加热了的海水环流淋滤富集而成矿。氢氧同位素工作表明了这一点。这里, 不排除部分金属以类质同象的形式出现于火山岩系的造岩矿物中。

各种沉积岩, 火山熔岩, 火山沉积岩, 花岗岩类, 中、基性岩, 变质岩等均可构成有利矿源岩, 其中, 下述岩石或地层形成矿源岩的机率更多一些。

(1) 黑色岩系: 按范德廉 (1981) 的定义, “黑色岩系主要由黑色碳质页岩、黑色碳泥质硅质岩和黑色碳质硅岩组成”。这主要是指华南下寒武统黑色岩系。如果考虑面广一些, 若干富有机质的泥质微晶碳酸岩也应包括在内。

1) 李长生 (1981), 水体中汞的吸附过程研究。

暗色富有机质(常同时也富微细颗粒黄铁矿)泥岩、硅岩和碳酸岩等所含成矿元素可比同类沉积岩多数倍、十余倍甚至更高。加上成矿元素可形成微细颗粒矿物,或呈吸附态,即易于活化转移。因此,黑色岩系是重要的矿源岩。南方下寒武统黑色岩系中,Cu、Ag、V、Mo、Ni含量常超过页岩平均值的几倍到几十倍(范德廉,1981)。美国田纳西州泥盆纪查塔努加页岩可含高达19%的有机碳、8%的S、100ppm的U、200ppm的Mo、1300ppm的Zn、700ppm的Ni和7ppm的Ag(Leventhal, 1979)。据王云华等的资料,黔东汞矿床中之黑层(黑色页岩和黑色碳质页岩)的Hg、As含量甚高,Hg在0.9ppm,As在10ppm以上,比地壳克拉克值或矿区其他地层高数倍到数十倍,Zn含量也明显偏高。另外,黑层的元素组合(Hg、As、Sb、Zn、U等)与汞矿床的元素组合有极大的一致性。他们认为,本区黑层很可能是汞矿床的矿源层¹⁾。

黑色岩系与改造矿床、油气藏的关系将在下一章讨论。

(2) 红色紫色砂岩和泥岩: 对赋存于红层内部浅色层中的Cu、U、V、Mo等的改造矿床来说,整个红层或其中某些部位,都可以是有利的矿源层。如湖南九曲湾铜矿床所在的整个紫色岩系含Cu均超过100ppm,其中,紫色细砂岩含Cu 230ppm,紫色泥岩和粉砂质泥岩含Cu 250ppm,紫色粉砂岩含Cu 410ppm,分别高于同类岩石背景值的1—10倍²⁾。

在红色(紫色)砂岩、泥岩中,Cu、U、Mo、V等金属可能呈被吸附态,吸附于含Fe³⁺矿物壳层,或呈微细矿物颗粒。在后期地质作用的改造过程中,红层中的成矿元素被活化转移,在由红层被还原而形成的浅色层(也常是构造软弱带)中富集成矿。

(3) 富锰碳酸岩和泥岩: 不少铅锌多金属改造矿床产在富锰沉积岩中,主要是碳酸岩和泥岩。如赋存于高于庄组的辽宁八家子铅锌矿床,矿石中Mn含量为3.83—12.69%³⁾。高于庄组碳酸岩在辽西南、冀北一带普遍含Mn较高,其中赋存了若干铅锌矿床。又如,江苏栖霞山铅锌矿床产在石炭系含锰石灰岩中,Mn含量最高达9.4%,且Pb、Zn与Mn共消长⁴⁾。后江桥、花垣等铅锌矿床或产在富锰层位中或与之邻近。

考虑到现代洋底铁锰结核中存在一定量的Cu、Pb、Zn等金属,富锰碳酸岩和泥岩可作为改造型铅锌矿床的矿源层是可以理解的。

(4) 不纯碳酸岩: 在我国,大量改造矿床赋存于碳酸岩中。碳酸岩不仅储矿,很可能也生矿,即可作为改造矿床的矿源岩,正象碳酸岩可作为生油岩一样。

一些地方不纯碳酸岩中金属本底可较高。如南方震旦系灯影组含硅泥质白云岩中铀含量达67ppm(张待时,1982)。湖南东坡野鸭塘—太平头剖面上泥盆统余田桥组不纯灰岩和白云质灰岩的Zn(71.50ppm),Pb(139.09ppm)⁵⁾含量(7个分析平均),均高于地壳克拉克值。

(5) 膏盐层: 膏盐层(蒸发岩)作为改造矿床和油气藏的盖层早已引起人们的注意。膏盐层提供的一些离子(Cl⁻、Br⁻、SO₄²⁻、Na⁺、K⁺等)可以为形成金属络合物创造条件,

1) 王云华、胡克昌(1981),黔东地区层控汞矿源层初探。

2) 中国地质科学院地质矿产所等(1977),关于我国南部层控铜矿的几个问题。

3) 杨敏之、刘道荣(1982),辽宁八家子沉积-热液叠加型层控铅锌矿床的成矿地质特征。

4) 欧亦君、汪如成、郭晓山(1982),试论栖霞山铅锌多金属矿床中锰的成因并兼谈锰对铅锌的聚集作用。

5) 冶金工业部桂林冶金地质研究所铅锌专题组(1983),湘南地区铅锌矿床成矿条件与找矿方向研究。

促进金属的搬运。另外,膏盐层本身也可作为矿源层对待,它所含的一些金属本底值也较

据有关资料,滇西下第三系勐野井组中具硬石膏-石盐-钾石盐-光卤石组合的膏盐层含 Pb 63—74 ppm, Cu 8—870 ppm, 都为克拉克值的数倍或更多。本区下第三系产出的铜铅锌改造矿床与它们在膏盐层中的较高含量有关¹⁾。

(6) 火山岩,特别是凝灰岩:一些地区的火山岩,特别是凝灰岩,可有较高的金属含量,加上火山灰可能吸附能力较强,可以成为改造矿床的矿源层。如闽浙东部中生代火山岩,无论熔岩或碎屑岩类,铀丰度都较高。以铀含量论,这个地区上侏罗统和上白垩统的火山碎屑岩均高于酸性岩本底值一倍以上。

(7) 花岗岩类:许多地区的基底全部或部分由花岗岩类组成。花岗岩类可以为赋存于盖层构造中的后成矿床提供成矿物质。

一个明显的例子是基底的花岗岩类可以为不整合面上的铅矿床提供 Pb。这种矿床富 Pb, 甚至可能是单铅矿床。Pb 的来源是花岗岩类长石中以类质同象出现的少量 Pb (Bjørlykke, 1981)。Pb²⁺ 的离子半径 (1.20 Å) 与 K⁺ (1.33 Å) 的接近, 可以部分代替后者存在于钾长石或其他含钾矿物中。

除地层(矿源层)和基底可为改造矿床提供成矿物质外,还应当考虑与岩浆活动没有明显联系的深部物质来源。

东秦岭公馆地区,汞锑矿床赋存于泥盆系中,赋矿岩石是高纯度白云岩。区域泥盆系 Hg、Sb 的背景值不高,不象南岭地区泥盆系 Hg、Sb 含量可为克拉克值的数倍到数十倍,因此,赋存矿床的泥盆系不是有利的矿源层。据丁抗的资料²⁾, 此区辉锑矿的铅同位素组成十分均一,具正常铅特征,模式年龄 101—176 Ma。含矿地层白云岩的铅同位素组成则为富 ²³⁸U 放射成因异常铅,与辉锑矿中铅的同位素组成迥然不同。经过计算,地层铅的加入量不到矿床总铅量的 10%。因此,铅同位素工作也论证了辉锑矿中的金属不是来自矿源层。结合区域性深大断裂的存在,缺失花岗岩矿石中较高过剩氦的含量,本区的 Hg, Sb, Pb 等金属很有可能是在燕山期从深部顺大断裂带上来的。

第二节 改造热液的成矿实验研究

改造热液是沉积-改造矿床在后期改造阶段和后成矿床矿化物质赖以活化和迁移的媒介。从已掌握的资料看,改造热液是在地壳较浅部位形成的、具不同组分和盐度的、被加热了的大气降水或海水,还有地层水,不排除某些深成热水,如岩浆水等的参与。早在 1974 年 Taylor 即已指出,根据氢氧同位素研究,在陆壳上部约 3.2—6.4 公里范围内,热液系统中水的最普遍类型是大气降水和地层水,或二者的混合。

所谓地层水, (formation water, 或称建造水、封存水), 主要指地层在沉积成岩阶段获得的水。这种水的氢氧同位素组成范围目前尚未得到确定, 因而地层水在改造热液中占多大比重尚无法测知。但至少在沉积物压实阶段, 地层水无疑是重要的, 在后期地质作

1) 帅开业 (1986), 云南中生代地质构造演化与蒸发岩建造。

2) 丁抗 (1986), 陕西公馆地区汞锑矿床地球化学研究。

用和地壳运动时,成矿元素的运移则主要借助于大气降水或海水下渗被加热而形成的环流。

本节和下一节试从成矿实验和矿物气液包裹体两个侧面分别论述改造热液的组分、性质等特征。

一、改造热液的物理化学性质

广泛活动在地壳中的热水溶液有多种来源,改造热液主要由大气降水或地层水在深部被加热形成。水溶液受热后温度增至 300°C 以内,可在环流途中不断浸滤围岩中的可溶物质,特别是当它们流经蒸发岩从中获得大量盐分形成热卤水时,更具活化金属元素的能力。因此,可以认为改造热液是一种较高温、富含挥发分并溶解了多种金属离子和其他离子的高盐度热水溶液。当矿源岩受到这种热液作用时,分散在其中的金属元素(主要是活泼元素)便活化溶解出来,随热液运移至有利的构造部位,再沉淀、富集、成矿。

(一) 成矿元素的溶解和搬运形式

分散在矿源岩中的金属元素除以吸附形式和类质同象形式存在外,还可以独立矿物(包括微细包裹体)的形式存在。这些矿物的溶解度都很小,特别是金属硫化物,用它们的溶度积 K_{sp} 表示, HgS 的 K_{sp} 仅为 4×10^{-53} , ZnS 的 K_{sp} 相对大些,但也只有 1.2×10^{-23} 。这种低的溶解度远不能达到成矿溶液对金属离子最低浓度的要求。也就是说这些金属元素不可能以简单金属离子的形式被溶解、搬运。然而这些金属元素与富含挥发分的热热水溶液作用时,却可形成络合物而增加其溶解度,并提高它在热液中的搬运能力。

金属元素作为络合物形成体对配位体挥发分有不同的选择性。为了研究它们之间的稳定关系,严志弦曾在《络合物化学》一书中将周期表中的元素络合物形成体分为两大类(图 1.1)。

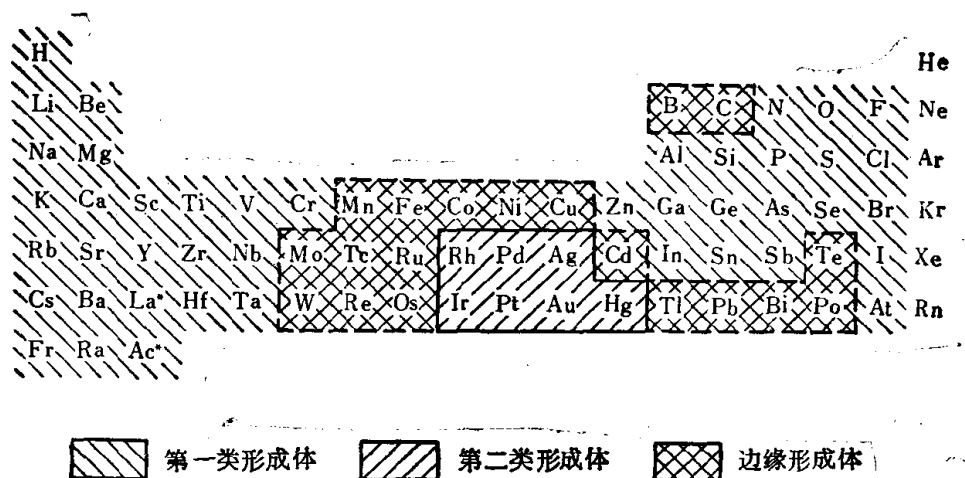


图 1.1 各种类型形成体在周期表上的分布(严志弦, 1962)

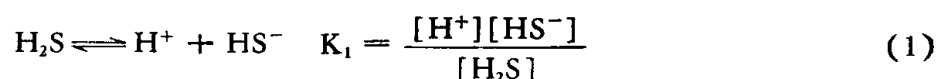
第一类形成体能与 N、O、F 形成比较稳定的络合物,第二类形成体则与 P、S、Cl 形成较为稳定的络合物,这两类之间还有边缘形成体。改造矿床中的金属元素大部分属于

第二类形成体及边缘形成体。这些金属既能形成 S 的络合物又可形成 Cl 的络合物。边缘形成体对配位体的选择范围则更广些,如 W 既与 O、F 有较强的络合能力,也能与 Cl 形成络合物。金属元素具体形成何种络合物主要取决于它与配位体络合能力的大小及所处热液的物理化学性质,包括温度、压力、组分、浓度、pH 和 Eh 等。

根据文献资料 and 我们的实验结果,改造矿床中金属元素主要形成氯络合物及硫氢络合物这两种类型。它们的生成条件如下:

(1) 中酸性、富氯、较氧化的热液与金属元素作用时,利于形成氯络合物,如 Pb、Zn、Hg、Ag、Au 等在此条件下均形成氯络合物。当然不同的金属元素络合时具体所要求的温度、酸度及氧化还原条件会有差别,但是随温度升高,氯离子浓度增加,溶液酸度增大,它们的溶解量(形成可溶络合物的数量)均相应增大。

(2) 当温度降低时 ($< 300^{\circ}\text{C}$), S 在热液中的活动性开始显露。因高温条件下尽管地质体富含 S,但它主要以 H_2S 中性分子的形式聚集在气热相中,热水溶液中是贫 S 的。随着温度降低, H_2S 在热液中的溶解度逐渐增大,并发生分步电离:



将式 (1) 改写成
$$[\text{HS}^-] = K_1 \frac{[\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}^+]} \quad (3)$$

合并式 (2)、(3):
$$[\text{S}^{2-}] = K_1 K_2 \frac{[\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}^+]^2} \quad (4)$$

式 (3)、(4) 表明热液中 HS^- 及 S^{2-} 的浓度与被溶解的 H_2S 浓度成正比,与 H^+ 的浓度 (或 H^+ 浓度的平方) 成反比。这说明即使在弱酸性溶液中, S^{2-} 的浓度也是很小的。只有在碱性溶液中,上述电离反应继续向右进行,热液才富含 HS^- 及 S^{2-} 。因此金属元素在温度较低、富还原硫的碱性热液作用下,利于形成硫氢络合物,如 Hg、Au、Ag、Cu 等在此条件下都可形成它们的硫氢络合物。

金属元素除形成上述两种主要的络合物类型外,在富含二氧化碳的弱碱性、中低温热液中可形成碳酸络合物,如 U、Pb 在此条件下分别形成可溶的 $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ 及 PbCO_3 络合物。若在弱酸性的含氟热液中, W 便可形成 WO_3F^- 络合物。而在富含有机质的低温低压条件下,金属元素则有可能与腐植酸形成有机络合物。因此,金属元素在热液中形成的不同类型的络合物在一定程度上反映了改造热液的物理化学性质。

(二) 络合物在热液中的稳定性

络合物在热液中的稳定性受到多种因素的影响。所谓稳定性是指络合物在溶液中进行离解的程度,用方程式表示:



Me^{n+} 代表金属离子, A^- 代表配位体。它的平衡常数 $K_d = \frac{[\text{Me}^{n+}][\text{A}^-]^x}{[\text{MeAx}^{(n-x)+}]}$ 称为不稳定常数, K_d 值越大,表示络离子越不稳定。为了更直观些,也可用络合物的稳定常数即 K_s

的倒数 K_f 表示(也称生成常数或络合常数)。

金属元素络合物在热液中的运移能力(或称活动性)是其稳定性的一种反映。根据一些金属元素形成硫氢络合物及氯络合物的不稳定常数(表 1.1), 可以看出它们在热液中的活动顺序大致为: $\text{Hg} > \text{Ag} \approx \text{Cu} > \text{Pb} \approx \text{Zn} > \text{Fe}$, 即: Hg 形成硫氢络合物及氯络合物的能力都最强。这与地球化学上 Hg 作为活泼元素、容易迁移的地质事实是相符的。而 Fe 在地球化学上属滞呆元素, 只是在变质热液、混合岩化热液等强烈作用下才被活化溶解。这与它络合能力较弱的表现也是不矛盾的。

表 1.1 25℃ 时, 某些金属络离子的不稳定常数

络合物	不稳定常数 (K_d) (南京大学地质系, 1979)	络合物(离解反应)	不稳定常数 (K_d) (Helgeson, 1969)
$\text{Hg}(\text{HS})_2$	1.39×10^{-41}	$\text{HgCl}_2 \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 2\text{Cl}^-$	5.62×10^{-14}
$\text{Cu}(\text{HS})_2$	2.98×10^{-27}	$\text{AgCl}_2 \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{Cl}^-$	5.62×10^{-4}
$\text{Ag}(\text{HS})_2$	9.0×10^{-20}	$\text{CuCl}_2 \rightleftharpoons \text{Cu}^+ + 2\text{Cl}^-$	1.15×10^{-3}
$\text{Zn}(\text{HS})_2$	3.13×10^{-18}	$\text{PbCl}_2 \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2\text{Cl}^-$	1.66×10^{-3}
$\text{Pb}(\text{HS})_2$	6.02×10^{-18}	$\text{ZnCl}_2 \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2\text{Cl}^-$	2.45×10^{-1}
$\text{Fe}(\text{HS})_2$	4.73×10^{-8}		

但是仅仅从络合物的不稳定常数(或络合常数)本身来考虑它在热液中的稳定性显然是不够的。因为络合平衡与其他化学反应平衡一样, 只是一种相对的平衡状态, 是在某一条条件下的平衡, 当条件改变了, 平衡便向左或向右移动, 朝着新条件下的平衡转化, 而平衡常数保持不变(除了温度变化的影响外)。因此, 热液在运移过程中, 温度、压力、酸度、组分浓度及氧化还原电位等任何微小的变化都可使原有的络合平衡破坏, 影响络合物的稳定性。从本卷第九章计算可以看出 Hg 的硫氢络合物远比其氯络合物重要, Ag 的氯络合物也比 Hg 的氯络合物意义更大。下面分别讨论上述因素对络合物稳定性的影响。

1. 温度的影响

改造矿床中金属元素主要以硫氢络合物及氯络合物二种形式进行运移。络合物的运移形式不同, 温度对它们的影响显然不同。实验表明, 在 300℃ 以下的温度范围内变化, 对氯络合物的稳定性影响不明显。温度升高, 虽然氯络合物的稳定常数一般趋于增大, 但因其溶解度的增大, 溶液中离解的金属离子浓度基本保持不变, 因此仅仅温度的变化不足以引起氯络合物的破坏。当然亦有个别元素例外, 如金氯络合物 (AuCl_4^-) 随温度升高, 溶解度增大, 其稳定常数却逐渐减小, 表示溶液中离解的金属离子增多了, 使络合物趋于不稳定。我们在实验中得到, 200℃ 时, AuCl_4^- 的水解量为 6.4%, 300℃ 时为 16.6%, 除有少量 Au^0 (金溶胶) 外, 部分 AuCl_4^- 转化为低价金氯络合物 (AuCl_2^-) 存在于热液中。因此温度变化还会影响变价元素的络合价态, 一般说, 温度低 ($< 300^\circ\text{C}$) 有利于高价态络合物的存在, 反之, 向低价态络合物转化。除 Au 以外, Fe 、 Cu 等也同样是这种情况。

温度变化也影响络合物的配位数, 因络离子的形成是分步进行的, 故溶液中存在一系列的络合平衡。温度低时, 溶液中形成多种配位数的氯络合物, 如 PbCl_n^{2-n} ($0 \leq n \leq 4$), AgCl_n^{1-n} ($0 \leq n \leq 4$) 等。温度升高, 趋向于形成低配位数的络合物(见图 1.2)。如温度为 300℃ 时, 溶液中的铅氯络合物以 PbCl^+ (曲线 1)、 PbCl_2^0 (曲线 2) 为主。虽然络合物中金

属元素的络合价态及配位数受到温度变化的影响,可从一种形态转变成另一种形态,但对其在热液中的稳定性影响不大。

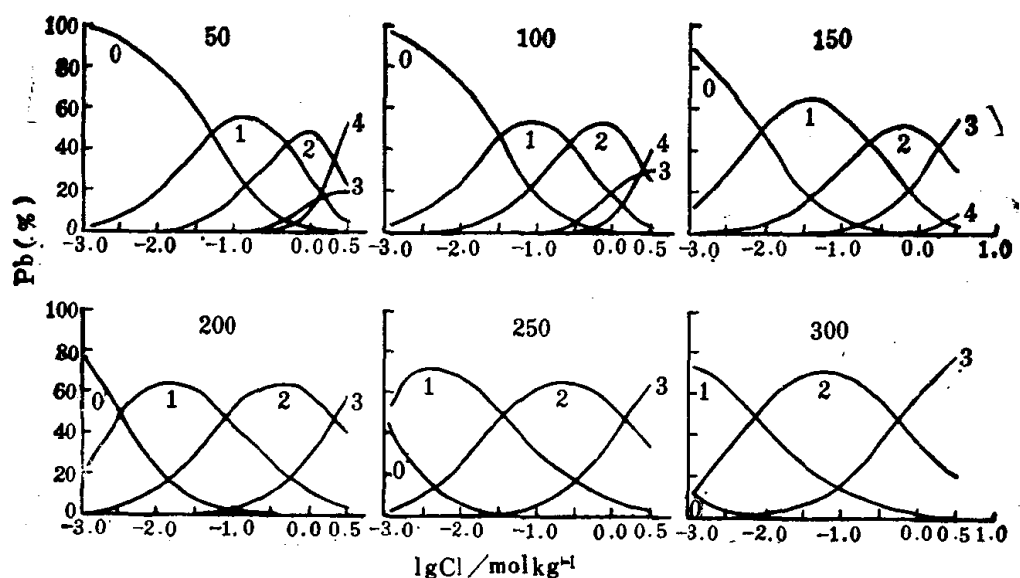


图 1.2 铅氯络合物在不同温度(°C)的饱和蒸气压下,其铅浓度随总氯浓度变化的百分数分布 (Seward, 1984)

温度对硫氢络合物稳定性的影响要大得多,这是因为络合物配位体 HS^- 及 S^{2-} 的浓度主要由溶解在热液中的 H_2S 电离所产生,而 H_2S 的溶解量又直接受到温度的控制。Barnes (引自饶纪龙, 1979) 计算了 H_2S 的分步电离常数与温度变化的关系,指出 250°C 以上 HS^- 不再是热液中的主要存在类型。金的溶解实验也证明: 温度升至 250°C 时金硫氢络合物的溶解量最大,继续增温,溶解量反而下降,络合物趋于不稳定。因此硫氢络合物稳定的温度范围应在 250°C 以下。

2. 压力的影响

总的来说,压力的变化对氯络合物的稳定性影响不大,但对硫氢络合物的稳定性有较大影响,增大压力可增加 H_2S 在热液中的溶解量,即增加了配位体 HS^- 及 S^{2-} 的浓度,使络合物趋于稳定。因此,当硫氢络合物随热液运移至构造裂隙或构造软弱带等容矿空间时,由于压力的突然降低,便使络合物分解,沉淀析出。

3. 组分浓度变化的影响

当热液与围岩作用,组分浓度发生变化时,络合物的稳定性受到不同的影响:

① 增加配位体组分的浓度,这对络合物的稳定存在最有利。热力学计算与实验均表明络合物的生成量随着配位体浓度的增加而增大,因提高配位体的浓度可使络合平衡朝着生成络合物的方向进行。

② 增加那些易与络合物离解组分形成难溶化合物的组分的浓度,可使络合平衡逆向进行,络合物被分解破坏。例如, Pb 、 Zn 等氯络合物在运移过程中与另一富含低价硫的热液相混合,氯络合物便立即分解形成方铅矿、闪锌矿沉淀。

当金属元素既能形成氯络合物又可形成硫氢络合物时,其稳定性主要视溶液中总硫

浓度的变化。根据络合平衡常数,计算不同硫浓度下的氯络合物及硫氢络合物的生成量,当其满足成矿浓度要求,且所需的总硫浓度亦具地质意义时,便可作为热液中络合物的运移形式。Giordano T. H. 和 Barnes H. L. (1979) 对 Pb 在高氯低硫混合热液中的运移形式进行了实验与热力学计算,结果表明,混合热液中生成的 Pb-Cl 络合物比 Pb-HS 络合物的量大得多。若要生成与 Pb-Cl 络合物同样浓度(以 10 ppm 计)的 Pb-HS 络合物,则溶液中的总硫浓度就需要 2.5 mol/L,甚至更高,这在地质上是不可能的。因此,在上述条件下, Pb 以氯络合物运移的可能性更大。

③ 增加碱金属离子(络合物外界阳离子)的浓度。不同的外界阳离子对络合物的稳定性有一定的影响,银氯络合物的稳定性实验指出:在酸性热液中银氯络合物之 Na 盐与 K 盐的稳定性无明显差异,但在碱性热液中,银氯络合物的 K 盐却比 Na 盐稳定得多,NaAgCl₂ 在 300℃ 时有自然银析出,这可能与 K 比 Na 更具碱性有关,故在碱性溶液中增加 K⁺ 的浓度似乎应对络合物的稳定存在更有利。

4. 溶液 pH 的影响

由于氯络合物及硫氢络合物是在不同 pH 范围内形成的,故溶液 pH 的变化是影响

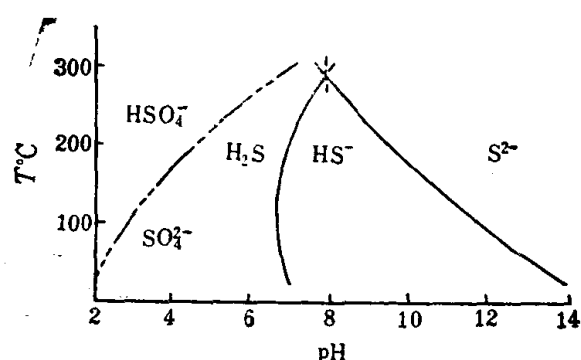


图 1.3 不同温度下溶液中硫类的分配与 pH 的关系 (Helgeson, 1969)

它稳定性的因素之一。以氯络合物运移的酸性热液在与碱性围岩发生反应时, pH 逐渐上升,络合物趋于不稳定,若同时受到其他因素的影响便立即沉淀析出。并且因沉淀反应有 H⁺ 放出,因此升高溶液的 pH,不断消耗 H⁺,可促使氯络合物破坏,沉淀完全。

硫氢络合物的稳定性与溶液 pH 的关系更为密切,图 1.3 表明了不同温度下,溶液中硫类(硫化物和硫酸盐)的分配与 pH 的关系。很显然在中碱性条件下有利于配位体

HS⁻ 的形成。因此,热液与围岩若发生酸性交代反应放出 H⁺,那末热液中 HS⁻ 便不再占优势而引起络合物分解沉淀。

5. 溶液 Eh 的影响

溶液氧化还原电位的变化对络合物的稳定性影响较大。特别是变价金属元素,因其溶解、运移和沉淀的价态不同,受溶液 Eh 的控制。例如,溶液氧化还原电位降低时,可溶的金氯络合物 AuCl₄⁻ 便沉淀生成自然金 Au⁰,活泼的铀酰离子 (UO₂)²⁺ 被还原成沥青铀矿 (UO₂)。再如, Pb、Zn、Ag、Hg 等氯络合物也都需要在酸性、较氧化的条件下稳定存在。因此,当热液的氧化还原电位降低到与低价硫共存的还原条件时,络合物便破坏以金属硫化物的形式沉淀出来。

硫氢络合物要求溶液 Eh 的稳定范围与上述正相反,富含低价硫的还原环境有利于它稳定存在。当热液向地表运移、体系氧化还原电位升高时,以 S²⁻ 或 HS⁻ 等形式存在的低价硫便氧化成 SO₄²⁻ 或 HSO₄⁻,致使络合物分解、沉淀析出。

上述因素对络合物稳定性的影响是互相联系、互相制约的。一种因素的变化常引起

另一因素的改变。如温度降低,压力便相应减小,这二者对硫氢络合物稳定性的影响是不同的,前者可增大溶液中 H_2S 的溶解量,有利于络合物的稳定存在;后者却使溶解的 H_2S 浓度减小,起着相反的作用。再如,改变溶液的 pH,体系的氧化还原电位也会相应发生变化,一般为酸性条件还原,碱性条件氧化。二者对络合物稳定性的影响也是相反的。因此讨论络合物的稳定性必须综合考虑上述诸因素的影响。络合物的破坏沉淀应是多种因素共同作用的结果。

(三) 金属元素的沉淀富集条件

金属元素的沉淀富集取决于络合物的稳定性,综上所述,金属元素生成络合物的形式不同,它们在热液中的稳定条件也不同。一般在较高温、酸性、富氯、氧化条件下,氯络合物稳定;相反,当温度降低, pH 向中碱性变化,溶液中的低价硫浓度增加,则氯络合物遭到破坏,金属元素有可能沉淀析出。Barnes (引自饶纪龙, 1979) 总结了氯络合物的沉淀反应,用方程式表示: $\text{MeCl}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{MeS} + 2\text{H}^+ + 2\text{Cl}^-$ 。式中的 H_2S 是体系温度、压力、组分浓度、pH 和 Eh 等诸因素综合作用的代表。它表明体系中总硫浓度的增加是氯络合物发生沉淀的主要原因。由于使氯络合物破坏的条件常常又可使金属元素形成稳定的硫氢络合物继续在热液中运移,因此随体系物理化学条件的变化,络合物可从一种形式转变成另一种形式。但仍保持其在热液中的稳定存在。只有当体系的条件变化超出了络合物的稳定范围时才引起络合物分解,发生沉淀。同时,在这样不断变化的体系中,络合物本身也可能发生下列反应使金属元素沉淀析出: ① 水解反应,如 FeCl_2 水解生成赤铁矿或磁铁矿; ② 交代反应,如 Pb、Zn 氯络合物交代黄铁矿生成方铅矿、闪锌矿; ③ 氧化还原反应,如银氯络合离子与亚铁离子发生氧化还原反应: $\text{AgCl}_2^- + \text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Fe}^{3+} + 2\text{Cl}^-$, 生成自然银和高铁离子。

因此金属元素的沉淀富集是由于络合物发生的化学反应及所处热液的物理化学条件发生变化共同作用的结果。并且在整个成矿过程中金属元素是经过多次频繁的溶解、沉淀,最后才富集成矿的。

二、改造矿床形成过程中二氧化硅的作用

改造矿床中硅化是一种极为普遍且重要的围岩蚀变,已知改造型 Hg、Sb、W、Pb、Zn、Cu、U、Au、Ag 等的矿化与硅化有明显的成因联系。故研究二氧化硅在热液中的性状及其与成矿元素活化、搬运、沉淀的关系,对探讨改造热液的物理化学性质及改造矿床的形成机理具有重要意义。

与矿化有关的二氧化硅表现为二种形态: ① 含矿石英脉,即热液中大量二氧化硅与金属元素一起沉淀在构造裂隙中形成充填成因的石英脉或石英网脉。② 近矿围岩的硅化,即热液与围岩发生交代反应产生多期硅化,以成矿期硅化与矿化关系最为密切,属交代成因。

(一) 二氧化硅的来源

改造矿床中大量硅化的出现表明二氧化硅在整个成矿过程中是一种活动组分，它来源丰富，主要来自含硅岩石，由热液溶解、搬运带来。

热液溶解、携带二氧化硅的能力可通过国外学者对二氧化硅溶解度的实验研究从以下几个方面来说明。

1. 二氧化硅的溶解度与其本身的结晶程度有关

室温下，非晶二氧化硅在水中的溶解度可达 120—140 ppm，而石英只有 6ppm。其溶解速度与结晶颗粒度及温度有关，结晶颗粒越细，比表面积越大，溶解速度越快。同样，温度越高，溶解速度也越快。室温下将 100—140 目的石英放在静置的蒸馏水中，几年后也只有微量的二氧化硅进入溶液，但是温度超过 100℃，饱和二氧化硅溶液与石英的平衡在几天内便可达到。

2. 温度与压力对二氧化硅溶解度的影响

在给定压力下，二氧化硅的溶解度（除了在水的临界点附近范围）随着温度升高而增大，340℃ 时石英的溶解度为 710ppm，非晶二氧化硅的溶解度可达 1660 ppm。压力的影响主要表现在温度越高，压力的增大对二氧化硅的溶解越有利。

3. 盐溶液对二氧化硅溶解度的影响

溶液所含的盐类不同对二氧化硅的溶解有不同的影响。Kitahara (1960) 的实验表

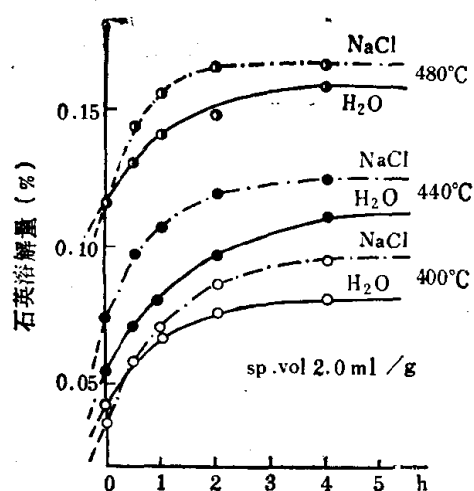


图 1.4 氯化钠对石英溶解量变化的影响
(Kitahara, 1960)

明，氯化钠的存在提高了石英的溶解速率以及溶解度(见图 1.4)。而 Anderson (1967) 的实验却证明，在 600℃，3kbar 时，石英在氯化钾溶液中的溶解度不受浓度变化的影响，甚至在 700℃，4kbar 时，由于氯化物的加入，而使石英的溶解度略有降低。但同样条件下，氢氧化钠的加入可使石英的溶解度随着氢氧化钠浓度的增加按正比例增大。Barnes 指出，250℃ 时氢氧化钠对石英的溶解度也有相同的影响，并指出石英与硫化钠溶液明显地作用，产生大量的 Na^+ 、 HS^- 及 $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} \cdot \text{OH}^-$ ，使石英溶解度大大增加。可见钠盐溶液对二氧化硅具有一种特殊的溶解能力，这可能与二氧化硅和钠易形成可溶的偏硅酸钠有关。

4. 溶液的酸碱性对二氧化硅溶解度的影响

地质上感兴趣的热液 pH 范围 (4—9) 对二氧化硅的溶解度影响不明显，若稍有影响的话，二氧化硅在酸性溶液中比在弱碱性溶液中的溶解度略高些，但当 pH 高于 9 时，溶