

# 碱交代作用地球化学原理

杜 乐 天

(北京铀矿地质研究所)

## 摘 要

近几十年的中外大量研究成果表明,碱交代作用在自然界发育的范围和在成矿、成岩中的重大意义远比现在一般认识为大。它包含几十种亲氧、亲硫元素的数以百计矿化类型成矿的基本规律;它是整个热液作用成矿的主体。不仅如此,另外它还是一系列内生成岩作用诸如花岗岩、混合岩、碱性岩、内生碳酸岩(Carbonatites)、细碧角斑岩等成岩作用以及和地幔脱气、脱水、脱碱热流体有关的地壳深部交代作用的重要机制。

碱交代作用的地球化学定义可考虑为:在富碱( $K^+$ ,  $Na^+$ , 有时还有  $Li^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$ )及酸性挥发份的溶液中,使蚀变岩石碱增量,阳离子群原子价结构产生歧化,酸碱分离和再分布的一种热流体作用。此交代蚀变作用如发生在溶液-岩石之间就叫热液碱交代作用;如发生在溶液-岩浆之间则叫岩汁碱交代作用。

## 一、碱交代作用的主要地球化学特点

### 1. 钾钠不相容性

在矿物晶格中  $K^+$ ,  $Na^+$  互相类质同象的容量随温度降低从熔浆到热液,从高温热液到低温热液显著变小。在富钠热液中岩石中的钾质矿物优先被钠交代而钾带出;在富钾热液中钠质矿物最易被钾交代而钠带出。在碱交代岩中  $K^+$ ,  $Na^+$  相互消长关系相当普遍。二者间的不相容性今以图 1 示之。钾钠二变化线总是相交但有各种交角,可形象称为剪刀规律。

钾钠消长幅度和碱交代的封闭程度很有关系:在开放系中二者彻底分离,消长幅度最大;在封闭系中最小,在半封闭-半开放系中居间。在华南花岗岩体中广泛发育的钾钠混合交代岩中,钾钠同时增量,不显消长关系。这是在较封闭系中钾交代和钠交代前后迭加的结果。

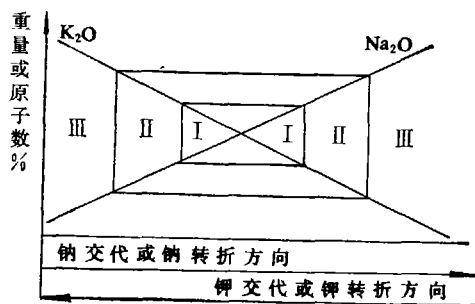


图 1 钾钠不相容性示意图

(I——封闭系, II——半封闭-半开放系,  
III——开放系,横座标为样品系列)

本文 1984 年 4 月 14 日收到, 1985 年 6 月 13 日收到修改稿。

对于含石英岩石可用下列岩石化学特征值来判断是否为碱交代:

钠交代判别值  $\Delta\text{Na}_2\text{O}, -\Delta\text{K}_2\text{O}, -\Delta\text{SiO}_2$

钾交代判别值  $\Delta\text{K}_2\text{O}, -\Delta\text{Na}_2\text{O}, -\Delta\text{SiO}_2$

钾钠混合交代判别值  $\Delta\text{K}_2\text{O}, \Delta\text{Na}_2\text{O}, -\Delta\text{SiO}_2$

$\Delta$  为该元素在蚀变岩和原岩中含量之差(百分重量或原子数),正值代表增量、带入;负值为减量、带出;绝对值大小反映碱交代程度。

## 2. 钾钠波更替

在各地矿床研究中早已揭示下述交代蚀变序列,例如:

西华山钨矿 钾长石化→钠长石化→浅色云母化(K, Li)→云英岩化→晚期钾长石化→晚期钠长石化→绢云母化、碳酸岩化(胡受奚、季寿元等,1962)<sup>[1]</sup>。

幕阜山含铍花岗岩 钾长石化→早期钠长石化→早期云英岩化→晚期钠长石化→晚期云英岩化(孙明志等,1980;黎家祥等,1980)。

福建某稀有元素伟晶岩 钙钠阶段→钾阶段→锂阶段→钾硅阶段(以上为岩浆结晶)→钠阶段→钾硅阶段→锂钠阶段→钾硅阶段(李兆麟等,1980)。

钾钠波更替在空间上多表现为垂直分带性,例如江西 414, 湖南香花岭, 广西栗木等地花岗岩体自下向上顺次为钾化带→钠化带→云英岩化带。碱交代岩石空间分带是矿化空间分带的决定性因素之一。钾化带中易出现  $\Sigma\text{REE}$ , Be, Mo, Cu 等矿化, 位置较深, 在矿床偏下部; 钠化带易形成 Nb, Ta, Li, Rb, Cs 等矿化, 位置较浅、较高; 云英岩化带多出现 W, Sn, Li, Rb 等矿化。

在岩浆阶段钾钠波更替也很普遍。法国的 de la Roche (1963), Carrat, H. G. (1973) 等提出在法国中央地块海西期花岗岩演化早期岩石在含量上  $K > Na$ , 中期  $K \approx Na$ , 晚期  $Na > K$ , 他们称为“钠转折”。在华南南岭一系列印支-燕山期花岗岩演化中也同样发育“钠转折”(王炎庭、戎嘉树, 1976) (图 2)。

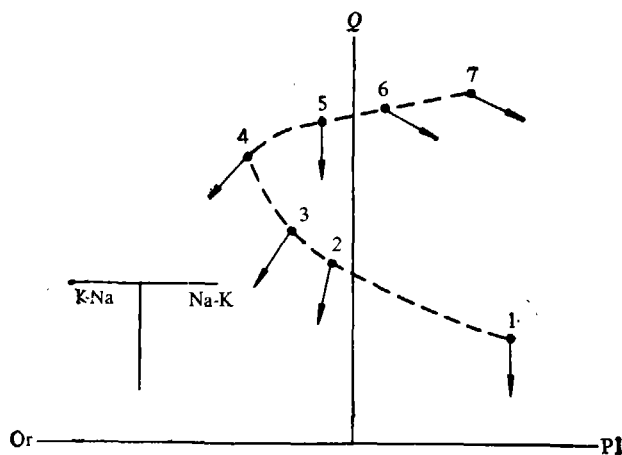


图 2 花岗岩浆演化钠转折示意图

(1—7——侵入期次, Q——石英, Pl——斜长石, Or——钾长石;  
箭头向左下为  $K > Na$ , 向正下  $K \approx Na$ , 向右下为  $Na > K$ )

对于许多基性→中性→中酸性同熔岩浆(例如长江中下游)演化序列,一般是早期 $Na > K$ ,中期 $Na \approx K$ ,晚期 $K > Na$ 或至少有 $Na$ 减 $K$ 增趋势,可称为“钾转折”。无论是“钾转折”还是“钠转折”,实际上都是岩浆阶段钾钠波更替的表现形式和处于波曲线的何段。一般说,钾钠波在岩浆作用中发育的频度和幅度比在热液作用中都小,多为单波更替;到热液作用阶段则为多波更替,但每次波幅并非等强度重复而是向后期逐渐萎缩(图3)。

根据大量研究结果可看出,在华南山岭印支-燕山期一系列花岗岩体中有先后至少四期(垂向上是四层)碱交代岩而且逐期变深(图4)。

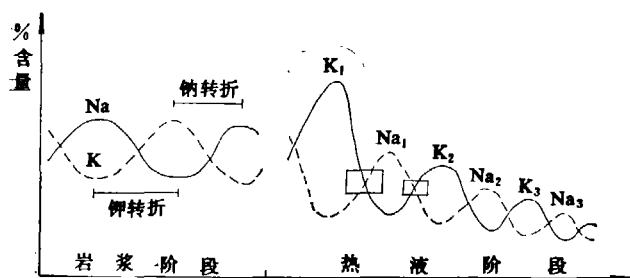


图3 钾钠波更替示意图

(钾钠不相容的剪刀规律(图1)正是本图中方框中所示钾波与钠波二曲线交叉部段)

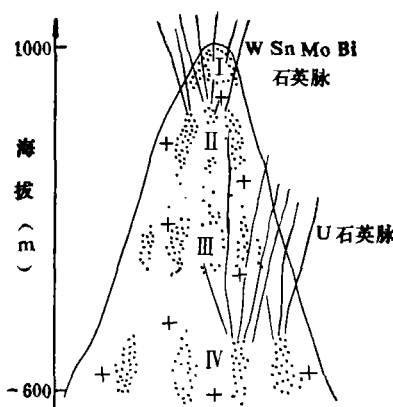


图4 华南印支-燕山期花岗岩体中四期(四层)碱交代岩垂向分布示意图

表1 华南印支-燕山期花岗岩体垂向上四期四层碱交代岩特征表

分带	碱交代岩种	封闭程度	成因	破碎程度	温度	时差	富集的元素	和矿体间关系
I 带	钠交代 $Na \gg K$	封闭式	岩浆结晶为主热液交代次之	岩石不碎裂但发育空洞	高温 400—650℃	碱交代岩和原岩间形成时差 $\approx 0$	碱交代岩中富集大量Li, Rb, Cs, Be, Mo, Nb, Ta, W, Sn等	碱交代体本身就是矿体,均在顶盖相发育
II 带	钾钠混合交代以钾交代为主	半封闭-半开放式	岩浆结晶和热液交代并重	岩石有碎裂有空洞	高温 400—650℃	<10百万年	只富集TR, Mo, Be等,明显去石英化	碱交代体是W, Sn, Mo, Bi, Nb, Ta等矿脉的脉根相
III 带	钾钠混合交代以钠交代为主	半封闭-半开放式	同上	岩石碎裂明显,空洞发育(可再充填)	中高温 300—400℃	>40百万年	不见元素富集,相反大量浸出,强烈去石英化	同上
IV 带	钾交代为主少量钠交代	开放式	同上	岩石碎裂强烈空洞发育(可再充填)	中温待测	>80百万年	不见元素富集,相反大量浸出,强烈去石英化	可能是花岗岩型含铀硅化带的根部相

图 4 中各期(层)碱交代岩都经过详细的研究和对比,它们是有区别的,见表 1。

钾钠波更替的原因在于在岩浆分异不断冷却结晶的背景下,二者间地球化学上的不相容性。

### 3. 去石英化

众多实验 (Kennedy, 1950; Хитаров, 1956; Наймов, 1978) 表明岩石中石英的溶解度随热液的碱度、温压、含盐度增大而显著提高。在碱性溶液或富盐溶液中石英是矿物中最易溶解迁移者之一。去石英化在成矿中有重大意义: 条带状 Fe-Si 建造因大量石英、燧石、玉髓等溶去而成富铁矿石; 伟晶岩、花岗岩可以风化为无石英的优质瓷土 (如湖南界牌), 但条件是先经过去石英化的钠交代; 如果自然界没有去石英化作用, 就不可能形成石英脉型、含铁石英岩型、斑岩型、爆破角砾岩型、矽卡岩型、玢岩型等等矿床, 因为 W, Sn, Mo, Bi, Fe, Cu, Pb, Zn, Au, Ag, U, Th, Li, Rb, Cs, Be, Nb, Ta 等成矿元素的氧化物、硫化物、硅酸盐矿物都是产出于各种大小、形态的石英脉中并与主脉石矿物石英紧密共生; 在法国有所谓变正长岩 (episyenite), 据考察取样研究, 实为碱交代岩, 原花岗岩中石英溶失留下空洞, 又被沥青铀矿、铀石充填而成优质富铀矿石 (例如在贝尔那当、马尔亚克等铀矿床所见)。当然, 自然界中去石英化不仅限于碱交代作用, 其它蚀变如绿泥石化、绢云母化以及酸浸出等亦可析出硅质, 但规模远逊。碱交代岩在自然界中发育的规模、广度比当前的认识大得多, 它可发生在任何岩性、岩石及地层之中。在华南花岗岩体中它可从顶盖相向深部到 1600m 仍未见底 (图 4)。尤其是在由太古界、元古界组成的下部构造层中碱交代发育更强烈, 这在铀矿研究上有大量实例可兹证明。笔者认为, 碱交代岩的不断发现和深入研究, 将会为整个内生成矿作用的理论认识带来变革。另外, 在世界各地细碧角斑岩系、火山岩块状硫化物矿床 (例如北祁连、乌拉尔、塞浦路斯等)、日本的黑矿、红海裂谷、大西洋、太平洋中脊裂谷多金属硫化物热卤水矿床以及铀矿的碳硅泥岩系等等都伴有不可忽视的大量硅质层 (体)。另外, 在世界各地太古代元古代绿岩系上部层位、板块缝合线蛇绿岩系中都报道总有硅质层伴随。上述种种迹象表明矿质的浸出和深部岩石的去石英化实为同一过程, 二者又和碱交代作用紧密相关。至于硅质究竟采取海下沉积、火山沉积、生物沉积还是热液沉积则属派生问题。

往年曾用“去硅作用”一词, 似乎不妥。对于富石英岩石, 碱交代后总是减硅 (即  $-\Delta\text{Si}$ ), 但对无石英岩石 (如超基性、基性、碱性岩、碳酸岩等) 在碱交代中不仅不去硅, 反而增硅。所以应改用“去石英化”为宜。去石英化在碱交代中能否发生还和系统的封闭程度有关。对于封闭系碱交代, 因无断裂或其它通道和外界沟通, 在岩体顶盖则形成特征性的石英壳或伟晶岩壳和富含石英的超酸花岗岩; 对于半封闭-半开放系碱交代岩 (往往是钾钠混合交代) 去石英化不彻底, 仍有较多的石英残留 (例如在许多石英脉型钨锡矿床深部碱交代岩); 在开放系中去石英化最为彻底。

### 4. 变价元素增价 (氧化)

溶液中的 Eh 和 pH 之间呈线性负相关, 因此在碱交代溶液中变价元素经常受到氧化而呈高价态存在。例如铁, 凡含  $\text{Fe}^{2+}$  矿物如辉石、角闪石、黑云母、磁铁矿等都不稳定, 极易变成赤铁矿、针铁矿等造成碱交代岩强烈红化。在碱交代岩中经常出现的特征矿物如绿泥石、绿帘石、钠闪石、霓石等也以含较多的  $\text{Fe}^{3+}$  为特点。在某些碱交代型铀矿床中我们发现存在  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$  等原子数转变。硫更为突出, 在碱交代中经常出现硫的高价态 ( $\text{S}^{6+}$ ) 矿物如重晶石、石

膏、明矾石、方柱石等。

### 5. 酸性阴根的活度增长

电中性法则表明热液中大量碱金属的存在决定了必然存在大量酸性组份,如  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $HS^-$ ,  $BO_2^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $S^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$  等。另外,在碱交代中一旦大量碱质从热液进入固相形成各种碱质矿物,则热液中  $[H^+]$  浓度将迅猛提高,上述阴根也将与  $H^+$  化合为强挥发性气相离开碱交代岩而逸出或随热液向外向上迁移。作者称此为酸脱。值得指出,这些酸性阴根恰恰是矿质元素迁移和富集的运载体。前者作为络阴离子中不可缺少的配位体,它们有能力搬运大量矿质元素成矿。往年对碱交代作用中的酸性组份是忽视的。现在不仅要把酸和碱看得同等重要而且还应进一步再根据酸根不同对碱交代热液进行细致分类(表2),因为不同酸根有不同的成矿专属性,不少酸根本身还可形成重要的非金属矿床,如 S, F, B, P 等)。

表2 碱交代热液分类表(按酸性阴根划分)

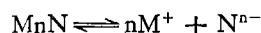
类 型	$F^-$ 型	$Cl^-$ 型	$CO_3^{2-}$ 型
碱交代种类	Na 交代, K 交代皆有	Na 交代为主	Na 交代为主 K 交代也有
常伴生酸组份	$BO_2^-$ , $Cl^-$ , $S^{2-}$	$SO_4^{2-}$ , $F^-$ , $S^{2-}$	$PO_4^{3-}$ , $F^-$
系统开放程度	封闭式, 半封闭-半开放式	半封闭-半开放式	开 放 式
矿化类型	花岗岩岩体型, 伟晶岩型, 碱性岩型, 斑岩型, 石英脉型, 火山岩型	矽卡岩型, 玢岩型, 细碧角斑岩型	陆上及海沟深断裂碱交代型, 内生碳酸岩型
易迁移的成矿元素	Li, Rb, Cs, Be, RbF, Mo, Cu, W, Sn, Nb, Ta, Zr, Hf, U, Th, Be, Bi	Fe, Cu, Pb, Zn, Au, V, Ag, 可能还有 As, Hg, Sb, Ba,	U, Th, REE, P, Ti, V, Nb, Ta
酸组份来源	$F^-$ 主要来自壳源, 特别是岩体, 部份来自幔源	多来自膏盐层, 岩盐层及含碳酸盐岩层	主要来自上地幔和 Si-Mg 层

### 6. 价歧化

对于以氧为主阴离子的各类岩石, 其中所有的阳离子总平均原子价必定等于 +2, 以和  $O^{2-}$  平衡。当岩石或岩浆被碱交时, 大量一价碱金属进入岩石或岩浆, 阳离子平均原子价将降低而小于 2, 就要求大于二价的高价元素带人, 重新建立价平衡。这样在岩石和岩浆中一价和高于二价元素的两极分化增量即称为价歧化。它是控制一系列成矿、成岩作用的基本规律之一<sup>[2]</sup>。这在封闭系碱交代中最明显, 在半开放和开放系中由于酸-碱, 矿-碱, 硅-碱, 钾-钠都会发生分离<sup>[3]</sup>, 情况较为复杂(见下), 在此情况下, 成矿元素并不一定富集于碱交代岩之中。

## 二、盐解效应(酸-碱分离)

前已述及, 任何碱交代热液实际上都是富盐溶液, 或者说凡富盐溶液也就有可能成为碱交代溶液, 特别是在高温。盐溶液的基本解离方式如下:



MN——各种溶于热液中的一价盐类。

$M^+$ — $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Li^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$  等碱金属, 它们是热液中固定于碱交代岩的主阳离子成份。稀碱交代是碱交代作用研究的薄弱环节, 特别是钨交代更值得注意。

$\text{N}^-$ ——带各种电荷的酸根。它们易于进入气、液流动相而迁移矿质到它地成矿(酸-碱分离)。

酸-碱分离是整个碱交代作用成矿中的核心问题。分离的前提是出现减压区,系统变为开放性。在地质作用上的表现相当多样,诸如:产生断裂构造、岩体接触面、矽卡岩、蚀变岩多孔隙高渗透性、爆破角砾岩等火山通道、地层不整合面、裂谷等。酸-碱分离的重要结果是形成碱体(碱交代体,下同)在内、在下、在深部,酸体(酸性组份造成的蚀变及脉体,下同)在外、在上、在浅部的水平分带和垂直分带(图5)。一般说矿体是酸体的组成部分,但也有在碱体中的矿体。

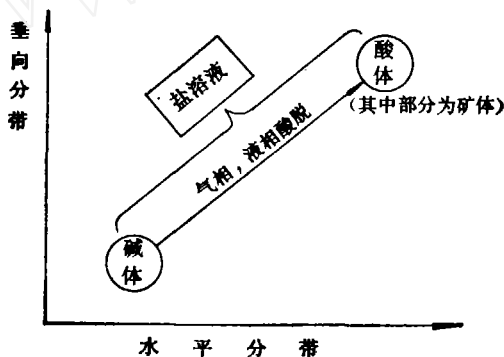


图5 盐解效应和酸-碱分离模式图

酸体包括蚀变岩石和脉体,可有五大内容:(1)酞类:首先是硅酞(即各种粒度的石英、玉髓、碧玉、蛋白石等),另外有 Sn, U, Th, Nb, Ta, Fe, Be, Zr, Hf, Ti 等氧化物或含水氧化物,(2)氟化物、氯化物,(3)硫化物、砷化物,(4)复酸:如硫酸、碳酸、硼酸、磷酸等,往往在热液活动最晚期呈 Ca, Mg, Fe, Mn, Ba, Sr, Mn, Fe 等二价三价盐类沉淀,(5)氢交代粘土族,例如由长石、云母水解而来的水云母、蒙脱石、地开石、高岭石等。由上即知,酸体包括矿体,但矿体在酸体中只占一小部分和特定部位。酸体分布区大体是矿体、矿体周围上下表外矿化、偏高场及地化晕面积总和。这是我们研究碱交代成矿作用的一个重要结论。当然,实际情况远为复杂,有不少矿床的矿体往往产出于碱体之中,例如碱交代型铀矿体经常定位于前期碱交代岩之中。此碱交代岩总是多孔隙高渗透而且易于构造再破碎,利于后期热液迭加成矿。石英脉型、斑岩型、玢岩型、矽卡岩型等矿床亦有类似情况,后期硫化物矿化经常迭加于前期碱体中。此种逆向垂直分带原因复杂,在成矿过程中热液源不断下缩,后期产物迭加于前期产物之上可能是重要原因之一。高温矿石在浅处,低温矿石反而位于深部(图6)。

酸-碱分离的远近决定于构造强度和系统开放程度。在封闭系如花岗岩体顶盖相穹窿部位、碱性岩体、内生碳酸岩体、伟晶岩体、混合岩体中,

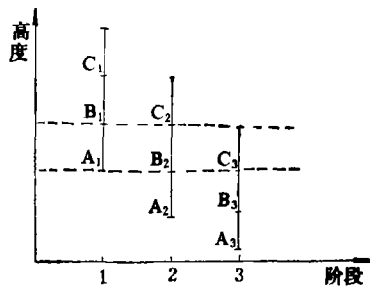


图6 蚀变和脉体下缩式迭加示意图  
(1—3——热液活动划分阶段, A——碱交代体, B——氧化物(石英, 金属氧化物), C——硫化物、碳酸盐矿物; 在虚线所示高度间隔内第二阶段的  $B_2$  和第三阶段的  $C_3$  迭加在第一阶段  $A_1$  之上)

酸-碱基本上不发生分离,酸体、矿体、碱体是三位一体的;在开放系中,酸体、矿体和碱体有明显分离(超过一公里);在半开放-半封闭系中,酸-碱分离居中,约为数百米,正好在矿床范围内都能看到,蚀变和脉体的分带性发育最清楚、典型。

### 三、自纯作用和容纳差

大量研究结果表明,许多矿床的所谓矿源也就是现在的碱交代体。这是一条重要结论。胡受奚等研究我国钨、钼、铁、铜等矿床,Барсуков 等研究远东石英脉型锡矿床,笔者研究我国硅化带铀矿床、杨超群研究斑岩矿床等等都得到类似结果。在碱交代作用中有这样的基本分工:碱交代释放矿质而酸脱是搬运矿质。矿源提供的量紧密与碱交代岩发育的规模和强度成正比。

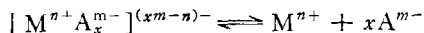
矿物中微量元素含量及存在形式研究表明由于碱交代岩中新生钾钠矿物形成温度总比原岩为低,类质同象容纳成矿的微量元素能力大降,晶体自纯作用会把此等元素排出体外利于迁移而去。成矿元素在原岩主要载体矿物中的容纳含量与碱交代岩新生碱质矿物该元素容纳含量之差可称为容纳差,由此可定量判别碱交代岩对矿源贡献的大小。

南大地质系资料表明<sup>[4]</sup>,铍在钾长石、石英中的含量只为斜长石的 1/2—1/30;  $\Sigma\text{REE}$  在钾长石中只为黑云母的数十分之一到百分之一;锂在斜长石中为黑云母的 1/100—1/250。胡受奚(1980)提出碱交代作用有清洁矿物和载体矿物之分,钾钠长石、石英对于许多成矿微量元素都属清洁矿物。Барсуков 发现远东锡矿床所在的花岗岩全岩锡 80—100% 集中于黑云母中而长石、石英中很低。我们(1982)较系统地测定了花岗岩中微量成矿元素的重要载体副矿物如晶质铀矿、锆石、独居石、褐帘石、磷钨矿等在碱交代后显著减少或消失。现有资料表明岩浆结晶的钾长石主要是 Rb, Tl, Pb, Cs 等的载体;岩浆斜长石是  $\Sigma\text{REE}$ , Be, Sr, Ba, B 等主要载体;黑云母更是岩石中 Nb, Ta,  $\Sigma\text{REE}$ , Li, Rb, Cs, W, Sn, Sc, Zr, Hf, U, Th 等重要载体(或类质同象,或呈显微、超显微包体,或解理缝吸附)。

除岩浆岩作为重要的矿源岩外,其它岩石及地层亦可为重要矿源。碱交代热液交代能力极强。

### 四、酸脱及对矿质的络合迁移

众多成矿实验表明易溶络合物是热液中成矿元素的主要迁移形式。另外还有微粒悬浮和胶体形式。最易呈络合物迁移的成矿元素具有以下地球化学共性:离子半径小,电价高、极化力强,作为中心离子(M)与酸根配位体(A)络合共同迁移,如下式:



常见的微量元素络合物很多,例如  $\text{Na}_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2]$ ,  $\text{Na}_2[\text{UO}_2\text{F}_4]$ ,  $\text{K}[\text{NbOF}_5]$ ,  $\text{Na}_2[\text{TaF}_7]$ ,  $\text{K}_2[\text{WO}_2\text{F}_4]$ ,  $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{F},\text{OH})_6]$ ,  $\text{Na}[\text{Au}(\text{HS})_2]$ ,  $\text{Na}_3[\text{REE}(\text{CO}_3)_3]$  等等之类。值得强调,溶液中碱金属浓度越大越有利于成矿元素的络合和稳定迁移,这正是一系列微量元素只有在碱交代热液中才大量浸出和迁移的重要原因。高浓度盐溶液对一系列元素如 Fe, Cu, Pb, Zn, Hg, Sb, Si 等的溶解度要比纯水大数十数百倍而且和含盐度成正比<sup>[5,6]</sup>

### 五、矿质固定、沉淀的反势规律

综合世界各地大量矿床地质、包体及热泉研究可归纳出关于矿质固定和沉淀的一个共同

规律: 酸体(矿体经常与之同步、同位)总比碱体有较浅的地质深度, 较高的地质部位, 较开放的地质环境, 较高的 Eh, 较低的温度、压力和 pH, 较小的规模和较晚的时间. 可称此为反势规律. 矿质只有在反固定的条件下才能迁移和在反迁移的条件下才能固定. 这也就决定了矿质沉淀场在空间上一定和矿质的浸出场发生异地分离 (图 7), 当然分离的远近则因具体情况而定.

矿质固定和沉淀的先决条件是络阴离子分解, 通过水解、还原或氧化、中和、聚胶、吸附等反应使矿质由液相转为固相或富集成矿.

很多资料表明, 不同的成矿元素和不同的酸根有不同的最佳络合迁移形式因而具有不同的稳定常数和迁移能力, 出现

$\frac{Nb}{Ta}$ ,  $\frac{\Sigma Y}{\Sigma Ce}$ ,  $\frac{Th}{U}$ ,  $\frac{Zr}{Hf}$ ,  $\frac{Cu}{Mo}$ ,  $\frac{Zn}{Pb}$  等

比值在空间上的分带变化.

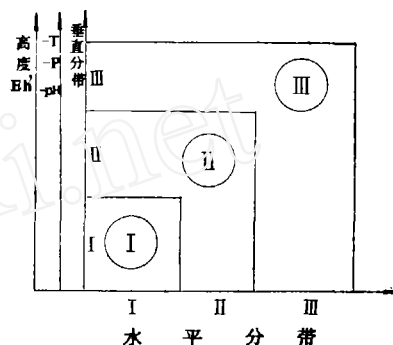


图 7 矿质固定、沉淀的反势规律示意图 (I——碱交代热液源, II——碱交代岩(矿质浸出, 向上向外迁移), III——矿质(矿质)沉淀或成矿部位; 纵座标垂直分带, 横座标水平分带)

## 六、碱质来源的多样化

**1. 幔源碱质** 地幔是地球上规模最大、最普遍、最重要的钾钠等来源. 众多资料表明, 像花岗岩、伟晶岩、碱性岩、内生碳酸岩的形成均可看成岩汁碱交代作用产物. 另外裂谷热卤水、太古、元古代绿岩系演化、细碧角斑岩及碱交代型铀矿床无不与地幔脱碱、脱酸、脱气、脱水形成的上升富碱热流体活动紧密相关. 碱交代铀矿床广泛见于中朝地台、俄罗斯地台边缘深大断裂和加拿大、澳大利亚、波罗的海等地台的深断裂中(裂谷作用).

在地球的地质发展史中碱交代作用有一个总的演化趋势: 在太古-元古代时, 地壳薄, 地幔大片裸露, 碱交代作用最为强烈普遍, 但类型单一, 多表现为 Fe, Mg, Ca, Si, Mn, P 等元素从超基性、基性、中性岩的浸出, 再加上当时酸性大气、表水的风化, 在水盆中出现铁矿层、白云岩层、菱铁矿层、硅质层、锰矿层、磷矿层等沉积. 此处顺便指出, 白云鄂博铁矿成因众说不一, 依笔者拙见, 实为两次碱交代作用成矿: 第一次, 沿近东西向深大断裂海沟的碱交代, 幔源  $Na_2CO_3$  型碱交代热液在上升途中从下伏岩系浸出大量 Fe, REE, Nb, 在海下沉积为元古代(14—15 亿年)富含 Fe, REE, Nb 白云岩及菱铁矿层预富集; 第二次, 在 2.3—2.7 亿年海西期花岗岩侵入及接触变质后, 仍沿此大断裂进行  $NaF$  型碱交代, 原地层和岩体中的 Fe, Nb, REE 等进一步富集成矿, 并产生大量氟质、碱质矿物. 对于世界各地古老的磷块岩层至今仍习惯用 Казаков(1939年)的洋流上翻学说解释磷质富集, 但究竟磷质从何处、为何及如何而来, 却不见答案. 依笔者所见, 其成因可能仍然是海下深断裂带钠交代热液从深伏岩系浸出大量磷质等, 然后通过沉积作用、生物作用而成. 作者若干年来研究钠交代热液铀矿时总发现有大量磷质矿物(如磷灰石、胶磷矿)共生, 有的可当磷矿采, 矿物组合、成因机制和沉积磷矿完全可对比; 含磷地层中经常发现热液碱交代型铀矿床典型的富集元素群如 U, REE, F, Th 等也不是偶然的. 大量研究表明: 高价亲氧、亲硫两性元素诸如 U, P, Ti, REE( $\Sigma Y$ ,  $\Sigma Ce$ ), Nb, Ta, Zr, Hf, W, Sn, Mo, V 等的富集乃是岩石经受热液碱交代或岩汁碱交代最特征的指示元素群.

随地史发展,地壳越厚阔,碱交代种类越来越多样(见下),壳下深部的碱交代越来越不易在地壳浅处显露,此时分布位置总较高的酸体却在地壳中出现越来越广泛而强烈。现代成矿学研究往往孤立研究酸体成矿而忽视与深部碱交代作用相联系。这种情况今后需要改变。一般说,酸体乃深部碱体的浅部反映和表现。

**2. 岩浆分异碱** 很多研究表明,形成岩体型、伟晶岩型、碱性岩型、石英脉型矿床的是硅酸岩岩浆晚期钠转折分异出的碱交代热液(以南岭印支-燕山期花岗岩系为代表);形成玢岩型、斑岩型、爆破角砾岩型等矿床的是钾转折碱交代热液(以长江中下游同熔型岩体为代表)。上述后三类实质上都是次火山岩或超浅成小岩体成矿。如岩体为基性、中基性岩,就成玢岩型铁、铜矿床;如为中酸、酸性岩体则形成斑岩型和爆破角砾岩型矿床(铜、钼、钨、锡、金、铀等),成矿机制都是碱交代作用。

具备碱交代作用成矿的观点会有助于预测矿化新类型。大量矿床实例表明,同一矿床在同一成矿作用(碱交代作用)下往往同时发育多种矿化类型,成为矿化类型系统,例如江西城门山铜、铅、锌矿床,云南个旧锡矿,豫南钼钨矿床等。在花岗岩体顶盖之上如不发育断裂或裂隙而是砂板岩不透水层屏蔽,那么就不可能出现石英脉型矿床,而会转化为岩体浸染型矿床,如西华山钨矿 69 号岩盖矿体;如果富钠、锂、铯、氟的花岗岩浆不成为侵入体,那么就不可能形成像江西 414 或广西栗木等岩体顶盖相矿床。如此岩浆沿断裂向上成为超浅成火山岩墙或喷出地表或水下为熔岩,则将依次形成下列新的矿化类型系列: 鹅髓岩、香花岭岩、翁冈岩(ОНГОИТ)、石英角斑岩以及含铯火山玻璃。另外,既然现在已发现有斑岩型 Mo, Cu, W, Sn, Pb, Zn, U 等矿床,今后也完全有可能发现斑岩型 Au, Be, REE, Nb, Ta, B, V, Li, Rb, Cs 等矿床。它们都是在碱交作用中极易迁移富集的元素群。

碱性岩及内生碳酸岩本身既富碱质又可在后期分异出碱交代热液,在围岩中形成长霓岩化、富碱矽卡岩及碱交代型 U, Th, REE, Nb, Ta, Zr, Hf, Li, F 等矿化。

广泛见于世界各地的超基性岩-碱性岩-内生碳酸岩的紧密共生以及其岩汁碱交代-热液碱交代的演化系列都是幔源碱流的派生产物和确切证明。

**3. 混合岩化碱质来源** 混合岩本身就是碱交代作用的产物(岩汁碱交代或热液碱交代)。和混合岩化有密切成因联系的钾交代或钠交代往往形成 Fe, Cu, B, U, REE 等矿床(当然,要有相应的矿源层)。

**4. 膏盐层碱源** 在华南砂卡岩型铁铜矿床和中三迭纪膏盐层之间和北方此类矿床和中奥陶纪马家沟灰岩之间都存在密切的成因关系。

**5. 火山喷发之后由于大量酸脱而形成的碱交代** 在酸性火山岩系中广泛出现碱交代型 U, P, REE, Au, Ag, Mo 等矿床。

**6. 各种热卤水、浓海水碱源** 特别是在裂谷地区经常可见碱交代型矿化,日本黑矿应属此例。

关于成矿水来源问题比较复杂多解,本文不拟讨论。

总之,综上所述,钾钠不相容性,钾钠波更替,岩汁碱交代和热液碱交代的划分,反应系的封闭-开放性,去石英化,价歧化,盐解效应,酸-碱分离,碱交代对岩石中矿质的释放,容纳差和晶体自纯作用,酸脱,络合迁移矿质沉淀、富集的反势规律,碱交代作用在地质史中的演化以及碱质来源的多样性等问题共同组成了碱交代作用的地球化学原理。碱交代作用研究虽在中外

文献中早有报道,但从理论上系统归纳分析并进行地球化学实质阐明尚属少见,本文在这方面是一次初步的尝试。

本文曾蒙涂光炽先生鼓励和提出宝贵意见。胡受奚等同志也曾提出很多有价值的看法。在此均深表谢意。

### 参 考 文 献

- [1] 南京大学地质系,华南不同时代花岗岩类及其与成矿关系,科学出版社,1981, 311.
- [2] 杜乐天、黄志章,硅酸盐岩石中价歧化法则,地球化学,1984, 3: 273—280.
- [3] 杜乐天,碱交代作用的地球化学共性和归类,矿床地质,1983, 2: 33—41.
- [4] 同[1], 308 页.
- [5] *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits, A Wiley Interscience Publication John Wiley Sons (Ed. Barnes, H.L.), 2nd ed., 1979.*
- [6] 曹荣龙、赵斌等,成岩成矿实验,地质出版社,1980, 135—168.