

p618.201

p618.204

48-52

酸性含矿热液的成因及成矿演化模式*

陈 福

(中国科学院地球化学研究所, 贵阳, 550002)

摘 要 金属成矿热液的成因、性质及搬运条件长期没有解决, 严重影响着矿床成因和预测找矿的研究。很多人认为自然界水溶液与地壳岩石多处于反应平衡状态, 应为近中性, 否定自然界有强酸性水溶液的生成。本文从理论上论证了自然界存在着强酸性热液的生成条件, 并认为绝大多数金属矿床都是这种强酸性热液演化的产物。强酸性热液与围岩金属矿物反应必然形成高含量的金属含矿溶液, 高含量的金属含矿溶液进到有利成矿空间必然成矿。本文用酸性含矿溶液 pH 值的演化原理论证了自然界金属矿床成矿的必然规律。

关键词 酸性含矿热液的成因 金属搬运条件 金属成矿机理 包裹体卤水的成因

作者简介 陈 福 男 1939 年出生 研究员 主要从事沉积地球化学、表生地球化学、海水和大气的化学演化及成矿作用模拟实验等方面的研究。

金属含矿热液的成因和性质直到现在还没有很好解决, 人们普遍认为, 自然界的水溶液与地壳岩石多处于反应平衡状态, 应为近中性, 其 $\text{pH} = 7.0 \pm 2.0$, 并否定有强酸性水溶液的生成。因此多数人主要用近中性水溶液研究金属成矿溶液的成因及搬运条件。另一方面, 地壳中的金属: 如铜、铅、锌、银、汞、铋、砷等主要是以金属的硫化物、氧化物、碳酸盐和硅酸盐等弱酸盐矿物形式存在着的。它们在近中性和弱碱性的水溶液中都是非常难溶的。究竟是什么性质的溶液能形成金属含矿溶液, 并把金属搬运到构造空间成矿的? 始终搞不清楚。近年来, 矿物包裹体的研究又给出“近中性热卤水成矿”^[1-4]的结论。K. B. Krauskopf(1979)^[5]在再版的“地球化学导论”中, 专门讨论了成矿溶液的性质: 如高温条件下金属的溶解度及迁移能力; 金属以配合物形式搬运的可能性; 以胶体形式搬运的可能性, 以及金属沉淀前的短暂滞沉时间内长距离迁移的可能性等等, 最后还是认为“这些可能性都较小”, “热液成矿假说在理论上还没有解决(第 393 页)”。问题究竟出在那里呢? 作者认为, 问题就在于人们还没有认识到含矿溶液是强酸性溶液形成的这一实质。本文将重点讨论自然界强酸性溶液的成因、金属含矿溶液的形成条件及成矿演化过程、围岩蚀变和矿物交代机理、矿物包裹体溶液为高卤水成分

的原因, 并将应用成矿溶液的 pH 值演化原理来论证金属矿床成矿的必然规律。

1 自然界的火山气体冷凝水都是强酸性的

大家知道, 火山气体冷凝水都是强酸性的, 其 $\text{pH} \leq 0.3$ 。如 Nesbitt (1990) 给出的夏威夷 Kilauea 火山 1983 年 1 月 17 日至 18 日喷出的气体成分见表 1。

表 1 夏威夷 Kilauea 火山 1983 年 1 月喷出的
气体成分(vol. %)^[6]

Table 1. Analyses of gases from Kilauea
volcano in Jun. 1983 (vol. %)

| 采集时间 | 1 月 17 日 | 1 月 18 日(1) | 1 月 18 日(2) | 平均值 |
|---------------------------|----------|-------------|-------------|-------|
| H ₂ O | 85.2 | 84.8 | 82.9 | 84.3 |
| CO ₂ | 3.16 | 2.33 | 2.94 | 2.81 |
| CO | 0.068 | 0.078 | 0.084 | 0.088 |
| H ₂ | 0.85 | 0.62 | 0.86 | 0.78 |
| 总 S(以 SO ₂ 表示) | 9.58 | 11.3 | 12.3 | 11.1 |
| H ₂ S | 0.53 | 0.39 | 0.49 | 0.47 |
| HCl | 0.32 | 0.21 | 0.20 | 0.24 |
| HF | 0.26 | 0.26 | 0.26 | 0.26 |

1999 年 3 月 3 日收稿, 5 月 5 日, 28 日改回。

* 为国家自然科学基金资助项目, 批准号: 49773203

对该火山气体冷凝水 pH 值的计算表明,若只按(HCl+HF+SO₂)的含量计算,而不包括 H₂S 和 CO₂ 等弱酸性气体对酸度的贡献时,该火山气体冷凝水的酸含量为 14.9 mol/L,其 pH = -1.3。Krauskopf (1979)^[5] 也给出了 Kilauea 和 Erta' Ale 火山气体的成分(第 371 页)。按同样的方法计算表明,Erta' Ale 火山气体冷凝水的酸含量为 9.324 mol/L, pH 值为 -0.9。两个火山气体冷凝水均为强酸性。火山气体中含的弱酸性气体 CO₂、H₂S 等的酸度,不是不起作用了,而是要等强酸性气体被消耗完以后,溶液 pH 值升高过程中逐渐发挥作用。火山气体中的还原性组分 CO、CH₄、COS、H₂S、NH₃、PH₃ 等在火山间歇期将被氧化,氧化后也生成部分酸性气体:CO₂、SO₃、NO₂ 和 H₃PO₄ 等。另外,某些金属的氯化物、砷化物、碲化物等,溶解于水后也使水溶液变酸。如:FeCl₃ + 3H₂O = Fe(OH)₃↓ + 3Cl⁻ + 3H⁺; 等等。

从理论上讲,火山气体中主要是水蒸气(占气体总量的 70%~90%)、其次是 CO₂ 气(约占 10%±),再其次就是大量酸性气体和还原性组分,碱性组分 NH₃ 含量很少,远远平衡不了火山气体的酸性效应。因此火山气体冷凝水总是强酸性(pH≤0.3)的。

2 岩浆气液在地壳深处冷凝时也形成强酸性溶液

既然喷出地表的火山气体冷凝后都形成强酸性溶液,那么,未喷出地表,而在地壳深处冷凝的岩浆气液也一定形成强酸性溶液。有人提出过岩浆气液在地壳深处冷凝时要与下渗表生水混合,并被中和的问题。应该指出,火山气体喷出地表之前都要与大量地下水或下渗海水混合,但它们都没有被中和到中性。岩浆气液在地壳深处冷凝时,与岩石裂隙水混合的量可能更少些,因此也不会被迅速中和到中性,至少在混合的初期阶段要先形成强酸性溶液。另外,我们还可以设想,若上述火山气体冷凝水 pH = -1.3 的强酸性溶液再与 100 倍的下渗表生水混合后,其 pH 值也才上升到 1.3;若与 1000 倍的下渗表生水混合后,其 pH 值才上升到 2.3。而且,赋存在地壳深处岩石裂隙中的水量不是无穷多,混合也是一个逐渐的过程。根据地质情况估计,混合的初期阶段,岩浆气液最多与几十倍或上百倍的下渗表生水混合,

其 pH 值最多能被中和到 0~2.0 的范围,有时还更低。再加上当时热液温度高、压力大、含多种挥发分且多处临界和超临界状态,金属的硫化物、氧化物和碳酸盐等矿物溶解后生成 H₂S、CO₂ 和水,立即从溶液中游离出去等有利条件,当围岩中金属矿物含量高时,完全可以在很短时间(如几十分钟至几小时内)形成高金属含量的含矿溶液。

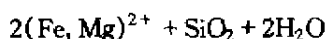
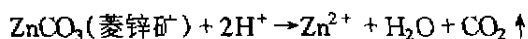
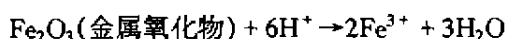
有人还提出强酸性溶液被围岩中和的问题。我们认为,正是强酸性溶液溶解围岩金属矿物和造岩矿物而被中和的过程,才形成了金属含矿溶液和高卤水成分,这正是地壳中发生大量金属成矿作用和形成高卤水溶液的原因。

3 自然界强酸性热液的形成条件问题

自然界低温条件下,地壳中的酸性组分总和岩石接触着,不易富集起来,因此形不成强酸性溶液。但在地壳深处岩浆熔融条件下,温度高至 800℃~1000℃以上,岩浆体系中水的密度大大降低。Krauskopf (1979)^[5] 认为,在 600℃ 和 1000 个大气压条件下,水的密度降为 0.4g/cm³,在这样低密度水的气液相中,HCl 和 KCl 等分子不能离解,含大量 HCl 的气液相,其酸度只比纯水的酸度大一点点(第 402 页)。也就是说,在高温条件下,水处于气-液相不分的超临界状态,含大量酸性气体的岩浆气液不是通常的酸溶液,围岩只能受热熔融,而不能“溶解”,因此不能被围岩所中和。随着周围岩石熔融范围的扩大,岩浆挥发分积累得越来越多,酸性挥发分可以达到高度富集。通常,地表水沿地壳岩石裂隙下渗很深,最深可达 20~30km^[6]。当岩浆房的流体压力超过上覆岩层的静压力并冲破岩浆房向地表减压方向释放时,首先与下渗表生水混合,温度迅速降低,密度随之增大,就形成了强酸性热液。

4 关于金属含矿热液的形成机理

强酸性热液与地壳岩石是处于不平衡的状态,立即对围岩中的金属矿物和造岩矿物进行溶解,就形成了金属含矿热液。其反应式如下:



从反应式中可以看出,金属矿物的溶解都要消耗溶液中的 H^+ 。溶液的酸度越大,金属矿物溶解得就越快越多;在酸性溶液中,金属的硫化物、氧化物及碳酸盐等矿物溶解后立即生成 H_2S 、 CO_2 和水, H_2S 、 CO_2 等呈气体状态迅速从溶液中排除出去,使溶解反应加速进行到底。这也是金属矿物与多数造岩矿物相比更容易溶解的重要原因。加之强酸性热液形成时金属矿物溶解速度与温度成正比,酸性溶液渗透力随压力加大而增强,因此只要围岩中金属矿物含量高,就能迅速形成高含量的金属含矿热液。

从理论上讲,金属在地壳中主要是以金属的硫化物、氧化物、碳酸盐、磷酸盐和硅酸盐等弱酸盐矿物形式存在着的。因此只有酸性溶液才能溶解它们,形成金属含矿溶液。相反,若溶液为中性或弱碱性,不含过剩 H^+ ,金属矿物就不能溶解,就形不成金属含矿溶液。金属含矿热液中金属的含量最高能达多高?从水溶液平衡的角度看,只要溶液中阴离子和阳离子活度的乘积小于金属矿物的溶解度积,金属矿物就溶解。另一方面,弱酸阴离子的活度都受溶液 pH 值的制约。如碳酸根 CO_3^{2-} 的活度就有下列方程式:

$$ACO_3^- = K \times PCO_2 \div A^2H^+$$

式中的 K 值在温度不变时为一常数。该式表明,水溶液中碳酸根的活度与反应体系中 CO_2 分压呈正比,与溶液中 H^+ 离子活度的平方成反比。也就是说, pH 值每降低 1 个单位,溶液中的 H^+ 离子浓度将增高 10 倍,碳酸根的活度相应要降低 100 倍;若 pH 值降低 2 个单位,碳酸根的活度将降低 10000 倍;等等。计算表明,当溶液的 $pH \leq 4.0$ 时,哪怕体系中 CO_2 分压高至 100 个大气压时,也不能使碳酸盐矿物沉淀,因为阴离子的活度仍趋于零。同理,当 $pH \leq 4.0$ 时, H_2S 的分压小于 30 个大气压时,也不能生成金属硫化物沉淀。硅酸是更弱的酸,当 $pH < 5.5$ 时,硅酸根就不能与阳离子化合生成硅酸盐粘土矿物沉淀;磷酸需在 $pH > 5.8$ 以后才能与 Ca^{2+} 等阳离子化合生成难溶磷酸盐矿物等等。与此同时,在 $pH \leq 4.0$ 的还原条件下, OH^- 的活度也低, Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cu^+ 、 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Hg^+ 、 Sb^{3+} 、 As^{3+} 等很多金属也不能以氧化物或氢氧化物形式沉淀。这样, $pH = 4.0$ 对金属成矿与否有重要的地球化学意义,我们把 $pH = 4.0$ 定为强酸性溶液的上限。即在 $pH \leq 4.0$ 的溶液中,很多弱酸盐矿物

都不能生成,因此溶液中金属阳离子的浓度可达几千分之一或几百分之一以上,并可在地壳中随溶液进行最广泛的运移。综上所述,自然界的水溶液不都是近中性的,把火山气液冷凝水和岩浆气液冷凝水加在一起,自然界水溶液的 pH 值从 -1.3 到弱碱性 8.5 以上都有。强酸性溶液的形成成为金属含矿溶液的形成、运移和成矿创造了有利条件。

5 关于酸性含矿溶液中表生水的混合比例问题

通常,岩浆气液中 H_2O 含量并不多,一般从 2.5wt% 到 6.5wt%,平均大约是 3.0wt% [6]。岩浆气液若不与足量的下渗表生水混合时,即使形成的热液酸度很大,对金属矿物的溶解能力也很有限。这是因为,金属溶解都是溶解在水溶液中,若水太少,金属矿物就不能大量溶解,溶解后也难分异,形不成具有成矿意义的含矿溶液。岩浆气液在冷凝过程中只有与足量表生水混合,形成的强酸性溶液多,能容纳大量金属元素时,才能对围岩金属矿物发挥出最大的溶解、分异能力,形成高含量的金属含矿溶液。另一方面,与表生水混合的量也不是越多越好。实际上,强酸性溶液被中和的因素包括:表生水的混合,金属矿物的溶解和造岩矿物的溶解三个方面,一方面多,另两方面就少。从理论上讲,岩浆气液冷凝水 pH 值上升到 4.0 以前,都可以对围岩金属矿物进行广泛的溶解,但溶解能力最强的时期是 $pH = 0 \sim 2.0$ 的阶段,即岩浆气液被表生水稀释几十倍至一百倍的初始阶段。

对包裹体溶液氢氧同位素的分析统计资料表

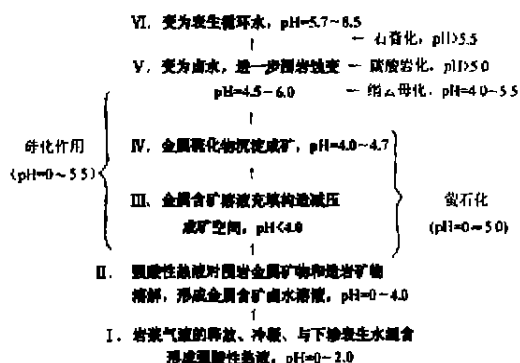


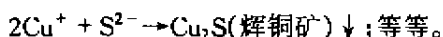
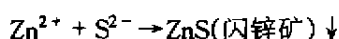
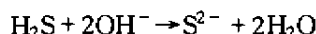
图1 酸性金属含矿溶液的形成和演化模式

Fig. 1. Evolution model of acid metallic ore-forming solution.

明,“大量金属矿床的成矿热液都千篇一律地显示为大气降水和岩浆水的混合成因类型”(李兆麟, 1997^[2],第382页)。但也有的只显大气降水成因。我们认为,后者也是岩浆气液和下渗表生水(或称大气降水)的混合成因,只不过是混合的表生水量高,岩浆气液成分已降到分析误差范围之内了。总的来看,多数矿物包裹体溶液的氢氧同位素分析资料有利于证明,金属成矿热液为岩浆水和大气降水混合成因。

6 关于含矿溶液的成矿机理

从化学的角度看,酸性金属含矿溶液被构造压力带到有利的构造空间之后,一定要发生金属的成矿作用。这是因为地壳的岩石主要是由硅酸盐、碳酸盐等弱酸盐矿物所组成的。金属成矿体系变为开放或半开放体系之后,充填在构造空间的酸性含矿溶液的pH值最后都要演变到中性至弱碱性范围,即由“大气CO₂-水-CaCO₃反应体系”确定的pH值范围。酸性含矿溶液进入成矿空间以后,围岩中的弱酸盐矿物一定要溶解并使酸性含矿溶液的pH值升高。当溶液的pH值升高到4.0以上时,S²⁻首先活化起来,S²⁻与金属离子的亲和力又强,迅速生成大量金属硫化物沉淀,这就是金属的成矿作用过程。其反应方程式如下:



当溶液的pH值大约上升到4.7以前时,几乎所有的金属硫化物就已沉淀完全,溶液中基本上就不再含重金属元素了。若金属沉淀完以后H₂S还有剩余,H₂S将在后期氧化成SO₄²⁻;若H₂S与金属总量相比相对较少,部分与H₂S亲和力较弱的金属如Fe²⁺、Mn²⁺等,可在金属硫化物沉淀完之后,以氧化物、碳酸盐或其它矿物形式沉淀,也可能被粘土矿物吸附,不过这些情况较少见。含矿溶液的pH值最后要上升到表生水的pH值范围才能停止。现代大气CO₂为0.0003个大气压。理论计算,“大气CO₂-水-CaCO₃反应体系”平衡的pH值为8.4。雨水的pH值也由大气CO₂分压值所确定,与现代大气CO₂平衡的雨水pH值为5.7。雨水降落地表后,粘土矿物和碳酸盐矿物将逐渐溶解,使溶液pH值升高,并随

着地表水运移距离的长短和时间的延长,pH值有明显逐渐增高的总趋势。因此现代地表水:河水、湖水、地下水等pH值的变化范围主要变化在5.7~8.5之间。当含矿溶液的pH值升高到表生水的pH值范围时,其成分也逐渐变成表生水的成分组合了。

7 关于矿物包裹体溶液高卤水成分的成因

几乎所有的金属矿床,毫无例外地都伴随有强烈的围岩蚀变,围岩蚀变的类型也是大同小异,都是硅化、绢云母化、绿泥石化、方解石化、白云石化、萤石化、石膏化等。而且成矿规模越大,围岩蚀变往往也越强烈。对围岩矿物包裹体成分的研究表明,它们多是高卤水成分。如Roedder(1986)^[7]给出的美国俄克拉荷马州地区闪锌矿床中矿物包裹体溶液的总盐度为208000mg/L,为海洋水含盐度的5.9倍;冯建忠等(1998)^[8]给出的陕西小秦岭地区金矿流体包裹体的分析数据,其含盐度为123.5至3452.3g/L,也相当于海洋水总盐度的3.5~98.2倍。表明它们都是表生带过饱和的水溶液。通常,近中性的水溶液在岩层中循环,无论如何是形不成这样高的过饱和卤水溶液的,它们只能是强酸性溶液对围岩造岩矿物溶解的结果。溶液的酸度越大,溶解的造岩矿物就越多,形成的卤水成分含量就越高。因此,它们是金属含矿溶液由强酸性溶液形成的地质证据。

8 酸性金属含矿热液的成因及其成矿演化模式

综上所述,岩浆气液与下渗表生水混合首先形成强酸性热液。强酸性热液对围岩金属矿物和造岩矿物的溶解就生成了同时含金属和含卤水成分的含矿溶液;因溶液的pH值低,<4.0,金属的硫化物、碳酸盐、硅酸盐等矿物都不能生成,因此该溶液可以携带高含量的金属和造岩元素进行广泛的迁移。当酸性含矿溶液被构造压力带到成矿空间以后,在开放或半开放体系中,围岩矿物的溶解将使含矿溶液pH值继续升高,并一直升高到表生水的pH值范围。酸性含矿溶液向中、碱性演化过程中,S²⁻首先活化起来,并与亲硫的重金属生成金属硫化物沉淀,这就是金属的成矿作用过程。金属硫化物沉淀完之后,溶液就变成不含

金属的高卤水成分了。pH 值较低的高卤水成分不稳定,随着溶液 pH 值的升高,又相继发生硅化、萤石化、方解石化、白云石化、绢云母化、绿泥石化和石膏化等围岩蚀变,其结果使溶液中的 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 CO_2 、硅酸等组分的

含量进一步降低,并逐渐向表生水的成分演变。所谓“表生水的成分”,就是 pH 值较高(为中性和弱碱性)、和强氧化条件下水-岩溶解近乎平衡的成分组合。成矿溶液的形成和演化过程可概括为如图 1 模式。

主要参考文献

- [1] 卢焕章,李院生,成矿流体。见:中国科学院矿床地球化学开放研究实验室著:《矿床地球化学》第五章,北京:地质出版社,1997, 109~134。
- [2] 李兆麟,包裹体研究在矿床地球化学研究中的应用。见:中国科学院矿床地球化学开放研究实验室著:《矿床地球化学》第十五章,北京:地质出版社,1997, 373~401。
- [3] Tu Guang-chi et al.: Low-temperature Geochemistry. Beijing: Science Press, 1996.
- [4] 毕献武、胡瑞忠、何朋友,哀牢山近矿带主要金矿床成矿流体特征。矿物学报,1997, 17(4):435~441。
- [5] Krauskopf, K. B., Introduction to Geochemistry. 2-Edited, Mcgrawhill Book Company, 1979, 368~386.
- [6] 中国科学院地球化学研究所编,高等地球化学,北京:科学出版社,1998, 267。
- [7] Edwin Roedder 著:流体包裹体。下卷,卢焕章、王卿铎等译,长沙:中南工业大学出版社,1986, 105~163。
- [8] 冯建忠等,陕西小秦岭高山河地区金矿流体包裹体特征及成矿物理化学条件。地质地球化学,1998, (1):1~5。

GENESIS OF ACID ORE-FORMING SOLUTIONS AND THEIR EVOLUTION MODEL

Chen Fu

(Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002)

Abstract

Most people think that natural water is in equilibrium with crust rocks, so it must be nearly neutral. Therefore, there has not been any strongly acid solution in nature. This paper discusses theoretically the conditions of formation of strongly acid solutions in nature and most ore deposits are products of the evolution of strongly acid solutions. The reaction of a strongly acid solution with rocks containing high metal minerals must result in a ore-bearing solution, and when the latter found its way into an open structural space, it must deposit metals with the rise of pH. This paper discusses the rule of deposition of metals based on the evolution theory of acid solutions.

Key words: genesis of acid ore-bearing thermal solution; transport condition of metals; deposition mechanism of ore deposits; genesis of brine in inclusions