

深部矿床成矿作用和金属分带性

张荣华, 胡书敏, 张雪彤, 王勇

中国地质科学院矿产资源研究所, 地球化学动力学实验室, 北京市百万庄 26 号, 100037

摘要:

大多数热液金属氧化物矿石形成于中地壳。地壳深部水岩相互作用及其成矿流体性质决定了矿石的性质。大区域地球化学和成矿规律研究发现: 矿床成因类型和金属矿石具有大区域分带性和不同尺度的分带性及分布规律的自相似性。水岩相互作用的流动反应实验发现: 有时物质迁移出现周期振荡和空间的周期性分布。巨大规模的区域金属分带说明了它是由深部的地幔流体物质的活动引起的。现代的地面发现的巨大地球化学块体和跨越若干地质单元的金属异常, 也说明了现代的地幔流体物质的活动。从地面的金属异常性质和金属分带性分布规律可以判断深部埋藏的金属矿石分布。多次岩浆活动带来大规模流体活动和多次水岩相互作用, 随后的多次成矿作用, 会出现水热蚀变和金属矿化的叠加。需要认识多次分带性的叠加过程。

关键词: 中地壳, 金属分带性, 周期性分布, 自相似性。

一、序

各种不同类型矿床的形成深度和温度压力条件是可以根据矿物的填充流体包体性质来确定的。同时, 实验研究也可以帮我们判断矿石形成深度。现在, 提出深部矿床成矿理论和找矿问题, 其原因之一是为了找寻深埋的金属矿石的问题。深部成矿作用主要有三个问题: 金属深部来源, 金属在深部的迁移和堆积过程。

一个成矿的热液系统, 在流动过程中不断与围岩反应, 一面沉淀金属矿物, 一面改变流体的性质, 可以形成空间的金属分带性 (Barnes, 1979;)。判断更深的地段有没有矿石始终是一个大问题。长时间以来的国内外的许多科学家关于金属成矿省, 成矿时代和金属空间分带性的研究的经验值得我们借鉴。

目前, 我国有大范围地质和地球化学填图, 提供了深部矿床作用的研究背景。水岩相互作用的实验和流体动力学研究的新结果, 也提供了我们洞察深部矿床成因的新窗口。本文从化学动力学角度叙述深部成矿和找矿的理论和实际问题, 提成一些概括性意见。

二、重要热液矿石形成于中地壳

热液矿床的矿物流体包体研究提供了丰富的成矿流体性质数据, 如温度、压力、盐度和溶解的多种化学组分, 如图 1。这些数据可以用于推测矿床形成的深度与矿石共生的热液性质。如我国斑岩铜矿 (玉龙), 长江中下游火山岩区铁铜矿, 长江中下游矽卡岩铜矿和南岭的钨锡钼铋和稀土稀有金属矿床, 基本是在 350-450 ℃ 和中等盐度的流体里沉淀的。根据与矿石共存的流体--NaCl 浓度—温度关系图, 可以看出: 实际观测大多数热液矿床, 都是在跨越 NaCl 溶液临界线, 在水的临界点附近时才形成矿石的沉淀。于是, 可以引出一个结论, 大部分热液矿床形成于中地壳的温度压力下。各种不同类型硫化物矿石形成于上中地壳至地表的热泉的各种不同环境。深部地壳和上地幔可能发生与中-基性岩浆岩石有关的矿石。

矿物在水中溶解反应动力学实验模拟了上中地壳的水/岩相互作用。深部岩石圈上升的热液, 在通过中-深地壳时会迁到一个机会-跨越水的临界态。这时, 水性质的变化会强烈影响矿物溶解作用, 会出现矿物与水反应速率的涨落 (Zhang et al.2000; 张荣华胡书敏 2002)

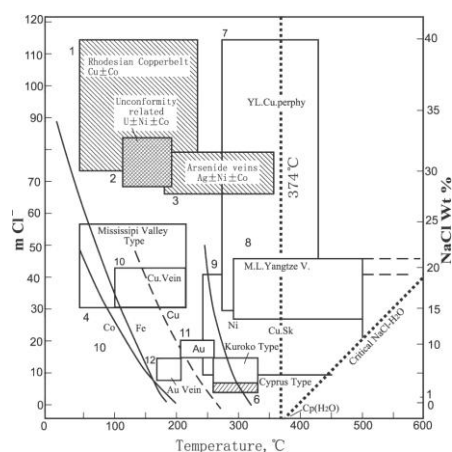


图 1 含矿溶液的温度—盐度图解 (Zhang et al, 2000; 张荣华 胡书敏, 2001)

1. 罗德西亚铜矿带, 2. 与 $U \pm Ni \pm Co$ 有关的不整合界面类型; 3. 阿森耐型脉状 Ni 、 Co 、 Ag 多金属矿床; 4. 密西西比铅锌矿; 5. 日本黑矿矿床; 6. 塞浦路斯型矿床; 7. 我国斑岩铜矿 (玉龙); 8. 长江中下游火山岩区铁铜矿 (罗河铁矿); 9. 长江中下游矽卡岩铜矿; 10. 滇东北细脉型铜矿; 11. 蚀变类型金矿; 12. 黔西南金矿。另外, 有 Co Fe Cu Ni 四条曲线 (三实一虚) 表示二价离子的八面配合体 (与 Cl -化合), 四面体配合物的转变线, 左侧八面体配合物, 右侧四面体配合物 (按 Pr. D. Crerar, 1987 年资料, 作者增加内容并改动)

硅酸盐矿物(钠长石、辉石、阳起石)在水中溶解在多数温度条件下是不一致溶解过程。钠长石(或透辉石、阳起石)的不一致溶解表现为在 $25 \sim 300^{\circ}C$ 范围 Na 和 Al (或 Ca 、 Mg 、 Fe 、 Al)比 Si 溶解更快, 更容易进入溶液。硅的溶解速率低于其它金属元素 Na 、 Mg 、 Ca 、 Al 等。在温度上升在 $300 \sim 400^{\circ}C$ 范围, 硅比其它元素容易进入溶液。但是, 在 $22MPa$ $300^{\circ}C$ 时, 变为一致溶解过程。矿物的最大溶解速率(硅的释放速率)发生在 $22MPa$ $300^{\circ}C$ 条件下, 这时候, 硅酸盐矿物骨架会崩塌。

继续升温, $300 \sim 400^{\circ}C$ 的升温会导致硅酸盐矿物溶解反应速率逐步降低。同时, 会更有利金属矿物沉淀。从 $300^{\circ}C$ 至 $400^{\circ}C$, 水性质变化导致硅酸盐溶解速率的变化。根据热力学实验和理论预测: 在 $50 MPa$ - $100 MPa$ 条件, 硅酸盐矿物与水反应的最大溶解度的温度出现在 $300 \sim 400^{\circ}C$ 。在 $300 \sim 500^{\circ}C$ 范围内, 继续升温促使石英溶解度下降 (降级溶解)。进入临界态, 各种金属矿物的溶解速率也下降, 会使大量金属氧化物矿石沉淀。这是在中地壳出现的蚀变或变质性质转变的原因, 也是矿石出现在中深地壳的原因。中地壳水/岩相互作用会有一个大的变化。从这一个意义看, 矿床的出现在中深地壳主要是选择了物理化学条件。中深地壳条件下, 矿床应该是广泛分布的。

三、金属的分带性

1. 金属分带性

成矿带和矿床都存在金属矿床类型和矿石的带状分布。许多人总结出“几层楼”或者各种模式。例如, 最简单的表达方式: 内带为 $W-Sn-Mo-Bi-Mo-REE-$ ($BeNbTa$); 中带为 $Cu-Zn-Pb-Ag$; 外带 $As-Au-Sb-Hg$ 和 W 。每一个带还可以仔细划分。各地的地质情况不同: 主要是物质来源, 流体运动形式不同, 因此哪些金属矿石出现并不一样。金属矿物的性质, 前人有很丰富的经典总结: 在同一温度压力下, 各种金属的溶解度, 或溶解 (或沉淀) 的速率不同。在一个含金属流体, 从高温、高于水的临界态的流体中沉淀金属矿物时, 首先沉淀金属氧化物。在减低温度过程中依次为金属硫化物, 碳酸盐矿物。另一种影响因素是元素的丰度 (化学上, 有时称质量作用定律)。从图 1 也可看出: 降温时, 矿床类型的改变。这也是金属分带性。

从溶解反应动力学来说, 低温时, 离子键化合物容易溶解, 升温以后, 变为极性键化合物容易溶解。反过来, 从高温条件下降温, 首先沉淀是离子键氧化物, 再降温才沉淀极性键的硫化物。同时金属氧化物的金属-氧之间的键性不同, 决定它们的不同沉淀次序。在南岭地区容易发现: 一个金属矿床的内带 (常是岩体的接触带) 是磁铁矿/铁钨/ Sn 矿石。在外带, 在离开一定距离上出现脉状硫化物 ($Pb/Zn/Ag$)。在很远的地方有 Au 、 As 、 Sb 等。在长江

中下游，内到外：磁铁矿-磁黄铁矿-黄铁矿矿石分带，外带有金矿化及 Pb/Zn 矿石。金属的性质可以简化地表达为：金属的电负性，或者 Z/r （电价/半径比）。 Z/r 从 $\sim 10 \rightarrow < 2$ ，依次为 Si, Mo, W, Al, Sn, (Fe), Cu, Zn, Fe, Mg, Mn, Pb, Ca, Sr, Ba, Na。这是一种金属与氧（或其它阴离子）之间的键性的次序，可以用于理解金属分带性，或理解金属原生晕（共价键的半径数据有争议）。

2. 不同尺度的金属分带的自相似性

在南岭、长江中下游、华北地台的中生代的金属成矿带和秦岭古生代成矿带，我们常发现金属分带在不同尺度上出现自相似性。例如，我们在显微镜下或手标本上看到：一个金属氧化物（磁体矿/黑钨矿）细脉的两侧是硫化物（Pb/Zn 或黄铁矿），这时候尺度为 2cm。在 2 米、10 米到百米矿体里，氧化物（磁体矿/黑钨矿）脉体的外测有是硫化物（Pb/Zn 或黄铁矿）脉。在 2-3 公里范围内，氧化物（磁体矿/黑钨矿）矿体和硫化物（Pb/Zn 或黄铁矿）矿体分开出现。如单一铁矿种，会出现磁铁矿 \rightarrow 磁黄铁矿 \rightarrow 黄铁矿连续分布。在矿田的十几或近百公里范围，如一个火山盆地（庐枞，宁芜），盆地中心是铁矿，边缘是 Pb/Zn 或黄铁矿床。在长江中下游四省范围的 800 公里的成矿带内，西有铁铜，中有金，东有 Pb-Zn-Ag 矿及萤石矿。南岭的七省区域的金属也是不同尺度具自相似性。由东到西，绵延几千公里的金属分带，东部是金属氧化物矿石的大矿床；西部，金属氧化物矿床伴随 Pb-Zn-Ag 矿石；然后是大面积低温矿床。南岭南北两侧的 Pb/Zn/Ag 或黄铁矿矿带。更外侧的 Sb/Au/Hg 矿带。金属分带和不同尺度的自相似性表明：控制几百到千公里的金属分布是来自地球的深部物质运动，流体的活动，至少是百公里深部的物质活动。

大区域的地球化学探测，也发现不同尺度的金属分布（异常形式）的自相似性。

金属分带性是我们深部找矿的依据。实际上，矿石、矿床、矿田、矿带在几个不同尺度上具有自相似的金属分带性。大区域的自相似的金属分带性说明了成矿作用深部来源和深部物质迁移过程。大规模的区域金属分带说明了它是由深部的地幔流体物质的活动引起的。现代的地面的巨大地球化学块体和跨越若干地质单元的金属异常，也说明了现代的地幔流体物质的活动。从地面的金属异常性质和金属分带性分布规律可以判断深部金属矿石分布。

四、金属周期性迁移

1. 多期成矿作用

中国大陆内的成矿过程与大规模岩浆活动有关。同时，多期岩浆活动又对应多次成矿过程。最近几年，成矿年龄的测试表明了多期成矿作用。受地壳活动影响，在不同期的成矿过程不一定发生于同一位置，可以存在于不同的地区或不同深度。上世纪，美国人发现在克来梅克斯斑岩矿床有多次钼矿化的叠加，后期矿化的深度越来越大。从一次上升的巨大岩浆房的冷却过程看，后期活动的岩浆的深度要大。它伴随后期的矿化地段，要深。这种情况下，深部可能发生有晚期的矿体。研究后期构造和岩浆活动，也可以引导我们找另一期矿化。

2. 水岩反应的周期振荡

同一次流体迁移与岩石反应会出现水岩反应的周期振荡，及随后的金属周期性迁移。国际地学界已经研究过许多不同尺度的地质作用的周期性振荡现象。我们实验研究了开放流动体系的固液反应过程。长期实验发现了在叠层反应器里萤石-水溶液反应的化学振荡，和不同尺度不同层次的非线性动力学分布。实验表明：如外界诱导的一次水岩相互作用，它的反应产物会以化学振荡方式，或复杂周期振荡方式向外传播。图 2。

从 89 年开始到 93 年，连续发现在开放一流体体系内矿物一流体相间反应（萤石—HCl-H₂O 系统）非线性动力学现象。对这样一个非均相固/液体系，在稳定外部条件时，长时间观察发现：输出溶液电导率的实时记录显示溶液化学成分波动，自发地波动（涨落），暂时混沌，多重态，孤立波，自发跃迁，激发等现象。输入溶液成分变化的扰动也会出现非

线性响应（或其它外界扰动也出现非线性响应）。

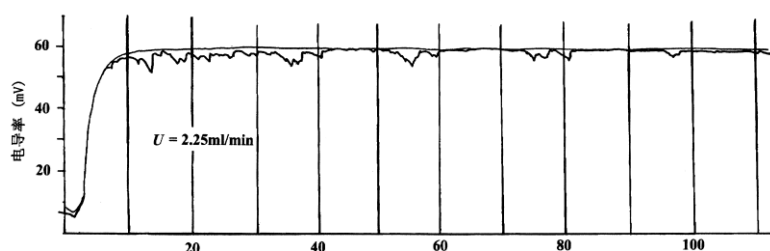


图 2，萤石-HCl-H₂O 体系，自发出现的复杂振荡。用全部计算机自动记录的电导率变化。对应的化学分析确定是自发性的涨落。并，对外界诱导的变化而出现非线性响应。

根据这一实验可以对推论：水岩相互作用可能发生一种反应产物向外传输的周期涨落。于是，可以预测一些含金属的热液活动可能一周期振荡方式传输。金属矿石的形成是周期性向外传输。回顾上世纪，一些科学家曾提出过成矿的“脉动”学说。在地质观测中，我们发现过矿石或矿体多次重复出现的现象。根据这个道理，我们可以寻找深部的多层次成矿带。

五、金属的深部来源

深部的成矿作用问题之一是金属来源。大量的同位素研究提供了矿石里的许多流体物质来自深源，如 C, H, He, 等。许多金属也来自地幔。我们从地球化学动力学实验获得证据。

玄武岩与水反应实验使用叠层反应器流动体系：水流速 0.5~2.5ml/min，压力 22MPa，温度 25~400℃。实验是按一个恒压的升温过程进行操作。选用 20~40 目岩石样品进行反应实验。实验结果发现造岩元素、成矿元素和痕迹元素，在由低温至水临界态的升温过程中溶解在水中的浓度不断变化，或者说，溶解速率不断变化。大致情况是：在 400℃有最大溶解浓度是铬；在 374℃有最大溶解浓度是银、铜等；在 350℃有最大溶解浓度是钠、铝、镍、钡、铅等；在 300℃有最大溶解浓度是硅、钾、铁、锰、钛、钒、钼、锌、硼等。其中，反应后输出的浓度：硅最大浓度为 247ppm，钾 28ppm，钠 22ppm，铝 17.3ppm，钙为 9.55ppm，钒 0.22ppm，钛 0.05ppm，铬 0.32ppm，镍 26ppm，钼为 0.8ppm，铜为 0.473ppm，锌为 0.49ppm，银 0.029ppm，铅 0.009ppm。实验证明地球深部的玄武岩与水反应能够提供金属来源。

结束语：深部成矿作用对于金属来源、迁移和矿石堆积起了关键作用(张荣华等 2006)。大规模的流体活动导致了金属分带规律性。金属分带的规律性可用于找寻深部另一种类型矿石，或者另一次成矿作用的同类型矿石。不同尺度金属分带的自相似性反映了地球深部流体活动的自组织过程。若对岩石的元素地球化学分带性深入研究（空间/时间分布特征比较，用数学模型研究），能够预测深部矿石矿体，解析/反演地面元素异常和深部地球化学探测数据。

致谢：本文得到国土资源部项目 20010302，科技部项目 2001DEA20023，2001DEA30041，2003DEA2C021，G1999043212 及自然科学基金项目 4003011，49473196，20373064 的资助。

文献：

Barnes H.L., 1979, ed: *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*, A Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Sons

Brimhail G.H., and D.A.Crerar (1987)"Ore Fluids:magmatic to supergene".In *Reviews in Mineralogy*, I.S.E Carmichael and H.P.Eugster,Eds.,Vol-17. Mineralogical Society of America.

张荣华 胡书敏, 2001, 地球深部流体演化与矿石成因, 地学前缘, v. 8, no. 4, p297-310。

Zhang. R. Hu, S., and Zhang X., 2000. Kinetics of hydrothermal reactions of minerals in near-critical and supercritical water. *Acta Geologica Sinica* 74(2): 400-405.

张荣华、胡书敏、苏艳丰、张雪彤, 2006, 重要金属矿来源迁移堆积过程和化学动力学, 科学出版社, 北京。