



# 成矿流体中金属沉淀机制研究综述

张德会

(中国科学院地球化学研究所, 贵阳, 550002)

**摘要** 概述了成矿流体中金属沉淀机理研究的新进展: 单纯的降温冷却可能不是引起金属沉淀最有效的机制; 压力的降低并不总造成成矿物质的沉淀; 热液蚀变作用是引起矿物沉淀的重要机制之一; 缓冲体系对矿物沉淀的意义需要引起重视; 流体的混合作用是许多矿床也可能是大型—特大型矿床形成的主要原因之一。自然热液成矿环境是很复杂的, 引起矿物沉淀的原因也是非常复杂的, 因此, 结合具体成矿体系, 对客观实际情况进行实事求是的具体分析是成矿流体地球化学研究应遵循的一条重要原则。

**关键词** 成矿流体 金属沉淀机理 研究进展 金属元素

金属从各种流体中沉淀形成矿床的机制历来是矿床学研究的重要问题, 也是当前成矿流体地球化学研究的热点。由于测试手段的进步、计算机模拟的开展并与常规实验结合, 为研究化石矿床 (fossil ore deposits) 成矿流体中元素迁移形式、矿物沉淀机理等提供了更多的数据和成果, 自1979年Barnes等编著了《热液矿床地球化学》(《Geochemistry of Hydrothermal Deposits》)<sup>[1]</sup>的里程碑文献后, 近20年来, 对于成矿流体中金属沉淀机制的研究取得了很大进展。

## 1 单纯的冷却可能不是矿质沉淀的最有效机制

对于金属矿物的沉淀, Barnes曾总结了3种原因: 冷却; 络合物配位体浓度的降低;  $A s^{2-}$  增大。具体对于热液矿床成矿流体中两种主要络合物(氯化物络合物和硫化物络合物)引起金属沉淀的原因既有相同之处又有不同之处。相同之处表现为: 稀释、降温及降压同时引起两种络合物失稳解离并造成矿物的沉淀; 而引起矿物沉淀的不同之处表现为: 对氯化物络合物是+  $m_s^{2-}$ , -  $O_2$ 和+ pH; 对硫化物络合物是-  $m_s^{2-}$ , +  $O_2$ 和- pH。其中降温对矿物沉淀的效应放在第一位。

研究表明, 除少数矿物外, 绝大多数金属矿物特别是硫化物的溶解度在高温下增大, 因而温度的降低会引起溶解度降低, 假如溶液达到饱和, 还可以造成矿物的沉淀<sup>[2]</sup>。据Crerar等<sup>[3]</sup>的研究, 当温度从350 降至250 时,  $CuCl^0$ 的溶解度降低2个数量级, Fe的溶解度降低1个数

国家自然科学基金重点基金资助项目(49633120)、中国博士后科学基金及中国科学院矿床地球化学开放研究实验室基金联合资助项目成果

作者简介: 张德会, 男, 1955年8月生, 副教授, 现在中国科学院地球化学研究所从事博士后研究工作, 主要研究方向为矿床地球化学

收稿日期: 1997-01-28

修改稿收到日期: 1997-05-14

编辑: 曲梅兰

物种浓度

量级; Pan 等的研究表明, 由于平衡常数( $\lg k$ )随温度由(350 降至200 )而减小, 贵金属 Au、Pt、Pd 等从成矿流体中沉淀出来<sup>[4]</sup>。

然而, 正如 Skinner 所说, 温度对矿物溶解度影响的情况比较复杂<sup>[1]</sup>。近年的研究表明, 对于低盐度溶液中具优势的硫化物络合物, 溶解度的变化与温度的相关性不大<sup>[5]</sup>。Shenberger 等<sup>[6]</sup>和 Gammons 等<sup>[7]</sup>对 Au、Ag 溶解度和 Bourcier 等<sup>[8]</sup>和 Hayashi 等<sup>[9]</sup>对 Zn 的硫化物络合物溶解度的实验研究均证实了这一论断。Spycher 等<sup>[10]</sup>对沸腾作用的计算机模拟表明, 许多情况下, 冷却仅产生黄铁矿和石英的沉淀而不导致黄铜矿、闪锌矿和方铅矿的沉淀, 原因是单纯的冷却会导致某些酸的分解, 增加了  $H^+$  的活度, 降低了 pH 值, 使金属的某些络合物在流体中更趋稳定。

以下两个因素限制了由温度降低(即冷却)造成矿物沉淀的效应: 温度降低引起溶解度减小产生矿质沉淀的前提是成矿流体中成矿物质必须达到饱和; 成矿流体的温度要能够在较局部范围和短的距离内有大幅度的下降, 否则只能在很长距离内造成稀疏散布的矿化。自然界的情况往往很难满足这两个条件。因此, 单纯的温度变化并不是造成金属沉淀的最有效的机制, 多数情况下, 需要与其它机制相结合才能形成矿床。

## 2 压力减小不一定引起矿物溶解度减小与沉淀

压力减小会引起矿物溶解度的变化, 多数情况下能导致矿物过饱和沉淀。因压力减小引起的等温沸腾是许多金属矿物沉淀的重要机制。沸腾引起金属沉淀的主要原因是成矿流体中气体的分离散失, 即  $H_2O$ 、 $CO_2$ 、 $H_2S$  等逸离进入气相, 这一方面导致流体中金属浓度增大, 另一方面,  $H_2S$  等的逸离造成流体 pH 值增大和还原 S 浓度增大, 与同时产生的冷却作用等一起造成了金属的沉淀。Drummond 等<sup>[11]</sup>的研究表明, 沸腾主要发生在 300 上下, 最初 5% 的流体转化为蒸气就会引起大多数金属元素沉淀, 矿物沉淀顺序为氧化物(如  $Fe_3O_4$ 、 $SnO_2$ )、简单金属硫化物(如  $ZnS$ 、 $Ag_2S$ )、自然金属(氯化物络合物为主, 如  $Ag^0$  和  $Au^0$ )、碳酸盐(如  $CaCO_3$ )、具中间价态的硫化物(如  $CuFeS_2$ 、 $FeS_2$ )、 $Me_2S$  族的硫化物(如  $Ag_2S$ 、 $Cu_2S$ )、自然金属(硫化物络合物为主, 如  $Au^0$ ) 和硫酸盐矿物(如  $CaSO_4$ 、 $BaSO_4$ )。沸腾作用是斑岩铜-钼矿床、锡-钨矿床、浅成热液矿床及多金属脉状矿床等矿质沉淀的主要原因之一。然而, 一方面, 沸腾作用只产生在一个小体积范围内, 形成的矿化具有品位高、强度大但范围小、规模小的特点; 另一方面, 沸腾作用持续时间短, 大致为  $(5 \times 10^3 \sim 10^4) a$ , 是短命的(short-lived)<sup>[2]</sup>, 与一般热液矿床( $10^5 \sim 10^6$ ) a 的形成时间相比太短<sup>[1]</sup>, 所以沸腾机制对金属矿床特别是大型至特大型矿床的作用是有限的。压力减小对于含  $CO_2$  等的金属络合物影响较大, 如对稀土金属的碳酸盐络合物  $Na_3[TR(CO_3)_3]$ , 体系压力减小, 平衡向逸出  $CO_2$  的方向转移, 引起络合物解离并产生矿物的沉淀。

与以上所述不同, 实验研究证明压力降低可以使 Fe、Zn 及 Pb 的溶解度增大, 而当温度降低不足以有效地补偿压力效应时, 上述金属就可以在压力降低梯度下进行远距离的迁移, 这相当于一种近绝热冷却途径。这种情况在地质上很常见, 特别是那些涉及相当深热源和组分来源的热液过程<sup>[12]</sup>。研究表明, 由压力引起的 Cu 溶解度增加的程度远小于其它金属, 这暗示水力破裂事件将引起成矿系统中 Fe、Zn 与 Pb 向外迁移, 而 Cu 则沉淀在岩体内或其附近<sup>[13]</sup>。这说明压力降低并不一定造成金属的沉淀。



化比较复杂,特别在 pH 值由钾长石-白云母-石英集合体缓冲、氧化还原条件由硫酸盐-硫化物缓冲的热液中,温度在 150 左右, Au 的溶解度达到最大值,而高于或低于该温度, Au 的溶解度都会降低。Gammons 等<sup>[7]</sup>的实验也表明,与氯化物络合物相比,降温对作为  $Ag(HS)_2$  的 Ag 的溶解度影响较小,特别在 pH 值由钾长石-白云母-石英集合体缓冲的系统中更是如此。

基于缓冲效应对矿物溶解度的影响和制约,近年来成矿实验地球化学更加重视缓冲体系的设计。Hemley 等<sup>[13]</sup>就在 pH 值由石英二长岩和纯的钾长石-白云母-石英集合体缓冲、 $f_{S_2}$ — $f_{O_2}$  由黄铁矿-磁黄铁矿-磁铁矿集合体缓冲的体系中,进行了 Fe、Pb、Zn 和 Cu 的硫化物在氯化物溶液中溶解度的实验研究。这大大推动了作为模拟和揭示成矿作用奥秘重要手段的成矿实验的进步。

## 5 流体的混合作用可能是大型—超大型矿床形成的机理之一

与沸腾作用相比,流体的混合作用在成矿物质沉淀中的重要作用越来越为人们所认识。混合作用在各种类型热液矿床的形成中都起了重要作用,而与大型—超大型矿床形成的关系可能对揭示大型—超大型矿床的形成机理具有重要意义。如对美国内华达州 Jerritt Canyon 的 Carlin 型金矿床、克罗拉多 Creede 多金属脉状矿床、环太平洋的浅成低温热液矿床以及世界级的奥林匹克坝 Cu-U-Au 矿床的研究<sup>[15-18]</sup>。

混合作用主要通过以下机制引起矿物的沉淀: 降温冷却: 当热的上升溶液与冷的地表附近的水体相混合时,促使成矿流体的温度降低而造成矿物的沉淀<sup>[1]</sup>。稀释效应: 相对纯的水与盐度更高的水混合,使热液系统的配位基浓度降低,驱动类似(1)式的化学反应向右进行,造成硫化物的沉淀。然而,在降低配位基浓度时,也会降低金属的浓度以及象  $H_2S$  等物种的浓度。对于象  $FeCl^0$  这样的配位基与金属具有 1:1 络合的络合物,稀释不会产生沉淀效果,对于有更高配位数的络合物,稀释的沉淀效果更为明显<sup>[2]</sup>。混合作用还可以通过提高氧逸度和 pH 值,产生还原作用以及导致流体的不混溶作用引起矿石的沉淀。

作为广义的水—岩反应,流体的混合作用是流体与流体的反应,因而反应速度比流体—固体间的反应快得多,造成的沉淀效果也显著得多,同时混合作用多具有循环热液体系的特点,因而影响范围大、持续时间长。上述两个特点可能是所有类型热液矿床矿物沉淀过程中都有混合作用参与的原因,也可能是大型—超大型矿床多与流体的混合作用有关的重要原因之一。

除了上述几方面外,近年来,随着矿物—流体界面地球化学研究的开展,金属通过其它矿物表面的吸附而沉淀的机制也开始受到重视<sup>[4]</sup>,如新西兰 Rotorua 地热系统的热泉软泥矿床(hot spring mud deposits)中,钨就是通过含硫钨酸盐和(或)硫氢钨酸盐( $HWO_2S^0$  或  $HWO_3S^0$ )被吸附到胶状硫化物表面而沉淀的<sup>[19]</sup>。

## 6 结 语

当金属元素以络合物形式在热液中迁移的认识得到公认后,金属元素的沉淀问题就归结为络合物本身的性质(包括中心离子和配位体)和影响络合物稳定性的环境两个方面,而影响络合物稳定性及涉及金属沉淀环境的因素非常复杂,仅从热液成矿流体中两种主要络合物即氯化物和硫化物的沉淀影响因素分析,一些对氯化物络合物解离沉淀的有利因素,可能是对硫化物络合物解离沉淀的不利因素,反之亦然。例如,长石的热液蚀变是消耗  $H^+$  的反应,它造成

pH 值升高,从而导致氯化物络合物失稳和矿物的沉淀,而 pH 值升高对于硫化物络合物的稳定性是有利的,使后者溶解度增大,在溶液中继续迁移。在高温和高氧逸度条件下,一些碳酸盐矿物和氧化物(如磁铁矿和锡石)的溶解度不是增加,而是减小<sup>[2,20]</sup>,表明影响金属络合物稳定性和矿物沉淀的环境因素很复杂,许多情况可能出乎我们的预料,其中络合物类型随物理化学条件发生转化是非常重要的一个问题。这已经引起了学术界的重视,如在矿物溶解度实验研究中,设计更为接近自然环境的条件,这是近年来成矿流体地球化学研究的一个重要进展<sup>[13,21]</sup>;在分析具体成矿系统时,对特定物理化学条件下矿物溶解度及其沉淀机理进行实事求是的有据分析<sup>[19]</sup>,是我们在矿床地球化学研究中应重视的。

## 参 考 文 献

- 1 Barnes H L. *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits* John Wiley & Sons, 1979. 404- 460
- 2 Brinhal G H, Crerar D A. Ore fluids: magmatic to supergene. In: Camichael I S E, Eugster H P eds *Thermodynamic Modeling of Geological Materials: Minerals, Fluids and Melts. Reviews in Mineralogy*, 1987, 17: 235- 322
- 3 Crerar D A, Barnes H L. Ore solution chemistry V. Solubilities of chalcopyrite and chalcocite assemblages in hydrothermal solutions at 200 to 350 °C. *Econ. Geol.*, 1976, 71: 772- 794
- 4 华仁民. 流体在金属矿床形成过程中的作用和意义——水—岩反应研究进展系列评述. *南京大学学报(地球科学)*, 1993, 5(3): 351—360
- 5 Pirajno F. *Hydrothermal Mineral Deposits* Heidelberg, Berlin: Springer- Verlag, 1992
- 6 Shenberger D M, Barnes H L. Solubility of gold in aqueous sulfide solutions from 150 to 350 °C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1989, 53: 269- 278
- 7 Gammons C H, Barnes H L. The solubility of Ag<sub>2</sub>S in near-neutral aqueous sulfide solutions at 25 to 300 °C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1989, 53: 279- 290
- 8 Bourcier W H, Barnes H L. Ore solution chemistry VII. Stabilities of chloride and bisulfide complexes of zinc to 350 °C. *Econ. Geol.*, 1987, 82: 1839- 1863
- 9 Hayashi K, Sugaki A, Kitakaze A. Solubilities of sphalerite in aqueous sulfide solutions at temperatures between 25 and 240 °C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1990, 54: 715- 725
- 10 Spycher N F, Reed M H. Evolution of a Broadlands-Type epithermal ore fluid along alternative p-T paths: implications for the transport and deposition of base, precious, and volatile metals. *Econ. Geol.*, 1989, 84: 328- 359
- 11 Drummond S E, Ohmoto H. Chemical evolution and mineral deposition in boiling hydrothermal systems. *Econ. Geol.*, 1985, 80: 126- 147
- 12 Hemley J J, Cygan G L, d'Angelo W M. Effect of pressure on ore mineral solubilities under hydrothermal conditions. *Geology*, 1986, 14: 377- 379
- 13 Hemley J J, Hunt J P. Hydrothermal ore-forming processes in the light of studies in rock-buffered systems II. Some general geological applications. *Econ. Geol.*, 1992, 87: 23- 43
- 14 Crerar, D A, Wood S A, Brantley S, Bockarsly A. Chemical controls on solubility of ore-forming minerals in hydrothermal solutions. *Can. Mineral.*, 1985, 23: 333- 352
- 15 刘英俊, 马东升. 金的地球化学. 北京: 科学出版社, 1991. 235—257
- 16 Hayba D O, Bethke P M, Healed P, Foley N K. Geologic, mineralogic, and geochemical characteristics of volcanic-hosted epithermal precious metal deposits. In: Berger B R, Bethke P M eds *Geology and Geochemistry of Epithermal Systems. Reviews in Economic Geology*, 1985, 2: 129- 167.
- 17 Cooke D R, McPhail D C, Bloom M S. Epithermal gold mineralization, A cupan, Baguio district, Philippines: geology, mineralization, alteration, and the thermochemical environment of ore deposition. *Econ. Geol.*, 1996, 91: 243- 272
- 18 Haynes D W, Cross K C, Bills R T, Reed M H. Olympic Dam ore genesis: a fluid mixing model. *Econ. Geol.*, 1995, 90: 281- 307
- 19 Krupp R E, Seward T M. Transport and deposition of metals in the Rotokawa Geothermal system, New Zealand. *Mineralium Deposita*, 1990, 25: 73- 81

- 20 Fournier R O. Carbonate transport and deposition in the epithermal environment, In: Berger B R, Bethke P M eds *Geology and Geochemistry of Epithermal Systems Reviews in Economic Geology*, 1985, 2: 63- 72
- 21 Wood S A, Crerar D A, Borcsik M P. Solubility of the assemblage pyrite- pyrrhotite- magnetite- sphalerite- galena- gold- stibnite- bismuthinite- argentite- molybdenite in H<sub>2</sub>O- NaCl- CO<sub>2</sub> solutions from 200 to 350 . *Econ Geol* , 1987, 82: 1864- 1887

## OVERVIEW OF RESEARCH ON THE ORE DEPOSITIONAL MECHANISMS IN ORE-FORMING FLUID

Zhang Dehui

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

**Abstract** New advances of study on depositional mechanisms of minerals from ore-forming fluid are briefly illustrated: The simple cooling resulted from temperature drop may be not most effective in precipitating some metal elements; The decreasing pressure does not always result in precipitation of ore-forming materials; The hydrothermal alteration reactions can be one of important depositional mechanisms by consuming acidity with the minerals acting as proton sinks; The buffer capacity is an important control on the potential for mineral corrosion or deposition, which should be treated with much attention; The mixing of different fluids may be one of powerful and important reasons that is responsible for the formation of different kinds of ore deposits and large and superlarge deposits. The natural processes responsible for sulfide precipitation and the reasons leading to sulfide deposition are very complex, depending upon specific circumstances. So that discussion on and dealing with depositional mechanisms in the light of specific conditions and ore-forming systems is an important principle, which should be insisted in the analysis course of the ore-forming fluid geochemistry.

**Key words** ore-forming fluid, ore depositional mechanisms, researching advances, metal elements