

对矿物包裹体溶液性质的新认识^{*}

——兼论含矿溶液是酸性溶液的地质证据

陈 福 龙洪波 董丽敏

(中国科学院地球化学研究所 贵阳 550002)

提 要 对金属矿床成矿溶液的性质,特别是 pH 值(酸碱度)的确定,是认识含矿溶液的成因、成矿条件和成矿机理的关键。目前对成矿溶液性质的研究主要局限在对围岩蚀变矿物包裹体的测定方面,并得出近中性热卤水成矿的结论。作者认为,多数围岩蚀变矿物的包裹体溶液不能代表原成矿溶液的性质,“近中性的热卤水成矿”的认识有误,应是酸性水形成的含矿溶液成矿,并从矿物包裹体溶液的特征、Roedder 的高金属含量的矿物包裹体溶液的发现、氢氧同位素资料、矿物包裹体中高卤水溶液的起源以及成矿溶液的演化机理等方面论述了酸性金属含矿溶液的成因及成矿演化过程。

键 词 矿物包裹体溶液的性质 酸性水成矿 矿物包裹体高卤水的起源 含矿溶液的演化

对金属矿床成矿溶液的性质,特别是 pH 值(酸碱度)的确定,是认识含矿溶液的成因、成矿条件和成矿机理的关键。热液矿床中,金属矿物主要是金属硫化物,它们都是不透明矿物,无法在显微镜下对它们的包裹体进行研究,因此目前主要是通过金属硫化物共生的透明围岩蚀变矿物:石英、绢云母、方解石、白云石、萤石等的包裹体研究间接获得,并认为这些矿物的包裹体溶液就是成矿溶液,它们的性质代表成矿溶液的性质^[1~3]。因此目前确定金属矿床成矿溶液的性质和 pH 值的基本方法是对矿床中围岩蚀变矿物的包裹体溶液进行测定,有人还根据矿物包裹体测得的温度、溶液的含盐度或某些组分的含量通过平衡计算求得。近年来,矿物包裹体的研究方法在测定技术和分析精度方面都获得了很大发展,并成为公认的研究成矿热液性质的较经典方法,但我们认为,还有一些问题值得讨论。如根据矿物包裹体研究,几乎所有金属矿床成矿热液的性质都千篇一律地得出是“近中性的热卤水成矿”的结论^[1~7]。但热卤水究竟能不能溶解金属矿物形成金属含矿溶液?包裹体溶液的“高卤水成

分”又是怎样形成的等关键问题却仍然不清楚。

最近笔者进行表生循环水向金属含矿溶液转变条件和转变机理的模拟实验^[8]时发现,近中性的热卤水(如:云南勐野井钾盐矿卤水、腾冲火山热泉水、贵州赤天化含油气水、青岛海洋水等)与四种矿源岩样(玄武岩样、含矿的碳酸岩样、砂岩样和砂页岩样)长时间反复加热(至沸腾)的结果都形不成高含量的金属含矿溶液。实验中铜、铅、锌、汞、铋、砷等金属的最高溶解量一般都只有 $0.3 \times 10^{-6} \sim 0.5 \times 10^{-6}$ 。显然,实验结果与矿物包裹体研究得出的结论相矛盾。我们反复研究后认为,模拟实验是较客观的,没有大的问题,而矿物包裹体研究得出的上述结论却值得重新讨论,其理由如下。

1 金属矿床的成矿作用是复杂的多元素成矿体系

金属矿床的成矿作用,实际上是一个非常复杂的,多组分分异、交代和沉淀成矿的演化体系。除金属硫化物的成矿作用以外,还有二氧化硅胶体的聚合沉淀(硅化)、碳酸盐矿物的沉淀(方解石化、白云石化等)、硅酸盐粘土矿物的沉淀(绢云母化、绿泥石化、高岭石化等)、萤石的沉淀(萤石化),有时还有硫酸盐矿物的沉淀(石膏化)等等。从化学角度看,这些矿物形成的条件,如沉淀的

pH 值条件都是不相同的。根据模拟实验: 向含铁溶液中通 H_2S 气体时, 当溶液的 $pH < 4.0$ 时, 就不能生成金属硫化物沉淀; 但若 $pH \geq 4.7$ 时, 通 H_2S 气体能使金属以硫化物形式沉淀完全^[9, 10]。说明金属硫化物有一个沉淀的 pH 范围或 pH 下限。若反应体系中 H_2S 气体分压增高, 沉淀金属硫化物的 pH 还将相应下降。平衡计算, H_2S 分压为 $2 \times 10^6 Pa$ 时, 沉淀金属硫化物的 pH 值可降到 ± 4.0 。同样, 碳酸盐矿物也有一个沉淀的 pH 下限, 但碳酸盐沉淀的 pH 下限却比金属硫化物高得多。如在现代大气中 $p_{CO_2} = 3 Pa$, 在与大气平衡的海水中生成碳酸盐矿物的 pH 值需大于 8.4, 若 $pH < 8.4$, 碳酸盐矿物就不能沉淀。同样, 大气 CO_2 分压升高时, 沉淀碳酸盐矿物的 pH 值也相应下降。当 $p_{CO_2} = 3 \times 10^6 \sim 5 \times 10^6 Pa$ 时, 碳酸盐沉淀的 pH 可降到 4.5^[10]。另外, 根据模拟实验^[9], 硅酸 H_4SiO_4 与阳离子化合生成粘土矿物的 $pH \geq 5.5$ 。硅酸在酸性溶液中的饱和和溶解度常温下只有 $120 \times 10^{-6} \sim 140 \times 10^{-6}$; 高温下 $n \times 10^{-3}$ 。当硅酸含量达过饱和以后, 过饱和部分就以非晶二氧化硅胶体形式聚合沉淀, 脱水重结晶后生成石英。著名的鞍山式条带铁矿就是地史早期海水 pH 值演化到 5.5 以前时生成的。当海水的 pH 值演化到 5.5 以上时, 硅酸根的活度将急剧增大, 与海水中的 Fe、Mg、Ca、K、Na 等阳离子化合, 生成大量粘土矿物沉淀。pH 值越高, 生成的粘土矿物越多, 成分也越复杂。因此导致了鞍山式条带铁矿的成矿类型从 18 亿年前开始在世界范围内普遍消失^[9, 11]。在热液成矿作用中也有类似规律, 当成矿体系中存在足量的 H_2S 且溶液的 pH 演化到 4.7 以上时, 金属硫化物就沉淀完全了; 而这时碳酸盐化等围岩蚀变还没有发生。而当碳酸盐化、绢云母化广泛进行时, 溶液中的金属实际上早已沉淀完了。根据矿物包裹体分析资料, 各金属矿床中的方解石、白云石、绢云母等围岩蚀变矿物的包裹体中都不含金属, 这一事实本身就表明金属硫化物和这两种围岩蚀变矿物不是同时生成的, 而是有先有后。看来, 在成矿作用中, 不同种类的矿物生成的 pH 值、Eh 值、溶液中的成分和含量等都可能不同。所谓围岩蚀变矿物与金属硫化物的“共生关系”不能说明这些矿物都是同时从同一溶液中生成的, 因此不表明它们生成的溶液性质相同; 相反, 它们虽然是从同一溶液中

生成的, 但生成的顺序有先有后, 含矿溶液性质有一个演化的过程。因此随便找一个围岩蚀变矿物的包裹体溶液就说是代表含矿溶液的性质, 从理论上看是不恰当的或者是很不全面的。

2 不含金属的包裹体溶液不能真正代表成矿溶液的性质

从大量矿物包裹体溶液的分析资料看, 方解石、白云石、绢云母等蚀变矿物的包裹体中都没有发现过金属硫化物子矿物, 包裹体溶液中也都不含任何 Cu、Pb、Zn、Hg、Sb、As 等成矿元素。矿物包裹体研究了这么多年, 特别是近年来对各种大型和超大型金属矿床都进行过多次反复的矿物包裹体分析, 但都没有发现矿物包裹体溶液中有成矿金属的存在, 从多年的矿物包裹体溶液分析中也都没有得到过有关金属矿床成矿溶液的金属种类和金属含量的信息, 这难道是偶然的吗? 不含金属元素的矿物包裹体溶液能够成矿吗? 显然把这些不含金属元素的矿物包裹体溶液看成是含矿溶液的性质, 是不全面的, 甚至是错误的。举两个例子说明这一点: 如矿物包裹体权威 Roedder 博士 (1986) 给出的俄克拉荷马州地区闪锌矿中典型包裹体的分析资料见表 1。

该表的数据表明, 矿物包裹体中并不含锌, 也不含与锌伴生的其它金属。显然, 这样的溶液不能形成锌矿床。按理说, 金属元素的种类和含量应当是成矿溶液最重要、最本质的特征。不含任何金属元素的包裹体溶液怎麼能代表原含矿溶液的性质?

第二个例子是我国包裹体专家卢焕章等 (1997) 给出的“成矿流体的典型化学成分”(见表 2)^[3]。该表中的数据与表 1 和大多数矿物包裹体流体的分析数据相似, 但表中多了几项金属的含量。应该指出, 这些金属含量不是矿物包裹体溶液的实测值, 更不是其统计值, 而可能是某些矿坑水或某些热卤水的成分。因为像方解石、白云石、绢云母等围岩蚀变矿物的包裹体溶液中从来没有发现过金属元素。另外, 该表中还给出了成矿流体的 $pH = 4.5$, 并强调了成矿溶液为酸性的特点。这与矿物包裹体溶液实测的 pH 值有所不同, 而与本文“是酸性溶液形成的金属含矿溶液”的观点有些相似。

表 1 美国俄克拉荷马州地区闪锌矿床中典型包裹体的分析资料¹⁾

Table 1. Analysis data of the typical fluid inclusions in sphalerite deposits of Oklahoma, U. S. A.

	$/\times 10^{-6}$	$/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$
Na ⁺	57 000	2.47
K ⁺	2 700	0.07
Ca ²⁺	18 000	0.45
Mg ²⁺	2 400	0.10
Cl ⁻	124 600	3.51
SO ₄ ²⁻	≤3 300	≤0.03
HCO ₃ ⁻	?	?
总盐度	208 000(不包括重金属)	
H ₂ O	792 000(可能包括约 $800\times 10^{-6}\text{CH}_4$)	

表 2 成矿流体的典型化学成分²⁾

Table 2. The typical chemical composition of ore-forming fluids

组分	浓度 $/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	组 分	浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$
Na	33174.0	SiO ₂	与石英呈饱和状态时的浓度
K	415.0	H ₂ S	与方铅矿呈饱和状态时的浓度
Mg	1183.0	HCO ₃ ⁻	与白云石、方解石呈饱和状态时的浓度
Ca	16 945.0	Lg a _{Al}	-9.95
Fe	0.017	Lg a _{SO₄}	-10.3
Zn	1.3	Lg f _{O₂}	-50.4
Pb	2.0	pH	4.5
Cu	0.1	T (°C)	125.0
Cl	84 880.0	p (10 ⁵ Pa)	2.3

3 包裹体溶液为“高卤水成分”是酸性含矿溶液的地质证据

方解石、白云石、绢云母、石英等围岩蚀变矿物的包裹体虽然不含任何金属成矿元素,但奇怪的是,这些矿物的包裹体溶液却常常含高含量的卤水成分。如 Roedder 博士给出的俄克拉荷马州地区闪锌矿中典型包裹体的分析资料(表 1)中,矿物包裹体溶液的总盐度为 208 000mg/L,是海水总盐度(35 144mg/L)的 5.9 倍;卢焕章给出的“成矿流体的典型化学成分”中,总盐度为 136 600mg/L,也相当于海水总盐度的 3.9 倍。冯建忠等对陕西小秦岭地区金矿床中石英包裹体溶液的分析表明,金矿床石英包裹体溶液的含盐度为 123.5g/L 至 3 452.3g/L,相当于海水含盐度的 3.5 倍至 98.2 倍。同时,还显示出“金矿化作用越强,矿物包裹体溶液的含盐度越高的总趋势”¹⁾。另外,还有不少文献资料表明,“金矿床矿物包裹体中 CO₂ 含量往往也相当高,并与成矿

溶液中金的含量呈正相关关系,这可作为找矿的地球化学标志”³⁾。还有一些矿床的矿物包裹体溶液中含有异常高的 Cl⁻、F⁻、Ca²⁺ 等等。这些围岩蚀变矿物的包裹体溶液中为什么含这么高的卤水成分?我们认为,最直接、最合理的解释就是成矿热液是从酸性溶液演变来的,酸性热液溶解金属矿物的同时,必然也溶解大量造岩矿物,因此生成了高卤水成分的含矿溶液。含矿热液的成分反映着含矿溶液形成和运移过程中所经围岩的特征;而 Cl⁻、F⁻ 等除了部分地反映围岩特征以外,可能主要反映酸性溶液是由 HCl、HF 等酸性挥发分形成的。

众所周知,在表生带海洋水是经过长期岩石风化淋滤形成的高盐度卤水。它是与大气和地壳的岩石都达到反应平衡的水溶液,多少年来海洋水中的主要离子成分都严格地保持恒定不变,过饱和部分不断地以化学沉积物和生物形式从海水中沉淀出去。为什么在地壳中生成的成矿热液(即我们捕捉到的金属矿床中围岩蚀变矿物包裹体溶液)中却含这么高的卤水成分呢?它们与平衡的海洋水总盐度相比已是过饱和程度很高(数倍至 98.2 倍以上)的溶液了。显然,近中性的卤水与围岩反复作用是形不成过饱和程度如此高的卤水成分的。但若从含矿溶液是由强酸性热液(pH ≤ 0)演化来的角度看,又是完全自然的事了。强酸性热液溶解围岩金属矿物形成含矿溶液的同时,必然要溶解围岩中的造岩矿物:碳酸岩、硅酸岩和粘土矿物等。因此含矿溶液决不是单纯的只含矿质,而是同时含高卤水成分。当这种含高金属含量和高卤水成分的含矿热液被构造压力带到减压成矿空间以后,在成矿过程中,随着含矿溶液 pH 值的继续升高,金属硫化物首先沉淀成矿(金属硫化物沉淀的 pH 值最低,约为 4.0~4.7),随后才发生碳酸岩化、绢云母化等围岩蚀变。当金属硫化物沉淀完后,溶液就变成只含高含量的卤水成分了。碳酸岩化、绢云母化等围岩蚀变正是在这一转变之后发生的^{15,16)},所以包裹体中只含高卤水成分,而不含重金属。通常,高卤水成分的溶液均为酸性,且 K、Na、Ca、Mg 等阳离子含量高,溶液没有与围岩达到平衡,因此还要发生碳酸岩化、绢云母化等围岩蚀变。我们认为,围岩蚀变矿物包裹体为高卤水成分是酸性含矿溶液的地质证据。换句话说,不是因为溶液先为高卤水成分,然后再溶解围岩中的金属矿物变成金属含矿溶液

的; 而是酸性水溶液同时溶解了围岩中的金属矿物和造岩矿物, 形成了高金属含量和高卤水成分的含矿热液。然后在成矿作用中, 当金属硫化物沉淀完以后溶液变成的含高卤水成分的溶液。

4 Edwin Roedder 教授的新发现说明了什么

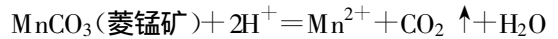
最近美国哈佛大学教授 Edwin Roedder 博士在中国科学院矿床地球化学开放研究实验室作学术报告时曾提到, 俄罗斯的 Kalymzhay 在研究石英中的一个直径约 1mm 的大包裹体时发现含有 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 子矿物; Roedder 博士对 S. Liliinous 矿床中的萤石和 Greede 矿床中的石英包裹体溶液进行萃取时, 发现用纯水浸取出来的包裹体溶液中含铜、锰、锌等金属都很高, 达 $n \times 10^{-4}$, 如 S. Liliinous 矿床的萤石包裹体中 $\text{Cu } 150 \times 10^{-6}$, $\text{Mn } 330 \times 10^{-6}$, $\text{Zn } 570 \times 10^{-6}$; Greede 矿床的石英包裹体中 $\text{Cu } 60 \times 10^{-6}$, $\text{Mn } 620 \times 10^{-6}$, $\text{Zn } 410 \times 10^{-6}$ 。但随后他又用酸水浸取包裹体溶液时, 浸取出来的金属含量比用纯水浸取出来的又高约一个数量级, 即 S. Liliinous 矿床的萤石包裹体中 $\text{Cu } 9\ 100 \times 10^{-6}$, $\text{Mn } 450 \times 10^{-6}$, $\text{Zn } 10\ 900 \times 10^{-6}$; 而 Greede 矿床的石英包裹体中 $\text{Cu } 140 \times 10^{-6}$, $\text{Mn } 690 \times 10^{-6}$, $\text{Zn } 1\ 330 \times 10^{-6}$ 。

笔者认为, Roedder 博士发现的高金属含量的矿物包裹体溶液, 为真正的金属成矿溶液, 它表明金属的成矿作用是高含量的金属含矿热液沉淀生成的。从理论和溶解实验两方面来看, 这种高含量的金属含矿热液都不可能是近中性的热卤水与围岩反应生成的, 而只能是强酸性热液溶解围岩金属矿物(且围岩中金属矿物的含量还很高时)形成的。Kalymzhay 发现的石英中的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 子矿物包裹体也不可能是近中性的热卤水与含铝矿物反应生成的, 也只能是 $\text{pH} < 4.0$ 的强酸性溶液与铝硅酸盐矿物反应生成的。因为只有有这样强的酸性溶液中, 铝硅酸盐矿物才能完全溶解, 只有在 $\text{pH} < 4.0$ 的溶液中, Al^{3+} 才能在溶液中大量富集而不沉淀。随后在成矿作用中, 当 pH 值升高到 4.0 以上时 Al^{3+} 才能以 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 形式被矿物包裹。另一方面, 在强酸性溶液中, 不只是铝硅酸盐矿物, 所有硅酸岩和粘土矿物都大量溶解。溶解后的硅酸也都进入溶液中, 致使含矿溶液硅酸含量很快达到过饱和, 随后过饱和的硅酸聚合沉淀, 在高温条件下脱水、结晶成石英。因此只有在

$\text{pH} < 4.0$ 的酸性溶液中, 硅化反应生成的石英才能包裹 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 子矿物; 若含矿溶液 $\text{pH} > 4.1$ 以后, 溶液中就不会再有 Al^{3+} 存在了, 因此也就形不成含 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 子矿物的包裹体了。

从水溶液平衡理论看, 当含矿溶液的 $\text{pH} = 4.0 \sim 4.7$ 时, 溶液中的金属都将以金属硫化物的形式沉淀出去; 若体系中 H_2S 不足时, 当溶液的 $\text{pH} > 6.0$ 的条件下, 剩余的金属也都要以金属氧化物形式, 或以碳酸盐矿物形式沉淀出去。总之, 因中性溶液中阴离子活度高, 形不成高含量的金属含矿溶液。Roedder 博士发现的石英和萤石包裹体溶液中的高金属含量以及 Kalymzhay 教授发现的石英包裹体中的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 子矿物都是含矿溶液为强酸性 ($\text{pH} < 4.0$) 的地质证据, 但遗憾的是, Roedder 博士没有实测该矿物包裹体溶液的 pH 值。

不过, 我们可以根据矿物溶解方程进行逆演计算, 要形成表 2 中的高金属含矿溶液, 需要 pH 值等于多少的水溶液对金属矿物(辉铜矿、菱锰矿、闪锌矿)溶解才能生成。计算方法如下: 首先列出相应矿物的溶解反应式:



以表中用酸性水浸取萤石包裹体浸取出的高含量 Cu 、 Mn 、 Zn 为例计算之。计算表明, 溶液要溶解辉铜矿形成每升水含 $\text{Cu } 9\ 100 \times 10^{-3} \text{g/L}$ 的溶液, 需要消耗 142.2mg 的 H^+ ; 要溶解菱锰矿生成每升水含 $\text{Mn } 450 \times 10^{-3} \text{g/L}$ 的溶液, 还需要消耗 16.4mg 的 H^+ ; 要溶解闪锌矿形成每升水含 $\text{Zn } 10\ 900 \times 10^{-3} \text{g/L}$ 的溶液, 又要消耗 335.4mg 的 H^+ ; 加在一起, 即要形成每升水溶液中同时含 $\text{Cu } 9\ 100 \times 10^{-6}$, $\text{Mn } 450 \times 10^{-6}$, $\text{Zn } 10\ 900 \times 10^{-6}$ 的成矿溶液; 则原溶液的酸度应在 494 mg/L 以上才行, 即原溶液的 $\text{pH} < 0.3$ 。也就是说, 若用 $\text{pH} = 0.3$ 的强酸性溶液, 溶解纯金属矿物才能形成上述高金属含量的成矿溶液。溶解达平衡后, $\text{pH} = 0.3$ 的溶液才被中和到中性。用同样的方法计算, Greede 矿床成矿溶液原溶液的酸度 pH 应小于 1.2。即均为强酸性, 计算得到的原溶液的酸度只是最小值, 因为成矿溶液中所含的高卤水成分形成时所消耗的酸度还未计算在内。这一计算表明, 自然界确实存在着强酸性溶液, 自然界形成的高含量金属成矿溶液和高卤水成分都是自然界

存在着强酸性溶液的地质证据。

为什么在金属矿床中,只是少数而不是全部石英和萤石包裹体溶液中含大量金属或金属子矿物?为什么方解石、白云石和绢云母等围岩蚀变矿物的包裹体溶液中却都不含任何金属或金属子矿物?这是因为硅化和萤石化发生的 pH 值(0~5.5)较宽,包含了金属硫化物沉淀的 pH 值范围(4.0~4.7)。只有金属硫化物沉淀前或沉淀过程中生成的少量石英和萤石才有可能包裹含金属的溶液或金属子矿物;而方解石化、绢云母化等围岩蚀变发生的 pH 值均已较高,已高于金属硫化物沉淀的 pH 值,因此它们的包裹体溶液都不含金属,也不含金属子矿物包裹体。

5 关于矿物包裹体的氢氧同位素证据

不同来源的水具有不同的氢(D/H)和氧($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$)同位素组成,因此不少学者用矿物包裹体溶液的 $\delta\text{D}-\delta^{18}\text{O}$ 图解来判别成矿流体的来源和成因。但矿物包裹体溶液的氢氧同位素分析统计资料表明,“大量矿床的成矿溶液都千篇一律的是大气降水和岩浆水的混合成因类型”^[3]。如胶东台上金矿床^[3]、湘西的一些金矿床^[13]、金堆城超大型钼矿床^[14]、滇黔桂地区汞锑金矿等低温矿床^[6]、我国的一些独立银矿床^[4]、水口山铅锌矿床^[16]、南山峡萤石矿床^[4]等等成矿热液的氢氧同位素组成都是岩浆水和大气降水混合成因类型。

为什么大量金属矿床的成矿溶液都是大气降水和岩浆水的混合成因类型呢?因为只有岩浆作用生成的岩浆气液才含有高含量的酸性挥发分;只有高含量的酸性挥发分在地壳深处释放时与下渗表生水混合冷凝才能形成强酸性热液;只有强酸性热液才能对围岩金属矿物大量溶解,形成高含量的金属含矿溶液;只有高含量的金属含矿溶液充填在有利的构造空间后才能成矿。据我们的研究,在自然界只靠表生水在岩层中的循环形不成强酸性溶液,因此也形不成高含量的金属成矿溶液。只有岩浆气液能提供大量酸性挥发分,但通常的岩浆气液含水分并不多,形成含矿热液的水分主要是靠下渗表生水的混合作用。若没有下渗表生水混合,形成的热液就显得太“干”,往往溶解不了很多的金属,因此不能成矿。但表生水混合量过多,形成的热液酸度又变小,对溶解围岩金属矿物形成高含量的成矿热液又不利。简单

地计算表明,岩浆水与几十倍至几百倍的下渗表生水混合时,形成 $\text{pH}<2.0$ 的强酸性热液对形成高含量的成矿热液最有利,再加上当时的温度高、压力大,很多挥发分都处超临界状态,可大量快速溶解金属矿物,并在相应很短的时间内形成高含量的金属含矿热液。岩浆水与较少的下渗表生水混合时,成矿热液就以岩浆水为主。若混合的表水量较多时(如大气降水为岩浆水一百倍以上时),成矿溶液就显大气降水为主,这时的岩浆水成分可能就降到分析误差范围之内了。

6 “高金属含量和高卤水成分的含矿溶液”的成因及成矿演化

在开放或半开放的体系中, pH 值较低、且含大量金属和含高卤水成分的溶液都是与大气和地壳岩石没有达到反应平衡的体系,因此都不稳定,并不断地向稳定的表生水成分演化。所谓的“表生水平衡成分”就是指与氧含量高、 CO_2 含量低的大气反应达到或接近于反应平衡的水-岩体系。理论上,与大气和地壳岩石达到反应平衡的表生水只有海洋水。由于大气降水和表生水的循环,才出现淡水和地表水。在海水和大气平衡的条件下,大气 CO_2 分压控制着雨水 pH 值,也同时控制着海洋水的 pH 值;大气氧则决定了大气和海洋水的氧化环境。高含量的金属含矿热液和高卤水

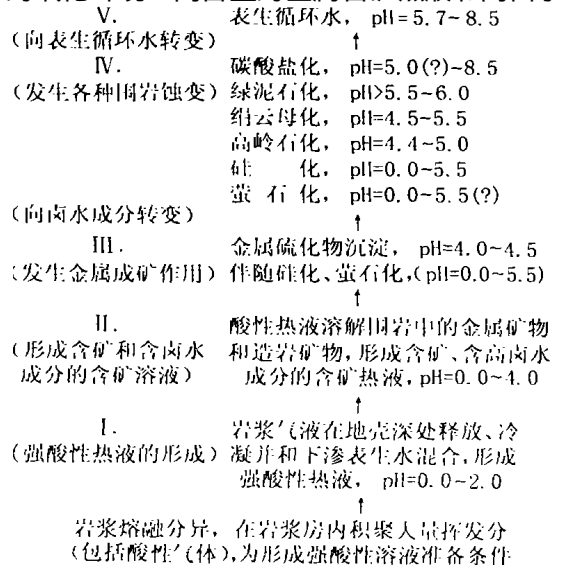


图 1 含矿溶液的成因及 pH 值的演化模式

Fig. 1. Origin of ore-bearing solutions and pH evolution model.

成分的形成,及其伴随的成矿作用和围岩蚀变作用过程都是水-岩反应体系从内生高温高压条件向表生带低温低压环境演化过程中发生的必然现象。从热力学角度看,水-岩反应体系主要受控于 pH、Eh、 T 和 p 四参数的变化。从地球能量演化角度看,从岩浆熔融使酸性挥发分高度聚集到释放,经过金属含矿溶液的形成、成矿作用和围岩蚀变,最后向表生水成分转化,这是地球能量不断释放和能量转换的一种特定形式。地球能量释放和能量转换的过程必然要导致金属热液成矿作用的发生。以含矿溶液 pH 值演化为主线,恢复的含矿热液的成因和演化过程见图 1^[15], pH 值演化主线不但符合 Eh(从还原向氧化)、 T 和 p (从高到低)的演变方向,而且在接近于地表的低温低压和氧化条件占优势的条件下,是金属成矿过程中的一种主要控制因素。

7 结 论

(1) 目前采用透明围岩蚀变矿物的包裹体进行的金属矿床成矿热液性质的研究有一定局限性,通常它们不能反映金属硫化物沉淀前的原含矿溶液的性质,而只能代表围岩蚀变矿物本身生成时的溶液性质。这时溶液的 pH、Eh、 T 和 p 以及溶液的成分均已发生变化。

(2) 过去根据围岩蚀变矿物的包裹体分析得出的:“金属矿床成矿热液为近中性热卤水成矿”的结论不对。从水-岩平衡原理和众多地质证据

来看,不是因为先有了中性热卤水,再溶解金属矿物生成金属含矿溶液;而是岩浆水和大气降水在地壳深处混合冷凝形成的强酸性溶液对围岩金属矿物和造岩矿物溶解,才形成了含高矿质、高卤水成分的含矿溶液。热液金属矿床成矿之后,溶液才变成的高卤水成分。

(3) 金属含矿溶液的成矿作用是一个复杂的演化过程,演化的基本方向是: pH 值从低到高、Eh 从还原向氧化、温度、压力从高向低、溶液的离子组分含量从高到低的方向演变。成矿溶液的性质应该是金属硫化物沉淀前的溶液性质,而不是某一围岩蚀变矿物包裹体溶液的性质。最好是按主要矿物(金属矿物和蚀变矿物)生成的先后顺序研究成矿溶液演化的全过程。应改变只测一、两种围岩蚀变矿物的包裹体就认为代表成矿溶液性质的做法。

(4) 准确地说,只有金属还未发生沉淀时的溶液才算原金属含矿溶液。因为硅化和萤石化围岩蚀变发生的 pH 值范围比金属硫化物沉淀的 pH 值宽,且包含金属硫化物沉淀的 pH 值范围,所以,少数石英和萤石可在金属硫化物沉淀前生成,或/和同步生成,其包裹体溶液中可含金属成矿元素,并在一定程度上代表着成矿溶液的性质。金属硫化物沉淀以后,金属含矿溶液的众多性质均已发生实质性变化,这时生成的围岩蚀变矿物:方解石、白云石、绢云母、绿泥石、高岭石、石膏等,一般均不含金属,不能代表原成矿溶液的性质。

参 考 文 献

- 1 Edwin Roedder, 著. 流体包裹体(卢焕章、王卿铎等译). 长沙:中南工业大学出版社, 1985. 105~163
- 2 卢焕章, 李院生. 成矿流体. 见: 矿床地球化学(中国科学院矿床地球化学开放研究实验室著). 109~134
- 3 李兆麟. 包裹体研究在矿床地球化学研究中的应用. 见: 矿床地球化学(中国科学院矿床地球化学开放研究实验室著). 373~401
- 4 Tu Guangchi, et al. *Low-temperature Geochemistry*. Beijing: Science Press, 1996. 15~32. 32~43
- 5 毕献武, 胡瑞忠, 何明友. 哀牢山金矿带主要金矿床成矿流体特征. 矿物学报, 1997, 17(4): 435~441
- 6 袁万春, 李院生, 张国平, 等. 滇黔桂地区汞锑金矿等低温矿床组合碳、氢、氧、硫同位素地球化学. 矿物学报, 1997, 17(4): 422~426
- 7 蔡华君, 张宝贵, 李院生. 滇黔桂三角地区锑矿床流体包裹体研究. 矿物学报, 1997, 17(4): 422~426
- 8 陈 福, 王中刚, 朱笑青. 表生循环水向成矿溶液转变条件的模拟实验. 矿物学报, 1997, 17(4): 386~398
- 9 陈 福, 朱笑青. 玄武岩古风化淋滤生成条带状铁硅建造的模拟实验. 地球化学, 1984, (4): 341~349
- 10 陈 福, 朱笑青. 根据沉积矿物的共生组合恢复大气气分压值的演化. 中国科学(B辑), 1988, (7): 747~755
- 11 陈 福, 朱笑青. 太古代海水 pH 值的演化及其与成矿作用的关系. 沉积学报, 1985, (4): 1~15
- 12 冯建忠, 艾霞, 等. 陕西小秦岭高山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
- 13 牛贺才, 马东升. 湘西层控金矿床成因机制研究. 矿床地质, 1992, (1):
- 14 孙晓明, 杨荣勇, 徐兆文, 等. 金堆城超大型钼矿床水-岩 δD - $\delta^{18}O$ 同位素交换体系理论模型及成矿流体来源. 地质地球化学, 1998, 26(2): 16~21
- 15 陈福, 王中刚, 朱笑青. 自然界酸性溶液的形成和向成矿溶液演化机理. 矿物学报, 1997, 17(4): 399~411

16 刘顺生, 谭凯旋. 开放体系成矿动力学——水口山矿田成矿机理探讨. 北京: 地震出版社, 1996.

A NEW RECOGNITION OF THE NATURE OF FLUID INCLUSIONS AND GEOLOGICAL EVIDENCE FOR ACID ORE-FORMING SOLUTIONS

Chen Fu Wang Hongbo Dong Limin

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

Abstract: The knowledge of the properties, especially the pH of ore-forming solutions, is the key to understanding the genesis of ore-forming solutions, the conditions and mechanism of ore formation. The authors think that the conclusion: "Ore deposits were formed by hot, nearly neutral brines" in terms of the analyses of fluid inclusions is wrong, and it is the acid solutions that formed the ore-forming solutions. There is a lot of evidence showing the acid nature of ore-forming solutions. The authors discussed the genesis and pH-evolution of ore-forming solutions.

Key words: nature of fluid inclusions; formation of ore deposits by acid solution; origin of high brine inclusions; evolution of ore-forming solutions