

索尔顿湖地下热卤水及其成矿现象

戴 问 天

1961年至1962年冬,美国加利福尼亚州索尔顿湖(Salton Sea)附近勘探地热的钻井,在五千多英尺深处打到了富含重金属的高温浓卤水。随后,在1962年夏季试井的三个月里,沉积了大量井垢,经检查其中富含铜、银及其他金属。D.E.怀特等人(1963)首先注意到这种卤水可能是人类第一次得到的正在“活动”的成矿热水溶液。

一 热 卤 水

两口钻井热卤水的物理化学性质见表1。卤水的温度在井口为 $220^{\circ}\pm 30^{\circ}\text{C}$,在井下推算达 $300\sim 350^{\circ}\text{C}$ 。溶解物质总量在258‰以上,属于Na—K—Ca氯化物型卤水。以硫酸离子和硫化物离子形式存在的硫都很少。索尔顿湖热卤水的化学成分见表1。

热卤水的显著特征是溶解了许多重金属,尤其是Fe、Mn、Zn、Pb、Cu、Ag等。它们的含量不但远比一般地下水高,而且也大大超过其他地方发现的富含重金属的卤水。例如,Fe约是红海热卤水(以大西洲Ⅱ洼地 56°C 卤水为代表)的三十多倍,Mn是后者的二十倍,Zn约二百多倍,Cu约十倍,Pb约二百倍。

卤水明显呈酸性($\text{pH}=4.64\sim 5.20$)。溶解气体以碳酸为主(占93%),并含甲烷及其他碳氢化合物。

这个地区的地下热水也有少部份以泥火山形式出露地表。表1也列出了泥火山水的有关数值(以“运动员”泥火山为代表)。可以看出,其温度、含盐度、重金属含量均大大下降,酸度也明显降低。

二 井 垢

1962年夏季试井的三个月内,在井口管和引水管中沉积了大量井垢,其数量估计约

索尔顿湖热卤水的化学成分
(单位: ppm)

表 1

组 份	I.I.D1号井	I.I.D2号井	“运动员” 泥火山
Na	50,400	53,000	5,430
K	17,500	16,500	334
Li	215	210	12
Rb	137	70	
Cs	16	20	
NH ₄	409		
Ca	28,000	27,800	435
Mg	54	10	69
Ba	235	250	
Sr	609	440	
Cl	155,000	155,000	8,920
F	15	未报导	—
Br	120	未报导	9.1
I	18	未报导	—
SO ₄	5.4	} 全硫30	414
S ²⁻	16		
B	390	390	
Fe	2,090	2,000	<0.3
Mn	1,560	1,370	1
Ag	0.8	2	
Cu	8	3	<0.03
Pb	84	80	<0.3
Zn	790	500	—
As	12	未报导	
N	0.4	未报导	
CO ₂	>150	690	
Si	400	400	
溶解物总量	258,360	258,365	17,421
T ^{°C}	340	300	34
pH, 20 ^{°C}	5.2	4.64	6.33
密度, 20 ^{°C}	—	—	1.011

有5~8吨。井垢呈黑色,易碎,主要成分是蛋白石,明显呈层状。

B.T.斯金纳等(1967)详细研究了三个样品;

W-769: 沉积在井口管内, 温度约 $220^{\circ}\pm 30^{\circ}\text{C}$, 厚约 8 毫米。代表三个月期间完整的沉积记录。

W-767: 沉积在引水管中, 距离一个样品约 175 英尺。由于井垢沉积很快会造成水管堵塞, 需要时时清除, 所以不能取到完整记录三个月沉积过程的样品。W-767 是在试井的第二个月沉积的, 厚 9~16 毫米, 温度 $170^{\circ}\pm 30^{\circ}\text{C}$ 。

W-768: 沉积在引水管流出口处, 距井口 275 英尺。管口浸在一个通向排水沟的浅池中, 卤水外流阻止了空气中的氧进入管内, 所以没有氧化作用发生。样品厚 20~35 毫米, 也是在试井的第二个月沉积的, 温度约 $130^{\circ}\pm 20^{\circ}\text{C}$ 。

W-769 分为两层, W-767 分为三层, W-768 分为六层。沉积物层带的形成, 推测和阀门装置造成的温度、压力变化以及流体中蒸气与液相比率的变化有关, 并不反映原始流体性质的变化。三个样品的层带之间, 不能互相对比。

各层带虽然外观和矿物成分不同, 但结构相似, 都由细小的从管壁向内生长的平行晶簇组成, 单个硫化物颗粒, 大小在 0.0001~1.0 毫米之间, 大部分为 0.001~0.01 毫米。晶体生长逆卤水流向, 弯往溶液来源一方。从结构看, 硫化物比周围蛋白石基质沉积得早。当一个层带沉积结束时, 只有最外面的 1 毫米被后一层带的硫化物交代。少数情况下井垢内产生了细小裂缝, 卤水沿裂缝流进, 使早先生成的硫化物蚀变。

井垢的化学成份见表 2。除主要成分 Si、Cu 外, Fe、Ag、Sb、As、Bi 等金属含量也很高。

在 I、I、D1 号井的井垢内, 鉴定出了以下硫化矿物:

兰辉铜矿	Cu_2S_2 或 $(\text{Cu}, \text{Ag})_2\text{S}_2$
斑铜矿	Cu_3FeS_4 或 $(\text{Cu}, \text{Ag})_3\text{FeS}_4$
辉铜矿	Cu_2S 或 $(\text{Cu}, \text{Ag})_2\text{S}$
硫铜银矿	CuAgS
毒砂	FeAsS
黝铜矿	$(\text{Cu}, \text{Ag}, \text{Zn}, \text{Fe})_{12}(\text{Sb}, \text{As})_4\text{S}_{13}$
黄铜矿	CuFeS_2
黄铁矿	FeS_2

井垢的化学成分(重量%) 表 2

组分	W-769	W-767	W-768	W-768B*
Si	主	主	主	主
Cu	主	主	主	主
Fe	5.0	7.0	6.0	5
Ag	7.0	1.3	2.8	>3
As	0.18	<0.10	<0.10	0.3
Sb	0.72	0.17	0.25	0.7
Bi	0.11	0.004	0.009	0.03
Mn	0.055	0.42	0.34	0.07
Co	0.005	<0.0004	0.0006	0.002
Al	3	1.0	1.4	1
Ga	0.0016	0.016	0.012	0.003
Yb	<0.0002	0.0002	0.0002	0.015
Be	0.0036	0.046	0.037	0.007
Mg	0.014	0.0085	0.0080	0.0015
Ca	0.55	0.60	0.55	0.2
Sr	0.008	0.003	0.003	0.002
Ba	0.014	0.020	0.009	0.002
B	0.019	0.11	0.08	0.01
Pb	0.012	0.011	0.007	0.01
Sn	<0.002	<0.002	<0.002	0.001
Na	1	1	1	0.3
K	1.5	1	1.5	0
Ti	0.0007	0.0015	0.0007	0.0015

* W-768B 是 W-768 样品的重组分。

兰辉铜矿和斑铜矿是主要矿物。在没有兰辉铜矿的矿物组合里, 还发现有自然银。这与已发表的实验资料相符: “自然银+兰辉铜矿”将被“辉铜矿+硫铜银矿”代替。辉铜矿和硫铜银矿都不是直接从卤水中沉积, 而是由固溶体分解形成的。

按照光学资料和 X 射线分析资料, 蛋白石是非晶质的, 但折光率达 1.51 ± 0.02 , 显著高于普通的蛋白石。据化学分析其中含 Fe 和 S 比较高 (Fe 2.2~5.4%, S 5.6~6.0%), 但 X 射线分析未发现硫化铁矿物。

三 区域地质背景与岩石的热液蚀变

近年来的研究 (威尔逊, 1965; 阿特沃特, 1970; 拉森等, 1972; 穆尔, 1973), 使一些人认为加利福尼亚湾是一个扩张边缘, 沿着它, 太平洋板块以每年高达 6 厘米的速度离开北美板块。索尔顿湖所在的帝国河谷地区, 是加利福尼亚湾的北延部分, 堆

积了厚达6公里的、主要来自科罗拉多河的新生代沉积物。

索尔顿湖地区具有异常高的地热流,据雷克斯(1966),约为 $7\mu\text{cal}/\text{cm}^2/\text{秒}$ 。

新生代沉积物,上部为松散的砂、粘土和粉砂,深处由于受到热水的蚀变,变成接近于绿片岩相的岩石。可能由于这个原因,还由于有火成岩侵入,使这个地区虽然有巨厚新生代沉积物堆积,仍然显示正重力异常,地壳处于均衡代偿状态。

研究钻井岩心发现,贮存卤水的岩石里广泛出现金属硫化物和氧化物。所有岩心都可见到黄铁矿。两口钻井见到赤铁矿,它和黄铁矿一样,结晶完好。牧场河1号井6603~6612英尺之间的岩心特别值得注意:6612英尺处一条细脉含磁黄铁矿(而不是黄铁矿)和闪锌矿,并含方解石和钾长石。6605英尺处的细脉含闪锌矿最多,晶体直径可达2毫米,它和黄铜矿的小晶体互相交生。闪锌矿晶体具明显的生长带,电子探针分析表明,最浅的树脂色核心含FeS约为 $3.0\pm 0.2\%$ (分子数),而直接与卤水接触的暗色外带达 $16.6\pm 0.4\%$ 。闪锌矿中流体包裹物的含盐度很高,约7%,充填温度约 310°C 。

在索尔顿湖东南部,有五个第四纪流纹岩穹窿,其K—Ar年龄约16,000年。每个岩体都伴以范围不大而局部很强的正磁异常,根据异常性质分析,这些穹窿是水平板状体,厚30~150米。另外,至少有四口钻井在地下发现火成岩,包括两类岩石:(1)浅灰色细至中粒酸性岩,大致相当于流纹岩;(2)暗灰至黑色、细粒至斑状的玄武岩。

组成流纹岩穹窿的主要岩石是黑色至浅灰色黑曜岩,以致密层和泡沫状玻璃层交替出现为特征。薄片观察,黑曜岩由褐色火山玻璃组成,含大量平行于流理的雏晶。穹窿中除黑曜岩外也有浅灰至红灰色的微晶流纹岩。

黑曜岩中有许多捕虏体,其成分为玄武岩、花岗岩、沉积岩以及变质岩,它们与黑曜岩的接触界限都很清楚。

组成穹窿的岩石,化学成分上属于流纹岩贫钙的碱性变种。钻井中所见酸性岩和它

相比, K_2O 、 CaO 、 MgO 、 TiO_2 和Fe含量较高而 SiO_2 、 Na_2O 含量较低,Cr、Ni、V、Cu和Mo显著增加,Ba和Sr也强烈富集。这被认为和热液改造有关。

玄武岩捕虏体化学性质非常类似于东太平洋海岭的海洋拉斑玄武岩。花岗岩捕虏体化学成份与黑曜岩相差甚大,看来是基底岩石的碎片而不是流纹岩浆结晶的产物。

四 热卤水成因与金属来源

D.E.怀特(1974)认为,对于索尔顿湖热卤水来说,雨水如果不是唯一的来源也将是主要的来源。热卤水 δD 值与当地雨水的数值一样, δO^{18} 则由于与岩石中的氧发生同位素交换而增大了约10.5%,发生交换的水/岩容积比约为1/1。

蚀变岩石中四个黄铁矿样品和井垢中四个富Cu、Ag硫化物样品分析了硫的同位素组成,结果 δS^{34} 为 $-1.4\sim +3.0\%$,说明可能为深成来源。热水中的 CO_2 大多数是碳酸盐碎屑变质时释出的,但也可能有一部分深成碳。

为探讨卤水中金属的来源,作了比较系统的铅、锶同位素研究。

铅同位素资料综合为表3。可以看出:

1) 卤水铅和流纹岩玻璃铅同位素组成变化都很小,但二者有明显区别;

2) 沉积物酸溶部分(主要为碳酸盐)铅同位素组成变化较小($206/204=19.128\sim 19.401$, $207/204=15.66\sim 15.75$, $208/204=39.01\sim 39.33$),并与加利福尼亚湾锰结核类似或放射成因同位素稍高(锰结核上述三个比值分别为19.20、15.73和38.98);

3) 沉积物酸不溶部分(残渣)铅同位素组成变化很大, $206/204=18.554\sim 19.411$, $208/204=38.51\sim 39.88$,只有 $207/204$ 变化不大。较粗粒碎屑沉积物的残渣,含放射成因同位素较少。

锶同位素资料可综合为表4。表4说明:

1) 卤水锶($\text{Sr}87/\text{Sr}86=0.7110\sim 0.7115$)总的说来近似今日索尔顿湖水和晚更新世湖相沉积物酸溶组分的锶(二者分别为0.7103和0.7092);

2) 流纹岩玻璃的锶(0.7043~0.7050)

索尔顿湖铅同位素资料(按B.R.Doe等1966简化)

表 3

样 品 描 述	Pb 206/204	Pb 207/204	Pb 208/204
卤水: 运动员 1 号井	19.111	15.63	39.10
I.I.D 1 号井	19.121	15.65	38.97
I.I.D 2 号井	19.149	15.69	39.10
辛克莱 3 号井	19.220	15.78	39.39
流纹岩玻璃: 黑曜岩孤山	18.908	15.62	38.56
红岛	18.876	15.60	38.51
马勒特岛	18.911	15.63	38.60
沉积物: 运动员 1 号井, 页岩	18.979	15.63	38.68
更新世泉华 { 酸溶部份	19.156	15.66	39.11
残渣	19.397	15.66	39.88
近代砂 { 酸溶部份	19.401	15.75	39.30
残渣	18.554	15.64	38.51
近代泥岩 { 酸溶部份	19.396	15.75	39.33
残渣	19.283	15.69	39.14
上新世 { 酸溶部份	19.346	15.75	39.32
博雷格组泥岩 { 残渣	19.411	15.75	39.41
上新世 { 酸溶部份	19.178	15.67	39.06
帕尔姆泉组泥岩 { 残渣	19.293	15.68	39.16
中或上新世 { 酸溶部份	19.128	15.67	39.01
英皮雷尔组 { 残渣	18.989	15.68	39.23
粘砂质泥岩			
加利福尼亚湾锰结核	19.20	15.73	38.98

非常近似未污染的海洋火山岩数值(0.703);

3) 沉积物“全岩”值近于均一(0.7138, 0.7150);

4) 沉积物酸溶部份的锶(0.7085~0.7097)与残渣锶(0.7147~0.7230)显然不同,而接近今日的索尔顿湖水。

对与Pb、Sr有关的一些微量元素,也作了研究,其主要成果如下:

1) 流纹岩玻璃含Pb约8.7ppm,是同类岩石的最低值(按Wedepohl,黑曜岩平均值17ppm);

索尔顿湖锶同位素资料(据B.R.杜等,1966)

表 4

样品描述	Sr86/88	Sr87/86
卤水: 运动员 1 号井	0.11981	0.7110
I.I.D 1 号井	0.12024	0.7112
辛克莱 3 号井	0.11913	0.7112
	0.11931	0.7115

续表 4

流纹岩玻璃: 黑曜岩孤山	0.12028	0.7050
红岛		0.7043
沉积物与沉积岩: 运动员 1 号井, 页岩		0.7138
更新世泉华, 酸溶部分	0.11984	0.7092
酸溶部分	0.11956	0.7091
近代砂 { 残渣	0.11948	0.7169
全岩	0.11974	0.7150
近代泥岩a: 酸溶部分	0.11982	0.7090
近代泥岩a	0.11946	0.7129
近代泥岩b: 酸溶部分	0.11982	0.7090
近代泥岩b	0.11994	0.7133
上新世 { 酸溶部分	0.11992	0.7086
博雷格组泥岩 { 残渣	0.11980	0.7147
上新世 { 酸溶部分	0.11980	0.7086
帕尔姆泉组泥岩 { 残渣	0.11991	0.7265
中或上新世 { 酸溶部分	0.11932	0.7085
英皮雷尔组, 粉砂 { 残渣	0.11942	0.7230
今日索尔顿湖水	0.11968	0.7103

2) 沉积物含Pb 11~30ppm, 平均23ppm, 与韦德波尔提出的页岩、泥岩数值

一致。但沉积物酸溶部份含Pb较多, 超过40ppm;

3) 虽然卤水含Pb(70~117ppm) 远高于海水(0.03ppb), 但含U只为海水(约3ppb)的1/2。Pb/U近于20000, 接近自然界的最低值, 大约是方铅矿(~80000)的1/4;

4) 流纹岩玻璃含U6.0ppm, 大约等于火山玻璃的平均值;

5) 流纹岩玻璃含Sr约25ppm, 而花岗岩含Sr通常都超过100ppm, 说明其含量较低;

6) 黑曜岩含Rb178ppm, 为花岗岩类正常数值。

索尔顿湖(及加利福尼亚湾地区)新生代沉积物的所有“全岩”样品, 含放射成因铅同位素都比黑曜岩多, Sr^{87}/Sr^{86} 至少比黑曜岩大1%, Pb、Sr同位素资料说明, 火山岩不可能由索尔顿盆地上部(约1.5公里范围)的沉积物熔融而成。两个黑曜岩的 Sr^{87}/Sr^{86} 比值(0.704, 0.705), 近似于海洋玄武岩(0.702~0.703)和大陆玄武岩的数值(0.703~0.711)。如果假设:(1)玄武岩—辉长岩类 Sr^{87}/Sr^{86} 最低值为0.700;(2)索尔顿湖沉积物平均为0.713;(3)索尔顿湖火山岩最大值为0.705, 那么火山岩中的Sr来源于沉积物的不会超过40%。如果考虑到玄武岩本身锶同位素组成的变化, 也可能黑曜岩中没有地壳上部的物质参加。

火山岩Pb同位素组成落在大西洋中脊阿森松岛和果夫岛玄武岩数值范围内, 说明它有可能是玄武岩浆的分异产物。

海火含Pb太低, 难以分析其同位素组成。但海水中沉积的锰结核, 铅同位素组成与索尔顿湖卤水显然不同, 说明卤水铅不可能单独来源于海水。流纹岩Pb也与卤水Pb不同, 也不可能是后者的主要来源。

沉积物Pb同位素组成与卤水相近。卤水Pb可能全部来自帕尔姆泉组或英皮雷尔组, 也可能来自其他沉积物。还有一种可能, 卤水Pb是岩浆Pb与沉积物Pb的混合物, 但其中岩浆Pb的数量不超过50%。

海水Sr、流纹岩Sr同位素组成与卤水Sr不同。卤水、今日索尔顿湖水和更新世湖

相沉积物Sr同位素组成相近, 说明它们可能有类似的来源。可能有以下几种情况:(1)沉积物含 Sr^{87} 比卤水多, 但酸溶部分含 Sr^{87} 与卤水一样, 可能是其主要来源,(2)来源于岩浆锶(0.704)与沉积物“全岩”锶(0.713)的混合, 前者应占20%左右;(3)沉积物酸溶部分(0.709)和残渣(≥ 0.713)混合, 也可得到卤水锶的数值(0.711), 其中残渣Sr约占50%。

怀特、穆夫勒尔等(1963, 1965)认为, 由于热卤水的作用, 沉积物经受了蚀变和重结晶, 在此过程中, 微量金属(如长石中的Pb, 粘土矿物、角闪石和云母中的Zn与Cu)可释出到溶液中并在那里富集。

五 小 结

综上所述, 可得出如下结论:

- 1) 水: 主要或全部来源于当地雨水。
 - 2) 热量: 来源于第四纪火山作用。
 - 3) 卤素: 大部分来自蒸发岩。
 - 4) CO_2 : 主要来源于新生代沉积物的变质脱碳酸作用, 也可能有部份深成碳。
 - 5) S: 来自火山作用, 最终可能为地幔来源。
 - 6) 铅、锶及其他重金属: 大部分来自新生代沉积物。
- D.E.怀特(1974)认为, 索尔顿湖是一个清楚的例子, 说明成矿过程中不同物质可以有不同的来源。

主 要 参 考 文 献

1. Doe, B.R., Hedge, C.E., White, D.E., 1966, Econ. Geol., Vol. 61, P. 462~483.
2. Ferguson, J., Lambert, I.B., 1972, Econ. Geol., Vol. 67, P. 25~37.
3. Robinson, P.T., Elders, W.A., 1976, Geol. Society, Am. Bull., Vol. 87, P. 347~360.
4. Skinner, B.J., White, D.E., 1967, Econ. Geol., Vol. 62, P. 316~330.
5. White, D.E., Anderson, E.T., Grubbs, D.K., 1963, Science, Vol. 139, P. 919~922.
6. White, D.E., 1974, Econ. Geol., Vol. 69, P. 954~973.