

上其它小锡矿床及锡矿点的矿体、矿化,有产于志留系龙马溪组砂、页岩裂隙中的云英岩细脉型矿床,及产于寒武系王音铺组碳酸盐岩夹层与隐伏二云母花岗岩外接触带上的夕卡岩矿体。此外,尚有产于隐伏二云母花岗岩中及其与震旦系嗣门砂岩外接触带上的云英岩细脉型锡矿体。说明成矿与围岩的时代无关,而成矿类型与围岩的岩性有关:围岩为碳酸盐岩,形成夕卡岩型矿体,围岩为硅铝质岩时,形成细脉充填型矿体。

2. 曾家垅锡矿床的碳酸盐岩围岩主要化学成份: $\text{SiO}_2 19.52\%$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 4.97\%$ 、 $\text{CaO} 39.10\%$ 、 $\text{MgO} 2.21\%$ 、 $\text{K}_2\text{O} 2.20\%$ 。当热矿液单向渗滤交代围岩时,围岩中的Ca、Mg、Al、Si即参与化学反应,形成规模较大的钙质夕卡岩体。K的加入对溶液中Sn元素的富集起着“吸集”作用。交代后形成的夕卡岩孔隙度增大,矿物镶嵌疏松、胶结较差。岩石硬脆,微细裂隙增多。矿物间的交代、包裹必然会产生大量的溶蚀、穿插、包容的空洞及裂隙,十分有利于含矿热液的运移交代及沉淀,起着良好的容矿、储矿作用。

3. 灯影组顶部硅质岩厚度较大,结构致密,化学性质稳定,渗透性较差。不利于含矿气热液的交代、充填、渗透,故矿化极差。相反却起着良好的天然屏蔽作用,使含矿气热液在硅质岩的屏蔽之下,有充分的能量及时间交代碳酸盐岩而成矿。

综上所述,曾家垅锡矿床的形成,主要是岩浆岩、构造、地层岩性三大因素相互作用的结果。隐伏二云母花岗岩是成锡母岩,而期后热液活动十分强烈,使锡元素聚集于溶液中。陡山沱组及灯影组广泛发育的层间破碎带、层间小褶皱及劈理、裂隙,提供了良好的导矿、容矿空间。其硅、铝质围岩起着良好的屏蔽作用,使含矿热液聚集不易分散,而碳酸盐围岩化学性质活泼,利于热液交代,因而形成有工业意义的锡矿床。

本文插图由许颖琴同志清绘,表示感谢。

参考文献

- [1] 刘振声、汪之明,地质论评,1966,第24卷, No 2
- [2] 闻广、闻铭,地质学报,1963,第43卷, No 1

岩浆热液中硫的存在形式及其与成矿关系的实验研究

冶金工业部地质研究所 吴厚泽 吴双凤 池上荣

有色金属大部分来自热液硫化矿床。深入研究硫化矿床成矿特征、成矿规律,尤其是硫化矿床的共同组份——硫,在岩浆热液中的存在形式及其与成矿的关系是很有意义的。这不仅是矿床领域,而且也是地球化学范畴中尚未解决的一个理论问题。

在指导找矿勘探中,现有的热液硫化矿床的成矿理论起过很好的作用。但随着地质勘探和研究工作的不断发展,这种理论远不能解释硫化矿床成矿的若干过程。例如,关于成矿溶液的性质,一直认为它是一种含成矿组份很稀薄的溶液,所有成矿组份都溶解在溶液中,随温度、压力及其他物理化学条件的改变,硫化物就逐步沉淀下来

形成硫化矿床。按照这个理论,分析硫化矿床形成过程就会发现很多问题。由于硫化物溶解度小,成矿溶液中含有的成矿组份很稀薄,要沉淀下来形成一个矿,例如象德兴那样一个铜矿,大约需要渤海湾那么多的成矿溶液。德兴岩体那么小,花岗岩岩浆最高的含水量也不超过12%,这显然是不可能的事情。用这个理论同样解释不了为什么350℃以上硫化矿物不能形成或形成都很少,而多形成低硫的矿物。但在较低温的条件,在同一种成矿溶液中所形成的矿物为富硫矿物。主要成矿温度为350~200℃,尤其是300~200℃。再有,斑岩铜矿成矿早期有粒状硬石膏出现,用传统的热力学计算也解决不了这个问题。这些现象的产

生与硫在岩浆热液中存在形式可能有密切关系。

实验条件与方法的选择

岩浆热液是什么样的溶液,迄今为止,人们知道得还很少。不过大多数人公认热液硫化矿床矿物中的液态包裹体的溶液是地质时代保存下来的岩浆热液。根据这个观点,我们把斑岩铜矿液态包裹体成份作为岩浆热液成份的代表,用作我们实验的介质溶液。国内斑岩铜矿和美国宾厄姆斑岩铜矿包裹体成份资料表明,其主要成份为 H_2O 、 $NaCl$ 、 KCl , $KCl:NaCl \approx 1.5 \sim 1.3$,总盐度一般在 $1 \sim 45\%$,少数达 60% 。我们参照上述资料及斑岩铜矿的成矿温度、压力,选择的实验条件为:温度 $= 200 \sim 650^\circ C$,压力 $= 50 \sim 700$ 大气压, $pH = 6$,介质溶液为 $KCl:NaCl \approx 3.7$,总盐度为 $6.34 \sim 12.68\%$,个别实验的介质溶液为蒸馏水。

在 $550 \sim 650^\circ C$ 超临界条件下,在介质溶液中加入硫粉,反应后测定其产物。在 $200 \sim 500^\circ C$ 的实验中加入 S 、 Cu ,反应后测定与固体硫化物平衡时 H_2S 的含量。

实验的原始试料为 99.9% 的纯铜粉, 99.7% 的纯硫粉,介质为分析纯的 KCl 、 $NaCl$ 加入蒸馏水。

按照选择的条件,不同的温度、压力,把原始试料称好,加入介质溶液中,放入石英管内焊封;将石英管放于高压釜中,再把高压釜按规定时间、温度在管式电炉里恒温。

实验结果

实验完成后,分离反应产物。把石英管尖端用砂轮切一条小沟,套上胶管,胶管的另一端连接回收瓶(图1)。折断石英管尖端,用氮气把 H_2S 赶入回收瓶中, H_2S 与 $ZnAC$ 反应生成白色沉淀,作为测定 H_2S 之用。

石英管内的溶液,先测其 pH 值,后把固相液相分离,固相烘干,磨光片,液相则测定总硫量。在 $550 \sim 650^\circ C$ 条件下的实验,其部分溶液测定了 SO_2 的含量,个别测定了 SO_4^{2-} 。

1. 实验产物的鉴定 用碘量法和比色法测定

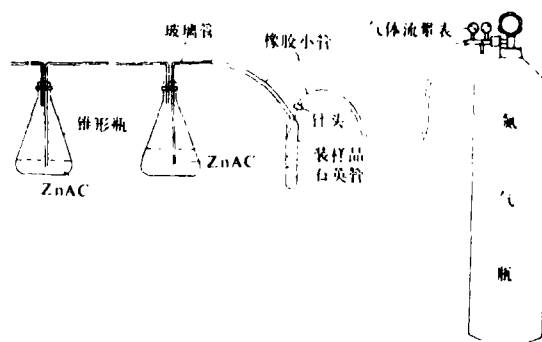


图1 H_2S 回收装置示意图

H_2S ,用脉冲极谱仪测定 SO_2 ,用铅电极间接法测定 SO_4^{2-} 。只做了 $600 \sim 650^\circ C$ 的 SO_2 及 SO_4^{2-} 4个样品。把固体硫化物磨光片,在反光镜下鉴定,绝大部分是辉铜矿,有极少数铜蓝(CuS);个别实验除辉铜矿之外,还见有极少的铜粉。

2. 实验结果 通过63次实验,对产物逐一作了鉴定和测试,部份结果列如下表。大致可以归纳为:

(1) 在我们的实验条件下,从 $200 \sim 500^\circ C$,各实验绝大部分都生成了辉铜矿,其特征与野外见到的原生辉铜矿一致。除个别实验出现极少量铜粉外,其他各实验都有极少量的铜蓝。

(2) 当实验反应在 $200 \sim 500^\circ C$ 达到平衡时,绝大部分的铜生成了辉铜矿。与辉铜矿平衡的 H_2S ,其含量随温度升高急剧增加, $200 \sim 300^\circ C$ 含 H_2S 为几至几十伽马, $350 \sim 500^\circ C$ 由2330增至7600伽马。 $550 \sim 650^\circ C$ 的各实验 H_2S 含量随温度升高还继续上升, $650^\circ C$ 的 H_2S 含量为9750伽马。

(3) 对于 $600^\circ C$ 的少数实验测定了 SO_2 ,其含量在145 γ 左右。

(4) 对个别实验作了 SO_4^{2-} 测定,溶液中存在 H_2SO_4 ,与A.J.Ellis的结果一致。

(5) 在 $550 \sim 650^\circ C$ 的实验中,我们加入了30mg固体硫,反应后除生成 H_2S 及少量的 SO_2 和 H_2SO_4 外,还有固体硫粉末浮在液面或石英管壁上。这是石英管突然冷却,气体硫变成的硫粉末。

(6) 个别实验的介质为蒸馏水,与相同条件下介质为 $KCl + NaCl$ 水溶液的实验相比,产生的 H_2S 量很少(只有58 γ),未见 SO_2 。

实验条件与结果

表 7

顺 序 号	原 编 号	原 始 试 样 (mg)				介 质 类 型 浓 度 及 数 量	压 力 (atm)	温 度 (℃)	填充度	pH值		恒 温 时 间 (小时)	反 应 后 产 物		备 注	
		Cu	S (计算值)	S (增加值)	S (总值)					前	后		固 体	H ₂ S (γ)		SO ₂ (γ)
1	16—17				30	KCl : NaCl = 3 : 7 , 总浓度 6.34 %	700	650	0.21	6	1.1	4	S		9750	SO ₄ ²⁻ (少量)
2	16—16				30	3.11ml	700	600	0.25	6	1.2	5	S		7220	24.7*
3	16—18				30	3.12	700	600	0.25	6	1.3	5	S		2160	145.2
4	15—16				30	纯水 3.15	700	600	0.25	6		5	S		58	0
5	18—15				30	KCl : NaCl = 3 : 7 , 总浓度 6.34 %	700	550	0.30	6		5	S		6920	
6	19—15				30	2.25 ml	450	550	0.15	6		5	S		6520	
7	18—14				30	2.24	430	550	0.15	6	1.1	19	S		6690	
8	17—14				30	2.26	430	550	0.15	6	1.1	19	S		6990	
9	16—15	190.85	48.09	30	78.09	2.96	430	500	0.20	6		21	Cu ₂ S + CuS (极少量)		7600	
10	19—14	381.85	96.85	30	126.85	5.76	700	500	0.40	6	1.2	19	Cu ₂ S + CuS (极少)		7230	
11	22—2	190.85	48.09	24	120.09	2.39	330	450	0.20	6	1.3	48	Cu ₂ S + CuS (极少)		6170	
12	21—20	381.85	96.85	24	120.09	4.34	600	450	0.40	6	1.5	50	Cu ₂ S + CuS (极少)		5300	
13	20—2	190.85	48.85	18	66.85		500	400	0.40	6	1.7	62	Cu ₂ S + CuS (极少)		3800	
14	22—20	381.85	96.85	18	114.85	4.34	500	400	0.40	6	1.5	98	Cu ₂ S + CuS (极少)		3260	
15	24—24	190.65	48.09	12	60.09	4.8	182	350	0.40	6	1.8	142	Cu ₂ S + CuS (极少)		4040	
16	29—24	190.65	48.09	12	60.09	5.21	182	350	0.40	6	1.8	142	Cu ₂ S + CuS (极少)		3090	
17	25—24	190.65	48.09	12	60.09	4.43	182	350	0.40	6	1.8	142	Cu ₂ S + CuS (极少)		2330*	
18	20—3	381.85	96.85	6	102.85	5.34	60	300	0.40	6	2.2	160	Cu ₂ S + CuS (极少)		60	
19	21—24	190.65	48.09	6	54.10	7.76	62	300	0.40	6	2.5	142	Cu ₂ S + CuS (极少)		< 0.1mg	
20	20—24	190.65	48.09	6	54.09	5.6	62	300	0.40	6	2.3	142	Cu ₂ S + CuS (极少)		< 0.1mg	
21	29—1	381.85	96.85	4	100.85	5.1	50	250	0.40	6	2.5	300	Cu ₂ S + CuS (极少)		2.48	
22	22—23	190.65	48.09	5	53.09	5.16	50	250	0.40	6	4.5	504	Cu ₂ S + CuS (极少)		100	
23	25—1	381.85	96.85	2	98.85	2.39	17	200	0.20	6	1.5	300	Cu ₂ S + CuS (极少)		8.28	
24	20—23	190.65	48.09	4	52.09	4.68	20	200	0.40	6	5	504	Cu ₂ S + CuS (极少)		40.5	
25	21—23	190.65	48.09	4	52.09	4.76	20	200	0.40	6	5	504	Cu ₂ S + CuS (极少)		0.83	

* 被测气体有损失。

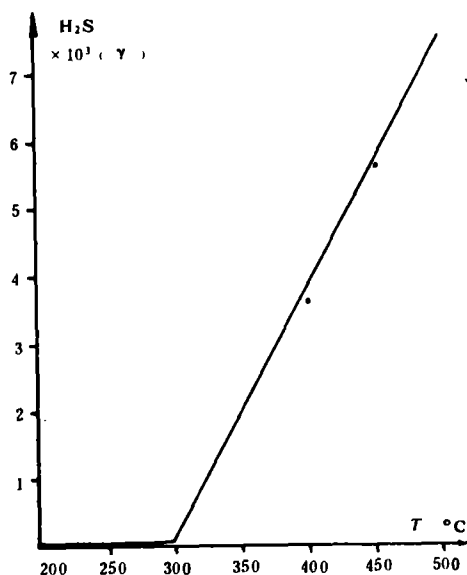
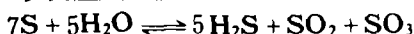


图2 与固相硫化物平衡时, H_2S 含量与温度的关系

实验结果讨论

(1) 在550~600℃, 420~700大气压条件下, 在 $KCl:NaCl=3/7$, 总浓度为6.34~12.68%的水溶液中, 即超临界条件下, 硫可以大量转变成 H_2S 以及生成少量的 SO_2 和 SO_3 。其反应式为:



在这个反应中硫有三种化学价, 以负二价为主, 有少量正四价及六价的硫。在大部份硫被还原成 S^{2-} 的同时, 少量的硫变成 S^{4+} 及 S^{6+} , 这是很少见的化学反应, 称之为歧化反应。

介质溶液为蒸馏水时, 其他条件相同, 但 H_2S 的量却很少, 也未见 SO_2 。说明在 $KCl+NaCl$ 的水溶液中, H_2S 和 SO_2 极易生成, 而在蒸馏水中则不易生成。在常温常压条件下, 这个化学反应不能进行。

(2) 在550~650℃的各个实验中, 都加入30mg硫, 除生成 H_2S 、 SO_2 及 SO_3 (SO_3 溶于水, 成为 H_2SO_4) 之外, 还有固体硫存在。看来 H_2S 的产生与温度、介质溶液的种类有关, 而且在一定条件下, 浓度有一定范围, 不是所有的硫都变成 H_2S 。当硫的浓度很大时, 还会以硫气体形式出现。

(3) 从图2可见, 300℃以上的实验, H_2S 急剧增加, 有大量硫变成 H_2S 气体, 不参加反应。也就是说, 要在不同温度、压力下生成硫化物, H_2S 的浓度都要大于曲线所表示的数值。在350℃以上, 不成矿或很少成矿, 说明自然界岩浆热液中, H_2S 浓度很低。

(4) 从图2还可看到, 在350℃以下, 固相硫化物与其平衡的 H_2S 含量很小。也就是说, 350℃以下, 在岩浆热液中以气相形式存在的 H_2S 量很少, 都溶于成矿溶液中。

通过上述分析, 我们可以借用G.C. 肯尼迪1962年作的 $NaCl-H_2O$ 体系图(图3)来说明岩浆热液硫化矿床的成矿模式。

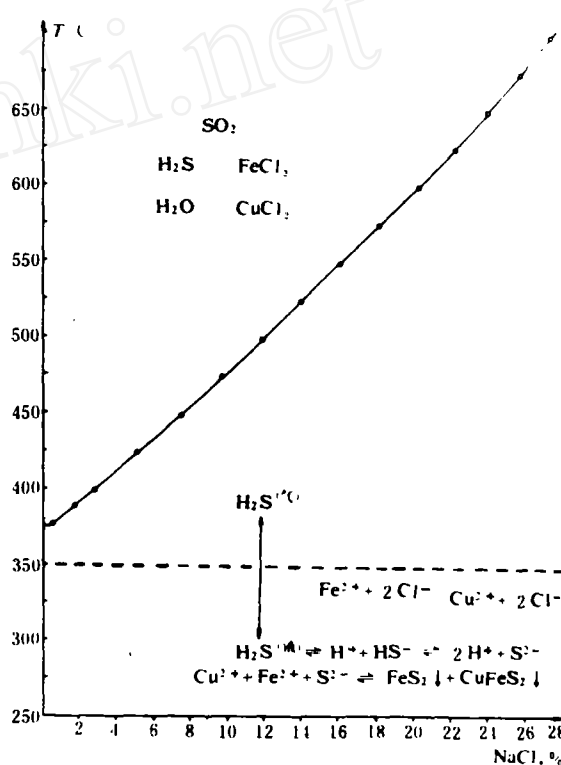


图3 $NaCl$ 水溶液临界点与盐度的关系图

图中斜线为不同盐度 $NaCl$ 水溶液的临界点连线, 斜线与纵坐标之交点为纯水的临界点(374.2℃)。图中虚线、化学分子式及反应式均为我们所加。

不同盐度、不同组份的岩浆热液, 在超临界状态(即位于斜线之上)时, 成矿的金属元素都以卤化物及其络合物的形式在气相中迁移, 硫

则以 H_2S 、 SO_2 、 SO_3 及其气体的形式存在。随温度、压力的降低,岩浆热液气流到临界点以下,转变成液相,而 H_2S 还处于气相中。盐度越大,介质转变成液相的温度就越高,反之亦然。例如,盐度为20%及5%的热液,前者变成液相的温度为600℃,而后者,近400℃,相差200℃。这时,成矿金属元素的卤化物及其络合物,逐步转入到热液中来,特别是在高盐度的热液中,成矿金属元素的卤化物及其络合物很快就转入到热液中来(图4)。而低盐度的热液,还有相当部分成矿金属元素的卤化物及其络合物在气相中迁移(图5及6)。当温度降到250℃以后,绝大部分才转到热液中来。

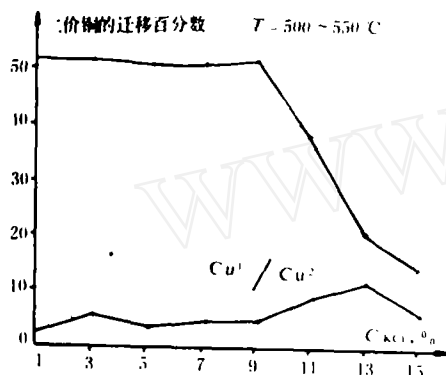
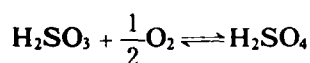


图4 二价铜的迁移百分数与KCl溶液浓度的关系和价态转变

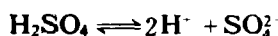
到临界状态之下, SO_2 及 SO_3 易溶于水,很快变成 H_2SO_4 及 H_2SO_3 ,其反应式为:



H_2SO_3 受氧化,则变成 H_2SO_4 。其反应为:



硫酸在热液中离解成 SO_4^{2-} 。其式为:



岩浆热液在运移过程中不断地与围岩反应,产生交代作用。如斑岩铜热液与斑岩体发生交代作用,岩体中的 Na^+ 、 Ca^{2+} 不断被热液中的 K^+ 所取代,生成石英—钾长石化带,热液中的 Na^+ 及 Ca^{2+} 增加, Ca^{2+} 与热液中的 SO_4^{2-} 反应,生成硬石膏,其反应式为:

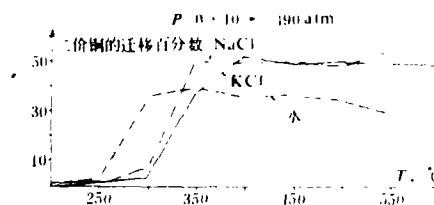
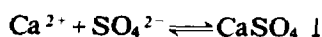


图5 不同温度压力条件下二价铜在0.4MKCl-NaCl溶液和蒸馏水中的迁移百分数

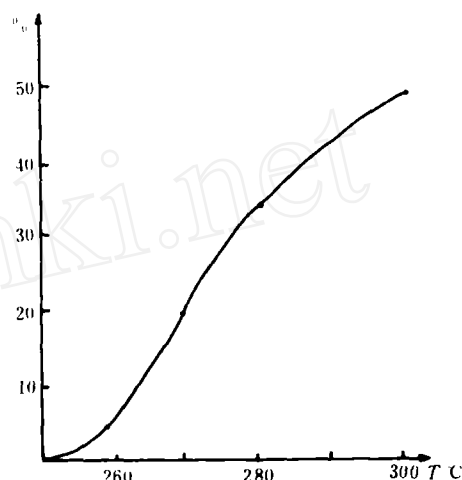
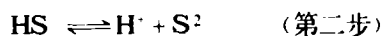
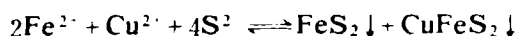


图6 不同温度下 FeCl_2 溶液在蒸汽相中迁移的百分含量

这就是为什么斑岩铜矿成矿前期或早期有粒状硬石膏出现的原因。然而这时 H_2S 主要存在于气相中。热液中 S^{2-} 很少,所以很难成矿或不成矿。当温度降到350℃以下, H_2S 大量转入到溶液中来,逐步离解成为 S^{2-} ,其反应为:



由于 H_2S 不断离解成为 S^{2-} ,加上成矿金属元素之卤化物及其络合物也转入到热液中,并变成了金属离子,它们进行反应形成硫化物,其反应之一为:

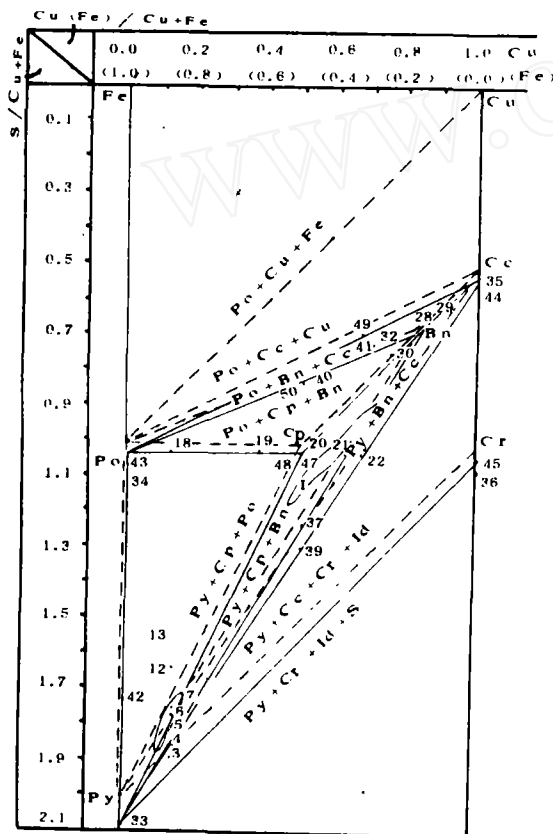


由于硫化物的溶度积很小,很快就产生硫化物沉淀,特别是温度降到300~200℃时, H_2S 和金属元素的卤化物及其络合物绝大部分都转入溶液中来,变成 S^{2-} 及金属离子。它们彻底起反应,生

(5) 从图3可以看到,高盐度的岩浆热液在很高温度时就转变成液相,而盐度低的岩浆热液转变成液相则温度低得多。如果热液中的 H_2S 浓度大,加上盐度也大,就有可能在 $350^{\circ}C$ 以上形成有工业意义的硫化矿床。如果盐度小,就不可能在 $350^{\circ}C$ 以上形成有工业意义的硫化矿床。

实验的地质意义

(4) 今后在找矿勘探中可以应用包裹体等温线和等盐度线图, 大致圈定矿体的分布范围, 盐度小于 5 ‰ 者, 其成矿温度上限不高于 350, 应在 350~200 °C 之间; 盐度高者 (特别是在 20 ‰ 以上的), 成矿温度上限可以超过 350 °C, 在 350~



Cp—黄铜矿; Cb—方黄铜矿;
Bn—斑铜矿; Cr—铜蓝;
Cc—辉铜矿; Id—铁铜蓝;
Py—黄铁矿; Cu—自然铜;
Po—磁黄铁矿; Fe—自然铁

400℃之间也可以注意找矿。

此外,这个实验对今后进行硫化物溶解试验,也提供了一定的参考数据。

这个实验中的 SO_2 及 SO_4^{2-} 是由舒柏崇和区杏同志帮助测定的,在此表示感谢。

参 考 文 献

[1] 王玉荣等, 1979, 《成岩成矿实验研究》, 科学出版社, 18~26页

[2] 杨家琛等, 1980, 《地质与勘探》, 第12期

[3] 吴厚泽等, 1980, 《地质与勘探》, 第7期

[4] 徐克勤等, 1964, 《矿床学》, 地质出版社

[5] Ellis, A. J., et., 1970, 《Geochim. et Cosmochim. acta》

[6] Kennedy, G. C., et., 1962, 《American j. science》, V.260 No. 2

[7] Charles F. park, Jr et., 《Ore deposits》

[8] A. Rittmann, 1962, Interscience publishers a division of John Wiley & Sons New York London, 《Volcanoes and Their activity》

钾长—碱长花岗岩 与 稀 土 铈 钽 成 矿 的 关 系

广东省冶金地质935队 周瑞文

花岗岩型稀土、稀有元素矿床,与钾长—碱长花岗岩有着密切的成因联系,其成岩与成矿作用的统一性,即成矿专属性已为大量地质事实和成矿实验所证实。花岗岩的岩性和结构、构造特征,是岩浆成分和固结环境的反映,也是花岗岩矿化类型和强度的最本质、最直观的标志。运用岩矿鉴定手段,查明岩石的岩性特征,分析它们与某些矿产的内在联系,提供岩石的某些成矿信息,对于找矿实践和花岗岩的研究均具有重要意义。

主要造岩矿物含量及性状

内生金属矿床的形成,都与一定的岩石类型有着某种成因上的联系。利用已收集到的37份与稀土、铈钽矿化有关的岩石薄片鉴定资料,投影于1972年国际地质学会火成岩体系小组委员会推荐的分类图解(图1),发现所有的点均落入2区和3a区范围内,表明它们均属石英碱长石含量较高的钾长花岗岩和碱长花岗岩。稀土矿化岩石的平均成分投影点落于3a区右侧,但却靠近碱长花岗岩一侧,显然其岩石类型属于由钾长花岗岩向碱长花岗岩过渡的类型。钽矿化岩石的平均化学成分则属碱长花岗岩。投影点分布特征表明,钾长花岗岩中石英、碱长石含量较低的岩石与稀土矿化有关,而碱长花岗岩则与钽矿化密切相关。

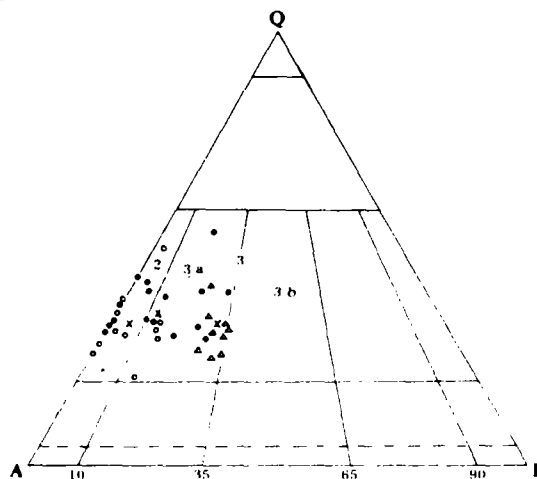


图1 稀土、铈钽花岗岩岩石类型分布图

2—碱长花岗岩; 3—花岗岩; 3a—钾长花岗岩; 3b—二长花岗岩; △—稀土矿化花岗岩及平均成分; ○—铈矿化花岗岩及平均成分; ●—钽矿化花岗岩及平均成分

研究花岗岩的岩性特征,是认识岩浆作用过程中成岩与成矿关系的根本途径之一,也是判别岩石矿化类型和强度的主要标志。稀土、铈钽矿化花岗岩的岩石类型虽然较相近,然而在主要造岩矿物组合、含量(表1)及性状等方面,都存在着明显的差异。由图2和图3可见,稀土矿化花岗岩不含钠长石;斜长石以更长石为主。云母