

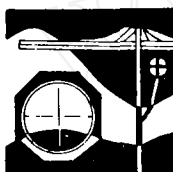
白银厂硫化物矿床形成的物理-化学 条件及矿床成因

岳 东 生

(中南工业大学)

通过估算矿区主要热力学参数、硫同位素等,并与日本黑矿进行对比,结合矿床地质条件分析,认为该矿床既具有同生特征,又存在后生性质,应属复生矿床,从而提出一个理想成矿过程。

关键词: 成矿温度; 成矿压力; 物质来源; 复生矿床



地质·矿床

关于白银厂硫化物矿床的成因,经过前人的长期研究,已经获得了可喜的进展。这不仅有利于矿床理论的发展,还有助于该矿区以及类似区域的找矿方向、成矿预测等问题的解决。

笔者在前人工作的基础上,试图通过估算成矿热液的主要热力学参数,结合矿床地质特征分析,以期对其成因有进一步的认识。众所周知,自然界的成矿作用是一个受热力学支配的自发过程,热力学函数的重要参数——温度、压力等又直接决定着成矿过程的方向和程度,而一切地质过程又都受到热力学定律的约束。所以,很有必要在白银厂矿区开展这方面的工作。

鉴于许多文献^[1,2,3]已对该区的矿床地质特征做过介绍,这里不再赘述。

矿区成矿温度特征

据该区矿石中矿物包裹体247个测温数据统计结果(表1)分析,发现以下特征:

①中南矿冶学院白银厂专题科研队成果报告,1984。

1. 因为矿石中黄铁矿占绝对优势,并以块状、细脉浸染状矿石为主,故可推知矿化主体的形成温度为300℃左右,变化于240~341℃,高于日本黑矿的形成温度200~250℃(T. Sato, 1977^[5])。

2. 从各矿石之间平均温度的差异来看,在同一矿化(例如块状矿的形成)过程中,其降温的基本顺序是:石英→磁铁矿→磁黄铁矿→黄铁矿→黄铜矿(黄铁矿)→闪锌矿(黄铜矿)→方铅矿,这和我们对该区主要矿物生成顺序的研究结果基本一致^①,并与矿物共生序数由大变小的变化序列大致吻合,仅磁铁矿与磁黄铁矿、黄铜矿与闪锌矿等的顺序略有颠倒。巴甫洛夫(1976)曾指出,在含有气态H₂S和H₂O的体系中,当温度大于300℃时,磁铁矿比铁的硫化物稳定;当温度降到300℃以下时,磁黄铁矿和黄铁矿共生组合必将代替磁铁矿而出现在体系中。所以,上述顺序的颠倒是合理的。

总之,矿区的矿化过程主要受温度控制(同时受其他因素影响),矿物的淀积过程基本上是一个降温过程。

3. 不同构造矿石的同一金属矿物——黄铁矿的平均温度也不相同,其中块状矿石

白银厂矿区某些矿物包裹体测温资料 表 1

矿物及矿 石构造	爆裂法(°C)		均一法(°C)		矿物共 生序 数 ^⑤
	变化范围	平均值	变化范围	平均值	
黄铁矿 (py)	块状	248~341	310		2.9
	细脉浸染状	240~324 ^③	302		
	脉状网脉状	304~347	332		
石英 (qz)	块状矿的	323~383	362	280~380	4
	围岩斑晶的			300±	
磁铁矿 (mt)	334~354	342			3.3
磁黄铁矿 (po)	290~370	331			3.7
黄铜矿 (cp)	292~318	306			2.4
闪锌矿 (sp)	274~315	298			1.7
方铅矿 (gn)	240~306	284			1.4

注：测温资料主要来自本校测温室，并收集了西安地研所、甘肃冶金地质三队、白银冶金研究所等单位个人的资料。

①未做压力校正；②矿体下盘强硅地带中的4个样品平均温度为321℃；③采用A.E.费尔斯曼(1957)的数据。

白银厂矿区硫同位素组成数据统计 表 2

矿 物	po	py	sp	cp	gn
$\delta^{34}S_A(\%)$	+5.4	+4.7	+4.4	+3.7	+2.6

资料来源：①中南矿冶学院地质系白银厂科研专题队，②甘冶地质三队，③甘肃白银公司，④西安地质矿产研究所等。

(简称块矿)与细脉浸染状矿石(简称浸染矿)的温差不大(仅8℃)，而脉状网脉状矿石(简称脉矿)却高出前二者22~30℃。这种差异也反映在硫同位素测温结果上。表2为矿区142个硫同位素的组成平均值，其大小顺序是： $\delta^{34}S_{py} > \delta^{34}S_{sp} > \delta^{34}S_{py} > \delta^{34}S_{cp} > \delta^{34}S_{gn}$ ，完全符合酒井和巴金斯等人提出的硫同位素平衡的淀积顺序。对3个硫化物

(py、sp、gn)硫同位素的3对差值(Δ_{A-B})的计算是： $\Delta^{34}S_{py-gn} = 4.7 - 2.6 = 2.1(\%)$ 、 $\Delta^{34}S_{py-sp} = 4.7 - 4.4 = 0.3(\%)$ 、 $\Delta^{34}S_{sp-gn} = 4.4 - 2.6 = 1.8(\%)$ ，其中

$$\Delta^{34}S_{py-gn} = \Delta^{34}S_{py-sp} + \Delta^{34}S_{sp-gn}$$

它又符合史密斯对3个硫化物中硫同位素达到完全平衡的3个 Δ 值的相应关系，因此可依据硫同位素平衡分馏函数方程

$$\Delta\delta^{34}S_{A-B} = AT^{-2}$$

白银厂矿区硫同位素 $\delta^{34}S\%$ 平衡温度计算结果 表 3

矿物对	块 状		浸 染 状		脉 状	
黄铁矿	+5.1	+4.5	+5.63	+4.3	+5.4	+5.2
黄铜矿	+3.7	+2.84	+3.19	+2.6	+4.2	+3.7
Δ 值	+1.4	+1.66	+1.44	+1.7	+1.2	+1.5
温度(°C)	310	262	302	257	354	293

备注：① $\delta^{34}S$ 系中南工业大学同位素分析室测定。

②A值取 0.69×10^3 (大本，1979)

来计算硫化物的形成温度。我们选择不同矿石类型中具有共生关系的黄铁矿、黄铜矿的 $\delta^{34}S$ 进行了计算(表3)，其结果与前述包裹体测温值十分近似。因此一般说来，脉矿的形成温度最高，其次是块矿，浸染矿最低，它们应属不同成矿时间的产物。但是，我们在折腰山矿床1775m水平4~10勘探线间矿体底板强硅化带中采取的细脉浸染型黄铁矿(共4个样品)，测得的温度(324℃)却高于块矿，又低于脉矿，它们可能属于“蚀变岩筒”内的产物。推测它们略早于(或近同时)块矿。

块矿内有粒级黄铁矿、层纹、条带构造等沉积特征，当为沉积产物。浸染矿的矿物集合体却沿前者的粒间或裂隙浸染、熔蚀、交代、充填，或胶结矿石和围岩碎块，它们应晚于块矿(或近于同时)。脉矿明显穿插

块矿和浸染矿,有时呈单独的大脉(如折腰山F₂断裂内的矿体)产出,多穿切围岩片理,脉旁常伴有较强的绿泥石化、硅化和绢云母化等蚀变,因此它们在三者中形成最晚,且不属变质成因的矿脉。三者的空间关系密切,矿化温度范围既有区别、又有重迭,硫同位素组成近似,且多为近于零的正值,与火山活动关系密切,所以具有共同的成因。

4. 如果要在一个有限的范围内富集成矿,除了其他控矿因素外,温度下降幅度大是一个关键条件。B.J.斯肯内尔(1979)认为,温度至少要下降20℃,事实上矿区同属块矿的石英与方铅矿间的温差达80℃之多,经常共生的黄铁矿、磁黄铁矿之间也有25℃的温差,说明矿区确实具有良好的降温条件。由于矿化活动是在海底火山活动环境里进行,推测其有效的降温途径可能是:(1)上升热液与冷的海水混合;(2)绝热降压效应。

在高倍镜下,笔者测定了块矿内闪锌矿与黄铜矿固溶体分解结构相邻两单体(空白带)的间距(y),其38组数据的平均值为0.00008mm;又用X光衍射法实测了闪锌矿的晶胞参数 $a_0=5.419$,求得闪锌矿中FeS的克分子百分数 $X_{FeS}^{FeS}=20.68$ (详见后述),并利用参考文献[4]的4、5两图求得该固溶体的形成温度 $T=588^{\circ}\text{C}$ (明显高出闪锌矿的爆裂温度),继而求得扩散系数 $D=10^{-14}\text{cm}^2/\text{s}$,再利用I.O.K.沃罗比耶夫(1985)提出的公式 $y/2=\sqrt{Dt}$ [4]求得该固溶体的分解时间 t 约为18.5天。在这样短的时间内要下降那么多的温度(至少是 280°C),如果不通过上述有效降温途径是难以实现的。矿区块矿内(浸染矿也一样)黄铁矿的粒度非常细小(可小至0.03mm),多呈他形,亦有呈胶体者,且多破碎。这些特征完全是矿液在迅速冷却、时而沸腾等条件下的产物。

矿床的成矿压力

根据矿区与黄铁矿、磁黄铁矿共生的闪锌矿5个单矿物(实在太少了!)化学分析结果②的平均值: $\text{S}31.2\%$ 、 $\text{Zn}55.84\%$ 、 $\text{Fe}12.57\%$,可求得闪锌矿中FeS的克分子百分数 $X_{FeS}^{FeS}=20.68$ 。依据闪锌矿、磁黄铁矿、黄铁矿的共生关系,还可以用 a_0 (5.419),按Bartton P.B.Jr.和Toulmin R.Ⅱ(1966)提出的方程式

$$a_0 = 5.4093 + 0.0005637$$

$$X_{FeS}^{FeS} - 0.000004107(X_{FeS}^{FeS})^2$$

可求得 X_{FeS}^{FeS} 亦为20.68,再利用S.D.Scott等提出的闪锌矿地质压力计(1973)

$$P = 42.30 - 32.10 \lg X_{FeS}^{FeS} \text{③}$$

P ——体系的压力,单位为kbar;

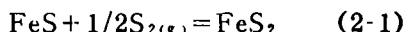
X_{FeS}^{FeS} ——闪锌矿中FeS的克分子百分数。该式为实验所得,在 $300\sim 600^{\circ}\text{C}$ 范围内适用。笔者用该式求得块矿的成矿压力为69.24bar。若按一般海水密度($1.03 \times 10^3 \text{kg}/\text{m}^3$)计算,它相当于686.2m深的水压。这一计算结果与矿区地质现象十分吻合,例如在矿区内外可见到细碧岩的枕状、杏仁状构造,夹有韵律层的酸性火山碎屑岩、含藻类化石的硅质岩、杂色泥质岩、薄层钙质岩等浅海产物。

与矿床密切伴生、产于细碧岩、石英角斑岩、石英角斑质凝灰岩中的含铁硅质岩,含 $\text{Fe}_2\text{O}_3 6.04\%$ 、 $\text{FeO} 0.68\%$ 〔2〕,计算其氧化率($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}^* = 6.04 \div 108 / (6.04 \times 0.9 + 0.68) \div 78$)为0.69④。将它投绘在特罗斯海相基性火山岩平均氧化率随深度变化的直方图上⑤,也可求得硅质岩的形成深度

② 中南工业大学中心分析。③ 巴顿(1966)和斯科特通过铁-锌-硫体系的实验发现,在 550°C (或 600°C)以下,与黄铁矿、磁黄铁矿共生的闪锌矿内FeS的含量差不多保持不变(不受温度变化的影响),这时体系的压力与FeS的克分子百分数的对数值呈正比(直线)关系,32.1和42.30分别是该直线的斜率和纵截距。

为640m,与上述海水的估算深度近似,说明块矿确系产于浅海。立美等(1972)推测释迦内黑矿形成的海水深度约为500m(相当于30~50atm)⑥,稍低于我们的估算值。

矿区脉矿内常见与黄铜矿共生的磁黄铁矿和黄铁矿,可用下式表达:



根据上式反应物、生成物的物—化参数(表4)和一般原理进行如下计算:

有关化学成分之物—化参数 表 4

化学式	克分子体积 $V^\circ(\text{cm}^3/\text{克分子})$	标准焓 $\Delta H^\circ(\text{cal}/\text{克分子})$	标准自由能 $\Delta G^\circ(\text{cal}/\text{克分子})$	标准熵 $S^\circ(\text{cal}/\text{克分子}\cdot^\circ\text{C})$
FeS	21.9	-34476.5	-24220*	16.1
1/2S ₂	12232.5	-15350	-9450	27.25
FeS ₂	23.9	-41000	-38300	12.7
Zn	9.162*	0*	0*	9.95
ZnS	23.83*	-49800	-48600	13.8

*系查《地球化学中的热力学》一书,其余系查《矿物学中的热力学方法》一书。

$$\Delta S^\circ_{\text{反应}} = 12.7 - (16.1 + 27.25) = -30.65(\text{cal}/\text{克分子}\cdot^\circ\text{C})$$

$$\Delta H^\circ_{\text{反应}} = -41000 - (-34476.5 - 15350) = 8826.5(\text{cal}/\text{克分子})$$

$$\Delta V^\circ_{\text{反应}} = 23.9 - (21.9 + 12232.5) = -12230.5(\text{cm}^3/\text{克分子})$$

$$\Delta G^\circ_{\text{反应}} = -38300 - (-24220 - 9450) = -4630(\text{cal}/\text{克分子})$$

$$\therefore \Delta G^\circ_{\text{反应}} = -1364 \lg K^\circ_{\text{反应}} \text{⑦}$$

$K^\circ_{\text{反应}}$ ——反应平衡常数($T=298\text{K}$)

$$\therefore \lg K^\circ_{\text{反应}} = \frac{-4630}{-1364} = 3.4,$$

为便于与块矿的成矿压力对比,设

$$T = 573\text{K}$$

$$\therefore \lg K^\circ_{\text{反应}} = \lg K^\circ_{\text{反应}} + \frac{\Delta H^\circ_{\text{反应}}}{1364} \left(\frac{T - T_0}{T} \right)$$

$$T_0 = 298\text{K}$$

$$\therefore \lg K^\circ_{\text{反应}} = 3.4 + \frac{8826}{1364} \times \frac{573 - 298}{573} = 6.5$$

利用范特荷夫等温式:

$$\Delta G^\circ_T = -RT \ln K$$

式中 R 为气体常数(1.987cal/mol), $T=573\text{K}$,将它们代入上式后可得:

$$\lg K^\circ_{\text{反应}} = -\frac{\Delta G^\circ_{573}}{2.303RT} =$$

$$-\frac{\Delta G^\circ_{573}}{2.303 \times 1.987 \times 573} = -\frac{\Delta G^\circ_{573}}{2622}$$

$$6.5 = -\frac{\Delta G^\circ_{573}}{2622}, \Delta G^\circ_{573} = -17043(\text{cal}/$$

克分子)

假设固相物质的克分子体积对于温度、压力都独立,则任何一个化学反应前后自由能变化可用下式求得:

$$\Delta G^\circ_T = (\Delta H^\circ_{\text{反应}} - T\Delta S^\circ_{\text{反应}}) + (\Delta V^\circ_{\text{反应}})(P - 1\text{atm}) \text{ (据孙宝田, 1984)}$$

将上述已知参数代入上式

$$-17043 = 8826.5 + 573 \times 30.65$$

$$-12230.5(P - 1)$$

$$P - 1\text{atm} = 3.55(\text{cal}/\text{cm}^3)$$

$$\therefore 1\text{cal}/\text{cm}^3 = 41.3\text{kgf}/\text{cm}^2, 1\text{kgf}$$

$$= 9.8\text{N}/\text{kgf},$$

$$1\text{Pa} = 1\text{N}/\text{m}^2, 1\text{bar} = 10^5\text{Pa}$$

$$= 0.9689\text{atm}$$

$$1\text{m}^2 = 10000\text{cm}^2, 1\text{atm} = 1.01\text{bar}$$

$$\therefore P - 1\text{atm} = 3.55 \times 41.3 \times 9.8 \times 1000$$

$$= 142.68\text{bar}$$

$$P = 142.68 + 1.01 = 143.69\text{bar}$$

若设想脉矿仍为海下产物,且海水深度与块矿形成时的水深相同,则二者之间的压力差是:

$$\Delta P = P - P_* = 143.69 - 69.24 = 74.45\text{bar}$$

④ 式中 Fe_2O_3 为岩石中 Fe_2O_3 的分子数, FeO^* 为岩石中的全铁分子数,其计算式为 $\text{FeO}^* = (\text{FeO重量}\% + \text{Fe}_2\text{O}_3\text{重量}\% \times 0.9) / \text{FeO的分子量}$,⑤《火山成矿作用》79页中的图2(b);

⑥ 《火山成矿作用》181页。

⑦ $\Delta G^\circ = -2.303RT \lg K$, $\therefore R = 1.987, T = 273^\circ\text{C} + 25^\circ\text{C} = 298\text{K}$

$$\therefore \Delta G^\circ = -2.303 \times 1.987 \times 298 \lg K = -1364 \lg K$$

按正常地压梯度 (275atm/km) 折算, ΔP 相当于 268m 厚的岩层压力, 是白银厂含矿火山岩组厚度的 1/5~1/8^⑧, 也就是说, 脉矿是在块矿形成后又沉积了约 268m 的火山物质后才开始矿化活动的, 因此它们在块矿周围产出, 限于含矿火山岩组内, 并引起围岩再次变质。

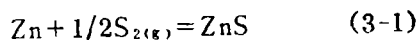
从 NaCl—H₂O 系统的蒸气压与温度的关系图^⑨中可以看出, 在 302~310℃ (块矿、浸染矿的黄铁矿爆裂温度的均值) 条件下, 饱和 NaCl 液体的蒸气压约为 68.5bar, 与块矿的成矿压力相当。由此可见, 当成矿流体到达海底附近时, 由于海水的“屏障”作用, 又因自身含盐度较高 (10.5~39%), 便自喷口流出, 并沿火山斜坡流向附近凹地, 甚至就聚集在喷口附近成矿。若蒸气压稍超出海水压力, 流体就会沸腾, 这就是矿区角砾、集块、层纹褶皱形成的主要原因; 在 350℃ (高于脉状黄铁矿的爆裂温度) 的条件下, 饱和 NaCl 流体的蒸气压上升为 120bar, 显然大大高于当时海水的压力, 却又明显低于脉矿的形成压力, 所以流体的动力不仅是热力, 可能还有岩浆作用、压力差等形成的驱动力。这种热流体若上升到海底, 将会发生强烈的喷发, 很难形成矿床, 事实上它们在海水和上覆岩层 (沉积物) 的双重压力阻止下, 形成了如今的脉矿。

应当指出, 块矿周围的浸染矿的形成温度较低 (275~302℃), 但是, 其下部硅化很强的网脉—浸染矿的形成温度却较高 (324℃)。我们采用前述方法也估算出了它们的成矿压力是 97.15bar, 若也减去海水的压力, 并折算为岩层的厚度是 100.5m, 与折腰山矿床矿体总厚度相近, 它们可能就是日本黑矿蚀变筒内的产物, 由于样品数量太少 (仅 4 个), 这个问题尚需深入研究。

成矿溶液的硫、氧逸度

鉴于矿区有闪锌矿而无自然锌的地质事

实, 可用下列化学方程表达:



用前述求平衡常数的方法, 据表 4 所列参数求得 (3-1) 式的 $\lg K_{\text{反应}}^T$ 为 16.6。平衡常数 K 还可由反应物及生成物活度商的形式

$$\left(K_{\text{反应}}^T = \frac{a_{\text{ZnS}}}{a_{\text{Zn}} \cdot a_{\text{S}_2}^{1/2}} \right) \text{来计算, 其中 Zn、ZnS 是}$$

固相, 活度为 1, 气相组份 S_2 的逸度在数值上与其活度相等, 故 $K_{\text{反应}}^T = 1/f_{\text{S}_2}^{1/2}$ 。两边取对数, $\lg K_{\text{反应}}^T = 1/2 \lg f_{\text{S}_2}$, $\lg f_{\text{S}_2} = -33.2$, 即在 $f_{\text{S}_2} > 10^{-33.2}$ 的条件下, ZnS 才能稳定存在而不产生金属锌。同法可求得 (2-1) 式平衡时的硫逸度为 10^{-13} , 这时 FeS 与 FeS₂ 才能稳定共存, 且同时满足生成 ZnS 的硫逸度要求。在 X_{FeS} 为 20.68, Fe 的原子分数为 47.5%, 温度为 300℃ 的条件下, 根据 Toulmin 和 Bartton 的 f_{S_2} — T 相图^⑩也可求得: $\lg f_{\text{S}_2} = -13$ 。若考虑硫化物以黄铁矿为主, 则可以认为它主要是在 $f_{\text{S}_2} = 10^{-13}$ 条件下生成的。Sato (1977) 求得日本小坂黑矿的硫逸度为 10^{-14} (200℃)^⑪, 略低于白银厂的硫逸度。

根据矿区包裹体成分和均一温度 (表 5), 按照矿物流体包裹体内 CO_2/CH_4 和 $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ 克分子比的 $\lg f_{\text{O}_2}$ — T 图解 (Patterson, 1981) 求得 $\lg f_{\text{O}_2}$ 范围为 -32.6~35.8, 平均值为 -34.5。Homma 获得日本古远部矿山黑矿形式时的氧逸度^⑫, 在 200℃ 时为 10^{-37} , 250℃ 时为 10^{-34} , 与白银厂的氧逸度近似。温度高于 300℃ 时, 由于 f_{O_2} 较高, 便形成了

⑧ 据中南冶金学院地质系白银厂专题科研队资料, 白银厂含矿火山岩组厚约 1350~2100m

⑨ 周树强等译, 1987, 《热液矿床地球化学》下册, 地质出版社, 65 页, 图 9-2。

⑩ 陈浩疏译, 1985, 《热液矿床地球化学》上册, 地质出版社, 405 页图 7-13, 399 页图 7-9。

⑪ 李文达等译, 1983, 《火山成矿作用》, 地质出版社, 182 页。

白银厂石英包裹体成分分析结果表

表 5

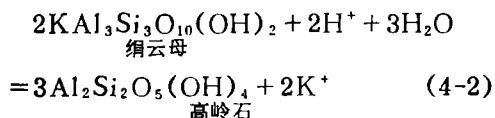
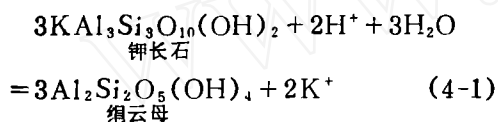
样 号	包裹体成分($\mu\text{g/g}$)					CO_2/CH_4	CO_2/H_2	均一温度
	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	CO_2	CH_4	H_2	K	(mol)	(mol)	($^{\circ}\text{C}$)
Bz19	2980	76	1.65	0.006	0.26	51466	16.8	280
Bh39	3100	52.8	1.52	0.006	0.21	57400	12.6	296
Bs38	3206	88.1	2.70	0.007	0.22	50600	11.8	328
平 均	3095.3	72.3	1.96	0.0063	0.23	53155	13.7	300

中南工业大学包体分析室分析。

黑矿中罕见的磁铁矿。

成矿溶液的pH值

矿区围岩绢云母化普遍,又可见到粘土化,故可采用钾长石—绢云母和绢云母—高岭石的稳定场来确定热液的pH值范围,其化学反应式为:



它们的平衡常数分别为: $K_1 = a_{\text{K}^+}/a_{\text{H}^+}^2$; $K_2 = a_{\text{K}^+}/a_{\text{H}^+}^2$, 取对数后得到

$$\text{pH}_1 = -\lg a_{\text{K}^+} + 1/2 \lg K_1 (\text{上限}) \quad (4-3)$$

$$\text{pH}_2 = -\lg a_{\text{K}^+} + 1/2 \lg K_2 (\text{下限}) \quad (4-4)$$

据大本等人(1970)的资料,在300 $^{\circ}\text{C}$ 时, $\lg K_1 = 7.82$ 、 $\lg K_2 = 5.44$ 。因为钾在成矿溶液中的浓度极稀,可视为稀溶液,而钾离子的活度(a_{K^+})可以用矿物流体包裹体成分中钾的摩尔浓度

$$\left(m_{\text{K}^+} = \frac{0.23/39}{3095} \times 1000 = 0.0019, \right.$$

钾的原子量为39, 3095 $\mu\text{g/g}$ 为包裹体内水

的重量)来代替,将有关的量代入(4-3)、

(4-4),可求得 $\text{pH}_1 = 6.63$ 、 $\text{pH}_2 = 5.44$ 。

这个结果与陈兰桂所测折腰山块矿脉石英内包裹体的pH值(6.45)^②十分近似,说明成

矿流体的pH值主要是处于绢云母的 稳定场边界。我们知道,在300 $^{\circ}\text{C}$ 时,中性水的 $\text{pH} = 5.70$,故可推断,矿区成矿溶液变化于弱酸性至弱碱性之间,矿化主要在弱碱性环境中进行。前人的大量实验证明,要想搬运氯、硫的金属络合物,必需具备弱酸性的流体,而大量的金属硫化物又只能在弱碱性环境中沉淀。矿区热液的pH值特征完全符合这一要求。引起pH值变化的主要原因可能是偏碱性的海水与矿液的混合。

成矿物质来源和成矿过程

关于矿区成矿物质来源的问题,目前仍是众说纷纭,归纳起来主要有两种意见:

(1) 宋志高等^{〔2〕}认为成矿物质来源于下部地壳或地幔;(2) 蒋心明等主张:“……块状硫化物矿床的硫化物,来自细菌在矿石沉淀的位置上对海水硫酸盐的还原作用。”^{〔3〕}

我们先从矿区内外酸性火山岩的含矿性分析。这些岩石Cu、Pb、Zn的平均含量均高于克拉克值(表6),尤其是在 π_3 内的含量更高些,表明它们可能成为矿化的物质基础之一。但是,不同元素(遗憾的是这里仅有3个元素)在距矿体不同位置上的含量变化各具特色,Pb、Zn在矿床围岩中的含量低于矿区围岩内的含量,却又高于外围同类岩石内的含量,出现了一个“近矿低槽”,表明小铁山矿床至少部分Pb、Zn可能直接来

② 中南矿冶学院地质系白银厂科研专题队的研究报告,1984。

白银厂地区酸性火山岩含矿性统计表

表 6

取样地段	岩 性	主要成矿元素的平均含量(%)			资料来源
		Cu	Pb	Zn	
小铁山矿床的围岩	石英角斑凝灰岩 (π_1) (80)*	0.027	0.049	0.031	中南矿冶学院地质系白银厂专题科研队
矿区内围岩	同上 (94)*	0.021	0.071	0.050	同 上
矿区外围的火山岩	第三组酸性火山岩 (105)	0.005	0.003	0.012	同 上
酸性火山岩的拉克值		0.002	0.002	0.006	维诺格拉多夫

* 括号内为统计样品的个数

自围岩。如果仅从厚约200m (含矿火山岩组的厚度)、长2000m (小铁山矿床的长度)、宽200m (较强蚀变的围岩宽度) 的酸性火山岩内提取0.022% (0.071~0.049) 的Pb、0.019% (0.050~0.031%) 的Zn, 是无法形成像小铁山这样规模 (仅甘冶地质六队1966年所交补充勘探报告, 混合矿加原生矿的矿石量就达1100万t) 的矿床的。Cu在围岩中的含量自矿体向外围不断降低, 表明含铜矿液主要是向外扩展、成矿物质沉淀量不断减少, 铜主要是来自上升的热液。总之, 矿液中的Pb、Zn可能有一部分来自矿床围岩, Cu却主要来自深部。

正如Orr (1974)^③指出的, 硫酸盐细菌还原作用最适宜的温度是30~45℃, 在较高的温度条件下还原速度剧减, 何况块矿不仅成矿温度较高, 而且有机炭的含量很低 (据孙忠和的资料为0.26%), 说明当时的海水不完全有利于细菌的生存和还原活动。矿区硫化物的 $\delta^{34}\text{S}$ 值沿矿物的沉淀顺序 (或沿沉积顺序向上) 具降低趋势 (见表2), 也不符合或不完全符合生物硫的同位素演化特征。因此, 将矿区硫化物的形成完全归结为细菌对海水硫酸盐的还原作用是值得商榷的。

现将矿区成矿热液、日本黑矿和海水的几个主要参数列于表7。从中不难看出它们的主要参数有些近似, 证明与海水确有成因联系, 但白银厂块矿是在温度、压力、氧逸度、盐度等较高的条件下形成的。

白银厂、日本黑矿和海水的物-化参数 表 7

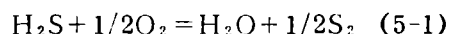
参 数	黑矿的成矿流体 (T.Sato, 1977)	白银厂的成矿流体 (块状矿)	海水
$T(^{\circ}\text{C})$	200~250	284~341	20~30
$P(\text{atm})$	30~50	67	1
$f_{\text{S}_2}(\text{atm})$	10^{-14}	10^{-13}	
$f_{\text{O}_2}(\text{atm})$	$10^{-34} \sim 10^{-37}$	$10^{-32.5} \sim 10^{-35.8}$	10^{-34} 8.0
pH	5.5 ± 0.5	$5.44 \sim 6.63$	
NaCl浓度(N)	$0.5 \sim 0.3$	$1.85 \sim 3.87$	0.5
ΣS 浓度(N)	$2 \times (10^{-3} \sim 10^{-2})$	$10^{-2.8} \sim 10^{-3}$	2×10^{-8}

成矿作用既有海水参加, 黑矿中常见的石膏层、重晶石却少见, 这可能是由于:

(1) 当时海水硫酸盐含量少; (2) 成矿温度较高, 在温度大于250℃时, 溶液中大部分 SO_4^{2-} 与炽热火山岩中的 Fe^{2+} 反应, 还原成了 H_2S 。

经宋志高等研究^[2], 小铁山矿床粗铅法年龄 (5.3亿年), 与矿体围岩 (石英角斑岩) 年龄 (5.22亿年)、缸沟斜长花岗岩年龄 (5.22亿年) 相当, 而铅同位素却为单阶段演化的正常铅, 既具有近似地幔铅的同位素特征, 又与矿区火山岩同生, 故可推断该矿床的铅可能来源于海洋地幔区 (这是主要的), 又来源于酸性火山岩 (这是次要的)。

据前述矿石特征和包裹体成分, 可推断矿区成矿热液与蒸气间存在有以下平衡反应:



其平衡常数可用下式表达:

$$\begin{aligned} \lg K = & 1/2 \lg f_{\text{S}_2} - (1/2 \lg f_{\text{O}_2} \\ & + \lg X_{\text{H}_2\text{S}} + \lg m_{\text{S}_2} \\ & + \lg r_{\text{H}_2\text{S}}) \quad (\text{据Ohmoto, 1972}) \end{aligned}$$

③ 周树强等译, 1987, 《热液矿床地球化学》下册, 146页

其中: K 为 (5-1) 式的平衡常数, 300℃ 时为 13.60; 硫逸度 (f_{S_2})、氧逸度 (f_{O_2}) 见表 7; r_{H_2S} 系 H_2S 的活度系数, 300℃ 时为 0.17 (离子强度为 1);

$$X_{H_2S} = \frac{m_{H_2S}}{m_{S_2}}$$

m_{H_2S} ——矿液中 H_2S 的摩尔浓度,

m_{S_2} ——矿液中总硫的摩尔浓度, 300℃ 时 $X_{H_2S} = 1$ 。

将上列数据代入 (5-1) 式, 求得该系统的总硫浓度 $m_{S_2} = -3$ 。再运用大本等所给公式:

1. $\delta^{34}S_{SP} = \delta^{34}S_{H_2S} + \Delta i_{H_2S}$ (闪锌矿对 H_2S 的硫同位素的富集系数, $\Delta i_{H_2S} = 0.3\%$)

$$\delta^{34}S_{SP} = +4.4\% \text{ (表 2)}$$

$$\delta^{34}S_{H_2S} = \delta^{34}S_{SP} - \Delta i_{H_2S} = +4.4 - 0.3 = +4.1(\%)$$

$$2. \delta^{34}S_{SS} = \sum \delta^{34}S_{H_2S} \cdot X_{H_2S}$$

式中 $\delta^{34}S_{SS}$ 为系统的总硫同位素组成。

$$\delta^{34}S_{SS} = +4.1 \times 1 = 4.1(\%)$$

总之, 矿区的硫化物的硫同位素组成具有变化范围窄 (+3~+7%之间), 系统的总硫同位素组成为接近零的正值等特征, 又有少量海水硫同位素参与 (陈文森报道在矿区 187 件硫同位素数据中仅有 7 件 $\delta^{34}S$ 为负值), 故总硫同位素值略偏离陨石硫的同位素值。所以, 该区成矿物质主要来源于下部地壳或地幔, 因而矿床总与酸性火山岩密切共生。

综上所述, 并参考前人成果, 现将白银厂硫化物矿床的成矿过程概略归纳如下:

1. 经深部岩浆充分分异形成的热液与下渗海水汇合形成上升热液, 它们在上升途中, 在靠近海底的沉积岩或沉积物中活动、溶蚀交代围岩 (或沉积物), 形成“蚀变岩筒”, 并有细脉浸染状硫化物形成。

2. 喷溢至海底附近的热流体与冷的海水混合, 形成矿化“重液”, 在喷口旁或沿火山斜坡流入附近洼地沉淀, 形成层状块矿; 较轻的热流体 (包括卸载一部分物质的热流体) 漫流、扩散到块矿周围的沉积物或海水中, 由于物—化等条件的变化, 引起金属硫化物的析出, 形成块矿周围的浸染矿。

3. 块矿、浸染矿等形成后, 伴随补充侵入体 (钠长斑岩、辉绿岩等次火山岩体) 上升的矿液, 充填、交代早期矿床和围岩, 形成硫化物脉矿。它们的活动对早期矿化有改造作用, 有可能破坏已有矿体。

4. 变质热液再次对矿床进行改造、富化 (仅据前人意见, 这个问题尚待深入研究)。

笔者引用了许多学者的观点、资料和公式, 在工作中曾得到甘冶地质三队、白银公司、我校白银厂科研专题队、中心分析室等的大力支持, 特致谢意。

参 考 文 献

- [1] 宋叔和, 地质学报, 1955, 35 卷, 第 1 期。
- [2] 宋志高, 地质论评, 1982, 28 卷, 第 4 期。
- [3] 蒋心明等, 地质与勘探, 1987, 第 9 期。
- [4] 李义尧, 地质与勘探, 1988, 第 1 期。
- [5] 刘云从等, 《矿床学参考书》(上册), 地质出版社, 1985 年。
- [6] 孙宝田, 地质与勘探, 1984, 第 12 期。

Metallogenic Physicochemical Conditions and Origin of the Baiyinchang Sulfide Deposit

Yue Donhshen

Based on the major thermodynamic parameters and sulfur isotope compositions estimated for the mining district, and by a comparison with kuroko deposits in Japan and an analysis of the local geological setting of the deposit, it is considered that the Baiyinchang sulfide deposit has both syngenetic and epigenetic origins. It is a polygenetic deposit. An ideal metallogenic process for the deposit is put forward by the author.