

浙江地开石粘土矿床热液 蚀变的地球化学研究

徐步台 泮建强 吴六汀 陈成业

(浙江省地质矿产研究所)

(北京大学地质学系)

内容提要: 本文根据浙江一些典型地开石粘土矿床的化学成分和氢、氧同位素组成等资料,探讨了热液蚀变体系的地球化学特征及其演化过程。着重指出热液流体为来源于中生代大气降水,并在300℃较高温度下与周围岩石发生了同位素交换的循环地热水;然后,在250—100℃的中低温阶段,由该交换后的热液流体蚀变交代酸性火山岩而形成地开石粘土。

关键词: 粘土矿床 地开石 热液体系 地球化学 浙江

地开石属高岭石族的粘土矿物之一,大多为热液蚀变的产物。地开石粘土系指其矿物成分以地开石为主,含少量高岭石及其它蚀变矿物。近些年,浙江发现了多处较纯的优质地开石粘土矿床,并已开发应用和出口创汇,取得了很好的经济效益,成为省内继膨润土矿之后又一新的重要粘土矿产资源。

浙江地开石粘土矿床主要赋存于晚侏罗世中酸性、酸性火山碎屑岩和熔岩中,以往,一般认为它与“火山作用”有密切的成因联系,是“火山热液”蚀变的产物。但对其成矿地球化学特征及蚀变矿化过程尚未见有较深入的研究。本文旨在通过热液蚀变的化学成分和氢、氧同位素组成特征研究,从地球化学角度探讨浙东南火山岩区一些典型地开石粘土矿床的成因机理。

一、矿床地质和矿石组分

浙东南中生代构造-岩浆活化带,广泛发育晚侏罗世—白垩纪火山岩系,而地开石粘土则主要产于晚侏罗世磨石山群中酸性、酸性火山岩层,并与构造断裂和火山管道密切相关。例如,松阳峰岙岩矿区几条断裂带内两侧均有不同程度的硅化、绢云母化、叶腊石化和地开石化、地开石粘土矿床即在断裂带强烈地开石化部位。仙居岭梅地开石粘土产于隐爆角砾岩筒,角砾普遍矿化;大洪地开石粘土也认为是热液交代火山管道相角砾流纹岩、球泡流纹岩的产物。

表1为浙江地开石粘土矿床地质和矿石组分简表,现将其主要特征归纳如下:

1. 含矿地层为晚侏罗世火山岩,主要岩性有流纹质凝灰岩、流纹岩和流纹斑岩等。
2. 断裂、火山管道既普遍成为热液流经空间的导矿构造,有时也是地开石粘土的容矿构造。

表1 浙江地开石粘土矿床地质和矿石组分简表

Table 1. Geological setting and ore composition of dickite clay deposits in Zhejiang Province

矿床	层位	含矿岩石	控(容)矿构造	蚀变类型	矿体产状	矿石结构	主要矿物
松阳峰岫岩	J ₃ ^d	玻屑凝灰岩, 流纹质熔结凝灰岩	断裂	硅化 绢云母化 叶腊石化	似层状 透镜状	显微鳞片 变晶结构	地开石, 少量高岭石及石英、绢云母
仙居大洪	J ₃ ^d	角砾球泡流纹岩	火山管道	硅化 绢云母化 叶腊石化 黄铁矿化	似层状 透镜状	显微鳞片 变晶结构	地开石、高岭石、石英、绢云母、赤铁矿
仙居岭梅	J ₃ ^c	角砾流纹斑岩、晶玻屑凝灰岩	火山管道	硅化 绢云母化 叶腊石化 黄铁矿化	似层状	显微鳞片 变晶结构	地开石、高岭石、石英、绢云母
天台宝华山	J ₃ ^c	沉凝灰岩夹安山质晶砾凝灰岩	断裂	硅化 绢云母化 明矾石化 黄铁矿化	团块状	显微鳞片 变晶结构	地开石、高岭石、石英、绢云母
诸暨上京	J ₃ ^a	含晶玻屑凝灰岩	断裂	硅化 绢云母化 叶腊石化	层状	显微鳞片 变晶结构	地开石、高岭石、石英、绢云母

3. 地开石成矿同时伴随有强烈的硅化、绢云母化、叶腊石化及明矾石化和黄铁矿化。这些蚀变作用具有明显的垂向分带性(自下而上): 明矾石、黄铁矿—叶腊石—地开石(高岭石)—绢云母、次生石英岩。

4. 矿体一般呈似层状、透镜体及团块状。矿石均具显微鳞片变晶结构, 主要矿物组分为地开石、石英及高岭石, 还有少量云母类、含铁类矿物。除仙居大洪外, 地开石粘土的Fe₂O₃含量都较低, 矿物结构同晶置换量少, 结晶度和有序度高。

二、热液蚀变的化学成分特征

形成地开石粘土的原岩都是富含铝硅质的岩石, 如流纹岩、流纹质熔结凝灰岩及含晶、玻屑凝灰岩等。其矿化也就是在热水流体作用下富铝硅矿物发生蚀变作用的结果。

Nesbitt和Young (1982) 曾利用化学成分计算CIA值

(即CIA = $\left[\frac{Al_2O_3}{Al_2O_3 + CaO + Na_2O + K_2O} \right] \times 100$) 来研究岩石在风化过程中的蚀变强度^[5]。该判别方法对形成地开石粘土, 即从原岩到蚀变岩再到矿石这一热液蚀变过程研究也是很有意义的。表2列出了天台宝华山和仙居大洪两个地开石粘土矿床, 共计15件岩石、矿石样品的化学分析数据及CIA计算值。显而易见, 随蚀变作用增强, CIA值相对增大, 特别是CIA值更

表 2 天台宝华山、仙居大洪地开石粘土矿床化学成分 (%)

Table 2. Chemical composition of the Baohuashan and the Bahong dickite clay deposits

矿床	样品	序号①	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	烧失量	CIA	$\overline{\text{CIA}}$
天台宝华山	原岩	1	81.92	0.18	9.95	4.28	0.20	/	0.01	0.01	0.05	0.13	2.75	98.13	79.00
		2	69.45	0.25	15.19	1.33	0.83	0.08	0.35	1.23	4.73	4.22	1.69	59.87	
	蚀变岩石	3	74.66	0.35	17.15	0.70	/	/	0.02	0.03	0.38	/	6.28	97.66	98.60
		4	65.39	0.10	24.09	0.18	/	/	0.04	0.07	0.23	/	9.07	98.77	
		5	69.24	0.09	22.38	0.24	/	/	0.02	0.02	0.12	/	7.89	99.38	
	矿	6	52.78	0.10	33.55	0.42	/	/	0.04	0.11	0.17	0.04	12.62	99.06	99.36
	石	7	46.38	0.33	38.73	0.09	/	/	/	0.22	/	/	13.87	99.43	
		8	50.05	0.20	35.46	0.19	/	/	0.20	0.07	0.01	0.07	13.08	99.58	
仙居大洪	原岩	9	82.75	0.15	9.76	0.73	0.55	0.03	0.38	0.07	0.14	2.85	1.92	76.13	82.38
		10	82.61	0.10	10.78	0.35	0.55	0.01	0.30	0.29	0.07	1.89	2.51	82.73	
		11	84.93	0.07	9.11	0.71	0.35	/	0.18	0.11	0.03	1.07	2.88	88.28	
	矿	12	46.47	0.20	38.35	0.25	0.15	0.27	0.15	0.26	0.06	0.18	13.55	98.71	99.10
	石	13	44.68	0.30	39.09	1.23	/	/	0.05	0.21	0.17	0.07	14.03	98.86	
		14	45.53	0.24	38.87	0.88	/	/	0.05	0.06	0.01	0.03	13.96	99.74	

①1.流纹岩; 2.凝灰岩; 3,4,5.地开石化蚀变岩; 6,7,8,12,13,14.地开石粘土; 9,10,11.球泡流纹岩

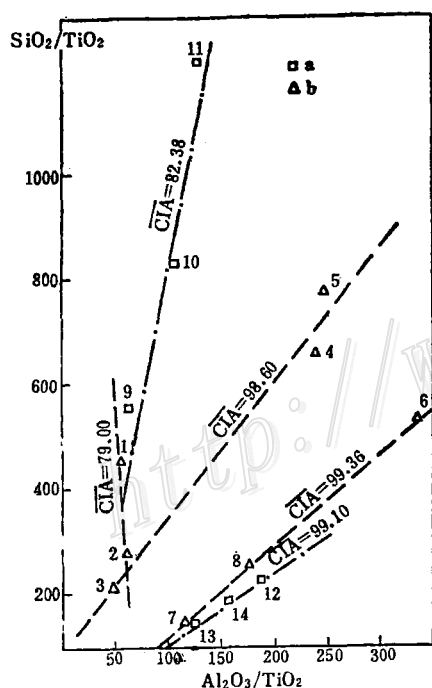


图 1 天台宝华山和仙居大洪地开石粘土矿床 SiO₂/TiO₂-Al₂O₃/TiO₂ 相关图

(数字1—14为表2中样品序号)

a—仙居大洪; b—天台宝华山

Fig. 1. SiO₂/TiO₂ versus Al₂O₃/TiO₂ correlogram of the Baohuashan and the Dahong dickite clay deposit.

(Numerals refer to serial number of samples in Table 2.)

a—Dahong of Xianju; b—Baohuashan of Tiantai.

为清楚, 如天台宝华山原岩为79.00, 蚀变岩增至98.60, 而矿石则高达99.36。

Soma和Seyama (1986) 用 SiO₂/TiO₂-Al₂O₃/TiO₂ 等图解研究了酸性凝灰岩的蚀变交

代化学过程,有效地阐明了火山岩与成矿之间的密切关系^[6]。图1为表2中两个地开石粘土矿床分析数据计算绘制的 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 相关图。其中,原岩、蚀变岩及矿石的各组样品分别呈一线性分布,且各线具有不同的斜率。这种有规律的线性分布及其斜率变化,正是反映了从原岩到矿石的蚀变矿化过程。此外, $\overline{\text{CIA}}$ 值与线斜率的变化具有很好的负相关性,同样表明了上述矿化过程。

综上所述, CIA 值及 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 线性分布的有规律变化,表明地开石粘土是富铝硅质火山岩在热液流体的长期作用下,原岩发生强烈蚀变矿化所形成的。

三、热液蚀变的同位素组成特征

Murray和Janssen (1984) 根据世界各地不同成因高岭土矿床的氧同位素资料^[7],得出热液蚀变高岭土的 $\delta^{18}\text{O}$ 值较低,大致为2—14‰;地表风化高岭土具有中等值,大多在15—19‰;而沉积高岭土则普遍较高,其范围为19—23‰。因此,高岭土的氧同位素组成反映了形成条件的差异,从而可作为不同成因高岭土矿床的判别依据。郑淑蕙等(1985)曾对我国主要高岭土矿床利用氢和氧同位素组成及 $\delta\text{D}\text{-}\delta^{18}\text{O}$ 相关关系,确定其不同成因类型特征及成

表 3 浙江地开石粘土矿床氢和氧同位素组成

Table 3. Hydrogen and oxygen isotopic composition of dickite clay deposits in Zhejiang Province

矿 床	样 品 号	$\delta\text{D}(\text{‰})$	$\delta^{18}\text{O}(\text{‰})$	资料来源
松阳峰岩	ZF-1	-58	4.6	徐步台和邵益生 (1986)
	ZF-2	-74	4.6	
	ZF-3	-57	3.9	
仙居大洪	ZX-1	-67	9.1	
	ZX-2	-69	5.1	
仙居岭梅	SD-2	(-62) ^①	7.3	本 文
椒江鱼山	JD-5	(-62) ^①	9.3	
天台宝华山	TD-3	-56	9.6	杨文宗等 (1989)
	BHS-4	-62	7.2	
	BHS-13	-58	13.8	
青田北山	BS-1	-65	6.5	黄土葆和赵连才(1988)
	BS-2	-58	6.1	
	北山-23	-63	8.6	本 文
	QD-1	-54	7.1	
上虞梁岙	La-5	-63	9.9	杨文宗等 (1989)
	La-9	-61	12.1	
临安玉岩山 ^②	CD-4	(-62) ^①	4.5	本 文

①括号内数字为已知样品的平均 δD 值; ②为浙西北的地开石粘土矿床

矿流体来源^[1]。

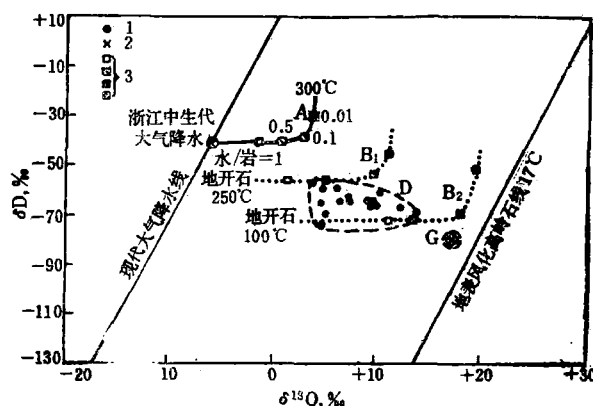


图2 浙江地开石粘土矿床 $\delta D-\delta^{18}O$ 相关图

A线代表浙江中生代大气降水与火山岩在300°C温度时不同水/岩比条件下交换平衡热水的同位素组成变化曲线；B₁和B₂线分别代表在250°C和100°C温度下由这种交换平衡热水蚀变形成地开石的同位素组成变化曲线；D区域代表本文地开石粘土矿床的分布范围；G区域代表该区一些地表风化高岭土矿床的分布范围（据徐步台和邵益生，1986）。浙江中生代大气降水的同位素组成引用徐步台和邵益生（1986）的资料

1—地开石粘土；2—风化高岭土；3—水/岩比分别为1、0.5、0.1及0.01的对应点

Fig. 2. δD versus $\delta^{18}O$ correlogram for dickite clay deposits in Zhejiang Province.

1—Dickite clay; 2—Weathered kaolin; 3—Points corresponding respectively to water/rock ratios of 1, 0.5, 0.1 and 0.01.

粘土的蚀变矿化流体源及其同位素组成变化，我们应用了水—岩石同位素交换作用的基本原理和方法^[3]。首先，根据一些有关资料综合考虑，合理选取浙江中生代大气降水的 δD 为-40‰和 $\delta^{18}O$ 为-6.3‰；火山岩的 δD 为-70‰， $\delta^{18}O$ 为+7‰及含水矿物为5%。然后，在图2中计算绘制出中生代大气降水与火山岩之间于300°C温度时不同水/岩比条件下，发生交换平衡热水流体的同位素组成变化曲线（A线）。接着，根据Taylor（1974）的高岭石—水之间氢和氧同位素分馏曲线^[4]，分别计算绘制出在250°C和100°C温度下，与这种交换平衡热水流体共存的地开石矿物同位素组成变化曲线（B₁和B₂线）。由此可见，所有的地开石粘土基本上都落在这两条地开石矿物的包络线范围内（图2），表明形成地开石粘土的原始水介质是当地中生代大气降水，而它在300°C较高温度下经过与火山岩同位素交换平衡后，成为发生蚀变矿化的地下循环热液流体。其地开石粘土的形成温度大致在100—250°C，该温度范围与Murray和Yuan（1989）认为地开石矿物的形成温度约为100—400°C之间^[5]，以及任磊夫曾指出该区温州某些金属矿床中地开石化蚀变温度约为150—200°C^①，都是相一致的。此外，据杨文宗等对该区少数矿床的矿物包裹体均一温度测定为170—260°C^②，也是大体在上述温度范围内。图2中还可看出，地开石粘土矿床的蚀变热液流体都相当于在水/岩比为>0.1时交换平衡热水，且大多为≥0.5，这比一般金属矿床的成矿热液流体其水/岩比仅为

为了判别浙江地开石粘土矿床中蚀变热液体系演化特征及其成矿条件，我们选取了浙东南火山岩区7个主要地开石粘土矿床（还有一个浙西北的矿床），测定和收集了17个精选地开石粘土样品的氢和氧同位素组成。表3中列出了全部 δD 和 $\delta^{18}O$ 值。所有地开石粘土的 $\delta^{18}O$ 值在3.9—13.8‰之间，皆处于上述热液蚀变成因的高岭土范围内。同时，据徐步台和邵益生（1986）的资料^[2]，该区一些地表风化成因高岭土的 $\delta^{18}O$ 值为16.1—16.7‰，它们明显不同于所研究的地开石粘土的氧同位素组成。

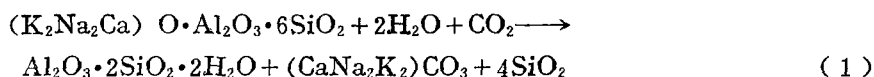
图2为浙江地开石粘土和地表风化高岭土的 $\delta D-\delta^{18}O$ 相关图。前者分布在大气降水线与地表风化高岭石线之间，而后者则趋近于地表风化高岭石线。为了确定地开石

① 任磊夫，1982，粘土矿物及其研究方法；② 杨文宗等，1989，浙东南主要非金属矿产成矿规律研究报告

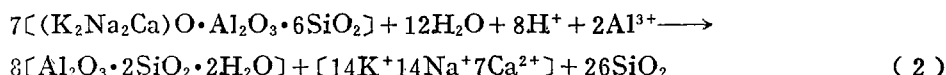
0.1—0.01要大得多。由此正说明在岩石中长石类矿物发生水合作用形成含水粘土矿物时,需要具有较充分的水介质环境。此外,图2中地开石粘土和风化高岭土的分布特征是,前者分散,范围宽;后者则密集,范围窄。这种明显的分布差异就在于蚀变地开石是在较大的温度范围以及不同水/岩比的交换热水流体中形成的,因此它们具有较宽的氢、氧同位素组成变化范围。而风化高岭石则是在该区近似一致的中生代地表温度和古大气降水流体中形成的,其氢、氧同位素组成变化理应较小。

四、地开石粘土的形成机理

地表风化环境,一般认为高岭石族粘土矿物是由长石类矿物通过 H_2O 、 CO_2 介质作用下改造而成的,如下式(1):



然而,热液蚀变环境,据实验研究资料表明,它的介质条件发生了改变,高岭石族粘土矿物如地开石是按式(2)在微酸性介质中形成的:



假定上式(2)的平衡常数为 K , 即可得下式(3):

$$\log K = 2\log \frac{[\text{SiO}_2]^{13}}{[\text{H}_2\text{O}]^6} + 2\log \frac{[\text{K}^+]^7}{[\text{H}^+]^4[\text{Al}^{3+}]} \text{ 或 } 2\log \frac{[\text{Na}^+]^7}{[\text{H}^+]^4[\text{Al}^{3+}]} + \log \frac{[\text{Ca}^{2+}]^7}{[\text{H}^+]^8[\text{Al}^{3+}]^2} \quad (3)$$

由此可见, $[\text{SiO}_2]/[\text{H}_2\text{O}]$ 与 $[\text{K}^+]/[\text{H}^+][\text{Al}^{3+}]$ 或 $[\text{Na}^+]/[\text{H}^+][\text{Al}^{3+}]$ 、 $[\text{Ca}^{2+}]/[\text{H}^+][\text{Al}^{3+}]$ 之间呈线性关系。

因此,当长石类矿物处于富含水介质、铝离子以及保持微酸性的环境中,则上列式(2)反应向右方进行,动态平衡维持在式(3)的线性上。此反应随着矿质析出殆尽或(和)微酸性环境消失而终止。由此表明,热液蚀变介质及其物理化学条件是地开石粘土形成的重要因素。据上述对浙江地开石粘土矿床热液蚀变化学成分和氢、氧同位素组成特征研究,它们的介质是来源充分的大气降水环流地热水;其矿质是这种环流热水流经周围火山岩汲取而来的;地开石粘土的矿化作用发生在250—100℃的中低温微酸性环境中。

最后,从已有的矿床地质和地球化学资料,我们对浙江地开石粘土的成矿热液体系的演化过程作一简要的概括:在火山喷发物质堆积后,火山通道、断裂等构造为大气降水渗流循环提供了有利空间。早期,较高温($>400^\circ\text{C}$)的气水作用阶段,在酸性偏还原环境下火山喷气 S_2 开始与水作用形成 H_2SO_4 , 并交代淋滤火山岩汲取成矿物质。随后,形成黄铁矿、明矾石及叶腊石等酸性高硫蚀变矿物。晚期,循环热液向围岩逐渐扩散热量,温度下降(250—100℃),并消耗 H^+ 使 pH 升高,转化为微酸性氧化环境。于是,这种富含水和铝离子的微酸性成矿热液蚀变交代酸性火山岩,形成了地开石及少量高岭石。与此同时,由于 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 SiO_2 等的带出而伴随有硅化、绢云母化等蚀变,而随着热液流体的向上环流,则这些蚀变大多发生在地开石粘土的上部岩石。上述地开石粘土的成矿热液体系的演化过程与实际矿床所见的在垂向上蚀变分带现象是相吻合的。

参 考 文 献

- [1] 郑淑惠、邵益生、徐步台 1985 中国高岭土矿物的氢氧稳定同位素研究 国际交流地质学论文集(3) 第213—222页 地质出版社
- [2] 徐步台、邵益生 1986 浙江高岭土矿床中氢氧同位素的研究 地质科学 第1期 第90—96页
- [3] 徐步台 1990 水—岩石同位素交换作用及其对成矿流体源的判别应用 地质地球化学 第4期 第30—32页
- [4] 丁梯平 1980 氢氧同位素地球化学 第50—51页 地质出版社
- [5] Taylor, S. R. and McLennan, S. M., 1985, The Continental Crust; its Composition and Evolution, Blackwell Scientific Publications, p. 13—14.
- [6] Some, M. and Seyama, H., 1986, Chemical aspect of alteration of acidic tuffs and their application to siliceous deposit, Chem. Geol., Vol. 55, p. 61—76.
- [7] Murray, H. H. and Janssen, J., 1984, Oxygen isotopes—Indicators of kaolin genesis?, Proceedings of the 27th International Geological Congress, Vol. 15, p. 287—305.
- [8] Murray, H. H. and Yuan, J., 1989, A versatile industrial mineral, Proceedings of the 2th World Congress on Nonmetallic Minerals, Vol. I, p. 142—151.

GEOCHEMICAL STUDY ON HYDROTHERMAL ALTERATIONS OF DICKITE DEPOSITS IN ZHEJIANG PROVINCE

Xu Butai, Pan Jianqiang and Wu Luting

(Zhejiang Institute of Geology and Mineral Resources, Hangzhou, Zhejiang Province)

Chen Chengye

(Department of Geology, Beijing University, Beijing)

Abstract

Based on chemical composition and hydrogen and oxygen isotopic data of dickite deposits in Zhejiang Province, this paper discusses geochemical characteristics and evolutionary process of their hydrothermal alteration system. CIA calculations and $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ diagrams reveal the existence of regular variation in major ore-forming chemical composition from host rock through altered rock to dickite, suggesting that dickite was formed by intense hydrothermal alteration of acid volcanic rocks. From the variation curves of isotopic composition for isotope exchange equilibrium water between water and wall rock as well as its equilibrium mineral, it is known that hydrothermal fluids for alteration came from Mesozoic meteoric water, that cyclic geothermal water underwent isotopic exchange at higher temperature of 300°C, and dickite was formed through alteration by such cyclic geothermal water at mesothermal-epithermal stage of 250–100°C. From these data combined with ore deposit geology and alteration zoning, this paper makes a brief description of the hydrothermally evolutionary process from the pyritization-alunitization-pyrophyllitization system in an acid-slightly reducing environment through dickite (kaolinite) clayization to sericitization and silicification in a weakly acid-oxidizing environment.