

川西呷村黑矿型多金属矿床成矿流体化学和热演化历史与成矿过程

侯增谦

(地质矿产部矿床地质研究所)

内容提要: 川西呷村含金富银多金属矿床是典型的黑矿型 Zn-Pb-Cu-Ag 矿床, 其形成于与岛弧裂陷相伴的“双峰式”火山活动末期, 产于岛弧裂谷带内的酸性火山岩系中。矿床由下部网脉状矿和上部块状矿组成, 具“双层结构”金属分带和蚀变分带特征, 矿体与喷气岩-喷气沉积岩密切伴生。成矿作用可分为四个阶段, 每一阶段均形成特定的矿物共生组合。本文在已往研究基础上, 拟就成矿流体的化学成分和热演变历史, 探讨矿床金属分带、蚀变分带机理和成矿作用过程。

主题词: 黑矿型矿床 热演化 流体化学 成矿作用过程

川西呷村含金富银多金属 (Zn-Pb-Cu) 矿床产于“三江” (金沙江、怒江、澜沧江) 地区义敦岛弧带上^[1-3], 是赠科—乡城火山成矿带内的典型矿床, 为“黑矿型” (kuroko) 火山成因块状硫化物 (VMS) 矿床。该矿床的地质特征及成矿条件已有论文述及^[1-5], 本文拟就成矿流体的化学成分和热演变历史, 探讨矿床金属分带和矿化蚀变机理及成矿过程。

一、呷村黑矿型VMS矿床基本地质特征

成矿构造背景: 呷村VMS矿床产于“三江”义敦张性岛弧带中的岛弧裂谷或弧间裂谷带内^[1,4,6]。成矿作用发生于岛弧裂谷作用阶段, 而非造弧阶段。据研究, 义敦岛弧经历了张压交替、降 (断陷) 升 (造弧) 更迭的复杂演变历史和特有的岛弧裂谷作用, 从而为呷村矿床提供了“黑烟囱”式硫化物矿床成矿条件, 诸如高热流、深海条件下的火山活动与热液活动及复杂的古海底地形条件^[1,4,6]。

层位优越性: 呷村矿床与赠科—乡城火山成矿带内的其它VMS矿床均显示“层控”特点, 在区域地层中有着固定的层位, 位于呷村组 ($T_3^{2-2}ga$) 中段“双峰”式火山岩 (玄武岩-流纹岩)-沉积岩系中。矿体主体产于流纹质火山岩系上部和顶部, 并被白云质灰岩和板岩整合覆盖。反映矿化发生于海相酸性火山活动末期, 成矿作用与双峰式火山活动密切相关。

含矿岩系与喷气沉积岩: 流纹岩系为含矿岩系, 有3个喷发-沉积亚旋回, 矿产主要产于第三亚旋回流纹质火山岩系上部的火山-碎屑岩中。喷气岩和喷气沉积岩主要分布于火山岩系顶部, 覆于块状或透镜状矿体之上, 自下而上依次为重晶石岩、硅质岩、菱铁矿岩和白云岩, 局部出现碧玉岩等。反映了火山岩-喷气岩-矿体的“三位一体”特征。

矿床结构与金属分带: 矿床由下部网脉状矿 (硅质矿) 和上部块状矿组成, 具“双层结构”特征, 并显示明显的金属分带 (图1)。

网脉状矿 (硅质矿) 产于流纹质火山岩系中, 以铅锌矿为主, 并具金属分带。自矿体边部至中央, 铅锌矿递变为铜铅锌矿; 自下部向上部, 黄铁矿石递变为铜铅锌矿。它们系成矿流体在热液活动通道 (补给带) 结晶沉淀产物^[1,4,5]。

块状矿产于流纹质火山岩系顶部, 直接覆盖于下部筒状网脉矿之上。以铅锌矿石或银铜铅锌矿石为主, 具明显的金属分带: 下“黄”上“黑”。似黄矿主要由黄铁矿及少许闪锌矿、黄铜矿组成; 黑矿则主

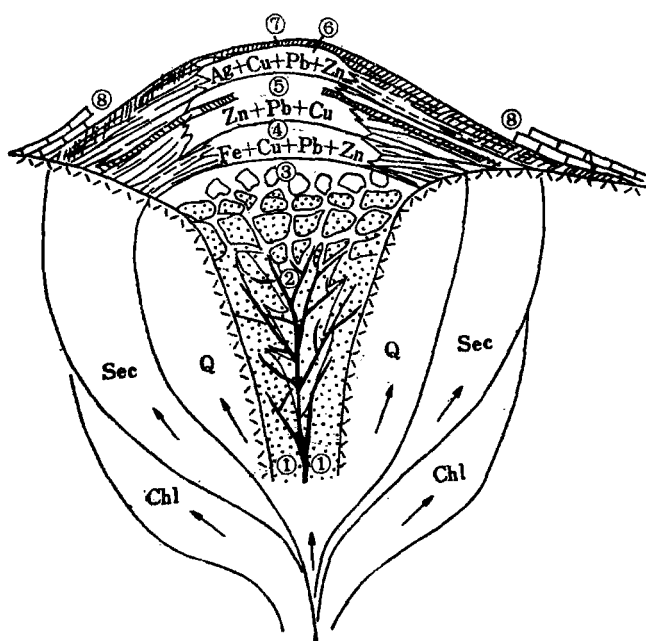


图 1 呷村矿床金属分带与蚀变分带示意图

①—网脉状铅锌矿，中心为黄铁矿；②—网脉状铜铅锌矿；③—角砾状或碎屑状矿石；④—块状黄铁矿和铜铅锌矿；⑤—块状铅锌矿；⑥—块状银铅锌矿；⑦—重晶石岩层；⑧—顶板为灰岩、白云岩、硅质岩等；Chl—绿泥石-绢云母化带；Sec—绢云母化-硅化带；Q—硅化带；箭头代表流体运动方向；蚀变岩原岩为流纹质火山岩

Fig.1. Sketch diagram showing metallic and alteration zoning of the Gacun deposit.

①—Network lead-zinc ore with pyrite at the centers; ②—Network copper-lead-zinc ore; ③—Brecciated or detrital ores; ④—Massive pyrite and copper-lead-zinc ore; ⑤—Massive lead-zinc ore; ⑥—Massive silver-lead-zinc ore; ⑦—Barite strata; ⑧—Roof (limestone, dolomite and siliceous rock); Chl—chlorite-sericitization zone; Sec—Sericitization-silicification zone; Q—Silicification zone. Arrows indicate migration direction of fluids; protolith of the altered rock is rhyolitic volcanic rock.

要为铅锌矿或银铅锌矿。块状矿下部含流纹质角砾、重晶石角砾及黄铁矿角砾，上部与条带状、层纹状重晶石岩平行整合接触。矿石具典型的层纹状构造、条带状构造、粒序层理等，反映其具同生沉积成因特征。

在块状矿与网脉状矿间往往出现不稳定的碎屑状矿层或角砾状矿层，它们上与块状矿整合接触，下与网脉状矿渐变过渡，承上启下。这些特征反映，网脉状矿-块状矿处于统一热液体系，系成矿流体在不同环境（沉积洼地、热液通道）的沉积产物。

金属类型：呷村VMS矿床矿化元素主要为Zn、Pb、Cu、Ag、Hg、Au等，其中， $Zn > Pb > Cu$ ，属Zn-Pb-Cu型^[7]。

矿化蚀变：呷村VMS矿床矿化蚀变具明显的不对称性，块状矿体下盘含矿酸性火山岩系发生强烈蚀变，围绕网脉状矿化带形成蚀变岩筒和相应的蚀变分带。块状矿体上盘火山-沉积岩系则蚀变微弱。矿化蚀变分早晚两期，早期为面型蚀变，自网脉状矿体中央至两侧，可分出硅化带→硅化-绢云母化带→绢云母-绿泥石化带；自含矿岩系下部至上部，亦显示由绿泥石化带向硅化带递变之趋势（图1）；晚期为线型蚀变，主要发生硅化-钼冰长石化，叠加于早期蚀变岩上。研究表明，它们是受下部统一的“热机”驱动的热液对流循环产物^[1,4,5]。

二、相（矿物共生组合）与成矿阶段

呷村VMS矿床之块状矿与网脉矿虽然产出方式明显不同，但具有十分类似的结构构造特征。依据矿物的交代穿插关系、世代关系、结构构造和结晶顺序，将矿物分为四个相或共生组合：

相I：胶状黄铁矿、闪锌矿、方铅矿、黄铜矿组合（ $Py \gg Sp > Gn > Cp$ ），以细粒和胶状结构为特征。它们多已被其它相矿物所交代。相II：自形一半自形黄铁矿及闪锌矿、毒砂组合（ $Py > Sp \gg Ar$ ）。黄铁矿多被熔融磨圆，并具晚期黄铁矿的次生加大边或其它金属矿物的生长环带。三种矿物结晶顺序为 $Ar \rightarrow Py \rightarrow Sp$ 。三者多被黄铜矿、方铅矿等熔蚀、交代，并沿裂隙或解理贯入、充填和穿插。相III：石英、黄铜矿（黝铜矿）、粗大黄铁矿及方铅矿、闪锌矿组合（ $Cp \approx Py \gg Gn > Sp$ ）。黄铁矿多破裂。黄铜矿与黝铜矿及部分方铅矿多具共结关系或后者结晶晚于前者。石英为主要脉石矿物。相IV：细粒闪锌矿、方铅矿、重晶石及少量富

	I	II	III	IV
Py	—	—	—	—
Sp	—	—	—	—
Gn	—	—	—	—
Cp	—	—	—	—
Ar	—	—	—	—
Q	—	—	—	—
Ba	—	—	—	—

图2 各相矿物结晶顺序与矿物相对含量
Py—黄铁矿; Sp—闪锌矿; Gn—方铅矿; Cp—黄铜矿
(此外尚有黝铜矿) Ar—毒砂; Ba—重晶石; Q—石英
Fig.2. Crystallization order and relative content of
minerals in each phase.

Py—Pyrite; Sp—Sphalerite; Gn—Galena; Cp—Chalcopyrite
(with some tetrahedrite); Ar—Arsenopyrite; Ba—Barite;
Q—Quartz.

同或不不同的物化条件下的连续淀积作用。

三、成矿流体的热演化历史

了解矿床成矿温度和流体的热演化, 分别对网脉状矿石、块状铅锌矿石和块状银铅锌矿石测定了其组成矿物的流体包裹体均一温度, 结果见表1。

表1清楚地反映, 无论是网脉状矿石, 还是块状矿石, 其闪锌矿和重晶石的流体包裹体均一温度均显示2个不同的温度区间和相对应的温度峰值(图3)。对于闪锌矿, 其低温区间为122—185℃, 高温区间为209—260℃。对于重晶石, 其低温区间为109—115℃, 高温区间为215—217℃。闪锌矿与重晶石在温度峰值上的对应性以及两个相对高一低温度峰值的不连续性清楚地反映, 闪锌矿和重晶石至少有两个形成阶段, 这显然与“相”划分结果相吻合。

结构观察和综合分析表明, 高温和低温闪锌矿分别产出于相II和相IV中。与大量低温重晶石相比, 高温重晶石极少出现, 仅见于相II中, 而绝大多数低温重晶石则出现于相IV中。因此, 高温闪锌矿和低温闪锌矿包裹体均一温度分别代表着第II和第IV阶段或相II和相IV矿物的初始结晶温度, 而高温重晶石和

银矿物(辉银矿等)组合($Sp \gg Gn$)。闪锌矿与方铅矿多呈他形粒状集合体, 充填相II、III矿物粒间。辉银矿等穿插切割先成的方铅矿与闪锌矿(相II、III), 并构成其反应边。重晶石为主要的脉石矿物。

图2反映了呷村矿床矿物的世代关系及各相的矿物组合、结晶顺序及相对含量。黄铁矿和石英, 在各相均有出现, 但主要出现于相II(黄铁矿)和相III(石英)中。闪锌矿和方铅矿, 主要集中在出现于相II和相IV中。含铜矿物则仅出现于相III中。

实际上, 4个相或4个矿物共生组合代表了4个成矿阶段, 反映了4种成分不同的流体或同一种成分的成矿流体在相

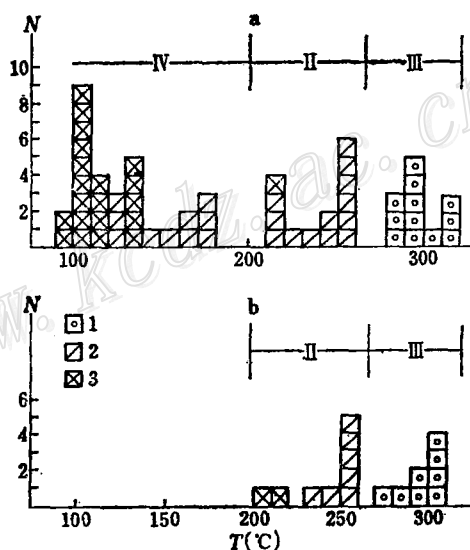


图3 呷村矿床矿物流体包裹体均一温度直方图

a—块状矿石; b—网脉状矿石; 1—石英; 2—闪锌矿;
3—重晶石; II、III、IV为成矿阶段序数; N为数目

Fig.3. Histogram showing homogenization
temperature of fluid inclusions in minerals of the
Gacun ore deposit.

a—Massive ore; b—Network ore; 1—Quartz; 2—Sphalerite; 3—Barite; II, III, IV—Serial number of metallogenetic stage; N—Number.

表 1 呷村矿床矿物流体包裹体均一温度(°C)和盐度(wt%NaCl) *
Table 1. Homogenization temperatures and salinities of fluid inclusions in
minerals from the Gacun ore deposit

矿石类型	序号	Q		Sp		Ba		序号	Q		Sp		Ba	
		t	盐度	t	度盐	t	盐度		t	盐度	t	盐度	t	盐度
网脉状矿	1	279	16.4	250	8.6	215		5	281			9.3	196	9.3
	2	294	15.8	246	7.9			6	302	19.9	251	5.7		
	3	295	17.1	251	7.9			7	310	19.9	256	7.0		
	4	304	17.7	228				8	311	19.0	259	5.1		
块状铅锌矿	9	279	15.1	247	9.3	217	6.4	21			166	10.4	110	5.7
	10	279		209		114		22			180	10.4	110	6.4
	11			221	9.3	114	5.7	23			185	10.4	112	7.0
	12	310	20.5	258	5.7			24			139	14.5	101	6.4
	13	319	17.1	248	7.9			25			139	13.2	100	6.4
	14	318	17.1	250	6.4			26			160	10.4	100	7.9
	15	298	14.5	213	11.5			27			180	7.9	113	7.9
	16	299	21.3	260				28			181	9.9	114	8.5
	17	299		258				29			155			
	18	295		253				30			125	13.2	100	5.7
	19			149	13.2	114	9.3	31			134	11.5	98	5.7
	20			174	11.5	105	6.4	32						
块状银铅锌矿	33	285		223	7.9			36			140	13.2	104	7.0
	34	301	18.4	240	7.9			37			125	14.5	99	4.4
	35			138	11.5	110	7.9	38			139	13.2	100	5.1

* 资料来源:叶庆同;由矿床所石柱华测定

低温重晶石的包裹体均一温度则分别代表着相Ⅱ和相Ⅳ矿物的始终温度。

与闪锌矿和重晶石相比,石英包裹体均一温度变化于280—320°C,盐度变化于14—21wt%。这种明显的差异性反映,大量的石英、闪锌矿和重晶石是不同阶段的产物。

研究表明,黄铜矿结晶温度均高于闪锌矿和方铅矿结晶温度,如日本黑矿的黄铜矿结晶温度在300°C左右^[6]。实验亦表明,温度 $t \geq 300^\circ\text{C}$ 条件下,才能达到黄铜矿溶解度,亦即,黄铜矿在较高温($\geq 300^\circ\text{C}$)下方可稳定沉淀结晶。在呷村矿床,黄铜矿等大量出现于相Ⅲ中,并与石英密切共生,说明石英包裹体均一温度可能代表着第Ⅲ成矿阶段或相Ⅲ矿物的初始结晶温度。

总之,不同的矿物共生组合具有不同的结晶温度:相Ⅱ矿物结晶温度为209—260°C,相Ⅲ矿物结晶温度为282—320°C;相Ⅳ矿物结晶温度为100—185°C。

对于同一成矿阶段,不同矿石类型的矿物包裹体均一温度具明显的对应关系,并由下部网脉状矿石经块状铅锌矿石至块状银铅锌矿石,均一温度依次降低,如网脉状矿的石英温度为305°C(平均值),闪锌矿

温度为250℃, 重晶石温度为205℃; 块状铅锌矿的石英温度为297.5℃, 闪锌矿温度为240.7℃, 重晶石温度为216℃; 块状银铅锌矿的石英温度为293℃, 闪锌矿温度为231.5℃(表2)。这种连续变化性反映, 呷村矿床的成矿作用是一个连续统一的过程, 网脉状矿与块状矿具有同一热液体系, 为自下而上向上运移和

表2 不同类型矿石中矿物流体包裹体均一温度与盐度对比表

Table 2. Homogenization temperatures in relation to salinities of fluid inclusions in minerals from different types of ore

矿石类型		石 英				闪 锌 矿				重 晶 石			
		温度(℃)		盐 度 (wt%NaCl)		温度(℃)		盐度(wt%NaCl)		温度(℃)		盐度(wt%NaCl)	
		范围	平均	范围	平均	范围	平均	范围	平均	范围	平均	范围	平均
网脉矿	网脉状矿	279 311	300.5 $n=8$	15.8 19.9	18.2 $n=6$	228 259	249.5 $n=7$	5.1 9.3	7.2 $n=6$	196 215	205 $n=2$	9.3 $n=1$	9.3 $n=1$
块状矿	块状铅锌矿	279 318	297.5 $n=9$	15.1 21.3	16.78 $n=6$	209 260	240.7 $n=10$	5.7 11.5	9.78 $n=6$	215 217	216 $n=2$	5.7 6.4	6.05 $n=2$
	银铅锌矿	285 301	293 $n=2$	18.4 $n=1$	18.4 $n=1$	223 240	231.5 $n=2$	7.9 $n=2$	7.9 $n=2$				

喷射的成矿流体在热液补给通道和海底发生淀积作用产物。

图4反映了各成矿阶段代表性矿物(石英、闪锌矿)的流体包裹体均一温度, 即流体充填温度及其演变趋势。

实际上, 包裹体均一温度仅反映矿物结晶时所捕获的流体的热状态, 能否代表真正的流体温度尚需进

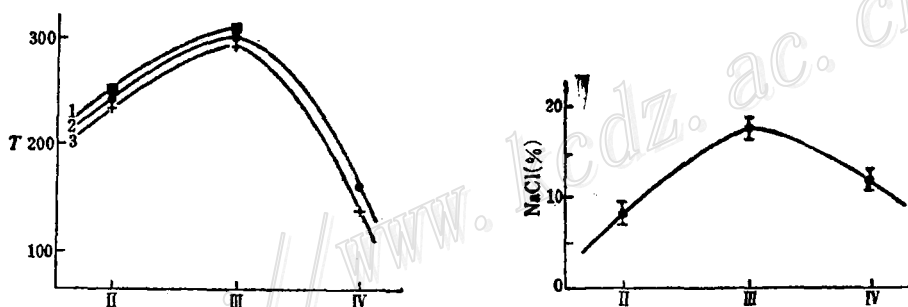


图4 各相流体包裹体充填温度℃(左图)和盐度(右图)及其变化趋势

1—网脉状矿; 2—块状铅锌矿; 3—块状银铅锌矿; 各阶段

流体包裹体温度为各相矿物的包裹体均一温度的平均值

Fig. 4. Filling temperature (left) and salinity (right) of fluid inclusions of various phases and their variation trend.

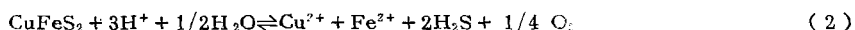
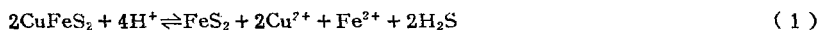
1—Network ore; 2—Massive lead-zinc ore; 3—Massive silver-lead-zinc ore. Temperatures of various stages of fluid inclusions are average homogenization temperatures of minerals of various phases.

一步考虑。如若各成矿阶段(相)的温度仅反映阶段矿石该矿物组分达到饱和和所需的冷凝温度, 即矿物结晶温度, 那么各成矿阶段初始成矿流体温度可能是一致的, 大概在300—350℃左右。然而, 在相II和相IV中, 自矿液中首先析出的闪锌矿具有明显不同的温度, 说明这两个阶段的充填流体温度(包裹体均一温度)差异不是闪锌矿组分的饱和温度差异, 而是成矿流体本身存在的温度差异。几个成矿阶段矿物包裹体均一温

度和盐度的较大差异揭示着不同的成矿阶段,流体具有不同的温度和盐度。因此,图4实际上反映了各成矿阶段的流体温度及其演变趋势。显然,尽管矿石类型(网脉矿—块状矿)不同,但成矿流体具有相同的温度变化趋势或相同的热演变历史,反映了网脉状矿和块状矿具有同一热液体系,并受着统一的“热机”控制和影响。对于某一成矿阶段,自下部网脉状矿至上部块状矿,成矿流体温度依次降低(图4),暗示着向上运移的同一种成矿流体在通过流纹质火山岩这一相对封闭体系时,温度降低幅度较小,喷射进入海底后,因其与海水发生混合,温度降低幅度随之增大。

网脉状矿—块状矿的成矿流体热演化史表明,网脉状矿可能发生了第I、II、III阶段成矿作用。块状矿经历了前三个阶段成矿作用后,又叠加了第IV阶段的成矿作用,致使块状矿层中铅锌量和重晶石含量大幅度增加。

可能是由于成矿流体与海水的快速混合作用,温度骤变,在热液通道和海底发生第I阶段矿化,形成胶状黄铁矿和少量胶状闪锌矿、方铅矿等。继之而来的成矿流体在此基础上发生第II阶段矿化,成矿流体可能因温度相对较高,除了交代相I集合体外,沉淀大量黄铁矿、闪锌矿、方铅矿等。第III阶段的成矿流体温度更高,甚至高于闪锌矿等矿物的饱和温度,故而使相I、相II矿物组合变得不稳定,闪锌矿和方铅矿发生溶解,黄铁矿遭受交代,其结果是黄铜矿稳定沉淀,关系如下:



第III成矿阶段的成矿流体在热液补给通道内,将对相I、II矿物集合体发生交代作用,沉积黄铜矿和石英,并导致网脉矿体内的金属分带:自边部向中央,自下而上,铅锌矿(Fe、Pb、Zn)递变为铜铅锌矿(Cu、Pb、Zn)(图1)

第III阶段成矿流体通过热液通道进入海底过程中,将对于海底形成的相I、相II矿物集合体进行熔蚀和交代。闪锌矿、方铅矿和重晶石遭溶解后,析出组分Zn、Pb、Ba向上运移^[10],黄铜矿可能占其空间,结晶沉淀,最终导致上部铅锌矿和下部为铜铅锌矿的垂直分带雏形。

第IV阶段的成矿流体因温度较低,在热液通道或补给带,没有交代和熔蚀先成矿石。进入海底后,穿过先成矿层,并在其上部沉淀大量的闪锌矿、方铅矿和重晶石,从而导致块状矿层的“上黑下黄”的金属分带和重晶石层的稳定产出。

导致成矿流体温度自早而晚由低—高一低演变的原因可能与“热机”对溶液(流体)的加热过程有关^[9]。

四、成矿流体化学及其演变特征

1. 成矿流体化学成分

成矿流体成分利用三种方法获得:(1)矿化蚀变作用研究;(2)流体包裹体成分测定;(3)热力学计算。

(1) 矿化蚀变与流体化学

矿化蚀变是成矿流体或含矿热液对岩石进行交代反应产物。在此水-岩反应中,热液交代岩石,不仅使岩石成分变异,本身成分亦发生变化,因此蚀变作用研究可揭示蚀变前后热液流体成分及其演变特征。

计算表明,不论是早期蚀变还是晚期蚀变(前述),蚀变岩中普遍加入Si、〈Fe〉、Ba、F等元素、带出Na、K、Ca、Al,这暗示着,与围岩不断反应而成分发生变化和调整的热液流体,初始具有较高的Si、Fe、Ba、F离子浓度,并且随时间推移,逐渐富集,因而伴随着硅化、钡冰长石化等形成硅质岩、碧玉岩乃至重晶石岩等喷气沉积岩。Ba、F不断加入岩石中,Na、K、Ca不断从岩石中淋滤出来,从而使得矿化蚀变后的成矿流体逐渐富集Na⁺、K⁺、Ca²⁺离子,逐渐亏损Ba²⁺、F⁻等离子。

(2) 流体包裹体成分

据不同矿化阶段的石英、闪锌矿和重晶石流体包裹体成分(表3),成矿流体主要为 Na^+ 、 K^+ 、 Cl^- 、 F^- 、 SO_4^{2-} ,属 $\text{Na}^+-\text{K}^+/\text{Cl}^--\text{F}^-$ 类型。自第I→第IV阶段, Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 浓度逐渐增大, F^- 浓度逐渐减小。 Na^+/K^+ 比和 Cl^-/F^- 比逐渐增大,矿化度逐渐增高。

表3. 呷村矿床不同成矿阶段流体包裹体的液相成分(mg/10g)
Table 3 Fluid phase components of fluid inclusions of different metallogenic stages in the Gacun ore deposit (mg/10g)

相	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Cl^-	F^-	SO_4^{2-}	Na^+/K^+	Cl^-/F^-
II	1.53	1.50	0.00	0.00	3.13	0.23	0.00	1.02	13.61
	1.58	1.49	0.00	0.00	3.16	0.25	1.59	1.06	12.64
III	1.92	1.95	0.00	0.00	4.48	0.14	0.00	0.99	32.0
	1.99	1.74	0.00	0.00	4.50	0.15	3.72	1.14	30.0
IV	2.98	2.49	0.10	0.00	4.79	0.13	0.00	1.02	36.85
	3.18	2.47	0.12	0.00	4.84	0.14	3.92	1.29	31.51

资料来源:叶庆同(1988),由矿床所程莱仙分析

(3) 定量估算(热力学计算)

为定量计算 ΣSO_4^{2-} 、 H_2S 、 ΣPb 、 ΣZn 、 ΣCu 、 ΣBa 浓度,做下述假定:①假定成矿流体的 $\text{pH}=5$,据估算,呷村矿床成矿流体的 $\text{pH}=4.6-6.0$ ①;②成矿流体内黄铁矿和石英已达到饱和。这两种矿物广泛出现于各成矿阶段(各相),说明这种假定比较合理;③成矿流体中水溶液相达到平衡;④ ΣNa 、 ΣK 、 ΣCa 、 ΣCl 采用包裹体分析值(表3)。⑤据包裹体均一温度,假定第II、III、IV阶段成矿流体温度分别为 250°C 、 300°C 、 200°C , SO_4^{2-} 的最大浓度 ΣSO_4^{2-} 为:

$$m_{\Sigma \text{SO}_4^{2-}} = m_{\text{NaSO}_4} + m_{\text{KSO}_4} + m_{\text{HSO}_4} + m_{\text{SO}_4^{2-}} + m_{\text{CaSO}_4^0} + m_{\text{MgSO}_4^0} \quad (3)$$

据成矿流体的 Na 、 K 、 Ca 、 SO_4^{2-} 浓度和表4的反应关系,可获得不同温度条件下的 $m_{\Sigma \text{SO}_4^{2-}}$ 浓度(表5)。

H_2S 浓度依据 $m_{\Sigma \text{SO}_4^{2-}}$ (表5)和黄铜矿-斑铜矿共生关系以及假定(2),由图6大体估定(表5)。

ΣPb 、 ΣZn 浓度依据下式估算:



ΣCu 和 ΣBa 浓度由Ohmoto等(1983)方法估定^[11]。各组分浓度估算结果综合于表5。

表4 各化学反应的平衡常数(log)

Table 4. Equilibrium constants of various chemical reactions (log)

反应	200℃	250℃	300℃
1 $\text{Na}^+ + \text{SO}_4^{2-} = \text{NaSO}_4^-$	-0.0284	0.375	0.886
2 $\text{K}^+ + \text{SO}_4^{2-} = \text{KSO}_4^-$	2.10	2.665	3.627
3 $\text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{CaSO}_4^0$	3.33	3.979	5.078
4 $\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} = \text{HSO}_4^-$	-4.40	-5.05	-5.75
5 $\text{ZnS} + 2\text{H}^+ = \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2\text{S}$	-3.24	-2.70	-2.23
6 $\text{PbS} + 2\text{H}^+ = \text{Pb}^{2+} + \text{H}_2\text{S}$	-3.79	-2.98	-2.37

注: 1、2、3平衡常数文献[11]中反应式计算得出; 4、5、6平衡常数来自文献[12]

由图 5 和表 5 可见, 成矿流体中这些组分具如下特点:

(1) $m_{\Sigma\text{SO}_4^{2-}}$ 与流体温度无关。不同成矿阶段, 其 $m_{\Sigma\text{SO}_4^{2-}}$ 不同, 这种差异代表了每个阶段成矿流体内在成分特征。随时间演变, 成矿流体的 $m_{\Sigma\text{SO}_4^{2-}}$ 由小到大。

(2) H_2S 浓度严格受流体温度制约。不同成矿阶段的流体在同一温度下, H_2S 浓度基本一致, 略有变化。

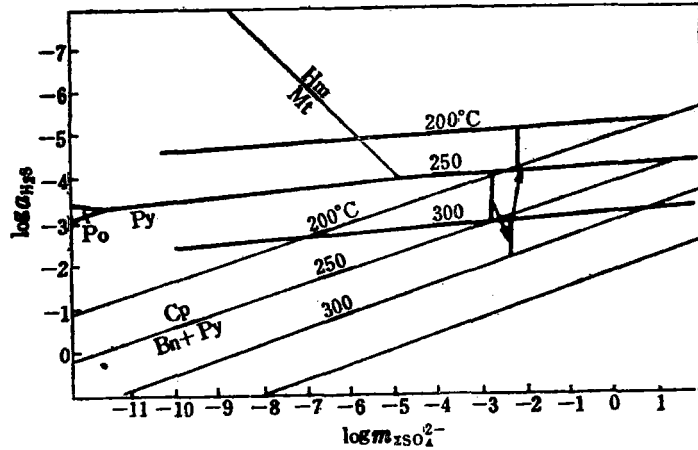


图 5 相平衡与溶液中的 H_2S 和 SO_4^{2-} 活度系数

图中标定的温度代表该温度下的相关关系; 箭头代表成矿流体化学演变趋势

Fig. 5. Phase equilibrium and activity coefficients of H_2S and SO_4^{2-} in solution.

The temperature indicated in the diagram stands for phase relationship at this temperature; arrow represents chemical evolution trend of ore fluids.

表 5 估算的呼村矿床不同成矿阶段成矿流体的组分浓度(log)

Table 5. Estimated compositional concentrations of ore fluids at different metallogenic stages of the Gacun ore deposit

成矿阶段	组分	$t = 200^\circ\text{C}$	$t = 250^\circ\text{C}$	$t = 300^\circ\text{C}$
II	ΣSO_4^{2-}	-2.81	-2.79	-2.79
	H_2S	-3.8—-4.8	-2.9—-3.9	-2.0—-2.9
	ΣCu		-5.1—-5.3	
	ΣPb	-3—-4	-3.0—-4.0	
	ΣZn		-4.4—-3.4	
	ΣBa		-4.5	
III	ΣSO_4^{2-}	-2.42	-2.42	-2.43
	H_2S	-3.9—-4.90	-3.2—-4.0	-2.1—-2.95
	ΣCu			-5.3—-5.7
	ΣPb			-4.8—-5.6
	ΣZn			-4.8—-5.7
	ΣBa			-4.8
IV	ΣSO_4^{2-}	-2.39	-2.39	-2.39
	H_2S	-4.0—-4.95	-3.2—-4.0	-2.1—-2.95
	ΣCu			-5.0
	ΣPb	-1.2—-2.2		
	ΣZn	-1.8—-2.8		
	ΣBa	-5.0		

1. 组分为浓度为最大浓度, 单位为: $\log 2 \cdot \Sigma\text{Na}^+$, ΣK^+ , ΣCl^- , ΣCa^{2+} 取自表 3

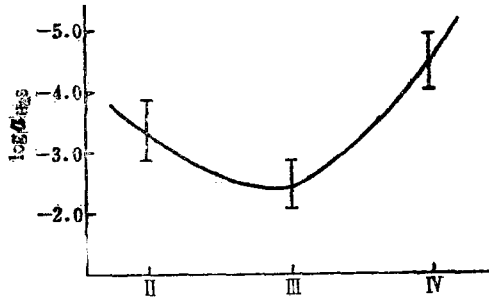


图6 呷村矿床成矿流体的 a_{H_2S} 演变趋势
图中线段代表不同阶段的 a_{H_2S} 值变化范围

Fig.6. a_{H_2S} evolution trend of ore fluids in the Gacun ore deposit.

Line segment stands for variation range of a_{H_2S} values at each stage.

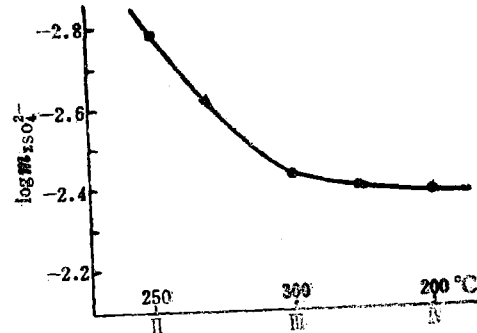


图7 呷村矿床成矿流体的 $m_{\Sigma SO_4^{2-}}$ 演变趋势

Fig.7. $m_{\Sigma SO_4^{2-}}$ evolution trend of ore fluids in the Gacun ore deposit.

(3) 不同成矿阶段的流体, Ba、Pb、Zn、Cu浓度似乎变化不大, 但随时间演变, Ba逐渐降低, Pb、Zn相对增大, Cu保持稳定。

2. 成矿流体的化学演变与矿化作用

在成矿流体中, 由于 ΣSO_4^{2-} 和 H_2S 浓度高于S和 O_2 浓度, 所起的作用亦较 f_{S_2} 和 f_{O_2} 为大。由图6、7和表5可见, 第II成矿阶段, $t = 250^\circ C$, $m_{\Sigma SO_4^{2-}}$ 为 $10^{-2.79}$, a_{H_2S} 为 $10^{-2.9} - 10^{-3.19}$; 第III阶段, $t = 300^\circ C$, $m_{\Sigma SO_4^{2-}}$ 为 $10^{-2.43}$, a_{H_2S} 为 $10^{-2.1} - 10^{-2.97}$; 第IV阶段, $t = 200^\circ C$, $m_{\Sigma SO_4^{2-}}$ 为 $10^{-2.33}$, a_{H_2S} 为 $10^{-4.0} - 10^{-4.37}$ 。显然, 自II→IV阶段, a_{H_2S} 变化趋势与流体温度或热演化趋势相类似(图6), 而 $m_{\Sigma SO_4^{2-}}$ 则随时间演变逐渐增加(图7)。这些演化趋势似乎暗示着 a_{H_2S} 受温度控制, 而 $m_{\Sigma SO_4^{2-}}$ 则与成矿流体的来源及组成有关。 $m_{\Sigma SO_4^{2-}}$ 随时间演变而增大的趋势可能反映了岩浆水—海水混合程度增大, 因为海水富含 $m_{\Sigma SO_4^{2-}}$ ($10^{-1.6}$), 使成矿流体 $m_{\Sigma SO_4^{2-}}$ 随海水加入量增加而逐渐增大。

自成矿流体中沉淀的Ba及金属(Zn、Pb、Cu)量取决于沉淀过程、金属与非金属浓度以及 H_2S 、 ΣSO_4^{2-} 组分浓度等因素^[11]。

由表可见, 每一成矿阶段的成矿流体, 其 $m_{\Sigma SO_4^{2-}}$ 均大于 ΣBa 浓度, 因此, 流体中的Ba将会进入含Ba矿物相中, 做重晶石沉淀。在海水与成矿流体混合过程中, 重晶石饱和系数将明显增大^[11], 成矿流体中的 $m_{\Sigma SO_4^{2-}}$ 将逐渐增大, 因此, 流体中的所有 Ba^{2+} 将与充足的 ΣSO_4^{2-} 结合, 形成重晶石。因各阶段流体 $m_{\Sigma SO_4^{2-}} > \Sigma Ba$, 故重晶石在各成矿阶段均有产出。因成矿流体中的 $m_{\Sigma SO_4^{2-}}$ 自早而晚(II→IV)和自下(热液通道)而上(海底)逐渐增大, 重晶石的沉淀量亦相应增大, 如在块状矿中形成细粒薄层状重晶石, 在块状矿顶部形成较厚的重晶石层(图1)。

Cu的沉淀则受 ΣCu 和 f_{O_2} (O_2)及 H_2S 控制。因 O_2 由流体中的 H_2S 与 SO_4^{2-} 反应获得^[11], 因此, 黄铜矿、斑铜矿等沉淀最终取决于流体的 ΣCu 、 a_{H_2S} 和 $m_{\Sigma SO_4^{2-}}$ 等因素, 其反应如下:



业已述及, 在第III成矿阶段, 流体温度升高导致相I、相II矿物不稳定, 进而发生溶解, 通过反应(1)和(2)沉淀黄铜矿。由反应(1)和(2)可知:

$$\log K = \frac{a_{CuFeS_2} \cdot (f_{H_2O})^{1/2}}{a_{Cu}^{2+} \cdot a_{Fe}^{2+} \cdot (a_{H_2S})^2 \cdot (f_{O_2})^{1/4}} \quad (8)$$

$$\log k = \frac{(a_{\text{CuFeS}_2})^2}{a_{\text{FeS}_2} \cdot (a_{\text{Cu}^{2+}})^2 \cdot (a_{\text{H}_2\text{S}})^2 \cdot a_{\text{Fe}^{2+}} \cdot (\text{pH})^4} \quad (9)$$

由式(8)(9)可见, $a_{\text{H}_2\text{S}}$ 直接控制着黄铜矿的沉淀。在第Ⅲ成矿阶段, $a_{\text{H}_2\text{S}}$ 明显增高(表5), 导致平衡反应(1和2)向右移动, 黄铁矿沉淀; 而在第Ⅱ和第Ⅳ阶段, $a_{\text{H}_2\text{S}}$ 明显偏低, 反应向左移动, 黄铜矿难以结晶沉淀。

Pb和Zn的沉淀量取决于 ΣZn 、 ΣPb 和 $a_{\text{H}_2\text{S}}$ 或 $m_{\text{H}_2\text{S}}$ 浓度。Chmoto等(1983)研究表明, 当成矿流体中的Pb、Zn等金属元素浓度低于 H_2S 浓度时, 即 $m_{\text{H}_2\text{S}} > m_{\Sigma\text{金属}}$, 结晶沉淀的Pb/Zn量比与实际成矿流体中的Pb/Zn浓度比一致; 当成矿流体中的S不足时, 即 $m_{\text{H}_2\text{S}} < m_{\Sigma\text{金属}}$, 沉淀的Pb/Zn量比则与实际成矿流体中的Pb/Zn浓度比明显不同。当 $m_{\Sigma\text{Pb}} < m_{\text{H}_2\text{S}} < m_{\Sigma\text{Zn}}$ 时, 所有的Pb沉淀, 直至 $m_{\Sigma\text{Pb}} = m_{\text{H}_2\text{S}}$, 尔后Zn结晶沉淀, 反之亦然^[11]。

计算结果表明(表5), 在第Ⅱ成矿阶段, 成矿流体的 $m_{\Sigma\text{Zn}} < m_{\text{H}_2\text{S}} < m_{\Sigma\text{Pb}}$, 暗示着沉淀的Pb/Zn量比与流体的Pb/Zn浓度比以及 ΣSO_4^{2-} 无关。在此阶段, t 在 260°C 下, 闪锌矿首先结晶, 尔后方铅矿结晶, 闪锌矿结晶量大于方铅矿。在第Ⅲ阶段, 成矿流体的 $m_{\text{H}_2\text{S}} > m_{\Sigma\text{Pb}}$ (或 $m_{\Sigma\text{Zn}}$), 故此, 结晶沉淀的Pb/Zn量比受控于其流体中的Pb/Zn浓度比。由表可知, 该阶段成矿流体中的Zn和Pb浓度近乎一致, 故该阶段的方铅矿/闪锌矿量比接近1。在第Ⅳ阶段, 成矿流体的 $m_{\text{H}_2\text{S}} \ll m_{\Sigma\text{Pb}}$ 或 $m_{\text{H}_2\text{S}} \ll m_{\Sigma\text{Zn}}$, 结晶沉淀的闪锌矿和方铅矿量则不受其流体成分制约, 因此, 尽管成矿流体中的Pb浓度高于Zn浓度, 但沉淀的闪锌矿量仍不小于方铅矿量。

五、成矿作用过程

于晚三叠世早期, 甘孜—理塘洋壳板块向西陡深俯冲, 义敦岛弧诞生。该岛弧经历了挤压隆升—拉张断陷交替更迭的复杂演化历程, 形成了复杂的沟—弧—盆体系, 其中, 在主弧带自东而西依次发育外弧—岛弧裂谷—内弧^[1,4,5]。呷村矿床成矿作用发生于以“双峰”式火山活动为标志的岛弧裂谷作用时期, 即流纹质火山活动末期。可能由岩浆水和海水混合而成的成矿流体^①, 在下部岩浆体(热机)驱动下, 沿火山通道或火山机构的裂隙系统依次地向上运移和循环, 交代岩石, 形成自内而外依次分带(硅化带 200°C →绢云母化带 250°C →绿泥石化带 200°C)的蚀变岩筒, 与绿泥石化、绢云母化和硅化相伴随, 成矿流体在火山岩通道(热液补给带)和海底依次发生第Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ阶段矿化(图8)。

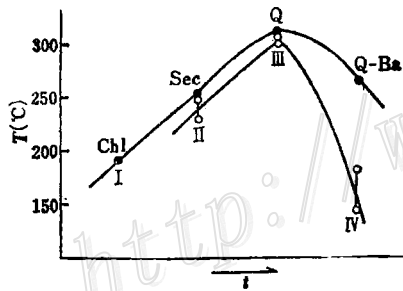


图8 呷村矿床蚀变分带与矿化阶段的对应关系
黑点代表蚀变带的蚀变温度; 圆圈代表各阶段成矿流体充填温度

Fig.8. Correlation between alteration zoning and mineralization stage in the Gacun ore deposit.

第Ⅰ阶段成矿流体因与海水快速而大量的混合, 在热液通道和海底, 形成以胶状结构为特征的矿物集合体, 即相Ⅰ。继之而来的第Ⅱ阶段的成矿流体温度可能有所增高, 流经相Ⅰ时将其溶解和交代, 并形成相Ⅰ。因此, 阶段的成矿流体的 $m_{\Sigma\text{Zn}} < m_{\text{H}_2\text{S}} < m_{\Sigma\text{Pb}}$, 闪锌矿大量结晶, 方铅矿继之沉淀, 并将其包裹。流体中的Ba与 ΣSO_4^{2-} 结合, 形成重晶石, 但因 $m_{\Sigma\text{SO}_4^{2-}}$ 较低, 重晶石仅少量出现。因流体 $a_{\text{H}_2\text{S}}$ 浓度和 t 皆较低, 黄铜矿未能稳定淀积。第Ⅲ阶段的成矿流体温度明显增高, 通过相Ⅰ和相Ⅱ时, 使其发生溶解。在热液补给带, 因溶解而析出的 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 等离子由热液通道向两侧翼低温带迁移

① 侯增谦, 1988, 博士论文

沉淀。在海底,析出的 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 离子则向上部低温带运移淀积。因该阶段的成矿流体具较高的 H_2S 浓度,从而导致大量的黄铜矿等结晶,沉淀在铅锌矿因溶解而留下的空间中,初步形成了金属分带,如在块状矿体中出现“下黄上黑”分带;在网脉状矿中出现“中间黄两侧黑”的雏形分带。第IV阶段的成矿流体温度明显降低,活动强度和规模可能亦明显减小,在热液补给带及面型蚀变带上叠加发生了脉状硅化和钼冰长石化。流体进入海底后,在已成的块状硫化物透镜体(相I、II、III)上面与海水迅速混合,形成细粒铅锌矿或银铅锌矿,即相IV矿物集合体。因成矿流体的 $m_{H_2S} \ll m_{\Sigma Pb}$ 或 $m_{\Sigma Zn}$,闪锌矿与方铅矿等大量结晶淀积。同时,因流体中的 ΣSO_4^{2-} 浓度显著增大,从而导致大量的重晶石沉淀。

总之,网脉状矿与块状矿的形成是一个连续统一的成矿过程,是统一的成矿流体于不同的环境结晶沉淀产物。矿物的沉淀与溶解、矿物共生组合与金属分带受成矿流体的热状态以及 H_2S 、 ΣSO_4^{2-} 和金属浓度制约。

本文是在池际尚教授和莫宣学教授指导下完成的。野外和室内工作中始终得到叶庆同研究员指导以及付德明、徐德基、胡世华、罗再文等大力帮助!在此表示衷心感谢。

参 考 文 献

- [1] 侯增谦、莫宣学 1991 义敦岛弧的形成演化及其对“三江”地区块状硫化物矿床的控制作用 地球科学 第16卷 第2期 第154—164页
- [2] 段克勋 1983 四川呷村银多金属矿床地质特征 青藏高原地质文集(13) 地质出版社
- [3] 叶庆同 1991 四川呷村含金富银多金属矿床成矿地质特征和成因 矿床地质 第10卷 第2期
- [4] Mo Xuanxue and Hou Zengqian, 1988, Characteristics and volcano-tectonic setting of Kuroko-type massive sulfide deposits in Sanjiang region, Southwestern China. Proceedings of 1988 IUGS/UNESCO Workshop on Stratabound Copper Deposits Models and Exploration.
- [5] Hou Zengqian and Mo Xuanxue, 1990, Yidun Island-Arc and Kuroko-type massive sulfide deposits in Sanjiang region, Southwestern China. Proceedings of the 8th IAGOD Symposium(Ottawa).
- [6] Lydon, J. W., 1984, Volcanogenic massive sulfide deposits, Part 1: a descriptive model. Geosciences Canada, Vol. 11, p. 195—202.
- [7] Lydon, J. W., 1988, Volcanogenic Massive deposits, Part 2: genetic model, Geosciences Canada, Vol. 15, p. 43—66.
- [8] Eastoe, C. J., 1988, A Permian Kuroko-type hydrothermal system, Aferthoung-Ingot Area, Shasta County, California: lateral and vertical section and geochemical evolution. Econ. Geol. Vol. 83, p. 588—605.
- [9] Visut Pisutha-Arnond and Ohmoto, H., 1983, Thermal history, and chemical and isotopic composition of the ore-forming fluid responsible for the Kuroko sulfide deposits in the Hokuroko District of Japan. Econ. Geol. Mon. 5, p. 523—558.
- [10] Eldridge, C. S., 1983, Mineral textures and their bearing on formation of the Kuroko orebodies. Econ. Geol. Mon. 5, p. 241—281.
- [11] Ohmoto, H and Mizukami, M., 1983, Chemical processes of Kuroko formation. Econ. Geol. Mon. 5, p. 570—604.

ORE FLUID CHEMISTRY, THERMAL EVOLUTION HISTORY AND ORE-FORMING PROCESS OF THE GACUN KUROKO TYPE POLYMETALLIC DEPOSIT IN WESTERN SICHUAN

Hou Zengqian

(*Institute of Mineral Deposits, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing*)

Abstract

The Gacun auriferous and argeniferous polymetallic deposit in western Sichuan Province is a typical kuroko type Zn-Pb-Cu deposit formed at the terminal stage of "double peak type" volcanism associated with the island arc rifted depression and occurring in acid volcanic system within the island arc rifted zone. The ore deposit is composed of network ores in the lower part and massive ores in the upper part, characterized by "two-layer structure", metallic zoning and alteration zoning and accompanied with exhalite and iron-rich chemical sedimentary rock. The ore-forming process of the Gacun ore deposit might be divided into four stages with each stage forming its own index mineral assemblage (phase). Homogenization temperatures of fluid inclusions indicate that ore-forming temperatures of II, III and IV metallogenic stages are respectively 260—209°C, 320—262°C and 100—185°C. Studies show that ore-forming temperatures of various metallogenic stages and their evolution trend basically represent temperatures of ore fluids at various stages and their evolution trend. The network ore and the massive ore show similar evolution trend of fluid temperature (II—III—IV), revealing that the two sorts of ores lay in the same hydrothermal fluid system and were formed through the deposition of the same fluid in different environments. Chemical composition of ore fluids was estimated by means of inclusion composition determination and thermodynamic model. $a_{\text{H}_2\text{S}}$ of ore fluids was restricted by fluid temperature. High temperature and high $a_{\text{H}_2\text{S}}$ characters of ore fluids at Stage III led to the dissolution and leaching of minerals of Phase I and Phase II, and the persistent precipitation of chalcopyrite and some other minerals gave birth to the initial metallic zoning. $m_{\text{SO}_4^{2-}}$ of ore fluids was related to fluid composition and source. The gradual increase in $m_{\text{SO}_4^{2-}}$ with time implies the corresponding increase in proportion of seawater composition in ore fluids, and this accounts for the appearance of large quantities of barite in Phase IV and the stable distribution of barite layer at the top of the massive ore bed. H_2S concentration and cation concentration governed the crystallization order and deposition proportion of sphalerite and galena: for ore fluids of No. II metallogenic stage, $m_{\text{Zn}} < m_{\text{H}_2\text{S}} < m_{\text{Pb}}$, and this decided that sphalerite crystallized at first in this stage with the crystallization amount larger than that of galena. For ore fluids of No. IV stage, $m_{\text{H}_2\text{S}} \ll m_{\text{Pb}}$ or m_{Zn} , which decided that crystallization amount and proportion of sphalerite and galena had nothing to do with Zn and Pb concentration of ore fluids.