

含矿流体 NaCl-H₂O 体系的观测与矿石成因(提纲)*

张荣华 胡书敏

(中国地质科学院, 地矿部地球化学动力学开放研究实验室, 北京)

提 要: NaCl-H₂O 二元系是与矿石共生的溶液主要成分。使用水热金刚石窗口反应腔观察饱和溶液 NaCl-H₂O 是一种研究含矿流体新方法。实验观测的 NaCl-H₂O 溶液盐度 S 为 32%~55%, 观察温度范围为 25~850 ℃, 压力为 0.1~1000 MPa。这个温度-压力范围内可以看到超临界单一相, 接近临界态的两相 (L、V), 和两相 (L+V) 不混溶区。L+V 二相不混溶区的高温部分内, 相性质极不稳定。可观察到一种“临界现象”。并且, NaCl-H₂O 溶液分离成为气相和液相两相时能看到一种特殊的溶液结构。实验观察不同盐度的 NaCl-H₂O 临界态的目的在于认识与矿石共存的流体性质, 含矿流体来源和超临界流体的成矿意义。把矿床内的矿物流体包体均一温度和盐度数据与用金刚石窗口观察的高温高压 NaCl-H₂O 二元系相变化结果相对照, 再进行矿石形成条件的热力学分析, 可以深入认识矿石形成条件。还可以按热液的盐浓度和温度对热液矿床进行分类, 可以进一步剖析矿石成因。

关键词: 临界现象, 含矿热液, 金刚石压砧

1 序 言

NaCl-H₂O 溶液是含矿热液的主要成分。多年来, 在三个方面进行研究: ① 一方面, 观察自然界的含矿热液, 如研究大洋中脊和活动地热区的流体性质。而且还研究矿床矿物流体包体; ② 用实验方法研究 NaCl-H₂O 二元系, 同时, 合成人工流体包裹体; ③ 理论研究, 如用分子动力学方法, 或统计热力学方法探讨 NaCl-H₂O 二元系的状态方程。

作者使用水热金刚石压砧 (Hydrothermal Diamond Anvil Cell, HDAC), 研究 NaCl-H₂O 二元系, 是一种新尝试。Schmidt 等人建议用 HDAC 研究矿床矿物流体包裹体, 解决使用常规的冷热台研究方法的一些困难 (对易爆、易碎样品的观察很困难)。HDAC 方法可用研究多相水热反应和相关系的热力学。也可以作为一种人工矿物流体包裹体研究 (张荣华等, 1998; Hu S et al, 1997; Schmidt et al, 1997)。NaCl-H₂O 二元系的研究应当进一步服务于研究矿石成因。用 HDAC 方法可以模拟一种流体降温过程的相变化。

矿床可以依成矿流体的 NaCl 浓度或矿物流体包裹体盐度划分为四类, 如表 1。按照 Barnes (1997) 意见根据矿物包裹体的盐度把矿床划分为三类: ① 稀溶液型。含盐量小于 24 g/kg, 或者以小于 0.7%~1% NaCl 的流体包裹体为特征; ② 卤水型。含盐量 100~700

* 本文为国家科学技术部 (攀登预选 95-39), 地矿部重要基础性项目 (9501115), 国家基金委项目和地球化学动力学开放研究实验室项目

g/kg 为主。实质上可再划分为 3%~8% 和 9%~40% 两类；③超浓卤水型。含盐量大于 1000 g/kg 或者大于 50%。

作者认为，不仅考虑成矿溶液浓度还应考虑形成温度。实质上，卤水型矿床主成矿期的温度，以 374℃ 为界，可分高温和低温两亚类。这样，按矿物流体包裹体的盐度和均一温度把矿床划分为 4 类，如表 1。

表 1 按水热系统的溶液性质的矿床分类

类 型	溶液浓度	范 例
1. 典型稀溶液	< 24 g/kg 或 < 1%	浅成低温热液矿床地热活动区
2. 卤水型： 主成矿期 < 374℃	100~700 g/kg 或 3%~8% 9%~40%	一些海相火山岩矿床如黑矿，塞普洛斯型，多金属矿床 密西西比型矿床、罗德西亚型铜矿
主成矿期 > 374℃		我国夕卡岩型矿床、南岭钨锡矿床 长江中下游火山岩铁铜矿
3. 超浓卤水型	> 1000 g/kg 或 > 50%	斑岩铜矿与碱性辉长岩，碱性岩有关的某些热液矿床

2 水热金刚石压钻研究含矿流体的新实验方法与结果

2.1 在 HDAC 下观察方法

关于水热金刚石窗口反应腔即水热金刚石压钻 (Hydrothermal Diamond Anvil Cell, HDAC) 有不少报道 (Bassett et al, 1993, 1993; Johnson et al, 1991; 张荣华等, 1998)。

用 HDAC 实验研究 NaCl-H₂O 时，可采用以下方法：将 NaCl-H₂O 溶液和细粒 NaCl 晶体同时放入反应腔内，旋紧反应腔，让细小气泡留在反应腔内；然后反复升、降温度使气泡消失或复出，确定均一温度。在气泡消失后继续升温，使固体 NaCl 消失确定固相消失温度 T_m ，升温沿着液相区的等容线进行。若旋紧压腔可以改变反应时的流体的密度，于是可能改变升温路途，导致相变过程改变。另外，改变反应腔内固、液、气的体积比能够研究各种不同盐度 NaCl-H₂O 二元系的相关系随温度压力的变化。

2.2 实验结果

使用 HDAC 观察 NaCl-H₂O 的过程，可用 P - T 图表示。

2.3 对实验结果的分析

实测的 NaCl-H₂O 的液相均一温度 T_h (L-V)，固相消失温度 T_m (H-L) 和 T_{im} (H-L-V→V-L) 等，根据汽-液-固的平均温度与盐度关系按 Bodnar 等经验公式可以估算 NaCl-H₂O 溶液的盐度。作者认为：NaCl 溶液（任一固定 S 盐度溶液）近临界点时会有一个临界区，当升温路线与临界线平行或贴近时在较宽温度压力范围观察到“临界态现象”，并且在大范围内存在两相不混溶的不稳定相区。

对一个固定成分的 NaCl 溶液，从理论上说在 P - T 图上只有一个临界点，临界态温度 T_c 和临界态的压力 P_c 。但是我们实际看到临界态的现象保持在一个温度压力范围内，例如

我们实验 35% 盐度溶液在 550~700℃ 范围都能观察到。不同盐度溶液有不同临界点和不同的二相不溶混区的温度范围。接近 50% 盐度 NaCl-H₂O 体系，二相不混区分布在 400~817℃ 范围。它们的整个分布范围还不能完全确定。从二相不混溶的 (V+L) 区升温可能通过临界点，转变为超临界流体区，也可能不通过临界点，进入超临界气体相 ($T > T_c$) 或超临界液相 ($P > P_c$)。超临界流体降温进入不混溶区后，气体与液相的盐度是不同的。二相不混溶区有一特殊溶液结构，见图 1。

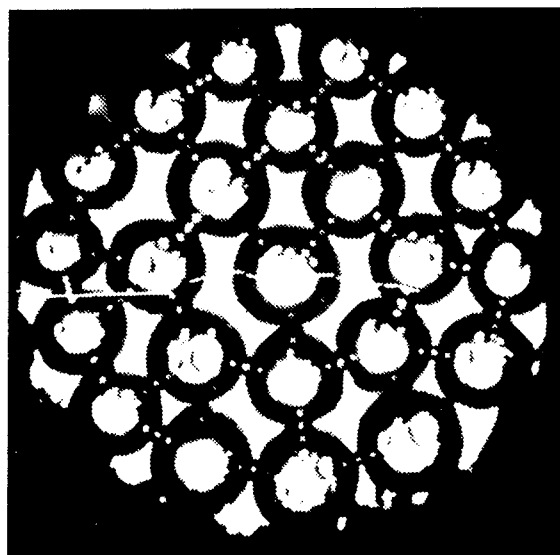


图 1 NaCl-H₂O 体系的二相不混溶区的溶液结构
气泡之间似被静电拉在一起

3 含矿流体的 NaCl-H₂O 性质与矿石成因

按照含矿溶液 NaCl-H₂O 体系的浓度、温度、压力和相变关系，可以重新考查与讨论矿床成因问题，图 2 用与矿石矿物共生的热液浓度和温度坐标表示主要矿床的形成条件。图中示出 NaCl-H₂O 的临界线位置。该图表明：① 主要铁、铜多金属矿体的矿石形成条件是在 NaCl-H₂O 临界线以下。它可能处于 V+L 二相不混溶区。这表明矿石可能与 NaCl-H₂O 超临界流体的降温减压过程有密切关系。由超临界流体转为 L+V 两相时，金属在 L+V 内重新分配，金属在新的凝聚态相内可能沉淀下来；② 图 2 表示的矿床的成矿流体多属于卤水型（表 1）。

水临界点温度 $T_c = 374^\circ\text{C}$ ，压力 $P_c = 22.05\text{ MPa}$ 。从 25°C 大气压升高温度直到接近 374°C ，压力低于临界压力 P_c ，这种溶液可称热水溶液。水在 $300\sim 374^\circ\text{C}$ 范围的性质有很大变化（压力小于 P_c ）。到达临界点后，水性质发生突变。即，水的超临界流体。如果是 NaCl-H₂O 体系，NaCl 浓度不同，由二元系的临界点变化，构成一个临界线。 $300\sim 370^\circ\text{C}$ 范围称为亚临界条件，大于 370°C 等等称为有临界态行为区域。成矿热液卤水性质可以按温度划分为小于 300°C ， $300\sim 374^\circ\text{C}$ ，大于 374°C 三级，按盐度小于 8% 和大于 8%，划分高浓度和低浓度两亚类。表 1 里只是按 374°C 划分高低两种温度区域。

低盐度（3%~8% NaCl 浓度）和低温小于 300°C 条件：形成金矿床和一部分黑矿和塞普路斯型矿床，包括洋中脊环境的活动热水。低盐度和高温大于 374°C 可能是一部分夕卡岩矿床的形成条件。高盐度（8%~40% NaCl）和低温小于 300°C ，是罗德西亚铜矿床，密西西比型铅、锌矿床，阿森纳型脉状 Ni、Co 矿床的形成条件。高盐度、高温条件（ $300\sim 374^\circ\text{C}$ ）和高盐度、高温（大于 374°C ）条件下，主要形成斑岩铜矿、我国夕卡岩铜矿（铁矿）和我国长江中下游的火山岩区铁铜矿（玢岩铁矿）。斑岩铜矿和我国玢岩铁矿，形成矿化和蚀变的阶段很长，可简化为内外带两种矿化蚀变带。内部包括碱性长石化的暗色蚀变带铁铜矿石。外部浅色蚀变带包括黄铁矿石和黄铁矿矿化蚀变岩石，形成大范围泥化硅化。这两

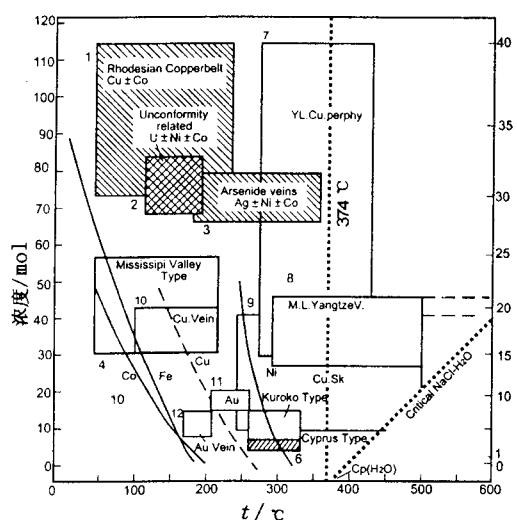


图2 含矿溶液的温度-盐度图解

(按 Pr, D. Crerar, 1987 年资料, 作者增补改动)

1—罗德西亚铜矿带; 2—与 $U \pm Ni \pm Co$ 有关的不整合界面类型; 3—阿森耐型脉状 Ni 、 Co 、 Ag 多金属矿床; 4—密西西比型铅锌矿; 5—日本黑矿床; 6—塞浦路斯型矿床; 7—我国斑岩铜矿(玉龙); 8—长江中下游火山岩区铁铜矿(罗河铁矿); 9—长江中下游夕卡岩铜矿; 10—滇东北细脉型铜矿; 11—蚀变类型金矿; 12—黔西南金矿。另外, 有 Co 、 Fe 、 Cu 、 Ni 四条曲线(三实一虚)表示二价离子的八面体配合物(与 Cl^- 化合), 四面体配合物的转变线, 左侧八面体配合物, 右侧四面体配合物

水蚀变长期的流体活动。在流体成分性质上显示出两个主要阶段: ① 在 $150 \sim 250^\circ C$ 阶段和盐度 $6\% \sim 8\%$, 盐度变化小; ② $300 \sim 400^\circ C$ 阶段, 盐度波动大 $5\% \sim 19\%$, 以石英包裹体成分测定为主, 形成了多次热液成分波动。

(3) 第三类是热液的等盐度降温或等温减低盐度过程。如大厂锡矿床, 以含锰方解石的流体包体性质为例。大厂锡矿是产于泥盆纪灰岩条带状灰岩(硅质条带)内的大型交代矿床, 由深至浅有明显矿化分带性: 矿化阶段由早期锡石硫化物阶段到锡石石英硫酸碳酸盐阶段, 再到辉锑矿石英碳酸盐阶段。早阶段流体温度变化小而盐度下降很大, 晚阶段盐度变化小, 温度下降很快, 矿化在灰岩内。实际上, 矿区的锡石、石英的流体包体数据很多, 若不同矿物的数据放在一起, 就很复杂(陈毓川等, 1993)。

3.2 流体性质与矿物溶解和沉淀

主要脉石矿物石英、硬石膏、碳酸盐溶解度: 重要热液矿床的主要脉石矿物在纯水中的溶解度都不大, 而且有一些矿物在水升高温度压力之后, 溶解度反而下降, 到了水临界点条件, 最低的溶解度。如方解石、萤石、硬石膏、石英等的溶解度曲线。溶解度随温度变化,

种条件在空间上形成银套式。外带低于 $374^\circ C$ 出现矿物水化反应。我国南岭的钨锡矿床的成矿流体也形成于这种条件下。

3.1 与矿石共存的流体: $NaCl$ 浓度-温度关系

实际观测每一个大型热液矿床, 测定矿物流体包裹体均一温度和含盐度, 经常发现: 在矿床形成的不同阶段(由早到晚), 矿物的流体包裹体性质随矿化阶段变化、随矿物共生组合的性质同步地变化。首先考察一种主要矿物的流体包裹体性质的变化规律, 共有几种情况:

(1) 热液 $NaCl$ 浓度与温度同时递降: 一般来说, 热液矿床形成矿石由早至晚与沉淀矿物共生热液性质是由高温高盐度向低温低盐度变化的。例如长江中下游中生代火山岩区铁铜矿床的矿物原生流体包裹体性质多是这样变化的。罗河铁矿床的硬石膏流体包裹体性质: 由早阶段到晚阶段硬石膏流体包裹体均一温度由 $500 \sim 300 \sim 180^\circ C$ 变化, 同时盐度($\% NaCl$)由 $21 \rightarrow 13 \rightarrow 8$, 这是一种含矿热液的稀释过程。罗河铁矿是产于碱性玄武岩内的大型磁铁矿床。

(2) 第二类, 含矿热液性质随矿化时间变化而不规则的波动, 反映成矿阶段热液来源和性质的变化。南秦岭地区的产于中泥盆纪的变质岩(石英黑云母片岩和大理岩)铅-锌矿床, 大量调查证实这里成矿作用经历变质、变形, 中低温热

第一种情况是溶解度随升温逐步下降的如方解石。另一类是溶解度曲线有一个峰，在某个温度时有最高值，再升温之后越过这个域值溶解度就迅速下降如萤石和石英。还有一种，溶解度是随温度升高而加大溶解度的。

如果，由超临界的流体 NaCl-H₂O 二元系，在减温压下通过临界线进入二相不混溶区，分离为液相和气相后，溶在超临界流体金属元素或者矿物溶解物，在不同盐度的 L 相和 V 相为分别含有不同的浓度的金属可溶物种或配合物迁移，或者沉淀下来。可以发现：热液盐度和温度变化是否导致矿物溶解度下降的原因。当然，热液的性质变化有利于溶解度下降时，才能大量形成矿物沉淀。

3.3 关于矿石矿物沉淀范围

在 NaCl-H₂O 体系温度-盐度图内（图 2）有个大致的典型矿床分区，Cu、Co、Ni、Fe 矿石沉淀在高温高盐度区；Pb、Zn 矿石在中温、中盐度区，而 Au 在低温低盐度区。

图 2 给出几条曲线，标出主要金属元素 Co、Ni、Cu、Fe 元素符号。在 NaCl-H₂O 体系内的这些金属配合物形式不同，他们都可以形成与 Cl⁻ 离子形成高配位的配合物和低配位的配合物。它们在 NaCl-H₂O 二元系里沉淀下来多半是由于两种配合物的反应方向决定的。由四面体配合物向八面体配合物转化是溶解过程，反之是金属离子沉积过程。一般减低盐度和温度容易发生沉淀。沉淀的元素性质顺序变化，由 Cu、Fe、Co、Ni 到 Pb、Zn，再到 Au、Sb 等先后沉淀。

4 讨论：NaCl-H₂O 二元系性质影响矿物与热液的反应

如果热液的温度和浓度是一种同时递降趋势，要考查它怎么影响矿物与热液的平衡、蚀变矿物、矿石和共存热液之间平衡。首先研究以下实例，斜长石、辉石、硬石膏、磁铁矿、黄铁矿和共生流体的平衡见于长江中下游火山岩区和大洋中脊含矿热水产物。

利用活度-温度图解，可以表示矿物反应和矿石性质变化。图 3 表示 Na₂O-CaO-MgO-Al₂O₃-FeO/Fe₂O₃-SiO₂-H₂SO₄-H₂S-H₂O-HCl 系统的矿物与热液平衡计算模拟结果。以温度和 $\lg a_{\text{Al}^{+3}} / (a_{\text{H}^+})^3$ 为坐标作图。图 3 还表明：与温度坐标平行变化热液系统的 $\lg (a_{\text{Na}^+} / a_{\text{H}^+})$ 用硬石膏-钙铁榴石平衡作缓冲剂（或者说这个矿物对长期存在的环境）。系统的 $\lg (a_{\text{SiO}_2 \cdot \text{aq}})$ 用钠长石-钠沸石平衡作缓冲剂。可以从该图看出：在降温，降

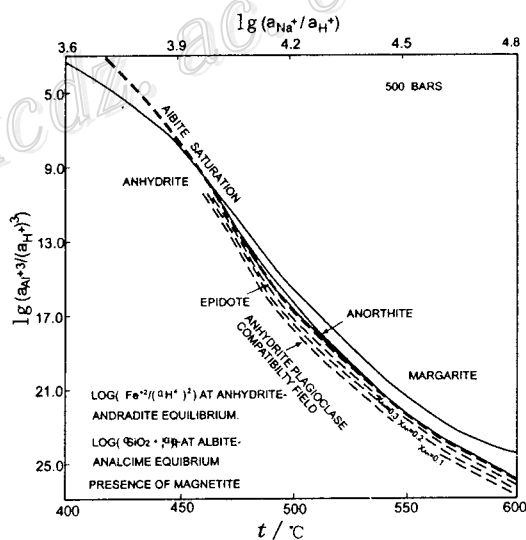
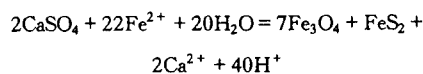


图 3 活度-温度图

表示硬石膏与斜长石、绿帘石、珍珠云母、磁铁矿、黄铁矿共存的液相 $a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ (Ab Saturation 为钠长石饱和溶液)，其中硬石膏用以下反应表达：



盐度条件下,由斜长石硬石膏共生(大于 530 ℃),到斜长石-绿帘石-硬石膏平衡的转变。并且,该图表示出降温和降低盐度条件下主要蚀变矿物形成过程的化学限定。

在降温的蚀变分带内 374 ℃ 线有重要意义,温度低于它形成大量浅色蚀变矿物。

可以看到斑岩铜矿和长江中下游火山岩矿床,都形成两套蚀变带。两套的内带一套是由斜长石、碱性长石和暗色矿物(石榴石、辉石、方柱石…)组成,外带是含水矿物蚀变。

作者研究了方解石、萤石、硬石膏、白云石,在水和 NaCl-H₂O 体系的反应动力学过程,得出一个普通的规律性认识,热液内 NaCl 升高(NaCl 摩尔浓度升高),溶解反应速率也改变,但是各种矿物的化学动力学行为并不一样。在流动体系内降温、降盐度过程有利于许多蚀变矿物沉淀如方解石、萤石等。

5 结束语

研究 NaCl-H₂O 体系——不同盐度超临界流体和它们的减温压过程,可以发现:在越过临界线时发生一次突变,产生 L+V 相分离过程。根据 NaCl-H₂O 的溶液性质和相关系随温度-盐度变化重新对矿床成因分类是很有意义的。实验与观察证明大多数形成矿石的流体经历了降温降盐度过程。

对流体性质(盐度与温度等)的实际调查,首先获得的是一种矿物流体包裹体(原生的)的性质和含矿热液的一般特征。然后根据它反演流体对各种矿物溶解与沉淀的影响。需要把研究矿物溶解沉淀条件和考察矿物与热液之间平衡的化学限定相结合去说明矿石形成过程。本文暂时没有考虑 CO₂ 和压力对矿物溶解、沉淀和矿物平衡的影响,将在另文讨论。

感谢 Bassett 教授和周义明博士参加 HDAC 的合作研究。部分实验是在周义明实验室完成的。王军参加矿物包裹体资料收集工作。

参 考 文 献

- 1 张荣华,胡书敏, Cerar D. 矿物在热液内化学动力学和物质迁移. 北京: 科学出版社, 1992.
- 2 陈毓川等. 大厂锡矿地质. 北京: 地质出版社, 1993.
- 3 Bassett W A, Shen A H, Buchnum M J and Chou I-Ming, Rev. Sci. Instrum, 1993, 64: 2304~2345.
- 4 Basset W A, Dhen A H, Buchnum M. and Chou I M. Pageoph, 1993, 141: 2/3/4, 287~495.
- 5 Johnson W J and Norton D. Ame. Jour, Sci, 1991, 291: 541~648.
- 6 Shen A H, Bassett W A and Chou I M. American Mineralogist, 1993, 78: 694~698.
- 7 Hu S and Zhang R. Proceedings of 5th Intern. Symp. Hydro. Reac., Gatlingburg U. S. A, 1997.
- 8 Brimball G and Crerar D. Rew. in Mineral, 1987, 17: 235~321.
- 9 Schmidt C, Chou I-Ming, Bodnar R J, and Bassett W. A. Symp. Hydro. Reac., Gatlinghuarg, U. S. A., 1997.
- 10 Zhang R. Econ. Geol, 1986, 81: 32~45.
- 11 Bodnar R J. Geochim. Cosmochim. Acta, 1994, 58 (3): 1053~1063.
- 12 Barnes H. Natural hydrothermal systems, Proc. of 5th Intern. Symp. Hydro. Reac., Gatlingburg, U. S. A, 1997.