酸碱组分的分离与成矿元素的富集

王玉荣　　樊文苓
（中国科学院地球化学研究所）

探讨成矿溶液酸度变化的规律和原因，是地球化学实验工作者的重要任务之一. Коржинский[1,2] 概括了许多地质研究者的观察，将内生成矿溶液酸度变化划分为四个阶段，即早期碱性，中期酸性，后期碱性，终期中性. 为了进一步阐明这个规律，柯氏提出了“酸性波”的假说. 由于缺乏足够的实验研究，使得这个假说一直停留在一般原理上的论述. Наумов[3] 对 KCl-H_2O 体系和钾长石-白云母-KCl-H_2O(CO_2) 体系进行了热力学计算. 指出溶液酸度与温度变化密切相关. 他认为活动组分离解常数的变化，是酸度变化的根本原因. 然而，Наумов 所计算的体系是封闭体系，很难代表天然的成矿过程.

我们曾对花岗岩岩浆矿床中铌、钽的矿化[4]和对接触交代型铁矿床的形成机理[5]进行了一些实验研究. 这两种矿床类型虽不相同，但它们的成矿过程机理和溶液酸度变化的规律却非常相似. 本文将根据成矿元素络合物在高温高压下的特征[6]，以及它们在成矿过程中活化、迁移、沉淀的物化条件，来进一步地讨论这种酸度变化的过程. 我们将整个成矿过程划分为如下四个阶段，在这一过程中成矿流体酸度的变化如图 1 所示.

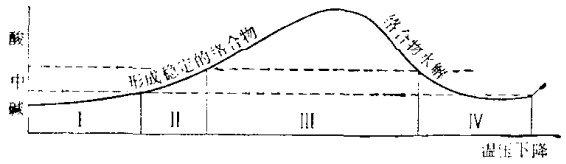

图 1　成矿过程中流体酸度变化(酸碱波)示意图

I——成矿元素络合物的萃取；　II——成矿元素的迁移；
III——成矿元素的水解与矿化；　IV——矿化后的围岩蚀变

I. 早期高温状况下，流体中的盐类组分发生水解作用并与富硅、铝的岩石及岩浆发生反应. 碱性组分 (K、Na) 进入固相，形成长石类矿物；酸性组分 (CO_2、HCl、H_2S、HF 等) 和成矿元素络合(或活化). 可用通式表示：

$$MeL + H_2O = MeOH + HL \qquad (1)$$

HL →（与岩石中的成矿元素反应）→ 成矿元素络合物

HL →（与岩石中 Si, Al 等反应）→ 长石类矿物

(Me——K、Na; L——卤族).

实验证明，上述反应式是向右方进行的. 例如，Анфилогов[7] 研究了花岗岩-NaF-H_2O 熔融体系，指出氟在花岗岩中的溶解度随 H_2O 在体系中含量增高而降低，并以 HF 的形式离析

本文 1981 年 10 月 17 日收到.

到流体相中，Na_2O 则留在熔体内．又如，Althaus[8]等用海绿石、伊利石、蒙脱石、白云母分别加入 SiO_2 后与 NaCl 溶液在 350—550℃ 反应，反应后的溶液富集了酸性组分（HCl、$MgCl_2$、$FeCl_2$、$CaCl_2$），钠却进入了固相形成钠长石、钠云母等．以上说明，无论是熔融体岩浆还是岩石或矿物，含盐流体与它们反应后均变为酸性．我们曾用实验证明[5]这种酸碱分离过程是通过一系列化学平衡和一系列交代反应来实现的．并存在着 Na⟶Ca(Mg)⟶Fe 的交代序列．不同的岩石成份和不同种类的含盐流体，可以有不同的交代方式，但都遵守强碱交代弱碱，弱碱交代更弱碱性的元素这一规律．这是因为高温高压下，气热相中趋向于富集最稳定的络合物．造岩元素 Si、Al 恰好也是稳定络合物的形成体，它们的存在对成矿元素络合物的稳定十分有利[9]．

概括的说，平衡式（1）向右方进行的原因有三个：1. 高温高压下盐类发生碱性水解作用，$a_{Me^+} > a_{H^+}$ 促使长石类矿物的形成；2. 高温高压下的地球化学作用存在着强碱性置换弱碱性元素的反应序列，因而反应趋向于在流体相中富集最稳定的络合物；3. 由于温压梯度的存在，促使超临界气态的产生，成矿元素络合物及酸性组分被聚集到气热相中，使酸碱分离效应大大加强．我们曾用实验证明，超临界高温条件下许多成矿元素络合物更趋于稳定．

II. 经碱交代作用后，在超临界流体相中逐渐富集了最稳定的络合物．它们是以分子状态形式存在，所以这时的流体性质呈现中性．

我们曾研究了 Na_2SnF_6[6]、$K_2NbOF_5 \cdot H_2O$、K_2TaF_7[4]、$FeCl_2$[5] 等水解与温度(压力)的关系．结果都表明，在水的临界温度附近水解最强，随温度进一步增高，络合物在超临界流体相中趋于稳定．我们还用 *II* 型釜研究了 Nb、Ta 氟络合物[4]在超临界流体相中和 $FeCl_2$[10] 在 300℃ 以下的水蒸气中的挥发能力．结果都表明，它们以化合物分子状态进行迁移．由于超临界流体相和水蒸气相中，水的密度和介电常数变小，故化合物以不离解的分子形式存在．各种地质原因造成的温、压梯度，都将利于这种分子化合物的迁移．

III. 温度进一步降低，高温气热相逐渐浓缩和凝结，水解作用不断加强；还由于地下水的渗入和围岩性质的改变，也同样促使络合物水解而发生成矿作用．可用下式表示：

$$K_2SnF_6 + 2\,H_2O = 2\,KF + SnO_2 + 4\,HF \qquad (2)$$

（锡石）

或

$$3FeCl_2 + 4\,H_2O = Fe_3O_4 + 6\,HCl + H_2\uparrow. \qquad (3)$$

（磁铁矿）

成矿元素络合物多属卤族元素络合物，水解呈酸性，不论成矿元素以什么矿物形式出现，水解都是一个必不可少的中间反应过程．

IV. 成矿后的围岩蚀变往往伴有硅化、云英岩化、矽卡岩化、高岭土化以及碳酸盐化等等．在反应(2)、(3)中有酸放出，因此只有在同时存在中和作用的情况下，反应（1）才能不断进行．所以，碳酸盐围岩是成矿元素矿化的最有效的沉淀剂．中和作用可用通式表示：

$$2\,HL + Me_2O = H_2O + 2\,MeL. \qquad (4)$$

如果我们根据元素络合物水解作用的强弱，来判断蚀变过程中元素沉淀的顺序，则应出现高价元素络合物首先被水解沉淀，而后是 Ca、Mg 再其次是 Na、K．这正好与高温下元素络合物稳定的顺序相反，在这过程中酸碱不断中和，成矿溶液向碱性方向演化．

在以上四个演化阶段中，流体酸度的变化过程用酸碱波（图 1）来表示．各个演化阶段是互相关连的，并要受到具体地质条件的影响，因此，酸碱波波幅的大小以及波形分布的状态，对

每一个矿床来说都是不完全相同的. 图 1 中所示酸碱波的变化过程: 碱——中——酸——中(碱——中), 与柯氏提出的碱——酸——碱——中不尽相同, 我们认为这可能是由于地质过程的复杂交代作用,使得一些中性演化阶段不能被明显的显示出来的缘故.

根据上述,小结如下:

1. 根据反应方程式(1)和(4),我们可以认为盐和水是整个反应过程的矿化剂,它在成矿过程中起着重要的作用,地下的卤水层和石膏层是矿化剂的重要来源.

2. 我们在图中给出的酸碱波与柯氏的"酸性波"不同. 他认为由于酸性组分经过岩石孔洞和裂隙渗透比碱性组分快,即碱性组分落后,而我们则认为活动的酸性组分是由于酸碱分离和成矿元素络合物水解的化学反应造成的.

3. 文中所讨论的成矿机理和酸度变化规律,适用于与碱交代作用有关的稀有、稀土变花岗岩矿床;斑岩型铜、钼矿床;接触交代型铁、铜以及混合岩化金、铀矿床.

4. 实验结果用于解释地质现象时,除考虑体系的化学平衡外,还要考虑到物质的相态转变和天然过程中开放体系的动力学因素.

致谢: 本文是在涂光炽教授指导下完成的, 并得到王道德、王秀璋、章振根等同志的帮助, 特此表示感谢.

参 考 文 献

[1] Коржинский Д. С., *Межд. геоло. конгресс XX*11 *Сессия*, Изд. Недра, 1964, 9—17.
[2] Коржинский Д.С., *Метасоматизм и рудообрзование*, Изд. Наука, 1978, 5—17.
[3] Наумов Г.В. и Дорофеева В. А., *Геох.*, 1975, 2: 248—257.
[4] 王玉荣、李加田等,地球化学, 1979, 4: 243—291.
[5] 王玉荣、樊文苓、郁云妹,地球化学, 1981, 1: 95—103.
[6] 王玉荣,科学通报, **23** (1978), 11: 682—686.
[7] Анфилогов В. Н., *Эксперимент в минералогии и петрографии*, Наука, М., 1975, 56—61.
[8] Althaus, E. & Jahannes, W., *Am. J. Sci.*, **267** (1969), 1: 87—98.
[9] 中国科学院地球化学研究所成矿实验组,地球化学, 1972, 3: 298—308.
[10] 王玉荣、卢家烂、樊文苓,成矿成岩实验研究,科学出版社, 1979, 18—25.