

<http://www.geojournals.cn/dzxb/ch/index.aspx>

长江中下游玢岩铁矿围岩蚀变的 地球化学分带形成机理

张 荣 华

引 言

考查长江中下游玢岩铁矿围岩蚀变的地质条件,充分研究矿化蚀变的矿物平衡,交代作用中的化学组分和矿物相的关系及矿物组成和结晶习性(类质同象和同质多型)在蚀变分带中的演化,是一个由表及里、由此及彼和去伪存真地认识事物本来面目的过程。这里,就是在这个基础上探讨蚀变分带的形成机理:首先发现蚀变作用中存在浓度梯度和温度梯度,并且认识到:气液是在浓度梯度和温度梯度下,以渗滤和扩散联合方式交代围岩,由矿化中心向外,自下而上前进过程中不断改变气液本身的成分,于是才形成蚀变分带。此外,这种矿床与火山作用关系甚大,为此要研究 SO_2 的分压对蚀变分带的影响。结果证实,暗色蚀变向浅色蚀变过渡的原因之一是由于 SO_2 分压的升高。

表 1 蚀变矿物平衡组合和交代组分的垂直分带

	分 带	矿 物 平 衡 组 合*	组 分	增加矿物 $P_{\text{H}_2\text{O}}$
浅 色 蚀 变	青盘岩	Q-Kl-Ser-ch	Si-Al-K-Mg	
	绢云母岩	Q-Kl-Ser	Si-Al-K	
	高岭石岩	Q-Kl	Si-Al	
	硅化岩	Q	Si	
	钙盐矿物岩	Q-Anh Anh	Si-Ca Ca	
叠 加 蚀 变	(硬石膏、磷灰石、方解石)	Anh-Py	Ca-Fe	
	钙盐黄铁矿岩			
暗 色 蚀 变	钙盐辉石岩	Anh-Mt	Ca-Fe	Gr
		Anh-Mt-Px	Ca-Fe-Mg	Wo-Gr
	辉石碱性长石岩	Anh-Mt-Px-Ab	Ca-Fe-Mg-Na	Ma-Gr
	辉石更长石岩	Anh-Px-Pl	Ca-Mg Na-Al	

* 矿物代号: Ab. 钠长石; Act. 阳起石; Ak. 铁白云石; Alu. 明矾石; An. 钙长石; And. 钙铁榴石; Anh. 硬石膏; Ap. 磷灰石; Ar. 文石; Car. 碳酸盐矿物; Ch. 绿泥石; Cc. 方解石; Dic. 地开石; Di. 透辉石; Dol. 白云石; Ep. 绿帘石; F. 长石; Fr. 碱性长石; Gr. 石榴石; He. 赤铁矿; Hed. 钙铁辉石; Kl. 高岭石; Mi. 白云母; Mgt. Mt. 磁铁矿; Ma. 钠柱石; Mont. 蒙脱石; Nornt. 蒙脱石; Or. 钾长石; Pl. 斜长石; Phg. 金云母; Pr. 葡萄石; P, Px. 辉石; Py. 黄铁矿; Prp. 叶蜡石; Q. 石英; Ser. 绢云母; Sid. 菱铁矿; Ta. 滑石; Tr. 透闪石; W. Wo. 硅灰石; Zo. 方沸石; Lau. 浊沸石。

表 2 矿物标型特征在分带中的演化

		钠长石内 混溶的 Or分子数	辉 石		磷灰石	磁铁矿	黄 铁 矿		绿泥石	高岭石	绢云母多型
			Al ₂ O ₃ %	$\frac{Fe^{+3}}{Fe^{+2}}$	F%	TiO ₂ %	Co + Ni %	Co/Ni			
浅 ↓ 深	浅色蚀变	1—2%					0.01	1	富镁 (Fe→Mg) (Si→Al) ↓ 类质同象变化方向 富铁	结晶差 ↑ 结晶好	1 M ↑ 1 M ₁ , 2 M ₁ ↑ 2 M ₁
	叠加蚀变						0.02	2			
								↑			
	深色蚀变	4 ↑ 7—10 ↑ 20或23	0.5 ↑ 2 ↑ 5—9	< 1 ~ 1 ↑ > 1	2.5 ↑ 3.4	0.5 1.5 3或>3	0.05	5 ↑ 25			

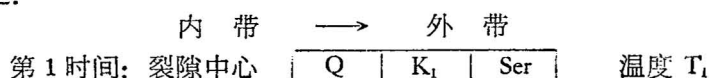
在“长江中下游玢岩铁矿围岩蚀变的地化学分带”等文中^[1,2,3],我们描述了这类铁矿和蚀变的地化学分带轮廓,交代作用中组分与矿物相的关系及交代作用最强方向上岩带内矿物数目减少,逐步形成单矿物岩等情况,如表 1 所示。还描述了主要蚀变矿物的地化学标型及这些标型特征(类质同象,同质多型等)在空间(沿蚀变分带顺序)上的变化。这里列出表 2,把以往的材料加以归纳。然后我们再分析形成机理。

一、降温过程

当高温气液进入围岩后,就开始改变原岩内矿物之间的平衡状态,发生溶液与围岩矿物之间的反应及组分的带入与迁移。渗透着溶液的岩石(矿物之间),从最初受作用岩石到最终溶液不再作用的新鲜岩石之间形成一个交代柱。有些交代作用理论是设想在等温条件下出现交代柱。而实际上是在降温条件下形成的^[4,5,6,7,8]。这种性质反映在蚀变矿物的形成温度上是随蚀变带扩展的过程逐步下降的。在由深至浅的蚀变分带顺序里和从早至晚的形成时间内,碱性长石的钾长石和钠长石混溶数目逐步减少。利用二长石方法测温法和钠长石 X 光衍射数据测温均发现它的形成温度是渐渐下降的。

浅色蚀变带深部出现叶蜡石,估计它是在 350℃ 条件下形成的。由深至浅,依次由叶蜡石向地开石,再向高岭石转化,大致说明降温条件。同时绢云母的多型按 2 M₁ → 1 M₁、2 M₁ → 1 M 顺序变化。高岭石和绢云母结晶程度由高至低,黄铁矿中 (Co + Ni) 及菱铁矿的含镁量逐步下降等均表现温度梯度的特征。

磷灰石、硬石膏和石英的包裹体测温和磁铁矿、赤铁矿及黄铁矿的爆破测温结果,在剖面上绘制了等温线,这个等温线与蚀变带的界线,磁铁矿内钛的等值线,黄铁矿 (Co + Ni) 的等值线,磷灰石氟的等值线,黄铁矿 δS^{34} 等值线均是平行的,并且自深至浅其数值是逐步递减的(图 1)。这说明温度梯度反应在矿物学和结晶化学上的特征是十分明显的。以一个沿裂隙的交代脉为例,自中心(通道或裂隙)向外侧,蚀变分带按比例地向外扩展情况大致是:



第 2 时间: 裂隙中心

Q	K ₁	Ser
	a	b

温度 T₂

在 $T_2 < T_1$ 条件下,沿裂隙交代作用发育,就高岭石带而言可划为 a、b 两部, a 比 b 形成温度高。可以认为在温度梯度下,促使蚀变岩带形成。气液从裂隙向围岩内前进过程中是降温的。或者蚀变带在扩展过程中是降温的,均称前进的降温过程。有时也看到后退的降温过程,如后退蚀变和青盘岩带的沿裂隙泥化现象。总之,不但整个蚀变带在前进降温过程中形成,而每一岩带或交代柱每一部分都是在前进降温过程中形成的。

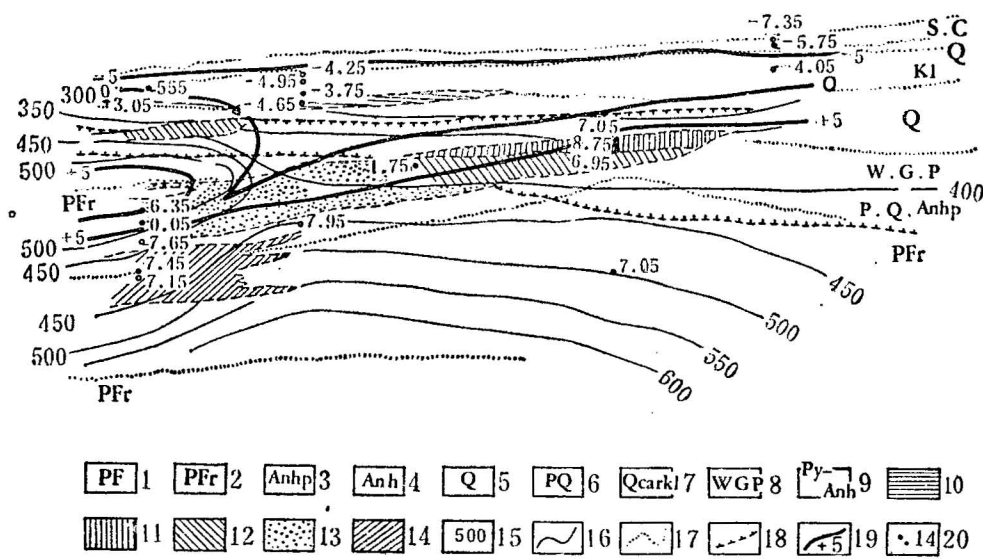


图 1 黄铁矿内硫同位素等值线与温度的关系

1. 辉石更长石岩带; 2. 辉石碱性长石岩带; 3. 硬石膏辉石岩带; 4. 硬石膏岩带; 5. 硅化岩带; 6. 辉石岩带叠加硅化; 7. 石英-碳酸盐-高岭石组合; 8. 硅灰石-石榴石-辉石组合; 9. 黄铁矿-硬石膏组合; 10. 硬石膏岩带; 11. 黄铁矿石; 12. 赤铁矿石; 13. 浸染状磁铁矿; 14. 脉状磁铁矿; 15. 矿物测温结果; 16. 等温线; 17. 蚀变岩带界线; 18. 叠加蚀变界线; 19. 黄铁矿内 δS^{34} 等值线; 20. 黄铁矿内硫同位素值 δS^{34} 数据。

二、浓度梯度

浸透在矿物粒间的气液成分在整个蚀变带内变化着,假如溶液是稀的,并广布于粒间近似于理想溶液。那么,能斯特分配定律也适用于这种情况。若溶液中 i 离子浓度升高,则有利于 i 离子进入晶体中去,故 i 离子浓度与 i 离子在晶体内的类质同象有密切关系。根据局部平衡理论,我们可以认为:每一个局部的矿物内某一组分 i 与溶液内某一组分 i 是处于平衡的,并依据能斯特定律,每一局部平衡里矿物组分 i 的化学势与溶液内组分 i 化学势是相等的。即在液相内 $\mu_i^L = (\mu_i^0)^L + RT \ln X_i^L$,在固相内 $\mu_i^S = (\mu_i^0)^S + RT \ln X_i^S$ 。依据 $\mu_i^L = \mu_i^S$, μ_i^0 为标准状态的化学势,是个常数。所以,与矿物平衡的溶液的浓度 X_i^L 就可以由矿物内组分 i 的分布量 X_i^S 来判定。于是,可变成成分矿物的研究可以使我們得到成矿热液浓度在全过程中和整个交代柱内变化的证据。

在蚀变带内,辉石和长石的类质同象十分发育,其化学成分依据不同的蚀变带及深度

减小而改变: 如辉石 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 值, Al_2O_3 含量减少。它在 Ac-Hed-Di 图内变化趋势是, 其中 Ac 分子逐步减少, Hed 分子逐步增多, 这说明在蚀变带内进入硅酸盐矿物内的 Fe^{+2} 、 Fe^{+3} 、 Al^{+3} 和 K^+ 、 Na^+ 等在变化。这种变化取决于气液内这些组分的改变。因此, 从整体上看, 存在着浓度梯度。又如钙盐矿物^[3], 可列举磷灰石内氟和稀土元素含量为例, 制作了它们在整个剖面内分布的等值线。假如氟和稀土元素在溶液和在磷灰石内含量在每一局部是平衡的, 因此可以看到蚀变带内的氟和稀土元素的浓度梯度。当磷灰石的氟含量依深度减少而减低的时候, 气液内其它挥发组分的活度在增加, 所以早期是氟磷灰石, 到了叠加蚀变时期出现碳磷灰石。整个蚀变带内钙盐矿物析出顺序是萤石(产于磷灰石内包裹体)→磷灰石→硬石膏→方解石(共生碳磷灰石)→透石膏和透磷钙石。它反应了挥发组分 $\text{HF} \rightarrow \text{P}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{SO}_3 \rightarrow \text{HS}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ 活动顺序。也就是说, 每组分活度也在改变着。

蚀变带内绿泥石的镁、铁和硅、铝含量, 菱铁矿的镁铁比值等都依深度不同而产生规律性变化, 均表明蚀变分带形成过程中的浓度梯度的存在。

现代实验方法和热力学方法已经研究了离子浓度与氢交代反应的蚀变分带的关系^[4,5]。浅色蚀变带内钾长石-白云母、钠长石-钠云母、白云母-高岭石、中长石-蒙脱石、辉石(纤闪石)-绿泥石和绿泥石-蒙脱石等都是氢交代反应的平衡。在酸性条件下它们的最终产物全是石英和高岭石与钙盐。当 $\text{K}^+(\text{Na}^+)/\text{H}^+$ 值不断下降, 存在浓度梯度时, 就出现长石-云母-高岭石的分带性。

相图和相反应表明了浅色蚀变分带机理(图 2)。由钠长石相区到云母相区, 再到高岭石相, 表示了青盘岩-绢云母碳酸盐岩-泥化岩带顺序。在 $\text{T}-\text{Na}^+/\text{H}^+$ (K^+/H^+) 图内, 500°C 以上表示早期碱性长石交代特点。 $500-400^\circ\text{C}$ 范围, 表示后退和叠加蚀变阶段, 可以出现钠云母-白云母, 白云母-叶蜡石的平衡。 350°C 以下范围表示叠加蚀变和浅色蚀变晚期白云母-钠长石、白云母-地开石(高岭石)平衡与高岭石相存在的条件。当然, 其中包括明矾石-高岭石-硬石膏(有时有绢云母)和石膏-高岭石-水云母的平衡条件。硅化岩、硬石膏岩和明矾石岩均在 pH 最低条件下形成, 应在 $(\text{K}^+ + \text{Na}^+ + \text{Ca}^{++})/\text{H}^+$ -温度图的高岭石相区内。

浅色蚀变带的蒙脱石, 出现在绢云母-蒙脱石-高岭石顺序和绿泥石-蒙脱石-高

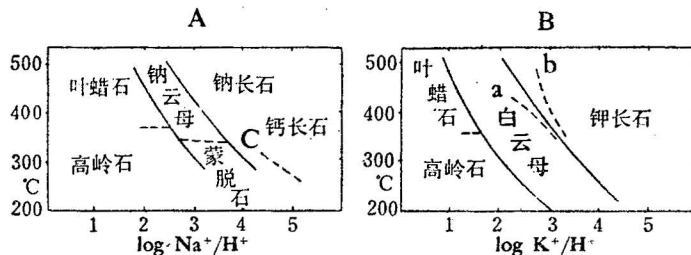


图 2-A. $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$

图 2-B. $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$

压力 $P = 15\text{Kb}$, 有石英出现。其中 a 线为 $P = 5\text{Kb}$, b 线 $P = 30\text{Kb}$,
c 线为钙长石与钙蒙脱石, 在 CaCl_2 溶液中平衡

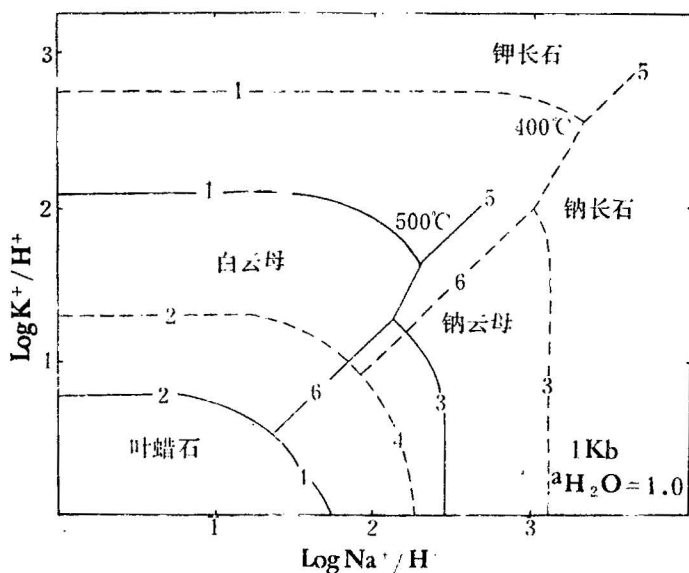


图 2-C 钾-钠系统平衡 (按 Meyer & Hemley 1964, 1967)

图中曲线 1-6 表示的反应是:

1. $3 \text{ 钾长石} + 2\text{H}^+ = \text{白云母} + 6 \text{ 石英} + 2\text{K}^+$;
2. $2 \text{ 白云母} + 6 \text{ 石英} + 2\text{H}^+ = 3 \text{ 叶蜡石} + 2\text{K}^+$;
3. $3 \text{ 钠长石} + 2\text{H}^+ = \text{钠云母} + 6 \text{ 石英} + 2\text{Na}^+$;
4. $2 \text{ 钠云母} + 6 \text{ 石英} + 2\text{H}^+ = 3 \text{ 叶蜡石} + 2\text{Na}^+$;
5. $\text{钾长石} + \text{Na}^+ = \text{钠长石} + \text{K}^+$;
6. $\text{白云母} + \text{Na}^+ = \text{钠长石} + \text{K}^+$

岭石顺序内,说明它出现在 $\text{Na}^+(\text{K}^+)/\text{H}^+$ 、 $\text{Ca}^{++}(\text{Mg}^{++})/\text{H}^+$ 值的连续变化剖面里。

浅色蚀变内交代反应的最强烈趋势是长石 $\rightarrow$ 云母 $\rightarrow$ 高岭石,反映出溶液的 K^+ 、 Na^+/H^+ 值不断下降。如果存在温度梯度或者说降温过程,更有利这个反应趋势进行到底。如图 2 所示,当 500°C 降至 400°C 时,溶液性质必须转向碱性,即 K^+ 、 Na^+/H^+ 值升高,才能使原有的相平衡稳定,否则平衡就被破坏。若溶液性质不变,则随温度下降而有利于长石 $\rightarrow$ 云母 $\rightarrow$ 高岭石的转化。

上述各浅色蚀变剖面共性是剖面内存在温度梯度。分带机理取决于浓度梯度。后者对相平衡的转变方向起着决定性作用。假如原岩性质均匀,孔隙均匀,在蚀变带内的浓度 M^+/H^+ 值则是连续变化的。但是矿物相变(相反应位置)要求的 M^+/H^+ 变化范围是很窄的(两相线),因此矿物相带的分界是截然分明的。只有存在温度梯度时,二个相的界线是渐变的。

通过蚀变带矿物类质同象的分带性研究,可以获得新的事实,在一个矿物相内,因浓度梯度存在,反映在类质同象系列上会出现广泛的规律性变化。自然界发生的类质同象变化比实验室丰富得多。但是, Hemley 的实验和用热力学方法模拟,可以解释溶液内 M^+/H^+ 值对矿物类质同象发生的影响。例如,高岭石和绢云母里的 K^+/H^+ 值,在蚀变分带内逐步接近交代强的硅化岩方向上, K^+/H^+ 逐步降低。

其次,矿化热液浓度梯度,还可以从研究同一组分在共生矿物对内分配情况来认识。

设矿物 A 有 (M_1, M_2) 类质同象,按 $\Delta Z_i = -RT \ln K$ 可计算如下反应前后的自由能与温度的关系: $\text{A} \cdot \text{M}_1 + \text{M}_2^+ \rightarrow \text{A} \cdot \text{M}_2 + \text{M}_1^+$ 。其中 M_1^+ 、 M_2^+ 为离子。 $\text{A} \cdot \text{M}_1$ 、 $\text{A} \cdot \text{M}_2$ 为

含有 M_1 、 M_2 的类质同象矿物。在知道热力学参数情况下,可获得 $K = [M_1]/[M_2]$ 关系。例如黄铁矿的 (Fe、Co、Ni) 类质同象与溶液总金属离子浓度, pH 值和温度的关系可用上述方法获得 (Гаврюченков, 1976)。引出结论是: 钴比镍更适于在碱性条件下进入黄铁矿晶格中; 温度越高, 钴镍进入晶格越多。

现代造岩结晶溶液理论, 研究一个组分在两种简单混溶物内的分配情况。在下式里: $A - \alpha + B - \beta = A - \beta + B - \alpha$ 。例如 (A、B) M 和 (A、B) N 是简单混溶物, 可用 α 、 β 表示 (如两种矿物共生)。于是得出平衡常数 K 的公式:^[9,10]

$$\ln K = \ln K_D - \frac{W_\alpha}{RT} (1 - 2X_{A-\alpha}) + \frac{W_\beta}{RT} (1 - 2X_{A-\beta})$$

K_D 为分配系数, W 为分子交换能, X 为克分子分数, 该式可变换为: $\ln K_D = \ln K + W_\alpha/RT (1 - 2X_{A-\alpha}) - W_\beta/RT (1 - 2X_{A-\beta})$ 再简化为: $\ln K_D = A/T + B$

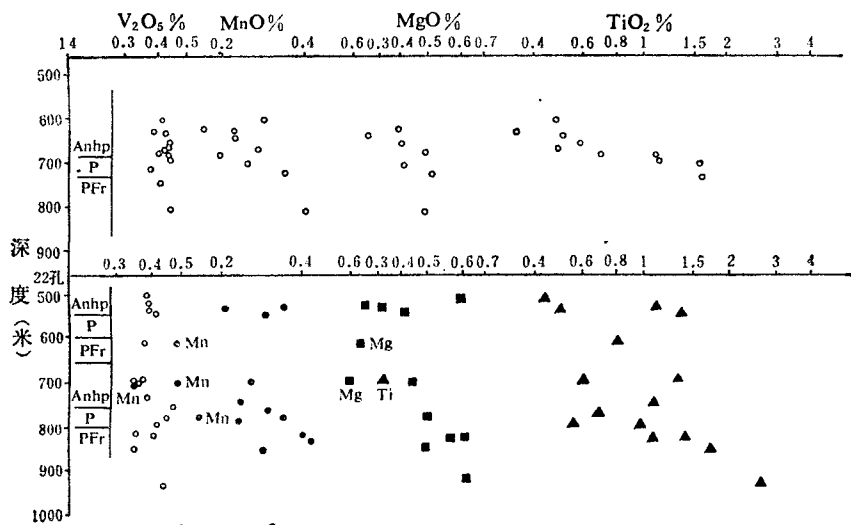


图 3-A 磁铁矿内 V、Ti、Mg 和 Mn 的分布

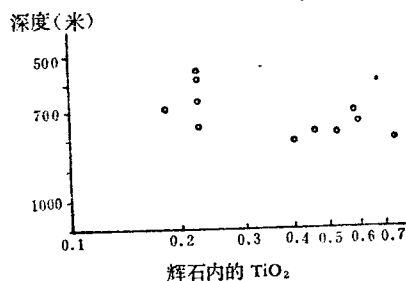


图 3-B 辉石内 TiO_2 的分布

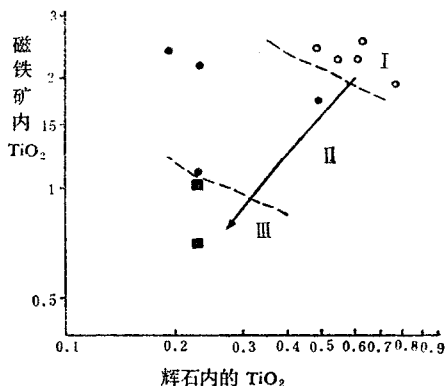


图 3-C TiO_2 在磁铁矿和辉石内的分布

I. 产在辉石碱性长石岩带; II. 产在硬石膏辉石岩带;
III. 产在硅灰石-钙铁榴石-钙铁辉石组合内

现在我们分析 TiO_2 在辉石和磁铁矿内分配情况(图 3), 分配系数 K_D 相当于图内的斜率, 与温度有关。同一蚀变岩带的许多样品, 它们的 TiO_2 在该矿物对里的分配情况, 不是固定的。 K_D 值散布在一定范围内。显示出蚀变带形成时的温度梯度的影响。而 TiO_2 总含量(在矿物对里总量), 应与总浓度有关。在剖面内, 随深度减小而减小。在不同蚀变岩里的这种矿物对里 TiO_2 含量, 也随蚀变带演化方向(沿形成单矿物岩方向)而减小。总之, 蚀变分带的机理既取决于温度梯度, 也取决于浓度梯度(即包括交代溶液的浓度梯度)。

三、在有温度梯度和浓度梯度的交代作用中组分的运动

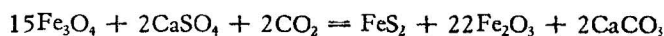
很早有人总结了交代矿床的成矿溶液的运动问题, 认为多半是在纤细裂隙和孔隙中运动, 近于滞流条件下出现液相和固相的扩散。有溶液流动的条件下出现渗滤作用。还有人归纳出^[6] 渗滤和扩散两种方式, 有人提出两者联合作用方式^[12]。若是开阔裂隙内充填, 则出现湍流现象, 这在交代矿床中是少见的。

1. 玢岩铁矿蚀变作用方式

扩散作用: 从整个蚀变柱内, 首先表现出组分的相反方向的运动, 而不是单向运动。如钙盐-辉石-碱性长石组成的暗色蚀变带, 矿物之间没有反应关系(仅稍晚期的钾长石化交代辉石, 钠长石交代方柱石和辉石)。它们按照变质分异(分别聚集原理), 镁铁矿物和长石分别集中为带。在广泛出现裂隙的岩石里, 在孔隙溶液影响下, Ca^{+2} 、 Mg^{+2} 、 Fe^{+2} 离子移向裂隙中心, 而 Na^+ 、 K^+ 进入岩石内部。于是, 在磁铁矿硬石膏脉壁上辉石, 在脉之外面, 几个交叉脉之间是碱性长石, 有时是金云母团块。或者说, 矿物沿裂隙出现交代脉的对称分带现象。同样, 在青盘岩化地段, 在沿裂隙的泥化现象里, 中心是高岭石, 向外顺序是绢云母-钠长石-钠长石-绿帘石-绿泥石。说明 Ca 、 Fe 、 Mg 顺序向外扩散, 而 Al 、 Si 移向中心。这是组分相对扩散的又一证据。

可变成分矿物的广泛出现是扩散作用的又一证明。并且表现出浓度梯度存在。这种浓度变化是连续的, 可以跨越几个岩带。

固相反应也是扩散作用的产物。例如两种矿物界面上出现新的交代矿物, 或者两个矿物带之间出现新的矿物带。如在硬石膏和磁铁矿之间出现赤铁矿和黄铁矿, 其反应方程可能是有气相参加的固相反应。



反应前后体积只改变 0.28% (分子体积改变量 $\Delta V = 4.09$ 厘米³)。

另一方面, 渗滤作用也是存在的。火山后期的上升气流形成的热液石英岩和青盘岩都是典型的例子。渗滤需要流动的孔隙溶液。蚀变前的裂隙破碎带和角砾构造的发育是极有利的条件。

总观全部蚀变带可以看到溶液流动总趋势(图 4)。浅色蚀变范围朝着早期蚀变带的上方或四周前进。叠加在暗色蚀变的外围, 成为镶套式的分带。证实后期溶液是向上和向四周运动的。暗色蚀变主要带出组分是硅质, 分布于蚀变带上部的辉石岩带内, 它们呈不规则的胶团状, 显示出从岩石中滤出的特征。

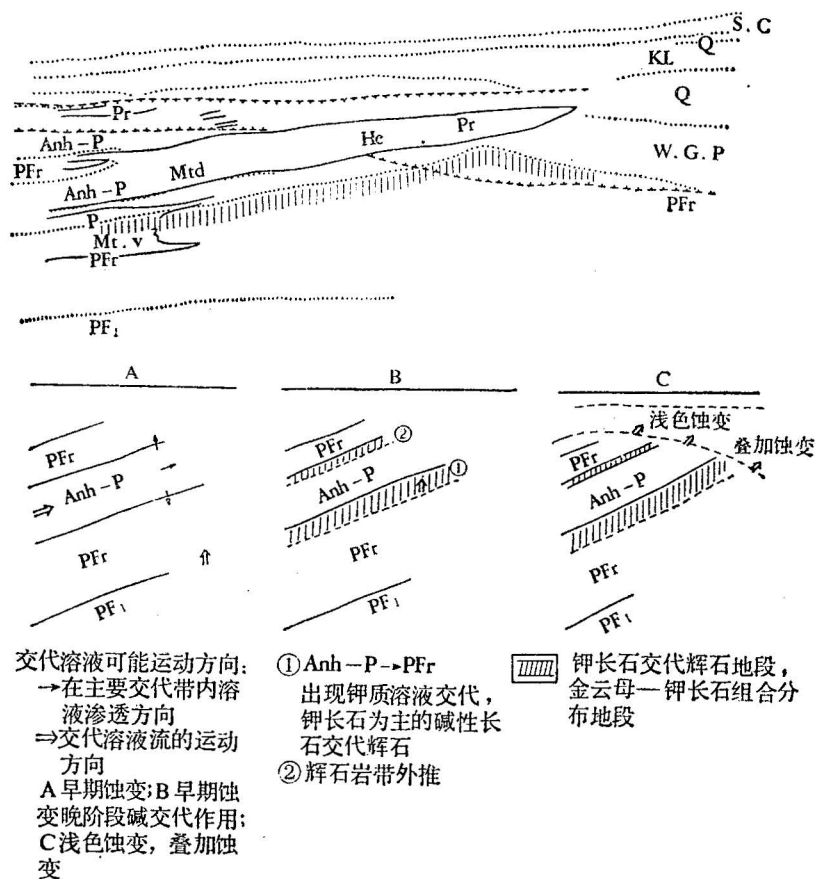


图 4 交代作用中溶液流动的运移方向

暗色蚀变带内, 辉石碱性长石岩带向上推进(扩展)交代了辉石岩带, 说明在上升溶液协助下, 下部的岩带外推交代了上部的岩带。这也是渗滤作用的特征。

实例 1^[3] 清楚说明, 扩散作用是在渗滤作用帮助下出现的, 蚀变分带总的轮廓是同时形成的, 每个局部是在准平衡条件下发育起来, 形成大致与主通道平行的分带轮廓。每个局部存在着近于滞流的扩散作用, 也存在着总体上升溶液流动-渗滤作用。

2. 在温度梯度和浓度梯度下的组分运动

有溶液流的渗滤, 在有温度梯度时, 可以造成同一交代带内矿物数目比例的连续变化。如在硬石膏岩和硅化岩之间的硬石膏石英岩内, 矿物硬石膏和石英的比例在两个端元单矿物岩之间是连续变化的。又如硬石膏辉石岩内硬石膏和辉石比例也是渐变的。

另一方面, 目前从理论和实验上已经深入研究了扩散作用对组分运动发生的重大影响。按菲克定律, 单位时间和面积内质量的流动与浓度梯度成正比。表示为 $J_m = -D \text{grad} C$ (J_m 为质量流密度矢量, C 为浓度, D 为扩散系数)。按菲克定律和局部平衡理论, 可以进一步探讨交代分带的顺序和厚度。得出结论: 在单矿物岩内固相(矿物相数)的增减取决于溶液的浓度梯度; 全部交代带的生成速度取决于浓度梯度:

$$\frac{dL_j}{dt} = - \sum_{k=1}^n R_{ik} / L_k$$

其中 R_{ik} 为扩散势 Φ 的函数, L_j 为第 j 带的厚度, t 为时间^[1]。

关于扩散势 Φ 的定义: 它取决于浓度 C , 用下式表示:

$$\Phi_{(C_1, C_2, \dots, C_n)} = \int \sum_{h=1}^n D_{ih} \nabla_{Ch} dX$$

其中 D_{ih} 为扩散系数 (组分 i 在梯度为 h 时的扩散系数)。 ∇_{Ch} 为 h 的重量克分子浓度 C_h 的梯度, X 为距离。由此不难看出: 交代分带过程中浓度梯度起了决定作用。

另一方面, 从交代作用全过程来看, 按照不可逆过程热力学理论来认识不平衡过程: 用 J 表示系统的广义通量, 用 X 表示引起迁移现象的动力。通量与动力成正比, $J = LX$ 。目前, 可以把熵强变化的梯度, 化学势的梯度和浓度梯度等作为动力, 是它们引起原先均匀的岩石产生交代分带现象。

使用不可逆过程热力学理论认识自然过程, 目前仅是开始, 多数是从实验室的结论出发的。从我们的实例 1 (图 3) 来看, 磁铁矿内 TiO_2 含量随深度变化可以作为一个扩散作用的证据。其深度为 X , 磁铁矿内 TiO_2 含量为 C , $\ln C$ 与 X 成正比。设 $y = \ln (C \cdot 100)$, 可获得 y 对 X 的一元一次回归方程: $y = -2.91 + 0.11 X'$, 改写为: $100 \cdot C = 0.054 e^{0.11 X}$ 。这个方程式, 与固体扩散的一般简式 $C = C_0 e^{-X/D}$ 的形式是相似的。其中 C_0 为原始浓度, D 为扩散系数, 最近^[10]研究的无反应的一维系统内扩散作用的结果, 如下: $\frac{\partial \rho}{\partial z} = A e^{-z^2/4} \left(\text{其中 } Z = \frac{X}{\sqrt{D \cdot \sqrt{t}}} \right)$ 或写成 $\rho(X, t) = A \pi^{1/2} \text{erf} \left(\frac{X}{D^{1/2} \cdot t^{1/2}} \right) + B$ 其中 ρ 为密度, 是距离和时间的函数。这个公式, 与我们实际调查的结果, 有很多相似之处。

温度梯度对蚀变作用中扩散作用的影响, 是出现热扩散 (或称索耳效应)。在热扩散中, 由浓度梯度引起能量迁移, 或者相反, 由温度梯度引起物质迁移。如溶液的不变温度梯度导致浓度梯度, 例如钛在磁铁矿内含量变化。又如共生的钠长石与钾长石矿物固溶体克分子数目的变化——它们业已证明为地质温度计——这种变化是由温度梯度引起的。尽管, 对蚀变作用的深入认识还差得远, 但是可以初步认为是一种热扩散作用。张炳燊教授曾比喻我们研究过的蚀变带, 说它的形成好像是火山岩层下有一个热气流来源, 不断向上供应热气流, 宛如有一蒸锅, 不断对围岩发生作用而形成的。

四、挥发组分 SO_3 等的分压对蚀变作用的影响

国内外许多学者论述过挥发组分对金属蚀变分带演化的重大作用。郭文魁老师^[13]指出过热液矿床中, 氧硫分压增减互相递变情况对金属原生分带的巨大意义。挥发组分 H_2O 、 CO_2 等对交代反应的影响也早有人作过研究^[14, 15]。如对 $\text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2 = \text{CaSiO}_3 + \text{CO}_2$ 的反应。近年来又有人^[16, 17]对 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 系统和 $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ 系统作过研究。在讨论长江中下游玢岩铁围岩蚀变的形成条件时, 刘玉山等人分析过 $\text{CaO}-\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{SiO}_2$ 系统, 讨论过硬石膏-磁铁矿-钙铁辉石的共生条件 (图 5)。

在 $350^\circ\text{C}-520^\circ\text{C}$ 范围, $\lg \text{PO}_2$ 在 -20 至 -30 。若氧分压再低则出现硅灰石-硬石

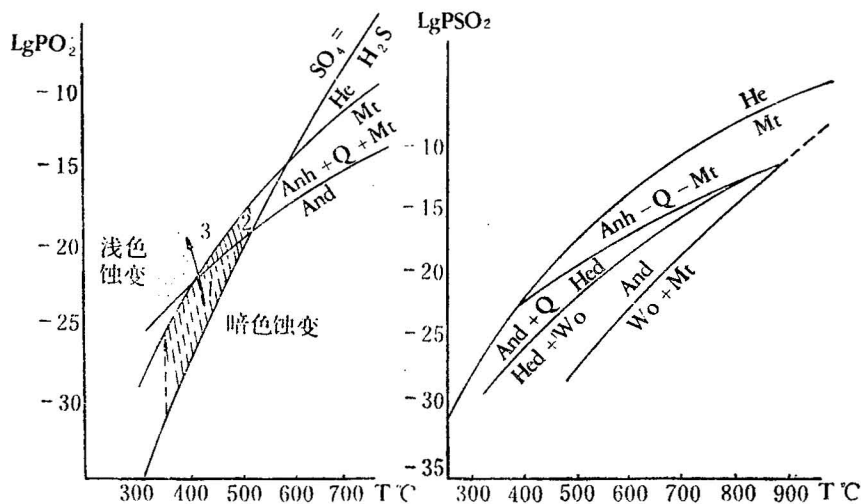


图 5-a. Anh-Mt-Hed 共生的 $T-\lg PO_2$ 关系
(按刘玉山 1975, 修改)

图 5-b. $SiO_2-CaO-Fe_3O_4$ 系的 $T-\lg PO_2$ 关系
(库尔萨科娃, 1971)

1. 钙铁辉石-磁铁矿-硬石膏平衡组合; 2. 钙铁榴石-磁铁矿-硬石膏平衡组合;
3. 赤铁矿-石英-钙铁榴石-硬石膏平衡组合

膏-磁铁矿组合, 若氧分压稍高则出现钙铁榴石, 再升高则钙铁辉石不稳定。而出现钙铁榴石-硬石膏-磁铁矿组合。我们对实例 1 的硅灰石-钙铁榴石-辉石组合内辉石和钙铁榴石作化学分析, 发现其中 Fe_2O_3/FeO 值先后分别是 0.29—1.10 和 19—43, 说明氧分压升高有利于钙铁榴石形成。如果降温, 氧分压继续升高则出现钙铁榴石-石英-赤铁矿-硬石膏组合。这实际上进入了浅色蚀变条件。

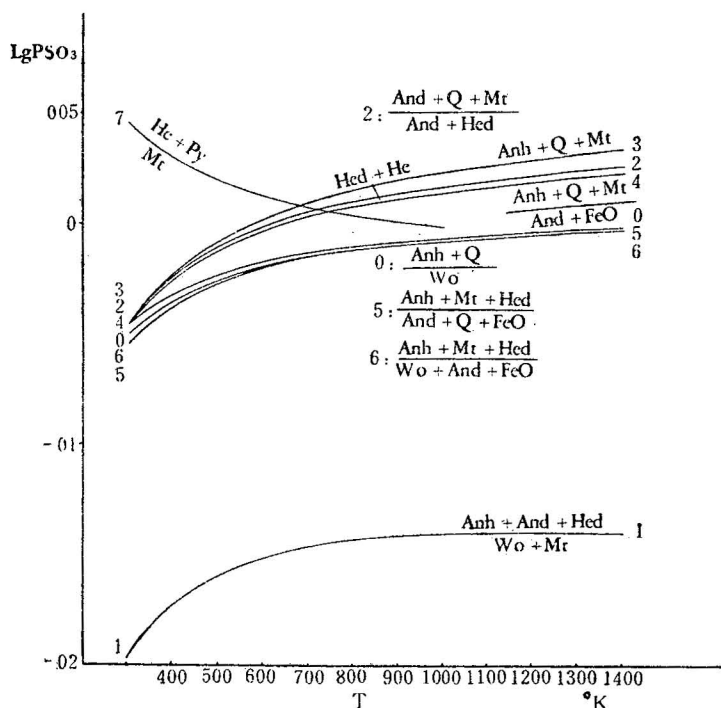
1. $Fe_3O_4-SiO_2-CaO$ 系统的 $T-\lg PSO_3$ 关系

本文再次考察了 $Fe_3O_4-SiO_2-CaO$ 系的 $T-\lg PSO_3$ 关系。利用克拉伯龙方程计算出矿物相的反应温度与 PSO_3 之间的依赖关系 (图 6)。

反应的 SO_3 分压很低时, 首先看到硅灰石-磁铁矿组合, 这在矿床中没有发现。如 SO_3 分压上升, 则出现硅灰石-辉石-钙铁榴石-石英组合。如果 SO_3 分压再升高, 就会使硅灰石分解, 出现钙铁辉石-钙铁榴石-硬石膏-磁铁矿组合, 如果辉石消失, 只剩下钙铁榴石则要求有较高的 O_2 分压。当 SO_3 分压继续再升高, 则钙铁榴石和钙铁辉石均分解, 成为石英-硬石膏-磁铁矿。本文所列的 $T-\lg PSO_3$ 关系内, 不能直接反应 O_2 分压的影响, 因此, 假设有 FeO 及 Fe_2O_3 参加反应, 分别表示反应 2 及反应 3 的条件。

反应 7 是在温度中等或偏低的情况下, 磁铁矿和硬石膏向赤铁矿和黄铁矿转化的条件, 这时要求 SO_3 分压更高。

研究蚀变过程中 SO_3 分压变化, 可以清晰解释蚀变分带的形成机理: 巨大数量的挥发组分进入火山岩层引起蚀变作用, 其中 SO_3 的数量最多, 为此主要讨论 SO_3 分压。如实例 1, 各个蚀变岩带内的硫酸盐矿物数量是不同的, 由暗色蚀变带的深处开始, 往上, 硫酸盐矿物增加直到成为硬石膏岩, 后来转为浅色蚀变带, 向外带又逐步减少。通过计算蚀变

图 6 T - $\lg PSO_3$ 关系

0. $CaSO_4 + SiO_2 = CaSiO_3 + SO_3$; 1. $CaFeSi_2O_6 + Ca_3Fe_2Si_3O_{12} + CaSO_4 = 5CaSiO_3 + Fe_3O_4 + SO_3$; 2. $4CaSO_4 + 5SiO_2 + Fe_3O_4 = CaFeSi_2O_6 + Ca_3Fe_2Si_3O_{12} + 4SO_3$; 3. $CaSO_4 + Fe_3O_4 + 2SiO_2 = CaFeSi_2O_6 + SO_3 + Fe_2O_3$; 4. $3CaSO_4 + 3SiO_2 + Fe_3O_4 = Ca_3Fe_2Si_3O_{12} + FeO + 3SO_3$; 5. $CaSO_4 + Fe_3O_4 + 2CaFeSi_2O_6 = Ca_3Fe_2Si_3O_{12} + SiO_2 + 3FeO + SO_3$; 6. $Fe_3O_4 + 2CaSO_4 + 2CaFeSi_2O_6 = Ca_3Fe_2Si_3O_{12} + CaSiO_3 + 2SO_3 + 3FeO$ 7. $15Fe_3O_4 + 2SO_3 = 22Fe_2O_3 + FeS_2$

作用中挥发组分带入境量的情况,我们可以判断 SO_3 分压高低。 SO_3 进入蚀变带的多少不仅决定造成硫酸盐矿物的多少,而且影响着矿物平衡的转化。 SO_3 升高是由暗色蚀变向浅色蚀变转变的条件,是硅灰石和硬石膏之间转变的条件,是硅灰石→辉石→石榴石→磁铁矿→赤铁矿→黄铁矿转变的条件。

由此可以证明,不仅气热流体或溶液内阳离子浓度梯度和温度梯度对蚀变分带起很大作用,而挥发组分尤其 SO_3 的分压变化也起了巨大作用。

2. SO_3 分压和 O_2 分压对蚀变分带的影响

利用 T - $\log PO_2$ 关系和 T - $\log PSO_3$ 关系,我们可以分别考察 Ca - Fe - Si 系统的矿物平衡组合的变化,在 T - $\lg PSO_3$ 关系图内,我们对四元 (CaO - SiO_2 - FeO - Fe_2O_3) 六相 (Mt 、 Wo 、 Hed 、 And 、 Anh 和 Q) 的单变反应进行推导,获得的反应方程中,择取 0、1、2 三个反应进行热力学数据计算。为了在 T - $\lg PSO_3$ 图上表现出氧化还原条件,后来,又补充 3、4、5、6 四个反应作参考。反应 7 是出现黄铁矿的反应,将另行安排。现在同时考察 Ca - Si - Fe 系的 $\mu_{1/2}O_2$ - μ_{SO_3} 关系(图 7)。对于 SiO_2 - CaO - FeO 三元系,对出现 And 、 Hed 、 Anh 、 Wo 和 Q 或出现 Mt 、 And 、 Hed 、 Anh 和 Q 的单变反应进行推导,采用施莱

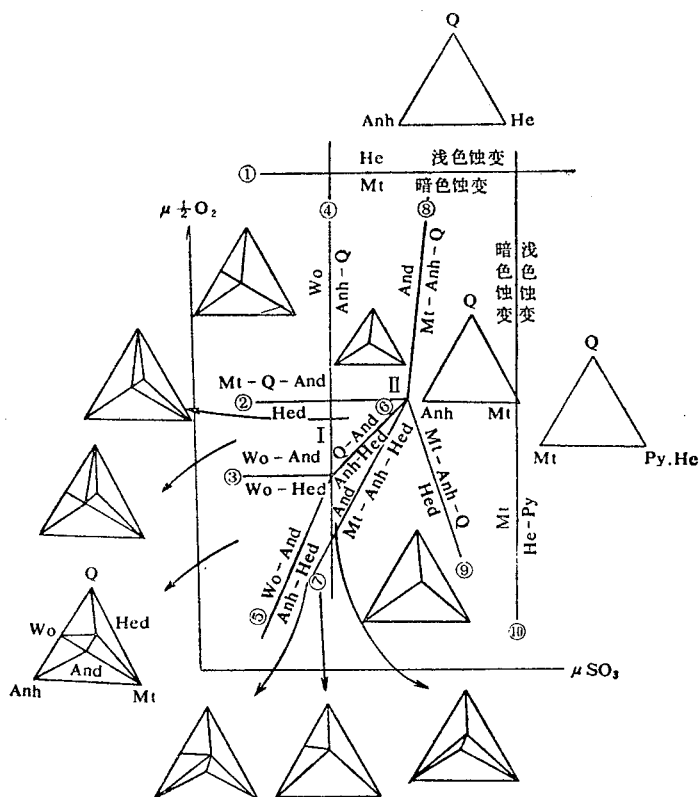


图 7 Si-Ca-Fe 系统的 μSO_3 - $\mu_{1/2}\text{O}_2$ 关系
其中, I、II 为两个不变点, 分别决定②至⑩反应

梅格方法, 作出该图。从该图表明硬石膏辉石岩带是在 μSO_3 偏低, μO_2 也较低的条件
下, 才稳定下来。若 μO_2 不变, μSO_3 上升, 会引起硬石膏辉石岩带里辉石数目减少, 硬
石膏增加, 最后导致辉石分解, 成为硬石膏-磁铁矿组合。若 μSO_3 不变 μO_2 上升, 则由
硬石膏-辉石-磁铁矿组合转化为钙铁辉石-钙铁榴石-硬石膏-磁铁矿组合。当 μSO_3 下
降, 即出现硅灰石。这样实例 1 矿区, 由西至东, 硬石膏辉石岩→钙铁榴石辉石岩→硅灰
石钙铁榴石辉石岩的顺序中, 矿物相变的情况可以得到解释。

当 μSO_3 增加到一定阶段, 钙铁榴石和辉石就不稳定而出现磁铁矿-硬石膏组合。

μO_2 上升可引起磁铁矿的氧化, 若 μSO_3 上升, 也可导致赤铁矿和黄铁矿出现。这说
明, μSO_3 和 μO_2 升高的最终趋势, 导致暗色蚀变向浅色蚀变的过渡。由此可说明两种
蚀变的内在联系。

假如还有其它挥发组分参与活动, 如 CO_2 , 就会发育白云石-硬石膏-石英, 白云石-
赤铁矿-黄铁矿, 石英-白云石-菱铁矿等矿物组合。若有 H_2O 参加还会出现纤闪石-硬
石膏-磁铁矿组合和滑石-硬石膏组合。

3. 挥发组分 CO_2 和 H_2O 的影响

在暗色蚀变形成后, 发生退蚀变和浅色蚀变时, 不仅 SO_3 和 O_2 分压升高, 而且 CO_2 ,

H_2O 和 H_2S 等也不断升高。为了说明蚀变作用进展, 我们把近年来 $CaO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O-CO_2$ 系统和 $MgO-CaO-SiO_2-H_2O-CO_2$ 系统实验结果作一归纳(图 8), 作出 $T-X_{CO_2}$ 图(X_{CO_2} 为 H_2O-CO_2 二元液相内 CO_2 分子数)。该图说明有长石存在的矿物反应顺序。表明从暗色蚀变到后退蚀变, 再到浅色蚀变, 是随 X_{CO_2} 增加和温度下降而发生的。矿物反应的方向: I 表示硅灰石→透辉石→透闪石→滑石→葡萄石→叶蜡石→高岭石顺序, II 表示钙长石→钙铝榴石→沸石→叶蜡石→高岭石顺序。

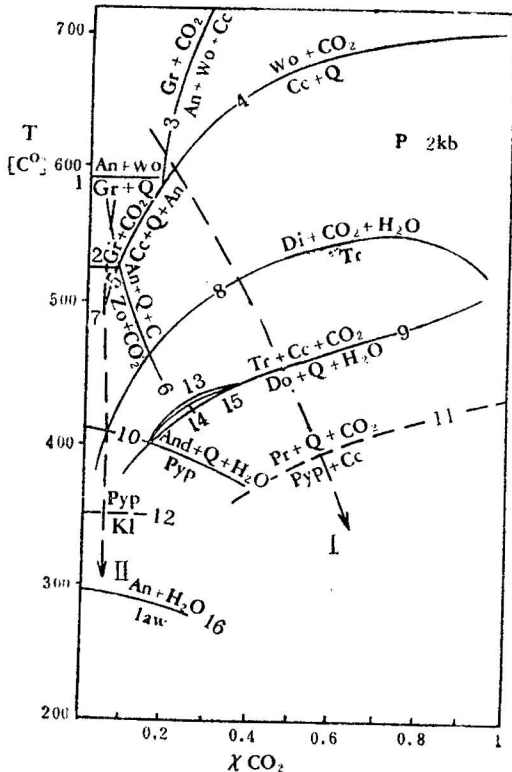


图 8 $CaO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O-CO_2$ 和 $MgO-CaO-SiO_2-H_2O-CO_2$ 系统的 $T-X_{CO_2}$ 关系

2. $Gr + An \rightarrow Zo + Q$; 5. $Gr + CO_2 \rightarrow Cc + Q + An$;
7. $Gr + CO_2 \rightarrow Zo + Cc + H_2O$; 13. $2Ta + 3Cc = Tr + Do + CO_2 + H_2O$;
14. $5Ta + 6Cc + 4Q = 3Tr + 6CO_2 + 2H_2O$;
15. $3Do + 4Q + 4H_2O = Tr + 3CO_2 + 3Cc$;
16. $1Law = 1An + 3H_2O$
1--7 按 Gormon & Greenwood; 10 按 Kerrick; 8、9、13、14、15 按 Skippen; 11、16 按 Newton & Kennedy
12. 按 Thompson 推测^[18]

交换, 改变着自己的成分, 因而存在浓度梯度, 温度梯度。热力学认为有温度梯度的热传导和有浓度梯度的热扩散都是不可逆过程, 是可以进行到底的。对蚀变岩的矿物平衡组合, 化学成分与相的关系的研究; 对矿物类质同象和同质多型的分带的研究, 使我们获得这一过程的地球化学信息。从矿物测温和同位素测量也获得这样的结论: 矿物形成温度的等值线、黄铁矿 δS^{34} 等值线等与蚀变分带都是平行的, 证实蚀变分带体现形成时期的等

其它挥发组分如 P_2O_5 、 HF 、 H_2S 对蚀变带的影响正在研究。总之, 研究挥发组分分压和温度对蚀变分带的影响, 不仅阐明了产生分带的条件, 而它还说明它和浓度梯度有密切关系。例如, H_2O 分压升高利于硅酸盐水解, 或者说利于氢交代。会改变溶液内金属离子与氢离子比例。有时, 形成含水硅酸盐矿物, 如纤闪石, 绿帘石, 绿泥石等也会使反应后溶液氢离子升高。这也说明, 后退蚀变之后, 溶液性质朝酸性转化, 是发生浅色蚀变的原因。若 SO_2 分压升高, 也会改变溶液、水的电离平衡。改变浓度梯度。所以, 我们分析蚀变和矿化的条件, 抓住温度梯度、浓度梯度和挥发组分分压, 这样几个互相联系的主要因素, 可以初步搞清蚀变的地球化学分带的形成机理。

结 论

火山岩铁矿和它的蚀变岩的地球化学分带, 是气热溶液对围岩——粗安岩(或闪长玢岩)不断作用下, 同时产生的。铁矿物来源是气液从围岩中淬取的。气液由火山岩盆地基底进入围岩后, 以渗滤和扩散的联合作用方式, 由矿化中心向外, 由下向上推进, 不断与围岩发生

温面和溶液的浓度等梯度面。形成火山岩铁矿和蚀变时有大量挥发组分参加活动, 研究以 SO_2 为主的挥发组分分压在蚀变过程中的变化, 证实它们的分压变化决定了蚀变发展的趋势。

本文得到郭文魁老师指导, 在研究矿物的 X 光衍射和矿物标型方面得到李家驹、丁魁首、周景良等同志大力协助, 在野外工作时, 有陈毓川、王殿惠、王华田等同志参加。室内工作时, 有赵春林、甘源明、郑立煊、王素芬、张天乐、王宗良、张家云、林兴源、李德文、朱小玲、郭立鹤等同志协助。本所绘图室、化验室和照相室给予大力支持, 在此一并表示感谢。

参 考 文 献

- [1] 张荣华等, 1974, 一个铁矿的围岩蚀变和成因探讨。地质学报, 第 1 期。
- [2] 长江中下游火山岩区铁矿研究组, 1977, 玢岩铁矿——安山质火山岩地区铁矿的一组成因模式。地质学报, 第 1 期。
- [3] 张荣华, 1979, 长江中下游玢岩铁矿围岩蚀变的地球化学分带。地质学报, 53 卷 2 期。
- [4] Hemley, J. and Jones, W. R., 1964, Chemical aspects of hydrothermal alteration with emphasis on hydrogen metasomatism. *Econ. Geol.*, 59, pp. 538—569.
- [5] Meyer, C. and Hemley, J., 1967, Wall rock alteration. In *geochemistry of hydrothermal ore deposits*. Ed. by H. Barnes.
- [6] Коржинский, Д. С., 1953, Очерк Метасоматических процессов. в сб. Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях. Изд-во АН СССР. 1957, Физико-химические основы анализа парагенезисов минералов. Изд-во АН СССР.
- [7] Маркушев, А. А., 1965, Проблемы минеральных фации метаморфических и метасоматических горных пород. Изд-во «Наука» Москва.
- [8] Жарков, В. А., 1966, Некоторые закономерности метасоматических процессов. в кн. Метасоматические изменения боковых пород и их роль в рудообразовании. Изд-во «Недра» Москва.
- [9] Saxene, S. K., 1973, *Thermodynamics of rock-forming crystalline solutions*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York.
- [10] 黄子卿, 1973, 非电解质溶液理论导论。科学出版社。
- [11] Weare, I. H., Stephens, J. R. and Eugster, H. P., 1976, Diffusion metasomatism and mineral relation zones: General principles and application to Feldspar alteration. *Am. Jour. Sci.*, Vol. 276.
- [12] Frantz, J. D. and Mao, H. K., 1976, Bimetasomatism from intergranular Diffusion. *Am. Jour. Sci.* Vol. 276.
- [13] 郭文魁, 1963, 某些金属矿床原生分带及成因问题。地质学报, 43 卷 3 期。
- [14] Muellas, R. M. and Saxene, S. K., 1977, *Chemical petrology*. Springer-Verlag, New York, Heidelberg, Berlin.
- [15] Winkler, H. G. F., 1976, *Petrogenesis of metamorphic rocks*. 4-th. ed. Springer-Verlag, New York.
- [16] Gordon, T. M. and Greenwood, H. J., 1971, The stability of grossularite in H_2O -Mixture. *Am. Mineral.* 56.
- [17] Kiyoshi Ochiai, 1977, The behavior of elements and local equilibrium in the scarns of the Nippo ore deposit of the Kamaishimine, northeastern Japan. 岩石矿物床床学会志, 72 卷, 第 8 号。
- [18] Thompson, A. B., 1970, A note on the Kaolinite-pyrophyllite equilibrium. *Am. J. Sci.* Vol. 268.

ON THE MECHANISM OF GEOCHEMICAL ZONING OF THE ALTERED COUNTRY ROCK OF THE PORPHYRITE IRON ORE IN THE MIDDLE-LOWER CHANGJIANG VALLEY

Zhang Ronghua

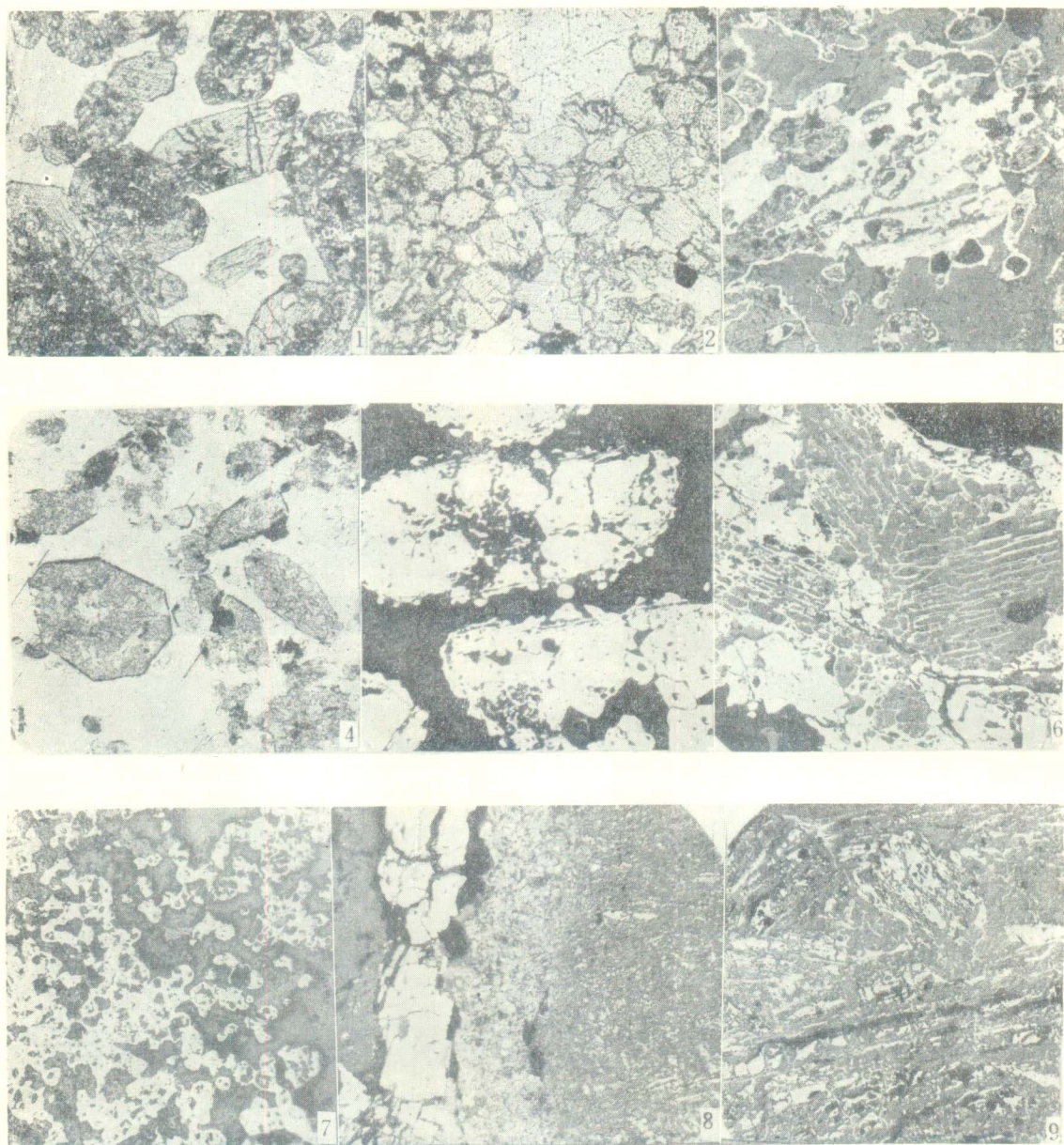
Abstract

Based on the zoning of mineral equilibrium, the relationship of mineral phases and chemical components of altered rocks, and the characteristics and variation of isomorphism and polymorphism as stated in more detail in a previous paper¹⁾, the following conclusions are preliminarily made in the present paper:

There are two main processes, fluid flow and diffusion, which bring the ore-forming solution into the country rocks. As solution flows forward and, at the same time reacts with the country rocks, its composition varies consistently from the solution source outward and spans the whole period of metasomatic column. Plenty of facts reveal the existence, during the whole process, of a temperature gradient and a concentration gradient. Hence, the theory of irreversible thermodynamics may be applied here, to interpret the mechanism of hydrothermal alteration.

In addition, the fugacity of SO_2 , O_2 , H_2O , CO_2 , and P_2O_5 etc. appears to play an important role in the formation of alteration zoning. The increase of PSO_2 is favourable to the transformation of the melano-alteration into the leuco-alteration.

1) On geochemical zoning of the altered country rock of the porphyrite iron ore in the middle-lower Changjiang valley, *Acta geologica sinica*, vol. 53, no. 1.



孔隙溶液交代证据

1. 硬石膏辉石岩, 在粗安岩背景上交代形成, 可见到原岩斑晶的交代假象。 $d = 2.7\text{mm}$, -。
2. 硬石膏辉石岩, 纤闪石生于辉石边缘。 $d = 2.7\text{mm}$, -。
3. 黄铁矿沿粒间进行交代, 取代磁铁矿的假象。 $d = 1\text{mm}$, 反光。
4. 硬石膏辉石岩叠加蚀变后, 溶液通过矿物粒间, 只选择辉石交代成为铁白云石, 有石英和赤铁矿析于辉石边缘。 $d = 2.7\text{mm}$, -。
5. 硬石膏辉石岩叠加蚀变时, 硫化氢溶液只选择辉石交代, 黄铁矿结晶于被溶去辉石的孔穴壁上, 也可能是硫扩散进入辉石晶体, 沿着辉石晶面进行。反光。
6. 粒间溶液交代辉石, 沿辉石晶面进行。出现辉石假象的石英-黄铁矿组合。反光。
7. 浸染状磁铁矿石。粒间溶液只选择磁铁矿进行, 先从晶面开始, 并在磁铁矿和硬石膏之间发生固相反应, 于接近磁铁矿的一侧出现赤铁矿, 近硬石膏一侧出现黄铁矿。反光。
- 8、9 磁铁矿与硬石膏之间的固相反应。硫离子沿磁铁矿晶面向它的内部扩散, 磁铁矿的铁朝相反方向运动。在它的外面出现黄铁矿外壳。反光。