

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

西藏地热活动中铯的富集过程探讨

李振清, 侯增谦, 聂凤军, 杨竹森, 曲晓明, 孟祥金, 赵元艺

中国地质科学院矿产资源研究所, 北京, 100037

内容提要: 硅华铯矿是青藏高原独特的铯矿床, 它赋存在高温地热活动的产物——硅华中, 主要分布在高原的强烈地热活动区。为什么硅华铯矿目前仅在青藏高原发现, 别的地方尚未见报导, 显然跟青藏高原在近期的构造运动有关。本文详细研究了 Cs 元素在地热流体和泉华中的特征, 以及与 Rb、Cl 等离子体的相关关系, 探讨了 Cs 元素的地球化学行为, 总结 Cs 元素在地热活动中的富集过程: 地壳的局部重熔作用导致了 Cs 的预富集; 岩浆的结晶、分异使 Cs 再次浓集; 大规模的水/岩反应使流体中 Cs 更加富集。

关键词: 西藏; 地热活动; 硅华铯矿; 富集过程

铯是自然界中最软的金属, 化学性质很活泼, 熔点很低, 主要用于军工和高科技领域。目前世界上铯矿床有含铯伟晶岩、含铯盐类矿床、铯锰星叶石矿床、含铯热泉和热卤水以及硅华铯矿等。其中硅华铯矿是20世纪80年代仅在青藏高原发现的, 目前其他地区尚未见报导。硅华铯矿是在西藏热水和盐湖的研究的基础上发现的, 通过广泛的含铯硅华的地质调查, 发现了当雄县谷露、昂仁县色米、措美县布朗雄古等多处硅华铯矿区(郑绵平等, 1995; Zheng Mianping et al., 1996)。硅华铯矿的成矿作用现在正在进行, 对它的成矿元素富集过程和成矿机理研究不仅利于总结成矿规律, 还可以以今论古, 具有极其重要的意义。本文通过对地热流体和其直接沉淀的泉华进行 Cs 和其他标志元素的分析, 来探讨 Cs 在地热活动过程的地球化学行为。

1 区域构造-地球化学背景

硅华在西藏的出露范围仅限于那些水热活动比较强烈的地区, 主要分布在狮泉河—雅鲁藏布地热带, 位于雅鲁藏布缝合带附近, 沿缝合线南北两侧散布, 西起噶尔县朗久, 向东经普兰县玛旁雍热田、昂仁县搭格架、萨噶县岗来、定日县永东、谢通门县擦古、查布、萨迦县卡乌、岗巴县苦玛、当雄县羊八井、布荣、曲才、措美县古堆, 最东到隆子县突多(佟伟等, 1981, 2000)。目前发现含 Cs 大于0.02%的硅华

有10来处(郑绵平等, 1995)。

含铯硅华的分布受区域构造的控制, 形成于特定的构造-地球化学背景: 印度板块与亚洲板块陆-陆碰撞形成的雅鲁藏布板块缝合带。该缝合带的地球化学场演化受以下构造活动控制: 45Ma 印度板块和亚洲板块碰撞导致的软流圈上涌热侵蚀和高原巨厚地壳的形成; 白垩纪末—新生代之间的多期富稀碱和硼元素的岩浆活动; 印度地壳俯冲到高原地壳之下, 高原地壳的加厚和强烈剪切作用形成高温地热流体, 导致地壳局部的重熔和稀碱元素的分异富集; 多组南北向的活动构造系与缝合带交汇, 导致高温热水活动带的形成和热水携带的深部物质沿断裂带上涌; 热水溶滤围岩的铯、锂、铷、硼、砷、氟、钾等组分向地表迁移聚集。

由此形成的地球化学场特征为: ① 高原南部具有较高的 Cs、B 和 Li 丰度, 与地球上各类岩石相比, 绝大部分岩石的 Cs、B 和 Li 含量高数倍至十余倍(中国科学院青藏高原综合科学考察队, 1988)。② 火成岩和沉积岩中 Cs、B 和 Li 含量随时代变新有增高的趋势, 以喜马拉雅期的壳源酸性岩中含量最高, 而该类岩体主要分布于雅江缝合带两侧。如色米喜山期电气石花岗岩中 Cs 含量为 276×10^{-6} , 是地壳丰度的68倍(郑绵平等, 1995)。高原区域上异常高的 Cs 含量为 Cs 的富集成矿提供了有利的条件。

注: 本文为国家重点基础研究规划“973”项目“印度-亚洲大陆主碰撞带成矿作用”(编号 2002CB412606)和国家自然科学基金项目“青藏高原热水活动的时空格架和氩同位素研究”(编号 40302028)资助成果。

收稿日期: 2006-07-15; 改回日期: 2006-08-12; 责任编辑: 郝梓国、刘志强。

作者简介: 李振清, 女, 1974年生, 副研究员。主要从事热水成矿作用研究; 通讯地址: 100037, 北京西城区百万庄大街26号中国地质科学院矿产资源研究所; Email: lizhq@126.com。

2 铯在地热流体中的地球化学特征

2.1 Cs 和其他稀碱元素在地热流体中的含量

西藏地热区的热泉水中 Cs、Li、Rb、As、HBO₄ 的含量居世界首位,除 Rb 外,其他4种元素超过地壳平均丰度几~几十倍(张知非,1982);Cs 的变化范围为 $0.0n \sim n \times 10^{-6}$,Li 的最高含量 50×10^{-6} ,Rb 的变化范围在 $0.0n \sim n \times 10^{-6}$ 之间,As 的最高含量达到 125.6×10^{-6} ,HBO₂ 一般几~几百 $\times 10^{-6}$ 。Cs 的高含量集中在狮泉河—雅鲁藏布缝合带附近,其中以古错—当惹雍错热水活动带含量最高。含铯硅华区的热水具有更高的 Cs 含量,色米和拉布朗热水中 Cs 含量分布为 51.5 mg/L 和 58 mg/L,是世界上已知的水(淡水)中 Cs 含量之最(郑绵平等,1995)。热水中 Cs、HBO₂、Rb 在区域上的分布趋势基本一致。

本研究测试一些典型热泉水的元素含量,见表 1。虽然 Cs 主要在硅华中富集,但由表 1,地热流体中 Cs 元素的含量与温度和 SiO₂ 的含量并没有明显的相关关系。

2.2 地热流体中 Cs 和其他元素的相关性聚类分析

为了进一步分析各元素之间的相关性,对泉水的离子成分进行相关性计算和聚类分析,做出 Q 型相关性聚类图(图 1)。

由图 1,若取置信度为 0.5,热水中的离子大致可分为两组:碱金属离子 Li、Na、K、Rb、Cs 和 B、Ca、Cl、HCO₃ 为一组, F 和 SiO₂ 为一组。第一组离子中,取置信度为 0.7,又可分为两组,Na、K、Rb、Cs、B、Cl 和 HCO₃ 为一组, Li 和 Ca 为一组。前一组离子之间的相关系数都大于 0.85,其中, K 和 Rb 的相关系数高达 0.98, Na、Cl、B 之间达 0.92, Cs 与该组其他离子的相关系数为 0.86。这么高的相关系数说明碱金属 Cs 和 B、Cl、Na、Rb、K、HCO₃ 在热水流体的形成、演化和迁移过程中具有相似的地球化学行为,密切相关,紧密共生;Cs 和 SiO₂ 的相关系数仅为 0.4,二者并没有密切的相关关系。

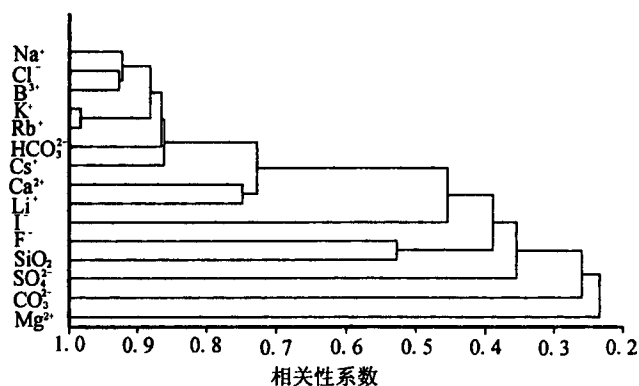


图1 西藏地热流体的离子相关性聚类分析图

Fig. 1 Relativity clustering diagram of ions in geothermal fluid in Tibet

2.3 Cs 和 Cl、HBO₂、Rb 以及 Cl 与 HBO₂ 的含量相关分析

为了更详尽地讨论 Cs 与其他元素的相关性,搜集了西藏地热水(包括深部热储和浅部热储)中元素

表1 西藏热泉水的温度、pH 值和地球化学组成(mg/L)

Table 1 Temperature, pH value and geochemical composition of geothermal water in Tibet

采样地点	t (°C)	pH 值	Cs	Li	Rb	HBO ₂	Na ⁺	Cl ⁻	SiO ₂	Au
拉孜	52	7	0.0189	0.068	0.02	0.3019	50.9	0.76	83.683	0.011
波罗	74	7.5	13.002	16.494	1.7	233.22	592.1	720.8	270.52	0.013
搭格架	84	8.2	5.8627	6.057	0.63	225.39	411.3	183.3	586.85	0.022
昂仁-1	48	7.5	0.0085	0.156	0.01	3.7496	130.3	3.67	98.599	0.021
昂仁-2	45	7.3	0.0076	0.146	0.01	3.397	128.9	3.46	102.28	0.014
昂仁-3	50	7	4.833	10.625	0.76	237.29	1074.4	1126.8	206.41	0.013
日诺	78	7	9.785	31.131	1.53	303.94	737.8	1257.5	218.75	0.011
扎当	95	8	0.396	1.291	0.04	32.25	518	228.3	222.47	0.016
扎西岗	80	7.2	0.585	1.849	0.19	10.539	211.1	111.8	108.38	0.015
古堆	83	7.5	5.077	14.853	1.04	173.14	515.9	667.6	365.02	0.01
通门县	66	7.3	12.134	17.65	0.76	275.35	549.5	816.3	243.14	0.011
查嘎	68	7.5	0.147	0.37	0.02	9.7567	110.4	32.9	115.35	0.016
羊八井北			0.03	0.014	0	0.0645	420	481	7.23	<10
羊八井中			4	0.99	1.3	216.72	456	468	261	<10
羊八井南			3.1	0.95	1.1	211.56	1350	2247	196	<10
拉多岗-1			13	3.75	6.6	597.7	7.4	1.95	62.5	<10
拉多岗-2			0.23	0.032	0.11	2.494	672	481	75.6	<10
当雄-1			2.5	0.995	1.2	121.69	630	438	118	<10
当雄-2			2.2	0.952	1.1	119.11	342	147	113	<10
日多-1			1.7	0.231	0.31	128.14	345	147	71.9	<10
日多-2			1.7	2.34	0.32	126.85	215	9.1	73.4	<10
沙拉岗			1.4	0.62	0.11	7.224	202	97.4	59.8	<10
墨竹工卡-1			1.5	2.8	0.32	60.63	215	98.6	49.3	<10
墨竹工卡-2			1.5	2.91	0.36	61.92			51.2	<10

注:温度和 pH 值为野外现场测试;元素含量由核工业地质分析测试研究中心和武汉综合岩矿测试中心湖北省地质实验研究所测试分析,下同。

含量的资料,分别做 Cs 与 Cl、Cs 与 HBO_2 、Cs 与 Rb、Cl 与 HBO_2 的含量相关图,见图2。

西藏的大部分地热水是深部 Cl-Na 型水与浅部 HCO_3^- 型水的混合产物。在 Cs 与 Cl 含量相关图上(图2),深部热储端元 Cs 与 Cl 含量较高,而在浅部热储端元含量相对降低,深、浅热储两个端元之间离子的浓度逐渐变化,并无间断,可能缘于深、浅热储热水的混合。热水点在图上的分布有在中部有向热储范围区域之外扩散的现象,可能是热水在循环过程中淋滤围岩的结果。Cs 与 HBO_2 、Cl 与 HBO_2 、Cs 与 Rb 的含量相关图中具有类似的现象,即深部热储端元元素含量较高,浅部热储端元相对降低,两个端元之间逐渐过渡。

在图2中,深、浅热储中 Cs、Cl、 HBO_2 和 Rb 的浓

度变化虽然变化较大,却具有很好的线性关系,大部分热水中离子是这两种端元的混合。由于 Cl、 HBO_2 组分在大气水中含量甚微,主要来自深部物质,水/岩作用对其的影响甚小,运移过程中也不会从热液中沉淀出来,所以,Cl、 HBO_2 组分的变化主要由于热水中深部流体混入的比例。

3 铯在泉华中的地球化学特征

3.1 硅华和钙华中 Cs 含量的差别

西藏热泉的沉积物以钙华和硅华为主,而 Cs 在这两种泉华中的含量具有很大的差别:钙华中 Cs 的含量平均值为 64.5×10^{-6} ,约为地壳丰度的十几倍;个别含量较高,日诺钙华最高达到 406×10^{-6} 。硅华中 Cs 的含量比钙华高几十倍,平均值为 1963

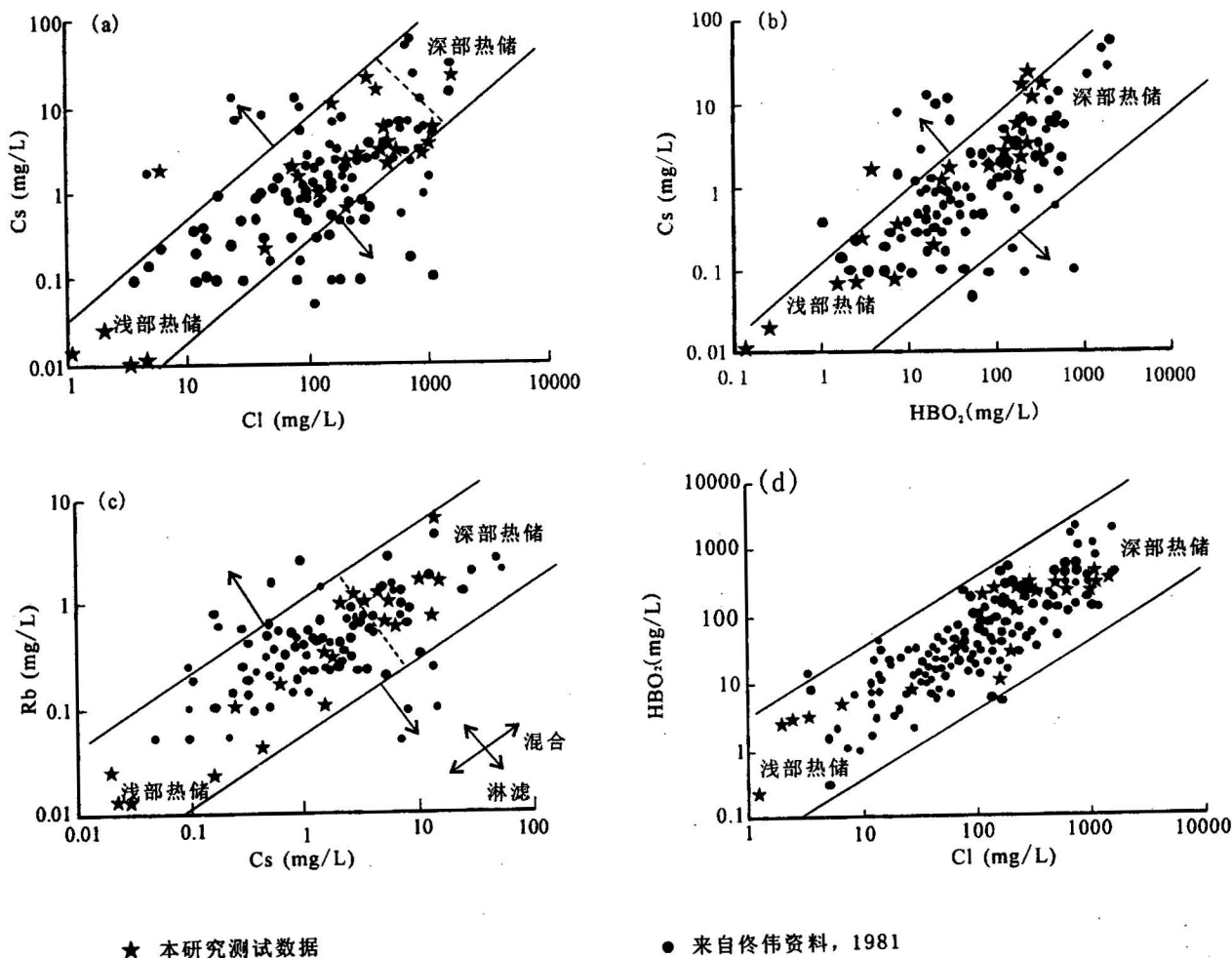


图2 西藏地热流体中离子含量的相关关系

Fig. 2 Correlativity of some ions' contents in geothermal fluid in Tibet

(a)—Cl 与 Cs 含量的相关关系; (b)— HBO_2 与 Cs 含量的相关关系; (c)—Rb 与 Cs 含量的相关关系; (d)—Cl 与 HBO_2 含量的相关关系。数据来源:佟伟(1981)和本研究资料

(a)—Content correlativity between Cl and Cs; (b)—content correlativity between HBO_2 and Cs; (c)—content correlativity between Rb and Cs; (d)—content correlativity between Cl and HBO_2 (data after Tong Wei (1981) and the research)

$\times 10^{-6}$, 含 Cs 量最高的硅华为搭格架的新硅华, 最高达到 15469×10^{-6} , 比地壳的丰度高几百倍, 甚至上千倍, 富集系数达到3个数量级。Cs 在钙华和硅华中的含量对数值的分布频率分布见图3和图4。由图可见, 钙华中 Cs 的含量对数值集中在1~2.5之间, 而在硅华中集中在2~3.5之间。可见, Cs 主要在硅华中富集, 而在钙华中含量较低。

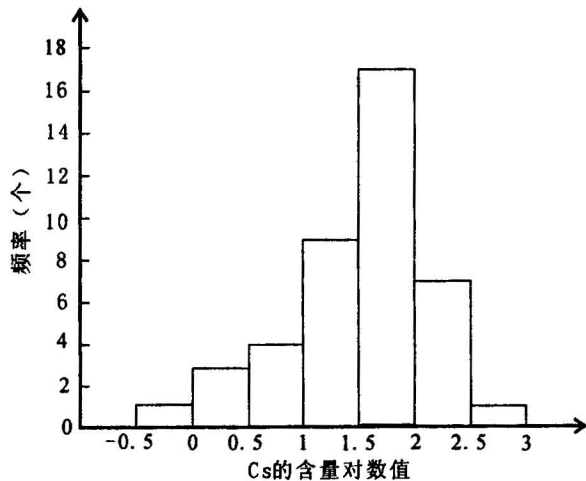


图3 西藏钙华中 Cs 含量对数值的分布频率

Fig. 3 The distributing frequency of logarithm value of Cs content in calc-sinters in Tibet

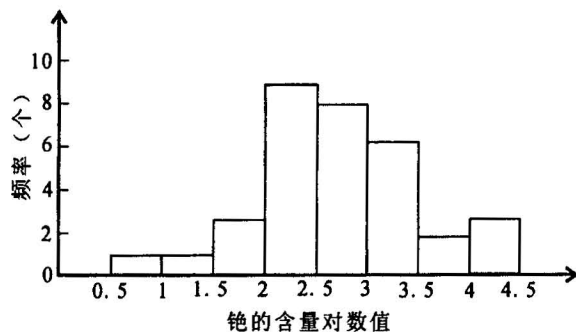


图4 西藏硅华中 Cs 含量对数值的分布频率

Fig. 4 The distributing frequency of logarithm value of Cs content in geyserites in Tibet

3.2 泉华中 Cs 和其他元素的相关性聚类分析

与热水中的微量离子成分类似, 泉华中多种微量组分也具有密切相关的特征(图5)。由图5可见, Cs 和 B 的相关性最高, 相关系数为0.89; 与 Rb、Be 的相关系数为0.6。在热水中与 Cs 相关性相当高的 Na、K、Rb、B、Cl 和 HCO_3^- 离子, 泉华中 Cs 和 Rb、B 仍然有极高的相关性, 而与其他离子的相关性就不是很明显。

由图5可见, 泉华中元素组合仍具有“多群组”特

征, 置信度为0.5, 可分为 Rb、Be、B、Cs 等(a组); Ag、Au(b组); Co、Ni(c组)和 Sb、As(d组)4组; 反映了在热水系统活动的过程中, 地球化学性质相似的元素物以类聚, 如 B 和 Cs; 地球化学性质不同的元素发生分异。这种现象表明 Cs 和 Rb、B 可能在岩浆的分异过程、热液的混合、围岩的淋滤以及泉华沉积的过程中具有相似的地球化学行为。

4 铯的富集过程讨论

以上关于 Cs 在热水和泉华中的地球化学特征表明热水中富集的 Cs 来自深部; 此外, 地热活动形成的硅华和自然硫的硫同位素也具有岩浆硫的特征(李振清等, 2005; 张锡根, 1998)。为何唯独青藏高原能够形成独特的硅华铯矿、地热水中具有这么高丰度的 Cs, 显然跟高原独特的地壳圈层构造密切相关。青藏高原拥有双倍加厚的地壳、地壳中普遍发育部分熔融层(Brown et al., 1996; 侯增谦等, 2004)、羊八井等高温地热田下有熔融岩浆的存在(任湘等, 1993), 这些是否是地热水 Cs 高含量的原因呢? 本文从以下几个方面来讨论:

4.1 Cs 元素的地球化学特征

Cs 和 Rb 是典型的岩浆期后元素。岩浆作用的过程指岩浆形成、演化和固结成岩的一系列作用, 往往经历部分熔融、同化混染、岩浆混合和结晶作用等过程。

Cs 是不相容性最强的元素, 总体分配系数 $D < 0.01$, 属于强亲湿岩浆元素, 在岩浆的形成和结晶过程中倾向于保留在液相中。在岩浆演化过程中, Cs、Rb 在岩浆分异的晚期富集, 随超基性岩浆→基性岩

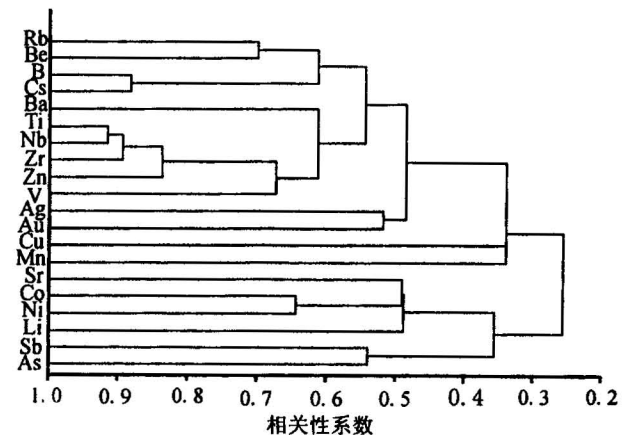


图5 西藏泉华微量元素相关性的聚类分析图

Fig. 5 Relativity clustering diagram for trace elements of sinter in Tibet

浆→中性岩浆→酸性岩浆的演化过程,Cs和Rb的含量依次增加,是酸性岩的特征元素(赵振华,1997)。在部分熔融和岩浆结晶过程中,Cs元素的浓度可能发生数量级的变化。

4.2 岩浆演化过程中Cs的浓集

地球物理探测资料表明西藏高温地热田下面存在熔融岩浆,如羊八井热田在700~1500m有一低阻层,羊易热田6 km深处有伞状熔融和半熔融岩浆体存在(任湘等,1993;廖志杰,1999);此外,羊八井等地热田地球化学特征表明了羊八井地热田的形成与近代岩浆活动密不可分(赵平等,1998;郑亚新等,1992;张锡根等,1998)。青藏高原岩浆活动的存在必然对Cs元素的分配产生很大的影响。

4.2.1 部分熔融过程中Cs的分配

众多的地球物理资料证明了青藏高原地壳中普遍存在1~2个部分熔融层(Brown et al., 1996; Nelson et al., 1996),上熔融层位于上地壳的底部,埋深约15~25km,厚度4~10km;下熔融层位于中地壳的底部,埋深约50 km,仅分布在怒江缝合带以南(潘裕生,1998)。一般认为上熔融层是上地壳是中酸性岩浆岩的熔融形成,下熔融层是中下地壳和俯冲的印度地壳(侯增谦等,2004;李振清等,2005)。

部分熔融可分三种端元模式:分批熔融(或平衡熔融)、分离熔融和收集熔融(戚长谋,1994),部分熔融模型如图6(Wood,1978)。

由于Cs是最不相容的元素, $D_0 < 0.01$,可套用左边的图来解释Cs在部分熔融过程中的行为。Cs在分批熔融和收集熔融过程中行为类似,在部分熔融开始阶段,最先从矿物中移出而进入熔体,在熔体

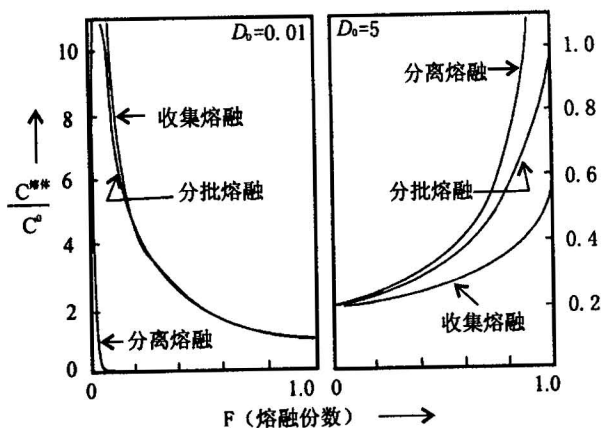


图6 部分熔融模型中 C^f/C^0 -F关系图(据Wood,1978)

Fig. 6 C^f/C^0 vs. F diagram in the model of partial melting

中极度富集, $C^{熔体}/C^0$ 的比率较大;随着熔融过程的进行,Cs在熔体中浓度逐渐降低, $C^{熔体}/C^0$ 的比率逐渐下降,直到最后部分熔融完全进行后,在熔体和固相之间达到平衡。这样,通过部分熔融的地质作用,高原地壳和岩石中的Cs就分配到熔体中,这样就导致了Cs的初步富集。

4.2.2 岩浆分异结晶过程中Cs的分配

矿物从岩浆熔体中结晶出来有两种方式:分离结晶作用和平衡结晶作用(戚长谋,1994)。

图7表明了分离结晶作用过程中微量元素的浓度变化。Cs的 $D < 0.01$,分异结晶的曲线应该位于 $D=0$ 和 $D=0.5$ 的曲线之间。由图7可见,不论何种结晶方式,随F的减小,即结晶过程的进行, $C^{熔体}/C^0$ 晶体的比率上升;结晶程度越高,即F越小, $C^{熔体}/C^0$ 晶体的比率上升的幅度越大。说明在岩浆分异结晶过程中,Cs在残余岩浆中富集,且随岩浆演化的进行,富集程度越来越高。一般认为岩浆演化的阶段按照超基性岩浆→基性岩浆→中性岩浆→酸性岩浆的顺序进行,酸性岩浆的形成成为岩浆演化的最后阶段。自喜山期以来,青藏高原南部的研究活动以中酸性的研究岩侵入为主,少有超基性和基性岩发育。说明藏南的岩浆演化程度较高,Cs在熔浆的富集程度较高。这样,岩浆分异结晶使残余岩浆中富集了巨量的Cs。

4.2.3 流体与岩浆分离过程中过程中Cs的分配

岩浆中含有一定数量的挥发份,包括 H_2O 、

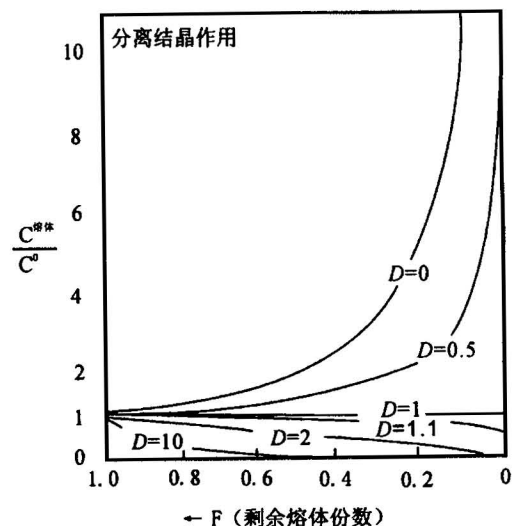


图7 分离结晶过程中不同D值微量元素浓度在残余熔体中变化(据戚长谋,1994)

Fig. 7 Change of trace elements' consistency with various in the remnant molten mass during the process of fractional crystallization

CO₂、HCl、SO₂、HF 等,自然界存在岩浆熔体和水热液共存的现象,岩浆能够出溶热液已经是不争的事实(张德会,2001)。H₂O 在岩浆中的溶解度与所处的温度、压力成函数关系。流体自岩浆中的分离,不仅可以发生在岩浆结晶作用之前,也可与结晶作用同时发生。当岩浆上升时,压力降低,H₂O 的溶解度也随之降低,当岩浆上升到含水量超过 H₂O 的溶解度时,水将从岩浆中逐步分离;岩浆中含水越少,分离部位愈浅。或者当岩浆发生结晶作用时,由于晶体析出,熔体的量减少,水的饱和程度增加,当温度或压力持续下降时,水将从岩浆中分离(邱家骧,1985)。

多年来对元素在热液与岩浆之间的分配系数研究表明,Cs、Rb、K、Na、Ag 等元素倾向于进入高盐度水溶液相。许多金属元素的溶液/熔体分配系数 K 与体系中 Cl 的浓度成正比,Cs 的 K 值为 1.7,属于亲硫元素,容易富集在流体相中(张德会,2001)。实验研究表明高浓度卤素的存在可以促进原始硅酸盐岩浆分离为酸性的铝硅酸盐熔浆和铝硅酸盐熔体-卤水相,其中铝硅酸盐熔体-卤水相中含有高于铝硅酸盐熔浆高数倍的金属元素(Sobolev et al., 2001; Gramenitskiy, 2001)。

因此,从岩浆分离出来的流体富集了相当数量的 Cs。

4.3 水-岩反应过程中 Cs 的分配

流体中成矿元素的获取主要有三种途径:矿物或伴生矿物的溶解;成矿元素从母岩浆进入分异产生的流体;流体在运移过程中,从未矿化的围岩或源岩中淋滤出痕量元素。水-岩反应是产生成矿流体的一个重要条件,也是成矿流体输运过程中一种重要的地球化学行为,对岩石蚀变、元素的活化、迁移和富集有重要的作用。

4.3.1 超临界流体从岩石和矿物中萃取铯的作用

浅成地下岩浆热液和变质流体在形成和演化的大部分时间都处于超临界状态(水的临界参数 $t_c = 374^\circ\text{C}$, $p_c = 22.4\text{ MPa}$),这种流体称为 SC(超临界)流体。SC 流体有许多特殊的性质:① 密度可以从类似于蒸汽的密度值连续地变到类似液体的密度值;② 恒压热容变化很大,在临界点时接近无穷大;③ SC 水更像非极性溶剂而不是极性溶剂,随温度的增加,介电常数减小,活度积 K_w 迅速增加,在 1000°C 和密度为 1 g/cm^3 的条件下, K_w 迅速增加到 10^{-6} ,水变成了高导离子流体;④ 是一种特殊的溶剂,能够溶解许多正常水很难溶解的组分;⑤ 具有强氧化性

等(张哲儒,1996;谢鸿森等,1999)。

SC 流体以其性质的特殊性,具有更强的溶解矿物或从围岩中萃取元素的能力。Cs 元素是强不相容元素,在岩石和流体间的分配系数 < 0.01 ,具有强烈分配到流体中的倾向,SC 流体更加加强了 Cs 分配到流体中的能力。云英岩、花岗岩中的流体蚀变实验证明,在酸性淋滤阶段,岩石中 Cs 含量下降,说明岩石中的 Cs 被淋滤到流体中,在流体中的含量增加(刘英俊等,1984)。

4.3.2 地热水系统循环过程中的水-岩反应

Goguel(1983)详细研究了新西兰地热系统中稀碱金属元素在热水蚀变过程中的行为,发现大多数含 K 产物中(如伊利石),Rb 在高温状态下(大于 300°C)和 K 具有正相关关系,含量随 K 的增加而增加;Cs 在高温状态下性质不活泼,当温度小于 250°C 时,进入次生的沸石中;少量的 Li 进入次生的石英和绿泥石中。钻孔中蚀变和新鲜的安山岩、流纹岩的对比表明稀碱金属元素在蚀变岩中不是被淋滤,而是增加,也就是说热水流体中的稀碱金属元素并非来自于浅部的围岩,在钻孔深度之下已经存在于溶液之中。

Giggenbach(1989)提出两个模式来描述火山-岩浆区地热系统中水-岩反应:① 地壳岩石在酸性水中的初步溶解。酸性水是深循环的地下水吸收岩浆蒸汽形成的,可以溶解大多数可溶的岩石组分,水-岩反应之后的热水包含的易溶组分与在地壳岩石中类似,而蚀变后岩石则亏损这些易淋滤的组分;② 流体相与岩石达到最终平衡。岩石中原来热不稳定的矿物经重结晶作用形成具有热稳定性的矿物,并在化学组成上接近原始岩石(例如,同位素组成)。对于惰性系统,该过程可能需要很长的时间才能完成。该过程形成的流体相在化学组成上与地壳岩石有很大的差别,可能仅仅是温度和盐度的函数。对新西兰、冰岛等典型地热系统水热蚀变研究表明 Cs 在高温流体中具有极强的惰性,一旦加入流体相,在水/岩反应的过程中,一般保持不变;而在低温情况下($< 250^\circ\text{C}$),可能进入沸石中。

这些研究表明在深部高温热储流体在循环和热水蚀变过程中,流体中的 Cs 并没有大量损失,仍然在流体中保持较高的浓度。

4.4 含铯硅华的沉淀

含铯硅华是高铯和饱和硅酸的高温水热活动的化学淀积物,希格瓦达森(1973)指出:“SiO₂ 含量低于 200×10^{-6} 的热泉水一般不能形成硅华沉积”。一

般认为,地表硅华的出现指示着大于180℃的高温。富SiO₂的地热流体离开热储时温度大约为250℃,从离开热储到近地表,SiO₂在热水流体中一直处于准稳态,以H₄SiO₄的方式与固相建立化学平衡。H₄SiO₄的溶解度随温度的增加而急剧上升,在338℃达到最大值。当温度低于180℃时,H₄SiO₄与玉髓存在平衡关系,超过180℃则与石英平衡。H₄SiO₄在地热水中存在下面的化学平衡:



高温地热流体的绝热汽化,使CO₂逃逸进入气相,热水中H⁺浓度降低,pH值增加,促使一部分H₃SiO₄⁻向H₄SiO₄转化,在一定范围内提高了溶液中SiO₂总量的溶解度(赵平,1998)。

直到近地表,流体的温度接近100℃。由于温度、压力的骤然降低、对热流的散失、直接浓缩以及损耗大量的蒸汽、沸腾蒸发作用,使热水中SiO₂的过饱和程度不断增加,由准稳态转化为胶体溶液,形成胶状SiO₂·nH₂O,并进而凝结,在地表快速沉积。Walter(1978)指出:“pH值决定溶解态SiO₂的聚合和沉淀速率。这两个过程在酸性水中较慢,而在碱性水中较快。”在有高含量的碱金属和碱土金属电解质存在的情况下,易于中和水中的H₃SiO₄⁻,使得SiO₂·nH₂O凝结。碱金属的半径和原子量越大,对胶体的凝结能力也越大,即Cs>Rb>K>Na>Li,可见,Cs对胶体的凝结能力最大。Cs⁺在中和水中H₃SiO₄⁻的同时,替代H⁺进入凝结的胶体中,据研究,热水中Cs含量愈高,进入SiO₂·nH₂O胶体的Cs也愈高。这样,Cs伴随过饱和胶体水合氧化硅的凝结而沉淀,从而形成Cs高度富集的含铯硅华(郑绵平,1995;朱梅湘等,2001)。

5 硅华铯矿——青藏高原碰撞造山运动的产物

综上所述,Cs在地热流体中的富集是青藏高原地壳的部分熔融、岩浆演化和流体作用的产物,而碰撞造山运动促使了造山带地壳的部分熔融、流体作用与金属巨量聚集。可以说,硅华铯矿的形成是青藏高原碰撞造山运动的产物。总结为以下几点:

(1) 区域地球化学背景提供成矿元素的来源:前面已经提到,高原地壳中具有Cs异常高的丰度,是地壳平均丰度的两倍;冈底斯带区域岩石具有较高的Cs、Rb、Li、B丰度,尤以喜山期第三纪电气石花岗岩最高,Cs含量高达 276×10^{-6} ,是地壳的68倍

(佟伟等,1981;李家振等,1992)。高原地壳和岩石为成矿作用提供了更多的Cs。

(2) 地壳的局部重熔作用导致Cs的预富集:高原地壳中普遍存在1~2个部分熔融层的事实已经得到普遍认可(赵文津等,2001; Nelson et al., 1996; Brown et al., 1996)。部分熔融作用使熔融地壳中的大多数Cs浓集到熔体中,完成了Cs的预富集。不完全的部分熔融使Cs在熔体中极度富集,而较完全的熔融岩石中的Cs几乎都进入熔体。

(3) 岩浆的分异、冷凝使Cs再次浓集:岩浆的结晶分异过程中,Cs保留在残余岩浆中,浓度并随分异程度的增加而增加;在岩浆水的出溶作用中,Cs倾向于岩浆水中,并随流体的上升到达浅部。这样,岩浆的分异、冷凝作用又一次完成了Cs的富集。

(4) 大规模的水/岩反应萃取围岩中的Cs,流体中Cs更加富集:前面两个过程聚集了参与部分熔融的岩石中的Cs,大规模的水/岩反应将大面积未参与熔融的固相岩石中Cs聚集到热水中。可以说,这几个过程将整个冈底斯地热带地壳中的Cs大部分都集中到流体中,并在适当情况下,最终形成了硅华Cs矿。

致谢: 研究过程和野外地质工作中得到高永丰教授和赵平研究员的指导和帮助,样品准备和测试工作得到白瑞梅研究员,罗续荣副研究员,李延合、孙明良、李立武研究员的帮助,在此表示衷心感谢。

参 考 文 献

- 侯增谦,李振清. 2004. 印度大陆俯冲前缘的可能位置:来自藏南和藏东活动热泉气体He同位素约束. 地质学报, 78(4): 482~493.
- 李振清,侯增谦,聂凤军,等. 2005. 青藏高原上地壳低速高导层的性质和分布. 地质学报, 79(1): 68~77.
- 李家振,张有瑜,骆红羿. 1992. 西藏当雄羊应乡地热田新生代火山岩特征及其成因探讨. 现代地质, 6(1): 96~109.
- 廖志杰,赵平. 1999. 滇藏地热带——地热资源和典型地热系统. 北京:科学出版社.
- 刘宝君,陆元法,薛堂荣,等. 1998. 热泉热液系统金的成矿地球化学研究. 地球学报, 19(3): 251~259.
- 刘英俊,曹励明,李兆麟,等. 1984. 元素地球化学. 北京:科学出版社.
- 潘裕生,孔祥儒,钟大赉,等. 1998b. 高原岩石圈结构、演化与动力学. 见:孙鸿烈、郑度主编. 青藏高原形成演化与发展. 广州:广东科技出版社, 1~65.
- 戚长谋主编. 1994. 地球化学通论. 北京:地质出版社.
- 邱家骧主编. 1985. 岩浆岩岩石学. 北京:地质出版社.
- 任湘,唐宁华,刘时彬. 1993. 关于羊八井地热田深部热储的剖析. 见:中国西藏高温地热开发利用国际研讨会论文集. 北京:地质出版社, 37~44.
- 谢鸿森,苏根利,许有生,等. 1999. 超临界流体与成矿作用. 见:中国科学院地球化学研究所. 资源环境与可持续发展. 北京:科学出版社, 348~353.

- 佟伟, 章名陶, 张之非, 等. 1981. 西藏地热. 北京: 科学出版社.
- 佟伟, 廖志杰, 刘时彬等. 2000. 西藏温泉志. 北京: 科学出版社.
- 佟伟, 章名陶. 1982. 西藏的地热活动特征及其对高原构造模式的控制意义. 北京大学学报, (1): 89~98.
- 佟伟, 朱梅湘, 陈民扬. 1982. 西藏水热区硫同位素组成和深源热补给的研究. 北京大学学报, (2): 79~85.
- 佟伟. 1995. 世界大潮中的西藏地热. 见: 中国青藏高原研究会编. 青藏高原与全球变化研讨会论文集. 北京: 气象出版社, 276~285.
- 佟伟, 章名陶. 1989. 腾冲地热. 北京: 科学出版社.
- 张德会, 张文准, 许国建. 2001. 岩浆热液出溶和演化对斑岩成矿系统金属成矿的制约. 地质前缘, 8(3): 193~202.
- 张锡根. 1998. 西藏羊八井现代地下热水系统硫矿的成矿作用. 20(1): 1~10.
- 张知非, 朱梅湘, 刘时彬等. 1982. 西藏水热地球化学的初步研究. 北京大学学报, (3): 88~96.
- 赵平. 1992. 地热系统气-水-岩石体系化学热力学平衡及其模拟计算. 岩石学报, 8(4): 311~322.
- 赵平, 金建, 张海政, 等. 1998a. 西藏羊八井地热田热水的化学组成. 地质科学, 33(1): 61~72.
- 赵文津, INDEPTH 项目组. 2001. 喜马拉雅山及雅鲁藏布江缝合带深部结构与构造研究. 北京: 地质出版社.
- 赵振华. 1997. 微量元素地球化学原理. 北京: 科学出版社.
- 郑绵平, 王秋霞, 多吉, 等. 1995. 水热成矿新类型—西藏钠硅华矿床. 北京: 地质出版社.
- 郑淑惠, 张知非, 倪葆龄, 等. 1982. 西藏地热水的氢氧稳定同位素研究. 北京大学学报, 第1期: 99~106.
- 郑亚新, 章铭陶, 朱炳球, 等. 1992. 西藏地热系统的稀碱金属特征及开发利用潜力. 自然资源学报, 7(3): 249~257.
- 中国科学院青藏高原综合科学考察队. 1988. 西藏盐湖. 北京: 科学出版社.
- 朱炳球, 朱立新, 史长义, 等. 1992. 地热田地球化学勘查. 北京: 地质出版社.
- 朱梅湘. 2001. 对热流地热系统中水-岩相互作用特征. 见: 陈衍景等主编, 大陆动力学与成矿作用. 北京: 地震出版社, 241~251.
- 朱梅湘. 滇藏高原地热田内现代成矿作用. 见: 地质研究论文集, 北京: 北京大学出版社, 1985: 191~199.
- 朱梅湘, 徐勇. 1993. 羊易地热田的水热蚀变及其热田演化. 见: 中国西藏高温地热开发利用国际研讨会论文集. 北京: 地质出版社, 1~7.
- Aline Dia, Gerard Gruau, Gwenaelle Olivie-Lauquet, et al. 2000. The distribution of rare earth elements in groundwaters: Assessing the role of source-rock composition, redox changes and colloidal particles. *Geochemical et Cosmochimica Acta*, 64(24): 4131~4151.
- Andrews J N. 1985. The isotopic composition of radiogenic helium and its use to study groundwater movement in confined aquifers. *Chem. Geology*, 49: 339~350.
- Bllsnluk P M, Hacker B, Glodny J, Ratschbacher L, Bill S, Wu Z-H, McWilliams M O, Calvert A. 2001. Normal faulting in central Tibet since at least 13.5 Myr ago. *Nature*, 412: 628~632.
- Brown L D, Zhao W J, Nelson K D, et al. 1996. Bright spots, structure, and magmatism in southern Tibet from INDEPTH seismic reflection profiling. *Science*, 274: 1688~1690.
- Giggenbach W F, Goguel R L. 1989. Collection and analysis of geothermal and volcanic water and gas discharges. New Zealand: Chemistry division department of scientific and industrial research petone., Fourth edition.
- Goguel R L. 1983. The rare alkalies in hydrothermal alteration lat wairakei and Broadlands geothermal fields, New Zealand. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 47: 429~437.
- Gramenitskiy E N. 2001. The ore component concentration at the magmatic stage in the granite system. *Earth Science Frontiers*, 8(3): 45~51.
- Nelson K D, Zhao W J, Brown L D, et al. 1996. Partially molten middle crust beneath Southern Tibet: synthesis of project INDEPTH results. *Science*, 274: 1684~1688.
- Kind R, James Ni, Wenjin Zhao et al. 1996. Evidence from earthquake data for a partially molten crustal layer in southern Tibet. *Science*, Vol. 274: 1692~1694.
- Sobolev R N, Starostin V I. 2001. Conditions of separation of ore-bearing phases from acid melt. *Earth Science Frontiers*, 8(3): 39~44.
- Zheng mianping and Duoji. 1996. Metallization of thermal fluid and a new types cesium deposit in Tibet. In: 30th international geological congress abstracts, 3(3): 36.

Enrichment of Element Cesium during Modern Geothermal Action in Tibet, China

LI Zhenqing, HOU Zengqian, NIE Fengjun, YANG Zhusen

QU Xiaoming, MENG Xiangjin, ZHAO Yuanyi

Institute of mineral resources, Chinese Academy of Geological sciences, Beijing, 100037

Abstract

Geyserite Cs-deposit, occurring in the sediment of high-temperature geothermal action, is the particular Cs-deposit in Tibet. They mainly distribute in the violent geothermal active regions. The fact that the geyserite Cs-deposit is discovered only in Tibet has relation with the modern tectogenetic movement of the Tibet plateau by all appearances. This paper studied the geochemical characteristic of Cs in geothermal fluid and geyserite, the correlation with some irons (including Rb, Cl, Li et al.). Based on the research of the geochemical activity of Cs, the paper sum up the enrichment process of Cs in geothermal activity: partial anatexis of crust conduced the preconcentrating of Cs; crystallizing, separation of magma resulted in the re-concentrating of Cs; large scale reaction of fluid-rock induced Cs more enrichment in fluid.

Key words: Tibet; geothermal activity; geyserite Cs-deposit; enrichment process