

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

浙江平阳矾山明矾石矿床形成机理的实验研究

梁祥济 王福生

(中国地质科学院地质研究所,北京,100037)

内容提要 笔者在深入研究平阳矾山明矾石矿床野外工作的基础上,总结出实验地质依据。采用矿区未蚀变的火山碎屑岩和凝灰岩作为试料,分别模拟配制 $\text{pH}=0.5, 1.0, 1.5$ 和 2.0 的 $\text{H}_2\text{SO}_4(12.5\%, 2.5\%, 0.5\%$ 和 $0.1\%) + 0.4 \text{ mol KF} + 0.1 \text{ mol NaCl}$ 水溶液作为晚期火山气热液,两者在高压釜中持续 120 h 的交代作用。实验结果表明在 $212 \sim 487^\circ\text{C}$ 温度和 $200 \times 10^5 \sim 800 \times 10^5 \text{ Pa}$ 压力下的氧化环境中,酸性气热液沿着碱性长石边缘、裂隙和解理进行交代,形成了明矾石和与矿区矿石矿物共生组合相吻合的矿物,揭示了平阳矾山明矾石矿床的形成机理为含硫的酸性火山气液交代碱性火山碎屑岩和凝灰岩。。

关键词 实验研究 成矿机理 矾山明矾石矿床 浙江平阳

浙江平阳矾山明矾石矿床是我国最大的明矾石矿床,也是世界特大型明矾石矿床之一,素有“矾都”之称。该矿开采历史悠久,产品销售日本和东南亚诸国。对该矿床的地质勘探和研究工作^{[1~3],①~⑦}在不同程度上为明矾石的开采和明矾石矿床学理论的发展作出了贡献。但由于该矿床成矿条件比较复杂,矿区的研究未涉及矿床形成的物理化学条件的探索。世界上的明矾石大国——美国和前苏联对该类型矿床成因机理的研究也较少,虽然 Cunningham^[4]和 Scott^[5]等人曾对产在火山地区的脉型明矾石矿床成因和产在金矿床中的明矾石—黄钾铁矾组合形成条件进行了研究和探讨,Stoffregen^[6]、Гриненко^[7]和 Дадзе^[8]等人曾分别对钾明矾石和钠明矾石的相互转变,从基性岩中低温淋滤出来硫的浓度和在高温下的 $\text{S}-\text{H}_2\text{O}$ 体系中硫的不同价态离子(包括 SO_4^{2-})形成条件进行了实验研究,但都不能借鉴分析矾山明矾石矿床的成因。由于至今尚未见到明矾石如何形成的实验文献,因此,矾山明矾石矿床成因观点林立,例如岩浆期后热液说(叶良辅,1931)^⑧,低温热液说^①,火山热液说^②,火山沉积—热液改造说^③,火山沉积—气液交代说^④,火山喷发沉积—热液交代说^[1],火山—沉积层控说^⑤和陆相火山口喷发—沉积说^[3]等等,随着时间的发展,研究也不断地深入,但往往证据不足,难以定论。不同程度上也影响了该矿床开采中的综合利用。因此,笔者试图在前人工作的基础上,结合矾山明矾石矿床地质的实际,深入研究岩石和矿物成分及结构构造和系统地进行成岩成矿实验研究来揭

注:本文为中国地质科学院资助的“浙江平阳矾山明矾石矿床形成条件和其综合利用研究”课题部分研究成果。

①孙岳. 浙江平阳矾山街明矾石矿床地质勘探总结报告. 1959.

②陈益郎. 浙江平阳矾山街明矾石矿床中间地质勘探报告. 1964.

③林奇. 浙江明矾石矿床成矿规律和找矿方向. 1980.

④顾金秋. 浙江平阳一带明矾石矿床的地球化学特征. 地质科技情报, 1987, (3): 34~37.

⑤浙江省地质局平阳幅 1: 20 万区域地质调查报告. 1975.

⑥浙江省化工地质大队. 浙江苍南矾山明矾石矿区水尾山矿段浅部补充勘探地质报告. 1988.

⑦李广有. 平阳矾山明矾石矿床成因初探. 地质科技动态, 1981, (2): 20~23.

本文 1997 年 1 月收到, 9 月改回, 章雨旭编辑。

示该类矿床形成的机理,无疑具有重要的科学意义,同时还可以为矿山综合利用提供一些理论上的依据。现将实验部分总结出来,供参考。

1 实验地质依据

矾山矿区位于温州—镇海大断裂东侧,矾山破火山口盆地内。从北往西再向南有坪棚岭、大岗山、水尾山、鸡笼山和马鼻山5个矿段呈弧形分布,长约10 km。矿区广泛出露白垩纪中酸性火山碎屑岩、熔岩和潜火山岩。主要断裂为环状和放射状,它们发生在成矿之后,破坏了盆地内的地层和矿体。与成矿密切相关的宏观和微观地质特征如下。

(1) 矿体呈层状、似层状,赋存在下白垩统朝川组第一段第二亚段的岩屑、晶屑、玻屑凝灰岩、角砾凝灰岩和凝灰质砂砾岩内,具有一定层位且顺层分布。由下至上有6层矿体,每层矿体总长均达千米以上,总厚度为数十米。这些矿层组成了下矿带(1、2、3号矿体)和上矿带(4、5、6号矿体),而上矿带是本区主要的含矿层。含矿层与上下地层均呈整合接触,矿体产状和地层产状一致。它们之间没有截然的界线,属于正常的沉积层序(图1)。

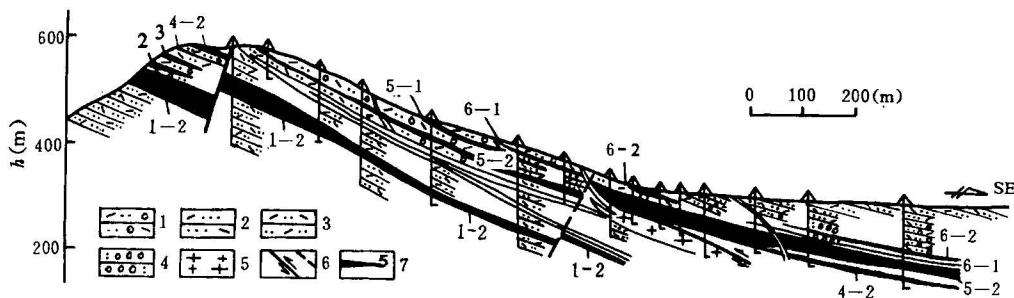


图1 平阳矾山明矾石矿床水尾山矿段勘探剖面图(根据浙江省第二地质大队,1972)

Fig. 1 Prospecting section for the Shuiweishan segment of the Fanshan alunite deposit in Pingyang, Zhejiang (after the Second Geological Brigade of Zhejiang province, 1972)

- 1—凝灰质含砾砂岩;2—凝灰质砂岩;3—凝灰质粉砂岩;4—砾岩;5—流纹斑岩;6—断层和推测断层;7—矿体及其编号
1—Gravel-bearing tuffaceous sandstone; 2—tuffaceous sandstone; 3—tuffaceous siltstone; 4—conglomerate;
5—rhyolite-porphry; 6—fault and inferred fault; 7—ore body and its number

(2) 组成矿石的矿物主要是明矾石、石英、叶蜡石、绢云母、高岭石和赤铁矿,其次为玉髓、白云母、镜铁矿等。明矾石晶体多呈片状、扁柱状、鳞片状排列,晶体小,粒度一般在0.020~0.015 mm以下。矿石具鳞片变晶、微粒变晶结构,流动构造和残留结构、构造,具明显的交代特征。砾状矿石主要由角砾凝灰岩和凝灰质砂砾岩交代而来;粗粒矿石主要由多屑(岩屑、晶屑、玻屑)凝灰岩和凝灰质砂岩交代形成;细粒矿石的成矿原岩为玻屑凝灰岩和沉凝灰岩。三类矿石中粗粒矿石品位最高,这是由于它的原岩中物质成分和结构、构造有利交代成矿之故。

(3) 含矿层与上、下地层之间呈过渡关系。含矿层顶、底板的岩层普遍有不同程度的明矾石化,而含矿层中富K、Al的凝灰质和碱性长石大多数被交代成明矾石,其中达到工业开采品位的构成了矿体。矿体内矿石和脉石界线亦不清楚。高、中、低品位矿石之间是逐渐变化的,矿石中的夹石(脉石)多具明矾石化。有的矿石和围岩的手标本中可以见到角砾周边的反应环,肉眼下这些反应环的颜色比角砾中部浅。显然,它们在宏观上表明了成矿的交代特征。

(4) 在显微镜下无论是围岩或是矿石中都能见到明显的交代特征。在角砾或岩屑之间的胶结物中,常见有明矾石和不透明矿物围绕着角砾或岩屑呈定向排列,显示出流动的特征,反映了当时交代流体残留的证据。较大的明矾石颗粒围绕着角砾周边分布,反应边与角砾核心并无明显界线,呈过渡关系。而且在角砾和岩屑的裂隙内常见有细粒石英和明矾石共存于其中,叶蜡石也有同样的现象,说明了交代作用从角砾或岩屑周边开始和流体沿裂隙向两旁进行。在凝灰质角砾和矿石中的碱性长石内,叶片状明矾石沿其两组解理分布,反映了交代作用沿碱性长石两组解理进行的特征。明矾石普遍与次生石英共生,在明矾石多的地方,周围皆是次生石英集合体。

(5) Knight^[9]对交代长石形成明矾石过程中 H⁺ 的消耗(表 1)研究中指出:交代长石生成明矾石过程中的 1 mol Al³⁺,需消耗 2 mol H⁺,或者说产生 1 mol 明矾石,就需要 6 mol H⁺。从表 1 中可以看出在孔隙保存铝矿物的系列内,交代长石生成明矾石要比生成与其共生的其它矿物更多地依赖 H⁺ 的活度。根据 Barton 等人^[10]对有关明矾石—高岭石—白云母—钾长石共生组合的实验和理论计算:明矾石形成的 $\lg(a_{\text{H}^+}^2 \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}}) > -11$, $\lg m_{\text{H}_2\text{SO}_4} > -2$ 。按笔者对明矾石—石英—叶蜡石—绢云母—高岭石—钾长石共生组合的 13 个平衡反应热力学计算的结果^①, pH=1.0~3.5, 一般都在 pH=2.0±0.5。可见明矾石形成需要酸度很高的溶液。

表 1 交代长石生成另一种矿物过程中 H⁺ 的消耗量

Table 1 H⁺ attrition quantities in the processes of feldspar metasomatism forming other minerals

	明矾石	叶蜡石	白云母	高岭石	三水铝石	刚玉	蒙脱石	勃姆石	钙铝榴石
长石水解反应中 H ⁺ 与 Al ³⁺ 的比率	2:1	3:1	10:3	3:1	3:1	3:1	22:7	3:1	6:1
从长石中产生 1 mol 的另一种矿物所消耗 H ⁺ 的 mol 数	6	2	2	2	1	2	2	1	-4
从长石中产生 1 mol Al ³⁺ 所消耗 H ⁺ 的 mol 数	2.00	1.00	0.67	1.00	1.00	1.00	0.87	1.00	-2.00

根据 J. E. Knight (1977)。

(6) 笔者均一法包裹体测温结果表明,成矿温度为 149~308℃,平均为 252.2℃;对该矿床形成的一些热力学性质研究表明,明矾石最佳成矿温度为 250±100℃,压力为 3×10⁵~780×10⁵Pa, Eh = -0.08~+0.24V, f_{O₂} = 1.92×10⁻⁵⁸~2.65×10⁻²¹Pa, f_{S₂} = 1.32×10⁻²⁹×10⁵Pa~5.01Pa, f_{S₂} > f_{O₂}。

因此,笔者初步认为,早白垩纪火山爆发时在火山口内堆积成火山碎屑岩、凝灰岩、凝灰质砂砾岩。稍后,晚期含 S、K、Na 酸性(pH<3.5)火山气热液沿着层间裂隙、层内岩石孔隙选择对富碱性长石的凝灰质在 150~350℃ 的温度, 1×10⁵~780×10⁵Pa 的压力和氧化环境下进行交代形成了明矾石,随后,这样交代作用多次进行,形成了如今矾山矿区的多层矿体。

2 实验技术和方法

实验是在高温高压快速淬火装置和冷封自紧式高压釜中进行^[11]。实验样品和反应溶液被焊封在金、银试管里,放在高压釜反应腔中,高压釜本身置于实验炉的恒温区。温度由精密自动控温仪控制,一级标准热电偶测温(误差±2℃),压力直接从压力表上读出或根据 Kennedy^[12]

① 梁祥济,廖志杰,浙江平阳矾山明矾石矿床形成的一些热力学性质研究, 1996。

$P-T-V$ 关系的填充度计算。实验样品来自矾山矿区未受蚀变的凝灰岩(坪 2),晶屑凝灰岩(围 1),凝灰质砾岩的砾石(JL1)和安山质熔结凝灰岩(围 3-4),它们的矿物和化学成分见表 2 和表 3。样品称重为 200~230mg。

表 2 实验样品的结构构造和成分特征

Table 2 Characteristics of textures, structures and compositions of the experimental samples

样品编号	岩石名称	采集地点	结构构造	主要矿物成分
坪 2	凝灰岩	坪棚岭	凝灰结构 块状构造	含 8%± 的石英和长石晶屑,胶结物为火山灰
围 1	晶屑 凝灰岩	鸡笼山	晶屑凝灰结构 块状构造	石英晶屑 10%±,长石晶屑 5%±,胶结物为长英质的火山灰,其中含有较多的不透明矿物
JL1	凝灰质 砾岩中的 砾石	鸡笼山	砾岩为变余沉 火山碎屑结 构、角砾构造	砾石主要成分为流纹质凝灰岩约 60%±,其中碎屑物主要为石英和长石的晶屑和少量的岩屑和不透明矿物,胶结物为含少量绢云母的凝灰质
围 3-4	安山质熔 结凝灰岩	鸡笼山	火山碎屑结构 块状构造	碎屑主要成分:石英 10%±,斜长石+钾长石 20%±,角闪石 5%±;胶结物为<0.01 mm 的石英、长石和少量的绢云母、绿泥石、不透明矿物和火山灰等

表 3 实验样品的化学成分

Table 3 Chemical compositions of the experimental samples

序号	化 学 成 分 (%)																总量 (%)
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	CO ₂	H ₂ O ⁺	F	Cl	S	
1	64.96	22.94	0.76	5.10	0.18	0.01	0.13	0.09	1.22	0.15	0.23	0.19	3.62	0.25	0.008	0.064	99.90
2	66.82	21.70	0.70	5.25	0.14	0.01	0.09	0.10	1.28	0.05	0.07	0.23	3.60	0.18	0.010	0.057	100.29
3	65.87	20.33	0.90	6.78	0.18	0.01	0.08	0.17	1.33	0.32	0.04	0.28	3.44	0.21	0.012	0.051	100.00
4	68.53	14.94	0.45	1.34	1.87	0.09	2.82	1.08	3.70	3.88	0.14	0.24	0.72	0.011	0.007	0.27	100.09

注:序号所对应的样品号和岩石名称:1—坪 2,凝灰岩;2—围 1,晶屑凝灰岩;3—JL1,凝灰质砾岩中的砾石;4—围 3-4,安山质熔结凝灰岩。分析者:国家地质实验测试中心,梁汉文、曾法刚,1995。

根据明矾石矿床岩石成分,围岩蚀变,矿床一些热力学性质研究结果和 Knight^[9]及 Barton^[10]等人有关明矾石形成的热液成分和酸度等资料用二次蒸馏水和分析纯的化学试剂配制了 4 种溶液:

- (1) 12.5% H₂SO₄ + 0.4 mol KF + 0.1 mol NaCl 水溶液, pH=0.5
- (2) 2.5% H₂SO₄ + 0.4 mol KF + 0.1 mol NaCl 水溶液, pH=1.0
- (3) 0.5% H₂SO₄ + 0.4 mol KF + 0.1 mol NaCl 水溶液, pH=1.5
- (4) 0.1% H₂SO₄ + 0.4 mol KF + 0.1 mol NaCl 水溶液, pH=2.0

作为反应溶液,其中以(1)反应溶液为主。

根据实验地质依据,实验温度考虑为 200~600℃,实验压力为 200×10⁵~800×10⁵Pa,实验持续时间为 120 h,实验氧化环境由 Fe₂O₃ 来控制,即在试料内加入 15 mg Fe₂O₃ 化学试剂,如果在实验产物中仍是赤铁矿存在,说明实验体系是氧化环境如果出现磁铁矿(Fe₃O₄)或含 Fe²⁺ 的铁矿物说明实验体系变为弱还原或还原环境(至于赤铁矿是原来的化学试剂或是新形成的矿物无需区分)。实验固相产物通过显微镜下油浸法鉴定和 X 光衍射分析相结合,定出新形成矿物的名称。

实验结果的 $P-t$ 图的绘制是以实验所产生的矿物共生组合为基础。划分共生组合是根据特征的主要矿物相。特征矿物相则是指在一定的温度、压力范围内都出现的矿物^[13]。

表4 矾山矿区晶屑凝灰岩和酸性火山气热液交代作用的实验结果
Table 4 Experimental results of the metasomatism between crystal fragment tuffs and acid volcanic gas-hydrothermal solutions in Fanshan deposit

实验号 (No.)	实验温度 (°C)	实验压力 (10 ⁵ Pa)	实验后 pH	新形成的固相产物 ^①
4031	200	600	1.1	叶蜡石、石英
4033	200	800	0.8	叶蜡石、石英
4044	220	800	0.7	叶蜡石、石英、明矾石、赤铁矿 ^② —针铁矿
4038	225	400	0.7	叶蜡石、石英
4045	225	600	1.0	叶蜡石、石英、明矾石、赤铁矿
4043	235	200	1.0	叶蜡石、石英
4035	250	200	1.0	叶蜡石、明矾石、石英、赤铁矿
4027	250	400	0.8	叶蜡石、明矾石、石英、赤铁矿
4048	250	800	1.2	叶蜡石、石英、明矾石、赤铁矿—针铁矿
4041	275	800	0.8	叶蜡石、石英、绢云母、明矾石、绿泥石、赤铁矿
4025	300	200	1.0	叶蜡石、明矾石、石英、赤铁矿
4014	300	400	0.75	明矾石、叶蜡石、石英、三水铝石(?)
4013	300	600	0.75	明矾石、石英、叶蜡石、三水铝石(?)
4021	300	800	1.3	叶蜡石、石英、明矾石、绢云母、刚玉(?)
4050	325	200	1.2	明矾石、叶蜡石、石英、绢云母、赤铁矿
4049	325	400	2.0	叶蜡石、明矾石、绢云母、石英、绿泥石、赤铁矿
4040	325	600	2.5	叶蜡石、绢云母、石英、明矾石、赤铁矿—针铁矿
4051	345	200	1.2	叶蜡石、绢云母、明矾石、石英、赤铁矿—针铁矿
4007	350	400	1.0	明矾石、石英、叶蜡石、绿泥石、绢云母、赤铁矿
4046	360	200	1.2	叶蜡石、明矾石、石英、绢云母、赤铁矿—针铁矿
4037	375	200	1.5	叶蜡石、石英、绢云母、磁铁矿—镜铁矿
4026	400	200	2.0	叶蜡石、绢云母、石英、磁铁矿—镜铁矿
4015	400	400	1.3	明矾石、叶蜡石、石英、绢云母、赤铁矿
4019	400	600	1.3	明矾石、叶蜡石、石英、绢云母、赤铁矿
4039	425	400	2.5	叶蜡石、明矾石、绢云母、石英、赤铁矿—针铁矿
4036	450	400	1.5	叶蜡石、绢云母、石英、磁铁矿—镜铁矿
4032	450	600	1.5	叶蜡石、明矾石、绢云母、石英、赤铁矿—针铁矿
4034	450	800	1.5	叶蜡石、明矾石、石英、绢云母、赤铁矿—针铁矿
4047	470	600	2.0	明矾石、叶蜡石、石英、绢云母、赤铁矿—针铁矿
4042	475	800	3.5(?)	叶蜡石、明矾石、绢云母、石英、赤铁矿—针铁矿
4052	485	600	3.0	叶蜡石、绢云母、石英、磁铁矿—镜铁矿
4029	500	200	3.0	叶蜡石、绢云母、石英、磁铁矿—镜铁矿
4028	500	400	2.5	叶蜡石、绢云母、石英、磁铁矿—镜铁矿
4020	500	600	4.5	叶蜡石、石英、绢云母、磁铁矿—镜铁矿
4023	500	800	2.5	叶蜡石、绢云母、石英、磁铁矿—镜铁矿
4030	600	200	4.0	叶蜡石、绢云母、石英、磁铁矿—镜铁矿
4017	600	400	2.0	绢云母、叶蜡石、绿泥石、石英
4018	600	600	2.5	绢云母、绿泥石、叶蜡石、刚玉(?)
4024	600	800	5.0	绢云母、叶蜡石、石英、磁铁矿—镜铁矿

① 该栏内为矿物相对含量,前者为多,依次递减,最后者最少。② 表中列入赤铁矿是为了反映实验的氧化—还原环境;无需区分是化学试剂中Fe₂O₃或是重新形成赤铁矿。

3 实验结果及其地质意义

以凝灰岩、晶屑凝灰岩、凝灰质砾岩中的砾石和安山质熔结凝灰岩作试料,分别与相同的pH=0.5的含硫的酸性反应溶液在相同的温度、压力、氧化环境等物理化学条件进行相互交代作用的条件实验。实验结果表明,晶屑凝灰岩被交代形成明矾石量最多,晶体发育亦完善,其次为凝灰岩,凝灰质砾岩中的砾石交代反应差,而安山质凝灰岩几乎没有变化,其原因在后文“矿床形成的物理化学条件”一节阐述。现将选择晶屑凝灰岩作试料,进行系统实验的结果总结如下,来探讨它们在矿床地质上的意义。

称重200 mg晶屑凝灰岩,加入15 mg KCl和15 mg Fe₂O₃作为试料,以pH=0.5的12.5% H₂SO₄+0.4 mol KF+0.1 mol NaCl水溶液为反应溶液,在200~600°C的温度和200×10⁵~800×10⁵ Pa的压力下,持续了120 h的交代作用实验,其结果列在表4上,作图2。下面分析、讨论实验中出现的标型交代矿物特征、矿物共生组合习性和矿床形成的物理化学条件。

3.1 交代矿物的特征

实验出现的矿物有明矾石、叶蜡石、石英、绢云母、绿泥石、刚玉(?)、针铁矿、褐铁矿、磁铁矿、镜铁矿和三水铝石(?)

等十多种。由于受文章篇幅所限, X光衍射图和显微照片暂不附入, 仅将其主要矿物的主要光性特征概述如下:

(1) 明矾石: 按其晶粒大小分两种: 大者, 一般为 $0.03 \times 0.009 \sim 0.005 \times 0.001 \text{ mm}^2$, 最大达 $0.05 \times 0.01 \text{ mm}^2$ 。它常呈梭状、板状和长菱面体状, 晶体一般发育完善, 有的晶面上可见一组平行长轴方向的解理, 干涉色二级黄—二级蓝, 平行消光, 负延长、折光率为: $N_o = 1.569 \sim 1.574$; $N_e = 1.590 \sim 1.593$ 。小者, 一般小于 0.001 mm^2 , 它以细条状、叶片状为主, 呈集合体产出。显微镜下可见叶片状的明矾石沿着碱性长石两组解理生长。构成“格子”状花纹。有的集中出现在碱性长石上, 而碱性长石本身只剩下残留体。显然, 这是强烈进行交代作用所致。

经 X 光分析, 实验形成的明矾石主要是钾明矾石, 钠明矾石成分很少。它们常与石英、叶蜡石、绢云母、绿泥石、赤铁矿等矿物共生。

(2) 叶蜡石: 叶片状、长梭状, 晶体较之明矾石大, 大者约 $0.05 \times 0.006 \sim 0.02 \times 0.001 \text{ mm}^2$, 小者约 $0.001 \sim 0.002 \text{ mm}^2$, 干涉色为二级至三级红蓝紫, 不均匀, 平行消光, 正延长, 折光率: $N_p = 1.550 \sim 1.553$; $N_g = 1.595 \sim 1.598$ 。它们常常以集合体产出, 普遍见到它们沿碱性长石两组解理生长, 有的围绕长石颗粒边部分布, 显示了交代作用从长石矿物周边开始, 沿解理裂隙进行。它们常与明矾石、石英、绢云母等矿物共生。

(3) 石英: 新形成石英一般为细粒、半自形, 少量呈菱面体和六方双锥状(经研磨过 200 目筛的原始试料中的石英都呈他形、尖角状颗粒, 表面脏污), 大者约 $0.07 \times 0.03 \sim 0.04 \times 0.01 \text{ mm}^2$, 近平行消光、对称消光或波状消光, 正延长, 干涉色一级灰至一级灰白, 折光率: $N_o = 1.543 \sim 1.546$; $N_e = 1.554 \sim 1.556$ 。细粒半自形的石英常分布在明矾石周围。它们常与明矾石、叶蜡石和绢云母共生。

(4) 绢云母: 呈鳞片状, 一般小于 0.001 mm^2 。干涉色五彩绚丽, 常见为二级黄至棕黄色, 有的为二级至三级红橙蓝紫色, 主要在长石表面局部范围内出现(原始样品中显微镜下未见绢云母, X 光没有反映它的衍射谱线; 而实验后的产物中, 显微镜下清楚可见它的特征, X 光

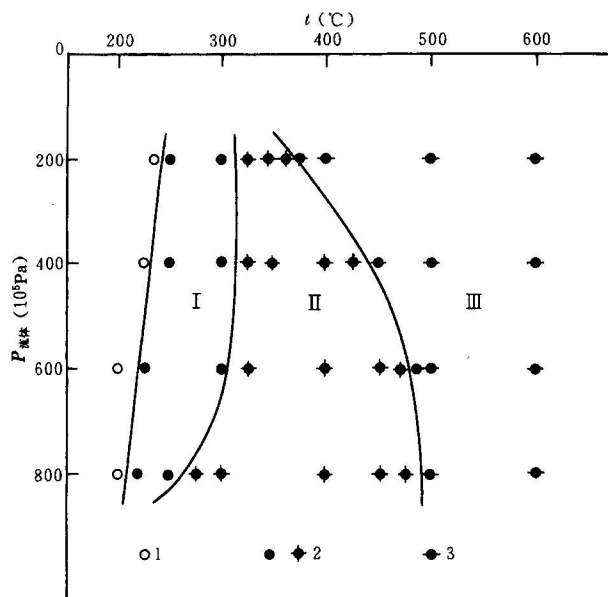


图2 晶屑凝灰岩和酸性火山气热液相互交代作用实验形成明矾石的 $P-t$ 图

Fig. 2 $P-t$ diagram showing the alunite deposit formed by the experiments on the metasomatism between crystal fragment tuff and acid volcanic gas-hydrothermal solutions

I — $\text{Alu} + \text{Pyr} + \text{Qz} + \text{Hem} - \text{Goe} + \text{Gib} (?)$; II — $\text{Alu} + \text{Ser} + \text{Pyr} + \text{Qz} + \text{Hem} - \text{Goe} + \text{Chl}$; III — $\text{Pyr} + \text{Ser} + \text{Qz} + \text{Chl} + \text{Cor}$

1—未形成明矾石; 2—形成了明矾石及其共生矿物; 3—明矾石消失
1—No alunite formed; 2—alunite and its paragenetic mineral formed; 3—alunite disappeared

也反映出它们特征衍射谱线)。主要与叶蜡石共生,有时两者难以区分。

3.2 交代矿物的共生组合

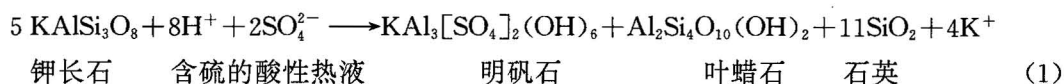
根据实验所形成的标型特征矿物随温度和压力变化的特点,划分出3个矿物组合(图2):

I. 明矾石(Alu)+叶蜡石(Pyr)+石英(Qz)^① + 赤铁矿(Hem)-针铁矿(Goe)+三水铝石(Gib)(?) ;

II. 明矾石(Alu)+绢云母(Ser)+叶蜡石(Pyr)+石英(Qz) + 赤铁矿(Hem)-针铁矿(Goe)+绿泥石(Chl) ;

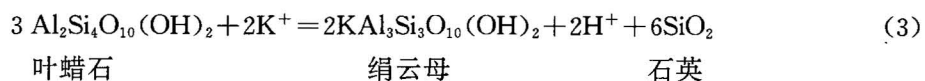
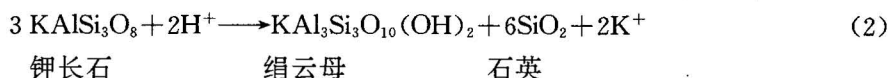
III. 叶蜡石(Pyr)+绢云母(Ser)+石英(Qz) + 绿泥石(Chl)+刚玉(Cor)(?) + 磁铁矿(Mt)-镜铁矿(Spe)。

在I组的低温实验产物中,反应进行不彻底,试料残留多,新形成的特征矿物量较少,晶体发育一般较差。随着温度升高,交代作用逐渐加强,明矾石晶体发育变为良好,其量也有增多。在显微镜下都能见到明矾石、叶蜡石和石英,其中叶蜡石出现量最多,赤铁矿-针铁矿普遍伴随特征矿物产出。该组矿物组合相当于矿区明矾石化的地层或低品位矿石的地段。该组主要矿物形成的平衡反应式是:



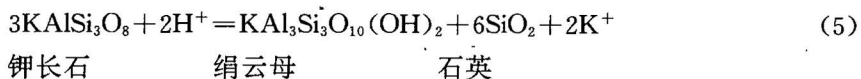
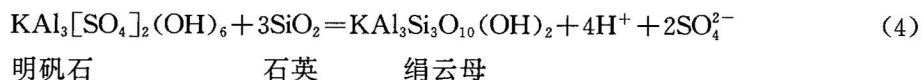
反应后的溶液酸度有所降低,故溶液pH值由0.5上升到0.7~1.0。

在II组的实验产物中,反应进行得彻底,试料中钾长石残留少。新形成的特征矿物量增多,晶体发育完善,而且主要矿物相数也增多,并出现了绢云母。该组矿物组合相当于矿区主要含矿层中富矿矿石的地段,也就是明矾石形成最有利的物理化学条件。该组主要矿物组合中比I组增加了绢云母,绢云母形成可能有下列两个平衡反应,即:(2)式——直接由钾长石被交代形成;(3)式——由已形成的叶蜡石转变过来。其中以(2)式为主,而(3)式是很次要的。

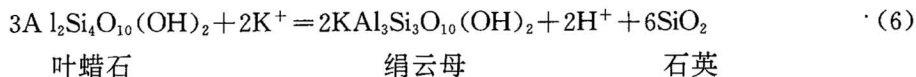


反应后的溶液碱度继续增加,其pH由0.7~1.0上升到0.8~2.5。

在III组的实验产物中,反应进行差,试料残留多,钾长石以蚀变为主。新形成特征矿物中只有绢云母量有增多的趋势,叶蜡石有所减少,而明矾石消失,主要矿物组合又趋向于简单。该组矿物组合相当于矿区除明矾石化以外的蚀变,如绢云母化或绢云母化、叶蜡石化和硅化等叠加的地段,当绢云母大量出现时,明矾石消失,这与野外实际情况相吻合。该组中明矾石消失、叶蜡石有所减少,而绢云母增多,很可能通过下列3个反应式进行,即:(4)式——明矾石和部分石英形成绢云母;(5)式——钾长石直接变成绢云母;(6)式——部分叶蜡石转变为绢云母。



① 加下划线的矿物为该组矿物的特征矿物,后文同此。



由于反应后溶液中硫大量逸出,即硫逸度增加,体系向还原方向演化。作为控制氧化-还原环境的赤铁矿也随之变为磁铁矿或镜铁矿。同时,在实验中形成绢云母主要是以反应(5),即从钾长石直接变成绢云母的反应为主。在同一个实验中,生成明矾石和叶蜡石的量很少,而由它们再次反应形成绢云母的量更少,所以反应(4)、反应(6)中释放的 H^+ 远低于反应(5)消耗的 H^+ ,这就导致了反应后溶液的 pH 升高:从 0.8~2.5 上升到 1.5~5.0。

3.3 矿床形成的物理化学条件

决定和影响明矾石矿床形成的主要因素有物质组分和其结构构造、反应溶液和其 pH 值、温度和压力、氧化还原环境等,它们既互相促进,又互相抑制。这里着重分析下列几个方面:

(1) 岩石(样品)物质组分和结构构造:物质组分是形成明矾石矿床的决定因素。在其它条件相同的情况下,有的样品实验结果形成了少量或大量明矾石,有的却未出现或偶见明矾石,这显然决定于岩石样品中含碱性长石多寡,同时,与样品岩石的孔隙度有关,因为孔隙度又是决定交代作用强弱的重要条件。例如笔者在 350℃ 和 $400 \times 10^5 Pa$ 的相同的温度和压力下分别用晶屑凝灰岩、凝灰岩、凝灰质砾岩中的砾石和安山质熔结凝灰岩作试料,与相同 $pH=0.5$ 的 $12.5\% H_2SO_4 + 0.4 mol KF + 0.1 mol NaCl$ 水溶液持续 120 h 的交代作用,其实验结果大不相同。在从晶屑凝灰岩作试料的实验产物中(No. 4002),明矾石出现量多,晶体大,晶形发育完善,与其共生矿物的相数和晶出量也多,其次为凝灰岩作试料的实验产物(No. 4001)中,也出现了较多的明矾石。以安山质凝灰岩(No. 4004)作试料的实验结果,未出现明矾石,而且试料基本不变。这是因为晶屑凝灰岩中含碱性长石多,且孔隙度大,有利于交代成矿;凝灰岩虽然碱性长石多,但孔隙度较差,影响了交代成矿作用的结果;而安山质熔结凝灰岩中碱性长石虽不少,但其中 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 偏低,岩石结构又致密,不利于成矿交代作用,故未出现明矾石。

(2) 反应溶液成分和其 pH 值:反应溶液成分和其 pH 值是形成明矾石的主要内在因素。相同的物质成分,在相同的物理化学条件下,与不同酸度不同成分的反应溶液进行交代作用的实验,其结果也不同。例如用同样的晶屑凝灰岩作试料在 350℃ 和 $400 \times 10^5 Pa$ 的相同温压条件下,分别与① $pH=0.5$ 的 $12.5\% H_2SO_4 + 0.4 mol KF + 0.1 mol NaCl$;② $pH=1.0$ 的 $2.5\% H_2SO_4 + 0.4 mol KF + 0.1 mol NaCl$;③ $pH=1.5$ 的 $0.5\% H_2SO_4 + 0.4 mol KF + 0.1 mol NaCl$;④ $pH=2.0$ 的 $0.1\% H_2SO_4 + 0.4 mol KF + 0.1 mol NaCl$ 反应溶液交代作用,其实验结果表明:晶屑凝灰岩与 $pH=0.5$ 的酸性溶液①交代作用,形成的明矾石量较多,晶体大,与 $pH=1.0$ 的酸性溶液②相互作用,出现明矾石量少,晶体也变小。随着溶液酸度降低③,出现的明矾石也越来越少,与 $pH=2.0$ 的酸性溶液④反应,在其反应产物中偶见明矾石,这就证明了明矾石形成与 SO_4^{2-} 的浓度和酸度有关。在相同的物理化学条件下, SO_4^{2-} 的浓度越大,酸度越高,对明矾石形成越有利。

(3) 温度和压力:温度和压力是明矾石形成的重要外界条件。笔者实验证明了明矾石矿床在 212~487℃ 的温度和 $200 \times 10^5 \sim 800 \times 10^5 Pa$ 的压力下形成,其中温度起了决定性的作用。图 2 清楚地反映出随温度升高($200^\circ C \rightarrow 600^\circ C$),从未形成明矾石的实验产物→明矾石+叶蜡石+石英(I组)→明矾石+绢云母+叶蜡石+石英(II组)→到明矾石消失的叶蜡石+绢云母+石英(III组)。而在每一共生组合中,随着温度变化,其矿物含量、晶形、大小亦随之变化;如在 I 区内,随着温度升高,明矾石含量有所增加,晶体逐渐发育完善,而且有所增大($0.02 \sim$

$0.03) \times (0.005 \sim 0.008) \text{ mm}^2 \rightarrow (0.04 \sim 0.05) \times (0.006 \sim 0.009) \text{ mm}^2$)。在Ⅱ区内随着温度升高,明矾石含量有所减少,晶体也随之变小($(0.03 \sim 0.05) \times (0.005 \sim 0.006) \text{ mm}^2 \rightarrow (0.02 \sim 0.03) \times (0.003 \sim 0.005) \text{ mm}^2$),直到消失。压力对明矾石矿床形成也有一定影响,随着压力增大($200 \times 10^5 \rightarrow 800 \times 10^5 \text{ Pa}$)明矾石形成的范围也增大,如在 $200 \times 10^5 \text{ Pa}$ 压力下,明矾石只在 $240 \sim 365^\circ\text{C}$ 范围内出现,而在 $800 \times 10^5 \text{ Pa}$ 压力下,明矾石却在 $210 \sim 487^\circ\text{C}$ 范围内形成。随着压力增大($200 \times 10^5 \rightarrow 800 \times 10^5 \text{ Pa}$),明矾石晶出量由少增多,然后又减少,新晶出的石英量的变化与明矾石一致;叶蜡石的量有所减少,而绢云母的量却有所增加。随着压力增大($200 \times 10^5 \rightarrow 600 \times 10^5 \text{ Pa}$),明矾石的晶体也有增大的趋势($(0.005 \sim 0.006) \times (0.002 \sim 0.003) \text{ mm}^2 \rightarrow (0.006 \sim 0.008) \times (0.003 \sim 0.004) \text{ mm}^2 \rightarrow (0.01 \sim 0.05) \times (0.006 \sim 0.009) \text{ mm}^2$)。

(4) 氧化还原条件:氧化还原环境对明矾石及其共生矿物的形成有重要的影响,笔者在条件实验中专门进行过研究。在 350°C 温度和 $400 \times 10^5 \text{ Pa}$ 压力的相同条件下,分别在 200 mg 的凝灰岩试料中加入 15 mg S (No. 4005)、 $15 \text{ mg K}_2\text{SO}_4$ (No. 4006)和 $15 \text{ mg Fe}_2\text{O}_3$ (No. 4001)与相同的 $12.5\% \text{ H}_2\text{SO}_4 + 0.4 \text{ mol KF} + 0.1 \text{ mol NaCl}$ 水溶液持续 120 h 的交代作用,结果表明只有在试料中加入 $15 \text{ mg Fe}_2\text{O}_3$ 时,交代比较彻底,出现了大量的梭状、长菱面体状的明矾石晶体和细粒石英,少量的叶蜡石和赤铁矿—针铁矿伴生,而在试料中加 15 mg S 和 $15 \text{ mg K}_2\text{SO}_4$ 的实验结果只看到样品表面变为很脏杂,未发现明矾石及其共生矿物。安山质熔结凝灰岩作试料的实验,未形成明矾石,除了岩石本身太致密外,其中含 Fe_2O_3 的成分太低(表3)。同时,从系统实验结果的表4上也清楚地反映出,赤铁矿—针铁矿常常伴随着明矾石产出,当磁铁矿—镜铁矿出现时明矾石消失。这都证明了明矾石只在氧化条件下形成。

4 结论

通过平阳矾山矿区的野外地质工作和系统的实验研究,得出以下几点认识:

(1) 以矿区天然的晶屑凝灰岩、凝灰岩和凝灰质砾岩中的砾石作为试料,并加入少许的 Fe_2O_3 作为氧缓冲剂,在 $212 \sim 487^\circ\text{C}$ 温度和 $200 \times 10^5 \sim 800 \times 10^5 \text{ Pa}$ 压力下,含 H_2SO_4 ($\text{pH} = 0.5 \sim 2.0$) + $0.4 \text{ mol KF} + 0.1 \text{ mol NaCl}$ 的酸性水溶液中,经历了 120 h 的持续交代作用的实验,其结果形成了以明矾石为主的矿物共生组合。这与矿区的主要矿物共生组合相吻合。

(2) 实验形成的三组矿物共生组合,其中Ⅰ组的低温部分交代反应不彻底,试料(钾长石)残留多,明矾石出现量少。主要矿物是叶蜡石、石英和明矾石。该组矿物组合相当于矿区中的明矾石化的围岩或贫矿部分;Ⅰ组的高温部分和Ⅱ组的交代反应比较彻底,残留试料少,明矾石出现量多,晶体也较大。主要矿物为明矾石、叶蜡石、绢云母和石英。该组矿物组合相当于矿体内的富矿部分;Ⅲ组中,明矾石消失了,只出现了叶蜡石、绢云母和石英。随着温度升高,组内的叶蜡石量有所减少,绢云母量有所增加。该组矿物组合相当于地层中的叶蜡石化和绢云母化部分。

(3) 明矾石形成过程中,岩石成分及其结构构造、火山气热液成分及其酸度起了决定性的作用,氧化还原环境对它生成有重要的影响。实验证明了含钾长石多、孔隙度大的岩石与含一定量的硫和酸度大的反应溶液在氧化环境中进行的交代作用,对明矾石形成最有利。由此可见,间歇性的晚期酸性火山气热液在氧化环境中对火山碎屑岩和凝灰岩进行选择性的交代,形成了平阳矾山从下往上不规则的六层矿体。

(4) 实验形成的矿物共生组合演化过程中,温度对它们控制十分明显,压力仅对它们的晶

体晶出量和发育程度有所影响。随着温度升高(212℃→600℃方向),明矾石晶出量逐渐增多,晶体发育渐变完善,晶体有所增大,矿物相也随之增多。但过了370℃(200×10⁵Pa)—487℃(800×10⁵Pa压力)这条平衡线时,明矾石消失,余下的主要矿物是绢云母、叶蜡石和石英。随着压力增大(200×10⁵→800×10⁵Pa),明矾石晶出的量由少变多,然后又减少,晶体略有增大,晶出范围却有扩大,形成“帚状”的趋势。

因此,笔者有根据地认为:早白垩世在平阳矾山地区发生了火山爆发,在火山口内形成了火山碎屑岩、凝灰岩和凝灰质砾岩等。随后紧伴着大量含S、K、Na的酸性火山气热液,沿着层间裂隙、层内岩石孔隙和矿物解理等通道选择性地对富碱长石的凝灰质、斑晶和碎屑在212~487℃温度和200×10⁵~800×10⁵Pa压力条件下的氧化环境中进行交代作用,形成了平阳矾山明矾石矿床。

在野外工作期间承蒙浙江平阳矾山矾矿周锡宝矿长、叶相鑫总工程师和矾山镇朱良金镇长以及朱道岳和朱良军工程师等支持和帮助,文中实验样品化学成分由梁汉文和曾法刚分析,插图由王清新同志清绘,在此一并表示感谢。

参 考 文 献

- 1 蔡惟罡. 浙江苍南矾山明矾石矿床的地质特征与成因讨论. 浙江地质, 1986, 2(1): 45~53.
- 2 彭学文. 浙东南明矾石矿特征及矿床成因探讨. 建材地质, 1991, (6): 11~15.
- 3 汤元龙. 浙江苍南矾山破火山口与明矾石矿床成因机制研究. 化工地质, 1992, 14(3): 45~53.
- 4 Cunningham C G, Rye R O, et al. Origins and exploration significance of replacement and vein type alunite deposits in the Marysvale volcanic field, West Central Utah. Economic Geology, 1984, 79: 51~71.
- 5 Scott K M. Origin of alunite and jarosite-group minerals in the Mt. Leyshon epithermal gold deposit, northeast Queensland, Australia. American Mineralogist, 1990, 75: 1176~1181.
- 6 Stoffregen R E, Cygan G L. An experimental study of Na-K exchange between alunite and aqueous sulfate solutions. American Mineralogist, 1990, 75: 209~220.
- 7 Гриненко В А, Минеев С Д. Экспериментальное исследование низкотемпературного выщелачивания серы из пород основного состава. Геохимия, 1992, (3): 400~414.
- 8 Дадзе Т П, Сорокин В. И. Экспериментальное определение концентраций H₂S, HSO₄⁻, SO₂(p-p), H₂S₂O₃, S_(p-p)⁰, и S_{общ} в водной фазе системы S—H₂O при повышенных температурах. Геохимия, 1993, (1): 38~53.
- 9 Knight J E. A thermochemical study of alunite, enargite, luzonite and tennantite deposits. Economic Geology, 1977, 72: 1321~1366.
- 10 Barton P B, Skinner B J. Sulfide mineral stabilities in geochemistry of hydrothermal ore deposits, in: Barnes H L ed. Geochemistry of hydrothermal ore deposits, John Wiley and Sons, New York, U S, 1979. 273~403.
- 11 梁祥济. 热液交代形成硬石膏—石膏的相平衡及其热力学性质. 见: 张焘, 张荣华主编. 自然作用热力学和化学动力学. 北京: 科学技术文献出版社, 1994. 17~24页.
- 12 Kennedy G C. P—V—T relation in water at elevated temperatures and pressures. Am. Journal of Sci., 1950, 248: 558~564.
- 13 Коржинский Д С. Физико-химические основы анализа парагенезисов минералов. М. Наука, 1957, 181.

Experimental Study on the Formation Mechanism of the Fanshan Alunite Deposit in Pingyang, Zhejiang

Liang Xiangji and Wang Fusheng

(*Institute of Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing, 100037*)

Abstract

Based on an intensive field study of the Fanshan alunite deposit and summing-up of the geological grounds of the experiments, the authors, using unaltered pyroclastic rocks and tuffs closely related to mineralization in the mine as starting materials, made separate simulating preparations for later volcanic gas-hydrothermal solutions of H_2SO_4 (12.5, 2.5, 0.5, and 0.1%) + 0.4 mol KF + 0.1 mol NaCl of pH=0.5, 1.0, 1.5 and 2.0 which were used as reactive solutions for the experiments.

All experiments were performed in instruments of quenching and the Bridgman sealed pressure vessels at high temperatures and high pressures. Experimental starting materials and reactive solutions were sealed in gold or silver test tubes, and placed in the reactive cavities of high pressure vessels which were situated in the constant temperature areas of experimental furnaces. Experimental temperatures were controlled with automatic fine temperature controllers TWK-703 (error $\pm 2^\circ\text{C}$). Experimental pressures were manifested in manometers or were calculated according to the filling degrees of $P-V-T$ relations of Kennedy G. C. Experimental products were studied under the microscope and by X-ray analysis.

Experimental results show that the Fanshan alunite deposit in Pingyang was formed by selective metasomatism of alkali-feldspars in tuff, phenocrysts and clastic fragments by S-, K- and Na-bearing acid volcanic gas-hydrothermal solutions along the passageway of the interstratified fissures, intrastratal pores and mineral cleavages of earlier-formed pyroclastic rocks, tuffs and tuffaceous conglomerate in the oxidation environment at $212\sim 487^\circ\text{C}$ and $200\times 10^5\sim 800\times 10^5$ Pa.

Key words: experimental study; mineralization mechanism; Fanshan alunite deposit; Pingyang; Zhejiang

作者简介

梁祥济,男,1937年7月生。1964年毕业于北京地质学院稀有和分散元素专业。现任中国地质科学院地质研究所研究员。长期从事实验岩石学、矿物学和地球化学研究。通讯地址:100037,北京阜外百万庄26号,中国地质科学院地质研究所。