

硅化作用形成机制的热力学研究 ——以锡矿山锑矿为例^{①②}

解庆林 马东升 刘英俊

(南京大学地球科学系金属矿床成矿作用国家重点实验室)

提 要 应用热力学方法计算了不同温度和不同酸碱度条件下石英在水中的溶解度。结合地质资料对锡矿山锑矿硅化作用的形成机制进行了分析。研究表明:溶液在降温和酸化过程中均产生硅质沉淀,但温度降低起主要作用。根据定量计算,锡矿山锑矿硅化岩石是大量热液集中排泄形成的。溶液与原岩的重量比为 147~190:1。

关键词 硅化作用 热力学方法 锡矿山锑矿

锡矿山锑矿是世界著名的大型矿床,硅化作用广泛发育,不仅与成矿作用关系密切而且是很重要的找矿标志。因此,对硅化作用形成机制的研究既有理论意义又有找矿意义。锡矿山锑矿硅化岩的地质地球化学特征,前人已做过初步研究^{[1][2]},并认为硅化作用主要由溶液酸化所形成。本文应用热力学方法,结合矿床地质特征对硅化作用的形成机制进行了分析,获得了与前人不同的新认识。

1 锡矿山锑矿地质特征

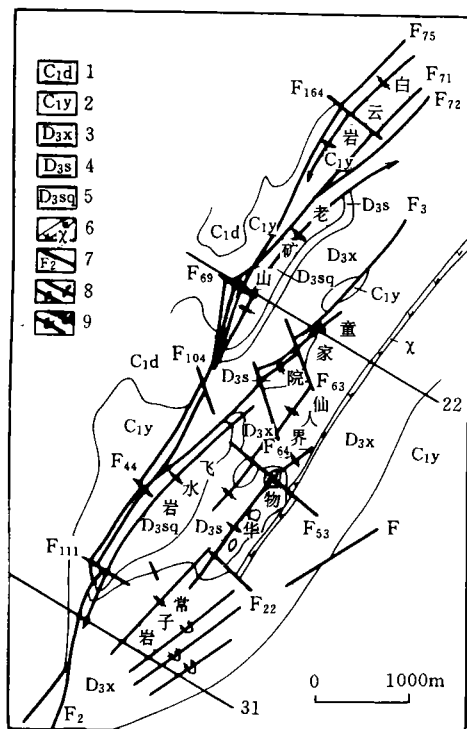
1.1 地质概况

锡矿山锑矿位于江南古陆东南湘中拗陷中。区内出露地层为上泥盆统和下石炭统一套浅海、滨海相碳酸盐岩-碎屑岩组合。矿田为一短轴复背斜,断层 F_{75} 贯穿全区,在背斜核部顺轴将其分割成东西两部分。已知矿体均分布在断层东部的几个次级背斜中。矿区内无较大规模火成岩体出露,仅矿区东部见一云斜煌斑岩脉。

矿体呈层状、似层状赋存在上泥盆统余田桥组硅化灰岩中。矿石矿物以辉锑矿为主,少量黄铁矿。脉石矿物主要为石英和方解石,少量重晶石和石膏。围岩蚀变以硅化为主,另外尚有微弱的重晶石化、黄铁矿等。

① 收稿日期:1996.5.3,改回日期:1996.5.27

② 本文为国家自然科学基金(项目编号 49473186)资助课题的部分研究成果



1. 大塘阶 2. 岩关阶 3. 锡矿山组 4. 余田桥组 5. 余田桥组硅化灰岩 6. 煌斑岩脉 7. 断层及编号 8. 背斜与向斜 9. 倒转背斜与倒转向斜

图1 锡矿山锑矿田构造地质图

Fig.1 Structural map of the Xikuangshan antimony ore field

1.2 硅化岩地质特征

硅化岩石在锡矿山矿田内广泛分布,且与矿化关系密切。锑矿化均产于硅化岩中,矿化的展布、形态和产状均受硅化岩控制。硅化作用可分为三个阶段⁽²⁾⁽³⁾: (1)原生硅化早期阶段,以交代作用为主,形成显微粒状、粒状石英集合体,为硅化岩的主要组成部分。辉锑矿一般呈粒状或半自形晶散布于硅化岩中,组成浸染状辉锑矿石;(2)原生硅化晚期阶段,以充填作用为主,形成梳状、锥状石英。矿质沉淀于被梳状石英薄壳围裹的硅化岩角砾间和梳状石英镶边的各种裂隙空间中,呈半自形、自形晶紧密嵌生,组成石英-辉锑矿和石英-方解石-辉锑矿等矿石类型;(3)次生硅化阶段,以充填作用为主,形成假钟乳状石英,是成矿期后的硅化,对锑主要起氧化淋滤作用。因此硅化的前两个阶段对成矿作用具有积极意义。

根据质量迁移定律对蚀变岩石元素带进带出计算表明^①:二氧化硅、锑、钡和硫等为带入组分,氧化钙、氧化镁、铜和锌等为带出组分。其中二氧化硅带入量较大,每克原岩蚀变后,二氧化硅约增加 0.20g。

由包体测温资料(表1)可知,早期粒状石英平均均一化温度为 273.3℃,平均爆裂温度为 305.1℃,两者基本一致。晚期锥状石英平均均一化温度为 167.5~248.5℃,与爆裂温度相比较,第一组均一温度 167.5℃可能偏低。所以,硅化作用形成过程中温度可能在 250~300℃。

表1 锡矿山锑矿石英包体测温表

Table 1 The measured temperatures of inclusions in quartz from Xikuangshan antimony deposit

矿物	平均爆裂温度(℃)	平均均一化温度(℃)	资料来源
早期粒状石英	350.1(11)	273.3(3)	刘焕品等,1985
晚期锥状石英	305.0(1)	167.5(2)	刘焕品等,1985
		248.5(2)	本文

括号内为样品数

① 解庆林,马东升,刘英俊. 蚀变岩中质量迁移的计算.(地质论评待刊稿),1995

表 2 锡矿山锑矿石英包体液相成分表

Table 2 The liquid compositions of inclusions in quartz from Xikuangshan antimony deposit

序号	样号	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	F ⁻	Cl ⁻	T(°C)
1	D ₃ S ²⁻⁷⁻⁶	221.43	2.38	9.52	11.91	2.38	45.24	479
2	376D ₃ S ²⁻⁷⁻¹	125.0	4.17	8.33	20.83	8.33	79.17	374
3	380D ₃ S ²⁻⁷⁻³	233.33	8.33	8.33	33.33	8.33	13.33	318
4	389 采场	358.33	8.33	33.33	58.33	8.33	158.33	424
5	2D ₃ S ²⁻⁷⁻²	76.19	4.76	4.76	7.14	2.38	54.72	449
6	275	125.0	10.0	30.0	80.0	10	150.0	366
平均								402

据湖南地质研究所·湖南省锡矿山锑矿田地质特征及找矿规律·(科研报告),1983

根据石英包体液相成分应用 K-Na 阳离子温度计^[4]:

$$T(^{\circ}\text{C}) = \frac{1390}{1.750 + \lg(\text{Na/K})} - 273.15$$

可计算出一系列温度值(表 2)。可以看出:阳离子温度计计算出的温度在 318~429℃,平均为 402℃,明显高于石英的均一化温度。这种情况也可在其它锑矿床上见到^[5]。如 Guatemala 的 Ixtahuacan Sb-W-Au 矿床。说明:石英形成时与溶液没有达到平衡。由于大量含钾和钠矿物出现,包体水可能继承了深部“热储”的特点,所以计算出的温度可代表热液在地下深处热储中的温度。也就是说,我们认为成矿溶液在深部“热储”中温度较高,向浅部侵位时温度逐渐降低。

2 石英溶解度的热力学计算

对于热液中可溶硅的化学形态,前人已做过研究。尽管少数科学家认为热液中硅的最有利迁移形式是 HSiO_3^- (巴甫洛夫,1976)^①。但大量实验和热力学研究表明:石英溶解后可溶性硅主要以 H_4SiO_4^0 、 H_3SiO_4^- 形式存在^{[6]~[10]}。氧化硅矿物在溶液中的溶解可表示为如下系列反应^[11]:



在平衡状态下,三反应的平衡常数 K_1 、 K_2 和 K_3 可分别表示为:

$$K_1 = a_{\text{H}_4\text{SiO}_4^0}$$

$$K_2 = a_{\text{H}_3\text{SiO}_4^-} \cdot a_{\text{H}^+} / a_{\text{H}_4\text{SiO}_4^0}$$

$$K_3 = a_{\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}} \cdot a_{\text{H}^+} / a_{\text{H}_3\text{SiO}_4^-}$$

溶液中可溶性硅的总和即为硅的溶解度。

$$m_{\text{SiO}_2} = m_{\text{H}_4\text{SiO}_4^0} + m_{\text{H}_3\text{SiO}_4^-} + m_{\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}}$$

① 张本仁·有关地球化学找矿的某些基础理论·现代成矿理论及勘查地球化学汇编(第 2 集),1981

如果活度系数近似看作 1, 经变换可得:

$$m_{\text{SiO}_2} = K_1 \left(1 + \frac{K_2}{a_{\text{H}^+}} + \frac{K_2 \cdot K_3}{a_{\text{H}^+}^2} \right)$$

研究表明^[12]: 锑、汞成矿溶液应属中性偏碱性至偏酸性, 一般其酸碱度变化不超过中性点附近两个 pH 单位。以下将根据热力学资料分别计算石英在不同温度下, 中性点、弱酸化点(对应温度中性 pH 值减小两个单位)和弱碱化点(对应温度中性 pH 值增大两个单位)的溶解度, 进而考察温度和酸碱度变化对硅质沉淀的影响。

据有关矿物和化合物的热力学数据(表 3), 可计算出反应(1)、(2)和(3)在标准状态下的吉布斯自由能变值($\Delta_r G_m^\theta(298.15)$)和热焓变值($\Delta_r H_m^\theta(298.15)$), 见表 4。

表 3 标准状态下有关矿物和化合物热力学数据

Table 3 Thermodynamic data of some mineral and chemical compounds in standard state

矿物、化合物	$\Delta_r G_m^\theta(\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta_r H_m^\theta(\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	资料来源
SiO ₂ (石英)	-856.2398	-910.6476	李宽良, 1993
H ₂ O(l)	-237.1784	-285.8300	
H ₄ SiO ₄ ⁰ (aq)	-1307.8347	-1457.2872	
H ₃ SiO ₄ ⁻	-1251.7691	-1431.6811	
H ₂ SiO ₄ ²⁻	-1177.0010	-1396.6189	
H ⁺	0	0	

原资料单位为 KCal. mol⁻¹, 表中数据按 1Cal=4.184J 换算

表 4 不同温度下石英水化反应的热力学平衡常数(lgK^θ(T))

Table 4 lgK^θ(T) of the hydrated reaction of quartz

反应	(1)	(2)	(3)
$\Delta_r G_m^\theta(298.15) (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	22761	56065.60	74768.1
$\Delta_r H_m^\theta(298.15) (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	25020.4	25606.1	35062.1
lgK ^θ (298.15)	-3.99	-9.83	-13.11
lgK ^θ (373.15)	-3.11	-8.93	-11.87
lgK ^θ (423.15)	-2.69	-8.50	-11.29
lgK ^θ (473.15)	-2.37	-8.17	-10.84
lgK ^θ (523.15)	-2.10	-7.90	-10.47
lgK ^θ (573.15)	-1.88	-7.68	-10.16
lgK ^θ (623.15)	-1.70	-7.49	-9.90
lgK ^θ (673.15)	-1.55	-7.33	-9.68

反应的热力学平衡常数(K^θ(T))与吉布斯自由能变值有如下关系^[14]:

$$\Delta_r G_m^\theta(T) = -RT \ln K^\theta(T)$$

$$\text{即 } \lg K^\theta(298.15) = -\frac{\Delta_r G_m^\theta(298.15)}{2.303RT} \quad (4)$$

其中 $R=8.314\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

当温度变化范围不大时, $\Delta_r H_m^\theta$ 可看作常数,不同温度下热力学平衡常数有如下关系:

$$\ln K^\theta(T_2) - \ln K^\theta(T_1) = \frac{\Delta_r H_m^\theta}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

所以任意温度下反应的热力学平衡常数可表示为:

$$\lg K^\theta(T) = \lg K^\theta(298.15) + \frac{\Delta_r H_m^\theta}{2.303 \cdot R} \left(\frac{1}{298.15} - \frac{1}{T} \right) \quad (5)$$

其中 $\Delta_r H_m^\theta = \Delta_r H_m^\theta(298.15)$

据(4)和(5)式可计算出石英在不同温度下水化反应的热力学平衡常数(表4)。

由于温度对水的中性点有影响,所以中性水的 pH 值随温度的不同发生变化。据水的中性 pH 值与温度的关系^[13]:

$$\text{pH} = 2.11 + 1457.84T^{-1}$$

可计算出不同温度下水的中性 pH 值(表5)。

因为 $\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+}$

所以 $a_{\text{H}^+} = 10^{-\text{pH}}$

令 $K_1 = K_1^\theta, K_2 = K_2^\theta, K_3 = K_3^\theta$

由 $m_{\text{SiO}_2} = K_1 \left(1 + \frac{K_2}{a_{\text{H}^+}} \cdot \frac{K_3}{a_{\text{H}^+}^2} \right) (\text{mol/l})$

即 $s_{\text{SiO}_2} = 60 \cdot K_1 \left(1 + \frac{K_2}{a_{\text{H}^+}} \cdot \frac{K_3}{a_{\text{H}^+}^2} \right) (\text{g/l})$

可分别计算出不同温度和不同 pH 条件下(中性点 pH_0 , 弱酸化点 $\text{pH}_0 - 2$, 弱碱化点 $\text{pH}_0 + 2$)石英的溶解度(表5)。

表5 不同温度和 pH 值条件下石英的溶解度
Table 5 Solubility of quartz at different T and pH

温度(°C)	pH_0	$S(\text{pH}_0 - 2)$	$S(\text{pH}_0)$	$S(\text{pH}_0 + 2)$	ΔS_1	ΔS_2
400	4.28	1.6911	1.6925	1.8417		0.1506
350	4.45	1.1972	1.1982	1.3063	0.4943	0.1091
300	4.65	0.7910	0.7917	0.8648	0.4065	0.0738
250	4.90	0.4766	0.4771	0.5243	0.3146	0.0477
200	5.19	0.2560	0.2562	0.2827	0.2209	0.0267
150	5.56	0.1225	0.1226	0.1366	0.1336	0.0141
100	6.02	0.0466	0.0466	0.0522	0.076	0.0056

注:(1) pH_0 为中性水的 pH 值;(2) $S(\text{pH}_0 - 2)$ 、 $S(\text{pH}_0)$ 和 $S(\text{pH}_0 + 2)$ 分别为对应酸碱度下石英溶解度(g/l);

(3) ΔS_1 为中性水温度降低 50°C 时 SiO_2 的沉淀量(g/l);(4) $\Delta S_2 = S(\text{pH}_0 + 2) - S(\text{pH}_0 - 2)$ 为一定温度下,水由弱碱性变为弱酸性时 SiO_2 的沉淀量

可以看出:(1)二氧化硅的溶解度随温度升高逐渐增大;相同温度下,随 pH 增大,略有增加;(2)当温度降低时,溶液就会有多余的硅质沉淀出,且在相同温差下,较高温度下沉淀量更大。

如在中性水中,400℃降至350℃,将有0.4943g/l二氧化硅沉淀,而200℃降至150℃,仅有0.1336g/l二氧化硅沉淀;(3)温度恒定,水从偏碱性酸化至偏酸性时,溶液也将有二氧化硅沉淀,且在较高温度下酸化作用更大。如:400℃时,溶液pH值由6.28降为2.28时,将有0.1506g/l二氧化硅沉淀,而200℃时,pH值7.19变为3.19时仅有0.0267g/l二氧化硅沉淀。

3 讨论

对比表5和表6可知:本文计算出的石英溶解度与文献中地热梯度和地压力梯度分别为35℃/km和100atm/km以及100℃/km和300atm/km时石英的溶解度基本一致。

表6 不同地热梯度和压力梯度下石英的溶解度

Table 6 The solubility of quartz in different geothermal and pressure gradient

地热梯度(℃/Km)	35	35	100	100
压力梯度(atm/Km)	100	300	100	300
温度(℃)	石英的溶解度(SiO ₂ g/l)			
400	1.9	2.8	0.79	1.8
300	0.81	1.3	0.76	0.91
200	0.38	0.40	0.29	0.31
100	0.060	0.064	0.055	0.062

原单位为SiO₂ g/1000g溶液。(据Holland and Malinin,1979)

表7为地热系统中流体二氧化硅含量表。本文计算值除在100℃明显低于地热系统值外,其它温度条件下均与地热流体中实测值相近,说明应用热力学方法计算出的值是可信的。地热系统中二氧化硅浓度略高可能由于下述原因所致:(1)自然界氧化硅矿物除石英外,尚有方石英和玻质氧化硅等,而后者在水中的溶解度均略大于石英^[10];(2)二氧化硅矿物溶解时,除以H₄SiO₄⁰、H₃SiO₄⁻和H₂SiO₄²⁻为主外,还有极少量其它形式^{[2][15]}。如:SiF₆²⁻、HSiO₃⁻等;(3)实验表明^①,溶液中溶解成矿元素后可增加二氧化硅的溶解度。

前人对锡矿山锑矿床硅化作用的研究认为^[2]:硅质沉淀是由于溶液从深部侵位到浅部时,温度和压力降低,氧逸度增加,H₂S溶解氧化,产生大量H⁺,使溶液酸化所致。热力学计算显示,溶液的降温作用和酸化作用对硅质沉淀均起作用,尤其是在较高温度下,但两者的贡献大小是有区别的。如:400℃中性水降为350℃时,每升溶液将沉淀出0.4943g SiO₂;而400℃时,偏碱性水(pH=6.28)酸化为偏酸性水(pH=2.28)每升溶液仅有0.1506g SiO₂沉淀,两者之比为3:1。在其他温度区间,该比值相近,且随温度降低略有增大。可见,硅质沉淀过程中,降温比酸化更有效,降温作用是不容忽视的。

① 樊文苓.层控矿床形成过程中SiO₂的作用.第二届层控矿床地球化学会议论文(摘要)集,1985

表 7 地热井和热泉水中二氧化硅的含量

Table 7 The contents of SiO_2 in geothermal well and hot spring water

地 点	$T(^{\circ}\text{C})$	pH	' $\text{SiO}_2(\text{g/l})$	资料来源
墨西哥墨西卡利 8 井	355		1.420	
新西兰 Rotokawa	285	7.8	0.400	
新西兰岛 Broadlands 深部含水层	261	6.2	0.545	Ellis, 1979
土耳其克孜勒代雷 1A 井	200	9.0	0.263	Weissberg et al, 1979
美国黄石公园 Yb 井	195	7.08	0.252	
苏联堪察加波热特斯克 4 井	195	8.2	0.300	
库里亚群岛门德列耶夫火山(iii)泉	150	8.5	0.190	
冰岛雷克雅未克井	100	8.6	0.155	
Osoreyama	100	7.3	0.134	
勘察半岛 Caldera 泉(iii)	98	6.9	0.126	

原单位为 ppm

若锡矿山锑矿成矿热液“热储”温度为 400°C ，当饱和二氧化硅溶液分别降温至 300°C 和 250°C 时，降温作用和酸化作用的共同结果使硅过饱和沉淀，每升水约有 1.0507g 和 1.3651g SiO_2 沉淀。欲使每克原岩硅化后增加 0.2g SiO_2 ，与 1g 原岩作用的水量分别为 190g 和 147g(按每升水重 1kg 计算)。即要产生现有强度的硅化，应有 147~190 倍于原岩的水降温、酸化才能提供足够的 SiO_2 。说明硅化作用和成矿作用过程中所需溶液量是巨大的，中低温矿床的这一特征与现代温泉排泄过程中的沉淀物十分相似。

4 结论

综上所述可得到如下几点结论：

(1)应用热力学计算出的石英溶解度与地热流体中实测硅含量基本一致，说明热力学方法研究石英在水中的溶解度及其沉淀特征是可靠的。

(2)溶液降温和酸化均可导致二氧化硅的沉淀，且降温对二氧化硅沉淀贡献远大于酸化。即硅化是降温和酸化共同作用的结果，但降温起主导作用。

(3)定量计算表明，现在的硅化岩石是大量溶液集中排泄形成的。硅化岩形成过程中，水溶液与原岩重量之比约为 147~190:1。

参考文献

- 1 刘汉元,刘文钧. 华南地洼阶段低温地球化学作用与硅化岩——交代石英岩. 中南工业大学学报, 1991, (3): 232~241

- 2 刘焕品. 锡矿山锑矿床的硅化作用及其形成机制. 湖南地质, 1986, 5(3): 27~36
- 3 刘焕品, 张永龄, 胡文清. 湖南省锡矿山锑矿床的成因探讨. 湖南地质, 1985, 4(1): 28~39
- 4 Giggensbach W F. Geothermal solute equilibria derivation of Na-K-Mg-Ca geothermometers. Geochim. Cosmochim. Acta, 1988, 52: 2749~2765
- 5 Guillemette N and Williams-Jones A E. Genesis of Sb-W-Au deposit at Ixtahuacan, Guatemala; evidence from fluid inclusions and stable isotopes. Mineral. Deposita, 1993, 28: 167~180
- 6 Crerar D A and Anderson G M. Solubility and solvation reactions of quartz in dilute hydrothermal solutions. Chem. Geol. 1971, 8: 102~122
- 7 Seward T M. Determination of the first ionization constant of silicic acid from quartz solubility in borate buffer solutions to 350 C. Geochim. Cosmochim. Acta, 1974, 38: 1651~1664
- 8 Holland H D and Malinin S D. The solubility and Occurrence of nonore minerals. In: Barnes H L. Geochemistry of hydrothermal ore deposits. 2nd ed., New York: A Wiley-Interscience publication John Wiley & Sons, 1979: 461~508
- 9 Pascal M L and Anderson G M. Speciation of Al, Si and K in supercritical solutions; Experimental study and interpretation. Geochim. Cosmochim. Acta, 1989, 53: 1843~1855
- 10 罗健. 天然水体中氧化硅矿物的稳定性和水溶性硅的化学形态. 地质论评, 1991, 37(6): 518~528
- 11 Drevers J I. The geochemistry of natural waters. 2nd ed., New Jersey: Englewood cliffs, 1989: 99~103
- 12 涂光炽. 中国层控矿床地球化学(第一卷). 北京: 科学出版社, 1984: 206~214
- 13 李宽良. 水文地球化学热力学. 北京: 原子能出版社, 1993: 249~437
- 14 傅献彩, 沈文霞, 姚天扬. 物理化学(上册). 第四版. 北京: 高等教育出版社, 1990: 389~418
- 15 Ellis A J. Explored Geothermal Systems. In: Barnes H L. Geochemistry of hydrothermal ore deposits. 2nd ed., New York: A Wiley-Interscience Publication John Wiley & sons, 1979: 632~683
- 16 Weissberg B G, Browne P R L and Seward T M. Ore metals in active geothermal systems. In: Barnes H L. Geochemistry of hydrothermal ore deposits. 2nd ed., New York: A Wiley-Interscience Publication John Wiley & Sons, 1979: 738~780

THERMAL DYNAMIC STUDY ON FORMING MECHANISM OF SILICIFICATION-TAKING XIKUANG SHAN ANTIMONY DEPOSIT AS AN EXAMPLE

Xie Qinglin, Ma Dongsheng, Liu Yingjun

(State Key laboratory for Research of Mineral Resources, Department of
Earth Sciences, Nanjing University, Nanjing 210093)

The solubility of quartz in water at different temperature and acidity-alkalinity is calculated by means of thermodynamics. Combining the thermodynamic results and geologic feature, we studied the forming mechanism of silicification of Xikuangshan antimony deposit. It is shown that a decline in temperature and acidification will result in the deposition of silica from solution. However, the decline in temperature are predominant. According to quantitative calculation, it is necessary for the formation of silicified rocks that a large amount of hydrothermal fluid discharged in ore region. The weight ratio of solution and original rock is 147—190 to 1.