

水—岩地球化学实验与浙江 武义萤石矿成矿模式的建立

王玉荣

韩文彬

(中国科学院贵阳地球化学研究所) (浙江省第三地质大队)

摘要 本文应用地球化学原理,通过系统分析不同物理化学条件下武义地区萤石矿某些岩石和矿物中氟的浸出量及萤石溶解度的变化,认为温度、压力及溶液酸碱度的变化对萤石成矿影响很大。萤石矿的形成,是大气降水与地下热卤水混合,并同含氟的岩石反复作用,在低温低压及中性至碱性条件下,萤石不断从溶液中析出和净化而成。

水—岩是固、液两相共存体系,它在地壳中普遍存在。水—岩两相间发生各种各样的物理及化学反应,如冲刷、溶解、沉淀、渗透、淋滤和蚀变等等。这些作用的痕迹有的仍保留,有的已经消失。地球化学家的任务是在地壳发生、发展的历史长河中,寻找成矿元素运移、富集规律,为人类提供有经济价值的成矿理论信息。近年来水—岩作用成矿理论和实验得到迅速发展,本文提供的浙江武义地区萤石矿是水—岩相互作用成矿的一个明显实例。文中通过在不同温度、不同介质溶液条件下,对武义地区萤石矿不同岩石类别、不同矿种中F含量及萤石溶解度的测定结果进行分析讨论,并建立了萤石矿形成的地球化学模式,为武义地区含F矿源层及类似矿床的判别和寻找提供了依据。

一、实验方法及步骤

(一)仪器设备

实验在25~300℃饱和水蒸气压下进行,不同温度区间采用不同的实验设备和仪器。低温(25~75℃)在超级恒温槽中进行,用塑料小瓶(约30ml)作为容器,加软胶皮垫片密封。100~200℃在恒温烘箱中进行,用聚四氟乙烯衬套高压釜作为容器,聚四氟乙烯锥体塞自紧式密封。200~300℃在管式电阻炉中进行,用焊封的黄金管作为容器。200℃以下用白克曼式可调电接点水银温度计控制,误差为 $\pm 0.5 \sim 1^\circ\text{C}$; 200~300℃用ZK-1型可控硅电压调整器控制,温度误差为 $\pm 5^\circ\text{C}$ 。实验中用PF-1型氟离子选择电极在PHS-2型酸度计上测试F,以原

子分光光度计测定Ca、Mg。

(二)恒温时间

实验恒温持续时间, 25℃时为21d; 50~75℃为14d, 100~200℃为7d; 250~300℃为4d。

(三)试样制备

实验固体样的制备,是将岩石表面洗净,粉碎至250目以下,保存在密封广口瓶中备用。实验中以含石墨黑云母斜长片麻岩、橄榄玄武岩及晶屑凝灰岩(赋矿围岩)三种岩石为研究对象,其含氟量分别为0.21%,0.11%,0.041%。萤石溶解度实验采用了该区余山头矿石,粉碎后用三溴甲烷分离,用无水乙醇多次洗涤,烘干后用超声波净化表面,然后过筛(40至60目)备用。

用二次蒸馏水配制各种不同浓度的溶液。反应溶液有纯水、饱和CO₂水、0.5~4mol NaCl溶液和10⁻⁵~10⁻¹mol HCl(NaCl 2mol)溶液四种,矿样与反应溶液重量比为1:40。反映溶液充填度均小于80%。

二、实验结果

(一)岩石中F的淋滤浸取实验

用该区含石墨黑云母斜长片麻岩、橄榄玄武岩及晶屑凝灰岩为样品。这三种岩石化学成分列在表1。

表1 各种岩石的化学成分

化学成分 (%)	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	H ₂ O ⁺	H ₂ O ⁻	P ₂ O ₅	F	总计
黑云母斜长片麻岩	66.12	0.58	15.15	0.90	4.23	0.11	3.31	2.08	2.95	1.73	1.89	0.37	0.18	0.21	99.80
橄榄玄武岩	49.19	1.43	18.75	4.03	4.21	0.23	5.31	8.62	1.79	2.21	3.83	1.36	0.64	0.113	99.55
晶屑凝灰岩	69.24	0.31	15.61	2.12	0.22	0.05	0.53	0.27	5.44	3.05	1.51	0.88	0.03	0.045	99.30

将这三种岩石分别与饱和CO₂水、纯水、0.5~4mol NaCl溶液及10⁻⁵~10⁻¹mol HCl (NaCl 2mol)溶液反应,反应后溶液中浸取F的含量分别列在表2及表3中。

上述实验结果表明,三种岩石中黑云母斜长片麻岩被浸取出F量最高,橄榄玄武岩次之,晶屑凝灰岩甚微。由此可见,黑云母斜长片麻岩是形成该区萤石矿的母岩层。饱和CO₂水浸取量比纯水高。低浓度NaCl溶液对F的浸出有利,由于盐析效应,溶液中NaCl含量高时,F浸取量降低。酸性NaCl溶液可浸出更多的F,尤其是酸度大于10⁻¹mol NaCl,随酸度增加被浸出的F量迅速增多。随温度增高,浸出F的量也明显增加。温度高于300℃,岩石组份进入溶液使氟的浸取量降低。

(二)各种单矿物中F的浸取实验

黑云母、斜长石、白云母、石英及磷灰石等单矿物均从黑云母斜长片麻岩中选出。用纯水

表2 各种岩石-NaCl-H₂O体系中浸取F的量(CaF₂mg/l)

岩石名称	反应介质 温度(°C)	CO ₂ +H ₂ O	H ₂ O	NaCl(mol)				
				0.5	1	2	3	4
黑云母斜长片麻岩	25	6.2	5.1	5.8	5.3	4.5	3.9	3.4
	50	8.4	6.6	7.4	7.2	7.3	5.3	4.7
	75	6.6	4.2	5.7	6.4	6.9	6.8	5.3
	100	/	7.4	9.9	14	8.6	7.4	7.0
	150	/	9.4	9.4	14.8	9.9	8.2	8.6
	200	/	10.3	9.9	15.6	11.5	9.4	9.9
	300	/	10.8	10.3	15.6	13.1	10.9	10.3
晶屑凝灰岩	25	1.2	0.74	0.16	0	0	0	0
	50	0.78	0.65	0.08	0	0	0	0
	75	1	0.80	0.7	0		0	0
	100	1.1	0.94	0.9	0.7	0.16	0	0
	150	/	1	1.5	1.1	0.7	0.3	0
	250	/	1.2	1.2	1.5	1.2	0.98	1
	300	/	1.15	2.5	2.7	2.4	2.1	1.15
橄榄玄武岩	25	1.9	1.7	1.8	1.7	1.4	1.1	1.06
	50	3.7	2.5	2.8	2.6	1.7	1.5	1.4
	75	6.6	5.3	6.2	5.3	2.4	2.0	1.9

及饱和CO₂水浸取,结果列在表4。

表4说明,各种单矿物中斜长石浸出F量最高,其次是磷灰石、黑云母、石英,白云母最低。饱和CO₂水对F浸出作用明显,尤其是对磷灰石。

(三)黑云母斜长片麻岩浸取液中F、Ca、Mg含量的测定

用不同介质溶液与黑云母斜长片麻岩反应,测定溶液中Ca、Mg、F的比值,结果列在表5。

表5中各原子比说明,Mg的量较高,F在浸取液中主要以MgF⁺、CaF⁺形式存在。

表3 各种岩石-HCl-NaCl(2mol)-H₂O体系中浸取F的量(CaF₂mg/l)

岩 石 名 称	反 应 介 质 温 度 (°C)	HCl(mol)					
		10 ⁻⁵	10 ⁻⁴	10 ⁻³	10 ⁻²	10 ⁻¹	10 ⁰
黑 云 母 斜 长 片 麻 岩	25	4.65	4.7	6.2	8.5	33.7	45.2
	50	6.5	6.5	7.0	12.1	43.1	41.1
	75	6	6.6	7.8	14.8	53.4	39.8
	100	8.6	9	9.9	15.6	46.4	46.8
	150	9	9.4	11.9	16.4	45.2	39.4
	200	9.9	8.6	12.3	20.1	41.1	/
	300	10.3	10.9	20.9	28.7	38.3	/
晶 屑 凝 灰 岩	25	0	0	0	0.7	0.8	1.4
	50	0	0	0	0.7	1.4	2.5
	75	0	0	0	0.7	1.6	4
	100	0	0	0	1.2	2.9	5.3
	150	0	0.8	1.1	1.3	7.4	9.4
	250	0.24	1.1	1.5	3.1	9.4	10.5
	300	1.4	1.6	2.3	4.9	10.3	12.3
橄 榄 玄 武 岩	25	1.4	1.27	1.3	1.4	1.8	16.4
	50	1.8	1.76	1.76	1.97	19.7	22.98
	75	2.2	10.3	13.3	14.4	14.4	19.3

 表4 各种矿物浸出F的量(CaF₂mg/l)

矿物名称		黑云母	黑云母	石 英	石 英	白云母	斜长石	斜长石	磷灰石	磷灰石
反应介质		H ₂ O	CO ₂ + H ₂ O	H ₂ O	CO ₂ + H ₂ O	H ₂ O	H ₂ O	CO ₂ + H ₂ O	H ₂ O	CO ₂ + H ₂ O
温 度 (°C)	25	2.4	2.3	3.4	3.6	1.4	23	23.4	3.3	4.7
	50	2.9	3.4	3.6	3.9	1.8	25.5	25.5	3.5	6.8
	75	4.9	3.9	3.9	4.1	2.1	29.6	26.3	3.9	7

表5 75℃黑云母斜长片麻岩在不同介质溶液中浸取Ca、Mg、F的比值

介 质	分析结果(ppm)			原子数(ppm/A)			原 子 比
	Ca	Mg	F	Ca	Mg	F	Ca:Mg:F
CO ₂ + H ₂ O	10.36	10.85	17	0.25	0.45	0.89	1:1.8:3.6
H ₂ O	8.93	9.95	15	0.22	0.41	0.79	1:1.9:3.5
0.5molNaCl	13.22	12.66	13.7	0.32	0.53	0.72	1:1.7:2.3
1molNaCl	12.15	12.66	16	0.30	0.53	0.84	1:1.8:2.8
2molNaCl	12.51	12.06	13.5	0.31	0.55	0.71	1:1.6:2.3
3molNaCl	10.01	11.76	11.5	0.24	0.49	0.61	1:2:2.5
4molNaCl	8.93	11.16	11	0.22	0.47	0.58	1:2.1:2.6
10 ⁻⁵ HCl	11.44	12.06	13.7	0.28	0.50	0.72	1:1.8:2.6
10 ⁻⁴ HCl	12.15	12.06	13	0.30	0.50	0.68	1:1.7:2.3
10 ⁻³ HCl	13.94	13.87	10.5	0.34	0.58	0.55	1:1.7:1.6
10 ⁻² HCl	20.73	32.03	30	0.51	1.3	1.58	1:2.5:3.1

注 A=原子量

(四)斜长石浸取液各组份的测定

将斜长石与二次蒸馏水按重量比1:5混合，在室温下用电磁搅拌3分钟，过滤后分析溶液中Ca、Mg、K、Na、F组份，结果列在表6。

表6 室 温 下 斜 长 石 浸 取 液 成 分 分 析

实 验 号	分 析 结 果 (ppm)					原 子 数(ppm/A)					原 子 比
	Ca	Mg	K	Na	F	Ca	Mg	K	Na	F	Ca:Mg:K:Na:F
1	13.8	1.98	6.6	26.25	35	0.35	0.081	0.17	1.14	1.84	1:0.23:0.49:3.13:5.2
2	13.4	2.7	6.21	37.8	43	0.34	0.11	0.16	1.64	2.26	1:0.32:0.46:4.82:6.5

表6说明，斜长石单矿物中NaF占有相当比例，从电子探针分析结果表明，在蚀变的斜长石表面，Na高，F也高，这与浸取液分析的结果是一致的。

(五)萤石的溶解度

用矿区余山头萤石矿为实验物料，研究了不同温度及相应饱和水蒸气压下，在NaCl—

H₂O体系及HCl(NaCl 2mol) - H₂O体系中的溶解度。实验结果列在表7。

表7 萤石在NaCl-H₂O及HCl(NaCl)-H₂O体系中溶解度(CaF₂mg/l)

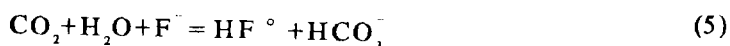
介 质 温 度 (°C)	CO ₂ +H ₂ O	H ₂ O	NaCl(mol)					HCl(NaCl 2mol)(mol)				
			0.5	1	2	3	4	10 ⁻⁵	10 ⁻⁴	10 ⁻³	10 ⁻²	10 ⁻¹
25	36.1	14.4	21	18.9	14	10.7	12	13.1	14.8	22.2	43.9	225.8
50	20.1	16	29.1	28	21.3	19.3	15.2	19.1	23.8	32	125.2	443.4
75	25.5	19.7	40.2	40.2	34.9	29.6	25.5	32.8	33.7	36.2	143.7	459.8

上述萤石溶解度实验结果表明, CO₂对萤石溶解作用较明显, 低浓度NaCl对萤石溶解度比高浓度NaCl作用明显。这是由于盐析效应引起的。在酸性HCl介质中萤石溶解度随HCl浓度增大而迅速增加。

三、实验结果讨论

实验结果无论是岩石的浸取, 还是萤石溶解度测定, 都得到相似的规律, 即CO₂水、稀浓度的NaCl, 和微量CaCl₂、MgCl₂及酸性溶液对F的活化、萃取、运移有利, 因为:

1、NaCl、MgCl₂、CaCl₂、CO₂、HCl与萤石反应



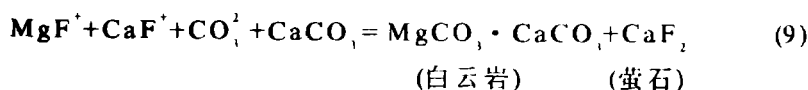
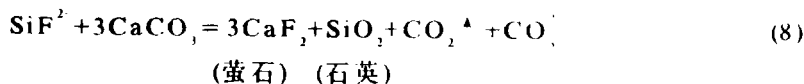
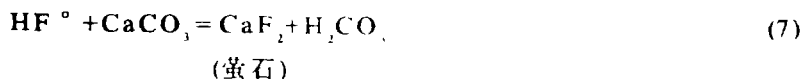
式中NaF[°]、CaF⁺、MgF⁺、HF[°]、HF₂⁻配离子离解常数很小, 在溶液中稳定。自然界成矿流体中若含有NaCl、MgCl₂、CaCl₂少量组份或微酸性溶液均可迁移一定量F。随温度增高, 电离常数变小, 故含F配离子越稳定。HF[°]、HF₂⁻易发生氢键缔合, 故随酸度增大, 温度升高, 萤石迅速溶解。

2、随着温度增高, F在溶液含量也随之增多。因此, 降温过程将有大量萤石析出。

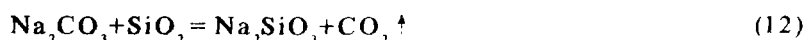
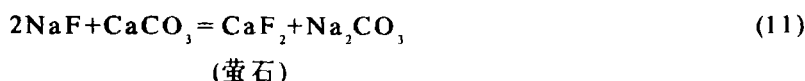
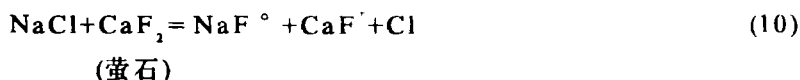
3、当含F溶液向构造裂隙运移时, 压力降低引起沸腾, 蒸发使盐度增高促使萤石沉淀。

4、酸度变化是影响萤石成矿的重要因素, 它影响萤石沉淀及矿物组合的变化即:

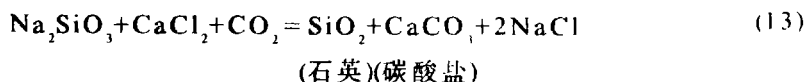
1) 酸碱中和:



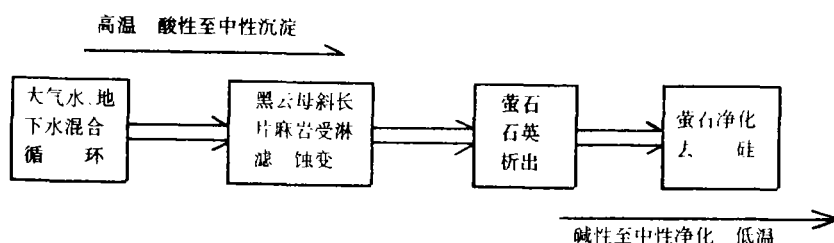
2) 碱性溶液除硅:



3) 石英再沉淀:



在天然过程中,元素的活化、迁移、沉淀的各种化学反应是反复进行的。成矿围岩,相对基性,对富矿形成有利。不难理解,从上述一系列的反应过程可得出萤石矿形成的地球化学模式,即:



四、地质意义

1. 本实验为该区含F的矿源层的判别和类似矿床的寻找提供了参考。
2. 从淋滤浸取液中的成分原子比的分析,揭示了F主要以 CaF^+ 、 MgF^+ 、 NaF° (酸性条件下F则以 FH^+ 、 FH_2^+ 、 SiF_6^{2-})等形式进行迁移的规律。
3. 水-岩作用成矿,对易溶非金属及金属矿种十分重要,关键是要找到矿源层及循环水的

通道。

本课题由浙江省第三地质大队委托并给予资助,此外还得到国家基金4860075项目的部分支持,在此表示由衷感谢。

参 考 文 献

- [1]韩文彬等 1988, 浙江中西部氟的丰度与有关矿产的关系,《南京地质所所刊》, Vol. 19. 2