

地壳浅部(低温-低压条件下)卤水-安山质 火山岩作用实验研究及其地质意义

李建平^{1,3}, 陈华勇^{1*}, 张 婷^{2,3}, 张世涛¹

(1. 中国科学院 广州地球化学研究所 矿物学与成矿学重点实验室/广东省矿物物理与材料研究开发重点实验室, 广东 广州 510640; 2. 中国科学院 油气资源研究重点实验室/甘肃省油气资源研究重点实验室, 甘肃 兰州 730000; 3. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘 要: 水岩作用是影响地球岩石圈层质量平衡的重要过程, 控制着围岩和流体中元素的迁移、重新分配以及物质组成的演化。本研究通过实验手段模拟地壳浅部(低温-低压条件下)火山围岩与含碱卤水的相互作用, 来揭示围岩元素迁移、碱交代蚀变过程和流体的成矿潜力。实验结果显示, 不同 pH 条件下产物具有不同的碱交代蚀变特征, 碱性条件有利于岩石样品同时发生钾化和钠化蚀变, 但前者占据主导, 而酸性条件下则仅发生钾化蚀变。产物中主元素和成矿元素, 如 Cu、Fe、Zn、Mn 和 LREE 等发生明显淋滤, 该过程受温度和流体 pH 影响明显。随温度上升产物淋滤程度明显增强, 相同温度不同 pH 条件下产物淋滤程度虽然处于同一数量级, 但酸性条件下淋滤程度更加明显。实验结果表明, 地壳浅部高温酸性卤水与(安山质)火山围岩作用, 有利于形成富含 Fe、Cu、Zn 和 Mn 等元素的含矿流体, 而低温碱性流体有利于富集和迁移 LREE。本实验为揭示地壳浅部火山围岩与卤水的作用过程和元素迁移、富集机制, 以及判断流体成矿潜力提供了有效证据。

关键词: 地壳浅部; 火山围岩; 富碱卤水; 元素淋滤; 成矿指示

中图分类号: P599; P617.9 文献标识码: A 文章编号: 0379-1726(2019)05-0468-15

DOI: 10.19700/j.0379-1726.2019.05.004

Experimental studies of interaction between brine and andesitic rocks at low temperature and pressure condition in shallow crust and geological implications

LI Jian-ping^{1,3}, CHEN Hua-yong^{1*}, ZHANG Ting^{2,3} and ZHANG Shi-tao¹

1. Key Laboratory of Mineralogy and Metallogeny/Guangdong Provincial Key Laboratory of Mineral Physics and Materials, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;

2. Key Laboratory of Petroleum Resources, Gansu Province/Key Laboratory of Petroleum Resources Research, Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China;

3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: The fluid-rock interaction is a significant process that controls mass balance in Earth's lithosphere, which also influences component migration, redistribution, and composition evolution of surrounding rocks and external fluids. To investigate the element migration, alkali metasomatism, and formation of external mineralization fluid, we employed an experimental technique to simulate the fluid-rock interactions that occur in shallow crust. The results indicate that alkali metasomatism characteristics varied at different pH conditions. The alkaline condition is favorable to both potassic and sodic alteration with products dominated by the former, while only potassic alteration was occurred under acidic condition. All major elements and some ore metals, such as Cu, Fe, Zn, Mn and LREE, in products were leached except for potassium. The leaching process was obviously affected by fluid temperature and pH, and the leaching rate increased with heating. The extent of element leaching in products is similar under the same temperature conditions with various fluid pH, while element leaching is more

收稿日期(Received): 2018-10-07; 改回日期(Revised): 2018-11-09; 接受日期(Accepted): 2018-12-03

基金项目: 中国科学院战略性先导科技专项(XDB1803206); 国家杰出青年科学基金(41725009); 国家自然科学基金(41702068)

作者简介: 李建平(1992-), 男, 博士研究生, 矿物学、岩石学、矿床学专业。E-mail: lijianping@gig.ac.cn

* 通讯作者(Corresponding author): CHEN Hua-yong, E-mail: huayongchen@gig.ac.cn; Tel: +86-20-85292708

obvious under acidic condition. It can be inferred from the experimental results that high-temperature acidic brine interacted with andesitic rocks in shallow crust has a tendency to form ore-forming fluids rich in Fe, Cu, Zn and Mn. In contrast, low-temperature alkaline brine tends to leach and migrate LREE from country rocks. This experiment provides effective support for the fluid-rock interaction process, element migration mechanism, and formation of mineralization fluid in shallow crust.

Key words: shallow crust; volcanic rock; alkali-rich brine; element leaching; mineralization implication

0 引言

水岩作用是指流体和岩石在岩石固相线温压条件之下进行的各种化学反应和物理化学作用^[1], 可导致元素和同位素在岩石和流体间重新分配, 是元素活化、迁移及影响整个地球圈层化学质量平衡的重要过程^[2-4]。水岩作用过程中流体和岩石的作用方式包括: 流体对岩石的淋滤、溶解和交代作用, 以及可能伴随的氧化和同位素交换反应等。其中流体对岩石的淋滤和交代作用是控制地球岩石圈层质量平衡最为重要的过程^[4]。

地壳浅部不同地质环境和过程中均广泛发育水岩作用, 包括地表的物理-化学风化过程、沉积盆地中的沉积埋藏过程、盆地卤水或地表水的下渗过程和海底洋脊-海水循环过程等。这些过程控制着围岩矿物的溶解和再沉淀、元素的淋滤、迁移以及流体组分的不断演化, 并对地球浅部物质组成和地表形貌不断进行着改造和重塑。例如, 深部海水下渗和循环过程会交代大洋玄武岩及其下的基性岩类, 导致围岩细碧岩化和富钠矿物的广泛发育^[5-6], 并淋滤围岩中的重金属元素, 如 Cu、Zn、Pb、Fe 和 Mn 等形成海底多金属矿床^[7-9]。再如沉积岩赋存的铜矿作为全球第二重要的铜矿类型, 其成因与外部流体的演化直接相关, 外部流体在迁移过程中交代火山岩或碎屑围岩并淋滤其中的金属成矿元素, 当这些富含金属元素的流体进入较还原的沉积地层时会发生沉淀并形成矿体^[10-12]。此外, 如铁氧化物铜金矿床(IOCG)分布地区广泛发育的钠化蚀变, 其形成机制可能与成矿前海水/盆地卤水的下渗和交代围岩有关, 该过程会淋滤围岩中的 Cu、S 等元素进入流体, 这对后期 Cu 矿化起到至关重要的作用^[13-16], 以及地下水淋滤导致斑岩铜矿的浅部富集过程等^[17-18]。这些外部流体参与的地质过程一般处于地壳浅部且形成温度较低, 沉积岩赋存 Cu 矿的形成温度一般低于 120 °C, 密西西比河谷型(MVT) Pb-Zn

矿的形成温度一般低于 200 °C, 而有外部流体参与的 IOCG 矿床 Cu-Au 矿化阶段温度一般低于 250 °C^[12,19,20]。

以上这些宏观地质过程, 如地壳浅部大尺度范围内的物质循环以及蚀变、矿化的形成均是由微观尺度的水岩作用所控制^[21-22]。因此, 定量研究水岩作用过程中元素的迁移和变化规律, 对于深化理解这些宏观地质过程具有重要的意义。前人对硅酸盐矿物-流体相互作用过程进行了大量实验研究, 获得了不同条件下单矿物的相变条件以及相关的溶解速率方程^[23-27]。结果表明, 不同硅酸盐矿物的交代溶解行为具有明显差异, 此外实际地质过程中流体是与围岩整体发生作用, 因此单一矿物与流体的交代并非能完全代表地质过程中发生的水岩作用过程。本次实验研究选取安山质火山岩作为岩石样品, 实验流体成分则近似代表常见的高盐度卤水组成(如盆地卤水), 通过实验手段模拟富碱高盐度卤水与安山质火山围岩的作用过程, 以期揭示外部流体交代围岩过程中围岩的蚀变特征和元素的活化迁移机制。这将有助于理解地壳浅部物质循环和重新分配过程, 而围岩中成矿金属元素的淋滤特征也对外生成矿流体的形成过程和条件具有重要指示意义。

1 实验样品和方法

1.1 岩石样品

本实验选取能代表地壳平均物质组成的安山岩作为岩石样品, 安山岩也是地表最为常见的一类火山岩, 尤其在俯冲板块边界广泛发育。岩石样品采自台湾地区新生代火山岩地层, 手标本呈灰白色, 呈斑状结构, 块状构造, 岩石斑晶以斜长石(体积分数约 45%)、角闪石(体积分数约 15%)、石英(体积分数约 10%)和黑云母(体积分数约 5%)为主, 基质(体积分数约 25%)呈隐晶质(图 1a), 岩石较新鲜。将岩石样品除去表层后在无污染环境破碎成粒径约为 0.5~1 cm 的颗粒, 将破碎的岩石颗粒在 0.1 mol/L 的

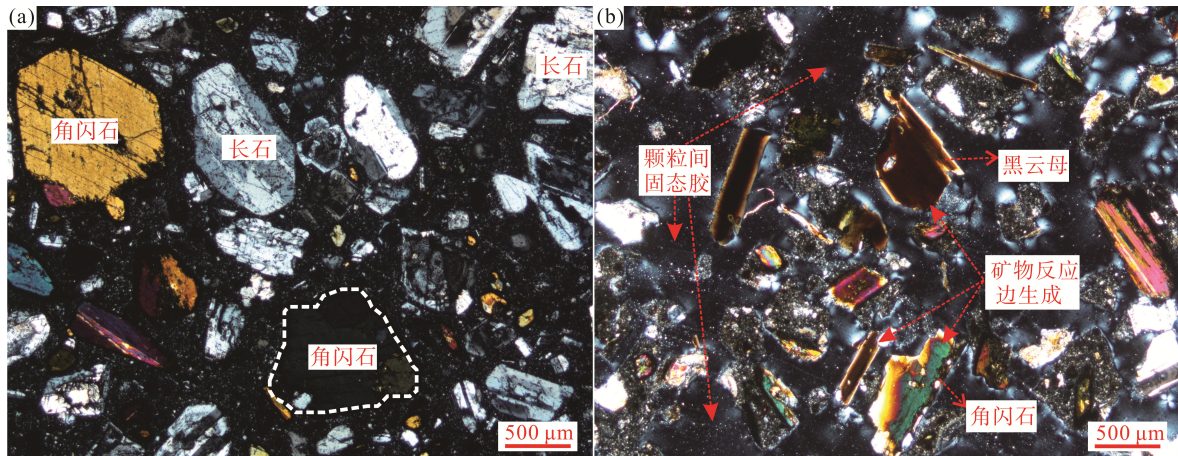


图 1 原始样品(a)和实验产物(b)镜下照片, 实验产物中矿物边缘有反应边生成

Fig.1 Photomicrographs of the initial sample (a) and experimental products (b) showing alteration rim of minerals

稀盐酸中浸泡 24 h 以除去样品中的杂质和次生组分, 之后用去离子水反复冲洗至中性并烘干。选取 50 g 处理好的岩石样品颗粒, 粉碎至 200 目以下($<75 \mu\text{m}$) 进行全岩组分分析, 其余样品颗粒破碎至 40~60 目 ($380\sim250 \mu\text{m}$) 后混合均匀以进行物理实验, 本次实验将样品破碎至细小颗粒以保证初始样品的均一性和尽可能提高实验过程中水岩反应速率。

1.2 流体样品

实验流体配置主要用来模拟弧后盆地-残余海盆卤水成分, 阳离子主要包括 Na^+ 、 K^+ , 阴离子主要为 Cl^- , 用来近似代表高盐度盆地卤水组成, 其中 Na^+ 和 K^+ 浓度均为 1 mol/L。在初始流体中分别加入一定量的 HCl 和 NaOH 溶液来控制流体的 pH 值, 对应的 pH 值分别为 3 和 11(表 1)。本次实验流体采用分析纯试剂和去离子水配置, 配置溶液前向去离子水中通 N_2 3 h 以尽可能排除其中溶解的空气。

表 1 实验初始流体组成及 pH 值

Table 1 Major components and pH of initial experimental fluid

流体类别	Na^+ (mol/L)	K^+ (mol/L)	Cl^- (mol/L)	初始 pH
Q-1	1	1	2	3
Q-2	1	1	2	11

注: 流体 pH 测试均在室温($25 \text{ }^\circ\text{C}$)下进行

1.3 水岩反应装置及实验步骤

本次实验利用封闭式水岩反应模拟仪(图 2)完成, 该装置主要由高温高压反应系统、流体加压系统、实验参数控制和检测系统 3 部分组成。模拟仪

主体包括: 高温高压反应釜、加热炉、高压泵和实验流体容器, 其中反应釜和导管为哈氏合金材质。该实验装置加热和加压范围分别是 $25\sim400 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $0\sim70 \text{ MPa}$, 加热温度和流体压力的误差范围分别为 $\pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $\pm 1 \text{ MPa}$ 。

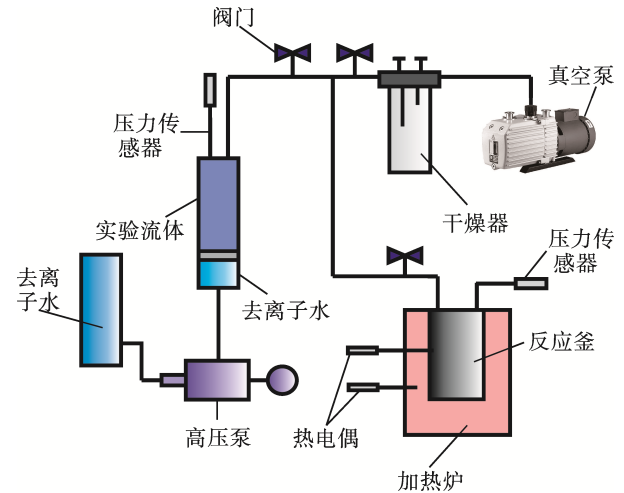


图 2 封闭体系高温高压实验装置

Fig.2 Instrument used for fluid-rock interaction experiment in closed system

本次实验选取 3 个温度点, 分别为 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $300 \text{ }^\circ\text{C}$, 流体压力均为 20 MPa, 每组实验的水/岩比值均相等(表 2)。实验温度基本涵盖了地壳浅部外生流体演化的温度范围, 流体压力代表了浅部静水压力值(深度小于 2 km), 本次实验代表了地壳浅部以流体为主的水岩作用过程。

实验前在反应釜内充填好岩石样品和初始溶液并密封釜体, 抽真空并检查气密性后打开加热装置, 升温速率为 $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 。运行加热装置后设置目标流体压力值, 加压介质为实验流体本身, 压力容器与

表 2 实验温压条件及其他参数

Table 2 Experimental temperature and pressure conditions and other parameters

样号	实验温度 (°C)	流体压力 (MPa)	岩石样品 (g)	流量 (mL)	实验前流体 pH	实验后流体 pH	反应时长(h)
AS-1	100	20	10	500	2.99	3.50	168
AS-2	200	20	10	500	3.01	4.81	168
AS-3	300	20	10	500	3.05	5.40	168
AS-4	100	20	10	500	10.94	7.01	168
AS-5	300	20	10	500	10.98	6.20	168

注: 流体 pH 测试均在室温(25 °C)下进行

反应釜通过导管相连, 使反应釜内流体压力与外部容器内流体压力始终保持一致, 实验过程中流体压力基本恒定在目标值。待某一温度点实验结束后, 取出反应釜迅速冷却至室温, 用孔径为 0.2 μm 的滤膜将实验产物进行过滤。用胶头滴管抽取少量过滤后的溶液, 利用 pH 计测试 pH 值, 固体产物用去离子水反复冲洗干净后离心、烘干。每个固体样品取 5 g 后用玛瑙研钵磨制成 200 目以下(<75 μm)岩石粉末进行全岩化学组成分析, 剩余颗粒样品用树脂固定制成光薄片和探针片(图 1b), 进行显微岩相学观察及单矿物电子探针分析, 以上样品处理过程均在无污染环境下进行。

1.4 主元素、微量元素及电子探针分析

全岩主元素分析在澳实矿物实验室(广州)完成, 选用的仪器为 ME-XRF26d 型 X 射线荧光光谱仪(XRF), 样品的含量由 36 种包含硅酸盐样品范围的参考标准物质双变量拟合曲线确定, 分析精度优于 1%。微量元素在中国科学院广州地球化学研究所同位素地球化学国家重点实验室进行, 选用仪器为 Thermo iCAP QC 型质谱仪, 其中稀土元素分析精度优于 3%, 其余微量元素分析精度优于 5%, 具体实验流程和测试方法参考文献[28]。

电子探针分析在中国科学院广州地球化学研究所同位素地球化学国家重点实验室完成, 选用仪器为 JEOL JXA-8100 型电子探针仪, 加速电压为 15 kV, 测试电流为 20 nA, 束斑直径 1 μm, 采用天然样品作为标样, 分析误差小于 0.01%。

2 实验结果

2.1 全岩化学组成特征

实验产物主元素分析结果显示, 实验产物中全

碱含量比原岩有明显的增加, 且随着温度升高增加趋势逐渐变强。相同温度条件, 碱性条件产物中全碱含量的增加较酸性条件产物更为明显。实验产物 K_2O/Na_2O 质量比值也有所变化, 原始样品该比值为 0.67, pH≈3 条件下该比值介于 0.74~0.89 之间, pH≈11 条件下该比值介于 0.78~1.03 之间, 不同 pH 条件下随温度升高该比值逐渐上升, 且碱性条件下变化更为显著。实验产物中 SiO_2 含量呈下降趋势, 随温度升高 SiO_2 的淋滤逐渐加强, 相同温度酸性条件下淋滤趋势更为明显。此外, 实验产物中 CaO 、 MgO 、 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 也发生了明显淋滤, 且随温度和 pH 值的变化具有与 SiO_2 较为相似的变化趋势。

微量元素分析结果显示, 实验产物和原岩具有相近的微量元素分布模式, 均显示富集大离子亲石元素 Rb、K、Pb 和 Sr, 亏损高场强元素 Nb、Ta 和 Ti, 实验后产物中 P 发生明显亏损(图 3a)。稀土元素均显示左倾型分布模式, 轻稀土元素(LREE)富集, 重稀土(HREE)元素相对亏损(图 3b), 实验产物中 LREE 发生明显的淋滤, 在 100 °C 实验产物中 LREE 淋滤更加明显。实验产物中 Cu、Zn 和 Mn 也发生了明显的淋滤, 且随温度升高淋滤逐渐加强。

2.2 单矿物组成特征

对 100 °C 和 300 °C 实验产物中斜长石进行电子探针分析, 探针点从矿物边部延伸到核部, 对比实验产物中矿物核部和边部的组成变化可以揭示流体对围岩的交代过程。结果显示, 实验产物中矿物边部 K_2O 含量呈上升趋势, 且高温和碱性条件下 K_2O 含量增加趋势更为明显(图 4a)。酸性条件下长石边部 Na_2O 均发生淋滤, 而碱性条件下长石边部 Na_2O 含量轻微增加, 且随温度上升 Na_2O 含量的增加趋势逐渐减弱(图 4b)。实验产物长石核部到边部 CaO 含量均显示降低趋势, 且高温条件下降低趋势更加明显(图 4c)。

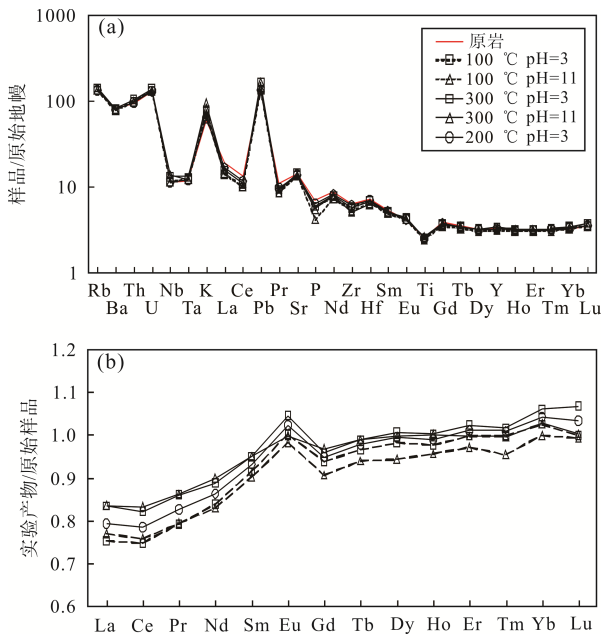


图3 原始样品及实验产物原始地幔标准化蛛网图(a)和实验产物稀土元素原始样品标准化分布模式(b) (标准化数据引自文献[29])

Fig.3 Primitive mantle-normalized multi-element spidergram(a); initial sample-normalized REE distribution patterns (b), normalization values are from reference[29]

2.3 实验产物质量平衡分析

水岩作用过程中岩石化学组分存在迁入和迁出, 导致岩石质量和体积发生变化。因此要判断岩石蚀变前后化学组分的实际迁移量, 不能对所测地球化学数据进行直接比较, 而首先应该进行质量平衡计算^[30]。前人利用岩石地球化学数据分析了岩石交代过程中体积和组分浓度的变化特征并建立了 Gresens 方程以及等浓度线方程, 用来计算岩石蚀变过程中活动组分的迁移量^[31-34]。Grant^[32]所得到的简化等浓度线方程为

$$C_{ia} = (m_o/m_a)(C_{io} + \Delta C_i) \quad (1)$$

式中: C_{io} 、 C_{ia} 为原岩、蚀变岩中第 i 种元素的含量, m_o 、 m_a 分别为原岩和蚀变后岩石的质量, ΔC_i 为元素 i 在交代过程中含量的变化。不活动元素在蚀变过程中含量变化非常微弱, 可以忽略, 因此对于不活动元素 $C_{io}=0$, 对应的式(1)就可以简化为

$$C_{ia} = (m_o/m_a)C_{io} \quad (2)$$

该式在图解上表示为一条穿过原点的直线, 即地球化学等浓度线,

$$\text{直线斜率}(k)\text{值} = (m_o/m_a) = (C_{ia}/C_{io}) \quad (3)$$

k 近似代表了交代蚀变过程中岩石质量的变化, 当 $k>1$ 时, 岩石质量减小, 当 $k<1$ 时, 岩石质量增

加。通过式(1)和(3)可以得到活动性元素的迁移量

$$\Delta C_i = C_{ia}/k - C_{io} \quad (4)$$

根据该方程可以计算围岩蚀变过程中活动性元素的迁移量 ΔC_i , $\Delta C_i>0$ 表明岩石中该种元素有迁入, $\Delta C_i<0$ 则表明元素迁出。实验产物 ΔC_i 参照表 3。

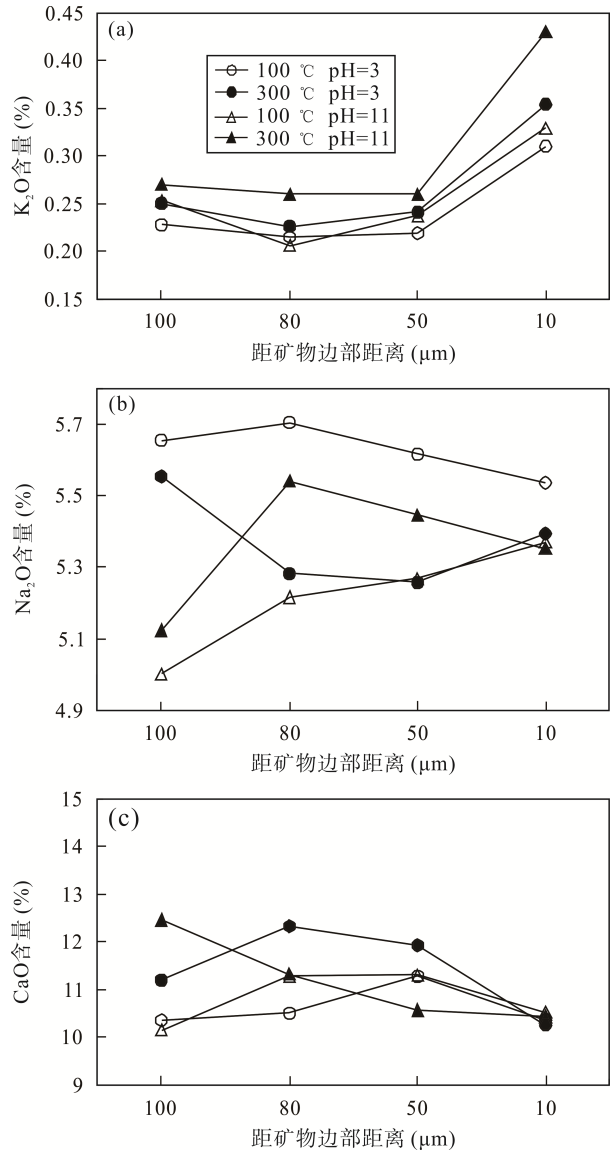


图4 实验产物斜长石中 K₂O(a)、Na₂O(b)和 CaO(c) 含量变化特征

Fig.4 Major oxide contents of plagioclase in experimental products, including K₂O (a), Na₂O (b) and CaO (c)

以上计算均以蚀变过程中存在至少 1 种不活动元素为前提, 因此在运用该方法进行计算前首先必须确定体系内的不活动元素^[35-36], 本次研究选取 Sc 作为不活动元素。实验产物的 ΔC_i 值表明, K₂O 在不同实验产物中均发生富集(图 5a), Na₂O 在碱性条件下发生轻微的富集, 而在酸性条件下发生淋滤(图 5b)。随温度上升, K₂O 富集逐渐增强, 而 Na₂O 含量

表 3 实验产物中主要元素 ΔC_i 值
Table 3 The ΔC_i value of major elements in experimental products

元素类别	组 分	pH=3 (100 °C)	pH=3 (200 °C)	pH=3 (300 °C)	pH=11 (100 °C)	pH=11 (300 °C)
主元素 (%)	Al ₂ O ₃	-0.92	-1.54	-1.31	-0.30	-0.47
	CaO	-0.29	-0.57	-0.67	-0.15	-0.39
	TFe ₂ O ₃	-0.23	-0.22	-0.40	0.00	-0.21
	K ₂ O	0.16	0.26	0.41	0.34	0.99
	MgO	-0.12	-0.41	-0.54	-0.14	-0.06
	Na ₂ O	-0.03	-0.17	-0.18	0.06	0.04
	SiO ₂	-1.57	-4.57	-5.23	-0.39	-2.97
微量元素 ($\mu\text{g/g}$)	Ti	-228	-58.5	-145	-43.3	-123
	Mn	-35.6	-51.5	-157	-3.94	-191
	Cu	-9.33	-24.7	-26.2	-2.67	-30.0
	Zn	-2.54	-3.89	-7.70	-1.45	-5.27
	Rb	-4.13	-0.99	-3.06	0.24	-2.04
	Sr	-24.3	-11.90	-18.3	-6.26	-26.5
	Ba	-40.9	-23.5	-45.8	-18.3	-29.8
	La	-3.60	-3.36	-3.11	-3.07	-2.56
	Ce	-6.65	-6.30	-5.95	-5.87	-4.74
	Pr	-0.71	-0.43	-0.65	-0.64	-0.52
	Nd	-2.31	-2.29	-2.27	-2.11	-1.62
	Sm	-0.29	-0.31	-0.32	-0.25	-0.21

在不同 pH 条件下具有不同的变化趋势,碱性条件下 Na₂O 富集逐渐减弱而酸性条件下 Na₂O 淋滤逐渐增强。实验产物中其他主元素均显示淋滤趋势(图 5c~图 5d, 图 6a), 且不同 pH 条件下随实验温度的上升淋滤趋势逐渐变强,但在碱性条件下 MgO 的淋滤随温度上升而减弱(图 6d)。产物中淋滤较强的成矿元素包括 Cu、Mn 和 Zn, 不同 pH 条件下其淋滤趋势也随温度上升而加强(图 6b~图 6d)。产物中 LREE 也发生了明显淋滤,但其淋滤程度随温度上升而逐渐减弱。对比产物中不同元素的 ΔC_i 值可以看出, 实验产物中元素的淋滤并非以化学计量数进行,这是由于硅酸盐矿物内不同元素形成的化学键具有不同键能,因此打开不同化学键的难易程度不同,导致硅酸盐矿物内元素的非一致性溶解过程^[22]。前人进行的封闭体系玄武岩-卤水(或海水)实验研究结果显示,岩石样品主要组成变化也并非按化学计量数进行,如固相中 K、Ca、Al 和 Si 等主元素发生非一致性淋滤现象,其中+1 价和+2 价元素活动性较强且含量变化显著,而 Al 和 Si 的活动性较弱^[37-41]。

2.4 实验体系内元素活动性顺序

前人利用 $(C_{i0}-C_{ia})/C_{i0}-C_{ia}/C_{i0}$ 图解进行了元素活动性及其序列判别,其中 C_{i0} 为蚀变前元素 i 含量, C_{ia} 为蚀变后元素 i 含量。元素投点在该图上沿 k 为

1 的直线排列,以 $(C_{i0}-C_{ia})/C_{i0}=0$ 为分界,分布于上端为迁出元素,位置越靠近上端则迁出能力越强,之下为迁入元素,位置越靠近下端则迁入能力越强^[42]。该方法在元素活动性判别过程中将 $(C_{i0}-C_{ia})/C_{i0}$ 作为纵坐标值,但蚀变前后岩石的质量会发生改变,因此 $(C_{i0}-C_{ia})$ 并不能代表蚀变过程中活动元素的实际迁移量。由于 ΔC_i 在计算过程中考虑了蚀变前后岩石质量的变化情况,因此本次研究以 $\Delta C_i/C_{i0}$ 作为纵坐标值,在 $\Delta C_i/C_{i0}-C_{ia}/C_{i0}$ 图解上进行元素活动性判别。元素投点在图上沿着 k 近为 1 的直线排列, k 与质量变化有关,元素的活动性判别法则与前人一致^[35]。

元素活动性序列图解显示(图 7a~图 7f 和图 8a~图 8d), 不同 pH 条件下流体中 K⁺ 具有较强迁入围岩的能力,碱性条件下流体中 Na⁺ 在围岩中也有微弱的迁入,酸性条件下围岩中 Na 发生迁出。样品中其余元素均发生迁出,且元素的迁出能力受到温度和 pH 影响,随着温度上升元素的迁出能力整体呈上升趋势(除 LREE 外),且酸性流体中元素的迁出能力要强于碱性流体。由于实验初始流体为富含 Na⁺ 和 K⁺ 离子的卤水,因此岩石样品中 Na₂O 和 K₂O 的迁移除受温度、pH 影响外,还可能受流体组成的控制。通过该图解可以判断岩石中元素的活动性顺序,在酸性条件下主元素淋滤能力由强到弱基本为 MgO、CaO、Al₂O₃、SiO₂、Na₂O 和 Fe₂O₃, 微量元素淋滤

能力由强到弱基本为 Cu、LREE、Mn、Zn、Ba、Sr 和 Rb; 碱性条件下主元素淋滤能力由强到弱基本为 CaO、MgO、SiO₂、Al₂O₃ 和 Fe₂O₃; 微量元素淋滤能力由强到弱基本为 Cu、LREE、Mn、Sr、Zn、Ba 和 Rb。值得注意的是, 当实验温度 ≥ 200 °C 时, pH=3 和 pH=11 条件下围岩中 Cu 均显示出了很强的迁出性(图 7d, 图 7f, 图 8d), 这表明较高温条件下流体交代围岩, 围岩中 Cu 具有较强的活化迁移能力。

3 讨论

3.1 围岩碱交代蚀变过程

前人研究结果显示, 流体和岩石的交代反应主

要由水岩界面反应和质量迁移两大过程控制^[43]。流体与硅酸盐矿物的交代作用属于界面反应控制的过程, 涉及流体组分与矿物内离子发生置换反应, 并最终导致硅酸盐格架发生改变和破坏的一系列过程^[24]。水岩界面反应的具体过程包括矿物表面离子吸附、离子交换和离子解吸, 其中离子置换主要受晶体内元素化学键类型、溶液离子浓度和反应活化能的控制^[21,22,44,45]。

富含 Na-K-Cl 流体是一种常见的外部流体类型, 如盆地卤水、循环海水以及经历了与地壳围岩作用的大气降水等。当该类流体流经围岩时会和围岩发生反应并伴随着围岩中元素的迁入、迁出和体系内元素的重新分配, 最终导致围岩发育强烈的蚀变作用,

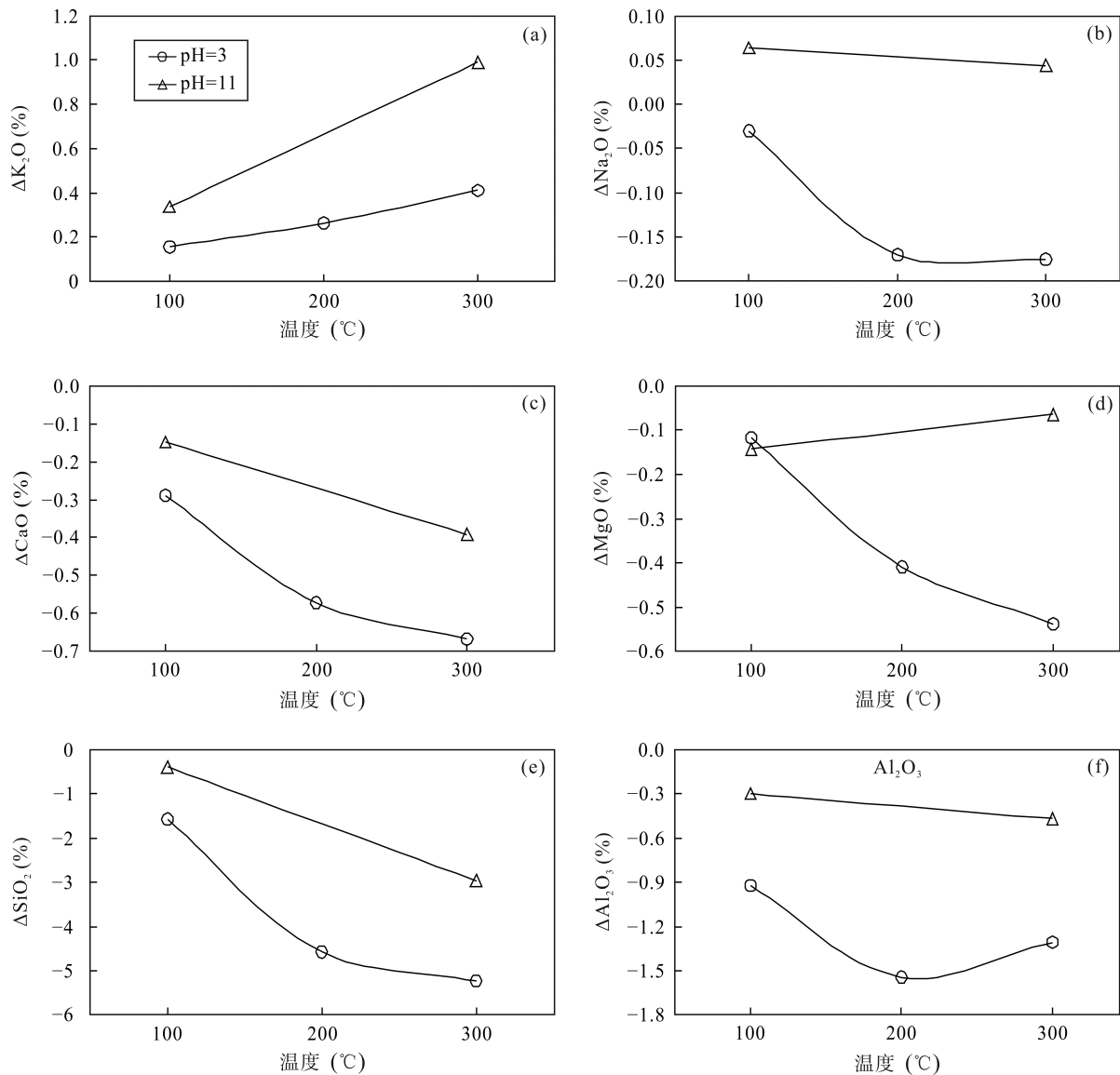
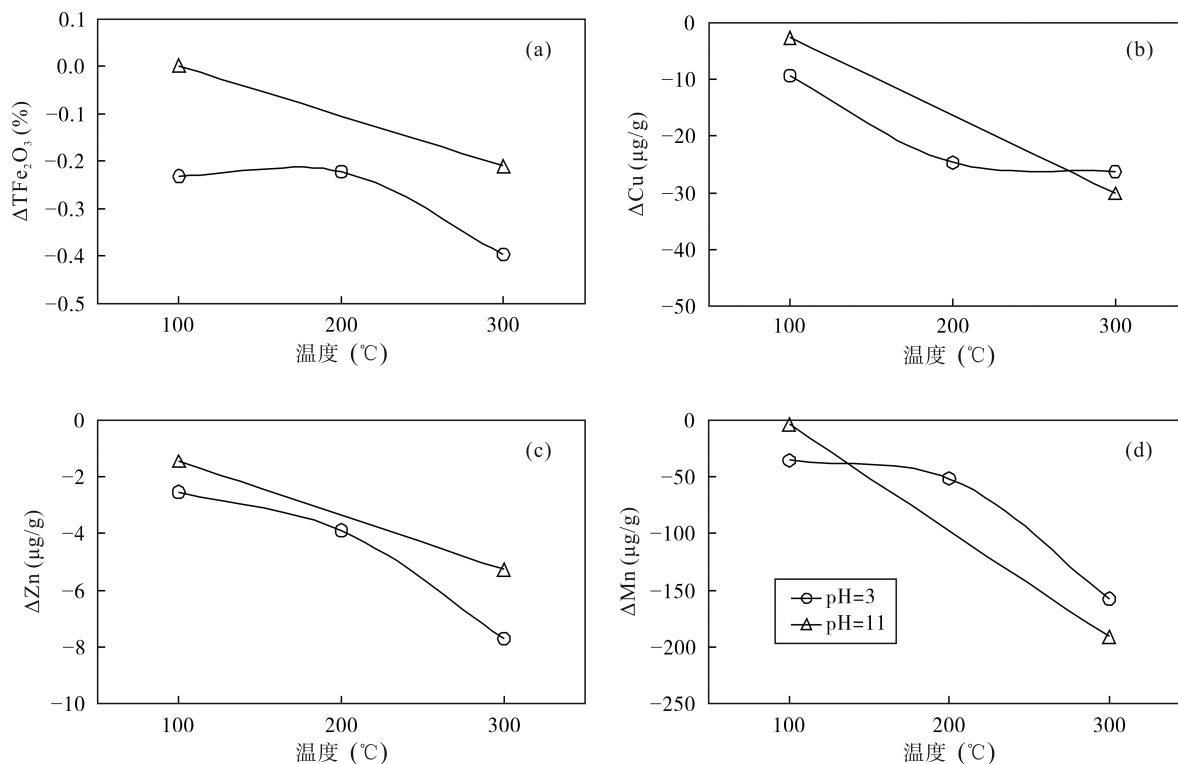


图5 不同实验条件产物中主元素迁移量(ΔC_i 值)变化特征

Fig.5 The variation of major elements content (ΔC_i value) in different experimental products

图 6 不同实验条件产物中矿化元素迁移量(ΔC_i 值)变化特征Fig.6 The variation of ore-forming elements content (ΔC_i value) in different experimental products

其中最为普遍的是围岩发育广泛的碱交代作用。前人对长石的钾化和钠化蚀变进行了大量的实验研究,如通过实验研究确定了较高温压条件下(温压分别高于 300 °C 和 50 MPa),钾长石和钠长石相变条件和矿物相稳定区间,获得了接近岩浆热液条件下发生钾长石化和钠长石化的有利条件,即高温和高 K^+/H^+ 、 Na^+/H^+ 比值分别有利于钾长石和钠长石形成^[23,27,46-50]。但前人实验研究只是针对单矿物间的相变,并且实验温压条件接近岩浆热液的范畴,而相对缺乏地壳浅部低温-低压条件下火山围岩与卤水作用的实验研究工作。在相对低温条件下(≤ 300 °C),温度和流体 pH 对围岩整体发生钾化和钠化蚀变的影响也缺乏较为细致的研究。

因此,本次实验以安山岩作为研究对象,并设置实验流体具有相同的 K^+ 和 Na^+ 浓度,来揭示不同温度(≤ 300 °C)和 pH 条件下围岩钾化和钠化蚀变的相互关系。实验结果显示,产物中 K_2O 含量均呈增加趋势,且随温度上升其增加趋势逐渐加强(图 5a)。相比于酸性条件,碱性条件下产物中 K_2O 含量增加更为显著,这表明在实验温度和 pH 范围内均可以发生一定程度的钾化蚀变,且高温和高 pH 条件更有利于钾化蚀变的发生。而产物中 Na_2O 具有不同于 K_2O 的变化趋势,酸性条件下产物中 Na_2O 均发

生淋滤,碱性条件下产物中 Na_2O 微弱富集(图 5b),但随温度上升围岩 Na_2O 含量向亏损方向演变,即随温度上升酸性条件下其淋滤程度加强,碱性条件下其富集程度减弱。温度升高会导致流体中更多的 K^+ 进入硅酸盐矿物晶格,导致矿物内 Na^+ 更易发生淋滤进入流体,该现象在酸性条件下较为明显。碱性条件下 K^+ 和 Na^+ 均能够同时进入矿物晶格,但进入矿物晶格 K^+ 的含量远大于 Na^+ 含量,且随温度上升两者变化量的差值逐渐变大,如 pH=11 条件下,温度从 100 °C 上升为 300 °C,实验产物中 K、Na 变化量的比值($\Delta C_K/\Delta C_{Na}$)由 5.27 变为 24.75。我们推测该现象可能与流体中 K^+ 更易进入矿物晶格(长石等)置换某一元素有关。如图 5 所示不同 pH 条件下随温度上升产物中 CaO 淋滤有明显的增强趋势,以及图 4c 显示产物长石核部到边部 CaO 含量显示降低趋势,且高温条件下降低趋势更加明显,这可能也与流体中更多的 K^+ 进入矿物晶格置换 Ca^{2+} 有关。

以上结果表明,实验温压范围内反应温度和流体 pH 均会影响围岩发生碱交代蚀变类型和程度。随温度升高围岩钾化蚀变程度均增强,且在碱性条件下随温度上升钾化增强趋势更加明显。而围岩钠化蚀变主要受流体 pH 的影响,酸性条件下 Na_2O 发生

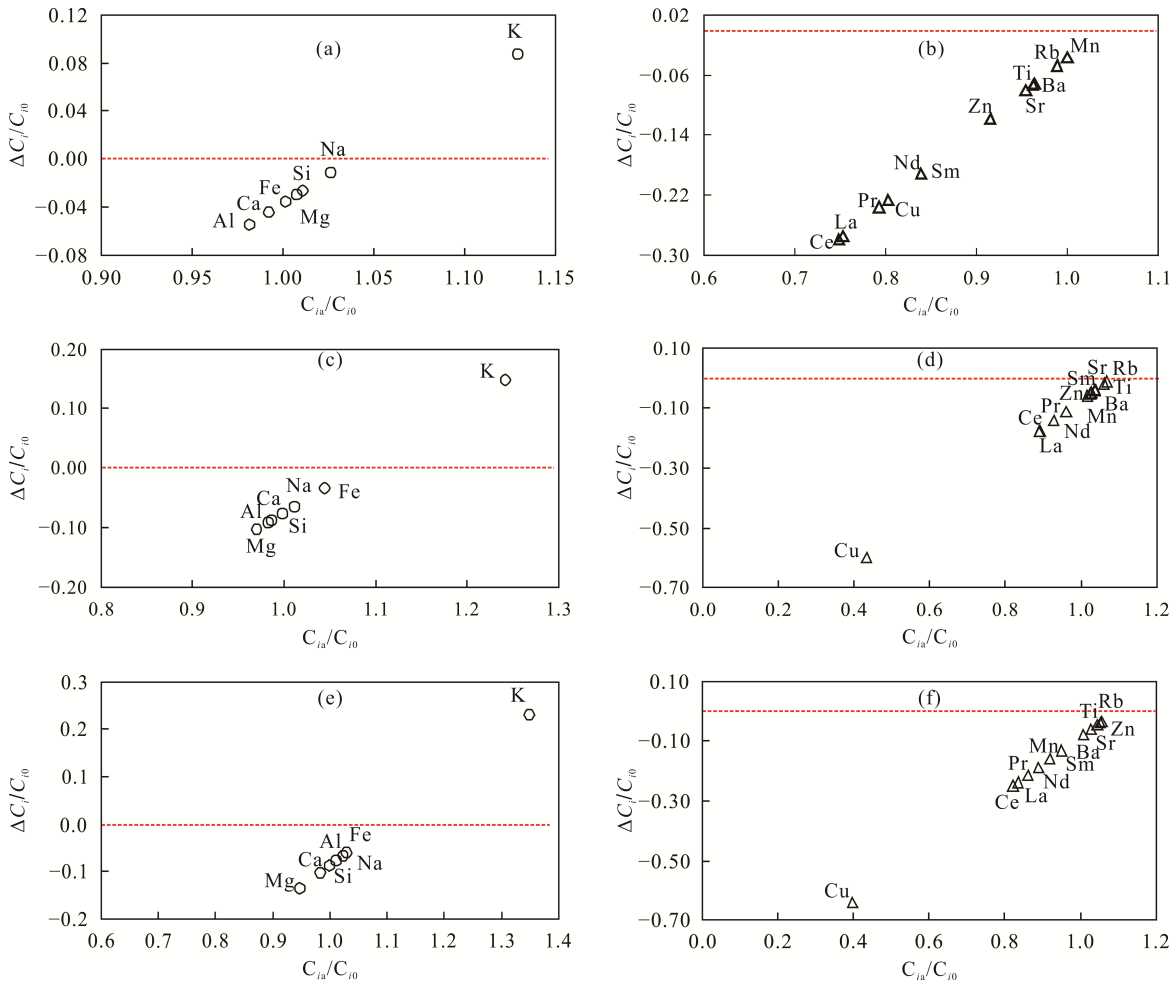


图 7 pH=3 条件实验产物中主元素(a、c、e)和微量元素(b、d、f)活动序列图解, 红色虚线为元素迁移分界线

Fig.7 Diagrams of activity sequence of major elements (a, c, e) and trace elements (b, d, f) in products at pH=3 condition, red line representing the boundary

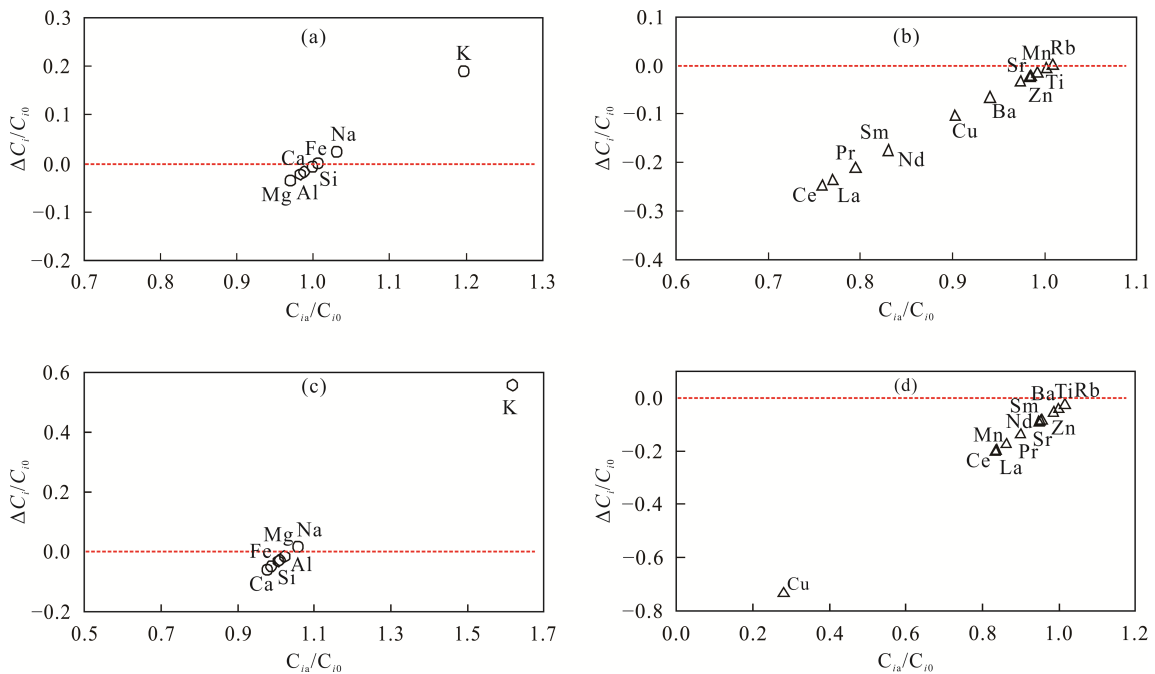


图 8 pH=11 条件实验产物中主元素(a、c)和微量元素(b、d)活动序列图解, 红色虚线为元素迁移分界线

Fig.8 Diagrams of activity sequence of major elements (a, c) and trace elements (b, d) in products at pH=11 condition, red line representing the boundary

淋滤而碱性条件下轻微富集,其次围岩中Na行为还受温度影响,当温度升高围岩K₂O富集加强,Na₂O逐渐向亏损方向演变。因此我们推断相对低温且具有相同浓度的K⁺和Na⁺条件下,流体不同pH值会影响围岩碱交代蚀变的类型,即碱性条件有利于岩石样品同时发生钾化和钠化蚀变,但以钾化蚀变占据主导,而酸性条件下钠化蚀变较难发生而更易发生钾化蚀变,温度则控制了对应碱交代蚀变发育的程度。本实验设置流体具相同浓度的K⁺和Na⁺来揭示不同温度和pH条件下2种离子交代围岩的能力,但在实际地质环境中流体Na⁺/K⁺比值常具有较大的变化范围,地质流体一般以Na⁺为主(如海水和盆地卤水等)导致钠化蚀变广泛发育,因此在判断实际蚀变类型时还应考虑流体中Na⁺和K⁺浓度比值的影响。我们发现当流体中两者浓度接近时,实际围岩蚀变类型与本实验结果比较类似。

3.2 温度与流体pH对围岩蚀变的影响

影响水岩作用过程的主要因素包括温度、pH、流体组成、围岩性质和水岩比值等^[51],本次实验采用相同的岩石、流体组成以及恒定的水岩比值,主要探讨温度和pH对水岩作用过程的影响。实验结果表明,在pH=3和pH=11条件下,岩石样品中元素的淋滤量均随温度上升而明显增强(图5a~图5f)。硅酸盐矿物的淋滤速率主要受最难淋滤元素控制,前人根据SiO₂(或Al₂O₃)的淋滤速率来反映硅酸盐矿物的溶解速率^[52],而相同反应时间内SiO₂的淋滤量可以反映SiO₂淋滤速率的大小,因此通过对比相同时间内SiO₂的淋滤量可以判断硅酸盐矿物溶解速率的变化特征。实验产物SiO₂的淋滤受温度影响明显,相对高温条件下产物SiO₂的淋滤逐渐变强(图9)。pH=3和pH=11条件下,随温度上升,SiO₂的淋滤量分别由-1.57%变至-5.23%和-0.39%变至-2.97%,Al₂O₃的淋滤量分别由-0.92%变至-1.31%和-0.30%变至-0.47%。相同温度不同pH条件下淋滤Si和Al的摩尔数比值小于5,以上均表明,随温度上升岩石淋滤速率加快,相同温度不同pH条件下产物淋滤速率处于同一数量级且在酸性条件下该趋势更为明显。前人获得的单矿物溶解速率方程表明,随实验温度的上升硅酸盐矿物的淋滤速率呈指数增加^[53-56]。而本次实验过程中岩石样品作为硅酸盐矿物组合,其SiO₂淋滤量(反映溶解速率变化)随温度升高并非以指数形式增加,这可能是岩石的淋滤过程受更为复

杂的机理所控制。

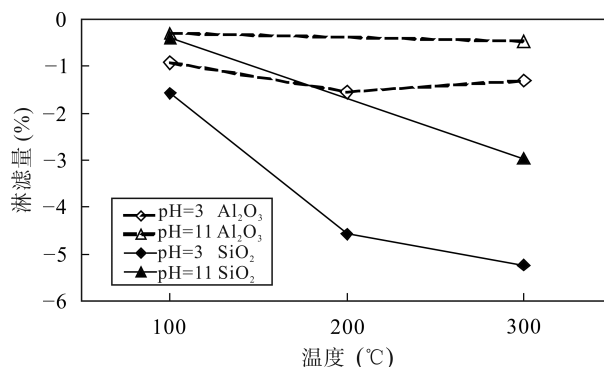


图9 不同温度条件下实验产物中Al₂O₃和SiO₂淋滤量变化特征

Fig.9 Content of leaching Al₂O₃ and SiO₂ in products at different temperature conditions

实验结果显示,相同温度不同pH条件下(H⁺和OH⁻浓度相同)SiO₂和Al₂O₃的淋滤量接近相等,但pH=3条件下SiO₂和Al₂O₃的淋滤量大于pH=11条件,这表明相同温度酸性条件更有利于硅酸盐矿物的溶解。前人实验研究结果同样表明,同一温度不同pH条件下矿物的溶解速率曲线呈U型对称分布,即相同H⁺和OH⁻浓度条件下硅酸盐矿物的溶解速率接近相等^[3,22,53,57]。基于前人研究结果,我们拟合了100~300 °C和3<pH<11条件下,高盐度卤水体系内安山岩SiO₂和Al₂O₃淋滤变化曲线(图10)。该曲线可以用来大致判断安山岩在低温卤水中溶解速率的变化趋势。淋滤曲线表明,安山岩溶解过程中SiO₂淋滤速率明显大于Al₂O₃。随着温度上升,岩石的溶解速率明显增加,且SiO₂和Al₂O₃的淋滤速率差异逐渐变大。同一温度且H⁺和OH⁻浓度相同的区间,岩石溶解速率接近但酸性条件下岩石的溶解速率高于碱性条件。

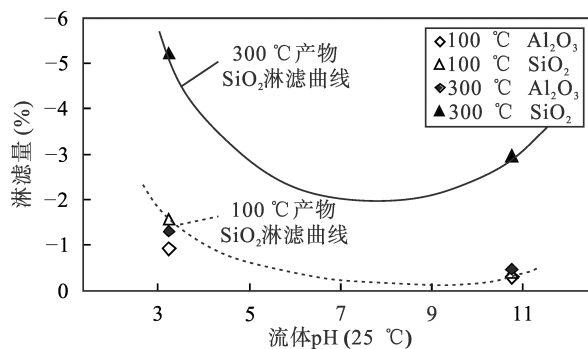


图10 不同pH条件下安山岩Al₂O₃和SiO₂淋滤量变化特征及SiO₂淋滤拟合曲线

Fig.10 Content of leaching Al₂O₃ and SiO₂ in andesite at different pH conditions; the curve represents SiO₂ leaching

本次实验以及前人实验结果显示, 相同 H^+ 或 OH^- 浓度条件下硅酸盐矿物的溶解速率接近相等, 随溶液中 H^+ 或 OH^- 浓度升高, 硅酸盐矿物的溶解速率会显著提升^[22,38,58]。因此, 我们推断尽管相同浓度的 H^+ 和 OH^- 会导致溶液具有不同 pH 值, 但两者对于提升水岩反应速率的机制可能类似。并且根据过渡态理论, 化学反应的进行必须经历一个高能过渡态即形成活化络合物^[22], 因此我们推测流体中 H^+ 和 OH^- 与反应物结合可能会对活化络合物的形成起到促进作用, 这会加速离子的置换过程从而提高水岩反应速率。也有研究表明, 当置换离子与 H^+ 和 OH^- 结合时会降低水岩界面活化位吸附和解吸的活化能, 即加速离子在界面吸附和解吸过程, 从而提高水岩反应的整体速率^[56]。当过渡态络合物分解为生成物后 H^+ 和 OH^- 与之分离, 两者在促进水岩界面反应过程中起到了相似的作用。但酸性条件下岩石更高的溶解速率表明, H^+ 在促进反应速率过程中可能起到更为有效的作用。

流体中不同浓度的 H^+ 和 OH^- 不仅影响硅酸盐矿物淋滤的速率, 而且还会改变矿物内元素的迁移方向和趋势。如实验流体具有相同的 Na^+ 浓度, 但不同 pH 条件下产物 Na_2O 含量具有不同的变化趋势, 碱性溶液中 Na_2O 发生轻微的富集, 而酸性溶液中 Na_2O 发生淋滤。实验产物中 K_2O 均发生富集, 但碱性溶液中其富集程度明显高于酸性溶液, 以上均表明, 溶液内较高的 OH^-/H^+ 比值均有利于 K^+ 和 Na^+ 进入硅酸盐晶格, 而当溶液 OH^-/H^+ 比值较低时, K^+ 和 Na^+ 进入矿物晶格的能力会下降, 尤其 Na^+ 的迁入会明显受到抑制。实验后溶液 pH 向中性靠近, 这是水岩作用过程中可能消耗了溶液中 H^+ 和 OH^- 所导致。如酸性条件下, H^+ 可能会进入硅酸盐矿物晶格与内部阳离子发生置换而消耗流体中的 H^+ ^[57]。碱性条件下, 溶液中 OH^- 可能会吸附在矿物表面萃取阳离子, 形成羟基络合物^[43], 如碱性条件下随着温度升高 MgO 的淋滤反而减弱, 可能是在较高温度条件下淋滤的 Mg 和溶液内的 OH^- 结合, 在矿物表面形成含 Mg 次生矿物(如水镁石等)。以上过程消耗了溶液内过剩的 H^+ 和 OH^- , 这会促使 H_2O 发生新的电离使溶液内 H^+ 和 OH^- 浓度趋于相等, 最终溶液 pH 向中性演变。

3.3 成矿元素淋滤机制及矿化指示

实验产物中 Cu 、 Zn 、 Mn 和 LREE 等成矿元素

发生了明显的淋滤(图 5b~图 5d, 图 11), 这表明酸性或碱性含 Cl^- 流体与火山围岩在相对低温-低压条件下反应(地壳浅部环境)具有演化成为含矿流体的潜力。随温度升高实验产物中 Cu 淋滤逐渐加强, 在 pH=3 和 pH=11 条件下, 原岩中 Cu 的淋滤百分比变化分别为 -23% 至 -64% 和 -6% 至 -73%, 其中温度 ≥ 200 °C 条件下 Cu 淋滤异常明显。这表明在极短的时间内(相比于地质过程中实际的流体演化周期)酸性或碱性卤水就能使围岩中的 Cu 发生有效淋滤。因此在地壳浅部该种流体与 Cu 含量较高的火山围岩发生作用过程中具有形成 Cu 矿化流体的巨大潜力, 如沉积岩赋存 Cu 矿和 IOCG 型矿床, Cu - Au 矿化阶段含矿流体的形成均与该类过程紧密相关。实验产物中 Zn 、 Mn 的淋滤也随温度升高而加强, 这是由于随温度上升硅酸盐矿物溶解速率加快, 导致晶格内更多的 Zn 、 Mn 释放进入流体。但相同温度条件下, 酸性流体中 Zn 、 Mn 的淋滤强于碱性流体, 这与主元素的淋滤特征相一致, 也表明酸性流体更有利于岩石的溶解。因此, 随反应温度升高和流体 pH 值下降, 与火山围岩作用后流体演化成为含矿流体的潜力会显著提升。

实验产物中 LREE 也发生明显淋滤, 而 HREE 含量基本保持不变(图 11)。前人对水岩作用过程中稀土元素的活动性有两种不同的观点^[58-60], 一种观点认为水岩作用过程中稀土元素可以发生明显的淋滤迁移, 而另一种观点则认为较低温条件下 (<350 °C) 稀土元素不具有活动性, 前者认为水岩作用过程中矿物溶解会导致稀土元素以络合物的形式迁出^[61]。如有研究表明, 洋中脊热液具有 LREE 富集特征, 这可能是海水淋滤洋脊玄武岩中斜长石所致^[42,62-64]。在 475 °C 和 100 MPa 条件下所进行的

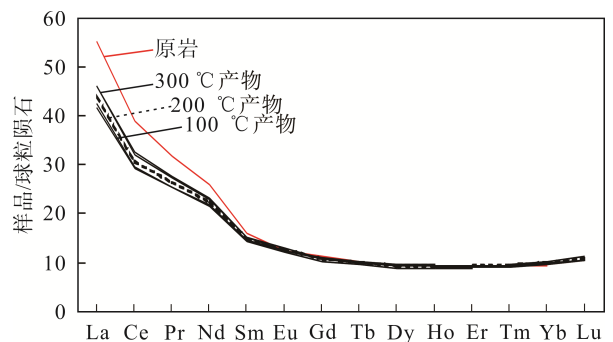


图 11 原始样品和实验产物稀土元素球粒陨石标准化分布模式

Fig.11 Chondrite-normalized REE distribution patterns of initial sample and experimental products

海水与辉长岩反应揭示岩石中稀土元素会发生明显的淋滤^[60]。还有如 Olympic Dam (奥林匹克坝) 矿床富集稀土元素, 表明热液活动过程中导致稀土元素的大范围活化迁移^[61]。这些研究均表明, 水岩作用过程中围岩内稀土元素具有活化迁移的潜力, 因此通过实验手段来揭示水岩作用过程中利于稀土元素活化迁移的条件具有重要意义。

在 pH=3 和 pH=11 条件下, 随温度升高 LREE 的淋滤趋势逐渐变弱, 而相同温度条件下酸性和碱性溶液中 LREE 淋滤接近相等。这表明高温条件不利于围岩中 LREE 淋滤进入流体, 而 H⁺和 OH⁻浓度相同的流体对围岩中 LREE 的淋滤基本没有差别。随温度升高实验产物中元素淋滤和矿物格架的破坏会加剧, 因此矿物会释放更多的 LREE 进入流体, 但实验结果显示, 随温度升高产物中 LREE 的淋滤具有减弱趋势, 这表明产物内 LREE 的淋滤还受其他因素控制。前人实验研究表明, 稀土元素、Zr、Hf 和 Th 等元素即使在酸性溶液内也倾向于形成和 H₄SiO₄ 结构相似的物质而发生共同沉淀, 如形成 ZrSiO₄、Lu₄(SiO₄)₃ 等^[65]。随温度升高产物中 Si 淋滤明显加强使溶液中 H₄SiO₄ 含量升高, 这会导致淋滤的 LREE 更易和 H₄SiO₄ 结合发生沉淀。因此我们推测, 尽管反应温度升高会导致硅酸盐矿物更强烈的溶解和更多的 LREE 释放, 但溶液中 H₄SiO₄ 含量的显著提升会造成淋滤的 LREE 随后更易发生沉淀。由于淋滤的 Si 含量远远大于淋滤的 LREE 含量,

因此流体内微量的 H₄SiO₄ 沉淀就可能造成溶液中 LREE 含量显著降低, 造成实验产物中 LREE 不同于其他主元素的变化趋势。因此, 处于 Si 高度不饱和的流体更有利于围岩中 LREE 的活化和迁移。水中石英溶解度研究结果显示, 200~500 °C 和 0~70 MPa 范围内随温度升高 SiO₂ 溶解度有一个明显下降趋势 (Si 溶解度倒转区), 当压力较低时 (≤20 MPa) 这种下降趋势更为明显且起始温度更低^[66-67]。当流体处于这一温压范围时 Si 更易饱和而发生沉淀, 进而不利于围岩中稀土元素的活化和迁移。因此, 地壳浅部(低压环境)相对低温的流体可能更有利于富集和搬运萃取的 LREE。

综上所述, 当富碱的卤水(蒸发海水或盆地卤水)与火山围岩发生作用时具有演化成为含矿流体的潜力。随着反应温度的升高(100~300 °C), 酸性和碱性流体均可淋滤出围岩中大量的 Cu、Fe、Zn 和 Mn 等成矿金属元素, 且高温和低 pH 流体交代更有利于围岩中这些成矿元素的淋滤和富集。而高温条件不利于围岩 LREE 的活化迁移, 相对低温的(低于 Si 溶解度倒转区起始温度, 即 ≤200 °C)流体可能更易富集 LREE。因此, 在地壳浅部高盐度卤水(通常 pH 呈碱性, 阳离子以 Na⁺为主)下渗过程中会淋滤交代火山岩或碎屑围岩, 随着流体向下迁移流体温度会逐渐升高, 尤其深部有岩浆房提供热量时流体升温速率会明显提升, 根据围岩渗透率的不同可以分为 2 种不同的流体演化路径(图 12)。当围岩裂隙不发育

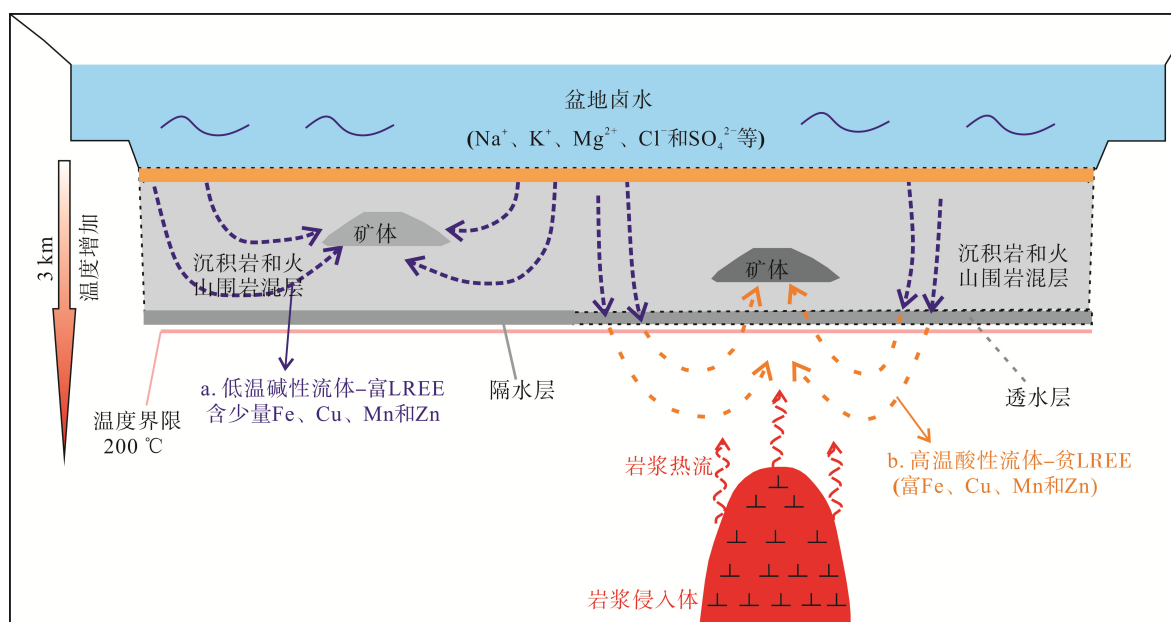


图 12 盆地卤水淋滤火山岩地层和演化过程

Fig.12 The interaction of basin brine with volcanic rocks and evolution process

时流体下渗位置相对较浅, 流体温度较低且基本呈碱性, 当流体内阳离子以 Na^+ 占主导而 K^+ 浓度很低时围岩主要发生钠化蚀变, 当流体含一定浓度的 K^+ 时会导致围岩钾化蚀变和钠化蚀变同时发育。在该过程中流体会淋滤围岩导致流体富集 LREE 和部分 Cu、Fe、Zn 和 Mn 等元素, 当该类流体迁移进入富含还原介质的地层(地层中有机碳会还原流体中 SO_4^{2-} , 形成大量 S^{2-})导致这些成矿元素发生沉淀, 形成 LREE 和 Cu、Fe 等矿化。当围岩裂隙较发育时流体迁移可以达到较深部位且温度较高(受底部岩浆房影响), 在相对较高温度条件下流体中的 Mg^{2+} 被急剧消耗形成含 Mg 次生矿物, 在形成富 Mg 矿物过程中会大量消耗流体内 OH^- , 导致流体 pH 降低并逐渐演化成为酸性流体^[68], 该种流体交代围岩有利于发生钾化蚀变。高温且酸性流体会强烈淋滤围岩中的 Cu、Fe、Zn 和 Mn 等金属元素和 Si 进入流体, 而流体高含量的 Si 不利于稀土元素的迁移和富集, 当该类流体继续迁移进入富含还原介质的地层时发生 Cu、Fe 和 Zn 等矿化。

4 结 论

(1) 实验结果表明, 产物主元素发生明显淋滤, 其淋滤过程主要受温度和流体 pH 的影响, 随温度上升产物淋滤速率加强。相同温度不同 pH 条件下产物淋滤速率处于同一数量级, 但酸性条件下产物淋滤速率强于碱性条件。

(2) 实验温度范围内(100~300 °C)流体 pH 是影响围岩发生碱交代蚀变类型的重要因素, 而温度则影响对应蚀变的程度。溶液内较高的 OH^-/H^+ 比值有利于 K^+ 和 Na^+ 进入硅酸盐晶格, 而当溶液 OH^-/H^+ 比值较低时 K^+ 和 Na^+ 进入矿物晶格的能力会下降, 尤其 Na^+ 的迁入会明显受到抑制。随温度升高围岩钾化增强, Na_2O 含量向亏损的方向演变。

(3) 实验产物中 Fe、Cu、Zn、Mn 和 LREE 均发生明显的淋滤。Fe、Cu、Zn 和 Mn 的淋滤主要受温度和 pH 的影响, 温度升高和 pH 降低均有利于围岩中以上元素的淋滤。LREE 的淋滤和迁移主要受温度的影响, 高温流体不利于 LREE 的活化迁移, 而不同 pH 条件下(H^+ 和 OH^- 浓度相等)围岩 LREE 的淋滤程度接近。

中国地质大学(北京)蔡克大教授提供了岩石样品; 中国科学院兰州地质所孙则鹏博士在实验仪器

操作方面提供了帮助; 评审专家提出诸多宝贵修改意见, 在此一并表示衷心感谢。

参考文献(References):

- [1] 丁抗. 水岩作用的地球化学动力学[J]. 地质地球化学, 1989: 29-38.
Ding Kang. Geochemical dynamics of water-rock interaction[J]. Geol Geochem, 1989: 29-38 (in Chinese).
- [2] 翟裕生. 关于构造-流体-成矿作用研究的几个问题[J]. 地学前缘, 1996, 3(3/4): 71-77.
Zhai Yu-sheng. Problems in the study of structure-fluid-ore-forming processes[J]. Earth Sci Front, 1996, 3(3/4): 71-77 (in Chinese with English abstract).
- [3] Lasaga A C. Chemical kinetics of water-rock interactions[J]. J Geophys Res, 1984, 89(B6): 4009-4025.
- [4] Lasaga A C. Fluid flow and chemical reaction kinetics in metamorphic systems: A new simple model[J]. Earth Planet Sci Lett, 1989, 94(3/4): 417-424.
- [5] Humphris S E, Thompson G. Hydrothermal alteration of oceanic basalts by seawater[J]. Geochim Cosmochim Acta, 1978, 42(1): 107-125.
- [6] Seyfried W E S, Dibble W E. Seawater-peridotite interaction at 300 °C and 500 bars: Implications for the origin of oceanic serpentinites[J]. Geochim Cosmochim Acta, 1980, 44(2): 309-321.
- [7] Bischoff J L, Dickson F W. Seawater-basalt interaction at 200 °C and 500 bars: Implications for origin of sea-floor heavy-metal deposits and regulation of seawater chemistry[J]. Earth Planet Sci Lett, 1975, 25(3): 385-397.
- [8] Seyfried W E Jr, Bischoff J L. Experimental seawater-basalt interaction at 300 °C, 500 bars, chemical exchange, secondary mineral formation and implications for the transport of heavy metals[J]. Geochim Cosmochim Acta, 1981, 45(2): 135-147.
- [9] Schardt C, Cooke D R, Gemmel J B, Large R R. Geochemical modeling of the zoned footwall alteration pipe, Hellyer volcanic-hosted massive sulfide deposit, Western Tasmania, Australia[J]. Econ Geol, 2001, 96(5): 1037-1054.
- [10] Ripley E M, Ohmoto H. Mineralogic, sulfur isotope and fluid inclusion studies of the stratabound copper deposits at the Raul Mine, Peru[J]. Econ Geol, 1977, 72(6): 1017-1041.
- [11] Singer D A. World-class base and precious metal deposits: A quantitative analysis[J]. Econ Geol, 1995, 90(1): 88-104.
- [12] Hitzman M, Kirkham R, Broughton D, Thorson J, Selley D. The sediment-hosted stratiform copper ore system[J]. Econ Geol, 2005, 100: 609-644.
- [13] Barton M D, Johnson D A. Evaporitic-source model for igneous-related Fe oxide (REE-Cu-Au-U) mineralization[J]. Geology, 1996, 24(3): 259-262.
- [14] Benavides J, Kyser T K, Clark A H, Oates C J, Zamora R, Tarnovschi R, Castillo B. The Mantoverde iron oxide-copper-gold district, III region, Chile: The role of regionally derived, nonmagmatic fluids in chalcopyrite mineralization[J]. Econ Geol, 2007, 102(3): 415-440.

- [15] Chen H Y, Kyser T K, Clark A H. Contrasting fluids and reservoirs in the contiguous Marcona and Mina Justa iron oxide-Cu (-Ag-Au) deposits, south-central Perú[J]. *Mineral Deposita*, 2011, 46(7): 677-706.
- [16] Chen H Y. External sulphur in IOCG mineralization: Implications on definition and classification of the IOCG clan[J]. *Ore Geol Rev*, 2013, 51(6): 74-78.
- [17] Ague J J, Brimhall G H. Geochemical modeling of steady state fluid flow and chemical reaction during supergene enrichment of porphyry copper deposits[J]. *Econ Geol*, 1989, 84(3): 506-528.
- [18] Sillitoe R H. Supergene oxidized and enriched porphyry copper and related deposits[J]. *Econ Geol*, 2005, 100: 723-768.
- [19] Gustafson A C, Williams N. Sediment-hosted stratiform deposits of copper, lead and zinc[J]. *Econ Geol*, 1981, 75: 137-178.
- [20] Leach D L, Sangster D F, Kelley K D, Ross R L, Gaven G, Allen C R. Sediment-hosted Pb-Zn deposits: A global perspective[J]. *Econ Geol*, 2005, 100: 561-608.
- [21] Oelkers E H, Golubev S V, Chairat C, Pokrovsky O S, Schott J. The surface chemistry of multi-oxide silicates[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2009, 73(16): 4617-4634.
- [22] Schott J, Pokrovsky O S, Oelkers E H. The link between mineral dissolution/precipitation kinetics and solution chemistry[J]. *Rev Mineral Geochem*, 2009, 70(1): 207-258.
- [23] Hemley J J, Jones W R. Chemical aspects of hydrothermal alteration with emphasis on hydrogen metasomatism[J]. *Econ Geol*, 1964, 59(4): 538-569.
- [24] Oelkers E H, Schott J, Devidal J L. The effect of aluminum, pH, and chemical affinity on the rates of aluminosilicate dissolution reactions[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1994, 58(9): 2011-2024.
- [25] Gautier J M, Oelkers E H, Schott J. Experimental study of K-feldspar dissolution rates as a function of chemical affinity at 150 °C and pH 9[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1994, 58(21): 4549-4560.
- [26] Devidal J L, Schott J, Dandurand J L. An experimental study of kaolinite dissolution and precipitation kinetics as a function of chemical affinity and solution composition at 150 °C, 40 bars, and pH 2, 6.8, and 7.8[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1997, 61(24): 5165-5186.
- [27] Frank M R, Vaccaro D M. An experimental study of high temperature potassic alteration[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2012, 83: 195-204.
- [28] 刘颖, 刘海臣, 李献华. 用 ICP-MS 准确测定岩石样品中的 40 余种微量元素[J]. *地球化学*, 1996, 25(6): 552-558.
Liu Ying, Liu Hai-chen, Li Xian-hua. Simultaneous and precise determination of 40 trace elements in rock samples using ICP-MS[J]. *Geochimica*, 1996, 25(6): 552-558 (in Chinese with English abstract).
- [29] Sun S-s, McDonough W F. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: Implications for mantle composition and processes[J]. *Geol Soc London Spec Publ*, 1989, 42(1): 313-345.
- [30] 张可清, 杨勇. 蚀变岩质量平衡计算方法介绍[J]. *地质科技情报*, 2002, 21(3): 104-107.
Zhang Ke-qing, Yang Yong. Introduction of the method for mass balance calculation in altered rocks[J]. *Geol Sci Technol Inf*, 2002, 21(3): 104-107 (in Chinese with English abstract).
- [31] Gresens R L. Composition-volume relationships of metasomatism[J]. *Chem Geol*, 1967, 2: 47-65.
- [32] Grant J A. The isocon diagram—a simple solution to Gresens' equation for metasomatic alteration[J]. *Econ Geol*, 1986, 81(8): 1976-1982.
- [33] Brimhall G H, Dietrich W E. Constitutive mass balance relations between chemical composition, volume, density, porosity, and strain in metasomatic hydrochemical systems: Results on weathering and pedogenesis[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1987, 51(3): 567-587.
- [34] O'Hara K. Fluid flow and volume loss during mylonitization: an origin for phyllonite in an overthrust setting, North Carolina U.S.A.[J]. *Tectonophysics*, 1988, 156(1/2): 21-36.
- [35] 邓海琳, 涂光炽, 李朝阳, 刘丛强. 地球化学开放系统的质量平衡: 1. 理论[J]. *矿物学报*, 1999, 19(2): 121-131.
Deng Hai-lin, Tu Guang-zhi, Li Chao-yang, Liu Cong-qiang. Mass balance of open geochemical systems: 1. Theory[J]. *Acta Mineral Sinica*, 1999, 19(2): 121-131 (in Chinese with English abstract).
- [36] MacLean W H. Mass change calculations in altered rock series[J]. *Mineral Deposita*, 1990, 25(1): 44-49.
- [37] Mottl M J, Holland H D. Chemical exchange during hydrothermal alteration of basalt by seawater-I. Experimental results for major and minor components of seawater[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1978, 42(8): 1103-1115.
- [38] Gudbrandsson S, Wolff-Boenisch D, Gislason S R, Oelkers E H. An experimental study of crystalline basalt dissolution from $2 \leq \text{pH} \leq 11$ and temperatures from 5 to 75 °C[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2011, 75(19): 5496-5509.
- [39] 党志, 侯瑛. 玄武岩-水相互作用的溶解机理研究[J]. *岩石学报*, 1995, 11(1): 9-15.
Dang Zhi, Hou Ying. Experimental study on the dissolution kinetic of basalt-water interaction[J]. *Acta Petrol Sinica*, 1995, 11(1): 9-15 (in Chinese with English abstract).
- [40] 刘玉山, 张桂兰. 250-500 °C, 100 MPa 下海水-玄武岩反应的实验研究[J]. *地球化学*, 1996, 25(1): 53-62.
Liu Yu-shan, Zhang Gui-lan. An experimental study on sea water-basalt interaction at 250-500 °C and 100 MPa[J]. *Geochimica*, 1996, 25(1): 53-62 (in Chinese with English abstract).
- [41] 胡书敏, 张荣华, 张雪彤, 苏艳丰. 庐枞火山盆地玄武岩与流体相互作用[J]. *岩石学报*, 2010, 26(9): 2681-2693.
Hu Shu-min, Zhang Rong-hua, Zhang Xue-tong, Su Yan-feng. Experimental study of water-basalt interaction in Luzong volcanic basin and applications[J]. *Acta Petrol Sinica*, 2010, 26(9): 2681-2693 (in Chinese with English abstract).
- [42] 凌其聪, 刘丛强. 层控夕卡岩型矿床成矿系统的元素活动性及质量迁移——以铜陵冬瓜山铜矿床为例[J]. *矿物学报*, 2003, 23(1): 37-44.
Lin Qi-cong, Liu Cong-qiang. Mass transfer and element mobility of ore-forming system of stratabound skarn type

- deposits: A case study on the Dongguashan strata-bound skarn copper deposit in Tongling, Anhui Province[J]. *Acta Mineral Sinica*, 2003, 23(1): 37–44 (in Chinese with English abstract).
- [43] 张有学. 地球化学动力学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2010: 1–527.
Zhang You-xue. *Geochemical Kinetics*[M]. Beijing: Higher Education Press, 2010: 1–527 (in Chinese).
- [44] Murphy W M, Oelkers E H, Lichtner P C. Surface reaction versus diffusion control of mineral dissolution and growth rates in geochemical processes[J]. *Chem Geol*, 1989, 78(3/4): 357–380.
- [45] 谭凯旋, 张哲儒, 王中刚. 矿物溶解的表面化学动力学机理[J]. *矿物学报*, 1994, 14(3): 207–214.
Tan Kai-xuan, Zhang Zhe-ru, Wang Zhong-gang. The mechanism of surface chemical kinetics of dissolution of minerals[J]. *Acta Mineral Sinica*, 1994, 14(3): 207–214 (in Chinese with English abstract).
- [46] Orville P M. Alkali ion exchange between vapor and feldspar phases[J]. *Am J Sci*, 1963, 261(3): 201–237.
- [47] Orville P M. Alkali metasomatism and feldspars[J]. *Norsk Geol Tidsskr*, 1962, 42(283): e316.
- [48] Sverjensky D A, Hemley J J, d'Angelo W M. Thermodynamic assessment of hydrothermal alkali feldspar-mica-aluminosilicate equilibria[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1991, 55(4): 989–1004.
- [49] Frank M R, Candela P A, Piccoli P M. K-feldspar-muscovite-andalusite-quartz-brine phase equilibria: An experimental study at 25 to 60 MPa and 400 to 550 °C[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1998, 62(23/24): 3717–3727.
- [50] Frank M R, Vaccaro D M. An experimental study of high temperature potassic alteration[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2012, 83: 195–204.
- [51] Barnes H L. *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*[M]. 3rd ed. New York: John Wiley, 1997: 1–977.
- [52] Hellmann R. The albite-water system: Part I. The kinetics of dissolution as a function of pH at 100, 200 and 300 °C[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1994, 58(2): 595–611.
- [53] Lasaga A C, Soler J M, Ganor J. Chemical weathering rate laws and global geochemical cycles[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1994, 58(10): 2361–2386.
- [54] Brantley S L, Chen Y. Chemical weathering rates of pyroxenes and amphiboles[J]. *Rev Mineral Geochem*, 1995, 31(1): 119–172.
- [55] Oelkers E H, Schott J. Experimental study of anorthite dissolution and the relative mechanism of feldspar hydrolysis[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1995, 59(24): 5039–5053.
- [56] Casey W H, Sposito G. On the temperature dependence of mineral dissolution rates[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1992, 56(10): 3825–3830.
- [57] Oelkers E H, Schott J. An experimental study of enstatite dissolution rates as a function of pH, temperature, and aqueous Mg and Si concentration, and the mechanism of pyroxene/pyroxenoid dissolution[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2001, 65(8): 1219–1231.
- [58] Lottermoser B G. Rare-earth element behaviour associated with strata-bound scheelite mineralisation (Broken Hill, Australia)[J]. *Chem Geol*, 1989, 78(2): 119–134.
- [59] Salvi S, Williams-Jones A E. The role of hydrothermal processes in the granite-hosted Zr, Y, REE deposit at Strange Lake, Quebec/Labrador: Evidence from fluid inclusions[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2013, 54(9): 2403–2418.
- [60] Beermann O, Garbe-Schönberg D, Bach W, Holzheid A. Time-resolved interaction of seawater with gabbro: An experimental study of rare-earth element behavior up to 475 °C, 100 MPa[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2017, 197: 167–192.
- [61] Oreskes N, Einaudi M T. Origin of rare earth element-enriched hematite breccias at the Olympic Dam Cu-U-Au-Ag deposit, Roxby Downs, South Australia[J]. *Econ Geol*, 1990, 85(1): 1–28.
- [62] Michard A, Albarède F. The REE content of some hydrothermal fluids[J]. *Chem Geol*, 1986, 55(1/2): 51–60.
- [63] Klinkhammer G P, Elderfield H, Edmond J M, Mitra A. Geochemical implications of rare earth element patterns in hydrothermal fluids from mid-ocean ridges[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1994, 58(23): 5105–5113.
- [64] Mills R A, Elderfield H. Rare earth element geochemistry of hydrothermal deposits from the active TAG Mound, 26°N Mid-Atlantic Ridge[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1995, 59(17): 3511–3524.
- [65] Terakado Y, Fujitani T. Behavior of the rare earth elements and other trace elements during interactions between acidic hydrothermal solutions and silicic volcanic rocks, southwestern Japan[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1998, 62(11): 1903–1917.
- [66] Fournier R O, Marshall W L. Calculation of amorphous silica solubilities at 25 to 300 °C and apparent cation hydration numbers in aqueous salt solutions using the concept of effective density of water[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1983, 47(3): 587–596.
- [67] Fournier R O. Hydrothermal processes related to movement of fluid from plastic into brittle rock in the magmatic-epithermal environment[J]. *Econ Geol*, 1999, 94(8): 1193–1211.
- [68] Seyfried W, Bischoff J L. Hydrothermal transport of heavy metals by seawater: The role of seawater/basalt ratio[J]. *Earth Planet Sci Lett*, 1977, 34(1): 71–77.