

# 无外加流体、350°C和差异应力条件下 硫化物再活化实验研究

顾连兴<sup>1</sup> 郑远川<sup>1</sup> 汤晓茜<sup>1</sup> 王子江<sup>2</sup> 吴昌志<sup>1</sup> 吴学益<sup>2</sup>

(1. 内生金属矿床成矿作用国家重点实验室(南京大学), 南京大学地球科学与工程学院, 江苏 南京 210093;  
2. 中国科学院贵阳地球化学研究所, 贵州 贵阳 550002)

**提要:**红透山块状硫化物矿石主要成分为黄铁矿、磁黄铁矿、黄铜矿、闪锌矿和石英、角闪石、黑云母等脉石矿物。将此矿石烘干后作为试料置于岩石三轴应力试验机, 在13 h 内将轴压、围压和温度分步升至1276 MPa、414 MPa和350°C, 然后在空气中自然冷却至室温。实验产物中黄铁矿、石英、长石等以脆性碎裂为主, 而磁黄铁矿、黄铜矿、闪锌矿和云母等以塑性变形为主。再活化的黄铜矿、磁黄铁矿和少量闪锌矿呈脉和网脉穿插黄铁矿碎斑。实验结果表明, 即使没有外来流体加入, 构造动力作用所导致的流体包裹体破坏所释出的流体, 就足以使成矿物质发生活化转移和再活化。

**关键词:**活化转移; 再活化; 硫化物; 流体包裹体; 矿石变形

**中图分类号:** P578.2      **文献标志码:** A      **文章编号:** 1000-3657(2008)06-1054-05

Mookherjee 将组分从一处转移到另一处的过程称为活化转移(mobilization), 而将组分从先存矿体转移出并形成新矿体的过程称为再活化(remobilization)。活化转移和再活化均包括机械的和化学的两种方式<sup>[1-4]</sup>。化学方式的活化转移和再活化必须在流体参与下才能进行。不过, 前人在讨论成矿物质活化转移和再活化时, 一般都求助于外来流体的加入。近年来虽有人<sup>[5-7]</sup>提出, 构造变形会导致流体包裹体破裂, 从而释放出流体, 所释出的流体足以使成矿元素发生活化转移和再活化。但是, 这种认识因迄今尚无实验依据而未得到广泛重视。

就模拟活化转移和再活化的实验方法而言, 前人采用天然岩石/矿石样品做过大量淋滤实验<sup>[8-10]</sup>, 也有人用黄铁矿等作为吸附剂, 做过铜、金等成矿物质在其表面沉淀的实验<sup>[11-15]</sup>。然而, 这些淋滤和沉淀模拟多数在不同反应室中分别进行, 而在同一反应室中进行的实验却罕见报道<sup>[16]</sup>。

最近笔者在同一个反应室中完成了350°C、无外加流体和差异应力条件下的再活化实验, 以便探

讨矿石中的流体包裹体在构造变形过程中发生破裂, 所释出的流体导致成矿物质发生再活化的机制。

## 1 样品及其置备

实验样品取自辽宁红透山块状硫化物矿床。笔者已对该矿床的特征和成因作过详细论述。该矿床为早太古代海底喷流沉积的产物, 在2.8~2.9 Ma期间受到了变形和变质。由于变形过程中硫化物强烈的塑性流动, 原有的层状矿体成为“Y”形, 但是, 变形之后的退火和重结晶, 已使矿石中的变形结构基本消失<sup>[17]</sup>。实验样品呈块状构造, 矿物粒度多为5~15 mm。矿石矿物成分主要为黄铁矿(32%)、黄铜矿(9%)、磁黄铁矿(8%)、闪锌矿(6%)、石英(26%)和硅酸盐矿物(19%, 为斜长石、闪石、石榴石、黑云母、白云母)。显微镜观察表明, 黄铁矿中裂缝少见(图1-A), 磁黄铁矿中仅局部存在变形带。磁性胶体浸润法研究<sup>[18]</sup>揭示, 磁黄铁矿为较纯的六方变体。用原子吸收光谱法测得, 实验样品含金 $0.36 \times 10^{-6}$ 、银 $94 \times 10^{-6}$ 、铜4.06%、锌2.48%、铅0.033%, 并测得石英中流体包裹

收稿日期: 2008-11-08; 改回日期: 2008-11-15

基金项目: 教育部博士点基金项目(20060284013)和国家自然科学基金项目(40672063)资助。

作者简介: 顾连兴, 男, 1944年生, 教授, 博士生导师, 主要从事矿床学教学与科研工作; E-mail: lxgu@nju.edu.cn。

体盐度和温度变化范围分别为(16~23)wt% NaCl equiv.和263~329°C。

使用10322/YJ型大型石英晶体切割机将块状矿石样品制成长40 mm,直径17 mm的圆柱体,作为实验试料。

## 2 装置及方法

实验在中国科学院贵阳地球化学研究所构造地球化学实验室进行。所用装置为长春材料试验机厂制造的长江500型岩石三轴应力试验机。该机器配有活塞圆筒式高温高压模具和自耦调压变压器温度控制系统。样品室温度由调压变压器输出电流表读数换算而成,该电流表读数与温度之间的关系在实验之前用PtRu10-Pt热电偶作过精确标定,所测得的温度误差优于10%;轴压由三轴应力试验机所配的轴向压力机直接读取,轴压机误差不超过0.4%,轴压实验误差为(2500±6)MPa;围压由手动式压力泵施加,手压泵误差不超过0.5%,围压实验误差为(100±10)MPa。

实验前将样品圆柱在调至100°C的烘箱中放置24 h,以便驱尽其表面和裂缝中的吸附水,然后将之置于反应室中。实验过程中分步升高轴压、围压和温度,在13 h后其值分别达到1276 MPa、414 MPa和350°C,然后结束实验,将样品保留于反应室中使之在空气中自然冷却24 h至室温,再取出用于矿相显微镜研究。

## 3 实验结果

### 3.1 机械变形

实验结束后,测得样品圆柱长度为37.4 mm,算得压缩量为2.6 mm,应变速率为 $1.4 \times 10^{-6}$ /s。与加NaCl溶液的实验<sup>[16]</sup>一样,圆柱中出现一些垂直于加载轴的粗细不同的裂缝(图1-B),有些裂缝横切整个圆柱。这种裂缝既可是平直的,也可呈波状弯曲或出现分叉,但均未见其因后期变形而发生错动,因此,应属于实验后减压过程中形成的应力松弛裂缝(release fracturing)<sup>[19,20]</sup>。总体而言,松弛破裂在磁黄铁矿和黄铜矿中密集发育并具有较好的贯通性,而在黄铁矿和长英质矿物中发育较差,表明塑性矿物比起刚性矿物来,在应力松弛过程中更容易发生破裂。

用肉眼和在显微镜下均可观察到,黄铁矿颗粒全部发生了显著的碎裂变形(图1-B、C、D、E),形成

碎斑结构。黄铁矿碎粒多呈不规则尖棱角状多边形,大小几微米至几百微米不等,总体上无定向排列,局部有定向性,并有不同程度的位移。与黄铁矿不同的是,磁黄铁矿、黄铜矿和闪锌矿以塑性变形为主,强烈碎裂仅在局部发生。磁黄铁矿中局部存在变形带,但很难确定这种变形带是否是实验过程中的产物,同时,未观察到变形磁黄铁矿重结晶形成的三晶嵌接结构。脉石矿物石英和长石均以脆性碎裂变形为主,而黑云母则发生强烈膝折(图1-F)。

### 3.2 硫化物再活化

在显微镜下可观察到众多的再活化的硫化物细脉,其宽几微米至几十微米,无定向性,沿走向可出现扭折或分叉(图1-C、D),有时呈不规则网状(图1-D、E)。脉中硫化物常连续分布,所含脉石矿物甚少(图1-D、E)。再活化形成的硫化物以黄铜矿为主,其次为磁黄铁矿(图1-C、D、E),仅有少量闪锌矿,未见黄铁矿。再活化细脉主要穿插黄铁矿碎斑,而在磁黄铁矿、黄铜矿和脉石矿物中未曾见到。脉两侧的黄铁矿碎粒具有明显位移,而脉本身却未被错断(图1-C、D、E),足以证明这些脉形成于黄铁矿碎裂之后。有时,宽度不足50 μm的细脉可切割整个黄铁矿碎斑,长度可达1~2 mm,其两端均不与变形前的同种硫化物相连(图1-C、D、E),因此,这些脉不是机械再活化所致,而是流体作用和化学再活化的产物。

## 4 讨论和结论

笔者<sup>[16]</sup>所作的362°C和差异应力条件下硫化物在NaCl溶液中的再活化实验表明:(1)在该温度下黄铁矿以脆性变性为主,而磁黄铁矿、黄铜矿和闪锌矿则以塑性变形为主,然而在冷却后的应力松弛过程中,塑性矿物比起刚性矿物来更容易发生破裂;(2)硫化物矿床形成后在流体作用下可发生强烈的化学再活化;(3)黄铜矿的化学再活化能力强于闪锌矿;(4)与脉石矿物和塑性变形的硫化物相比,强烈脆性变形的黄铁矿碎粒间的张性空间最有利于再活化硫化物的沉淀。本实验同样得出了这些结论,但是更为重要的是,本实验结果表明,即使没有外来流体加入,硫化物矿石只要受到构造应力作用,就能发生成矿物质的化学再活化,只是再活化硫化物的量较少而已。由于实验温度远低于矿石中含水脉石矿物的分解温度,在实验产物中也未见到含水脉石矿物的分解现象,因此,再活化流体应当来自试料矿物在

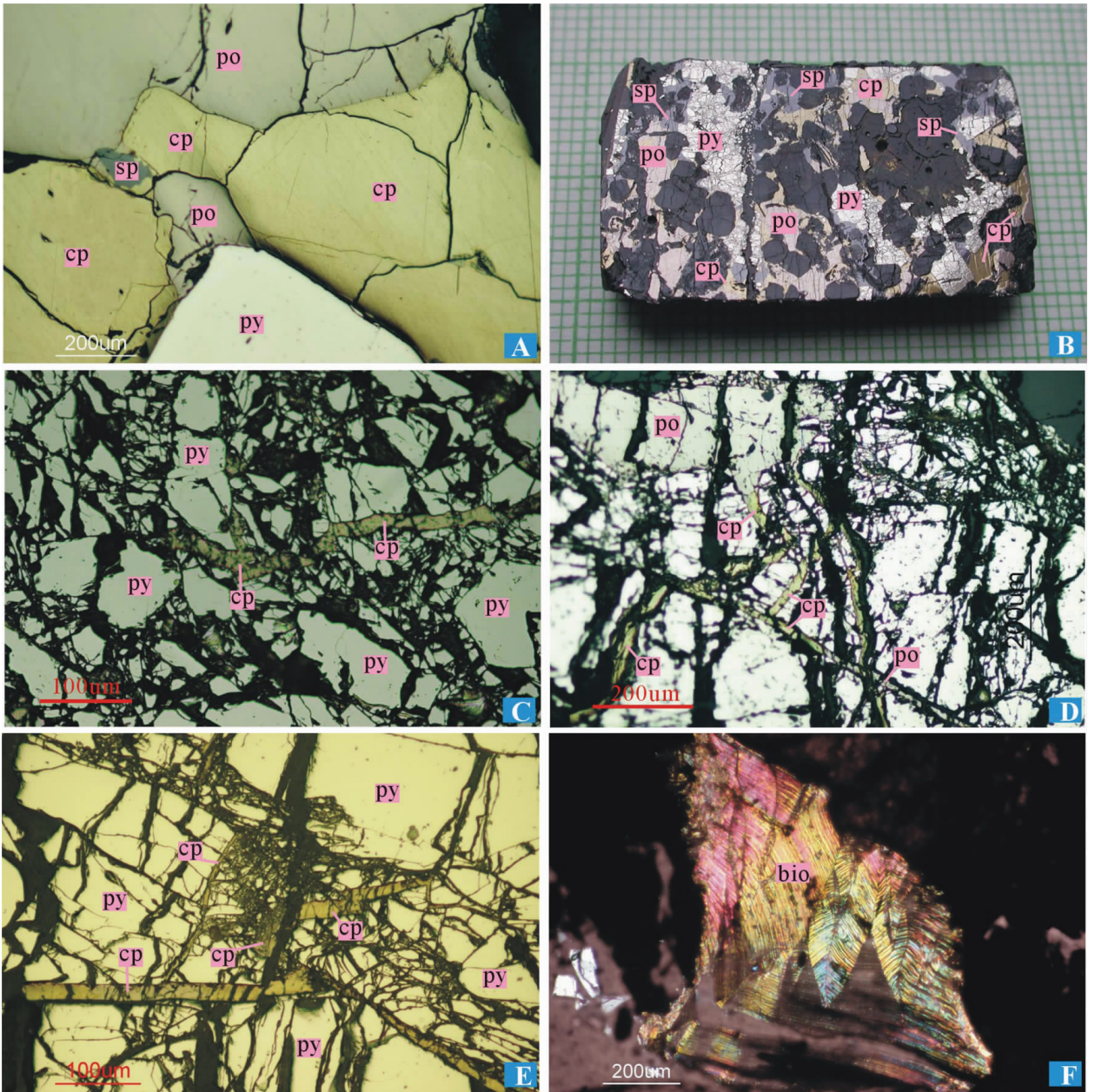


图1 实验试料和产物照片

bio—黑云母; cp—黄铜矿; po—磁黄铁矿; py—黄铁矿; sph—闪锌矿; A—实验前样品矿物结构, 平面反射光; B—实验后样品圆柱的磨光面, 光面; C—黄铜矿脉充填于黄铁矿碎粒之间, 平面反射光; D—不同方向的黄铜矿—磁黄铁矿脉穿插黄铁矿碎斑, 近南—北向的裂缝为松弛裂缝, 平面反射光; E—黄铜矿呈脉状穿插黄铁矿碎斑, 并在视域中部构成密集的微观网脉, 近南—北向的裂缝为松弛裂缝, 平面反射光; F—黑云母的膝折构造, 平面透射光

Fig.1 Photographs of starting material and run products

bio—biotite; cp—chalcopyrite; po—pyrrhotite; py—pyrite; sph—sphalerite. A—Mineral textures of the starting material, plane reflection; B—Polished section of the sample cylinder as run product; C—Infilling chalcopyrite veins between pyrite fragments, plane reflection; D—Chalcopyrite—pyrrhotite veins cutting pyrite porphyroclasts in various directions, nearly N—S directed fractures being release fractures, plane reflection; E—Chalcopyrite veins cutting a pyrite porphyroclast and forming a complex network in central part of the picture, a nearly N—S directed fracture being release fracture, plane reflection; F—Kink bands of biotite, plane reflection

变形过程中因包裹体破坏而释出的流体。

有些研究者<sup>[20,21]</sup>强调,成矿元素可在流体作用下从受到韧性剪切的岩石中发生活化转移,本实验的结果表明,在强烈挤压或剪切的部位,流体包裹体破坏所提供的流体可使成矿元素发生活化转移,然后在脆性变形造成的张性空间中沉淀。此外,在大别—苏鲁榴辉岩中存在一些含金红石的石英脉,这些脉长度多为数厘米至数十厘米,偶达数米,其形态常呈透镜状或囊状,与围岩边界清晰,与外界缺乏明显的流体通道。Gu Lianxing等<sup>[22]</sup>将其作为退变质早阶段的产物,而郑永飞等<sup>[23]</sup>则将其成因归咎于局域流体的作用,并认为这种局域流体可能来源于退变质降压过程中流体包裹体的爆裂。但是,在笔者看来,流体包裹体的破坏可能与退变质早期的剪切作用有关,因为这些未变形脉的寄主榴辉岩普遍受到过地幔高压下的剪切变形<sup>[22]</sup>。不过,本实验的结果表明,无论降压爆裂还是剪切破坏,从榴辉岩造岩矿物流体包裹体中所释出的流体均有可能使钛从榴辉岩中发生活化转移,形成局域分布的金红石—石英脉。

**致谢:**笔者长期得到胡受奚教授的指导,受益匪浅,谨以此文祝贺胡受奚教授从事地质工作60周年和80华诞。

### 参考文献(References):

- [1] Mookherjee. Ores and metamorphism: temporal and genetic relationships [C]//Wolf K H (ed.). Handbook of Strata-Bound and Stratiform Ore Deposits. Amsterdam:Elsevier, 1976, 4:203-260.
- [2] Marshall B, Gilligan L B. An introduction to remobilization; information from ore-body geometry and experimental considerations [J]. Ore Geology Reviews, 1987, 2(1/3):87-131.
- [3] Vokes F M. Ores and metamorphism: introduction and historical perspectives [C]//Spry P G, Marshall B, Vokes F M (eds.). Metamorphosed and Metamorphogenic Ore Deposits. Reviews in Economic Geology, 2000, 11:1-18
- [4] Cartwright I, Oliver N H S. Metamorphic fluids and their relationship to the formation of metamorphosed and metamorphogenic ore deposits [C]//Spry P G, Marshall B, Vokes F M (eds.). Metamorphosed and Metamorphogenic Ore Deposits. Reviews in Economic Geology, 2000, 11:81-96.
- [5] Marshall B, Vokes F M, Larocque A C L. Regional metamorphic remobilization: upgrading and formation of ore deposits[C]//Spry P G, Marshall B, Vokes F M (eds.). Metamorphosed and Metamorphogenic Ore Deposits. Reviews in Economic Geology, 2000, 11:19-38.
- [6] Gu Lianxing, Zheng Yuanchuan, Tang Xiaoqian, et al. Copper, Gold and Silver Enrichment in Ore Mylonites within Massive Sulphide Orebodies at Hongtoushan, NE China [J]. Ore Geology Reviews, 2007, 30:1-29.
- [7] Marignac C, Diagona B, Cathelineau M, et al. Remobilisation of base metals and gold by Variscan metamorphic fluids in the south Iberian pyrite belt:evidence from Tharsis VMS deposit[J]. Chemical Geology, 2003, 194:143-165.
- [8] 赵斌,王声远,吴厚泽,等.高温高压实验地球化学[M].北京:科学出版社,1995:75-101.  
Zhao Bin, Wang Shengyuan, Wu Houze, et al. Experimental Geochemistry at High Temperatures and High Pressures [M]. Beijing:Science Press, 1995:1-267(in Chinese).
- [9] 吴学益.构造地球化学导论[M].贵阳:贵州科技出版社,1998:1-416.  
Wu Xueyi. An Introduction to Tectonogeochemistry[M]. Guiyang: Guizhou Science and Technology Press, 1998:1-416 (in Chinese with English abstract).
- [10] Zhou J Y, Cui B F, Lu Y. On the mineralization controlled by tectonodynamic force[J]. Resource Geology. 1995, 45(5):331-339.
- [11] Schoonen M A A, Fisher N S, Wente M. Gold sorption onto pyrite and goethite: A radiotracer study [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1992, 56:1801-1814.
- [12] 张世柏,吴大清,谢先德.不同类型黄铁矿对金的吸附实验[J].地球化学,1996,25(1):84-92.  
Zhang Shibai, Wu Daqing, Xie Xiande. An experimental study of adsorption of gold complexes by pyrite from different deposits [J]. Geochimica, 1996, 25(1):84-92(in Chinese with English abstract).
- [13] Maddox L M, Bancroft G M, Scaini M J, et al. Lorimer J W. Invisible gold:Comparison of Au deposition on pyrite and arsenopyrite[J]. American Mineralogist, 1998, 83:240-245.
- [14] Widler A M, Seward T M. The adsorption of gold (I) hydrosulphide complexes by iron sulphide surfaces [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2002, 66(3):383-402.
- [15] 华明,徐兆文,饶冰,等.黄铁矿-CuCl<sub>2</sub>盐溶液反应地球化学模拟实验及表面矿物学研究 [J]. 南京大学学报(自然科学版),2004,40(3):279-286.  
Hua Ming, Xu Zhaowen, Rao Bing, et al. Geochemical simulation experiments of reaction between pyrite and CuCl<sub>2</sub> brine and surface mineralogy [J]. J. Nanjing University (Natural Sciences), 2004, 40(3):279-286(in Chinese with English abstract).
- [16] 顾连兴,汤晓茜,王子江,等.362°C和差异应力条件下硫化物在NaCl溶液中的再活化实验研究[J].岩石学报,2005,21(5):1429-1434.  
Gu Lianxing, Tang Xiaoqian, Wang Zijiang, et al. Sulphide remobilization in NaCl solution at temperature of 362°C under differential stress [J]. Acta Petrologica Sinica. 2005, 21 (5):1429-1434(in Chinese with English abstract).
- [17] 顾连兴,汤晓茜,郑远川,等.辽宁红透山铜锌块状硫化物矿床的变质变形和成矿组分再活化[J].岩石学报,2004,20(4):923-934.  
Gu Lianxing, Tang Xiaoqian, Zheng Yuanchuan, et al.

- Deformation, metamorphism and Ore-component remobilization of the Archean massive sulphide deposit at Hongtoushan, Liaoning Province[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2004, 20(4):923-934.
- [18] Gu Lianxing, Xiao Xinjian, Ni Pei, et al. Pyrrhotite textures and their genetic implications in the Hongtoushan Massive sulphide deposit, Liaoning Province, China [J]. *Chinese Journal of Geochemistry*, 2001, 20(3): 210-217.
- [19] Clark B R, Kelly W. Sulfide deformation studies: I. Experimental deformation of pyrrhotite and sphalerite to 2000 bars and 500°C[J]. *Economic Geology*, 1973, 68:332-352.
- [20] 孙岩, 徐士进, 刘德良, 等. 断裂构造地球化学导论[M]. 北京: 科学出版社, 1998:1-246.
- Sun Yan, Xu Shijin, Liu Deliang, et al. An Introduction of Tectonogeochemistry in Fault Zones [M]. Beijing: Science Press, 1998:1-246(in Chinese).
- [21] 陈柏林. 糜棱岩型金矿金元素丰度与构造变形的关系[J]. *矿床地质*, 2000, 19(1):18-67.
- Chen Bailin. The relationship between gold abundance and structural deformation in altered mylonite type gold deposit [J]. *Mineral Deposits*, 2000, 19(1):18-67(in Chinese).
- [22] Gu Lianxing, Du Jianguo, Zhai Jianping, et al. Eclogites of the Dabie region: retrograde metamorphism and fluid evolution [J]. *Acta Geologica Sinica*, 2002, 76(2):166-182.
- [23] 郑永飞. 深俯冲大陆板块折返过程中的流体活动 [J]. *科学通报*, 2004, 49(10):917-927.
- Zheng Yongfei. Fluid flow during exhumation of deeply subducted continental crust[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2004, 49(10):917-927 (in Chinese with English abstract).

## Remobilization experiments of sulphides under differential stress at 350°C without addition of external water

GU Lian-xing<sup>1</sup>, ZHENG Yuan-chuan<sup>1</sup>, TANG Xiao-qian<sup>1</sup>,  
WANG Zi-jiang<sup>2</sup>, WU Chang-zhi<sup>1</sup>, WU Xue-yi<sup>2</sup>

(1. State Key Laboratory of Endogenic Mineral Deposit Research (Nanjing University), Nanjing 210093, Jiangsu, China;  
2. Guiyang Institute of Geochemistry, CAS, Guiyang 550002, Guizhou, China)

**Abstract:** The massive sulphide ore from the Hongtoushan deposit are composed mainly of pyrite, pyrrhotite, chalcopyrite, sphalerite, quartz, hornblende and biotite. As starting material, the ore was dried and mounted in a tri-axial stress machine. The experiment started with stepwise raise of axial pressure, confining pressure and temperature, and stopped when these parameters reached 1276 MPa, 414 MPa and 350°C, respectively. Then, the sample was cooled in air to room temperature. The run product was characterized by cataclasis of pyrite and quartz, and plastic deformation of pyrrhotite, chalcopyrite, sphalerite and mica. As veins and networks, remobilized chalcopyrite, pyrrhotite and minor sphalerite cut pyrite porphyroclasts. This experiment shows that fluids released by fluid inclusions in response to tectonic stress are sufficient to cause mobilization and remobilization of ore materials even though no external water is added.

**Key Words:** mobilisation; remobilisation; sulphide; fluid inclusion, ore deformation

**About the author:** GU Lian-xing, male, born in 1944, now a professor of mineral deposits in Nanjing University; E-mail: lxgu@nju.edu.cn.