

驾鹿金矿钾长石的结构态与平衡温度 及其成矿意义^{*}

贾建业¹⁾ 谢先德¹⁾ 吴大清¹⁾ 王建成²⁾ 王 燕³⁾

(1—中国科学院广州地球化学研究所, 广州 510640; 2—河南省辉县市地矿局, 河南辉县 453600;
3—中国科学院长沙大地构造研究所, 长沙 410013)

主题词 钾长石 Al-Si有序度 结构态 平衡温度 成矿意义 驾鹿金矿

提要 笔者对小秦岭驾鹿构造蚀变岩型金矿的钾长石用红外光谱和X射线粉晶衍射法测定其结构态与平衡温度, 结果如下: 钾长石为微斜长石-最大微斜长石, Al的占位率 $t_{1(o)} = 0.73 \sim 1.00$, $t_{1(m)} = 0.26 \sim 0$; $t_{2(o)} = t_{2(m)} = 0.03 \sim 0$; 晶胞参数 $a_0 = 0.8388 \sim 0.8611 \text{ nm}$, $b_0 = 1.2837 \sim 1.2968 \text{ nm}$, $c_0 = 0.7156 \sim 0.7248 \text{ nm}$, $\alpha = 89.906 \sim 91.093^\circ$, $\beta = 115.650 \sim 116.230^\circ$, $\gamma = 87.500 \sim 89.994^\circ$; 三斜度 $\Delta = 0.686 \sim 1.115$; 平衡温度 $t = 503.51 \sim 578.35^\circ\text{C}$ 。因此, 认为驾鹿钾长石是热液蚀变的产物, 它调整结构所释放的热量对早期高温阶段的含金热液有影响, 起着一种活化金络合物的作用, 不利于金沉淀就位。随着钾长石平衡温度的降低和三斜度的升高, 这种作用相对更加明显。

钾长石是大陆地壳的主要组成矿物之一, 历来受到矿物学家和岩石学家的关注, 它们的结构态问题更是长石研究中极其引人注目并具挑战性的课题^[1]。前人的大量研究表明, 不同地质体内钾长石Al-Si有序度的变化是有一定范围的, 且具有一定的规律。通过测定钾长石的Al-Si有序度和Al在不同晶位的占位率(即结构态), 可以恢复地质体形成时的热状态和热历史以及后期热事件的干扰, 这对确定地质体的成因、划分变质相带以及成矿预测等都是很有意义的。测定长石结构态的便捷方法是红外光谱和X射线粉晶衍射法, 此外还有核磁共振谱、光学和电子光学等方法。就小秦岭驾鹿金矿区普遍发育的钾长石(以下简称驾鹿钾长石)而言, 前人一般都认为它们与金矿化无关。本文运用红外光谱和X射线粉晶衍射法, 对驾鹿钾长石的Al-Si有序度、Al在不同四面体位置上的占位率以及钾长石保持最终结构状态的平衡温度(以下简称平衡温度)作了系统的研究, 并在此基础上探讨了驾鹿钾长石与金矿化的关系, 获得了与前人不同的结论。

1 钾长石的产状

驾鹿金矿区位于小秦岭金矿带的西南部, 秦岭东西向构造带的北侧, 属华北地台南缘的一部分。矿区出露地层主要为太古界太华群的深变质岩, 矿区南部为元古界蓟县系高山河

* 本文得到中国科学院王宽诚博士后奖励基金和广东省博士后科学基金联合资助

第一作者简介 贾建业, 男, 1956年生, 博士后, 教授, 矿物学专业。

收稿日期 1999-09-28, 改回日期 2000-02-16

组的一套海相火山—沉积浅变质岩，不整合于太华群之上。太华群地层主要为秦仓口组的中、上段，为黑云角闪斜长片麻岩夹斜长角闪岩、角闪斜长片麻岩。区内褶皱主要为呈东西向延展的大月坪—金罗斑复背斜，驾鹿矿区位于该背斜的南翼。

金矿体主要产于构造蚀变带内，蚀变带的规模和分布控制了矿体的规模和分布，两者产状基本一致，主要沿北东向构造破碎带展布。蚀变岩石颜色较为杂乱，主要与蚀变类型有关。蚀变类型除强烈的钾长石化和硅化外，还有黄铁矿化和晚期的碳酸盐化等。一般蚀变带规模愈大，蚀变作用愈强，矿石含金性就越好。

钾长石常呈镶边状对称分布于含矿石英脉的两侧，有时则呈浸染状分布，为肉红色或砖红色，一般无双晶。通常，由石英脉向两侧围岩钾化逐渐变弱，且近石英脉处钾长石有序度低，远离石英脉钾长石的有序度高。此现象表明，钾化时热液的温度从石英脉到围岩由高变低，即钾化与石英脉的形成有关。该区尚有少量其它类型的钾化，它们多形成于石英脉之前，与矿化没有直接关系。

2 X射线与红外有序度

所有样品均先在实体显微镜下手选，然后再按碎样—磁选(除铁)—浮选(剔除石英等)流程处理。X射线粉晶衍射数据采集是在D/MAX- $\textcircled{1}$ IIIA型衍射仪上实现的。工作条件为：CuK α 辐射，Ni滤波，管压40 kV，管流30 mA；狭缝：Ds=1°，Ss=1°，Rs=0.15 mm；步宽=0.02°，扫描范围(2θ)为12~64°。红外光谱分析采用PolarisTM型傅里叶变换红外分光光度计，工作条件为：探测器DTGS，扫描速度16，增益1，分辨率4。

红外吸收光谱是测定钾长石有序度的最灵敏的方法，它可以区别钾长石有序度方面的任何变化而不受其对称性的影响^[2]。表征钾长石红外有序度θ的经验公式为：

$$\theta = 0.05(\Delta v - 90)$$

式中， Δv 为在600~650 cm⁻¹和500~550 cm⁻¹范围内两个最大吸收谱带的波数值之差。

据上式计算，本文所研究钾长石的红外有序度θ介于0.85~1.09之间(表1)。个别样

表1 钾长石的X射线与红外有序度

Table 1 K-feldspar ordering by X-ray powder diffraction and infrared spectroscopy

样品号	红外光谱分析			X射线衍射分析		
	ν_1/cm^{-1}	ν_2/cm^{-1}	θ	$2\theta_{060}/^{\circ}$	$2\theta_{204}/^{\circ}$	δ
042	646.12	539.07	0.85	41.84	50.68	0.66
016	646.12	531.07	0.85	41.82	50.68	0.60
022	646.12	538.11	0.90	41.86	50.72	0.60
021	646.12	538.11	0.90	41.86	50.66	0.77
020	647.08	538.11	0.95	41.82	50.68	0.60
002	647.08	538.11	0.95	41.82	50.60	0.83
038	647.08	538.11	0.95	41.80	50.54	0.95
030	648.04	538.11	1.00	41.82	50.60	0.83
044	648.04	537.14	1.05	41.84	50.56	1.00
011	648.04	536.18	1.09	41.90	50.66	0.89

注：X射线衍射分析由陕西地矿局测试中心完成，红外光谱测试由西安地质学院测试中心完成。

品 $\theta > 1$, 系因上述公式只适用于含钠长石< 20% 的钾长石。微斜长石等常含一定数量的钠长石, 钠长石含量愈高, θ 值愈大, 微斜长石的 θ 值最大可达 1.20, 而微斜长石- 条纹长石的 θ 值则大于 1.20。

用 X 射线粉晶衍射法测定钾长石有序度的方法较多, 分别具有特定的应用前提。驾鹿钾长石属于最大微斜长石—低温长石系列和正长石系列之间, 本文采用 P. C. Ragland 和 T. L. Wright^[3]的经验公式, 即:

$$\delta = (9.063 + 2\theta_{060} - 2\theta_{204}) / 0.340$$

式中, δ 表示有序度, θ_{060} 和 θ_{204} 为相应面网的掠射角。由此式计算出的钾长石有序度为 0.60~1.0(表 1)。可见 X 射线有序度与红外有序度的变化规律基本吻合, 但仍有例外。这是由于驾鹿钾长石含钠长石较多, 这对红外有序度的测定精度有影响; 另外, X 射线有序度计算中用到的 $2\theta_{204}$ 在衍射图谱中难以确认, 也可造成计算误差。

图 1 是驾鹿钾长石红外有序度 θ 对 X 射线有序度 δ 的图解。从图中不难看出, 同一样品的红外有序度 θ 均明显高于其 X 射线有序度 δ 。但在统计学意义上, 两者呈线性关系, 即 $\theta \approx 0.20 + \delta (\pm 0.05)$, 说明了它们本身变化的一致性。

3 Al 在不同结构位置上的分布

根据红外光谱测试结果, 应用 E. K. Сманиевиг 等(1981)的方法对驾鹿钾长石中 Al 在四组不同结构位置上的占位率进行了计算(表 2)。首先计算 Al 在 T_1 位置上的占位率(t_1):

$$t_1 = t_{1(o)} + t_{1(m)}$$

因为 $t_1 + t_2 = 1$, $\theta = t_1 - t_2$, 故 $t_1 = 0.5 (1 + \theta)$, 经修正为:

$$t_1 = 0.55 + 0.45 \theta$$

其次计算 Al 在 $T_{1(o)}$ 及 $T_{1(m)}$ 位置的占位率。利用红外特征值 D_2/D_1 计算 Δt_1 :

$$\Delta t_1 = t_{1(o)} - t_{1(m)} = 1.89(D_2/D_1 - 0.25)$$

令 $t_{1(o)} + t_{1(m)} = X$, $t_{1(o)} - t_{1(m)} = Y$, 则有:

$$t_{1(o)} = \frac{X + Y}{2}, t_{1(m)} = \frac{X - Y}{2}, t_{2(o)} = t_{2(m)} = \frac{1 - X}{2}$$

由表 2 可见, 驾鹿钾长石的 $t_{1(o)}$ 值一般大于 0.73, 属三斜钾长石, 这与 X 射线物相鉴定结果(微斜长石)相吻合, 同时也证实了上述计算方法的可行性和精度可信性。另外, 样品 011 的 $t_{1(o)}$ 值为 1.00, 说明其为最大微斜长石。表 2 中 $T_o(630\text{cm}^{-1})$ 为以 630cm^{-1} 最大透

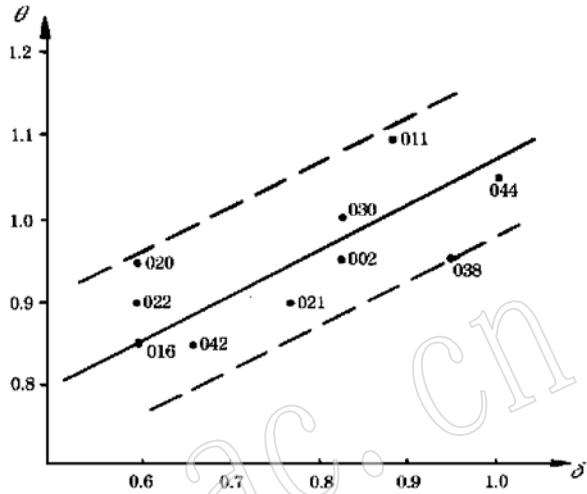


图 1 钾长石红外有序度 θ 对 X 射线有序度 δ 图解

Fig. 1 θ - δ diagram of K-feldspar

•020—样品投点及样品编号; 虚线—分布区范围;
实线— θ - δ 关系趋势

过率为基线的 647cm^{-1} 吸收带的透过光强度, $T_o(680\text{cm}^{-1})$ 也同理可知, $T(647\text{cm}^{-1})$ 则为 647cm^{-1} 吸收带峰尖处的透过光强度。光密度 D 计算采用公式 $D = \lg(T_o/T)$ 。

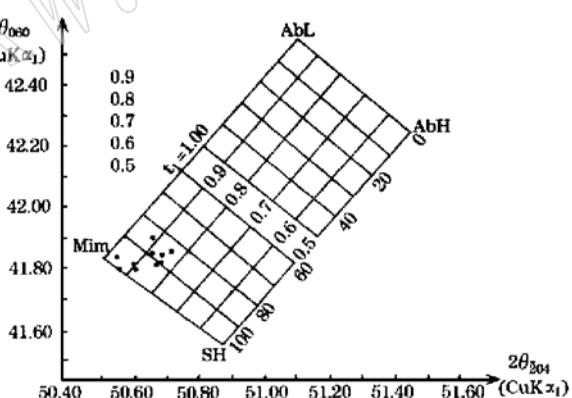
表 2 红外特征值 D_2/D_1 (光密度比)及 Al 在四组结构位置上的占位率

Table 2 Special data D_2/D_1 of infrared spectroscopy and Al occupancy

样品号	$T_o(630\text{cm}^{-1})$	$T_o(680\text{cm}^{-1})$	$T(647\text{cm}^{-1})$	D_2	D_1	D_2/D_1	X	Y	$t_{1(o)}$	$t_{1(m)}$	$t_{2(o)}$	$t_{2(m)}$
016	0.78	0.82	0.73	0.03	0.05	0.60	0.93	0.66	0.80	0.14	0.03	0.03
022	0.81	0.85	0.75	0.03	0.05	0.60	0.96	0.66	0.81	0.15	0.02	0.02
021	0.77	0.81	0.72	0.03	0.05	0.60	0.96	0.66	0.81	0.15	0.02	0.02
020	0.81	0.86	0.75	0.03	0.06	0.50	0.98	0.47	0.73	0.26	0.005	0.005
002	0.80	0.86	0.69	0.06	0.10	0.60	0.98	0.66	0.82	0.16	0.01	0.01
038	0.82	0.87	0.73	0.05	0.08	0.63	0.98	0.72	0.85	0.13	0.01	0.01
030	0.86	0.89	0.78	0.04	0.06	0.67	1.00	0.79	0.90	0.10	0.00	0.00
044	0.84	0.87	0.72	0.07	0.08	0.75	1.02	1.95	0.98	0.02	0.00	0.00
042	0.77	0.80	0.71	0.04	0.05	0.80	0.93	1.04	0.99	0.01	0.00	0.00
011	0.85	0.88	0.76	0.05	0.06	0.83	1.04	1.10	1.00	0.00	0.00	0.00

$$D_2 = \lg \frac{T_o(630\text{cm}^{-1})}{T(647\text{cm}^{-1})}; D_1 = \lg \frac{T_o(680\text{cm}^{-1})}{T(647\text{cm}^{-1})}$$

为进一步验证上述红外光谱测定的 Al 占位率的计算结果, 将驾鹿钾长石的 X 射线 $2\theta_{060}$ 和 $2\theta_{204}$ 在 И. Е. Кащенев и О. Г. Слеманикова (1977) 的图解^[4] 上进行投影(图 2)。从图 2 可见驾鹿钾长石的 t_1 均在 0.8 以上, 属于有序度较高的微斜长石, 与红外光谱测定结果一致。此外, 根据图 2 还求得驾鹿钾长石中的 $\text{Or} \geq 82\%$, $\text{Ab} \leq 18\%$ 。



4 晶胞参数和三斜度

本文晶胞参数的计算方法为广角度的加权最小二乘法拟合与迭代修正指标化交互进行的最优平滑过程^[5], 经计算机处理后求得驾鹿钾长石的晶胞参数(表 3)。驾鹿钾长石的三斜度(Δ)采用 Mackenzie^[6] 用 130 指数确定的公式 $\Delta = 7.8(d_{130} - d_{\bar{1}30})$ 求得(表 3)。由表 3 可见驾鹿钾长石的轴单位与标准数据比较接近; 轴角 α 、 β 、 γ 则呈现有规律的变化, 其中尤以斜度(Obliquity)偏离较显著, 由有序度最小的 042 号样($\theta = 0.85$, $\gamma = 89.994$)规律变化至有序度最大的 011 号样($\theta = 1.09$, $\gamma = 87.50$, $\Delta = 1.115$); 三斜度的变化与有序度和斜度的变化一致, 其中个别样品 $\Delta > 1$, 是由样品中含 Ab 分子过高所致。

图 2 X 射线 Al 占位率 t_1 与 Or% 图解

Fig. 2 t_1 (Al occupancy of X-ray powder diffraction)
– Or% diagram of K-feldspar

表3 钾长石的晶胞参数和三斜度

Table 3 Lattice parameters and triclinicity of K-feldspar

样品号	晶胞参数						三斜度	
	a_0/nm	b_0/nm	c_0/nm	$\alpha/\text{°}$	$\beta/\text{°}$	$\gamma/\text{°}$	d_{130}/nm	$d_{\bar{1}30}/\text{nm}$
042	0.8608	1.2965	0.7210	89.906	115.948	89.994	—	0.3768
020	0.8504	1.1930	0.7177	90.791	115.88	87.874	0.3819	0.3723
021	0.8457	1.2882	0.7177	90.542	116.023	88.282	0.3823	0.3725
022	0.8501	1.2876	0.7197	90.655	116.056	88.683	0.3832	0.3725
002	0.8611	1.2986	0.7224	90.620	116.069	87.833	0.3828	—
016	0.8388	1.2837	0.7156	91.093	115.65	88.296	0.3813	0.3725
030	0.8588	1.2946	0.7248	90.682	116.230	87.773	0.3839	0.3719
038	0.8595	1.2966	0.722	90.687	115.703	88.003	0.3837	0.3725
044	0.8579	1.2956	0.723	90.783	116.049	87.588	0.3840	0.3710
011	0.8465	1.2893	0.7208	90.906	115.981	87.500	0.3838	0.3695
19- 932*	0.856	1.2970	0.721	90.300	116.05	89.000	—	—
22- 687*	0.856	1.2964	0.7215	90.390	115.50	87.420	—	—

* 系标准数据, 分别为中等微斜长石和最大微斜长石, 数据摘自 JCPDS 卡片, 样品号即卡片编号。

5 平衡温度计算

马鸿文(1988)^[6]指出, 利用钾长石的红外有序度 θ 可以求得其平衡温度(t), 并建立了 θ 与 t 之间的最小二乘法回归方程:

$$t(\text{°C}) = 843.4321 - 311.8554\theta$$

t 与 θ 的相关系数 $r = -0.8560$, 尽管相关程度偏差, 但其信度 α 仍远小于 0.001, 故此关系式仍然是有意义的。由上式计算, 驾鹿钾长石的平衡温度介于 503.51~578.35 °C 之间(表 4), 随着平衡温度的降低, 钾长石的结构态发生规律变化, 即有序度逐渐升高。

表4 钾长石的红外有序度与平衡温度

Table 4 IR ordering and equilibrium temperature of K-feldspar

样品号	042	016	022	021	020	002	038	030	044	011
θ	0.85	0.85	0.90	0.90	0.95	0.95	0.95	1.00	1.05	1.09
$t/\text{°C}$	578.35	578.35	562.76	562.76	547.17	547.17	547.17	531.58	515.98	503.51

6 结论及讨论

1. 驾鹿钾长石的有序度较高($\theta = 0.85 \sim 1.09$, $\delta = 0.6 \sim 1.0$), 即 Al 在 $T_{1(0)}$ 晶位上高度集中, $t_{1(0)}$ 值在 0.73~1.00 之间。钾长石全为三斜钾长石(微斜长石), 其中个别为最大微斜长石, $\Delta = 0.749 \sim 1.115$ 。

2. 从化学成分看, 驾鹿钾长石都程度不同地含有 Ab 分子, 最高可达 18%。

3. 驾鹿钾长石保持最终结构状态的平衡温度为 503.51~578.35 °C, 尽管该地区花岗岩化普遍, 但它们绝非花岗岩化的产物, 而是热液蚀变的产物。这是因为:(1) 根据实验^[7], 在 $p_{\text{H}_2\text{O}} = (2 \sim 6) \times 10^8 \text{ Pa}$ 下, 花岗岩的固相线温度介于 620~670 °C 之间;(2) 钾长石可以不经

受亚固相线变化,因而高有序度钾长石的产出不应作为交代成因花岗岩的唯一判据。

4. 从野外观察和室内薄片鉴定看,驾鹿金矿地处华北地台南缘活动带,钾长石均产于糜棱岩带内,且都有程度不同的变形迹象。所以,驾鹿钾长石的有序度可能还会受后期构造应力的作用,从而促使钾长石进一步向最大微斜长石转化,即有序度的“次生加大”。

5. 一般认为,含金热水溶液的温度为 $50\sim 550^{\circ}\text{C}$,同时大量的矿物流体包裹体测温资料还说明,金矿是在温度下降的过程中形成的,即在高温时金被溶解迁移,中低温条件下沉淀富集。驾鹿钾长石的平衡温度相对于含金热液偏高,但两者有一个温度上的重叠区间。所以,钾长石调整结构所释放出的热量必然对早期高温阶段的含金热液有影响,起着一种活化金络合物的作用,不利于金沉淀就位。随着钾长石平衡温度的降低和三斜度的升高,这种作用相对更加明显。另外,众所周知,钾长石是金的“清洁矿物”,其金含量在 $0. n \times 10^{-9} \sim 0. 0n \times 10^{-9}$ 之间,因此,当围岩中金的载体矿物被它们交代时,常迫使金从围岩中浸出,进入热液并被活化转移。前人^[8]对该地区由辉绿岩脉蚀变而成的钾长石岩的研究表明,金在钾长石岩中的含量只有 9×10^{-9} ,而辉绿岩脉金含量在 $7. 9 \times 10^{-9} \sim 20. 5 \times 10^{-9}$,平均为 $14. 2 \times 10^{-9}$;当其遭受不同程度的钾交代时,其金含量从 $19. 7 \times 10^{-9} \rightarrow 5. 90 \times 10^{-9} \rightarrow 1. 20 \times 10^{-9}$,直至降低到 $0. 90 \times 10^{-9}$ 。由此可知,对驾鹿构造蚀变型金矿而言,在早期钾交代过程中,金从围岩中大量浸出,转入成矿溶液并集中于构造带中,之后含金溶液并未发生大的迁移,基本在原地沉淀成矿,于是就造成了钾长石蚀变带对称分布于金矿脉两侧的地质产状。总之,笔者不同意那种“钾化与金矿毫无联系”的观点^[9],因为毕竟钾化与金矿在空间上共存一处,延伸上密切相伴。

参 考 文 献

- 薛纪越,蔡元峰等.碱性长石Al-Si有序化进程中微结构和 ^{29}Si NMR谱的表现.矿物学报,1998,18(3): 261~267.
- 洪大卫.钾长石的有序-无序及其他地质意义.国外地质参考资料,1978,16: 90~109.
- Wright T L. X-ray and optical study of alkali feldspar II, an X-ray method of determining the composition and structural state from measurement of 2 values for three reflections. American Mineralogist, 1968, 53: 88~104.
- 南京大学地质系矿物岩石学教研室.粉晶X射线物相分析.北京:地质出版社,1980,212~221.
- 孙以谏.粉末法测低对称造岩矿物晶胞参数的计算方法.中国地质科学院院报南京地矿所分刊,1981,2(1): 4~23,24~40.
- 马鸿文.钾长石X射线与红外有序度的对比及与Al占位和平衡温度的关系.矿物学报,1988,8(2): 143~150.
- Yoder H S et al. Phlogopite synthesis and stability range. Geochim. et Cosmochim Acta, 1954, 6(1): 157~158.
- 胡受奚,王鹤年等.中国东部金矿地质学及地球化学.北京:地质出版社,1998,60~64.
- 梁文艺等.活动剪切带的有序叠加及金矿的形成.西安:西北大学出版社,1993,63~80.

Structural State and Equilibrium Temperature of K_feldspar from the Jialu Gold Deposit in Xiaoqinling

Jia Jianye, Xie Xiande, Wu Daqing

(Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640)

Wang Jiancheng

(Huixian Bureau of Geology and Mineral Resources, Huixian 453600)

Wang Yan

(Changsha Institute of Geotectonics, Chinese Academy of Sciences, Changsha 410013)

Key words: K_feldspar; Al- Si ordering; structural state; equilibrium temperature; ore-forming significance Jialu gold deposit

Abstract

Using infrared spectroscopy and X-ray powder diffraction method, the authors have determined the structural ordering state and equilibrium temperature of K_feldspar collected from the Jialu gold deposit in Xiaoqinling which belongs to the faulted altered rock type. The K_feldspar is microcline to maximum microcline, whose Al occupancy $t_{1(f_0)}=0.73\sim1.00$, $t_{1(f_m)}=0.26\sim0$, $t_{2(o)}=t_{2(m)}=0.03\sim0$, with lattice parameters $a_0=0.8388\sim0.8611$ nm, $b_0=1.2837\sim1.2968$ nm, $c_0=0.7156\sim0.7248$ nm, $\alpha=89.906\sim91.093^\circ$, $\beta=115.650\sim116.230^\circ$, $\gamma=87.500\sim89.994^\circ$. The triclinicity $\Delta=0.686\sim1.115$, and the equilibrium temperature $t=503.51\sim578.35$ °C. Based on the above results, this paper has also dealt with the relationship between the equilibrium temperature of K_feldspar and gold mineralization. The authors hold that Jialu K_feldspar is product of hydrothermal metasomatism, and its heat released in the course of adjusting structural state must have made an impact on the auriferous hydrothermal solution at the early high-temperature stage, thus activating gold complex. This action was unfavorable for gold precipitation, as is more clearly seen with the lowering of the equilibrium temperature and the rising of the triclinicity.