

65-76

浸染型矿床

黔西南地区微细粒浸染型金矿床矿
物流体包裹体地球化学

p618.510.4

朱赖民^①

何明友

(成都理工学院, 成都 610059)

(中国科学院地球化学研究所, 贵阳 550002)

内容提要 应用包裹体地球化学方法, 对黔西南地区具有代表性的板其、丫他、戈塘金矿床的成矿物理化学条件和金的活化迁移形式进行了定量计算。在此基础上对金的沉淀聚集过程进行了探讨。

关键词 流体包裹体地球化学 微细粒浸染型金矿 黔西南地区

黔西南地区微细粒浸染型金矿床在我国金矿资源中占有重要地位, 自发现至今已受到国内外有关学者的广泛关注。广大地质工作者对该区金矿床做过大量的地质地球化学研究工作, 但对该区金矿床金的活化迁移形式及沉淀聚集因素的研究尚属薄弱环节。因此, 应用包裹体地球化学方法定量确定该区金矿床的活化迁移形式及沉淀聚集因素等重要地球化学问题, 将会有助于进一步认识该区金矿的成矿规律。

1 地质概况

黔西南微细粒浸染型金矿成矿带属滇黔桂“金三角”的一部分, 位于右江海西—印支裂谷的西北端^[1]。金矿床在金成矿带中呈北西—南东向延伸, 与右江裂谷走向一致。该区出露的地层主要有泥盆系—石炭系、二叠系及三叠系, 其中三叠系分布面积最广, 已发现的金矿床主要分布于上二叠统和中下三叠统中(图1)。

矿带中发育有两种产状截然不同的金矿床, 一种呈层状产于古岩溶面上, 矿体呈似层状、透镜状稳定延伸。矿体底板主要由灰岩、硅质灰岩组成, 与矿体界线明显; 顶板为泥质砂岩、粉砂岩或碳质页岩, 与矿体渐变过渡。矿带中的板其、戈塘金矿床就属此类。另一类金矿床的产出则主要受构造控制, 矿体呈板状、树枝状, 形态复杂, 连续性相对较差, 如丫他、紫木幽、滥泥沟金矿床等。赋矿围岩主要为泥质灰岩、泥质岩及粉砂岩等。

根据矿床野外地质特征、矿石组构、矿化蚀变特征及矿物共生组合等, 可将矿床形成划

① 中国科学院矿床地球化学开放研究室资助项目

收稿日期: 1995—09—18。

第一作者简介: 朱赖民, 男, 1966年生, 博士生, 讲师, 从事矿床地球化学及矿物学教学科研工作, 邮编: 610059。

分为两个成矿期和三个成矿阶段,即热液成矿期的热液主成矿阶段(I)及热液晚成矿阶段(II)和表生期的氧化阶段(III)。热液主成矿阶段(I)主要形成黄铁矿、毒砂、黄铜矿、闪锌矿、方铅矿、石英、白云石等矿物组合;热液晚成矿阶段(II)主要形成黄铁矿、辉锑矿、磁黄铁矿、雄黄、雌黄、石英、方解石、重晶石等矿物组合;氧化阶段(III)主要形成褐铁矿、黄锑矿、锑华、高岭石等矿物组合。

2 矿物流体包裹地球化学

2.1 矿物流体包裹体特征 矿物原生流体包裹体特征见表1。矿物原生包裹体主要为液体和气体包裹体,气体包裹体少见。包裹体一般呈不规则形、椭圆形、菱形、三角形等,大小变化于 $2-16\mu\text{m}$,气液比为 $2-20\%$ 。

2.2 矿物流体包裹体成分 矿物流体包裹体成分分析结果(表2)表明,含矿流体液相成分主要有: K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 F^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 等,气相成分以 CO_2 、 H_2 为主。包裹体成分特征比值 Na^+/K^+ 变化于 $1.42-25$, $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ 变化于 $0.10-3.78$, F^-/Cl^- 变化于 $0.06-0.69$, CH_4/CO_2 变化于 $0.001-0.115$, CO/CO_2 变化于 $0.017-0.327$ 。含矿流体成分及特征比值与张景荣等^[2](1994)研究扬子板块东南缘微细粒浸染型金矿床成矿热液来源于地层建造水的盆地卤水成矿热液颇为相似,也与Roclder(1972)所确定的沉积型或层控型矿床成矿流体成分特征比较接近。因此,矿物流体包裹体成分显示成矿热液可能属地层建造水型成矿热液。

2.3 成矿流体温度 大量矿物包裹体均一温度和爆裂温度测试结果表明,矿床形成温度集中于中低温范围(表1)。由温度累积频率曲线及矿物包裹体成分 K^2/Mg 、 $\text{K}-\text{Na}-\text{Ca}$ 温度计^{[3]、[4]}获悉矿床主成矿阶段和晚成矿阶段平均温度分别为 250°C 和 175°C 。

2.4 成矿流体盐度和密度 成矿流体含盐度采用冷冻法测定和根据包裹体成分测定结果(表2)利用含盐度计算公式^①加以计算。测试与计算结果表明(表3),含矿流体含盐度普遍较低,通常低于 10% 。

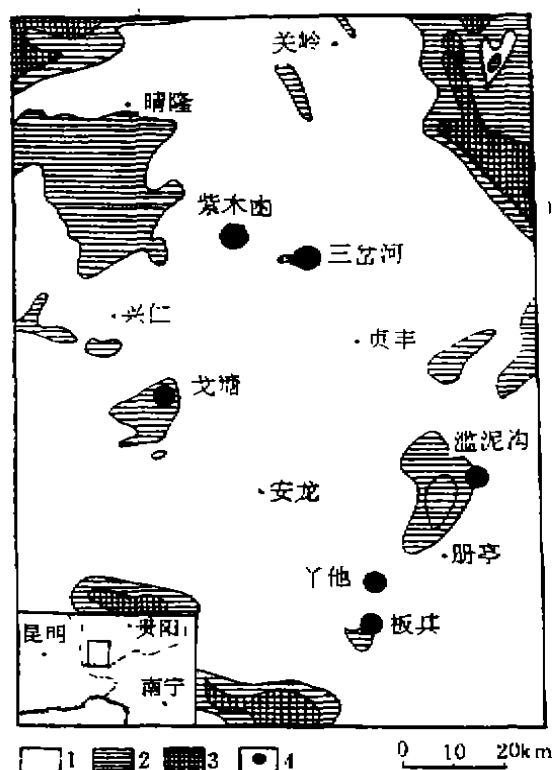


图1 黔西南微细粒浸染型金矿带地质简图

Fig. 1 Geological map of micro-fine-disseminated gold deposits belt in Southwestern Guizhou provinces

1—三叠系;2—二叠系;3—石灰系、泥盆系;4—金矿床

① 王真光等,矿物包裹体成分物理化学参数的计算机程序,矿产地质动态,1988(1),28-35

表 1 矿物流体包裹体特征

Table 1 The characteristic of fluid inclusion in minerals

矿床	成矿阶段	包裹体特征					均一温度 (℃)	爆裂温度 (℃)	平均压力 ($\times 10^5$ Pa)	资料来源
		类型	颜色	形状	大小 (μ)	气液比 (90)				
板其	成矿主阶段 (I)	液体和气体包体为主, 气体包体少见	无色	不规则形为主, 也可能是椭圆形、菱形、三角形	2—6	5—20 个别达 45	180—360 (253)	205—315 (260)	226.52	本文及 李文亢(1989) 王秀璋(1992) 杨科佑(1994)
	成矿晚阶段 (II)						110—175 (170)	165—184 (175)	117.08	
丫他	成矿主阶段 (I)	液体包体为主, 气液包体常见, 气体包体少见	无色	不规则形为主, 椭圆形、菱形、三角形常见	2—16	3—20 个别达 45	200—320 (250)	143—375 (259)	198.55	
	成矿晚阶段 (II)						117—223 (165)	125—148 (137)	144.44	
戈塘	成矿主阶段 (I)	主要为气体和液体包体	无色	不规则形为主, 椭圆形常见	5—12	2—17 多数少于 10	122—281 (196)	240—337 (288)	146.72	
	成矿晚阶段 (II)							136—300 (237)		

括号内示平均值

根据 S. N. Ahand 等(1980)所做的 $H_2O-NaCl$ 体系 T-D 相图, 在已知平均温度和盐度(表 3)时, 可求得矿床不同成矿阶段成矿流体平均密度(表 3)。计算结果表明, 含矿流体平均密度变化于 $0.83-0.90 g/cm^3$ 。

2.5 成矿压力 徐国风(1987)研究认为^[5], 用成矿溶液的盐度和成矿温度, 由经验公式计算的成矿压力和成矿深度具有实用价值。计算公式如下:

$$T_0 = 374 + 920 \times N \quad (1)$$

$$P_0 = 219 + 2620 \times N \quad (2)$$

$$H_0 = P_0 \times 1/300 \quad (3)$$

$$P_1 = P_0 \times T_1/T_0 \quad (4)$$

$$H_1 = P_1 \times 1/300 \quad (5)$$

式中 T_0 —初始温度(℃), P_0 —初始压力(10^5 Pa), H_0 —初始深度(km), P_1 —成矿压力(10^5 Pa), H_1 —成矿深度(km), N —成矿溶液盐度(wt%), T_1 —成矿温度。将矿床不同成矿阶段平均温度与平均盐度代入上述各式, 可计算出各矿床不同成矿阶段平均成矿压力(表 1)和相应成矿深度。计算结果显示, 矿床成矿压力普遍较低, 板其矿床成矿压力为 117.08×10^5 Pa— 226.52×10^5 Pa; 丫他矿床为 144.44×10^5 Pa— 198.55×10^5 Pa; 戈塘 I 阶段为 146.72×10^5 Pa, 这一计算结果与李文亢等^[6](1989)用 CO_2 浓度法所测定的成矿压力比较接近。从 I 阶段到 II 阶段成矿压力降低, 对应成矿深度变浅。

2.6 成矿时气相组分逸度

2.6.1 $f_{H_2O} + f_{CO_2} + f_{CH_4} + f_{H_2}$ 的获得 热液成矿作用期, 未见到沸腾包裹体, 故可假定 CO_2 、 CO 、 CH_4 、 H_2O 、 N_2 、 H_2 等气体在捕获时为气态理想混合, 则可根据道尔顿分压公式 $f_i =$

表2 矿物流体包裹体成分分析结果

Table 2 Analytic result of composition of fluid inclusions in minerals

矿床		板其				丫他				戈塘		
项目	组分	By14	By12	B-10*	B-22*	YKF	YTK03	Y-43*	Y-53*	GRK01	GRK02	ΓQ*
摩尔浓度 (mol · kg ⁻¹)	K ⁺	0.019	0.038	0.12	0.179	0.031	0.007	0.0656	0.04		0.0004	0.0015
	Na ⁺	0.027	0.058	0.405	0.739	0.062	0.106	0.344	0.198	0.010	0.010	0.0107
	Ca ²⁺		0.045	0.208	0.300	0.005	0.004	0.105	0.044	0.001		0.0029
	Mg ²⁺	0.007	0.058	0.055	0.083	0.008	0.005	0.038	0.015	0.010	0.002	0.0049
	Li ⁺	0.002	0.005			0.018	0.016			0.001	0.003	
	F ⁻	0.035	0.053	0.052	0.105	0.011	0.005	0.024	0.018	0.008	0.007	0.0005
	Cl ⁻	0.051	0.211	0.66	0.422	0.068	0.065	0.314	0.124	0.020	0.014	0.0083
气体摩尔分数 (×10 ⁴)	SO ₄ ²⁻		0.694	0.066	<0.052	0.174	0.144	0.024	<0.009	0.007	0.021	<0.0012
	H ₂	34.83	73.54	3.59	6.24	23.52	20.08	12.11	1.30	8.30	9.463	0.80
	CH ₄			<3.74	5.58	26.73	15.06	11.63	0.20	18.87		<0.13
	CO ₂	191.9	847.09	19.04	48.67	445.92	295.22	311.91	322.0	190.57	254.9	2.98
	N ₂				<9.56			22.2	<1.64			0.34
	CO				<15.93				5.45			0.94
特征比值	H ₂ O	9773.3	9079.4	9973.7	9914	9503.8	9669.6	9642.4	9669.5	9782.3	9735.7	9994.8
	Na ⁺ /K ⁺	1.42	1.53	3.38	4.13	2.00	15.14	5.21	4.95		25	7.13
	Ca ²⁺ /Mg ²⁺		0.78	3.78	3.61	0.63	0.80	2.76	2.93	0.10		0.59
	F/Cl	0.69	0.25	0.079	0.25	0.16	0.08	0.08	0.15	0.40	0.50	0.06
	CO/CO ₂				0.327				0.017			0.32
酸碱度 pH	CH ₄ /CO ₂			<0.196	0.115	0.06	0.05	0.037	0.001	0.099		<0.044
	氧化还原 电位 Eh(V)			-0.986	-0.751	-0.816	-0.811	-0.862	-0.600	-0.917		-0.699

宜昌地矿所测定 *据李文元等(1989)

$P_{\Sigma} \cdot X_i \cdot V_i$ 求得各气态组分逸度值(P_{Σ} —体系总压力, X_i —气体摩尔分数, V_i —气体逸度系数, 可用对比状态法加以确定)。将有关参数代入上式, 可求得不同成矿阶段各气态组分逸度值(表4)。

2.6.2 氧逸度(f_{O_2}) 假定矿物包裹体封闭时, 各种气体在一定条件下达到化学平衡, 则可建立以下方程式计算氧逸度(f_{O_2}):

表3 成矿时流体的盐度和密度

Table 3 The salinity and density of fluid when ores were formed

矿床	成矿阶段	盐度(wt%)	平均密度(g/cm ³)	统计数
板其	I	5.69—8.62 (6.71)	0.85	3
	II	0.36—2.03 (1.20)	0.89	2
丫他	I	0.32—9.1 (4.13)	0.83	10
	II	0.18—15.9 (4.31)	0.90	4
戈塘	I	0.003—0.09 (0.024)	0.80	4

括号内示平均值

表4 成矿时各气体的逸度($\times 10^5$ Pa)

Table 4 The fugacity of various gaseous species when ores were formed

矿床	成矿阶段	f_{H_2O}	f_{CO_2}	f_{CH_4}	f_{H_2}	f_{O_2}
板其	I	50.91	0.70	0.11	0.12	1.19×10^{-38}
	II	7.76	5.16		0.69	1.23×10^{-48}
丫他	I	43.33	5.73	0.12	0.14	1.25×10^{-37}
	II	9.73	4.71	0.31	0.34	6.94×10^{-48}
戈塘	I	32.62	2.00	0.15	0.10	1.80×10^{-38}



$$Lg f_{O_2} = Lg f_{H_2O} + \frac{1}{2} Lg \left(\frac{f_{CO_2}}{f_{CH_4}} \right) - \frac{1}{2} Lg K_6 \quad (7)$$

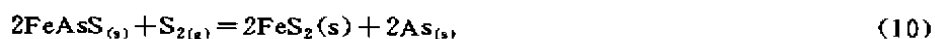
对于包裹体成分中未检出 CH_4 的样品采用以下方程式计算氧逸度(f_{O_2}):



$$Lg f_{O_2} = 2Lg K_8 + 2Lg \left(\frac{f_{H_2O}}{f_{H_2}} \right) \quad (9)$$

式7与式9中 K_6 与 K_8 为平衡常数,其值可由公式 $Lg K_i = \Delta G_i^\circ / -2.303RT$ (ΔG_i° 为吉布斯自由能改变值,可由有关热力学数据手册^[7,8]计算获得; R —气体常数; T —成矿时绝对温度)。将有关参数代入(7)式或(9)式可计算出不同成矿阶段氧逸度值(f_{O_2}) (表4)。

2.6.3 硫逸度(f_{S_2}) 热液作用主成矿阶段有砷黄铁矿、毒砂矿物共生组合,晚成矿阶段有黄铁矿、磁黄铁矿物共生组合。因此,热液作用期硫逸度可用以下方程式加以计算:



$$Lg f_{S_2} = -Lg K_{(10)} \quad (11)$$



$$\text{Lg } f_{\text{S}_2} = -\text{Lg } K_{12} \quad (13)$$

计算结果表明, I 阶段 $\text{Lg } f_{\text{S}_2}$ 为 -11.08, II 阶段 $\text{Lg } f_{\text{S}_2}$ 为 -15.21, 可见由 I 阶段至 II 阶段 $\text{Lg } f_{\text{S}_2}$ 呈下降趋势。

2.7 成矿流体的 pH 值和 Eh 值

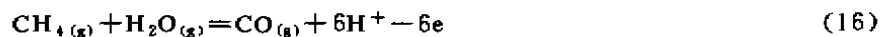
2.7.1 pH 值 成矿溶液属 $\text{CO}_2\text{--H}_2\text{O--NaCl}$ 体系, 因此成矿溶液的 pH 值主要受 CO_2 分压 (P_{CO_2}) 和 NaCl 浓度所控制。当成矿溶液盐度低于 20wt% 时, 溶液的 pH 值主要由碳酸的一级解离常数 PK_1 和 $\Sigma m_A/P_{\text{CO}_2}$ 来确定:

$$\text{pH} = \text{PK}_1 + \text{Lg } \Sigma m_A/P_{\text{CO}_2} \quad (14)$$

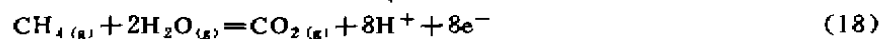
$$\Sigma m_A = m_{\text{HCO}_3^-} = m_{\text{K}^+} + m_{\text{Na}^+} + 2m_{\text{Ca}^{2+}} + 2m_{\text{Mg}^{2+}} - (m_{\text{F}^-} + m_{\text{Cl}^-} + 2m_{\text{SO}_4^{2-}}) \quad (15)$$

式中 PK_1 —碳酸一级解离常数, 不同温度下的 PK_1 可从文献 (Ohmoto, 1972) 查得, m_i —离子当量浓度, 将有关参数代入 (14) 式与 (15) 式可计算出成矿溶液的 pH 值 (表 2)。成矿溶液的 pH 值变化于 6.19~7.61, 由水的离解反应知 I、II 阶段中性水的 pH 值分别为 5.82 和 5.79 (H. C. Helgeson, 1969), 显然热液作用期, 成矿溶液呈弱碱性—碱性。

2.7.2 Eh 值 Eh 值可通过以下方程式定量计算:



$$\text{Eh}_1 = E_1^0 + 3.3 \times 10^{-5} T [\text{Lg } \frac{f_{\text{CO}}}{f_{\text{CH}_4}} - \text{Lg } f_{\text{H}_2\text{O}} - 6\text{pH}] \quad (17)$$



$$\text{Eh}_2 = E_2^0 + 2.48 \times 10^{-5} T [\text{Lg } \frac{f_{\text{CO}_2}}{f_{\text{CH}_4}} - 2\text{Lg } f_{\text{H}_2\text{O}} - 8\text{pH}] \quad (19)$$

$$\text{Eh} = \frac{1}{2} (\text{Eh}_1 + \text{Eh}_2) \quad (20)$$

式中 E_1^0 、 E_2^0 分别为式 (16) 与式 (18) 的标准电位, 可从文献 [1] 查得, 将有关参数代入上述方程式可计算出热液作用期成矿流体 Eh 值 (表 2)。含矿流体 Eh 变化于 -0.600~-0.986V, 说明成矿发生于还原环境。

2.8 含硫水溶原子团的活度 H_2S 、 HS^- 、 S^{2-} 、 HSO_4^- 及 SO_4^{2-} 等 5 种水溶原子团在地质上有意义的 f_{O_2} 和 pH 值范围内能稳定存在 (Kullerud, 1961)。上述含硫水溶原子团的活度可通过热力学计算获得, 其中 SO_4^{2-} 的活度可由其摩尔浓度 (表 2) 依据下列公式计算 (表 5):

$$\alpha_i = V_i \cdot m_i, \quad \text{Lg } V_i = -AZ_i^2 \sqrt{I} \quad (21)$$

$$I = \frac{1}{2} \Sigma m_i Z_i^2 \quad (22)$$

式中 V_i —活度系数, m_i —摩尔浓度, Z_i —离子电价, I —离子强度, A —温度常数。 H_2S 、 HS^- 、 S^{2-} 及 HSO_4^- 的活度由溶解类型间的平衡反应方程式计算:



$$\text{Lg } \alpha_{\text{H}_2\text{S}} = \text{Lg } K_{23} - 2\text{pH} + \text{Lg } \alpha_{\text{SO}_4^{2-}} - 2\text{Lg } f_{\text{O}_2} \quad (24)$$



$$\text{Lg } \alpha_{\text{HSO}_4^-} = \text{Lg } \alpha_{\text{SO}_4^{2-}} - \text{Lg } K_{25} - \text{pH} \quad (26)$$

表 5 成矿阶段热液中含硫组分的活度

Table 5 activity of sulfur-bearing components in hydrothermal solutions at ore-forming stage

矿床	含硫组分	活度 $a_i/(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$		$(a_i/\Sigma a_i) \times 100\%$	
		I	II	I	II
板 其	$\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$	1.89×10^{-2}	6.34×10^{-3}	50.97	8.02
	HSO_4^-	1.85×10^{-5}	1.18×10^{-4}	4.99×10^{-2}	0.15
	HS^-	1.54×10^{-2}	4.86×10^{-3}	41.51	6.14
	S^{2-}	2.23×10^{-6}	1.42×10^{-7}	6.01×10^{-3}	1.80×10^{-4}
	SO_4^{2-}	2.76×10^{-3}	6.78×10^{-2}	7.44	85.71
	Σ	3.71×10^{-2}	7.91×10^{-2}	100	100
丫 他	$\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$	7.26×10^{-3}	2.29×10^{-4}	85.41	1.17
	HSO_4^-	6.87×10^{-3}	4.67×10^{-6}	0.81	0.24
	HS^-	3.99×10^{-4}	1.24×10^{-4}	4.69	0.64
	S^{2-}	4×10^{-5}	2×10^{-6}	4.71×10^{-5}	1.03×10^{-6}
	SO_4^{2-}	7.72×10^{-4}	1.91×10^{-2}	9.08	97.95
	Σ	8.50×10^{-3}	1.95×10^{-2}	100	100
戈 塘	$\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$	2.13×10^{-2}		72.95	
	HSO_4^-	5.18×10^{-5}		0.18	
	HS^-	4.44×10^{-3}		15.21	
	S^{2-}	1.65×10^{-7}		5.65×10^{-4}	
	SO_4^{2-}	3.41×10^{-3}		11.68	
	Σ	2.92×10^{-2}		100	



$$\text{Lg} a_{\text{HS}} = \text{Lg} K_{27} + \text{Lg} a_{\text{H}_2\text{S}} + \text{pH} \quad (28)$$



$$\text{Lg} a_{\text{S}^{2-}} = \text{Lg} K_{29} + \text{Lg} a_{\text{HS}^-} + \text{pH} \quad (30)$$

将平衡常数 K_i (H. C. Helgeson, 1969; Naumov 等, 1974)、pH、 f_{S_2} 、 f_{O_2} 、 $a_{\text{SO}_4^{2-}}$ 代入上述各方程式, 可计算含硫水溶原子团活度及总硫活度 (表 5)。计算结果表明, 成矿热液中含硫组分以 H_2S 、 HS^- 及 SO_4^{2-} 为主, I 阶段含硫组分主要以 H_2S 、 HS^- 形式存在, II 阶段则主要以 SO_4^{2-} 形式存在, 由 I 阶段至 II 阶段总硫活度呈增加趋势。

3 金进入流体中的机理及其迁移形式

大量地质地球化学研究表明, 金常以某种络合物形式迁移, 在温度、 f_{O_2} 较高 (350°C — 400°C 以上) 酸性流体中, 金氯络合物占主导地位, 而在中—低温 (350°C — 150°C), 低 f_{O_2} 的碱性环境中, 金主要以硫络合物形式迁移 (Seward, 1973; Webster, 1987; Benedett 和 Bouleque, 1991)。金在热液中最主要的硫或氯的络合物有 $\text{Au}(\text{HS})_2^-$ 、 $\text{Au}_2(\text{HS})_2\text{S}^{2-}$ 、 AuS^- 、 AuCl_2^- 、 AuCl_4^- 等。

近年来, 许多学者通过实验研究认为, 金的硫砷络合物及硫锑络合物亦可能是金的重要

迁移形式^[9](Г. М. Ахмеджанов, 1988; Н. Н. Копилов, 1990; Griigor' yeva 和 L. S. Sukneva, 1981)。在碱性溶液中加入砷或锑的硫化物,金的溶解度随溶液中砷或锑含量的增加而成正比增长可达3个数量级。在含金热液中, $H_2(AuAs)S_3^0$ 、 $H_2AuSbS_3^0$ 、 $HAuSbS_3^-$ 、 $Au(AsS_3)^{2-}$ 、 $Au(AsS_2)^-$ 等络离子可以稳定存在。遗憾的是,由于缺乏这些络离子的热力学数据,目前尚无法对这些络离子在金迁移中的作用做定量估计和评价。黔西南微细粒浸染型金矿床中砷和锑的硫化物如毒砂、雄黄、辉锑矿等广泛发育且与金矿化密切共生或伴生,其矿物组合与一般浅成热液金矿床和现代含砷、锑热水沉积物比较接近。因此,金砷络合物或金锑络合物亦极有可能是黔西南微细粒浸染型金矿床中金的另一种重要迁移形式。

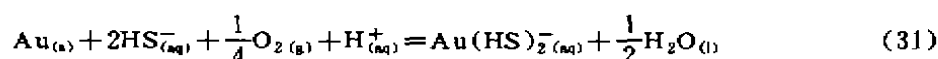
金的硫络合物、氯络合物、 Au^+ 及 Au^{3+} 的溶解度可用热力学方法加以定量计算。板其、丫他、戈塘金矿床热液中金的迁移形式计算结果见表6。计算采用的有关方程式如下:

表6 金络合物的计算溶解度

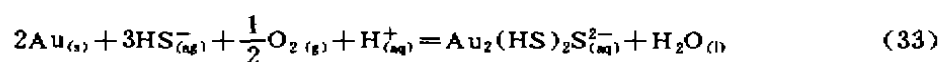
Table 6 Calculated solubilities of gold-complexes

矿床	成矿阶段	$lg\alpha(mol \cdot kg^{-1})$						
		Au^+	Au^{3+}	AuS^-	$AuCl_2^-$	$AuCl_4^-$	$Au_2(HS)_2S_2^{2-}$	$Au(HS)_2^-$
板其	I	-20.54	-63.23	-6.85	-45.46	-15.77	-6.77	-4.18
	II	-23.35	-68.83	-6.75	-53.28	-19.12	-9.07	-5.66
丫他	I	-19.16	-59.09	-8.23	-42.41	-14.72	-8.45	-5.98
	II	-22.47	-66.21	-7.63	-51.39	-18.61	-12.25	-7.98
戈塘	I	-19.97	-61.53	-7.42	-49.30	-17.76	-7.85	-4.76

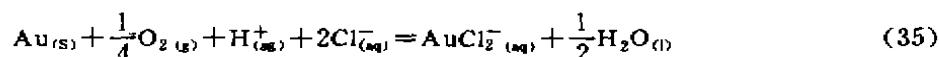
$\alpha_i/\Sigma\alpha \times 10^{-2}$						
Au^+	Au^{3+}	AuS^-	$AuCl_2^-$	$AuCl_4^-$	$Au_2(HS)_2S_2^{2-}$	$Au(HS)_2^-$
4.3×10^{-15}	8.9×10^{-59}	0.21	5.2×10^{-40}	2.6×10^{-19}	0.26	99.53
1.9×10^{-16}	6.3×10^{-62}	7.52	2.2×10^{-46}	3.2×10^{-12}	0.04	92.45
6.5×10^{-12}	7.7×10^{-52}	0.56	3.7×10^{-35}	2×10^{-7}	0.34	99.12
1.0×10^{-14}	1.8×10^{-57}	68.95	1.2×10^{-42}	7.2×10^{-10}	1.7×10^{-3}	30.80
6.1×10^{-14}	1.7×10^{-55}	0.22	2.9×10^{-43}	1.0×10^{-12}	8.1×10^{-2}	99.70



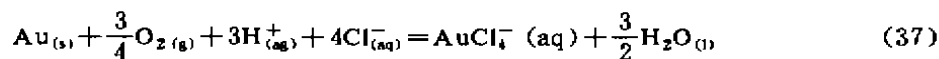
$$Lg\alpha_{Au(HS)_2^-} = LgK_{31} + 2Lg\alpha_{HS^-} + \frac{1}{4}Lg f_{O_2} - pH \quad (32)$$



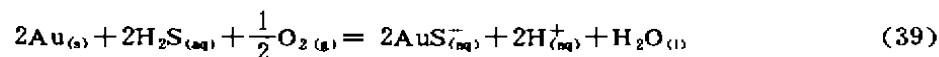
$$Lg\alpha_{Au_2(HS)_2S_2^{2-}} = LgK_{33} + 3Lg\alpha_{HS^-} + \frac{1}{2}Lg f_{O_2} - pH \quad (34)$$



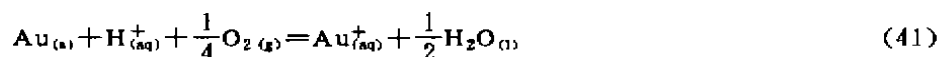
$$Lg\alpha_{AuCl_2^-} = LgK_{35} + 2Lg\alpha_{Cl^-} + \frac{1}{4}Lg f_{O_2} - pH \quad (36)$$



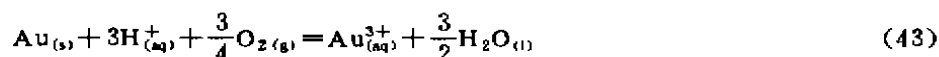
$$\text{Lg} \alpha_{\text{AuCl}_4^{-}} = \text{Lg} K_{37} + \frac{3}{4}\text{Lg} f_{\text{O}_2} - 3\text{pH} + 4\text{Lg} \alpha_{\text{Cl}^{-}} \quad (38)$$



$$\text{Lg} \alpha_{\text{AuS}^{-}} = \frac{1}{2}\text{Lg} K_{39} + \text{pH} + \text{Lg} \alpha_{\text{H}_2\text{S}} + \frac{1}{4}\text{Lg} f_{\text{O}_2} \quad (40)$$



$$\text{Lg} \alpha_{\text{Au}^{+}} = \text{Lg} K_{41} - \text{pH} + \frac{1}{4}\text{Lg} f_{\text{O}_2} \quad (42)$$



$$\text{Lg} \alpha_{\text{Au}^{3+}} = \text{Lg} K_{43} - 3\text{pH} + \frac{3}{4}\text{Lg} f_{\text{O}_2} \quad (44)$$

式中 $\text{Lg} K_i$ 及 $\text{Lg} \alpha_{\text{Cl}^{-}}$ 可通过热力学计算获得, 计算方法同前文。将有关参数代入上述各方程式即可计算出金络合物的活度。计算结果表明, ① I 阶段成矿热液中金主要以 $\text{Au}(\text{HS})_2^{-}$ 形式迁移, 其次以 AuS^{-} 形式迁移, $\text{Au}(\text{HS})_2^{-}$ 活度占金络合物总活度百分比达 99% 以上, 金的其他络合物在热液中的活度非常低; ② I 阶段成矿热液中以 AuS^{-} 形式搬运的金份额增大, 其他金矿床中其活度占金络合物总活度高达 68.95%, 显示从 I 阶段至 I 阶段金的迁移形式发生了变化; ③ 金的硫络合物和氯络合物的活度分别随还原硫 (H_2S 、 HS^{-}) 和氯活度增大而增加, 在相同的还原硫活度下, $\alpha_{\text{Au}(\text{HS})_2^{-}} \gg \alpha_{\text{Au}_2(\text{HS})_2\text{S}^{2-}}$, 对于恒定的氯离子活度, $\alpha_{\text{AuCl}_2^{-}} \gg \alpha_{\text{AuCl}_4^{-}}$ (图 2 及表 6)。

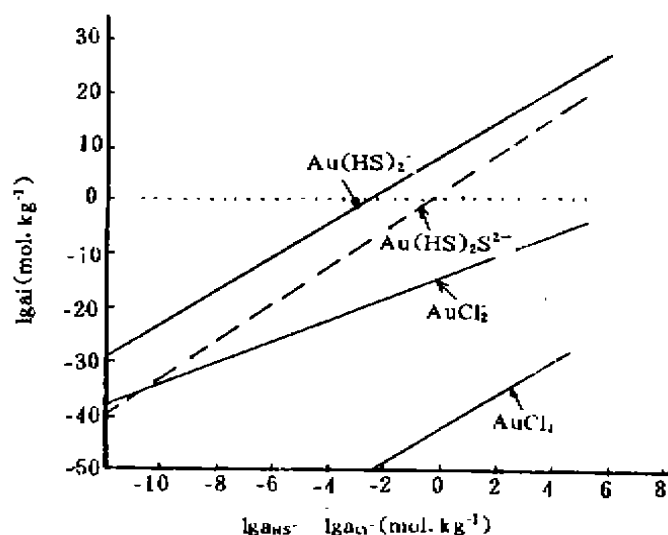
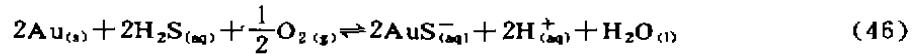
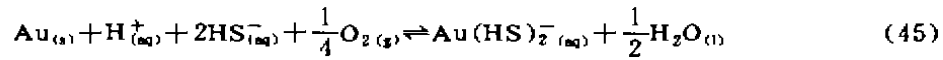


图 2 金络离子活度与 HS^{-} 、 Cl^{-} 活度之关系

Fig. 2 The relationship between Au-bearing ions activity with HS^{-} activity and Cl^{-} activity

($T=523\text{K}$, $\text{Lg} f_{\text{O}_2} = -37.29 \times 10^5 \text{Pa}$, $\text{pH}=7.00$)

鉴于黔西南微细粒浸染型金矿床岩石中的金主要以粒度极细小的(0.1—0.6 μm)单体自然金形式存在(刘永康,1992),并考虑到本区金矿床中金主要以 $\text{Au}(\text{HS})_2^-$ 及 AuS^- 形式迁移,其他金的络合物活度非常低,可以忽略不计,所以作者认为成矿流体在循环流过程中,岩石中的金主要通过以下途径进入成矿流体并以 $\text{Au}(\text{HS})_2^-$ 及 AuS^- 形式进行迁移:

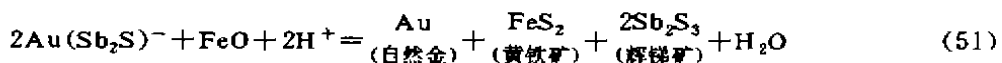
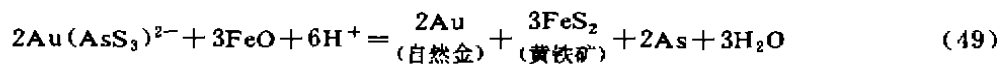
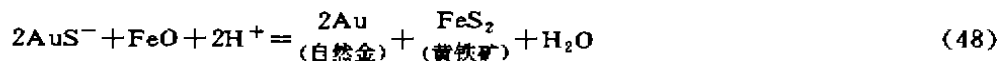
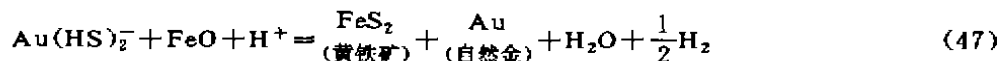


上述反应(45)、(46)在 I 阶段吉布斯自由能改变值分别为 -164829.70J 与 -10013.96J, II 阶段分别为 -152258.07J 与 -14239.35J, 说明在成矿条件下地层中的金可发生活化迁移。

4 金的沉淀与聚集

含矿流体运移至构造减压扩容带(断裂带或岩溶不整合面)时,其各项物理化学参数必将发生变化,促使金络合物分解,并发生沉淀聚集形成金矿化。

$\text{Au}(\text{HS})_2^-$ 及 AuS^- 的稳定性受温度、 f_{O_2} 、pH 值及还原硫活度制约比较明显(Seward, 1982; H. B. BILJOP, 1987)。温度、压力及还原硫活度的降低, f_{O_2} 的升高, pH 值在中性点附近的变化(酸化或碱化),均能使 $\text{Au}(\text{HS})_2^-$ 与 AuS^- 分解而造成金的沉淀富集。成矿物理化学条件研究表明,从 I 阶段至 II 阶段 f_{O_2} 均较低,且未呈升高趋势(表 4),说明 f_{O_2} 对本区金的沉淀影响不大。从 I 阶段至 II 阶段, pH 均显示弱碱性—碱性,且变化不明显,故 pH 值改变对金的沉淀贡献不是很大。而从 I 阶段到 II 阶段温度、压力及还原硫(H_2S 、 HS^-)活度降低幅度比较显著。因此可以认为,温度、压力及还原硫活度降低是金络合物分解、金沉淀聚集的重要因素。研究 I 阶段矿物共生组合及金在载金矿物中的分布可以发现,矿石中金的含量与矿石中砷黄铁矿和毒砂的含量密切相关,矿石的金品位随矿石中砷黄铁矿与毒砂含量的升高而变富。此外,II 阶段金矿化与雄黄化或辉锑矿化共生。鉴于随着温度压力下降,含矿流体中的对硫化物离子可与围岩中的活性铁反应发生硫化物化作用,而沉淀出黄铁矿、毒砂等硫化物,从而可降低含矿流体中还原硫活度,并促使金发生沉淀聚集^[10](A. H. Hofstra 等, 1991; N. F. Sphycher, 1989)。因此作者认为,本区金的沉淀聚集系在构造减压扩容带,含矿流体与围岩中铁的硫化物化作用造成的。这一地质地球化学过程可用化学方程式表示如下:



此外,含矿流体与冷的下渗大气降水混合作用也可造成金沉淀富集。

研究工作自始至终得到导师金景福教授悉心指导及胡瑞忠研究员的大力支持和帮助,作者在此表示衷心感谢。

主 要 参 考 文 献

- [1] 张景荣等,黔西南地区微细粒浸染型金矿床的层控地球化学,南京大学学报(自然科学),1993,29(2):284—286.
- [2] 张景荣等,扬子板块东南缘微细粒浸染型金矿床成矿热液演化体系初探,南京大学学报(自然科学),1994,(4).
- [3] Fournier. An empirical Na—K—Ca geothermometer for natural water. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1973, V37: 1225—1275.
- [4] F. M. Haynes and K. Schrijver. 沈建忠译. Labrador 地槽中部地区退变质期间铜再活化的流体包裹体证据,国外矿床地质,1991,(3):33—40.
- [5] 邵清涟,金矿找矿矿物学,武汉,中国地质大学出版社,1988.
- [6] 李文亢等,《中国金矿主要类型区域成矿条件文集》第6集,北京,地质出版社,1989.
- [7] 林传仙等,矿物及有关化合物热力学数据手册,北京,科学出版社,1985.
- [8] Robie. R. A. Thermodynamic properties of mineral and related substances at 298.15K and 1 bar pressure and higher temperature. *Geological Survey Bulletin*, 1978.
- [9] Grigor'yeva. T. A. and Sukneva. L. S. Effects of sulfur and arsenic sulfides on the solubility of gold. *Geochemistry International*, 1981, 18(5):153—158.
- [10] Spycher. N. F. and Reed. M. H. Evolution of a Broadlands-type epithermal ore fluid along alternative P-T paths; implications for the transport and deposition of base, precious, and volatile metals. *Econ. Geol.*, 1989, 84(2):328—359.

GEOCHEMISTRY OF FLUID INCLUSIONS IN MINERALS OF THE FINE-DISSEMINATED GOLD DEPOSITS IN SOUTHWESTERN GUIZHOU PROVINCE

Zhu Laimin

(Chengdu Institute of Technology, Chengdu 610059)

He Minyou

(Institute of Geochemistry, Academy Sinica, Guiyang 550002)

Abstract

In the use of the chemical methods of inclusions in mineral, the metallogenetic physico-chemical conditions and the migrating form of gold of the main gold deposits such as Banqi, Yata and Getang in Southwestern Guizhou province are calculated. And then, the precipitation-accumulation course of gold is discussed in this paper.

Key words fluid inclusions, geochemistry, gold migrating form, gold precipitation-accumulation