合肥工业大学

硕士学位论文

安徽铜陵狮子山矿田铜、金共生分离的热力学研究

姓名：褚平利

申请学位级别：硕士

专业：矿物学、岩石学、矿床学

指导教师：徐晓春

20100401

安徽铜陵狮子山矿田铜、金共生与分离的热力学研究

摘　要

狮子山矿田是安徽铜陵矿集区内最具代表性的大型铜金矿田，矿田内发育多种类型的铜矿床和金矿床。铜和金或各自独立产出或相互共生或伴生产出。铜矿化和金矿化无论在时间上和空间上均存在既共生又分离的现象。

本文在系统收集和全面总结狮子山矿田铜矿床和金矿床地质特征、流体包裹体研究资料的基础上，运用热力学理论计算了狮子山矿田成矿流体中铜和金主要迁移形式的溶解度，并讨论了铜、金沉淀与成矿流体物理化学参数之间的关系，以及引起物理化学条件变化的地质作用，获得了以下认识：

狮子山矿田成矿流体中铜和金均可以以硫和氯络合物形式迁移，铜、金在成矿热液中的迁移形式的变化与成矿热液所处的物理化学条件密切相关。矿田内铜矿床主要成矿阶段铜以 $CuCl^0$ 为主的氯络合物形式迁移，硫的络合物迁移作用较小。成矿流体中铜的卸载沉淀主要受温度、pH 值、氧逸度、Cl^-浓度等因素控制，与总硫浓度关系不明显。铜溶解度随着温度、氧逸度和 Cl^-浓度降低以及 pH 值的升高而降低。金矿床主要成矿阶段金主要以 $Au(HS)_2^-$硫络合物的形式迁移，金的氯络合物形式影响较小。成矿流体中金的浓度主要与温度、pH 值、氧逸度、总硫浓度有关，与 Cl^-浓度关系不密切。金溶解度随着温度、总硫浓度的降低而降低，随 pH 值的增加而增加，弱碱性时，金溶解度最大（pH ≈7）。

物理化学条件变化是导致铜、金共生与分离的重要机制之一。物理化学条件变化对铜、金共生与分离的影响体现在，来源于相同成矿流体中的铜、金由于其迁移形式、溶解度相异及其对物理化学条件的变化作出的响应不同，使得其沉淀在沉淀物种、时间和空间上均有所差异。从而导致矿田内的铜和金的共生与分离。

关键词：共生与分离；迁移形式；热力学理论；狮子山矿田；安徽铜陵

Thermodynamic study for the association and fractionation of copper and gold in Shizishan orefield, Tongling, Anhui Province

Abstract

Shizishan orefield is the most representative copper-gold orefield in Tongling ore cluster region, Anhui Province, and contains several types of copper deposits and gold deposits. Copper and gold exit separately or in paragenetic in the deposits. Copper mineralization and gold mineralization existed in association or fractionation either temporally or spatially.

Based on systematic collecting and comprehensivel summarizing of geological characteristics, and geochemical features of fluid inclusion of copper deposits and gold deposit, the solubility of Cu, Au transportation complexes species has been calculated according to obtained thermodynamic parameters. The relationship between precipitation of ore-forming elements and change of physicochemical conditions has been discussed, and the geological processes resulting in the change of physicochemical conditions of ore-forming fluid have also been discussed in the ore-forming fluids of Shishan orefield. The main conclusions are drawn as follows:

Complexes species of copper and gold in ore-forming hydrothermal fluids were both chlorine and sulfide in Shizishan orefield. The change of Cu and Au migration forms in the hydrothermal fluids was closely related to physicochemical conditions of ore-forming fluid. The dominant Cu complexes species were $CuCl^0$ and $CuCl_2$. The procipitation of Cu in ore-forming fluid was mainly controlled by temperature, pH, fO_2, the solubility of Cl^-, and was not obvious related to $\sum S$. The solubility of Cu decreased with decreasing temperature, fO_2 , Cl^- and increasing pH. The major Au complexes species were $Au(HS)_2^-$,and chlorine complexes species was not important. The solubility of Au was closely related to temperature, fO_2 , pH , $\sum S$, and not Cl^-. Au decreased with decreasing temperature, $\sum S$ and increasing pH. When the fluid was alkalescent (pH=7), the solubility of Au was lagest.

Changes of physicochemical conditions hold the key to the association and fractionation between copper and gold in ore-forming hydrothermal solutions. The great difference between copper and gold in soluble species and mineral solubility responded distinctly to physicochemical conditions and led to their precipitations at different period of mineralization and localities during hydrothermal evolution.

Key words: association and fractionation: migration form: thermodynamic theory;

Shizishan orefield; Tongling, Anhui Province

插图清单

图 2-1 铜陵矿集区大地构造位置图 8
图 2-2 安徽铜陵狮子山矿田内岩浆岩分布图 14
图 3-1 铜陵狮子山矿田矿床分布示意剖面图 15
图 3-2 朝山金矿床剖面地质图 16
图 3-3 包村金矿床平面地质图 17
图 3-4 鸡冠石矿床 25、27 线地质剖面略图 18
图 3-5 大团山铜矿床地质剖面 19
图 3-6 胡村铜矿床 36 线地质剖面图 20
图 3-7 东狮子山矿床地质剖面示意图 21
图 3-8 西狮子山矿床地质剖面示意图 22
图 3-9 冬瓜山矿床 58 线地质剖面图 23
图 5-1 200℃，$fO_2=10^{-36}\times10^5$Pa 金主要迁移形式 36
图 5-2 250℃，$fO_2=10^{-32}\times10^5$Pa 金主要迁移形式 36
图 5-3 300℃，$fO_2=10^{-32}\times10^5$Pa 金主要迁移形式 38
图 5-4 250℃，$fO_2=10^{-32}\times10^5$Pa 铜主要迁移形式 39
图 5-5 300℃，$fO_2=10^{-28}\times10^5$Pa 铜主要迁移形式 39
图 5-6 350℃，$fO_2=10^{-24}\times10^5$Pa 铜主要迁移形式 40
图 5-7 pH=7，铜、金溶解度与温度之间的关系 41
图 5-8 pH=9，铜、金溶解度与温度之间的关系 41
图 5-9 T=250℃,$fO_2=10^{-32}\times10^5$Pa，铜、金溶解度与 pH 值的关系 42
图 5-10 T=300℃,$fO_2=10^{-36}\times10^5$Pa，铜、金溶解度与 pH 值的关系 42
图 5-11 pH=5，铜、金溶解度与氧逸度的关系 43
图 5-12 pH=8，铜、金溶解度与氧逸度的关系 43
图 5-13 pH=5，T=250℃，铜、金溶解度与 Cl^- 浓度的关系 44
图 5-14 pH=7，T=300℃，铜、金溶解度与 Cl^- 浓度的关系 44
图 5-15 pH=5，T=250℃，铜、金溶解度与总硫浓度的关系 45
图 5-16 pH=8 T=300℃，铜、金溶解度与总硫浓度的关系 45

插表清单

表 1-1 论文实际工作量 6
表 4-1 铜陵狮子山矿田铜金矿床流体包裹体温度、盐度、密度、压力数据表 27
表 4-2 铜陵狮子山铜金矿田矿物（石英）包裹体气体成份分析结果及有关比值 29
表 4-3 铜陵狮子山铜金矿田矿物（石英）包裹体液相成分分析数据 30
表 4-4 铜陵狮子山矿田铜金矿床成矿流体的 pH、Eh 及 fO_2 数据表 33
表 5-1 铜的络合物反应方程式及平衡常数 35
表 5-2 金的络合物反应方程式及平衡常数 35
表 5-3 狮子山矿田成矿流体中铜溶解度 37
表 5-4 狮子山矿田成矿流体中金溶解度 38

独 创 性 声 明

本人声明所呈交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。据我所知，除了文中特别加以标志和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得__合肥工业大学__或其他教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示谢意。

学位论文作者签字:褚孝和 签字日期：2010年 4月 30日

学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解__合肥工业大学__有关保留、使用学位论文的规定，有权保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和磁盘，允许论文被查阅或借阅。本人授权__合肥工业大学__可以将学位论文的全部或部分论文内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编学位论文。

（保密的学位论文在解密后适用本授权书）

学位论文者签名:褚孝和 导师签名：徐胜春

签字日期：2010年 4月 30日 签字日期：2010年 4 月 30日

学位论文作者毕业后去向：

工作单位： 电话：

通讯地址： 邮编：

第一章 前言

安徽铜陵以铜都著称于世，铜矿的采冶历史悠久，可追溯至中国西周时期。该区矿产资源丰富，尤其是铜、金等多金属的成矿地质条件优越，找矿潜力巨大，很长时期内一直被列为国家重要的找矿靶区。狮子山矿田矿石储量巨大、矿床类型多样、空间分布特别、矿物组合复杂、成矿垂深较大，是铜陵地区乃至长江中下游成矿带中最具代表性和典型性的大型铜、金矿田。

1.1 研究现状

众多国内外著名地质专家和学者在铜陵地区及狮子山矿田开展了大量地质调查和科学研究工作，积累了丰富的地质资料，取得了重大的找矿成就，获得了丰硕的科学研究成果。

在构造地质学研究方面，明确了该区大地构造演化经历了基底形成-盖层发育-板内变形3个发展演化阶段；指出近东西向、南北向、北东向和北北东向几组基底构造，尤其是近东西向和北北东基底构造控矿作用明显；对深部构造也作了有意义的探索，发现了铜陵地区独特的深部构造环境（常印佛等，1991；翟裕生等，1992；李锦轶，2001）。

在区域地层和沉积岩研究方面，已建立起完整的地层柱，指出该区地层具有多组相似的岩石组合，反映了区内地层的岩相岩性从早到晚有明显的递变规律；对地层中的微量元素和成矿元素开展了初步的分析对比，确定了主要含矿层位，并对主要含矿地层层序进行了详细的划分和对比；对石炭纪地层的沉积环境和岩相古地理进行了较为深入的研究（安徽省地矿局321地质队，1995；储国正，2003）。

在区域岩浆岩研究方面，从岩石系列、岩浆岩成因机制、成岩年代、岩浆演化、岩浆岩与成矿的关系等方面均取得了许多成果和认识。

对于岩浆岩岩石系列，多数地质学家将其划归为扬子式花岗岩（谢家荣，1963）或同熔系列花岗岩（徐克勤等，1982；毛建仁等，1990；常印佛等，1991）。邢凤鸣等（1996）认为属高钾钙碱性系列。也有学者将其划分为橄榄玄粗质系列和高钾钙碱性系列（王强等，2003；吴才来等，2003）。

对于岩浆岩的成因机制，杨学明等（1988）和杜杨松等（1997）认为属古老下地壳深变质岩熔融形成的花岗岩质岩石。常印佛等（1991）认为其来源于上地幔的原生岩浆局部熔融。陈江峰等（1993）、邢凤鸣等（1996）、唐永成等（1998）、邓晋福等（2001）认为是由幔壳岩浆混合或幔源岩浆经过AFC过程形成的。张旗等（2001）认为是由古老的扬子下地壳熔融形成的。王强等（2003）认为铜陵地区 $SiO_2 \geq 55\%$ 的侵入岩很可能是由幔源岩浆与玄武质下地壳熔融形成的埃达克质岩浆混合形成的。狄永军等（2005）认为该区岩浆岩是幔源玄武岩岩浆、正长岩岩浆和花岗岩岩浆3端元岩浆混合形成的。高庆等（2006）认为其为壳幔岩浆混

合的产物，成岩物质起源于扬子下地壳与富集岩石圈地幔的部分熔融。显然，壳幔混源的观点得到了较多人的认可。

对于岩浆岩的成岩年龄，研究者们采用了不同的测试方法，但得到的结论较一致，即认为铜陵地区大规模岩浆作用发生在晚侏罗世-早白垩世（燕山晚期）（吴才来等，1996；王彦斌，2004；狄永军等，2005；杨小男等，2008；徐晓春等，2008）。

对于岩浆岩的侵位时序及演化，常印佛等（1991）研究认为属逆演化序列。储国正（2003）认为难分早晚。李进文（2004）研究认为，狮子山矿田岩浆岩的侵位时序由早到晚，为正常演化序列。徐晓春等（2008）认为，偏酸性的花岗闪长岩和偏基性岩的辉石二长闪长岩侵位较早，相对中性的石英二长闪长岩形成较晚。

对于侵入岩与成矿的关系，杜杨松等（1997）和邓晋福（2002）从岩浆岩岩石包体和成矿流体等不同角度进行了研究，认为岩浆提供了大部分的成矿物质。秦新龙（2002）通过对花岗闪长岩中的角闪石堆晶的研究，证实了燕山期侵入岩在原始岩浆中已含有一定数量的 Cu、S 和 F 等成矿物质。Xu et al(2006)、陆三明（2007）根据稀土元素地球化学和同位素地球化学研究认为岩浆作用是矿田矿床形成的主导控制因素，岩浆热液携带及其交代已固结岩浆岩石淋滤富集成矿元素并成矿。

在矿床研究方面，在矿床成因、成矿地质背景、成矿物质来源、成矿作用机制及成矿时代等方面取得了丰硕的成果。

对于铜陵矿集区的矿床成因问题，长期存在争议。郭宗山（1957）、郭文魁(1957, 1963)研究认为，是与花岗岩有关的矽卡岩-热液矿床。孟宪民(1963)提出了同生成因观点；徐克勤等（1978）提出海相沉积叠加中生代岩浆热液改造的观点；王道华等(1987)则提出了海底喷流沉积成因观点。常印佛等(1983, 1991）发现这些层状矿体尽管有同生矿床的某些特征，但总是出现于中生代花岗岩体周围，而且与矽卡岩-斑岩矿体密切共生，因而建议为层控矽卡岩型矿床。Pan et al（1999）则提出了“carbonate-hosted replacement”矿床成因模式。大部分学者认为，包括铜陵矿集区及狮子山矿田在内的中国东部中生代大规模成矿作用是燕山期岩浆活动的产物（常印佛等，1991；翟裕生等，1992，1995，1996；唐永成等，1998；邢凤鸣等，1999；Xu et al，2001；邓晋福等，2002；王元龙等，2004；毛景文等，2005；徐晓春等，2008）。与此同时，也有很多学者赞成海西期海底喷流沉积叠加燕山期的岩浆热液改造的成因观点（富士谷等，1977；顾连兴等，1986；岳文浙等，1993；王文斌等，1994；胡欢等，2001；王训诚等，2002，2007；肖新建等，2002；曾普胜等，2002；陆建军，2003；杨竹森等，2004；李学军，2006；Gu et al，2007）。

对于矿床及相关岩浆岩形成的大地构造背景，近年来更多的学者认为是受

控于陆内造山、地幔上隆、玄武岩浆底侵及拆沉作用（张旗等，2001；王强等，2003；吕庆田等，2004；狄永军等，2005）；还有人强调了大别山演化或大别山前陆环境对铜陵地区成岩成矿构造背景的重要制约作用（董树文等，1993；侯增谦，2004；李曙光等，1998）但也有学者坚持认为太平洋板块俯冲对安徽地区铜、金矿床的成矿起到了控制作用（Li *et al.*, 2000; 朱光等，2003；汪洋等，2004；Sun *et al.*, 2007;杨晓勇，2008；谢建成 2008）。

关于成矿物质来源及成矿作用机制，黄许陈等（1994）、王训成等（2000）、储国正（2003）、田世洪等（2004）研究认为铜、金等金属有岩浆和地层两个来源，但以前者为主；硫来源于地层、岩浆热液和地下水热液；含矿流体的来源早期以岩浆热液为主，晚期有地层水的加入。肖新建（2002）发现东狮子山隐爆角砾岩型和西狮子山矽卡岩型矿床的成矿流体为高温、高盐度流体，均来源于岩浆热液，并且流体的沸腾对成矿起到了重要作用。陆建军等（2003）通过对铜陵冬瓜山铜矿床层状铜矿体中的黄铜矿铜同位素分析，发现铜来自燕山期花岗质岩浆系统，但也认为矿石中的硫可能部分为同生沉积。徐兆文等（2005）通过对冬瓜山矿床石英闪长斑岩中的石英斑晶和矽卡岩矿物中的流体包裹体显微测温及氢氧同位素研究认为，早期矽卡岩的形成可能涉及高温岩浆流体过程。李进文（2006）、徐晓春等（2008）通过狮子山铜、金矿田矿床地球化学研究认为成矿流体源自岩浆流体，经历了从高温、高盐度向中温、中低盐度的持续演化过程，在演化过程中有一定比例的大气降水或地下水的参与，降温、减压、流体沸腾是导致流体中巨量铜、金元素卸载的主要因素。

关于矿床的成矿时代，由于矿床同位素地质年龄测试方法尝试结果各异而争议也依然存在。顾连兴（1986）测定了新桥块状硫化物矿石的 U-Pb 法同位素年龄为 321Ma，与含矿地层中上石炭统地层的沉积年龄相当；谢华光等（1995）也获得铜陵新桥矿床层状矿体的 Rb-Sr 等时线年龄为（313.2 ±32.7）Ma；徐文艺等（2004）对采自峙门口块状硫化物矿床中的黄铁矿样品进行了 Re-Os 同位素测年，得出 Re-Os 同位素等时线年龄为（303±33）Ma，因而认为矿床主要由海西期沉积成矿作用组成；杨刚等（2004）对铜陵老鸦岭矿床中含钼黑色页岩进行 Re-Os 同位素（ICP-MS）定年，测得等时线年龄为 234.2±7.3 Ma，认为老鸦岭钼矿床是同生沉积型矿床，与燕山期岩浆活动无关。王彦斌等（2004）用 Rb-Sr 等时线法测得新桥铜金矿床黄铁矿的同位素年龄为 112.6±7.8Ma，显示矿床主成矿期为燕山晚期。毛景文（2004）、梅燕雄等（2005）测出大团山铜矿床的辉钼矿模式年龄平均为 139.3±2.6Ma，等时线年龄为 139.1±2.7 Ma，即形成于燕山期，暗示了燕山期成矿的重要性，同时认为长江中下游地区铜、金矿床为中生代第二期大规模成矿作用的产物。陆三明（2007）对铜陵狮子山矿田矽卡岩型和硫化物型矿石中辉钼矿进行了 Re-Os 年龄测定，得到模式年龄为 139.1Ma 和 139.4Ma，与矿田岩浆岩的成岩年龄接近，显示成矿作用与岩浆

作用密切的成因联系。总之，不同学者所测得的同位素地质年龄存在巨大差异，有关海西期海底喷流沉积的证据是否成立，对成矿作用的贡献有多大，仍然是学者们争论的焦点。

在矽卡岩研究方面，吴言昌等（1992）提出了浆矽卡岩的概念，对层矽卡岩也有了进一步的认识，并提出了广义矽卡岩体系及相应的矿床（化）类型组合，对矽卡岩划分出4种成因类型（吴言昌等，1996）。赵斌等（1999）通过研究钙质矽卡岩发现，石榴子石具有不同的稀土元素配分曲线型式。徐晓春等（2008）通过研究发现狮子山矿田铜金矿田石榴子石亦具有富集LREE的直线型和折线型两种模式，并从稀土元素地球化学特征方面证实了狮子山矿田浆矽卡岩的存在。

1.2 选题依据、研究意义及创新点

1.2.1 选题依据

数十年来，长江中下游铁-铜-金多金属成矿带的找矿勘查和矿床学研究不仅显著增加了该区的地质矿产储量，而且获得了大量创新性理论成果，引起了国内外地质学家的广泛重视，而成矿带中的铜陵矿集区及狮子山矿田因其突出的成矿规模和成矿特色更是备受关注。尽管如此，目前对于铜陵矿集区狮子山矿田成矿作用和流体成矿系统演化的观点仍不尽一致，尤其是对不同类型矿床的分布规律、成矿分带和成矿元素分布规律认识不足，对矿田内铜和金或共生、或分离的成因机制和制约因素仍不甚明确，影响了对成矿作用过程和矿质富集沉淀的主导控制因素的认识，因而也影响了矿区深部和外围成矿预测和找矿勘探工作的开展。

狮子山矿田成矿规模大、多类型矿床聚集，尤为突出的成矿特色是，矿田内的铜矿与金矿或共生、或伴生、或独立产出，金和铜无论在时间上还是在空间上均显示出时分时合的分布特征，但总体上铜主要形成于矿化早阶段、多产于矿田深部，金主要形成于矿化晚阶段、多产于矿田浅部，显示出明显的成矿分带性，而且在部分矿体周围Cu、Mo、Au、Bi、Pb、Zn等成矿元素多形成包裹矿体的原生晕。而且前人坚实的研究基础和丰硕的研究成果对丰富成矿理论和促进找矿实践均已做出了重要贡献，也为在该区进一步开展矿床学研究创造了有利条件。因此，狮子山铜金矿田是研究成矿分带和成矿元素分布规律及其形成机制的理想地区。

为此，本论文拟选择安徽铜陵狮子山铜金矿田开展铜金共生分离机制研究。通过对矿田内主要控矿构造、相关岩体和赋矿地层特征的分析和总结，收集前人对矿田铜、金矿床不同成矿阶段流体包裹体研究成果，查明成矿流体的性质和组成特征及成矿物理化学条件的时空演化；分析成矿流体组成尤其是其中的矿化剂类型和浓度变化、成矿物理化学条件变化等与成矿金属元素分布和组合的关系，探寻流体混合、沸腾等成矿金属元素沉淀的关键地质事件，确定成矿分带和成矿元素组合与成矿流体演化的关系；通过热力学理论计算探讨铜金迁移、分离和沉

淀的热力学能量制约，总结热液流体中铜金共生/分离机制，并对照矿床类型、成矿分带和成矿元素分布，揭示热液流体富集沉淀成矿的主导控制因素，为矿区及其深部和外围找矿提供线索和依据。

1.2.2 研究意义

基于把成矿元素共生/分离机制与成矿地质背景、成矿流体演化及成矿物理化学条件等有机地联系起来的研究思路，选择安徽铜陵狮子山矿田几个典型矿床为实例，在分析和总结宏观地质背景对成矿控制的基础上，以成矿流体演化为主线，了解成矿流体中的矿化剂类型，揭示成矿流体物理化学条件对矿质沉淀的影响，分析热液流体活化迁移、分离、富集和沉淀矿质的过程，查明热液流体中铜金共生分离机制，揭示成矿分带和成矿元素分布规律及其主导控制因素，丰富热液成矿理论，为在该区开展深部和外围矿床的预测和勘查工作提供新的信息，也为其它相关热液矿床的研究和找矿提供新的思路。

1.2.3 创新点

元素共生组合和成矿分带是矿床学和矿床地球化学的重要研究内容，其成果已在找矿勘探和地球化学勘查中得到广泛应用。而元素共生组合和成矿分带则是成矿元素共生分离的具体表现。本论文的创新点就是在分析和总结宏观地质背景对成矿控制的基础上，以成矿流体演化为主线，重视热液成矿作用过程的研究，把成矿物质活化迁移、分异富集和沉淀成矿的整个过程与区域地质背景、成矿流体演化和成矿物理化学条件变化等有机地联系起来开展研究，探寻成矿金属元素沉淀的关键地质事件，确定成矿元素在成矿流体中的存在形式、活化迁移条件及沉淀富集过程的共性及差异，查明热液流体中铜金共生/分离机制，揭示成矿分带和成矿元素分布规律及其主导控制因素。

1.3 研究内容及思路

热液成矿作用研究不仅要揭示地球动力学背景、构造演化、地质作用等与热液成矿作用的相互关系和时空规律，查明热液矿床成矿地质特征、成矿时代和成矿物质来源，而且要探索热液成矿流体的时空演化、热液成矿作用过程，尤其是矿体浅部就位机制，确定矿床成因类型、矿床分带特征和成矿元素分布规律，进而提出成矿理论模型和实际找矿方向。在热液成矿作用过程中，含矿流体常常形成不同的矿石类型在空间上依次产出，相应地导致不同矿石组合的带状分布及成矿元素在空间上的规律分布。热液矿床成矿分带和成矿元素空间分布既受区域构造、地质作用和赋矿围岩等地质因素的制约，也受成矿流体组成和性质及其演化的影响，还受成矿物理化学条件的控制。而揭示成矿元素共生/分离机制，有利于了解成矿金属元素在热液流体中的存在状态和迁移规律，揭示热液流体活化迁移、

分离、富集和沉淀矿质的热液成矿作用过程，认识热液矿床成矿分带和成矿元素空间分布规律及其主导控制因素，明确找矿方向和找矿方法，特别是对进一步明确已知矿区或矿田内不同类型矿床的成因联系、促进已知矿田内矿体空间分布和元素组合规律的认识、扩大矿区深部和外围找矿的实际工作，都有着重要的理论和现实意义。

1.4 实际工作量

学位论文工作依托国家自然科学基金项目《安徽铜陵狮子山矿田铜、金共生/分离机制研究》（40972063），选择铜陵矿集区狮子山矿田开展工作，进行矿田内主要铜、金矿床成矿流体中铜、金共生/分离关系的研究。笔者主要从矿田内成矿流体中铜、金的迁移形式和沉淀的热力学控制因素为出发点，通过铜、金在成矿流体中迁移形式的不同以及其沉淀过程中对物理化学条件的响应不同，确定狮子山矿田铜、金共生/分离的机制。

论文工作开始于 2008 年 2 月，在论文的准备和写作的过程中，笔者尽可能收集和阅读了铜陵矿集区以往大量的研究成果，详细了解狮子山矿田内铜、金矿床的基本地质概况，结合野外综合地质研究工作，采集相关的样品进行测试分析，在此基础上，通过理论分析和综合研究攥写论文。论文实际工作量如表 1-1。

表 1-1 论文实际工作量

序号	项目	单位	数量
1	文献查阅	篇	230
2	矿区地质考察	次	3
3	岩、矿标本采集	件	85
4	流体包裹体成分分析	件	10

第二章 区域地质背景及矿田地质特征

铜陵矿集区是长江中下游成矿带中段的大型铜金矿集区，其矿产资源开发在安徽省经济建设中占有重要地位。区内良好的地质研究基础有益于找矿勘探和科学研究工作进行更深层次的探索。狮子山矿田是铜陵矿集区内储量最大、研究程度最高的铜、金矿田。

2.1 区域地质背景

2.1.1 区域地层

铜陵矿集区地层发育较为完整，除缺失中、下泥盆统外，从志留系至第四系地层出露基本齐全。区内志留系主要为深海-浅海相砂岩和页岩；泥盆系上统五通组为内陆盆地相砂岩、细砂岩和粉砂岩；二叠系至下三叠统上部，除下二叠统栖霞组下部及上二叠统龙潭组为海陆交互相含煤砂页岩外，其余都为海相硅质岩、灰岩和泥质灰岩等；中三叠统下部东马鞍山组主要为泻湖相含石膏白云岩和白云质灰岩夹灰岩等；中三叠统中部月山组至第三系大通组，均为陆相粉砂质页岩、细砂岩、砂岩、砾岩。

根据岩性组成特点，本区地层可分为两套地层系统：第一套地层系统主要为早志留世一中三叠世的海相碳酸盐岩和碎屑岩沉积，夹有海陆交互相和少量陆相沉积，构成了区内沉积盖层；第二套地层主要由中三叠世至第四纪陆相碎屑岩夹火山碎屑岩系组成，为板内变形阶段的产物。

矿集区中的主要赋矿层位有 6 个，分别为石炭系黄龙组、船山组（$C_{2+3}c+h$）、下二叠统栖霞组（P_1q）、上二叠统大隆组（P_2d）、下三叠统阴坑组、和龙山组、南陵湖组（T_1y、T_1h、T_1n）。最主要的赋矿层位是石炭系及三叠系地层（储国正，2003）。

2.1.2 区域构造

铜陵矿集区大地构造上处于扬子板块北缘和华北板块的结合部位，属大别造山带前陆盆地中的次级隆起区（图 2-1）。

铜陵矿集区大地构造演化经历了基底形成-盖层发育-板内变形 3 个发展演化阶段，分别为前震旦纪基底形成阶段、震旦纪-早三叠世稳定的盖层发育阶段、中-晚三叠世至新生代碰撞造山及造山后板内变形阶段。铜陵矿集区横跨在江南型和江北型两个性质不同的基底之上，受到华南板块的碰撞作用及古太平洋板块和印度板块联合制约的板内构造-岩浆活动影响，从而形成了区内复杂的网格状构造系统。这个系统主要分为 2 个层次：一是基底断裂；二是盖层构造（常印佛等，1991；翟裕生等，1992；李锦轶，2001）。宏观上，区内近东西向和南北向基底构造及其与盖层构造的交汇部位控制着成岩成矿作用，尤其是与成

矿关系极为明显。矿集区内几个较大的铜金矿床或矿田如铜官山、新桥、狮子山均位于格子构造交汇点及其附近。

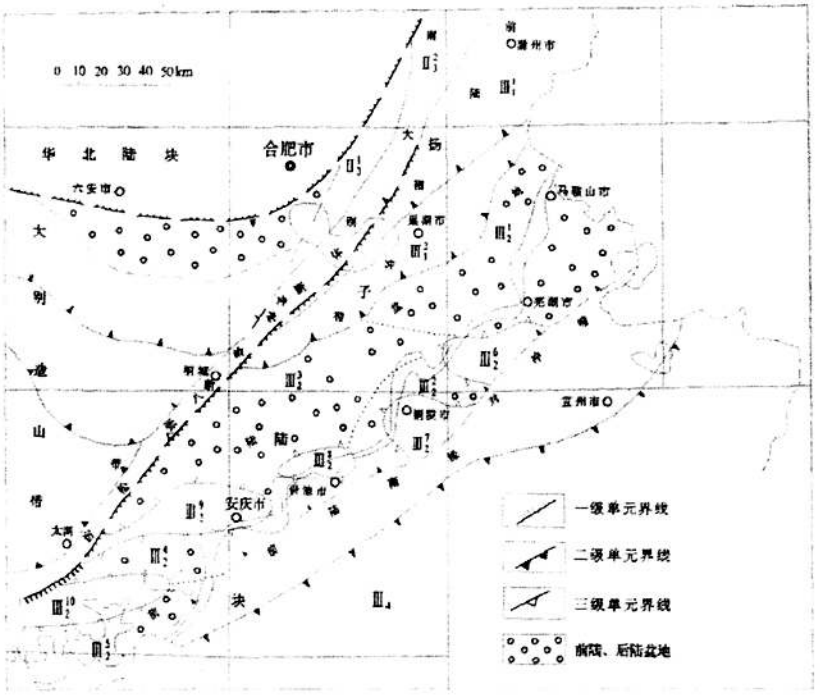


图 2-1 铜陵矿集区大地构造位置图（据唐永成等，1998）

II_3^1-太湖冲断体；II_3^2-宿松-张八岭冲断体；III_1^1-滁州褶冲体；III_1^2-巢湖冲褶体；III_2^1-宁芜坳陷；III_2^2-繁昌坳陷；III_2^3-庐枞坳陷；III_2^4-怀宁坳陷；III_2^5-望江坳陷；III_2^6-荻港隆起；III_2^7-铜陵隆起；III_2^8-江口隆起；III_2^9-月山隆起；III_2^{10}-凉亭隆起；III_3-狸头桥对冲体；III_4-贵池对冲体。

2.1.3 区域岩浆岩

铜陵地区地表出露的侵入岩体约有 70 多个，多呈中-浅成相的小岩株、岩墙或岩枝产出，出露面积 1～11km^2 不等。岩体大多数分布于东西向展布的铜陵－南陵深断裂控制的岩浆成矿带之上（常印佛等，1991；吴才来等，2003）。区内岩浆岩是伴随燕山期多次构造运动而出现的岩浆活动产物，区内主要侵入岩体时代较为接近，集中于晚侏罗世-早白垩纪。区内岩浆岩剥蚀程度较浅，类型主要为花石英（二长）闪长岩、花岗闪长岩和辉石（二长）闪长岩等，以石英（二长）闪长岩-花岗闪长岩为主，岩石系列主要为钙碱性系列。侵入岩的 SiO_2 变化于 47.09~77.18%，从基性岩到酸性岩皆有发育，全碱含量中等。稀土总量总体上由偏基性岩至偏酸性岩逐渐减小。岩浆侵入活动是铜陵地区铜、金矿床成矿的主要控矿因素，对成矿起了主导作用（常印佛等，1991；唐永成等，1998）。

2.2 矿田地质特征

狮子山矿田位于铜陵市区东 7km 处，是铜陵矿集区储量最大的铜、金矿田。构造上位于铜陵市-沙滩角东西向断裂构造岩浆岩带与北东向顺安复向斜中的青山次级背斜交汇部位，矿化主要发育于青山次级背斜北段核部及其南东翼。卷入北东向褶皱的地层为上泥盆统五通组-中三叠统，岩性以泥质页岩、碳酸盐岩、硅质岩及砂页岩为主。矿田内侵入岩发育，多呈岩墙和岩枝产出，岩性主要为石英（二长）闪长岩、花岗闪长岩和辉石（二长）闪长岩（储国正，2003）。

2.2.1 地层

矿田除部分地段为第四系冲积和坡积物覆盖外，出露的主要为三叠系中下统地层，包括三叠系下统的殷坑组（T_1y）、和龙山组（T_1h）、南陵湖组（T_1n）和三叠系中统东马鞍山组（T_2d）。钻孔揭露的地层还有泥盆系上统五通组（D_3w）、中上统黄龙组和船山组（C_{2+3} $h+c$）、二叠系下统栖霞组（P_1q）、孤峰组（P_1g）和上统龙潭组（P_2l）、大隆组（P_2d）。根据前人资料（321 地质队，1995）主要地层及其岩性如下：

三叠系中统东马鞍山组（T_2d）：下段为浅灰、灰白色中厚层含石膏假晶微晶白云岩、白云质灰岩夹肉红色角砾状灰岩；上段为浅灰黄、浅灰红色膏溶角砾状白云岩，与白云质微晶灰岩、微晶白云岩呈互为消长。

三叠系下统南陵湖组（T_1n）：下部为青灰色薄～中厚层微晶灰岩，底部为紫红色瘤状灰岩，上部为青灰色中厚层致密灰岩夹薄层皱状灰岩。

三叠系下统和龙山组（T_1h）：下段为黄绿色钙质、泥质页岩，青灰色条带状石灰岩夹薄层状石灰岩，微层理发育。变质后为硅质角岩夹薄层状大理岩或矽卡岩。上段上部为灰黄褐色钙质页岩与青灰色条带状石灰岩互层，呈宽条带状构造；下部灰色薄～中厚层状石灰岩夹钙质泥质页岩。变质后，上部为角岩与大理岩互层；下部为白、灰白色薄～中厚层状大理岩夹角岩，有时亦呈互层状出现。本组地层出露于矿田边部，变质较浅，为大理岩或大理岩化灰岩。

三叠系下统殷坑组（T_1y）：下部青灰色薄层状泥质石灰岩，黄褐色钙质页岩夹薄～中厚层状石灰岩或石灰岩透镜体。上部为灰褐、黄褐色钙质页岩夹薄～中厚层状石灰岩，局部为石灰岩夹页岩。顶部为灰色厚～巨厚层状石灰岩。变质后下部为灰褐～棕灰色透辉石黑云母硅质角岩夹大理岩或矽卡岩；上部常为透灰石硅质角岩夹白色薄～中厚层状大理岩，部分为大理岩与角岩呈不等厚互层；顶部为白色厚层状大理岩，强变质地段为厚层状或块状石榴子石矽卡岩。本组是狮子山矿田内主要成矿层位之一，大团山铜矿床主矿体即赋存于本组底部。

二叠系上统大隆组（P_2d）：下部以灰黑色硅质页岩、黑色燧石层为主，夹炭质泥质页岩和石灰岩透镜体。上部为灰黄色硅质泥质页岩、泥质灰岩和黑色

硅质页岩，局部夹黑色燧石层及泥质石灰岩透镜体。变质后，中、上部为灰白～深灰色透辉石硅质角岩、长英质角岩、硅质角岩，夹硅质角岩，夹透闪石化硅质大理岩。底部为浅灰～深灰色薄～中厚层状大理岩夹硅质角岩或矽卡岩夹角岩。本组在区内是主要成矿层位，常形成工业铜矿体，如老鸦岭铜矿床主矿体和大团山矿床的部分次要矿体。在冬瓜山矿床亦见有零星铜矿体。距本组顶界0～15m，有一层位稳定的含钼层，厚度一般3.1～8.77m。

二叠系上统龙潭组（P_2l）：下部为灰褐～黑色炭质页岩夹含黄铁矿结核的粘土页岩。底部常为含砾石的粘土岩。中部为浅灰、黄褐色细～中粒长石英砂岩、铁质细砂岩、粉砂岩和粉砂质页岩。上部为灰～灰黑色炭质页岩、粘土页岩夹粉砂岩及粉砂质页岩。含薄煤层1～3层。本组厚40～87m。变质后为浅灰黄、灰白色红柱石角岩、空晶石角岩。在岩体边部，局部变质为矽卡岩，偶见零星铜矿体。

二叠系下统孤峰组（P_1g）：下部为灰黄、紫灰色钙质硅质页岩及含锰页岩，含少量的菱锰矿和磷结核；底部为一薄层含卵砾的粘土岩。上部为灰黑、黑色燧石层、硅质页岩夹薄层状硅质石灰岩。

二叠系下统栖霞组（P_1q）：下部为深灰、灰黑色中厚～厚层状含沥青质石灰岩。变质后为灰～深灰色厚层状大理岩或矽卡岩。冬瓜山铜矿床主矿体的顶界，局部上跨至本层。在与石英闪长岩岩体的接触带上，常见零星矿体。上部包括燧石石灰岩及上、下硅质层。主要岩性特征为灰～灰黑色中厚层～厚层状含燧石结核（或燧石条带）石灰岩夹炭质、泥质石灰岩。变质后为灰～深灰色中厚～厚层状含燧石结核大理岩；上、下硅质层多变质成灰白、青灰色硅质岩夹硅质大理岩或矽卡岩，并常具铜矿化，局部富集成零星铜矿体。

中上统黄龙组和船山组（$C_{2+3}h+c$）：下部为浅灰、灰色粗晶石灰岩及暗灰色厚层白云岩。底部有一层3～15cm灰褐～棕灰色石英细砾岩，砾石由乳白色石英组成。中部为浅灰～深灰色中厚～厚层状石灰岩。上部为灰白～浅灰、灰色厚层状石灰岩和深灰色具球状构造的石灰岩。变质后，下部为灰白色中厚层状白云质大理岩及白云石大理岩，变质强烈时为镁质矽卡岩；中、上部常为浅灰～灰白色厚层状、糖粒状大理岩；顶部常见保留球状构造的大理岩，变质强烈地段为钙质矽卡岩。本层为冬瓜山铜矿床主矿体的赋存层位。

泥盆系上统五通组（D_3w）：下段以灰白色、褐黄色厚层石英砂岩为主，夹少量页岩和粉砂岩；上段以杂色砂质页岩泥岩、粉砂岩为特征，中夹细砂岩，局部夹劣质煤和赤铁矿层。

据储国正（2003）研究，矿田内各层位都含有一定的成矿元素，一般而言，Cu主要赋存于$C_{2+3}h+c$、T_1h、T_1y、P_2d、T_1n和P_1q中；Au、Ag除伴生外，主要在浅部的T_2d、T_1h、T_1n中赋存；S主要赋存在$C_{2+3}h+c$、T_1h、T_1y、P_2d、T_1n中，这主要与硫的原始沉积矿胚层有关；Mo主要集中分布在P_2d中，少量

分布在 T_1y 中。

矿田地层特征显示上泥盆统顶部至中三叠统具有赋矿层位多、不同岩性组合面多、封闭条件好的特殊环境。矿田内的矿体往往赋存于碎屑岩与碳酸盐岩的过渡部位，因而造成了“多层楼”矿床空间分布特点。这些不同的地层层位都具备有利于形成矽卡岩的岩石化学成分和岩层剖面结构。如薄层条带状灰岩+中厚层灰岩（T_1n），钙泥质页岩和薄层灰岩（T_1y），条带状灰岩（T_1h），硅质岩+硅质灰岩（P_2d），长石石英砂岩（P_2l），硅质岩+灰岩（P_1q），石英砂岩、砂页岩（D_3w）+白云质灰岩（$C_{2+3}h$），等等。这些岩层或岩层组合的构造性质和力学性质也不尽相同。因此，在构造变动中，易产生层间滑动，形成层间滑脱带，为后期的热液的流通和聚集提供了通道和场所。因而产于不同地层层位中的层状矽卡岩矿床，或者在侵入岩体引起的高级热变质条件下，以建造水为主要介质，岩层内或层间不同化学组份之间等化学位双交代作用形成反应交代矽卡岩后，又承受了主要与岩浆活动有关的热液成矿作用而形成；或者是含矿建造矽卡岩溶液，沿层间构造与灰岩、白云质灰岩以及白云岩发生水/岩反应而生成（储国正，2003）。

2.2.2 构造

（1）褶皱

矿田内主要褶皱为青山背斜，为铜陵地区印支期北东向褶皱（顺安复向斜）的组成部分，卷入的地层为上泥盆统五通组至中下三叠统，其特点是平面轴线呈 S 状，剖面枢纽呈波状起伏，立体轴面呈“麻花状”。在矿田范围内背斜核部呈不对称的“双峰”，其南东翼产状较缓、北西翼较陡，矿化主要发育于南东翼近轴部。

在区内还发育一些小型褶皱组：

北东向褶皱：发育于青山背斜轴部或南东翼，多以成组，并相互平行分布，其轴向与青山背斜轴向基本一致，轴面倾向不定，延长数十米～500m 以上，多数由于岩体侵入而不同程度地破坏其形迹，其中西狮子山小背斜构造为控矿因素之一。

近东西向褶皱：主要分布于青山背斜轴部附近，由单个或几个大致平行排列的小褶皱组成的褶皱组，规模较小，单个褶皱延伸一般 40～50m，幅度平缓，倾角中等。其中以冬瓜山褶皱组最大，单个褶皱延伸均小于 100m，但总的延长可达 300m。

近南北向褶皱：呈北北东、北北西及南北走向，延伸长度一般 20～100m，轴面较陡，其中白芒山背斜是东狮子山铜矿床的控矿因素之一。

（2）断裂

矿田内成矿前断裂主要有近南北向、东西向、北东向和北西向四组，组成

本矿田特有的网格状构造系统，控制着矿田的岩浆活动和成矿作用。

近南北向断裂带：包括包村后山断裂带和胡村后山断裂带，断裂向南东倾斜，延长 750～850m，延深-800～-1000m 以下，控制着石英闪长岩体的侵位。

近东西向断裂带：包括曹山-冬瓜山断裂带和鸡冠山断裂，东西延长 800～1500m，前者略向南倾，延深-400m；后者向南陡倾，延深较大。

北东向断裂带：即青山脚-东狮子山角砾岩带，位于青山背斜南东翼近轴部，呈北东走向，向南东倾斜，倾角大于 75°，延长达 1400m，宽 80～250m 不等。据钻孔揭露，延深可达-1000m 以下。角砾岩成分复杂，地表以石英闪长岩、矽卡岩角砾为主，角岩、大理岩角砾少量。深部主要为角岩及少量矽卡岩角砾。胶结物多变质为成分复杂的矽卡岩。

北西向断裂带：主要是白芒山-羊山尖断裂带。北西～北北西走向，倾向东或北东东，倾角大于 75°。延长达 1500m 以上，向下延深不清。辉石闪长岩贯入其间。

成矿后的断裂有 3 组，以北西～北西西向为主，次为近东西向及北东向。其断裂性质为张性或张扭、压扭性质，延深不大，对矿床无明显的破坏作用。

（3）顺层滑脱构造

矿田内岩层层面到处可见擦痕，垂直或斜交层面的方解石脉被明显错断，这些构造现象说明矿田内发育顺层滑脱构造具有多层性和多重性（储国正，2003）。

多层滑脱：本区上泥盆统五通组至中三叠统之间地层的岩性、力学性质、单层厚度均有不同，其间存在一系列粘结薄弱的原生沉积间断面和岩性突变界面。在后期构造变形过程中，沿这些界面岩层易发生滑动，造成垂向上构造样式、规模大小、类型均不相同，从而普遍发育顺层滑脱现象，其中沿 C_{2+3}/D_3w、P_1g/P_1q、P_2l/P_1g、P_2d/P_2l、T_1y/P_2d、T_1h/T_1y、T_1n^2/T_1n^1 间均较明显，从而在空间上构成了多层次的顺层滑脱现象

多重滑脱：矿田内的滑脱面，总体说来是一系列不规则的曲面，主体走向为 NE，但沿走向多有起伏，且滑开间隙在背斜 SE 翼大，NW 翼小，形成不对称虚脱。另外，滑脱面上擦痕走向统计反映有多个方向滑动。在青山背斜两翼，滑脱面分别向 SE 和 NW 倾斜，上层面相对下层面均向核部发生相向滑动。滑动面在走向上发生多处起伏，在原来 NE 向走向的滑脱面上发生过一系列近于 S-N 向的相对滑动，使得滑脱面呈驼峰状。昂起处，滑脱空间增大；下伏处，滑脱空间减小。NE 向滑脱面常扭曲成 NNE 向，背斜两翼上层面相对于下层面均发生向西的滑动。这是 NNE 向构造扭动复合的结果。致使 NW 翼滑脱空间变小，急剧尖灭；而 SE 翼滑脱空间增大，延伸较远，常被后期矿体和方解石脉充填。

2.2.3 岩浆岩

狮子山矿田内岩浆活动强烈，侵入岩非常发育，属安徽下扬子岩浆岩带之内带（邢凤鸣，1998）。矿田发育大大小小的岩体数十个，这些岩体在浅部构成一个浅成-超浅成“树枝状”、“蘑菇状”大型网络状岩墙-岩枝系，受矿田内网络构造系统控制明显，在不同水平面上相互沟通，组成长达 3km，宽约 1km 的侵入岩系，岩体主要侵入于上泥盆统至下三叠统地层之中，岩体的边部顺层贯入围岩。伴随岩浆的侵入作用形成了较大范围的围岩（接触）热变质，大理岩、白云质大理岩和角岩普遍发育，且向深部热变质和蚀变范围也随之增大，这是矿田成矿的关键因素，形成了与岩浆侵入作用有关的 Cu、Au、S、Fe、（Pb、Zn）、Ag 等矿床。

侵入体规模均不大，其中稍具规模的为白芒山岩体、大团山岩体、鸡冠石岩体、青山脚岩体和胡村岩体（图 2-2）。岩性以石英（二长）闪长岩和花岗闪长岩为主，次为辉石二长闪长岩。岩体岩性在地表多呈渐变过渡，岩体间的接触关系不明显。石英二长闪长岩中造岩矿物为斜长石、钾长石、角闪石、石英和黑云母，副矿物主要为磁铁矿、磷灰石和榍石，含少量锆石；花岗闪长岩中斑晶矿物为斜长石、石英和少量钾长石，基质为中细粒的斜长石、石英、钾长石和黑云母；辉石二长闪长岩含粗粒斜长石，角闪石和少量辉石、钾长石分布于细粒石英、黑云母、斜长石和钾长石基质中。副矿物由磁铁矿、锆石、磷辉石等并伴有钛铁矿，表明侵入体为相对氧化的岩浆形成（陆三民，2007）。

石英二长闪长岩、花岗闪长岩和辉石二长闪长岩均为高钾钙碱性系列岩石，富集大离子不相容元素（Sr、Rb、Ba），亏损高场强元素（Nb、Ti、P），表明曾经被流体交代的源岩特征（Reid，1983），它们具有低的 HREE 和 Y 含量和正 Eu 异常，相对高的 Sr/Y 和$(La/Yb)_N$，显示出此岩浆岩与 adakite 岩的亲和性（Zorpi，1991）。前二者主要形成铜（金、银、铅、锌、硫、铁）矿化，而辉石二长闪长岩主要形成金、硫（银、铅、锌）矿化。

狮子山矿田岩浆岩微量元素研究结果表明，矿田内岩浆岩富集 Cu、Pb、Zn、Ag 等成矿元素；区内岩浆岩与相应岩石比较，Cr、Ni 普遍偏低，原因可能是原始碱性玄武岩浆熔融程度低（陆三民，2007）。

矿田内岩浆岩稀土元素地球化学特征显示出明显的相似性，反映其具有相同的物质来源，可能为上地幔和下地壳物质部分熔融的产物；岩浆岩稀土元素有规律变化的地球化学特征反映其是同源岩浆演化的结果（陆三民，2007）。

矿田内岩浆岩同位素研究表明，同位素年龄主要集中在 133.3-142.9Ma，即晚侏罗世-早白垩世，为燕山早期晚阶段，与铜陵矿集区其他岩浆岩形成时代相吻合（徐晓春，2008）。

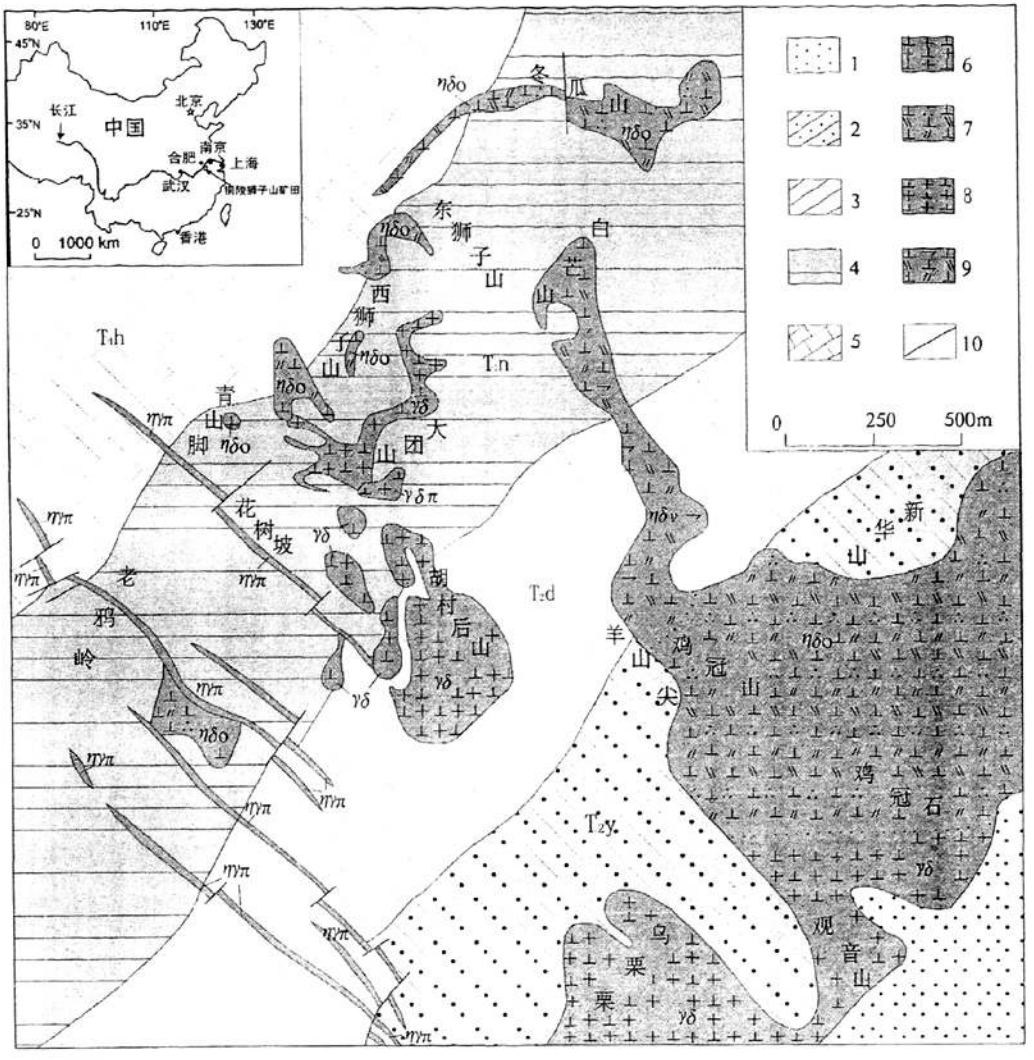


图 2-2 安徽铜陵狮子山矿田内岩浆岩分布图（据徐晓春，2008）

1.第四系；2.月山组；3.东马鞍山组；4.南陵湖组；5.和龙山组；6. 花岗闪长岩；7. 花岗闪长斑岩；8. 石英二长闪长岩；9. 辉石二长闪长岩；10. 断层

第三章 矿田矿床地质

3.1 矿床类型与分布

狮子山矿田发育不同类型的铜矿床和金矿床。金和铜既分别独立产出，也有共生和伴生产出。

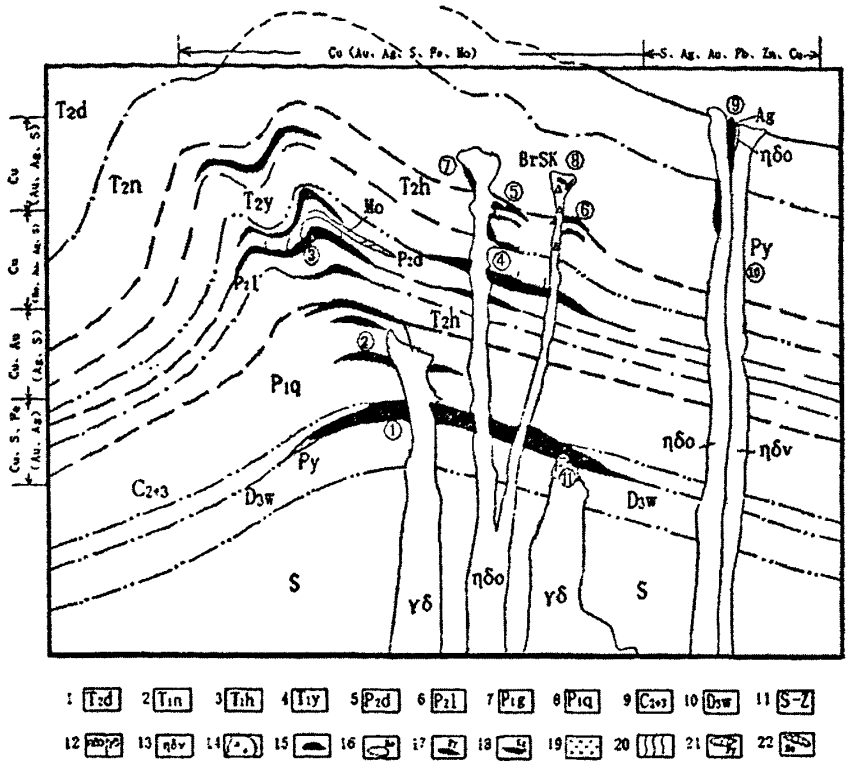


图 3-1 铜陵狮子山矿田矿床分布示意剖面图（据 321 地质队，1995，修改）

1.东马鞍山组；2.南陵湖组；3.和龙山组；4.殷坑组；5.大隆组；6.龙潭组；7.孤峰组；8.栖霞组；9.黄龙组-船山组；10.五通组；11.志留系-震旦系；12.石英二长闪长岩/花岗闪长岩；13.辉石二长闪长岩；14.角砾岩筒；15.铜金矿体；16.钼矿体；17.黄铁矿矿体；18.银金矿体；19.细脉浸染型铜矿化；20.沉积黄铁矿层； 21.沉积黄铁矿层；22.钼富集层；①冬瓜山铜矿床 ②花树坡铜矿床③老鸦岭铜矿床 ④大团山铜矿床 ⑤西狮子山铜矿床 ⑥东狮子山铜矿床 ⑦胡村铜矿床 ⑧东狮子山 1 号矿体 Cu(Au) ⑨鸡冠石 Ag(Au、Pb、Zn) ⑩曹山黄铁矿 ⑪冬瓜山 ZK675Cu

以金为主的矿床主要为产于矿田的浅部的包村金矿床、朝山金矿床和鸡冠石银金矿床，主要受 S-N 向构造控制；以铜为主的矿床主要为产于矿田的中部和深部冬瓜山铜矿床、大团山铜矿床、胡村铜矿床和东、西狮子山铜矿床等，主要受 NNE 向、NE 向和 E-W 向构造控制。这些矿床在空间上呈北东向延伸，

且集中在一个很小的范围内，在垂向上它们分布于不同高度和不同的地层中。矿床主矿体多呈似层状产出，在空间上构成“三位一体”的多层楼空间分布模式（图 3-1）。

3.2 典型矿床

3.2.1 朝山金矿床

朝山金矿床属于矽卡岩-热液型矿床。构造上位于狮子山矿田东部，青山背斜北东段的南东翼。矿区出露地层主要为三叠系下统和龙山组（T_1h）和南陵湖组（T_1n）灰岩，变质后变为大理岩。侵入岩辉石二长闪长岩自北向南贯穿全区，呈岩墙状产出。矿体赋存于岩体与灰岩接触带及近接触带围岩裂隙中，呈不规则透镜状和薄板状（图3-2），主矿体受接触带构造控制，呈透镜状、陡薄板状；次要矿体受近接触带围岩裂隙构造控制，沿主矿体东侧自北至南呈斜列式排列，矿体形态多为透镜状。

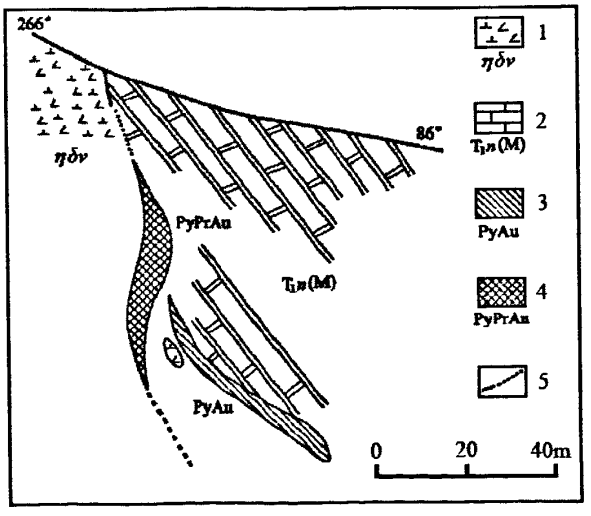


图 3-2 朝山金矿床剖面地质图（据 321 队）

1. 辉石二长闪长岩；2. 南陵湖组大理岩；3. 含金黄铁矿矿石；4. 含金磁黄铁矿黄铁矿矿石；5. 地质界线

矿床经历了岩浆热液期、矽卡岩阶段、石英硫化物阶段和碳酸盐阶段，金矿化主要集中于石英硫化物阶段和碳酸盐阶段。矿石矿物成分较为复杂，金属矿物以磁黄铁矿、毒砂为主，其次为黄铁矿、黄铜矿、方铅矿、闪锌矿、黝铜矿等；脉石矿物以方解石、石英、透辉石、斜长石为主。围岩蚀变主要有矽卡岩化、硅化、绿泥石化和菱铁矿-碳酸盐化。矿床内自然金主要呈裂隙-晶隙金存在，包体金较少。矿床具典型热液矿化特征，与燕山晚期辉石二长闪长岩的

侵入及期后热液充填交代密切相关。

3.2.2 包村金矿床

包村金矿床属于接触交代矽卡岩一中低温热液型。位于矿田东北端，构造位置隶属于青山次级背斜北东段的南东翼。出露地层为三叠系中、下统碳酸盐岩和页岩，接触变质后变为大理岩或矽卡岩与角岩互层。矿区出露岩体呈椭圆状小岩株，长轴呈 S-N 向，岩石类型为石英二长闪长岩。矿化带发育在 S-N 向侵入接触-断裂构造带内，主矿体赋存于岩体与碳酸盐接触带及其附近，即石英闪长岩体外接触带挤压破碎带中的条带状矽卡岩中，呈脉状和透镜状(图 3-3)。

矿床经历了矽卡岩阶段、石英硫化物阶段和碳酸盐阶段。金的主成矿期是石英硫化物阶段和碳酸盐阶段。其围岩变质强烈，具有接触热变质、接触交代变质和热液蚀变等特征，其中矽卡岩化带发育，具有明显分带性。与金矿化富集密切相关的热液蚀变主要有黄铁矿化、硅化和菱铁矿化。黄铁矿是金的主要载体；石英是贯通性矿物之一，呈脉状和细脉状产出，含有较多硫化物和含铋矿物的石英脉，是富金矿脉；脉状、细脉状菱铁矿常是晚期富金矿脉。

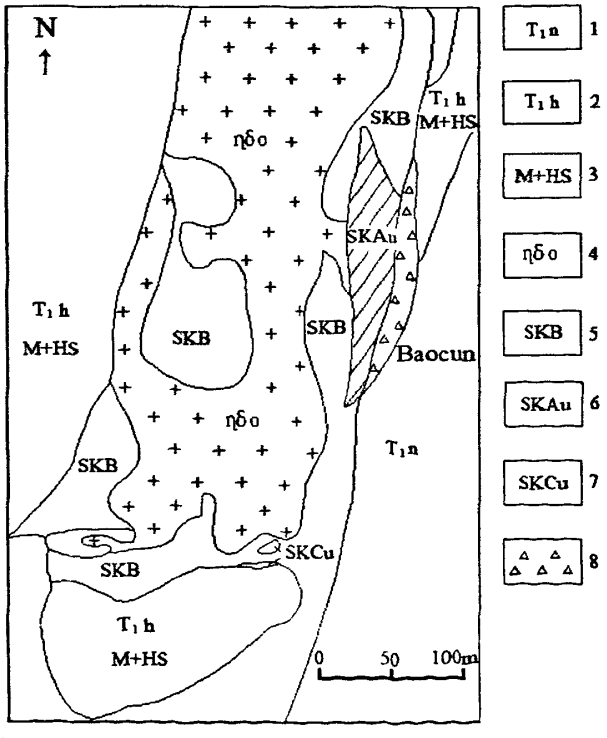


图 3-3 包村金矿床平面地质图（据 321 队，1995）

1. 南陵湖组；2. 和龙山组；3. 大理岩和角岩互层；4. 石英二长闪长岩；5. 条带状矽卡岩；6. 含金矽卡岩；7. 含铜矽卡岩；8. 角砾岩

3.2.3 鸡冠石银金矿床

鸡冠石银金矿床为接触交代矽卡岩-中低温热液型矿床。它位于青山背斜和朱村向斜翼部衔接部位，鸡冠石岩体与围岩接触带及其附近。矿区出露地层主要为三叠系中统东马鞍山组（T_2d）白云质灰岩和三叠系下统南陵湖组（T_1n）灰岩。岩浆侵入体以石英二长闪长岩为主，呈小岩株状。矿体主要为透镜状、似层状和脉状（图 3-4）。前者产于石英二长闪长岩岩体超覆于围岩之上所形成的隐伏接触构造带，同时也受围岩中的层间滑脱构造控制；后者呈脉状充填于石英二长闪长岩中，产状近直立。

成矿作用可以划分为矽卡岩阶段、氧化物阶段、石英硫化物阶段和碳酸盐阶段等，金矿化主要集中于碳酸盐阶段。围岩蚀变表现为浅部脉状矿体以黄铁绢英岩化为特征，深部接触带矿体则发育强烈的矽卡岩化。矿石中银和金以独立矿物相分布于裂隙中，其次以杂质混入方式赋存于硫化物主晶之中。银以自然元素及金银互化物、含银硫化物形式存在，前二者主要为自然银，其次为金银矿及银金矿，多呈团粒状、角砾状、叶片状赋存于黝铜矿、方铅矿、黄铁矿晶粒间，或黝铜矿与黄铁矿、方铅矿接触处，或脉石矿物与方铅矿、闪锌矿、黝铜矿接触处，有的呈浸染状散布于黝铜矿中。在氧化带中自然银与水针铁矿构成同心胶纹状构造，或沿水针铁矿裂隙充填。

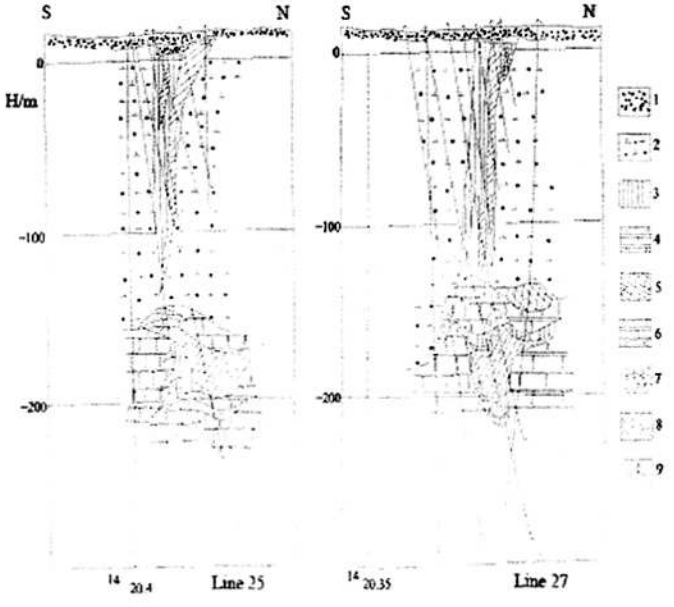


图 3-4 鸡冠石矿床 25、27 线地质剖面略图（据 321 队，1995）

1. 第四系；2. 石英闪长岩；3. 黄铁矿体；4. 大理岩；5. 角岩；6. 矽卡岩；7. 铁帽；8. 金、银多金属矿；9. 钻孔

3.2.4 大团山铜矿床

大团山铜矿床属于层间式矽卡岩型铜金矿床。它位于矿田南部，埋藏于青山背斜南东翼。地表出露地层主要为三叠系下统殷坑组（T_1y）、和龙山组（T_1h）及南陵湖组（T_1n），深部经钻探揭露可见二叠系。矿床西、南、北三部位均被花岗闪长岩体包围，中间被岩枝穿插（图 3-5）。矿体众多，主矿体有 2 个，均呈似层状分布于层间滑脱构造带中。主要矿石类型有含铜矽卡岩及含铜角岩或两者相间的条带状矿石。

根据矿床矿物的共生组合，成矿作用可以划分为热液期和表生期，其中热液期又可划分为矽卡岩阶段、石英硫化物阶段。前者形成铜矿床的主体；后者形成的石英硫化物呈脉体顺层或斜切层理，穿入角岩、含铜矽卡岩、石英闪长岩。由于细脉的叠加，矿石中金品位升高，说明金矿化的形成是多期的，后期金矿化更具重要意义。接触变质作用主要有热液蚀变作用和接触交代作用，发育角岩和大理岩。围岩蚀变较为发育，与成矿关系密切的蚀变为矽卡岩化、绿泥石化、钾长石化、硅化等。

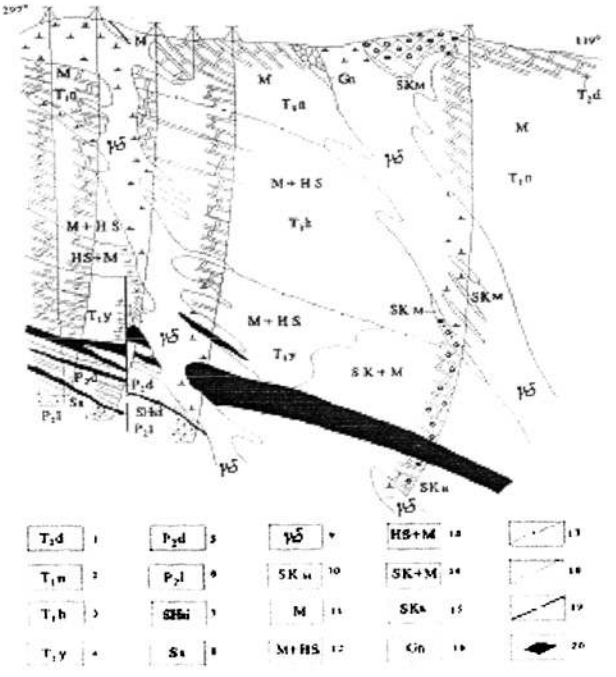


图 3-5 大团山铜矿床地质剖面（据 321 队，1995）

1. 东马鞍山组；2. 南陵湖组；3. 和龙山组；4. 殷坑组；5. 大隆组；6. 龙潭组； 7. 砂岩；8. 砂页岩 9. 花岗闪长岩；10. 块状矽卡岩；11. 大理岩；12. 角岩+大理岩；13. 角岩-大理岩 14. 矽卡岩-大理岩 15. 矽卡岩；16. 角岩；17. 地层界线；18. 地质界线；19. 断层；20. 矿体

3.2.5 胡村铜矿床

胡村铜矿床属于接触式矽卡岩型铜矿床。它位于矿田南部，青山次级背斜南东翼。矿区出露地层主要为三叠系下统和龙山组（T_1h）和南陵湖组（T_1n）的条带状灰岩和薄～中厚层灰岩。侵入岩为花岗闪长岩小岩枝，岩体受 NNE 向及 NNW、E-W、S-N 向构造复合控制。自岩体向外，岩性分带明显，为矽卡岩化花岗闪长岩→内矽卡岩→块状矽卡岩→层状矽卡岩→大理岩或角岩。矿体为不规则透镜状或凹凸不平的薄板状（图 3-6），在岩体接触带弧形转弯处-剖面上陡缓变化处矿体常增厚，铜品位变富。

成矿作用可划分为矽卡岩阶段、石英硫化物阶段和碳酸盐阶段。其中石英硫化物阶段为其成矿的主要阶段。热液蚀变主要有矽卡岩化、绿泥石化、碳酸盐化、绿帘石化。铜品位在矽卡岩型矿石中最高，块状硫化物矿石次之。

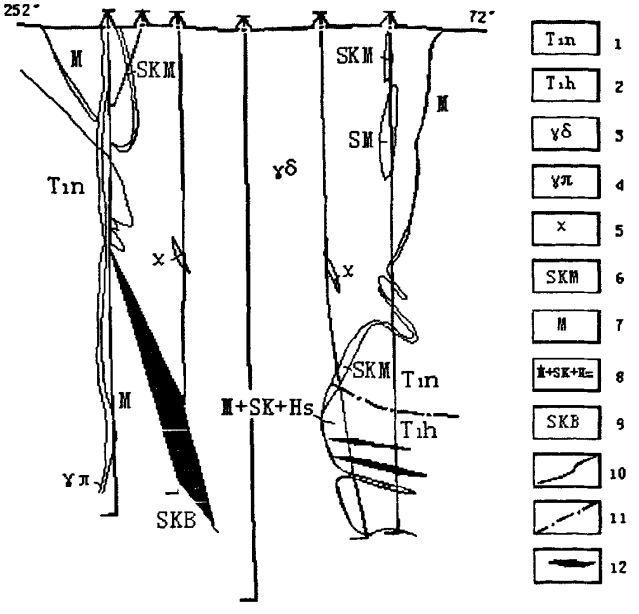


图 3-6 胡村铜矿床 36 线地质剖面图（据 321 队，1995）

1. 南陵湖组；2. 和龙山组；3. 花岗闪长岩；4. 花岗斑岩；5. 拉辉煌斑岩；6. 块状矽卡岩；7. 大理岩；8. 大理岩夹角岩、矽卡岩；9. 层状矽卡岩；10. 地质界线；11. 地层界线；12. 矿体

3.2.6 东狮子山铜矿床

东狮子山铜矿床属于隐爆角砾岩筒型床。它位于矿田的中部，赋矿地层主要为下三叠统南陵湖组（T_1n）薄～中厚层灰岩夹泥质条带状灰岩；被石英二长闪长岩、辉石二长闪长岩、矽卡岩贯入，穿插变质成大理岩和角岩（图 3-7）。矽卡岩主要是贯入矽卡岩和矽卡岩－角砾岩，前者呈脉状、似层状、透镜状产出，后者呈漏斗状角砾岩筒产出。角砾岩筒在地表形态不规则，并且角砾岩筒内的岩性复杂，角砾成分为石英二长闪长岩、石榴石矽卡岩以及少量大理岩和

角岩等，胶结物为石榴石矽卡岩，角砾多呈棱角状，杂乱排列，大小相差悬殊，有时可见由于发生隐爆时的高温高压而形成的拉长的树状大理岩角砾，角砾岩筒内无矿化现象，明显为矿后形成，说明较高温度的热液作用持续时间较长。矿体产于隐爆角砾岩筒内的角砾状矽卡岩中，两者并无绝对的界限，只能依据金属硫化物含量的多寡，铜品位的高低来划分，矿体主要呈盆形透镜体，个别为囊状，上部较陡，下部趋缓。

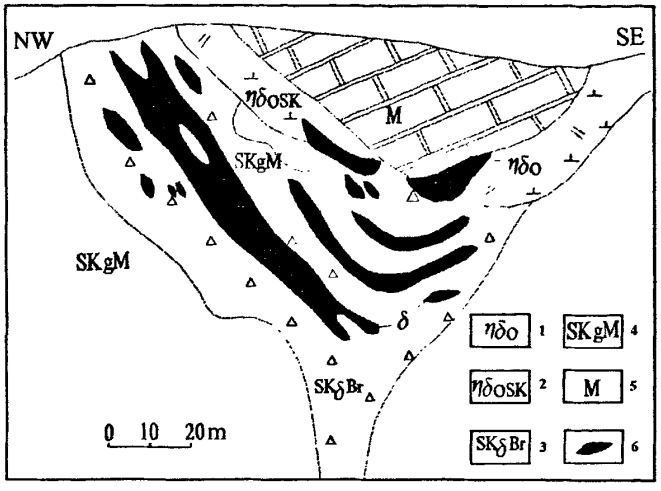


图 3-7 东狮子山矿床地质剖面示意图（据 321 队，1995）

1. 石英二长闪长岩；2. 矽卡岩化的石英二长闪长岩；4. 大理岩化矽卡岩；5. 大理岩；6. 矿体

根据矿床矿物组合，可将东狮子山铜矿床的成矿作用分成 4 个阶段，即隐爆角砾岩阶段、矽卡岩阶段、石英硫化物阶段和碳酸盐物阶段。其中石英-硫化物阶段是主要成矿阶段。

3.2.7 西狮子山铜矿床

西狮子山铜矿床属于层间式矽卡岩型铜矿。它位于青山背斜南东翼，处于包村后山－沙子堡北北东向构造带与大团山－宝儿岭东西向构造带、西狮子山东西向构造带之间的复合部位。赋矿层位为下三叠统和龙山组（T_1h）及殷坑组（T_1y）泥灰岩夹页岩变质形成的层状矽卡岩和角岩互层中。石英二长闪长岩岩墙从四面八方包围矿床，并派生出大量顺层贯入的岩枝（图 3-8）。该矿床共有矿体 117 个，除个别次要矿体出露地表外，均为隐伏矿体，呈透镜状、似层状产出，并有具有收缩、膨胀、分枝现象。

该矿床为岩浆热液顺层交代形成，其成矿过程与典型矽卡岩型矿床基本一致。即经历了矽卡岩阶段、石英硫化物阶段和碳酸盐阶段。其中石英硫化物阶段是成矿的主要阶段，主要形成脉状和团块状石英等脉石矿物以及黄铜矿、磁

黄铁矿和黄铁矿等金属硫化物，而碳酸盐阶段以大量形成方解石、较丰富的黄铁矿和少量黄铜矿等为特征；矽卡岩阶段主要形成了石榴石、硅灰石等矽卡岩矿物，磁铁矿不发育。由层间渗滤和扩散交代作用形成了巨厚的矽卡岩带，成分简单，主要由石榴子石，透辉石等矿物组成。

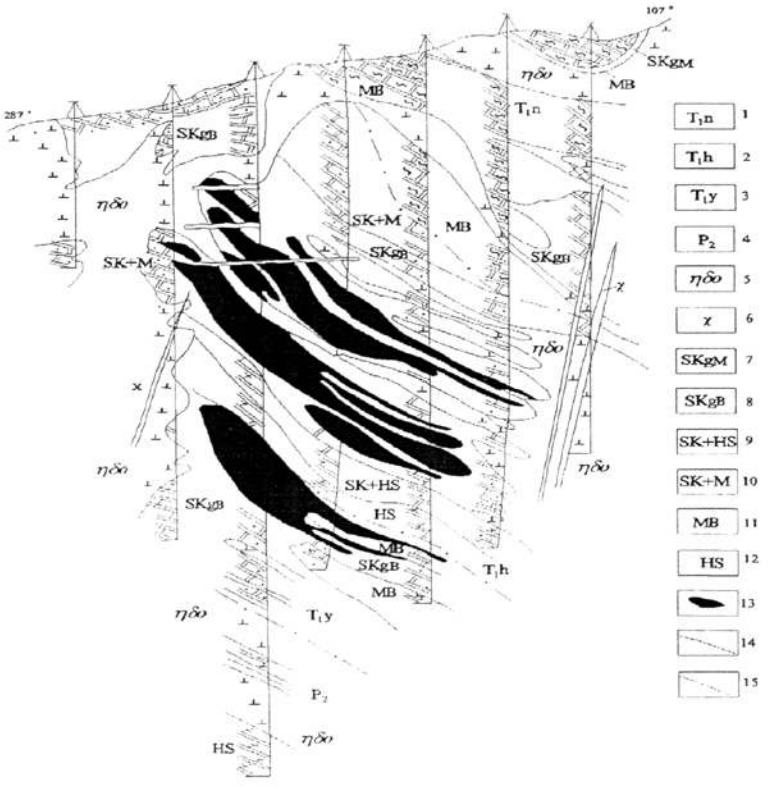


图 3-8 西狮子山矿床地质剖面示意图（据 321 队，1995）

1. 南陵湖组；2. 和龙山组；3. 殷坑组；4. 大隆组、龙潭组；5. 闪长岩；6. 煌斑岩；7. 块状矽卡岩；8. 层状矽卡岩；9. 矽卡岩-角岩；10. 矽卡岩+大理岩；11. 大理岩；12. 角岩；13. 矿体；14. 地质界线；15. 地层界线。

3.2.8 冬瓜山铜金矿床

冬瓜山铜金矿床是狮子山矿田中最为重要的以产出铜金为主的大型矿床，其中铜储量达到 0.94Mt，金达到 22t，铜平均品位 1.0%，金 0.24g/t（Gu *et al.*，2007）。

冬瓜山矿床位于矿田北部，青山背斜核部和包村后山-青山E-W向构造带之间的构造复合交汇部位。上部为一层控矽卡岩型矿床，深部为一斑岩型矿床。矿区出露地层为石炭系黄龙组-船山组（$C_{2-3}c-h$）灰岩与白云质灰岩。该矿床构造为印支期北东向褶皱叠加了燕山期近南北向、近东西向、北东向、北西向

褶皱和盖层断裂及层间断裂，翟裕生等（1992）认为断裂是冬瓜山矿床的主要控矿构造，区内有两类构造和成矿密切相关，一类是切穿地层横跨矿区，走向北东、倾角陡的盖层断裂；另一类是本区特有的多重层间断裂，它们是本区主褶皱构造形成过程中的伴生层间脱滑构造。侵入岩为石英闪长岩和辉石闪长岩。赋矿岩石的岩性主要为闪长玢岩、石英闪长岩、矽卡岩、蛇纹石岩及含磁铁矿蛇纹石岩。

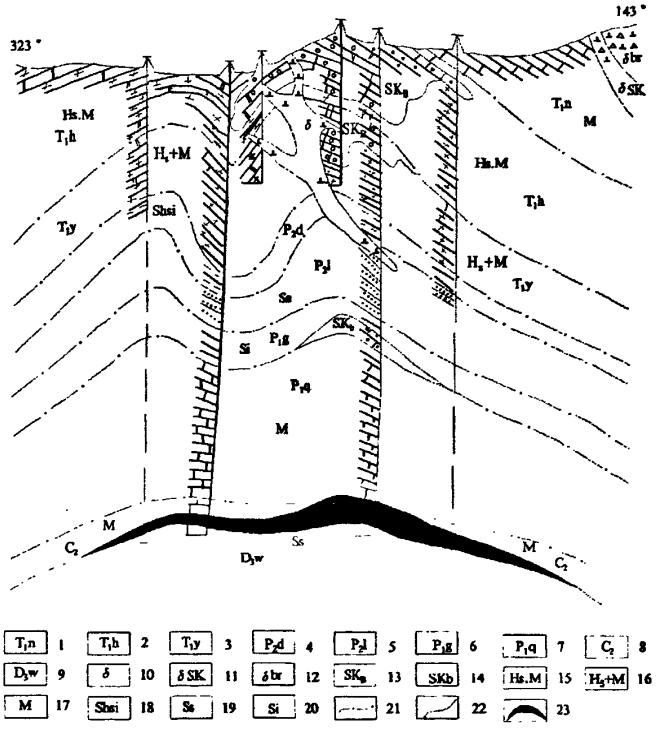


图 3-9 冬瓜山矿床 58 线地质剖面图（据 321 队，1995）

1. 南陵湖组；2. 和龙山组；3. 殷坑组；4. 大隆组；5. 龙潭组；6. 孤峰组；7. 栖霞组 8. 中石炭统；9. 五通组；10. 闪长岩；11. 矽卡岩化闪长岩；12. 角砾状闪长岩；13. 条带状矽卡岩；14. 层状矽卡岩；15. 角岩和大理岩互层；16. 角岩夹大理岩；17. 大理岩；18. 硅质页岩；19. 砂岩；20. 硅质岩；21. 地层界线；22. 地质界线；23. 矿体

主矿体严格受石炭系地层控制，出露面积约0.98km^2，沿青山背斜轴部作缓倾斜产出，向北东延伸，并在矿床周围和底部及接触带中伴有脉状、网脉状、浸染状矿化。矿体由一系列板状、层状、脉状和块状硫化物透镜体、矽卡岩型透镜体和氧化矿带组成（图3-9），根据矿物学、构造与围岩的关系矿体类型可以分为以下五种：①层控的脉状矿体，②薄板状含铜黄铁矿蛇纹岩矿体，③块状含铜磁黄铁矿-黄铁矿透镜状矿体，④含铜硬石膏透镜矿体，⑤伴生的含铜矽

卡岩矿体，从赋矿岩石的底部到顶部出现（潘琳，2005）。

根据矿床地质特征和矿物共生组合特点，矿床成矿作用可划分为岩浆热液期的热变质阶段、钾长石化阶段、矽卡岩阶段、氧化物阶段、石英硫化物阶段和碳酸盐阶段等6个阶段。矿床发育钾化、矽卡岩化、蛇纹石化、碳酸盐化、滑石化、绿帘石化、绢云母化、水云母化、高岭石化及石膏化等热液蚀变。铜矿化主要集中于硫化物阶段。深部含矿斑岩体中的矿化蚀变强烈，呈环（带）状，由围岩经岩体边部至岩体中心，依次出现大理岩化带或角岩化带→矽卡岩化带→青磐岩化带→石英绢云母化带→石英钾长石化带→石英核，其中最发育的是石英绢云母化带和石英钾长石化带，矿化主要富集在石英钾长石化带内。

第四章　流体包裹体地球化学

流体包裹体地球化学以成岩成矿过程中不同阶段生成的矿物中的包裹体为研究对象，系统分析包裹体的成分、相态及相态变化时的热力学参数。本文在收集整理前人有关狮子山矿田主要矿床矿物中流体包裹体研究成果的基础上，计算矿田铜、金矿床成矿流体热力学参数，探讨铜、金沉淀富集的成矿环境。

4.1 流体包裹体岩相学

流体包裹体岩相学研究表明，矿田内铜、金矿床不同类型矿石中流体包裹体主要有富气相包裹体、富液相包裹体和含子晶多相包裹体3种类型。

富气相包裹体（Ⅰ类）：矿田内各矿床中数量较少，大小为2.5~10μm，气体百分数大于45%，多呈不规则形。

富液相包裹体（Ⅱ类）：为矿床中主要的包裹体类型，各矿床不同成矿阶段均可以见到，但主要产于各矿床的石英-硫化物阶段，多呈豆荚状、不规则状、长条形和泪滴状，常成群分布，大小为2~20μm，气体百分数为5~30%。

含子晶包裹体（Ⅲ类）：主要分布于各矿床矽卡岩和石英-硫化物阶段子矿物多为石盐（NaCl），少量样品中同时还可见到钾盐子晶或方解石及暗色矿物。包裹体多呈孤立状或呈小群体分布，体积较小，大小为4~15μm，多为10μm左右。

各矿床不同成矿阶段流体包裹体特征分布具有一定的规律：矽卡岩阶段主要为气相和富液相含子晶包裹体；石英-硫化物阶段主要为富液相和含子晶包裹体，少量富气相包裹体；碳酸盐阶段主要为富气、液相包裹体，以富液相包裹体为主，少量含子晶包裹体。不同类型的包裹体在矿田内铜矿床和金矿床中的分布具有一定的规律性：总体上，深部矿床矿物流体包裹体体积较大，而气/液比较大，浅部矿床矿物流体包裹体体积偏小，气/液比较小；相对而言，铜矿床中的流体包裹体体积相对较大，金矿床的流体包裹体相对较小。

4.2 流体包裹体均一温度与盐度

4.2.1 均一温度

狮子山矿田主要铜、金矿床均一温度见表4-1。

包村金矿床早石英-硫化物阶段均一温度主要为340℃～430℃，晚石英-硫化的阶段温度为195℃～250℃，多为220℃；碳酸盐阶段为175℃～178℃。

朝山金矿床石英-硫化物阶段均一温度较高，最高可达430℃，集中于385～430℃，一般为250～350℃。成矿温度较高，为中高温热液。

东狮子山铜矿床熔融流体包裹体温度高于600℃；石英-硫化物中的石英包裹体温度跨度较大，为134～334℃，峰值为210℃～203℃；隐爆角砾岩中的方解石

包裹体温度为 184℃～210℃，平均为 195℃。

西狮子山铜矿床石英-硫化物阶段石英流体包裹体均一温度为 144℃～265℃，平均值 224.5℃ 。

胡村铜矿床矽卡岩阶段均一温度为 370℃～375℃；早石英-硫化物阶段均一温度 198℃～297℃，峰值为 260℃～297℃；晚石英-硫化物阶段温度为 123℃～275℃；碳酸盐阶段均一温度为 180℃～282℃，平均值为 242℃。

大团山铜矿床矽卡岩阶段的均一温度最高达 600℃；早期石英-硫化物阶段均一温度范围 365℃～430℃；晚石英-硫化物阶段均一温度范围为 205℃～275℃。

冬瓜山铜金矿床矽卡岩阶段均一温度为 411～568.7℃，平均值为 508℃；早石英-硫化物阶段石英包裹体均一温度 200℃～469℃，平均值为 314.40℃；晚石英-硫化物阶段石英包裹体均一温度 185℃～382℃，平均值为 279.9℃；碳酸盐阶段石英包裹体均一温度 98℃～260.0℃，平均值为 181.7℃（肖新建，2002）。

4.2.2 盐度

朝山金矿床早石英-硫化物阶段盐度变化范围为 11.10～22.38% NaCl equiv，平均为 18.53% NaCl equiv；晚石英-硫化物阶段盐度为 4.96~20.22% NaCl equiv，平均为 15.33% NaCl equiv。全矿床盐度平均为 16.93% NaCl equiv。

包村金矿石英-硫化物阶段盐度主要范围 38.99～46.50% NaCl equiv，平均为 38.97% NaCl equiv，盐度较高；碳酸盐阶段盐度范围为 10.46～18.80% NaCl equiv 和 31.65～37.23% NaCl equiv，本阶段方解石中含有较多的三相包裹体，可能暗示成矿流体后期高盐度流体的混入（房海波，2009）。

东狮子山铜矿床石英-硫化物阶段石英流体包裹体盐度为 3.39~11.22% NaCl equiv，平均 6.41% NaCl equiv，盐度降低。隐爆角砾岩中方解石的流体包裹体中普遍发育石盐子晶，说明成矿流体盐度高，产生过沸腾作用。

胡村铜矿床矽卡岩阶段盐度范围为 11.22～17.79% NaCl equiv，平均为 15.47% NaCl equiv；早石英-硫化物阶段盐度范围为 7.86～9.86% NaCl equiv，平均为 8.94% NaCl equiv；晚石英-硫化物阶段盐度变化范围为 15.76～19.45% NaCl equiv，平均 17.40% NaCl equiv；

大团山铜矿床矽卡岩阶段盐度为 15.96% NaCl equiv，成矿流体盐度中等；早石英-硫化物阶段盐度变化范围为 3.39～8.28% NaCl equiv，平均值为 6.93% NaCl equiv，偶见石盐子晶；晚石英-硫化物阶段盐度较高，为 8.41～21.68% NaCl equiv，平均为 18.54% NaCl equiv，且含较多石盐子矿物，矿床平均盐度为 16.79% NaCl equiv（李学军等，1998；储国正，2003）。

冬瓜山铜金矿床矽卡岩阶段盐度为 2.4～64.8%NaCl equiv（肖新建，2002）；早石英-硫化物阶段盐度为 14.04～55.15%；晚石英-硫化物阶段盐度为 18.38～22.38%NaCl equiv；碳酸盐阶段盐度为 15.04～35.3%NaCl equiv。

表 4-1　铜陵狮子山矿田铜金矿床流体包裹体温度、盐度、密度、压力数据表

矿床	样品编号（点数）	成矿阶段	所在矿物	均一温度及范围(℃)	盐度及范围(NaCl%)	密度 g./cm^{-3}	压力×10^5 Pa
朝山金矿床	BMS-9 *	石英-硫化物	石英	386	18 53	0.850	
	BMS-10 *	石英-硫化物	石英	354	15.33	0.820	
包村金矿床	BC-5 *	矽卡岩	石英	359	>26	0.966	164-218
		早石英-硫化物	石英	(375~430)			
		晚石英-硫化物	石英	(195~250)			
		碳酸盐	方解石	175			
鸡冠石银金矿床	JGS-1 *	岩浆晚期	石英	177	10 49	0.966	
	JGS-6 *		石英	243	8.67	0.898	
	JGS-5 *	石英-硫化物	石英	242	9 29	0 899	
东狮子山铜金矿床	DSZS-3 *	矽卡岩	石英	415	15 57	0.761	
	DSZS-5 *	早石英-硫化物	石英	209	8.08	0.914	
	DSZS-6 *	晚石英-硫化物	石英	287	4.74	0.789	
	DSZS-4 *	碳酸盐	方解石	195	>26	1.107	
西狮子山铜金矿床	XSZS（7）	晚石英-硫化物	石英	225（190-265）			
胡村铜矿床	HC-1 *	矽卡岩	石英	233	15 47	0.951	
	HC-4 *	氧化物	石英	182	17.40	1.021	
	HC-2 *	石英-硫化物	石英	263	8.94	0.866	
	HC-01	碳酸盐		242（180-282）			
大团山铜金矿床	DTS-18 *	矽卡岩	石榴子石	238	15.96	0.940	
	DTS-20 *	石英-硫化物	石英	341	20.95	0.872	
	DTS-21 *	石英-硫化物	石英	314	16.13	0.853	
	-520-31-08（3）	石英-硫化物	石英	184（140-220）			
	ZK291-172（14）	石英-硫化物	石英	244（140-280）	20 06(15 47-22.17)	0 94-1.01	
	ZK291-183（13）	石英-硫化物	石英	299（245-335）	20.74（20 3-20 89）	0.84-0.95	740-860
	ZK291-174（5）	石英-硫化物	石英	173（140-228）			
	ZK231-356（4）	碳酸盐	石英	142（116-160）			
	-520-23（3）	碳酸盐	石英	173（160-185）			
	M862	矽卡岩	石英	460			
冬瓜山铜矿床	M863（7）	矽卡岩	石英	418 86（411-526）	28 08（2 4-47）		
	M864（5）	矽卡岩	石英	473.7-552.3	52.2（51 1-53 3）		
	M878（2）	矽卡岩	石英	490 7-502 1	51 5		
	M885（2）	矽卡岩	石榴子石	556.8-568.7	64 65		
	M896（2）	矽卡岩	石英	517 9	53.3		
	M860（8）	早石英硫化物	石英	355.6-428.6			
	M864（11）	早石英硫化物	石英	389 7-408	51.1		
	-730-47--04(5)	早石英硫化物	石英	259(220-320)			
	-730-47-48-05(11)	早石英硫化物	石英	244(230-325)	19 65(18 38-21 29)	0 84-0.99	1100-1400
	-730-47-05(5)	早石英硫化物	石英	315(260-465)	33 48(33 48-55 15)	1 09-1 13	
	-730--06(12)	早石英硫化物	石英	294(190-365)	35.79（16 99-18 8）	0 82-0.94	650
	-73048-06(9)	早石英硫化物	石英	287 (220-370)	17.61(14 04-22 98)	0 84-0.96	565-1050
	ZK630-450（5）	早石英硫化物	石英	385 (280-408)	13 94	0 86	900
	-760-54（5）	早石英硫化物	石英	305 (265-400)	41 09(34 74-47 44)	1 07-1 10	
	-790-51-01（8）	晚石英硫化物	石英	276 (245-305)	18 38	0 87	850
	-790-54-05（13）	晚石英硫化物	石英	278 (242-318)	23 21（20 3-23 83）	0 90-0 97	1100-1350
	-850-56-57（15）	晚石英硫化物	石英	308 (234-382)	19 96(19 05-22 38)	0 80-0 98	820-1150
	ZK547-445（4）	晚石英硫化物	石英	440 (370-580)	12 55(11 70-13 39)	0 68-0.71	550-690
	ZK630-428（6）	碳酸盐	石英	117 (110-153)			
	ZK630-444（7）	碳酸盐	方解石	186 (185-190)			
	M851 **	碳酸盐	方解石	130-260	16 2-35 3		
	M885 **	碳酸盐	方解石	171 3-260 7	15 04		

* 引自文献（储同庚，2003），** 引自文献（肖新定，2002），*** 引自文献（李进文等，2006）其余引自文献（孟 玉映，2007）

4.2.3 小结

不同成矿阶段成矿流体温度差异显著，矽卡岩阶段的成矿温度变化范围为411～568.7℃；石英-硫化物阶段的成矿温度变化范围为173～440℃；碳酸盐阶段的成矿温度范围为117～286℃。随着成矿作用的进行，成矿温度逐渐降低。铜矿床石英-硫化物阶段成矿温度较高多集中于250～350℃，而金矿床石英-硫化物阶段成矿温度较铜矿床低，主要集中于200～300℃（房海波，2009）。

狮子山矿田成矿流体盐度随着成矿作用的进行呈跳跃式演化，可能暗示成矿作用过程中存在流体混合作用。不同成矿阶段流体包裹体中含有三相包裹体和石盐子晶，暗示沸腾作用在成矿流体运移的过程中对铜、金沉淀的重要作用。

4.3 流体包裹体气、液相成分

为进一步了解狮子山铜金矿田成矿过程中流体特征及其演化，作者收集了矿田内不同矿床不同成矿阶段矿物包裹体的气液相成分。

4.3.1 流体包裹体气相成分

表4-2为收集整理的狮子山矿田流体包裹体气相成分，由表可知，狮子山矿田铜、金矿床气相组分以H_2O 、CO_2为主，还原性气体CH_4 、C_2H_6、N_2、 H_2S、Ar为次。从还原参数R值来看，成矿流体在时间上从早期到晚期，R为0.17→0.17~0.74→0.14~1.31，即还原参数有逐渐增大的趋势，反映成矿流体从弱氧化向弱还原方向的演化。

4.3.2 流体包裹体的液相成分

表4-3是铜陵狮子山矿田铜、金矿床中矿物流体包裹体液相成分数据，由表可知狮子山矿田铜、金矿床流体液相组分阴离子主要为Cl^- 、SO_4^{2-}、 F^-等，阳离子为 K^+、Na^+、 Ca^{2+}、 Mg^{2+}等。前人对狮子山矿田主要铜、金矿床液相成分的规律性变化作出了一定的总结（陆三明，2007）：

①成矿热液阴阳离子浓度的呈阶段性变化，反映成矿早期有较高的Ca^{2+}浓度，显示高温岩浆热液对围岩的双交代作用，至硫化物阶段成矿热液中Na^++K^+升高明显，岩浆热液在成矿作用中仍起主导作用；至碳酸盐阶段成矿温度降低，大气降水及其淋滤的地层物质加入，成矿热液中Ca^{2+}浓度显著增加。

②狮子山矿田铜、金矿床K^+/Na^+比值绝大部分小于1，因此其成矿流体可能是岩浆热液与其它热液（可能地下水）的混合。

③狮子山矿田F^-/Cl^-值较低，绝大多数在0.01-0.48之间，这与成矿流体的中高盐度一致。狮子山矿田流体聚集的可能区带和流体活动的带状异常应分别为空间-500～-550m中段和-730～-830m中段。且-500m～-830m是矿质富集的最佳空间。

表 4-2 铜陵狮子山铜金矿田矿物（石英）包裹体气体成份（mol%）分析结果及有关比值

矿床	成矿阶段	样号	CO_2	H_2O	CH_4	C_2H_4	H_2S	N_2	Ar	CO_2/H_2O	R
包村	Q+Suf	BC-01	1.599	97.116	0.548	0.094	0.037	0.458	0.148	0.02	0.804
朝山	Q+Suf	BMS-04	3.539	94.876	0.742	0.51	0.063	0	0.27	0.04	0.448
胡村	Q+Suf	HC-01-1	2.98	95 816	0.552	0.401	0	0.116	0.135	0.03	0.404
团山	Q+Suf	TSH-01	6.034	92.866	0.64	0.208	0.024	0.192	0.036	0.06	0.182
西狮子山	Q+Suf	XSZS-1	6.034	92.866	0.64	0.208	0.024	0.192	0.036	0.06	0.182
大团山	Q+Suf	520-29-05	4.621	93.732	1.184	0.301	0	0	0.162	0.05	0.356
		520-31-07	4.621	93 732	1.184	0.301	0	0	0.162	0.05	0.356
		zk231-353-5/9	1.884	96.406	0 997	0.049	0.019	0.645	0	0.02	0.908
		zk291-172-7/19	2.819	95.699	0.838	0.159	0.028	0.351	0.106	0.03	0.526
		zk291-174	3.542	95.182	0 802	0	0.005	0.433	0.036	0.04	0.360
		zk291-183-519	1.928	96 925	0.605	0.05	0.024	0.343	0.126	0.02	0.595
		均值	3.24	95 28	0.94	0.14	0.01	0.30	0.10	0.03	0.520
	Car	520-23-02	3.95	94 294	1.003	0.529	0.022	0	0.203	0.04	0.445
冬瓜山	Sk	790-56-10	6.203	92.72	0.751	0.177	0.016	0	0.133	0.07	0.174
	Q+Suf (Early)	zk-587-444	7.212	91.162	0.758	0.541	0	0	0.326	0.08	0.225
		zk587-450-14	3.45	95.642	0.53	0.227	0.024	0	0.128	0.04	0.263
		zk587-456-2/4	2.236	96.658	0.43	0.508	0.028	0	0.139	0.02	0.494
		zk630-439-5/7	5.146	93.802	0.487	0.477	0.056	0	0.032	0.05	0.204
		均值	94.316	0.027	0.438	4.513	0.156	0.5512	0.551	0.05	0.297
	Q+Suf (Early)	730-47-04	2.209	95.833	0.924	0.311	0.035	0.464	0.225	0.053	0.887
		730-47-48-05	4.911	92 645	1 683	0 14	0.009	0.558	0.052	0.060	0.497
		730-48-06	5 681	93 988	0 322	0	0 009	0	0	0 053	0 058
		均值	4 267	94 155	0 976	0.150	0.018	0 341	0 092	0.046	0.481
	Q+Suf (Late)	760-54-01	2 473	96.267	0.708	0.066	0.027	0.459	0	0.026	0.510
		760-54-02-2	2.882	94 715	1 304	0.75	0.084	0	0.264	0.030	0.833
		790-51-01	2 08	96 666	0 752	0.05	0 039	0.237	0.176	0.022	0.603
		790-54-05	2 378	96 885	0 723	0	0	0	0 013	0.025	0 310
		zk547-441-456	6 569	92.521	0 894	0 016	0	0	0	0.071	0.139
		850-56-57	6.727	92 06	0 785	0 361	0.013	0	0.054	0.073	0.180
		zk630-443-3/3	1 053	97 568	0 302	0 788	0 024	0	0.265	0 011	1.310
		zk630-452-5/7	2 883	95 252	0 351	1 489	0	0	0 024	0 030	0 647
		均值	3 381	95 242	0 727	0 430	0 023	0 087	0 100	1 377	0 566

数据引自陆三明（2007）

表 4-3 铜陵狮子山铜金矿田矿物（石英）包裹体液相成分分析数据（ug/ml）

矿床	阶段	样号	F^-	Cl^-	SO_4^{2-}	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}
白芒山	石英-硫化物	BMS-04	1.20	52.5	16.0	26.6	4.20	0.174	6.09
包村	石英-硫化物	BC-01	0.330	1.92	10.1	1.43	2.09	0.078	1.32
胡村	石英-硫化物	HC-01-1	0.210	10.7	4.02	3.48	1.55	0.078	3.36
西狮山	石英-硫化物	XSZS-1	0.300	11.6	10.1	6.62	2.71	0.11	1.50
大团山	矽卡岩	石榴子石※	49.60	8.85	1.89	12.70	6.10	3.82	17.1
		透辉石※	39.80	14.70	3.70	6.77	6.00	5.07	23.4
	石英-硫化物	520-29	0.06	9.90	86.4	15.4	0.79	0	1.72
		520-31	0.18	51.9	2.94	21.5	2.24	0	4.58
		ZK231-353	0.48	33.9	13.47	16.1	1.94	0	8.16
		ZK291-172	1.17	33.9	2.94	15.8	1.76	0	6.75
		ZK291-174	0.78	40.5	2.58	21.2	1.94	0	5.64
		ZK291-183	0.48	26.5	25.7	19.1	1.94	0	6.39
		均值	0.53	32.76	22.35	18.20	1.77	0	5.54
	碳酸盐	520-23	0.36	9.39	7.02	4.73	4.11	0	0.57
冬瓜山	矽卡岩	790-56-10	0.12	15.5	2.73	8.63	1.76	0.075	3.95
	早石英-硫化物	ZK587-444	0.66	4.68	22.0	3.95	7.64	0.212	0.83
		ZK587-450	0.30	3.39	117	7.61	1.02	0.375	2.27
		ZK587-456	1.83	4.08	20 7	7.20	5 18	0 19	0.70
		ZK630-439	2.16	8.43	19.7	7.50	1.22	0.19	5.21
		均值	1.24	5.15	44.78	6.56	3.77	0.24	2.25
	早石英-硫化物	730-47	0	73.8	4.56	31.8	16.9	0	0.84
		730-47-48	0.21	75	6.12	33.4	6.36	0.339	5.79
		730-48	0.12	83.4	4.62	37.5	7.94	0.093	6.32
		均值	0.11	77 40	5.10	34 23	10.41	0.144	4.31
	晚石英-硫化物	760-54-01	0 17	2.67	11.0	2 91	0.86	0.139	1.76
		760-54-02	0 30	17.7	3 87	7.89	1 41	0 128	4.04
		790-51-01	0 21	14 8	7.11	9 45	4.36	0 054	0.42
		790-54-05	0 06	3.96	3.36	3.30	2.63	0	0 17
		ZK547-441-456	0 30	12.9	4 38	8.93	1.80	0 12	1.05
		850-56-57	0.12	38 4	3.24	23 4	2 50	0 15	1.18
		ZK630-452	4 95	24 4	8 28	14 25	1.94	0 24	4 42
		ZK630-443	0 63	2 94	3 78	2 23	0 43	0 13	1 15
		均值	0 84	14 72	5.63	9 04	1 99	0 12	1 77

※引自杜杨松（2000），其余引自陆三明（2007）

4.4 热力学参数的确定

本次计算的成矿流体密度、成矿压力、pH、Eh及各种气体逸度值列于表4-1和表4-4中，同时一并列出收集到的pH、Eh及各种气体逸度数据。

4.4.1 成矿流体密度和压力

根据《流体包裹体热力学》中的 $NaCl-H_2O$ 体系在P-T切面中的部分等容线图（刘斌，1999），估算出成矿流体密度和成矿压力。

（1）成矿流体密度

冬瓜山铜金矿床早石英-硫化物阶段为0.83～1.1 g/cm^3，晚石英-硫化物阶段为0.68～0.97 g/cm^3。大团山铜矿床石英-硫化物阶段0.84～1.01 g/cm^3。包村金矿床石英-硫化物阶段0.966 g/cm^3。朝山金矿床石英-硫化物阶段0.82～0.85g/cm^3。铜、金矿床成矿流体均为中等密度的流体，差别不明显。

（2）成矿流体压力

冬瓜山铜矿床矽卡岩化阶段为675～1025×10^5Pa，早石英-硫化物阶段为565～1400×10^5Pa，晚石英-硫化物阶段 550～1350×10^5Pa。大团山铜矿床成矿压力在石英-硫化物阶段为 740～860×10^5Pa。包村金矿床石英-硫化物阶段 164～218×10^5Pa。金成矿流体的压力较铜矿床低，反映了成矿流体压力随深度的增加而增加。

4.4.2 成矿流体 pH

成矿过程中的蚀变矿物组合，可用来确定成矿流体的pH值。狮子山矿田铜矿床和金矿床石英-硫化物阶段普遍存在绢云母化，而绢云母尚未高岭石化，因而通过下面两个反应方程可以确定该阶段成矿流体的pH值范围：

$3KAlSiO_3+2H^+=KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2+6SiO_2+2K^+$

$KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2+2H^++3H_2O(L)=3AlSi_2O_5(OH)_4+2K^+$

假设固相和液相水的活度均为1，K_1、K_2分别为两个方程的平衡常数，m_{K+}、γ_{K+}为溶液中K^+的浓度和活度系数，由数学推导可得pH的上限和下限，即：

$pH=-logm_k^+-logr_k^++1/2logk_1$

$pH=-logm_k^+-logr_k^++1/2logk_2$

其中的常数参照林传仙等（1985）。

冬瓜山铜金矿床石英-硫化物阶段 pH 值的变化范围为 4.96～6.05，表现为酸性。大团山铜矿床石英-硫化物阶段 pH 值的变化范围为 5.21～6.57，其余铜矿床石英-硫化物 pH 值 5.65～5.85，均呈酸性或弱酸性；朝山和包村金矿床 pH 值的变化范围为 7.08～7.23，呈弱碱性。总体上 pH 的规律性是：铜矿床主要成矿阶段 pH 呈酸性或弱酸性，金矿床主要成矿阶段 pH 呈弱碱性或碱性。铜、金在主要成矿阶段 pH 值存在差异，可能是铜、金分离的一种显示。

4.4.3 成矿流体 Eh

Eh 值的大小也是影响金属沉淀的条件之一，它反映的是成矿流体的氧化还原程度。根据矿床形成过程存在的化学反应进行热力学计算，利用流体包裹体的成分可求成矿流体的 Eh。

$CH_4+2H_2O=CO_2+8H^++8e^-$

则 $Eh=Eh^0+2.48\times10^{-5}T$（$lgmCO_2$- $lgmCH_4$-8pH），式中 Eh^0 为该反应标准状态下的氧化电位（V）。

表 4-4 中冬瓜山铜金矿床 Eh 值变化范围为：早石英-硫化物阶段为 0.10～-0.39，晚石英-硫化物阶段-0.44～-0.48 。大团山铜矿床矽卡岩阶段 Eh 为-0.68，石英硫化物阶段为-0.43～-0.54。 金矿床石英-硫化物阶段成矿流体 Eh 在-0.57～-0.59。总体上，Eh 值变化规律性是：随着成矿作用的进行，成矿流体经历了弱氧化→弱还原的变化。空间上不同矿床同为石英-硫化物阶段，其 Eh 值由深部铜矿床→浅部金银矿床，成矿流体经历了从弱氧化-弱还原→弱还原→还原的环境变化（陆三明，2007）。

4.4.4 成矿流体 f_{O2} 和 f_{S2}

根据流体包裹体的气相成分，矿床石英包裹体中含有 CO_2、CH_4、CO，而利用 CO_2 和 CH_4 的平衡方程式可以估算成矿流体的氧逸度。当气体和与之共存的固、液相达到平衡时，存在下列反应式：

$CH_4+2O_2=CO_2+2H_2O$

$lgfO_2= lgPH_2O+1/2\ lg(XCO_2/XCH_4)+ Lg\gamma H_2OXH_2O-1/2lgK_6$

利用包裹体成分、相关的热力学数据以及成矿的温度，可计算狮子山矿田主要成矿阶段铜矿床和金矿床的氧逸度。

从成矿流体的氧逸度数据（表 4-4）来看，冬瓜山铜矿床早石英-硫化物阶段 lgf_{O2} 为-27.64～-30.40；晚石英-硫化物阶段-25.45～-26.98，表明成矿作用处于相对弱还原的环境；大团山矿床矽卡岩阶段为-33.56（杜杨松等，2000），石英-硫化物阶段为-26.29～-47.69，大多数在-47 左右，其主成矿阶段处于相对还原的环境。包村金矿床 lgf_{O2} 为-38.69～-39.68，反映主成矿阶段处于相对还原的环境。

硫逸度用下列斑铜矿、黄铜矿和黄铁矿的平衡反映计算：

$Cu_5FeS_4+4FeS_2=5CuFeS_2+S_2$

$lgfS_2=lgK_7$

式中 K_7 为反映式的平衡常数，fS_2 为硫逸度。根据 Patterson *et al*（1981）的公式：$lgK_7=12.560-1.1067\times10^4/T$.求得狮子山矿田铜、金矿床 fS_2。

从狮子山矿田铜、金矿床的氧逸度和硫逸度可以看出铜、金沉淀成矿环境处于弱还原～还原环境。

小结：狮子山矿田内铜、金矿床成矿流体的热力学参数之间存在一点的相

似性和差别。表明铜、金从成矿流体中卸载沉淀的所需的物理化学环境存在一定的不同。

表 4-4　铜陵狮子山矿田铜金矿床成矿流体的 pH、Eh 及 fO_2 数据表

矿床	成矿阶段	样号	lgf_{CO_2}	lgf_{CO}	lgf_{CH_4}	lgf_{H_2}	lgf_{O_2}	lgf_{S_2}	pH		Eh/eV	资料来源
包村	矽卡岩	158-13-3	1.45	-4.16	-3.93	0.88	-38.53		5.54		-0.44	潘志君 1992
	石英-硫化物	47-4-2	1.96	1.03	-1.71	0.52	-39.68		7.08		-0.57	
	碳酸盐	162-17-3	1.07	-3.71	-3 48	0.44	-38.89		7.08		-0.59	
鸡冠石	早石英-硫化物	IV86-44							7.01			321 队 1991
	晚石英-硫化物	IV86-178							7.23			
东狮子山	早石英-硫化物							-3.551				321 队 1991
	晚石英-硫化物							-4.621				
西狮子山	早石英-硫化物							-8.911				
	晚石英-硫化物							-10.59				
	晚石英-硫化物	XSZS-01							5.65	4.81		陆三明 (2007)
胡村	碳酸盐	HC-01							5.85	4.89		陆三明 (2007)
老鸦岭	早石英-硫化物							-9.311				321 队 1991
	晚石英-硫化物	III-6-1-Q	0.47		0.11		-37.85	-11.010	4.55		0.15	覃祖文 1987
大团山	晚期岩浆	DT-460/21-1	0.53	-2.26	0.64	-0.48	-23.42		<7.0		-0.93	李学军等 1998
	矽卡岩	DT-460/21-3	0.39	-2.26	0 08	-0.55	-33 56		6.43		-0.68	
	石英-硫化物	DT-390/233-5-1	0.66	-2.70	-0.03	-1.06	-47.57		5.21		-0.43	
		DT-390/25-4	0.07	-2 70	-0 36	-0.95	-47 69	-10.543	6.57		-0.54	
		DT-460/23-6-2	0.32	-2.70	-0.19	-0.68	-47.66	-12 040	5.36		-0 44	
		ZK291-183-5/19					-26 29		5.87	4.68	-0.49	陆三明 (2007)
		520-31-07							5 81	5 09		
		ZK291-172-7/19							5.89	4.93		
		ZK291-174							5.87	5.15		
	碳酸盐											
		520-23-02							5.46	4.74		
冬瓜山	钾长石化	ZK7112-514-1/4							5.81	5 96		陆三明 (2007)
	早石英-硫化物						-29.84	-12 984	5.43		0.10	
								-15 038				
		730-47-04							4 96	4 00		
		730-47-48-05					-30 40		5.40	4 44	-0 395	
		730-48-06					-27 644		5 31	4 12	-0 373	
		760-54-01							6 05	4 86		
		760-54-02-2							5.90	4.71		
	晚石英-硫化物	790-51-01					-26 98		5 41	4 34	-0.435	
		790-54-05					-25 88		5.51	4 44	-0 476	
		850-56-57					-25 45		5.72	4.53	-0.480	
		ZK630-452-5/7							5.86	5 13		

第五章 矿质迁移和沉淀的热力学制约

金属元素主要以何种络合物的形式进行迁移与成矿流体的物理化学环境密切相关(Hemley *et al.*,1992; 张德会,1997)。在含有合适的矿化剂的成矿流体中，铜、金与矿化剂元素如硫和氯结合成络合物，可大大地加速铜、金的地球化学活动性。已有研究表明，成矿流体中铜主要呈 Cu^+，以硫和氯络合物形式存在。＞250℃的弱酸性氯化物溶液中，居优势的铜物种是氯络合物。即使 Cl^- 浓度很低（约 $mCl^-=10^{-3}mol/kg$），氯络合物也是铜的主要物种。硫浓度较高的低温（＜250℃）弱碱性溶液中，铜的硫络合物起重要作用（Kudrin A V *et al.*,1986; 张德会,1994）。＜300℃时，成矿流体中金以硫络合物形式迁移，更高温度下，金的氯化物络合物可能变得重要。300℃之上，$Au(HS)_2^-$对金的搬运作用将逐渐减小，但硫化物络合物仍是金的重要携带者。中低温、富硫还原及中偏碱性溶液中，金以含硫络合物为主，高温（＞300℃）、富氯氧化及酸性介质中，金呈氯化物络合物迁移（Evans A M., 1993）。本章基于络合物热力学理论（Helgeson, 1969; Haysshi, 1991）和狮子山矿田矿床相关研究结果（陆三明，2007； 徐晓春等，2008），对矿田内铜、金矿床成矿流体中铜、金迁移形式和沉淀的物理化学条件进行研究，以期从热力学角度阐明铜、金共生/分离的原因。

5.1 铜、金迁移形式

根据前人研究成果（周涛发等，2000; Kudrin A V *et al.*,1986; 张德会,1994）及安徽铜陵狮子山矿田铜、金矿床矿物流体包裹体成分特点及成矿物理化学参数，我们将狮子山矿田铜、金矿床成矿体系确定为主要含 $Au(HS)_2^-$、AuS^-、$Au_2S(HS)_2^{2-}$、$AuCl_2^-$、$AuCl_4^-$、$CuCl_2^-$、$CuCl^0$、$CuCl_3^{2-}$、$CuS(HS)_3^{3-}$、$Cu(HS)_2^-$、$Cu(HS)_2(H_2S)^-$等铜、金多种络合物，利用地球化学热力学理论，采用接近于真实的复杂的成矿流体系统的物理化学参数，对可能存在于成矿流体中的各种铜、金络合物含量分别进行了计算（Seward, *at el*, 1973; 涂光炽，1988; 周涛发，2000）。由于缺乏高温热力学数据，本文只对狮子山矿田主要成矿阶段进行热力学计算。铜、金的络合反应如下：

铜：

$Cu^+ + 1/4O_2 + H^+ + 2Cl^- = CuCl^0 + 1/2H_2O$

$Cu^+ + 1/4O_2 + H^+ + 3Cl^- = CuCl_2^- + 1/2H_2O$

$Cu^+ + 1/4O_2 + H^+ + 4Cl^- = CuCl_3^{2-} + 1/2H_2O$

$1/4Cu_5FeS_4 + 5/2H_2S = 1/4CuFeS_2 + H^+ + Cu(HS)_2^-$

$1/4Cu_5FeS_4 + 5/2H_2S = 1/4CuFeS_2 + H^+ + Cu(HS)_2(H_2S)^-$

$CuS + 3HS^- = CuS(HS)_3^{3-}$

金：

$Au+1/4O_2+H^++2Cl^-=AuCl_2^-+1/2H_2O$

$Au+3/4O_2+3H^++4Cl^-=AuCl_4^-+3/2H_2O$

$2Au+2H_2S+1/2O_2=2AuS^-+2H^++H_2O$

$Au+2HS^-+1/4O_2+H^+=Au(HS)_2^-+1/2H_2O$

$2Au+3HS^-+1/2O_2+H^+=Au_2S(HS)_2^{2-}+H_2O$

式中每种金络离子溶解度 lgαi 可借助化学反应方程式，经热力学计算获得，如对于 $\alpha(AuCl_2^-)$可由反应方程式根据质量作用定律写出下列方程式：

$lg\alpha(AuCl_2^-)=lgKi+2lg\gamma(Cl^-)+2lg\alpha(Cl^-)+1/4lgfO_2-pH-lg\gamma(AuCl_2^-)$

式中平衡常数 Ki 见表 5-1、表 5-2，活度系数 γi 值可由有关计算获得（饶纪龙，1979）。铜及金其他络离子的溶解度与 $\alpha(AuCl_2^-)$类同。

表 5-1 铜的络合物反应方程式及平衡常数

反应方程式	250℃	300℃	350℃
$Cu^++1/4O_2+H^++2Cl^-=CuCl^0+1/2H_2O$	11.35	12.1	12.85
$Cu^++1/4O_2+H^++3Cl^-=CuCl_2^-+1/2H_2O$	11.46	11.68	11.14
$Cu^++1/4O_2+H^++4Cl^-=CuCl_3^{2-}+1/2H_2O$	10.87	11.06	11.08
$1/4Cu_5FeS_4+5/2H_2S=1/4CuFeS_2+H^++Cu(HS)_2^-$	-9.1	-9.3	-9.7
$1/4Cu_5FeS_4+5/2H_2S=1/4CuFeS_2+H^++Cu(HS)_2(H_2S)^-$	-9.1	-9.6	-10
$CuS+3HS^-=CuS(HS)_3^{3-}$	-2.13	-2.13	-2.13

注：表中的数据引自 Hemley *et al.*（1992）周涛发（1993）、曾贻善（1993）和卢焕章（1997）

表 5-2 金的络合物反应方程式及平衡常数

反应方程式	200℃	250℃	300℃
$Au+1/4O_2+H^++2Cl^-=AuCl_2^-+1/2H_2O$	2.23	2.68	3.23
$Au+3/4O_2+3H^++4Cl^-=AuCl_4^-+H_2O$	7.85	8.03	9.08
$2Au+2H_2S+1/2O_2=2AuS^-+2H^++H_2O$	-2.01	-6.06	-9.71
$Au+2HS^-+1/4O_2+H^+=Au(HS)_2^-+1/2H_2O$	17.32	16.48	15.82
$2Au+3HS^-+1/2O_2+H^+=Au_2S(HS)_2^{2-}+H_2O$	27.79	25.24	23.24

注：表中的数据引自涂光炽（1988）

计算以狮子山矿田具有代表性的铜矿床和金矿床（冬瓜山、大团山、包村和朝山）矿物流体包裹体测定结果为依据（表 4-2 和表 4-3），以矿物流体包裹体液相平均成分(Cl^-=0.4mol/kg, SO_4^{2-}= 0.1mol/kg)代表成矿流体成分，物理化学参数取自表 4-1 和表 4-4。计算结果示于表 5-3、5-4 和图 5-1 至图 5-6。

结果表明：狮子山矿田主要成矿阶段溶解金的主要络合物为 $Au(HS)_2^-$，次为 $Au_2S(HS)_2^{2-}$。尽管成矿流体在强酸性环境下，$AuCl_2^-$的溶解度增大，但相对于硫络合物仍较低，可忽略不计。因此，狮子山矿田成矿流体中金主要以硫络合物形式迁移。铜在成矿流体中的迁移形式与金形成鲜明的对比，在早期中高温（250℃以上）酸性

成矿流体中铜主要以 $CuCl^0$，次为 $CuCl_2^-$形式迁移；随着温度的降低（250℃以下），pH 值的增加成矿流体中 $Cu(HS)_2^-$的浓度逐渐增加，硫络合物逐渐占主导地位。这表明在狮子山矿田主要成矿阶段，铜主要以，以 $CuCl_2^-$为辅的氯络合物形式迁移。随着成矿作用的进行，铜在成矿流体中的迁移形式随着温度的降低和 pH 值的增大在中晚期氯的络合物减少，硫络合物相对增大。因此，狮子山矿田铜、金在成矿流体中的迁移形式不同，铜矿床主要成矿阶段 Cu 主要以 $CuCl^0$ 为主的氯络合物形式迁移，而 $Au(HS)_2^-$则是金矿床主要成矿阶段 Au 搬运的主要形式。

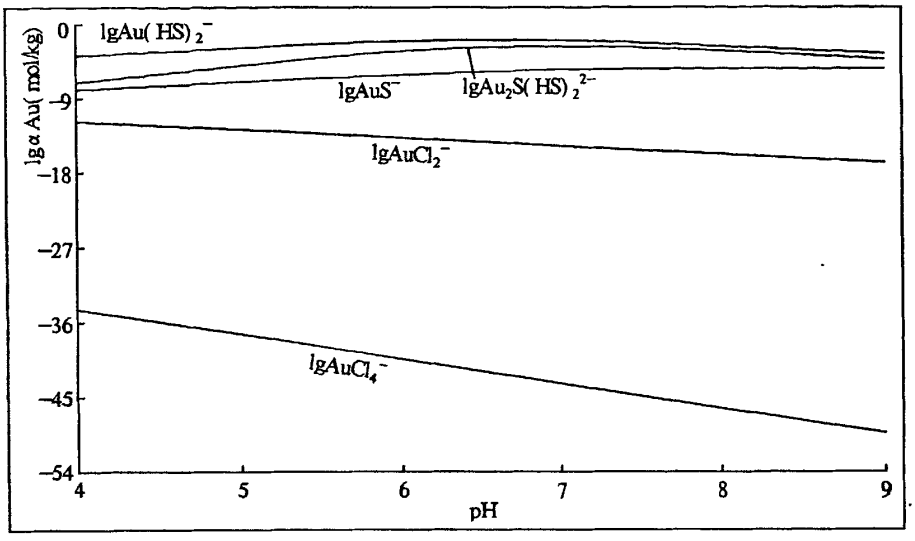


图 5-1 200℃，$fO_2=10^{-30}\times10^5$Pa 金主要迁移形式

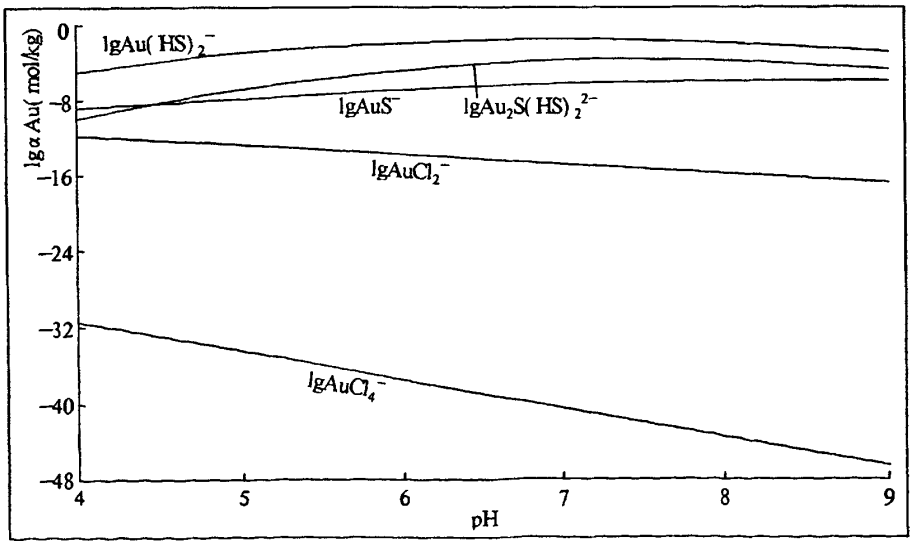


图 5-2 250℃，$fO_2=10^{-32}\times10^5$Pa 金主要迁移形式

表 5-3 狮子山矿田成矿流体中铜溶解度（mol/kg）

pH	T(℃)	lgmCuS$(HS)_3^{3-}$	lgmCu$(HS)_2^-$	lgmCu$(HS)_2(H_2S)^-$	lgmCuCl^0	lgmCuCl_2^-	lgmCuCl_3^{2-}	lg∑mCu
4	250	-5.13	-6.60	-7.60	-1.45	-1.74	-2.73	-1.26
	300	-5.13	-7.10	-7.80	0.30	-0.52	-1.54	0.37
	350	-5.13	-7.5	-8.2	2.05	-0.06	-1.06	2.05
5	250	-5.13	-5.60	-6.60	-2.45	-2.74	-3.73	-2.26
	300	-5.13	-6.10	-6.80	-0.70	-1.52	-2.54	-0.63
	350	-5.13	-6.5	-7.2	1.05	-1.06	-2.06	1.05
6	250	-5.25	-4.66	-5.70	-3.45	-3.74	-4.73	-3.26
	300	-5.16	-5.12	-5.83	-1.70	-2.52	-3.54	-1.63
	350	-5.13	-5.5	-6.2	0.05	-2.06	-3.06	0.05
7	250	-5.97	-4.02	-5.30	-4.45	-4.74	-5.73	-3.86
	300	-5.52	-4.30	-5.13	-2.70	-3.52	-4.54	-2.63
	350	-5.31	-4.9	-5.35	-0.95	-3.06	-4.06	-0.95
8	250	-8.13	-4.10	-6.10	-5.45	-5.74	-6.73	-4.10
	300	-7.08	-4.08	-5.43	-3.70	-4.52	-5.54	-3.50
	350	-6.21	-4.04	-5.1	-1.95	-4.06	-5.06	-1.95
9	250	-14.46	-4.47	-7.53	-6.45	-6.74	-7.73	-4.47
	300	-13.11	-4.46	-6.73	-4.70	-5.52	-6.54	-4.26
	350	-11.73	-4.39	-5.65	-2.95	-5.06	-6.06	-2.94

表 5-4 狮子山矿田成矿流体中金溶解度（mol/kg）

pH	T(℃)	lgmAuS$^-$	lgmAu(HS)$_2^-$	lgmAu$_2$S(HS)$_2^{2-}$	lgmAuCl$_2^-$	lgmAuCl$_4^-$	lg∑mAu
4	200	-8.00	-3.90	-7.04	-11.80	-34.48	-3.90
	250	-9.03	-5.06	-9.91	-11.83	-31.52	-5.06
	300	-9.86	-5.10	-10.14	-9.38	-27.81	-5.10
5	200	-7.00	-2.92	-5.07	-12.80	-37.48	-2.92
	250	-8.03	-3.08	-6.94	-12.83	-34.52	-3.08
	300	-8.86	-4.10	-8.14	-10.38	-30.81	-4.10
6	200	-6.10	-2.08	-3.21	-13.80	-40.48	-2.05
	250	-7.07	-2.14	-5.03	-13.83	-37.52	-2.14
	300	-7.87	-3.12	-6.17	-11.38	-33.81	-3.12
7	200	-5.54	-1.98	-2.66	-14.80	-43.48	-1.90
	250	-6.31	-2.18	-3.75	-14.83	-40.52	-1.62
	300	-6.99	-2.36	-4.55	-12.38	-36.81	-2.36
8	200	-5.41	-2.72	-3.27	-15.80	-46.48	-2.61
	250	-6.03	-2.06	-3.91	-15.83	43.52	-2.05
	300	-6.51	-2.40	-4.09	-13.38	-39.81	-2.39
9	200	-5.42	-3.72	-4.27	-16.80	-49.48	-3.61
	250	-6.00	-3.00	-4.82	-16.83	-46.52	-2.99
	300	-6.43	-3.22	-4.82	-14.38	-42.81	-3.21

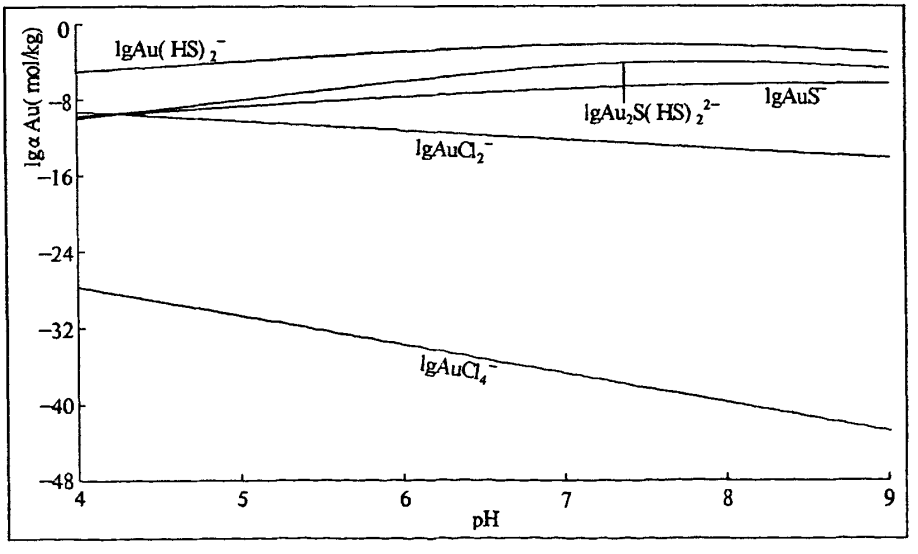


图 5-3 300℃，fO_2=10^{-28}×10^5Pa 金主要迁移形式

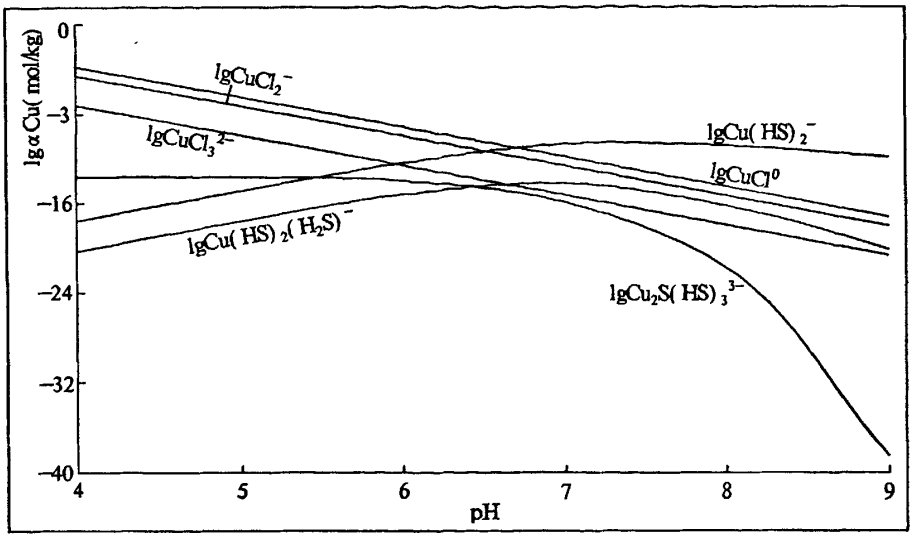


图 5-4 250℃，$fO_2=10^{-32}\times10^5$Pa 铜主要迁移形式

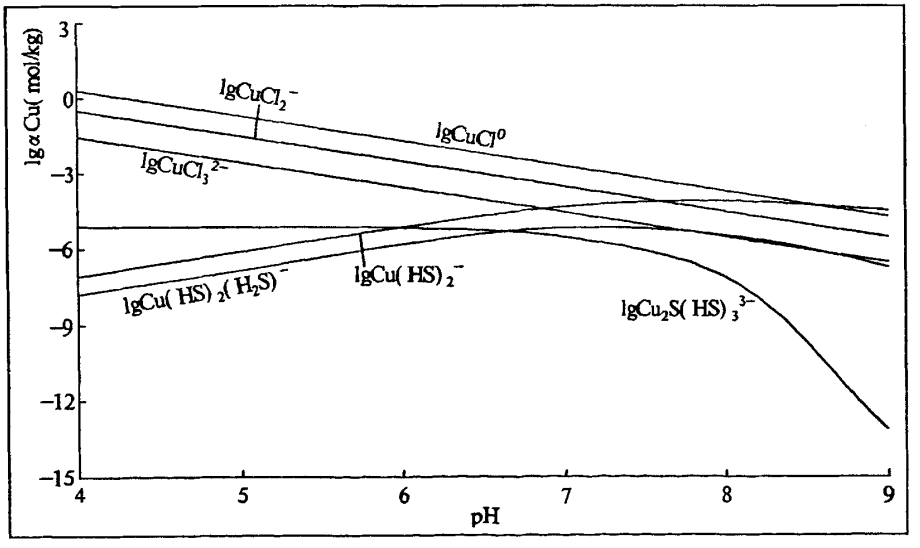


图 5-5 300℃，$fO_2=10^{-28}\times10^5$Pa 铜主要迁移形式

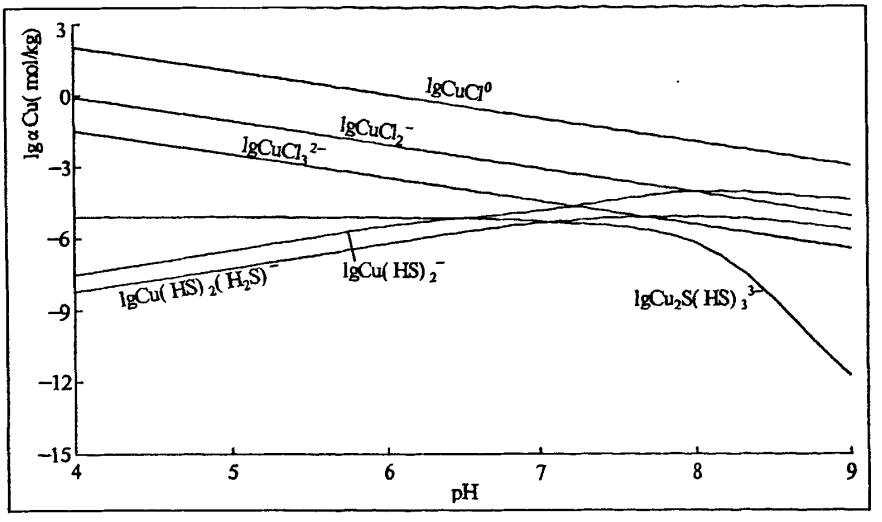


图 5-6 350℃，$fO_2=10^{-24}\times10^5$Pa 铜主要迁移形式

由上述不同物理化学条件下成矿流体中铜、金的各种络合物的溶解度，可进一步计算不同物理化学条件下成矿流体中铜和金的总溶解度。

如成矿流体中金的总溶解度可表示为：

$lg\sum\alpha Au=lg\alpha AuCl_2^-)+lg\alpha AuCl_4^-+lg\alpha AuS^-+lg\alpha Au(HS)^{2-}+lg\alpha Au_2S(HS)_2^{2-}$

狮子山矿田成矿流体中铜的总溶解度计算与金类似。计算结果如表 5-3 和表 5-4。

狮子山矿田铜、金的共生/分离不仅与成矿物质在流体运移的过程中以何种形式迁移、搬运有关，还与成矿物质的沉淀机制密切相关，而成矿流体物理化学条件的变化又是导致成矿物质沉淀成矿的重要机制。因此，有必要揭示矿质沉淀与成矿流体物理化学条件变化之间的关系。以下子前文定量计算的基础上，讨论成矿流体中物理化学条件的变化对狮子山矿田铜、金共生分离的制约。

5.2 铜、金沉淀的热力学分析

5.2.1 温度

铜、金的共生不仅由于成矿流体中铜、金能够共同迁移，而且由于其在相同的条件下能够共同沉淀，否则将会导致铜、金分离。成矿流体的温度是影响成矿流体中络离子种类及其溶解度的重要因素。狮子山矿田成矿流体中铜、金成矿温度的不同，成矿流体中铜、金络合物种类及其溶解度也不同。在金矿床主要成矿阶段的成矿流体中，Au 主要以硫氢络合物形式存在；当温度更高时（T>300℃），金的氯络合物溶解度增大，但一部分仍以硫络合物形式存在。在铜矿床主要成矿阶段的成矿流

体中，Cu主要以氯络合物形式存在；当温度更低时（T<250℃），铜硫络合物溶解度增大。尽管成矿流体温度降低总体有利于成矿流体中铜、金的沉淀，但温度的降低对铜、金沉淀所起得效应在不同温度范围内有别(图 5-7、5-8)。在 200～350℃温度范围内，铜的溶解度随温度降低而降低；而金的溶解度随温度变化较复杂，在 300～250℃范围内，金的溶解度先富集升高，然后在250～200℃范围内金的溶解度随温度的降低而降低。表明在铜、金矿床主要成矿阶段，铜随着温度的降低而迅速沉淀，而金则随着成矿流体运移富集后沉淀，铜、金在沉淀时间上存在“先铜后金”。

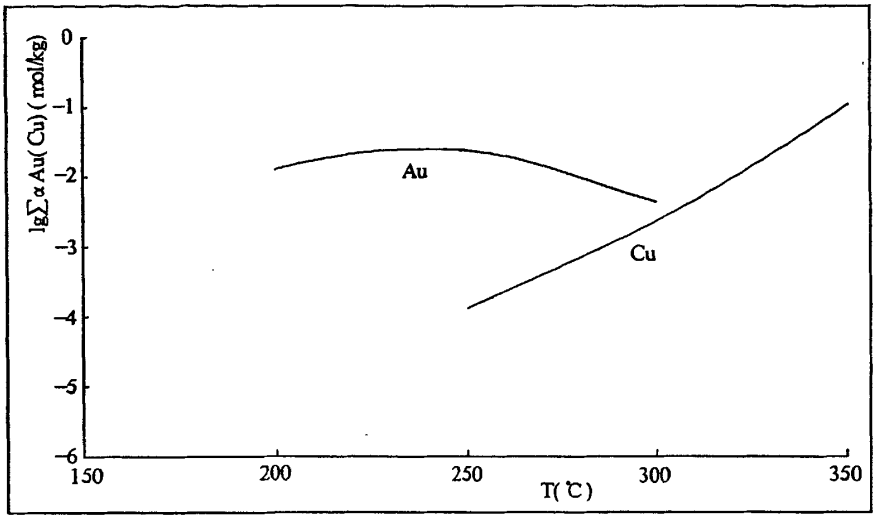


图 5-7 pH=7，铜、金溶解度与温度之间的关系

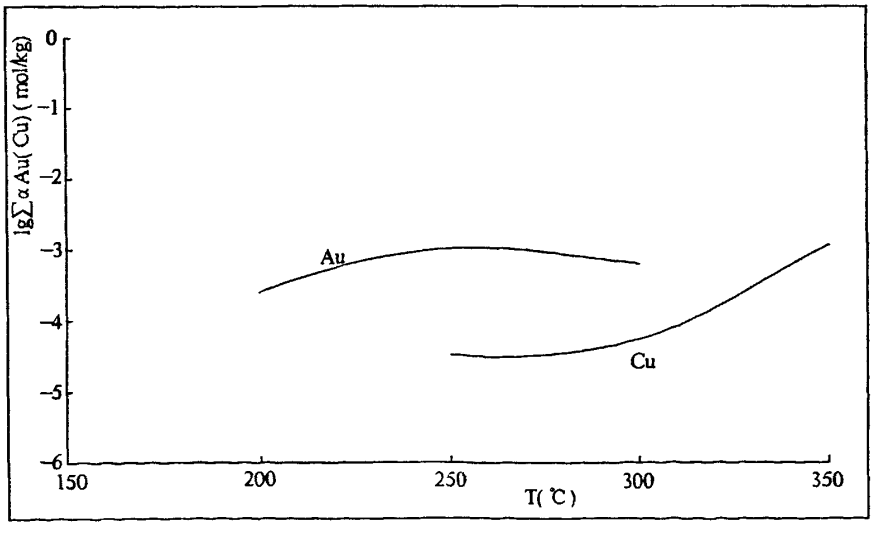


图 5-8 pH=9，铜、金溶解度与温度之间的关系

5.2.2 酸碱度

狮子山矿田成矿流体中铜和金的溶解度随 pH 值变化曲线既有共性也有差异（图 5-9、5-10），说明了铜和金的共生分离关系。当成矿流体 pH 由 4→7 演化时，铜的溶解度降低，金溶解度升高；当成矿流体 pH 由 7→9 演化时，铜的溶解度继续降低，而金的溶解度也降低。由此可见，随着成矿作用的进行，成矿流体由酸性向碱性演化，成矿流体中的铜先大量沉淀时，成矿流体中的金不沉淀或少量随铜沉淀，成矿流体中的金大部分将随成矿流体一起继续运移富集，直到 pH 值增大到一定阶段金开始大量沉淀，铜、金因此共生分离。铜主要在酸性环境，金主要在碱性环境沉淀这与矿田内铜矿床主要成矿阶段 pH 值呈酸性或弱酸性而金矿床 pH≈7 相吻合。

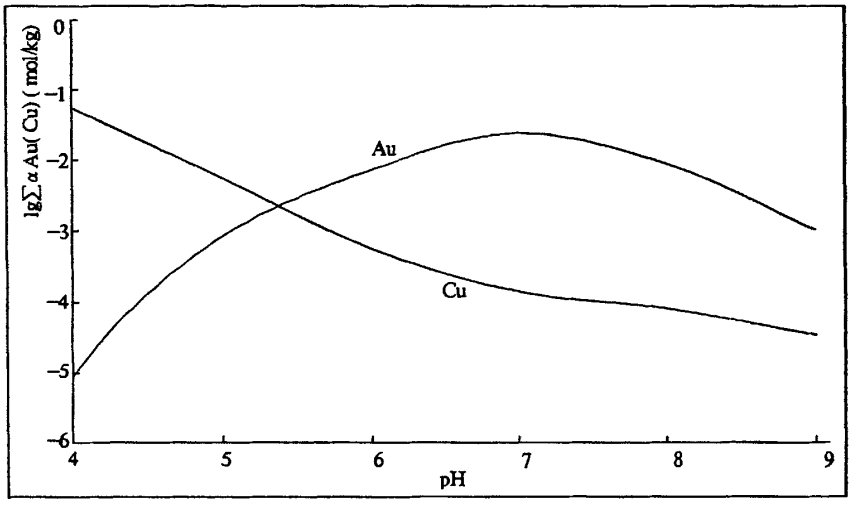


图 5-9 T=250℃,$fO_2=10^{-32}\times10^5$Pa，铜、金溶解度与 pH 值的关系

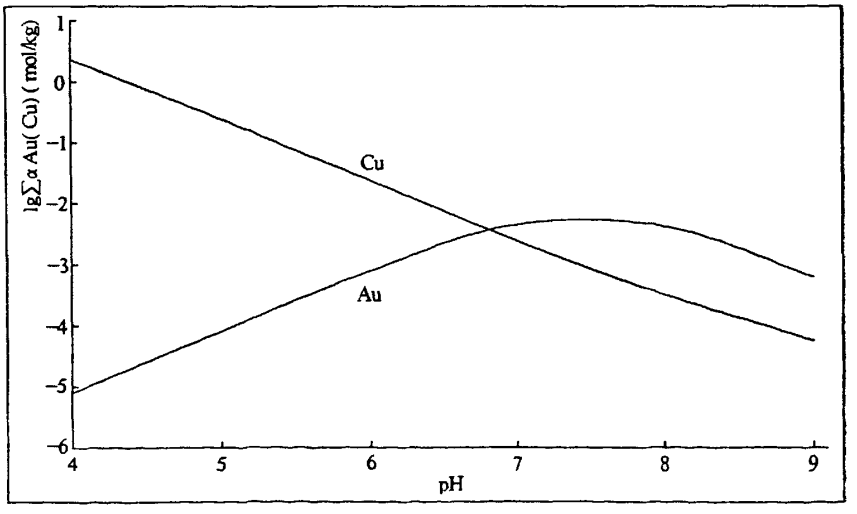


图 5-10 T=300℃,$fO_2=10^{-28}\times10^5$Pa，铜、金溶解度与 pH 值的关系

5.2.3 氧逸度

铜、金的溶解度随氧逸度变化图(图 5-11、图 5-12)说明铜、金溶解度随氧逸度变化趋势相异。成矿流体中铜络合物溶解度随氧逸度的降低逐渐减小，说明从成矿早期到成矿晚期铜逐渐沉淀成矿；而成矿流体中金络合物溶解度先随着成矿流体运移富集至适合的环境沉淀成矿。

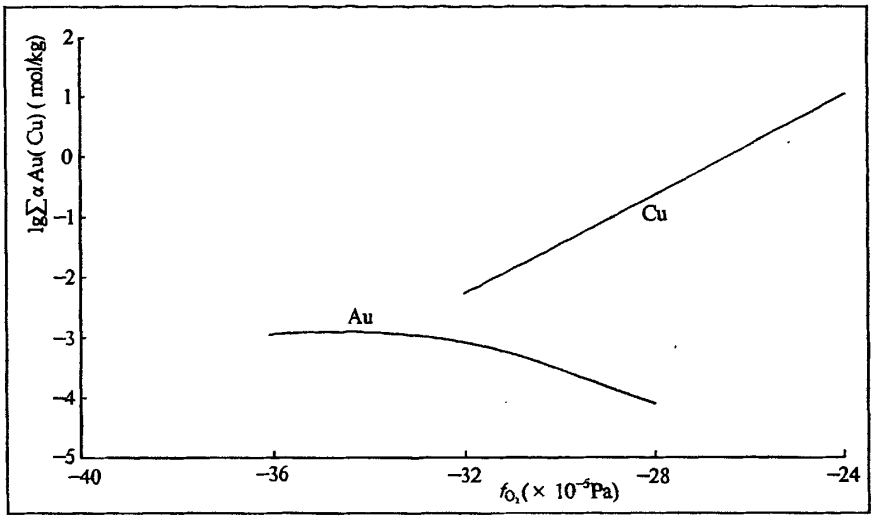


图 5-11 pH=5，铜、金溶解度与氧逸度的关系

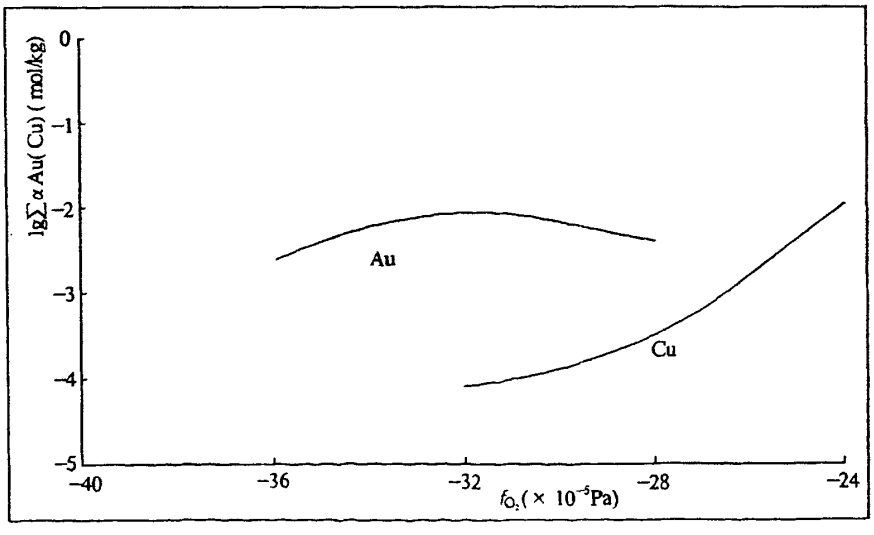


图 5-12 pH=8，铜、金溶解度与氧逸度的关系

5.2.4 Cl^-浓度

根据计算得出狮子山矿田成矿流体中铜、金矿床成矿流体中铜、金溶解度与 Cl^-浓度的关系图解（图 5-13、5-14）。狮子山矿田成矿流体中铜、金的溶解度与 Cl^-浓度之间的关系也存在差异。铜的溶解度随着 Cl^-浓度的增加而增加，金的溶解度与 Cl^-浓度无明显变化关系。这可能与狮子山矿田铜矿床和金矿床主要成矿阶段成矿流体中铜主要以氯络合物形式存在，而金主要与硫络合物形式存在密切相关。随着成矿作用的进行，大气降水的不断加入，Cl^-浓度逐渐减小时，铜溶解度逐渐降低时，金溶解度无明显变化。

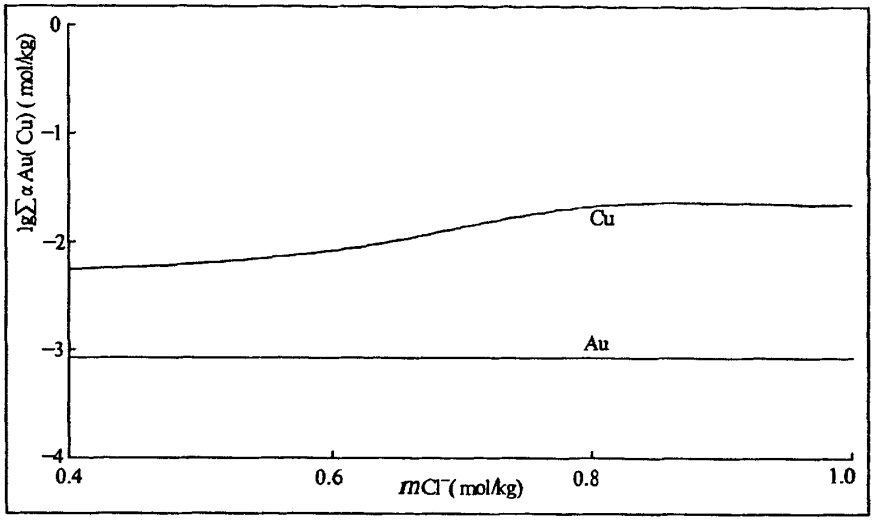


图 5-13 pH=5，T=250℃，铜、金溶解度与 Cl^-浓度的关系

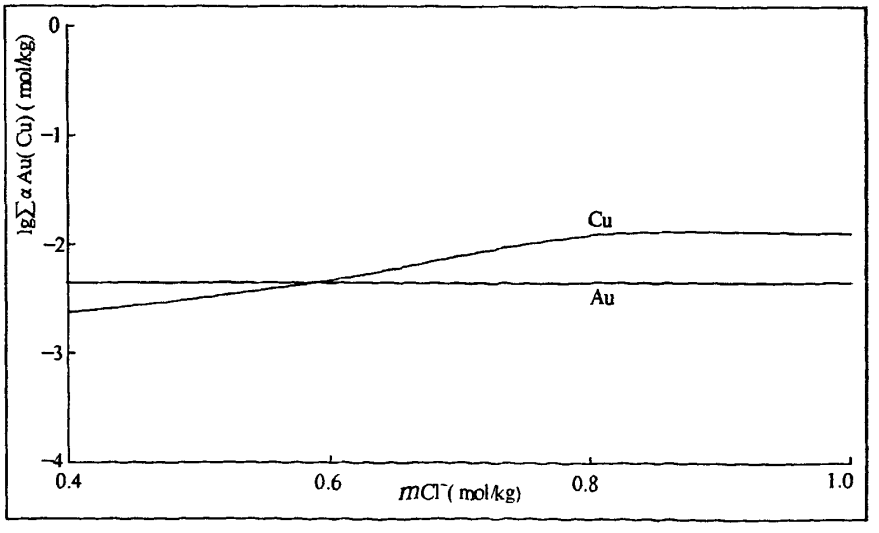


图 5-14 pH=7，T=300℃，铜、金溶解度与 Cl^-浓度的关系

5.2.5 ΣS 浓度

图 5-15、5-16 是狮子山矿田成矿流体中铜、金溶解度与总硫浓度（∑S）之间的关系。结果表明，当 pH 一定时，金的等温溶解度随而增大铜的等温溶解度随总硫浓度的增加变化不明显。因此，成矿流体中金溶解度随总硫浓度的降低而降低，铜溶解度随总硫浓度变化不明显。这与铜、金在成矿流体中的迁移形式密切相关。

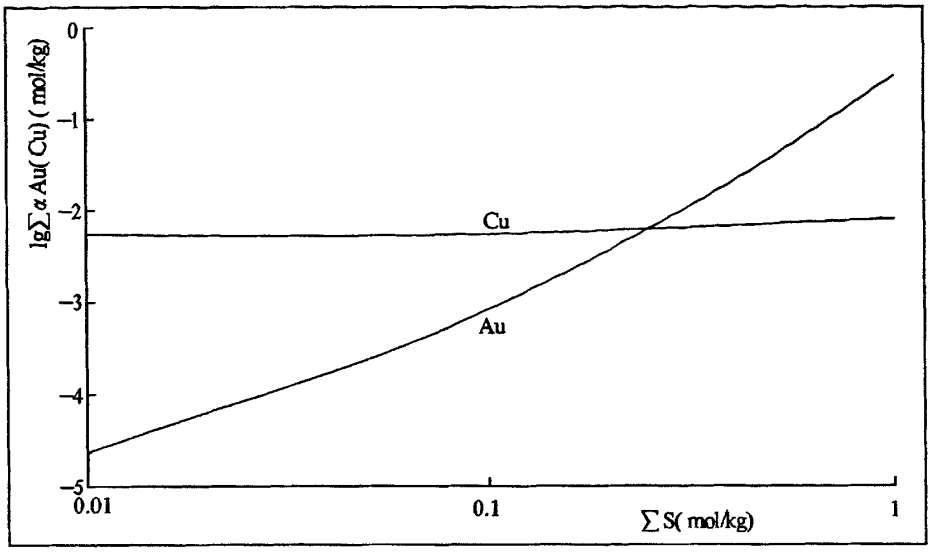


图 5-15 pH=5，T=250℃，铜、金溶解度与总硫浓度的关系

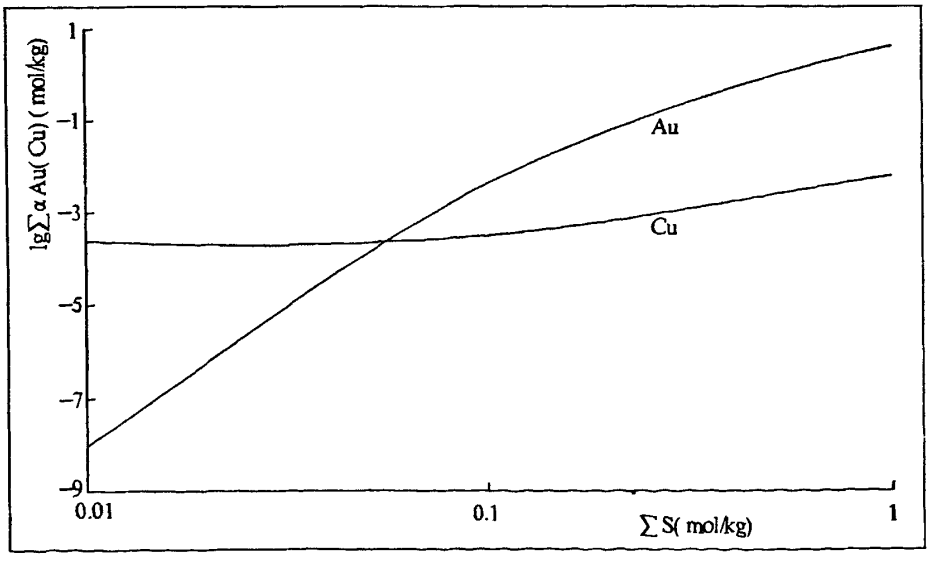


图 5-16 pH=8 T=300℃，铜、金溶解度与总硫浓度的关系

综上，高温成矿流体在上升的过程中温度逐渐降低，pH 值逐渐增大。铜矿床主要成矿阶段均一温度相对于金矿床高，并且铜主要沉淀于酸性或弱酸性环境，而金在弱碱性或碱性条件下才大量卸载富集成矿，这与矿田内铜主要形成于矿化早阶段、多产于矿田深部，金主要形成于矿化晚阶段、多产于矿田浅部相吻合。狮子山矿田成矿流体中铜的卸载主要受温度、pH 值、氧逸度、Cl^-浓度等因素控制，与总硫浓度关系不明显；而金的沉淀主要与温度、pH 值、氧逸度、总硫浓度密切相关，与 Cl^-浓度关系不明显。成矿元素在随成矿流体在上升运移的过程中，由于成矿流体中铜、金迁移形式的不同及其对物理化学条件发生改变做出的响应的相异，导致铜、金在不同时间、空间沉淀。因而，成矿流体物理化学条件的变化是导致铜金的共生/分离的主导因素之一。

5.3 铜、金沉淀的地质作用

安徽铜陵狮子山矿田铜、金矿床成矿流体中铜、金迁移和沉淀与成矿流体物理化学条件（温度、pH 值、氧逸度、Cl^-浓度、总硫浓度）密切相关。成矿流体物理化学条件变化是导致铜、金共生/分离的重要机制之一。引起矿田内成矿流体物理化学条件变化的关键地质作用可能有：①沸腾作用；②流体不混容作用；③流体混合作用；④有机质还原作用。

① 沸腾作用

关于沸腾作用促进成矿流体中金属沉淀的机制，文献中已有大量论述（Drummond S F, *et al*, 1985）。铜陵狮子山矿田矿物流体包裹体中子晶矿物、网脉状矿脉以及隐爆角砾岩型矿床的存在都表明狮子山矿田成矿流体在矿质沉淀的过程中发生过沸腾作用。安徽铜陵狮子山矿田铜、金矿床在石英-硫化物阶段发生的沸腾作用，使成矿流体中温度降低、H_2S 和 CO_2 大量逸失、并使溶质发生显著浓缩，从而导致了石英、碳酸盐和硫化物的沉淀，构成了狮子山矿田铜、金矿床的主要成矿阶段（肖新建，2002）。狮子山矿田铜、金矿床成矿流体中铜、金迁移形式的不同，以及铜、金在成矿流体中溶解度对温度变化、H_2S 降低（总硫浓度降低）的响应不同，造成沸腾作用对铜、金沉淀的影响不同。

② 流体不混容作用

不混容作用指高温下成分均匀的流体，当温度下降而分离为两种或两种以上不混容流体的作用。不混容作用对矿质的沉淀的意义，主要是根据流体包裹体研究获得，而其中包裹体中 CO_2，CH_4 等成分的高浓度和他们成矿流体中的有限的溶解度，是流体不混容作用这一假说的基础（张德会，1997）。

通过狮子山矿田铜、金矿床矿物流体包裹体成分分析表明，CO_2、CH_4 等组分在成矿期的成矿流体中占有相当含量，这是狮子山矿田发生流体不混容作用的证据。流体不混容作用造成 CO_2，CH_4 及 H_2S 的分离，扩大了残余成矿流体的 pH 值，降低了铜、金络合物在成矿流体中的溶解度。CO_2 的大量存在还可使溶液保持金最大溶解度的 pH=7 的条件，$[Au(HS)_2]^-$是金在弱碱性硫氢溶液中的主要迁

移形式，从而可保证 H_2O- CO_2 中金稳定溶液状态，狮子山矿田成矿流体中 CO_2 的大量存在可满足这一条件(Seword et al，1977,1982)。不混溶作用引起矿质的沉淀主要表现在：a.使金属更多的集中于富液相流体中；b.由于 CO_2 的移去，增加了 pH 值；c.由于液态至气态的转变，造成体系温度降低；铜、金在成矿流体中的溶解度随温度和 pH 值变化不同，造成流体不混溶作用使铜、金在不同时间、地点沉淀。

③ 流体混合作用

前人通过矿物流体包裹体特征、成分的研究，以及氢氧同位素的分析，指出狮子山矿田铜、金矿床的形成与多种流体的混合有关（储国正，2003）。

两种性质不同流体相遇导致成矿流体中矿物物理化学性质发生变化，从而促使矿质沉淀。例如狮子山矿田铜、金矿床成矿流体在上升的过程中与大气降水的流体混合作用造成成矿流体温度的降低、pH 值的增大以及 Cl^-和∑S 浓度的降低，铜、金络合物在成矿流体中溶解度对以上物理化学条件变化响应不同，造成铜、金从成矿流体中沉淀不同。

④ 有机质还原作用

铜陵矿集区及狮子山矿田的碳同位素研究表明，狮子山矿田的围岩中，大都含有丰富的有机质和碳源（陆三明，2007），这些还原剂将改变成矿流体的物理化学条件，反应机理如下：

$SO_4^{2-}+CH_4+2H^+=H_2S+H_2CO_3+H_2O$

$SO_4^{2-}+C+2H^+=H_2S+H_2CO_3+O_2$

在实际地质条件下，反应向右进行（涂光炽，1988），SO_4^{2-}被还原为 H_2S，改变成矿流体中氧化态硫和还原态硫的比值，是成矿流体的物理化学条件发生改变。

5.4 小结

通过狮子山矿田成矿流体中铜、金成矿元素的迁移形式和沉淀的物理化学条件的研究，我们认为：

矿田内铜矿床主要成矿阶段铜主要以 $CuCl^0$ 为主的氯络合物形式迁移，硫的络合物迁移作用较小。成矿流体中铜的卸载沉淀主要受温度、pH 值、氧逸度、Cl^-浓度等因素控制，与总硫浓度关系不明显。随着温度、氧逸度和 Cl^-浓度降低以及 pH 值的升高而降低。络合物的沉淀反应为：

$MeCl+H_2S \rightarrow MeS\downarrow +2H^++Cl^-$

引起成矿流体中铜沉淀的主要地质作用可能有冷却作用、流体沸腾作用及流体的混合作用。

金矿床主要成矿阶段金主要以 $Au(HS)_2^-$硫络合物的形式迁移，金的氯络合物形式影响较小。成矿流体中金的浓度主要与温度、pH 值、氧逸度、总硫浓度有关，与 Cl^-浓度关系不密切。随着温度、总硫浓度的降低而降低，随 pH 值的增加而

增加，弱碱性时，金溶解度最大（pH≈7）。

$Au(HS)_2^- + 1/2H_2O + H^+ \rightarrow Au\downarrow + 2H_2S + 1/4O_2$

引起成矿流体中金沉淀的主要地质作用可能为冷却作用、流体沸腾作用和流体的混合。

成矿流体在从深部上升的过程中经历了不同的地质作用导致成矿流体物理化学条件的变化，物理化学条件变化是导致铜、金共生/分离的主导因素之一。物理化学条件变化对它们共生分离的控制体现在，共存于相同成矿流体中的铜、金由于其络合物类型不同、溶解度相异及其对物理化学条件的变化作出的响应不同，从而使铜、金沉淀在时间、空间有所差异。

第六章 结论

本文在系统了解安徽铜陵狮子山矿田地质背景的基础上，运用地球化学热力学计算了狮子山矿田铜、金矿床成矿流体中铜、金络合物的溶解度，并讨论了铜、金溶解度和成矿流体物理化学条件之间的变化关系，取得了以下主要成果和认识：

(1) 高温成矿流体在上升的过程中温度逐渐降低，pH 值逐渐增大。铜矿床主要成矿阶段均一温度相对于金矿床高，并且铜主要沉淀于酸性或弱酸性环境，而金在弱碱性或碱性条件下才大量卸载富集成矿。

(2) 狮子山矿田铜矿床主要成矿阶段铜主要以 $CuCl^0$ 为主的氯络合物形式迁移，硫的络合物迁移作用较小。成矿流体中铜的卸载沉淀主要受温度、pH 值、氧逸度、Cl^-浓度等因素控制，与总硫浓度关系不明显。随着温度、氧逸度和 Cl^-浓度降低以及 pH 值的升高而降低。金矿床主要成矿阶段金主要以 $Au(HS)_2^-$硫络合物的形式迁移，金的氯络合物形式影响较小。成矿流体中金的浓度主要与温度、pH 值、氧逸度、总硫浓度有关，与 Cl^-浓度关系不密切。随着温度、总硫浓度的降低而降低，随 pH 值的增加而增加，弱碱性时，金溶解度最大（pH≈7）。

(3) 物理化学条件变化是导致铜、金共生/分离的重要机制之一。成矿流体在从深部上升的过程中经历了不同的地质作用导致成矿流体物理化学条件的变化。物理化学条件变化对铜、金共生/分离的控制体现在，共存于相同成矿流体中的铜、金由于其络合物类型不同、溶解度相异及其对物理化学条件的变化作出的响应不同，从而使铜、金沉淀在时间、空间有所差异。

参考文献

Drummond SE. chemical evolution and mineral deposition in boiling hydrothermal systhermal. Economical Geology. 1985, 80:126-147

Evans AM. Ore Geology and Intrustrial Minerals. An Introduction. (3rd.ed.) Blackwell Scientific Publications. 1993

Gu LX, Khin Zaw, Hu WX, Zhang KJ, Ni P, He JX, Xu YT, Lu JJ, Lin CM. Distinctive features of late palaeozoic massive sulphide deposits in South China. Ore Geology Reviews, 2007, 31: 107–138

Haysshi K, Ohmoto H. Solubility of gold in NaCl and H2S-bearing aqueous solutions at 250℃-350℃. Geochim. Cosmochim. Acta, 1991, 55: 2111-2126

Helgeson HC. Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures. American Journal Scinece, 1969, 267: 729-804

Hemley JJ, Cygan GL, Fein JB. Hydrothermal ore-forming processes in the light of studies in rock-buffered system: Ⅰ.Iron-copper-zinc-lead sulfides solubility reactions. Economic Geology, 1992, 87: 1-22.

Kudrin AV, Varyash LN, Pashkov YN *et al.* Thegeochemical behaviour of copper and molybdenum in ore-forming processes. In:Friedrich G H et al eds. Geology and Metallogeny of Copper Deposits. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 1986.

Li XH. Cretaceous magmatism and lithospheric extension in Southeast China. Journal of Asian Earth Sciences, 2000, 18:293-305

Patterson DJ, Ohmoto H, Solomon M. Geologic setting and genesis of cassiterite-sulfide mineralization at Renison Bell, western Tasmania[J]. Economic Geology, 198, 176: 393-438

Pan YM and Dong P. The Lower Changjiang (Yangzi/Yangtze River) metallogenic belt, east central China: intrusion and wall rock–hosted Cu–Fe–Au, Mo, Zn, Pb, deposits. Ore Geology Reviews, 1999, 15: 177–242.

Reid JB, Evans OC, Fates DG. Magma mixing in granitic rocks of the Central Sierra Nevada. California. Earth Planet Sci.Let., 1983,66:243–261.

Seward TW. Thiocomplexes of gold and the transport of gold in hydrothermal ore solutions. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1973,37:379

Sun WD, Ding X, Hu YH. The golden transformation of the Cretaceous plate subduction in the west Pacific. Earth Planet. Sci. Lett, 2007, 37:379

Xu G, Zhou J. The Xinqiao Cu–S–Fe–Au deposit in the Tongling mineral district, China: synorogenic remobilization of a stratiform sulfide deposit. Ore Geology Reviews, 2001, 18: 77–94.

Xu XC. Lu SM, Xie QQ. Chu GZ. Xiong YP. Rara earth element geochemistry on

magmatic rocks and gold deposits in Shizishan district of Tongling, China. Journal of Rare Earths, 2006, 24: 17–625.

Zorpi MJ, Coulon C, Orsini JB. Hybridization between felsic and mafic magmas in calc–alkalineg ranitoids–a case study in northenr Sardinia, Italy. Chemical Geology, 1991, 92:45–86.

安徽省地质矿产局 321 地质队等.安徽沿江重要成矿区铜及有关矿产勘查研究报告.1995.

常印佛, 刘学圭. 关于层控式矽卡岩型矿床–以安徽省内下扬子坳陷中一些矿床为例. 矿床地质, 1983, 2(1): 11–20.

常印佛, 刘湘培, 吴言昌. 长江中下游铁铜成矿带. 北京: 地质出版社, 1991:1–379.

陈江峰, 周泰禧, 李学明, 等. 安徽南部燕山期中酸性侵入岩源区的锶/钕同位素制约. 地球化学, 1993, (3): 261–281.

储国正. 铜陵狮子山铜金矿田成矿系统及其找矿意义. 博士论文, 中国地质大学. 2003, 1–149.

邓晋福, 吴宗絮. 下扬子克拉通岩石圈减薄事件与长江中下游 Cu、Fe 成矿带. 安徽地质, 2001, 11(2): 86–95.

邓晋福, 戴圣潜, 赵海玲, 等. 铜陵 Cu–Au(Ag)成矿区岩浆流体–成矿系统和亚系统的识别. 矿床地质, 2002, 21(4): 317–322.

狄永军, 赵海玲, 吴淦国, 等. 铜陵地区燕山期侵入岩成因与三端元岩浆混合作用. 地质论评, 2005, 51(5): 528–538.

狄永军, 吴淦国, 张达, 宋彪, 臧文拴, 张忠, 李进文. 铜陵地区小铜官山和沙滩脚岩体锆石 SHRIM P U-Pb 年代学研究及其岩石学意义. 2005, 804

董树文, 邱瑞龙. 安庆—月山地区构造作用与岩浆活动成矿带. 北京: 地质出版社.

杜杨松, 李学军. 安徽铜陵典型矿区岩石包体研究及其岩浆–成矿作用过程探讨. 高校地质学报, 1997, 3(2): 171–181.

杜杨松，田世洪，李学军．安徽铜陵天马山矿床与大团山矿床流体成矿作用躲避研究．地球科学，2000，25（4）：433-437

富士谷, 阎学义, 袁成祥, 等. 长江中下游成矿带中石炭纪海底火山喷发–沉积黄铁矿型铜矿地质特征. 南京大学学报(自然科学版), 1977, (1): 43–67.

高庚, 徐兆文, 杨小男, 等. 安徽铜陵白芒山辉石闪长岩体的成因: Sr、Nd、Pb、O 同位素制约. 南京大学学报(自然科学), 2006. 42(3): 269–279.

顾连兴, 徐克勤. 论长江中下游石炭纪海底块状硫化物矿床. 地质学报, 1986, 2: 176–188.

顾连兴. 徐克勤. 论大陆地壳断裂凹陷带中的华南型块状硫化物矿床. 矿床地

质. 1986, 5(2): 1–13.
郭文魁. 论安徽省铜官山铜矿. 地质学报, 1957, 37(3): 317–332.
郭文魁. 某些金属矿床的原生分带及其成因. 地质学报, 1963, 43 (3): 247–270.
郭宗山. 扬子江下游某些矽卡岩型铜矿床. 地质学报, 1957, 37(1): 1–10.
侯增谦. 斑岩 Cu-Mo-Au 矿床：新认识与新进展. 地学前缘, 2004, 11(1): 132–144.
胡欢, 王汝成, 陆建军, 等. 安徽铜陵狮子山矿田矽卡岩型金矿床的矿物组合、化学成分及成因意义. 矿床地质, 2001, 20(1): 86–98.
黄许陈, 储国正, 周捷, 等. 安徽铜陵地区成矿物质和含矿流体来源问题的探讨. 安徽地质, 1994, 4(3): 1–9.
李锦轶. 中朝地块与扬子地块碰撞的时限与方式–长江中下游地区震旦纪–侏罗纪沉积环境的演变. 地质学报, 2001, 75(1): 25–34.
李进文. 铜陵矿集区矿田构造垂直分带. 矿床地质. 2004, 23(2): 702–512.
李进文. 安徽铜陵狮子山铜(金)矿田成矿流体地球化学研究. 矿床地质, 2006, 25(4): 427–437.
李曙光，聂永红，张宗清. 俯冲陆壳与上地幔相互作用—II 大别山碰撞超镁铁岩的 Sr，Nd 同位素地球化学. 中国科学(D 辑), 1998, 28: 18–22.
李学军. 铜陵地区控矿因素及成矿模式研究. 中国地质大学. 博士论文. 2006.
林传仙，白正华，张哲儒. 矿物及有关化合物热力学数据手册. 北京：科学出版社，1985.
刘斌，沈昆. 流体包裹体热力学. 北京：地质出版社，1999，52-91.
卢焕章. 1997. 成矿流体. 北京:北京科学技术出版社, 35-80.
陆建军, 华仁民, 徐兆文, 等. 安徽铜陵冬瓜山铜、金矿床两阶段成矿模式. 高校地质学报, 2003, 9(4): 678–690.
陆三明, 徐晓春, 谢巧勤, 等. 铜陵狮子山铜金矿田成矿流体成分及稳定同位素地球化学. 岩石学报, 2007, 23(1): 177–184.
陆三明. 安徽铜陵狮子山铜金矿田岩浆作用和流体成矿. 合肥工业大学. 博士论文. 2007, 1–158.
吕庆田, 侯增谦, 杨竹森, 等. 长江中下游地区的底侵作用及动力学演化模式：来自地球物理资料的约束. 中国科学(D 辑)，2004，34(9): 783-794.
毛建仁, 苏郁香, 陈三元. 长江中下游中酸性侵入岩与成矿. 北京: 地质出版社.1990.
毛景文, Holly stein, 杜安道, 等. 长江中下游地区辉钼矿 Re–Os 年龄测定及其对成矿作用的指示. 地质学报. 2004. 78(1): 121–131.
毛景文, 谢桂青, 张作衡. 中国北方中生代大规模成矿作用的其次及其地球动力学背景. 岩石学报, 2005. 21(1): 170–188.

梅燕雄，毛景文，李进文，等．安徽铜陵大团山铜矿床层状矽卡岩矿体中辉钼矿Re-Os年龄测定及其地质意义．地球学报，2005，26(4)：327-331.
孟宪民．矿床分类与找矿方向．矿床学论文集．北京：科学出版社．1963，1-72
潘琳．安徽铜陵冬瓜山铜矿成矿流体特征及矿床成因．北京科技大学，硕士论文.2005:1-54.
潘志君．安徽铜陵龙虎山金矿床地质特征．中国地质大学（北京）研究生论文．1992.
秦新龙，杜杨松，田世洪，等．安徽铜陵地区含磁黄铁矿黄铜矿角闪石巨晶的首次发现．自然科学进展，2002，12：834-838.
饶纪龙．地球化学中的热力学．北京：科学出版社，1979.
覃祖文．安徽铜陵老鸦岭铜矿床地质特征，安徽铜陵老鸦岭铜矿床地质特征及成因探讨．武汉地质学院研究生论文．1987.
唐永成，吴言昌，储国正．安徽沿江地区铜金多金属矿床地质．北京：地质出版社，1998，1-351.
田世洪，丁悌平，杨竹森，等．安徽铜陵朝山金矿床稳定同位素、稀土元素地球化学研究．矿床地质，2004，23 (3)：365-374 .
涂光炽等．1988．中国层控矿床地球化学．北京：科学出版社
王强，许继峰，赵振华，等．安徽铜陵地区燕山期侵入岩的成因及其对深部动力学过程的制约.中国科学(D 辑)．2003，33(4)：323-334.
汪洋，邓晋福，姬广义．长江中下游地区早白垩世埃达克质岩的大地构造背景及其成矿意义.岩石学报．2004，20(2)：297-311.
王强，许继峰，赵振华，等．安徽铜陵地区燕山期侵入岩的成因及其对深部动力学过程的制约【J】.中国科学(D 辑)．2003，33(4)：323.
王文斌，李文达，董平，等．论长江中下游地区含铜黄铁矿型矿床成因.火山地质与矿产．1994，15(2)：25-34.
王训成，吴多元，周育才，等.安徽铜陵鸡冠石银金矿床稀土元素地球化学特征．安徽地质，2000，10(1)：51-55.
王训诚，姜章平，蒙义峰，等．铜陵地区构造流体体系初探．矿床地质，2002，21(增刊)：1045-1047.
王训诚，刘良根，郭祥焱，等．铜陵地区喷流-沉积块状硫化物矿床．安徽地质，2007，17(2)：95-98.
王彦斌，刘敦一，孟义峰、等．安徽铜陵新桥硫-金矿床中石英闪长岩和辉绿岩锆石 SHRIMP 年代学及其意义．中国地质，2004，31(2)：169-173.
王元龙，王焰，张旗，等．铜陵地区中生代中酸性侵入岩的地球化学特征及其成矿-地球动力学意义．岩石学报，2004，20(2)：325-338.
王道华，等．长江中下游区域铜金铁硫矿床基本特征及成矿作用．北京:地质出

版社. 1987, 1–196

吴才来, 周珣若, 黄许陈, 等. 铜陵地区中酸性侵入岩年代学研究. 岩石矿物学杂志. 1996, 15(4): 299–307.

吴才来, 陈松永, 史仁灯, 等. 铜陵中生代中酸性侵入岩特征及成因. 地球学报. 2003, 24(1): 41–48.

吴言昌. 论岩浆矽卡岩–一种新类型矽卡岩. 安徽地质, 1992, 2(1): 12–20.

吴言昌, 邵桂清, 吴炼. 岩浆矽卡岩及其矿床. 安徽地质, 1996, 6(2): 30–39.

肖新建, 顾连兴, 倪培. 安徽铜陵狮子山铜、金矿床流体多次沸腾及其与成矿的关系.中国科学(D 辑), 2002, 32(3):199–206.

谢华光, 王文斌, 李文达. 安徽新桥铜硫矿床成矿时代及成矿物质来源. 火山地质与成矿. 1995, 16(2): 101–107.

谢家荣. 论矿床的分类.矿床学论文集. 科学出版社, 1963, 19–28.

谢建成, 杨晓勇, 孙卫东, 等. 安徽铜陵地区中生代含矿岩体地球化学特征. 北京: 地质出版社. 第九届全国矿床会议论文集, 2008, 500–502.

邢风鸣, 徐样. 铜陵地区高钾钙碱系列侵入岩地球化学. 1996, 25(1): 29–38.

邢风鸣. 扬子岩浆岩带东段基性岩地球化学. 1998, 27(3): 258–268.

邢凤鸣, 徐祥. 安徽杨子岩浆岩带与成矿. 合肥: 安徽人民出版社, 1999.

徐克勤, 朱金初. 我国东南部几个断裂凹陷带中沉积(或火山沉积)–热液叠加类铁铜矿床成因探讨. 福建地质科学情报, 1978, (4): 1–68.

徐克勤, 孙明志, 叶俭. 华南二个成矿系列花同岩类及其成矿特点. 矿床地质, 1982, 1(2): 1–14

徐文艺, 杨竹森, 蒙义峰, 等. 安徽铜陵矿集区块状硫化物矿床成因模型与成矿流体动力学迁移.矿床地质, 2004, 23(3): 354–365.

徐晓春, 陆三明, 谢巧勤, 等. 安徽铜陵狮子山矿田岩浆岩锆石 SHRIMP 定年及其成因意义. 地质学报. 2008, 82(4): 500–510.

徐晓春, 陆三明, 谢巧勤, 楼金伟, 褚平利. 安徽铜陵冬瓜山铜金矿床流体包裹体微量元素地球化学特征及其地质意义. 岩石学报, 2008, 24(8): 1865–1874.

徐兆文, 黄顺生, 倪陪, 等. 铜陵冬瓜山铜矿成矿流体特征和演化. 地质论评, 2005, 51(1): 36-41.

杨小男, 徐兆文, 徐夕生, 等. 安徽铜陵狮子山矿田岩浆岩锆石 U–Pb 年龄意义. 地质学报. 2008, 82(4): 511–516.

杨晓勇, 余良范, 孙卫东, 等. 论太平洋板块俯冲对长江中下游地区铜（金）矿床的控制. 北京: 地质出版社. 第九届全国矿床会议论文集, 2008, 513–516.

杨学明, 林文通. 铆宫山火成杂岩体成岩机理研究. 地质论评,1988, 34(1):

25–35.
杨竹森，侯增谦，蒙义峰，等. 安徽铜陵矿集区海西期喷流沉积流体系统时空结构. 矿床地质, 2004, 23(3): 282–295.
岳文浙，业冶静，魏乃颐，等. 长江中下游威宁期沉积地质及硫化物矿床. 北京: 地质出版社. 1993, 1–163.
翟裕生，姚书振，林新多，等. 长江中下游地区铁铜(金)成矿规律. 北京: 地质出版社 1992: 1–235.
翟裕生. 陆缘凹陷带中与中酸性侵入岩有关的(铜陵式)铜(金)矿床模式. 北京: 地质出版社, 1995: 265–267.
翟裕生. 关于构造–流体–成矿作用研究的几个问题. 1996, 3(3–4): 230–235.
张德会. 热液成矿环境中络合物研究的进展. 地质科技情报. 1994, 13(3):69-80.
张德会. 成矿流体中金的沉淀机理研究综述. 矿物岩石. 1997, 7(4):122-129.
张旗，王焰，王元龙. 燕山期中国东部高原下地壳组成初探——埃达克质岩 Sr-Nd 同位素制约. 岩石学报. 2001, 17(4): 505–513.
赵斌，赵劲松，刘海臣. 长江中下游地区若干 Cu(Au)、Cu–Fe(Au)和 Fe 矿床中钙质矽卡岩的稀土元素地球化学. 地球化学, 1999, 28(2):113–125.
曾普胜，裴荣富，侯增谦，等. 安徽铜陵地块沉积–喷流块状硫化物矿床. 矿床地质, 2002, 21(增刊): 532–535.
曾贻善. 热水溶液中化学元素的迁移形式. 北京: 地质出版社, 1993，50-90
周涛发. 安徽月山地区闪长岩类及铜矿床的地质地球化学研究. 合肥工业大学. 博士论文. 1993，1-192
周涛发，刘晓东，袁峰，等. 安徽月山矿田成矿流体中铜、金的迁移形式和沉淀的物理化学条件. 岩石学报, 2000，16(4): 551-558
朱光，刘国生，牛曼兰，等. 郯庐断裂带的平移运动与成因. 地质通报, 2003，22(3): 200-207

致　谢

时光飞逝，转眼三年就要过去。一路走来，给我帮助的人太多太多，在此学业即将完成之际对他们献上我诚挚的谢意。

饮其水时思其源，成吾学时念吾师。值此论文完成之际，谨向我尊敬的导师徐晓春教授致以诚挚的谢意和崇高的敬意。在徐老师的言传身教、严格要求和悉心指导下，使我不仅掌握了许多科学研究方法，而且还明白了很多待人接物和为人处世的道理。徐老师平易近人的人格魅力，严谨进取的治学精神和乐观向上的生活态度，将是我今后生活工作中的指路航标。桃李不言，下自成蹊；师恩深厚，不敢言报。唯有今后以百倍热情工作、学习，力争有所建树，以报师恩于万一。临别之际，真诚的祝福徐老师：身体健康，家庭幸福！

感谢王美琴老师、谢巧勤老师、姚仲伯高工、支利赓高工以及尹涛、石磊、牛星星等师弟。各位老师、长辈宽容博大的胸襟、谦逊朴素的为人，令我如沐春风，倍感温馨。给予你们我最真诚的祝福！

感谢安徽三维矿业有限公司领导和同事在三年时间里对我生活、学习和工作中的帮助，愿你们在以后的日子里身体健康、合家欢乐！

感谢我的家人和女友，您们是我经济和精神上的支柱，是我这么多年求学生涯的动力源泉，没有您们就没有我的今天，向您们深深鞠躬。

再次向以上所有提及的人一并表示我最诚挚的感谢和最衷心的祝福。祝福您们安康、幸福、欢乐、一生平安。

褚平利

20010 年 4 月

硕士期间发表论文和成果目录

1. **Pingli Chu**, Xiaochun Xu, Qiaoqin Xie, *et, al*,. Thermodynamic controls for the transportation and precipitation of copper and gold in Shizishan orefield, Tongling, Anhui Province. Ore Geology Reviews（审稿中）
2. 褚平利, 徐晓春. 安徽铜陵狮子山矿田铜矿床和金矿床成矿物理化学条件分析. 矿物学报, 2009, 29(增刊).
3. 徐晓春, 褚平利, 王文俊, 谢巧勤. 安徽金寨银山地区岩浆岩及钼多金属矿床同位素地质年龄. 北京：地质出版社. 第九届全国矿床会议论文集, 2008, 505-506.
4. 徐晓春, 褚平利. 安徽铜陵矿集区及狮子山矿田成岩成矿作用研究进展. 北京:冶金工业出版社. 中国第六届矿山地质学术会议论文集, 2008, :18-31.
5. 徐晓春, 王文俊, 熊亚平, 褚平利, 房海波, 赵丽丽. 安徽石台下寒武统黑色岩系稀土元素地球化学特征及其地质意义. 岩石矿物学杂志, 2009, 28(2): 118-128.
6. 徐晓春, 赵丽丽, 谢巧勤, 褚平利, 房海波, 王文俊. 铜陵狮子山矿田和铜矿床矿石稀土元素地球化学. 高校地质学报, 2009,
7. 徐晓春, 支利庚, 褚平利, 等. 南村、丁香福区域矿产地质调查报告. 合肥工业大学, 2009.
8. 徐晓春, 支利庚, 褚平利, 等. 南村福区域地质调查报告. 合肥工业大学, 2009.
9. 汪维延, 王西荣, 褚平利, 等. 安徽省霍山县戴家河金矿详查地质报告. 安徽三维矿业有限公司, 2008.
10. 孙嘉定, 朱世和, 夏重顺, 等. 安徽省霍邱县李营子铁矿床详查地质报告. 安徽三维矿业有限公司, 2009.(第六作者)
11. 孙嘉定, 朱世和, 夏重顺, 等. 安徽省霍邱县班台子铁矿床详查地质报告. 安徽三维矿业有限公司, 2009.(第六作者)

安徽铜陵狮子山矿田铜、金共生分离的热力学研究

作者：　褚平利
学位授予单位：　合肥工业大学

本文链接：http://d.g.wanfangdata.com.cn/Thesis_Y1699711.aspx