

安徽铜陵狮子山矿田铜、金共生与分离的热力学研究

徐晓春¹⁾, 楼金伟^{1, 2)}, 谢巧勤¹⁾, 肖秋香¹⁾, 梁建锋¹⁾, 褚平利¹⁾

1) 合肥工业大学资源与环境工程学院, 合肥, 230009;

2) 安徽省公益性地质调查管理中心, 合肥, 230001

内容提要:狮子山矿田是安徽铜陵矿集区内最具代表性的大型铜金多金属矿田。矿田内铜、金矿床或矿体各自独立产出, 又相互共生或伴生, 铜矿化和金矿化在时间上和空间上存在既共生又分离的现象。本文选择矿田内代表性铜矿床和金矿床开展系统的流体包裹体地球化学研究, 并进行成矿流体中铜、金溶解度的热力学理论计算和分析, 探索铜、金共生与分离的机制和制约因素。研究认为, 狮子山矿田成矿热液流体中的铜主要以 CuCl_2^- 和 CuCl^0 络合物形式迁移, 铜的溶解度受热液中的 Cl^- 浓度影响, 铜的卸载沉淀主要受温度、pH 值、 $f\text{O}_2$ 和 $f\text{S}_2$ 等因素控制; 金主要以 $\text{Au}(\text{HS})_2^-$ 和 $\text{Au}_2\text{S}(\text{HS})_2^{2-}$ 络合物形式迁移, 金的溶解度受热液中的总硫浓度影响, 金的卸载沉淀同样受温度、pH 值、 $f\text{O}_2$ 和 $f\text{S}_2$ 等因素控制。共存于同一成矿流体中的铜和金由于其络合物类型和溶解度的差异及其对物理化学条件变化作出的响应不同, 铜在较高温度及偏酸性条件下即开始沉淀, 而金则在较低温度和弱碱性条件下开始沉淀, 因而导致铜和金的时空分离, 进而分别形成铜矿床和金矿床。

关键词: 共生与分离; 迁移形式; 热力学理论; 狮子山铜金矿田; 安徽铜陵

元素共生/分离现象在矿床中是普遍存在的。矿床的形成是成矿元素在不同地质体中发生分异、迁移进而富集、沉淀的过程。受成矿地质因素、元素地球化学特性以及元素共生/分离机制的制约, 成矿元素及其所形成的矿床、矿体、矿石类型、矿石矿物组合及远矿和近矿围岩蚀变等, 常常在空间上表现出有规律的分布, 形成特征的元素共生组合和矿化(蚀变)分带, 这是各类成因矿床, 尤其是热液矿床最重要的时空结构特征之一(B. И. 西尼雅科夫, 1987)。对于成矿分带和矿床共生关系, 很多学者在 V. M. 戈尔德施密特元素地球化学分类的基础上, 分析了元素地球化学特性对成矿元素共生和分离的影响, 探讨了矿床共生关系、成矿系列和成矿模式(Cox and Singer, 1986; 陈毓川等, 1993); 也有学者在 W. 艾孟斯以岩浆为中心的成矿分带模式的基础上, 研究了矿床空间产状、产出规模、分带标志和成因类型(卢作祥等, 1989; 徐德义等, 2005); 还有学者在 Л. С. 柯尔仁斯基流体交代作用学说的基础上, 分析了板块俯冲和陆内碰撞体制下的流体作用模式、矿床蚀变分带模式及元素分带

规律(Lowell and Guilbert, 1970; 胡受奚等, 1992; 马东升, 1999; 孟祥金等, 2004), 探讨了板块构造、地幔柱、深部地幔流体活动对金属分带的控制(王登红, 1998; 邓晋福等, 2002; Sun et al., 2003)。尽管已经初步明确了宏观的成矿地质背景和微观的元素地球化学特性对矿床共生关系和成矿分带的影响, 然而对于成矿金属元素共生/分离的机制较少研究, 影响了对元素共生组合和矿化(蚀变)分带及其形成机制的深入了解。

铜陵矿集区是中国东部长江中下游多金属成矿带中一个重要的铜-金-多金属矿集区, 矿产资源丰富。前人已对该区的成矿地质背景、岩浆成因和演化、矿床地质特征、成矿流体特征和演化、矿床成因等进行了大量研究, 取得了丰硕的研究成果(如: 徐克勤等, 1978; 常印佛等, 1983; 翟裕生等, 1992; 唐永成等, 1998; 毛景文等, 2009)。大多数学者基于矿床地质和地球化学研究认为, 矿集区内铜-金-多金属矿床的形成与花岗质岩浆-热液流体作用密切相关, 是中国东部中生代大规模成矿事件的产物

注: 本文受国家自然科学基金项目(40972063)和国土资源部公益性行业科研专项(201011050-03)资助。

收稿日期: 2011-03-20; 改回日期: 2011 04 18; 责任编辑: 郝梓国。

作者简介: 徐晓春, 男, 1961 年生。现为合肥工业大学教授、博导, 矿物学岩石学矿床学专业。通讯地址: 230009, 安徽省合肥市屯溪路 193 号, 合肥工业大学 10[#] 信箱; Email: xuxiaoch@sina.com。

DOI: CNKI: 11-1951/P. 20110512.0827.005 网络出版时间: 2011-5-12 8:27:29

网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.1951.P.20110512.0827.005.html>

(邓晋福等, 2001; 毛景文等, 2006)。但目前对于铜陵矿集区及狮子山矿田的成矿分带研究较少, 尤其是对矿田内铜和金或共生或分离的成因机制仍不甚明确, 影响了对矿田内矿床类型和成矿元素时空分布规律的认识, 因而也影响了区域成矿规律的总结和找矿勘探工作的开展。

本文选择狮子山矿田代表性的铜矿床和金矿床开展流体包裹体地球化学研究, 调查铜和金迁移和沉淀的物理化学条件, 并基于热力学理论探索矿石中铜和金共生和分离的机制, 以期揭示矿田中成矿金属元素空间分带的主导控制因素。

1 矿田地质概况

狮子山铜金矿田位于铜陵市区以东 7 km 处, 是铜陵矿集区现有 5 个矿田中金属储量最大、研究程度最高的矿田, 构造上处在东西向铜陵市—沙滩角构造岩浆岩带与北东向顺安复向斜青山次级背斜的交汇部位。矿化主要发育于青山次级背斜北段的核部和南东翼, 矿体主要产于层间滑脱构造带、侵入体与围岩接触带、断层破碎带及构造裂隙中。地表出露地层为中-下三叠统灰岩、条带状灰岩、泥灰岩和泥岩, 深部钻孔揭露地层为泥盆系上统、石炭系中-上统和二叠系, 岩性以砂岩、页岩、砂页岩和灰岩为主。矿田内岩浆岩发育, 呈中-浅成小岩枝或岩墙状侵入体产出, 岩性主要为石英二长闪长岩、花岗闪长岩、辉石二长闪长岩和二长花岗斑岩(图 1), 岩浆岩锆石 SHRIMP 和 LA-ICP MS U-Pb 同位素年龄为 135Ma~145Ma(吴才来等, 1996; 唐永成等, 1998; 王彦斌等, 2004; 吴才来等, 2008; 徐晓春等, 2008a)。

狮子山矿田矿化类型多样, 主要为层控矽卡岩型、矽卡岩型、斑岩型、隐爆角砾岩型和中低温热液脉型(唐永成等, 1998; 储国正, 2003)。矿床矿体主要赋存在石炭系中统黄龙组和船山组($C_{2+3}c+h$)、二叠系下统栖霞组(P_1q)、二叠系上统大隆组(P_2d)、三叠系下统阴坑组(T_{1y})、和龙山组(T_{1h})和南陵湖组(T_{1n})6 个主要层位, 形成“多层楼”式矿床空间分布模式(常印佛等, 1991; 黄许陈等, 1993; 唐永成等, 1998)(图 2)。矿床地质及微量元素、稀土元素、稳定同位素地球化学和同位素地质年代学研究表明, 成矿与燕山期岩浆热液作用密切相关(Pan and Dong, 1999; 毛景文等, 2006; Lu et al., 2007; 徐晓春等, 2008b; 2009; 2010)。矿田内以铜为主的矿床有东狮子山铜矿床、西狮子山铜(金)

矿床、老鸦岭铜(钼)矿床、胡村铜矿床、大团山铜(金)矿床、花树坡铜(金)矿床和冬瓜山铜(金)矿床等, 以金为主的矿床主要有朝山金矿床、包村金(铜)矿床和鸡冠山银(金)矿床等(图 1)。铜和金在矿床或矿体中既独立产出, 又相互共生或伴生。但以铜为主的矿床和以金为主的矿床在控矿构造、矿体形态及空间分布特征上有明显的差异: 以铜为主的矿床受 NNE 向、NE 向和 E-W 向构造控制, 主要呈层状、似层状和透镜状产于矿田的中-深部位; 以金为主的矿床受近 S-N 向构造控制, 主要呈脉状或透镜状产于矿田的浅部。总体上, 矿田内铜、金矿床的蚀变以硅化、矽卡岩化为主, 发育绢云母化、绿泥石化、绿帘石化、蛇纹石化等, 赋矿岩体中常发育钾长石化、黑云母化和绢英岩化。矿床矿石矿物主要为黄铁矿、磁黄铁矿、黄铜矿, 其次为方铅矿、闪锌矿、黝铜矿、磁铁矿、毒砂等; 脉石矿物以石榴子石、透辉石、石英、方解石、绿泥石为主。根据矿床矿物共生组合和相互关系, 成矿作用一般可划分为硅酸盐阶段(包括接触热变质、钾长石化、矽卡岩化)、氧化物阶段、硫化物阶段和碳酸盐阶段(常印佛等, 1991), 铜、金矿化主要集中于硫化物阶段, 其次为硅酸盐阶段和碳酸盐阶段(储国正, 2003; 陆三明, 2007)。铜矿化相对较早, 多发育于硅酸盐(矽卡岩化)阶段和早硫化物阶段, 金矿化则相对较晚, 多发育于晚硫化物阶段和碳酸盐阶段。

2 流体包裹体样品采集、实验方法及结果

2.1 样品采集和实验方法

为了确定狮子山矿田铜、金迁移和沉淀的物理化学条件, 探索铜、金共生与分离的机制, 本文选择狮子山矿田中的冬瓜山铜(金)矿床、大团山铜矿床、朝山金矿床和包村金(铜)矿床进行流体包裹体地球化学研究及相关热力学计算。样品分别采集于各矿床的勘探钻孔及采矿坑道。根据矿物共生组合和相互穿插关系确定样品所属成矿阶段, 再磨制包裹体片、进行单矿物分选。

流体包裹体岩相学观察研究和温度测量在合肥工业大学矿床研究实验室进行, 使用仪器为 Leica LMDP 型显微镜和 Linkam THMS 600 型冷热台, 冷却温度和均一温度的精确度分别为 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 和 $\pm 0.2^\circ\text{C}$ 。部分样品在南京大学国家重点实验室 Chaixmeca 冷热台和 Leitz 1350 热台上进行重复测定。温度测量时对包裹体在同一冷却温度和加热温

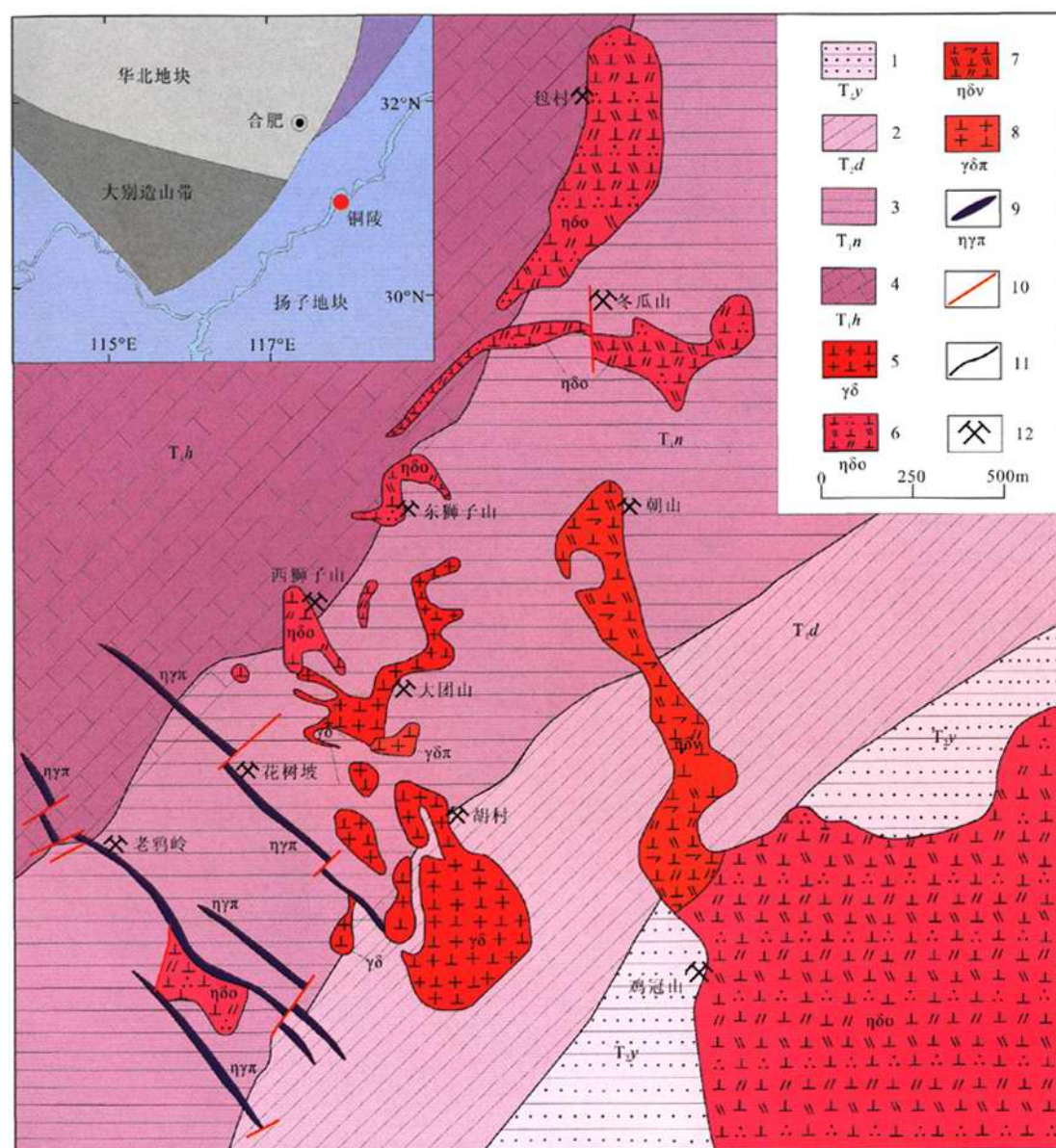


图1 安徽省铜陵狮子山矿田地质示意图(据徐晓春等, 2008a)

Fig. 1 Geological sketch map of the Shizishan orefield in Tongling, Anhui province (after Xu Xiaochun et al., 2008a)

1—三叠系中统月山组; 2—三叠系中统东马鞍山组; 3—三叠系下统南陵湖组; 4—三叠系下统和龙山组; 5—花岗闪长岩; 6—石英二长闪长岩; 7—辉石二长闪长岩; 8—花岗闪长斑岩; 9—二长花岗斑岩; 10—断层; 11—地质界线; 12—矿床

1—Middle Triassic Yueshan Formation; 2—Middle Triassic East Ma'anshan Formation; 3—Lower Triassic Nanlinghu Formation; 4—Lower Triassic Helongshan Formation; 5—granodiorite; 6—quartz monzodiorite; 7—pyroxene monzodiorite; 8—granodiorite porphyry; 9—monzogranite porphyry; 10—fault; 11—geological boundary; 12—ore deposit

度下尽可能保持足够长的时间, 密切关注相转变的出现。升(降)温时为了避免达到相变时温度过热(冷), 温度先降低(升高)1℃, 然后以0.2℃的间隔缓慢升(降)温。为了检查可能的包裹体泄露以获得

更精确的数据, 对同一包裹体进行重复测试。流体包裹体的气液相成分分析样品为选自各矿床不同成矿阶段矿石中的石英, 样品分析实验在中国科学院地质与地球物理研究所进行。气体成分分析使用的

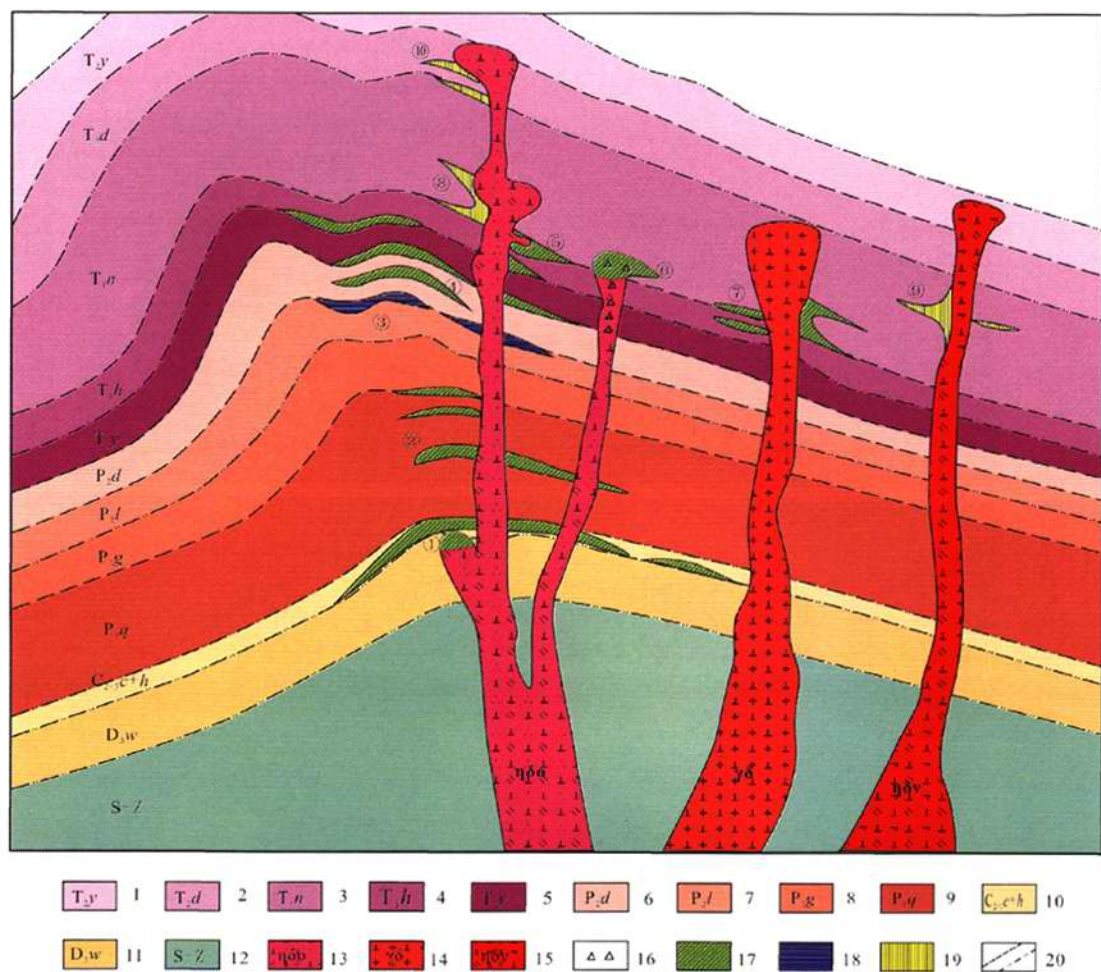


图2 狮子山矿田矿床剖面分布示意图(据唐永成等, 1998, 修改)

Fig. 2 Schematic section of the deposit distribution for the Shizishan orefield (after Tang Yongcheng et al., 1998)

1—三叠系中统月山组; 2—三叠系中统东马鞍山组; 3—三叠系下统南陵湖组; 4—三叠系下统和龙山组; 5—三叠系下统殷坑组; 6—二叠系上统大隆组; 7—二叠系上统龙潭组; 8—二叠系下统孤峰组; 9—二叠系下统栖霞组; 10—石炭系中—上统黄龙岗—船山组; 11—泥盆系上统五通组; 12—志留系—震旦系; 13—石英二长闪长岩; 14—花岗闪长岩; 15—辉石二长闪长岩; 16—隐爆角砾岩; 17—铜矿体或铜(金)矿体; 18—铜(钼)矿体; 19—金或金(铜)或银(金)矿体; 20—地层单元分界线; ①—冬瓜山铜(金)矿床; ②—花树坡铜(金)矿床; ③—老鸦岭铜(钼)矿床; ④—大团山铜矿床; ⑤—西狮子山铜(金)矿床; ⑥—东狮子山铜矿床; ⑦—胡村铜(金)矿床; ⑧—包村金(铜)矿床; ⑨—朝山金矿床; ⑩—鸡冠山金(银)矿床

1—Middle Triassic Yueshan formation; 2—Middle Triassic East Ma'anshan formation; 3—Lower Triassic Nanlinghu formation; 4—Lower Triassic Helongshan formation; 5—Lower Triassic Yinkeng formation; 6—Upper Permian Dalong formation; 7—Upper Permian Longtan formation; 8—Lower Permian Gufeng formation; 9—Lower Permian Qixia formation; 10—Middle and Upper Carboniferous Huanglong-Chuanshan formation; 11—Upper Devonian Wutong formation; 12—Silurian system—Sinian system; 13—Quartz monzodiorite; 14—granodiorite; 15—Pyroxene monzodiorite; 16—Cryptoexplosive breccia; 17—Copper or copper (gold) orebody; 18—Copper (molybdenum) orebody; 19—Gold or gold (copper), silver (gold) orebody; 20—Boundary of stratigraphic unit; ①—Dongguanshan copper (gold) deposit; ②—Huashupo copper (gold) deposit; ③—Laoyaling copper (molybdenum) deposit; ④—Datuanshan copper deposit; ⑤—West Shizishan copper (gold) deposit; ⑥—East Shizishan copper deposit; ⑦—Hucun copper (gold) deposit; ⑧—Baocun gold (copper) deposit; ⑨—Chaoshan gold deposit; ⑩—Jiguanshan silver (gold) deposit

仪器是日本生产的RG202四级质谱仪, 测量误差低于5%; 液体成分分析使用的仪器是HIG-6A离子

色谱仪, 测量误差小于5%。分析方法参见相关文献(王莉娟, 1998; 朱和平等, 2003)。

2.2 实验和分析结果

2.2.1 流体包裹体类型和特征

对所选取的狮子山矿田铜矿床和金矿床流体包裹体岩相学观察和研究表明,硅酸盐阶段、硫化物阶段和碳酸盐阶段等主要成矿阶段矿石矿物中的流体包裹体均以原生包裹体为主,次生包裹体不发育,且包裹体体积较小,一般为 4~15 μm,个别达到 25 μm。根据流体包裹体在室温时的相态特征可将其划分为 3 种类型:富气相包裹体(Ⅰ类)、富液相包裹体(Ⅱ类)和含子晶多相包裹体(Ⅲ类)(图 3)。富气相包裹体在矿田内各矿床中数量较少,约占原生包裹体总数的 20%左右;大小一般为 3~15 μm,气体所占百分数大于 45%,多呈不规则形。富液相包裹体为矿床中主要的包裹体类型,约占 60%~70%;而且各矿床不同成矿阶段均可以见到,但主要产于硫化物阶段;包裹体多呈豆荚状、不规则状、长条形和泪滴状,常成群分布,大小为 2~20 μm,气体百分数为 5~30%。含子晶包裹体主要分布于矿床硅酸盐(矽卡岩化)阶段和硫化物阶段,数量较少,一般不超过全部包裹体数量的 10%;子矿物多为石盐(NaCl),少量样品中同时可见到钾盐子晶或方解石及暗色矿物;包裹体中通常液相体积大于气相体积;多呈孤立状或呈小群体分布,体积相对较大,一般为 4~20 μm,多为 10~15 μm。

总体来看,矿床不同成矿阶段流体包裹体的类型略有差异:硅酸盐(矽卡岩化)阶段主要为富气相和多相含子晶包裹体;硫化物阶段主要为富液相和富液相含子晶包裹体,少量富气相包裹体;碳酸盐阶段主要为富气相和富液相包裹体,以富液相包裹体为主。

2.2.2 流体包裹体均一温度和盐度

流体包裹体均一温度和盐度由实验测量及相关计算得出。其中,含子晶多相包裹体的盐度是根据子矿物溶解至消失的温度和 NaCl 在不同温度下的饱和溶解度曲线计算得出的。低盐度富液相包裹体的盐度依据测定的冰点温度及以下公式(Hall et al., 1988)计算得出:

$$S=0.00+1.78\theta-0.0442\theta^2+0.000557\theta^3 \quad (1)$$

式中 S 为盐度(%NaCl),θ 为冰点温度(℃)。

狮子山矿田铜矿床和金矿床的均一温度和盐度测量和计算结果列于表 1 中。数据显示,成矿温度和盐度的变化范围很大,不同成矿阶段成矿流体温度差异显著,随着成矿作用由较早期的硅酸盐(矽卡岩化)阶段到较晚期的碳酸盐阶段,成矿温度逐渐降低。而在相同的成矿阶段,如硫化物阶段,金矿床成矿温度(220~310℃)较铜矿床(260~340℃)低,反映金的沉淀成矿温度略低,与金矿床埋藏深度相对较小相一致。

表 1 狮子山矿田铜矿床和金矿床矿石矿物中的流体包裹体均一温度和盐度
Table 1 Homogenization temperatures and salinities of the fluid inclusions in the ores from the copper deposits and the gold deposits of the Shizishan orefield

矿床	成矿阶段	寄主矿物	T _h (℃)	S(%NaCl)
冬瓜山铜(金)矿床	硅酸盐(矽卡岩化)	石英	340~420	30.1~53.3
	硫化物	石英	260~320	17.0~22.4
	碳酸盐	石英/方解石	160~180	15.4~19.6
大团山铜矿床	硅酸盐(矽卡岩化)	石英	380~440	16.8~29.3
	硫化物	石英	260~340	16.1~24.5
	碳酸盐	石英/方解石	140~180	8.7~15.5
包村金(铜)矿床	硫化物	石英	240~310	16.1~26.0
朝山金矿床	硫化物	石英	220~280	15.5~18.5

2.2.3 流体包裹体气液相成分

狮子山矿田铜矿床和金矿床不同成矿阶段矿石石英中的流体包裹体成分列于表 2。分析结果表明,流体包裹体气相组分以 H₂O 和 CO₂ 为主,还原性气体 CH₄ 和 N₂ 为次;液相组分中阴离子主要为 F⁻、Cl⁻ 和 SO₄²⁻,阳离子为 K⁺、Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺ 等。对比可见,在硫化物阶段,铜矿床相对于金矿床气相中 CH₄ 摩尔浓度较高,液相中 Cl⁻ 浓度较高,仅

大团山矿床矽卡岩阶段石榴子石流体包裹体中 F⁻ 浓度高,而 SO₄²⁻ 的浓度普遍较低,反映铜矿床形成于相对还原的环境,铜在成矿热液中可能主要以氯络合物形式迁移。

3 矿质迁移和沉淀的热力学计算与分析

3.1 热力学参数的确定

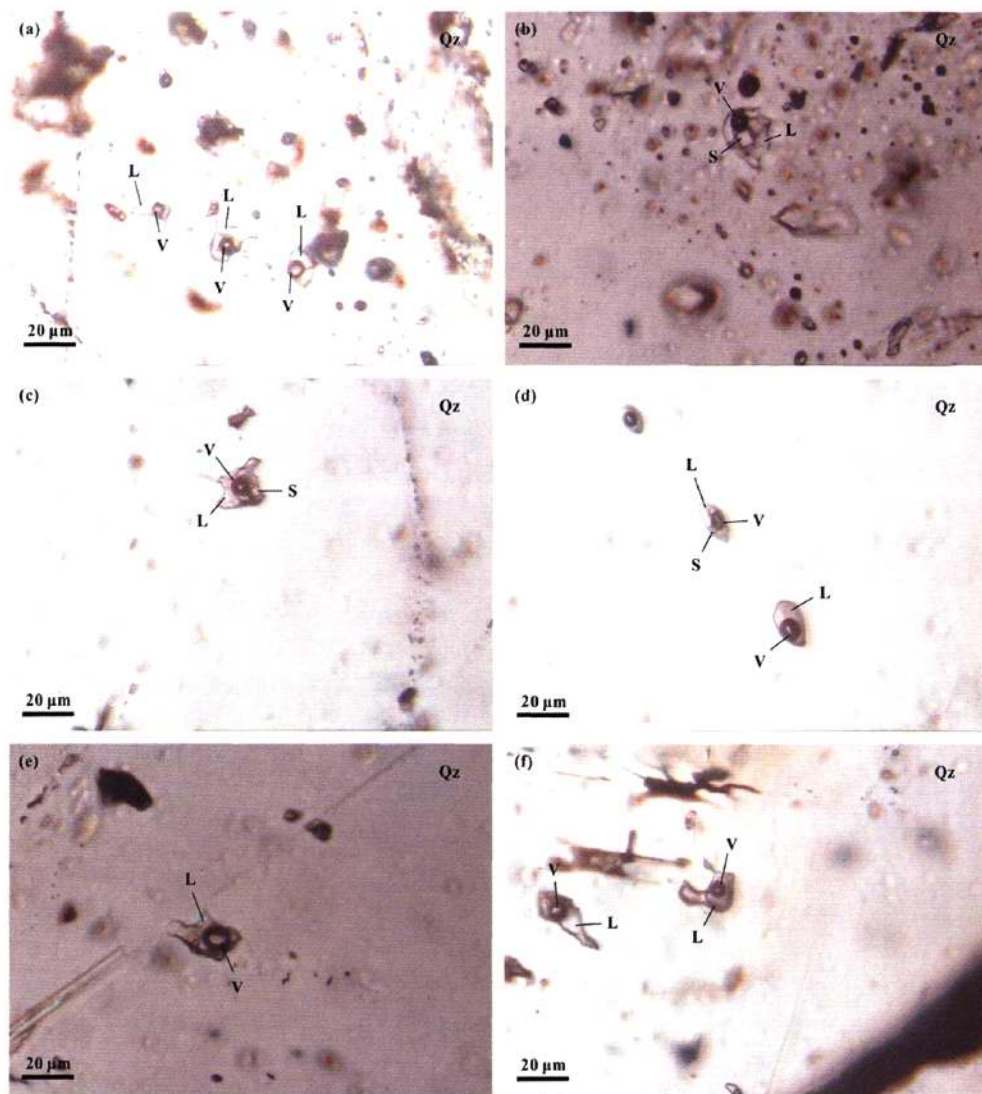


图3 狮子山矿田铜、金矿床石英中流体包裹体的类型和特征

Fig. 3 Types and characteristics of the fluid inclusions in quartz from the copper and gold deposits in the Shizishan orefield
(a)—富液相包裹体, 大团山铜矿床; (b)—富气相包裹体和含子晶包裹体, 冬瓜山铜(金)矿床; (c)—富液相包裹体和含子晶包裹体, 朝山金矿床; (d)—与含子晶包裹体共存的富气相和富液相包裹体, 大团山铜矿床; (e)—富气相包裹体, 冬瓜山铜(金)矿床; (f)—富液相包裹体, 包村金(铜)矿床; V—气体; L—液体; D—子晶; Qz—石英

(a)—liquid-rich inclusions, Datuanshan copper deposit; (b)—vapor-rich and daughter bearing inclusions, Dongguashan copper (gold) deposit; (c)—liquid-rich and daughter bearing inclusions, Chaoshan gold deposit; (d)—vapor-rich and liquid-rich inclusions coexisting with daughter-bearing inclusions, Datuanshan copper deposit; (e)—vapor-rich inclusions, Dongguashan copper (gold) deposit; (f)—liquid-rich inclusions, Baocun gold (copper) deposit; V—vapor; L—liquid; D—daughter; Qz—quartz

3.1.1 密度和压力

狮子山矿田铜矿床和金矿床成矿流体的密度可根据均一温度和盐度并结合 NaCl—H₂O 体系的 T— ω — ρ 相图(Bodnar, 1993)估测, 压力则根据 NaCl—H₂O 体系在 p—T 切面中的部分等容线图

(Roedder, 1981)估测, 或应用刘斌等(1999)流体密度和压力公式计算求得, 结果一并列于表3。结果表明, 铜矿床和金矿床成矿流体均为中等密度的流体, 差别不明显; 铜矿床成矿流体的压力较金矿床高, 反映了成矿流体压力随深度的增加而增加。

表 2 狮子山矿田铜矿床和金矿床矿石矿物中的流体包裹体气液相成分(mol/kg)

Table 2 Composition of the gas phase and the liquid phase of the fluid inclusions in the ores from the copper deposits and the gold deposits of the Shizishan orefield (mol/kg)

矿床	矿化阶段	寄主矿物	液相							气相		
			Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	F	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	CO ₂	CH ₄	N ₂
冬瓜山 铜(金)矿床	硅酸盐 (砂卡岩化)	石英	0.375	0.045	0.099	0.003	0.013	0.437	0.028	0.141	0.047	0.008
	硫化物	石英	0.411	0.112	0.011	0.002	0.023	0.417	0.074	0.047	0.047	
	碳酸盐	石英	0.225	0.04	0.049	0.003	0.043	0.271	0.018	0.049	0.015	
大团山 铜矿床	硅酸盐* (砂卡岩化)	石榴子石	0.552	0.156	0.428	0.159	5.511	0.249	0.02	0.013	0.009	0.044
	硫化物	石英	0.791	0.045	0.139		0.059	0.923	0.233	0.074	0.059	0.011
	碳酸盐	石英	0.206	0.105	0.014		0.040	0.265	0.073	0.090	0.063	
朝山金矿床	硫化物	石英	0.062	0.054	0.033	0.003	0.037	0.054	0.105	0.036	0.034	0.016
包村金(铜)矿床	硫化物	石英	0.362	0.06	0.069	0.014	0.404	0.146	0.342	0.103	0.039	0.022

* 引自 Du et al. (2003)。

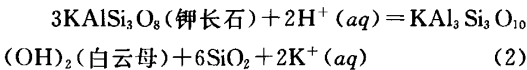
表 3 狮子山矿田铜矿床和金矿床成矿流体的物理化学参数

Table 3 Physicochemical parameters of the ore-forming fluid for the copper deposits and the gold deposits of the Shizishan orefield

矿床	矿化阶段	$\rho(\text{g}/\text{cm}^3)$	$p(10^5 \text{ Pa})$	pH	Eh	$\lg f_{\text{O}_2}$	$\lg f_{\text{S}_2}$
冬瓜山 铜(金)矿床	硅酸盐(砂卡岩化)	0.98~1.10	110~218	4.19~5.54	-0.69~-0.88	-24.00	-3.69
	硫化物	0.90~0.92	85.0~95.2	4.06~5.25	-0.60~-0.74	-31.83~-32.59	-6.61
	碳酸盐	1.00~1.06	5.2~9.0	6.18~6.56	-0.77~-0.83	-44.62~-44.85	-14.23
大团山铜矿床	硅酸盐(砂卡岩化)	0.85~0.95	156.9	4.25~5.60	-0.70~-0.89	-24.00	-3.69
	硫化物	0.92~0.94	41.9~117	4.20~6.05	-0.61~-0.84	-31.69~-32.14	-6.61
	碳酸盐	0.96~1.05	1.9~9.4	5.71~6.29	-0.63~-0.68	-44.52~-45.21	-14.23
朝山金矿床	硫化物	0.97	21.8	5.69~6.15	-0.74~-0.87	-35.67	-8.62
包村金(铜)矿床	硫化物	0.95~1.00	19.7~54.3	5.42~6.01	-0.71~-0.77	-35.54~-35.62	-8.62

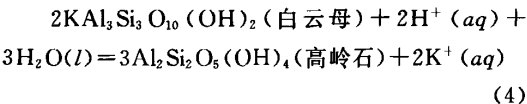
3.1.2 pH 和 Eh

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自硅酸盐阶段至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大致确定矿床主要成矿阶段成矿流体的 pH 值范围:



该反应平衡控制了矿化与蚀变流体的酸碱性(pH 值)的上限:

$\text{pH} = -\lg m_{\text{K}^+} - \lg \gamma_{\text{K}^+} + 1/2 \lg K_1$ (3)



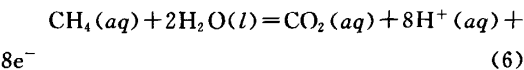
该反应平衡大致控制了矿化与蚀变流体的酸碱性(pH 值)的下限:

$\text{pH} = -\lg m_{\text{K}^+} - \lg \gamma_{\text{K}^+} + 1/2 \lg K_2$ (5)

式中 m_{K^+} 和 γ_{K^+} 分别为钾离子的摩尔浓度和活度系数,其中 K_1 和 K_2 分别为式(3)和式(5)的平衡常数,上述参数参照林传仙等(1985),计算结果列于表 3。

总体上,成矿流体的 pH 值变化范围为 4.06~6.56。据 Johnson et al. (1992)的研究,在温度分别为 90℃、150℃、300℃ 时水在中性条件下的 pH 值相应为 6.21、5.82、5.65。由此可以推测,在实验测得的狮子山矿田铜矿床和金矿床主要成矿阶段的温度范围内,成矿流体表现为弱酸性至弱碱性,而且铜矿床主要成矿阶段(硅酸盐阶段和硫化物阶段)pH 值呈弱酸性,金矿床主要成矿阶段(硫化物阶段)pH 值呈弱碱性。铜矿床和金矿床在主要成矿阶段 pH 值的差异反映铜、金沉淀时的酸碱度不同,可能是导致铜、金分离的因素之一。

成矿流体的氧化还原程度(Eh 值)可以根据矿床流体包裹体的成分及成矿过程中可能存在的化学反应进行热力学计算求得。碳在热液中主要以 CO₂ 和 CH₄ 的形式存在,其反应平衡式为:



$Eh = E^{\text{OT}} + 2.48 \times 10^{-5} T (\lg m_{\text{CO}_2} - \lg m_{\text{CH}_4} - 8\text{pH})$ (7)

式中 E^{OT} 为反应(6)的标准氧化还原电位, m_i 为组分

i 的摩尔浓度。根据相关热力学数据(饶纪龙, 1979),结合狮子山矿田铜矿床和金矿床的流体包裹体成分,计算得到成矿流体的 Eh 值列于表 3。数据表明,矿床主要成矿阶段的 Eh 值变化不大,总体处在弱还原环境。

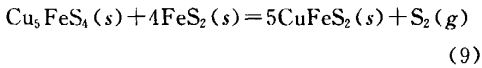
3.1.3 fO_2 和 fS_2

由于所估测的压力属中低压范围,流体包裹体氧逸度计算采用下面的方程式计算:

$$\lg fO_2 = A_1 * \lg p + A_2 + (A_3 + A_4/T) * \lg T + A_5 * T + A_6 * T^2 + A_7/T + A_8/T^2 + (A_9/T + A_{10}/T^{2.6} + A_{11}/T^{5.2}) * p + f(x) \tag{8}$$

其中的 $f(x)$ 及 $A_1 \sim A_{11}$ 为中一低压下不同组分流体包裹体氧逸度计算公式中的参数(Kuehn et al., 1995; 刘 斌等, 1999), T 为绝对温度(K), p 为压力(bar)。根据冬瓜山矿床气相成分以及流体中可能存在的氧参与的化学反应,分别计算了 C-CO₂ 体系、CH₄-C-H₂O 体系、CH₄-CO₂-H₂O 体系的氧逸度,三者的计算结果相差不大,据此我们选择最大的 C-CO₂ 体系氧逸度值为矿床成矿流体的氧逸度(表 3)。

硫逸度值采用矿床共生的斑铜矿、黄铜矿和黄铁矿的平衡反应进行计算(Patterson et al., 1981):

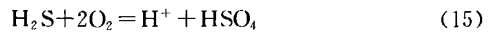
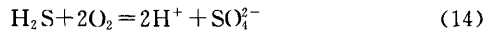
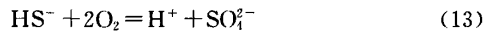
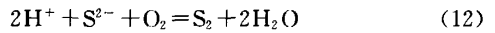
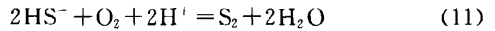


$$\lg fS_2 = \lg K_9 \tag{10}$$

式中 fS_2 为硫逸度, K_9 为反应式(9)的平衡常数,根据 $\lg K_9 = 12.560 - 1.1067 \times 10^4/T$ 求得。狮子山矿田铜矿床和金矿床的 fS_2 计算结果亦列于表 3 中。数据表明,铜矿床从硅酸盐阶段到碳酸盐阶段成矿流体氧逸度和硫逸度均逐渐降低,而且同为硫化物阶段,金矿床比铜矿床成矿流体的氧逸度和硫逸度低。

3.2 铜、金络合物形式及相关热力学计算

金属元素在成矿热液流体中主要呈络合物形式迁移,而以何种络合物形式进行迁移则与成矿的物理化学环境密切相关(Hemley et al., 1992; 张德会, 1997)。在含有合适矿化剂的成矿热液流体中,铜、金与矿化剂元素如硫和氯结合成络合物,可大大加速铜、金的地球化学活动性(Seward, 1973; Benedetti and Bouleque, 1991; Benning and Seward, 1996)。研究表明,成矿流体中金的硫和氯络合物形式主要有 Au(HS)₂、AuS⁻、Au₂S(HS)₂²⁻ 和 AuCl₂⁻、AuCl₄⁻; 铜的硫和氯络合物形式主要有 Cu(HS)₂⁻、Cu(HS)₂(HS)₂⁻ 和 CuCl₃²⁻、CuCl、CuCl₂ (涂光炽, 1988; 谭凯旋, 1998)。在地质作用下的 pH 值和 fO_2 值范围内,只有 5 种硫络合物形式是稳定的,相关的络合反应如下:



利用平衡常数(Helgeson, 1969),结合成矿流体的 pH 值、 fO_2 和 fS_2 值,可计算出铜矿床和金矿床成矿流体中各种硫络合物的溶解度和总硫浓度(表 4)。

成矿流体中铜的络合物溶解度可以通过以下平衡反应进行计算:

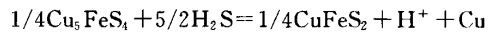
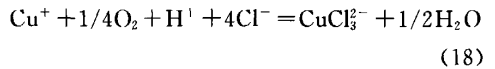
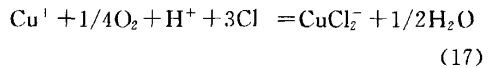
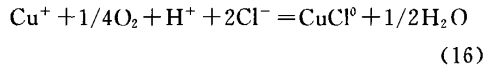
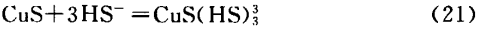
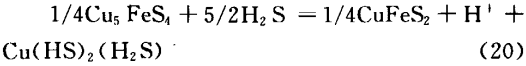


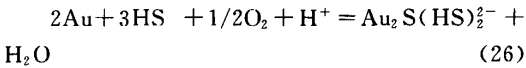
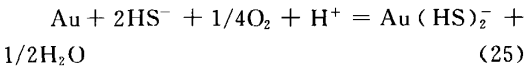
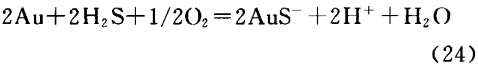
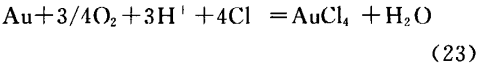
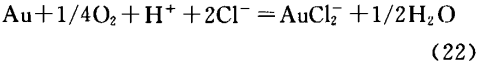
表 4 狮子山矿田铜矿床和金矿床成矿流体中硫络离子溶解度及总硫浓度(mol/kg)

Table 4 Solubility (mol/kg) of sulfur complex anion and total sulfur activity of the ore-forming fluid for the copper deposits and the gold deposits of the Shizishan orefield

矿床	矿化阶段	H ₂ S	HS ⁻	H ₂ SO ₄	S ²⁻	SO ₄ ²⁻	ΣS
冬瓜山 铜(金)矿床	硅酸盐(砂卡岩化)	10 ^{-0.72}	10 ^{-4.8}	10 ^{-2.33}	10 ^{-6.41}	10 ^{-4.3}	10 ^{-0.72}
	硫化物	10 ^{-0.91}	10 ^{-3.97}	10 ^{-4.3}	10 ^{-6.7}	10 ^{-6.36}	10 ^{-0.91}
	碳酸盐	10 ^{-4.61}	10 ^{-4.83}	10 ^{-5.06}	10 ^{-8.95}	10 ^{-2.3}	10 ^{-2.3}
大团山铜矿床	硅酸盐(砂卡岩化)	10 ^{-0.72}	10 ^{-4.8}	10 ^{-2.33}	10 ^{-6.41}	10 ^{-4.3}	10 ^{-0.72}
	硫化物	10 ^{-0.91}	10 ^{-3.97}	10 ^{-4.3}	10 ^{-6.7}	10 ^{-6.36}	10 ^{-0.91}
	碳酸盐	10 ^{-4.61}	10 ^{-5.33}	10 ^{-5.56}	10 ^{-9.95}	10 ^{-3.3}	10 ^{-3.3}
朝山金矿床 包村金(铜)矿床	硫化物	10 ^{-1.83}	10 ^{-3.13}	10 ^{-4.67}	10 ^{-5.78}	10 ^{-4.07}	10 ^{-1.83}
	硫化物	10 ^{-1.87}	10 ^{-3.17}	10 ^{-4.53}	10 ^{-5.82}	10 ^{-3.93}	10 ^{-1.87}



成矿流体中金的络合物溶解度可以通过以下平衡反应进行计算：



根据上述反应方程式和相关平衡常数 (Helgeson et al., 1969; Hemley et al., 1992; 曾贻善等, 1993; 卢焕章等, 1997), 结合流体包裹体成分, 应用流体包裹体热力学方法及相关计算软件 (刘斌等, 2000), 计算了总硫浓度 ($m_{\Sigma\text{S}}$) 为 0.1 mol/kg 时不同温度 (T)、酸碱度 (pH) 和氧逸度 ($f\text{O}_2$) 条件下铜、金络合物的溶解度, 并将结果绘制成图 (图 4 ~ 图 9)。由于缺乏高温条件下的热力学数据, 计算温度限在 200℃ ~ 350℃ 范围内。

3.3 铜、金迁移和沉淀的热力学分析

3.3.1 成矿流体中铜、金迁移的主要络合物形式

图 4 是根据计算结果绘制的狮子山矿田铜矿床和金矿床成矿流体 ($m_{\Sigma\text{S}} = 0.1 \text{ mol/kg}$) 中铜和金的主要络合物溶解度。结果表明：在温度 $T = 250 \sim 350^\circ\text{C}$, $\lg f\text{O}_2 = -32 \sim -35 \text{ bar}$ 条件下, 热液流体中铜的主要络合物形式是 CuCl_2^- 和 CuCl^0 , 其次是

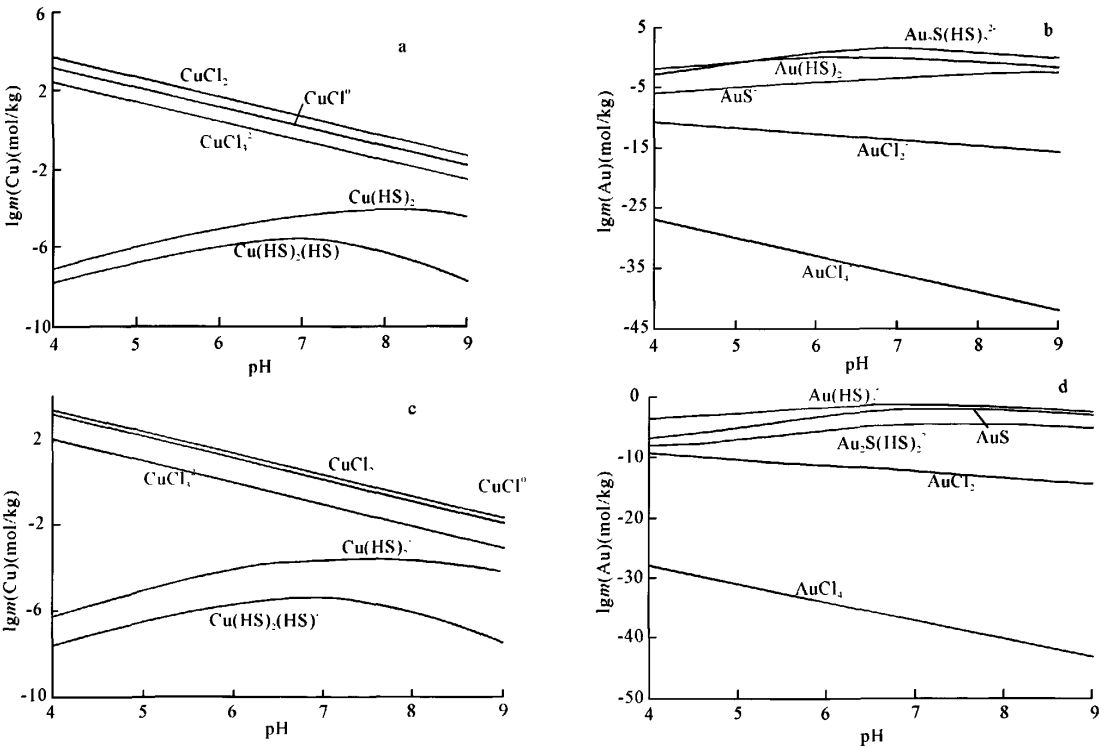


图 4 狮子山矿田铜矿床和金矿床成矿流体中铜和金的主要络合物溶解度 ($m_{\Sigma\text{S}} = 0.1 \text{ mol/kg}$)

Fig. 4 Solubility of the main complex speciation in the ore-forming fluid for the copper deposits and the gold deposits of the Shizishan orefield ($m_{\Sigma\text{S}} = 0.1 \text{ mol/kg}$)

- (a)- 铜 ($T = 300^\circ\text{C}$, $\lg f\text{O}_2 = -35 \text{ bar}$); (b)- 金 ($T = 300^\circ\text{C}$, $\lg f\text{O}_2 = -35 \text{ bar}$); (c) 铜 ($T = 250^\circ\text{C}$, $\lg f\text{O}_2 = -32 \text{ bar}$); (d)- 金 ($T = 250^\circ\text{C}$, $\lg f\text{O}_2 = -32 \text{ bar}$)
- (a)- Cu speciation ($T = 300^\circ\text{C}$, $\lg f\text{O}_2 = -35 \text{ bar}$); (b)- Au speciation ($T = 300^\circ\text{C}$, $\lg f\text{O}_2 = -35 \text{ bar}$); (c) Cu speciation ($T = 250^\circ\text{C}$, $\lg f\text{O}_2 = -32 \text{ bar}$); (d)- Au speciation ($T = 250^\circ\text{C}$, $\lg f\text{O}_2 = -32 \text{ bar}$)

CuCl_3^{2-} 、 $\text{Cu}(\text{HS})_2^-$ 和 $\text{Cu}(\text{HS})_2(\text{H}_2\text{S})$ 的溶解度随着成矿热液流体酸性 ($\text{pH} < 7$) 的逐渐减弱而增大, 至偏中性时达最大值, 但相对于氯络合物, 铜的硫络合物几乎可以忽略不计 (图 4a 和图 4c)。在同样条件下, 成矿热液中金的主要络合物形式是 $\text{Au}(\text{HS})_2^-$ 和 $\text{Au}_2\text{S}(\text{HS})_2^{2-}$ (图 4b 和图 4d), 并且在温度为 300°C 时, 随成矿热液由弱酸性向偏中性转变, Au 由以 $\text{Au}_2\text{S}(\text{HS})_2^{2-}$ 为主转变为以 $\text{Au}(\text{HS})_2^-$ 为主 (图 4b)。根据流体包裹体均一温度, 在介于硫化物阶段的成矿温度 ($T_h = 250 \sim 350^\circ\text{C}$) 下, 成矿热液中铜主要以氯络合物形式存在或迁移, 而金主要以硫络合物形式存在或迁移。

3.3.2 成矿流体中铜、金的溶解度变化及其影响因素

温度对热液流体中铜、金的溶解度影响显著。矿床地质研究和流体包裹体均一温度测定表明, 硫化物阶段是铜矿床和金矿床的主要成矿阶段, 其均一温度范围分别为 $260 \sim 340^\circ\text{C}$ 和 $220 \sim 310^\circ\text{C}$, 反映铜沉淀成矿的温度略高于金。热力学计算表明, 铜和金在不同温度范围内有着不同的热力学响应: 在 $350 \sim 250^\circ\text{C}$ 温度范围内, 铜的溶解度随着温度的降低而缓慢降低; 在 $300 \sim 200^\circ\text{C}$ 温度范围内, 金的溶解度随着温度的降低则快速降低 (图 5), 显示出金的溶解度对温度降低有显著的响应。

酸碱度也是影响铜、金溶解度的重要因素之一。图 6 表明, 铜和金的溶解度随 pH 值的变化趋势不同: 当成矿流体由酸性向中性至弱碱性 ($\text{pH} = 3 \rightarrow 6$) 演化时, 铜的溶解度降低, 金溶解度升高; 当成矿流体由弱碱性向碱性 ($\text{pH} = 6 \rightarrow 9$) 演化时, 铜的溶解度继续降低, 而金的溶解度也降低。狮子山矿田铜矿

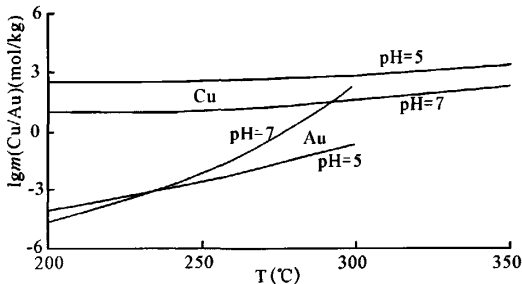


图 5 狮子山矿田铜矿床和金矿床成矿流体中铜和金的溶解度与温度之间的关系

Fig. 5 Relationships between temperature and solubility of copper and gold in the ore-forming fluid of the copper deposits and gold deposits from the Shizishan orefield

床和金矿床主要矿化阶段的 pH 值从 4 变化至 7 (表 3), 成矿热液流体中的铜优先大量沉淀, 而金不沉淀或少量随铜一起沉淀, 随着成矿热液流体向偏碱性演化, 金的沉淀作用才迅速加强。因此, 成矿热液酸碱性的变化可以导致铜和金发生分离。

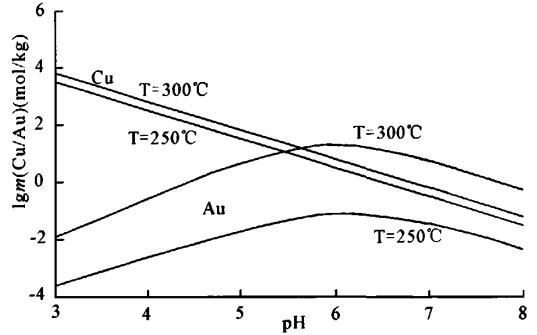


图 6 狮子山矿田铜矿床和金矿床成矿流体中铜和金的溶解度与 pH 值之间的关系

Fig. 6 Relationship between pH values and solubility of copper and gold in the ore-forming fluid of the copper deposits and gold deposits from the Shizishan orefield

成矿流体中铜和金的溶解度均随着氧逸度 ($\lg f\text{O}_2 = -32 \sim -35$) 的降低而降低, 铜的溶解度随 $f\text{O}_2$ 变化相对较为缓慢, 反映氧逸度的变化对铜、金的沉淀和分离影响不明显 (图 7)。

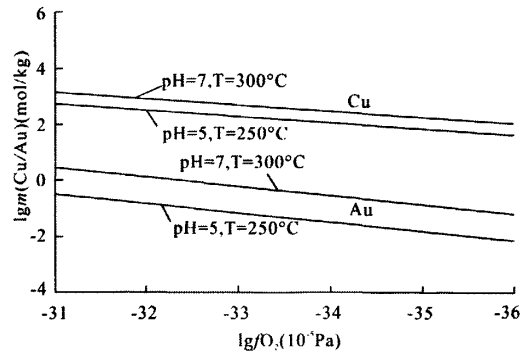


图 7 狮子山矿田铜矿床和金矿床成矿流体中铜和金的溶解度与氧逸度之间的关系

Fig. 7 Relationships between oxygen fugacity and solubility of copper and gold in the ore-forming fluid of the copper deposits and gold deposits from the Shizishan orefield

图 8 显示, 在 $\text{pH} = 5$ 、 $T = 250^\circ\text{C}$ 和 $\text{pH} = 7$ 、 $T = 300^\circ\text{C}$ 条件下, 成矿流体中铜的溶解度随着 Cl^- 浓度 ($m\text{Cl}^- = 0.4 \sim 1.0 \text{ mol/kg}$) 的增加而增加, 而金的溶解度随 Cl^- 浓度变化不明显。图 9 显示, 在 $\text{pH} =$

5、 $T=250^{\circ}\text{C}$ 和 $\text{pH}=7$ 、 $T=300^{\circ}\text{C}$ 条件下,成矿流体中铜的溶解度随着总硫浓度($m_{\Sigma\text{S}}=0.01\sim 1\text{ mol/kg}$)变化不明显,而金的溶解度却随总硫浓度的降低而逐渐降低。如前文所述,成矿流体中铜和金的络合物形式不同,铜主要以氯络合物形式存在,因而受热液中的 Cl^- 浓度影响显著;而金主要与硫络合物存在密切相关,因而主要受总硫浓度的制约。

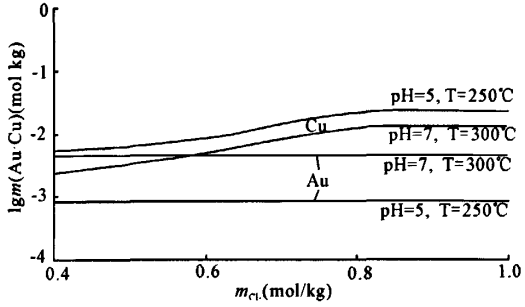


图 8 狮子山矿田铜矿床和金矿床成矿流体中铜和金的溶解度与 Cl^- 浓度(m_{Cl^-})的关系
Fig. 8 Relationships between concentration of Cl^- ion (m_{Cl^-}) and solubility of copper and gold in the ore-forming fluid of the copper deposits and gold deposits from the Shizishan orefield

4 结论

狮子山矿田以铜为主的矿床矿体主要呈层状、似层状和透镜状产于矿田中深部,而以金为主的矿床矿体主要呈脉状和透镜状产于矿田浅部;铜矿化主要发育于硅酸盐(矽卡岩化)阶段和早硫化物阶段,而金矿化主要发育于晚硫化物阶段及碳酸盐阶段。流体包裹体温度和压力测定结果表明,同为硫化物阶段,铜矿床的成矿温度和压力均高于金矿床,显示与矿床地质特征较好的一致性。

热力学计算和分析表明,成矿流体中铜、金的迁移和沉淀与成矿物理化学条件密切相关。在成矿热液流体演化过程中,铜主要以 CuCl_2 和 CuCl^0 形式迁移,因而成矿热液中铜的溶解度受 Cl^- 浓度变化的影响。铜的溶解度随温度、 f_{O_2} 和 f_{S_2} 的降低以及 pH 值的升高而降低, E_h 值和总硫浓度对铜的溶解度影响不明显。因此,铜的卸载沉淀主要受温度、 pH 值、 f_{O_2} 和 f_{S_2} 等因素控制。金主要以 $\text{Au}(\text{HS})_2^-$ 和 $\text{Au}_2\text{S}(\text{HS})_2^{2-}$ 形式迁移,因而成矿热液中金的溶解度受总硫浓度变化的影响。金的溶解度随温度、 f_{O_2} 和 f_{S_2} 的降低而降低,在弱酸性条件下随 pH 值的增加金的溶解度增加,至弱碱性时金的溶

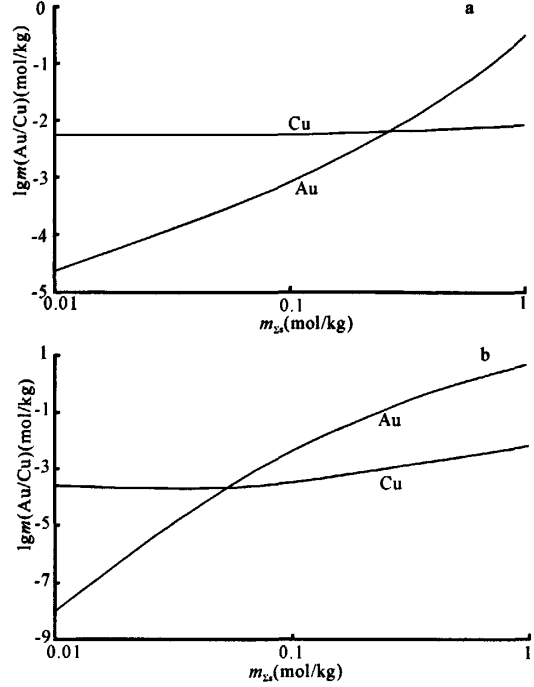


图 9 狮子山矿田铜矿床和金矿床成矿流体中铜和金的溶解度与总硫浓度($m_{\Sigma\text{S}}$)之间的关系
Fig. 9 Relationships between total sulfur concentration ($m_{\Sigma\text{S}}$) and solubility of copper and gold in the ore-forming fluid of the copper deposits and gold deposits from the Shizishan orefield

(a) $\text{pH}=5$, $T=250^{\circ}\text{C}$; (b) $\text{pH}=7$, $T=300^{\circ}\text{C}$

解度开始降低, E_h 值和 Cl^- 浓度对金的溶解度影响不明显。因此,金的卸载沉淀同样主要受温度、 pH 值、 f_{O_2} 和 f_{S_2} 等因素的控制。

对比铜和金在成矿热液流体中的迁移形式及卸载沉淀的影响因素,可以看出,由于铜和金在热液中的存在形式不同,因而分别受热液中的 Cl^- 浓度和总硫浓度的影响;铜在相对较高的温度和压力条件下溶解度即随温度降低而降低并开始沉淀,金则在相对较低的温度和压力条件下溶解度随温度降低而降低并开始沉淀;而且铜的溶解度在酸性条件下即开始降低,金只在弱碱性条件下才开始降低。因此,共存于同一成矿流体中的铜和金由于其络合物类型和溶解度的差异及其对物理化学条件变化作出的响应不同,使其在沉淀的时间和空间上表现出明显的差异,导致铜和金的时空分离,进而分别形成铜矿床和金矿床。但是,铜陵地区岩浆作用及相关的热液活动强烈而复杂,成矿热液活动具有明显的多期性,

晚期矿化往往叠加在早期矿化之上,金矿化叠加在铜矿化之上,使得铜矿化与金矿化共存于一体。而且,矿区多期构造作用往往导致成矿物理化学条件的波动性变化和铜、金沉淀的交叉往复;热液流体的连续性演化往往导致铜、金沉淀的连续过渡,因而矿田内的铜矿化和金矿化也常常表现出共生的现象。但无疑,铜、金矿化的时空分离所导致的铜、金矿床的时空分带性对指导该区预测和找矿具有重要的地质意义。

致谢:衷心感谢常印佛院士在研究工作中给予的学术指导和鼓励。野外地质研究和样品采集得到铜陵有色集团公司和安徽省地矿局 321 地质队王建青、郭祥焱、刘良根、周贵斌高级工程师的大力支持,本文得到国家自然科学基金(40972063)和国土资源部公益性行业科研专项(201011050-03)的资助,在此一并表示感谢。

参 考 文 献

- 常印佛,刘湘培,吴言昌. 1991. 长江中下游铁铜成矿带. 北京:地质出版社. 1~379.
- 常印佛,刘学主. 1983. 关于层控式砂卡岩型矿床——以安徽省内下扬子拗陷中一些矿床为例. 矿床地质, 2(1): 11~20.
- 陈毓川,朱裕生. 1993. 中国矿床成矿模式. 北京:地质出版社.
- 储国正. 2003. 铜陵狮子山矿田成矿系统及其找矿意义. 博士学位论文. 北京:中国地质大学. 1~163.
- 邓晋福,戴圣潜,赵海玲,杜建国. 2002. 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, 21(4): 317~322.
- 邓晋福,吴宗絮. 2001. 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, 11(2): 86~95.
- 黄许陈,储国正. 1993. 铜陵狮子山矿田多体一体(多层楼)模式. 矿床地质, 12(3): 221~229.
- 胡受奚,陈武,华仁民. 1992. 气化—热液矿床的侧向分带及其成因机制. 矿床地质, 11(4): 291~300.
- 林传仙,白正华,张哲儒. 1985. 矿物及有关化合物热力学数据手册. 北京:科学出版社. 1~355.
- 刘斌,沈昆. 1999. 流体包裹体热力学. 北京:地质出版社. 1~290.
- 刘斌,朱思林,沈昆. 2000. 流体包裹体热力学参数计算软件及算例. 北京:地质出版社. 1~252.
- 卢焕章. 1997. 成矿流体. 北京:北京科学技术出版社. 35~80.
- 卢作祥,范永香,刘辅臣. 1989. 成矿规律和成矿预测学. 武汉:中国地质大学出版社. 1~245.
- 陆三明. 2007. 安徽铜陵狮子山铜金矿田岩浆作用和流体成矿. 合肥:合肥工业大学博士学位论文. 1~158.
- 马东升. 1999. 华南中、低温成矿带元素组合和流体性质的区域分布规律. 矿床地质, 18(4): 347~358.
- 毛景文,胡瑞忠,陈毓川,王义天. 2006. 大规模成矿作用与大型矿集区. 北京:地质出版社. 278~391.
- 毛景文,邵拥军,谢桂清,张建东,陈毓川. 2009. 长江中下游成矿带铜陵矿集区铜多金属矿床模型. 矿床地质, 28(2): 109~119.
- 孟祥金,侯瑞谦,高永丰,曲晓明,黄旦. 2004. 碰撞造山型斑岩铜矿蚀变分带模式——以西藏冈底斯斑岩铜矿带为例. 地学前缘, 11(1): 201~214.
- 饶纪龙. 1979. 地球化学中的热力学. 北京:科学出版社. 1~302.
- 谭凯旋. 1998. 砂岩型铜矿床地球化学和成矿动力学. 北京:地震出版社. 73~83.
- 唐永成,吴言昌,储国正,邢凤鸣,王永敏,曹奋扬,常印佛. 1998. 安徽沿江地区铜金多金属矿床地质. 北京:地质出版社. 1~351.
- 王登红. 1998. 地幔柱及其成矿作用. 北京:地震出版社. 1~160.
- 王莉娟. 1998. 流体包裹体成分分析研究. 地质论评, 44(5): 496~501.
- 王彦斌,刘敦一,曾普胜,杨竹森,田世洪. 2004. 安徽铜陵地区晚源岩浆底侵作用的年代——朝山辉石闪长岩锆石 SHRIMP 定年. 地球学报, 25(4): 423~27.
- 吴才来,周珣若,黄许陈,张成火,黄文明. 1996. 铜陵地区中酸性侵入岩年代学研究. 岩石矿物学杂志, 15(4): 299~306.
- 吴才来,董树文,国和平,郭祥焱,高前明,刘良根,陈其龙,雷敏,Wooden J L, Mazadab F K, Mattinson C. 2008. 铜陵狮子山地区中酸性侵入岩锆石 SHRIMP U-Pb 定年及岩浆作用的深部过程. 岩石学报, 24(8): 1801~1812.
- 徐光炯. 1988. 中国层控矿床地球化学. 北京:科学出版社.
- 徐德义,於崇文,鲍征宇. 2005. 热液成矿分带的径向对称性. 地学前缘, 12(2): 303~308.
- 徐克勤,朱金初. 1978. 我国东南部几个断裂陷带中沉积(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, (4): 1~68.
- 徐晓春,陆三明,谢巧勤,柏林,储国正. 2008a. 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, 82(4): 500~509.
- 徐晓春,陆三明,谢巧勤,楼金伟,褚平利. 2008b. 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, 24(8): 1865~1874.
- 徐晓春,尹滔,楼金伟,陆三明,谢巧勤,褚平利. 2010. 铜陵冬瓜山层控砂卡岩型铜金矿床的成因机制: 硫同位素制约. 岩石学报, 26(9): 2739~2750.
- 徐晓春,赵丽丽,谢巧勤,褚平利,房海波,王文俊. 2009. 铜陵狮子山矿田金矿床和铜矿床矿石稀土元素地球化学. 高校地质学报, 15(1): 35~47.
- 曾贻善. 1993. 热水溶液中化学元素的迁移形式. 北京:地质出版社. 50~90.
- 翟裕生,林新多,姚书振. 1992. 长江中下游地区铁铜(金)成矿规律. 北京:地质出版社. 1~235.
- 张德会. 1997. 成矿流体中金的沉淀机理研究综述. 矿物岩石, 7(4): 122~129.
- 朱和平,王莉娟,刘建明. 2003. 不同成矿阶段流体包裹体气相成分的四极质谱测定. 岩石学报, 19(2): 314~318.
- В И 西尼雅科夫. 1987. 内生矿床的一般矿石成因模式. 江胜璧译. 1991. 安徽省地矿局科技情报室, 矿床模式译文专辑. 1~13.
- Benedetti M, Bouleque J. 1991. Mechanism of gold transfer and deposition in a supergene environment. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55: 1539~1547.
- Benning L G, Seward T W. 1996. Hydrosulphide complex of Au (I) in hydrothermal solutions from 150 ~ 400°C and 500 1500 bar. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60: 500~1000.
- Bodnar B J. 1993. Revised equation and table for determining the freezing point depression of H₂O—NaCl solution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57: 683~684.
- Cox D P, Singer D A. 1986. Mineral deposit models. United States Geological Survey Bulletin, 1693.
- Du Y S, Tian S H, Li X J. 2003. Contrast in fluid metallogeny

- between the Tianmashan Au-S deposit and Datuanshan Cu deposit in Tongling, Anhui province. *Acta geologica Sinica*, 77 (1): 116~124.
- Hall D L, Sterner S M, Bodnar R J. 1988. Freezing point depression of NaCl-KCl-H₂O solution. *Economic Geology*, 83: 197~202.
- Helgeson H C. 1969. Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures. *American Journal Science*, 267: 729~804.
- Hemley J J, Cygan G L, Fein J B. 1992. Hydrothermal ore-forming processes in the light of studies in rock-buffered system: I. Iron-copper-zinc-lead sulfides solubility reactions. *Economic Geology*, 87: 1~22.
- Johnson J W, Oelkers E H, Helgeson H C. 1992. SUPCRT92: a software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of minerals, gases, aqueous species, and reactions from 1 to 5000 bars and 0 to 1000°C. *Comput Geosci*, 18: 899~947.
- Kuehn C A, Arthur R W. 1995. Carlin gold deposit, Nevada: Origin in deep zone of mixing between normally pressured and overpressured fluids. *Economic Geology*, 90: 17~36.
- Lowell J D, Guilbert J M. 1970. Lateral and vertical alteration—mineralization zoning in porphyry ore deposits. *Economic Geology*, 65: 373~404.
- Lu S M, Xu X C, Xie Q Q, Lou J W, Chu G Z, Xiong Y P. 2007. Chemical and stable isotopic geochemical characteristics of ore-forming fluid of the Shizishan copper and gold ore—field, Tongling, China. *Acta Petrologica Sinica*, 23(1): 177~184.
- Pan Y M, Dong P. 1999. The Lower Changjiang (Yangzi/Yangtze River) metallogenic belt, east central China: intrusion and wall rock-hosted Cu-Fe-Au, Mo, Zn, Pb, Ag deposits. *Ore Geology Reviews*, 15: 177~242.
- Patterson D J, Ohmoto H, Solomon M. 1981. Geologic setting and genesis of cassiterite-sulfide mineralization at Renison Bell, Western Tasmania. *Economic Geology*, 76: 393~438.
- Roedder E. 1981. Significance of Ca-Al-rich silicate melt inclusions in olivine crystals from the Murchison type II carbonaceous chondrite. *Bull Mineral*, 104: 339~379.
- Seward T W. 1973. Thioc complexes of gold and the transport of gold in hydrothermal ore solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 37: 379~399.
- Sun W D, Xie Z, Chen J F, Zhang X, Chai Z, Du A, Zhao J, Zhang C, Zhou T. 2003. Os-Os dating of copper and molybdenum deposits along the Middle and Lower Reaches of Yangtze River, China. *Econ Geol*, 98(1): 175~180.

Thermodynamic study of the Paragenesis and Fractionation of Copper and Gold in the Shizishan Orefield, Tongling, Anhui Province

XU Xiaochun¹⁾, LOU Jinwei^{1, 2)}, XIE Qiaoqin¹⁾, XIAO Qiuxiang¹⁾, LIANG Jianfeng¹⁾, CHU Pinli¹⁾

1) School of Resources and Environmental Engineering, Hefei University of Technology, Hefei, 230009;

2) Management Center of Public Geological Investigation of Anhui Province, Hefei, 230001

Abstract

Shizishan orefield is the most representative large-scale copper-gold orefield in the Tongling ore-intensive district, Anhui Province. Copper deposits and gold deposits in the district exist individually or paragenetically. Copper and gold mineralization occurs in paragenesis or separation both temporally and spatially. This study carried out systematic geochemical research on fluid inclusions from typical Cu-Ag deposits in the orefield and calculated and analyzed the solubility of Cu and Au in the ore-forming fluids so as to probe the mechanism of separation and paragenesis of copper and gold and controlling factors. The research indicates that copper in the ore-forming fluids of the Shizishan orefield occurred mainly as Cu complexes CuCl_2^- and CuCl^0 which migrated. Copper solubility was affected by the Cl^- concentration and unloading and precipitation of copper were affected by temperature, pH, $f\text{O}_2$ and $f\text{S}_2$. While gold occurred as the complexes $\text{Au}(\text{HS})_2^-$ and $\text{Au}_2\text{S}(\text{HS})_2^{2-}$ to migrate and gold solubility was always influenced by the total sulfur concentration. The unloading and precipitation of gold was controlled by temperature, pH, $f\text{O}_2$ and $f\text{S}_2$. Due to the complex types and solubility difference, copper and gold in the same ore-forming fluid responded very differently to the physicochemical conditions. Copper precipitates in relatively acid condition at high temperature while gold in a weak alkaline condition at relatively low temperature, thus resulting in temporal-spatial separation and mineralization of copper and gold.

Key words: association and fractionation; migration form; thermodynamic theory; Shizishan copper-gold orefield; Tongling, Anhui Province