

文章编号: 1001—1749(2012)01—0073—07

# 贵州水银洞金矿床成矿物理化学条件 及金的迁移和沉淀

肖德长<sup>1</sup>, 李葆华<sup>1</sup>, 顾雪祥<sup>2</sup>, 徐仕海<sup>1</sup>, 付绍洪<sup>3</sup>, 陈翠华<sup>1</sup>, 董树义<sup>1</sup>

(1. 成都理工大学 地球科学学院, 成都 610059;

2. 中国地质大学 地球科学与资源学院, 北京 100083;

3. 中国科学院 地球化学研究所, 贵阳 550002)

**摘要:** 对水银洞金矿床流体包裹体开展了研究和热力学计算, 解析了该矿床成矿物理化学条件及金的迁移形式和沉淀机制。研究表明: 金的主成矿温度为 215 ℃~267 ℃, 压力 28.5 MPa~37.2 MPa; 成矿流体具弱酸性( $\text{pH}=4.312$ )、还原性( $f_{\text{O}_2} < 10^{-35.315} \times 10^5 \text{ Pa}$ )。金在成矿溶液中主要以  $\text{AuHS}^0$  等络合物形式进行迁移,  $\text{HS}^-$  活度和氧逸度降低以及  $\text{pH}$  值升高是促使金沉淀的主要机制。

**关键词:** 水银洞金矿床; 流体包裹体; 迁移和沉淀; 成矿流体

**中图分类号:** P 595 **文献标识码:** A

## 0 前言

水银洞金矿床位于贵州省贞丰县境内, 是近年来新发现的超大型隐伏金矿床。前人对该矿床的容矿岩石特征、岩矿显微组构、金的赋存状态、成矿地质条件、矿床成因、稀土微量元素及同位素地球化学特征等进行了大量的研究<sup>[1]</sup>。但在成矿物理化学条件方面研究较少, 且不够全面。作者在本文中根据矿物包裹体研究, 并借助于热力学计算, 对成矿溶液的主要物理化学条件以及金的迁移形式和沉淀机制进行了研究。

## 1 矿床地质特征

水银洞金矿床大地构造位置处于华南褶皱系右江褶皱带西延部份, 与扬子准地台西南缘交接部位的灰家堡背斜东段<sup>[2]</sup>, 与背斜西段的紫木函和太平洞等金矿床一同构成灰家堡金矿田(如下页图1所示)。矿区内断裂及构造发育, 控制矿床的构造

主要为近 EW 向灰家堡背斜及大致沿该背斜轴部展布的纵向逆断层, 次为 NE 向、近 SN 向断层及层间构造。

矿床主要赋存于上二叠统龙潭组煤系地层中, 赋矿岩石类型主要为钙质细碎屑岩及不纯灰岩等, 矿体围岩主要为凝灰质生物碎屑灰岩。矿体呈层状、似层状、透镜状产出, 产状与围岩产状一致。几个主要矿体赋存于上二叠统龙潭组炭质粘土岩, 或粉砂质粘土岩所夹的生物碎屑灰岩, 或生物屑砂屑灰岩中和龙潭组与茅口组不整合界面的构造蚀变体中。

矿石结构主要有莓球状结构、半自形~自形晶结构、他形晶粒状结构、聚晶结构、包含晶或连晶结构等。矿石构造主要为稀疏浸染状构造和微脉状或微条带状构造。

矿床的矿石矿物主要为黄铁矿, 其次是毒砂, 含少量的雄黄、雌黄、辉锑矿和黄铜矿等; 脉石矿物主要为方解石和白云石, 其次为石英, 另含少量高岭石、水云母、绢云母、有机炭和变质沥青等。

主要的热液蚀变类型有: 黄铁矿化、白云石化、硅化、方解石化, 偶见毒砂化、雄(雌)黄化、辉锑矿

基金项目: 国家自然科学基金(40873036, 40772060); 国家自然科学基金重点基金(40930423)

收稿日期: 2011-09-12

改回日期: 2011-10-18

化、萤石化、滑石化及辰砂化等。其中,硅化、白云石化、黄铁矿化与金成矿关系甚为密切。

根据流体包裹体研究资料,矿脉穿插组合,矿物共生组合及矿石结构构造,可将水银洞金矿床成矿作用划分为二个成矿期:沉积成岩期和构造~热液期。构造~热液期可划分为三个成矿阶段:①石英~白云石~黄铁矿阶段;②自然金~黄铁矿~毒砂~石英阶段;③雄黄~辰砂~石英~方解石阶段(如表 1 所示)。

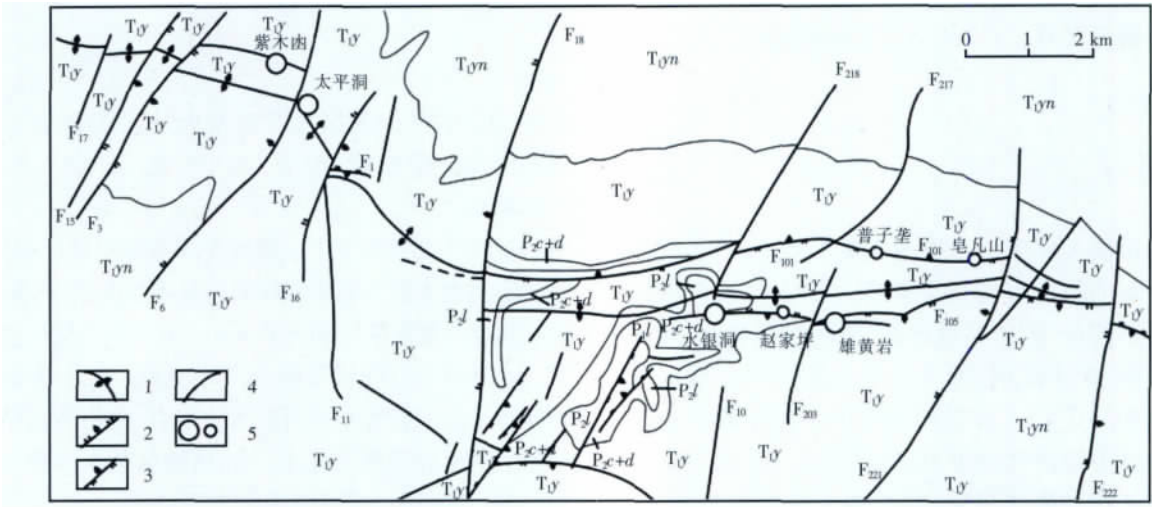
2 成矿物理化学条件

2.1 流体包裹体特征

本次包裹体研究所用的样品,采自钻孔 ZK720、ZK002 中含方解石细脉的金矿石,以及标高 1 205 m~1 255 m 矿井主矿体中的石英脉或团块状石英。

按室温(12 ℃)下包裹体的相态特征以及冷冻过程中相的变化,水银洞金矿床中流体包裹体可划

分为:①H<sub>2</sub>O 包裹体;②CO<sub>2</sub> 包裹体;③CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 包裹体三大类(见下页图 2)。H<sub>2</sub>O 包裹体主要见于方解石中,石英中较少见,按其室温下的相态特征分为液相 H<sub>2</sub>O 包裹体和气液 H<sub>2</sub>O 包裹体二种,多呈负晶形、椭圆形或不规则状,大小一般为 5 μm~30 μm,气液 H<sub>2</sub>O 包裹体的气相比(气体充填度)大多为 2%~10%。CO<sub>2</sub> 包裹体数量相对较少,主要见于石英中,按其室温下的相态特征分为气相 CO<sub>2</sub> 包裹体和气液 CO<sub>2</sub> 包裹体二种,主要呈负晶形,大小一般为 2 μm~10 μm。CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 包裹体主要见于石英中,方解石中较少见,CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 包裹体在室温下含有 CO<sub>2</sub> 气相、CO<sub>2</sub> 液相和 H<sub>2</sub>O 液相三相。另外,水中还溶解有少量的 NaCl,故包裹体中的流体属于 NaCl-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 体系。由于盐度低,包裹体中没有 NaCl 独立相,所以 NaCl 未参与包裹体命名,形态呈负晶形、椭圆形、不规则状或卡脖子状,大小一般为 5 μm~30 μm,CO<sub>2</sub> 相态占包裹体体积的 10%~80% 不等。富含 CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 包裹体的石英与金成矿关系密切。



T<sub>1yn</sub>—永宁镇组; T<sub>1y</sub>—夜郎组; P<sub>2c+d</sub>—长兴、大隆组; P<sub>2l</sub>—龙潭组; 1—背斜轴; 2—正断层; 3—逆断层; 4—性质不明断层; 5—金矿床(点)

图 1 灰家堡背斜金矿田地质简图<sup>[3]</sup>

Fig. 1 The geologic map of the Huijiabao anticline gold deposit field(after Guo zhenchun)

表 1 成矿期与成矿阶段划分表

Tab. 1 The partition of mineralization period and mineralization stage

成矿期	沉积成岩期	构造~热液期		
成矿阶段	方解石~黄铁矿阶段	石英~白云石~黄铁矿阶段	自然金~黄铁矿~毒砂~石英阶段	雄黄~辰砂~石英~方解石阶段
矿物组合	黄铁矿、方解石	石英、玉髓、白云石、黄铁矿	自然金、黄铁矿、毒砂、石英	雄黄、辉锑矿、辰砂、方解石、石英

注:据刘建中<sup>[2]</sup>修改

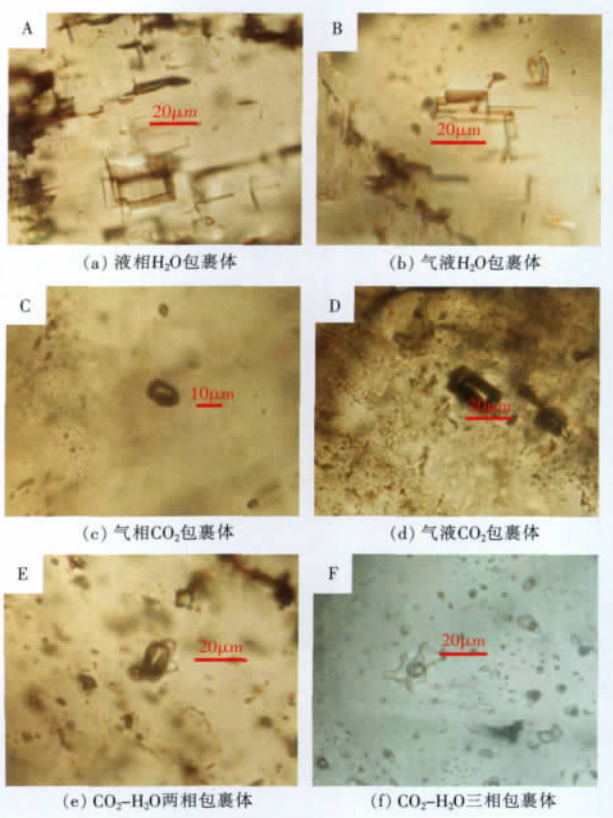


图 2 水银洞金矿床中常见的流体包裹体类型(室温 12 ℃)

Fig. 2 Typical fluid inclusions in Shuiyindong gold deposit(at room temperature 12 ℃)

2.2 成矿温度与压力

流体包裹体测温工作在成都理工大学资源勘查工程系包裹体实验室完成,使用仪器为 Linkam THMSG600 型冷热台。作者对水银洞金矿床矿石中石英和方解石中的流体包裹体进行了均一温度测定,其结果见表 2。由表 2 可以看出,石英的均一温度较高,变化范围为 215 ℃~267 ℃,平均值 236.4 ℃;方解石的均一温度较低,变化范围为 117 ℃~227 ℃,平均值 160.9 ℃。从金的主成矿阶段的石英到成矿晚期的方解石,温度呈下降趋势。

作者根据 NaCl—CO<sub>2</sub>—H<sub>2</sub>O 体系状态方程计算了石英的成矿压力,其变化范围为 28.5 MPa~37.2 MPa,平均 32.4 MPa。若以 25.331 MPa/km 地压梯度计算,可知成矿深度为 1.125 km~1.469 km,平均 1.279 km,属浅成矿床。

2.3 包裹体成份分析

2.3.1 气相成份

包裹体激光拉曼光谱分析工作,是在中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室完成,使用的仪器是 Renishaw 公司生产的 Invia Reflex 型显微共焦激光拉曼光谱仪。为了避免显微测温对包裹体有机质成份的影响,在进行包裹体

表 2 流体包裹体均一温度

Tab. 2 The homogenization temperatures of the fluid inclusions

样号	主矿物	包裹体类型	变化范围/℃	平均值/℃
SYD1-1	石英	CO <sub>2</sub> —H <sub>2</sub> O 包裹体	225~243	231.8
SYD1-3	石英	CO <sub>2</sub> —H <sub>2</sub> O 包裹体	224~267	240.6
SYD1-4	石英	CO <sub>2</sub> —H <sub>2</sub> O 包裹体	215~250	236.7
SYD1-2	方解石	CO <sub>2</sub> —H <sub>2</sub> O 包裹体	175~227	198.5
SYD1-2	方解石	气液水包裹体	117~169	140.8
ZK2-37	方解石	气液水包裹体	119~168	147
ZK720-40	方解石	气液水包裹体	155~180	167.5

显微测温之前,对石英中的 CO<sub>2</sub>—H<sub>2</sub>O 包裹体和气相 CO<sub>2</sub>包裹体进行了单个包裹体成份激光拉曼光谱分析,结果见下页表 3。由表 3 可知,CO<sub>2</sub>—H<sub>2</sub>O包裹体气相成份以 CO<sub>2</sub>为主,部份包裹体中含有一定量的 CH<sub>4</sub>和 N<sub>2</sub>,气相 CO<sub>2</sub>包裹体成份主要为 CH<sub>4</sub>和 CO<sub>2</sub>,并含少量 N<sub>2</sub>。

2.3.2 液相成份

根据主成矿阶段石英中流体包裹体液相成份

分析资料及包裹体平均盐度<sup>[4]</sup>,可计算出各离子的摩尔浓度,见下页表 4。由表 4 可以看出,包裹体液相成份阴离子主要为 Cl<sup>-</sup>和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>,F<sup>-</sup>和 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>的平均含量较低,阳离子主要为 Na<sup>+</sup>,其次是 Ca<sup>2+</sup>、K<sup>+</sup>和 Mg<sup>2+</sup>。

2.4 逸度

2.4.1 硫逸度

根据矿物组合的研究,在主成矿阶段具有毒砂

表 3 单个包裹体成份的 Raman 分析结果

Tab. 3 Raman analysis results of single inclusions compositions

样号	包裹体类型	测试相	拉曼峰积分面积			相对含量(mol%)		
			CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
SYD1-1-1	CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O 包裹体	CO <sub>2</sub> 液相	4 337. 6		1 449	75. 0		25. 0
SYD1-1-1	CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O 包裹体	气相	9 717	979	1 932	76. 9	7. 8	15. 3
SYD1-1-2	气相 CO <sub>2</sub> 包裹体	气相	11 596	1 007	37 129	23. 3	2. 0	74. 7
SYD1-1-3	CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O 包裹体	气相	1 653			100. 0		
SYD1-1-3	CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O 包裹体	CO <sub>2</sub> 液相	11 037			100. 0		
SYD1-1-4	CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O 包裹体	气相	5 985			100. 0		
SYD1-1-5	CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O 包裹体	气相	5 061	588	517	82. 1	9. 5	8. 4
SYD1-1-6	CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O 包裹体	气相	7 302	567	1 696	76. 3	5. 9	17. 7

注:由中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室秦朝建测试

表 4 包裹体液相成份分析

Tab. 4 Liquid compositions of inclusions

成份	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
平均含量(μg/g)	0. 088 5	2. 01	0. 094 2	2 738 3	2 515	0. 585	0. 183 3	0. 6
摩尔浓度(mol/kg)	0. 023 6	0. 287 7	0. 007 7	0. 141 7	0. 555 2	0. 075 9	0. 038 3	0. 076 0

和黄铁矿矿物共生组合,故可用表 5(见下页)中的平衡反应式(1)来计算成矿流体的硫逸度:

$$\lg f_{S_2} = -\lg K_1$$

式中  $K_1$  为反应式(1)的平衡常数(下同); $f_{S_2}$  为硫逸度。 $K_1$  根据成矿温度由内插法得出(下同)。由上式可计算出成矿流体的  $f_{S_2}$  为  $10^{-11.40} \times 10^5 \text{ Pa}$ 。

2. 4. 2 CO<sub>2</sub> 逸度

CO<sub>2</sub> 的逸度可根据下式进行计算。

$$P_{\text{CO}_2} = P \cdot X_{\text{CO}_2}; f_{\text{CO}_2} = P_{\text{CO}_2} \cdot r_{\text{CO}_2}$$

式中  $P_{\text{CO}_2}$  为 CO<sub>2</sub> 的分压(下同); $P$  指成矿压力; $X_{\text{CO}_2}$  为 CO<sub>2</sub> 的摩尔分数<sup>[1]</sup>;  $f_{\text{CO}_2}$  为 CO<sub>2</sub> 的逸度;  $r_{\text{CO}_2}$  为成矿温压下 CO<sub>2</sub> 的逸度系数<sup>[10]</sup>。

计算得出成矿流体的  $f_{\text{CO}_2}$  为  $10.538\ 5 \times 10^5 \text{ Pa}$ , 即  $10^{1.023} \times 10^5 \text{ Pa}$ 。据 Holland<sup>[11]</sup> 估计, 热液矿床在 200℃~300℃ 时的  $f_{\text{CO}_2}$  为  $10^{-2} - 10^2 \times 10^5 \text{ Pa}$ , 本矿床所计算出的  $f_{\text{CO}_2}$  在此范围之内。

2. 4. 3 氧逸度

根据下页表 5 中反应式(2)和反应式(3), 可分别计算出各成份处于平衡时的氧逸度:

$$\lg f_{\text{O}_2} = \lg f_{\text{CO}_2} - \lg K_2; \lg f_{\text{O}_2} = \frac{3}{2} \lg f_{S_2} - 1/2 \lg K_3$$

式中  $f_{\text{O}_2}$  为氧逸度。

根据上式计算出的  $\lg f_{\text{O}_2}$  分别为  $10^{-39.517} \times 10^5 \text{ Pa}$  和  $10^{-35.315} \times 10^5 \text{ Pa}$ 。但矿床中无热液成因

的石墨和磁铁矿产出, 所以成矿流体的  $f_{\text{O}_2}$  要大于  $10^{-39.517} \times 10^5 \text{ Pa}$ , 而小于  $10^{-35.315} \times 10^5 \text{ Pa}$ , 下列计算所用的  $f_{\text{O}_2}$  取中值  $10^{-37.416} \times 10^5 \text{ Pa}$ 。

2. 4. 4 氢逸度

成矿流体的氢逸度可根据表 5 中平衡反应(4)求出:

$$\lg f_{\text{H}_2} = -1/4 \lg f_{\text{O}_2} - \lg K_4$$

式中  $f_{\text{H}_2}$  为氢逸度。

计算得出的成矿流体的  $f_{\text{H}_2}$  为  $10^{-2.311} \times 10^5 \text{ Pa}$ 。

2. 5 pH 值

由于水银洞金矿床成矿流体属于 CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-NaCl 体系, 假定体系具有 H<sub>2</sub>O、H<sup>+</sup>、OH<sup>-</sup>、Na<sup>+</sup>、Cl<sup>-</sup>、NaCl<sup>0</sup>、HCl<sup>0</sup>、NaOH<sup>0</sup>、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub><sup>0</sup>、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 和 NaHCO<sub>3</sub><sup>0</sup>, 并达到总的质量平衡, 可推导出下列计算 pH 值的公式<sup>[8]</sup>:

$$(\alpha_{\text{H}^+})^2 = \frac{2K_5 \cdot K_6 \cdot P_{\text{CO}_2}}{K_8 [2K_6 - K_7 + (K_7^2 + 4K_7 \cdot \sum \text{Na})^{1/2}] \times [1.0 + \frac{-K_7 + (K_7^2 + 4K_7 \cdot \sum \text{Na})^{1/2}}{2K_9}]}$$
  
$$\sum \text{Na} = m_{\text{NaCl}} + m_{\text{Na}} + \frac{(2m_{\text{Na}^+} + K_7)^2 - K_7^2}{4K_7}$$

式中  $m_{\text{Na}^+}$  为钠离子的摩尔浓度。

表 5 计算用热力学数据  
Tab. 5 Thermodynamic data used in the calculations

反应式	logK <sub>i</sub>			资料来源
	200 ℃	250 ℃	300 ℃	
(1) 2FeAsS + S <sub>2</sub> (g) = 2FeS <sub>2</sub> + 2As	12. 26	11. 08	10. 01	涂光炽(1988) <sup>[5]</sup>
(2) C(石墨) + O <sub>2</sub> (g) = CO <sub>2</sub> (g)	43. 62	39. 40	35. 98	涂光炽(1988) <sup>[5]</sup>
(3) 3FeS <sub>2</sub> + 2O <sub>2</sub> (g) = Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> + 3S <sub>2</sub> (g)	38. 11	35. 81	33. 93	Helgeson(1969) <sup>[6]</sup>
(4) H <sub>2</sub> (g) + 1/2O <sub>2</sub> (g) = H <sub>2</sub> O(l)	23. 18	20. 22	17. 80	Gibert(1998) <sup>[7]</sup>
(5) H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (外观) = H <sup>+</sup> + HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-7. 08	-7. 63	-8. 86	Helgeson(1969) <sup>[6]</sup>
(6) HCl = H <sup>+</sup> + Cl <sup>-</sup>	0. 06	-0. 67	-1. 24	Helgeson(1969) <sup>[6]</sup>
(7) NaCl = Na <sup>+</sup> + Cl <sup>-</sup>	0. 42	-0. 15	-0. 82	Helgeson(1969) <sup>[6]</sup>
(8) H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> = CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	2. 06	1. 98	1. 93	徐文忻(1991) <sup>[8]</sup>
(9) NaHCO <sub>3</sub> = Na <sup>+</sup> + HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0. 42	-0. 15	-0. 82	徐文忻(1991) <sup>[8]</sup>
(10) H <sub>2</sub> S <sub>(aq)</sub> + 1/2O <sub>2(g)</sub> = H <sub>2</sub> O(l) + 1/2S <sub>2(g)</sub>	17. 53	15. 30	13. 61	Helgeson(1969) <sup>[6]</sup>
(11) H <sub>2</sub> S <sub>(aq)</sub> = H <sub>(aq)</sub> <sup>+</sup> + HS <sub>(aq)</sub> <sup>-</sup>	-6. 96	-7. 35	-8. 06	Helgeson(1969) <sup>[6]</sup>
(12) HS <sub>(aq)</sub> <sup>-</sup> = H <sub>(aq)</sub> <sup>+</sup> + S <sub>(aq)</sub> <sup>2-</sup>	-9. 57	-8. 61	-7. 72	Helgeson(1969) <sup>[6]</sup>
(13) 3O <sub>2(g)</sub> + S <sub>2(g)</sub> + 2H <sub>2</sub> O(l) = 2H <sub>(aq)</sub> <sup>+</sup> + 2HSO <sub>(4aq)</sub> <sup>-</sup>	108. 19	94. 4	84. 01	Helgeson(1969) <sup>[6]</sup>
(14) HSO <sub>4(aq)</sub> <sup>-</sup> = H <sub>(aq)</sub> <sup>+</sup> + SO <sub>4(aq)</sub> <sup>2-</sup>	-4. 94	-5. 41	-7. 06	Helgeson(1969) <sup>[6]</sup>
(15) Au + 1/4O <sub>2</sub> + H <sup>+</sup> + 2Cl <sup>-</sup> = AuCl <sub>2</sub> <sup>-</sup> + 1/2H <sub>2</sub> O	2. 23	2. 68	3. 23	涂光炽(1988) <sup>[5]</sup>
(16) Au + 3/4O <sub>2</sub> + 3H <sup>+</sup> + 4Cl <sup>-</sup> = AuCl <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 3/2H <sub>2</sub> O	7. 85	8. 03	9. 08	涂光炽(1988) <sup>[5]</sup>
(17) 2Au + 2H <sub>2</sub> S + 1/2O <sub>2</sub> = 2AuS <sup>-</sup> + 2H <sup>+</sup> + H <sub>2</sub> O	-2. 01	-6. 06	-9. 71	涂光炽(1988) <sup>[5]</sup>
(18) AuHS <sup>0</sup> + 1/2H <sub>2</sub> (g) = H <sub>2</sub> S(aq) + Au(s)	5. 40	5. 20	5. 10	Gibert(1998) <sup>[7]</sup>
(19) Au(HS) <sub>2</sub> <sup>-</sup> + 1/2H <sub>2</sub> (g) = H <sub>2</sub> S(aq) + Au(s) + 2HS <sup>-</sup>	2. 14	1. 77	1. 50	Gibert(1998) <sup>[7]</sup>
(20) 2Au + 3HS <sup>-</sup> + 1/2O <sub>2</sub> + H <sup>+</sup> = Au <sub>2</sub> S(HS) <sub>2</sub> <sup>2-</sup> + H <sub>2</sub> O	27. 79	25. 24	23. 24	涂光炽(1988) <sup>[5]</sup>
(21) Au(cr) + 1/2H <sub>2</sub> O + 1/4O <sub>2</sub> (g) = AuOH <sup>0</sup>	3620/T - 6. 49			Tagirov(2005) <sup>[9]</sup>

计算得出 pH 值为 4. 312,而在金的主成矿温度下,中性纯水溶液的 pH 值为 5. 56~5. 77<sup>[6]</sup>,这表明成矿溶液呈弱酸性。

2. 6 总硫活度

在地质上有意义的 pH 值和 *f*<sub>O<sub>2</sub></sub> 范围内,只有 H<sub>2</sub>S、HS<sup>-</sup>、S<sup>2-</sup>、HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> 和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 五种硫的溶解类型在热液中是稳定的<sup>[12]</sup>。在热液体系中,这些溶解类型的平衡反应见表 5 中反应式(10)至反应式(14),可根据这些平衡反应计算出硫的各溶解类型的总硫活度:

$$\lg\alpha_{\text{H}_2\text{S}} = 1/2\lg f_{\text{S}_2} - 1/2\lg f_{\text{O}_2} - \lg K_{10}$$

$$\begin{aligned} \lg\alpha_{\text{HS}^-} &= \lg\alpha_{\text{H}_2\text{S}} + \text{pH} + \lg K_{11} \\ \lg\alpha_{\text{S}^{2-}} &= \lg\alpha_{\text{HS}^-} + \text{pH} + \lg K_{12} \\ \lg\alpha_{\text{HSO}_4^-} &= 1/2\lg f_{\text{S}_2} + 3/2\lg f_{\text{O}_2} + \text{pH} + \\ &\quad 1/2\lg K_{13} \\ \lg\alpha_{\text{SO}_4^{2-}} &= \lg\alpha_{\text{HSO}_4^-} + \text{pH} + \lg K_{14} \end{aligned}$$

在上式中 *α<sub>i</sub>* 为组份 *i* 的活度(下同),将反应平衡常数 *K<sub>i</sub>* 值、*pH* 值、*f*<sub>O<sub>2</sub></sub> 和 *f*<sub>S<sub>2</sub></sub> 代入上式中,可求得成矿溶液中总硫活度  $\alpha \sum \text{s}$  为 10<sup>-2. 169</sup> mol (如下页表 6 所示)。

从下页表 6 可以看出,成矿溶液中硫的溶解类型主要为 H<sub>2</sub>S。

3 金在成矿溶液中的迁移形式和沉淀机制

3.1 金的迁移形式

大量的实验研究表明,金在热液中主要以HS<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、OH<sup>-</sup>及S<sup>-</sup>的络合物形式进行迁移。金在热液中的主要迁移形式,依介质的温度、Eh值、pH值、组份浓度等条件不同而变化。①在高温条件下(>350℃),金主要以AuCl<sub>2</sub><sup>-</sup>(酸性)和AuOH<sup>0</sup>(中性—碱性、超低盐度)的形式迁移;②在温度较低(<350℃)时,金主要以AuHS<sup>0</sup>(酸性—中性)和Au(HS)<sub>2</sub><sup>-</sup>(碱性)的形式迁移<sup>[13]</sup>;③在氧化条件下,金主要以Cl<sup>-</sup>、OH<sup>-</sup>的络合物进行迁移;④在还原条件下,金主要以HS<sup>-</sup>、S<sup>-</sup>的络合物进行迁移<sup>[14]</sup>。总的说来,在高温、富氯、氧化、酸性的环境下,金主要以氯的络合物形式迁移;在中温至低温、富硫、还原的环境下,金主要以硫(氢)络合物形式迁移。

为了确定水银洞金矿床热液中金可能迁移的形式,作者采取表5中平衡反应式(15)至反应式(21),分别对AuCl<sub>2</sub><sup>-</sup>、AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup>、AuS<sup>-</sup>、AuHS<sup>0</sup>、Au(HS)<sub>2</sub><sup>-</sup>、Au<sub>2</sub>S(HS)<sub>2</sub><sup>2-</sup>和AuOH<sup>0</sup>的活度进行计算:

$$\lg\alpha_{\text{AuCl}_2^-} = \lg K_{15} + 2\lg\alpha_{\text{Cl}^-} + 1/4\lg f_{\text{O}_2} - \text{pH}$$
$$\lg\alpha_{\text{AuCl}_4^-} = \lg K_{16} + 4\lg\alpha_{\text{Cl}^-} + 3/4\lg f_{\text{O}_2} - 3\text{pH}$$
$$\lg\alpha_{\text{AuS}^-} = 1/2\lg K_{17} + \lg\alpha_{\text{H}_2\text{S}} + 1/4\lg f_{\text{O}_2} + \text{pH}$$
$$\lg\alpha_{\text{AuHS}^0} = -\lg K_{18} + \lg\alpha_{\text{H}_2\text{S}} - 1/2\lg f_{\text{H}_2}$$
$$\lg\alpha_{\text{Au(HS)}_2^-} = -\lg K_{19} + \lg\alpha_{\text{HS}^-} + \lg\alpha_{\text{H}_2\text{S}} - 1/2\lg f_{\text{H}_2}$$
$$\lg\alpha_{\text{Au}_2\text{S(HS)}_2^{2-}} = \lg K_{20} + 3\lg\alpha_{\text{HS}^-} + 1/2\lg f_{\text{O}_2} - \text{pH}$$

$$\lg\alpha_{\text{AuOH}^0} = \lg K_{21} + 1/4\lg f_{\text{O}_2}$$

式中  $\lg\alpha_{\text{Cl}^-} = \lg m_{\text{Cl}^-} + \lg r_{\text{Cl}^-}$ ;  $m_{\text{Cl}^-}$  为氯离子的摩尔浓度;  $\lg r_{\text{Cl}^-}$  为溶液中氯离子的活度系数<sup>[15]</sup>, 将各已知值代入,可计算得出金的主要络合物的活度(见表7)。由表7可以看出,金在成矿溶液中主要以AuHS<sup>0</sup>进行迁移。

3.2 金的沉淀机制

控制自然金沉淀的主要物理化学因素,有还原硫活度、氧逸度、pH值和温度。就一般情况而言,金的溶解度随温度的升高而增大。Shenberger等<sup>[16]</sup>经实验研究表明,在其它物理化学条件保持不变的条件下,溶液从350℃冷却至150℃,Au溶解度将降低十五倍。但在天然体系中,随温度变化,pH值和氧逸度等其它物理化学条件也会相应的发生改变,而pH值和氧逸度等在相当程度上影响着金的溶解度,因此很难评价天然体系中温度对金沉淀的影响。Williams—Jones等<sup>[17]</sup>的研究表明,在ΣS=0.01mol、赤铁矿~磁铁矿矿物组合的体系中,金的溶解度在约350℃时处于最小,因此在低于350℃时,随着温度的下降,金的溶解度略有增大。Williams—Jones等<sup>[17]</sup>和Gibert等<sup>[7]</sup>的研究均表明,金在热液中的溶解度随氧逸度的增大而增大,因此,氧逸度的降低是导致金沉淀的有利因素。Stefánsson等<sup>[13]</sup>研究了pH值对几种重要金络合物活度的影响,结果表明,AuCl<sub>2</sub><sup>-</sup>和AuHS<sup>0</sup>的活度随pH值的增大而减小;Au(HS)<sub>2</sub><sup>-</sup>的活度随pH值的增大而增大,而pH值的改变对AuOH<sup>0</sup>的活度几乎无影响。对于金的硫(氢)络合物而言,任何降低 $a_{\text{H}_2\text{S}} \cdot a_{\text{HS}^-}$ 乘积值的作用,都可以引起金的沉淀<sup>[18]</sup>。

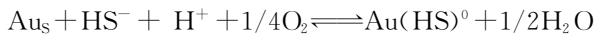
表6 总硫活度计算结果  
Tab.6 The calculation results of total sulfur activity

硫的溶解类型	H <sub>2</sub> S	HS <sup>-</sup>	S <sup>2-</sup>	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	ΣS
α <sub>i</sub> (mol)	10 <sup>-2.892</sup>	10 <sup>-5.825</sup>	10 <sup>-10.382</sup>	10 <sup>-8.451</sup>	10 <sup>-9.301</sup>	10 <sup>-2.891</sup>
α <sub>i</sub> /α ΣS	99.88%	0.12%				

表7 金的络合物活度计算结果  
Tab.7 The calculation results of gold complexon activity

络合物类型	AuCl <sub>2</sub> <sup>-</sup>	AuCl <sub>4</sub> <sup>-</sup>	AuS <sup>-</sup>	AuHS <sup>0</sup>	Au(HS) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Au <sub>2</sub> S(HS) <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	AuOH <sup>0</sup>	ΣAu
α <sub>i</sub> (mol)	10 <sup>-13.11</sup>	10 <sup>-37.031</sup>	10 <sup>-10.414</sup>	10 <sup>-6.990</sup>	10 <sup>-9.431</sup>	10 <sup>-14.559</sup>	10 <sup>-8.740</sup>	10 <sup>-6.981</sup>
α <sub>i</sub> /α ΣAu				97.9%	0.4%		1.7%	

Williams—Jones 等<sup>[17]</sup>的研究指出,在约 350 °C 以下,对于主要以 AuHS<sup>0</sup> 形式进行迁移的金而言,控制其溶解和沉淀的反应式为:



根据反应平衡原理可知,HS<sup>-</sup> 活度和氧逸度降低以及 pH 值升高,是促使水银洞金矿床热液中金沉淀的主要机制。

## 4 结论

通过上述对水银洞金矿床的研究,可以得出下列几条结论:

(1) 矿床中流体包裹体分 H<sub>2</sub>O 包裹体、CO<sub>2</sub> 包裹体、CO<sub>2</sub>—H<sub>2</sub>O 包裹体三大类,与金成矿关系密切的石英中富含 CO<sub>2</sub>—H<sub>2</sub>O 包裹体,其气相成份以 CO<sub>2</sub> 为主,部份含一定量的 CH<sub>4</sub> 和 N<sub>2</sub>,液相成份主要为 Na<sup>+</sup>、Cl<sup>-</sup> 和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>。

(2) 金的主要成矿温度为 215 °C~267 °C,压力为 28.5 MPa~37.2 MPa,成矿溶液具弱酸性(pH=4.312)、还原性( $f_{\text{O}_2} < 10^{-35.315} \times 10^5 \text{ Pa}$ )等特点。

(3) 金在成矿溶液中主要以络合物 AuHS<sup>0</sup> 的形式进行迁移,HS<sup>-</sup> 活度和氧逸度降低,以及 pH 值升高是促使金沉淀的主要机制。

## 参考文献:

- [1] 李葆华,顾雪祥,付绍洪,等. 贵州水银洞金矿床成矿流体不混溶的包裹体证据[J]. 地学前缘,2010,17(2):286.
- [2] 刘建中. 贵州水银洞金矿床矿石特征及金的赋存状态[J]. 贵州地质,2003,20(1):30.
- [3] 郭振春. 黔西南灰家堡金矿田“两层楼”模式及找矿意义[J]. 黄金地质,2002,8(4):18.
- [4] 陈本金,温春齐,霍艳,等. 黔西南水银洞金矿床流体包裹体研究[J]. 矿物岩石地球化学通报,2010,29(1):45.
- [5] 涂光炽. 中国层控矿床地球化学. 第三卷[M]. 北京:科学出版社,1998.
- [6] HELGESON H C. Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures[J]. Am. Jour. Sci., 1969, 267(7):729.
- [7] GIBERT F, PASCAL M L, PICHAVANT M. Gold solubility and speciation in hydrothermal solutions: Experimental study of the stability of hydrosulphide complex of gold (AuHS<sup>0</sup>) at 350 to 450 °C and 500 bars[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1998, 62(17): 2931.
- [8] 徐文忻. 矿物包裹体中水溶气体成分的物理化学参数图解[J]. 矿产与地质,1991,3(5):200.
- [9] TAGIROV B R, SALVI S, SCHOTT J, et al. Experimental study of gold—hydrosulphide complexing in aqueous solutions at 350—500 °C, 500 and 1000 bars using mineral buffers[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2005, 69(8):2119.
- [10] RYZHENKO B N, VOLKOV V P. Fugacity coefficients of some gases in a broad range of temperatures and pressures[J]. Geochemistry International, 1971, 8(4):468.
- [11] HOLLAND H D. Mineral assemblages and composition of ore—forming fluids[J]. Econ. Geol., 1965, 60:1101.
- [12] 刘慧芳,岳书仓. 浙东脉状铅锌矿地球化学热力学研究[J]. 矿床地质,1988,7(4):52.
- [13] STEFANSSON A, SEWARD T M. Gold(I) complexing in aqueous sulphide solutions to 500 °C at 500 bar[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2004, 68(20):4121.
- [14] 莫测辉,王秀璋,梁华英. 金的成矿流体地球化学研究若干新进展[J]. 华南理工大学学报:自然科学版,1988(24):73.
- [15] 中国科学院矿床地球化学开放研究实验室. 矿床地球化学[M]. 北京:地质出版社,1997.
- [16] SHENBERGER D M, BARNES H L. Solubility of gold in aqueous sulfide solutions from 150 °C to 350 °C[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1989, 53(2):269.
- [17] WILLIAMS—JONES A E, BOWELL R J, MIGDISOV A A. Gold in solution[J]. Elements, 2009(5): 281.
- [18] 张德会. 成矿流体中金的沉淀机理研究述评[J]. 矿物岩石,1997,17(4):122.

作者简介:肖德长(1986—),男,硕士,主要从事矿产勘查及矿床地球化学研究。



tion, establishment of low-frequency trend model. The results show that the AVO prestack inversion can identify the sandstone well and reduce the exploration risk.

**Key words:** Xinchang gas field; sand and conglomerate reservoir; medium impedance; AVO pre-stack inversion

#### APPLICATION AND EXPLORATION OF JADE IN SEARCHING THE COMBINATION OF GEO-CHEMICAL ORE-FORMING ELEMENTS

LIU Bing-li<sup>1,2</sup>, GUO Ke<sup>2</sup>, AO Dong<sup>2</sup>, et al. (1. College of Geophysics, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China; 2. Sichuan Province key laboratory of mathematics geology, Chengdu 610059, China). *COMPUTING TECHNIQUES FOR GEOPHYSICAL AND GEO-CHEMICAL EXPLORATION*, 2012, 34(1): 58

Geochemistry ore-forming elements association is an important indicator of ore deposit. In this paper, we adopt JADE algorithm based on the theory of independent component analysis to analyze the character of geochemistry mineralized element association, which discussed the combination anomaly from the point of view of Nonlinearity. It has been applied in Dongga gold deposit point in Tibet and good results were obtained.

**Key words:** elements related to mineralization; independent component analysis; JADE; mineral associations

#### THE LITHOFACIES-PALEOGEOGRAPHIC OF JIALINGJIANG FORMATION IN SICHUAN BASIN AND THE AGGREGATE POTASH CENTER FORECAST

XU Guo-sheng, WU Qing-xun, MENG Yuzhang, et al. (State Key Laboratory of Oil and Gas Reservoir Geology and Exploitation, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China). *COMPUTING TECHNIQUES FOR GEOPHYSICAL AND GEOCHEMICAL EXPLORATION*, 2012, 34(1): 62

Lithofacies-paleogeographic research and woven figure is an important basic geological work. This article renews the lithofacies-paleogeographic in nine reservoir section of Jialingjiang formation in Sichuan basin for the first time. The key salty sub horizons distribute in  $T_{1j2}^4$ 、 $T_{1j4}^4$ 、 $T_{1j1}^5$ 、 $T_{1j2}^5$  formations in vertical. In the areas, the

plaster, salinastone basin mainly distributed in midland to northeast of the Sichuan basin. Using single well brine formation water chemical analysis data and the research results of the important salty sub horizons' lithofacies-paleogeographic, the Jialingjiang group brine's distribution was analyzed. According to the standard of rich potassium brine industrial production index, we predict and delineate the rich halogen center and aggregate potash center, which indicate the direction of exploring rich potassium brine in the lower Triassic, Jialingjiang group of sichuan basin.

**Key words:** Sichuan basin; Jialingjiang formation; lithofacies palaeogeography; aggregate-potash center

#### PHYSICAL-CHEMICAL CONDITIONS OF MINERALIZATION AND THE TRANSPORTION AND DEPOSITION OF AU IN SHUIYINDONG GOLD DEPOSIT, GUIZHOU PROVINCE

XIAO De-chang<sup>1</sup>, LI Bao-hua<sup>1</sup>, GU Xue-xiang<sup>2</sup>, et al. (1. College of Earth Sciences, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China; 2. College of Earth Sciences and Mineral Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China). *COMPUTING TECHNIQUES FOR GEOPHYSICAL AND GEOCHEMICAL EXPLORATION*, 2012, 34(1): 73

Based on the research of fluid inclusions and thermodynamics calculate in shuiyindong gold deposit, we have studied the physical-chemical conditions of mineralization, and the transportation form and deposition mechanism of the deposit. The research shows that the main temperature of gold mineralization is  $215^{\circ}\text{C} \sim 267^{\circ}\text{C}$ , and the pressure is  $28.5\text{MPa} \sim 37.2\text{MPa}$ ; the ore-forming fluid with characteristics of weak acidity ( $\text{pH}=4.312$ ), reducibility ( $f_{\text{O}_2} < 10^{-35.315} \times 10^5 \text{ Pa}$ );  $\text{AuHS}^0$  is the main transportation form of Au in the ore-forming solution; the main deposition mechanisms of Au are the decrease in the activity of  $\text{HS}^-$  and  $f_{\text{O}_2}$  and an increase in pH values.

**Key words:** shuiyindong gold deposit; fluid inclusions; transport and deposition; ore-forming fluid

#### APPRAISAL OF NATURAL RADIOACTIVE ENVIRONMENT FOR RANGTANG OF ABA

WU Yi-shuo<sup>1</sup>, SHI Ze-ming<sup>1,2</sup>, XU Jin-yong<sup>1,2</sup>, et al. (1. Department of Geochemistry, Chengdu