CO_2–H_2O流体不混溶对Au溶解度的影响
——以贵州省贞丰县水银洞金矿床为例

李保华[1], 顾雪祥[2], 李 黎[3], 徐仕海[1], 付绍洪[4], 陈翠华[1], 董树义[1]
LI Bao-hua[1], GU Xue-xiang[2], LI Li[3], XU Shi-hai[1], FU Shao-hong[4],
CHEN Cui-hua[1], DONG Shu-yi[1]

1. 成都理工大学地球科学学院, 四川 成都 610059; 2. 中国地质大学(北京)地球科学与资源学院, 北京 100083;
3. 南达科他州州立大学, 南达科他州 布鲁金斯 57007; 4. 中国科学院地球化学研究所, 贵州 贵阳 550002
1. *College of Earth Sciences, Chengdu University of Technology, Chengdu* 610059, *Sichuan, China;*
2. *College of Earth Sciences and Mineral Resources, China University of Geosciences, Beijing* 100083, *China;*
3. *South Dakota State University, Brookings SD* 57007, *USA;*
4. *Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang* 550002, *Guizhou, China*

摘要: 运用热力学原理和方法, 研究了 CO_2–H_2O 流体不混溶作用对 Au 的溶解度的影响。结果表明, 贵州水银洞金矿床的成矿流体是一种富含挥发分(f_{CO_2}=70.79MPa)、酸性(pH=3.71)、还原性(f_{O_2}=0.50×10^{-36}MPa)、中温(267℃)、具有超压(180MPa)性质的含 Au($a_{\sum Au}$=3.744×10^{-8}mol/L)流体。当超压流体的封闭层——炭质页岩因断裂作用而被破坏时, 热液体系的压力发生骤降(28.50~35.30MPa), CO_2–H_2O 流体发生不混溶作用, 并有大量 CO_2 溢出。CO_2 的流失可使成矿溶液的 CO_2 逸度和 O_2 逸度降低(f_{CO_2}=0.80MPa, f_{O_2}= 2.512×10^{-42}MPa), 酸碱度升高(pH=4.32), 同时伴随温度的下降(224℃), 成矿热液中 Au 溶解度的降低($a_{\sum Au}$=3.790×10^{-9}mol/L), 从而快速沉淀下来成矿。

关键词: 水银洞金矿床; 流体包裹体; CO_2–H_2O 流体; 不混溶作用; Au 的溶解度
中图分类号: P59; P618.51 **文献标志码**: A **文章编号**: 1671-2552(2011)05-0766-07

Li B H, Gu X X, Li L, Xu S H, Fu S H, Chen C H, Dong S Y. The effect of CO_2–H_2O fluid immiscibility on the solubility of Au: a case study of the Shuiyindong gold deposit, Zhenfeng County, Guizhou Province. ***Geological Bulletin of China,*** **2011, 30(5):766–772**

Abstract: Based on the theory and method of thermodynamics, this paper discusses the effect of CO_2–H_2O fluid immiscibility on the solubility of Au. The results indicate that the ore-forming fluid in the Shuiyindong gold deposit was a kind of volatiles-rich (f_{CO_2}=707.946bar), acid (pH=3.71), reducing (f_{O_2}=5.012×10^{-36}bar), mid-temperature (267℃) and overpressure (1800bar) gold-bearing fluid ($a_{\sum Au}$=3.744×10^{-8}mol/L). When the closed layer of overpressure fluid was destroyed by the fault, pressure suddenly decreased (285~353bar), CO_2–H_2O fluid immiscibility occurred, and a large amount of CO_2 overflowed. The fugacity of CO_2 and O_2 decreased (f_{CO_2}=8.054bar, f_{O_2}=2.512×10^{-41}bar), pH increased (pH=4.32), and temperature decreased too (224℃) with the fluid immiscibility. This led to the solubility of Au in ore-forming hydrothermal solution($a_{\sum Au}$=3.790×10^{-9}mol/L), rapid precipitation of Au, and the formation of ore deposit.
Key words: Shuiyindong gold deposit; fluid inclusion; CO_2–H_2O fluid; immiscibility; solubility of Au

许多金矿床和流体包裹体研究表明, CO_2 流体与金矿化具有密切的关系, 主要表现是 Au 的成矿流体中 CO_2 的含量很高, 含金石英的流体包裹体中 CO_2 浓度高于不含金石英流体包裹体[1-4], 并且 Au

收稿日期: 2011-02-25; **修订日期**: 2011-03-24
资助项目: 国家自然科学基金项目《滇黔桂地区卡林型金矿床流体不混溶成矿作用研究》(批准号: 40873036)和《沉积盆地中金属成矿与油气成藏关系研究——以右江、兰坪盆地为例》(批准号: 40930423)
作者简介: 李保华(1960-), 男, 教授, 从事流体包裹体研究。E-mail: libaohua@cdut.edu.cn

的沉淀与H_2O-CO_2母流体的不混溶作用有关[5-9]。但是CO_2在 Au 的成矿过程中究竟起什么作用,不同学者的看法不尽一致。R.Kerrich 等认为,在变质环境下,Au 很可能以碳酸盐络合物的形式被搬运,这种溶液与围岩中二价正离子作用后,可形成碳酸盐沉淀,破坏原始的络合物而导致 Au 从中释放出来[10]。郑大中等[11]认为,金成矿与CO_2相关性的实质是CO_2与成矿物质形成羰基配合物、羰基氢配合物迁移至地壳浅部,由于温度、压力骤降,f_{O_2}剧增,上述配合物分解(CO、H_2逃逸,氧化)形成金矿物沉淀富集成金矿床。梁济祥等[12]曾对红砬子金矿床进行了 Au 的溶解度实验研究,当用 pH=8.0,0.3mol $NaHCO_3$+0.75mol K_2CO_3溶液萃取原岩中的 Au 时,Au$(HCO_3)_2^-$、Au$(CO_3)^-$、Au$(HCO_3)_4^-$、Au$(CO_3)_2^-$的溶解度高于 Cl 的络合物,低于AuS_2^-。但是在CO_2和 Au 之间的化学键是很弱的,而H_2S和 Au 之间的化学键相对较强,能形成$AuHS^0$或 Au$(HS)_2^-$络合物,因此CO_2及其它碳酸盐化合物作为络合物,在 Au 的搬运过程中的作用是有限的[2]。周乃武等[13]认为,CO_2有助于矿源层中 Au 的活化并转化为溶解 Au;在成矿流体迁移过程中,CO_2不仅可以携带 Au,而且是使 Au 保持溶解状态的缓冲剂;CO_2在溶液中含量变化是 Au 沉淀富集的重要因素。本文以贵州水银洞金矿床为例,运用热力学原理和方法,分别计算H_2O-CO_2流体在发生不混溶前后,Au 的各种络合物在溶液中的浓度,进而探讨CO_2在金矿床形成过程中所起的作用。

1　矿床地质概况

贵州省贞丰县水银洞金矿床是一个新发现的、品位较高的、资源量已达超大型的隐伏金矿床。其大地构造位置处于扬子准地台西南缘与华南褶皱系右江褶皱带之交接部位。矿区发育的地层为二叠系、三叠系,缺失侏罗系。矿体主要产于上二叠统龙潭组(P_3l)中。龙潭组的岩性为互层状钙质凝灰质粉砂岩、炭质页岩、粘土岩、生物碎屑灰岩或生物屑砂屑灰岩。矿体一般呈似层状、透镜状大致顺层产出。赋矿岩石主要为生物碎屑灰岩、生物屑砂屑灰岩和钙质凝灰质粉砂岩。

矿石结构主要有莓状结构、胶状结构、自形晶结构、交代结构、碎裂结构等,矿石构造主要包括星散浸染状构造、脉(网脉)状构造、晶洞状构造、角砾状构造、条纹状构造等。

矿石中硫化物矿物主要为黄铁矿、毒砂,偶见辉锑矿、磁黄铁矿、辰砂、雄黄和磁铁矿;黄铁矿是 Au 的主要载体。脉石矿物有石英、白云石、方解石、绢云母、高岭石、萤石等。

主要的热液蚀变类型有黄铁矿化、白云石化、硅化,偶见毒砂化、雄黄化、方解石化、辉锑矿化、萤石化、滑石化、辰砂化等。硅化、白云石化、黄铁矿化与金矿关系极为密切。

本区金矿总体上经历了热液期和表生期矿化作用,尤以热液期矿化最为重要。热液期又可进一步细分为以石英-黄铁矿为典型组合的早阶段、以石英-黄铁矿-毒砂-自然砷-磁黄铁矿-磁铁矿为典型组合的中阶段(成矿主期)和以方解石-辉锑矿-雄黄-辰砂-自然汞为典型组合的晚阶段,金矿化主要发生在中阶段。

2　流体包裹体的特征

李保华等[9]对水银洞金矿床流体包裹体做了深入研究。所用样品采自成矿中阶段的石英。包裹体均一温度和冷冻温度测定采用 Linkam THMSG600 型冷热台,包裹体激光拉曼分析采用 Renishaw Invia Reflex 型显微共焦激光拉曼光谱仪。研究结果如下。

(1)石英中流体包裹体较多,目估每平方毫米中含有 1500~2500 个,包裹体长径为 5~50μm,一般 10~30μm。包裹体的成因类型有原生和次生 2 种。原生包裹体以星散状分布为特征,局部见沿晶面呈群带状分布,形态主要呈负晶形、椭圆形,其次为不规则状;次生包裹体则沿微裂隙分布,形体呈不规则状或负晶形。除包裹体的分布不同之外,原生包裹体和次生包裹体的形态、大小、成分-相态类型、均一温度、盐度等均相同,所以后者可能是假次生包裹体。

根据室温(12℃)下包裹体的成分-相态特征,可将石英中的流体包裹体分为H_2O包裹体、CO_2包裹体和CO_2-H_2O包裹体三大类。按其在室温下的相态特征进一步划分为液相H_2O包裹体、气液H_2O包裹体、气相CO_2包裹体、气液CO_2包裹体、富H_2O相CO_2-H_2O包裹体和富CO_2相CO_2-H_2O包裹体 6 个亚类。

(2)CO_2-H_2O包裹体中CO_2笼形物的最后熔化温度t_{cla}为 8.8~9.8℃,计算出水溶液的盐度为 0.4%~2.4%,平均值为 1.3%,属于低盐水溶液。CO_2-

H_2O 包裹体的冰点温度为−2.5~−3.2℃,相应盐度为4.18%~5.26%,可见若用 CO_2−H_2O 包裹体的冰点温度确定盐度,会使盐度夸大。有些包裹体中 CO_2 笼形物的最后熔化温度大于 10.0℃,说明包裹体 CO_2 相中含有少量其它气体成分,如 CH_4、N_2 等,CO_2 固相最后熔化温度(−56.7~−58.9℃,17 个数据平均值为−57.6℃,小于纯 CO_2 固相最后熔化温度−56.6℃)和单个包裹体激光拉曼光谱分析结果证实了这一点。测得与 CO_2−H_2O 包裹体共生的气液 H_2O 包裹体的冰点温度为−1.2~−2.7℃,相应盐度为 2.07%~4.49%,利用 CO_2 笼形物的最后熔化温度测定的盐度偏低。CO_2−H_2O 包裹体内混有的 CH_4、N_2 也和 CO_2 一起形成了混合水合物固溶体。目前已知 CH_4 可以提高 CO_2 水合物的最后熔化温度的上限,这将抵消部分 NaCl 的作用。

(3)包裹体中 CO_2 气液相均一温度变化在24.1~29.0℃之间,而且均一方式都是 CO_2 气相逐渐扩大,最终消失均一成为 V_{CO_2},这说明 CO_2 气液相均一时,CO_2 相的密度较低(0.228~0.303g/cm^3)。

(4)CO_2 气液相均一时,CO_2−H_2O 包裹体中 CO_2 相充填度变化很大,目估 F_{CO_2} 从 10%变化到95%。富 H_2O 相 CO_2−H_2O 包裹体的均一温度变化范围为 224~250℃,均一压力为 285~353bar(或10^5Pa),含盐度 W_{NaCl}=0.4%~2.4%,流体密度为 0.8727~0.9156g/cm^3,CO_2 的摩尔分数为 0.0345~0.0418;富 CO_2 相 CO_2−H_2O 包裹体的均一温度变化范围为 215~267℃,均一压力为 295~372bar(或10^5Pa),流体密度为 0.3001~0.3252g/cm^3,CO_2 的摩尔分数为 0.7011~0.7812(表 1)。

3 CO_2−H_2O 流体溶离对物理化学条件的影响

(1)CO_2 的摩尔分数

当成矿溶液上升并迁移到断裂破碎带时,压力突然降低而发生不混溶现象,使 CO_2−H_2O 流体分离成为富 H_2O 相流体和富 CO_2 相流体。CO_2 在富 H_2O 相和富 CO_2 相中的分配可由下式计算[14]:

$$w_0/w_1=1+y(B-1)$$

式中,w_0 为 CO_2 在溶液中的原始浓度(指质量分数);w_1 为溶离后 CO_2 在富 H_2O 相中的浓度(指质量分数);y 为转变成富 CO_2 相的质量分数($x+y=1$,x 为残留的富 H_2O 相的质量分数);B 为 CO_2 分配系数,$\lg B=4.7593\sim0.01092t$。

表 1 CO_2−H_2O 包裹体的热力学参数[9]

Table 1 Thermodynamic parameters of CO_2–H_2O inclusions

序号	包裹体类型	F_{CO_2}/%	d/g·cm^{-3}	X_{CO_2}	X_{NaCl}	t/℃	p/10^5Pa
1		12.5	0.9045	0.0371	0.0012	227	312
2		13.8	0.8993	0.0384	0.0031	234	338
3		12	0.9080	0.0356	0.0018	225.2	295
4	富 H_2O 相	13.5	0.8996	0.0373	0.0031	232.6	308
5	CO_2-H_2O	12.7	0.9050	0.0366	0.0025	228	300
6	包裹体	12	0.9156	0.0345	0.0049	224	285
7		17	0.8727	0.0418	0.0031	250.3	335
8		17	0.8810	0.0417	0.0061	250.1	353
9		13	0.9135	0.0356	0.0073	230.2	319
10		96	0.3014	0.7410	0.0003	230	305
11		95.3	0.3001	0.7026	0.0004	243	328
12	富 CO_2 相	95	0.3252	0.7070	0.0004	251.6	369
13	CO_2-H_2O	96	0.3245	0.7568	0.0003	267	372
14	包裹体	95	0.3174	0.7011	0.0004	250	359
15		96.5	0.3210	0.7812	0.0003	224	311
16		96	0.3084	0.7460	0.0003	215	295

注:d—包裹体均一时流体的密度;X_{CO_2}—CO_2 摩尔分数;X_{NaCl}—NaCl 摩尔分数;F_{CO_2}—包裹体中的 CO_2 充填度;t—包裹体完全均一温度;p—包裹体完全均一压力

根据上述流体包裹体研究结果(表 1),已知溶离作用发生后富 H_2O 相中 CO_2 的摩尔分数为 0.0345,NaCl 的摩尔分数为 0.0049,那么溶离后 CO_2 在富 H_2O 相中的质量分数 w_1=0.0345×44.0098/(0.0345×44.0098+0.0049×58.4428+(1−0.0345−0.0049)×18.0152)=0.079452;温度为 224℃,求得 CO_2 分配系数 B=205.6932;假设溶离作用是简单的一步分离,而且成矿流体总质量的 3%分离出来变为富 CO_2 相流体,即 y=0.03。将上述参数代入 $w_0/w_1=1+y(B-1)$ 式中,求得 w_0=0.5674(表 2),换算成 CO_2 在溶液中的原始摩尔分数为 0.3548。由于流体包裹体的盐度很低,为了简便起见,把成矿流体视为 CO_2-H_2O 体系。因此由 Takenouchi 等的实验数据[15]可知,流体中要溶解 35.48mol%的 CO_2,温度和压力至少应该达到 267℃和 180MPa。

由表 2 可以看出,在 267℃、CO_2 在水中的浓度(质量分数)为 0.5674 时,原始溶液发生一步分离后,当溶液总质量的 1%分离出来变为气相时,溶液中 CO_2 的浓度减少了 51.5%。由于气相的分离要消耗能量,溶液的温度必然随着气相的分离而降低。表 2 中 267℃为发生不混溶作用的温度上限,250℃和 224℃为富 H_2O 相 CO_2-H_2O 包裹体的均一温度范围,233℃为其平均值(表 1)。

(2)CO_2 逸度

刘斌等[15]推导出的包裹体流体逸度公式如下:

当压力 $p\leqslant$100MPa 时,

$$\lg r_{CO_2}=p\cdot(A/T+B/T^{2.6}+C/T^{5.2})$$

式中,r_{CO_2} 为 CO_2 逸度系数;p 为压力(10^5Pa);T 为温度(K);A、B、C 为有关参数。

当压力 p>100MPa 时,

$$\lg r_{CO_2}=a\cdot\lg p+b\cdot(p-1)+c\cdot(p^2-1)+d\cdot(p^3-1)+A'/T+B'/T^{2.6}+C'/T^{5.2}$$

式中,r_{CO_2} 为 CO_2 逸度系数;p 为压力(100MPa);T 为温度(K);a、b、c、d、A'、B'、C'为有关参数。

$$\lg f_{CO_2}=\lg r_{CO_2}+\lg X_{CO_2}+\lg p$$

式中,X_{CO_2} 为 CO_2 摩尔分数;p 为压力(10^5Pa)。由此式计算出溶离作用发生前 267℃、180MPa 条件下流体的 CO_2 逸度为 707.946×10^5Pa;CO_2 溶离后,250℃、353×10^5Pa 和 224℃、285×10^5Pa 时 CO_2 逸度分别为 12.303×10^5Pa 和 8.054×10^5Pa。

(3)O_2 逸度

当压力 $p\leqslant$100MPa 时,

$$\lg f_{O_2}=A_1\cdot\lg p+A_2+(A_3+A_4/T)\cdot\lg T+A_5\cdot T+A_6\cdot T^2+A_7/T+A_8/T_2+(A_9/T+A_{10}/T^{2.6}+A_{11}/T^{5.2})\cdot p+\lg X_{CO_2}$$

式中,f_{O_2} 为 O_2 逸度;X_{CO_2} 为 CO_2 摩尔分数;p 为压力(10^5Pa);T 为温度(K);A_1~A_{11} 为有关参数。

当压力 p>100MPa 时,

$$\lg f_{O_2}=B_1+(B_2+B_3/T)\cdot\lg T+B_4\cdot T+B_5\cdot T^2+B_6/T+B_7/T^2+B_8/T^{2.6}+B_9/T^{5.2}+(B_{10}+B_{11}/T^2+B_{12}/T^3+B_{13}\cdot\lg T)\cdot\lg p+(B_{14}/T+B_{15}/T^2+B_{16}/T^3)\cdot(p-1)+(B_{17}+B_{18}/T+B_{19}/T^2+B_{20}/T^3+B_{21}\cdot\lg T)\cdot(p^2-1)+(B_{22}/T+B_{23}/T^2+B_{24}/T^3+B_{25}\cdot T^3)\cdot(p^3-1)+\lg X_{CO_2}$$

式中,f_{O_2} 为 O_2 逸度;X_{CO_2} 为 CO_2 摩尔分数;p 为压力(100MPa);T 为温度(K);B_1~B_{25} 为有关参数。

由上述公式计算出溶离作用发生前 267℃、180MPa 条件下流体的 $\lg f_{O_2}$ 为−35.3;CO_2 溶离后,250℃、353×10^5Pa 和 224℃、285×10^5Pa 时 $\lg f_{O_2}$ 分别为−38.4 和−40.6。

(4)pH 值

Crerar 等[16]研究 CO_2-H_2O-NaCl 体系时,提出的该体系 pH 方程为(a_{H^+}为 H^+的活度):

$$(a_{H^+})=2K_{H_2CO_3}\cdot K_{HCl}\cdot P_{CO_2}/(K_{g^0}\cdot 2K_{HCl}-K_{NaCl}+(K_{NaCl}^2+4K_{NaCl}\cdot\sum Na)^{1/2})\times(1.0+(-K_{NaCl}+(K_{NaCl}^2+4K_{NaCl}\cdot\sum Na)^{1/2})/(2K_{NaHCO_3}))$$

表 2　气液相一步分离时 CO_2 在富 H_2O 相中的质量分数计算结果

Table 2　Mass fraction of CO_2 in H_2O-rich phase at gas-liquid separation step

t/℃	$\sum y$	B_{CO_2}	w_1	w_1/w_0	$(w_0-w_1)/w_0$
267		69.7686	0.5674	1	0
250	0.01	106.9794	0.275464	0.485486	0.5145145
233	0.02	164.0363	0.133170	0.234702	0.7652982
224	0.03	205.6932	0.079459	0.140040	0.8599596

注:t 为温度;y 为转变成富 CO_2 相的质量分数;B_{CO_2} 为 CO_2 分配系数;w_0 为 CO_2 在溶液中的原始质量分数;w_1 为溶离后 CO_2 在富 H_2O 相中的质量分数

式中，$K_{H_2CO_3}$、K_{HCl}、K_{NaCl}、K_{g°、K_{NaHCO_3} 分别为表 3 中反应(1)、(2)、(3)、(4)、(5)的化学平衡常数；$\sum Na=((2m_{Na^+}+K_{NaCl})^2-K_{NaCl}^2)/(4K_{NaCl})$。将已知的温度 f_{CO_2} 和 m_{Na^+} 代入式中，求得溶离作用发生前 267℃ $f_{CO_2}=707.946\times10^5$Pa 条件下流体的 pH 为 3.71；$CO_2$ 溶离后 250℃ $f_{CO_2}=12.303\times10^5$Pa 和 224℃ $f_{CO_2}=8.054\times10^5$Pa 时 pH 分别为4.39 和 4.32。由表 3 中反应(6)式可知，200~300℃时水的中性 pH 值为 5.60~5.65，因此本矿床成矿流体属于酸性—弱酸性。

(5)H_2S 和 HS^-活度

根据对矿床地质特征、形成温度的测定和分析，H_2S 活度可由特定矿物共生组合计算。H_2S 和 HS^-活度所依据的反应式和平衡常数见表 3 中(7)和(8)式。

$$1/2FeS_{(s)}+1/4FeS_{2(s)}+H_2O_{(l)}=1/4Fe_3O_{4(s)}+H_2S_{(aq)}$$

$$\lg a_{H_2S}=\lg K_{(7)}$$

求得 267℃、250℃和 224℃时 $\lg a_{H_2S}$ 分别为−4.550、−4.710 和−4.967。

$$H_2S_{(aq)}=H^++HS^-$$

$$\lg a_{HS^-}=\lg K_{(8)}+\lg a_{H_2S}+pH$$

求得溶离作用发生前 267℃时 $\lg a_{HS^-}$为−8.014；溶离作用发生后 250℃和 224℃时 $\lg a_{HS^-}$分别为−7.34 和−7.472。

(6)Au 的溶解度

研究表明，成矿流体中 Au 主要以 HS^-、Cl^-、OH^-的络合物的形式和胶体金(Au^0)的形式迁移。Au 在热液中的迁移形式主要取决于介质的温度、E_h 值、pH 值、Cl 和 S 的浓度等条件。在氧化条件下，Au 主要以 Cl^-、OH^-络合物和胶体状态迁移；在还原条件下，Au 主要以 $Au(HS)_2^-$(近中性至弱碱性)、$AuHS_{(aq)}$(酸性)、$Au_2(HS)S^-$(碱性)和 $Au_2S_2^{-2}$(碱性)的形式迁移[22]。为了确定本矿床热液中 Au 的存在形式，下面采用表 3 中反应(9)~(12)式进行计算：

$$\lg a_{AuHS(aq)}=\lg K_{(9)}+\lg a_{HS^-}+1/4\lg f_{O_2}-pH$$

$$\lg a_{Au(HS)_2^-}=\lg K_{(10)}+2\lg a_{HS^-}+1/4\lg f_{O_2}-pH$$

$$\lg a_{AuCl_2^-}=\lg K_{(11)}+2\lg a_{Cl^-}+1/4\lg f_{O_2}-pH$$

$$\lg a_{AuOH(aq)}=\lg K_{(12)}+1/4\lg f_{O_2}$$

上述公式中 $K_{(i)}$为反应(*i*)的平衡常数，a_i 为组分的活度。将已知值代入上式，求得各 Au 络合离子的活

表 3 计算用热力学数据

Table 3 Thermodynamic data used in calculations

反 应	lg*K*						来源
	100℃	150℃	200℃	250℃	300℃	350℃	
(1) $H_2CO_{3(aq)}=H^++HCO_3^-$	-6.42	-6.76	-7.23	-7.63	-8.86	-10.20	[17]
(2) $HCl_{(aq)}=H^++Cl^-$	2.90	1.23	0.06	-0.67	-1.24	-1.75	[17]
(3) $NaCl_{(aq)}=Na^++Cl^-$		0.97	0.42	-0.15	-0.82	-1.40	[17]
(4) $H_2CO_{3(aq)}=CO_{2(g)}+H_2O_{(l)}$		2.07	2.06	1.98	1.83	1.60	[17]
(5) $NaHCO_{3(aq)}=Na^++HCO_3^-$		0.97	0.42	-0.15	-0.82	-1.40	[17]
(6) $H_2O_{(l)}=H^++OH^-$	-12.27	-11.64	-11.30	-11.20	-11.30	-11.67	[17]
(7) $1/2FeS_{(s)}+1/4FeS_{2(s)}+H_2O_{(l)}=1/4Fe_3O_{4(s)}+H_2S_{(aq)}$	-6.043	-5.704	-5.213	-4.710	-4.261	-3.854	据[18]计算
(8) $H_2S_{(aq)}=H^++HS^-$		-6.50	-6.68	-7.02	-7.56	-8.50	[19]
(9) $Au_{(s)}+HS^-+H^++1/4O_{2(g)}=AuHS_{(aq)}+1/2\ H_2O_{(l)}$		14.404	13.737	13.222	12.912	12.836	据[18-19]计算
(10) $Au_{(s)}+2HS^-+H^++1/4O_{2(g)}=Au(HS)_2^-+1/2H_2O_{(l)}$		18.76*	17.32	16.48	15.82*		[20]
		17.664	16.997	16.652	16.512	16.496	据[18-19]计算
(11) $Au_{(s)}+2Cl^-+H^++1/4O_{2(g)}=AuCl_2^-+1/2H_2O_{(l)}$	1.61	1.96	2.23	2.68	3.23		[20]
(12) $Au_{(s)}+1/2H_2O_{(l)}+1/4O_{2(g)}=AuOH_{(aq)}$	3.21	2.04	1.16	0.43	-0.17	-0.68	[21]

注：反应(10)中标 * 者为外推值

表 4　成矿流体中 Au 的络合离子活度计算结果

Table 4　Au complex ion activity of ore-forming fluids in the Shuiyindong gold deposit

离子类型			$AuHS_{(aq)}$	$Au(HS)_2^-$	$AuCl_2^-$	$AuOH_{(aq)}$	ΣAu
均一流体	267℃	a_i	3.50×10^{-8}	1.054×10^{-12}	2.163×10^{-12}	2.438×10^{-9}	3.744×10^{-8}
		$a_i/a_{\Sigma Au}$	0.9348		0.0001	0.0651	
不混溶流体	250℃	a_i	7.798×10^{-9}	9.594×10^{-13}	4.898×10^{-14}	6.761×10^{-10}	8.475×10^{-9}
		$a_i/a_{\Sigma Au}$	0.9201	0.0001		0.0798	
	224℃	a_i	3.350×10^{-9}	2.427×10^{-13}	8.933×10^{-15}	4.395×10^{-10}	3.790×10^{-9}
		$a_i/a_{\Sigma Au}$	0.8840			0.1160	

度(表 4)。从表 4 可以看出,含矿热液中 Au 主要以$AuHS_{(aq)}$的形式存在,在 Au 络离子总量中所占份额为 88.40%~93.48%;其次是 $AuOH_{(aq)}$(占 6.51%~11.60%);而 $Au(HS)_2^-$和 $Au(Cl)_2^-$含量甚微,对金成矿意义不大。

4　讨论与结论

(1)流体压力

水银洞金矿床中 H_2O 包裹体、CO_2 包裹体和 CO_2–H_2O 包裹体共生在一个平面内或微裂隙中,暗示它们是由流体的不混溶作用所形成的。CO_2 相充填度最小的 CO_2–H_2O 包裹体在加热时 CO_2 相的体积逐渐缩小,最后均一成 H_2O 相;而 CO_2 相充填度最大者则 CO_2 相的体积逐渐扩大,最终均一成 CO_2 相,而且二者的完全均一温度和完全均一压力一致,进一步说明它们是同时期捕获的 CO_2–低盐水不混溶流体包裹体组合。本矿床中,富 CO_2 相 CO_2–H_2O 包裹体明显少于富水相 CO_2–H_2O 包裹体,可能说明成矿作用是在相对开放的体系中进行的。因此,可以将富水相 CO_2–H_2O 包裹体中的 CO_2 含量近似地视为残余液相的 CO_2 含量,根据瑞利分馏方程,求得在 CO_2–H_2O 流体发生溶离之前 CO_2 在液相中的原始浓度。根据上述计算,CO_2 在溶液中的原始摩尔分数为 0.3548。由 Takenouchi 等的实验数据可知,温度为 267℃的流体中要溶解 35.48mol%的 CO_2,压力至少应该达到 180MPa[15]。这个压力值与张兴春等[23]的压力计算结果(100~200MPa)一致。

水银洞金矿床金矿体主要产于上二叠统龙潭组第一段至第二段(P_3l^{1-2})中,上覆地层为上二叠统龙潭组第三段、长兴组、大隆组和三叠系。在贞丰一带,三叠系为台地相沉积,厚 3300m[24]。因此,估算出主矿体上覆地层的总厚度大于 3500m。不混溶作用发生之前,成矿环境为封闭体系,按静岩压力计算的地层围压为 89.3MPa,小于流体压力(180MPa),故成矿流体属于超压流体。构造作用产生通达地表的断裂,使成矿环境变为开放体系,从而发生了流体不混溶作用,此时按静水压力计算的水柱压力为 34.3MPa,与包裹体压力(28.5~37.2MPa)相吻合。

(2)超压流体的形成

早泥盆世晚期,右江地区逐渐裂解形成台沟分割的被动大陆边缘裂谷盆地,盆内发育大量孤立的碳酸盐台地。早三叠世末期,该区转换为弧后前陆盆地,巨厚的陆源碎屑浊积岩向北西超覆于孤立碳酸盐台地之上。晚三叠世开始碰撞造山,形成以印支期为主的造山带。侏罗纪和白垩纪发生造山后的伸展作用,出现零星的小型断陷盆地和少量酸性—基性岩墙。右江盆地卡林型金矿的主要容矿岩石为二叠系—三叠系不纯的碳酸盐岩和钙质陆源碎屑岩[25]。

盆地自生流体在压实作用下向压力较小的部位流动,即主要向上、盆地边缘和盆地内部的水下高地部位流动。水银洞金矿床容矿岩石主要为二叠系龙潭组生物碎屑灰岩或生物屑砂屑灰岩,矿体顶、底板常为炭质、粉砂质泥岩夹煤线。隔水的泥岩和透水性良好的生物碎屑灰岩互层构成有利的岩石组合。隔水屏蔽层使流体排出受阻,结果出现异常地层高压(或称超压),甚至出现流体聚集的超压流体囊[26]。这种超压流体有利于 Au 的高度预富集,并使这种成矿流体能在渗透性较好的岩石(如生物碎屑灰岩、泥灰岩、钙质或含火山凝灰质粉砂岩等)

中发生侧向运移与渗透，从而使不纯的碳酸盐岩发生去碳酸盐化、硅化等热液蚀变[23]。

水银洞金矿床中与金成矿有密切关系的方解石脉 Sm-Nd 同位素年龄计算结果表明，水银洞金矿床成矿年龄为 135~145Ma[27]，属于早白垩世。燕山期中晚期(尤其是白垩纪)，本区发生了强烈的构造运动，当炭质泥岩这种隔水屏蔽层因断裂作用而被破坏时，将使热液体系的压力发生骤降，从而导致 CO_2 在成矿溶液中的溶解度减小，并发生 CO_2-H_2O 不混溶作用。

(3)Au 的沉淀

热力学计算结果表明(表 4)，本矿床热液中 Au 的总溶解度($a_{\sum Au}$)为 $10^{-8.421}$~$10^{-7.427}$mol/L，大于含金热液成矿的最低有效浓度($a_{\sum Au}=10^{-10}$mol/L)[28]。含矿热液中 Au 主要以 $AuHS_{(aq)}$ 的形式存在，其次是 $AuOH_{(aq)}$。因此，Au 的溶解与沉淀受表 3 中反应(9)式和(12)式的控制，也就是说，Au 的沉淀是由 HS^- 活度、O_2 逸度的降低和 pH 值的增加引起的。当含 CO_2 的流体发生不混溶时，根据上述计算，若溶液总质量的 1%分离出来变为气相，溶液中 CO_2 的浓度就会减少 51.5%。由于气相的分离要消耗能量，溶液的温度必然随着气相的分离而降低。当温度由 267℃降为 224℃时，CO_2 的流失(f_{CO_2} 由 707.946×10^5Pa→8.054×10^5Pa)使成矿溶液 pH 值由 3.71 升高为 4.32，f_{O_2} 由 0.50×10^{-36}MPa 降低到 0.25×10^{-41}MPa，从而使 $a_{\sum Au}$ 由 3.744×10^{-8}mol/L 变为 3.790×10^{-9}mol/L，即 Au 的络离子总活度约降低了 90%。由此可见，CO_2 的溶离作用使成矿流体中 Au 的溶解度降低了大约 10 倍，从而导致 Au 的快速沉淀并形成矿床。

参考文献

[1]Roedder E.Fluid inclusions (Monograhp)[M]//Reviews in Mineralogy.Washington D C: Mineralogical Society of America,1984,12:644.

[2]卢焕章. CO_2 流体与金矿化：流体包裹体的证据[J].地球化学，2008，37(4):321-328.

[3]Guoxiang Chi, Benoit Dube, Kenneth Williamson, et al. Formation of the Campbell-Red Lake gold deposit by H_2O-poor,CO_2-dominated fluids[J].Mineralium Deposita,2006,40(6/7):726-741.

[4]李保华.康定偏岩子金矿床流体包裹体研究[J].四川地质学报，1997，17(1):36-42.

[5]Read J J, Meinert L D. Gold-bearing quartz vein mineralization at the Big Hurrah Mine, Seward Peninsula, Alaska[J]. Econ. Geol., 1986, 81: 1760-1774.

[6]Robert E, Kelly W C. Ore-forming fluids in Archean gold-bearing quartz veins at the Sigma Mine, Abitibi Greenstone Belt, Quebec, Canada[J]. Econ. Geol., 1987, 82: 1464-1482.

[7]Walsh J F, Kesler S E. Fluid inclusion geochemistry of high-grade, vein-hosted gold ore at the Pamour Mine, Porcupire Camp, Ontario [J]. Econ. Geol., 1988, 83:1347-1367.

[8]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):122-130.

[9]李保华，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):286-295.

[10]张文淮.国外某些典型金矿床矿化流体的特性[J].地质科技情报，1986, 5(3):114-119.

[11]郑大中，郑若锋.论金矿成矿与 CO_2 相关性的实质[J].黄金地质，2004，10(2):8-16.

[12]梁祥济，乔莉，王福生.中国红砒子型金矿床形成的物理化学条件[M].北京：学苑出版社，1991.

[13]周乃武，李连山. 论 CO_2 在金成矿过程中的作用[J]. 黄金学报，1999，1(3):162-166.

[14]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.

[15]刘斌，沈昆.流体包裹体热力学[M].北京：地质出版社，1999.

[16]Crerar D A, Susak N J, Borcsik M, et al. Solubility of the buffer assemblage pyrite + pyrrhotite + magnetite in NaCl solu tions from 200 to 350 degrees C[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta,1978, 42(9):1427-1438.

[17]Crerar D A , Barnes H L. Ore solution chemistry V: solubilities of chalcopyrite and chalcocite assemblages in hydrothermal solution at 200℃ to 350℃[J]. Economic Geology,1976, 71:772-794.

[18]林传仙，白正华，张哲儒.矿物及有关化合物热力学数据手册[M].北京：科学出版社，1985.

[19]Gibert F, Pascal M-L, Pichavan M t.Gold solubility and speciation in hydrothermal solutions: Experimental study of the stability of hydrosulphide complex of gold (AuHS°) at 350 to 450°C and 500 bars [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1998,62(17):2931-2947.

[20]涂光炽.中国层控矿床地球化学[M].北京：科学出版社，1988.

[21]Tagirov B R, Salvi S, Schott J, et al. Experimental study of gold-hydrosulphide complexing in aqueous solutions at 350-500 degrees C, 500 and 1000 bars using mineral buffers[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta,2005, 69(8):2119-2132.

[22]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)，1996，24(增刊):73-77.

[23]张兴春，苏文超，夏勇，等.卡林型金矿不可见金与超压流体(Overpressured fluid) 关系探讨——以贵州贞丰水银洞金矿为例[J].贵州地质，2004，21(4):274-275.

[24]苏文超.扬子地块西南缘卡林型金矿床成矿流体地球化学研究[D].贵阳：中国科学院地球化学研究所，2002.

[25]黄庆文，刘苏桥，丁龙.我国右江盆地与美国"大盆地"卡林型金矿对比研究[J].矿产与地质，2009，23(3):193-203.

[26]刘建明，叶杰，刘家军，等.论我国微细浸染型金矿床与沉积盆地演化的关系——以右江盆地为例[J].矿床地质，2001，20(4):367-377.

[27]Su Wenchao, Hu Ruizhong ,Xia Bin,et al. Calcite Sm -Nd isochron age of the Shuiyindong Carlin -type gold deposit, Guizhou, China[J]. Chemical Geology, 2009,258: 269-274.

[28]刘建明.金热液运移形式的化学观[C]//中国博士后首届学术大会论文集. 北京：国防工业出版社，1993.