

金属矿物与造岩矿物共存时的溶解度与硫化物 金属成矿作用*

岑 况

(中国地质大学, 北京 100083)

於崇文

(中国地质大学, 武汉 430074)

摘要 提出了金属矿物和成岩矿物共存时溶解度的概念及其计算的理论和方法. 以铜陵天马山铜金硫化物矿床为例, 分别计算了黄铁矿或黄铜矿和石英(砂岩环境)或方解石(灰岩环境)的共存矿物溶解度. 计算结果表明, 成矿流体流经砂岩并溶解砂岩中的原生黄铁矿最终流到砂岩和碳酸岩界面沉淀的溶解、流动输运和沉淀的成矿机制.

关键词 金属矿物 造岩矿物 溶解度 成矿作用

在矿床学和地球化学研究过程中地质学家需要了解矿物的溶解性质和各种地质作用中矿物的溶解行为^[1]. 化学定义的溶解度是当一个固相化合物(或一种气体)在一定的温度和压力条件下与溶剂共存(两者达到平衡), 固相(或气相)物质溶解到溶剂的浓度. 地质学家感兴趣的是矿物(或气体)在成矿溶液中的溶解度^[2, 3]. 一种矿物在纯水中的溶解度研究最为广泛, 所积累的数据和资料也最为丰富. 然而成矿溶液不是一种纯溶剂, 地质体系普遍以多种矿物共存. 地球化学研究表明, 成矿溶液实质是一种含有一定其他组分的水溶液. 所含组分以钠、钾和钙及卤素类元素为主, 其中含量最丰的一般为氯化钠. 因而, 一些地球化学家称氯化钠为成矿溶液的支撑组分^[4]. 水溶液所含元素的种类和量的不同导致了自然界中成矿溶液的多样性和复杂性. 近年来, 关于矿物溶解度的研究主要限于单一矿物在纯水或含钠和氯等元素的水溶液溶解度. 成矿溶液存在于各种岩石的孔隙之中, 或在一种岩石内流动或从一种岩石流动迁移到另一种岩石之中. 当研究矿物与成矿溶液和岩石中的多种矿物接触时, 该矿物的溶解度与没有岩石共存时的有明显差异. 换言之, 共存的矿物对研究矿物的溶解度有约束作用. 因此, 必须研究指定矿物与体系中另一种(或多种)矿物共存时的溶解度. 特别是岩石中含有微量的金属矿物与成矿流体接触时, 金属矿物溶解行为与单一矿物溶解行为明显不同, 两者的溶解度也有很大差异. 研究两种或多种矿物共存的溶解度对于理解地质和地球化学作用的机制和过程有重要的意义^[5]. 由于自然界中矿物种类如此之多, 全面研究任何两种或多种矿物共存的溶解度是不现实的. 所幸的是分布在地壳中的主要岩石类型只是少数几类, 主要的造岩矿物也仅为几十种. 矿床的主要金属矿物以数十种金属硫化物矿物为主. 本文主要研究金属矿物与另一种组成某种岩石的主要造岩矿物共存时矿物溶解度. 首先提出金属矿物与造岩矿物共存的溶解度的概念, 然后讨论通过多相多组分化学平衡计算获得此类溶解度的理论和方法, 最后以铜陵天马山矿床为例给出在两种岩石环境下金属矿物溶解度的计算结果, 探讨金属矿

物在不同岩石环境中溶解行为的差异对天马山矿床金属成矿过程、成矿物质来源的影响。

1 金属矿物与造岩矿物共存时的溶解度

在一定的温度和压力条件下,当金属矿物与一种(或多种)造岩矿物一起和一种溶剂共存并达到平衡时单位溶剂中金属矿物溶解的量定义为金属矿物与造岩矿物共存时的溶解度。前者称为主矿物,后者称为共生矿物,或称环境矿物。这里所指溶解度主要指多个矿物在水溶液中主矿物的溶解度而非固溶体溶解度。例如,黄铁矿和石英(代表砂岩的环境)一起在纯水中的黄铁矿溶解度称为黄铁矿与石英共存时的溶解度或称黄铁矿在石英环境中的溶解度。和一般意义的矿物溶解度一样,此类溶解度可以通过实验方法确定也可通过多相多组分化学平衡方法计算确定。近 10 年来,随着计算机科学的发展,各种矿物和溶液相物种(络合物、络合离子和离子)的热力学数据的大量积累^[4],以多相多组分化学平衡理论为基础的一些矿物溶解度的理论模型和计算方法也相继得到发展^[6-10]。研究表明,只要收集到充分的矿物和溶液相物种的热力学数据,根据目前的理论模型计算完全可以得到实验误差范围以内的矿物溶解度^[6]。对于金属矿物与造岩矿物共存并与溶液接触构成的这种较为复杂的反应体系,利用地球化学反应理论模型进行溶解度计算比直接实验具有更多的优点。

2 金属矿物与造岩矿物共存时溶解度计算的理论和方法

多矿物组合时矿物溶解度的理论计算与单一矿物溶解度的计算原理和方法基本一致,可以归结为多相多组分的化学反应和化学平衡问题^[11-15]。两者的差异在于前者在体系中引入两个或多个固相即主矿物和共生矿物。如果给出体系中各组分的总量,确定体系中可能存在的各物种并给出物种的自由能数据或体系中各化学反应方程的平衡常数,就可以建立质量作用和质量平衡方程并确定体系达到平衡时各物种分布,也包含反应矿物溶解后剩余的固相含量和溶解到溶液中的量。

一个包含有 N_{tot} 个液相物种的体系,通过用 N_x 个线性独立的化学反应表达次生物种,独立化学组分数(又称为基组分)减少到 N_c 个($N_{tot} > N_c$)。

体系包含 N_c 个基物种(用 A_i 表示)和 N_x 个次生物种(用 A_j 表示)。基物种和次生物种之间的化学反应为

$$A_j = \sum_{i=1}^{N_c} \nu_{ij} A_i \quad (j=1, \dots, N_x), \quad (1)$$

式中 A_i 和 A_j 分别为基物种和次生物种的化学分子式, ν_{ij} 为基物种 A_i 的摩尔数。在地球化学体系中,根据质量平衡原理可得^[16, 17] N_c 个质量平衡方程组:

$$M_i = m_i + \sum_{j=1}^{N_x} \nu_{ij} m_j \quad (i=1, \dots, N_c), \quad (2)$$

式中 M_i 给出组分 i 的总量(体系总成分), m_i 和 m_j 分别为基物种和次生物种的摩尔浓度。

我们可以通过整理质量作用方程给出以其中每个水溶液物种的摩尔浓度和活度系数表达的次生物种 A_j 的摩尔浓度 m_j :

$$m_j = (1/K_j g_j) \prod_{i=1}^{N_c} (g_i m_i)^{\nu_{ij}} \quad (j = 1, \dots, N_x), \tag{3}$$

式中 γ_i 和 γ_j 分别为基物种和次生物种的活度系数, K_j 为反应平衡常数. 方程(3)为质量作用方程组的另一种表达方式. 质量平衡和质量作用方程组构成了体系的控制方程组. 将质量作用方程组的每一个当前值分别代入质量平衡方程, 得到一套方程组, 其中的一个方程对应一个基元素, 这套方程组用主要变量描述体系的平衡态. 若体系中 M_i 和 K_j 均为已知, 迭代求解非线性偏微分方程组可以得到相应的 m_i 和 m_j , 即体系处于平衡时全部物种的分布也即它们的浓度和平衡时矿物的量. 根据以上所述方法就可得到体系处于平衡时每一个反应矿物溶解进入溶液相的量, 最终得到一个金属矿物和造岩矿物共存时的溶解度.

根据以上的金属矿物与造岩矿物共存的溶解度概念和矿物溶解度计算的理论和方法, 以铜陵天马山铜金硫化物矿床为例子, 我们计算了一些硫化物矿物和本区主要成矿围岩共存的溶解度并分析了由于它们之间的差异所导致的成矿机制和过程.

3 铜陵天马山硫化物矿床的地质特征

天马山矿床位于天鹅抱蛋岩体东侧与黄龙、船山组接触带附近^[18, 19]. 含矿带长达 1 400 m, 延深 1 200 m, 为隐伏矿体. 硫化物铜金矿体主要赋存于石炭系黄龙组底部与泥盆系上统五通组上段的接触界面附近(图1). 主矿体形态较简单, 受沉积围岩产状控制, 呈层状-似层状有时呈透镜状或扁豆状. 黄龙组底部以灰岩和白云岩为主, 泥盆系上统五通组为砂岩和石英砂岩, 含有少量胶状和球状结构的黄铁矿, 砂岩体岩石裂隙发育.

金矿体在块状硫铁矿矿体的顶部、底部, 或两者基本吻合. 部分小矿体产在黄龙组和船山组之间或五通组与黄龙组之间的层间裂隙带中.

矿石成分较复杂, 主要金属矿物有磁黄铁矿、黄铁矿、毒砂、胶状黄铁矿, 其次有闪锌矿、磁铁矿、黄铜矿、方铅矿及少量辉钼矿、白铁矿、方黄铜矿、自然金、含银自然金、自然铋、碲铋矿等. 非金属矿物有石英、方解石、白云石、蛇纹石、滑石、绿泥石、石榴子石、白云母及菱铁矿. 据物相分析, 矿石矿物以磁黄铁矿为主(41.5%), 其次有黄铁矿(24.1%), 毒砂(11.1%), 菱铁矿(9.5%), 胶状黄铁矿(4.8%), 黄铜矿(0.60%).

矿石组构可划分为沉积成岩组构、沉积-热变质组构和热液叠加组构. 镜下可见胶状黄铁矿重结晶形成的粗晶或细晶黄铁矿; 磁黄铁矿交代黄铁矿形成的交代残余结构等; 而由热液叠加作用形成半自形、自形晶结构, 如毒砂、黄铁矿等. 矿石构造有胶状、层纹状、皱纹状

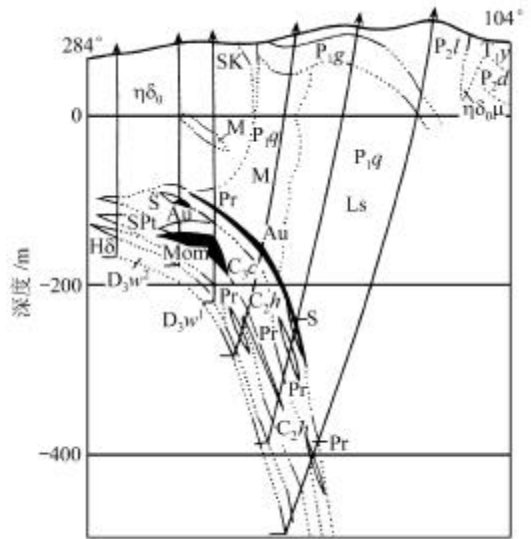


图 1 天马山金铜硫化物矿床地质剖面图
 LS 为灰岩, hd_0 为石英二长闪长岩, hd_μ 为石英二长闪长斑岩, M 为大理岩, Mom 为白云质大理岩, $H\delta$ 为角闪岩, SPt 为蛇纹岩, SK 为夕卡岩, S 为黄铁矿矿体, Au 为金矿体, Pr 为磁黄铁矿

及块状、浸染状等。

矿石主要化学成分为 Fe 42.57%, S 33.5%, SiO₂ 4.31%, As 4.24%, CaO 3.26%, C 1.34%, MgO 0.39%, Al₂O₃ 0.204%, Cu 0.12%, Ag 36.1 g/t, Au 10.1 g/t。

矿石类型有块状硫化物和浸染状硫化物矿石两类,以前者为主,占 75%。

围岩蚀变石榴子石夕卡岩化、透辉石夕卡岩化、蛇纹石化、滑石化、硅化和绿泥石化等。

早期的矿床学和矿床地球化学研究认为,成矿物质主要来源于深部^[18],但最近的研究表明成矿物质具有多来源的特征:部分物质来源于岩浆,部分来源于原生沉积,成矿流体部分来源于岩浆,部分来源于地层水^[19]。矿区附近五通组砂岩含有少量原生黄铁矿,矿床主要的成矿元素硫和铁有可能主要来源于分散于五通组砂岩中的黄铁矿而铜等其他金属元素主要来源于岩浆。

4 金属矿物在不同岩石环境的溶解度差异与成矿作用

金属矿体赋存在黄龙组碳酸岩(主要矿物为方解石和白云石)和五通组硅酸盐岩(主要矿物为石英)界面上。在岩浆侵入和冷却结晶过程中,热驱动成矿热液在侵入体周围循环流动。我们假定流体流经砂岩并溶解其中的黄铁矿将铁和硫物质溶入流体并流到砂岩和灰岩或白云岩界面沉淀成矿,并通过研究金属矿物在本区两种主要岩石类型中的溶解度差异证明这一成矿过程。

岩石环境有两种,一种为五通组硅酸盐类砂岩,一种为黄龙组碳酸盐类灰岩。对于砂岩类,我们以石英为代表矿物,而灰岩则以方解石为代表矿物。金属矿物选取天马山矿床主要产出矿物:黄铁矿和黄铜矿。

根据固相化学成分和包裹体分析结果可以确定溶液相物种为: {H₂O, H⁺, OH⁻, Cu²⁺, Cu⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, HS⁻, SO₄²⁻, CO₃²⁻, CO₂, Ca²⁺, Mg²⁺, SiO_{2(aq)}, HSiO₃⁻}。涉及到的固相矿物和溶液物种的热力学数据(表 1)取自 Johnson 等人^[20]的热力学数据库,然后利用该数据库附带软件进行计算。设体系温度为 300 °C,压力为 40 MPa。

表 1 铜陵地区成矿体系物种自由能数据(300 °C, 40 MPa)

物种	黄铜矿	黄铁矿	磁黄铁矿	方解石	石英	白云石			
自由能/kJ	-232.04	-180.35	-123.79	-1161.37	-870.99	-2222.3			
物种	H ₂ O	H ⁺	OH ⁻	Cu ²⁺	Cu ⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	HS ⁻	H ₂ S
自由能/kJ	-262.87	0	-142.44	93.25	-33.39	-59.74	70.78	3.47	-76.35
物种	SO ₄ ²⁻	CO ₃ ²⁻	CO ₂	Ca ²⁺	Mg ²⁺	SiO _{2(aq)}	HSiO ₃ ⁻		
自由能 /kJ	724.23	-608.34	-435.72	-533.23	-414.62	-849.49	-1012.06		

本文用 CHILLER 多相多组分化学平衡计算软件^[16]对矿区两种矿物在不同岩石环境中的溶解度进行了计算。成矿流体成分和矿物成分是复杂和多样的,但作为一个地球化学模型需要进行必要的简化。模拟计算时仅考虑端元组分的纯矿物和纯水或含有极少量的 HCl 和极微量的 Cu(~10⁻⁶ mol/L),以便控制流体的 pH 值和流体中具有微量铜对于生成黄铜矿沉淀的影响。模拟分析结果见表 2。

表 2 天马山铜金矿床硫化物矿物共存矿物溶解度

序号	主矿物	共存矿物	溶剂成分(1000 g)	pH	主矿物溶解度 $\times 10^{-6}/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	生成矿物 $\times 10^{-6}/\text{mol}$
1	黄铜矿	石英	H ₂ O	7.0	0.6207	
			H ₂ O	4.0	5.5275	
2	黄铁矿	石英	H ₂ O	7.0	7.4924	磁黄铁矿(20.64)
			H ₂ O	4.0	40.0960	
3	黄铜矿	方解石	H ₂ O	7.0	0.1924	
			H ₂ O	4.0	0.3587	
4	黄铁矿	方解石	H ₂ O	7.0	0.2815	磁黄铁矿 (70.37)
			H ₂ O	4.0	1.0126	
5	黄铁矿	方解石	H ₂ O+Cu ⁺	4.0	1.0140	磁黄铁矿 (51.96) 黄铜矿 (0.1)
			(0.1 $\mu\text{mol/L}$)			

4.1 砂岩环境中硫化物的化学行为

(1)当中性溶液与黄铜矿及石英共存时,黄铜矿的溶解度为 6.207×10^{-7} mol/L; 石英溶解度为 1.0946×10^{-2} mol/L; 体系中 H₂S 浓度为 1.146×10^{-6} mol/L. Fe 为二价、铜以一价为主。

(2)在 pH=4 的偏酸性环境中,黄铜矿溶解度为 5.5275×10^{-6} mol/L, 石英溶解度为 1.0946×10^{-2} mol/L. 与中性溶液中黄铜矿的溶解度相比,酸性环境有利于黄铜矿的溶出。

(3)当石英与黄铁矿在 pH=7 的中性环境中共存时,黄铁矿溶解度为 7.4924×10^{-6} mol/L. 石英溶解度为 1.0948×10^{-6} mol/L. 同时,磁黄铁矿交代黄铁矿,生成 2.064×10^{-5} mol 的磁黄铁矿。

(4)在 pH=4 偏酸性环境中,黄铁矿溶解度为 4.0946×10^{-5} mol/L, 比中性环境中几乎大一个数量级。但在偏酸性环境中,不发生磁黄铁矿交代。这与在矿山观察到含黄铁矿砂岩中无共生磁黄铁矿存在的事实相符。

4.2 在碳酸盐岩环境中硫化物的化学行为

(1)方解石+黄铜矿与中性流体共存黄铜矿溶解度为 1.9238×10^{-7} mol/L; 方解石溶解度为 1.2493×10^{-1} mol/L; 液相硫化物以 H₂S 为主, 溶液中 S 总量 3.8476×10^{-7} mol/L。

(2)方解石+黄铜矿与偏酸性(pH=4)流体共存 黄铜矿溶解度为 3.58668×10^{-7} mol/L, 略比中性流体时增大。方解石溶解度为 1.2494×10^{-1} mol/L. 溶液中总 S 为 7.18336×10^{-7} mol/L。

(3)黄铁矿+方解石与中性流体共存 黄铁矿溶解度为 2.8148×10^{-7} mol/L, 同时被交代生成磁黄铁矿 7.0368×10^{-5} mol/L. 方解石溶解度为 1.2493×10^{-5} mol/L。

(4)方解石+黄铁矿与偏酸性流体共存 黄铁矿溶解度为 1.0126×10^{-6} mol/L, 比中性环境中的相应溶解度增加了近一个数量级。

(5)方解石+黄铁矿+0.1 $\mu\text{mol/L}$ 的 Cu 溶液共存 黄铁矿溶解度为 1.0140×10^{-6} mol/L, 交代生成 5.1964×10^{-5} mol 的磁黄铁矿, 沉淀了 9.9961×10^{-8} mol 的黄铜矿。溶液中总 S 为 5.3993×10^{-5} mol/L。

计算结果表明,仅在较酸性溶液中黄铁矿与石英共存时才没有磁黄铁矿出现。成矿围岩含黄铁矿砂岩无磁黄铁矿,而在硫化物矿体中则大量出现磁黄铁矿。这些事实表明,一种较酸性的成矿溶液首先和含黄铁矿砂岩反应保证不出现磁黄铁矿的条件下溶解黄铁矿并导致溶液略趋向中性,最后流到灰岩和砂岩界面与灰岩反应后生成黄铁矿和磁黄铁矿。若来源于岩体中含铜流体加入主成矿流体流经含黄铁矿砂岩,最终到达界面和灰岩反应后可生成黄铁矿、

黄铜矿和磁黄铁矿。

根据矿物在不同岩石环境中的溶解度数据和岩石的空间组合方式以及流体流入的方向、流体的初始元素含量等, 可以确定金属矿物的溶解或沉淀的空间位置以及元素的迁移路径(图 2)。

(1) 图 2 中的 ade 路径 假定成矿流体初始铁浓度高于黄铁矿与砂岩共存时的溶解度 S_1 (图 2 中 d 点)。流体进入含黄铁矿砂岩后, 黄铁矿沉淀, 直至流体中铁含量下降到 S_1 , 然后流入灰岩。由于黄铁矿与灰岩共存时溶解度 S_2 (图 2 中 e 点) $< S_1$, 黄铁矿在灰岩中沉淀, 直至流体中的铁含量低于 S_2 。随后流体流出灰岩。因此, 高铁、硫流体流经砂岩和灰岩均发生黄铁矿沉淀。

(2) bde 路径 假定流体中初始铁含量在 $S_1 \sim S_2$ 之间, 流体流经砂岩, 其中的黄铁矿溶解, 然后流入灰岩发生黄铁矿沉淀。若铁含量等于 S_1 , 仅在灰岩中发生黄铁矿沉淀。

(3) cde 路径 初始铁含量小于 S_2 的流体流入砂岩, 其中的黄铁矿发生溶解并导致流体的铁含量达到 S_1 。然后流入灰岩与砂岩接触界面黄铁矿沉淀并富集成矿。

以上 3 种情形中的任何一种只要流体中含有微量的 Cu ($3 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-5}$), 流体流到灰岩和砂岩界面时, 则会出现微量的黄铜矿沉淀。

5 结论

(1) 当体系中一种金属矿物与造岩矿物共存时, 造岩矿物代表一种围岩的环境, 这种围岩环境对于主矿物的溶解或沉淀起控制作用。研究和对比主矿物在不同的围岩环境中的矿物共存溶解度, 结合流体的流动方式和各种岩石空间组合方式, 可以解释成矿物质的来源和迁移沉淀方式。

(2) 根据本文定义的矿物共存溶解度的概念和计算方法计算了天马山铜金矿床的一些硫化物矿物在两种岩石环境中的矿物共存溶解度。结果表明:

1) 硫化物在砂岩环境中比同种矿物在灰岩环境中较大的溶解度。由于在灰岩环境中黄铁矿、黄铜矿溶解度要比石英砂岩中的低, 当热液流过含黄铁矿的石英砂岩时, 黄铁矿溶解进入溶液迁移流动到达石炭系灰岩界面时, 发生黄铁矿和磁黄铁矿沉淀。相反, 若成矿流体从灰岩流入砂岩, 则黄铁矿和磁黄铁矿沉淀不可能发生。

2) 如果热液含有微量的 Cu, 则在 300°C 和 40 MPa 的条件下一般不能在砂岩中发生黄铜矿的沉淀, 但当流抵灰岩或白云岩时, 黄铜矿发生沉淀。

3) 在中性条件下, 灰岩环境中的黄铁矿易于被交代形成磁黄铁矿。

4) 酸性环境有利于硫化物溶解。

致谢 Helgeson 和 M. Reed 教授赠送数据库 SUPCRT92 软件和 CHILLER 软件。本文所用的矿物和溶液相物种的自由能数据均来自此软件并根据该软件计算得到, 金属矿物在造岩矿物

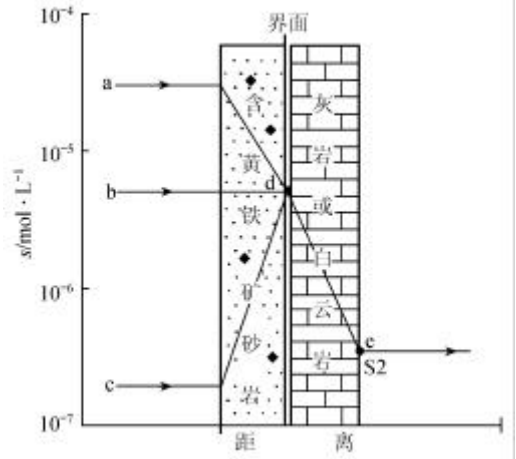


图 2 成矿作用模式图

中的溶解度由 CHILLER 计算得到.

参 考 文 献

- 1 Seward T M, Barnes H L. Metal transport by hydrothermal ore fluids. In: Barnes H L, ed. *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*. New York: John Wiley & Sons, Inc, 1997. 435~486
- 2 Ding K, Seyfried Jr. Determination of Fe-Cl complexing in the low pressure supercritical region (NaCl fluid): iron solubility constraints on pH of seafloor hydrothermal fluids. *Geochim Cosmochim Acta*, 1992, 56: 3681~3692
- 3 Ohmoto H, Hayashi K, Kajisa Y. Experimental study of the solubilities of pyrite in NaCl bearing aqueous solutions at 250~350°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1994, 58: 2169~2185
- 4 Helgeson H C. Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures. *Am Jour Sci*, 1969, 267: 729~804
- 5 岑 况. 黄铜矿与灰岩或砂岩共存时溶解度差异及对成矿作用的影响. 见: 中国矿物岩石地球化学研究新进展. 兰州: 兰州大学出版社, 1994. 226~227
- 6 Helgeson H C. Prediction of the thermodynamics properties of electrolytes at high temperature. In: Rickard D, Wickman F W, eds. *Chemistry and Geochemistry of Solutions at High Temperatures and Pressures*. Oxford: Pergamon Press, 1980. 133~177
- 7 Helgeson H C. Mass transfer among minerals and hydrothermal solutions. In: Barnes H L, ed. *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*. 2nd ed. New York: John Wiley and Sons, 1970. 568~610
- 8 岑 况. 地球化学平衡的理论计算. *地球科学*, 1994, (1): 295~304
- 9 岑 况. 矿物在超临界溶液中的溶解度理论计算. *地质科技情报*, 1992, 11(3): 85~90
- 10 岑 况, 於崇文. 渗滤脉状夕卡岩成岩过程的计算机模拟. *地球科学*, 1994, 19(1): 65~73
- 11 於崇文, 岑 况, 鲍征宇, 等. *热液成矿作用动力学*. 武汉: 中国地质大学出版社, 1993. 1~310
- 12 Kirkner D J, Reeves H. Multi-component mass transport with homogeneous and heterogeneous chemical reactions: Effect of chemistry on the choice of numerical algorithm. I. Theory. *Water Resources Research*, 1988, 24: 1719~1729
- 13 Steel I, Van Cappellen P. A new kinetic approach to modeling water-rock interaction: The role of nucleation, precursors, and Ostwal driping. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1990, 54: 2 657~2 677
- 14 Lichtner P C. The quasi-stationary state approximation to coupled mass transport and fluid-rock interaction in a porous medium. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1988, 52: 143~165
- 15 Steefel I, Lasaga C. A coupled model for transport of multiple chemical species and kinetic precipitation/dissolution reactions with application to reactive flow in single phase hydrothermal systems. *American Journal Sciences*, 1994, 294: 529~592
- 16 Reed M H. Calculation of multi-component chemical equilibria and reaction processes in systems involving minerals, gases, and an aqueous phase. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1982, 46: 513~528
- 17 Lichtner P C. Continuum model for simultaneous chemical reactions and mass transport in hydrothermal systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1985, 49: 779~800
- 18 周 真. 铜陵马山金矿床成因的研究. *地质论评*, 1984, 30(5): 467~476
- 19 於崇文, 岑 况, 鲍征宇, 等. *成矿作用动力学*. 北京: 地质出版社, 1998. 1~230
- 20 Johnson J W, SUPCRT92: A software package for calculating the standard molar aqueous species, and reactions from 1 to 5000 bar and 0 to 1000°C. *Computer and Geosciences*, 1992, 18(7): 899~947