

牟平—乳山金矿带成矿物理化学

环境及金的富集机制

祝新友

(中国有色总公司北京矿产地质研究所)

本文从实际地质情况出发,应用热力学手段,探讨了山东牟平—乳山金矿带的成矿物理化学条件(成矿温度、热液盐度、硫和氧的逸度及pH值等),指出不同成矿阶段金的富集机制不同,其容矿构造亦不相同,提出了不同矿段的成矿预测构造标志。

关键词: 金矿带; 成矿环境; 热力学; 地球化学

地质概况

牟平—乳山金矿带(以下简称牟乳金矿带)地处华北地台东缘,栖霞复背斜与昆崙山隆起的交接部位。区域地层主要是晚太古界—早元古界的胶东群深变质岩,岩性有斜长片麻岩、斜长角闪岩、透闪透辉岩、变粒岩、片岩、大理岩和长石石英岩等。原岩为中基性—中酸性火山岩、火山碎屑岩夹泥砂岩、碳酸盐岩建造^[1]。花岗岩以昆崙山岩体和三佛山岩体为代表,前者为中粗粒,与变质岩呈渐变接触,属混合岩化成因,形成于中生代或先期;后者为似斑状花岗岩,具侵入特征,形成于燕山期^[2,3]。金矿主要产于昆崙山混合花岗岩中。构造以北北东向、北东向断裂为主,前者为控矿断裂,包括将军石、金牛山和唐家沟断裂等,构成牟乳金矿成矿带;北东向断裂不含石英脉,也无金富集。

金矿大多产于变质岩和混合花岗岩接触带混合花岗岩一侧的北北东向断裂中。矿体为含金硫化物石英脉。邓格庄、金青顶是本区有代表性的两个矿床(图1)。前者产于金牛山断裂的次级断裂中,矿体平直,厚度稳

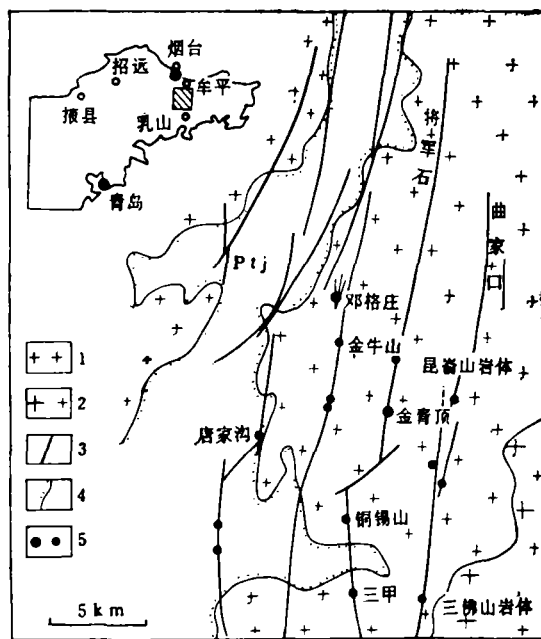


图1 山东牟平—乳山金成矿带地质简图

Ptj—胶东群变质岩; 1—中粗粒混合花岗岩;
2—似斑状花岗岩; 3—断层; 4—交代侵入接触
界线; 5—矿床及矿点

定,产状近于直立,矿脉呈“入”字型或“多”字型排列;后者产于将军石主断裂中,矿体呈S型,厚度变化大,东倾,近于直立,矿体赋存于断裂构造转弯部位的引

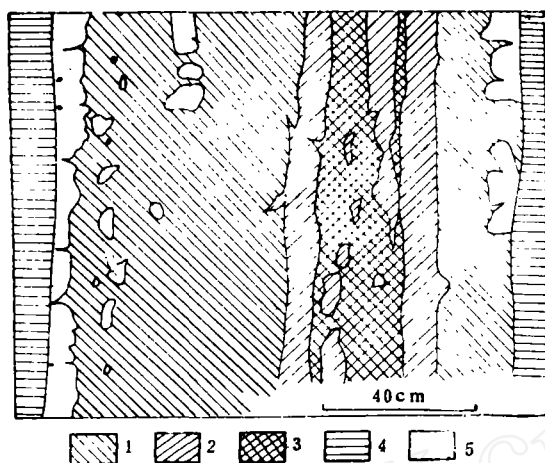


图2 金青顶金矿不同阶段矿石分布特征

1—第Ⅱ阶段；2—第Ⅲ阶段；3—第Ⅳ阶段；4—

绢英岩；5—第Ⅰ阶段乳白色石英

张空间。

主要金属矿物有黄铁矿、黄铜矿、磁黄铁矿、闪锌矿、方铅矿、毒砂、磁铁矿、镜铁矿、辉钼矿及银金矿等；脉石矿物有石英、绢云母、菱铁矿、方解石等。产于变质岩中的唐家沟金矿还见长石。热液成矿分5个阶段：(Ⅰ)石英—黄铁矿阶段，形成乳白色石英脉；(Ⅱ)黄铁矿—磁黄铁矿—毒砂—黄铜矿—石英阶段，形成块状含硫化物矿石；(Ⅲ)磁铁矿—黄铜矿—菱铁矿阶段；(Ⅳ)闪锌矿—方铅矿—黄铜矿—镜铁矿（或黄铁矿）—石英阶段（邓格庄为黄铁矿，金青顶为镜铁矿）；(Ⅴ)方解石—石英阶段。第Ⅱ、第Ⅳ阶段为主成矿阶段（图2）。早阶段矿石在矿带北部较发育，晚阶段矿石在矿带南部较发育。如邓格庄金矿以块状磁黄铁矿黄铁矿矿石为主，铅锌矿石仅零星分布，而金青顶金矿大量出现多金属矿石。各成矿阶段矿石在矿体中发育较完好的分带。

绢云母化、硅化和红长石化（前人称之为钾长石化）是主要的围岩蚀变，绢云母化和硅化位于内带，红长石化位于外带。质量平衡计算表明，蚀变过程中K、Na等的变

化主要是绢云母化的结果。红长石化蚀变岩中黑云母分解成绿泥石，长石发生弱绢云母化，由无色变为浅肉红色，但K、Na含量和K/Na比值与原岩无明显差异。

矿物中流体包裹体研究

1. 一般特征

样品取自邓格庄和金青顶金矿。主矿物为石英、方解石和闪锌矿。流体包裹体一般 $<10\mu$ 。根据相态分为：①气、液两相包裹体，气、液比3~5%，占包裹体总数的80%以上，加热时均一为液相；②含液态 CO_2 的三相包裹体，见于早阶段石英及绢英岩的硅化石英中；③纯 CO_2 气相包裹体，黑色，气、液比 $>80\%$ ，均一为气相，仅见于花岗岩及蚀变岩的长石、石英中；④纯液相包裹体，见于晚阶段及成矿期后的石英、方解石中。总的趋势是：从早到晚包裹体体积增大，气、液比下降。

2. 成矿温度

在Linkim TH-600冷热台上测定35片包裹体片（取自邓格庄金矿），获得105个均一温度值，测定误差 $\pm 1^\circ\text{C}$ ，并绘制出直方频率图（图3）。由图可见，早阶段形成的石英受到晚阶段热液的强烈影响，第Ⅱ、Ⅲ阶段矿石紧密伴生，其均一温度出现两个峰值。蚀变围岩的均一温度范围较宽，出现少量高值，说明蚀变作用在矿石沉淀前就开始了。根据几个明显的峰值，考虑到晚阶段热液的影响，可将温度划分为5个区间：320~370 $^\circ\text{C}$ ；270~310 $^\circ\text{C}$ ；210~270 $^\circ\text{C}$ ；160~200 $^\circ\text{C}$ ；110~180 $^\circ\text{C}$ 。其众值分别为345 $^\circ\text{C}$ ，285 $^\circ\text{C}$ ，245 $^\circ\text{C}$ ，179 $^\circ\text{C}$ （一个样）和150 $^\circ\text{C}$ ，代表第Ⅰ至第Ⅴ阶段的平均均一温度。由于成矿压力值不高^[3]，基本上可代表各阶段的成矿温度。为讨论方便，Ⅰ~Ⅴ阶段成矿温度分别取350 $^\circ\text{C}$ 、300 $^\circ\text{C}$ 、250 $^\circ\text{C}$ 、200 $^\circ\text{C}$ 、和150 $^\circ\text{C}$ 。

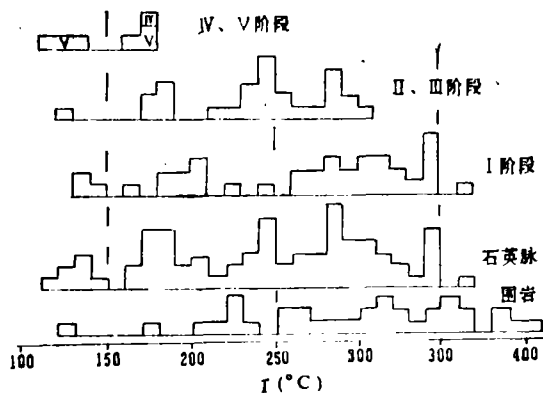


图3 邓格庄金矿流体包裹体均一温度直方图

3. 盐度和成分

根据冷冻法测定的第I、II成矿阶段包裹体盐度分别为3.8wt%NaCl和3.4wt%NaCl,晚阶段变低。假设体系中阳离子以 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、为主,可通过盐度值和不同离子间摩尔数之比值,获得金青顶矿区各阶段不同离子的摩尔浓度(表1)。

成矿热液物理化学参数

1. 离子强度(I)

根据包裹体盐度,取NaCl— H_2O 体系,得到热液第I、II阶段离子强度分别为0.65和0.58,由此计算出的活度系数和逸度系数均与 $I=1$ 时相近,因此在以下的讨论中所用热力学参数均取 $I=1.0$ 时的值。

2. f_{CO_2}

成矿热液以富含 CO_2 为特征。据包裹体成分,由亨利定律可计算出体系的 $f_{CO_2} = K_H \cdot X_{CO_2}$ 。其中 K_H 为亨利定律常数; X_{CO_2} 为包裹体中 CO_2 的摩尔分数;逸度单位为大气压。由此计算出金青顶I、II、III、IV成矿阶段的 $\log f_{CO_2}$ 值分别为1.74、2.22、1.90和2.20,其中第I、IV两个主成矿阶段的值明显高,表明 f_{CO_2} 值高的系统有利于金富集成矿。

表1

金青顶金矿不同成矿阶段石英的流体包裹体成分

成矿阶段	盐 度 (wt% NaCl)	液相成分 (mol/L)				比 值 K ⁺ : Na ⁺ : Ca ²⁺ : Mg ²⁺	K ⁺ 计算 浓 度 (mol/L)	气相成分 (X)			
		K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺			CO ₂	CO	CH ₄	H ₂ O
I	3.8	0.0836	0.0561	0.0567	0.0169	1 : 0.691 : 0.698 : 0.209	0.250	0.0170	0.0186	—	0.964
II	3.4	0.7033	0.5785	0.1018	0.0918	1 : 0.827 : 0.145 : 0.130	0.276	0.0356	0.0611	—	0.903
III	3.0	0.0296	0.2258	0.0666	0.0440	1 : 7.581 : 2.240 : 1.479	0.042	0.1133	0.0761	—	0.910
IV	2.0	0.6008	0.3819	0.0259	0.1412	1 : 0.636 : 0.043 : 0.237	0.178	0.0227	0.2690	0.0057	0.698

注: 南京大学地球科学系测试(1988); (X表示摩尔分数)

3. pH值

本区金矿床围岩蚀变以绢英岩化较普遍,矿体及近矿围岩主要脉石矿物均为石英和绢云母。除产于变质岩中的唐家沟金矿外,产于花岗岩中的矿体,其中的长石全部被分解,少量高岭石形成于成矿期后。由 $3K-f$ (钾长石) $+2H^+ \rightarrow 2MS+6SiO_2+2K^+$ 和 $2MS+2H_2O+2H^+ \rightarrow 2Kaol$ (高岭石) $+2K^+$ 式求出的Ⅰ、Ⅱ、Ⅳ、Ⅴ各成矿阶段的pH中间值分别为4.50、5.40、4.98和5.76,各阶段对应的中性水pH值分别为5.64、5.54、5.61和5.80,热力学参数引自文献[1]。以上数据表明,成矿热液为弱酸性,体系的pH值从早到晚有增加趋势。

4. f_{O_2} 和 f_{S_2} 值

第Ⅱ成矿阶段有大量磁黄铁矿与黄铁矿共生。根据磁黄铁矿的成分可以获得体系的 f_{S_2} 值: $\log f_{S_2} = (70.03 - 85.83X) (1000/T - 1) + 39.30(1 - 0.9981X)^{1/2} - 11.9$ 。其中 X 为磁黄铁矿中FeS的摩尔分数,邓格庄和金青顶金矿第Ⅱ成矿阶段的黄铁矿中 X_{FeS} 分别为0.9422和0.9525 (电子探针分析); T 为成矿温度 (K氏)。

金青顶金矿第Ⅲ阶段矿物组合为菱铁矿+黄铜矿;邓格庄金矿为菱铁矿+黄铜矿+磁铁矿+黄铁矿,因此有 $Ma + 3S_2 = 3Py + 2O_2$, $Ma + 3CO_2 = 3Sid + 1/2O_2$ (符号含义见图4),可以得到体系 f_{O_2} 、 f_{S_2} 值。

利用Helgeson (1969,1978)、Crerar and Barnes (1976) 等测定的有关热力学常数,可以做出各温度条件下 $\log f_{S_2} - \log f_{O_2}$ 相图解,图4是第Ⅲ阶段的情形,阴影区即热液体系条件,由此获得各阶段体系 $\log f_{S_2}$ 和 $\log f_{O_2}$ 值 (表2)。

金青顶金矿较邓格庄金矿形成于相对贫硫的环境,两矿区第Ⅱ阶段的黄铁矿S/Fe (原子比值) 分别为1.970和1.997。第Ⅲ阶段,磁黄铁矿广泛交代黄铁矿,矿带北部的矿床多形成块状磁黄铁矿矿石;第Ⅲ阶段出

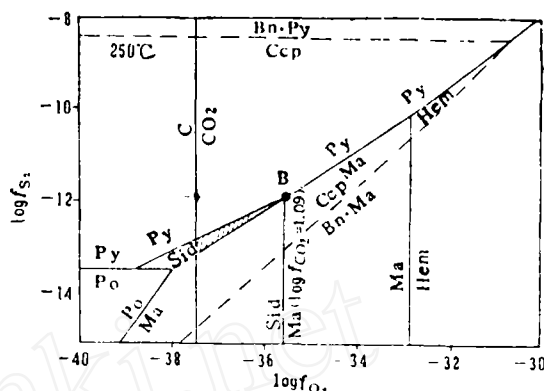


图4 第Ⅲ成矿阶段Fe—Cu—O—S—C体系 $\log f_{O_2} - \log f_{S_2}$ 相图

Bn—斑铜矿, Ccp—黄铜矿, Hem—镜铁矿, Ga—方铅矿, Ma—磁铁矿, Q—石英, Po—磁黄铁矿, Py—黄铁矿, Sid—菱铁矿, Sph—闪锌矿, $\log f_{CO_2} = 1.90$; B点为邓格庄金矿的成矿条件, 阴影区代表金青顶金矿的成矿环境

现菱铁矿和磁铁矿,表明成矿体系向贫硫方向演化。它可能是因硫化物沉淀时消耗大量的硫,同时体系内又没有足够的外界硫补充的结果。第Ⅳ阶段矿石在邓格庄出现黄铁矿,而在金青顶及矿带南部代之以镜铁矿,反映金青顶比邓格庄富氧。

5. 热液体系总溶解硫浓度 (M_{ES})

在热液系统中,存在 $2H_2S_{(aq)} + O_2 = S_2 + 2H_2O$, 由此得 $M_{ES} = (f_{S_2}/K \cdot f_{O_2})^{1/2} \cdot \alpha_{H_2O}/X_{H_2S} \cdot \gamma_{H_2S}$, 其中 K 、 α_{H_2O} 、 γ_{H_2S} 分别为平衡常数、 H_2O 的活度和 H_2S 的活度系数; $X_{H_2S} = M_{H_2S}/M_{ES}$ ——体系中溶解态 H_2S 占总溶解态硫的摩尔分数,与 f_{S_2} 、 f_{O_2} 和pH值有关。计算结果Ⅰ、Ⅱ、Ⅳ阶段的 M_{ES} 分别为0.003、0.001和0.001mol/L,晚期值有所下降。

6. $\log f_{O_2} - pH$ 图

图5给出了第Ⅰ(A)、Ⅱ(B)、Ⅲ(C)成矿阶段的 $\log f_{O_2} - pH$ 相图,平衡常数同图4,取 $I=1$ 。为便于讨论,绘制了250℃和200℃时Au的溶解度曲线,阴影区为矿石的沉淀条件。

牟乳金矿带成矿体系 f_{O_2} 和 f_{S_2} 值

表 2

成矿阶段	矿物组合	矿床	$\log f_{O_2}$		$\log f_{S_2}$	
			范 围	平 均	范 围	平 均
I	Q + Py		-31.39~		-9.58~	
II	Py + Po + Ccp + Q	邓格庄 金青顶	-33.80~-33.20	-33.5		-10.39 -11.91
III	Sid + Ccp + Q + Ma + Py	邓格庄 金青顶		-35.50		-11.80
	Sid + Cpc + Q		-37.55~-35.50	-36.53	-13.20~-11.80	-12.50
IV	Ccp + Sph + Ga + Hem		-37.90~-35.20	-36.55	-12.70~-10.70	-11.69

尽管各成矿阶段的 $\log f_{O_2}$ 值变化较小,但体系中高、低价态硫浓度之比值 $R = a_{\text{FeSO}_4^{2+}} / a_{\text{FeS}_2}$ 从早到晚阶段其值迅速增大,Ⅰ、Ⅱ、Ⅳ阶段的 $\log R$ 均值分别为-6.85、-0.14和0.99。

体系的氧化还原电位 $E_h = E_{h_0} + C \cdot \ln(a_{\text{氧化态}}/a_{\text{还原态}})$,能准确地反映氧化还原条件,因而 R 值能更直接地体现体系的氧化程度。金矿热液体系的迅速氧化,导致第Ⅱ阶段晚期出现磁黄铁矿,第Ⅲ阶段出现菱铁矿和磁铁矿,第Ⅳ阶段出现镜铁矿。

金的搬运与沉淀机制

热液体系中金的主要迁移方式是Au-S和Au-Cl络合物(Barnes,1979)。本文用Seward(1973)和Helgeson(1968)有关金络合的稳定常数,计算出牟乳金矿带成矿物理化学条件下,Au(HS) $_2^-$ 是Au在搬运至少是在进入沉淀区的主要迁移方式(图5)。

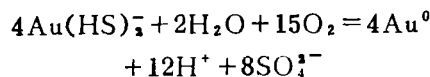
1. pH值对Au迁移的影响

pH值计算结果说明,热液体系总体为弱酸性,成矿晚期pH值增高,引起Au(HS) $_2^-$ 溶解度微增(图5)。第Ⅱ成矿阶段pH值较高,形成大量菱铁矿,但无金富集;唐家沟金矿有长石形成,反映pH值高,金矿化不好;产于大理岩残留体中的金牛山金矿,质量和规模都较差,这些都说明高pH值环境对金的富集成矿不利。

从本区金矿与绢云母化的密切关系看,强烈的绢云母化有利于金的富集成矿。在第Ⅰ、Ⅱ阶段成矿条件下,热液中硫的主要存在方式是 $H_2S^{(5)}$,形成黄铁矿($Fe^{2+} + 2H_2S = FeS_2 + H_2 + 2H^+$),第Ⅱ阶段大量黄铁矿和磁黄铁矿沉淀需要围岩消耗足够量的 H^+ ,这也说明强烈的绢云母化有利于本区金的成矿。花岗岩较变质岩的绢云母化要广泛得多,是相对有利的储矿围岩,这可能就是本区大多数金矿都产于花岗岩中的原因。

2. 氧化还原条件对金沉淀的影响

图6为200℃时Au(HS) $_2^-$ 溶解度(M)与 R 值的关系图,反映热液体系的氧化程度,其它温度的情形与图6相似。在第Ⅳ成矿阶段条件下, $\log R = 0 \sim 1.97$,此时 $\log R$ 的变化对Au(HS) $_2^-$ 溶解度影响显著, R 值的升高,即体系的氧化将引起Au(HS) $_2^-$ 的大量分解,这就是第Ⅳ成矿阶段(多金属硫化物阶段)金的富集机制。即



本阶段矿石多赋存于断裂构造的引张空间,如S形断裂的转弯和膨大部位,矿石广泛发育梳状构造,分带明显,银金矿与镜铁矿共生。这些现象在牟乳金矿带东南部较为突出,形成很多以多金属为主的金矿床(点),如金青顶、三甲、铜锡山等金矿。

3. 大量硫化物沉淀对金富集的影响

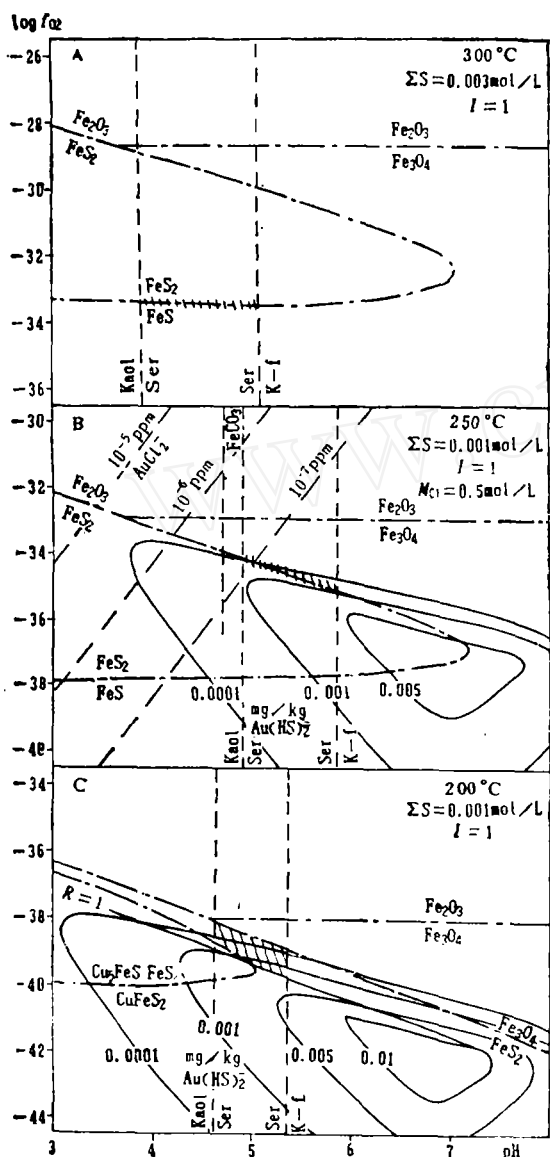


图 5 Fe—Cu—O—S 体系 $\log f_{O_2}$ —pH 相图解

A—第Ⅰ阶段；B—第Ⅱ阶段；C—第Ⅲ阶段；点划线—Fe—Cu—O—S 体系；实线— $Au(HS)_2^-$ 溶解度曲线；长虚线— $AuCl_4^-$ 溶解度；短虚线—pH 值范围；阴影区—矿石沉淀环境；Kaol—高岭石；Ser—绢云母；K—f—钾长石

第Ⅰ成矿阶段是矿带北部的主成矿阶段，形成块状磁黄铁矿黄铁矿矿石， $\log R = -8 \sim -5.7$ ，从图5和图6上看，体系R值的

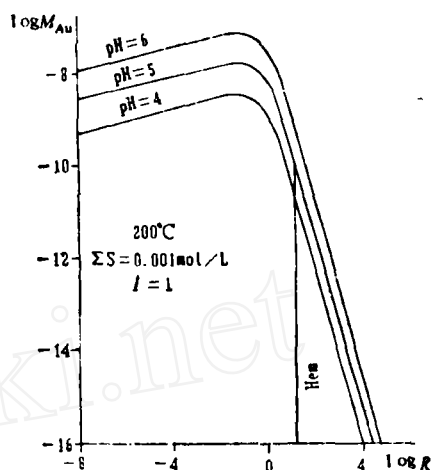
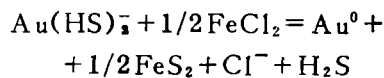


图 6 $Au(HS)_2^-$ 溶解度— $\log R$ 关系图
(溶解度单位 mol/L；Hem—镜铁矿)

变化对 $Au(HS)_2^-$ 溶解度的影响较小。第Ⅰ阶段矿物组合的显著变化是磁黄铁矿广泛交代黄铁矿，反映环境贫硫，并向更贫硫方向演化。黄铁矿单矿物成分分析发现，邓格庄、金青顶、玲珑、罗峰及三山岛等金矿床中黄铁矿S/Fe比值在第Ⅰ、Ⅱ阶段均相对较低^[10]，考虑到第Ⅱ阶段有大量硫化物形成，并出现毒砂，且附近有银金矿，因此本阶段金沉淀富集的机制是体系中硫化物沉淀消耗大量的硫时，体系没有足够的外界硫补充，引起 M_{ES} 特别是低价态硫浓度 M_{EH_2S} 下降，导致 $Au(HS)_2^-$ 分解：



在地质环境上要求体系具相对封闭的状态，如次级断裂体系，呈“多”字形、“人”字形排列的断裂系统，以及断裂的交汇部（如玲珑52#脉）^[9]等。矿石多为块状黄铁矿矿石，在矿带北部，广泛发育磁黄铁矿，以邓格庄金矿为代表。

结 论

1. 牟乳金矿带成矿物理化学条件：温

度345~150℃,热液盐度低 $\leq 3.8\text{wt}\%\text{NaCl}$,
 $\log f_{\text{O}_2} = -33.5 \sim -36.55$, $\log f_{\text{S}_2} = -10.39 \sim -12.5$; 具弱酸性。成矿热液由早阶段到晚阶段温度、盐度降低,并迅速氧化。

2. 花岗岩是本区金矿较有利的储矿围岩,找矿的前景区是花岗岩,特别是在与变质岩接触带的花岗岩一侧的北北东向断裂中。

3. 不同成矿阶段金的沉淀富集机制不同。第Ⅰ阶段金的沉淀机制是大量硫化物沉淀消耗体系中的硫,导致 $\text{Au}(\text{HS})_2^-$ 分解;第Ⅳ成矿阶段是溶液中低价态硫的大量氧化引起 $\text{Au}(\text{HS})_2^-$ 的分解。

4. 牟乳金矿带北部有利的成矿构造空间是相对封闭的断裂系统,如次级断裂、呈“多”字、“入”字形排列的断裂系统及断裂交汇处等;矿带南部是相对开放的构造空间,如主断裂、断裂转弯处、“S”形断

裂等断裂膨大部位。

成文过程中承蒙赵仑山教授指教,王田、马力教授和余大良高级工程师等审阅了全文,提出了修改意见,谨此致谢。

主要参考文献

- [1] 安家桐等,《中国金矿主要类型成矿条件文集,胶东地区》,地质出版社,1988年。
- [2] 文子中,贵金属地质,1988,第3—4期。
- [3] 田农,矿床地质,1989, vol. 8, №2.
- [4] Helgeson H. C., Am. Jour. Sci., 1969, vol. 267, p. 729—804.
- [5] Helgeson H. C. et al., Am. Jour. Sci., 1978, vol. 278A, p. 1—229.
- [6] Helgeson H. C. and Garrells, R. M., Eco. Geo., 1968, vol. 63, p. 622—635.
- [7] Ohmoto, H., Eco. Geo., 1972, vol. 67, p. 551—578.
- [8] Seward T. M., Geoch. Cosmoch. Acta, 1973, vol. 37, p. 379—399.
- [9] 孙景远,地质地球化学,1985, №1, p. 71—73.
- [10] 陈光远等,《胶东金矿成因矿物学与找矿》,重庆出版社,1989年。

Ore-forming Physicochemical Environment and Enrichment

Mechanism of the Muping-Rushan Gold Ore Belt

Zhu Xinyou

Based upon the practical physicochemical setting and the viewpoint of thermodynamics, a discussion on the metallogenic environment (including ore-forming temperature, salinity of the hydrothermal solution, sulfur and oxygen fugacity, pH value, etc.) of the Muping-Rushan gold ore belt is given in this paper. It is shown that the enrichment mechanism as well as the host structure of the gold ores are different in different metallogenic epoch. Some structure indicators for ore hunting in different section of the gold ore belt are proposed.