

海南二甲金矿成矿的热液机制探讨

杨元根

(中国科学院地球化学研究所·贵阳市)

二甲金矿是一个与戈枕断裂带和热液活动密切相关的金矿。本文研究了金的不同成矿阶段温度、压力以及其他物理化学参数的变化规律,从氢、氧同位素及黄铁矿中微量元素特征,结合地质特征,认识到成矿热液主要来自岩浆水与大气降水地下水的混合水。另外,从物理化学计算和矿床的地质特征,探讨了金在热液中的迁移形式及金沉淀成矿的模式。

关键词:二甲金矿;成矿热液;包裹体

矿床特征

二甲金矿位于海南省东方县境内,东西向昌江—琼海和尖峰—吊罗深大断裂之间,戈枕断裂和东西向二甲断裂的复合部位。矿区出露的地层主要为元古界抱板群和奥陶—志留系南碧沟群。抱板群分布于矿区中、北部,出露范围广,岩性为中浅变质的角闪片岩、斜长角闪片岩、石英云母片岩、变粒岩、千枚岩等,由于遭受混合岩化作用,大部分形成眼球状、条纹状混合岩、混合片麻岩等。由于戈枕断裂带的韧性剪切作用,这些混合岩形成了糜棱岩等构造岩,为二甲金矿体的直接围岩,并普遍发生硅化、黄铁矿化、绿泥石化、绢云母化;毒砂化、碳酸盐化及少量萤石化等围岩蚀变。

矿区构造,褶皱以居便岭—乌鸦岭倒转背斜及其相邻的次级向斜为主,断裂构造主要有戈枕断裂带、路兹岭断裂以及二甲断裂等,其中与成矿有密切关系的是戈枕断裂带。

矿区岩浆活动比较频繁。主要有大田岩体,岩性为混合花岗岩,另外,矿区还出露闪长玢岩、煌斑岩、花岗斑岩、花岗伟晶岩

等岩脉,其中以闪长玢岩与成矿作用关系密切,从脉岩的产状、蚀变关系等,可以得出脉岩与构造、矿化的先后时间次序为:

花岗伟晶岩—戈枕断裂活动—闪长玢岩—花岗斑岩

└成矿作用时期┘

金矿体主要分布于戈枕断裂带西北侧抱板群的混合岩化带与混合岩化片岩带的接触部位及其内侧,矿石包括糜棱岩型、硅化岩型及石英脉型等三类。据野外地质观察和室内光、薄片鉴定,矿区成矿阶段大致可分为石英—黄铁矿—毒砂阶段、多金属硫化物石英脉阶段、方解石—石英脉阶段,以及表生阶段等。矿石矿物有自然金、黄铁矿、毒砂,并见少量的方铅矿、闪锌矿、黄铜矿、钛铁矿、锐钛矿、白钨矿等;脉石矿物有石英、绢云母、绿泥石、方解石、绿帘石、重晶石及少量副矿物锆石、磷灰石、石榴石等。矿化程度与热液蚀变有密切关系,其中以硅化、毒砂化、黄铁矿化与矿化关系最为密切,它们的蚀变作用越强,金矿化越好。

成矿溶液的物理化学条件

根据矿化石英脉中包裹体的均一温度测

本文 1992 年 3 月收到, 1992 年 7 月改回。

• 7 •

定结果(图1),从所获直方图上可明显看出有3个峰值,分别为190~200℃、240~250℃、300~310℃,而且测温的数据集中在170~270℃范围内,由此对应于3个成矿阶段的温度,分别为300~310℃、240~250℃、190~200℃范围内。

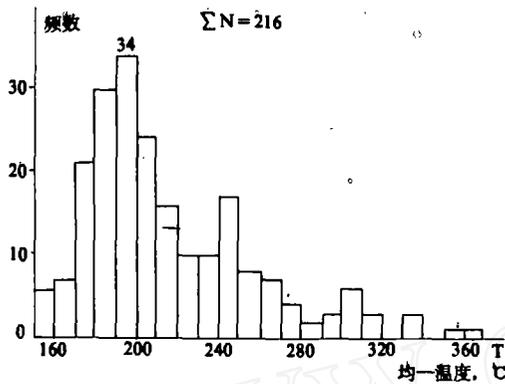


图1 矿化石英脉包裹体测温直方图

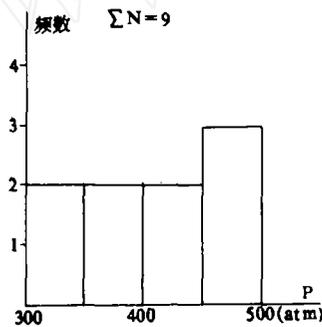


图2 CO₂包裹体测压直方图

据矿化石英脉中CO₂包裹体测定成矿溶液的压力,采用何知礼(1982)介绍的CO₂密度法,测定的结果(图2)可以反映出,成矿流体的压力集中在450~500atm范围内。用冷冻法测定包裹体的盐度,其初熔温度从-20~-39℃,最大峰值集中在-21~-22℃范围内。另据包裹体成分分析所得的离子组合顺序反映了阳离子以Na⁺、K⁺、Ca²⁺为主,推测成矿流体的体系可能为NaCl—KCl—H₂O体系。再据所测包裹体的冰点峰值集中在-4~-6℃范围内(图3),从而推断成矿流体的盐度大致为6.4~

9.3wt% NaCl。从温度—盐度—密度图解上,求得主要成矿阶段成矿溶液的密度值为0.84~0.87g/cm³,平均为0.855g/cm³;由包裹体溶液中直接测定的pH值在7.13~9.28范围内,这些参数反映了成矿介质是一种中低盐度、高密度、中—弱碱性的热水溶液,能携带丰富的成矿物质。

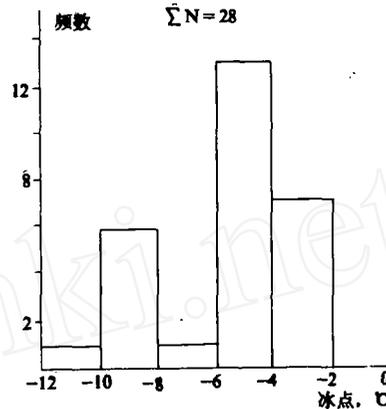
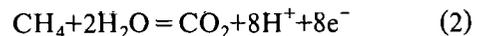
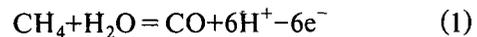


图3 包裹体盐度测定直方图

其他物理化学参数,分别采用包裹体成分分析资料,进行物理化学计算求得。

对于Eh值,基于以下化学反应式:



则

$$\text{Eh}_1 = E_1^0 + 3.3 \times 10^{-5} T \left(\lg \frac{f_{\text{CO}}}{f_{\text{CH}_4}} - \lg f_{\text{H}_2\text{O}} - 6\text{pH} \right)$$

$$\text{Eh}_2 = E_2^0 + 2.48 \times 10^{-5} T \left(\lg \frac{f_{\text{CO}_2}}{f_{\text{CH}_4}} - 2\lg f_{\text{H}_2\text{O}} - 8\text{pH} \right)$$

对于有CO参加反应的组分中,则

$$\text{Eh} = \frac{1}{2} (\text{Eh}_1 + \text{Eh}_2)$$

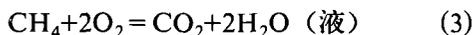
对于没有CO参加反应的组分中,则

$$\text{Eh} = \text{Eh}_2$$

对于逸度,有以下的计算公式:

$$f_i = P_i \cdot \gamma_i = P \cdot Z_i \cdot \gamma_i$$

式中 P 为成矿总压力; Z_i 为某气体组分的摩尔分数; γ_i 为其逸度系数。由此可分别计算 f_{CO_2} 、 f_{CO} 、 f_{CH_4} 、 f_{CH_2} 之值。对于氧气, 通常采用的反应式为:



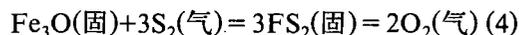
其中水为液态水, 则有

$$\lg f_{\text{O}_2} = \frac{1}{2} \left[\lg \frac{f_{\text{CO}_2}}{f_{\text{CH}_4}} + \frac{\Delta G_{T,3}}{2.303RT} \right]$$

可简化为

$$\lg f_{\text{O}_2} = \frac{1}{2} \left[\lg \frac{Z_{\text{CO}_2}}{Z_{\text{CH}_4}} + \frac{\Delta G_{T,3}}{2.303RT} \right]$$

对于硫逸度则采用下列反应式



设固相活度为 1, 则

$$\lg f_{\text{S}_2} = \frac{2}{3} \lg f_{\text{O}_2} + \frac{\Delta G_{T,4}}{3 \times 2.303RT}$$

为了计算方便, 取成矿压力为 500bar, 各种计算结果列于附表。从中可以看出, 不同

矿物包裹体物理化学参数计算结果 ($P=500\text{bar}$)

| 样号 | 成矿阶段 | 矿物 | T_K | 盐度 wt% NaCl | 密度 ρ | pH | Eh | $\lg f_{\text{CO}_2}$ | $\lg f_{\text{CO}}$ | $\lg f_{\text{H}_2}$ | $\lg f_{\text{CH}_4}$ | $\lg f_{\text{O}_2}$ | $\lg f_{\text{S}_2}$ |
|---------|-----------|-----|-------|----------------|--------------|------|-------|-----------------------|---------------------|----------------------|-----------------------|----------------------|----------------------|
| V17-9-6 | 石英—黄铁矿—毒砂 | 石英 | 573 | | | 8.40 | -1.07 | 0.41 | -0.36 | -0.05 | -0.77 | -33.71 | -11.06 |
| Q9-1 | 多金属硫化物石英脉 | 石英 | 523 | 6.4 | 0.84 | 8.88 | -0.89 | 1.05 | -0.24 | -0.47 | 0.23 | -37.78 | -13.19 |
| Q4 | | 石英 | 523 | ∫ | ∫ | 8.01 | -0.79 | 1.08 | -0.55 | -0.64 | -0.64 | -37.33 | -12.89 |
| Q3-1 | | 石英 | 523 | 9.3 | 0.87 | 7.13 | -0.71 | 0.97 | -0.51 | -1 | -0.16 | -37.60 | -13.09 |
| CC1 | 方解石—石英脉 | 方解石 | 473 | | | 9.22 | -1.06 | 0.31 | | -0.48 | -1 | -42.23 | -15.38 |
| CC2 | | 方解石 | 473 | | | 9.28 | -1.09 | 0.64 | | 0.013 | -0.80 | -42.19 | -15.35 |

注: pH 值和包裹体成分由中南工业大学学习培良测定。

成矿阶段成矿溶液物理化学参数的变化规律。从成矿的早期到晚期阶段, 热液为中性到弱碱性, Eh 值、 f_{CO_2} 、 f_{CH_4} 值开始较低, 然后升高, 到晚阶段又降低; 而 pH 值、 f_{CO} 、 f_{H_2} 与其变化规律相反; f_{O_2} 、 f_{S_2} 值从成矿早阶段到晚阶段逐渐减小。这些变化在金成矿过程中, 则表现为 f_{CO_2} 、 f_{CH_4} 、Eh 值的升高, f_{CO} 、 f_{H_2} 的降低有利于金络合物分解及伴生元素的沉淀, Au 及伴生元素不断析出、富集; 到晚阶段, 金络合物分解完毕, f_{CO_2} 、 f_{CH_4} 、Eh 又有所降低, f_{CO} 、 f_{H_2} 有所回升, 表明较氧化的环境有利于金的络合物分解析出 Au。硫逸度的降低可能是由于成矿过程中硫化物(如黄铁矿、毒砂)不断析出而引起的。

成矿热液的来源

二甲金矿位于戈枕断裂带中, 断裂带的

活动对金的成矿过程有着重要影响。据不同成矿阶段中石英包裹体气相成分分析结果表明, 从成矿的早—中—晚阶段, 气相组分的总浓度从低—高—低变化, Haymov 认为气相组分的浓度与地质构造的相对“开放”程度有关, 气相组分的浓度越小, 该断裂的开放性就越大; 对照本矿区, 反映了不同的成矿阶段, 构造体系活动的相对开放—封闭—开放的变化过程。热液在这样的构造体系中活动, 势必会导致不同来源流体的混合, 从而使成矿热液的来源具复杂性。

笔者用金矿石中的石英, 在 MAT-251 质谱上测定了其包裹体水的氢、氧同位素值, 并投影在 $\delta D - \delta^{18}O$ 图解上 (图 4)。从中看出投影点均集中在大气降水线及岩浆水(变质水)区域之间, 表明成矿溶液是多来源的。结合本矿区的地质特征, 成矿的热液体系包括大气降水成因的地下水以及岩浆热液, 是一个多源水的混合体系。

同样, 矿物包裹体成分的变化也反映了

成矿流体来源的差异性。据包裹体成分分

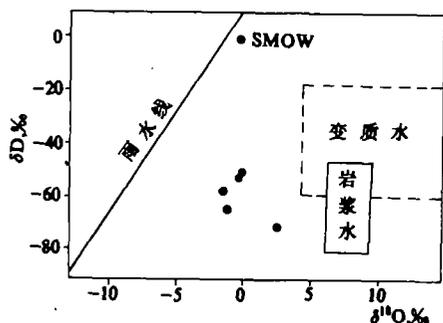


图4 矿液 $\delta D-\delta^{18}O$ 的相关图解

析的数据, 计算包裹体成分的 Na/K 、 $K/(Ca+Mg)$ 原子比值, 然后投影于经验图解中, 即可见出样品的投影点除分布在花岗岩及伟晶岩区范围内, 还有分布在两个经验投影区域之间; 表明成矿热液既有岩浆热液的参加, 还有部分大气降水成因的地下水的参与。同样在 $K-Na-(Ca+Mg)$ 的三角图解 (图5) 上, 投影点比较分散, 也反映了多种成因热液的混合作用。

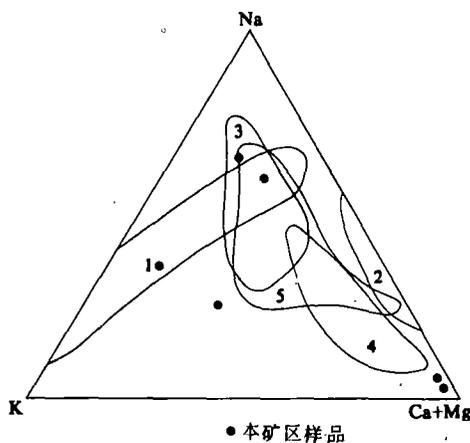


图5 中国金矿包裹体成分的 $Na-K-(Ca+Mg)$ 三角图解

1-与花岗岩有关的石英脉型; 2-卡林型; 3-层控型; 4-斑岩型; 5-变质热液型; \bullet 为本矿区样品
(据卢焕章, 1988)

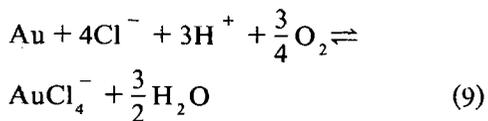
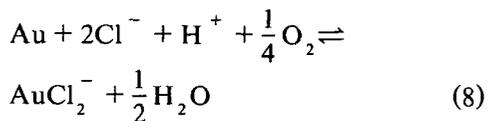
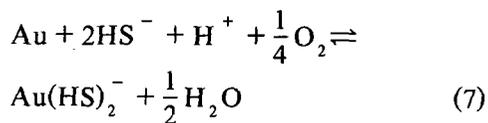
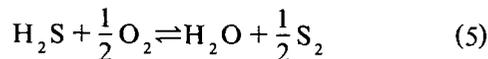
矿区产出有丰富的热液矿物黄铁矿。黄铁矿中微量元素变化信息也可反映出不同的成矿热液来源。笔者将矿区黄铁矿样品中微

量元素 Co、Ni、As 的含量投影到 Co—Ni—As 图解上, 结果投影点均集中在黄铁矿的多成因区, 这也反映了成矿热液是多来源的。

综合以上分析, 可以认为: 二甲矿区成矿热液主要是岩浆热液与大气降水源的地下水的混合热液。

成矿热液中金的迁移与沉淀

许多学者的研究表明, 在热液体系中金能以多种络合物形式进行迁移, 但在不同的物理化学条件下, 金的络合物迁移形式是各不相同的; 从二甲矿区成矿热液的物理化学参数中可看出, 热液的 pH 值为中—弱碱性, Eh 值反映了热液体系处于还原条件下, f_{O_2} 值也较低, 而且热液矿物以黄铁矿、毒砂等硫化物为主, 这些均反映了矿区金最可能的热液迁移形式为 $Au(HS)_2^-$ 络合物; 热力学的计算也可说明这一点。为了计算方便, 取矿区的成矿温度为 $250^\circ C$ (即 $523K$), 压力为 $500atm$, $pH=8$, $lgf_{O_2}=-38$, $lgf_{S_2}=-13$, 离子强度 $I=1$, 氯离子的有效浓度, 据包裹体成分测定值为 3×10^{-6} , 即其摩尔浓度为 $8.5 \times 10^{-5} mol/kg_{水}$, 由以下反应式:



求得(摩尔浓度值):

$$m_{\text{Au(HS)}_2^-} = \frac{K_7 \cdot K_6^2 \cdot f_{\text{S}_2}}{K_5^2 \cdot f_{\text{O}_2}^{3/4} \cdot \alpha_{\text{H}^+}}$$

$$m_{\text{AuCl}_2^-} = K_8 \cdot v_{\text{Cl}^-}^2 \cdot m_{\text{Cl}^-}^2 \cdot \alpha_{\text{H}^+} \cdot f_{\text{O}_2}^{1/4} \cdot \frac{1}{v_{\text{AuCl}_2^-}}$$

$$m_{\text{AuCl}_4^-} = K_9 \cdot v_{\text{Cl}^-}^4 \cdot m_{\text{Cl}^-}^4 \cdot \alpha_{\text{H}^+}^3 \cdot f_{\text{O}_2}^{3/4} \cdot \frac{1}{v_{\text{AuCl}_4^-}}$$

式中 α 为活度, γ 为各离子的活度系数, 并结合有关的物理化学参数, 可以求出各种金络合物在热液中的摩尔浓度值, 计算结果为:

$$m_{\text{AuCl}_2^-} = 1.16 \times 10^{-21} \text{ mol}$$

$$m_{\text{AuCl}_4^-} = 1.08 \times 10^{-56} \text{ mol}$$

$$m_{\text{Au(HS)}_2^-} = 1.37 \times 10^{-10} \text{ mol}$$

可见, $m_{\text{Au(HS)}_2^-} \gg m_{\text{AuCl}_2^-} \gg m_{\text{AuCl}_4^-}$, 这表明热液中金迁移最可能的形式为 Au(HS)_2^- 络合物。另外, 据包裹体成分分析数据中可发现有较高含量的有机物 (CH_4 、 C_2H_6 等), 因此, 对矿区金的有机络合物迁移的可能性有待进一步研究。

金络合物解体、金的沉淀也是比较复杂的问题, 许多学者对此进行过详细的研究, 提出了许多金的有效沉淀机制。对于二甲金矿而言, 金大部分呈分散状态与细分散状硫化物伴生, 部分产在裂隙带内之石英脉中,

而且矿区未见破碎角砾岩带, 矿物包裹体以气液包裹体为主, 而且气相占的比例较小 ($< 50\%$), 未见任何沸腾包裹体群, 由此可见, 减压沸腾的沉淀机制不适合本矿区。据包裹体成分资料及其计算结果表明, 各成矿阶段的 Eh 和 pH 值的变化不太大, 故金络合物的解体与 pH、Eh 值的关系不很密切。而据前面的研究, 矿液水为岩浆水与大气降水的混合水, 所以金硫络合物解体, 金成矿的最可能模式是大气降水下渗到正在冷却的岩体, 与岩浆热液混合, 携带成矿物质, 这种混合热液在上升过程中与围岩地层发生交代反应, 从围岩中淋取成矿物质, 并发生一系列的蚀变反应, 在断裂带作用的晚期, 由于温度、压力的下降, 以及围岩中 Fe 等元素的作用下, 金硫络合物解体, 释放出金, 并形成黄铁矿、毒砂等硫化物, 使 f_{S_2} 不断降低, 这种成矿物质充填于裂隙中则可形成石英脉型金矿。

这项研究是在涂光炽先生、吴学益研究员的指导下完成的, 同时得到海南地矿局有关同志的协助, 谨此致谢。

参考文献

- [1] 何知礼, 《包体矿物学》, 地质出版社, 1982 年。
- [2] 林传仙等, 《矿物及有关化合物热力学数据手册》, 科学出版社, 1985 年。
- [3] 徐文忻等, 中国有色金属工业总公司矿产地质研究院学报, 1988 年第 1 期。
- [4] Г.Б.Наймоу等 (杨国清译), 地质地球化学, 1988 年第 8 期。

On the Hydrothermal Metallogenetic Mechanism of the Erjia Gold Deposit, Hainan

Yang Yuanggen

The Erjia gold deposit is located in Dongfang county, Hainan province. The ore-forming process of this deposit is closely related to the Gezhen fracture zone and hydrothermal activity. The variation regularities of temperature, pressure and some other physico-chemical parameters in different ore-forming stages of the gold mineralization were investigated. Based upon the characteristics of H-O isotopes, and trace elements in pyrite, together with local-geological features, it is recognized that the metallogenetic hydrothermal solution was mainly derived from a mixture of magmatic and meteoritic waters. In this paper, the metallogenetic mechanism of the deposit, including the migration-precipitation of the gold in the hydrothermal fluid, is discussed.