

玲珑金矿床成矿流体的物理化学

徐 九 华

(北京科技大学地质系, 北京)

摘 要: 玲珑金矿床为胶东著名的含金石英脉型矿床。作者详细研究了与金矿化密切相关的脉石英流体包体特征及其均一温度、爆裂温度、气液相成分。运用热力学分析和数学地质方法, 计算了成矿流体盐度、密度、压力, 以及成矿环境的 E_h 和 pH 等物理化学参数。为矿床成因研究提供了众多的实际资料。

主题词: 玲珑金矿 流体包裹体 成矿物化条件

1 矿床地质特征

1.1 概况 玲珑金矿床位于胶辽地块胶东隆起内的招平断裂西侧。区域基底地层为上太古界胶东群, 下元古界粉子山群和上元古界震旦系蓬莱群。胶东群主要由黑云片岩、黑云片麻岩、斜长角闪岩和黑云变粒岩组成, 混合岩化强烈。粉子山群和蓬莱群为中、浅变质岩。

矿区内出露玲珑花岗岩。据岩石学、岩石化学、同位素地球化学及野外地质特点, 玲珑岩体为胶东群受混合花岗岩交代及部分选择重熔的产物。早期花岗岩的形成, 推断在吕梁期, 中生代受到强烈的花岗岩交代改造 (铷锶内部等时线年龄为 $(125 \pm 4.6) \times 10^6 \text{ a}$)^[1]。

矿区内断裂发育, 主要有: 破头青断裂 (F_1), 出露于矿区南东边缘, 产状大致为 $NE 60^\circ \sim 75^\circ / 45^\circ SE$; 玲珑断裂 (F_2) 斜穿矿区中部, 走向 $NE 25^\circ \sim 28^\circ$, 倾向不定, 倾角陡, 其南端与 F_1 会合; 十几条北东东向压扭性断裂及其派生断裂, 如 108 号、52 号、55 号、51 号脉^①等, 控制了几百条含金石英脉的分布 (图 1)。

1.2 矿体特征 按矿石自然类型, 工业矿体可分为两类五种: 石英脉型, 包括含金石英脉、含金黄铁矿石英脉和含金多金属硫化物石英脉; 蚀变岩型, 包括含金黄铁绢英岩和含金黄铁绢英岩化花岗岩。

石英脉型矿体多呈透镜状、豆荚状沿断裂走向和倾向呈雁行排列。矿区最大主矿脉 V. 108 即以该类矿体为主。蚀变岩型矿体可分布在石英脉的两侧, 也可单独出现, 如 V. 52 有不少地段完全由黄铁绢英岩和蚀变花岗岩组成矿体。该矿体也沿主断裂走向呈不规则扁豆状, 较连续地分布。一般地, F_2 西侧以石英脉型矿化为主, 如 V. 108、V. 55 等; F_2 东侧蚀变岩型较多, 如 V. 52、V. 10 等。

1.3 围岩蚀变 断裂两侧围岩 (主要是玲珑花岗岩) 在热液作用下发生强烈的蚀变。主要蚀

徐九华, 男, 41 岁, 副教授, 矿床学。邮政编码: 100083

① 此处表示断裂, 后文用 V. 108、V. 52 等表示矿脉

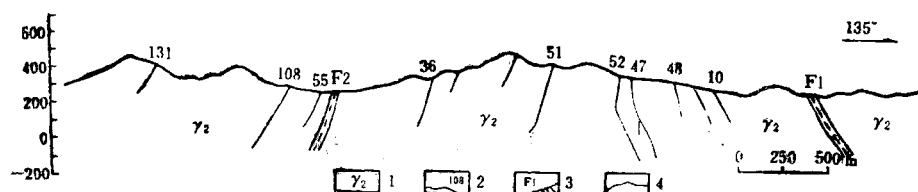


图1 玲珑金矿地质剖面图

1—玲珑混合花岗岩; 2—矿脉及编号; 3—主断裂及编号; 4—地形线

Fig. 1. Schematic geological section of the Linglong gold deposit.

1—Linglong migmatitic granite; 2—Ore vein and its serial number; 3—Major fault and its serial number; 4—Surface relief.

变类型有:

绢云母化 发育普遍, 贯穿整个成矿过程。绢云母大量交代更长石、钾微斜长石。

硅化 普遍发育于整个热液成矿期。早期硅化表现为中-细粒石英集合体交代原岩中更长石和微斜长石, 与绢云母化一起形成黄铁绢英岩。晚期硅化以形成大小不等的石英细脉-网脉为特征, 硅化强烈时形成交代成因的石英脉。

黄铁矿化 与上述两种蚀变伴生, 早期以稀疏浸染状分布于蚀变岩石中, 晚期以黄铁矿细脉-网脉充填围岩裂隙。

其他蚀变还有钾化、绿泥石化、碳酸盐化等。蚀变强弱在不同地段各异。

1.4 矿物共生组合及成矿阶段

根据野外观察和矿相研究, 热液成矿期可划分为四个阶段(表1):

I. 黄铁矿-石英阶段 形成乳白-灰白色石英(Q_1)及稀疏浸染状黄铁矿(Py_1), 构成了石英脉主体, 并使围岩受到强烈硅化。该阶段金矿化普遍, 但不富集。

II. 黄铁矿阶段 形成致密块状或斑杂状黄铁矿(Py_2), 在石英脉主体内及其边缘呈透镜体或条带分布。 Py_2 常受挤压碎裂, 裂纹发育, 镜下常见被闪锌矿、方铅矿、黄铜矿和磁黄铁矿溶蚀交代或充填。该阶段金矿化强烈, 构成有意义的工业矿体。自然金和银金矿常以包含金或裂隙金赋存于黄铁矿中。此外, 还有少量石英(Q_2)形成, 一般为烟灰色。

III. 多金属硫化物阶段 形成大量单硫化物, 生成顺序大致为磁黄铁矿→黄铜矿、闪锌矿→方铅矿。磁黄铁矿局部呈团块状产出, 交代 Py_2 , 或充填石英中微裂隙, 在V.108深部较常见。黄铜矿常产在石英或黄铁矿(Py_2)内微裂隙中, 或呈乳滴状产于闪锌矿中。方铅矿为较晚形成的矿物, 大量交代早先形成的硫化物。该阶段还偶可见到黝铜矿、斑铜矿。金矿化强烈, 但不普遍。

IV. 碳酸盐阶段 晶出以方解石为主的碳酸盐矿物, 大量交代硫化物和石英。此阶段还形成一些胶状黄铁矿。金矿化弱。

上述各阶段并非同一地段都发育, 除I阶段外, 其余各阶段均不同程度发育在断裂内的不同地段。如V.108, III阶段主要发育于中深部。

2 流体包裹体研究

2.1 研究方法

采集了100余件石英脉样品, 开展了以石英为主的流体包裹体研究。均一法测温是在莱

表 1 玲珑金矿床一些主矿脉的石英流体包体特征

Table 1. Data of fluid inclusions in quartz from some major ore veins in the Linglong gold deposit

矿脉	样号	矿化阶段	采集地点	包体类型大小 (μm)	液相充填度 (%)	均一温度 ($^{\circ}\text{C}$)		爆裂温度 t_D ($^{\circ}\text{C}$)
						t_H^*	t_H	
V. 168	230-3	I	230 米 FC 3	L + V, <5	86(7)	220	240~300	290
	230-19	II	230 米 FC 19	L + V, <10	85(8)	240	290~350 (8)	304
	230-35 F	II	230 米 FC 35	L + V, <10	76(11)		295, 335	300
	220-10 C	I	220 米 FC 10	L + V, <10	92(9)		280~335 (9)	352
	220-6	I	220 米 FC 6	L + V, <7	79(7)	280	280, 340	380
	300-8	II	300 米 FC 8	L + V, <7	74(4)	300	250~280	322
	300-7	II	300 米 FC 7	L + V, <5	85(5)	230	285	332
	380-20	I	380 米 FC 20	L + V, <10	75(5)	290	285~310 (9)	272
	420-21	I	420 米 FC 21	L + V, <10	85(15)	225	205~300 (15)	268
	420-13	I	420 米 FC 13	L + V, <10	83(3)	235	265, 305	276
	190-3	I	190 米 K 639 线	L + V, <8			320~370 (5)	
	190-4	II	190 米 K 637 线	L + V, <10	77.5(8)		290~450 (8)	
V. 51	51-5	I	262 米 153 线	L + V, <8			278~322 (11)	298
	51-7	I	262 米 122 线	L + V, <5			272~290 (6)	310
	51-10	I	262 米 131 线	L + V, <5			305, 305	294
	51-DB 2	II	玲珑背	L + V, <6			313~332 (3)	300
	51-16	II	262 米 146 线	L + V, L + Lco ₂ + V, <8			288~369 (16)	308
	51-19	I	220 米 157 线	L + V, L + Lco ₂ + V, <8			312, 355	294
V. 9	9-51.10	I	9 号脉 51 线	L + V, <8	65		270~340 (7)	
无矿 石英脉	96-95		F ₁ 南地表	L + V, <10	80(16)		180~230 (11)	308
	96-96		同上	L + V, <10	86(9)		245~260 (4)	308
V. 52	52-2061	I	大开头 206 米	<3				313
	52-2062	I	大开头 206 米	<3				310
	52-2551	I	大开头 255 米	<3				308
V. 10	10-2061	I	大开头 206 米	<3				327

- 说明: ① L + V 指气液两相包体, L + V + Lco₂ 指含 CO₂ 液态的三相包体;
 ② t_H^* 为由列姆列英的 NaCl-H₂O 体系 $F-t_H$ 图^[2] 获得的均一温度;
 ③ 气液包体多均一为液相, 少量以临界状态均匀化;
 ④ 部分样品包体太小 ($\leq 3 \mu$), 未做均一法测温, 爆裂法样品未全列出。

兹偏光显微镜 (Orthoplan-POL 型) 和 XYD 加热台上进行的。热台用蔗糖 ($t_m=185\sim 186^{\circ}\text{C}$) 和硝酸钾 ($t_m=334^{\circ}\text{C}$) 等进行标定。加热速率 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。为获得更多的温度数据, 用列姆列英关于 NaCl 溶液的 $F-t_H$ 图解^[2] 求得均一温度 t_H^* 。爆裂温度在 PD-1 型自动爆裂仪上获得。爆裂温度-频次曲线由 X-Y 函数记录仪记录, 由主爆裂峰前沿的拐点确定 t_D 。

包体气相成分 H₂O、CO₂、CH₄、H₂ 用 ST-04 型微量水色谱仪测定。样品预热至 100°C , 恒温 10 分钟后驱除样品表面吸附气体和次生包体产生的气体, 热爆裂终止温度均取 400°C 。液相成分分析由原北京钢铁学院化学中心实验室和原冶金部北京矿产地质研究所分别测定。成分分析样品均为经处理后的 40~80 目石英。

表 2 玲珑金矿床一些主矿脉的石英流体包裹体成分特征表
Table 2. Compositional characteristics of fluid inclusions in quartz from some major ore veins in the Linglong gold deposit

矿脉	样号	矿化阶段	采样地点	气相成分 (克分子数比值)①			液相成分 (mol/l)							盐度③ (wt%)	
				CO ₂ /H ₂ O	CH ₄ /H ₂ O	H ₂ /H ₂ O	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	F ⁻	SO ₄ ²⁻		
V.108②	230-3	I	230 m中段	0.029	未测	未测	0.0036	0.30	0.31	0.13	0.070	0.55			4.5
	230-9	I		0.056	未测	未测		0.23	0.20	0.19	0.426	0.81	未测	8.5	
	230-19	II		0.055	0.00012	0.0017		0.25	0.18	0.10	0.070	1.2		4.5	
	220-18	I	220 m中段	0.061	0.00067	0.0036		0.30	0.31	0.13	0.070	0.55		6.2	
	220-16	I		0.059	未测	未测		0.46	0.24	0.15	0.12	0.27		6.8	
	220-10 s	II		0.041	未测	未测		0.33	0.07	0.10	0.06	<0.24	未测	3.9	
	220-1	I		0.098	未测	未测		0.37	0.38	0.16	0.10	0.44		7.6	
	300-14 b	I	300 m中段	0.042	未测	未测		0.71	0.25	0.16	0.032	<0.38		8.2	
	300-6	II		0.046	未测	未测		0.28	0.25	0.14	0.014	0.43		5.5	
	300-4	I		0.043				0.25	0.93	0.037	0.13	0.56	未测	10.0	
	300-7	II		0.032				0.21	0.34	0.14	0.26	0.48		7.0	
	340-18	II	340 m中段	0.043	未测	未测		0.27	0.10	0.14	0.014	0.56		5.0	
	340-12	I		0.047				0.14	0.086	0.15	0.56	0.27		7.6	
	340-25 c	I		0.042				0.26	0.065	0.12	0.060	0.28		3.5	
	340-25 d	I		0.027	未测	未测		0.28	0.14	0.13	0.008	0.47	未测	4.0	
	340-25 e	I		0.052				0.25	0.13	0.12	0.004	0.40		3.9	
	340-25 f	I		0.032				0.23	0.18	0.14	0.014	0.51		4.5	
	340-5	I		0.032				0.18	0.42	0.14	0.014	0.60		6.3	
	380-22	I	380 m中段	0.049	未测	未测		0.21	0.30	0.11	0.032	0.39		5.1	
	380-20	I		0.034				0.48	0.30	0.13	0.079	<0.3		6.8	
	380-16	I		0.033	未测	未测		0.22	0.068	0.083	0.008	0.38	未测	3.4	
	380-19	I		0.012				0.49	0.16	0.018	0.018	<0.20		4.5	
	380-33	I		0.036				0.23	0.09	0.01	0.01	0.49		2.3	
	420-21	I	420 m中段	0.030	未测	未测		0.31	0.27	0.019	0.066	0.88		4.3	
	420-16	I		0.064	未测	未测		0.38	0.55	0.11	0.12	<0.26	未测	<8.6	
	420-13	I		0.051				0.31	0.071	0.13	0.013	0.12		4.9	

续表 2

矿脉	样号	矿化阶段	采样地点	气相成分(克分子数比值)①			液相成分(mol/L)						盐度③ (wt%)	
				CO ₂ /H ₂ O	CH ₄ /H ₂ O	H ₂ /H ₂ O	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	F ⁻		SO ₄ ²⁻
V. 108②	190-1	I	190 m中段	0.081	0.00037	0.0046	0.39	0.16	0.061	0.017	0.52	0.12	0.029	4.4
	190-2	I		0.060	0.00023	0.0026								
	190-3	I		0.070	0.00037	0.0021								
	190-4	II		0.156	—	0.0055								
	190-5	I		0.067	0.00041	0.0027								
V. 51	51-1	II	262 m中段	0.16	0.0027	0.0011	0.46	0.15	0.32	0.20	0.56	0.36	0.35	8.1
	51-2	I		0.084	0.00036	0.0010								
	51-5	I		0.053	0.00025	0.00076								
	51-7	I		0.060	0.0012	0.001								
	51-10	I		0.052	0.0004	0.00086								
	51-13	III		0.089	0.00025	0.00078								
	51-16	II		0.11	0.00042	0.0013								
	51-19	I		0.090	0.00081	0.00066								
	51-23	I		0.134	0.0026	0.0023								
	51-DB 1	I		0.036	0.00017	0.00069								
	51-DB 2	II		0.17	0.00052	0.0014								
V. 52	52-2061	I	大开头 m206	0.056	未测	未测	0.42	0.18	—	0.56	0.35	—	—	3.7
	52-2062	I		0.074										
V. 10	10-2061	I	大开头 m206	0.043	未测	未测	0.31	0.34	—	0.36	0.46	—	—	
V. 9	9-51.10	I	九曲 9 号脉				0.33	0.13	0.042	0.058	0.34	0.035	0.16	3.6
	9-51.12	I					0.17	0.074	0.032	0.011	0.17	0.035	0.034	2.0

注: ① 气相成分由作者测试; ② V. 108 (除样号 190-2, 190-5), V. 52 和 V. 10 的液相成分由北京钢铁学院中心化学实验室文德芬老师测试, V. 51、V. 9 和 V. 108 的液相成分由有色总公司北京矿产地质研究所测试; ③ 盐度根据样品中阳离子总重量折合成 NaCl 的总重量, 再结合水的重量计算获得 (见正文)

2.2 包裹体特征及均一温度

玲珑金矿床脉石英中的流体包裹体多为气液两相包体,液相充填度一般为70%~90%包体细小而密集,一般小于3 μm ,部分可达5~8 μm ,大于10 μm 者甚少见。形状较规则,多为椭圆状或似卵状,分布多局限与同一晶体内。气液包体均属原生成因。在室温较低时,可见含 CO_2 液态的三相包体。未见含 NaCl 等子晶的多相包体。

在加热过程中,大部分气液包体的气泡缩小,最后均一为液相。部分包体可能捕获自超临界流体,因这些包体在加热过程相变甚微,最后相界逐渐模糊均一。临界包体的均一又分两种情况,一种是 $t_H < 374^\circ\text{C}$,可能是 CO_2 含量较高所致;另一种为 $t_H > 374^\circ\text{C}$,是由于溶液盐度较高所致。因为 CO_2 增加导致水溶液临界温度降低,而盐度增加则升高盐水溶液的临界点。

表2的数据表明,玲珑金矿床的成矿温度具有以下特点:

(1) 均一温度范围较宽,从200~370 $^\circ\text{C}$ 间变化,个别临界包体(盐度较大)可达450 $^\circ\text{C}$ 。图解的均一温度 t_H 略低于这个范围,而爆裂温度则略高于这个范围,变化于200~390 $^\circ\text{C}$ (据95个样品统计,表2中未都列出)。

(2) 成矿阶段I和II的温度无明显变化,如V.108 I阶段的均一温度为205~370 $^\circ\text{C}$, II阶段为250~350 $^\circ\text{C}$ (临界包体除外)。此外,成矿阶段III的温度可由爆裂温度大致估计,方铅矿为270 $^\circ\text{C}$,磁黄铁矿为260 $^\circ\text{C}$ 。这些事实可能与构造-热液活动的脉动性有关。

2.3 包裹体成分特点

表2列出了玲珑金矿床脉石英的包裹体气液相成分特征,主要有以下几点:

(1) CO_2 含量较高, $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ (克分子数比值) I阶段为0.012~0.134, II阶段为

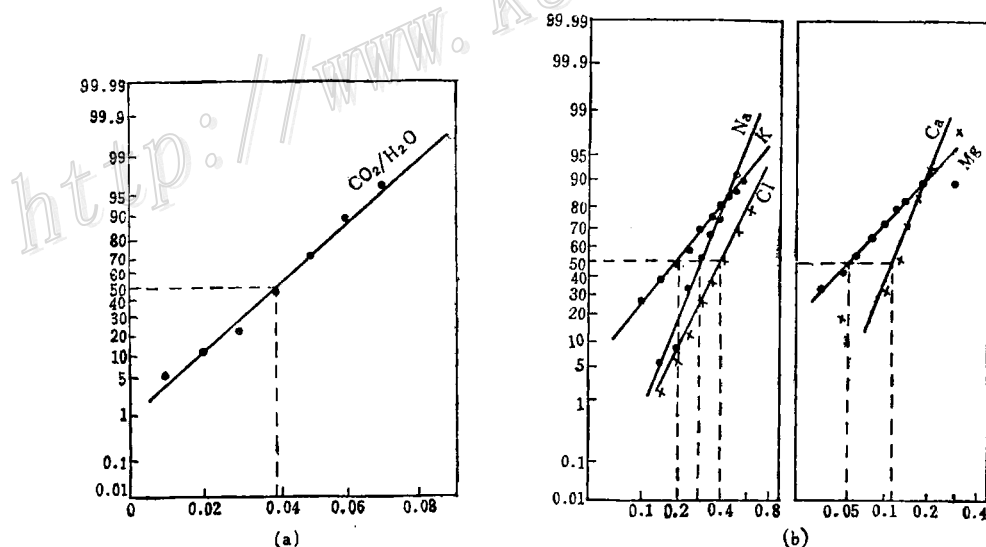


图2 V.108 石英包裹体成分概率图

(a) $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ (克分子数比值)算术概率图;(b)液相成分(mol/l)对数概率图

Fig. 2. Probability diagram of fluid inclusion composition of quartz from Vein

No. 108.

(a)—Arithmetic probability diagram of $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ (molar ratio); (b)—Logarithmic probability diagram of liquid phase components(mol/l).

0.032~0.17, 其平均值分别为 0.0536 和 0.0903, 相当于重量百分浓度为 11.6% 和 18%。这与世界上大多数太古代脉金矿床特征是一致的^[8]。CO₂/H₂O 服从正态分布 (图 2)。

(2) CH₄ 和 H₂ 的含量比 CO₂ 要少得多, 一般比 CO₂ 低两个数量级 (表 2)。

(3) 液相成分中, Na⁺ 和 K⁺ 含量较高。Na⁺ 一般变化于 0.2~0.5 mol/l 之间; K⁺ 变化于 0.037~0.87 mol/l 之间。K⁺/Na⁺ (重量比) 平均值约为 1.17(V. 52, V. 10)、0.054(V. 51)、1.14(V. 108), 这些数值均低于胶东另一重要的矿床——破碎带蚀变岩型金矿的值, 如焦家金矿床 III 号矿体 K⁺/Na⁺ 为 1.29, II 号矿体为 3.29^①; 三山岛金矿黄铁绢英岩矿体为 4.82、2.62^[4]。

(4) 阴离子中 Cl⁻ 的含量一般在 0.2~0.6 mol/l 之间, 个别样品达到或超过 1.0 mol/l。

(5) Na⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺ 和 Cl⁻ 服从对数正态分布。

3 成矿物理化学参数的分析

3.1 包裹体盐度和密度

因包体太小, 为获得较多的盐度数据, 采用了计算方法。先按成分分析的阳离子总重量折合成 NaCl 的重量, 尔后结合水的分析换算成盐度。即盐度 (Sal.) 是按下式计算的:

$$\text{Sal.} = \frac{(\sum \text{阳离子}) \times \frac{58}{23}}{(\sum \text{阳离子}) \times \frac{58}{23} + \text{H}_2\text{O}} (\text{wt}\%) \quad (1)$$

式中阳离子和 H₂O 均为单位测试样品中所含的重量, 23 和 58 分别为 Na⁺ 和 NaCl 分子的质量。

表 2 中数据表明, 计算的盐度范围在 1.7~10.0 wt% 之间, 说明矿液的盐度中等偏低, 这与镜下未见 NaCl 子晶的事实符合。

密度数据可以充填度获得。室温下观察到的液相充填度 (F) 与密度 (ρ) 的关系为^[2]:

$$\rho = F \cdot \rho_l + (1-F) \rho_g \quad (2)$$

ρ_g 为包裹体气相密度。因气相成分主要为 CO₂, 其 ρ_g 仅 0.0018 g/cm³ (室温, 1 atm), 而 F 又较大 (>0.75), 故 $(1-F) \rho_g$ 可忽略不计。于是包裹体总密度可由 F 和液相密度 ρ_l 直接求得。据文献[4]资料, ρ_l 与溶液盐度 (Sal.) 存在函数关系

$$\rho_l = 1 + 0.01 \text{Sal.} \quad (3)$$

这里 Sal. 单位为 %, ρ_l 为 g/cm³。因此, 由表 1 中 F 、表 2 中盐度数据及式 (3)、式 (2) 求得成矿流体总密度范围为 0.83~0.87 g/cm³。

3.2 成矿流体压力与成矿深度估计

(1) CO₂ 包体 用有关的 H₂O-CO₂ 体系包体测压法^[2]测算, 结果为 $350 \times 10^5 \sim 450 \times 10^5$ Pa (CO₂ 浓度法), $200 \times 10^5 \sim 500 \times 10^5$ Pa (卡留日内-沃兹尼亚克图解)。

(2) 气液包体 是脉石英中最常见的包体类型, 最接近于 H₂O-NaCl-CO₂ 体系。按该体系实验数据得出的回归方程^[5]。

① 杨士望等, 1984, 胶东半岛西北部招掖金矿带成矿地质规律及找矿方向 (科研报告)

$$p = 8.28 e^{f_2 t + (f_3 - 0.457 \ln t) W_{CO_2}} \quad (C_{NaCl} \leq 10 \text{ 时}) \quad (4)$$

式中 p —— 溶液压力 ($0 \sim 1500 \times 10^5 \text{ Pa}$)

t —— 溶液温度 ($150 \sim 450 \text{ }^\circ\text{C}$)

W_{CO_2} —— 溶液中 CO_2 溶解度 ($0 \sim 36 \text{ wt}\%$)

C_{NaCl} —— 溶液的 $NaCl$ 浓度 ($0 \sim 20 \text{ wt}\%$)

$f_2 \cdot f_3$ —— 由 C_{NaCl} 所确定的常数

e —— 自然对数的底,

得出最低成矿压力为 $340 \times 10^5 \sim 520 \times 10^5 \text{ Pa}$ (阶段 I), $300 \times 10^5 \sim 750 \times 10^5 \text{ Pa}$ (阶段 II)^[5]。II 阶段成矿压力变化略大于 I 阶段, 可能与 II 阶段烟灰色石英沉淀的构造空间变化较大有关。

(3) 临界包体 临界流体的温度 t_c 一定, 临界压力 P_c 也就确定了。如前所述, 临界包体的均一分两种情况, 可分别以 H_2O-CO_2 和 $H_2O-NaCl$ 体系研究其圈闭时的压力, 按文献[9]和[10]的实验资料, 可分别得出这两个二元体系临界压力与临界温度之间的关系^①。对于 H_2O-CO_2 流体有

$$\ln P_c = 38.36 - 5.58 \ln t_c \quad (t_c = 374 \sim 265 \text{ }^\circ\text{C}, P_c \leq 1850 \times 10^5 \text{ Pa}) \quad (5)$$

(式中 P_c 、 t_c 分别为临界压力和临界温度)。对于 $H_2O-NaCl$ 体系有

$$P_c = -985.3 + 3.17 t_c \quad (t_c \geq 374 \text{ }^\circ\text{C}) \quad (6)$$

(符号同式(5))。两个方程在给定信度 $\alpha = 0.01$ 的相关系数检验下均表明有意义。据此两方程, 计算出临界包体的 P_c (即圈闭压力的下限) 列于表 3。

由于纯 H_2O-CO_2 和纯 $H_2O-NaCl$ 体系不可能存在天然流体中, 使得表 5 中的数据有一定偏差。但是所得出的压力值与前述两类包体的数值大致相当。

(4) 成矿深度估计 综上所述, 玲珑金矿床主矿脉 V、108、V、51 成矿流体压力大致在 $2.0 \times 10^7 \sim 9.0 \times 10^7 \text{ Pa}$ 范围内, 其中 I 阶段为 $2.13 \times 10^7 \sim 6.27 \times 10^7 \text{ Pa}$, II 阶段为 $2.17 \times 10^7 \sim 8.63 \times 10^7 \text{ Pa}$ 。这些值按静水压力算相当于 $2 \sim 9 \text{ km}$, 按静岩压力算相当于 $0.7 \sim 3.4 \text{ km}$ 。因此根据表 4 及文献[5]大部分数据估计, 考虑成矿流体压力介于静水压力和静岩压力之间, 以及包体测压法所求为最低成矿压力^[6], 矿床成矿深度至少在 $0.7 \sim 2 \text{ km}$ 以上。

3.3 pH 和 Eh 计算

石英脉旁广泛发育绢云母化, 可根据 K^+ 浓度大致估计 pH 值^[6]。设矿液温度 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ (表 1、表 3), K^+ 浓度平均值范围 $0.05 \sim 0.275 \text{ mol/l}$ (表 4), 则 pH 范围为 $4 \sim 5$ 。另据绢云母化反应式



的平衡常数

$$\log K_t = \log \frac{a_{K^+}^2}{a_{H^+}^2} = 2 \log a_{K^+} - 2 \log a_{H^+}$$

可得

① 徐九华, 1992, $H_2O-NaCl$ 和 H_2O-CO_2 流体临界曲线回归方程: 国际金矿流体包体研究与找矿学术讨论会 (待发表)

表 3 玲珑金矿床石英临界流体包裹体特征

Table 3. Data of critical fluid inclusions in quartz from the Linglong gold deposit

矿脉	样号	矿化阶段	包体大小 (μm)	t_{CD} ($^{\circ}\text{C}$)	P_{CD} (10^5Pa)	备注
V. 108	380-20	I	4	330	404	$t < 374^{\circ}\text{C}$
			8	330	404	
			2×5	328	418	
	190-3	I	4	367	223	用式 (4)
			4×8	370	213	
	190-4	II	4	290	830	$t > 374^{\circ}\text{C}$
			3	360	249	
			5	450	433	
			6	450	433	
			6×8	363	237	
			4×8	310	572	
			8	350	291	
V. 51	51-10	I	5	305	627	$t < 374^{\circ}\text{C}$
			5	305	627	
	51-16	II	6×8	359	217	用式 (4)
			4×6	288	863	
			5	320	480	
			5	350	291	
	51-19	I	7×9	312	552	

$$\text{pH} = -\log a_{\text{H}} = \frac{1}{2} \log K_t - \log a_{\text{K}^+}$$

因 $a_{\text{K}^+} = m_{\text{K}^+} \cdot \gamma_{\text{K}^+}$, 所以 $\text{pH} = \frac{1}{2} \log K_t - \log m_{\text{K}^+} - \log \gamma_{\text{K}^+}$ (6) 据文献 [11], 250°C 和

300°C 时 $\log K_t$ 分别为 8.12 和 7.82, $\log \gamma_{\text{K}^+}$ 分别为 -0.42 和 -0.59 。于是,

$$\text{pH} = 4.48 - \log m_{\text{K}^+} \quad (t = 250^{\circ}\text{C}) \quad (7)$$

$$\text{pH} = 4.50 - \log m_{\text{K}^+} \quad (t = 300^{\circ}\text{C}) \quad (8)$$

式中 m_{K^+} 为重摩浓度 (mol/kg), 因溶剂为 H_2O , 故数值与 mol/l 相同。

表 4 说明 I、II 阶段脉石英沉淀的 pH 值范围为 5.04~5.77, 比上述文献 [4] 中 A. A. Попов 图解估计的偏高 (原因是该图解未考虑活度系数 γ_{K^+}), 但仍说明矿液早期具弱酸性 (当 $p = (200 \sim 800) \times 10^5 \text{Pa}$, $t = 200 \sim 300^{\circ}\text{C}$ 时, 水的活度积 K_w 范围为 $10.4 \sim 11.4^{[4]}$)。III 阶段的 pH 可能逐渐增加, 因为按扎列科夫 (1967) 的矿物酸碱特征指示参数^[6] Y 值, 从黄铁矿到方铅矿是递减的: 黄铁矿 (218.0)、闪锌矿 (208)、黄铜矿 (199.8)、磁黄铁矿 (188.0)、方铅矿 (178.5)。这个顺序与镜下观察的矿物生成顺序相当, Y 值越小, 矿物沉淀的 pH 越高。

Eh 值可根据 CO_2/CH_4 及有关热力学数据导出的关系式 $\text{Eh} = E^{\circ} + 2.48 \times 10^{-5} t$

表 4 玲珑金矿床脉石英沉淀的 pH 值
Table 4. pH values for the deposition of quartz in the Linglong gold deposit

矿脉		m_k^+	$t/^{\circ}\text{C}$	pH	备注
V. 108	上部(Ⅰ)	0.23(8)	270	5.11	用式(7)
	(Ⅰ)	0.275(8)	258~95	5.04~5.06	
	中部(Ⅱ)	0.23(3)	272	5.11	用式(7)
	(Ⅰ)	0.25(7)	301	5.08	用式(8)
	深部(Ⅱ)	0.125(2)	320	5.4	
V. 51	(Ⅰ)	0.051(2)	280	5.77	用式(8)
	(Ⅱ)	0.14(3)	309	5.35	

注: (1) m_k^+ 据表 2b, 数值上 $m_k^+ = M_k^+$

(2) t 据表 3;

(3) I, II 及括号内数字同表 3

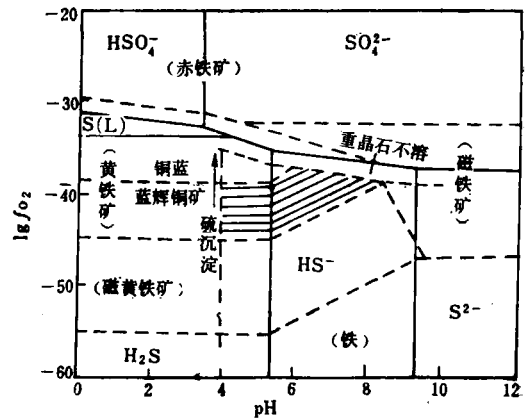


图 4 沉淀闪锌矿矿液的酸碱度与氧化状态的常见范围

($\Sigma S = 0.1 \text{ mol/l}$, 250°C)

(转引自饶纪龙, 1979. 据 H L Bavnes 和 G K, Czamanske 1967)

Fig. 3. General range of pH values and oxidation state of ore fluids depositing sphalerite.

$(\log \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{CH}_4]} - 8 \text{pH})^{(7)}$ ($E_{s73K}^0 = 0.0167$) 进行计算。按 I、II 阶段石英包体气相成分算得

$\log [\text{CO}_2]/[\text{CH}_4]$ 为 1.88~2.59 (V. 108)、1.44~2.81 (V. 51)。设 $\text{pH} = 5.2$, 则 $\text{Eh} = -0.55 \sim -0.53 \text{ V}$ 。根据与闪锌矿共生的矿物关系也可圈定成矿环境^[4], 沉淀闪锌矿的 pH 和 f_{O_2} 范围如图 4。而 Eh 与 f_{O_2} 和 pH 的关系可由一些氧化还原反应联系起来, 在酸性溶液中有 $2 \text{H}_2\text{O} = \text{O}_2(\text{g}) + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^-$, 在碱性溶液中有 $4 \text{OH}^- = \text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{e}^-$ 。根据能斯特方程可导出

$$\text{Eh} = \begin{cases} E_i^0 + 4.96 \times 10^{-5} t (\log f_{\text{O}_2} - 4 \text{pH}) & (\text{酸性溶液}) \end{cases} \quad (9)$$

$$\text{Eh} = \begin{cases} E_i^0 + 4.96 \times 10^{-5} t (\log f_{\text{O}_2} - 4 \log K_w + 4 \text{pH}) & (\text{碱性溶液}) \end{cases} \quad (10)$$

式中 E_i^0 与给定温度下反应的平衡常数 K_i 有关, K_w 为一定温度下水的离子积。据此, 结合

表 5 闪锌矿沉淀的 Eh 范围

Table 5. Eh range for the deposition of sphalerite

计 算 公 式	$\log K_i$		E_i^0 (伏)		$\log f_{\text{O}_2}$	pH	Eh (V)
	298K	523K	298 K	523K			
$\text{Eh} = E_i^0 + 4.96 \times 10^{-5} \cdot t (\log f_{\text{O}_2} - 4 \text{pH})$	-83.4	-40.33	+1.23	+1.046	-39~-45	5	-0.48 ~-0.638
$\text{Eh} = E_i^0 + 4.96 \times 10^{-5} \cdot t (\log f_{\text{O}_2} - 4 \log K_w + 4 \text{pH})$	-27.1	-0.894	+0.40	-0.023	-38~-44	6	+0.768 ~+0.613

备
注

$$E_i^0 = 4.96 \times 10^{-5} t \log K_i, \log K_i = \frac{\Delta H}{4.58} \left(\frac{t - 298}{298t} \right) + \log K_{298}, (\text{据文献 [3]})$$

$$\log K_{w250^\circ\text{C}} = -11.12 (\text{据文献 [7]})$$

图4中闪锌矿沉淀的 f_{O_2} 和 pH 范围可估计矿化Ⅲ阶段 Eh, 计算结果如表5。

由于Ⅲ阶段的 pH 可能略有增加(如前述), 故用式(10)的结论更可靠些(因为 250℃ 情况下, pH=6 已是弱碱性)。倘若如此, 多金属硫化物沉淀的 Eh 可能高于前两个矿化阶段。但不能排除局部还原环境的可能性, 深部某些地段磁黄铁矿大量交代黄铁矿表明了这一点。

4 结 语

(1) 玲珑金矿床含金石英脉的石英原生包裹体以气液包裹体为主, 次为临界包体和 CO_2 包体。均化温度; 矿化阶段 I、II 差别不大, 变化于 200~370℃, 个别临界包体可达 450℃。石英爆裂温度 200~390℃; Ⅲ阶段硫化物爆裂温度 260~270℃, 最低成矿流体压力: I 阶段 $2.13 \times 10^7 \sim 6.27 \times 10^7$ Pa, II 阶段 $2.17 \times 10^7 \sim 8.63 \times 10^7$ Pa。流体密度 0.83~0.87 g/cm³, 矿液主要呈液态, 部分为临界流体。

(2) 成矿流体以富含 CO_2 、盐度中等偏低为特征。 CO_2 浓度 (wt%) 平均值: I 阶段为 8.2~13.0 (V.108), 14.6 (V.51); II 阶段为 8.4~16.4 (V.108), 25.3 (V.51)。由液相成分计算的盐度平均值: I 阶段为 2.6wt%~6.5wt%; II 阶段为 4.2wt%~5.8wt%。主要阳离子含量: $[Na^+] = 0.2 \sim 0.5$ mol/l; $[K^+] = 0.037 \sim 0.87$ mol/l。K⁺/Na⁺ (重量比) 0.054 (V.51)、1.14 (V.108)。主要阴离子 $[Cl^-]$ 为 0.2~0.6 mol/l。

(3) 成矿流体早期 (I、II 阶段) 为弱酸性, pH=5.04~5.77, 晚期 pH 增加 (因为矿物酸碱特征参数递减)。成矿环境由较还原 (Eh = -0.55~-0.53V) 演化为较氧化 (Eh = +0.768~+0.613V), 但存在局部较还原的环境。

(4) 金矿化主要发生在 II 阶段, 其次为 I、Ⅲ阶段, 所以按成矿物理化学特征, 矿床属中温中深成热液矿床。

本文工作过程得到何知礼教授的悉心指导, 室内工作还得到刘正杲教授、袁怀雨副教授指教。野外工作期间承蒙招远金矿孔庆存高工、宫润潭高工的大力支持和帮助, 在此深表谢意。

参 考 文 献

- 1 杨士望. 论胶东半岛西北部胶东群地层、金的矿源层和金矿床的层控性质. 地质找矿论丛, 1986, 1
- 2 何知礼. 包体矿物学. 北京: 地质出版社, 1982.
- 3 李兆麟, 黄兰英. 山东三山岛金矿床形成物理化学条件研究. 矿床地质, 1985, 4(4)
- 4 饶纪龙. 地球化学中的热力学. 北京: 科学出版社, 1979.
- 5 徐九华. $H_2O-NaCl-CO_2$ 体系液相状态方程及其在热液矿床研究中的应用. 地球化学, 1991, (1) 47~55
- 6 武汉地质学院. 地球化学. 北京: 地质出版社, 1979.
- 7 蒋桂玉, 肖蔚. 六四四矿床成矿的物化条件. 矿物中包裹体研究 (二). 北京: 地质出版社, 1984, 62~66
- 8 Roedder E. Fluid inclusions. Reviews in mineralogy. Mineralogical Society of America. 1984
- 9 Takenouchi S, Kennedy G C. The binary system H_2O-CO_2 at high temperatures and pressures. Am. Jour. Sci., 1964, 262: 1035~1074
- 10 Takenouchi S, Kennedy G C. The solubility of carbon dioxide in NaCl solution at high temperatures and pressures. Am. Jour. Sci., 1965, 263: 445~454
- 11 Ahmad M, Solomon M, Walshe J L. Mineralogical and geochemical studies of Emperor gold telluride deposit, Fiji. Econ. Geol., 1987, 82: 345~370

PHYSICAL CHEMISTRY OF ORE-FORMING FLUIDS IN THE LINGLONG GOLD DEPOSIT

Xu Jiuhua

*(Department of Geology, Beijing University of Science
and Technology, Beijing)*

Abstract

Located some 150 km west of Yantai, Shandong Province, the Linglong gold deposit consists of a series of hydrothermal ore veins filling NEE-striking faults within the Linglong granite formed by metasomatism of Jiaodong Group (Precambrian metamorphic rocks). Hydrothermal mineralization might be divided into four stages; ①pyrite-quartz; ②quartz-pyrite; ③polymetallic sulfides and ④carbonates, with the major gold-associated minerals being quartz, pyrite, chalcopyrite, pyrrhotite, sphalerite, galena and calcite, and the major wall rock alterations including silicification, sericitization, pyritization and potassic alteration.

Studies on fluid inclusions in quartz from ore veins indicate that there exist mainly two types of fluid inclusions, i. e. aqueous (or saline) inclusions containing a certain amount of CO_2 , and CO_2 -rich inclusions, with the occasional presence of CO_2 , liquid and gas three-phase inclusions. Homogenization temperatures of fluid inclusions at the early mineralization stages range from 200 °C to 370 °C, and can reach as high as 450 °C for a few critical inclusions. The minimum ore-forming pressures vary in the range of $2.13 \times 10^7 \sim 6.27 \times 10^7$ Pa for Stage I and $2.17 \times 10^7 \sim 8.63 \times 10^7$ Pa for Stage II. Ore-forming fluids are characterized by high concentration of CO_2 and relatively low salinity. Average X_{CO_2} (wt%) values are 8.2~14.5 and 8.4~25.3 for Stage I and Stage II respectively, whereas fluid salinities (equiv. wt% NaCl) are correspondingly 2.6~6.5 and 4.2~5.8. Other physicochemical conditions for ore-forming fluids of the initial stages are pH 5.04~5.77, Eh -0.53~-0.55, $m_{\text{Na}} + 0.2 \sim 0.5$, $m_{\text{K}} + 0.037 \sim 0.87$, $m_{\text{Cl}} - 0.2 \sim 0.6$ and densities 0.83~0.87 g/cm³.