

福建紫金山铜金矿床成矿流体演化数值模拟

——混合和沸腾过程研究*

徐文艺 任启江 徐兆文 方长泉

郭国璋 张重泽

(南京大学地球科学系, 南京)

(中国科学院广州地球化学研究所, 广州)

提 要: 利用 CHILLER 软件模拟了紫金山铜金矿床主矿化阶段成矿流体的混合和局部减压等焓沸腾过程, 模拟结果显示矿化具有低的 HS^- 和 Ca^{2+} 浓度, 高的 As 含量。在混合和沸腾过程中, 随着温度和压力的降低, pH 值和 f_{O_2} 逐渐降低, 这是紫金山铜金矿成矿流体的重要特征。混合和沸腾模拟过程中未见迪开石生成, 表明矿区迪开石主要是流体/围岩反应产物, 迪开石的生成需要高的铝活度。混合和沸腾均能促使金矿化, 沸腾过程中 200℃ 左右沸腾更有意义。

主题词: 混合作用 等焓沸腾 数值模拟 福建紫金山

经过近 40 年的发展, 地球化学计算模拟领域产生了一系列软件^[3], 其中 CHILLER^[4,5] 以其能处理复杂多组分多相体系相互作用的性能和较系统全面的数据库^[6] 等优点而在地球化学研究中得到了广泛应用^[7,8]。正如所有科学软件一样, CHILLER 是地球化学研究的一个有力工具。我们运用 CHILLER 软件对紫金山铜金矿床成矿流体的演化进行模拟, 取得了大量有关成矿过程的有用信息。

1 矿区地质

紫金山铜金矿床位于武夷隆起和闽西南海西-印支拗陷的过渡带、东南沿海中生代火山活动带的西部。矿区出露了大量早燕山期花岗岩, 与铜金成矿密切相关的岩体为出露于矿床中心的晚燕山期英安斑岩和火山爆发-侵入角砾岩。岩体蚀变强烈, 由下而上可划分为: 石英-绢云母化带, 该带除黄铁矿外, 尚有少量斑铜矿和黄铜矿矿化; 石英-明矾石-粘土化带, 该带为铜金的主要产出部位, 矿石矿物为黄铁矿、辉铜矿-蓝辉铜矿、硫砷铜矿、铜蓝、自然金以及少量斑铜矿和砷黝铜矿; 硅化-粘土化带, 主要矿化为自然金。矿石构造以脉状和网脉状为主, 少量星点状或浸染状。矿化流体早期为岩浆水, 其 $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 为 +5‰~+8.8‰, 温度范围为 300~370℃; 主矿化阶段为岩浆水和天水的混合物, 以天水为主, 其 $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 为 -7.74‰~-1.86‰。成矿流体具有低的盐度和 pH 值。盐度为 0.87 wt%~9.9 wt% NaCl, pH 值约 3~4^[9]。成矿压力约 9~80 MPa^[1]。成矿流体在混合过程中伴有局部沸腾^[2]。

* 国家自然科学基金和博士点基金资助

徐文艺, 男, 1970 年生, 博士, 矿床专业。邮政编码: 210093

1996-02-12 收稿; 1996-05-13 修改回

2 数值模拟模型概述

固-液-气三相系统可以用质量作用定律,质量平衡(包括电荷平衡)和焓平衡等方程进行描述^[4]。对于非理想体系,分别用扩展 Debye-Hückel 方程和 Virial 方程计算溶液组分活度和气体逸度^[10]。这是一组非线性方程,采用 Newton-Raphson 法求解。CHILLER 运用滴定法,即逐步对体系参量(或温度、或压力、或焓、或组成)作微小改变,反复解上述方程组来模拟混合和沸腾过程。配套数据库 SOLTHERM 综合了软件 EQ3/6 的数据库,并且补充了 1995 年以前所发表的数据^[6]。目前缺乏蓝辉铜矿热力学数据,本文用辉铜矿代表。

由于混合和沸腾过程相对于成矿流体与围岩反应过程要短暂得多,因此在混合和沸腾过程中不考虑围岩反应作用。根据矿区地质特征,紫金山铜金矿床主矿化阶段成矿流体演化可归纳为图 1 所示的模式。图中 300 ℃初始流体组成(表 1)主要采用与黄铁矿、绢云母共生的石英样品 S2-12 中流体包裹体分析数据,该样品中水的氢氧同位素组成显示流体为岩浆来源。初始

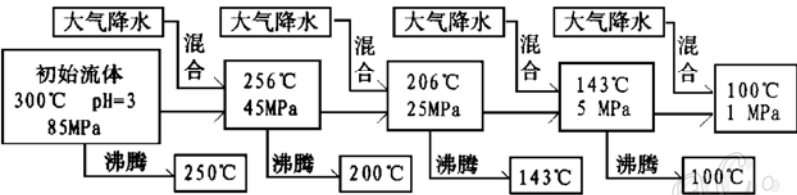


图 1 紫金山铜矿成矿流体混合与沸腾数值模拟流程图

Fig. 1. Flow chart for mixing and boiling numerical modeling of ore-forming fluids in the Zijinshan copper-gold deposit.

表 1 紫金山铜金矿数值模拟初始流体组成

Table 1. Numerical modeling of initial fluid composition in the Zijinshan copper-gold deposit

组分	含量(10 ⁻⁶)	组成	含量(10 ⁻⁶)	同位素组成及物化参数
SO ₄ ²⁻	27700.00	Na ⁺	1040.00	δD _{H2O} -92‰ δ ¹⁸ O _{H2O} 8.0‰ 盐度 4.09 wt% NaCl 温度 300℃ 压力 85 MPa pH 3.0
Cl ⁻	4140.00	Al ³⁺ ①	439.62	
F ⁻	480.00	Ca ²⁺	960.00	
HCO ₃ ⁻	410.00	Ca ²⁺	(96.00)	
HS ⁻ ①	10.39	Mg ²⁺	100.00	
HS ⁻	(50.00)	Fe	140.00	
As ^②	3.60	Pb ^②	0.60	
As	(360.00)	Zn ^②	13.00	
As	(3600.00)	Cu ^③	30.00	
SiO ₂ ^①	560.04	Cu	(100.00)	
K ⁺	6040.00	Au ^③	10 ⁻⁶ ~10 ⁻³	

注:由南京大学地球科学系国家成矿重点实验室测试,已换算成真实浓度。①由体系与石英、绢云母、黄铁矿平衡得到;②引自 Weissberg 等,1979;③引自 Giggensbach,1992 和 Hedenquist 等,1993;括号内数据为试探数据

流体中 Cu、Au 含量采用 Giggenbach^[11]和 Hedenquist 等^[12]所总结的强硫化 Cu-Au 矿床热液系统 Cu、Au 的特征浓度,为了清楚显示混合和沸腾过程对 Au 的矿化的影响,本文取 Au 的浓度下限值;As、Pb、Zn 的浓度取自台湾马祖现代活动地热田 E205 钻孔,其温度为 245 ℃,pH=2.9,盐度约 3 wt% NaCl^[13];HS⁻、Al³⁺和 SiO₂浓度根据流体体系与石英、黄铁矿、绢云母平衡用 SOLVEQ 软件^[4]计算得到。在数值模拟中取初始流体 1kg。

3 数值模拟结果

3.1 混合过程

3.1.1 生成矿物 在成矿流体与天水混合过程中,随着温度、压力的降低,矿物不断析出,由图 2 可看出:① Ca²⁺为 960×10^{-6} 的体系(图 2A、D)在混合过程中出现大量硬石膏沉淀;② As 为 3.6×10^{-6} 的体系(图 2A)不出现硫砷铜矿;③ As 为 360×10^{-6} ,HS⁻为 50×10^{-6} 的体系(图 2B、C)虽然 Cu 浓度增大到 100×10^{-6} ,但不出现辉铜矿(蓝辉铜矿),而且硫砷铜矿比铜蓝沉淀晚得多;④ As 为 3600×10^{-6} ,Ca²⁺为 96×10^{-6} ,HS⁻为 10.39×10^{-6} 的体系(图 2E)不出现硬石膏,矿物沉淀顺序为斑铜矿→辉铜矿(蓝辉铜矿)→硫砷铜矿→铜蓝→自然金,晚期金的沉淀主要与石英伴生,该体系的演化与紫金山矿区矿物共生关系^[1,2]基本吻合,以下讨论的数值模拟结果即为该体系。

总之,紫金山铜金矿成矿流体中 HS⁻和 Ca²⁺浓度均较低,而 As 的含量较高,这与矿区高的 As 异常^[9]是一致的。

3.1.2 成矿溶液的组成和性质演化 在混合过程中,由于稀释作用成矿溶液中大部分离子型体(species)浓度逐渐降低,只有 SO₄²⁻浓度因 HSO₄⁻的离解而升高。HS⁻浓度因大量硫化物的沉淀降低幅度最大。成矿溶液中 Au 主要以 AuCl₂⁻络离子形式存在,Cu 主要以 CuCl 络离子形式存在。

混合过程中成矿溶液 pH 值降低(图 3),这主要与 HSO₄⁻等酸性组分的离解有关。溶液中 f_{O_2} 亦逐渐降低,这主要受温度和压力降低的影响,明矾石的大量析出也促使 f_{O_2} 降低(图 4)。 f_{S_2} 降低主要由硫化物的沉淀造成。随着 f_{O_2} 和 pH 值的降低,溶液由早期的 $f_{SO_2} > f_{H_2S}$ 演化为 $f_{H_2S} > f_{SO_2}$ 。

3.2 减压等焓沸腾

紫金山成矿流体在沸腾过程中 pH 值降低(图 5),这一特征与美国科罗拉多 Summitville 铜金矿^[14]、日本南萨型金矿^[15]是一致的,这是鉴别酸性硫酸盐型铜金矿床的一个重要标志^[16]。沸腾过程中产生的气体除水蒸汽外主要是 CO₂,映证了矿区的流体包裹体组成特征^[1]。300 ℃沸腾生成矿物主要为石英、明矾石,斑铜矿和辉铜矿(蓝辉铜矿),气相组成中 SO₂ 含量大于 H₂S。256 ℃沸腾过程中辉铜矿(蓝辉铜矿)大量沉淀,脉石矿物为石英、明矾石,气相组成中 H₂S 含量超过 SO₂。206 ℃沸腾生成的矿石矿物中除大量辉铜矿(蓝辉铜矿)外沉淀了硫砷铜矿,自然金亦开始沉淀,伴生脉石矿物仍然是石英、明矾石,气相组成与 256 ℃沸腾相近。143 ℃沸腾气相组成中 SO₂ 含量远低于 H₂S,脉石矿物主要以石英为主,伴有大量自然金、辉铜矿(蓝辉铜矿)和铜蓝。

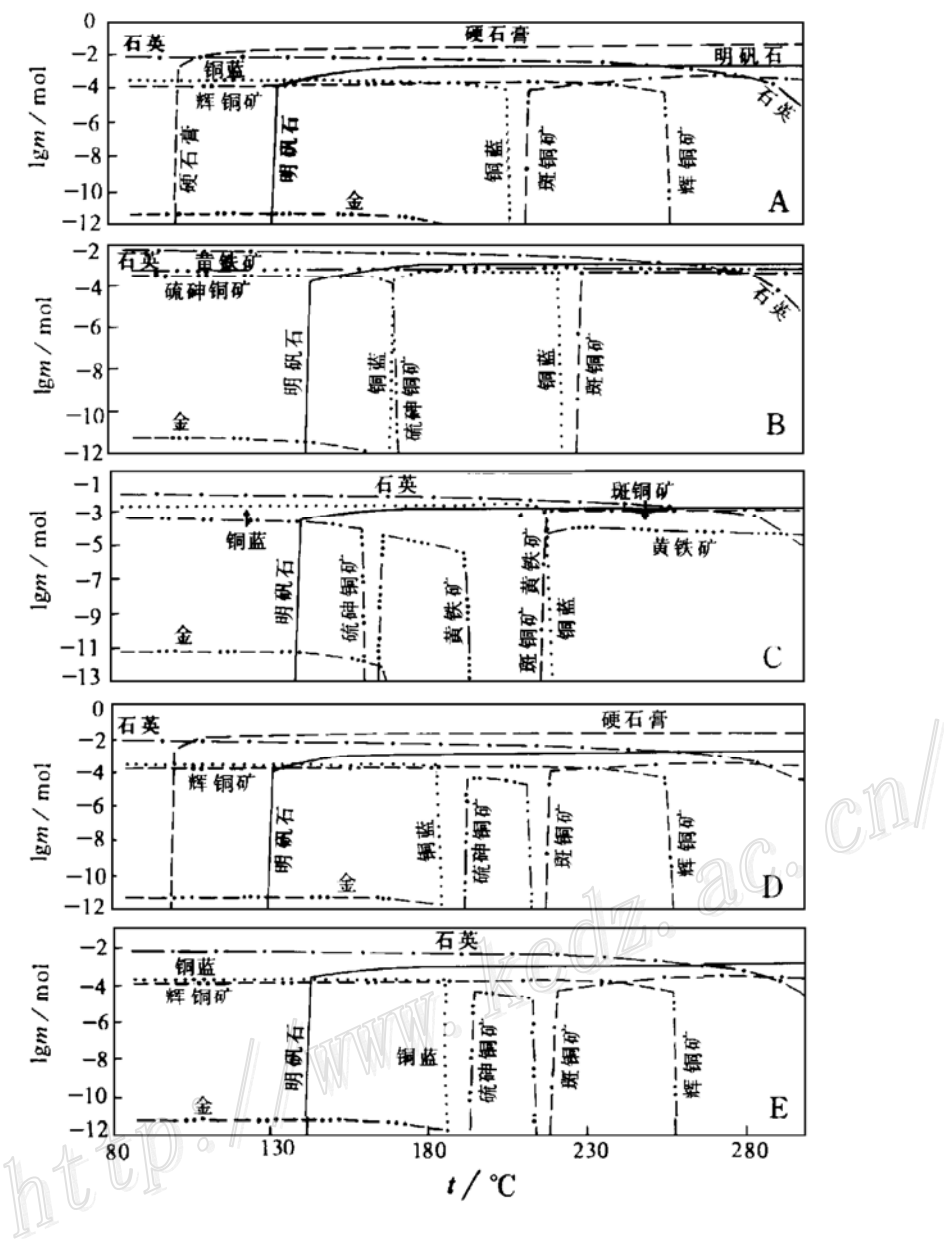


图 2 混合过程中生成矿物图

体系从高温向低温演化。纵坐标代表生成矿物量

A: $\text{HS}^- 10.39 \times 10^{-6}$, $\text{As } 3.6 \times 10^{-6}$, $\text{Ca } 960 \times 10^{-6}$, $\text{Cu } 30 \times 10^{-6}$; B: $\text{HS}^- 50 \times 10^{-6}$, $\text{As } 360 \times 10^{-6}$, $\text{Ca } 96 \times 10^{-6}$, $\text{Cu } 30 \times 10^{-6}$; C: $\text{HS}^- 50 \times 10^{-6}$, $\text{As } 360 \times 10^{-6}$, $\text{Ca } 96 \times 10^{-6}$, $\text{Cu } 100 \times 10^{-6}$; D: $\text{HS}^- 10.39 \times 10^{-6}$, $\text{As } 3600 \times 10^{-6}$, $\text{Ca } 960 \times 10^{-6}$, $\text{Cu } 30 \times 10^{-6}$; E: $\text{HS}^- 10.39 \times 10^{-6}$, $\text{As } 3600 \times 10^{-6}$, $\text{Ca } 96 \times 10^{-6}$, $\text{Cu } 30 \times 10^{-6}$

Fig. 2. Plot of minerals formed in the process of mixing, with the system evolving from high to low temperature and the ordinates representing amounts of minerals thus formed.

4 结 论

(1) 数值模拟结果显示紫金山铜金矿成矿流体中 HS^- 含量较低(略高于 10×10^{-6}), 否则难以出现大量蓝辉铜矿; As 含量较高, 局部含量至少在 360×10^{-6} 以上才会出现大量硫砷铜

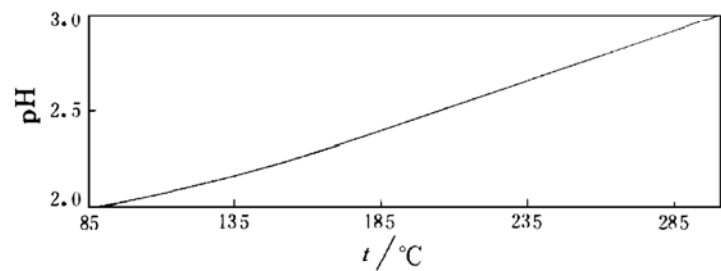


图 3 混合过程溶液 pH 值变化图

Fig. 3. Variation in pH values of the solution in the process of mixing.

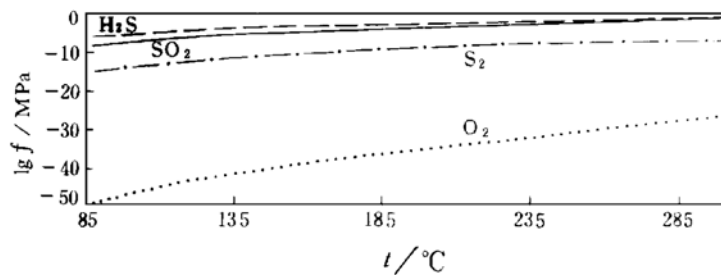


图 4 混合过程溶液中气体逸度变化图

Fig. 4. Variation in gas fugacity of the solution in the process of mixing.

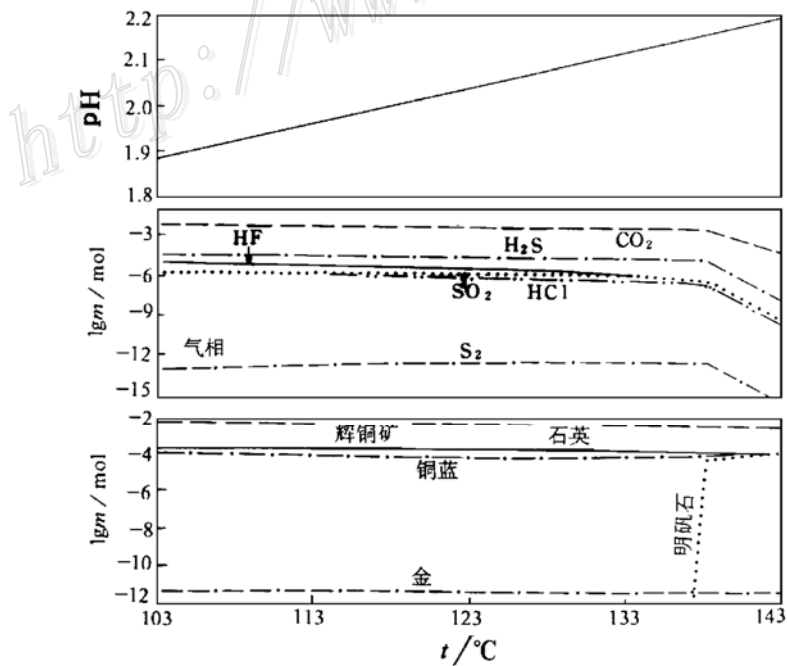


图 5 143℃等焓沸腾过程中溶液 pH 值变化以及生成气体和矿物图

体系从高温向低温演化

Fig. 5. Plot of pH values of the solution and contents of gases and minerals formed in the process of isenthalpic boiling at 143℃, with the system evolving from high to low temperature.

矿;成矿流体 Ca^{2+} 浓度较低。流体中 HS^- 浓度和 As 含量对生成矿物组合影响很大。

(2) 在混合和沸腾数值模拟过程中未见有迪开石生成,表明迪开石并不与脉状金铜矿化相伴生,只有在围岩交代过程中形成局部高 Al 活度的环境中出现。

(3) 减压等焓沸腾数值模拟揭示高温局部沸腾没有金矿化,200℃左右的沸腾对金矿化较为有利。

(4) 混合和沸腾过程中 pH 值降低是紫金山铜金矿床成矿流体的重要特征。

(5) 混合机制对于铜、金矿化比沸腾作用更为重要。

感谢美国 Oregon 大学 M H Reed 教授给我们提供了 CHILLER 和 SOLVEQ 软件。

参 考 文 献

- 1 张德全,李大新,赵一鸣等.紫金山铜金矿床蚀变和矿化分带.北京:地质出版社,1992,79
- 2 张德全,李大新,赵一鸣等.福建紫金山矿床——我国大陆首例石英-明矾石型浅成低温热液铜-金矿床,地质论评,1991,37(6):481~490
- 3 Plummer L N. Geochemical modeling of water-rock interaction: past, present, future. In: Kharaka & Maest, ed. Water-rock interaction. Balkema, 1992, 23~33
- 4 Reed M H. Calculation of multicomponent equilibria and reaction phase. Geochim. Cosmochim. Acta, 1982, 46: 513~546
- 5 Reed M H. Computer modeling of chemical processes in geothermal systems: Examples of water-rock reaction, boiling and mixing. In: D'Amore F, ed. Applications of geochemistry in geothermal reservoir development, U. N. Inst. for Training and Research, U. N. Development Program, New York, 1992. 275~298
- 6 Reed M H, Spycher N F. SOLTHERM data base. Dept. of Geological Sciences, Unive. of Oregon, Eugene, Oregon. 1995. 47
- 7 Coode D R. Numerical models of mineral deposition for the Acupan vein system, Philippines. In: Kharaka & Maest, ed. Water-rock Interaction. Balkema, 1992, 1579~1582
- 8 Saunders J A, Schoenly P A. Boiling, colloid nucleation and aggregation, and the genesis of bonanza Au-Ag ores of the Sleeper deposit, Nevada. Mineral. Deposita, 1995, 30: 199~210
- 9 Ren Q J et al. Hydrothermal systems related to epithermal gold deposits in Mesozoic volcanic areas in eastern China: In: Kharaka & Maest, ed. Water-rock interaction. Balkema, 1992, 1609~1612
- 10 Spycher N F, Reed M H. Fugacity coefficients of H_2CO_2 , CH_4 , H_2O and of $\text{H}_2\text{O CO}_2\text{-CH}_4$ mixtures: A equation treatment for moderate pressures and temperatures applicable to calculations of hydrothermal boiling. Geochim. Cosmochim. Acta, 1988, 52: 739~749
- 11 Giggenbach W F. Magma degassing and mineral deposition in hydrothermal systems along convergent plate boundaries. Econ. Geol., 1992, 87: 1972~1944
- 12 Hedenquist J W et al. White Island, New Zealand, volcanic-hydrothermal system represents the geochemical environment of high-sulfidation Cu and Au ore deposition. Geology, 1993, 21: 731~734
- 13 Weissberg B G et al. Ore metals in active geothermal systems. In: Barnes H L, ed. Geochemistry of hydrothermal ore deposits. New York: Wiley-interscience, 1979. 738~780
- 14 Stoffregen R E. Genesis of acid-sulfate alteration and Au-Cu-Ag mineralization at Summitville, Colorado, Econ. Geol., 1987, 82: 1575~1591
- 15 Urashima Y et al. Nansatsu-type gold deposits in the Makurazaki District. In: Gold deposits and geothermal fields in Kyushu, Soc. Min Geologists of Japan, Guidebook 2, 1987. 59
- 16 Heald P et al. Comparative anatomy of volcanic-hosted epithermal deposits: acid-sulfate and adularia-sericite types. Econ. Geol., 1987, 82: 1~26

NUMERICAL MODELING OF EVOLUTION OF ORE-FORMING FLUID IN THE ZIJINSHAN COPPER-GOLD DEPOSIT, FUJIAN PROVINCE

Xu Wenyi, Ren Qijiang, Xu Zhaowen and Fang Changquan

(Department of Earth Sciences, Nanjing University, Nanjing 210093)

Guo Guozhang and Zhang Zhongze

(Guangzhou Institute of Geochemistry, Academia Sinica, Guangzhou 510640)

Key words: mixing, isoenthalpy boiling, numerical modeling, Zijinshan in Fujian Province

Abstract

Mixing and local depression-isoenthalpy boiling of ore-forming fluids at the main ore-forming stage of the Zijinshan copper-gold deposit have been modeled by program CHILLER. It was shown that the ore-forming fluids had low HS^- and Ca^{2+} concentration and was enriched in As. During mixing and boiling, the fugacity of oxygen and pH value of the ore-forming fluids decreased with the falling of temperature and pressure, as is an important characteristic of the Zijinshan copper-gold deposit. There was no dickite in the products of mixing and boiling, from which it is inferred that the dickite in the Zijinshan deposit was produced during the fluids-wallrock reaction characterized by very high Al activity. Boiling at 200 °C seems to be more favorable for the deposition of gold.

金属成矿省地质历史演化与特大型矿床

裴荣富

(中国地质科学院矿床地质研究所, 北京)

金属成矿省的地质历史演化是成矿学中的重大研究问题,近百年来,特别是通过 28、29、30 届世界地质大会的专题讨论,有了新发展。发展的关键问题是变革了过去在成矿“空间”上看“时间”的分布,而现在是因“时间”的演化造就了“空间”成矿,即没有“时间”的推移,就没有现在的成矿“空间”。虽然这只是一个很小的概念上认识的不同,但对评价矿床的意义就大不相同了。这一概念对深化认识和评价特大型矿床具有十分重大的意义。

在 30 届世界地质大会的“金属成矿省地质历史演化与成矿年代学”讨论会上,作者以中国华北陆台北缘及其北侧成矿带的研究为实例,提出金属成矿省已由过去在大地构造背景上圈定不同类型矿床而划分成矿区带的静态方法,发展为从地质历史演化分析入手,深化研究(背)“景”、(成矿)“场”、(成矿)“相”和(矿)“床”,即“景”、“场”、“相”、“床”四个成矿等级体制耦合性规律的动态方法(裴荣富,1996)。另外, G C Amstutz (1996)也提出金属成矿省演化是一切成矿因素的函数(Function)。这些研究方法和认识是对金属成矿省传统概念的新发展。下面分别对不同构造背景和一个断代地史,以及特大型矿床本身的成矿史分析如下: