

广东河台金矿金的迁移形式 及沉淀机制的研究

何文武

(中国地质大学, 武汉)

提 要 热力学计算表明, 金主要以 $\text{Au}(\text{HS})_2^-$ 络合物形式迁移, $\text{Au}(\text{HS})_2^-$ 的活度达 $2.43 \times 10^{-6}(\text{m})$ (金—石英阶段) 和 $1.46 \times 10^{-6}(\text{m})$ (金—石英—硫化物阶段)。硅化作用、硫化物化作用、菱铁矿化作用以及磁黄铁矿与黄铁矿的转变作用, 引起流体 f_{O_2} 和 pH 的降低, 含金络合物发生分解, 金得以沉淀。此外, 含金络合物与围岩中铁的反应也是造成金沉淀的重要原因之一。

关键词 河台金矿 含金络合物 迁移形式 沉淀机制

对金的迁移形式问题, 国内外许多学者都在努力探索, 归纳起来, 主要问题是以氯金络合物为主要迁移形式还是以硫金络合物为主要迁移形式, 以及在什么条件下以氯金络合物为主, 在什么条件下以硫金络合物为主。金的沉淀机制, 亦是一个非常复杂的问题, 与所处的地质条件以及流体的物理化学性质有关。

河台金矿具特殊的成矿地质背景和控矿因素, 研究金在成矿过程中的迁移形式和沉淀机制具有重要意义。

1 成矿地质及物理化学条件

该金矿位于华南加里东褶皱系云开大山后加里东隆起带东北部广宁—罗定断裂变质带与吴川—四会断裂变质带交汇部位之北西侧, 区域变质作用、混合岩化作用以及岩浆活动强烈。

矿区主要出露震旦系 C 组地层, 为变质程度较深的片岩、变粒岩、片麻岩, 并受不同程度的混合岩化, 已知金矿及矿化糜棱岩带主要分布于震旦系 C 组地层内。

云楼岗混合花岗岩闪长岩分布在矿区西北部, 伍村巨斑状二长花岗岩分布在矿区东北部。

矿体严格受糜棱岩带控制, 矿体连续, 呈形态较简单的脉状, 产状: 走向 $\text{NE}50^\circ \sim 70^\circ$, 倾向北西, 倾角 $50^\circ \sim 80^\circ$, 与糜棱岩带产状近于一致。

含金千糜岩带蚀变类型主要为硅化、黄铁矿化、黄铜矿化、菱铁矿化、绿泥石化、绢云母化等, 其中, 硅化、黄铁矿化及黄铜矿化与成矿关系最为密切。

成矿作用分为三期: 动力变质分异期、热液期和表生期。动力变质分异期形成糜棱岩; 热液期又可分为三个成矿阶段, 即金—石英阶段、金—石英—硫化物阶段和石英—硫化物—碳酸盐

阶段。其中，金—石英阶段和金—石英—硫化物阶段是主要成矿阶段。

据研究，河台金矿成矿物理化学条件总结如下表(表1)。

表1 河台金矿成矿物理化学条件①

Table 1 Physical-chemical conditions of the Hetai gold deposit

成矿期或阶段		均一温度(℃)		压力 (MPa)	盐度 (wt % NaCl)	流体成分	pH	lgfo ₂ (Pa)	lgfs ₂ (Pa)	f _{H₂} (Pa)	X _{H₂S}
		区间	均值								
动力变质期		600 } 350	450	150 } 200			3.95	-23.95			
热液期	金—石英阶段	350 } 250	300	120	3.50 } 10.50	富含 K ⁺ 、Na ⁺ 、Cl ⁻ 、Ca ²⁺ 、Mg ²⁺ ，并且 K ⁺ > Na ⁺ 、Ca ²⁺ > Mg ²⁺ 、Cl ⁻ >> F ⁻ 、CO ₂ > CH ₄ H ₂ O—CO ₂ —NaCl 体系	4.57	-33~ -40	-2~ -7	11.5 ×10 ⁵	0.998
	金—石英—硫化物阶段	320 } 220	250	100			4.17	-43	-5~ -10	16.8 ×10 ⁵	0.998
	石英—硫化物—碳酸盐阶段	200 } 125	170	60			3.77	-47.84	-5~ -10		

可以看出，主要成矿作用所处的环境为中低温(350~220℃)、低盐度(3.50~10.50wt % NaCl)、弱酸性(pH=4.57~4.17)、低 fo₂(fo₂=10⁻³³~10⁻⁴³Pa)、低 fs₂(fs₂=10⁻²~10⁻¹⁰Pa)，压力条件120MPa~100MPa。

2 金的迁移形式

本文将从热力学角度探讨金的迁移形式问题。所使用的热力学参数见表2。

2.1 体系中总溶解硫 m_{ss}

在热水体系中，存在下列反应：

$$\text{H}_2\text{S}_{\text{aq}} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{S}_2$$
$$K_1 = \frac{f_{\text{S}_2}^{\frac{1}{2}}}{f_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}} \cdot a_{\text{H}_2\text{S}}}$$

(1)

① 何文武 中国地质大学硕士学位论文

$$m_{\Sigma S} = \frac{f_{O_2}^{\frac{1}{2}} \cdot X_{H_2S} \cdot m_{\Sigma S} \gamma_{H_2S}}{K_1 \cdot f_{O_2}^{\frac{1}{2}} \cdot X_{H_2S} \cdot \gamma_{H_2S}} \quad (2)$$

式中： K_1 ——反应式(1)的平衡常数
 f_{S_2} ——硫逸度
 f_{O_2} ——氧逸度
 X_{H_2S} ——水溶 H_2S 占液相总硫的摩尔数分数
 γ_{H_2S} —— H_2S 的活度系数

通过计算,求得金—石英阶段 $m_{\Sigma S} \approx 0.1m$,金—石英—硫化物阶段 $m_{\Sigma S} \approx 0.5m$ 。

表2 热力学参数
Table 2 Thermodynamic parameters

反 应 式	lgK					资 料 来 源
	150℃	200℃	250℃	300℃	350℃	
$H_2S_{aq} = H^+ + HS^-$	-6.72	-6.96	-7.35	-8.06	-9.0	a
$HS^- = H^+ + S^{2-}$	-10.62	-9.57	-8.61	-7.72	-6.9	a
$H_2S_{aq} + \frac{1}{2}O_2 = H_2O + \frac{1}{2}S_2$	20.00	17.53	15.30	13.60	12.50	a
$Au^0_{(c)} + \frac{1}{4}O_{2(g)} + H^+ = Au^+ + \frac{1}{2}H_2O_{(liq)}$	-4.91	-4.17	-3.52	-2.97		a
$Au + H_2S + HS^- = Au(HS)_2^- + \frac{1}{2}H_2$		-1.28	-1.19			b
$2Au + H_2S + 2HS^- = Au_2(HS)_2S^{2-} + H_2$		-2.40	-2.55			b
$AuCl_2^- = Au^+ + 2Cl^-$	-6.9	-6.4	-6.2	-6.2		a

a. Helgeson(1969) b. Seward(1973)

2.2 a_{H_2S} 及 a_{HS^-}

本文沿用 Seward(1973)采用的求解 a_{H_2S} 及 a_{HS^-} 的方法。

$$H_2S = HS^- + H^+ \quad (3)$$

$$K_3 = \frac{a_{HS^-} \cdot a_{H^+}}{a_{H_2S}} \quad (4)$$

总溶解硫定义为：

$$m_{\Sigma S} = m_{HS^-} + m_{H_2S} \quad (5)$$

活度系数近似于1,有：

$$m_{\Sigma S} \approx a_{\Sigma S}$$

由式(4)与(5)得：

$$a_{HS^-} = \alpha \cdot m_{SS} \quad (6)$$

由式(4)与式(6)得:

$$a_{H_2S} = \frac{\alpha \cdot m_{SS} \cdot a_{H^+}}{K_3} \quad (7)$$

其中:

$$\alpha = \frac{K_3}{a_{H^+} + K_3}$$

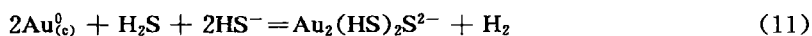
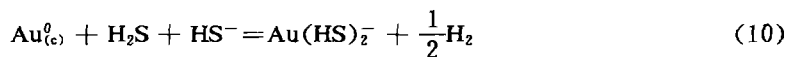
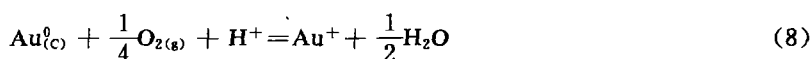
最后求得:

金—石英阶段 $a_{HS^-} = 3.3 \times 10^{-5} (m)$; $a_{H_2S} = 0.09966 (m)$ 。

金—石英—硫化物阶段 $a_{HS^-} = 1.86 \times 10^{-4} (m)$; $a_{H_2S} = 0.49928 (m)$ 。

2.3 含金络合物的迁移能力

设源区存在如下反应:



由(8)得:

$$a_{Au^+} = K_8 \cdot a_{H^+} \cdot f_{O_2}^{\frac{1}{4}}$$

由(9)得:

$$a_{AuCl_2^-} = \frac{a_{Au^+} \cdot a_{Cl^-}^2}{K_9}$$

结合上两式得:

$$a_{AuCl_2^-} = \frac{K_8 \cdot a_{H^+} \cdot f_{O_2}^{\frac{1}{4}} \cdot a_{Cl^-}^2}{K_9} \quad (12)$$

又由(10)得:

$$a_{Au(HS)_2^-} = \frac{K_{10} \cdot a_{H_2S} \cdot a_{HS^-}}{f_{H_2}^{\frac{1}{2}}} \quad (13)$$

由(11)得:

$$a_{Au_2(HS)_2S^{2-}} = \frac{K_{11} \cdot a_{H_2S} \cdot a_{HS^-}^2}{f_{H_2}} \quad (14)$$

将金—石英阶段(平均温度300℃)、金—石英—硫化物阶段(平均温度250℃)的 a_{H_2S} 、 a_{HS^-} 、 a_{H^+} 、 f_{H_2} 分别代入(12)、(13)、(14),最后得到含金络合物的活度值:

金—石英阶段: $a_{AuCl_2^-} = 3.71 \times 10^{-11} (m)$; $a_{Au(HS)_2^-} = 7.70 \times 10^{-8} (m)$; $a_{Au_2(HS)_2S^{2-}} = 7.44 \times 10^{-14} (m)$ 。

金—石英—硫化物阶段: $a_{AuCl_2^-} = 1.58 \times 10^{-13} (m)$; $a_{Au(HS)_2^-} = 1.46 \times 10^{-6} (m)$; $a_{Au_2(HS)_2S^{2-}} = 5.78 \times 10^{-12} (m)$ 。

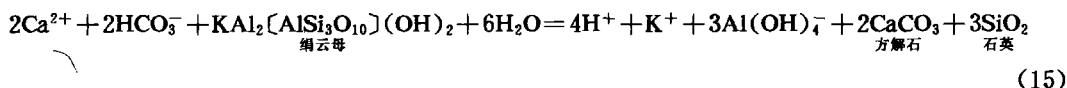
所求得的活度值是各种络合物迁移金的量度。由于成矿过程的复杂性,成矿条件的多变性

以及认识的局限性,所求得的活动值有一定误差。但可以清楚地看出,无论是金—石英阶段还是金—石英—硫化物阶段,金的主要迁移形式是 $\text{Au}(\text{HS})_2^-$, 以 AuCl_2^- 及 $\text{Au}_2(\text{HS})_2\text{S}^{2-}$ 形式迁移的金占少数。还可看出金—石英阶段以 AuCl_2^- 形式迁移的金较金—石英—硫化物阶段以这种形式迁移的金多。

3 金的沉淀机制

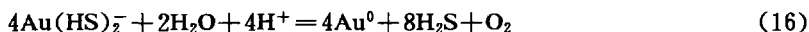
含金流体沿一定的构造通道迁移到一定的构造部位,由于物理化学条件的改变(如 f_{O_2} 、pH 值等的变化)和成矿流体与容矿岩石的相互作用,含金络合物必然发生分解,金得以沉淀。

硅化作用是强烈且普遍的蚀变类型,与金矿化关系十分密切,其反应形式可能为:

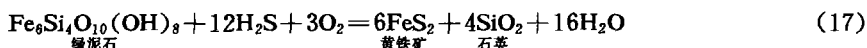


成矿主要发生在糜棱岩—超糜棱岩带,有大量由动力变质作用形成的绢云母,所以以上反应能够进行,该反应还解释了在矿石中常见碳酸盐矿物的原因。

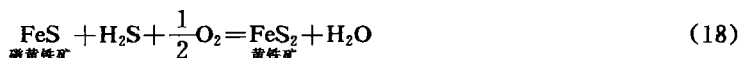
交代石英形成过程中,正处于酸度渐大,氧逸度渐小,温度逐渐降低的环境,含金络合物必然分解,金发生沉淀,其可能的反应式如下:



大部分矿石石英、黄铁矿紧密共生在一起,其可能的反应为:



黄铁矿与磁黄铁矿的量在空间变化上有一个明显的规律,即自深部到浅部,磁黄铁矿量逐渐减少,而黄铁矿量逐渐增加,磁黄铁矿与黄铁矿的转变反应为:

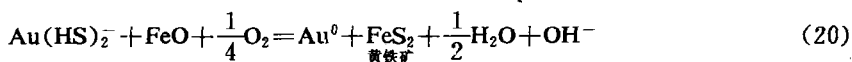


反应(17)和(18)均引起流体的还原作用,金得以沉淀。

菱铁矿化也是较为常见的蚀变类型,它的形成对溶液酸碱性具影响,酸度增大,有利于金的沉淀。



含金络合物与围岩中的 Fe 发生反应,可生成黄铁矿,同时金沉淀下来。



可以看出,河台金矿金的沉淀主要是因为硅化作用、硫化物化作用、磁黄铁矿与黄铁矿的转变作用以及菱铁矿化作用,引起成矿流体还原性的增强,金离子(Au^+)还原成 Au^0 。要使金获得富集,有两点是最基本的,其一是大量 Au 的供给;其二是造成金沉淀的良好地质和物理化学条件,两者缺一不可。这也能解释为什么经常发现蚀变比较强烈,而矿化却较弱的原因。

在河台地区,区域变质作用和混合岩化作用使得地层中的金发生活化转移,而后岩浆活动加剧了这种转移并能提供一定量的成矿物质;并有韧性剪切带这一良好的构造环境和强烈的蚀变作用造成良好的物理化学条件,所以金能得以大量沉淀。

金的迁移形式和沉淀机理是涉及地质和物理化学的复杂问题,只有在深入了解地质和物理化学环境,深入了解含金络合物的物理化学性质,深入了解流体与围岩相互作用的基础上,才能真正了解它。河台金矿有关金的迁移形式和沉淀机制问题还有待作进一步的研究。

本工作是在朱上庆教授、邵洁涟教授和张文淮副教授的直接指导下完成的,成文过程中得到范永香教授的指教,谨在此深表谢意。

参考文献

- 1 凌井生,广东河台金矿地质特征,《广东地质》,1(1)1986,35~50
- 2 Helgeson H C , Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures, Ame. Jour. Sci. , Vol. 267, pp. 729-804, 1969
- 3 Seward T M. . The complexes of gold and the transport of gold in hydrothermal ore solutions, Geo. Cosm. Acta. , Vol. 37, pp. 379-399, 1973
- 4 Helgeson H C , and Garrels R M , Hydrothermal transport and deposition of gold, Eco. Geol. , Vol. 63, pp. 622-635, 1968
- 5 程伟基、支霞臣,热液系统的物理化学性质和硫同位素演化,《地质与勘探》,9,1983,21~29

THE TRANSPORTING FORMS AND DEPOSITIONAL MECHANISM OF GOLD OF HETAI GOLD DEPOSIT, GUANGDONG

HE WENWU

(China University of Geosciences, Wuhan)

Abstract

Thermodynamic calculations show that gold was transported mainly as $\text{Au}(\text{HS})_2^-$ complex. The activity of $\text{Au}(\text{HS})_2^-$ is $7.7 \times 10^{-8}(\text{m})$ for the gold-quartz stage and $1.46 \times 10^{-6}(\text{m})$ for the gold quartz-sulfide stage. Gold-complex decomposed and gold deposited in response to the decrease of f_{O_2} and pH that was caused by siliconizing, sulfidization, sideritization and the conversion of pyrrhotite into pyrite. Furthermore, it is one of the important reasons for the deposition of gold that gold complexes react with Fe in wallrock.