

中国微细浸染型金矿 矿质迁移沉淀机制^{①②}

王小春^③

(冶金部西南地勘局科研所, 成都, 610051)

摘 要 本文在分析矿源和成矿物化条件基础上, 经理论计算和研究, 提出中国微细浸染型金矿中金是呈 $\text{Au}(\text{HS})_2$ 形式存在并迁移的, 矿质沉淀的主要机理为温度下降和因硫化物沉淀而引起的总硫(及还原硫)活度下降, 其次为压力的下降和有机质的还原吸附作用。

关键词 中国, 微细浸染型金矿, 矿质活化和沉淀

笔者曾单独及与人合作专文分析过中国微细浸染型金矿的微量元素、稀土元素、同位素、流体物理化学、成矿过程和成矿模式等^{[1~4] ④⑤⑥}。本文拟从矿源和成矿的物理化学条件出发, 分析该类金矿矿质的活化迁移和沉淀富集的机制。

1 矿质的来源和成矿流体的形成

由矿床地球化学和成矿条件的研究, 尤其是通过同位素、稀土元素、硫化物微量元素、地层 Au 及其它微量元素的丰度变异特征、Au 及其它低温元素矿化的产出、以及矿床两侧金的含量变化等方面的综合研究显示, 中国微细浸染型金矿的金属成矿物质和硫主要来自地层中的黑色泥砂质浊积岩建造, 而与岩浆岩关系不大。作为含金建造一部分的(次)火山岩, 尤其是基性者, 也可能提供了部分或极少量的矿质。成矿物质中的碳主要来自地层中的碳酸盐岩(比例为 74.1%~96.8%), 其次来自有机质(占 3.2%~25.9%)^[2]。氢、氧同位素研究^[2]证实, 形成金矿的流体为多源复成流体, 为大气降水、地层深部的盆地封存水及部分变质水的混合物, 且早期以盆地封存水和/或变质水为主, 晚期则以大气降水为主。

① 本文系国家黄金重点攻关项目——《中国超微粒型金矿》的部分研究成果

② 收稿日期 1998-02-13 审回日期 1998-02-23

③ 作者简介: 王小春, 男, 1965年10月生, 高级工程师, 矿床地质专业。

④ 王小春, 中国微细浸染型金矿的微量元素地球化学特征, 西南冶金矿产地质, 1995, (3): 21~33

⑤ 王小春, 中国微细浸染型金矿的流体物理化学研究, 西南冶金矿产地质, 1996, (3): 14~27

⑥ 王小春, 中国微细浸染型金矿的稀土元素地球化学组成特征研究, 西南冶金矿产地质, 1997, (3): 8~27.

在地壳浅部的低温低压条件下,流体对矿源层中的金以冷浸形式活化,这可由众多成矿淋滤模拟实验所证实^[5]。而在温度、压力较高的地壳深部,溶液对含金建造中成矿元素的淋滤将有所加强。盆地深部的封存卤水富含矿质,密度相对较低,随基底断裂的复活而上升,并不断萃取所流经的矿源层中的矿质。与此同时,因压力梯度和化学势梯度的存在,促使深部外围含矿热卤水的聚集汇合和浅部冷水贫矿流体的加入,构成成矿热液循环体系。当大量矿质进入溶液中时,正常的流体即演变为成矿流体,参与成矿过程。

2 成矿的物理化学条件

根据对中国微细浸染型金矿矿石的矿相学研究成果,可以大致把热液成矿期划分为早(I)、晚(II)两个阶段。早期成矿阶段主要由黄铁矿、毒砂、自然金和石英组成,矿石具浸染状、细脉浸染状和块状构造;晚期成矿阶段的矿物组合则由黄铁矿、辉锑矿、雄黄、自然金、辰砂、石英、方解石(和重晶石)等构成,以脉状、细脉状产出。

由出现于早、晚阶段中的热液矿物——石英、方解石、冰洲石、黄铁矿和辉锑矿等矿物内的流体包裹体成分的测定结果显示^①,含矿流体由热液早期到晚期,阳离子具有 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 等离子浓度降低,而 Mg^{2+} 离子浓度增加的趋势,阴离子具有 HCO_3^- 、 Cl^- 离子浓度增加,而 SO_4^{2-} 离子浓度降低的趋势,这与矿石的矿物组合是大致吻合的。由早期到晚期,成矿流体气相组份中, CO_2 的摩尔分数浓度增加,而 CH_4 、 H_2 、 N_2 等的摩尔分数浓度呈现降低的趋势,说明成矿流体晚期所处的环境相对地更趋氧化。

由矿床中共生矿物之间的平衡反应关系,结合对流体包裹体温度、压力、盐度、密度、成分的测定,利用热力学原理和牛顿对比状态图解法,可以计算获得成矿早期和晚期的一系列物理化学参数值(表1)。由表可知,中国微细浸染型金矿具有如下特点:

(1)矿床的形成温度不高,集中区间介于 $125\sim 275^\circ C$ 之间,平均约 $200^\circ C \pm$ 。而且,不同矿化阶段的成矿温度具有明显差别,总的趋势是,由早期到晚期温度逐渐降低。早期(I)各矿床的平均温度介于 $200\sim 260^\circ C$ 之间,晚期(II)的平均温度介于 $100\sim 170^\circ C$ 之间。

(2)矿床的成矿压力较低,介于 $(0.36\sim 8.31) \times 10^7 Pa$,平均 $2.09 \times 10^7 Pa$ 。若视成矿于封闭体系中进行,其相应的成矿深度介于 $126\sim 2909 m$,平均 $732 m$,属浅成范畴。由各矿床早、晚阶段对比可知,由早到晚,成矿压力和成矿深度具有逐渐降低的规律。

(3)成矿流体的盐度中等,集中区间介于 $(3\sim 15) w(NaCl)_{eq}\%$,平均约 $7.5 w(NaCl)_{eq}\%$ 。流体密度介于 $(0.79\sim 1.05) g/cm^3$ 之间,平均 $0.90 g/cm^3$ 。由各矿床早晚阶段对比发现,由早到晚,盐度有增有减而密度变化不大,显示成矿溶液具有长期活动的渗流热卤水特征。

(4)热液成矿期介质的pH值变化不大,与不同阶段中性介质的pH值(Ohmoto, 1972)对比发现,早、晚阶段热液均为弱酸性—弱碱性,而且显示早期偏酸性,晚期碱性增强的趋势。

① 王小春.中国微细浸染型金矿流体物理化学研究.西南冶金矿产地质,1996,(3):14~27

表 1 中国微细浸染型金矿的成矿物理化学参数

Table 1 Ore-forming physicochemical parameters of micro-disseminated type of gold deposits in China													
金矿亚型	成矿阶段	T^*	p	$\lg f_{O_2}$	$\lg f_{S_2}$	$\lg f_{CO_2}$	$\lg f_{CH_4}$	pH	Eh	$\lg \alpha_{SS}$	$\lg \alpha_{SCL}$	$\lg \alpha_{CC}$	盐度
		$^{\circ}C$	$\times 10^7 Pa$	$\times 10^5 Pa$					V	mol/L			$w(NaCl)_{eq} \%$
单金亚型	革栏	200~ 290 245	1. 77	- 37. 60	- 12. 32	- 0. 043	- 1. 249	6. 13	- 0. 62	- 2. 711	- 2. 015	- 1. 142	6. 0
		140~ 200 170	0. 54	- 45. 99	- 12. 84	- 0. 859	0	6. 77	- 0. 57	- 2. 638	- 2. 709	- 0. 752	3. 1
	板其	180~ 290 250	4. 46	- 37. 56	- 12. 07	- 0. 750	0. 330	6. 52	- 0. 64	- 2. 241	- 1. 197	0. 546	3. 24
		200~ 300 250	2. 25	- 37. 67	- 12. 07	- 1. 010	0. 573	4. 55	- 0. 41	- 0. 900	- 0. 349	- 1. 107	15
	金牙	130~ 196 150	1. 75	- 47. 08	- 18. 03	0. 235	- 0. 519	4. 75	- 0. 36	- 1. 776	0. 197	- 1. 101	8
		240~ 320 260	2. 30	- 36. 39	- 11. 58	1. 047	- 0. 416	4. 6	- 0. 40	- 1. 107	0. 282	- 1. 178	22. 5
金矿亚型	高龙	125~ 191 150	1. 25	- 46. 40	- 13. 87	1. 157	- 1. 222	4. 3	- 0. 30	- 2. 245	- 0. 911	- 0. 895	8
		170~ 220 180	2. 05	- 43. 97	- 17. 08	0. 568	0. 316	5. 68	- 0. 11	- 4. 67	0. 222	- 0. 723	5. 09
	东北寨	120~ 170 150	1. 35	- 48. 53	- 24. 96	0. 065	0. 100	6. 00	- 0. 11	- 8. 30	- 1. 960	- 0. 723	11. 71
		175~ 220 200	1. 37	- 41. 82	- 8. 5	0. 802	0. 002	5. 8	- 0. 42	- 4. 73	- 1. 08	- 2. 329	8. 8
	桥桥上	70~ 150 100	1. 00	- 53. 83	- 9. 5	0. 857	- 0. 073	5. 54	- 0. 27	- 4. 50	- 0. 95	- 1. 468	10. 7
		200~ 300 250	4. 13	- 37. 01	- 12. 07	1. 040	- 0. 544	6. 28	- 0. 53	- 2. 519	- 0. 922	- 0. 843	1. 56
金矿亚型	普弄巴	190~ 240 200	1. 93	- 41. 62	- 15. 80	- 0. 827	- 1. 943	7. 93	- 0. 69	- 0. 421	- 0. 437	- 1. 593	10. 87
		120~ 190 150	0. 57	- 47. 18	- 17. 39	- 1. 280	- 2. 542	7. 63	- 0. 61	- 1. 371	0. 052	- 1. 613	11. 35
	戈塘	200~ 290 250	0. 52	- 37. 59	- 12. 07	- 1. 816	- 3. 284	4. 7	- 0. 25	- 3. 145	- 3. 795	- 2. 029	0. 06
		180~ 260 240	8. 31	- 37. 77	- 12. 57	1. 509	0. 231	3. 75	- 0. 22	- 1. 712	- 0. 487	- 1. 721	5. 8
	百地												

* 分子示集中区间, 分母示均值。

(5) 成矿期含矿溶液的氧化还原性质显示较强的还原性。Eh 值于- 0. 69~ - 0. 11 V 之间, 而且由早到晚, Eh 值逐渐增大, 显示成矿晚期成矿溶液的环境相对氧化的特征。

(6) 成矿流体的氧逸度值很低, $\lg f_{O_2}$ 值介于(- 53. 83~ - 36. 39) $\times 10^5 Pa$, 且各矿床早期的 $\lg f_{O_2}$ 值介于(- 43. 97~ - 36. 39) $\times 10^5 Pa$ 之间, 晚期 $\lg f_{O_2}$ 值介(- 53. 83~ - 45. 99) $\times 10^5 Pa$ 。而与氧逸度相比, 成矿的硫逸度相对较高, $\lg f_{S_2}$ 值介于(- 24. 96~ - 8. 5) $\times 10^5 Pa$, 且各矿床的 $\lg f_{S_2}$ 在早期介于(- 17. 39~ - 8. 5) $\times 10^5 Pa$, 晚期介于(- 24. 96~ - 9. 5) $\times 10^5 Pa$ 之间。硫、氧逸度均随成矿的进行渐次降低, 低氧高硫的特征与成矿处于还原环境相互佐证。

(7) 成矿流体的总硫活度 $\lg \alpha_{SS}$ 值介于(- 8. 30~ - 0. 421) mol/L 之间, 各矿床的 $\lg \alpha_{SS}$ 值在早期介于(- 4. 73~ - 0. 421) mol/L 之间, 晚期介于(- 8. 30~ - 1. 371) mol/L 之间, 显示逐渐降低的趋势。此外, 经分析计算, 成矿流体中, 硫的优势溶解类型为 HS^- 和 H_2S 。

(8) 成矿流体的总碳活度 $\lg \alpha_{SC}$ 值介于(- 3. 795~ 0. 282) mol/L 之间, 且流体中碳的优势溶解类型为 HCO_3^- 。通过各矿床早、晚阶段对比显示, 流体总碳活度由早至晚具有增加的趋势。 $\lg \alpha_{SC}$ 值在早期介于(- 3. 795~ 0. 282) mol/L 之间, 在晚期介于(- 2. 709~ 0. 197) mol/L 之间。

(9) 成矿流体的总氯活度 $\lg \alpha_{SCL}$ 值介于(- 2. 329~ - 0. 546) mol/L 之间, 而且早、晚期

变化不大, 早期为 $(-2.329 \sim -0.546)$ mol/L 之间, 晚期介于 $(-1.613 \sim -0.723)$ mol/L 之间。

综上所述, 中国微细浸染型金矿床的成矿流体具有中低温、弱酸—弱碱性、还原性较强、总硫活度高、总氯活度较低的特点。这些特征决定着微细浸染型金矿床中矿质的活化、迁移和沉淀富集机制, 有别于其他类型金矿床。

3 硫质的活化与迁移

由于金具有强烈的络合能力, 可以和多种配位体结合形成稳定的络阴离子, 所以, 一般认为金主要呈络合物形式进行迁移。

中国微细浸染型金矿床中, 砷和锑的硫化物矿物诸如毒砂、自然砷、雄黄、雌黄、砷黝铜矿和辉锑矿等广泛发育, 且与金矿化密切共(伴)生, 它们常常构成主要的矿石矿物, 在某些条件下, 其本身尚可达到开采利用价值。这与世界上一些浅成低温热液金矿床和某些现代地热水体情况极为相似。例如, 智利 El Tatlo 地热水体中含有很高的 As (可达 $5 \sim 46$ mg/kg, Weissberg 等, 1979) 和 Sb。新西兰陶波温泉和钻孔排泄物富金属含金沉淀物中, 含 $w(\text{As})$ 达 2×10^{-2} , $w(\text{Sb})$ 达 30×10^{-2} (Weissberg, 1969)。中国云南腾冲梁河地区现代温泉水中平均含 $w(\text{As})$ 218×10^{-9} , 最高 440×10^{-9} , 含 $w(\text{Sb})$ 平均 16.9×10^{-9} , 最高 66×10^{-9} , 分别为海水中 $w(\text{As}, \text{Sb})$ 含量的 83.8 和 51.2 倍^①。Grigor'yeva, T. A. 和 Sukneva, L. S. (1981) 通过实验证实^[6], 在 200°C 的碱性硫化物和多硫化物溶液中, 当含有 As_2S_3 和 Sb_2S_3 时, 金的溶解度会大为提高。在饱和 Sb_2S_3 和 As_2S_3 的 0.1 mol/L NaOH、 Na_2S 和 Na_2S_x 溶液中, 由于这些硫化物的加入而使金的溶解度增加幅度最大的为 0.1 mol/L NaOH。在该溶液中加入砷和锑的硫化物之后, 金的溶解度增加了三个数量级, 这说明碱性溶液中 As、Sb 硫化物的存在, 对于金的迁移具有明显的促进作用, 含 As 和/或 Sb 的硫络合物诸如 $\text{Au}(\text{AsS}_2)^0$ 、 $\text{Au}(\text{AsS}_3)^{2-}$ 、 $\text{Au}(\text{Sb}_2\text{S}_4)^-$ 等形式可能是金迁移的重要形式。Grigorveva 等(1984)指出, 还不完全了解的硫络合物的稳定性要比硫络合物高三个数量级。所以, 可以认为热液中的 As、Sb 是从矿源岩中萃取金的最佳萃取剂。然而, 十分遗憾的是, 由于缺乏必要的热力学资料, 我们无法对砷、锑的硫络合物在中国微细浸染型金矿矿质迁移过程中所起的作用进行深入评估。

金的氯络合物和硫络合物的热力学资料, 在常温下的较多, 而在高温下的十分有限。迄今为止, 可以直接或间接获取高温热力学数据的金络合物有: $\text{Au}(\text{HS})_2^-$ 、 $\text{Au}_2(\text{HS})_2\text{S}^{2-}$ 、 AuCl_2^- 和 AuCl_4^- 等^{②[7~10]}。

由 Au^+ 、 Au^{3+} 离子活度与氧逸度之间的关系可知, Au^+ 、 Au^{3+} 离子的活度随氧逸度的增加而加大, 而且在相同的温度、pH 值和氧逸度的条件下, 与 Au^+ 离子的活度相比, Au^{3+} 离子的活

① 郭光裕等. 云南腾冲梁河地区现代热泉型金矿成矿模式及成矿远景评价. 科研报告, 1992

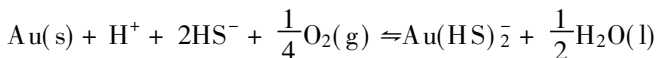
② N. F. Spycher & M. H. Reed(1989). 王小春译. 一种布罗德兰兹型浅成成矿流体的 $P-T$ 演化途径: 对贱金属、贵金属和挥发性金属搬运和沉淀的指示意义. 国外金矿地质译文专辑, 1990

度可以忽略不计。所以, Au^+ 、 Au^{3+} 中, 以 Au^+ 离子较为重要。

由金硫络合物活度与总硫活度之间的关系可知, 金硫络合物 ($\text{Au}(\text{HS})_2^-$ 、 $\text{Au}_2(\text{HS})_2\text{S}^{2-}$) 的活度, 随总硫活度的增大而变大, 而且在相同的总硫活度、温度、pH 值和氧逸度的条件下, $\text{Au}_2(\text{HS})_2\text{S}^{2-}$ 的活度比 $\text{Au}(\text{HS})_2^-$ 的活度小几个数量级。所以, 金硫络合物以 $\text{Au}(\text{HS})_2^-$ 较为重要。

由金氯络合物活度与 Cl^- 离子活度之间的关系可知, 金氯络合物 (AuCl_2^- 、 AuCl_4^-) 随 Cl^- 离子活度的增加而增大。在相同的 Cl^- 离子活度、温度、pH 值和氧逸度条件下, 与 AuCl_2^- 的活度相比, AuCl_4^- 的活度可以忽略不计。因此, 金的氯络合物以 AuCl_2^- 较为重要。

金的硫络合物和氯络合物的稳定性受氧逸度、温度、pH 值和总硫活度、 Cl^- 离子活度等因素的制约。由总体看, $\text{Au}(\text{HS})_2^-$ 在相对还原、高温和中等 pH 值的条件下的稳定性最强; 而 AuCl_2^- 的稳定性则随温度、氧逸度的增加和 pH 值的降低而增大。换句话说, 在成矿环境发生变化的情况下, 金的迁移形式可以相互转化。通过对中国超微粒型金矿床不同阶段的金络合物及金离子的理论溶解度计算(表2)可以发现, 在已知络合物中, 占金溶解度 95×10^{-2} 以上的络合物为 $\text{Au}(\text{HS})_2^-$, 而其它形式的络合物溶解度总和很低, 不足 5×10^{-2} , 基本不具意义。所以, 金的硫络合物 $\text{Au}(\text{HS})_2^-$, 无论在矿化早期, 还是在矿化晚期, 都是矿液中占绝对优势的金的搬运形式, 而 $\text{Au}_2(\text{HS})_2\text{S}^{2-}$ 、 AuCl_2^- 、 AuCl_4^- 等在热液中都不会产生有重要意义的搬运。因此, 岩石中的金, 很可能主要是通过以下反应形式 $\text{Au}(\text{HS})_2^-$ 络合物进入溶液中的:



鉴于矿质沉淀以前, 含矿溶液的温度和还原硫活度肯定会更高, 上述反应的平衡常数会更大, 因而 $\text{Au}(\text{HS})_2^-$ 的溶解度比表2中的计算值可能还要高得多。

中国微细浸染型金矿床中, 金与高丰度的 As、Sb、Hg、Tl 等元素相伴出现, 相对来说, Cu、Pb、Zn 等贱金属硫化物则少见出现或含量不高。很明显, 这是由于 As、Sb、Hg、Tl 等元素, 在氧逸度极低和还原硫活度较高的条件下, 往往具有与 Au 相似的地球化学特性, 它们均能形成易溶的硫化物络合物活化进入成矿溶液; 而与此相反, 通常在氧化环境中形成稳定络合物的 Cu、Pb、Zn 等贱金属元素, 却难溶于低氯的还原性溶液中。所以, 金、砷、锑、汞、铊等元素和贱金属元素在源区中既已分离, 而且两者又显示不同的迁移形式, 所以, 在许多微细浸染型金矿床中, 就比较难以见到 Cu、Pb、Zn 等一般热水矿床中常见的硫化物矿物。

成矿流体温度升高的结果, 除了加速萃取含金建造中的成矿元素和脉石组份外, 还将导致流体本身密度降低, 内部压力增大, 与周围环境构成强烈的温度、压力差, 这种位势差促使流体由高位势向低位势运动。由前所述, 断裂破碎带既是岩层中的高渗透带, 也是能量消减、压力降低带, 相应地、无疑也是承压流体的汇聚中心场所。含矿流体从侧向上通过或切割它的断裂带聚集, 并沿断裂带向上运动, 这就是流体运移的总趋势, 也是矿源层中分散的成矿物质以热液为载体得以向浅部一定部位集中的本质所在。

表 2 中国微细浸染型金矿金的离子、络合物的理论溶解度

Table 2 Theoretical solubility of ions and complexes of gold in the micro-disseminated type of gold deposits in China

金矿亚型	金矿床	成矿阶段	$\lg a_i^j (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$						$(a_i^j / \sum a_i^j) \cdot 10^{-2}$					
			Au^+	Au^{3+}	$\text{Au}(\text{HS})_2^-$	$\text{Au}_2(\text{HS})_2\text{S}^{2-}$	AuCl_2^-	AuCl_4^-	Au^+	Au^{3+}	$\text{Au}(\text{HS})_2^-$	$\text{Au}_2(\text{HS})_2\text{S}^{2-}$	AuCl_2^-	AuCl_4^-
单金亚型	革档	I	-19.43	-58.10	-5.00	-8.93	-14.89	-42.60	4×10^{-13}	8×10^{-52}	99.99	0.01	1×10^{-8}	3×10^{-36}
		II	-23.96	-67.07	-6.47	-10.37	-17.45	-49.41	3×10^{-16}	3×10^{-59}	99.99	0.01	1×10^{-9}	9×10^{-42}
	板其	I	-19.72	-59.21	-4.53	-8.14	-14.03	-41.31	6×10^{-14}	2×10^{-53}	99.98	0.02	3×10^{-8}	2×10^{-35}
	金牙	I	-17.78	-53.38	0.09	-2.21	-13.21	-37.73	1×10^{-16}	3×10^{-52}	99.50	0.05	5×10^{-12}	2×10^{-36}
		II	-22.73	-61.83	-2.62	-5.42	-16.52	-25.43	8×10^{-19}	6×10^{-58}	99.84	0.16	1×10^{-12}	2×10^{-21}
	高龙	I	-17.34	-52.66	-0.14	-2.66	-12.97	-37.12	6×10^{-16}	3×10^{-51}	99.70	0.30	1×10^{-11}	1×10^{-35}
		II	-22.11	-59.97	-2.94	-6.04	-15.49	-42.75	7×10^{-18}	9×10^{-56}	99.92	0.08	3×10^{-11}	2×10^{-38}
	金钟亚型	东北寨	I	-22.10	-62.02	-9.12	-14.82	-16.97 -47.04 -44.58	1×10^{-11}	1×10^{-51}	99.99	2×10^{-4}	1×10^{-6}	1×10^{-36}
			II	-24.34	-66.67	-17.28	-26.97	-18.61	8×10^{-6}	2×10^{-48}	95.53	2×10^{-8}	4.47	1×10^{-32}
		桥上	I	-21.17	-60.59	-9.21	-14.93	-18.41	1×10^{-10}	4×10^{-50}	99.99	2×10^{-4}	6×10^{-8}	2×10^{-39}
			II	-26.75	-69.49	-9.17	-15.37	-20.16	3×10^{-16}	5×10^{-59}	99.99	6×10^{-5}	1×10^{-9}	5×10^{-43}
		丫他	I	-19.34	-58.08	-4.71	-8.46	-14.24	2×10^{-13}	4×10^{-52}	99.98	0.02	3×10^{-8}	2×10^{-35}
金梯亚型	普弄巴	I	-23.25	-66.83	-2.67	-4.03	-19.02	-53.18	3×10^{-19}	7×10^{-63}	95.82	4.18	4×10^{-15}	3×10^{-49}
		II	-25.64	-70.55	-4.72	-7.13	-20.45	-56.20	1×10^{-19}	8×10^{-63}	99.61	0.39	6×10^{-14}	3×10^{-50}
	戈塘	I	-17.91	-53.77	-4.53	-9.05	-15.18	-41.81	4×10^{-12}	6×10^{-48}	99.99	3×10^{-3}	2×10^{-9}	5×10^{-36}
	百地	I	-17.17	-51.13	-0.58	-3.07	-13.75	-37.94	3×10^{-15}	3×10^{-49}	99.69	0.32	7×10^{-12}	4×10^{-36}

4 矿质的沉淀和聚集

大家知道,物理-化学条件的稳定与否是保证成矿流体体系平衡的主要因素。深部含矿流体沿断裂上升到浅部低压扩容膨胀带时,由于物理化学环境的改变,致使原有体系平衡遭到破坏,从而引起络合物分解,流体卸载,矿质沉淀。

综上所述,可知影响金硫络合物分解、沉淀的因素有:温度降低,压力减小,pH 值改变、氧化性增强(Eh 值、f_{o2} 增大)、a_{Ss} 值降低,引起这些因素变化的可能原因列于表 3 中。

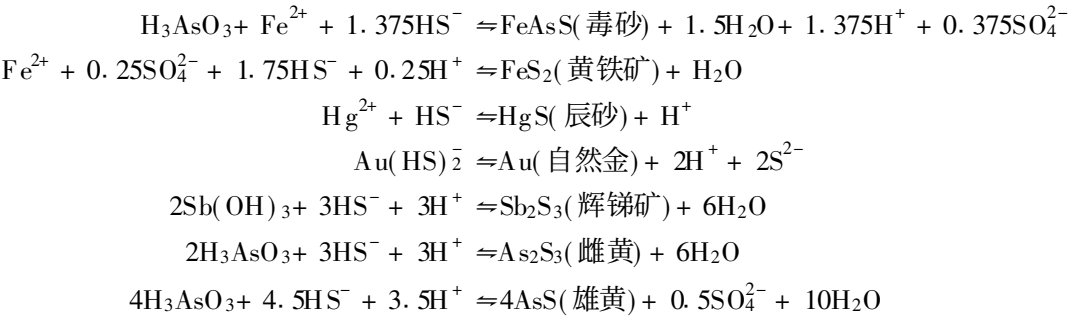
结合前述成矿物理化学条件可知,在引起 Au(HS)₂⁻ 分解的五个因素中,成矿均处于还原环境,只是晚期氧化性相对增强一些,其在 Au(HS)₂⁻ 分解所起的作用不大。由成矿早期到晚期,pH 值的变化不大,始终处于弱酸性—弱碱性的范畴内,因而可能对 Au(HS)₂⁻ 络合物解体所作的贡献也不会有多大。而由成矿早期到晚期,成矿流体的温度、总硫活度和压力降低幅度很大,它们必然对 Au(HS)₂⁻ 络合物解络起主要作用。所以,温度,总硫活度和压力的降低,可能是金矿沉淀、聚集的最重要因素。

表 3 影响金硫络合物分解、沉淀的可能机理

Table 3 Possible mechanism affecting decomposition and deposition of gold-sulfur complexes

物理化学参数	促使金沉淀的物化条件改变	引起物理化学条件变化的可能原因
温度	降低	1) 与围岩或冷水的反应 2) 蒸气的逸失; 3) 沸腾
压力	降低($t < 250^{\circ}\text{C}$)	进入减压扩容带
pH 值	在中性附近降低或增高	1. 降低: 1) 与富氧溶液混合; 2) 与酸性岩石加粘土岩等反应; 3) 酸性流体的加入 2. 增高: 1) 减压沸腾; 2) 围岩绢云母化
氧化性(Eh 值、 f_{O_2})	增强	1) 与富氧溶液混合; 2) 与富含 Fe_2O_3 、 MnO_2 等物质的岩石之间的反应。
总硫活度	降低	1) 与淡水的混合、稀释; 2) 金属硫化物的沉淀; 3) 沸腾、 H_2S 逸失; 4) 氧化性增强, 使还原硫活度降低

由矿床地质研究可知,在矿化早期形成的自然金-黄铁矿-毒砂矿物组合中,金的丰度(富集程度)与矿石中黄铁矿、毒砂的含量呈大致的正相关关系,金主要呈超微粒状赋存于毒砂、黄铁矿中。在矿化晚期,金矿化与雄黄和/或辉锑矿在空间上密切伴生。所以,可以认为,矿石中硫化物矿物诸如黄铁矿、毒砂、雄黄、辉锑矿及辰砂等的沉淀,乃是成矿流体中总硫活度(及还原硫活度)降低,相应导致金沉淀的主要原因。而热液体系中,黄铁矿等硫化物和石英的溶解度主要和温度有关。随着温度、压力的下降,它们首先发生过饱和而沉淀。硫化物的沉淀,相应地引起热液总硫活度下降, $\text{Au}(\text{HS})_2^-$ 分解,金发生沉淀,并与黄铁矿、毒砂、辉锑矿、雄黄、辰砂等密切共生或伴生。矿物析出的化学反应式为:



上述化学反应在成矿条件下的吉布斯自由能均远小于零,说明这些化学反应所涉及的矿物在成矿过程中完全可以自发地生成。

中国微细浸染型各亚型金矿矿物组合和特征矿物的形成,除与其他因素有关外,尚与硫逸度和氧逸度有一定的联系。利用热力学原理,可以计算、绘制出不同体系的硫、氧逸度图解。^[1]在相同的温度、压力条件下,矿物的 f_{S_2} 、 f_{O_2} 范围大小的次序为:重晶石>辰砂>辉锑矿>毒砂、雌黄、雄黄。在氧逸度一定时,矿物硫逸度由大到小的次序为:雌黄、辉锑矿、辰砂、雄黄。金砷亚型超微粒金矿雌黄的很少出现,说明该亚型金矿的硫逸度尚未达到足以形成雌黄的程度,而金汞亚型,金锑亚型金矿中辰砂和辉锑矿的大量出现,也分别指示着金矿石形成时

的硫、氧逸度条件。

在研究金的富集机理时, 我们不难发现, 有机质在超微粒型金矿化的形成中占有一定的作用。与围岩相比, 在含金断裂破碎带中, 除含 Au、As、Hg 较高外, 碳(包括有机碳)和硫化物的含量也较高^[11]。有机质与金矿化密切伴生。许多金矿床往往具有碳化, 金矿石中产有大量热变质沥青; 沥青中含 Au 可达 $0. n \times 10^{-6}$; 干酪根含 Au 可达 147.6×10^{-6} (金牙金矿床^[12]); 碳质物中含 Au 可达 13.05×10^{-6} (金牙金矿床^[13])。与断裂作用和热液活动相伴随, 岩石中的有机质逐渐成熟。由正常岩石至蚀变的和矿化的岩石, 常有由非晶态的有机质至细小的半石墨晶体、最后至粗大的, 结晶完好的石墨晶体的演化趋势。

沉积岩中分散有机质的热稳定性很低, 当其在还原环境中淀积和被埋藏以后, 随着埋藏深度和地热温度的增大, 将发生一系列的演化, 逐渐产生液态烃、胶质、沥青质、 CH_4 、 CO_2 、 H_2S 及 H_2O , 这些物质为金矿的形成提供了必要的还原剂, 同时按 CH_4 -微裂隙排烃模式, 为黑色矿源层中矿质的排除提供了部分动力; 有机质为易溶硫酸氧化可以产生热量, 为矿质运移, 提供了部分热能。

一般地, 在温度高于 $100^\circ C$ 时, 除卟啉类金属络合物外, 其它有机络合物便分解为金属和干酪根, 故后生热液金矿床中很少发现金属的有机络合物。但部分学者认为, 在热液过程中, 金可以呈挥发性的有机化合物进行搬运, 金呈细分散状产于石英、石墨、沥青中。热液成矿带中含 S、As 的有机化合物因流体的酸化以及碳氢化合物的冷凝而分解, 形成含 Au 的黄铁矿-毒砂-石英-碳酸盐-绢云母组合。

由东北寨、金牙两金矿床岩、矿石中金与有机碳之间的关系^{[6]、[12]}来看, 金牙金矿床中金与有机碳之间具有正相关的关系, 而东北寨金矿床中金与有机碳的相关关系不太好, 但显示正相关的趋势。由于微细浸染型金矿原生矿石的直接氰化浸出率很低, 而且即使经过焙烧、碳氢化物运移以后, 大部分金易于溶解, 浸出外, 但是, 仍然可以发现, 氰化物溶液中的不溶解金含量随碳、尤其是有机碳的含量增加而变大^[7]。由于微细浸染型金矿的成矿温度集中于 $150\sim 250^\circ C$ 之间, 矿石中有机质的热变质程度较高, 腐殖酸等有机成分多已分解, 所以, 稳定的金-有机络合物难以保存。我们认为, 最为可能的机理是, 地层岩石内成岩黄铁矿的金-有机络合物发生分解, 使金进入溶液, 呈 $Au(HS)_2^-$ 络合物形式进行搬运。有机质热分解生成的部分 CH_4 等还原组份, 使金硫氢络合物还原为自然金, 同时, 自然金也为有机质的分解产物之一——沥青类物质吸附, 由此产生有机碳与金及不溶解金之间的线性相关特征。

综上所述, 促使中国微细浸染型金矿床含矿流体卸载, 矿质沉淀的原因, 首先是温度下降和由于黄铁矿、毒砂、雄黄、辉锑矿、辰砂等硫化物沉淀而引起的总硫活度(及还原硫活度)的下降, 其次是压力的下降和有机质的还原吸附作用。此外, 成矿环境的氧化性增强和成矿流体酸碱度在中性值附近的变化(酸化或碱化)等, 均是促使矿质沉淀的辅助机制。

参考文献

1. 王小春. 微细浸染型金矿中砷锑汞钨钼元素的找矿指示意义. 矿产与地质, 1992, 6(4): 307~ 312
2. Wang Xiaochun. On isotope geology of micro-disseminated type of gold deposits in China. in: Liu Yikang ed., *Geology and Mineral Resources Proceedings of MMI*, Beijing: International Academic Publishers, 1996, 109~ 113
3. Gao Zhibin, Wang Xiaochun and Rong Chunmian. Ore-forming model for micro-disseminated type of gold deposits in China. in: Liu Yikang ed., *Geology and Mineral Resources Proceedings of MMI*, Beijing: International Academic Publishers, 1996, 104~ 108
4. 王小春. 中国超微粒型金矿的成矿过程分析. 第三届全国青年地质工作者学术论文集, 北京: 地震出版社, 1995
5. 王秀璋, 等. 中国改造型金矿床地球化学. 北京: 科学出版社, 1992
6. 郑明华, 等. 层控金矿床概论. 成都: 成都科技大学出版社, 1989
7. 林传仙, 等. 矿物及有关化合物热力学数据手册. 北京: 科学出版社, 1985
8. Barnes H L. 热液矿床地球化学(上、下册). 北京: 地质出版社, 1979
9. Helgeson H C. Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures. *Am. J. Sci.*, 1969, 267, 729~ 804
10. Huston D L. & Large R R. A chemical model for the concentration of gold in volcanogenic massive sulfide deposits. *Ore Geology review*, 1989, (4): 171~ 200
11. 郑明华, 等. 四川东北寨微细浸染型金矿床成矿物理化学条件和成矿过程分析. 矿床地质, 1990, (2)
12. 陈梅, 等. 广西凤山县金牙金矿床有机地球化学的某些特征及其与金矿化的关系. 中科院地球化学研究所矿床地球化学开放室年报, 贵阳: 贵州科技出版社, 1990
13. 王国田. 桂西北微细浸染型 JY 金矿床形成机理初探. 广西地质, 1989, (2)

MECHANISM FOR THE MIGRATION AND DEPOSITION OF ORE-FORMING MATERIALS IN THE MICRO-DISSEMINATED TYPE GOLD DEPOSITS IN CHINA

Wang Xiaochun

(Institute of Southwest Geological Exploration Bureau, MMI, Chengdu 610051)

Abstract

Ore-forming fluids of the micro-disseminated type gold deposits in China is supposed to be multiple sources and characterized by lower to intermediate temperature, weak acidic to weak alkaline, relatively strong reductive, higher in total sulfur activity, and lower in total chlorine activity. It can be revealed from the calculation of theoretical solubility of complexes in different ore-forming stages that the gold in the ore-forming fluids was existed and migrated in the form of $\text{Au}(\text{HS})_2^-$. The main mechanisms for gold deposition are the decrease of temperature, and the decrease of total sulfur (as well as reductive sulfur) activity resulted from the deposition of sulfides such as pyrite, arsenopyrite, realgar, stibnite and cinnabar. The second mechanisms are the decrease of pressure, and the reduction and adsorption of organic material.

Key Words China, micro-disseminated Au ore, migration and precipitation of ore materials