

张公岭银金多金属矿床成矿物理化学条件

张乐凯

(中南工业大学)

提 要 张公岭银金多金属矿床是花岗岩断裂带型中温热液矿床。本文在矿物学研究的基础上,利用热力学原理计算主要金银成矿阶段的物理化学参数,探讨金银运移沉淀机制。在研究中首次采用闪锌矿与银金矿成分地温计。

关键词 矿物地温计 地质热力学 金银矿床 广西

矿物是成岩成矿作用的产物,现代测试技术可以揭示其中保留的成因信息。成岩成矿试验和成矿溶液的研究成果,为讨论成因信息提供了理论依据。地质热力学数据逐步积累,已有可能在矿物共生组合和标型特征研究的基础上,定量地讨论成矿时的物理化学条件。

张公岭银金多金属矿床是一种重要的金银矿床类型。本文从矿物组合及其标型特征入手,应用热力学原理,计算主要金银成矿阶段的温度、气体逸度及其它物理化学参数,进而讨论本矿床中金银运移沉淀机制。

1 矿床地质特征

矿床产于桂东粤西的大宁花岗闪长岩体内。大宁岩体为北西向展布的似哑铃状复式侵入体,主体为加里东期。岩体形成后经历了多期构造活动,其中长期发育的塑—脆性断裂破碎带控制了晚期的岩脉分布,也控制了本区的金、银及铅锌矿化。

张公岭银金多金属矿化破碎带呈 NWW 向展布,在平面上成群成组出现,可分成南、中、北三个密集带,总体有向 SEE 收敛的趋势(图 1)。在 NNE 向、NW 向断裂破碎带中也可见到金银矿化。矿化破碎带经历了塑—脆性的多次构造活动,矿体往往位于受应力作用最强的中心部位。由边缘向中心,可见明显的构造蚀变分带, SiO₂ 含量, K₂O/Na₂O 值明显升高, FeO、CaO、Al₂O₃ 则降低,主要成岩成矿元素呈现规律性的变化。

本区的主要成矿热液活动可以划分为五个阶段。不同的成矿阶段不仅有不同的矿物组合,同种矿物亦有细微的差异,反映了不同成矿阶段物理化学条件的差异。

1.1 黄铁绢英岩化阶段

花岗岩在构造应力作用下碎裂化,糜棱岩化并伴随绢云母化。在随后一次短暂应变率突增的情况下产生裂隙,导致富硅热液叠加,形成黄铁绢英岩。含晚期金银多金属矿化的黄铁绢英岩可以构成工业矿体。含矿的黄铁绢英岩呈深灰黑色, SiO₂ 含量较低,硫化物含量较高,易与

不含矿的黄铁绢英岩区别。

1.2 多金属硫化物阶段

发育大量黄铁矿、方铅矿和闪锌矿等硫化物,伴随第一次金银的富集,形成脉状或块状硫化物矿石。闪锌矿中FeS含量为8~14mol%;银以硫锑铜银矿、银黝铜矿和辉银矿等的形式赋存于方铅矿中(照片1)。

1.3 菱锰矿—金银阶段

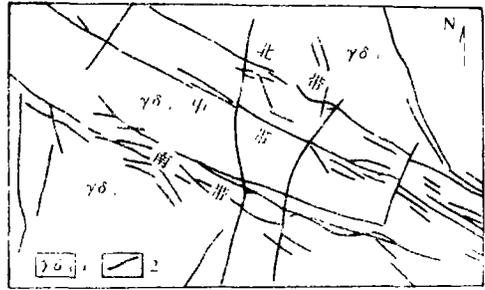
主要金银成矿阶段。形成菱锰矿—银金矿—浓红银矿—硫锑铜银矿—自然银组合,叠加在碎裂岩、黄铁绢英岩以及多金属硫化物矿脉之上,形成富金银矿石。低铁闪锌矿、菱锰矿及大量银矿物出现是本阶段矿物组合的特征。

1.4 石英—硫化物阶段

形成含硫化物的乳白色梳状或块状石英脉。独立的金银矿物罕见,但黄铁矿、闪锌矿及方铅矿中金银含量较高。

1.5 石英—方解石阶段

形成方解石—石英脉,主要发育在NNE向断裂中,常切割主要矿体。



图例说明:1. 加里东期花岗岩 2. 断裂

图1 张公岭银金矿矿区地质略图

Fig. 1 Geological sketch map of the Zhang Gongling Ag—Au—multi-metal deposit

2 主要成矿阶段的物理化学参数

研究成矿时的物理化学条件,主要考虑温度、压力、气体逸度、成矿溶液化学成分等等。

2.1 温度

研究中重点讨论银金矿—闪锌矿组分地温计,并用其它地温计测量的结果进行校正补充。

银金矿—闪锌矿组分地温计:Scott等^[1],在1971年系统研究了Fe—Zn—S系的相关系。提出当闪锌矿与黄铁矿共存时,闪锌矿中FeS的摩尔分数 X_{FeS}^{Zn} 与温度、硫逸度的关系(1)式。Barton^[2]1981年重新进行Ag—Au—S系的研究时,证实了与辉银矿共存的银金矿系列矿物中Ag组分 X_{Ag}^{Au} 与温度、硫逸度的关系(2)式。本矿床中普遍存在黄铁矿、闪锌矿、辉银矿及银金矿四相共存并达到平衡,也就是说既满足(1)式,又满足(2)式的条件。测定四相平衡时的 X_{Ag}^{Au} 和 X_{FeS}^{Zn} ,代入(1)和(2)式中,求出平衡时的温度和硫逸度。

$$\log f_{S_2} = 13.3 - 14680/T - 2 \log X_{FeS}^{Zn} \quad (1)$$

$$\log f_{S_2} = \frac{1}{4.576} \{ -41980 + 16.52T - 18.296T \log X_{Ag}^{Au} + 4(1 - X_{Ag}^{Au})^2 \cdot [5650 - 1600(1 - X_{Ag}^{Au}) - 1.375T] \} \quad (2)$$

照片2显示了本区一个理想的地温计矿物组合:黄铁矿、闪锌矿、辉银矿与银金矿四相共存,而相对组分较固定的黄铁矿包围了其它三种矿物,可以减少后期组分变化,较好地保留了

原平衡状态。

用电子探针测定各个成矿阶段四相平衡时的闪锌矿、银金矿组分(表1)。将数据分别代入(1)式和(2)式,即可求出:菱锰矿—金银阶段形成温度均在250℃以下,平均200℃,平均硫逸度为 1.01325×10^{-12} kPa;多金属硫化物阶段形成温度295~328℃之间,硫逸度 $1.01325 \times 10^{-7.6} \sim 1.01325 \times 10^{-10.3}$ kPa之间。根据包体爆裂法结果可知,石英硫化物阶段的温度与多金属硫化物阶段相近。

表1 四相平衡时银金矿、闪锌矿组分测定(电子探针)

Table 1 Composition of electrum and sphalerite at the equilibrium of four phases (by electroprobe)

成矿阶段	光片号	测点号	银金矿			闪锌矿					
			X_{Au}^e	X_{Ag}^e	X_{Fe}^e	Zn%	Fe%	S%	Cu%	Cd%	X_{Pb}^{SP}
多金属硫化物阶段	Y-0-7	⑧	0.4883	0.5662	0.0055	64.52	3.97	30.25	0.72	0.18	0.053
		③	0.4892	0.5672	0.005	58.28	9.15	30.41	0	0.19	0.1283
菱锰矿—金银阶段	Y-0-7	④	0.3758	0.6242	0	66.93	2.31	29.50	0.40	0.16	0.0277
		⑤	0.3988	0.6012	0	67.61	0	30.25	0	0.015	0
		⑤	0.3988	0.6012	0	67.56	0.50	31.06	0	0.19	0.007
	Y-11*	②	0.3586	0.6414	0	57.22	4.47	31.06	4.82	0.15	0.031
石英—硫化物阶段	Y-3	⑨	0.4158	0.5324	0.0518	60.37	9.44	29.50	0	0.19	0.1321
		⑩	0.4070	0.5093	0.08039	57.45	10.29	30.11	0	0.18	0.1447
	Y-1	⑦	0.4010	0.5421	0.0901	58.21	10.29	29.0	0	0.17	0.1412

*表示该测点受乳滴状黄铜矿影响,闪锌矿中铜量偏高

表2 各成矿阶段温度一览表

Table 2 The temperature at the main mineralization stages

温度℃ / 成矿阶段	测温法	闪锌矿银金矿地温计	毒砂地温计	银矿物温度计	硫同位素地温计	包体均一法	包体爆裂法	综合温度
黄铁绢英岩阶段						233	>300	>300
多金属硫化物阶段		295~328	270~370		279~394		270~320	300
菱锰矿—金银阶段		192~207		200~300	229~248		160~200	200
石英—硫化物阶段					366~410		260~300	300
石英—方解石阶段							200	200

编制 $X_{Ag}^e - X_{Pb}^{SP}$ 图解(图2)和 $\log f_{S_2} - T$ 图解(图3)以了解矿物组分变化与成矿温度、硫逸度的关系。图2反映 X_{Ag}^e 、 X_{Pb}^{SP} 变化与温度的关系。将实测组分值投影到图2上,即可得到:菱

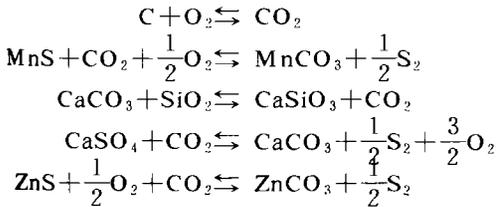
锰矿—金银阶段 200 C 左右,而多金属硫化物阶段温度稳定范围为 300 C 左右。图 3 将 Barton 等人^[2,3]建立的 Fe—Zn—S 系和 Ag—Au—S 系的 $\log f_{S_2}-T$ 图解叠加,根据计算结果外推至 100 C 左右。在图 3 上,可以讨论闪锌矿、黄铁矿、辉银矿与银金矿四相平衡时,温度与硫逸度的关系,并得出与计算方法相类似的结果。

在研究中采用了 Scott 等的毒砂温度计^[1],Keighin 等人的银矿物共生组合温度计^[1]、硫同位素温度计及气液包体测温法确定成矿温度。研究表明,研究中首次采用的银金矿—闪锌矿组分地温计是可行的,在探讨金银矿床形成温度上有一定的意义(表 2)。

2.2 各种气体的逸度

与成矿溶液平衡的气态物质的主要成分是 H₂O、O₂、CO₂ 和 S₂ 等等,由于它们处于较高的温度和压力之下,其行为偏离理想气体,因此用逸度讨论其化学势。

在已知温度、硫逸度的情况下,根据一些氧化物与含氧盐的稳定范围,确定 CO₂ 和 O₂ 的逸度。采用下列五个平衡反应进行计算:



参照 Helgeson (1969)^[3]的热力学数据,计算出 f_{CO_2} 、 f_{O_2} 、 f_{S_2} 以及温度间的关系,并绘出各成矿阶段的 $\log f_{CO_2} - \log f_{O_2}$ 图解(图 4,5)。石英作为主要脉石矿物赋存于各个成矿阶段, SiO₂ 是完全饱和的。计算时假定水的蒸气相逸度为 1570.5~4053kPa。从图 4 中不难看出菱锰矿—金银阶段的 f_{O_2} 为 $1.01325 \times 10^{-39} \sim 1.01325 \times 10^{-41}$ kPa, f_{CO_2} 为 1.01325×10^2 kPa;图 5 显示多金属硫化物阶段的 f_{O_2} 约 1.01325×10^{-33} kPa,而 f_{CO_2} 与菱锰矿—金银阶段相同。

3.3 压力

采用高压透射电镜测定石英的位错密度、亚颗粒粒度及重结晶颗粒,近似估算该区构造剪

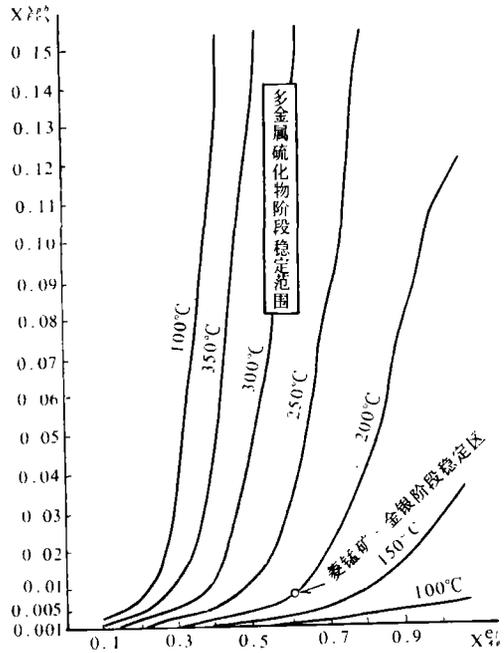
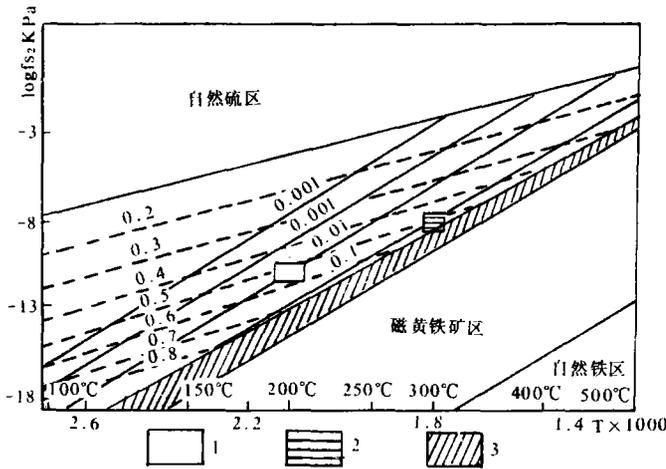


图 2 黄铁矿、闪锌矿、辉银矿、银金矿四相共存时,闪锌矿中的 FeS 组分及银金矿中的 Ag 组分与温度的关系图

Fig. 2 Diagram of temperature against composition X_{Fe}^{Sp} and X_{Ag}^{El} at four phases of pyrite, sphalerite, argynite and electrum



图例说明: 1. 表示菱锰矿—银金阶段范围 2. 表示多金属硫化物阶段范围 3. 表示黄铁矿与磁黄铁矿过渡区
图中: 细实线表示闪锌矿中FeS的等组分线; 虚线表示银金矿中银的等组分线。

图3 Fe-Zn-S系和Ag-Au-S系 logfs₂-T图解

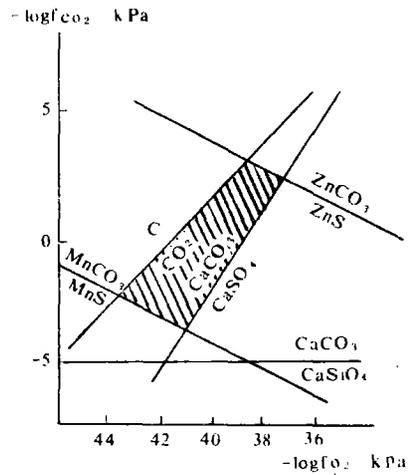
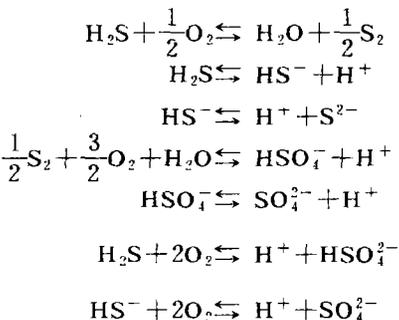
(该图据 Barton 及 Scott 1971 和 Barton 1981 资料综合编制)

Fig. 3 Diagram Logfs₂-T of system Fe-Zn-S and Ag-Au-S

切带塑性变形阶段的差异应力为 60~140MPa 之间。晚期的脆性活动与主要成矿期同时, 这时差异应力明显下降。

4.4 成矿溶液的性质

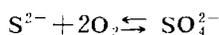
根据石英中气液包体的研究, 本区成矿溶液中除 H₂O 外, Cl⁻, Na⁺, Ca²⁺ 占优势, 还有 Mg²⁺, K⁺ 等阳离子和 CO₃²⁻, HCO₃⁻, F⁻, SO₄²⁻, HS⁻, S²⁻ 等阴离子。其中含硫离子团参与硫化物的沉淀平衡, 尽管浓度不高, 但对矿石沉淀意义重大。采用 H₂O-S 系的九个化学方程式计算主要溶解硫离子的活度:



说明: T=200°C f_{co₂} = ±1.01325 × 10⁻¹² kPa f_{s₂} = 1.01325 × 10⁻¹² kPa fo₂ = 0.01325 × 10⁻¹⁰ kPa
图中斜格区为该阶段稳定场范围

图4 菱锰矿—金银阶段 fo₂-fco₂图解

Fig. 4 Diagram of fo₂-fco₂ at the diagenite-gold-silver stage



利用德拜方程计算热液中含硫离子的活度系数:

$$\log \gamma_i = \frac{A \cdot Z_i^2 \sqrt{I}}{1 + a^\circ \cdot B \cdot \sqrt{I}}$$

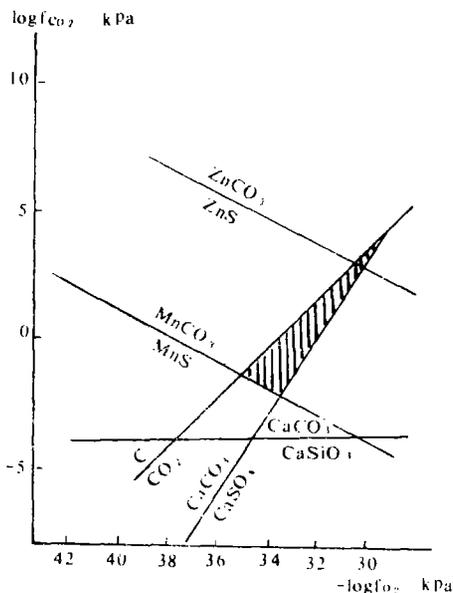
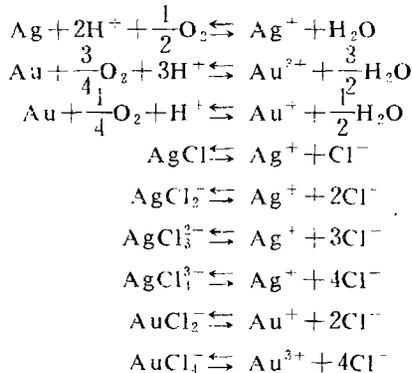
其中 Z_i 为离子电价, a° 是与离子有效直径有关的常数; I 为离子强度, 根据包体成分估算为 0.1 mol/L 。A 近似值 0.5085 , B 近似值 0.3281×10^{-8} 。根据绢云母在整个成矿过程中稳定这一事实, 推算出各成矿阶段的 PH 值。这样就可以计算出主要含硫离子的活度系数, 进而计算出溶解硫离子浓度(表 3)。

经过适当变动, 构筑了 200 C 和 300 C 时 H_2O-S 系的 $\log f_{O_2} - PH$ 图解(图 6、7)分别表示主要金银成矿阶段的稳定区域。结果表明, 菱锰矿—金银阶段的稳定区较其它阶段靠近氧化硫区一些, 氧化程度稍高, f_{O_2} 也高约一个数量级。

3 金银在成矿溶液中运移沉淀机制

金银在成矿溶液中运移沉淀机制有不同的看法。以 Helgeson 等为代表用金银氯络合物来解释金银矿床形成机制; 以 Barnes 等^[1]为代表强调硫络合物在金银运移沉淀中的作用。这里针对本矿床各成矿阶段的物理化学条件, 讨论金银可能的运移形式和沉淀方式。

金银氯络合物与热液间的平衡可简化为下列九个反应式:



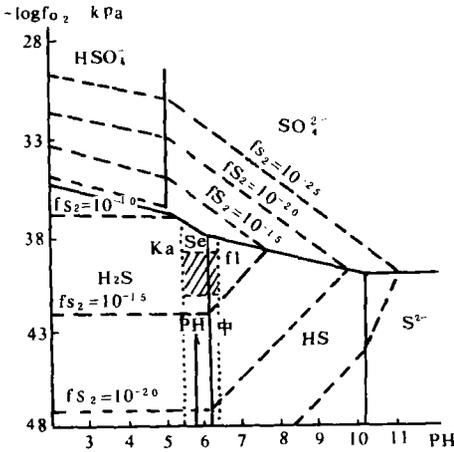
说明:图中斜格区为该成矿阶段之稳定场范围

$T = 300 \text{ C}$ $f_{S_2} = 1.01325 \times 10^{-6} \text{ kPa}$

$f_{CO_2} = 1.01325 \times 10^2 \text{ kPa}$ $f_{O_2} = 1.01325 \times 10^{-33} \text{ kPa}$

图 5 多金属硫化物阶段 $f_{CO_2} - f_{O_2}$ 图解

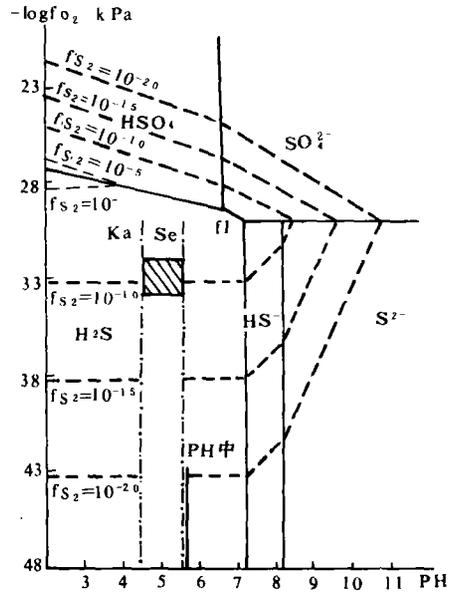
Fig. 5 Diagram of $f_{O_2} - f_{CO_2}$ at the multimetal sulfide stage



说明: $\Sigma S = 10^{-2}$ $I = 0.2$ Ka:高岭石 Se:绢云母 fl:长石
斜格范围表示菱锰矿-金银阶段的稳定区域

图6 200°C时 H₂O-S 系 log f_{O₂}-pH 图解

Fig. 6 Diagram of log f_{O₂}-pH of system H₂O-S at temperature 200°C



说明: $\Sigma S = 10^{-2}$ $I = 0.2$

Ka:高岭石 Se:绢云母 fl:长石

斜格区表示多金属硫化物阶段与石英硫化物阶段的稳定区域

图7 300°C时 H₂O-S 系 log f_{O₂}-pH 图解

Fig. 7 Diagram of log f_{O₂}-pH of system H₂O-S at temperature 300°C

表3 不同成矿阶段的溶解硫离子浓度

the mole fraction of dissolved sulfur at the main mineralization atages

成矿阶段		菱锰矿-金银阶段		多金属硫化物阶段	
主要物理		T = 200°C		T = 300°C	
化学参数		fs ₂ = 1.01325 × 10 ⁻¹² kPa fo ₂ = 1.01325 × 10 ⁻⁴⁰ kPa PH = 5 PH = 6		fs ₂ = 1.01325 × 10 ⁻⁸ kPa fo ₂ = 1.01325 × 10 ⁻³³ kPa PH = 5 PH = 6	
溶解硫离子浓度	X _{H₂S}	10 ^{-3.325}		10 ^{-1.65}	
	X _{HS⁻}	10 ^{-4.66}	10 ^{-3.66}	10 ^{-4.84}	10 ^{-3.84}
	X _{S²⁻}	10 ^{-9.8}	10 ^{-7.8}	10 ^{-9.11}	10 ^{-7.11}
	X _{SO₄²⁻}	10 ^{-9.88}	10 ^{-8.86}	10 ^{-13.276}	10 ^{-12.27}
	X _{H₂SO₄}	10 ^{-10.06}	10 ^{-8.06}	10 ^{-16.94}	10 ^{-14.49}
	X _{CS}	10 ⁻³		10 ⁻²	

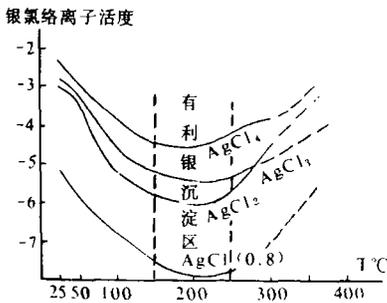
表 4 金银络离子在成矿溶液中的活度

Table 4 Activity of gold- and silver complexes in the ore fluid

成矿阶段	菱锰矿—金银阶段	多金属硫化物阶段
物理化学参数	I=0.1mol/L PH=6 T=200 C fo ₂ =1.01325×10 ⁻¹⁰ kPa	I=0.1mol/L PH=5 T=300 C fo ₂ =1.01325×10 ⁻³³ kPa
log AgCl(aq)	-8.31	-5.65
log AgCl ₂ ⁻	-6.48	-3.65
log AgCl ₃ ²⁻	-5.81	-2.65
log AgCl ₄ ³⁻	-5.04	-1.55
log AuCl ₂ ⁻	-13.87	-10.12
log AuCl ₄ ⁻	-10.85	-31.37
log Au(HS) ₂ ⁻	-4.52	-4.52
log AuS(HS) ₂ ²⁻	-3.31	-3.31
log Ag(HS) _{aq}	-2.77	-1.42
log Ag(HS) ₂ ⁻	-5.185	-4.53

注:aq 表示离子态

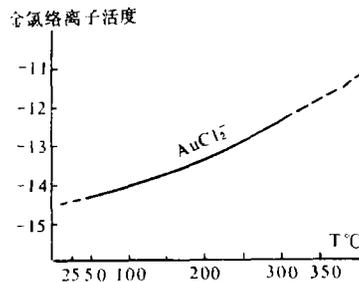
据此推导金银氯络离子的活度与成矿溶液的有关物化参数的关系。图 8、9 表示金银氯络离子活度与温度变化的关系。银的几种氯络合物活度在 150~250 C 范围内明显降低,形成有利金银沉淀的温度范围,正好与本区绝大多数银矿化形成的菱锰矿—金银阶段温度相符。金氯络合物活度随温度降低而降低,反映本区银金矿沉淀持续时间较长。温度变化是本区金银从其氯络合物中沉淀的一个因素。



说明:pH=6 fo₂=1.01325×10⁻¹⁰kPa.

图 8 银氯络离子活度与温度的关系

Fig. 8 Diagram temperature against activity of Ag-chlorine complexes



说明:pH=6 fo₂=1.01325×10⁻¹⁰kPa.

图 9 金氯络离子活度与温度的关系

Fig. 9 Diagram temperature against activity of Au-chlorine complexes

金银氯络合物的活度与氧逸度呈正比关系,氧逸度升高不利其沉淀。本区主要金银成矿阶段氧化程度较高,不利金银沉淀,因此氯络合物只能在金银富集中起部分作用。

Weissheig(1970)实现了升温过程中硫络离子稳定性的实验,认为可以形成稳定的金银硫络合物。结合 H₂O-S 系化学平衡,用下列八个反应讨论金银硫络离子的稳定条件,并据此推导出金银硫络离子在成矿溶液中的活度与其它物化参数的关系:

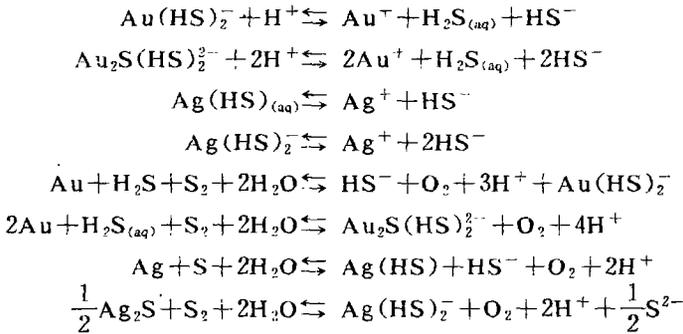
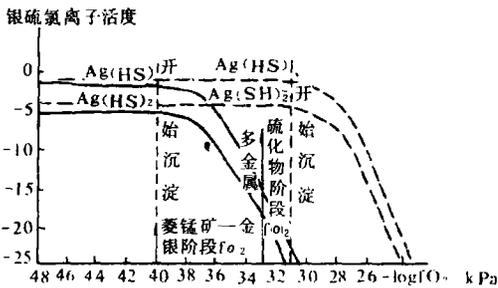


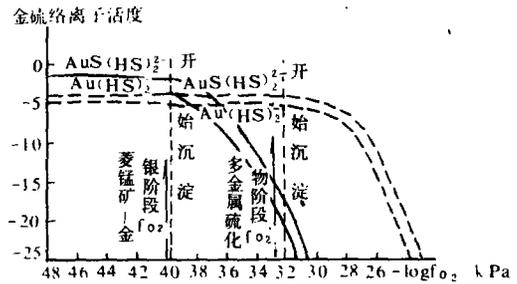
图 10、11 分别表示银、金硫络离子活度与 fo₂ 的关系。在还原硫区活度保持不变,接近氧化硫区时,活度急剧下降,也就是金银硫络合物离解沉淀的条件。相比之下,菱锰矿—金银阶段的 fo₂ 更接近金银络合物离解沉淀条件一些。



说明:实线 菱锰矿—金银阶段 虚线 多金属硫化物阶段

图 10 银硫络离子活度与 fo₂ 的关系

Fig. 10 Diagram of fo₂ - activity of Ag - sulfur complexes



说明:实线 菱锰矿—金银阶段 虚线 多金属硫化物阶段

图 11 金硫络离子活度与 fo₂ 的关系

Fig. 11 Diagram of fo₂ - activity of Au - sulfur complexes

金银硫络离子的活度从 300 C 开始明显下降,温度降低是金银从硫络合物中析出的因素之一。表 4 中列出计算得出的主要成矿阶段成矿溶液中金银硫络离子的活度值。可以看出金银硫络离子的活度值比氯络离子高,它能运移更多的金银。同时,本区最重要的金银成矿阶段——菱锰矿—金银阶段的条件下,金银的两类络合物活度都比较低,有利于金银络合离子沉淀。

综上,金银两种络合离子在本区的物理化学条件下都可以运移沉淀。但是,金银的硫络合离子溶解度相对较高,而成矿过程的物理化学条件变化又对金银硫络合离子的离解沉淀十分有利。因此,我们认为硫络合离子是本区金银运移沉淀的最重要形式。

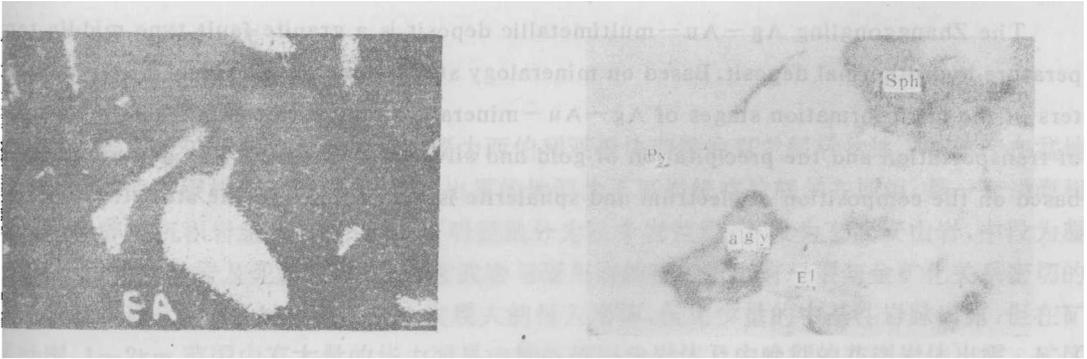
4 结论

(1)张公岭银金多金属矿床各成矿阶段不仅矿物共生组合不同,同种矿物的标型特征也存在差异。

(2)首次采用闪锌矿—银金矿组分地温计,并有效地测定了主要金银成矿阶段的温度和硫逸度。结合其它地温计将本区成矿作用分成两次降温过程:第一次从多金属硫化物阶段 300℃ 左右降至菱锰矿—金银阶段的 200℃ 左右,形成本区主要的金银矿化;伴随后期脆性构造活动的第二次热液活动,温度从石英—硫化物阶段的 300℃ 左右降至石英—方解石阶段的 200℃,仅前阶段有少量金银富集。

(3)研究证实,菱锰矿—金银阶段是最重要的金银成矿阶段,温度 200℃ 左右, f_{S_2} 为 1.01325×10^{-12} kPa, f_{O_2} 为 1.01325×10^{-40} kPa。总溶解硫浓度 10^{-3} mol/L,成矿溶液氧化程度稍高。多金属硫化物阶段为次要金银成矿阶段,温度 300℃ 左右, f_{S_2} 为 1.01325×10^{-8} kPa, f_{O_2} 为 1.01325×10^{-33} kPa,总溶解硫离子浓度 10^{-2} mol/L,成矿溶液氧化程度稍低。

(4)在本区成矿物化条件下,硫络合物是金银的主要运移形式。在适当的氧逸度条件下,温度降低促进硫络合物离解沉淀。



照片 1 方铅矿中的银黝铜矿、硫锑铜银矿 (Ag) 的特征 X 射线图像, $\lambda = 160$

照片 2 黄铁矿(Py)、闪锌矿(Sph)、辉银矿(Ag)和银金矿(Fl)四相平衡关系 $\lambda = 160$

参考文献

- 1 Scott S D. Sphalerite geothermometry and geobarometry. *Eco. Geol.*, 1971, 66: 633~699
- 2 Barton M d. Ag—Au—S system. *Eco. Geol.*, 1981, 75(2): 303~316
- 3 Helgeson H C. Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures. *Amer. J. Sci.*, 1969, 267: 729~804
- 4 Barnes H L. *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*. John wiley and son., 1979
- 5 Seward T M. The stability of chloride complexes of silver in hydrothermal solution. *Geochim.-Cosmochim. Acta.* 1976, 37: 379~399
- 6 杭长松. 广西张公岭铅锌银矿区银的矿化特征的初步研究. 1980

STUDY ON THE FORMATION PHYSICO-CHEMICAL CONDITION OF ZHANGGONGLING AU-AG-MULTIMETAL DEPOSIT

Zhang Lekai

(Central south University of technology)

Abstract

The Zhanggongling Ag—Au—multimetallic deposit is a granite fault type middle temperature hydrothermal deposit. Based on mineralogy study some physico—chemistry parameters of the main formation stages of Ag—Au—mineralization are calculated. The mechanism of transportation and the precipitation of gold and silver are discussed. The geothermometry based on the composition of electrum and sphalerite is first applied in the study.