

辽宁四道沟金矿成矿流体地球化学研究^{*}

魏俊浩^{1,2} 刘丛强¹ 张可清² 陆建培²

1. 中国科学院地球化学研究所, 贵阳 550002; 2. 中国地质大学, 武汉 430074.

1. *Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China;*

2. *China University of Geosciences, Wuhan 430074, China.*

2000-04-12 收稿, 2000-09-22 改回.

Wei Junhao, Liu Congqiang, Zhang Keqing and Lu Jianpei. 2000. Study of metallogenic fluid geochemistry of Sidaogou gold mine. *Acta Petrologica Sinica*, 16(4):591~594

Abstract Sidaogou gold mine is located in the west side of Yalujiang river fault and hosted in the metamorphic rock series of the Gaixian Formation of the Liaohe Group. Its ore-forming fluids are enriched in Na⁺, Ca²⁺ and Cl⁻ ions and reducing gases (CO, N₂, CH₄ and H₂). The values of metallogenic temperatures and pressures are 160~280 C and 45~55MPa, respectively. The values of pH, Eh, *f*_{O₂}, δ¹⁸O and δD show that the ore-forming environment and fluids are near neutral and weak reducing mixed fluids, respectively.

Key words Gold mine; Ore-forming fluid, Fluid inclusions, Hydrogen and oxygen isotopes, Sidaogou

摘 要 辽宁四道沟金矿定位于鸭绿江断裂西侧。其容矿围岩为辽河群盖县组的变质岩系。成矿流体中富含 Na⁺、Ca²⁺、Cl⁻ 离子和还原性气体(CO、N₂、CH₄、H₂)。成矿温度为 160~280 C, 成矿压力为 45~55MPa。Eh、pH、*f*_{O₂} 和氢氧同位素值表明, 成矿为相对弱还原环境, 成矿流体为一种近中性的混合流体。

关键词 金矿; 成矿流体; 流体包裹体; 氢氧同位素; 四道沟

中图法分类号 P618.51; P597.2

四道沟金矿位于丹东市内, 构造位置处于辽东台背斜营口—宽甸古隆起南东缘, 鸭绿江大型走滑断裂的西侧。区域上出露地层主要为前震旦的辽河群变质岩系。在矿区北侧大面积分布有印支期黑云母花岗岩和燕山期三股流花岗岩株。

1 矿床地质

矿床受控于北东向的小型走滑断裂体系。矿体定位于辽河群盖县组的变质砂岩及强破碎的石墨化片岩中, 并成群成带出现。矿体形态以脉状、鞍状、扁豆状为主。单个矿体规模不大, 延长多在 50~100m 之间, 最长者 120m, 矿体宽度一般为 3~20m, 最宽者 40m。矿床围岩蚀变发育, 主要有黄铁矿化、硅化、绢云母化、绿泥石化以及成矿后的碳酸岩化。金多以裂隙金、晶隙金、包体金存在于石英和黄铁矿中。

2 流体包裹体特征

2.1 流体包裹体一般特征

由于四道沟金矿为典型蚀变岩型金矿, 矿体中仅见到细小石英脉, 且仅能区分出成矿前的浅色石英细脉和成矿期灰色石英脉, 镜下特征表明成矿前浅色石英中包裹体较发育, 形态多不规则, 多边形角状较多, 次为浑圆状, 大小多在 10~20μm, 最小者一般小于 3μm。包裹体相态多为气液两相, 纯气相包裹体较少见, 次生包裹体非常发育。

成矿期灰色石英中包裹体不甚发育, 个体较小, 一般多在 2~8μm 之间, 形态以浑圆状为主, 相态多为气液两相, 次生包裹体较发育, 多沿裂隙定向分布, 个体较小。

^{*} 本文为国家杰出青年基金(批准号:49625304)和国家科技部攀登计划预选项目(95-预-39)联合资助。

第一作者简介: 魏俊浩, 男, 1961 年生, 副教授, 博士后, 矿床地球化学和矿产勘查学专业。

2.2 流体包裹体的成分特征

对成矿前和成矿期石英中流体包裹体气液相成分分别进行了测试,10 件包裹体样品的测试结果见表 1,由表 1 可以看出,就包裹体的单一成分来看和其它金矿相比,阳离子中 Na^+ 、 Ca^{2+} 含量普遍较高,阴离子中 Cl^- 的含量也比一般

金矿偏高(李荫清,1994),气相成分中除水之外, CO_2 的含量最高,这也比一般金矿含量高(Kilias and Konnerup-Madsen, 1997; Zhang *et al.*, 1995)。值得指出的是成矿前和成矿期的流体普遍含有丰富的还原气体(CO 、 N_2 、 CH_4 、 H_2),反映了成矿流体处在弱还原环境。 CO_2 偏高的原因可能还有还原气体 CO 被氧化的缘故(杜乐天,1995)。

表 1 不同成矿阶段石英中流体包裹体气液组成($\times 10^{-6}$)

Table 1 Gas-liquid compositions of the fluid inclusions in quartz from different ore-forming stages ($\times 10^{-6}$)

期次	样品序号	K^+	Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	SO_4^{2-}	Cl^-	F^-	H_2O	CO_2	CO	N_2	CH_4	H_2
成矿前	1	4.54	24.5	78.0	1.20	1.40	31.5	1.58	842	37.5	1.00	1.28	0.74	0.15
	2	5.83	18.6	180	8.40	2.60	37.4	2.83	655	29.8	0.96	1.24	0.78	0.10
	3	9.26	32.3	63.0	1.70	1.30	58.2	2.00	926	34.6	1.12	0.94	0.85	0.08
	4	7.32	12.8	84.5	2.50	0.98	46.3	1.75	742	16.4	1.31	1.10	0.64	0.13
	5	4.67	28.4	73.2	1.80	1.55	28.2	2.14	978	18.6	0.84	0.83	0.92	0.09
成矿期	1	5.10	4.32	71.2	3.50	0.40	5.30	1.68	402	10.8	1.02	0.21	0.78	0.08
	2	7.80	3.56	108	3.20	0.75	3.20	1.20	243	11.5	1.20	0.23	0.65	0.07
	3	2.65	10.3	136	10.8	4.28	12.8	1.45	998	24.5	1.08	0.15	1.05	0.58
	4	2.80	14.5	243	8.70	2.22	18.6	0.94	766	18.6	0.74	0.37	2.95	0.16
	5	5.40	12.0	178	2.70	0.80	22.5	1.10	431	17.2	1.02	0.64	1.20	0.08

测试单位: 沈阳黄金学院地质系, 1997.

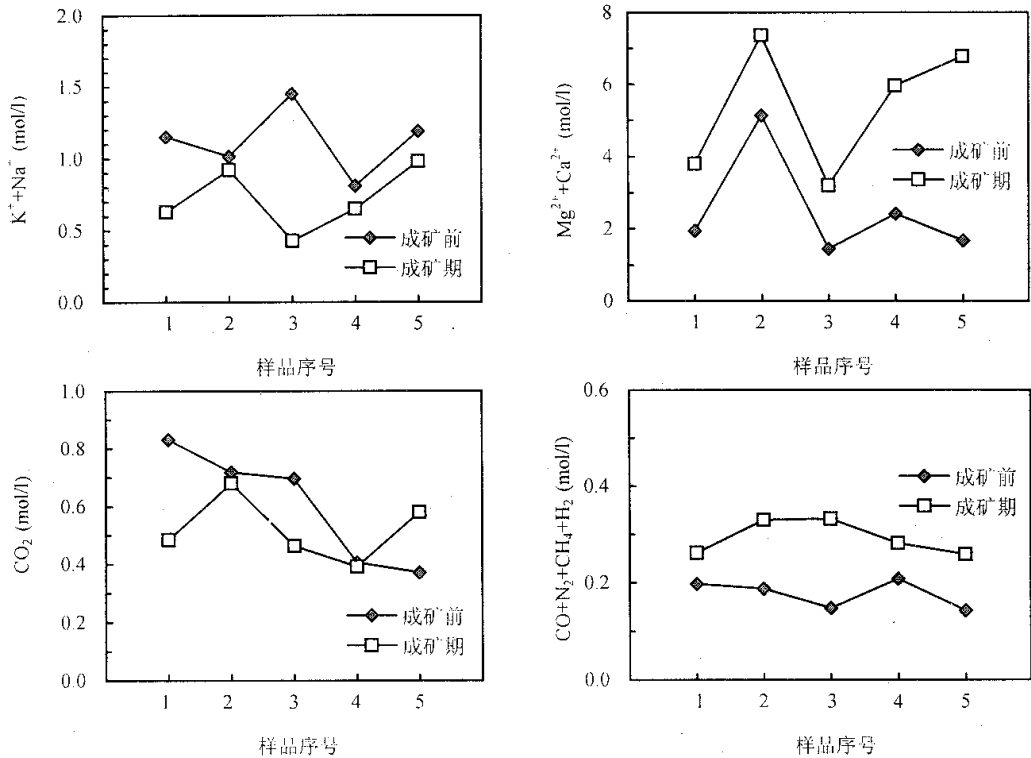


图 1 四道沟金矿不同成矿阶段流体中特征成分协变图

Fig.1 Variations of characteristic components of the fluids at different ore-forming stages in Sidaogou gold mine

图 1 中进一步反映了成矿前和成矿期流体中一些特征成分的变化规律,还原性气体(CO、N₂、CH₄、H₂)的总体特征是成矿阶段的总量略高于成矿前的气体总量。CO₂的含量与还原性气体相反,即成矿阶段低于成矿前。碱性阳离子含量之和(Na⁺+K⁺)成矿前高于成矿期,钙碱性阳离子含量之和(Ca²⁺+Mg²⁺)与碱性阳离子相反,成矿期流体明显高于成矿前。四道沟金矿流体中特征成分的协调性变化,恰好反映了成矿演化的脉动性特征。

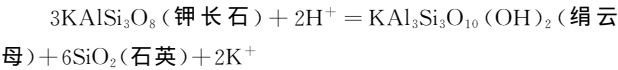
3 成矿流体的物理化学条件

3.1 温压条件

分别对同一矿体的成矿前和成矿期石英脉进行了系统的采样,其测温样品和成分测定的样品相对应,对两期石英脉均采用了流体包裹体均一温度的测试。测定包裹体的类型均为含 CO₂ 的三相包裹体,测温结果表明,成矿前石英脉的成矿温度变化范围在 270~340℃ 之间,成矿期石英脉的形成温度为 160~280℃。利用成矿期石英脉所测定的成矿温度值,同时采用该阶段所测定的盐度 3.5 wt%NaCl,由相关的 NaCl-H₂O 体系的 *p-T-ρ* 图解(Roedder and Bodnar, 1980),确定的成矿期压力为:45~55MPa。

3.2 成矿流体的 pH、Eh、*f*_{O₂} 值

热液矿床在形成过程中,凡有 H⁺ 参加的水/岩反应,均可用来计算 pH 值。四道沟金矿在围岩蚀变过程中,普遍存在着钾长石、石英和绢云母的共生组合,因此采用下列平衡来计算成矿流体的 pH 值:



反应平衡常数可写成:

$K = (\alpha_{\text{绢云母}} \times \alpha_{\text{石英}}^6 \times \alpha_{\text{K}^+}^2) / (\alpha_{\text{钾长石}}^3 \times \alpha_{\text{H}^+}^2)$ 则有:

$\text{pH} = 1/2 \lg K - \lg r_{\text{K}^+} - \lg m_{\text{K}^+}$

代入不同温度下的平衡常数和不同温度下的活度系数,求得成矿前和成矿期不同温度下的 pH 值(表 2)。

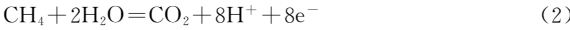
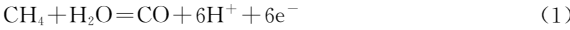
表 2 不同成矿阶段成矿流体的物理化学参数

Table 2 Physical-chemical parameters of metallogenic fluids at different ore-forming stages

成矿阶段	温度(℃)	pH 值	Eh 值	lg <i>f</i> _{O₂}
成矿前	270	5.56	-0.58	-29.73
	340	5.15		
成矿期	160	6.08	-0.49	-38.45
	250	5.63		

考虑到水的中性值在 300℃ 和 200℃ 时分别为 5.2 和 5.7,可以认为四道沟金矿成矿早期流体近中性,随着成矿演化到成矿期其成矿流体已为弱碱性,这与流体中普遍富含 K⁺、Na⁺ 的地质事实是相吻合的。

由所测定包裹体气相成分知流体中富含 CO₂、CO、CH₄, 可以认为流体中存在着下列平衡反应:



由以上两个平衡方程得 Eh 值的表达式可写为:

$\text{Eh}_1 = \text{E}_1^0 + 3.3 \times 10^{-5} T [\lg(f_{\text{CO}}/f_{\text{CH}_4}) - \lg f_{\text{H}_2\text{O}} - 6\text{pH}]$

$\text{Eh}_2 = \text{E}_2^0 + 2.84 \times 10^{-5} T [\lg(f_{\text{CO}}/f_{\text{CH}_4}) - 2\lg f_{\text{H}_2\text{O}} - 8\text{pH}]$

$\text{Eh} = 1/2 (\text{Eh}_1 + \text{Eh}_2)$

取成矿前流体的平均温度为 300℃ 和成矿期平均温度为 200℃,则分别计算得到成矿前流体和成矿期流体的 Eh 值(表 2),结果表明成矿流体在演化过程中,其 Eh 值有逐渐升高的趋势,说明成矿流体由弱还原向弱氧化的环境过渡。

在流体包裹体的成分测试中一般很难测到游离态的氧,氧一般多与一些还原性气体(H₂、CO、CH₄)发生反应,生成相应的化合物和水,在成矿物理化学条件计算中,*f*_{O₂} 常常通过间接计算得到,一般采用的公式为:

$\lg f_{\text{O}_2} = 1/2 [\lg(f_{\text{CO}_2}/f_{\text{CH}_4}) + 2\lg f_{\text{H}_2\text{O}} + 2\lg p + \Delta G_T/0.0045T]$

式中 Δ*G_T* 为化学反应的自由能,*f_i* 为气体逸度,表达式为:

$f_i = p \times n_i \times r_i$,

其中 *p* 为成矿压力,*n_i* 为某一组分所占混合气体的摩尔分数,*r_i* 为气体逸度系数。

由上述公式分别计算得到成矿前和成矿期的氧逸度(表 2),其值表明,四道沟金矿从成矿前到成矿期其氧逸度是降低的,参考矿物组合(黄铁矿、黄铜矿、方铅矿)也可以认为成矿期流体是处在一个相对还原的环境。

4 成矿流体的氢氧同位素组成及流体的可能来源

吴兴华(1990)测定了 4 件四道沟金矿成矿期石英的氢氧同位素组成(表 3),δ¹⁸O_{H₂O} 由公式

$1000 \ln \alpha_{\text{石英-水}} = 3.55 \times 10^{-6} T^{-2} - 2.57$

给出。根据氢氧同位素的分馏原理,围岩与流体发生相互作用的过程中,δD_{H₂O} 一般变化不大,而氧则随着成矿温度和水/岩反应的进行发生分馏并向左漂移,其控制因素主要是反应温度、时间、水/岩比及流体与岩石的氧同位素组成。通过氢氧同位素组成判别图解分析可知,四道沟金矿成矿流体 δ¹⁸O_{H₂O} 组成由原生岩浆水域向大气水一侧漂移,这明显反映了成矿流体在演化过程中有大气降水的参与,成矿早期阶段可能是一种岩浆水,到成矿期因大气降水的参与而转化为混合流体。

表 3 石英流体包裹体氢氧同位素组成

Table 3 Hydrogen and oxygen isotopic compositions of the fluid inclusions in quartz

样品号	测试矿物	$\delta^{18}\text{O}_{\text{石英}}(\text{‰})$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}(\text{‰})$	$\delta\text{D}_{\text{H}_2\text{O}}(\text{‰})$
S019	石英	+11.79	-2.2	-82.1
S026	石英	+12.88	-4.1	-77.0
S031	石英	+12.37	-1.76	-74.5
S071	石英	+12.55	+3.34	-83.0

5 结论

- (1) 四道沟金矿床成矿流体离子成分以富 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Cl^- 为特征,气相成分中富 CO_2 和还原性气体,成矿期流体中还原性气体的总量略高于成矿前的流体,而 CO_2 成矿期的含量略低于成矿前的流体。碱性阳离子含量成矿前高于成矿期,钙碱性离子成矿期高于成矿前。
- (2) 成矿温度表明成矿前高于成矿期,其变化范围分别为:270~340℃和 160~280℃,成矿期压力为 45~55MPa。
- (3) 成矿前和成矿期的 pH、Eh、 $\lg f_{\text{O}_2}$ 值表明,成矿流体由近中性向弱碱性演化,成矿环境是处在一个相对弱还原环境。
- (4) 成矿流体的氢氧同位素组成表明,初期成矿流体可能主要为岩浆水,到成矿期有部分大气降水的参与,最终演

化为一种混合流体。

References

Du Letian. 1995. Reducing gases and microgranied alloy in the mantle. Chinese Science Bulletin, (19): 1788~1790 (in Chinese)

Kiliass SP and Konnerup-Madsen J. 1997. Fluid inclusion and stable isotope evidence for the genesis of quartz-scheelite veins, Metagitsi area, central Chalkidiki Peninsula, N. Greece. Mineral. Deposita, 32: 581~595

Li Yingqing. 1994. Geochemical characteristics of metallogenic fluids of Haigou gold deposit, Jilin. Acta Geologica Sinica, (1): 48~61 (in Chinese with English abstract)

Roedder E and Bodnar R J. 1980. Geologic pressure determinations from fluid inclusion studies. Ann. Rev. Earth Planet. Sci., 8: 263~301

Zhang Jingrong, Lu Jianjun and Wu Aiping. 1995. Ore-fluid systems of fine disseminated gold deposits along the Southeastern margin of the Yangtze Plate. Chinese Journal of Geochemistry, (3): 193~202

Wu Xinghua and Guan Guangyue. 1990. Study of geology and geochemistry of Sidaogou mine. Geology and Prospecting, (10): 1~6 (in Chinese with English abstract)

附中文参考文献

杜乐天. 1995. 地幔中的微粒合金和还原气体. 科学通报, (19): 1788~1790

李荫清. 1994. 吉林海沟金矿床成矿流体的地球化学特征. 地质学报, (1): 48~61

吴兴华, 关广岳. 1990. 四道沟金矿地质地球化学研究. 地质与勘探, (10): 1~6