

黔西南微细浸染型金矿带中金锑 共生分异的物理化学条件研究^{*}

朱赖民

(中国科学院地球化学研究所, 贵阳)

提 要: 黔西南微细浸染型金矿带成矿热液中金可能主要以 $\text{Au}(\text{HS})_2^-$ 形式迁移, 锑则主要以 $\text{Sb}(\text{OH})_3^0$ 形式迁移。随着成矿热液系统物理化学条件的改变, 从成矿前阶段、热液主成矿阶段至晚成矿阶段, 金、锑络合物在热液中的沉淀经历了共生、初始分异至分异的富集演化阶段。物理化学条件改变是导致金、锑共生分异的重要因素。

关键词: 金、锑迁移形式 物理化学条件 共生分异机制 黔西南

1 问题的提出

众所周知, 微细浸染型金矿床常与汞、锑、砷矿床(化)共生或伴生, 构成一个成矿系列。近年来我国地质工作者正是利用 Au、As、Sb、Hg 元素的地球化学异常组合特征, 在黔西南地区原有的汞、锑、砷矿床(点)中或其附近发现了众多具有重要工业价值的微细浸染型金矿床。但是由于目前人们对 Au、As、Sb、Hg 元素组合特征形成机制认识的欠缺, 致使现阶段利用 Au、As、Sb、Hg 元素组合特征寻找金矿遇到了困难。已有的研究表明^[1,2]①, 黔西南微细浸染型金矿区金、锑、砷、汞元素分布不仅具有共生特征, 而且存在着明显的分异现象。这突出表现在: ①在区域小比例尺大尺度范围内, 金、锑、汞、砷矿(床)化常相伴产出, 但作为金、锑、砷、汞的独立矿床而言, 它们之间并不相容, 常以某种矿床占主导地位, 其它居于次要地位, 甚至只有矿化现象。现有的务川、万山羊石坑超大型汞矿床中, 不但含金性弱, 砷、砷矿化也少见^[1]。大厂大型锑矿床中, 难见金、锑、汞矿化。本区研究程度较高的板其、丫他、戈塘、紫木垭、烂泥沟金矿床中的锑、砷、汞矿化并不具独立开采价值^[1,2]; ②具体到某一矿床而言, 金、锑、汞、砷矿化中心并不重合。金、锑、砷、汞分布具水平及垂直分带趋势, 在垂直方向自上而下依次为 Hg-As-Sb-Au; 而水平方向由矿床中心向外依次表现为 Au-Sb-As-Hg^[2]①; ③就赋矿围岩而言, Au、Sb、Hg、As 对赋矿围岩具有选择性^[1,2]①。金矿化围岩主要是粘土岩、粉砂岩; 锑、砷、汞矿床(化)的围岩则主要是碳酸盐岩。如三岔河金矿床长兴组碳酸盐岩岩性段为辰砂矿化, 而金矿化则局限于泥质岩性段; 大厂锑矿床中辉锑矿主要产于二叠系强硅化礁灰岩(硅质蚀变岩)中。原因何在? 这是微细浸染型金矿床研究中尚未圆满解答的问题。鉴于此, 本文对黔西南微细浸染型

^{*} 中国科学院矿床地球化学开放实验室资助

朱赖民, 男, 1966 年生, 博士后, 矿床地球化学专业。邮政编码: 550002

① 朱赖民. 紫木垭大型金矿床金、砷成矿过程初步研究. 矿物学报, 待刊

金矿带金锑共生分异机制进行了初步分析。

黔西南微细浸染型金矿带属滇黔桂“金三角”的一部分,位于扬子地台西南缘。区域出露的地层主要有泥盆系、石炭系、二叠系及三叠系。矿床中金矿床的展布受顺层和切层断裂控制,呈似层状、透镜状和脉状等产出。锑在黔西南微细浸染型金矿带中以两种形式富集:一种以锑矿化点形式伴生于微细浸染型金矿床中,与雄(雌)黄、辰砂组合形成于热液晚成矿阶段,如烂泥沟、戈塘金矿床中均伴有锑矿化;另一种呈独立锑矿床出现于微细浸染型金矿带中,与金、汞、锑矿床(化)在区域小比例尺大尺度范围内相伴产出,如大厂锑矿床毗邻老万场、戈塘金矿床。野外观察及室内样品的鉴定分析表明,随着矿化出露海拔增高,矿物组合依次出现自然金-毒砂-黄铁矿组合→辉锑矿-雄黄-雌黄-辰砂组合。自然金-毒砂-黄铁矿组合出现于热液主成矿阶段,构成金矿体。辉锑矿-雄黄-雌黄-辰砂组合形成于热液晚成矿阶段,形成锑、砷、汞矿化。

2 金锑共生分异的物理化学条件

根据金锑从热液中沉淀出的温度及金锑矿化特点,可将金、锑共生分异过程划分为三个阶段:金锑共生阶段(对应成矿前阶段);金锑初始分异阶段(对应热液主成矿阶段);金锑分异阶段(对应热液晚成矿阶段)。表1是根据黔西南微细浸染型金矿床成矿流体成分,用热力学方法确定的成矿物理化学参数。由表可见,随着成矿热液系统的演化,从金锑共生阶段→初始分异阶段→分异阶段,金锑共生分异过程各阶段物理化学条件改变明显,成矿热液系统经历了一个温压降低、氧化性增强、硫逸度下降、酸化或碱化的复杂地球化学过程,说明物理化学条件是制约金锑共生分异的重要因素。

表1 金锑共生分异过程中成矿物理化学参数演化趋势

物理参数	共生阶段 (成矿前阶段)			初始分异阶段 (成矿主阶段)				完全分异阶段 (成矿晚阶段)				演化趋势		
$t/^{\circ}\text{C}$	350~250 (300)			250~200 (255)				200~100 (165)				温度降低		
$p/(10^5\text{Pa})$	500~300			227~199				117~144				压力降低		
$\lg f_{\text{S}_2}$	> -11			-11.08±4				-15.21±4				硫逸度下降		
pH	> 7.50			7.50~6.60				8.0~9.0				碱性→酸性→碱性		
$\lg f_{\text{O}_2}$	> -37			-37~-38				-52~-53				氧逸度降低		
Eh/eV	< -0.92			-0.92				-0.78				氧化性增强		
深度/km	3.20~2.0			0.66~0.76				0.39~0.48				由深至浅		
流体平均成分/ 10^{-6}	F ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	H ₂	N ₂	CH ₄	CO	CO ₂	H ₂ O	
	1.06	1.20	13.12	0.23	0.50	9.04	0.81	2.35	0.49	0.26	5.63	3.34	55.85	

注:括号内表示平均值

3 成矿热液中金、锑的可能迁移形式

3.1 金的可能迁移形式

近20~30年来,国内外对金的成矿作用地球化学研究已取得了重要进展^[6~8,10,11],金

在成矿热液中的活化迁移形式及沉淀富集机制已取得基本一致的认识。金在不同 t 、 p 、 pH 、 f_{O_2} 、 ΣS 等条件下不同水溶液中存在形式及溶解性质的详细实验及计算机模拟研究表明, 金氯配合物只有在 pH 值低、 f_{O_2} 及温度较高 ($>350^{\circ}C$) 的富氯溶液中, 占主导地位; 在黄铁矿-磁黄铁矿作缓冲剂、 f_{O_2} 低的条件下, $AuHS^0$ 在低 pH 值溶液中占优势, 在近中性溶液中 $Au(HS)_2^-$ 占优势; 而在碱性溶液中则是 $Au_2(HS)_2S^{2-}$ 占优势。

黔西南微细浸染型金矿床中铁、锑、砷、汞的硫化物如黄铁矿、毒砂、辉锑矿、雄(雌)黄、辰砂等广泛发育且与金矿化相伴产出。矿床成矿物理化学研究表明(表 1), 矿床形成于低 f_{O_2} 的还原环境中, 成矿热液为弱酸性至碱性, 成矿温度低于 $350^{\circ}C$, 成矿热液中 Cl^- 含量普遍不高。因此, 本区金矿床成矿热液中金最可能的迁移形式为金硫络合物。我们曾用热力学方法, 根据矿物流体包裹体成分定量计算了成矿热液中金络合物的活度^[3]。计算结果表明: 成矿热液中金主要以 $Au(HS)_2^-$ 形式迁移, $Au(HS)_2^-$ 活度占金络合物总活度百分比达 99% 以上, 金的其它络合物在热液中的活度非常低, 可忽略不计。这一计算结果与矿床地质实际及国内外学者研究结果相吻合。 $Au(HS)_2^-$ 活度受温度及酸碱度等控制, 温度降低、黄铁矿等硫化物的沉淀及 pH 值变化, 均可有效促使 $Au(HS)_2^-$ 大量沉淀出自然金。

3.2 锑的可能迁移形式

长期以来, 人们对锑矿床成矿物理化学条件研究较少, 至于锑在热液成矿作用的定量模式研究就更少^[9]。80 年代中期以来, 有关学者开展了锑在热液中地球化学行为的研究。辉锑矿在 Na_2S-H_2O 体系中的溶解实验表明^[4], 辉锑矿的溶解度随 Na_2S 浓度升高而增大, 说明溶液中可能形成了锑的二硫化物配合物。Raab 证明, 辉锑矿在 $KOH-H_2O$ 系统中的溶解度比纯水中高得多, 说明可能有锑的氢氧配合物生成^[4]。对 $H_2O-CO_2-NaCl-Sb_2S_3$ -硫化物硫溶解实验研究揭示^[5], 对形成锑矿化的溶液来说, 在 $400\sim100^{\circ}C$ 范围内相继出现了锑的不同形式的变种, 在流体中硫化物硫浓度为 $0.01mol/kg.H_2O$ 条件下, $400^{\circ}C$ 时, 锑均呈 $Sb(OH)_3^0$; $300^{\circ}C$ 时, 锑的迁移形式发生了再分配, $H_2SbS_4^0$ 和 HSb_2S^- 成为主要迁移形式。Spycher 等^[12]对大陆地热体系中锑的迁移形式研究表明, 在还原硫不富集的弱酸性溶液中, $Sb(OH)_3^0$ 是锑的主要迁移形式; 在碱性富还原硫溶液中, 锑硫络合物占优势。由上述资料可见, 锑在热液中主要以氢氧络合物及硫络合物形式迁移。锑氯络合物除非在极酸性富氯溶液中, 被证实并不重要^[9]。

我们根据黔西南微细浸染型金矿床成矿物理化学条件及成矿流体成分特点(表 1), 应用多相组分体系的热力学平衡模型(SOLVEQ)^[13]定量计算了 $50\sim350^{\circ}C$ 、 $pH=3\sim9$ 条件下, 成矿热液中锑的络合物活度, 计算结果见图 1、2。成矿热液中锑的可能迁移形式。计算结果表明, ① 锑在热液中可能以氢氧络合物、氟络合物及硫络合物形式存在, 但锑的氢氧络合物 $Sb(OH)_3^0$ 在成矿热液中最为重要; ② 在 $200^{\circ}C$, 锑的氢氧络合物如 $Sb(OH)_3^0$ 、 $Sb(OH)_2^+$ 、 $Sb(OH)_4^-$ 在成矿热液中的活度最高, 由于锑的氢氧络合物在成矿热液中占有绝对优势, 由此可知 $200^{\circ}C$ 利于锑的活化迁移。 $250^{\circ}C$ 条件下, 以 $Sb(OH)_2F^0$ 形式存在的锑份额增大, 可与 $Sb(OH)_3^0$ 平分秋色; ③ 在 $pH=3\sim8$ 酸碱度范围内, 锑的各种络合物活度总体变化不大。当 pH 值由 8 升至 9 时, 各种锑络合物的活度急剧下降, 说明锑的沉淀发生于 $pH=9$ 的碱性环境中。

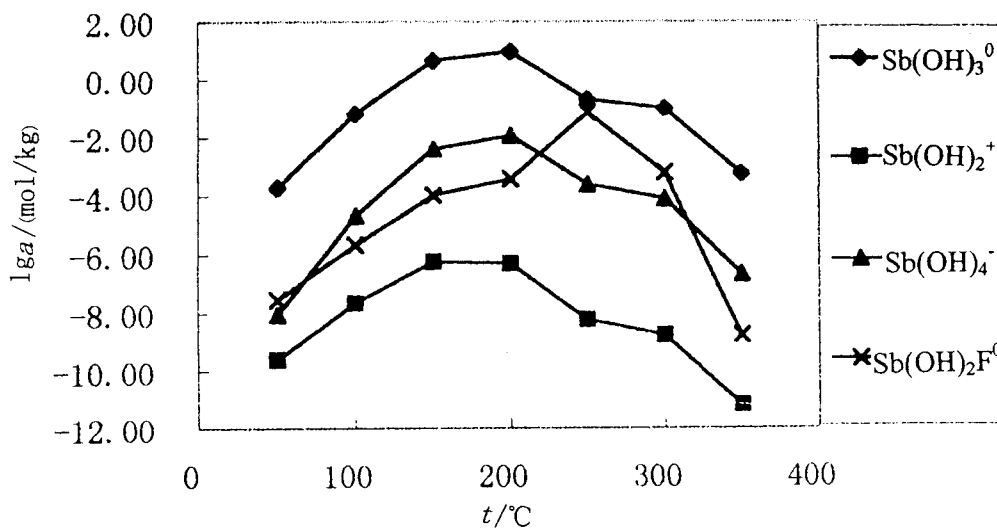


图 1 锑络合物活度与温度关系图

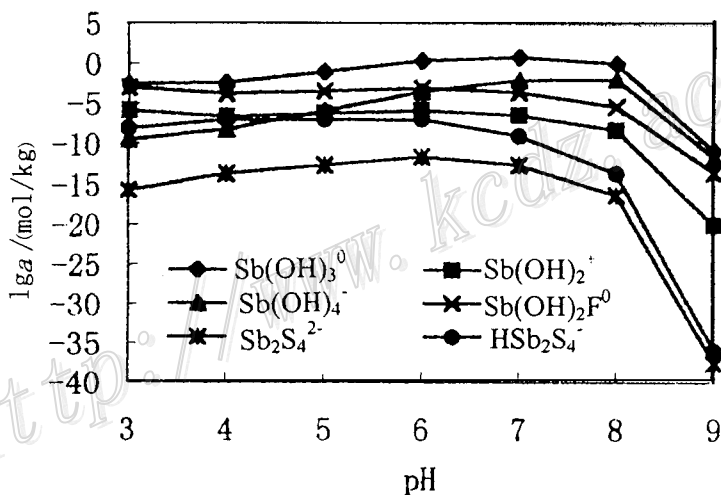


图 2 锑络合物与酸碱度关系图

综上所述可知,成矿热液中金主要以硫络合物形式迁移,锑则主要以氢氧络合物形式迁移。金与锑络合物的活化迁移条件存在明显差异,200~350 °C 温度范围内的降温、酸化、还原硫活度下降,可导致 $\text{Au}(\text{HS})_2^-$ 分解沉淀形成自然金-黄铁矿-毒砂组合; $\text{Sb}(\text{OH})_3^0$ 的沉淀则主要发生于 200 °C 以下的降温碱化过程中。

4 讨论及金锑共生分异的可能机制

成矿前阶段,成矿热液处于温压较高的碱性富硫环境中,成矿热液对气体组分溶解度较大,此时以 $\text{Au}(\text{HS})_2^-$ 、 $\text{Sb}(\text{OH})_3^0$ 形式迁移的金、锑络合物可能呈稳定的共生状态存在于成矿

热液中。从成矿前阶段至热液主成矿阶段, 成矿热液由深部向浅部运移, 成矿温度由 350°C 降至 200°C , 硫逸度 (f_{S_2}) 降至生成毒砂和黄铁矿所需的硫逸度下限, 成矿热液酸性 (pH) 及氧化性 (Eh) 增强。在这种物理化学环境下, 部分锑可能进入黄铁矿和毒砂晶格中, 而使该结构出现电价不平衡及晶格缺位, 易造成所沉淀黄铁矿及毒砂的畸变晶格结构。这为成矿热液中金的沉淀提供了显微空间。在上述热液成矿过程中, 物理化学条件改变可促使以 $\text{Au}(\text{HS})_2^-$ 迁移的金稳定性降低, 从而使金大量发生沉淀于黄铁矿及毒砂晶格缺陷中。锑配合物活度与温度、酸碱度关系图 (图 1、2) 也说明, 在 t 为 $200\sim 350^{\circ}\text{C}$ 、pH 为 $6\sim 8$ 的温度、酸碱度范围内, 无论温度降低还是酸碱度变化均不可能使以锑络合物形式迁移的锑发生大量沉淀。这也说明热液主成矿阶段, 虽然成矿热液中的金可大量析出, 但成矿热液中锑的“消耗”是有限的, 重要的是通过锑的“消耗”可为金大量沉淀提供足够的显微空间, 由于金、锑沉淀量存在差异, 势必造成热液主成矿阶段金、锑出现初始分异。

从热液主成矿阶段至晚成矿阶段, 继热液主成矿阶段金、锑出现初始分异后, 成矿热液由深部向浅部继续运移, 成矿热液演化为富锑贫金热液, 当这种热液运移至赋矿碳酸盐地层中的次级容矿构造时, 其温压降低, 碱性及氧化性增强, 在 $100\sim 200^{\circ}\text{C}$ 范围内, 致使锑络合物大量分解沉淀出辉锑矿。

综上所述, 黔西南微细浸染型金矿床金、锑共生分异过程可概括为: 含矿建造中的成矿元素及矿化剂在含矿流体作用下, 形成成矿前阶段富含成矿元素及矿化剂的碱性富还原硫的成矿热液。此时成矿热液温压较高, 金、锑络合物可以呈稳定共生状态存在于成矿热液中。当成矿前阶段热液向上运移至赋矿粘土岩、粉砂岩地层时, 成矿热液系统的温度、压力及硫逸度降低, 酸性及氧化性增强, 成矿热液中以锑络合物形式迁移的锑一分为二: ① 一部分随 $\text{Au}(\text{HS})_2^-$ 一起与围岩中的活性铁发生硫化作用而在矿床中下部沉淀出自然金-黄铁矿-毒砂矿物组合, 此时热液中的金几乎全部沉淀于黄铁矿及毒砂的晶格缺陷中; ② 大部分残留于成矿热液中, 随成矿热液继续向矿床上部运移。换句话说, 在热液主成矿阶段, 金的沉淀富集可以基本完成, 但锑的大量聚集成矿还没有来临, 由于金、锑沉淀量存在差异, 势必造成成矿热液中金、锑出现进一步分异。

上述金、锑共生分异模式可以比较合理解释: ① 金、锑矿化在矿床垂向上的空间分带; ② 金主要以微细粒自然金形式存在于黄铁矿及毒砂中, 锑在热液成因黄铁矿及毒砂中含量较高 (10 件样品的平均值为 555.5×10^{-6}); ③ 辉锑矿化常晚于金矿化, 辉锑矿金含量低微 ($<1\times 10^{-6}$)。

参 考 文 献

- 1 何立贤. 汞矿带中金矿成矿条件及赋存规律. 贵州地质, 1990, 7 (3): 188~195.
- 2 钱汉东, 陈武, 胡勇. 黔西南、桂西北微细浸染型金矿床砷、锑、汞、铊元素及矿物组合特征. 高校地质学报, 1995, 1 (2): 45~50.
- 3 朱赖民, 何明友. 黔西南地区微细粒浸染型金矿床矿物流体包裹体地球化学. 火山地质与矿产, 1996, 17 (1~2): 66~74.
- 4 Rytuba J J. 姚仲友, 项才译. 卡林型金矿床中金和硫化物的热液搬运和沉积的地球化学. 地质地球化学, 1988, (10): 1~8.
- 5 Н. Н. Колпакова. 张复新译. 造成锑和金锑矿化的物理化学条件. 地质地球化学, 1993, (5): 17~22.
- 6 Arehart G B. Characteristics and origin of sediment-hosted disseminated gold deposits: a review. Ore Geology Reviews, 1996, 11: 383~403.
- 7 Hofstra A H, Leventhal J S and Northrop H R et al. Genesis of sediment-hosted disseminated-gold deposits by fluid mixing and sulfidization: Chemical-reaction-path modeling of ore-depositional processes documented in the Jerritt Canyon District, Nevada. Geology, 1991, 19: 36~40.
- 8 Benning L G, Seward T W. Hydrosulphide complexing of Au (I) in hydrothermal solutions from 150~400°C and 500~1500 bar. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1996, 60 (11): 1849~1871.
- 9 Williams-Jones A E, Normand C. Controls of mineral parageneses in the system Fe-Sb-S-O. Economic Geology, 1997, 92: 308~324.
- 10 Seward T M. Thiocomplexes of gold and the transport of gold in hydrothermal ore solutions. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1973, 37: 379~399.
- 11 Benedetti M, Bouleque J Mechanism of gold transfer and deposition in a supergene environment. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1991, 55: 1539~1547.
- 12 Spycher N F, Reed M H. Evolution of a broadlands-type epithermal ore fluid along alternative P-T paths: implications for the transport and deposition of base, precious, and volatile metals. Economic Geology, 1989, 84: 328~359.
- 13 Reed M H, Spycher N F. Users for SOLVEQ: A computer program for computing Aqueous-Mineral-Gas Equilibria. Department of Geological Sciences, University of Oregon. 1~63 Eugene, Oregon. 1990, 38.