

江西德安宝山锑金矿 成矿物理化学条件研究

吴启志 张景荣 陈云天 汤坤贤

(南京大学地球科学系)

提 要 本文通过对宝山锑金矿成矿物理化学条件研究,获得成矿温度、压力、成矿流体盐度、氧化还原电位、氧逸度、硫逸度、酸碱度及成份等地球化学参数,表明成矿流体为 $\text{Ca}^{2+}-\text{Fe}^{2+}-\text{Fe}^{3+}-\text{S}^{2-}-\text{CO}_2-\text{Au}-\text{Sb}$ 体系,具弱酸至弱碱性还原环境。

氢、氧、硫稳定同位素研究表明,成矿热液(流体)来源于天降水,建造水及岩浆水混合成因, Au、Sb 迁移形式为 $[\text{Au}(\text{HS})_2]^-$ 、 $[\text{Sb}(\text{HS})_4]^-$ 及 Na_2SbS_3 、 $\text{Na}[\text{Au}(\text{HCO}_3)_2]$,当成矿介质 PH、Eh、压力、温度变化时,络合物破坏,金锑与其他离子反应沉淀成矿。

关键词 宝山锑金矿 流体包裹体 同位素 成矿环境

1 矿床地质概论

宝山锑金矿位于江南地背斜的中段,矿区北部为彭山短轴背斜,南部为梓坊东西向复向斜,矿床区域上受北东与东西向两组断裂控制,该矿区四个较大的锑(含伴生金)矿体赋存于北东向 F₁ 断裂带中(图1)。

矿区地层由下往上依次为震旦系南沱组(Z_{1n})砂岩、下寒武系观音堂和王音铺组(∈_{1g}+∈_{1w})的硅质页岩,黑色碳质页岩及中寒武系杨柳岗组(∈_{2y})的白云质灰岩。岩石化学成分见表1。

火成岩主要是安山质玄武岩和闪斜煌斑岩等,皆以脉状形式产出,多沿 NE 及 NEE 方向裂隙贯入。煌斑岩延长数百米,基质由长石,云母交织组成,角闪石构成斑晶,具典型的煌斑结构,与 Sb、Au 矿化有直接的成因联系。

矿区的围岩蚀变主要是硅化、碳酸盐化,次为绿泥石化、绢云母化。

矿床以中低温元素 Au、Sb、As、Hg 组合为基本特征。锑矿可分三个成矿阶段:早期在煌斑岩及粉砂质页岩中呈浸染状矿化;中期致密块状的辉锑矿化;晚期以脉状,角砾状及胶状的辉锑矿化产出。金有两种产出形式:一种与辉锑矿共生的伴生金,一般含量1~3克/吨,个别高达5克/吨;另一种以微细粒浸染状存在于寒武系地层或煌斑岩中,呈单独金矿体,如硅化,黄铁矿

化的下寒武系泥质灰岩,金含量为0.5~1.5克/吨,个别高达5.5克/吨;而硅化,黄铁矿化的煌斑岩中含金高达15克/吨。

由此看来,该区是寻找微细粒浸染型金矿远景区。

矿床矿石矿物主要是辉锑矿,微细粒自然金、黄铁矿、毒砂,次为赤铁矿、黄铜矿、闪锌矿、锡石。脉石矿物主要是石英、方解石、白云石、电气石、黄玉等。

2 成矿流体地球化学参数测定

成矿流体地球化学参数测定,是通过封存于矿物包裹体中流体测试分析而获得的。

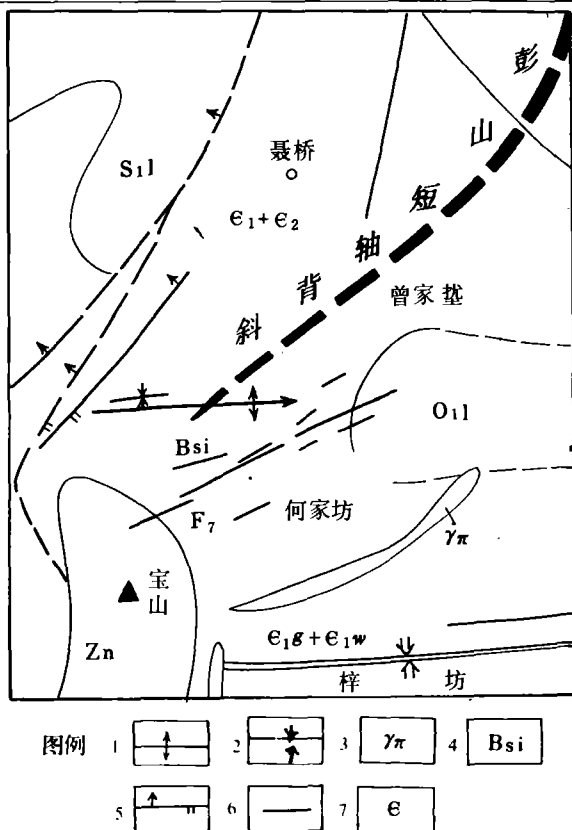
2.1 矿物流体包裹体特征

宝山锑金矿区划分为三个成矿带,北矿带,中矿带,南矿带。各矿带流体包裹体特征(表2):a、包裹体直径约5~10 μm ,包裹体类型为G(气)+ $\text{L}_{\text{H}_2\text{O}}$,G+ L_{CO_2} ,G+ $\text{L}_{\text{H}_2\text{O}}$ +C_子等组成。包裹体形状呈圆形、椭圆形及不规则状;b、在中矿带石英包裹体

中见到气相包裹体、液相包裹体与含子晶的三相包裹体共存于同一视域内,不同类型包裹体往往集中在同一平面上,表明成矿热液曾产生过沸腾,矿液沸腾对促进金属矿物沉淀起较大的作用(E·罗德,1984),本区沸腾包裹体沸腾包裹密集部位,正是Sb、Au矿化中心。

2.2 成矿温度测定

流体包裹体温度测定是在莱兹350型冷热台上进行的,该台用水银温度计,精度达 $\pm 1^\circ\text{C}$,温度值经数学处理后列于表2和直方图2。不同类型包裹体测温过程中有如下现象:a、气液型包裹体,气相占15~30%,均匀化温度为180~240 $^\circ\text{C}$ 。b、含盐类子晶三相型包裹体,气相占18~25%,加温过程中子晶溶解温度为195~210 $^\circ\text{C}$,气相消失235~250 $^\circ\text{C}$ 。c、含 L_{CO_2} 三相型包裹体,气相占15~18%,液相 CO_2 占20%, L_{CO_2} 均匀温度31 $^\circ\text{C}$,气相消失200~240 $^\circ\text{C}$ 。d、含不透明子矿物三相型包裹体,气相消失250 $^\circ\text{C}$,气相消失后继续加热至包裹体破裂子矿物也无变化,推测可能是金属硫化物。



图例说明:1.背斜 2.向斜 3.花岗斑岩 4.硅化破碎带 5.压扭性断层 6.Sb、Au矿脉 7.寒武系

图1 宝山矿区地质略图(据江西916队图改绘)

Fig. 1 Geological sketch of Baoshan Mine

表1 矿区地层岩石化学成份表
Table 1 Petrochemistry of strata in mine area

时代	岩性	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
板溪群 (Pt)	黑色板岩	63.26	0.41	14.87	2.08	1.29	0.03	1.35	3.44	2.26	3.15
南沱组 (Z _{1n})	长石石英砂岩	62.76	1.18	14.96	2.18	0.69	0.07	5.88	0.05	0.17	6.76
观音组 (Є _{1g})	黑色硅质页岩	62.74	0.46	15.06	2.91	1.15	0.03	1.98	3.69	3.31	5.26
王音铺组 (Є _{1w})	含细粒黄铁矿 沱灰岩	61.40	0.45	14.91	3.63	1.23	0.05	2.31	5.44	3.03	5.21
杨柳岗组 (Є _{2y})	含细粒黄铁矿 白云质灰岩	58.20	0.42	13.05	3.10	0.58	0.03	1.31	8.67	3.97	3.9

表2 包裹体特征、温度、盐度表
Table 2 Temperature and salinity of the fluid inclusion

矿带	包裹体 类型	包裹体特征				均匀化温度(℃)			盐度(Wt%NaCl)		
		相态组成	大小(μm)	气相充填度	形状	测定数	温度范围	均值	测定数	范围	均值
南 矿 带	液相	G+LH ₂ O	8~20 个别30	15~20%	规则	8	180~240	210	3	5~8	6.56
	多相	G+LH ₂ O+LCO ₂ G+LH ₂ O+C _子	10~18	15~30%	规则 半规则	4	150~210	180			
	液相	G+LH ₂ O	15~20	15~25%	半规则	18	150~220	185	2	8~15	10.5
	多相	G+LH ₂ O+LCO ₂	15~25	15~25%	半规则	3	160~210	185			
中 矿 带	液相	G+LH ₂ O	7~15	10~30% 少数40	规则 半规则	20	195~230	212	4	12~14	13.5
	多相	G+LH ₂ O+LCO ₂ G+LH ₂ O+C _子	15~25 少数40	10~25% 少数30	半规则 不规则	2	200~250	225			
	液相	G+LH ₂ O	10~22	8~20	不规则	16	190~230	210	3	10~17.5	13.5
	多相	G+LH ₂ O+LCO ₂ G+LH ₂ O+C _子	15~25 少数35	15~25	不规则	3	220~240	230			
北 矿 带	液相	G+LH ₂ O	10~20	9~20	半规则 不规则	8	180~230	205	4	8~11.5	9.7
	多相	G+LH ₂ O+LCO ₂ G+LH ₂ O+C _子	8~25	17~22	半规则	2	210~240	225			
	液相	G+LH ₂ O	12~17	18~25	不规则	15	180~215	198	2	11~12.5	11.7
	多相	G+LH ₂ O	15~23	8~20	不规则	10	175~210	193			

温度值绘成直方图显示两个温度范围,100~150、200~250℃,由包裹体特征及测温过程可知200~250℃均为原生包裹体温度,即为主要矿化阶段温度。

2.3 成矿流体盐度测定

成矿流体盐度测定是在350型冷热台上进行的。由表2数据可知,不同矿化阶段流体盐度相近,唯中矿带盐度略高,矿化也较佳,说明盐度参数与Sb、Au矿化有内在联系。

2.4 成矿流体成分测定

成矿流体成分通过采取不同矿带不同矿化阶段石英测其流体包裹体气相及液相成分而获

得。由表3数据表明阳离子相对含量为 $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Na}^+$, 阴离子 $\text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{F}^- > \text{Cl}^-$, 流体的 $\text{PH} = 6.5 \sim 5.07$, 与标准蒸馏水5.4相比较具弱碱性至弱酸性。Eh 值=63.36~105.96mv, 还原环境。气相成分用带热解炉的 CXL-101型色谱仪测定, 结果列于表3, 表中 $\text{CO} > \text{CO}_2$, 中矿带“1”矿化阶段中 CO_2 含量较高, 矿化较佳, 表明 CO_2 含量高有利于矿化。

2.5 成矿压力、氧逸度及硫逸度估算

压力测定采用 E. 罗德(1986)提出的 $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$ 体系相图, 通过温度—盐度—密度关系(图3)求压力, 数值见表4。

氧逸度估算: 由已知温度及压力, 再据包裹体成分计算, 在图4中求 f_{O_2} 值(表4), 由表中可知成矿流体 f_{O_2} 为 $10^{-37} \sim 10^{-44} \text{Pa}$, 中矿带稍高。

硫逸度求出是依据获得的成矿温度投影到 $\text{Fe}-\text{S}$ 体系 $\log S_2-T(\text{K})$ 图中(张景荣等, 南京大学学报地球科学版, 1991年第4期), 据此法估算矿区硫逸度 $f_{\text{S}_2} \leq 10^{-3} \sim 10^{-8} \text{Pa}$, f_{S_2} 远大于 f_{O_2} , 这与矿区矿化以硫化物为主的地质事实相符。

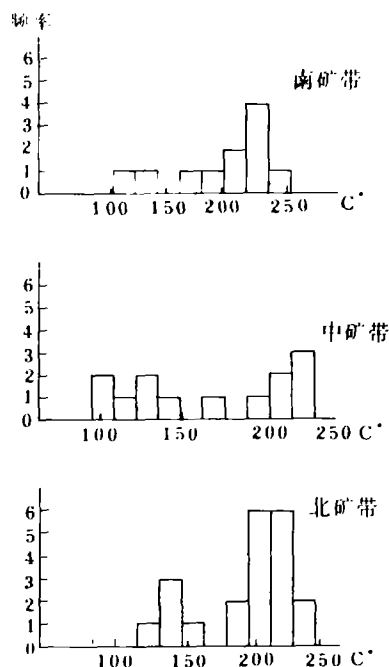


图2 三个矿带温度直方图

Fig. 2 Temperature histogram of the three mineralization zones

3 稳定同位素特征及成矿热液来源

为了探讨成矿热液的来源, 对矿床的矿物进行了氢氧硫稳定同位素研究。

表3 成矿溶液成分测定结果

Table 3 The ore-forming solution composition

矿带	矿化阶段	PH	Eh (mv)	电导率 $\mu\text{v}/\text{cm} \times 10^2$	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	HCO ₃ ⁻	F ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	K ⁺ Na ⁺	Ca ²⁺ Mg ²⁺	F ⁻ Cl ⁻	HCO ₃ ⁻ F ⁻	CO	CO ₂	CH ₄	H ₂ O	CO+CH ₄ CH ₄	CO+CH ₄ CO ₂	矿物
南矿带	1	0.62	41.20	2.20	0.037	0.036	5.810	0.817	4.429	0.387	0.051	2.715	1.00	7.12	7.59		31.98	3.43	1.62	131.76	0.110	1.92	石英
	2	6.62	63.36	0.36	0.066	0.08	0.053	0.493	0.243	0.019	0.030	0.320	1.30	0.12	0.63		12.23	3.493	1.90	184.05	0.401	1.84	石英
中矿带	1	5.90		0.39	0.157	0.135	0.688	0.277	0.622	0.129	0.014	0.624	0.86	2.48	9.21		2.43	3.95	0.66	147.25	0.98	2.10	石英
	2	5.59	105.96	0.72	0.293	0.144	1.493	0.396	0.443	0.171	0.135	2.141	0.491	0.491	1.27		5.90	3.72	1.90	153.20	0.68	1.74	石英
北矿带	1	0.06	66.91	0.29	0.204	0.100	0.354	0.513	0.595	0.047	0.073	0.037	0.804	0.69	0.64		11.34	3.51	1.34	153.74	0.64	2.65	石英
	2	5.07		1.85	0.604	0.166	0.207	0.180		0.32	0.095	5.58	1.667	1.50	3.37		7.82	3.71	1.45	153.57	0.511	2.69	石英
辉钼矿 (2)	4.07			0.62	0.06	0.10	0.27	0.10		0.32	0.09	5.58	1.67	1.50									

☆: 由南京大学地科系测试中心赵梅芳、蒋浩深高级工程师测定 单位离子克分子/升、气体 ml/100g

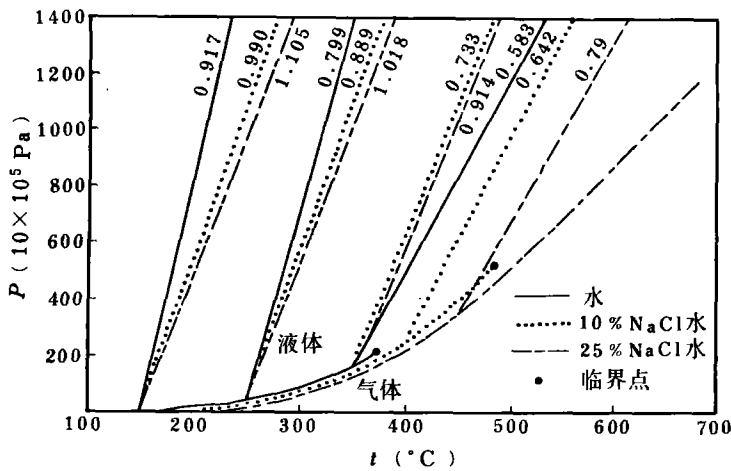


图3 温度—压力图(由不同温度—盐度—密度求压力)(据E. 罗德,1986)

Fig. 3 Temperature—pressure diagram

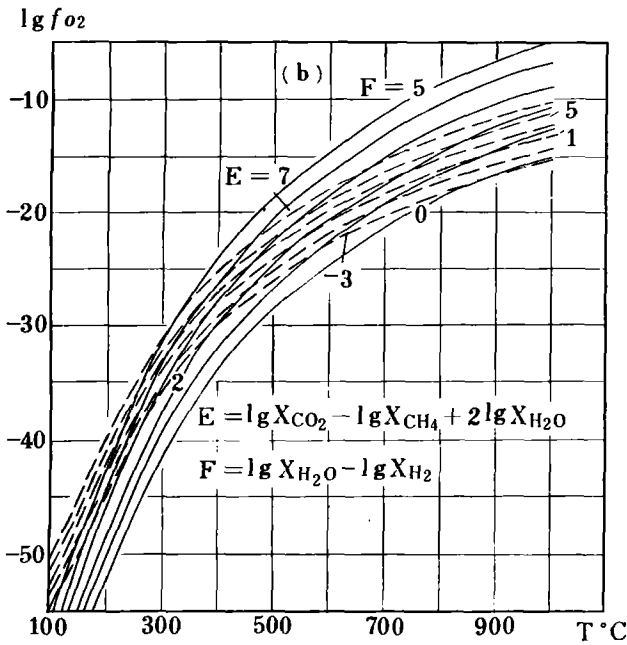


图4 f_{O_2} -T 图(1000×10^5 Pa 下)

(据李秉伦,1986)

Fig. 4 f_{O_2} -T plot

3.1 氢氧同位素的组成

宝山锡金矿石英包裹体氢氧同位素组成测试结果列于表5。

由表5所列数据可知,本矿床的 $\delta^{18}O_{H_2O} = 4.69 \sim -2.10\%$, $\delta D = -58.5 \sim -75.4\%$ 之间,将 δD 和 $\delta^{18}O_{H_2O}$ 投影在图5上,显示出水平状态分布,介于天水,海水及岩浆水线之间,这些特征表明成矿热液主要来于天降水、建造水(同生水)及岩浆水。多来源的水,混合成为成矿热液。

3.2 硫同位素组成

测定了含 Sb、Au 矿石英脉中黄铁矿、辉锑矿和地层中(王音铺与观音堂组)浸染状黄铁矿及毒砂(其两矿物粒径均小于 0.01mm)的 $\delta^{34}S\%$ 值,数值见表6。

由表6可知 $\delta^{34}S\%$ 都是正值,说明硫化物和硫酸盐中硫来源单一富集 $\delta^{34}S\%$ 重硫型,具地壳硫特征,与沉积型硫关系密

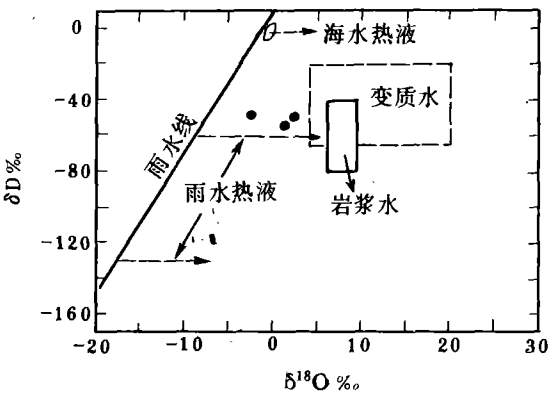
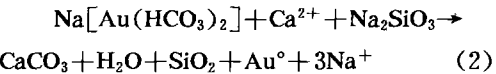
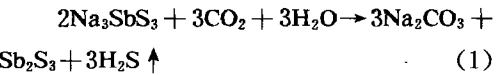


图5 不同来源水的氢、氧同位素组成(据 S. M. F. Shepard, 1977)

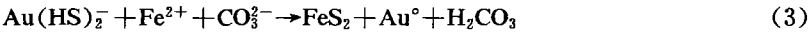
Fig. 5 Hydrogen and oxygen isotopic composition for different source

切,但受岩浆热液及天降水渗流热液活化,使之较均一化。

由上述资料可推断,Au、Sb 沉淀成矿过程是在金—锑—硫的混合成因的热液体系内,该热液(成矿流体)显弱酸至弱碱性,还原环境,据 H·列格索夫(1984)实验研究,在这种条件下,Sb₂主要以 [Sb(HS)₄]⁻ 与 Na₃SbS₃ 和 Au 主要以 [Au(HS)₂]⁻ 及 Na[Au(HCO₃)₂]⁻ 的形式迁移。若溶液被稀释,碱性降低酸性增加时络合物被破坏,反应沉淀成矿,如:



继而溶液碱性增加,引起金硫化氢络合物破坏 Au 沉淀。如:



因此,Au、Sb 矿化都不是一次完成的,而是多期、多阶段完成的,地球化学反过程较为复杂。

4 结论与讨论

a、本矿床矿物流体包裹体研究表明,包裹体数量多,类型较复杂,中矿带存在沸腾包裹体群,正是该矿床矿化较佳部位。经测定成矿温度为 185~250℃,成矿压力为 50~60MPa,估算 $f_{\text{O}_2}=10^{-37}\sim10^{-44}$, $f_{\text{S}_2}=10^{-7}\sim10^{-8}\text{Pa}$,成矿溶液 PH=5.02~6.20(去离子水 5.40),Eh 值=63~105 之间,因此介质具弱酸至弱碱性,还原环境,流体成分 $\text{Ca}^{2+}-\text{Fe}^{2\text{或}3+}-\text{S}^{2-}-\text{CO}_2-\text{Au}-\text{Sb}$ 体系。

表 4 各矿带成矿物理化原参数
Table 4 The ore-forming physicochemical parameters in different mineralization zones

矿带	温度 (均值,℃)	盐度 (Wt%NaCl)	压力 (Pa)	氧逸度 (Pa)	硫逸度 (Pa)
南矿带	195	8.9	5×10^7	10^{-44}	$10^{-5}\sim10^{-9}$
中矿带	229	12.5	6×10^7	10^{-37}	$10^{-3}\sim10^{-7}$
北矿带	222	9.8	55×10^6	10^{-42}	$10^{-6}\sim10^{-8}$

表 5 氢氧同位素组成

Table 5 Hydrogen and oxygen isotopic composition

矿带	样号	样品名称	矿物	均匀温度 (℃)	$\delta^{18}\text{O}_\text{o}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O}_\text{H}_2\text{O}$ (‰)	δD (‰)
中矿带	BK027	含 Au、Sb 石英脉	石英	229	14.76	4.69	-61.0
中矿带	BK016	含 Au、Sb 石英脉	石英	229	14.61	4.54	-75.4
南矿带	BK026	含 Au、Sb 石英脉	石英	198	9.36	-2.10	
北矿带	BK028	含 Au、Sb 石英脉	石英	220	11.36	3.26	-58.5

注:本资料 $\delta^{18}\text{O}_\text{H}_2\text{O}$ 是按 $10^3\ln\alpha=\delta^{18}\text{O}_\text{o}-\delta^{18}\text{O}_\text{H}_2\text{O}=3.24\times 10^6\text{T}^{-2}-3.31\text{C}$ (Matguhisa, 1979)获得

表 6 矿床硫同位素组成

Table 6 Sulfur isotopic composition of the deposit

位置	测定数	样号	$\delta^{34}\text{S}_\text{‰}$ (黄铁矿)	$\delta^{34}\text{S}_\text{‰}$ (辉锑矿)	$\delta^{34}\text{S}_\text{‰}$ (毒砂)
南矿带	2	D002 等	3.4		
中矿带	2	A008 等	9.97	8.51	
北矿带	2	A002 等	8.67		
地层	1	Jix-1	10.10		
地层	1	Jix-2			11.45

南大地科系分析中心测试

b、氢、氧、硫同位素研究显示,成矿流体(热液)为天降水、建造水及岩浆水混合成因,硫源较单一, $\delta^{34}\text{S}_\text{‰}$ 相对富集多为正值,富重硫型,具地壳源特征,与沉积型关系密切。矿床云斜煌斑岩发育,在侵位活动中不仅提供热能,而且也提供了部分成矿物质。同时热液在地壳内部环流,萃取了地层中 Au、Sb 等成矿元素。Au、Sb 络合物在随热液迁移过程中,当 PH、Eh、温度、压力变化时,络合物被破坏,反应沉淀成矿。

本文得到江西 916 队马长信高工、陈圣华工程师指导与支持,一并致谢。

参考文献

1 吴启志. 江西茅坪钨锡矿床矿物中包裹体研究. 南京大学学报(地球科学),1991,(1)
2 刘孝善. 河南栾川南泥湖三道庄钨矿床热液系统成因与演化. 地球化学,1987,(3)
3 刘英俊,孙承轅. 浙江绍兴—龙泉隆起带中金矿床成矿地球化学研究. 地球化学,1987,(1)
4 郑淑惠. 我国大气降水氢氧稳定同位素研究. 科学通报,1983,(13)
5 谌锡霖,将云抚等. 湖南锡矿山锑矿成因探讨. 地质论评,1983,29(5)

- 6 沈渭洲等. 稳定同位素地质学. 原子能出版社, 1987
- 7 Zhang Y and Frantz J D. Determination of the homogenization temperatures and densities of supercritical fluids in the system NaCl—KCl—CaCl₂—H₂O using synthetic fluid inclusions. Chem. Geol., 1987, (64): 335~350

STUDY ON THE ORE-FORMING PHYSICOCHEMICAL CONDITIONS OF BAOSHAN ANTIMONY-GOLD DEPOSIT, DEAN COUNTY OF JIANGXI PROVINCE

Wu Qizhi Zhang Jingrong Cheng Yuntian Tang Kunxian

(Earth Sciences Department of Nanjing University, 210008)

Abstract

Based on the study of fluid inclusion of Baoshan Sb—Au deposit, the geochemical parameters of the deposit, such as temperature, pressure, f_{O_2} , salinity, PH, Eh and the composition of ore-forming fluid are obtained suggesting that the ore-forming fluid belongs to Ca^{2+} - Fe^{2+} - S^{2-} -Au-Sb- CO_2 system in a weak acid to alkalic and the weak reducing environment. The stable isotopic study indicates that the ore-forming solution originated from the mixing of closed hot brine and rainwater and the epimagmatic volcanic hot solution had a great influence on it. $[Au(HS)_2]^-$, $[Sb(HS)_4]^-$, Na_2SbS_3 and $Na[Au(HCO_3)_2]$ are the main migrating forms of Sb and Au. During the migrating process, these complexes disassociate and deposit to form ore deposits in the favourable structure where the pressure drops, hot solution boils, H_2S , CO_2 and other gases escape.