

文章编号: 1001-1412(2000)03-0230-08

大水沟独立碲矿床形成机理研究

郑大中, 郑若锋

(成都综合岩矿测试中心, 四川 成都 610081)

摘要: 描述四川省石棉县大水沟独立碲矿床的成矿机理。探讨了热液碲、铋、金、银的搬运形式及成矿过程。结果表明, 碲氢化物、铋氢化物、金氢化物、银氢化物为主要迁移形式。

关键词: 碲氢化物; 铋氢化物; 成矿机理; 独立碲矿床; 四川省

中图分类号: P618.83; P611

文献标识码: A

四川省石棉县大水沟独立碲矿床的块状辉碲铋矿-楚碲铋矿型矿石中 $w(\text{Te}) = 36.66\%$, 细脉浸染状辉碲铋矿-白云石型矿石 $w(\text{Te}) = 13.18\%$, 星散-稀疏浸染状辉碲铋矿-白云石型矿石 $w(\text{Te}) = 4.66\%$, 块状磁黄铁矿型矿石 $w(\text{Te}) = 0.36\%$, 石英脉型矿石 $w(\text{Te}) = 0.45\%$, 网脉状磁黄铁矿-白云石型矿石 $w(\text{Te}) = 0.095\%$ ^[1]。还含较高的金、银。在地壳中碲的平均质量分数为 0.55×10^{-9} , 要有充足的碲富集 8 个数量级以上才能形成此独立的碲矿床。由于长期受传统思维影响, 对分散元素独立矿床研究不够, 对其活化、迁移、富集等地球化学行为的认识十分欠缺^[2]。本文对独立的碲矿床的形成机制、成矿物质迁移形式等进行研讨。

1 矿床概况^[1-6]

该矿床位于扬子准地台与松潘-甘孜地槽接合部, 龙门山—大雪山—锦屏山推覆构造带中段。区内有SN, NE和NW几组韧、脆性剪切带。分布有海西期玄武岩、基性—超基性岩枝, 印支—燕山期中酸性岩体和伟晶岩脉群广泛分布。碲矿床呈脉状产于志留系通化群含碳泥质条带白云石大理岩夹钙质基性火山岩内。富碲流体主要来自岩浆热液, 并具有多期长期演化的特征。成矿温度= 400~140 °C; pH= 6.53~6.07; Eh= -1.31~-0.77 V; 压力= 79~33 MPa。碲矿物有: 辉碲铋矿、楚碲铋矿、硫碲铋矿、碲铋矿、碲金矿、六方碲银矿、软碲铜矿、自然碲等。其他矿物有: 磁黄铁矿、黄铁矿、黄铜矿、自然金、自然铋、白云石、方解石、金红石、钠长石、石英、绢云母、绿泥石、电气石等。为一个与火山作用有关的中深成高温热液充填矿床。

收稿日期: 1999-12-30; 修订日期: 2000-04-14

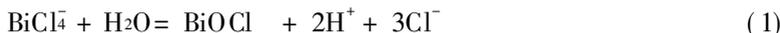
第一作者简介: 郑大中(1937-), 男, 四川资中人, 教授级高工, 从事岩矿测试及地球化学研究, 获省部级科技成果奖项目6项, 发表科技论文100余篇。

2 成矿物质迁移形式

2.1 对成矿物质呈氯配合物迁移的质疑

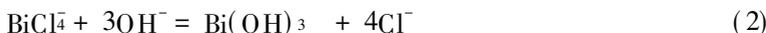
文献[4]认为,氯离子在溶液中与重金属离子可形成氯基络合物,运载 Au^{2+} , Cu^{3+} , Te^+ , Bi^+ 等成矿元素。氟离子和氯离子起到运载碲、铋等成矿元素的作用。

我们实验表明,一些金属、非金属均能与氯形成多种稳定性各异的配合物,且有的沸点较低,具有较高的挥发性。如 AuCl_3 沸点 229, AuCl_4^- 沸点 520, BiCl_3 沸点 447, TeCl_2 沸点 327, TeCl_4 沸点 390。在分析化学上可用蒸馏法使碲的氯化物挥发出来而与一些基体元素分离^[7]。在化工工艺上可用高温氯化法回收金、银及有色金属^[8]。然而它们的形成及迁移均需具备一定条件^[7,8]。 Au^{3+} , Au^+ , Cu^{2+} , Bi^{3+} , Te^{4+} 呈氯配合物迁移的基本条件为酸性介质、强氧化性、高氯离子活度。根据该矿床的矿物包裹体成分测定结果^[1,3-6],这些基本条件尚不完全具备。如 BiCl_4^- 配合物只有在缺 S^{2-} , Te^{2-} 的酸性热液中才可能存在^[9]。该配合物的稳定性不高,其稳定常数 $\lg K = 6.1$, 而 BiOCl 的 P_{KSP} 高达 30.75, $\text{Bi}(\text{OH})_3$ 的 $\text{P}_{\text{KSP}} = 30.40$ 。因此,在微酸性、近中性溶液中,它即水解为 BiOCl 沉淀:



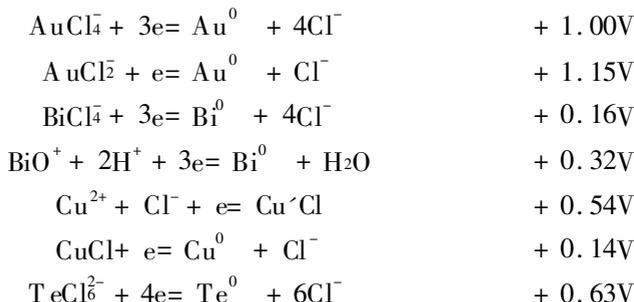
由于水解是吸热反应,温度越高,水解度越大,铋沉淀更完全。

在 100 时,水的离子积 $K_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-12}$, $\text{pH} = 6$ 即为中性,若热液温度更高水的中性点的 pH 值还会有所降低^[10]。在微碱性的成矿热液中,还可能有 $\text{Bi}(\text{OH})_3$ 沉淀产生:



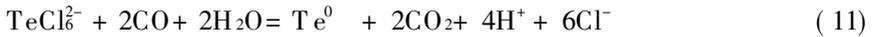
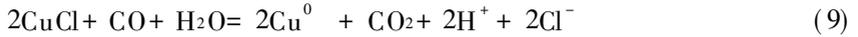
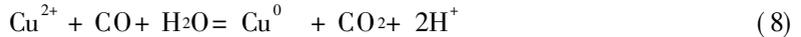
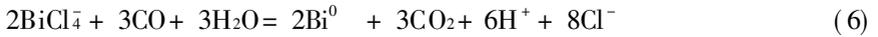
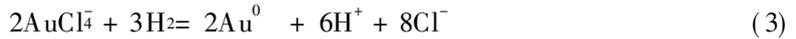
又如铜氯配合物的稳定性更低,稳定常数 CuCl 的 $\lg K = 5.3$, CuCl_2 的 $\lg K = 0.1$ ^[11],而铜的氢氧化物均为难溶物, CuOH 的 $\text{P}_{\text{KSP}} = 14$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 的 $\text{P}_{\text{KSP}} = 18.59$,在微碱性的成矿热液中, Cu^+ 、 Cu^{2+} 均会生成氢氧化物沉淀。在这种介质中 AuCl_4^- 配合物亦会分解析出 $\text{Au}(\text{OH})_3$ 沉淀^[10]。显然碱性介质难以实现 Bi^{3+} , Cu^{2+} , Au^{3+} 呈氯配合物迁移。

依据 Au^{3+} , Au^+ , Bi^{3+} , Cu^{2+} , Cu^+ , Te^{4+} 的氯配合物的标准氧化还原电位值:



它们只能在酸性氧化环境存在。而大水沟碲矿床的矿物包裹体气相中,普遍含有较高的 H_2 , CO , CH_4 等强还原性成分,成矿热液的 $\text{Eh} = -1.31 \sim -0.77 \text{V}$,在这样的条件下,不能实现 Au^{3+} , Au^+ , Bi^{3+} , Cu^{2+} , Cu^+ , Te^{4+} 呈氯配合物迁移。即使有这些氯配合物迁入,也会立即被还

原为单质。



2.2 成矿物质呈氢化物运移的依据

2.2.1 矿物包裹体含有较高的氢 大水沟碲矿床中石英、白云石、磁黄铁矿流体包裹体气相成分(表1)均含有较高的 H_2 、 CH_4 、 CO 、 CO_2 和 H_2O 。值得注意的是 CH_4 热解能产生碳和氢:



C、CO、 CH_4 与 H_2O 作用亦能产生氢:



C、CO、 CH_4 、 H_2 、 H_2O 的浓度值是一定条件下化学平衡的结果。当 H_2 被消耗浓度下降时,反应向生成 H_2 的方向进行。

表1 大水沟碲矿床流体包裹体气相成分($w_B/10^{-6}$)

Table 1 Gas phase composition of fluid inclusions in Dashuigou Te deposit

成矿期	样号	矿物	H_2	CO	CO_2	CH_4	H_2O
早期	LD2—13	磁黄铁矿	1.05	0.20	295.19	1.25	1432.8
	LD2—1	石英	0.90	0.00	90.0	1.00	175.0
	Lb—12	白云石	0.30	0.30	70.0	1.00	100.0
主期	LD—1	白云石	1.25	2.50	250.0	5.00	225.0
	Lb—23	石英	0.40	0.40	125.0	7.50	150.0
	Lb—25	石英	0.40	0.40	2.50	1.00	350.0
晚期	LD2—15	石英	0.75	0.20	254.39	24.85	500.0
	CD2—12	石英	1.00	0.75	142.06	12.61	425.0

资料来源:根据文献[5]整理。

从太阳系及地球演化史看, H_2 是地球深部的重要组分^[12]。

2.2.2 碲矿物的成分大都能形成氢化物 大水沟碲矿床中碲矿物及自然金矿物的化学成分列表2。

表 2 大水沟碲矿床中碲矿物及自然金化学成分($w_B/\%$)

Table 2 Chemical composition of Te minerals and native gold in Dashuigou Te deposit

编号	矿物名称	测定方法	样品数(点)	平均值												合计	
				Te	Bi	S	Se	Au	Ag	Cu	Fe	Pb	Sb	As	Ni		Zn
1	辉碲铋矿	化学分析	6	35.89	58.90	4.60	0.021			0.01	0.22						99.64
2	辉碲铋矿	化学分析	10	35.98	58.37	4.78	0.020		0.029	0.006	0.22	0.031	0.018				99.45
3	辉碲铋矿	电子探针	22	35.95	58.88	4.65	0.020			0.02	0.05						99.57
4	辉碲铋矿	电子探针	9	33.60	60.88	4.65	0.353		0.133	0.05	0.04						99.70
5	辉碲铋矿	电子探针	6	34.60	60.08	4.61				0.04	0.08			0.07	0.06	0.09	99.69
6	楚碲铋矿	电子探针	34	37.78	61.40	0.11	0.02			0.11	0.19						99.61
7	楚碲铋矿	电子探针	2	36.48	61.75	0.15			0.025	0.03	0.20						98.64
8	碲铋矿	电子探针	1	20.87	75.05	2.56				0.02	< 0.01	0.55					99.05
9	碲铋矿	电子探针	2	45.44	52.38	0.20		0.175	0.305	< 0.01	0.38						98.88
10	碲金矿	电子探针	2	54.16	0.61	0.04		38.71	4.75	0.03	0.13						98.41
11	六方碲银矿	电子探针	1	38.68	0.36	0.03		0.41	59.92	< 0.01	0.01						99.41
12	自然碲	电子探针	1	98.98	0.11	0.03	0.70	0.07	< 0.01	0.01	0.05						99.95
13	自然金	电子探针	1	0.04	0.72	0.00	0.37	93.57	5.08	0.16	0.07						100.01
14	自然金	电子探针	1	0.34	0.47	0.04	0.34	97.25	2.39	0.15	0.03						101.01
15	自然金	电子探针	1	0.29	0.35	0.00	0.31	89.05	9.27	0.08	0.06						99.41

资料来源: 据文献[1, 4, 5, 13~15]整理。

从表 2 结果及成矿的物理化学条件可看出如下几点: 其一, 该矿床中的碲矿物的主要和次要元素均能与氢形成化合物^[10, 12, 16]: TeH , TeH_2 , BiH_3 , H_2S , SeH_2 , AuH , AgH , CuH , CuH_2 , FeH , FeH_2 , PbH_2 , PbH_4 , SbH_3 , AsH , As_4H_2 , AsH_3 , NiH_2 , ZnH_2 。这些氢化物的沸点较相应的单质低许多, 如碲、铋单质的沸点分别为 $(989.8 \pm 3.8)^\circ\text{C}$, $(1560 \pm 5)^\circ\text{C}$, 而 TeH_2 , BiH_3 的沸点分别为 -2°C 和 16.8°C , 它们具有高扩散性, 即使常温常压条件下, 也可被载气带出进行定量检测, 其检出限高达 10^{-9} , 这已成为准确、快速测定这些元素的常规方法^[17, 18]。值得注意的是, 氢是原子质量和原子半径最小的元素, 它具有很强的穿透性和运载能力, $1 \sim 2 \text{ g}$ 氢可运载 127.6 g 碲; 3 g 氢可运载 208.98 g 铋; 1 g 氢可运载 196.97 g 金或 107.87 g 银。因此, 切不可因其在某些矿物流体中质量分数低, 而忽视它对成矿的贡献。应当指出的是, 由于氢的强渗透性, 它在包裹体中存留有限。又由于氢具有较高的化学活性, 包裹体中的 H_2 也可能逐渐被氧化成 H_2O 。这就可导致矿物包裹体 H_2 的测定值偏低或小于检出限。其二该矿床产出的辉碲铋矿、楚碲铋矿的化学成分与其化学成分 w_B 的理论值(辉碲铋矿: $\text{Te} = 36.18\%$, $\text{Bi} = 59.27\%$, $\text{S} = 4.55\%$; 楚碲铋矿: $\text{Te} = 37.91\%$, $\text{Bi} = 62.09\%$ 。)颇为接近, 考虑到合金对吸氢形成氢化物有效同效应^[12], 碲、铋可形成合金氢化物, 如 BiTeH_4 , BiTeH_5 等共同迁移成矿。其三该矿床产出的自然金均含较高的铋、银、铜、铁、硒、碲, 这些化学成分均能形成氢化物与 AuH 共同迁移成矿, 与金有密切的成因联系。

2.2.3 共生矿物的异常成分均能形成氢化物 大水沟碲矿床重要的共生矿物有: 磁黄铁矿、黄铁矿、黄铜矿、白云石等。它们的化学成分中均出现一些异常组分^[5], 而这些异常组分均能与氢形成氢化物迁移。如黄铁矿中含有 $w(\text{Te}) = 0.08\%$, $w(\text{Bi}) = 0.243\%$, $w(\text{Se}) = 0.107\%$, $w(\text{CO}) = 0.54\%$; 磁黄铁矿中含有 $w(\text{Te}) = 0.04\%$, $w(\text{Bi}) = 0.26\%$, $w(\text{Ag}) = 0.04\%$; 黄铜矿中含有 $w(\text{Te}) = 0.067\%$, $w(\text{Bi}) = 0.07\%$, $w(\text{Se}) = 0.17\%$, $w(\text{Au}) = 0.703\%$, $w(\text{Ag}) = 0.053\%$; 白云石中含有 $w(\text{Te}) = 0.12\%$, $w(\text{Au}) = 0.67 \times 10^{-6}$ 。

2.2.4 区域火成岩出现高碲铋金异常^[5] $w(\text{Te})$ 在地核的丰度值 (520×10^{-9}) 为其在地壳丰度值 (0.55×10^{-9}) 的 945 倍^[19]。大水沟区域内大范围出现高碲异常值, $w(\text{Te}) = 110 \times 10^{-9} \sim$

290×10^{-9} 。其中超基性岩(173 ± 40) $\times 10^{-9}$, 基性岩(174 ± 53) $\times 10^{-9}$, 中酸性岩(156 ± 34) $\times 10^{-9}$ 。且出现金、银、铜、铅的碲化物。

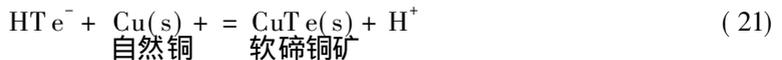
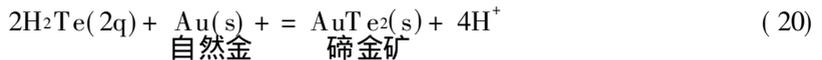
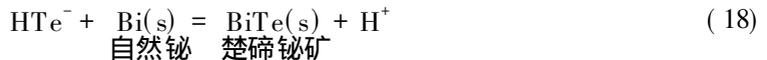
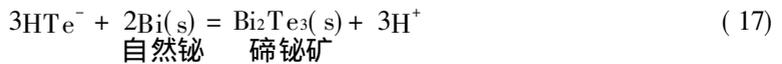
$w(\text{Bi})$ 在地核的丰度值(1.1×10^{-6})为其在地壳丰度值(0.0043×10^{-6})的256倍^[19]。大水沟区域内出现高铋异常值, $w(\text{Bi}) = 0.10 \times 10^{-6} \sim 0.27 \times 10^{-6}$ 。其中超基性岩为(0.127 ± 0.029) $\times 10^{-6}$, 基性岩为(0.116 ± 0.018) $\times 10^{-6}$, 中酸性岩为(0.178 ± 0.054) $\times 10^{-6}$ 。

$w(\text{Au})$ 在地核的丰度值(2600×10^{-9})为其在地壳丰度值(4×10^{-9})的650倍^[19], 大水沟火成岩平均金的质量分数为 24.19×10^{-9} 。其中超基性岩(11.17 ± 12.19) $\times 10^{-9}$, 基性岩(21.3 ± 10.18) $\times 10^{-9}$, 中酸性岩(34.98 ± 15.05) $\times 10^{-9}$ 。

这些不仅表明碲、铋、金等成矿物质主要来源于地球深部, 还表明它们主要是呈氢化物迁至地壳浅部, 其中部分弥散在该区域各类火成岩中, 形成高碲、铋、金异常。

3 成矿机理

文献[5]提出, 地幔脱气(H_2Te)使碲在流体中富集, 主要由于温度及 H^+ 活度的降低, 导致呈 H_2Te 和 HTe^- 络合物形式迁移的碲或是 $\text{Au}(\text{HS})_2^-$ 络合物迁移的金变得不稳定, 分解析出碲化合物矿物。



但文献[5]求得的早期、中期和晚期的成矿温度分别为319、315和304(已作压力校正), 从成矿早期到晚期, 成矿温度略显降低趋势, 不过变化较小, 小幅降温难以对成矿做出主要贡献。同文求得早期磁黄铁矿化流体的 $\text{pH} = 5.83$, 中期碲矿化流体的 $\text{pH} = 5.649$, 晚期金矿化 $\text{pH} = 5.561$ 。其他文献[1, 4]求得的成矿流体的 pH 值虽比这些值略高; 但从早到晚成矿流体的 pH 值递降趋势是一致的。这表明从早到晚成矿流体的 H^+ 活度不是降低, 而是增大。

文献[5]提出的, 由于含氧大气水的加入, 使 CO 的成矿流体发生氧化作用而 pH 值升高:



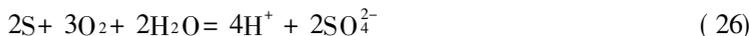
值得商榷。其一, CO 的氧化不耗 H^+ , 也不需以酸性为条件; 其二, 化学反应方程式(22)箭头两端的电子没有平衡, 2H^+ 所获得的两个电子无给与者; 其三, CO 被氧化成 CO_2 后会使流体 pH

值下降:



室温时, 0.04 mol/L H_2CO_3 的 $\text{pH} = 3.89$ 。

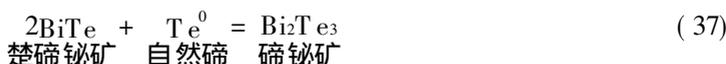
此外, 热液中硫及硫化物的氧化, 亦会产生酸, 使 pH 值降低:

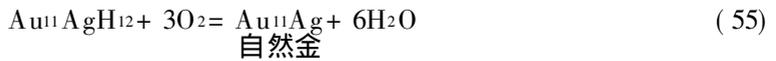
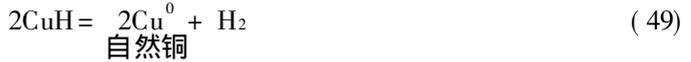
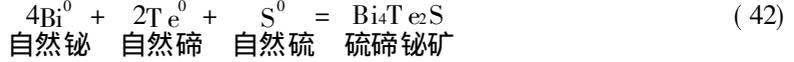
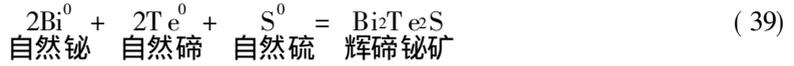


文献[5]提出的化学反应方程式(16)~(21), H_2Te , HTe^- 并不因温度下降, pH 值升高而变成元素碲; 这些方程式等式两端电子均未平衡, 即 Te^{2-} 变成 Te^0 给出的电子无接受者, 未遵守氧化剂获得的电子数与还原剂失去的电子数必须相等的原则。

此外, $\text{Au}(\text{HS})_2^-$ 并不因 H^+ 活度及温度降低而解析出金属金^[20]。在成矿条件下, $\text{Au}(\text{HS})_2^-$ 有相当大的溶解度。且呈 $\text{Au}(\text{HS})_2^-$ 迁移成矿, 难以解释自然金矿物中含较高的铁等成分^[10]。

我们将地球各圈层作为一个整体长期不断演化来思考独立碲矿床的成矿机制, 地核中碲、铋、金等氢化物, 通过核幔、幔壳的交换演化, 运移到地壳深部, 再经多种地质事件, 将它们运移至地壳浅部极有利的部位富集。由于 H_2 逐渐穿过围岩逃逸, H_2 浓度及分压逐渐下降及含氧大气水的加入, 成矿热液的压力下降, E_h 值升高, 各种氢化物分解和氧化, 成矿物质聚合沉淀及相互结合成矿。





值得注意的是: (1) 在氢化物迁移和成矿过程中, 可生成含氢小于化学计量的氢化物、含氢金属纳米物质及含氢纳米合金; (2) 元素碲具有明显的金属性, 许多碲的金属矿物实为碲的合金矿物; (3) 人工合成这些碲矿物并不困难。

参考文献:

- [1] 骆耀南, 付德明, 周绍东, 等. 四川石棉县大水沟碲矿床地质与成因[J]. 四川地质学报, 1990, 14(2): 100-110.

- [2] 高振敏, 李朝阳. 分散元素地球化学研究[A]. 中国科学院地球化学研究所, 等. 资源环境与可持续发展[C]. 北京: 科学出版社, 1999. 241-248.
- [3] 骆耀南, 曹志敏. 四川发现世界首例独立碲矿床[J]. 中国地质, 1994(2): 27-28.
- [4] 陈毓川, 毛景文, 骆耀南, 等. 四川大水沟碲(金)矿床地质和地球化学[M]. 北京: 原子能出版社, 1996. 55-106.
- [5] 骆耀南, 曹志敏, 温春齐, 等. 大水沟独立碲矿床——世界首例碲化物脉型矿床地质地球化学[M]. 成都: 西南交通大学出版社, 1996. 1-160.
- [6] 李保华, 曹志敏, 金景福, 等. 大水沟碲矿床成矿物理化学条件研究[J]. 地质科学, 1999, 34(4): 463-472.
- [7] 岩石矿物分析编写小组. 岩石矿物分析[M]. 北京: 地质出版社, 1974. 588-589.
- [8] 黄振卿. 简明黄金实用手册[M]. 长春: 东北师范大学出版社, 1999. 441-443.
- [9] 郑大中, 郑若锋. 论湖南柿竹园多金属矿床成岩成矿的化学模式[J]. 四川地质学报, 1997, 17(4): 268-278.
- [10] 郑大中, 郑若锋. 小秦岭金矿床的迁移富集机理新探[J]. 黄金, 1999, 20(8): 1-5.
- [11] 常文保, 李克安. 简明分析化学手册[M]. 北京: 北京大学出版社, 1981. 128-197.
- [12] 郑大中, 郑若锋. 论氢化物迁移成矿机制——兼论钛钒磁铁矿成矿的化学模式[J]. 四川地质学报, 1998, 18(4): 271-279.
- [13] 郑大中, 郑若锋. 辉碲铋矿单矿物的化学分析[J]. 岩矿测试, 1995, 14(4): 250-253.
- [14] 夏月莲, 温宏利. 辉碲铋矿单矿物的主次痕量元素分析[J]. 岩矿测试, 1995, 14(4): 245-249.
- [15] 银剑钊, 史红云. 辉碲铋矿矿物学特征的补充资料——以四川石棉大水沟独立碲矿床中的辉碲铋矿为例[J]. 地学工程进展, 1999, 19(1): 38-45.
- [16] 郑大中, 郑若锋. 铜镍硫化物矿床的成矿机理新探[J]. 四川地质学报, 1999, 19(1): 38-45.
- [17] 张 锐. 原子荧光光谱分析的进展[J]. 光谱学与光谱分析, 1998, 8(1): 67-72.
- [18] 张卓勇, 曾宪津, 黄本立. 氢化物发生-高频感耦等离子体原子发射光谱分析中干扰的研究[J]. 光谱学与光谱分析, 1989, 9(4): 41-47.
- [19] 牟保磊. 元素地球化学[M]. 北京: 北京大学出版社, 1999. 70-75, 106-107, 198-200.
- [20] 郑大中, 郑若锋. 胶东金矿金的迁移富集机理新探[J]. 地质实验室, 1998, 14(2): 105-111.

MINERALIZATION MECHANISM STUDY OF DASHUIGOU INDEPENDENT TELLURIUM DEPOSIT

ZHENG Da-zhong, ZHENG Ruo-feng

(Chengdu Comprehensive Rock and Mineval Testing Centre, Chengdu 610081, China)

Abstract: The mineralization mechanism of the Dashuigou independent tellurium deposit in Shimian county, Sichuan province are described. The transported form of tellurium, bismuth, gold, silver in hydrothermal fluid and the mineralizing process is explored. It is shown that tellurium hydride, bismuth hydride, gold hydride, silver hydride are the main transportation forms.

Key words: tellurium hydride; bismuth hydride; mineralization mechanism; independent tellurium deposit; Sichuan province.