

湘西沃溪金锑钨矿床成因矿物学研究

梁博益

张振儒

(北京有色矿产地质研究所)

(中南工业大学)

研究了沃溪金锑钨矿床主要矿物——自然金、黄铁矿、辉锑矿、白钨矿、黑钨矿和石英的产状、化学成分、物理性质、包裹体和同位素等方面的特征,并结合模拟实验,探讨了矿床成因。

关键词: 金锑钨矿床; 矿物特征; 模拟实验; 矿床成因



岩矿工作

矿床地质概况

湘西沃溪金锑钨矿床位于东南地洼区雪峰地穹的北东段、构造线方向由北东向转为东西向的弧形凸起部位。区内未见岩桨岩出露。地层为前震旦纪一套巨厚的浅变质绢云母板岩、钙质板岩、砂质板岩和白垩纪红色砾岩。构造主要为东西向和北东—北东东向。构造控矿作用明显。

矿体产于元古界板溪群马底驿组(Ptb₁)中上部紫红色绢云母板岩、钙质板岩中。主要矿体为沿层间剥离构造充填的板柱状(顺层状)矿体,其次是细脉带矿体,少数矿体切穿层理。主要金属矿物有自然金、辉锑矿、白钨矿、钨铁矿,次要金属矿物有毒砂、闪锌矿、方铅矿、黄铜矿等。主要脉石矿物为石英;另有方解石、铁白云石、绢云母。主要蚀变为绢云母化、黄铁矿化、硅化和碳酸盐化。

矿床的成矿过程可划分为四个阶段:(1)石英白钨矿钨铁矿阶段;(2)石英黄铁矿自然金阶段;(3)石英辉锑矿阶段;(4)石英碳酸盐阶段。石英均一化温度从254°→207°→162°→121℃依次降低。

自然金

矿床中的金,除小部分以Au⁺进入黄铁矿和毒砂晶格替代Fe²⁺(^[2])外,均以自然金产出。自然金有可见金(>0.2μm)和次显微金(<0.2μm),约各占1/2。可见金的光片统计表明,约2/3的可见金赋存在石英中,1/5赋存在黄铁矿中。过去人们以矿物中金含量的多少来研究金的赋存状态,从而认为大部分自然金赋存在硫化物中,是不正确的。

自然金在各矿物中的嵌布状态表明,金矿化主要发生在石英黄铁矿自然金阶段,主要证据是:①它们有共生沉淀关系(次显微金)(^[3]);②Au⁺进入黄铁矿晶格(晶格金)(^[2]);③爆裂法测温结果表明,可见金爆裂温度224~280℃,平均253℃;黄铁矿225~284℃,平均254℃,二者极为相近。

自然金的形态有不规则状、球状、片状、似炉渣状、树枝状等,晶体生长阶梯很小(0.2~1.5μm),系中低温浅成条件下形成。

自然金的成色极高,经测定4个样品,其范围为995.0~999.5,平均998.4,与邻近地区同类金矿床对比,笔者发现,赋矿地层时代愈老,金的成色愈高(表1)。这是因为古老地层所受到的地质改造作用次数多、时

矿床类型	产出地层	矿区名称	样品数	金成色
含金石英脉矿床	冷家溪群 (Ptli)	蔡家巷	1	997.7
		岩头冲	1	996.4
		金牛山	1	990.1
	板溪群马底 驿组 (Ptbi)	柳林叉		963.4
		沧浪坪	3	991.1
	板溪群五 强溪组 (Ptbi)	黄土店	2	951.5
		板溪小巷	1	970.6
		漠滨	1	930.5
金锑 (钨)矿 床	Ptli	西冲	1	998.4
	Ptbi	沃溪	4	998.4
	Z	龙山	1	989.7

间长,有助于金成色的提高。

由表1可见,金锑钨矿床中自然金的成色比贫硫化物型含金石英脉矿床要高,这反映了金矿化之后的石英—辉锑矿成矿阶段,对金的溶蚀、交代,以及金的再结晶和归并加大过程。

黄铁矿

黄铁矿在矿脉中约占3.1%,其中赋存了约20%的自然金。黄铁矿有两个世代。第一世代颗粒粗大,一般0.5~2mm,个别达5mm,以五角十二面体为主,次为五角十二面体与立方体的聚形和菱形十二面体与立方体的聚形。其金含量较低(14.66~33.33g/t)。第二世代黄铁矿为细粒,呈团块状、条带状产出,晶形以立方体为主,次为立方体与五角十二面体的聚形。其金含量较高(92.6~151g/t)。这是由于细粒黄铁矿结晶中心多,表面能大,有利于金的吸附与沉淀。

本矿床黄铁矿硬度中等(1253.5kg/mm²),这是由其化学成分决定的。黄铁矿中Co含量在2930ppm以下时,其硬度小于1450kg/mm²;Co含量达17000ppm时,其硬度可达1802kg/mm²(华北地质研究所铁矿研究队,1975)。故本矿床黄铁矿属贫Co黄

铁矿:与化学成分资料一致(图1)。

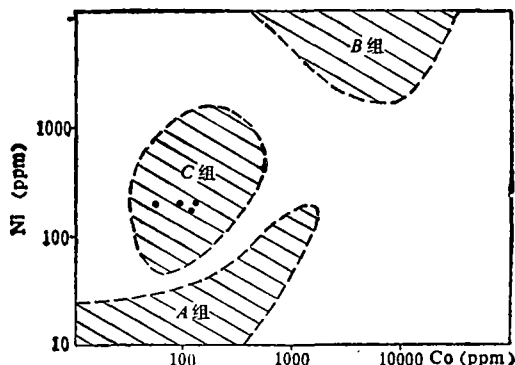


图1 黄铁矿中Co、Ni含量及其成因

(据Finley^[9])

A组—火山源, B组—岩浆分离源, C组—沉积源

(图中黑点为本矿床样品)

脉中黄铁矿Co、Ni含量较低, Co48~120ppm, Ni170~200ppm, Co/Ni=0.24~0.67。Finley A.Campbell总结了世界各地21个矿床中黄铁矿的Co、Ni含量,得出图1。本矿床黄铁矿投于图上,3个定量分析样和几个半定量数据平均值均位于沉积源区。

脉中黄铁矿中Fe、S、Se、Te含量分别为46.0~46.5%, 52.8~53.1%, 8.5~12.2ppm和14.6~18ppm, S/Se=43525~62117, Se/Te=0.472~0.836。S/Se比反映了黄铁矿的沉积来源; Se/Te比较小是大部分含金黄铁矿的特征, 因金与碲有极强的亲和性。

白钨矿和黑钨矿

本矿床中白钨矿与黑钨矿的分布呈一定的消长关系,东部东风井矿段以白钨矿为主,黑钨矿罕见,向西白钨矿减少,黑钨矿增多,至鱼儿山矿段白钨矿占31%,黑钨矿占69%,再向西至马儿桥则全部变为黑钨矿。而围岩中CaO含量从东向西递减(从8.98%到0.57%),且东风井矿段白钨矿化最好的4号脉上下盘围岩CaO含量最高(8.98%),说明围岩的CaO含量控制了白钨矿化。因而可以认为白钨矿化所需CaO直接来自围岩(热液就地吸取围岩CaO成矿)。

白钨矿与黑钨矿均为第一阶段产物, 与石英共生, 多破碎成角砾状, 被后期矿脉胶结, 白钨矿爆裂温度270~301℃, 黑钨矿304~313℃, 同阶段石英均一化温度254℃。

白钨矿中含Ta(150ppm), Mo(100~500ppm), As(50ppm), Ba(150ppm), Fe(3000ppm), Mg(4000ppm), Si(10000ppm)等元素。与云英岩型和夕卡岩型矿床白钨矿相比, 该矿床白钨矿中上述元素均要低1到10倍, 这是沉积改造成因白钨矿的特点(陈蓉美, 1985)。

黑钨矿中 $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Ta}_2\text{O}_5$ 含量(0.018%)与锰铁比值($\text{MnO}/\text{FeO} = 0.0107 \sim 0.0867$)比江西与浅源岩浆作用有关的钨矿床($\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Ta}_2\text{O}_5 = 0.41\%$, $\text{MnO}/\text{FeO} = 0.89$)低得多, 说明其成因是不同的。

石英

石英是本矿床中分布最广的矿物, 构成矿脉的主体。梁博益等对其标型特征作了较详细的研究^[5]。通过研究其产状、化学成分(Al、Na、K、Li较低)、热发光、红外光谱、包裹体成分(以 H_2O 、 CO_2 、 N_2 为主, 含有机质和一定量的重金属)和氢氧同位素组成, 以及本区变质岩及其原岩水含量的计算(参考刘英俊^[8]), 认为本矿床成矿热液来自沉积岩的区域变质, 热液在成矿过程中吸取了围岩的有机质。

辉锑矿

根据平均品位计算, 本矿床辉锑矿占矿石量的6.297%, 主要产于顺层脉和切层脉中, 网脉中较少, 呈块状、条带状和浸染状与石英共生或伴生, 常叠加在早期矿脉上。

辉锑矿分两个世代, 第一世代结晶较差, 第二世代为针状、柱状晶体。

1. 辉锑矿的化学成分 主成分中, Sb69.82~71.67%, 平均70.803%; S27.02~27.57%, 平均27.188% (6个样)。比渗流热卤水改造成因的锡矿山辉锑矿(Sb70.98~71.14%, 平均71.06%; S27.15~27.63%, 平均27.39%)低。

由表2可见, 本矿床辉锑矿中亲硫元素Au、Se、Te、As、Pb、Zn含量均较高, 富集系数分别达2075、150、4150、944、8和34, 且比锡矿山高, 尤其Au、Te、As极为富集。杂质含量高是赋存在前震旦系地层中的锑金矿床辉锑矿的特点之一, 如板溪锑金矿、西冲锑金矿均具类似特点。这主要与赋矿地层中这些元素的含量高有关(表3)。在沃溪矿区外围与赋矿层位相同的地层中, 这些元素的含量高于矿区, 这反映了矿化范围内由于富集成矿而使成矿元素在地层中趋于贫化的事实。

从这几个矿床的对比来看, 沃溪矿床辉

辉锑矿中微量元素定量分析结果 (ppm)

表 2

样号	采样地点	Au	Ag	Cu	Pb	Zn	As	Se	Te	Hg	Se/Te	S/Se
1	CK1/14-487	4.2	<6	26	100	240	1700	7.5	19.5	—	0.3846	36080
8	V ₁ -19平东	8.3	<6	16	75	120	1500	7.5	41.5	—	0.1807	36027
9	123采场	—	—	—	—	—	—	—	—	2.0		
10	V ₁ -19平东	8.3	—	—	—	—	—	—	—	1.30		
锡矿山辉锑矿*		微	—	—	24.6	30.2	333	9.2	1.7	72.1	5.4118	29772
大厂辉锑矿		0.13~	—	—	—	—	250	13	20	—	0.65	20746
克拉克值(泰勒, 1964)		1.10 0.004	0.07	55	12.5	70	1.8	0.05	0.01	0.08	5±	

* 为平均值。中南工业大学中心分析室分析, “—”表示未分析。

三个矿床围岩中微量元素含量平均值 (ppm)

表 3

矿床	地 层	代 号	岩 性	Sb	Au	W	Cu	As	Hg	备 注
沃 溪 (围岩)	冷家溪群	Pt1j	青灰色板岩	4.25	0.004	8.03	73.7	—		
	板溪群马底驿组	Ptb ₁	紫红色板岩	6.4	0.0047	7.2	105.5	2.01	0.07	含矿层
	板溪群五强溪组	Ptb ₂	灰绿色板岩	6.1	0.004	11.2	135.7	11.3	0.28	
沃 溪 (外围)	冷家溪群	Pt1j	青灰色板岩	12.4	0.005	6.6	132.6			
	板溪群马底驿组	Ptb ₁	紫红色板岩	25.6	0.006	9.7	180.6			
	板溪群五强溪组	Ptb ₂	灰绿色板岩	35.1	0.006	8.3	202.1			
锡矿山	泥盆系含矿层	D ₃ ^s	石英粉砂岩	1700	0.013	4.55			59~99	
	泥盆系不含矿层	D ₂ D ₃	页岩、灰岩	49.5	0.0025	2.9		84.2	3~570	
大 厂	上二叠统大厂层	P ₂	硅化玄武岩 凝灰质灰岩	2320	—			98.6	0.6~9	含矿层
克拉克值				0.2	0.004	1.5	55	1.8	0.08	

引自献〔6,7〕, 部分为本次工作分析(中南工业大学中心分析室)。

铋矿中汞含量较低, 同样可用其围岩中低的汞含量来解释。

我们以3个矿床辉铋矿中Au含量对其Te含量和Se/Te作图, 发现它们分别呈正比和反比关系(图2), 这是金与铋的地球化学亲和性强的表现。因此, 辉铋矿中的铋含量和Se/Te值可作为铋矿床含金性评价的辅助性标志。

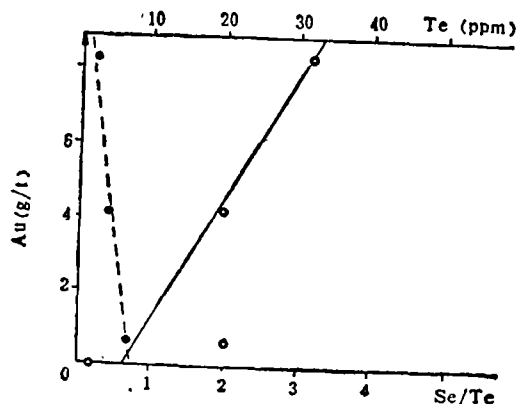


图 2 辉铋矿中金含量与其中的Te含量正相关, 与Se/Te负相关

本矿床外围地层中含有较高的Au、Sb、W、As等元素(高于矿区); 钙和铁源充足; 围岩中的微量元素组合与含量控制了

辉铋矿中微量元素的组合和含量(表2、表3)。刘英俊等〔8〕研究发现, 板溪群五强溪组(Ptb₂)底部金趋于富集, 绢云母化(区域变质过程中的主要化学变化)可使地层中释出大量水, 并析出金、硫等成矿元素。

2. 硫同位素组成 本矿床辉铋矿硫同位素组成 $\delta^{34}\text{S}\text{‰} = -4.47 \sim +4.3$, 算术平均值 -0.983 (17个样品)。

全矿床矿石硫同位素数据57个, 其中黄铁矿35个, 辉铋矿17个, 方铅矿2个, 闪锌矿2个, 黄铜矿1个, 分布范围 $\delta^{34}\text{S}\text{‰} = -5.35 \sim +4.3$, 大部分(43个)在 $-3.0 \sim +1.0$ 之间, 57个样品算术平均值 -1.267 。

近年来的研究成果表明, 用矿石原始硫同位素数据来反映矿质来源已失去了它的可靠性和确定性。只有通过精确的计算和(或)系统的比较, 才能比较客观地反映物质来源。

涂光炽等〔6〕通过对辰砂、再生黑辰砂和再生辰砂的硫同位素组成的研究, 认为 $\delta^{34}\text{S}\text{‰}$ 由辰砂(+18.2)→再生黑辰砂(+16.6)→再生辰砂(+15.2)依次明显降低。从而有助于说明汞矿床随着改造次数和强度的增加, 重硫明显降低的趋势。这就预

示着，与汞矿床密切相关、成矿条件相近的
锑矿床也应有类似的规律。

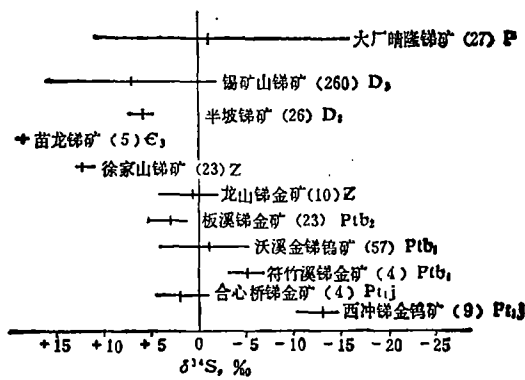


图 3 湖南、贵州、云南一带主要锑金
(钨) 矿床和锑矿床硫同位素组成与赋矿
地层时代的关系 (括号中为样品数)

在前人对层控锑汞矿床硫同位素研究的
基础上，笔者综合整理了沃溪和锡矿山的大
部分硫同位素数据，按赋矿层位由老到新，

将相邻地区的几个锑 (金) 矿床硫同位素组
成标于图 3。由图可见，地层由新到老，矿
床 $\delta^{34}\text{S}$ 由正到负逐渐变小的趋势非常明显
(大厂晴隆锑矿因受火山硫影响，情况特
殊)，反映了矿床所受改造的次数、时间和
强度的影响。老地层中矿床硫同位素均一化
程度比较高，这是强烈改造的结果。从而间
接地说明这些矿床 (包括本矿床) 为沉积改
造成因。

3. 成矿模拟实验研究 33个辉锑矿爆
裂测温范围为181~231℃，平均205℃。石
英辉锑矿阶段石英均一化温度为162℃，故
辉锑矿的生成温度应位于162~205℃之间，
为成矿模拟实验提供了参考温度。

实验采用水热重结晶法，将高纯度合成
 Sb_2S_3 晶体磨至200目以下，50~520g粉样
装入金管，加入0.1%或5%的 NaOH 或 Na_2S
溶液至所需充填度，密封恒温5~7天，实验
条件和结果列于表 4。

辉锑矿水热合成实验条件和结果一览表

表 4

实验号	样品重量 (mg)	溶 剂	温 度 (℃)	压 力 (atm)	时 间 (天)	实 验 结 果
240A	60	0.1%NaOH	240	<100	7	针状辉锑矿最长2mm，剩余液pH=7.5
240B	60	0.1%NaOH	240	100	7	针状辉锑矿最长3mm，剩余液pH=8.5
200A	115	0.1%Na ₂ S	200	<100	7	针状辉锑矿最长1mm，剩余液pH=11
200B	108	0.1%Na ₂ S	200	100	7	针状辉锑矿最长2.5mm，剩余液pH=6.5
200C	520	5%NaOH	200	500	6	未见辉锑矿晶出，样品氧化或溶解
200D	100	0.1%Na ₂ S	200	500	5	未见辉锑矿晶出，样品氧化或溶解
160	100	0.1%NaOH	160	500	5	未见辉锑矿晶出，样品氧化或溶解

实验结果表明，在240℃、200℃时，压
力较小的条件对辉锑矿结晶有利，而当压力
过大时，辉锑矿趋于溶解，并易被氧化。包
裹体成分近似计算石英辉锑矿阶段成矿压力
163大气压，矿床赋存较浅 (0~700m)，实
验结果与此吻合。

结 论

本矿床同时具有沉积特征和热液特征，
而以热液特征为主。板溪群马底驿组及其相

邻地层作为本矿床矿源层是存在的。区域变
质作用可使沉积岩中的水大量释出，绢云母
化使 SiO_2 释离，同时伴有Au、S等成矿元素
析出，从而可形成变质热液。变质热液作用
于地层，吸取了围岩中的钙、铁、锰等元素
(沉淀剂) 和有机质。矿床属沉积—变质热
液改造成因。

许智迅、罗贤昌提供了部分数据，特此
致谢！

参 考 文 献

- [1] 梁博益: 湘西沃溪金锑钨矿床成因矿物学研究, 中南工业大学硕士论文, 1986年。
[2] 易闻等: 湖南地质, 1986, 第5卷, 第1期。
[3] 张振儒等: 中南矿冶学院学报, 1978, 第2期。

- [4] Finley A Campbell: Can. Mineral., 1984, V. 22, №4, pp. 503—506。
[5] 梁博益等: 湖南地质, 1986, 第5卷, 第2期。
[6] 涂光炽等: 《中国层控矿床地球化学》, 第1卷, 科学出版社, 1984年。
[7] 罗献林等: 地质与勘探, 1984, 第7期。
[8] 刘英俊等: 地球化学, 1983, 第7期。

A Geneto-mineralogical Study of Main Minerals from the Woxi Au-Sb-W Deposit, Western Hunan

Liang Boyi Zhang Zhenru

A study on the occurrence, chemical composition, physical property, inclusion feature and isotopic composition of some important minerals, including native gold, pyrite, stibnite, scheelite, wolframite and quartz from the Woxi Au-Sb-W deposit has been made. Based upon the data obtained and in combination with the modelling results, a discussion on the origin of the deposit is also given.

海洋矿物中的金子

海洋中的金和陆地上的金一样, 处于非常分散的状态。海水中金的含量平均为0.005mg/t。海底各种沉积层中金的含量则要高出数千倍, 大约为1~8 mg/t, 有些地方富含氢氧化铁和氢氧化锰的沉积层中金的含量可达10~20mg/t。

海洋深处的主要矿物是铁锰结块, 其储量为 10^{12} t。这种铁锰结块中还有大量的Ni、Co、Cu。以往一些刊物中有关铁锰结块中金的含量高达3~5g/t的说法是不确切的。经更权威的实验室对采自太平洋、印度洋、大西洋的多种铁锰结块的分析化验表明, 其中金的含量只有0.1~11mg/t, 即相当于下垫沉积层中金的含量。

海底有数以千计的山脉。在这些山脉表面坚硬的沉积岩上形成了成分近似铁锰结块的铁锰板结层, 其中钴的含量更高, 而金含量却不比结块高, 虽然某些样品中金的含量可达50~70 mg/t。或许这是和 underwater 温泉的作用有关。

磷钙石是海洋矿物中的另一种主要矿物。它们通常分布于大陆架和海底山脉中。通过对各地大量磷钙石的抽样分析表明, 其中金含量微乎其微, 每

吨磷钙石金的含量不超过2mg。

60年代, 红海中部海底含矿卤水和矿泥的发现曾轰动一时。这些由氢氧化物和硫化物构成的矿泥中含有大量的铁和其他有色金属, 金的含量也比较高: 氢氧化物中为0.6g/t, 硫化物中为1.1g/t。近几年来, 在海洋中发现了其构成和陆地上的硫化矿很接近的、完全合乎标准的大型硫化矿。它们的主要成分是: 二硫化铁、黄铜矿和闪锌矿。这些矿物中贵金属的含量很高, Ag达300g/t, Au0.1~0.2g/t。电子显微镜下可以看到这些矿物中直径约1mm的自然金微粒。分析表明, 这些微粒中含Ag23%, Au3%, Pt1%。

对太平洋东北部胡安—德富卡海峡和埃克斯普洛雷海底山脉进行的研究中, 美国专家发现了金含量更高的硫化物。详细分析这些矿岩表明, 富含Cu和Mo的矿岩中含Au0.2g/t; 富含Zn、Ba和硅石的矿岩中, 含Au0.8g/t; 富含Pb、Ag、Ab和Sb的矿岩中, 含Au1.2g/t, 最高可达6.7g/t。

[毛子成摘自苏《自然》杂志]