GEOLOGY AND PROSPECTING

Val.34 No.4 July, 1998

」 维普资讯 http:

.cavip.con

黔西南微细浸染型金矿床金、砷共生分异机制初步研究。

朱赖民

何明<u>友</u>__金景福

(中国科学院地球化学研究所·贵阳·550002) (成都理工学院·成都·610059)

胡瑞忠

黔西南徽细浸染型金矿床成矿热液中金可能主要以 Au(HS)₂ 及 AuS⁻等迁移形式,砷则 主要以 H₄AoOg 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、砷络合物在热液中的沉淀经历了共生、初始分离至分离的富集演化 阶段。物理化学条件改变是导致金、砷共生分异的重要因素。

关键词 金、砷迁移形式 物理化学条件 共生分异机制

 区域地质背景及金、砷矿化的地质 特征

第34卷

1998年7月

筆4貫

黔西南微细浸染型金矿带位于扬子地台 西南缘的晚海西一中印支裂谷的西北端。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。原生矿石中金主要以微细粒自 然金形式存在于砷黄铁矿及毒砂中。砷在矿 床中主要以砷矿物和含砷矿物形式存在。砷 矿物主要有毒砂、雄黄、雌黄等,含砷矿物则 有砷黄铁矿、辉锑矿和辰砂等。在区域小比 例尺大尺度范围内,金、砷矿化常相伴产出、 但具体到某一矿床而言,金、砷矿化中心不重 合。砷矿化趋向矿床上部和边部,而金矿化 则出现于矿床中下部,砷的工业矿化如雄 (唯)黄化常晚于金矿化。随着矿化出露海拔 增高,矿物组合依次出现自然金---毒砂---砷 黄铁矿组合→雄黄---雌黄---(少量)自然金组 液主成矿阶段(I),构成金矿体。雄黄一雌 黄一辉锑矿(少量)自然金组合形成于热液晚 成矿阶段(Ⅱ),形成砷或锑矿化。

矿床地质地球化学研究表明^[6], 矿床成 矿物质具有深源与浅源混合特征, 金矿床可 能是深源流体与大气降水及地层建造水的混 合上升热流体改造地壳岩石的产物^[1]。

2 成矿热液中金、砷的可能迁移形式

2.1 金的可能迁移形式

大量地质地球化学研究表明,金常以某 种络合物形式迁移,在温度(>350℃)、 $f_{0.2}$ 较 高酸性流体中,金氯络合物占主导地位,而在 中一低温(350℃~150℃)、低 $f_{0.2}$ 的碱性环境 中,金主要以硫络合物形式迁移^[2,3]。近年 来,许多学者通过实验研究认为,金的硫砷络 合物及硫锑络合物亦可能是金的重要迁移形 式^[4,5]。在碱性溶液中加人砷或锑的硫化 物,金的溶解度随溶液中砷或锑的含量增加 而成正比增长可达3个数量级。在含金热液 中,H₂(AuAs)S⁰、H₂AuShS⁰、HAuShS⁻、Au (AsS₃)²⁻、Au(AsS₂)⁻等络离子可以稳定存 在。黔西南微细浸染型金矿床中砷和锑的硫 化物如毒砂、砷黄铁矿、雄(雌)黄、辉锑矿等 广泛发育且与金矿化密切共生或伴生,其矿

⁽中国科学院地球化学研究所·贵阳·550002)

本文 1997 年 4 月收到, 10 月改回, 王延忠编辑。

^{*} 中国科学院矿床地球化学开放实验室资助项目。

物组合与一般浅成热液金矿床和现代含砷、 锑热水沉积物比较接近,而并未出现含氯矿 物。矿床成矿物理化学研究表明[6](后文), 矿床形成于低 fo 的还原环境中,成矿热液为 弱酸性至弱碱性,成矿温度低于 350℃,成矿 热液中 Cl 含量普遍不高^[6]。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 合物和金砷(锑)络合物。

目前除缺乏金硫砷(锑)络合物热力学参 数而不能定量计算其活度外,金的硫络合物、 氯络合物、Au⁺及 Au³⁺活度可由热力学方 法,根据矿物流体包裹体成分定量计算^[6]。 计算结果表明, [阶段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;]] 阶段成矿热液 中以 AuS-形式迁移的金份额增大, 丫他金矿 床中其活度占金络合物总活度高达 68. 95% 显示从 [阶段至]] 阶段金的迁移形式 发生了变化。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。

2.2 砷的可能迁移形式

30

砷在热液中的系统地球化学行为研究始

 $lga_{H_1AsO_1^0} = lga_{H_1S} + 1 - 4lgf_{O_1} - 1 - 4lgK$

(2)式中 a_{H,S}及 lgfo_可从热力学计算获 得^[6], lgK 可从文献查得。其它砷络合物活 度与 lgan Loot 计算类同。采用的化学平衡式、 平衡常数及计算结果见表 1。计算结果表 明,1)热液中砷在Ⅰ、Ⅱ成矿阶段均主要以 H₃AsO⁹形式迁移,其所占百分额达 96%以 上。少量砷以 HoAsaOa、HoAsaSa 及 HAsaSa-形式迁移,砷的硫氢络合物活度极低,其所占 百分额几乎为 0。这一计算结果与 Ballantyne 研究[7]世界地热田热水溶液中砷存在形式所 得出的结论一致。2)本区金矿床热液中砷在 Ⅰ、Ⅱ成矿阶段对应的 pH 及 lgfo,范围与 Heinich 等^[9]确定的 HAAsO? 存在的优势场中

于80年代中期^[7,8]。Ballantyne 等对全球众 多地热田热水溶液中砷的地球化学开展了详 细研究[7]。研究结果揭示,热水溶液中砷主 要呈 As³⁺, 少量 呈 As⁵⁺ 价态, 并主要以 H₃AsO⁹及其电离水解产物 H₂AsO₅ 形式迁 移:在热液系统浅部,热水溶液温度降低,酸 性和氧化增强时,热液中普遍沉淀出雄黄、雌 黄和含砷辉锑矿,在热液系统深部高温条件 下,主要析出砷黄铁矿及毒砂。Spycher 等通 过实验标定了毒砂和雌黄溶解生成有关砷的 络合物的反应平衡常数^[8,9],使定量计算砷 络合物活度成为可能。Barnes 指出^[10],在碱 性硫化物溶液中,砷形成的硫络合物及硫氢 络合物的平衡常数与汞的硫络合物和硫氢络 合物十分接近。因此,在缺乏砷的硫络合物 及硫氢络合物稳定常数的情况下,我们在计 算热液中砷的硫络合物和硫氢络合物活度 时,用汞的有关络合物常数近似代替。

根据金矿床成矿物理化学条件及成矿流 体成分特点[6],定量计算了成矿热液中砷的 可能迁移形式。如对于 HaAsO-T 的活度 αHAOL可由以下方程式计算获得:

 $4H_3AsO_3 + 4FeS_2 = 4FeAsS + 4H_2S + 5O_2 + 2H_2O$ (1)

(2)

的 pH 及 lgfo.范围吻合。

3 金、砷共生分异的物理化学条件

根据金、砷从热液中沉淀出的温度及金、 砷矿化特点,可将金、砷共生分异过程划分为 三个阶段:金、砷共生阶段(对应成矿前阶 段);金砷初始分离阶段(对应热液主成矿阶 段):金砷分离阶段(对应热液晚成矿阶段)。 表2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^[6,11]。由表可见,随着成矿热液系统的 演化,从金、砷共生阶段-初始分离阶段-分 离阶段,金、砷共生分异过程各阶段物理化学 条件改变明显, 记明物理化学条件是制约金、

砷共生分异的重要因素。

	衣「呷	给百秒时开	一活度		mol/	′ kg ='	
	树人的	主成矿阶	}段(l _{gn)})	晚成矿阶)段(1gpg)	v /#= === 365	
化子干侧丸	治古物	板其金矿	丫他金矿	板其金矿	丫他金矿	11]米源	
$4H_3A_8O_3^0 + 4FeS_2 = 4FeA_8S + 4H_2S + 5O_2 + 2H_2O_2$	H3 AnOS	- 1.30(96,38)	- 0.44(99.86)	-0.81(96.40)	-2.28(98.59)	Û	
$\mathbf{H}_{3}\mathbf{A}_{8}\mathbf{O}_{3}^{0}=\mathbf{H}_{2}\mathbf{A}_{8}\mathbf{O}_{3}^{-}+\mathbf{H}^{+}$	$H_2A_8O_0$	- 3.15(1.30)	- 3,45(0,10)	-2.73(1.16)	- 4.35(0.84)	O	
$H_2A_{32}S_3O^0 = A_{32}S_3 + H_2O$	H ₂ A ₃₂ S ₃ O ⁰	-4.36(0.08)	- 4.28(0.01)	- 5.82	-5.82(0.03)	Ø	
$A_{92}S_4^2 + H_2O = A_{92}S_3 + OH^2 + HS^2$	A ₂₂ S4 ²⁻	-4.32(0.09)	- 5.78	- 5.06	- 6.81	3	
$2H_2AsS_6^- = 3As_2S_3 + 3HS^- + H^+$	H ₂ A ₉₇ S ₆	- 3.29(0.01)	-4.37(0.01)	- 3.07(0.53)	-5.82(0.03)	3	
$H_2A_{23}S_6^- = HA_{23}S_8^2^- + H^+$	HA23Sg -	- 3.50(0.99)	-4.23(0.02)	- 2.60(1.57)	-5.07(0.16)	3	
$AsS(Hs_2S)_2 = AsS + 2H_2S$	AsS(H2S)2	-7.45	- 10.38	-8.65	- 11.53	本文计算	
$\underline{AaS(HS)_2^2} = \underline{AaS} + \underline{2HS}^-$	$AsS(HS)_2^{2-}$	-7.58	- 10.37	- 8.13	- 11.33	本文计算	

①Heimich, 1986; ②Sergeva 等, 1969; ③Spycher 等, 1989; 括号内数字为所占百分额(小于 0.01%者未列出) 表 2 金、砷共生分异过程中物理化学参数演化趋势

物理化学参数	- 混溶阶€. (成矿前阶段)	初始分离阶段 (热液主成矿阶段)	分离阶段 (热液晚成矿阶段)	演化趋势
T(°C)	350 ~ 250(300)	250~200(255)	200,~ 100(175)	温度降低
$P(\times 10^{5} Pa)$	500 ~ 300	. 227 – 199	117 ~ 144	压力降低
lef.	> - 15	-11.08 ± 4	- 15.21 ±4	硫逸度下降
pН	> 7.50	7.50~6.60	6.30~6.70	酸性增强
$\Sigma_{h}(V)$	< -0.92	- 0.92	- 0.78	氧化性增强
深度(lmm)	3.20~2.0	0.66~0.76	0.39~0.48	由深至浅

括号内数字表示平均值

成矿前阶段,成矿热液处于温压较高的 碱性富硫环境,成矿热液对气体组份溶解度 较大,此时以 Au(HS)2、H₁AsO3 形式迁移的 金、砷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℃降至200℃,硫逸度(f。)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,可产生两个硫原子共用两个电子形 成哑铃状对硫[S2]²⁻,此时环境缺硫富砷,砷 可替代硫形式[AsS]³⁻,由于砷与硫之间电负 性的差异,而使该结构出现电价不平衡及晶 格缺位,易造成所沉淀的硫砷化物砷黄铁矿 及毒砂的畸变晶格结构。这为显微金的沉淀 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 Au(HS)²⁻ 及 AuS⁻迁移的金稳定性降低^[2],从而使金大量 发生沉淀于砷黄铁矿及毒砂晶格缺陷中。但 是砷只是在硫缺乏的情况下作为阴离子参加 矿物,只起对硫[S2]²⁻的作用,而以砷黄铁矿 和毒砂的形式出现,不会大量快速分解沉淀 出維黄及雌黄^[7]。砷配合物分解生成雄黄及



图 1 砷络合物分解生成雄(雌)黄 平衡常数与温度关系图^[12]

雌黄的化学平衡常数与温度关系图(图 1)^[12] 也说明,在 200℃~350℃温度范围内,温度变 化对以 H₃AsO⁹形式迁移的砷的稳定性影响 不甚显著(图 1 中曲线较平缓),H₃AsO³在此 温度范围内,不会以雄(雎)黄形式从热液中 大量沉淀。从上述分析可见,热液主成矿阶

31

5

段,成矿热液中砷的"消耗"是有限的,但通过 砷的"消耗"可为金大量沉淀提供足够显微空 间,由于金、砷沉淀量存在差异,势必造成热 液主成矿阶段金、砷出现初始分离。

从热液主成矿阶段至晚成矿阶段,继热 液主成矿阶段金、砷出现初始分离后,成矿热 液由深部向浅部继续运移,在运移过程中,成 矿热液中的 Au(HS)7 及 AuS⁻可被流经地层 岩石中的碳质及细粒黄铁矿吸附而滞留于地 层岩石中的炭质和细粒黄铁矿吸附而滞留于 地层岩石中,从而使成矿热液中金、砷发生进 一步分离。黔西南微细浸染型金矿区地层岩 石富含碳质及黄铁矿,地层岩石中金含量与 有机炭含量存在线性相关关系[13],而炭质和 黄铁矿均可由对成矿热液中的活化金通过吸 附起固定作用^[14,15]。因此,这一过程可以实 现。金、砷发生进一步分离后,成矿热液演化 为富砷贫金热液,当这种热液运移至矿床上 部次级裂隙构造中时,其温压降低,酸性及氧 化性增强,在100℃~200℃范内,以HaAsO 迁移的砷大量分解沉淀出雄黄及雌黄(图1, 曲线较陡)。

4 金、砷共生分异过程初探

综上所述,黔西南微细浸染型金矿床金、 $4H_3AsO_3^0 + 8HS^- + 4Fe^{2+} = 4FeS_2 + 4AsS + 10H_2O + O_2$

 $2H_3A_8O_3^0 + 3H_2S = As_2S_3 + 6H_2O$

上述金、砷共生分异模式可以比较合理 解释:1)金、砷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砷 黄铁矿及毒砂中;3)雄(雌)黄 化常晚于金矿 $化, 雄(雌) 黄金含量低微(< \times 10^{-6})$ 。

参考文献

- I 朱赖民、金景福,何明友,等.黔西南微细染型金矿床成 因讨论.火山地质与矿产,1997,18(2);117~120
- 2 Seward T M. Thicomplexes of gold and the transport of gold in hydrothermal oresolutions, Geochim, Cosmochim, Acta, 1973, 37:379~399
- 3 Benedetti M , Boulegue J. Mechanism of gold transfer and deposition in a supergene environment, Geochim, Cosmochim, Ac-32

砷共生分异过程可概括为:本区燕山期后构 造环境由挤压转化为拉张,伴随幔源岩脉贯 入,深源流体(携带有部分成矿物质)沿深大 断裂上升进入地壳环境并与地层建造水或下 渗大气降水混合形成混合上升热流体,由于 深源流体所特有的强大热力场、化学场和动 力场,可促使地壳沉积地层中的成矿元素及 矿化剂转入其中,形成成矿前阶段富含成矿 元素及矿化剂的成矿热液。此时成矿热液温 压较高,金、砷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 移至容矿构造时(层间破碎带、切层断裂)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 H₄AsO2 形式 迁移的砷一分为二:1)一部分随 Au(HS);、 AuS⁻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、砷黄铁矿及 毒砂矿物组合,此时热液中的金几乎全部沉 淀于砷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,但砷的大量聚 集成矿还没有来临,由于金、砷沉淀量存在差 异,势必造成成矿热液中金、砷出现初始分 离。这一过程可用化学方程式表示为:

ta, 1991, 55; 1539 ~ 1547

- 4 Akhmedzhanova G M, et al. Solubility of gold in sulfide arsenide solutions at 200 - 300°C. Doklady Alcademii NaukSSSR, 1989, 300: 189 ~ 191
- 5 Grigoryeva T A , Sukneva L S. Effects of sulfur and of antimony and arsenic sulfide on the solubility of gold. Geochim Cosmochim , 1981, 181 153 ~ 158
- 6 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
- 7 Ballantyne J M , Mooke J N. Arsenic geochemistry systems, Geochim, Cosmochim Acta, 1988, 52:474 ~ 483
- 8 Spycher N F , Reed M H. As([]]) and Sb([]]) sulfide complexes; An evaluation of stoichiometry and stability from existing

第4期

experimental data, Geochim Cosmochim Acta, 1989, 53: 2185 ~ 2194

- 9 Heinrich C A , Eadington P J. Thermodynamic predictions of the hydrothermal chemistry of arsenic and their significance for the paragenetic sequence of some cassiterite – arsenopyrite – base metal sulfide deposite. Eco Geol, 1986, 81:511 ~ 522
- 10 Barnes H L. Geochemistry of hydrothermal are deposits, New York, 1970, 380 ~ 425
- 11 何明友,朱赖民.黔西南含砷热液金矿床 Au, AS 矿化分离过程的制约因素.矿物岩石,1995,15(增刊):13~17

- 12 郑明华,周渝峰,刘建明,等.喷流型与浊流型层控金矿 床.成都:四川科学技术出版社,1994,200~247
- 13 杨蔚华,刘友梅,中国沉积岩型金矿床地球化学及技矿 方向.地球化学,1997,26(1):20~23
- 14 Disnr J R , Sureau J F. Organic mater in ore genesis. Progress and prospectives, Org Geochem, 1990, 16 : 577 ~ 599
- 15 Seward T M. The hydrothermal geochemistry of gold. Gold Metallogeny and Exploration, Edited by foster R. P. 1991, 37 ~ 62

MECHANISM OF PARAGENESIS AND SEPARATION FOR As AND Au IN THE FINELY – DISSEMINATED GOLD DEPOSITS IN SOUTHWESTERN GUIZHOU PROVINCE

Zhu Laimin, He Mingyou, Jin Jingfu, Hu Ruizhong

Ansenic is the common important element which follows gold in the finely – disseminated gold deposits. With the use of coexisting characteristic of gold and arsenic, the exploration of the finely – disseminated gold deposits had won victory in China. It has great significance to ascertain the relation of gold and arsenic in the exploration of gold deposit. The gold and arsenic of the mineralizing solution in the finely – disseminated deposits for southwestern Guizhou province were mainly moved as chloridecomplexes such as $Au(HS)_2^-$, AuS^- , $H_3AsO_3^+$ etc. With the change of physical – chemical conditions, the gold and arsenic in the ore forming process had detached concentration ; from premineral epoch , main mineralizing epoch to laternineralizing epoch , the gold and arsenic in the mineralizing solution experienced the stage of moscibility , initial detachment and complete detachment.

Key words migrating form for Au and As, physical - chemical conditions, mechanisms of paragensis and separation

第一作者简介:



朱赖民 男,1966年生。1989年毕业于成都理工学院放射性地质专业,1996年在成都 理工学院获博士学位。现在中国科学院地球化学研究所做博士后研究。主要从事矿床地 球化学研究工作。

通讯地址:贵州省贵阳市观水路73号 中国科学院地球化学研究所 邮政编码: 550002

(上接 19 页)

第一作者简介:



雷世和 男,1949年生。1976年毕业于长春地质学院地质系,1981年毕业于中国地质 大学地质力学系获理学硕士学位,1987-1989年赴英国基尔大学地质系进修。现任地矿部 石家庄经济学院(原河北地质学院)资源环境与工程系副教授,主要从事构造学科研和教学 工作。

通讯地址:河北省石家庄市槐南东路 50号 石家庄经济学院 邮政编码:050031

作者重要更正 1998年第34卷第3期论文"燕山地区中元古界多金属矿床型及其时空分布规律"(作者:吴珍汉、杨玉东、孟宪刚、 王建平)因故遗漏引用图件图 2 与图 3 的资料来源,特作如下更正:(1)第11页:"图 2 樂家內铅锌银矿床剖面图"更正为"图 2 樂家內铅锌银矿床剖面图(引自杨锡彬等,1990)";(2)第12页:"图 3 层状铅锌矿体赋存层位对比"更正为"图 3 层状铅锌矿体赋存层位对比(据冯中燕、张兴余,1985)。 特此更正 33