

破山独立银矿卤族元素地球化学

叶霖^{1,2}, 刘铁庚¹

(1. 中国科学院地球化学研究所矿床开放研究实验室, 贵阳 550002; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

[摘要]通过对破山独立银矿卤族元素和 Mn 等成矿元素的研究, 认为破山银矿中卤族元素和 Mn 与 Ag 的成矿作用密切相关, 由于矿区北部桃园花岗岩体侵入时带来了大量 F 等矿化剂元素, 使含矿层中 Ag、Pb、Zn 等再次被活化浸出, 成矿物质主要以卤族元素的络合物形式迁移和搬运, 在构造有利部位同时在富 Mn 岩层富集成矿。由于卤族元素地球化学性质的差异, 在不同深度矿体附近形成不同的扩散晕, 可以利用这些规律指导找矿。

[关键词]地球化学 卤族元素 锰晕 破山银矿

[中图分类号]P595 **[文献标识码]**A **[文章编号]**0495-5331(2003)04-0041-05

卤素是典型的矿化剂元素, 在热液作用中可以与许多金属元素结合形成易溶的化合物或配合物, 有利于金属元素的活化迁移、富集成矿, 此外, 卤素具有很强的挥发性, 往往形成比金属元素大几倍甚至几十倍的扩散晕, 成为有效的找矿标志。如果没有挥发分(H_2O 、 CO_2 、F 和 Cl 等)参与, 金属元素亦不可能发生活化、溶解和迁移, 当然也谈不上富集成矿^[1]。

目前卤素研究集中在: ①将含 Cl^- 溶液作为成岩成矿实验的介质, 如 Ag-Cl 的络合实验^[2], 实验结果表明在富硫高温 ($>200^\circ C$) 条件下, Ag 以 $Ag(HS)^{-2}$ 形式赋存于溶液中, 而在大多数高盐度的低温环境中, Ag 则是以含氯配合物 $[AgCl_2]^-$ 形式为主要迁移态, Ag 的氯化物有很高的溶解度和较宽的稳定区间; ② F 和 Cl 作为矿物包裹体组分而被许多地质工作者研究^[3], 如利用矿物流体包裹体中 Br 和 I 含量及比值来探讨成矿流体的来源及演化; ③此外, 还研究了某些矿床和蚀变带中 F 和 Cl 含量。如研究富 Cl、F 岩体与斑岩铜矿的关系^[4]; 研究富 Cl 流体在铂族元素迁移^[5]和铜矿化富集过程中起到重要作用; 研究某些低温矿床矿体、近矿围岩和远矿围岩中卤素含量和变化^[6]以及通过 $TiCl_4$ 的溶度积常数计算, 推测 Ti 主要以 $[TiCl_4]$ 形式迁移, 并在高盐度水体中富集等^[7]; ④研究地下热卤水是目

前课题, 除红海热卤水外, 还研究了加拿大地盾地下热卤水^[8]; ⑤发现火山喷气中许多元素(如 Cu、Pb、Zn、Sb、Mn 和 Bi 等)主要以卤化物形式存在^[9], 并认为卤素在成矿过程中起着极其重要的作用; ⑥利用卤素扩散晕找矿, 取得良好效果。近年来, 国外学者研究 Cl 同位素, 并试图解释某些地质现象。以上研究关于卤素与银矿的成因联系和空间关系及卤素的赋存状态前人研究甚少。独立银矿床普遍含有卤化物, 从目前发现的独立银矿床来看, 有关卤素含量资料甚少, 但卤化物普遍存在, 在笔者统计的 25 个独立银矿床中, 几乎都含有卤化物, 如萤石、角银矿、碘银矿、溴银矿或角铅矿等, 有的矿床中卤化物含量相当高, 如内蒙额仁套勒盖独立银矿床, 硅化岩型矿石含有 25% 以上的角银矿和碘银矿等^[10], 美国莱克瓦利独立银矿床中一个角银矿的晶体重达 5 t^[11]; 银矿床与萤石矿化(床)在空间分布上常常具有一致性, 笔者对我国 10 个独立银矿床统计中, 发现 7 个矿床有萤石分布, 有的银矿床中萤石含量相当高, 成为萤石—金银矿床^[12]。耿文辉曾指出: 银矿所在地区有许多萤石、叶腊石和明矾石矿点, 有些银矿床与这些矿床在空间分布上存在一致性^[13]。我们研究结果表明有些独立银矿中卤化物含量虽不高, 但是却有很高的卤素含量。如新疆天山地区的独立银矿中卤化物含量 $<0.1\%$, 而 F、Cl 和 I 的含

[收稿日期]2002-05-09; **[修订日期]**2002-07-11; **[责任编辑]**曲丽莉。

[基金项目]国家攀登预选项目(编号:95-预-25-02-03)、国家基金(编号:49772116)和中国科学院地球化学研究所矿床开放室基金共同资助。

[作者简介]叶霖(1970年-), 男, 1992年毕业于南京大学, 获学士学位, 现主要从事矿床地球化学研究工作。

量在 $n \times 10^{-3}$ 、 $n \times 10^{-3}$ 和 $n \times 10^{-6}$ 。最高分别为 2.9%、3.7% 和 46×10^{-6} [14]。分别比地壳克拉克值高 1—3 个数量级,是金属矿床中少有的(除稀有、稀土和 W、Sn 矿床外),河南破山银矿床的自然银中 Cl 的含量高达 1.22%,是天然金属(矿物)中罕见的。本文通过对破山独立银矿卤素地球化学的研究,探讨卤素在银成矿中的作用。

1 矿区及矿床地质概况

破山银矿位于秦岭褶皱系东段南支,桐柏县围山城金银成矿带的西端。该成矿带西起泌阳县大磨,东至桐柏县朱庄乡,全长 25 km,呈东宽西窄的楔形。

矿区北部出露桃园花岗岩体,北西端为梁弯花岗岩体;矿区南部为地层分布区,大栗树组($Pt_3 d$)由变质细碧—石英角斑岩组成,系歪头山组($Pt_3 w$)上覆地层,二者呈断层接触。区内歪头山组可分为上、中、下 3 部分,共 20 个岩性段:上部有 5 个岩性段,为破山银矿床的赋矿层位;中部有 6 个岩性段,为银洞坡特大型金矿床的赋矿层位;下部有 9 个岩性段,为老洞坡、河坎等小型银矿床赋矿层位。该组为一套中浅变质火山—沉积岩系,由云母石英片岩、变粒岩类、角闪片岩类、大理岩和少量石英岩组成。上述地层组成了河前庄背斜,背斜北翼西端部分地层被桃园花岗岩体吞噬。

成矿带受北西向构造控制,构造变形强烈,河前背斜纵贯全区,断裂及挤压破碎带发育,北西向构造形成时间较早,规模大,以压扭性为主,与成矿关系密切。

矿床位于河前庄背斜北西倾伏端的西翼,主要工业矿体分布在一系列平行的北西向层间挤压破碎带中,其特点是岩石较破碎、围岩蚀变强烈,矿体密布,呈不规则似层状、脉状、透镜状等,矿体产状与地层基本一致,平面上呈雁行状,剖面上呈多层状叠瓦式排列。

主要金属矿物为辉银矿,次为自然银。金属硫化物与银关系密切,主要有方铅矿、闪锌矿、黄铁矿等。围岩蚀变主要有硅化、绢云母化、碳酸盐化,次为绿泥石化、粘土化等。

2 分析方法

岩石样品采用碱溶法,离子选择性电极测试 F 和 Cl,化学法测试 I 和 Br,原子吸收光谱分析 Ag。F 和 Cl 的检测限为 1×10^{-6} ,Ag 和 Br 的检测限为 1×10^{-6} ,I 为 1×10^{-7} 。在测试中加入了空白样和平行样,测试结果抽样在中国科学院广州地球化学研究所

外检,相对误差一般 $<10\%$,个别样品 $10\% \sim 30\%$ 。

3 矿床中银和卤素的分布规律

3.1 矿区出露地层歪头山组上部各类岩石及矿石中成矿元素和 F 分布规律

我们综合前人资料 [15] 和自己分析结果整理成图 1,该图表明矿区歪头山组上部各类岩石中 F 和 Mn 含量均低于地壳克拉克值。矿体中 F 和 Mn 含量均最高,分别是 643.6×10^{-6} 和 4326×10^{-6} ,矿体的围岩 F 和 Mn 相对含量也较高,而在黑云斜长片岩($Pt_3 w_4^1$)和斜长角闪片岩($Pt_3 w_5^2$)中 F 最低,Mn 含量在矿区歪头山组上部各类岩石中变化不大,一般在 600×10^{-6} 左右,仅在碳质绢云母石英片岩($Pt_3 w_3^2$)和斜长角闪片岩($Pt_3 w_5^2$)中相对较高,分别为 781×10^{-6} 和 800×10^{-6} 。

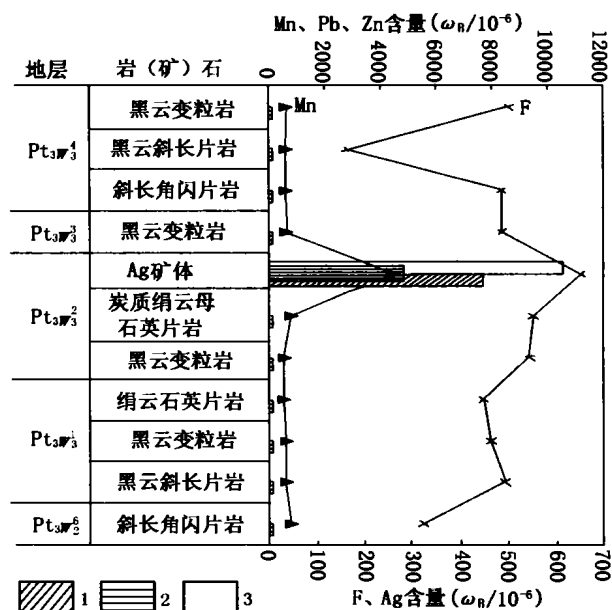


图 1 河南破山银矿歪头山组上部岩石成矿元素和 F 含量
1—Pb; 2—Zn; 3—Ag

3.2 矿床中成矿元素和卤族元素分布规律

本矿床成矿元素和卤族元素分析结果见表 1,该表显示成矿元素和卤族元素含量在不同深度含量是有变化的:

1) 地表:矿体顶板(浅色变粒岩) Ag、Mn、F、Cl、Br 和 I 平均含量分别是 8.805×10^{-6} 、 1036.5×10^{-6} 、 575×10^{-6} 、 227.5×10^{-6} 、 1.77×10^{-6} 和 1.0×10^{-6} ;矿化岩石(硅化碳质片岩)中 Ag、F、Cl、Br 和 I 平均含量分别是 58.52×10^{-6} 、 270×10^{-6} 、 482×10^{-6} 、 1.84×10^{-6} 和 2.9×10^{-6} ;矿体 Ag、Mn、F、Cl、Br 和 I 平均含量分别是 311.76×10^{-6} 、 1725×10^{-6} 、

740×10^{-6} 、 449.25×10^{-6} 、 3.33×10^{-6} 和 1.33×10^{-6} ; 含量分别是 13.07×10^{-6} 、 460×10^{-6} 、 347×10^{-6} 、 1.95×10^{-6} 、和 0.2×10^{-6} 。
矿体底板(碳质石英绢云母片岩)中 Ag、F、Cl、Br 和 I

表1 破山银矿卤素和银等成矿元素分析结果

岩矿类型	样品数	Ag	Pb	Zn	Mn	F*	Cl*	Br*	I*	$\omega_B/10^{-6}$	采样地点
浅色变粒岩(矿体顶板)	2	8.52~9.09 (8.805)	144~9690 (4917)	2165~9630 (5897.5)	636~1437 (1036.5)	540~610 (575)	224~231 (227.5)	1.72~1.81 (1.765)	0.8~1.2 (1)		露天采场
矿化硅化炭质片岩	1	58.52				270	482	1.84	2.9		
银矿石(平均)	4	137.50~534.72 (311.76)	1565~121918 (54888.33)	1315~11250 (5880)	324~3641 (1725)	130~2290 (740)	171~643 (449.25)	1.80~5.12 (3.33)	0.4~2.8 (1.33)		
炭质石英绢云母片岩(矿体底板围岩)	1	13.07	273	450	620	460	347	1.95	0.2		
变粒岩(矿体底板远矿围岩)	1	8.52	144	2165	1437	540	224	1.81	1.20		
云煌岩(平均)	3	2.84~12.5 (6.06)	83~162 (109.33)	270~280 (276.67)	1114~1670 (1299.3)	236~261 (250)	159~476 (285)	1.6~4.49 (2.61)	1.7~2.8 (2.2)		140 中段
矿化变粒岩	1	40.91				400	486	1.66	1.2		
矿化云煌岩	1	68.75	9448	3362	45327		218	1.69			
银矿石(平均)	2	136.93~233.52 (185.23)	32461	26375	60.75	220~330 (275)	330~677 (504)	1.50~1.96 (1.73)	0.8~1.0 (0.9)		
高炭质石英绢云母片岩(近矿围岩)	1	2.78	755	900	13.9	660	441	1.52	3.7		
变粒岩(远矿围岩)	1	2.27	111	155	790	340	706	1.49	0.6		
银矿石(平均)	3	193.18~437.50 (280.87)				90~570 (383)	405~660 (504)	3.13~3.89 (3.50)	0.6~1.1 (0.77)		175 中段
银矿石(平均)	2	451.39~458.33 (454.86)				250	159~335 (247)	1.74~4.58 (3.16)	1.2		210 中段
石英+萤石	1	4.55	273	645	6.9	1190	546	1.6	0.6		露天采场

注: * 为中国科学院广州地球化学研究所分析,其余为中国科学院地球化学研究所分析。

2) 140 中段:云煌岩 Ag、Mn、F、Cl、Br 和 I 平均含量分别是 6.06×10^{-6} 、 1299.3×10^{-6} 、 250×10^{-6} 、 285×10^{-6} 、 2.61×10^{-6} 和 2.2×10^{-6} ;银矿石 Ag、Mn、F、Cl、Br 和 I 平均含量分别是 185.23×10^{-6} 、 60.75×10^{-6} 、 275×10^{-6} 、 504×10^{-6} 、 1.73×10^{-6} 和 0.9×10^{-6} ;矿体围岩(变粒岩)中 Ag、Mn、F、Cl、Br 和 I 含量分别是 2.27×10^{-6} 、 790×10^{-6} 、 340×10^{-6} 、 706×10^{-6} 、 1.49×10^{-6} 和 0.6×10^{-6} 。

3) 175 中段:银矿石 Ag、F、Cl、Br 和 I 平均含量分别是 280.87×10^{-6} 、 383×10^{-6} 、 504×10^{-6} 、 3.50×10^{-6} 和 0.77×10^{-6} 。

4) 210 中段:银矿石 Ag、F、Cl、Br 和 I 平均含量分别是 454.86×10^{-6} 、 250×10^{-6} 、 247×10^{-6} 、 3.16×10^{-6} 和 1.2×10^{-6} 。

4 总结与讨论

4.1 银与卤素关系探讨

本矿床脉石矿物有萤石,次生矿物中有角银矿、水磷氯铅矿等卤化物^[16],说明卤族元素在本矿床中是比较富集的。矿石中 F 含量比矿区出露地层

——歪头山组各岩类中 F 含量都高(图1),研究结果表明^[15],除矿体外碳质绢云母石英片岩(赋矿围岩)中成矿元素比其他岩石高,矿体及赋矿岩性段($Pt_3 w$)的碳质绢云石英片岩相对富 F、Mn、Cu,说明矿区北部桃园花岗岩体侵入时带来了大量 F 等矿化剂元素,使含矿层中 Ag、Pb、Zn 等再次被活化浸出,与区域变质热液混合形成含矿热液沿构造破碎带交代充填,在构造有利部位富集成矿。

地表银矿体附近比较富集卤族元素(图2),银矿体最富集 Br,向围岩则逐渐降低;而 F 在远矿围岩最高,向近矿围岩和矿体则逐渐降低;Cl 和 I 主要集中在近矿围岩中,这可能在地表附近,岩、矿石中卤族元素由于矿散速度的差异而造成这种分带现象。

在矿床深部(140 中段)F 和 I 在银矿体附近相对最低(图3),而在含矿围岩则相对较高,远矿围岩相对较低,形成一个由矿体向围岩的扩散晕;Cl 和 Br 在银矿体附近相对最高,而向围岩则逐渐降低;

卤族元素在破山银矿矿体不同深度有所不同(图4),F、Br 和 I 在地表最高,靠近地表附近相对较低,扩散作用,Cl 在矿体中部相对较高,而在地表相对较低。

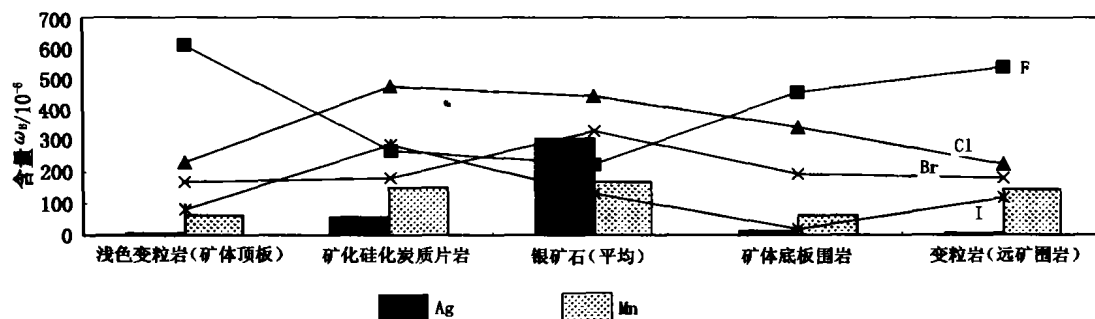


图2 地表岩矿石成矿元素和卤族元素及 Mn 含量对比图

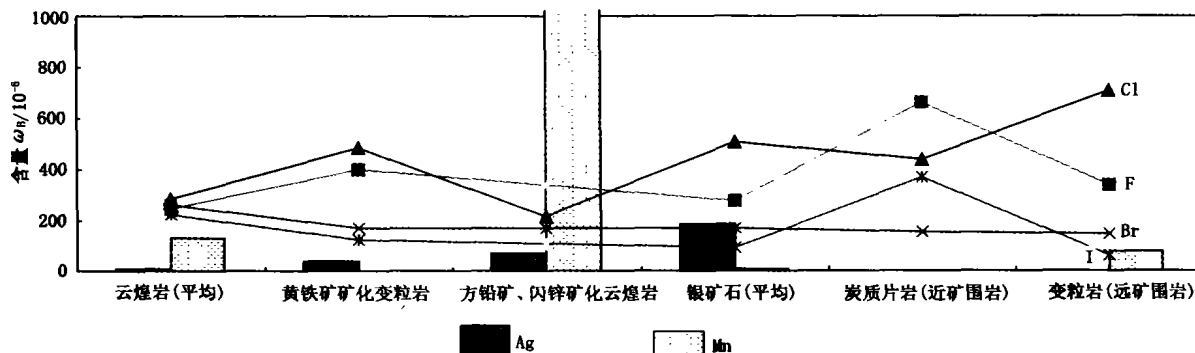


图3 140 中段成矿元素和卤族元素含量对比图

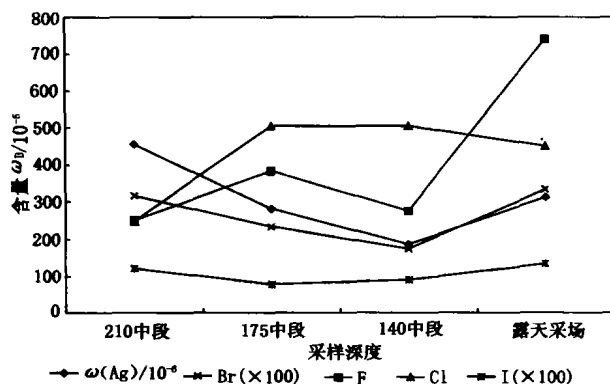


图4 不同中段银矿石成矿元素和卤族元素对比图

以上研究均表明卤族元素在矿体或靠近矿体围岩相对富集,只是由于地球化学性质的差异,使 F、Cl、Br 和 I 在不同矿化深度呈现不同的扩散速度和方式。

4.2 银与锰关系探讨

由图1表明银矿体较歪头山组上部各类岩石富集 Mn,图2和图3可以看出在地表和深部,Mn 在银矿体和矿化围岩附近最为富集,而在矿体围岩相对较低,在远矿围岩附近则有所增加,这可能说明 Mn 也参与了银的成矿作用。此外,矿床中发现有一些锰的矿物,如锌锰菱铁矿、水锰矿、软锰矿和硬锰矿^[15]等,常与方解石和自然银共生,一些自然银晶体中附生着棕黄色菱面体锌锰菱铁矿自形晶体。以

上均说明 Mn 与银有着密切的共生关系,这种共生联系可能由以下两个原因所造成:

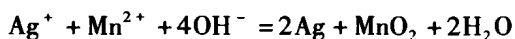
1) 锰矿物对银的吸附。沉积物中的 Mn 质和炭质同样对 Ag 有较强的吸附能力^[18],风化淋滤条件下,由于富含铁质和锰质的疏松物质在氧化带上部极其丰富,它们对银具有强烈的吸附作用,使银在氧化带上部及上部地段富集,形成富氧化矿石亚带。

2) Mn^{2+} 促进 Ag 离子沉淀作用。M C Caxapoba^[17] 研究结果表明,溶液中 Mn^{2+} 、 Cl^- 、 F^- 等离子可促使 Ag 离子沉淀,而 Ag 又是锰矿物的沉淀剂。含银络合物的稳定常数较含 Pb、Zn、Fe、Cu 的要大,银的络合物相对较难解离,银的能量系数仅为 0.6,远小于 Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 等,因此一般含银矿物或自然银总是形成于热液作用的晚期。从锰的相图可知,锰的矿物在早期热液中是很难形成的,也只能残留到晚期。银和锰同为热液晚期的组分,因而存在着成矿时间上的相关性。此外,热液由早期向晚期演化,其酸碱度亦随之向中性或偏碱性演化,当热液运移到裂隙发育的地段,压力减小,引起 CO_2 逸失,导致重碳酸盐化含锰化合物分解,形成难溶的碳酸盐。



实验表明在中性和近中性的条件下,最有利于银的析出,在 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 存在时,降低了银的沉

淀速度,其中 CO_3^{2-} 的影响尤为明显。而菱锰矿的形成条件正是银沉淀的有利条件,且菱锰矿的形成大大降低了热液中 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 的浓度,也加速了银的沉淀。



综上所述,破山银矿中卤族元素和 Mn 与 Ag 的成矿作用密切相关,除矿体外碳质绢云石英片岩(赋矿围岩)中成矿元素比其他岩石高,矿体及赋矿岩性段(Pt3w)的碳质绢云石英片岩相对富 F 和 Mn,说明矿区北部桃园花岗岩体侵入时带来了大量 F 等矿化剂元素,使含矿层中 Ag、Pb、Zn 等再次被活化浸出,并以卤族元素的络合物形式迁移和搬运,该含矿溶液与区域变质热液混合形成含矿热液沿构造破碎带交代充填,在构造有利部位同时在富 Mn 岩层富集成矿。卤族元素因其挥发性强,常可以形成比金属元素更大更强的扩散晕,近年来利用卤族元素找矿越来越受到人们的重视^[18~20],笔者认为可以根据以上本矿床中卤族元素和 Mn 的扩散晕和分布规律寻找隐伏银矿床。

[参考文献]

- [1] 涂光炽. 低温地球化学[M]. 北京:科学出版社,1998,28~52.
- [2] 郁云妹. 贵州金属矿床中控制金成色的因素[J]. 中国科学(B),1995,25(4):412~437.
- [3] Irwin J J. Multiple stages of fluid trapping in the stripa granite indicated by laser microprobe analysis of Cl, Br, I, K, U and nucleogenic Ar, Kr and Xe in fluid inclusions[J]. Geochim. et Cosmochim. Acta. 1995,59(2):355~369.
- [4] Carten R B. Cyclic development of igneous feature and their relationship to high-temperature hydrothermal features in Henderson porphyry molybdenum deposit[J]. Colorado, Econ. Geol., 1988,83:266~296.
- [5] Boundreau A E. Chlorine as exploration guide for the platinum-group elements in layer intrusion, Journal of geochemical exploration[J]. 1993,48(1):21~37.
- [6] 潘家永,张乾,邵树勋,等. 贵州半坡铋矿卤族元素地球化学研究[J]. 地质与勘探,1998(6):33~36.
- [7] 张忠. 卤素和硼—金铋汞汞矿床的指示元素[J]. 矿物学报, (2):192~198.
- [8] Denni J. Saline groundwater and brine in the Cation Shield, geochemical and isotopic evidence for a residual evaporite component[J]. Geochim. et Cosmochim. Acta., 1994,58:1483~1498.
- [9] Symonds R B. Volatilization, transport and sublimation of metallic and non-metallic elements in high temperature gasses at Merapi volcano Indonesia[J]. Geochim. et Cosmochim. Acta., 1987,51:2083~2101.
- [10] 李鹤年. 中国大兴安岭银矿床, 长春:吉林科学技术出版社, 1994:162~173.
- [11] Graybeal F T. The geology of silver deposits - handbook of strat-bound and stratiform ore deposits[J]. 1986,14:1~167.
- [12] 大可. 浙江东南萤石-金银矿床的发现[J]. 成都理工大学学报,1996,23(1):70.
- [13] 耿文辉. 浙江东南部中生代陆相火山岩型浅成低温热液银-贱金属矿床的地质地球化学特征[A]. 全国第四届矿物岩石地球化学学术讨论会论文(摘要)汇编[C]. 1991:234~235.
- [14] 刘铁庚,叶霖. 新疆北部地区银矿现状及找矿前景[J]. 新疆地质科技,1996,(1):1~7.
- [15] 张传庭. 破山银矿床地球化学特征及异常模式研究[J]. 地质与勘探,1993,(6):43~48.
- [16] 帅德权. 桐柏金银矿床物质组分特征和有机碳质物-石墨及其成矿意义探讨[J]. 河南地质,1990(1):1~9.
- [17] M C CaxapoBa. 自然金和自然银的标型性实验资料[J]. 矿物岩石地球化学通讯,1985,(3):141.
- [18] Frick C. The use of Cl, Br and F in detecting a buried Cu-Zn orebody along the zinc-line in the Murchison Range South Africa[J]. Of Geochemical exploration, 1989,34(1):83~102.
- [19] Trefimov N N. Increasing the depth of geochemistry prospecting, Razved[J]. Okhr. Nedr. 1994(5):14~15.
- [20] Nash J T. Iron and chlorine as guides to stratiform Cu-Zn-Au deposit, Idaho cobalt belt USA[J]. Mineralium Deposita. 1993,28(2):99~106.

HALOGEN GEOCHEMISTRY OF THE POSHAN INDEPENDENT SILVER DEPOSIT, HENAN

YE Lin^{1,2}, LIU Tie-geng¹

(1. Open Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002;
2. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039)

Abstract: This paper describes the contents of halogens in various kinds of rocks and ores in the Poshan silver deposit, the relations among the halogen elements and their bearing on the metallogenesis of Ag and Mn, and the relations between Ag and Mn. It has been shown that there are close relationship between Ag and the halogen elements and Mn. The abundant mineralizer like halogens, which were carried by intrusion of Taoyuan granite in the north area, made Ag, Pb and Zn in mineralization layer to mobilize. Those mineralizing elements migrated and transported by complex of halogen elements, and enriched and mineralized in rich-Mn layers and the advantaged parts of structure. By the difference of geochemical character of halogen elements, the halogen elements form the different diffusion halo in the different mineralizing depth.

Key words: geochemistry, halogen element, manganese halo, Poshan silver deposit