

石门雄黄矿矿床地质及其成矿模式*

熊先考 姚超美

(化工部化学矿产地质研究院, 河北涿州)

提 要: 湖南石门雄黄矿床受上寒武统和下奥陶统地层与 NEE、NW、SN 向断裂的双重控制。雄黄矿在沉积特征上具有水沉积的纹层、多孔、皮壳状构造和由细密转变为粗稀的条纹一条带状构造及喷发角砾岩等特征。矿物成分, 矿石常量、微量、稀土元素, 碳、硫和氧同位素均表现出热水沉积的特点。矿床系热水沉积而形成。

关键词: 雄黄矿床 热水沉积 成矿模式 湖南石门

石门雄黄矿矿石是国内、外著名的优质药用雄黄矿石。关于矿床的成因, 曾有人认为属远源低温热液矿床^①, 也有人认为矿床热液岩溶成矿特征明显, 属热液岩溶充填矿床(周志权, 1986), 还有人将矿床归为热泉成因(张景荣, 1994)。本文根据所获资料, 在矿床地质和地球化学研究基础上, 提出了热水沉积成因的新看法。

1 成矿地质背景

矿区位于扬子板块与江南元古代古岛弧后盆地交接地带。基底地层为元古代火山岩、碎屑岩建造, 上震旦统为碳酸盐岩, 含磷质页岩和硅质岩; 下寒武统以砂、页岩为主, 中上寒武统至下奥陶统为碳酸盐岩建造。湘黔基底同生大断裂呈 NE 向穿过本区, 形成于晚元古代^[1], 主断裂两侧的 NEE 向和 NNE 向次级断裂发育。古代和现代热泉多沿此同生断裂带分布。

雄黄矿床具有典型的三层结构模式, 即上段一般为硅质岩, 中段为角砾岩, 下段为块状雄黄矿体。与 Berger 与 Eimon (1982) 提出的典型热水成因矿床的垂直分带十分类似。

2 矿床地质

2.1 含矿地层

矿区主要出露震旦系、寒武系和志留系。主要容矿岩石为灰色, 中、厚层状白云岩、灰岩。前者矿物成分主要为白云石, 少量方解石、石英; 后者为含生物化石结晶灰岩、生物碎屑灰岩、泥质白云质灰岩, 其矿物成分主要为方解石, 少量白云石、石英等。岩石为细中粒结构和生物碎屑结构。

2.2 构造

矿区以 EW 向磺厂背斜为主体构造, 与其轴向近于平行的压扭性断裂及 NE、NW 向两

* 本文为化工部地质科研项目(编号 95-地-39)的部分成果, 参加该项目工作的还有刘昌涛、杨攀新等

① 湖南省地矿局 403 地质队, 湖南省石门县界版峪矿区雄黄矿详细普查地质报告, 1980

组扭裂发育, 其构造组合显示了 EW 向构造带的基本特征。

成矿热沿 EW 向的 F1、F3 断裂向上运移, 在 NEE、NE、NW 及 NS 方向断裂中、断裂交汇部位、断裂与褶皱交切部位, 以及它们的岩溶扩容空间, 形成雄黄矿体^[2]。

2.3 一号窿矿体

(1) 矿体空间形态: 一号窿矿体形态复杂, 总体为一弯曲的柱状^[6]。按控矿因素, 可将矿体划分为 3 部分: ① 上段为地表至 -50 m。地表硅质岩具雄黄、金矿化, 其下为强矿化角砾岩。矿体多呈细脉、浸染状分布, 其间以不规则矿脉相连, 总体形态似藕关节。矿体主要由 F₁₀ 和小褶皱控制。矿石以角砾状、浸染状为主。矿体与围岩呈渐变接触关系。② 中段为 -50 ~ -285 m。矿体产于筒状矿化角砾岩内, 产状随角砾岩变化。总体形态似藕节状, 膨大收缩显著, 直径在 20 ~ 30 m, 最大达 50 m。矿石以块状、角砾状为主。矿体与围岩呈渐变接触关系, 局部地段矿体与围岩呈突变关系。③ 下段为 -285 m 以下。矿体产于岩溶管道内, 呈管状、不规则管状, 直径一般 10 ~ 20 m, 最大达 30 m。矿石以块状雄黄为主, 浸染状矿石不发育。往下雄黄矿化减弱, 出现辉锑矿体。

(2) 矿石构造与矿物分带: 矿石构造分带明显。水平方向上, 从中心到边缘按块状、团块状、角砾状、浸染状排列; 垂直方向上, 矿体下段以块状为主, 中段块状、角砾状、浸染状齐全, 上段以角砾状、浸染状为主。矿物在水平方向分带明显, 从中心向边缘矿物按雄黄、雄黄-雌黄、辉锑矿、雌黄顺序分布。脉石矿物按有机碳质、白云石、方解石顺序排列, 这种排列在晶洞中尤为明显。矿物垂直方向分带不很明显。总体为雄黄、雌黄逐渐减少, 辉锑矿逐渐增加。

2.4 硅质岩

硅质岩集中分布在磺厂背斜东西两端, 呈带状断续展布, 多产于山顶和山脊处。由于抗风化力强, 构成陡峭的地形呈帽盖状, 一般是孤立出现, 少数聚集成群。

硅质岩岩石多呈灰色、棕褐色、土黄色等。矿物成分主要为石英、玉髓, 其次为高岭石、方解石、白云石、重晶石、褐铁矿、碳质及粘土矿物, 少量黄铁矿、萤石、绢云母、绿泥石等。硅质岩以致密块状构造为主, 其次为纹层状、同生角砾状、多孔状、玛瑙纹状、皮壳状构造。

硅质岩化学成分以 SiO₂ 为主, 含量大于 89%, 仅 Al₂O₃ 含量大于 1%, 其他氧化物较少, 与热水沉积硅质岩成分相似^[3]。 $\Sigma \text{Fe}/\text{Ti} > 20$ 、 $(\text{Fe} + \text{Mn})/\text{Ti} > (20 \pm 5)$, 符合热水沉积判别值 (陈先沛, 1989)。稀土元素分析结果表明, 样品都具明显的 Ce 负异常 ($\delta \text{Ce} = 0.83 \sim 0.88$), 具有弱的 Eu 正异常 ($\delta \text{Eu} = 1.06 \sim 1.09$)。这与东太平洋热水沉积稀土组成具明显的正 Eu 异常 (Michard, 1983), 与海底热液喷口附近的沉积物有弱的 Eu 正异常、明显的 Ce 负异常 (Marchig, 1987) 一致。

2.5 矿化角砾岩

矿体角砾岩呈 EW 向展布, 露头在平面上总体沿寒武系、奥陶系呈点群分布, 它们互不相连, 或聚成群、或呈孤立的山包。

角砾岩之角砾大小悬殊, 从显微至数十厘米, 甚至更大岩块。成分简单, 主要为白云岩、灰岩、页岩等。角砾呈棱角状、次棱角状。常见棱角状与溶蚀角砾混杂在一起, 偶见浑圆状角砾中包裹中、小棱角状角砾。胶结物成分主要为石英、玉髓、方解石、白云石、高岭石、绿泥石、云母、辉锑矿、黄铁矿、重晶石、砷毒石、雄黄、雌黄、有机质等。根据矿化

角砾岩产出特点、地质特征及成因类型将其划分为“侵入状”角砾岩、爆破角砾岩、岩溶角砾岩、崩塌角砾岩^[4,5]。

3 地球化学特征

3.1 流体包裹体地球化学特征

对矿床雄黄、雌黄、方解石和石英4种矿物作了66件包裹体均一温度测定, 温度分布范围为270~78℃, 其中雄黄和雌黄为177~97℃, 平均130℃。成矿流体盐度变化在1.19%~16.03% NaCl, 属中-低盐度。密度范围为0.86~1.06 g/cm³之间, 平均1.005 g/cm³。包裹体成分, 阳离子以Na⁺、Ca²⁺为主, 次为K⁺、Mg²⁺; 阴离子以Cl⁻和SO₄²⁻为主, 贫F⁻; H₂O占绝对优势, 其次为CO₂, 还有少量及微量的CH₄、CO、N₂、H₂等。包裹体液相成分Na⁺/K⁺ (摩尔数比) 为3.64~32.63, 平均11.73; F⁻/Cl⁻为0.01~0.41, 平均值0.27。

3.2 矿石稀土元素特征

测定6件矿石稀土元素含量, 其中雄黄、雌黄5件, 辉锑矿1件。 Σ REE为8.79~210.66 μg/g之间, Σ Ce/ Σ Y为3.53~15.27。La/Yb为15.02~56.96, 为轻稀土富集型。 δ Ce为0.64~0.85, 为负异常。 δ Eu为0.43~1.00, 为较弱的负异常, 曲线向下凹或近于水平。

3.3 常量元素与微量元素特征

矿石有用组分为单一的As, 其中块状矿石含As为43.39%~68.04%, 平均56.40% (81件样品); 角砾状矿石含As为12.70%~39.00%, 平均21.46% (212件样品); 浸染状及细脉状矿石含As为3.00%~14.92%, 平均6.86% (128件样品)。杂质组分以CaO、MgO、SiO₂为主, 其含量高低取决于脉石矿物多寡和矿石赋存围岩岩性。矿石中伴生有益组分有Sb、Hg、Au、Ag、Pb、Zn、Cu、Mo、Bi、Tl等, 仅Sb含量稍高, 变化在0.0007%~2.31%之间, 平均为0.18%, 部分样品已达到工业要求。

3.4 同位素特征

(1) 硫同位素: 矿床33件雄黄和雌黄硫同位素组成以富重硫(³⁴S)为特征, δ^{34} S变化范围不大, 为10.6‰~19.0‰, 极差8.4‰。16件雄黄 δ^{34} S为11.3‰~19.0‰, 极差7.7‰; 17件雌黄 δ^{34} S在10.6‰~16.2‰之间, 极差5.6‰ (涂光炽等, 1987)。雄黄 δ^{34} S略大于雌黄, 构成矿床硫同位素双峰塔式分布。上述数据表明, 矿床硫同位素组成与海水硫酸盐同位素近似, 硫来源与雨水、地下水淋滤沉积岩岩层来源有关。

(2) 碳、氧同位素: 8件与矿化关系密切的方解石碳同位素组成在0.0‰~1.1‰范围内, 与文献中报道的海相碳酸盐碳同位素(+5‰~-2‰)是一致的, 同时与本区赋矿围岩寒武系白云岩和奥陶系灰岩的 δ^{13} C很接近。

雄黄、雌黄共生的方解石氧同位素为 δ^{18} O (SMOW) 为11.1‰~22.2‰ (涂光炽, 1987), 硅质岩和重晶石的 δ^{18} O_{SMOW}为20.8‰~24.0‰ (黄道彬, 1995), 与本区寒武系和奥陶系碳酸盐岩的氧同位素(δ^{18} O 17.9‰~24.8‰)组成基本一致。

(3) 硅同位素: 8件硅质岩样品中石英的硅同位素分析结果为-0.9‰~2.0‰, 与热泉出口处硅质沉积物 δ^{30} Si变化范围(-3.4‰~0.9‰, 丁悌平、曾允孚, 1994)相近。

4 成矿模式

4.1 成矿流体来源

5件雄黄和共生方解石包裹体同位素测试结果表明, $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 变化范围为 $-4.7\text{‰} \sim -6.8\text{‰}$, 极差 2.13‰ ; $\delta\text{D}_{\text{H}_2\text{O}}$ 变化稍大, 在 $-47\text{‰} \sim -84\text{‰}$ 之间, 极差为 38‰ , 其组成与已知含矿流体稳定同位素中的雨水溶液形成矿床($\delta^{18}\text{O}$ 为 $-17.0\text{‰} \sim +5.0\text{‰}$ 、 δD 为 $-160\text{‰} \sim -40\text{‰}$)相近^①。在成矿流体 $\delta\text{D}-\delta^{18}\text{O}$ 图解中, 投影点落在雨水—地热水和建造水范围内, 显示了成矿介质主要来自循环的古大气降水, 并混入了建造水。

4.2 成矿元素砷的来源

区域地层As含量较高的层位有震旦系陡山沱组、寒武系牛蹄塘组、奥陶系南津关组, 一般含量为 $n \times 10^{-6}$, 最高达 9×10^{-6} , 是地壳平均值的数十倍。从石门到泥市 4000 km^2 范围内原生晕测量, As、Hg、Sb、Au含量分别为 $(7.6 \sim 88.0) \times 10^{-6}$ 、 $(0.85 \sim 3.8) \times 10^{-6}$ 、 $(36 \sim 260) \times 10^{-6}$ 、 $(0.16 \sim 2.55) \times 10^{-6}$, 均高于地壳丰度的几倍至几十倍。矿区陈家咀剖面采样分析As、Hg、Sb含量均高, 尤其是As含量高于地壳克拉克值的数十倍至数百倍。

控矿地层稀土元素含量较低, 总量在 $(9.52 \sim 116.18) \times 10^{-6}$ 之间, 矿石稀土含量也较低, 总量在 $(8.79 \sim 210.66) \times 10^{-6}$ 之间, 配分模式与围岩十分相似, 都是相对富集轻稀土, Ce与Eu负异常基本一致, 矿石和围岩稀土元素特征相同显示成矿元素主要来自控矿地层本身。

4.2 成矿机制

综上所述, 雄黄矿床系形成于古热水活动体系中古热泉气体隐爆充填沉积矿床。其成矿机制: 燕山期大规模造山运动使本区下古生界巨厚岩层普遍褶皱并遭受剥蚀, 岩溶作用沿碳酸盐岩层的断裂部位发展。天水沿孔隙下渗与深部上升的热液在地层中循环运移, 萃取地层中成矿元素As、Sb、Au等沿基底断裂、盖层断裂和气液断裂(A. M. 日尔诺夫, 1982)迅速上升。成矿流体发生沸腾使酸性挥发组分, 如 CO_2 、 H_2S 等向外逸散, 导致成矿元素浓度和pH值增大。含氧大气水加入, 因氧化作用使含 H_2S 的成矿溶液酸度升高, 致使成矿溶液变成地表高浓度 SiO_2 酸性溶液-热泉。热泉携带成矿物质上涌形成“侵入状”矿化角砾岩。上涌热泉沉淀出硅质岩(硅华)阻塞通道, 由于聚气增加, 气液爆破导致岩石破裂形成矿化爆破角砾岩。由于减压沸腾和pH、Eh值改变引起热液中成矿元素大量堆积沉淀形成雄黄矿石。

参 考 文 献

- 1 杨志坚. 横贯中国东部的一条古断裂带. 地质科学, 1987, (3): 211~230.
- 2 黄巧, 熊先孝. 石门矿床一号窿矿体构造研究. 广西地质, 1996, 9 (3): 7~15.
- 3 熊先孝. 湖南石门雄黄矿区硅质岩的热水成因. 化工矿产地质, 1997, 19 (2): 109~114.
- 4 熊先孝. 论界牌峪地区“陀状”角砾岩的成因及找矿意义. 岩石矿物学杂志, 1996, 15 (3): 228~234.
- 5 熊先孝. 论石门雄黄矿区矿化角砾岩成因类型. 地质论评, 1997, 43 (5): 483~450.
- 6 熊先孝. 石门雄黄一号窿矿床构造及深部找矿研究. 矿床地质, 1998, 17 (3): 277~284.

① 湖南省地矿局, 1980, 同位素地球化学资料, 下册