

文章编号:0258-7106(2001)01-0086-13

安徽铜陵狮子山矿田夕卡岩型金矿床的矿物组合、化学成分及成因意义*

胡 欢 王汝成 陆建军

刘光华

(南京大学地球科学系、内生金属矿床成矿作用国家重点实验室,南京 210093) (安徽地矿局 321 地质队,铜陵 244031)

提 要 包村和朝山金矿床位于安徽铜陵狮子山矿田,属于夕卡岩型金矿床,侵入岩体分别为包村石英闪长岩体和白芒山辉石闪长岩体。通过矿相鉴定和电子探针分析,对矿床中的自然金进行了详细的观察和研究。结果表明在两个矿床中,金矿物均以独立的自然金颗粒形式产出,且常具有“银边结构”,但在自然金的嵌布方式、载体矿物、形态、大小、金银含量变化范围和成色等方面表现出显著差别。根据自然金的不同特征,对金矿床的成因进行分类,包村金矿床属于 Cu-Au 共生,而朝山矿床为 Cu-Pb-Zn-Au 共生型金矿床。不同矿床不同的金产状主要是由于金的运移、络合物种类、温度、pH 和金银络合物活度比值等因素造成的。此外,包村矿床和朝山矿床在地表均遭受氧化作用形成表生矿床,其表生金成色均明显高于原生金,且成分均一。

关键词 铜陵 金矿物 纯度**中图法分类号**: P578.1 + 1**文献检识码**: A

安徽铜陵狮子山铜矿田是我国重要的层控式夕卡岩型矿床范例之一,矿田内分布着不同类型、不同规模的矿床,其中夕卡岩型金矿床是重要的一类。对于矿田内的夕卡岩型金矿床,安徽地矿局 321 地质队、铜陵有色公司等在矿床学方面,尤其是矿床区域分带、成矿物质来源和条件等已作了大量的研究工作,并有了深入的认识。本文在此基础上,以金银矿物的产状模式、颗粒大小、矿物共生、纯度等特征为着重点,对狮子山矿田中的包村铜金矿床和朝山金银矿床进行了详细的对比研究,试图在微观和宏观这两个方面对 Au、Ag 的物理化学行为、矿床的成矿分带和成因分类有进一步的认识。

1 矿区地质概况

狮子山矿田位于下扬子狮子台拗中部,构造上处于北东向复向斜内青山次级背斜的北东段。区内出露的地层为下、中三叠统的碳酸盐岩和页岩(图 1a)。印支期、燕山期的断裂构造与褶皱组成复杂的网格状格架,控制了区内岩浆和矿床分布。区内岩浆岩活动多呈岩墙-岩枝产出,以钙碱性-碱性系列的

辉石闪长岩、石英闪长岩及花岗闪长岩为主,且与成矿关系密切。

狮子山矿田内主要有两个成矿带:狮子山铜(金)矿带和鸡冠石多(贵)金属矿带。包村金矿床属于前者,朝山金矿床则位于后一成矿带。由于这两个矿床的成矿背景不同,导致成矿组合不同。相应地,它们在共生矿物组合、金矿物的化学成分等方面有显著差别。

包村金矿床矿体赋存于包村石英闪长岩体外接触带挤压破碎带中的条带状夕卡岩中,其中岩体为不规则的长椭圆形小岩株,而矿体呈透镜状(图 1b)。其围岩变质强烈,具有接触热变质、接触交代变质和热液蚀变等特征,其中夕卡岩化带发育,具有明显分带性,而热液蚀变中的石英化、碳酸盐化与金矿化关系密切。由于矿体埋藏浅,出露地表。浅部为氧化矿石,深部为硫化矿石。朝山金矿区内地层为白芒山碱性辉石闪长岩体,宽 150 m,矿体赋存于岩体与灰岩内接触带及近接触带围岩派生裂隙中,呈不规则透镜状和薄板状(图 1c)。由于围岩质纯,夕卡岩化不发育,热液蚀变作用相对强一些。

* 本文为国家自然科学基金项目(编号:49673187)部分成果

第一作者简介 胡 欢,女,1972 生,讲师,现从事矿物地质研究工作。

收稿日期 2000-12-18; 改回日期 2001-1-12。张绮玲编辑。

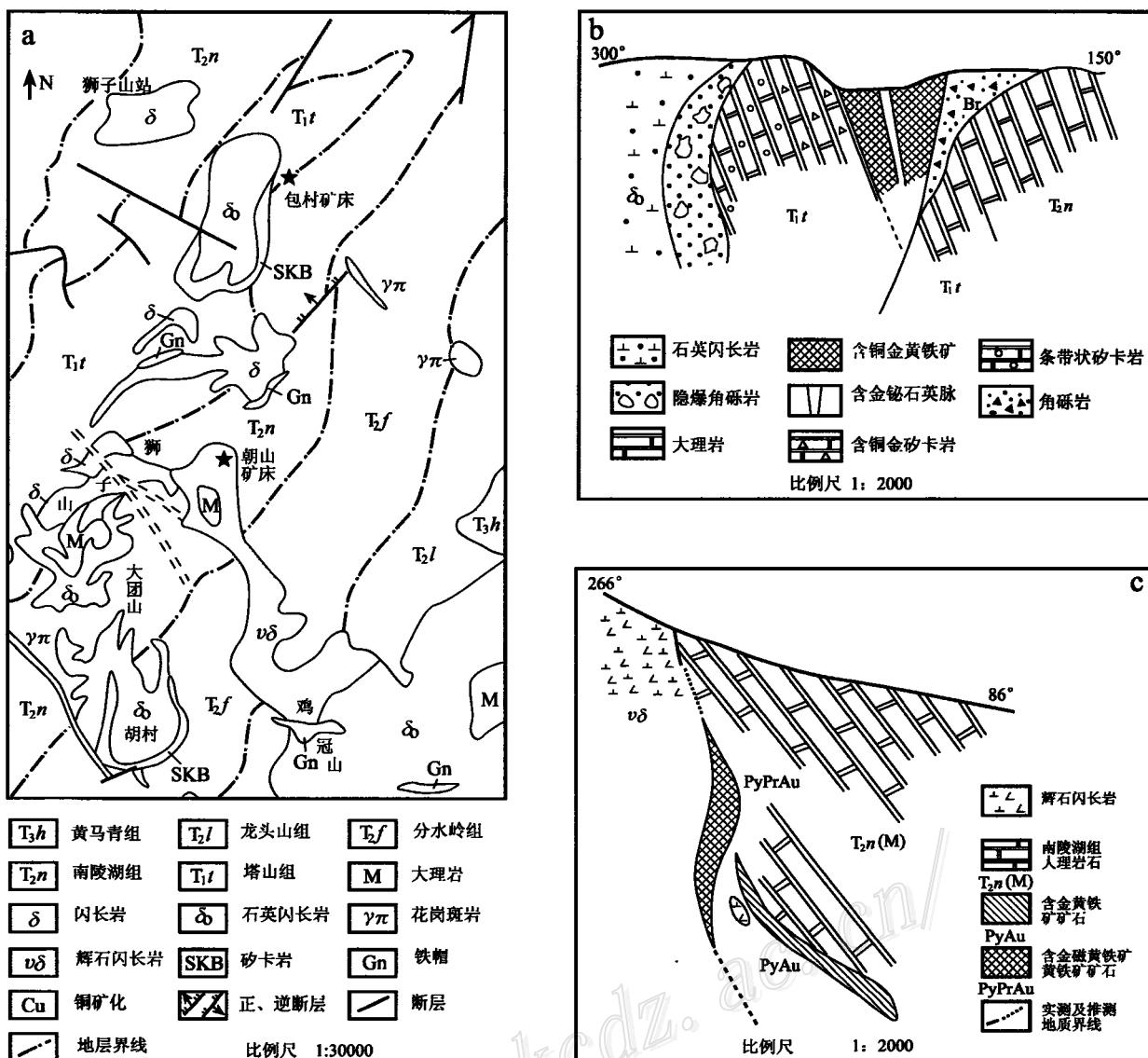


图 1 (a) 安徽铜陵狮子山矿田金矿床地质简图(据●修改);(b)安徽铜陵包村金矿床剖面示意图;(c)安徽铜陵朝山金矿床剖面示意图

Fig. 1 (a) Geological sketch map of the Shizishan gold orefield in Tongling ,Anhui; (b) Geological section of the Baocun gold deposit in Tongling, Anhui; (c) Geological section of Chaoshan gold deposit in Tongling, Anhui

2 分析方法

在矿相显微镜下对矿石样品的结构构造、矿石矿物组成及金银矿物的载体矿物、颗粒形态和赋存状态等特征观测之后,在电子探针高倍数放大下对其中的金银矿物进行了更详细的观察和分析。文中所有成分分析均采用 JEOL JXA8800M 型电子探针进行,测试条件是:加速电压—15 kV、探针电流—2

$\times 10^{-8}$ A, 电子束直径 $1 \mu\text{m}$, 标样为: Au/Pd 合金 (Au M α), 金属银 (Ag L α), 黄铜矿 (Cu K α , S K α , Fe K α), 黄铁矿 (Fe K α , S K α), 方铅矿 (Pb M α , S K α), 辉铋矿 (Bi M α , S K α), 辉锑矿 (Sb M α , S K α), 采用 ZAF 修正法。为了观测和研究同一颗粒中金的成分变化, 在对金颗粒进行从边缘到中心的逐点分析的同时, 还应用了电子探针数值化元素线分析和面分析技术。

● 许 胜, 国和平. 1992. 统计预测方法在铜陵狮子山矿田的应用, 安徽铜陵地质论文专辑, 159~166.

具有亚颗粒波状消光,表明后期应力作用明显。

3 矿石矿物

包村原生矿石中主要金属矿物为磁黄铁矿、黄铜矿、黄铁矿、辉铋矿、自然铋和方铅矿等,脉石矿物以方解石、石英、菱铁矿为主。其中磁黄铁矿是原生矿石中含量最高的硫化物,而铋族矿物在矿石中大量出现,主要为密切共生的辉铋矿和自然铋,且自然铋常交代辉铋矿,反映成矿流体中硫的变化。原生矿石在地表经氧化后,矿物组合变为褐铁矿、铋华、泡铋矿等氧化物和氢氧化物。原生矿石和氧化矿石矿物成分见表1。

朝山金矿床矿石矿物成分较复杂,金属矿物以磁黄铁矿、毒砂为主,其次为黄铁矿、黄铜矿、方铅矿、闪锌矿、黝铜矿等。脉石矿物以方解石、石英、透辉石、斜长石为主,主要矿石矿物成分分析结果见表1。磁黄铁矿、黄铜矿常呈他形粒状集合体,而毒砂则为自形-半自形菱柱状切面,结晶粗大,显示有充分的沉淀空间和结晶浓度。铋矿物在该矿区含量较少,但种类较多,有自然铋、辉铋矿、辉铅铋矿等。石英呈他形粒状,颗粒之间呈复杂弯曲界面相接触,多

4 金银矿物

4.1 包村夕卡岩型原生金矿床

在包村原生金矿床中,自然金以单独颗粒产出,常与磁黄铁矿、黄铜矿、辉铋矿、自然铋和脉石矿物共生,未伴生有其他金、银矿物。嵌布方式以粒间金形式为主,常见于磁黄铁矿与脉石矿物、辉铋矿与石英、黄铜矿与石英以及石英晶隙间,其次为包体金和裂隙金,见于石英、磁黄铁矿和辉铋矿晶体中或颗粒的裂隙中。典型的共生组合为自然金+磁黄铁矿,自然金+辉铋矿+自然铋。

矿石中自然金形态规则,多表现为立方体{100}和八面体{111}的聚形,且边缘平直,常呈自形,反映了原生结晶的特点(照片1)。金矿物颗粒粒径变化不大,一般介于5~50 μm之间。对光片中1388个金颗粒进行的统计表明,包村金颗粒以微细粒金(<10 μm)和细粒金(37~10 μm)为主(分别占37.5%和52.0%),而中粗粒金和巨粒金较少。

表1 包村和朝山金矿床矿石矿物电子探针成分分析结果(%)

Table 1 Electron microprobe analyses of ore minerals from the Baocun and Chaoshan gold deposits (%)

成分	包村原生矿石矿物				包村氧化矿石矿物		
	磁黄铁矿	黄铜矿	辉铋矿	自然铋	铋华	泡铋矿	针铁矿
Cu	0.02	34.48	0.68	—	Cu ₂ O	—	0.06
Fe	60.78	30.89	0.04	0.08	Fe ₂ O ₃	0.09	1.36
S	39.14	34.71	18.54	0.02	SO ₃	0.03	0.41
Bi	—	0.14	79.25	99.40	Bi ₂ O ₃	97.59	85.56
Au	0.06	0.01	0.36	—	Au ₂ O	0.01	0.03
Ag	0.01	0.02	0.68	—	Ag ₂ O	0.02	0.03
总量	100.01	100.25	99.33	99.55	总量	97.84	87.45
朝山原生矿石矿物							
成分	磁黄铁矿	黄铜矿	黄铁矿	闪锌矿	方铅矿	自然铋	毒砂
Cu	—	34.94	0.02	0.23	—	0.03	0.10
Fe	59.38	30.27	43.38	11.17	0.07	0.62	37.78
S	39.84	34.56	49.69	33.65	9.76	0.07	20.79
Bi	—	—	—	—	—	96.31	0.13
Au	0.04	0.03	—	0.04	—	0.01	0.01
Ag	—	0.03	0.08	—	1.41	0.02	0.02
Pb	0.59	0.10	1.33	0.21	83.92	—	n.a.
Zn	—	0.09	0.05	55.64	0.03	0.02	0.01
Sb	—	—	—	0.03	0.07	1.03	0.06
As	0.14	0.09	4.20	—	—	0.03	40.89
总量	99.98	100.06	98.94	100.96	99.53	98.12	99.79

注:n.a表示未测;—表示低于检测限

表 2 包村矿床中自然金颗粒的电子探针分析结果

Table 2 Electron microprobe analyses of native gold grains from the Baocun deposit

样品号	$w_B/\%$								金成色
	Au	Ag	Cu	Fe	S	Bi	Zn	总和	
97BC-07									
	59.69	39.01	0.08	0.48	0.11	0.79	0.25	100.41	605
	89.05	10.05	0.04	0.77	0.08	0.68	0.10	100.77	899
	69.45	27.87	0.15	0.52	0.19	0.75	0.08	99.01	714
I90B-81-2									
	91.24	8.90	0.02	—	—	0.55	0.17	100.88	911
I89-153(银边结构, $28\mu\text{m} \times 28\mu\text{m}$)									
	63.63	35.67	—	0.61	0.03	n.a	n.a	99.94	641
	65.14	33.78	0.09	0.68	0.07	n.a	n.a	99.76	659
	72.16	28.29	—	0.42	0.10	n.a	n.a	100.94	721
	72.10	26.42	0.02	0.87	0.07	n.a	n.a	99.51	732
	77.02	22.47	0.06	0.31	0.11	n.a	n.a	99.97	774
	76.89	21.64	—	0.26	0.08	n.a	n.a	98.87	780
	78.34	20.16	—	0.04	0.06	n.a	n.a	98.60	795
	78.69	19.87	0.05	0.12	0.04	n.a	n.a	98.78	798

注: n.a 表示未测; — 表示低于检测限。金成色 = $1000 \times \text{Au}/(\text{Au} + \text{Ag})$

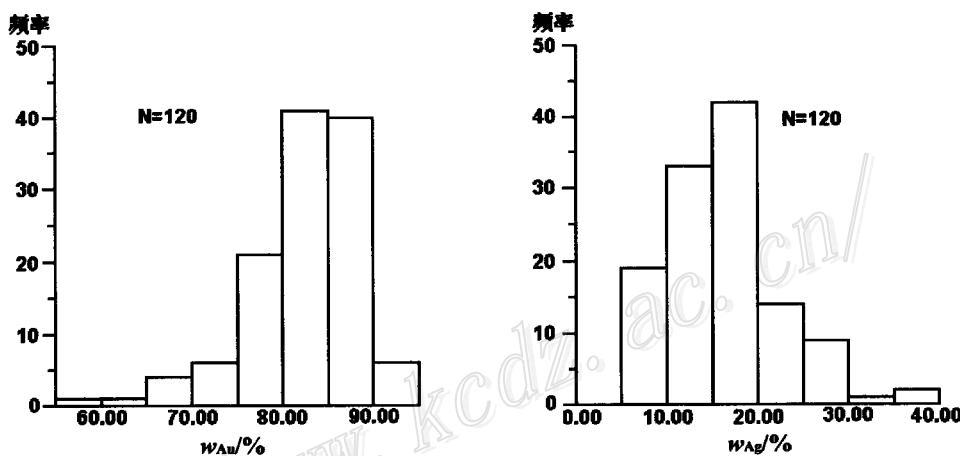


图 2 包村矿床中原生自然金颗粒 Au 和 Ag 含量的频率直方图(分析点数 = 120)

Fig. 2 Histogram showing Au and Ag content of the primary gold grains from the Baocun deposit
(Total analytical points: 120)

通过电子探针,对包村矿区样品中 30 个自然金颗粒进行了 120 个点的定量分析,并对一些特征金矿物进行了 Au、Ag 元素的线和面分析。结果表明,自然金银系列矿物主要为银金矿和自然金(蔡长金等,1994),分别占总量的 27.5% 和 72.5%,其中 w_{Au} 介于 59.69% ~ 91.24%。 w_{Ag} 为 8.90% ~ 39.01%,相应的成色变化范围较窄,为 605~911,平均成色较高,为 831(表 2)。对所测点金银含量统计后,得到的金含量频率直方图以单峰形式出现,且峰值向右端偏移,也表明矿区内的大多数颗粒中金含量

较高(图 2)。此外,尽管载金矿物不同,但其中金的成色变化不大,表明载金矿物种类对金的成色基本无影响。

矿床中大多数金颗粒中金的成色是不均一的,具有典型的“银边结构”,即自然金颗粒边缘富银,中心富金,银边的宽度一般只有 2~3 μm 。以样品 I89-153 为例,我们对该颗粒从中心至边缘进行了逐点分析,而且为了更详细的观测,还作了分辨率较高的元素线分析和面分析,分析结果见表 2、图 3(a)、(b)和(c)。这些数据和图表清楚地显示了自然金颗粒中

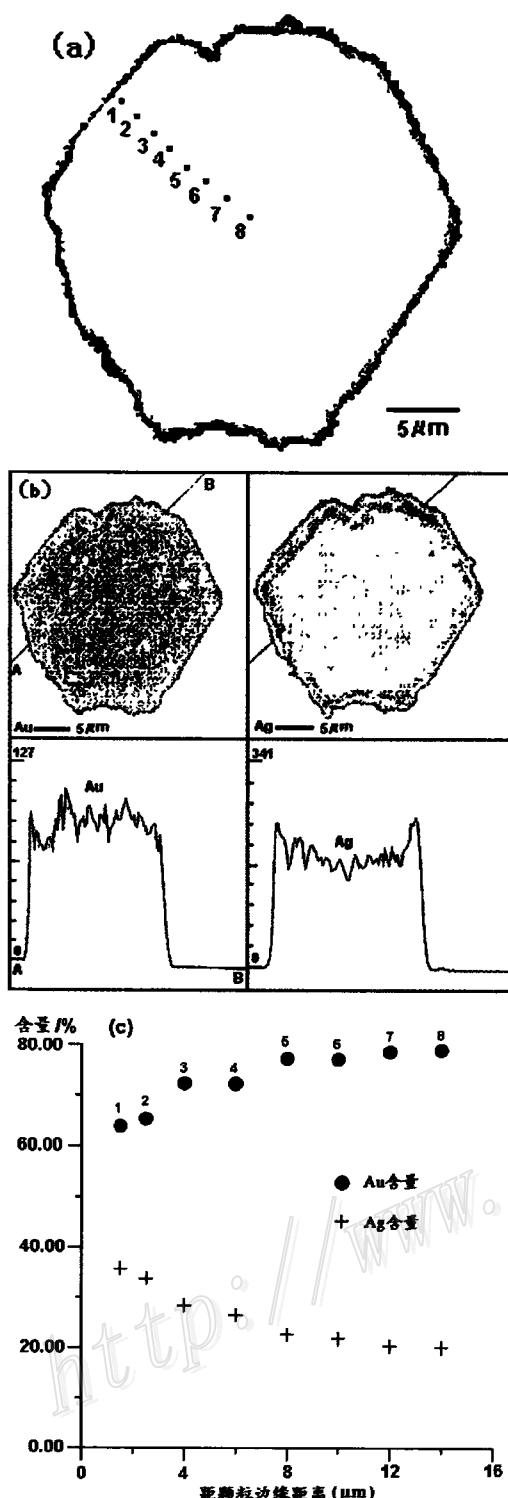


图 3 具“银边结构”自然颗粒的成分变化(样品 I89-153)
(a)—分析点位置示意图; (b)—Au、Ag 含量面分析和线分析;
(c)—Au、Ag 成分变化

Fig. 3 Compositional variation of the native gold grains with “silver rim” (sample I89-153)
(a)—Positions of analytical points; (b)—Planar and linear analyses of Au and Ag; (c)—Compositional variation of Au and Ag

心富金, 边部富银, 但对样品中不同的颗粒来说, 银在边部的富集特征并不相同, 甚至差别较大。有的“银边结构”具有较好的成分对称形态, 有的具有复杂的成分构造, 它除具有明显的银边结构, 还有一富 Ag 的核心; 有的“银边”中 w_{Ag} 相对于富金的中心来说, 仅高出 2% ~ 3.5%, 但有的颗粒中心 $w_{Ag} = 20\% \sim 22\%$, 而边部 $w_{Ag} = 35.67\%$, 差别达 13%, 表现出银边与中心成分的显著差别。这些都表明成矿流体在沉淀的过程中, 其金银浓度在不断变化。

在包村矿床中, 银矿物主要为辉铋银铅矿 ($PbAgBi_3S_6$) 和块硫铋银矿 ($AgBi_3S_5$) 只出现在含金铜铋矿石中, 呈非常细小的颗粒 ($2\sim 3\ \mu m$), 常与辉铋矿、自然铋、方铅矿等共生, 同属方铅矿 PbS -辉铋矿 $Bi_2S_3(Bi)$ -辉银矿 Ag_2S 固溶体系列(见表 3)。

4.2 包村铁帽型氧化金矿床

在包村矿床表生带中, 金矿物多以自然金形式产出, 少量以与自然金共生的黑铋金矿 (Au_2Bi) 形式存在。矿床中表生自然金主要以晶隙金形式赋存于褐铁矿或泡铋矿等风化矿物之间, 较小的细微粒表生金 ($< 10\ \mu m$) 也呈星点状分布于针铁矿中, 特征矿物组合为石英 + 泡铋矿 + 自然金, 都表明表生金的形成和原生矿石中铁、铋的氧化关系紧密。

包村地区表生金颗粒形态多种多样, 有片状、不规则状、粒状、近圆形、树枝状、半弧形、狗骨状等。一部分金颗粒表面结构较平滑、少溶蚀坑, 而另一部分颗粒表面以海绵多孔状为特征, 大多数颗粒边缘呈圆滑形或港湾状(照片 2、照片 3)。表生金的这些形貌特征, 反映了在表生条件下金曾发生过溶解和重结晶, 并在表生带中存在一个有规律的溶解和沉淀循环过程。表生金颗粒粒径变化较小, 小的 $\phi < 3\ \mu m$, 大的 $\phi = 75\ \mu m$, 多数集中于 $15\sim 30\ \mu m$ 范围, 为细粒金和微细粒金。尽管表生金大小总变化范围和原生矿石相近似, 但金在表生矿石中出现的频率高于原生矿石, 且偏向较大颗粒。

对金矿物的成分分析数据表明, 该区全部表生金含 $w_{Au} > 90\%$, 含 $w_{Ag} < 10\%$, 属于自然金。表生金矿物 $w_{Au} = 90.26\% \sim 100.00\%$, 成色为 902 ~ 1000, 平均成色为 956。相对于原生矿床, 其成色明显增高。通过对所有测试数据 w_{Au} 、 w_{Ag} 的统计, 得到图 4。从图中可以看出, 表生金的金含量和银含量频率直方图呈双峰图: 矮峰, 也即少量表生金的 w_{Au} 和 w_{Ag} , 分别集中在 91% ~ 94% 和 6% ~ 9% 之间, 而绝大部分表生金的 w_{Au} 在 95% 以上, w_{Au} 在 5%

表3 包村原生矿床中银矿物的电子探针成分分析结果

Table 3 Electron microprobe analyses of silver minerals from the Baocun Primary deposit

矿物名称及样品号	$w_B/\%$							
	Pb	Bi	Ag	Sb	Cu	S	Fe	总量
块硫铋银矿 $(Ag,Cu)(Bi,Pb)_3S_5$								
88-3-4	0.25	72.23	10.74	—	0.11	16.99	0.06	100.25
辉铋银铅矿 $PbAgBi_3S_6$								
88-3	15.73	54.15	8.33	—	0.14	21.18	0.07	99.60
88-3	18.11	51.96	8.43	0.03	0.40	21.17	0.15	100.25
88-4	16.83	53.50	8.30	0.06	0.22	21.51	0.13	100.55
88-5	26.56	48.27	6.15	0.67	0.15	16.26	1.06	99.12
88-7	26.24	47.77	5.31	0.60	1.24	17.31	1.37	99.84
88-7	20.50	47.40	5.80	0.68	1.14	17.12	1.02	99.66
88-8	26.08	52.16	6.75	0.08	0.07	14.59	0.03	100.12
88-8	23.23	53.74	8.41	—	0.02	15.33	0.03	100.76
88-8	19.27	54.51	9.02	—	0.05	16.55	0.02	99.42

注: — 表示低于检测限

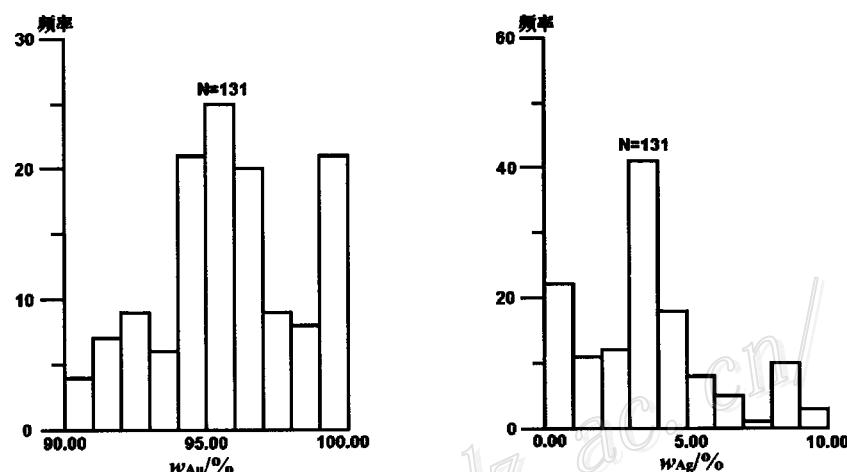


图4 包村矿床中氧化自然金颗粒Au和Ag含量的频率直方图(分析点数=131)

Fig. 4 Histogram showing Au and Ag content of the supergene gold grains from the Bacoun deposit
(Total analytical points: 131)

以下,呈高峰状态,甚至有不含银的纯金颗粒存在,如I89S-154-5(表4)。

在包村金矿床同一氧化剖面甚至同一光片中,不同颗粒中表生金成分变化较小,而且同一颗粒的自然金成分比较均一,并未见到其他文献(Bowell, 1992; Jaireth, 1994)曾报导的表生金中常见的银消耗边,以样品I89S-154-9为例(表4),该颗粒粒径25 μm , $w_{\text{Au}} = 94.47\% \sim 95.73\%$, $w_{\text{Ag}} = 3.48\% \sim 3.88\%$ 。 w_{Au} 和 w_{Ag} 变化范围仅为1.26%和0.48%,说明氧化条件下,原生矿石中自然金氧化完全,表生金可能直接从含金的氧化流体中重新结晶出来,且沉淀时物理化学条件稳定,从而不具备所谓的“金边结构”或银消耗边。

氧化样品中还观察到金矿物的另外一种形式:金铋互化合物黑铋金矿,呈它形粒状,粒径为几微米,与自然金、自然铋紧密共生,共生的自然金几乎为纯金(照片4)。其电子探针分析结果见表4。Huston和Large(1988)也曾报导了高成色金矿物和黑铋金矿及自然铋共生组合的现象。黑铋金矿是低温产物,多形成于200~280°C,且在常温下准稳定,易分离成两个相:自然金和自然铋,由此推测共生的自然金、自然铋可能是其分解产物,反映了金和铋的亲和性。

自然银和银的硫化物仅见样品I89154中一个颗粒。自然银颗粒除了含微量的Cu、S之外,几乎为纯银,它不含金,这点与自然金中总含有少量银明显

表 4 包村金矿床氧化带中金银矿物的电子探针分析结果

Table 4 Electron microprobe analyses of gold and silver minerals from the Baocun supergene gold deposit

样品号及矿物名称	$w_B/\%$						成色	备注
	Au	Bi	Ag	Cu	S	Fe	总量	
I89S-154-5, 自然金								
	99.73	0.81	0.01	0.06	0.05	0.14	100.80	1000
	99.10	1.04	—	0.01	0.03	0.15	100.33	1000
	99.88	0.65	—	0.05	0.03	0.04	100.65	1000
	99.10	0.81	0.02	—	0.07	0.16	100.16	1000
I89S-154-9, 自然金								
	95.72	0.61	3.73	—	0.04	0.05	100.15	963
	95.16	0.59	3.81	—	0.01	0.15	99.72	962
	94.47	0.66	3.68	0.01	0.16	0.01	98.99	963
	95.49	0.62	3.71	0.01	0.02	0.01	99.86	963
	94.91	0.55	3.72	0.03	0.06	—	99.27	962
	95.23	0.57	3.48	—	0.02	0.01	99.31	965
	94.63	0.56	3.75	0.02	0.05	0.03	99.04	962
	95.08	0.57	3.84	0.07	0.04	0.01	99.61	961
	95.73	0.52	3.88	—	0.03	0.03	100.19	961
I89-154-4								
黑铋金矿	67.09	32.74	—	0.02	—	0.04	99.89	
自然金(共生)	99.53	0.73	—	0.01	0.04	0.05	100.26	1000
I89S154-2								
黑铋金矿	67.64	30.48	0.03	—	—	0.59	98.74	
I89S154Ag1								
自然银	0.01	n.a.	98.88	0.23	0.87	n.a.	100.00	
自然银	—	n.a.	98.58	0.11	1.32	n.a.	100.00	
辉银矿	—	n.a.	86.93	0.05	13.02	n.a.	100.00	

注: n.a 表示未测, — 表示低于检测限

不同(表 4)。自然银和辉银矿的出现,表明在表生氧化过程中,银从原生自然金中流失后再结晶。

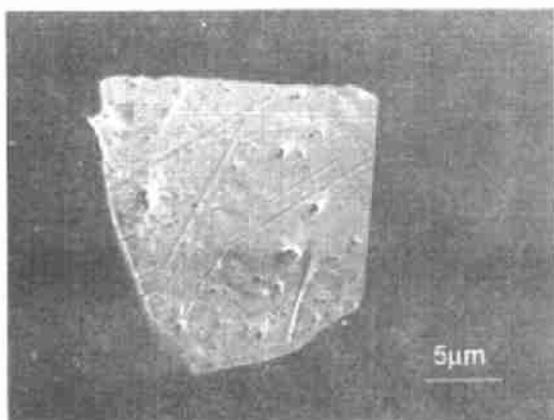
4.3 朝山夕卡岩-热液型金银矿床

朝山矿区原生自然金的载体矿物主要为磁黄铁矿、毒砂、辉铋矿、石英和方解石,其赋存状态有:以晶隙金赋存于毒砂、磁黄铁矿、脉石矿物的晶隙间;呈微细脉状或沿矿物接触界面分布;赋存于磁黄铁矿或黄铁矿与透明矿物之间的裂隙中;分布于石英或夕卡岩矿物中,且常与辉铋矿共生。晶隙金形式为主,其次为裂隙金和包裹金。自然金的特征矿物共生组合为自然金+磁黄铁矿和自然金+毒砂。

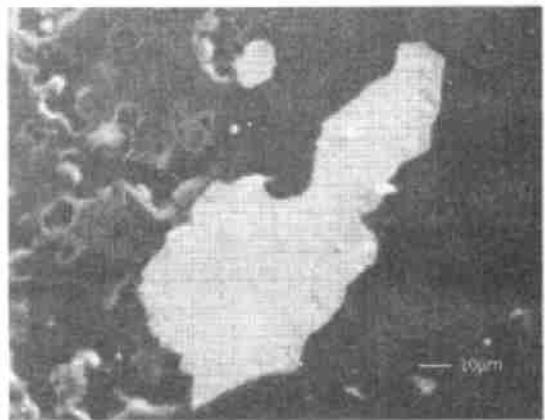
金颗粒形态变化多端,有些颗粒边缘平直,呈近六边形自形金(照片 5);有些颗粒由于分布在裂隙中,形态明显受其控制而呈港湾状或凹凸不平,具有锯齿状边缘(照片 6)。金颗粒粗细变化甚大,最粗可达 300 μm ,最细只有 1 μm ,但总的平均粒度较小,且比较集中分布于细粒金和微细粒金。在整个粒度分布中,裂隙金粒度较粗,包体金偏细。

电子探针成分表明,朝山矿区原生样品中的自然金系列矿物主要为金银矿、银金矿和自然金三种,分别占总量的 7%、65% 和 28%。自然金颗粒中金、银含量变化范围甚大且偏低,成色从 256~948,平均成色为 729(表 5)。颗粒中最低 $w_{\text{Au}} = 25.20\%$, w_{Ag} 含量却高达 73.42%。而且从统计得到的频率直方图可看出(图 5),尽管它也呈一单峰状态,但 w_{Au} 、 w_{Ag} 分别主要在 60%~85% 和 15%~40%,明显低于包村自然金集中的含量范围。此外,对于朝山矿区中同一金颗粒,和包村金矿床中的金颗粒一样,也具有“银边结构”,如分布于磁黄铁矿之间的自形样品 I93-3,它的银边结构呈明显不对称,金含量最高点并非位于颗粒的中心,且仅高于边部约 2%(表 5)。

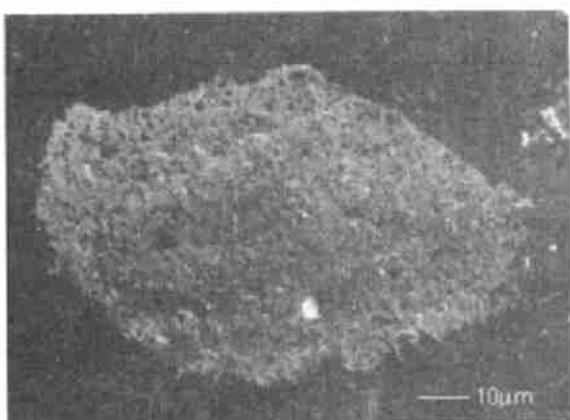
由于在地表遭受风化作用,原生自然金氧化生成表生金。对表生样品的成分分析表明,朝山矿区的绝大多数表生金 $w_{\text{Au}} > 90\%$,属于自然金。表生金颗粒的 $w_{\text{Au}} = 88.19\% \sim 96.87\%$,成色为 893~



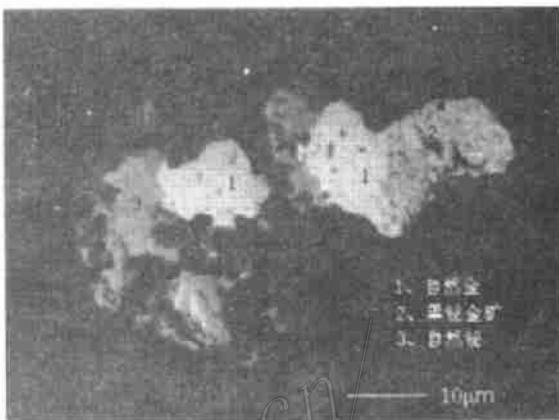
照片 1 包村原生矿床中呈自形的自然金背散射电子像 (样品 B59-6, 周围为磁黄铁矿)



照片 2 包村氧化矿床中表面特征较平滑的表生金背散射电子像 (样品 I89-1F)



照片 3 包村氧化矿床中表面特征为海绵多孔状的表生金背散射电子像 (样品 I89-1F)



照片 4 包村氧化矿床中和自然金共生的黑锰金矿背散射电子像 (样品 I89-154-4)



照片 5 朝山金矿床中分布于磁黄铁矿之间的近圆形自然金颗粒背散射电子像 (样品号 97BM-07-1)



照片 6 朝山金矿床中分布于毒砂裂隙中的自然金背散射电子像 (样品号 I95-102)

表 5 朝山矿床中自然金颗粒的电子探针分析结果
Table 5 Electron microprobe analyses of native gold grains from the Chaoshan deposit

矿物名称及样品号	$w_B/\%$										成色	备注
	Au	Ag	Cu	Fe	As	Bi	S	Zn	Sb	总和		
原生自然金												
I95-133	25.20	73.42	0.01	0.18	—	0.15	0.06	0.08	—	99.10	256	
I95-133	47.66	51.54	—	0.05	0.06	0.38	0.04	0.04	—	99.76	480	
I89-23	61.99	37.75	0.12	0.10	0.00	0.36	0.11	0.06	0.18	100.68	621	
I89-23	62.65	35.44	0.16	0.99	0.11	0.35	0.08	0.09	—	99.88	639	
I89-23	64.51	33.70	0.01	0.72	—	0.36	0.03	0.35	0.02	99.69	657	
I89-23	59.44	39.00	—	0.90	0.07	0.34	0.08	0.18	0.21	100.21	604	
I93-3(银边结构, $110 \mu\text{m} \times 70 \mu\text{m}$)	77.42	22.00	—	0.08	0.03	0.55	0.08	—	—	100.15	779	边缘
	78.85	20.09	—	0.06	—	0.62	0.11	0.09	0.02	99.84	797	
	78.92	20.03	—	0.09	—	0.59	0.05	0.08	—	99.76	798	↓
	79.46	19.37	0.05	0.07	—	0.49	0.10	0.23	—	99.76	804	中心
	79.07	19.45	—	0.03	0.08	0.53	0.09	0.17	—	99.41	803	↑
	80.37	19.72	0.06	0.05	—	0.41	0.05	0.25	—	100.92	803	
	76.21	23.43	—	0.45	0.06	0.57	0.09	0.19	—	100.99	765	边缘
表生自然金												
I95-88	95.76	2.74	0.17	—	—	0.57	0.02	0.24	—	99.49	972	
I95-88	96.24	2.78	0.16	0.03	0.00	0.35	0.08	0.08	—	99.72	972	
I95-88	95.74	3.01	0.17	0.02	0.04	0.62	0.01	0.07	0.01	99.67	970	
I95-88	96.87	2.89	0.08	0.03	0.00	0.53	0.02	0.05	—	100.46	971	
I95-87	92.91	5.31	0.26	0.05	—	0.44	0.05	0.06	—	99.07	946	
I95-87	93.80	5.21	0.17	—	0.01	0.52	0.06	0.11	—	99.87	947	
I95-87	93.79	5.19	0.25	0.01	—	0.54	0.05	0.07	—	99.90	948	

注: — 表示低于检测限

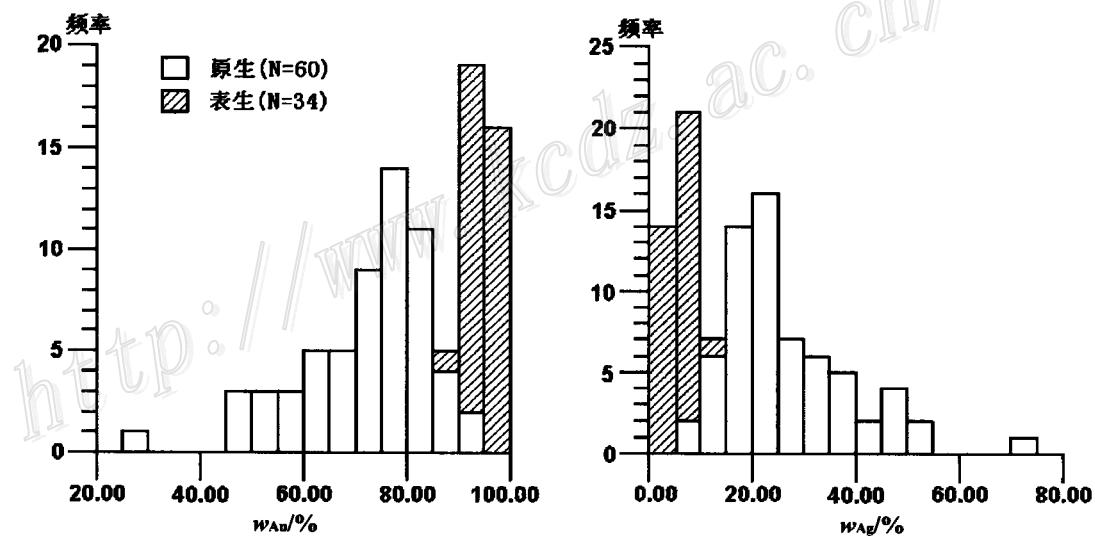


图 5 朝山金矿床中原生和表生自然金颗粒中 Au 和 Ag 含量的频率直方图,N 表示分析点的数目

Fig. 5 Histogram showing Au and Ag content of the primary and supergene gold grains from the Chaoshan deposit
(Total analytical points for primary gold grains and supergene gold grains are 60 and 34 respectively)

973, 平均成色为 953。和原生矿床相比较, 其成色也明显增高(图 5)。而且不同颗粒中表生金成分变化较小, 同一颗粒中的自然金成分也比较均一(表 5)。

在成色变化方面, 朝山表生金和包村铁帽型金矿床中的表生金基本没有差别。

在原生矿石样品中, 不同载体矿物对原生金的

成色有着一定的影响。辉铋矿和脉石矿物中自然金成色较高,磁黄铁矿中的金颗粒成色主要集中在600~800,而毒砂中自然金成色跨度大,介于450~900之间(图6)。同时,从图中也可看出金和毒砂、磁黄铁矿紧密共生。

在该矿床中,除了金银矿和银金矿,银还以银黝铜矿和含银黝铜矿硫盐形式出现,常与方铅矿共生, w_{Ag} 相对较高,为22.69%~29.79%,变化范围小,体现了Ag对Cu的类质同象置换具有连续性。矿床中另外可见的银硫盐为富硫铋铅矿,常见于石英中,

呈麦粒状,边缘平滑, w_{Ag} =6.69%~6.88%(表6)。

5 包村和朝山金矿床矿物学对比

包村金矿床和朝山金矿床尽管同属夕卡岩型金矿床,但由于各自成矿背景不同而导致在矿石矿物组合、金矿物的赋存状态和纯度等方面都表现出显著差别,概括如下(表7):

(1) 围岩均为中下三叠系碳酸盐岩地层,但侵入岩体不同,包村为钙碱性石英闪长岩,朝山为碱性

表6 朝山金矿床中银矿物的电子探针分析结果(%)

Table 6 Electron microprobe analyses of silver minerals from the Chaoshan gold deposit(%)

银矿物名称	Ag	Cu	Fe	S	Pb	Zn	As	Bi	Sb	总量
银黝铜矿 $(Cu, Ag, Fe)_{12}Sb_4S_{13}$	27.28	22.45	5.48	16.19	0.37	0.64	0.25	—	27.35	100.01
	29.79	20.14	5.15	16.23	0.06	0.69	0.12	—	27.51	99.69
	26.93	19.05	5.73	16.65	0.31	4.31	0.52	—	26.79	99.30
含银黝铜矿 $(Cu, Ag, Fe)_{12}Sb_4S_{13}$	22.69	21.22	5.74	23.04	0.19	0.76	0.42	—	27.51	101.58
	6.88	0.14	—	16.68	42.64	0.07	—	34.23	0.35	100.99
富硫铋铅矿 $(Pb_{10}AgBi_5S_{18})$	6.69	0.27	0.03	16.64	43.10	0.00	0.04	33.61	0.20	100.56
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

注: — 表示低于检测限

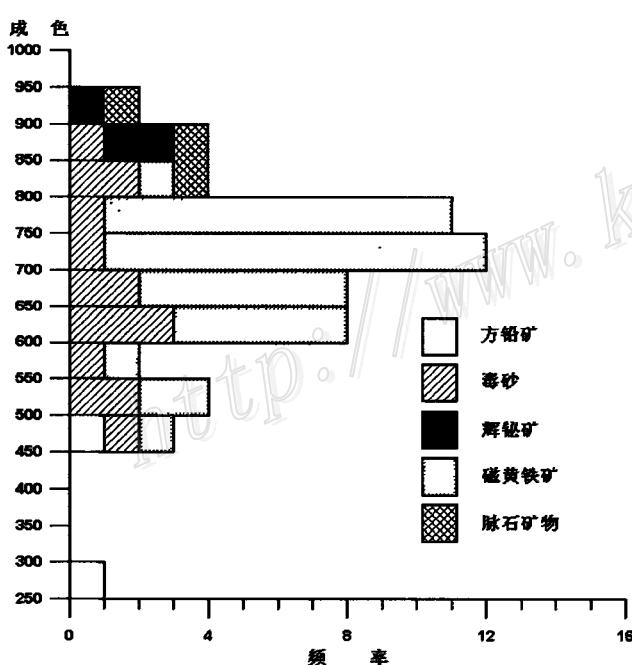


图6 朝山自然金颗粒的纯度与赋存矿物的关系直方图

Fig. 6 Histogram showing relationship between fineness of gold grains and hot minerals in the Chaoshan deposit

表7 狮子山矿田中包村和朝山金矿床特征对比

Table 7 Comparision between Baocun and Chaoshan gold deposits in the Shizishan orefield

比较内容	包村金矿床	朝山金矿床
岩浆岩	石英闪长岩	辉石闪长岩
矿化类型	角岩化、夕卡岩化、硅化、碳酸盐化、绿泥石化、黄铁矿化	钾长石化、硅化、夕卡岩化、碳酸盐化
硫化物	磁黄铁矿、黄铜矿	磁黄铁矿、毒砂、黄铜矿、方铅矿、闪锌矿
铋族矿物	辉铋矿、自然铋	自然铋、辉铋矿、辉铅铋矿
金成色	605~911	256~948
平均成色	831	729
金矿物	金银矿(27.5%) 自然金(72.5%)	金银矿(7%) 金银矿(65%) 自然金(28%)
金的共生矿物组合	自然金+磁黄铁矿 自然金+辉铋矿 (自然铋)+石英	自然金+磁黄铁矿 自然金+毒砂
银矿物	辉铋银铅矿、块硫铋银矿	银黝铜矿、含银黝铜矿、富硫铋铅矿
表生自然金成色	90.2~1000(平均成色为956)	89.3~973(平均成色为953)

辉石闪长岩;在矿体赋存位置方面,前者是接触带,后者为接触带和近接触带的围岩裂隙;

(2) 包村金矿床夕卡岩化发育,经历了硅酸盐期、氧化物期和硫化物期,而朝山金矿床夕卡岩化不发育,因而金矿化与晚期的热液蚀变作用关系更密切;

(3) 包村金矿物属于银金矿、自然金,变化范围窄且颗粒成色较高,共生矿物组合为自然金+辉铋矿(自然铋)+石英;而朝山矿床金的成色偏低,变化幅度也较大,为金银矿、银金矿和自然金,典型组合是自然金+磁黄铁矿或毒砂;

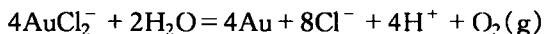
(4) 包村的银矿物为方铅矿-辉铋矿-辉银矿固溶体系列中的辉铋银铅矿和块硫铋银矿,而朝山的银矿物则属于含银黝铜矿-银黝铜矿系列。

(5) 包村和朝山金矿床在表生带发生氧化作用,形成表生金,其成色均比矿床中原生金明显增高,成分也比较均一,这两个矿床表生金特征基本没有差别。

6 机制分析

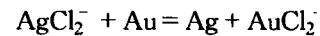
根据矿床的成矿岩体、矿化组合特征、金的共生矿物以及成矿物理化学条件的不同,判断包村矿床为 Cu-Au 共生型金矿床,而朝山为 Cu-Pb-Zn-Au 共生型金矿床。地球化学模式表明,成矿元素 Au 在热液中的迁移形式取决于介质的温度、氧逸度、酸碱度及各种离子浓度等物理化学条件。在较高温度(>300℃)、pH 值较低(<4.5)且氧化的介质条件下,金呈氯络合物 AuCl_2^- 存在,而在中低温(<300℃)、中碱性的还原环境下,金主要呈硫络合物 $\text{Au}(\text{HS})_2$ 迁移。但在这两个情况下,银都作为 AgCl_2^- 迁移(Huston et al., 1992)。

包村 Cu-Au 共生型金矿床经历了夕卡岩期、氧化物期、硫化物期、表生期多期多阶段的演变过程(常印佛等,1991),其中主要矿化期为硫化物阶段,而表生期则形成了铁帽型金矿。通过对石英-硫化物阶段的石英中气液包裹体的温度测定,均一温度 $t_h = 340 \sim 430^\circ\text{C}$,表明介质为高温高盐度并富含 Cl^- 的溶液(唐永成等,1998)。在该介质条件下,伴生金主要迁移形式为 AuCl_2^- 。当含矿热液上升至地壳浅部的过程中,温压下降,盐度相对较低,挥发份尤其是 CO_2 、 H_2S 等酸性气体逸出,使溶液中 pH 值升高,热液的物理化学条件发生改变,引起金的沉淀。



与此同时,热液中 SiO_2 呈石英晶出。当大量硫化物和石英沉淀时,一部分 AuCl_2^- 分解并与硫化物同时沉淀,这与包村金矿床中金常赋存于硫化物与石英等矿物的粒间相一致。当温度继续降低,原来由于高温而呈气相状态的一部分金氯络合物全部转入液相,使得伴生金矿床热液中仍然富含金(丁俊华等,1996),因此在晚期石英硫化物阶段,热液中的 Au 与石英、辉铋矿同时沉淀,相应形成了包村金矿床的典型共生组合:自然金+辉铋矿(自然铋)+石英。

由于金、银在矿床中都作为氯络合物迁移,下面反应控制了银金矿纯度:



那么 $a_{\text{Ag}}/a_{\text{Au}}$ 比率仅受 $a_{\text{AgCl}_2^-}/a_{\text{AuCl}_2^-}$ 和温度影响:

$$\lg(a_{\text{Ag}}/a_{\text{Au}}) = \lg K + \lg(a_{\text{AgCl}_2^-}/a_{\text{AuCl}_2^-})$$

金矿物和液相中 Au 和 Ag 的关系可以表示为:

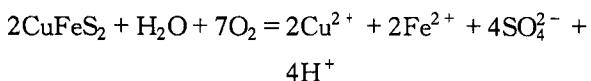
$$w_{\text{Au}(\text{矿物})}/w_{\text{Ag}(\text{矿物})} = (a_{\text{Ag}}/a_{\text{Au}})/K$$

其中 w_{Au} 和 w_{Ag} 分别表示自然金中 Au 和 Ag 的含量; a_{Au} 和 a_{Ag} 为溶液中 Au 和 Ag 的活度; K 是平衡常数。由于流体中 Ag 和 Au 络合物为 -1 价,活度系数可以忽略不计, $a_{\text{Ag}}/a_{\text{Au}}$ 就相当于 $w_{\text{Au}}/w_{\text{Ag}}$ 重量比率,也就是反映了金的成色。可看出,银金矿纯度变化较窄,成色较高,且金从成矿热液中沉淀时不受硫化物种类的影响。这和包村矿床中金的纯度变化及共生硫化物与成色的关系一致。

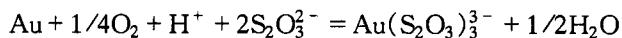
从上述公式可知,矿物中的 $w_{\text{Au}}/w_{\text{Ag}}$ 比值仅与成矿流体中 $w_{\text{Au}}/w_{\text{Ag}}$ 比值和成矿温度(通过平衡常数 K 体现)有关(胡欢等,1998)。从静力学角度分析,在成矿温度基本恒定的情况下,某一瞬间结晶的自然金 $w_{\text{Au}}/w_{\text{Ag}}$ 比值仅决定于此时与固相矿物处于化学平衡的结晶环境(成矿流体)的 $w_{\text{Au}}/w_{\text{Ag}}$ 比值。另一方面,动力学理论认为,矿物结晶过程会导致固相和成矿流体双方的化学成分的连续变化。动力学计算表明(Gammons et al., 1995),随着结晶作用的发生,成矿流体的 $w_{\text{Au}}/w_{\text{Ag}}$ 比值要连续降低,从成分不断变化的成矿流体中晶出的自然金也将随之逐渐富银,形成“银边结构”。

在包村矿床的表生期,原生矿体中的硫化物,如磁黄铁矿、黄铁矿、黄铜矿、辉铋矿、自然铋等矿物在地表水及氧化作用下,开始氧化、分解,形成硫酸,造

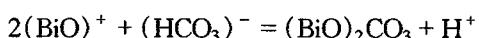
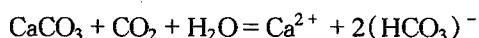
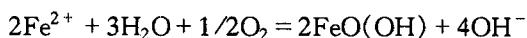
成局部酸性条件占优势。由于钙碱性围岩及大量脉石矿物的存在,可中和酸性溶液,形成中-碱性流体。



随着氧化作用的进行,流体将浸出矿石中的金。根据 Webster(1986)对氧化硫化物矿床环境体系的分析,可知在 pH 中等、 E_h 高的氧化条件下,金主要以硫代硫酸盐络合物在溶液中运移。

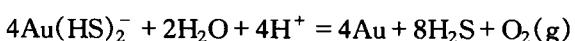


在氧化流体的不断作用和硫的大量流失下,原生矿石变为针铁矿、铁质粘土、泡铋矿、铋华等氢氧化物和氧化物。



当含矿流体下渗至主矿体较低部位,由于硫化物增加,局部 pH 值降低,环境变得更还原。当含金氧化流体与岩石氧化释放出的 Fe^{2+} 相遇时,由于 Fe^{2+} 为还原剂和硫代硫酸盐属于亚稳态,金的络合物被还原成自然金和针铁矿共同沉淀下来。这与在矿石中观察到金常和针铁矿共生的现象吻合。另外,金溶解、迁移、再沉淀的过程可由表生金的特征所证实:Au 的晶粒呈港湾状、颗粒圆滑、表面有蚀坑等特征。表生金的纯度高、成分均一、未见到金边现象,表明原生自然金经表生氧化作用后完全溶解,发生 Au-Ag 分离,而后再沉淀形成成色更高的表生金。

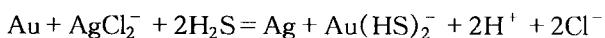
朝山 Cu-Pb-Zn-Au 共生型金矿床中,成矿岩体为碱性辉石闪长岩,不同于包村的石英闪长岩之处,在于其岩浆组分富钙、钠,氧逸度相对偏低,成岩过程中有朝碱性方向演变的特点。随着岩浆不断结晶分异,在该中弱碱性且还原的成矿热液体系中,金的迁移方式以单硫络合物 $\text{Au}(\text{HS})_2^-$ 占优势。当氧浓度较低的介质下渗与地下水混合,使成矿热液稀释且氧逸度增加。由于溶液中 f_{O_2} 上升及 pH 值、 $a_{\text{H}_2\text{S}}$ 的变化,导致金溶解度下降而沉淀。



在成矿热液早期,由于热液中金的浓度较低,Au 只能作为极细的分散金而混入毒砂和磁黄铁矿中,随着温度不断下降,热液中大量硫化物沉淀,贱金属成矿组分大大减少,热液中金的浓度也相对增加,金能以粒度较大的独立金矿物形式与硫化物及后期热

液作用形成的硫盐共同沉淀。其中早先沉淀于毒砂、磁黄铁矿中的亚显微金,由于后期的重结晶和应力作用,可以随着毒砂、磁黄铁矿的不断破裂而沿裂隙或颗粒边界释放重结晶,形成较粗的裂隙金颗粒,相应金颗粒形态也受裂隙或边界控制而呈不规则形态。这可以通过朝山矿床中金的赋存状态及共生矿物得到证实。

在热液中,Au 是作为硫络合物运移,而 Ag 则仍为 AgCl_2^- 。下面反应影响了金银矿纯度:



银金矿 $a_{\text{Ag}}/a_{\text{Au}}$ 比率受 $a_{\text{AgCl}_2^-}/a_{\text{Au}(\text{HS})_2^-}$ 、 $a_{\text{H}_2\text{S}}$ 、 a_{Cl^-} 、pH 和温度(通过平衡常数)影响:

$$\log(a_{\text{Ag}}/a_{\text{Au}}) = \log k + \log(a_{\text{AgCl}_2^-}/a_{\text{Au}(\text{HS})_2^-}) - 2\text{pH} + 2\log a_{\text{Cl}^-} + 2\log a_{\text{H}_2\text{S}}$$

公式表明,即使 a_{Cl^-} 保持恒量,但其他 $a_{\text{AgCl}_2^-}/a_{\text{Au}(\text{HS})_2^-}$ 、 $a_{\text{H}_2\text{S}}$ 、 a_{Cl^-} 、pH 和温度众多参数的变化也将导致银金矿纯度的变化,这就是朝山金矿床纯度变化范围很大的原因。另外,金的成色由于硫逸度的变化而明显受硫化物载体矿物种类的影响。早期沉淀时,硫逸度较高,硫化物中金的成色偏低,而晚期,硫化物大量沉淀,且 H_2S 气体逸出,使流体中硫逸度降低,金的成色增高。另外流体中一部分银与其他硫盐相结合,金的浓度相对增加,也使后期沉淀的金颗粒成色相对高一些。

参考文献

- 蔡长金, 陆荣军, 宋湘荣. 1994. 中国金矿物志 [M]. 北京: 冶金工业出版社.
- 常印佛, 刘湘培, 吴言昌. 1991. 长江中下游铜铁成矿带 [M]. 北京: 地质出版社.
- 丁俊华, 许文渊, 吴厚泽. 1996. 中国伴生金矿床 [M]. 北京: 地质出版社.
- 胡欢, 王汝成, 陆建军. 1998. 原生金颗粒的银边结构研究 [J]. 南京大学学报, 34(1): 123~125.
- 唐永成, 吴言昌, 储国正, 等. 1998. 安徽沿江地区铜多金属矿床地质 [M]. 北京: 地质出版社.
- Bowell R J. 1992. Supergene Gold Mineralogy at Ashanti, Ghana: Implications for the Supergene Behavior of Gold [J]. Mineralogical Magazine, 56(12): 545~560.
- Garnnons C H and Williams-Jones A E. 1995. Hydrothermal Geochemistry of Electrum: Thermodynamic Constraints [J]. Econ. Geol., 90: 420~432.
- Huston D L, Large R R. 1988. Distribution, mineralogy and geochemistry of gold and silver in the north end body, Rosebery, Tasmania

- [J]. Econ. Geol., 83: 1181~1192.
- Huston D L, Ralph S B, Robert A C. 1992. Geologic and Geochemical Controls on the Mineralogy and Grain Size of Gold-Bearing Phases, Eastern Australian Volcanic-Hosted Massive Sulfide Deposits [J]. Econ. Geol., 87(3): 542~564.
- Jaireth S. 1994. Transport of gold and silver in oxygen-saturated fluids and the formation of high-fineness gold in saprolitic supergene environments [J]. Australian Journal of Earth Sciences, 41(3): 181~189.
- Webster J G. 1986. The solubility gold and silver in the system Au-Ag-S-O₂-H₂O at 25°C and 1 atm [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 50: 1837~1845.

Mineral Association, Chemical Composition and Genetic Significance of Skarn Gold Deposits in the Shizishan Orefield, Tongling Area, Anhui Province

Hu Huan¹, Wang Rucheng¹, Lu Jianjun¹ and Liu Guanghua²

(1 Department of Earth Sciences of Nanjing University, Nanjing 210093; 2 No. 321 Geological party, Anhui Bureau of Geology and Mineral Resources, Tongling 244031)

Key Words: Tongling, gold mineral, fineness

Abstract

The Baocun and Chaoshan gold deposits in Shizishan orefield are of skarn type, and their intrusive rocks are Baocun quartz diorite and Baimangshan augite quartz diorite respectively. Gold grains from the deposits were thoroughly examined and analysed by means of reflected light microscope and electron probe microscope, and the results show that gold minerals in the primary zone of the Baocun and Chaoshan deposits all occur as individual native gold and often display silver-rim structure but exhibit obvious differences in modes of occurrence, carrier minerals, shape, sizes, content of Au and Ag, and fineness of gold grains in the two deposits. Gold minerals in the Baocun deposit occur as electrum and native gold, and electrum finenesses range from 605 to 911 with a mean of 831. Gold grains in the Chaoshan deposit consist of kustelite, electrum and native gold. Their finenesses range from 256 to 948 (averagely 729), being quite different in different sulfide minerals. According to the mode of occurrence of primary gold in deposits, the Baocun deposit is a Cu-Au association deposit, whereas the Chaoshan deposit is of Cu-Pb-Zn-Au association type.

A comparison of the two deposits reveals that the significantly different modes of occurrence of gold between them are attributed to such factors of the fluids as gold complexes, temperature, pH and activity ratios of Au and Ag complexes. As gold was probably transported in the form of AuCl₂⁻, and its fineness was only controlled by temperature and $a_{\text{AgCl}_2^-}/a_{\text{AuCl}_2^-}$, gold from the Baocun Cu-Au association has higher fineness and much narrower fineness variation range. Nevertheless, in the Chaoshan deposit, gold migrated in the form of Au(HS)₂⁻, its fineness was related to temperature, $a_{\text{AgCl}_2^-}/a_{\text{Au(HS)}_2^-}$, $a_{\text{H}_2\text{S}}$ and pH, so the gold grains there have lower fineness and wider range of variation.

In the oxidized zones of Baocun and Chaoshan deposits, supergene gold occurs as native gold uniform in composition, and has higher fineness than primary gold, suggesting that in the case of moderate pH and high Eh, gold migrated mainly in the form of gold thiosulfate complex fluids.