

江南古陆边缘渣滓溪锑矿带 成矿作用地球化学研究

何江 马东升 刘英俊

(南京大学地球科学系, 南京)

提 要: 本文通过控矿地层和矿床的地球化学对比研究后指出, 湘西元古界板溪群发育的 Sb、Au 矿化与控矿地层中成矿元素的高离散性、多峰态分布特征相协调。由沃溪 Au-Sb-W 矿化到渣滓溪 Sb 矿化, 其矿化流体的 ΣS 浓度显著降低, 大气降水的比例不断升高。成矿流体的 ΣS 浓度及成矿温度是控制渣滓溪 Sb 矿化及湘西 Sb、Au 矿化分带的主要因素。

主题词: 渣滓溪锑矿带 地球化学 成矿流体

湖南是我国锑矿的主要产区, 锑矿储量约占全国总储量的60%。统计表明^[1], 湖南省境内有工业价值的矿床主要赋存在元古界冷家溪群、板溪群和古生界泥盆纪。其中元古界占湖南锑矿储量的近31%, 泥盆纪占69%。产于江南古陆边缘的渣滓溪锑矿带不仅占有元古界锑矿储量的相当比例, 且位处江南古陆与古陆外侧古生界交界的复杂构造部位。加强该成矿带的研究将有助于江南古陆及其周边成矿演化历史的认识。

本文通过对渣滓溪锑矿带中规模最大、最具代表性的渣滓溪锑矿床成矿作用地球化学的重点解剖研究, 系统阐述了该带矿床形成的地球化学机制, 并通过古陆内部典型矿床的对比研究讨论了元古界 Au、Sb 矿化分带的机制。

1 成矿带的区域地质背景

渣滓溪锑矿带产于江南古陆边缘, 雪峰山元古界造山带的西段。为江南古岛弧与华南板块的交接部位^[2]。NE 向和 NNE 向构造是成矿带中最明显的两组构造, 并为区域上的主要控矿构造。

区内出露的主要地层为元古界板溪群、震旦系和古生界寒武系。元古界板溪群马底驿组主要为紫红色板岩、绿色板岩等浅变质岩系, 本区出露厚度大于1300 m, 与上覆五强溪组为整合接触。五强溪组于本区分为上、下两个岩性段: 下段为灰绿色厚层状变质长石石英砂岩及浅变质砾岩、砂砾岩; 上段为灰色、灰绿色变余凝灰岩、变余层凝灰岩夹变质砂岩、板岩。上段为锑矿

•国家自然科学基金(49173171)、高等院校博士点基金资助项目

何江, 男, 38岁, 博士, 从事低温(矿床)地球化学、石油地球化学研究。邮政编码: 210093

1994-6-24收稿, 1994-12-26修改回, 徐川、刘浩龙编辑

带的主要赋存层位,代表性的近矿围岩为凝灰质粉砂岩,变余层凝灰岩等。五强溪组于本区出露厚度约为2400 m。震旦系、寒武系不整合于五强溪组之上。前者为一套冰碛砾岩、含砾杂砂岩、砂岩及层状硅质岩沉积;寒武系下统为黑色页岩系,中、上统为碳酸盐岩。

渣滓溪锑矿带南西起自溆浦,北东至安化,长约50 km,宽约10 km(图1)。矿带内有近30个钨锡金矿床(点),其中90 %以上为单 Sb 型矿床,渣滓溪锑矿是整个矿带中最具有代表性的矿床。

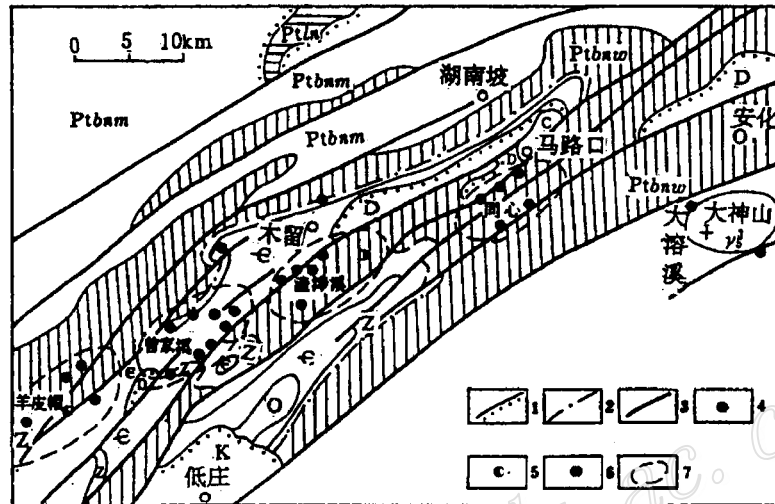


图1 渣滓溪锑矿带矿床分布图

K—白垩系;C—石炭系;D—泥盆系;O—奥陶系;E—寒武系;Z—震旦系;Ptbw—板溪群五强溪组;Ptbm—板溪群马底驿组;Ptlm—冷家溪群; γ_3^1 —花岗岩;1—不整合;2—假整合;3—断裂;4—锑矿;5—锑金矿;6—钨矿;7—矿床及外围

Fig. 1. Distribution of ore deposits in the Zhazixi antimony ore belt.

K—Cretaceous; C—Carboniferous; D—Devonian; O—Ordovician; E—Cambrian; Z—Sinian; Ptbw—Wuqiangxi Formation of Banxi Group; Ptbm—Madiyi Formation of Banxi Group; Ptlm—Lengjiayi Group; γ_3^1 —Granite; 1—Unconformity; 2—Pseudoconformity; 3—Fault; 4—Antimony orebody; 5—Antimony-gold orebody; 6—Tungsten orebody; 7—Ore deposit and outskirts.

2 矿床地质特征

渣滓溪锑矿床位于马家溪和岳溪两条近平行的斜冲断裂带所夹持的中间地段(图2)。矿体呈脉状产出,以近似等间距的带状分布(图3)。矿脉走向 $NW290^\circ \sim 330^\circ$, 矿体倾向延伸大于走向延长,并 I、II 组矿脉于深部交汇形成直径约200 m,延深大于600 m 的富矿柱(图4)。

矿石矿物组合简单,为石英-辉锑矿,并见有少量的白钨矿和黄铁矿。

依矿物共生组合、生成顺序、形成时期的围岩蚀变,从早到晚可划分为石英—白钨矿阶段、石英-辉锑矿阶段及石英-碳酸盐阶段。

矿床主要围岩蚀变为硅化、退色化和碳酸盐化。以退色化和硅化与矿化作用的关系最为密切,碳酸盐化的出现则预示矿化的明显减弱以致消失。

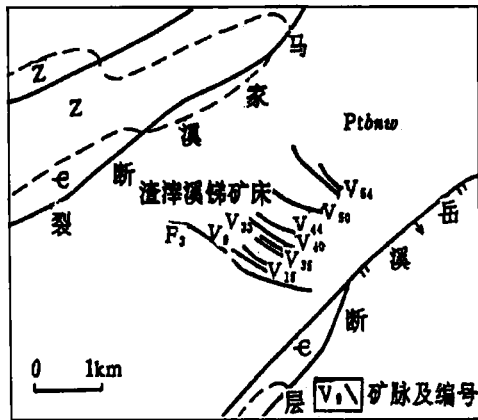


图2 渣滓溪锑矿床区域地质略图

Fig. 2. Regional geological sketch map of the Zhazixi antimony deposit.

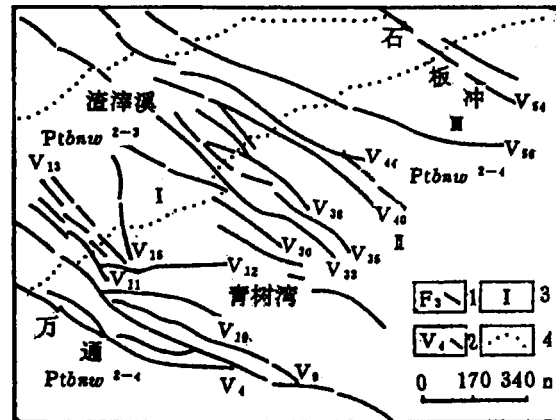


图3 渣滓溪锑矿床地质图

1—断层; 2—主要矿脉及编号; 3—脉组编号;
4—地层界线

Fig. 3. Diagrammatic geological map of the Zhazixi antimony deposit.

1—Fault; 2—Main ore vein and serial number; 3—Serial number of vein group; 4—Geological boundary.

3 主要控矿地层成矿元素的地球化学

3.1 区域控矿地层成矿元素的含量及其分布特征

渣滓溪锑矿外围安化黄沙溪区域剖面元古界板溪群马底驿组 Au、Sb、W 的平均含量分别为 9.57×10^{-9} 、 1.06×10^{-6} 和 3.08×10^{-6} (表1)。与上部陆壳均值^[5]相比, Au、Sb、W 依次富集5.3、5.3和1.5倍。Au、Sb 于本区马底驿组明显富集, W 微弱富集。

本区五强溪组上段 Au、Sb、W 的平均含量分别为 2.79×10^{-9} 、 1.39×10^{-6} 和 3.35×10^{-6} ; 下段依次为 10.02×10^{-9} 、 0.93×10^{-6} 和 2.91×10^{-6} 。与上部陆壳均值相比, 五强溪组的 Au、Sb、W 分别富集1.6~5.6倍, 4.7~7.0倍和1.5~1.7倍。仍表现 Au、Sb 的明显富集。

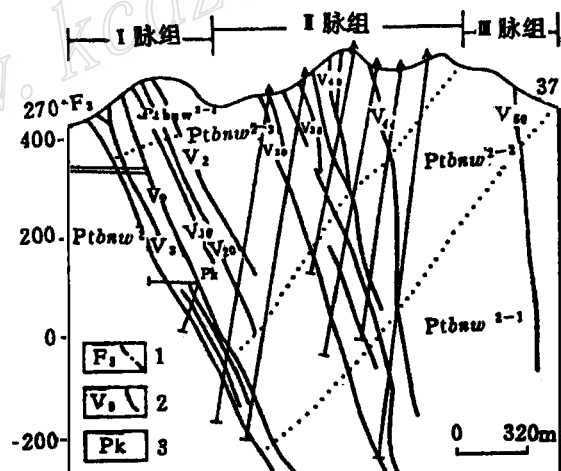


图4 渣滓溪锑矿床地质剖面图

1—断层及编号; 2—锑矿脉及编号; 3—地质界线

Fig. 4. Diagrammatic geological section of the Zhazixi antimony deposit.

1—Fault and serial number; 2—Antimony ore vein and serial number; 3—Geological boundary.

本区五强溪组上、下段 Au 含量有较大差异,对五强溪组不同岩石中 Au(10^{-9})含量统计:石英砂岩及长石石英砂岩(13件样)为9.71,凝灰质粉砂岩(板岩)(12件样)为3.69,泥质粉砂岩(5件样)为2.40。从统计表明,五强溪组砂岩具有最高的 Au 含量(9.71×10^{-9}),且上段与下段参于统计的砂岩比例(分别为16%和83%)相差悬殊。考虑到上段以凝灰岩类为主,下段以石英砂岩及杂砂岩为主的地质事实,上、下段 Au 含量的差异可能主要是岩性不同造成的。

表1 湘西主要控矿地层微量元素含量及其富集度

Table 1. Contents and enrichment coefficients of trace elements in major ore-control strata of western Hunan

地区分布		沃溪地区 ^①						渣滓溪地区									上部
层位		马底驿组			五强溪组			马底驿组			五强溪组下段			五强溪组上段			陆壳
样品数		39			16			32			12			18			平均 ^②
元素平均 含量(X) 和富集度 (F) ^④ (Au、Hg 为 10^{-9} 其 余元素为 10^{-6})	元素	X	F	Cv	X	F	Cv	X	F	Cv	X	F	Cv	X	F	Cv	
	Au	2.5	1.4	105.7	4.9	2.7	37.2	9.57	5.3	19.7	10.02	5.6	72.6	2.79	1.6	134.2	1.8
	Sb	1.9	9.5	96.4	1.4	7.0	80.4	1.06	5.3	124.5	0.93	4.7	85.5	1.39	7.0	137.7	0.2
	W	3.4	1.7	45.6	2.5	1.3	51.0	3.08	1.5	10.1	2.91	1.5	5.2	3.35	1.7	26.1	2.0
	As	5.4	3.6	131.0	28.8	19.2	131.0	2.57	1.7	123.6	6.23	4.2	90.9	7.65	5.1	175.6	1.5
	Hg	66	0.8	41.2	54.6	0.7	39.0	60.65	0.8	82.3	89.5	1.0	88.5	41.89	0.5	51.6	80 ^③
	Cu	28	1.1	147.8	13.8	0.6	10.6	15.65	0.6	80.8	12.17	0.5	22.2	13.67	0.5	76.2	25
	Pb	36.6	1.8	81.2	16.8	0.8	82.1	36.7	1.8	44.2	38.91	1.9	55.7	21.33	1.1	32.6	20
	Zn	91.7	1.3	31.4	34.4	0.5	113.9	90.7	1.3	37.3	42.5	0.6	65.4	42.61	0.6	104.8	71
	Sr	68	0.2	44.8	23	0.1	60.7	79.6	0.2	28.7	55.9	0.2	81.0	62.83	0.2	38.0	350
	Co	23	2.3	25.2	8.5	0.9	57.1	20.1	2.0	24.8	14.83	1.5	33.0	11.78	1.2	29.6	10
	Ni	34	1.7	31.1	5.6	0.3	147.1	34.1	1.7	43.1	11.5	0.6	22.9	12.72	0.6	37.7	20

①据牛贺才,南京大学博士论文,1991;②据 Taylor et al.;③为地壳平均值;④富集度为元素平均含量/上部大陆地壳平均值;Cv 为变化系数

对比研究表明(表1),江南古陆近中央地段的沃溪地区与古陆边缘的渣滓溪地区在 Au、Sb 的含量及其分布特征上均存在明显差异。主要表现在:①渣滓溪地区马底驿组和五强溪组下段与沃溪地区相同层位相比较具有较高的 Au 含量(图5a);两区五强溪组 Sb 的含量接近,但沃溪地区马底驿组的 Sb 含量高于渣滓溪地区的相同层位(图5b)。②沃溪地区马底驿组的 Au 以高离散($Cv=105.7\%$)、双峰态(图6f)分布为特征,而渣滓溪地区马底驿组的 Au 则呈相对集中性和稳定性($Cv=19.7\%$),在对数频率直方图中(图6c)呈单峰态分布;两区马底驿组和五强溪组的 Sb 均以高离散、双峰态分布为特征。

与上述含量及分布特征相对照,沃溪地区发育强 Au、Sb 组合矿化,而渣滓溪地区仅发育强 Sb 矿化。各区矿化强度及其类型与控矿地层中成矿元素的含量具有明显的不完全协调性,这说明控矿地层中成矿元素含量的高低不是决定矿化与否的唯一因素。而两区矿化强度及其类型与成矿元素的高离散、双峰态分布特征的完全协调性则说明,成矿元素的高离散、双(多)峰态分布特征有可能成为矿化的有利标志。

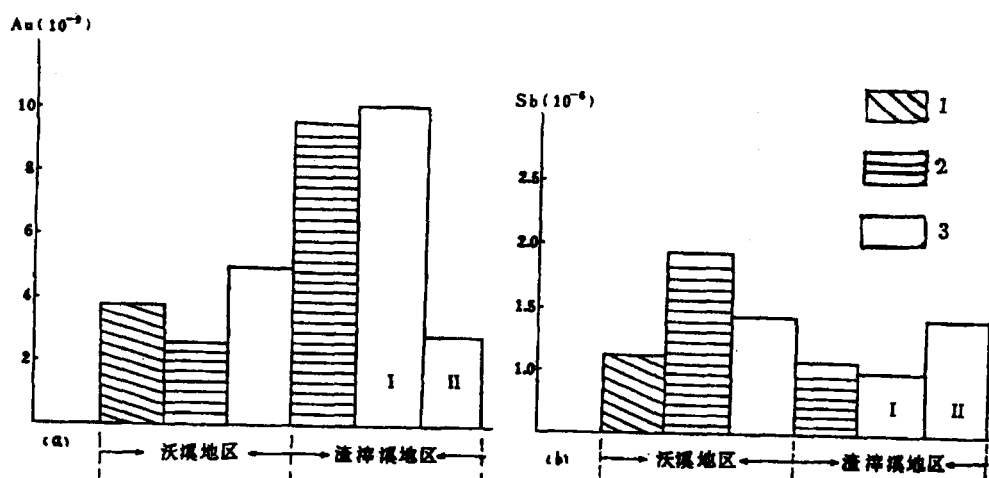


图5 湘西主要控矿地层 Au、Sb 含量变化

1—冷家溪群;2—马底驿组;3—五强溪组;I—下段;II—上段

Fig. 5. Variation in gold and antimony content of the main ore-control strata in western Hunan.

1—Lengjiayi Group;2—Madiyi Formation;3—Wuqiangxi Formation;I—Lower Member;II—Upper Member.

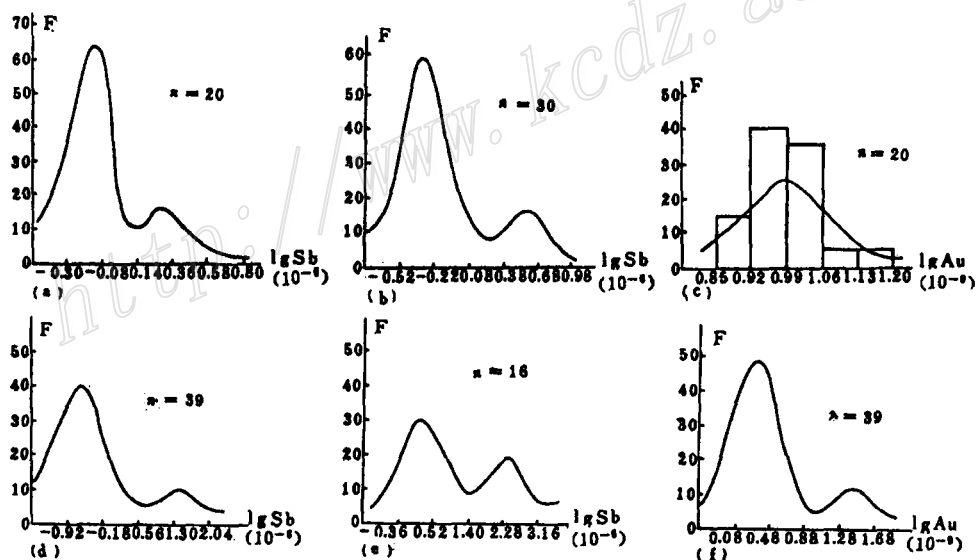


图6 板溪群成矿元素含量对数频率直方图

a—c—渣滓溪地区;a,c—马底驿组;b—五强溪组;d—f—沃溪地区;d,f—马底驿组

e—五强溪组;F—频率百分数

Fig. 6. Histogram showing contents of ore-forming elements in Banxi Group.

a—c—Zhazixi area;a,c—Madiyi Formation;b—Wuqiangxi Formation;d—f—Woxi area;d,f—Madiyi Formation;e—Wuqiangxi Formation;F—Frequency percentage.

3.2 矿区原生晕的特征

渣滓溪锑矿床坑道剖面原生晕的地球化学研究揭示(表2,3),主要成矿及微量元素均表

表2 渣滓溪板溪群五强溪组上段锑矿坑道剖面原生晕微量元素含量

Table 2. Trace element contents of primary halos along geological sections of various levels in the Zhazixi antimony deposit

样品分布	样品数	矿区元素平均含量(Au、Hg 为 10^{-9} , 余为 10^{-6})										
		Au	Sb	W	Hg	As	Cu	Pb	Zn	Co	Ni	Sr
区域地层 ^①	18	2.79	1.39	3.19	41.8	7.64	13.7	21.3	42.6	11.8	12.7	62.8
矿区地表	10	1.28	6.30	4.21	60.0	4.6	16.0	23.7	70.1	10.4	12.9	61.6
325中段	59	2.93	103.8	8.65	184.5	59.56	15.7	31.5	55.9	12.8	15.5	88.4
185中段	26	2.72	607.6	11.07	304.6	51.6	18.4	53.8	68.4	15.4	18.8	79.5
65中段	23	7.82	396.2	10.92	142.5	156.8	22.0	28.9	56.9	18.9	21.3	85.9
中段平均	108	4.23	403.5	10.30	224	83.9	18.7	40.3	61.6	15.6	18.6	83.8

①为安化黄沙溪五强溪组上段区域平均值

现强度不等的正异常。其中Sb的异常强度最高($C_i = 290$, 见表3), 表明Sb在热液作用下具有较强的活动性并与矿区内主要发育Sb矿化相一致。除Sb外, As、Hg、W亦具有较高的异常强度并可作为异常的指示元素, 而Au的异常强度则较低。不同中段Sb、As、W的异常强度(图7)随深度的增加均相应增加, 并以Sb增大的幅度最大, 而Hg的异常强度则随深度的增加而减小, 表现原生晕指示元素一定的垂向分带性。

表3 渣滓溪板溪群五强溪组上段锑矿坑道剖面原生晕微量元素异常衬度值

Table 3. Anomaly contrasts of trace elements in primary halos along geological sections of various levels in the Zhazixi antimony deposit

中段号	样品数	微量元素衬度值 ^① (C_i)										
		Au	Sb	W	Hg	As	Cu	Pb	Zn	Co	Ni	Sr
325中段	59	1.1	24.7	2.7	4.4	7.8	1.2	1.5	1.3	1.1	1.2	1.4
185中段	26	0.97	437.1	3.5	7.3	6.8	1.4	2.5	1.6	1.3	1.5	1.3
65中段	23	2.63	285	3.4	3.4	20.5	1.6	1.4	1.3	1.6	1.7	1.4
中段平均	108	1.51	290	3.2	5.4	10.9	1.4	1.9	1.5	1.3	1.5	1.3

①为各中段异常元素含量的平均值与区域五强溪组上段平均含量之比

上述原生晕异常指示元素及其组合和异常的垂向分带性均可能作为找矿的有用地球化学标志。

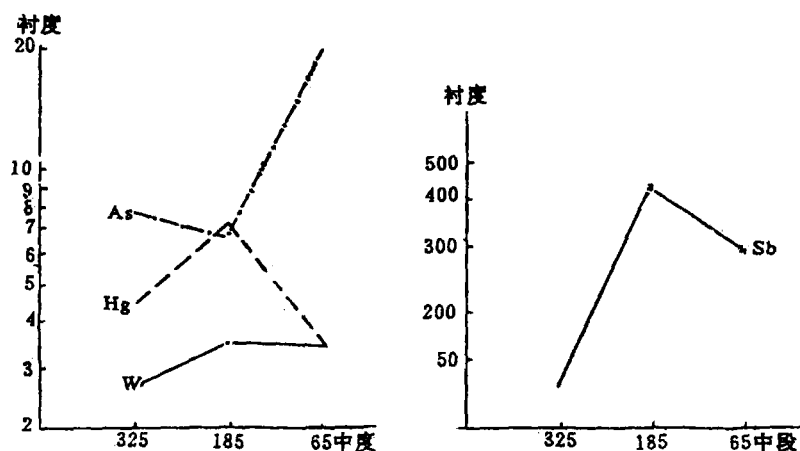


图7 Sb、As、Hg、W 异常强度随深度的变化

Fig. 7. Variation of intensities of Sb, As, Hg, W anomalies with depth.

4 成矿作用地球化学

4.1 成矿的物化条件

矿床流体包裹体的研究表明(表4),渣滓溪 Sb 矿床具有中等盐度(4.7%~7.7%),中等偏高的 pH 值、较低的 Eh 值及中—低温(150~220 °C)的成矿条件。标示成矿流体具有还原—弱还原,中—弱碱性的成矿环境。

4.2 成矿流体的成分特征

成矿流体的气相成分(表4)以 CO₂、CH₄和 H₂为主。成矿主阶段早期不同中段石英中流体包裹体的 CH₄含量随深度增加而降低,CO₂的含量则升高,这可能是 pH 值向深部接近中性和弱酸性的原因之一。

成矿流体的液相成分(表4)具有 Cl⁻>ΣS>F⁻及 Ca²⁺>Na²⁺>Mg²⁺>K⁺的离子浓度序列,显示成矿流体相对富 Cl 贫 S、富 Ca 贫 Na 的特征。随深度的递减,Cl⁻/ΣS 比值微弱增加,而 Na⁺/(Ca²⁺+Mg²⁺)比值则不断降低(图8),表明由深而浅,以 Ca 型离子为主的富 Cl 地下水作用逐渐增强。

4.3 氢氧同位素特征及成矿流体来源

六件石英包裹体水的氢、氧同位素测定表明(表5),δD 为-61‰~-65‰,δ¹⁸O_{H₂O}值为-6‰~-8‰,变化范围均很窄。在 δD-δ¹⁸O_{H₂O}图解上(图9)都落在大气降水线附近,具有明显的大气降水特征,表明成矿流体的水源主要来自大气降水。

为便于对比,将产于元古界板溪群马底驿组的沃溪 Au-Sb(W)矿床氢氧同位素组成投影在同一图解上,其落点分散在变质水和建造水区域,显示成矿流体具有变质水与建造水的混合源特点。对比表明,由马底驿组的沃溪 Au-Sb(W)矿化至五强溪组的渣滓溪 Sb 矿化,成

表4 渣滓溪锑矿带包裹体温度、盐度及成分特征

Table 4. Temperature, salinity and composition features of fluid inclusions in the Zhazixi antimony ore belt

样号	矿化阶段	气相成分 (10 ⁻⁶)			液相成分 (mol/l)							pH	Eh	$\frac{F}{Cl}$	$\frac{Cl}{\Sigma S}$	$\frac{Ca}{Mg}$	$\frac{Na}{Ca+Mg}$	均一盐度 温度 (wt%) (t°C)
		H ₂	CH ₄	CO ₂	F ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺							
ZC13-1	主早	0.16	0.81	16.96	0.06	0.26	0.13		0.21	0.37		8.07	-0.58	0.23	2		0.57	
ZC21-1	主早	0.18	0.75	6.16	0.09	0.42	0.12		0.34	1.95	0.03	9.29	-0.67	0.21	3.5	65	0.17	217 7.7
ZC17-1	主晚	0.23	0.55	34.79	0.77	1.02	0.59	0.14	0.08	6.24	0.07	8.92	-0.64	0.76	1.73	89	0.01	
YD43-1-4	主早	0.16		27.4	0.02	0.10	0.05		0.17	0.10	0.01	7.58	-0.51	0.20	2	10	1.55	
YD43-1	主早	0.17		19.14	0.12	0.17	0.20		0.17	0.30		7.13	-0.47	0.71	0.85		0.57	220 7.45
YD43-1-3	主早	0.16		7.75	0.10	0.23	0.14		0.18	2.27	0.03	8.79	-0.61	0.44	1.64	76	0.08	156 4.7
YD43-2	主早	0.17	0.30	29.85	0.02	0.16	0.04		0.16	0.03		6.73	-0.48	0.13	4	5.3	167	
YD43-4	主晚	0.31	1.12	55.1	0.62	0.87	0.49	0.06	0.03	4.14	0.05	8.61	-0.62	0.71	1.78	83	0.0007	
Y1-4	主早	0.16	0.44	20.59	0.08	0.19	0.29		0.16	0.13	0.03	7.08	-0.50	0.42	0.66	4	1.0	222 4.8

注: 采样位置: ZC13-1、ZC21-1、ZC17-1号样采自渣滓溪锑矿325中段, YD43-1-4、YD43-1、YD43-1-3、YD43-2、YD43-4号样采自渣滓溪锑矿185中段, Y1-4号样采自渣滓溪锑矿65中段; 测试对象: 除 ZC17-1、YD43-4号样测方解石, 其余均测的石英

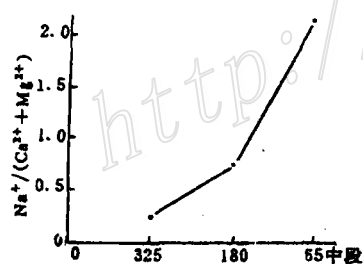


图8 成矿流体 Na⁺/(Ca²⁺+Mg²⁺) 比值随深度的变化

Fig. 8. Variation of Na⁺/(Ca²⁺+Mg²⁺) ratios of ore-forming fluids with depth.

表5 渣滓溪锑矿床氢氧同位素组成

Table 5. Hydrogen and oxygen isotopic composition of the Zhazixi antimony deposit

采样位置	样号	测试对象	样品类型	δD_{H_2O} (SMOW, ‰)	$\delta^{18}O_{H_2O}$ (SMOW, ‰)
325中段	ZC13-1	石英	包裹体水	-61	-7.6
325中段	ZC12-1	石英	包裹体水	-65	-8.0
185中段	YD43-1	石英	包裹体水	-63	-6.4
185中段	YD43-2	石英	包裹体水	-62	-6.0
185中段	YD43-1-3	石英	包裹体水	-65	-6.0
65中段	Y13-1	石英	包裹体水	-65	-6.4

矿流体中大气降水的比例明显增加。这与刘英俊、马东升等做江南型金矿总结时指出的随矿化层位的升高, 大气降水参与成矿作用的特点愈加明显之规律是一致的^(3,4)。

4.4 Sb、Au 矿化分带及其地球化学机制

由产于雪峰山元古界造山带内的沃溪 Au-Sb(W)成矿带, 向西至古陆边缘的渣滓溪 Sb 矿

带,依序发育 Au、Sb(W)-Sb(W)矿化,存在明显的矿化分带^[3,4]。对江南古陆元古界 Sb、Au 矿化分带机制的讨论将有助于渣滓溪 Sb 矿带矿床形成地球化学机制的认识。

图9 渣滓溪锑矿带成矿热液氢氧

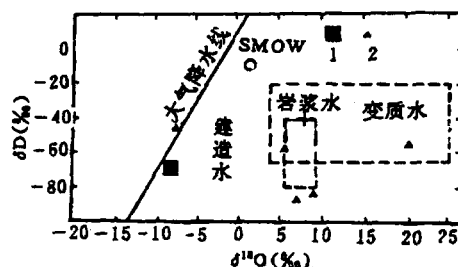
同位素组成

(▲—据文献3)

1—渣滓溪矿床;2—沃溪矿床

Fig. 9. Hydrogen and oxygen isotopic composition of ore-forming hydrothermal solution in the Zhazixi antimony ore belt.

1—Zhazixi deposit; 2—Woxi deposit.



为模拟湘西 Au、Sb 矿床的形成机制,我们针对研究区的实际成矿条件,开展了含 S、Cl 地层水热系统中 Au、Sb、As 的中—低温水-岩淋滤实验。结果表明,温度及矿化剂的种类和浓度对元素的淋滤率均有显著影响。

温度对元素淋滤率的影响(表6)主要表现在如下三方面:①在100~250℃的温度范围内,随温度的升高,Au 的淋滤率不断增大并于250℃达最高淋滤率(47.5%);当温度升高到300℃时,Au 的淋滤率反而降低。这说明,较高温度($t \geq 250 \sim 300^\circ\text{C}$)条件下,含硫热液对 Au 的活化能力将明显降低^[6]。②在100~200℃的温度范围内,随温度的升高,Sb、As 的淋滤率均相应增大并于200℃时达最高淋滤率(分别为77.9%和17.1%);当温度升高至250℃时,Sb、As 的淋滤率均明显降低;当温度升高到300℃时,Sb、As 的淋滤率上升至与200℃时接近。这说明,温度对 Sb、As 的活化能力之影响是复杂的。但总体上,较高温度($t \geq 200 \sim 300^\circ\text{C}$)条件下,含硫热液对 Sb、As 的活化能力将明显减弱,低温($t \leq 200^\circ\text{C}$)条件下将更利于 Sb、As 呈硫配合物的形式活化和转移。③实验温度范围内,成矿元素依 Sb—Au—As 的序列活化能力减弱。

表6 不同温度条件下的实验结果

Table 6. Results of experiments performed at different temperatures

样品名称	实验 编号	温度 (°C)	介质 (mol/l)	反应时间 (h)	pH		液体中 Au 的淋		液体中 Sb 的淋		液体中 As 的淋	
					反应前	反应后	Au 总量 (ng)	滤率 (%)	Sb 总量 (μg)	滤率 (%)	As 总量 (μg)	滤率 (%)
五强溪组 凝灰质粉 砂岩	N19	100	0.025(NH ₄) ₂ S	408	5~6	5~6	2.08	14.86	0.3	12.50	0.60	8.57
	N6	150	0.025(NH ₄) ₂ S	360	5~6	4~5	3.74	26.71	0.3	12.50	0.40	5.71
	N1	200	0.025(NH ₄) ₂ S	240	5~6	4~5	4.58	32.71	1.87	77.92	1.20	17.14
	N5	250	0.025(NH ₄) ₂ S	240	5~6	5~6	6.65	47.50	1.00	41.67	0.60	8.57
	N17	300	0.025(NH ₄) ₂ S	216	5~6	3~4	3.14	22.43	1.8	75.00	1.00	14.29

介质种类及浓度对元素淋滤率的影响(表7)表现在三个方面:①随介质浓度的升高,Au、Sb 的淋滤率均相应增加。Au 的最高淋滤率为32.7%(0.025 mol/l(NH₄)₂S)和18.7%(2 mol/l NaCl),Sb 的最高淋滤率为91.7%(0.01 mol/l(NH₄)₂S)和41.7%(2 mol/l NaCl)。② Au 和 Sb 在含硫水热系统(淋滤率分别在21.0%~32.7%和33.3%~91.7%)中的活动性

明显比在含氯水热体系(分别为9.7%~18.7%)和12.5%~41.7%)中为强。③As的淋滤率对介质种类的反应不明显,但在含硫(0.001 mol/l)、氯(0.5~2 mol/l)混合配体溶液中却具有稳定的较高淋滤率(22.86%)。

表7 不同介质条件下的实验结果

Table 7. Results of experiments performed under the condition of different media

样品名称	实验编号	温度(℃)	介质浓度(mol/l)	反应时间(h)	pH		液体中 Au 的淋		液体中 Sb 的淋		液体中 As 的淋	
					反应前	反应后	Au 总量 (ng)	滤率 (%)	Sb 总量 (μg)	滤率 (%)	As 总量 (μg)	滤率 (%)
五强溪组凝灰质粉砂岩	N12	200	0.0001(NH ₄) ₂ S	240	5~6	4~5	2.94	21.00	0.80	33.33	1.00	14.29
	N13	200	0.001(NH ₄) ₂ S	240	5~6	4~5	3.46	24.71	1.80	75.00	1.60	22.86
	N14	200	0.01(NH ₄) ₂ S	240	6~6.5	5~6	4.26	30.43	2.20	91.67	1.00	14.29
	N1	200	0.025(NH ₄) ₂ S	240	5~6	4~5	4.58	32.71	1.87	77.92	1.20	17.14
	N21	200	0.5 NaCl	240	5~6	4~5	1.36	9.71	0.30	12.50	1.00	14.29
	N22	200	1 NaCl	240	5~6	4~5	1.30	9.29	0.80	33.33	1.00	14.29
	N23	200	2 NaCl	240	5~6	4~5	2.62	18.71	1.00	41.67	0.60	8.57
	N24	200	0.001(NH ₄) ₂ S+0.5NaCl	240	5~6	4~5	2.14	15.29	0.80	33.33	1.60	22.86
	N25	200	0.001(NH ₄) ₂ S+1 NaCl	240	3~4	5~5.5	3.46	24.71	0.90	37.50	1.60	22.86
	N26	200	0.001(NH ₄) ₂ S+2 NaCl	240	3~4	4~5	4.67	33.36	1.00	41.67	1.60	22.86

实验结果表明,元古界板溪群五强溪组控矿地层中 Au、Sb 的活化主要受成矿流体中硫配体及其浓度的控制。依活化序列,低温($t \leq 200$ °C)条件下,将首先造成 Sb 的活化并于 200 °C 时达最大活化量,随温度的升高也将导致 Au 的大量活化且于 250 °C 时达最大活化量,从而使成矿流体中的 Au、Sb 达到最高成矿浓度。

矿床流体包裹体对比研究(表8)表明,沃溪 Au-Sb(W)矿床成矿流体具有 $\Sigma S \gg Cl^-$ 的浓度序列。 ΣS 浓度在 1.49~2.58 mol/l 内,平均 1.86 mol/l; Cl^- 浓度在 0.06~0.67 mol/l 间变化,平均 0.31 mol/l。 ΣS 浓度是 Cl^- 浓度的六倍,成矿流体具有富 S 贫 Cl 的显著特征。

表8 湘西元古界典型 Au、Sb 矿床成矿流体性质对比

Table 8. Comparison of properties of ore-forming fluids between Au, Sb deposits in Proterozoic of western Hunan

样品分布	样品数	测试矿物	矿化阶段	液相成分(mol/l)						均一温度 (°C)	盐度 (wt%)
				F ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺		
渣滓溪 Sb 矿床	7	石英	主 早	0.07	0.23	0.14		0.20	0.74	150~220 (196)	4.7~7.7 (6.2)
	2	方解石	主 晚	0.70	0.95	0.54	0.10	0.06	5.19		
沃溪 Au-Sb-W 矿床 ^①	1	石英	主 早	0.42	0.67	1.49	0.44	2.08	0.27	264	5.7
	1	石英	主 早	0.24	0.19	1.50	0.08	0.46	1.75	200	7.0
	1	石英	主 晚	0.33	0.06	2.58	0.11	0.60	2.44	115	7.5

①据牛贺才,南京大学博士论文,1991;其余数据为本文,据文中表4综合

渣滓溪 Sb 矿床成矿流体具有 $\text{Cl}^- > \Sigma\text{S}$ 的浓度序列。 ΣS 浓度为 $0.05 \sim 0.58 \text{ mol/l}$ (表 4), 平均 0.25 mol/l ; Cl^- 浓度为 $0.10 \sim 1.02 \text{ mol/l}$, 平均 0.41 mol/l 。

对比可知, 沃溪 Au-Sb(W) 矿床与渣滓溪 Sb 矿床成矿流体的 ΣS 浓度存在明显差异, 而 Cl^- 的含量则十分接近。

依据控矿地层成矿元素地球化学, 矿床流体包裹体的系统对比及淋滤实验等综合研究结果, 笔者认为, 成矿流体中 ΣS 浓度及成矿温度是控制湘西 Au、Sb 矿化的主导因素。在此基础上, 提出了湘西 Au、Sb 矿化及其分带的地球化学机制。

(1) 沃溪 Au-Sb(W) 组合矿化: 成矿流体的相对高温、富硫特性是控制沃溪 Au、Sb(W) 组合矿化的主导因素。富硫 ($\bar{x}_{\Sigma\text{S}} = 1.86 \text{ mol/l}$) 利于 Au 呈 $\text{Au}(\text{HS})_2^-$ 、Sb 呈 HSb_2S_4^- 、 $\text{Sb}_2\text{S}_4^{2-}$ 等硫配合物的形式活化和迁移; 相对高温 ($t_{\max} = 264^\circ\text{C}$, 主阶段早期平均 $t = 232^\circ\text{C}$) 则利于 Sb (最高淋滤率为 77.9% , $t = 200^\circ\text{C}$) 和 Au (最高淋滤率为 47.5% , $t = 250^\circ\text{C}$) 同时能达最大活化率。

富含硫的热流体与主要控矿地层板溪群相互作用, 依易活化序列, 首先导致地层中 Sb 的活化, 并于 200°C 时使 Sb 达最大程度活化。尽管 Sb 的活化将消耗一部分硫, 但因成矿流体富硫的特性而使 Au 也能产生大量活化并于 250°C 时使 Au 达最大活化量。从而使 Au、Sb 于成矿流体中均达最高成矿浓度, 最终发育 Au-Sb 组合矿化。

(2) 渣滓溪 Sb 矿化: 成矿流体的相对低温 ($t_{\max} = 222^\circ\text{C}$), 主阶段早期平均 $t = 198^\circ\text{C}$ 、低硫 ($\bar{x}_{\Sigma\text{S}} = 0.25 \text{ mol/l}$, 仅为沃溪的约 $1/10$) 特性是控制渣滓溪 Sb 矿化的主要内在地球化学机制。

含硫的热流体与板溪群相互作用, 低硫则限制了成矿流体的运矿负载能力, 依易活化序列, 使 Sb 先期大量活化的同时, 成矿流体中的硫被大量消耗。低温则仅利于 Sb 达最大程度活化, 不足使 Au 充分活化。因此, 尽管渣滓溪地区元古界板溪群 Au 的丰度颇高, 但终因缺少使其大量活化的成矿流体条件, 最终仅发育 Sb 矿化。

5 几点结论

(1) 湘西地区元古界板溪群中成矿元素的高离散、多峰态分布特征与本区发育的 Sb(Au) 矿化强度及其组合类型相协调。成矿元素的高离散、多峰态分布特征可作为该区找矿的有利地球化学标志。

(2) 成矿流体的温度、硫配体及其浓度是控制湘西 Sb、Au 矿化及其分带的主要内在地球化学机制。相对高温、富硫的热流体控制了沃溪 Au、Sb 组合矿化, 相对低温、贫硫的热流体控制了渣滓溪 Sb 矿化。

参 考 文 献

- 1 杨舜全. 湖南省锑矿成因及找矿方向的探讨. 湖南地质, 1986, (4): 23~27
- 2 郭令智, 施央申, 马瑞士等. 江南元古代板块运动和岛弧构造的形成及演化. 国际前寒武纪地壳演化讨论会论文集, 第一集. 北京: 地质出版社, 1986, 30~37
- 3 马东升, 刘英俊. 江南金成矿带层控金矿的地球化学特征和成因研究. 中国科学 B 辑, 1991, (4): 423~433
- 4 刘英俊, 孙承轅, 马东升. 江南金矿及其成矿地球化学背景. 南京: 南京大学出版社, 1993
- 5 Taylor S R, McLennan S M. The continental crust: its composition and evolution. Blackwell Scientific Publications, 1985, 4~6

- 6 Ahrland S. Thermodynamics of complex formation between hard and soft acceptors and donors. *Struct. Bonding*, 5: 118~149

GEOCHEMISTRY OF MINERALIZATION IN THE ZHAZIXI ANTIMONY ORE BELT ON THE MARGIN OF THE JIANGNAN OLD LAND

He Jiang, Ma Dongshen and Liu Yingjun

(*Department of Earth Sciences, Nanjing University, Nanjing 210093*)

Key words: Zhazixi antimony ore belt, geochemistry, ore-forming fluid

Abstract

Based on a geochemical comparison between ore-control strata and ore deposits, the present paper points out that Sb(Au) mineralizations well-developed in Proterozoic Banxi Group of western Hunan are consistent with high-discretization and multi-kurtosis distribution of ore-forming elements in the ore-control strata. The high-discretization and multi-kurtosis distribution characteristics of ore-forming elements may serve as favorable geochemical criteria for ore-prospecting in this region. From Woxi Au-Sb(W) mineralization within the Jiangnan old land to Zhazixi Sb mineralization on the margin of the old land, ΣS concentration of the mineralizing fluids decreases obviously, and the proportion of meteoric water gets increasingly larger. Sulfur ligand and its concentration in ore-forming fluids as well as temperature of the fluids constitute major geochemical mechanism controlling Sb, Au mineralization and its zoning in western Hunan, whereas abundances of ore-forming elements in the ore-control strata merely play subordinate role. Ore-forming fluids characterized by relatively high temperature ($t_{\max}$ 264 °C, early average temperature of the principal ore-forming stage 232 °C) and rich sulfur ($\bar{x}_{\Sigma S}$ 1.86 mol/l) and ore-forming fluids noted for relatively low temperature ($t_{\max}$ 222 °C, early average temperature of the principal ore-forming stage 198 °C) and low sulfur ($\bar{x}_{\Sigma S}$ 0.25 mol/l) control Woxi Au-Sb mineralization and Zhazixi Sb mineralization respectively.