

文章编号: 1000-4734(2006)03-0257-04

贵州水银洞卡林型金矿床首次发现大量 次显微-显微可见自然金颗粒

苏文超^{1,2}, 张弘弢¹, 夏斌², 张兴春¹, 胡瑞忠¹, 周国富¹, 夏勇¹

(1. 中国科学院 地球化学研究所 矿床地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550002;

2. 中国科学院 广州地球化学研究所 边缘海地质重点实验室, 广东 广州 510640)

摘要:在贵州水银洞卡林型金矿床原生富矿石的一条含砷黄铁矿细脉中发现有 100 余粒次显微-显微自然金颗粒(0.1~6 μm),并具有清晰的显微岩相学结构。提出了该类型金矿次显微-显微可见自然金颗粒的形成过程可能与含 Au 热液-岩石相互作用过程中含 Fe 碳酸盐矿物溶解释放 Fe 的大量硫化物化而导致热液中 Au 的过饱和有关,含 Fe 碳酸盐赋矿围岩是形成高品位大型卡林型金矿床最重要的控制因素之一。

关键词:次显微-显微自然金颗粒;形成机制;卡林型金矿;水银洞;贵州

中图分类号:P578.1;P618.5 **文献标识码:**A

作者简介:苏文超,男,1965 年生,副研究员,博士,主要从事矿床地球化学研究。

金“不可见”或其颗粒极细(纳米级)是卡林型金矿最重要的特点之一^[1-2]。国内外大量研究已经证实卡林型金矿金主要赋存在含砷黄铁矿之中^[1-6],但具体赋存形式仍然不清楚。王奎仁等^[7-8]和 Zhou 等^[9]对我国几个典型卡林型金矿的金赋存状态进行研究时,认为金主要以微细(< 1 μm)自然金颗粒的形式赋存于黄铁矿、毒砂等矿物的内部,少量(7%)次显微可见自然金颗粒(1~2 μm)见于这些矿物的表面,是硫化物内部更微小金颗粒归并聚集之结果;Simon 等^[3-4]、Palenik 等^[5]和 Reich 等^[6]则认为美国几个卡林型金矿床含砷黄铁矿中金有两种的赋存形式:一是化学结合态金(Structural bound),以 Au⁺ 进入含砷黄铁矿的结构,并有一溶解度极限(Au/As = 0.02)。这种状态的金被解释为可能与热液中金的不饱和有关;二是纳米级自然金(Au⁰)颗粒(5~10 nm),其形成过程被解释为 Au 含量超过其在含砷黄铁矿中的溶解度极限,或者是 Au 从亚稳相含金的含砷黄铁矿中出溶。两种金的存在形式肉眼都难以见及,这种金的“不可见”状态制约了对该类型金矿成矿作用过程的认识。然而,在局部的成矿微

环境下(如含铁碳酸盐矿物溶解释放 Fe 及其硫化物化等),可以使成矿热液中的 Au 过饱和而导致显微可见自然金的聚集。我们在贵州水银洞卡林型金矿床原生富矿石的一条含砷黄铁矿细脉(27 mm×0.5 mm)中发现了 100 余粒次显微-显微自然金颗粒(0.1~6 μm),提出了该类型金矿次显微-显微可见自然金形成的一种可能机制,对认识该类型金矿的成矿作用过程具有重要理论意义。

贵州水银洞金矿床位于灰家堡背斜 Au-Hg-Tl 矿田的东段,是该区发现较晚,品位较富(6~18 g/t)的大型、隐伏卡林型金矿床^[10-11]。矿体位于地表以下 200 m,呈似层状、层状赋存于二叠系龙潭组地层所夹的生物碎屑灰岩中。原生矿石具有去碳酸盐岩化(Decarbonation)、硅化、硫化物化(Sulfidation)等典型卡林型金矿的热液蚀变特征。矿石中的主要含金矿物为含砷黄铁矿和毒砂。前人对该矿床金的赋存状态研究显示^[12-13],黄铁矿含 Au 500×10⁻⁶~6000×10⁻⁶,As 0.33%~7.26%;毒砂含 Au 800×10⁻⁶,推测 Au 主要以“不可见”状态赋存在含砷黄铁矿或黄铁矿含砷环带之中,但此前没有自然金颗粒发现的报道。

本次研究采用电子探针(EMPA)背散射电子图像(BSE)、能谱(EDS)以及波谱(WDS)分析技术,对贵州水银洞卡林型金矿床原生富矿石(48×10⁻⁶)中一条含砷黄铁矿细脉(27 mm×0.5 mm)的显微岩相学结构,自然 Au 颗粒分布以及含砷黄

收稿日期:2006-06-11

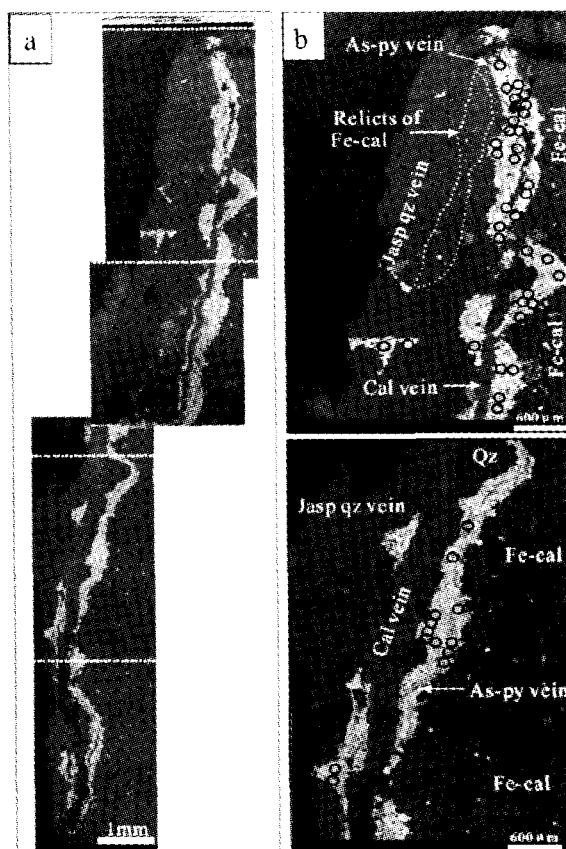
基金项目:贵州省科学技术基金(2100);中国科学院知识创新工程项目(KZCX3-SW-125);国家重点基础研究发展规划项目(2001CB409805)

铁矿中的 Au 含量等进行了详细研究。所用仪器为日本岛津 EPMA-1600 型电子探针仪,EDAX 公司的 Genesis 能谱仪和波谱仪用于测定黄铁矿中的 As、S、Fe 以及 Au 等元素的含量和自然金颗粒的鉴定。测试条件①EDS:加速电压为25 kV,束流为4 nA;②WDS:25 kV,10 nA 测定 Fe、S、As;25 kV,40 nA测定 Au,束斑大小为1 μm 。

研究的原生矿石样品采自IIIb 富矿体,含金约 48×10^{-6} 。镜下观察表明,主要矿物为含铁方解石和白云石,具有弱的硅化。细粒(0.1~30 μm)含砷黄铁矿和毒砂浸染状分布于含铁方解石和白云石的粒间或包裹在这些矿物之中,局部聚集于碧玉质石英(Jasperoid quartz)颗粒之间。样品中见有一条27 mm \times 1.5 mm 的石英-黄铁矿细脉。电子探针 BSE 图像(图 1a)显示了这条石英-黄铁矿细脉的显微结构特征,图 1b 示石英-黄铁矿细脉的放大部分。可以看出,石英细脉呈弯曲状,颗粒极细,普遍含有类似于赋矿围岩(生物碎屑灰岩)中的含铁方解石、白云石或磷灰石等矿物残留体,局部可见含砷黄铁矿聚集于石英颗粒之间。这种显微结构特征类似于碧玉质石英,被解释为热液交代碳酸盐(去碳酸盐化)的结果^[14]。在石英细脉与赋矿围岩之间,发育一条黄铁矿细脉(27 mm \times 0.3 mm),呈弯曲状沿石英细脉的边界分布,并被两条晚期的方解石细脉所切穿(图 1b)。

电子探针的 BSE 图像和 EDS、WDS 分析显示,这条黄铁矿细脉由至少两个世代的极细(0.1~30 μm)的含砷黄铁矿组成,含 Au 900×10^{-6} ~ 2200×10^{-6} (图 2a 至 c)。早世代的含砷黄铁矿(As-py I),呈自形-半自形,粒度较粗(5~30 μm),含 As 3.16~9.90%,平均6.18%;晚世代的含砷黄铁矿(As-py II),多呈他形,粒度极细(0.1~3 μm),含 As 5.71~12.13%,平均9.48%,并溶蚀交代早世代的含砷黄铁矿(图 2a)。

研究发现的 100 余粒次显微-显微自然金颗粒(0.1~6 μm)有两种赋存状态:①粗粒自然金颗粒(1~6 μm)主要见于石英-黄铁矿细脉晚世代细粒含砷黄铁矿颗粒表面或边缘(图 2a 至 c),偶见于含铁碳酸盐矿物的溶蚀空洞中(图 2d);②细粒自然金颗粒(0.1~0.2 μm)偶见于早世代含砷黄铁矿(图 2d)或含砷与不含砷黄铁矿的接触边界(图 2e)。该世代含砷黄铁矿含有 Au 1400×10^{-6} ,呈浸染状或集合体分布于含铁碳酸盐矿物的溶蚀空洞之中或碧玉质石英颗粒的边界。

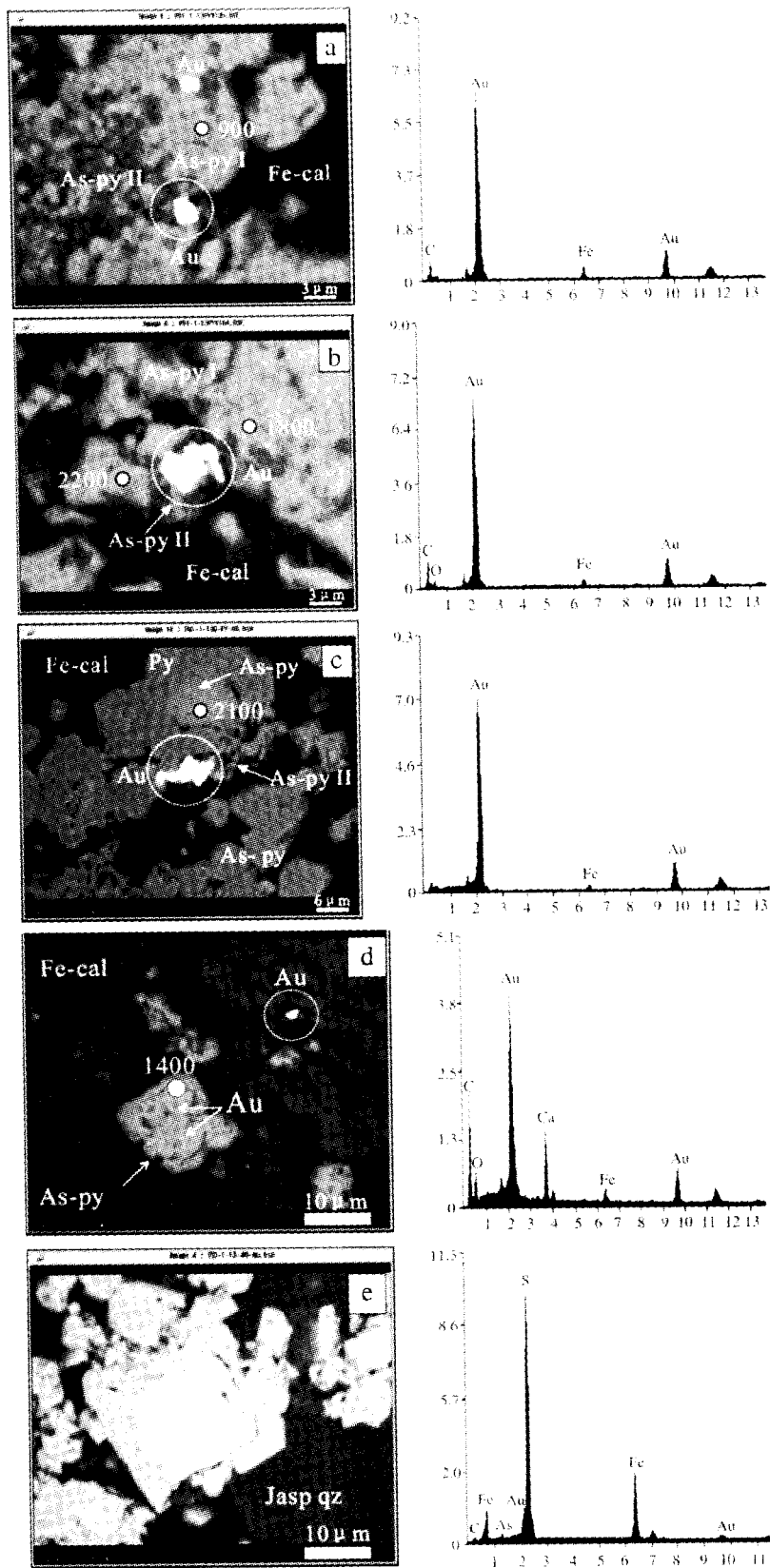


Jasp qz vein. 碧玉质石英脉 As-py vein. 含砷黄铁矿脉
Cal vein. 方解石脉 Fe-cal. 含铁方解石
空心圆圈示自然金颗粒的位置

a. 石英-黄铁矿细脉的电子探针背散射电子图像(BSE)
b. 照片 A 中石英-黄铁矿细脉的放大部分(BSE)

图 1 水银洞卡林型金矿石英-黄铁矿细脉显微结构与自然金颗粒的分布

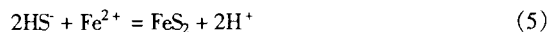
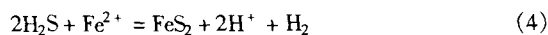
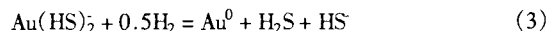
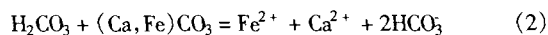
这些自然金颗粒的两种赋存状态表明,它们可能是不同成矿期或成矿阶段的产物。少量分布在早世代含砷黄铁矿含砷环带或其溶蚀空洞边缘的细粒自然金颗粒,被解释为可能是早世代含砷环带,含砷环带中的 Au 再溶解过饱和沉淀的产物;而大量聚集在石英-黄铁矿细脉中晚世代含砷黄铁矿表面或其边缘的粗粒自然金颗粒,显然形成于晚世代含砷黄铁矿之后,被解释为热液中的 Au 完全过饱和之结果。实验研究表明^[15],在中性至弱酸性、富硫的热液系统中,Au(HS)⁻²是 Au 的主要迁移形式。流体包裹体显微测温学和单个包裹体成分的 LA-ICP-MS 研究显示,含 Au 热液中含有 2%~4% CO₂,不含 Fe 或 Fe 含量极低(苏文超,待发表),表明成矿流体具有弱酸性^[2]且不含 Fe。硫化物(含砷黄铁矿)化中的 Fe 很可能来源于地层本身,尤其是含铁碳酸盐矿物溶解而释放



Fe-cal. 含铁方解石 As-py I. 早世代含砷黄铁矿 As-py II. 晚世代含砷黄铁矿 Au. 自然金颗粒
 实心圆圈和数值分别示 WDS 分析的位置和金含量 ($\times 10^6$)

图 2 a 至 c: 石英 - 黄铁矿细脉含砷黄铁矿中自然金颗粒的 BSE 图像及其能谱;
 d 和 e: 分别示含铁碳酸盐矿物和强硅化灰岩中含砷黄铁矿的 BSE 图像与自然金颗粒的能谱

的 $\text{Fe}^{[2]}$ 。硫化物(含砷黄铁矿)化可以使热液中的 Au 过饱和而导致自然金的聚集,其形成过程的化学反应式如下:



根据上述化学反应和石英-黄铁矿细脉的显微结构特征,水银洞卡林型金矿床次显微-显微可见自然金的形成过程可解释为:①含 Au 热液本身的弱酸性使赋矿围岩中的含 Fe 碳酸盐矿物溶解而释放 Fe 和 Ca 进入热液体系[反应(1)、(2)],即去碳酸盐化;②热液中 $\text{Au}(\text{HS})_2$ 在相对还原的条件下分解,使 H_2S 和 HS^- 进入热液体系[反

应(3)],两者与含铁碳酸盐矿物溶解而释放的 Fe^{2+} 结合形成黄铁矿(硫化物化),并产生 H^+ (酸性)[反应(4)、(5)]。硫化物化过程产生的酸性环境,可以进一步促使围岩中的含 Fe 碳酸盐矿物溶解,并释放大量的 Fe^{2+} 进入热液体系,硫化物化最终导致热液中 Au 的过饱和沉淀形成自然金颗粒,并聚集在含砷黄铁矿颗粒表面或其边缘(图 2a 至 c);③含铁碳酸盐矿物溶解而释放的 Ca[反应(6)]则形成晚期方解石脉,伴随或切穿含金黄铁矿细脉(图 1a 和 b)。因此,含 Fe 碳酸盐赋矿围岩是形成高品位、大型卡林型金矿床最重要的控制因素之一,与去碳酸盐化有关的碳酸盐脉可能是寻找深部隐伏卡林型金矿体的重要指示标志之一。

致谢:衷心感谢贵州紫金矿业有限公司刘建中、刘川勤高级工程师的野外指导和中国科学院广州地球化学研究所李朝阳、梁华英等研究员的讨论。

参 考 文 献:

- [1] Arehart G B. Characteristics and origin of sediment-hosted gold deposits: a review [J]. *Ore Geology Review*, 1996, 11: 383-403.
- [2] Hofstra A H, Cline J S. Characteristics and models for Carlin-type gold deposits [J]. *Reviews in Economic Geology*, 2000, 13: 163-220.
- [3] Simon G, Kesler S, Chryssoulis S. Geochemistry and textures of gold-bearing arsenian pyrite, Twin Creeks, Nevada: Implications for deposition of gold in Carlin-type deposits[J]. *Economic Geology*, 1999, 94: 405-422.
- [4] Simon G, Huang H, Penner-Hahn J E, Kesler S E, Kao I S. Oxidation state of gold and arsenic in gold-bearing arsenian pyrite [J]. *American Mineralogist*, 1999, 84: 1071-1079.
- [5] Palenik C S, Utsunomiya S, Reich M, et al. "Invisible" gold revealed: Direct imaging of gold nanoparticles in a Carlin-type gold deposit [J]. *American Mineralogist*, 2004, 89: 1359-1366.
- [6] Reich M, Kesler S, Utsunomiya S, Palenik C S, Chryssoulis S L, Ewing R C. Solubility of gold in arsenic pyrite [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, 69(11): 2781-2796.
- [7] 王奎仁,周有勤,李凡庆,等.广西金牙金矿微细粒金赋存状态的质子探针和扫描电镜研究 [J]. *科学通报*, 1992, 9: 832-835.
- [8] 王奎仁,周有勤,李凡庆,等.金牙微细粒金矿首次发现含铂汞金矿、汞金矿和铂金矿 [J]. *科学通报*, 1992, 19: 1788-1790.
- [9] Zhou Youqin, Wang Kuiren, Gold in the Jinya Carlin-type Deposit: Characterization and Implications [J]. *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*, 2003, 2(2): 838-100.
- [10] 刘建中,刘川勤.贵州水银洞金矿床成因探讨及成矿模式 [J]. *贵州地质*, 2005, 22(1): 9-13.
- [11] 沈文杰,张竹如,周永章,等.贵州贞丰水银洞金矿含矿岩系元素地球化学特征 [J]. *地球化学*, 2005, 34(1): 88-95.
- [12] 刘建中.贵州水银洞金矿床矿石特征及金的赋存状态 [J]. *贵州地质*, 2003, 20(1): 30-34.
- [13] 付绍洪,顾雪祥,王乾,等.黔西南水银洞金矿床载金黄铁矿标型特征 [J]. *矿物学报*, 2004, 24(1): 77-80.
- [14] Lovering T G. Jasperoid in the United States-Its characteristics, origins, and economic significance [J]. *USGS Prof Pap*, 1972, 710: 164.
- [15] Seward T M. Thio complexes of gold and the transport of gold in hydrothermal ore solutions [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1973, 37: 370-399.