

黔西南晴隆锑矿床伴生金的赋存状态及其地质意义

杜丽娟^{1,2}, 杨瑞东^{1,2*}, 陈 军³, 高军波^{1,2},
郑禄林^{1,2}, 张 建^{1,2}

(1. 贵州大学 资源与环境工程学院, 贵州 贵阳 550025; 2. 贵州大学 喀斯特地质资源与环境教育部重点实验室, 贵州 贵阳 550025; 3. 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)

摘 要: 晴隆锑矿床是右江盆地的大型锑矿床之一, 近些年的找矿勘探成果显示, 晴隆锑矿床普遍发育有金矿化, 呈 Sb、Au 共生的特征, 但是, 有关晴隆大厂锑矿中伴生 Au 矿化的相关科学研究尚未开展。本文通过系统的扫描电子显微镜(SEM)、电子探针(EPMA)分析和纳米二次离子质谱(Nano-SIMS)微量元素扫描分析, 确定了晴隆锑矿床伴生 Au 的矿化类型及 Au 的赋存状态。结果显示, 晴隆锑矿床发育辉锑矿、黄铁矿、黄铜矿和黝铜矿等硫化物, 其中环带状含砷黄铁矿是主要的载金矿物, Au 主要以化学结合态(Au¹⁺)的方式赋存于富砷黄铁矿环带中, 其矿化类型为典型的卡林型金矿化。黄铁矿核部为沉积-成岩阶段黄铁矿(Py- I), 呈贫 Au、As, 富 S 和 Ti 特征, 环带为热液黄铁矿(Py- II), 呈富 Au、As、Cu 和 Se, 贫 S 特征。元素 Nano-SIMS 扫描(mapping)显示, 热液环带中 Au、Se、Cu 和 As 具有明显的纳米级元素分带, 显示出流体间歇式、脉冲式活动的特征。通过对晴隆锑矿床和邻区典型金矿床(水银洞金矿床)的成矿对比, 金矿床和锑矿床具有相近的成矿时代、围岩蚀变和硫源, 但成矿流体性质和演化过程明显不同, 初步认为 Au、Sb 的这种成矿共性导致了 Au-Sb-(As-Hg-Tl)在低温成矿区内普遍矿化, 而流体性质的不同致使元素发生空间上的分异。

关键词: Au 的赋存状态; 环带状黄铁矿; 辉锑矿; 锑金矿床; 晴隆

中图分类号: P595 文献标识码: A 文章编号: 0379-1726(2020)07-0368-17

DOI: 10.19700/j.0379-1726.2020.04.002

Occurrence of associated gold in the Qinglong antimony deposit, SW Guizhou, China, and its significances

DU Li-juan^{1,2}, YANG Rui-dong^{1,2*}, CHEN Jun³, GAO Jun-bo^{1,2}, ZHENG Lu-lin^{1,2}, ZHANG Jian^{1,2}

1. College of Resources and Environmental Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, China;

2. Key Laboratory of Karst Georesources and Environment, Ministry of Education, Guizhou University, Guiyang 550025, China;

3. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China

Abstract: The Qinglong Sb deposit is a large-scale Sb deposit, situated within a low-temperature metallogenic belt in the Youjiang basin. In recent years, geological exploration and mining at Qinglong have revealed extensive Au mineralization, hosted by the Dachang layer. However, no detailed study has been carried out on the occurrence of gold in this newly discovered deposit at Qinglong. Therefore, this study used scanning electron microscopy (SEM), electron probe microanalysis (EPMA), and trace-element mapping of Nano-SIMS analysis to reveal the occurrence and mineralization style of associated gold in the Qinglong deposit. SEM indicates that the main sulfides include stibnite and pyrite, together with minor chalcopyrite and Fe-Sb tetrahedrite, and that zoned pyrites are the main Au-bearing minerals. The cores of zoned pyrite grains are enriched in S and Ti, but depleted of Au and As. In contrast, the rims of most zoned pyrites contain elevated Au and As contents, while S has been lost from the rims. Comparing the mineral chemistry of sulfides from different mineralization stages reveals that the As content in sulfides increases from the early-ore stage to the late-ore stage. EPMA data indicates that Au presents as Au¹⁺ in

收稿日期(Received): 2019-06-05; 改回日期(Revised): 2019-09-25; 接受日期(Accepted): 2019-12-03

基金项目: 国家自然科学基金(41802107, 41902085, 41962008, U1812402); 贵州省人才基地项目(RCJD2018-21)

作者简介: 杜丽娟(1989-), 女, 博士、讲师, 从事热液矿床成因研究。E-mail: dulijuan891107@163.com

* 通讯作者(Corresponding author): YANG Rui-dong, E-mail: rdyang@gzu.edu.cn; Tel: +86-851-83620551

the As-rich zones of pre-existing pyrite grains, which is consistent with the occurrence of Au in the Carlin-type deposit, SW Guizhou. Furthermore, comparison with a representative Carlin-type Au deposit (e.g., Shuiyindong deposit) in the Youjiang basin revealed that the differences in ore-forming fluid, between Au deposits and the Sb deposit, is probably responsible for the paragenesis and separation between the Au and Sb mineralization process.

Key words: occurrence of gold; zoned pyrite; stibnite; Sb-Au deposit; Qinglong

0 引 言

大面积低温成矿作用是近些年地球科学领域关注的热点科学问题之一, 右江盆地低温成矿域以金、锑矿床密集产出为特征, 被认为是研究低温成矿过程的理想场所^[1-2]。有关右江盆地低温成矿作用的研究主要集中在对卡林型金矿的成矿时代^[3-5]、成矿流体演化^[3,6-9]、成矿物质来源^[10-15]和盆地演化与金、锑成矿之间的制约关系^[16-18]等方面。虽然在大面积低温成矿理论方面已获得众多共识, 但低温矿床的成矿年代、构造演化与低温成矿的关系、元素共生分异机制和低温成矿物质基础等仍然是亟待解决的关键科学问题^[19]。

晴隆锑矿床是右江盆地低温成矿带内大型的锑矿床之一, 相对于邻区的卡林型金矿床而言, 晴隆锑矿床研究程度较低。近些年开展的“贵州省晴隆县晴隆锑矿接替资源勘查”(全国危机矿山找矿项目)和“贵州省晴隆锑矿整装勘查”项目找矿成果显示, 在晴隆锑矿区及外围区域查明接替总锑金属资源量约 7 万 t, 显示出巨大的找矿潜力^[20]; 此外, 在进行共伴生资源调查时, 发现晴隆锑矿床的赋矿层——“大厂层”普遍存在金矿化显示(品位介于 0.1~9.9 g/t), 晴隆锑矿床呈锑、金共生特征。年代学研究显示, 晴隆锑矿床的成矿时代与黔西南水银洞金矿床基本一致(晴隆萤石 Sm-Nd 年龄为 148~142 Ma^[21]; 水银洞方解石 Sm-Nd 年龄为 136~134 Ma^[3]), 暗示两者之间具有相同的成矿动力背景, 金、锑成矿可能属于同一成矿谱系^[22]。因此, 晴隆锑矿床呈锑、金共生的这一特征, 为系统研究锑、金成矿过程提供了良好条件。我们在前期的研究工作^[23]中对晴隆锑矿床金矿化与锑矿化之间的空间位置关系进行了初步研究, 结果表明, 金矿化主要发生在成矿晚阶段。但是, 对于晴隆锑矿床伴生 Au 的赋存状态, Au 在矿物中分布规律以及不同硫化物之间的成因联系等研究相对匮乏, 这在很大程度上制约了对锑、金成矿作用的全面认识。因此, 本文在系统岩相学研究的基础

上, 通过扫描电子显微镜(SEM)和电子探针(EPMA)对晴隆锑矿床中的硫化物进行矿物学和矿物化学分析, 以查明晴隆锑矿床伴生 Au 的赋存状态以及金、锑矿化之间的成因联系。同时进一步探讨右江盆地锑、金共生分异机制, 为系统认识右江盆地锑、金成矿作用过程提供补充。

1 矿床地质概况

贵州晴隆锑矿床位于贵州省黔西南州晴隆县大厂镇, 始建于 1952 年, 已累计探明锑金属量达 30 万 t, 目前主要由大厂、水井湾、滴水岩、固路、后坡、西舍、三望坪、黑山菁等八个矿段组成(图 1), 与黔西南地区卡林型金矿床共同构成了西南大面积低温成矿域的主要金-锑低温成矿带。

研究区出露地层主要为中二叠统茅口组(P_{2m})、中二叠统大厂层(P_{2d})和中-上二叠统峨眉山玄武岩(P_{2,3em})以及上二叠统龙潭组(P_{3l})(图 1)。贵州省地质矿产勘查开发局 112 队最初在进行地质勘查工作时, 将贵州晴隆大厂锑矿床赋矿层定义为“大厂层”, 之后在进行黔西南地区锑、金矿床研究过程中, 将中二叠统茅口灰岩与上覆峨眉山玄武岩间普遍发育的一套硅质蚀变火山碎屑岩统称之为“大厂层”, 并沿用至今, 故本次研究亦采用该名称。近几年研究证实, 大厂层在黔西南地区普遍发育^[24-27], 与区内层控型卡林型金矿赋矿层属于同一地质体。晴隆锑矿床的锑矿体 95%以上都产于大厂层(图 2), 大厂层在矿区内呈带状分布, 厚度变化较大(0.00~46.97 m), 其厚度变化与锑矿化呈正相关关系, 即大厂层厚度较大的区域锑矿化较好, 反之亦然。结合矿区勘查成果及本次野外地质调查, 大厂层自下而上按其岩性组合可划分为三段: 第一岩性段(P_{2d}¹), 底部为层状、似层状石英岩, 局部地段见褐铁矿、高岭土和铁锰质黏土。上部以角砾状凝灰岩和凝灰质黏土岩为主, 主要蚀变类型为硅化、黏土化; 第二岩性段(P_{2d}²), 整体为角砾状玄武岩、凝灰岩、硅化灰岩, 岩石孔隙度较大, 角砾之间无位移, 其中在大厂 1#井

坑道和滴水岩矿段可见玄武质砾岩分布, 该岩性段是石英-萤石-锑矿矿体的主要含矿层位, 矿体多呈透镜状、囊状、楔状产出, 围岩蚀变主要为硅化、萤石化和高岭土化; 第三岩性段(P_2d^3), 位于块状拉

斑玄武岩底部, 主要岩性为黄铁矿化凝灰岩、富有机质泥岩, 石英-黄铁矿-辉锑矿脉体顺层脉状产出, 围岩蚀变为黄铁矿化、硅化、黏土化, 同时该岩性段也是金矿化的主要层位。

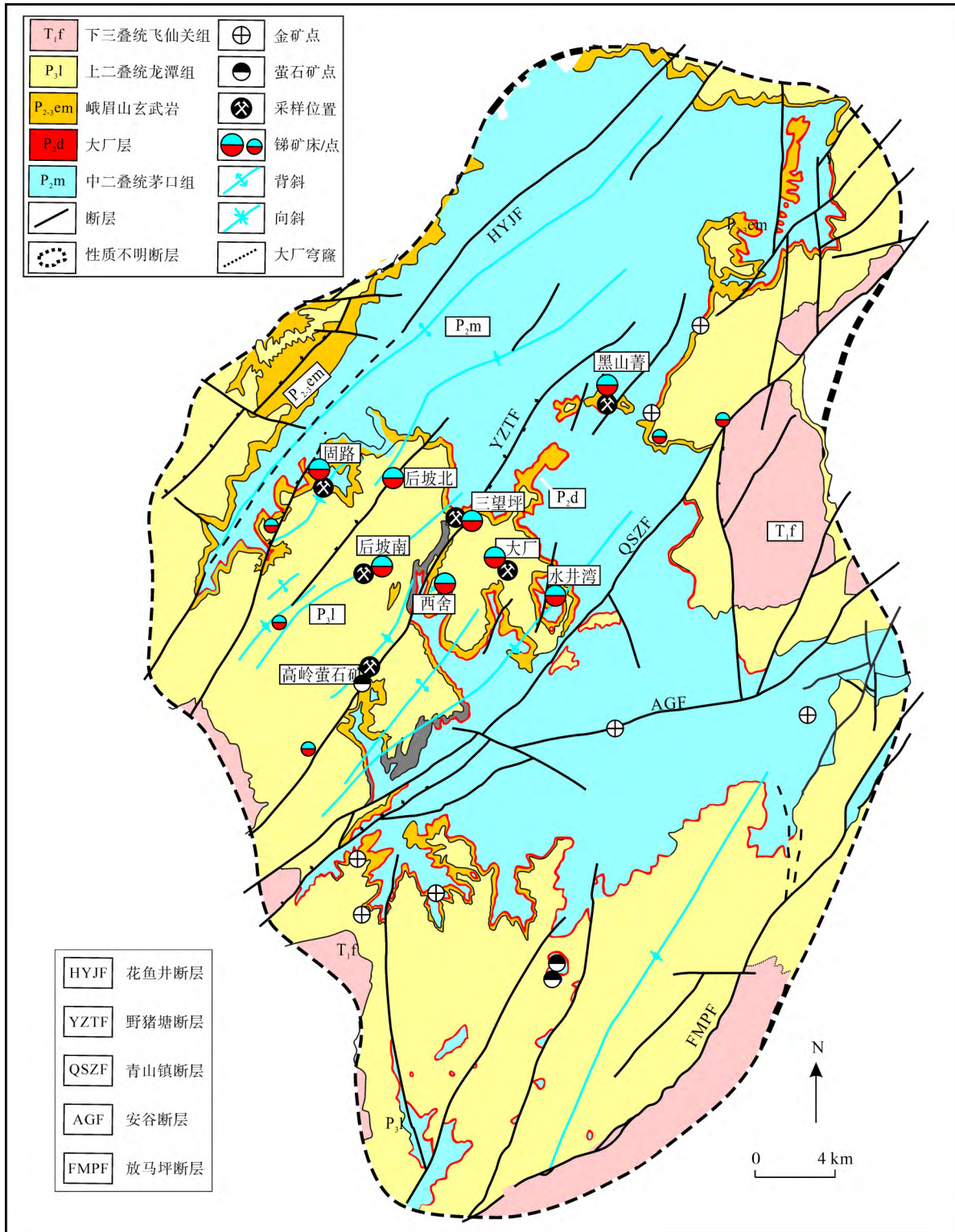


图 1 晴隆锑矿床矿区地质简图(根据文献[20]简化)
 Fig.1 Geologic map of the Qinglong deposit (modified after reference [20])

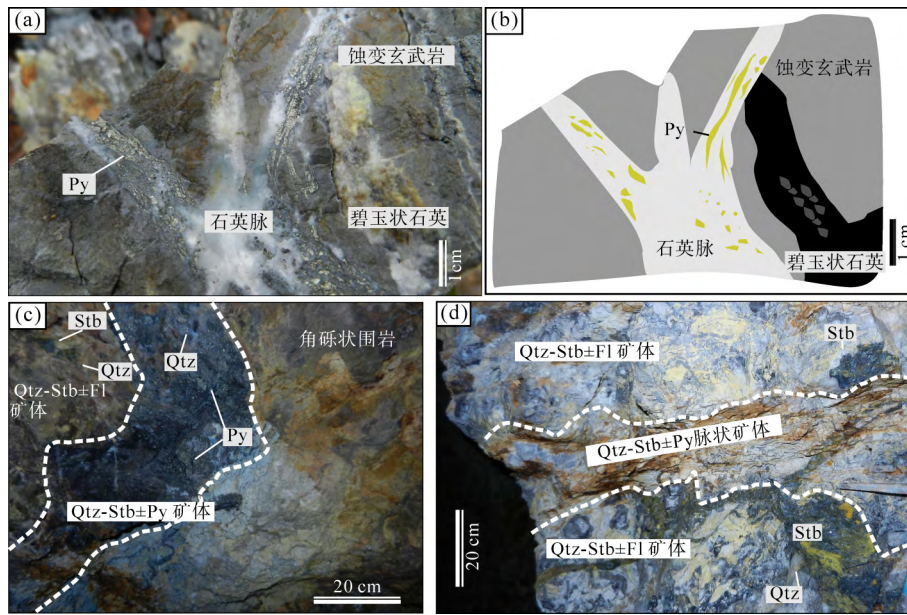


图 2 晴隆锡矿床锡矿体与锡-金矿体穿插关系(据 Chen *et al.*^[23])

Fig.2 Field photo and sketches, showing that the Qtz-Stb ± Fl-type orebodies formed before the Qtz-Stb ± Py-type orebodies (modified from Chen *et al.*^[23])

(a)和(b) 含黄铁矿石英脉切穿蚀变玄武岩和似碧玉状石英; (c) 含 Sb 石英脉切穿 Qtz-Stb±Fl 型矿体; (d) 脉状 Qtz-Stb±Py 型矿体(围岩富有机质呈黑色)切穿 Qtz-Stb±Fl 型矿体和硅化角砾状围岩。Qtz—石英; Py—黄铁矿; Stb—辉锑矿; Fl—萤石

(a) and (b) Pyrite-bearing quartz vein crosscut altered basalt and jasperoid quartz; (c) Sb-bearing quartz vein crosscut the Qtz-Stb ± Fl-type orebodies; (d) vein-like Qtz-Stb ± Py-type orebodies crosscut Qtz-Stb ± Fl-type orebodies. Py – pyrite; Qtz – quartz; Stb – stibnite; Fl – fluorite

矿区内整体构造为碧痕营背斜、后坡背斜和放马坪背斜以及其间的向斜构造共同组成的穹窿构造,即大厂穹窿,控制了大厂矿田内所有锡、金和萤石矿点的分布(图 1)。对于单个矿体而言,主要受层间滑脱带和层间断裂控制。

我们的前期研究工作对晴隆锡矿床地质特征进行了系统研究^[23],总结出晴隆锡矿床主要包含两种矿化类型,分别为锡矿化和锡-金矿化。锡矿化以石英-辉锑矿±萤石矿物组合为特征,最大平均品位 6.89%,最小 1.22%,一般 4%~7%^[28];而锡-金矿化以石英-辉锑矿±黄铁矿矿物组合为特征,Au 品位介于 0.1~9.9g/t。晴隆锡矿床伴生金矿化在早期的勘探工作中就有发现,但由于金品位低,赋存状态不明而未进行资源的综合利用。例如在大厂勘查区栗山及石坎子锡-金-萤石矿化蚀变带中金矿品位 Au: 1.5~2.1g/t;碧康锡-金-萤石矿化蚀变带中金矿品位 Au: 0.6~9.9g/t;晴隆锡矿危机矿山找矿项目中亦发现锡矿围岩中均有含 Au 显示,其中有 5 件样品 Au 平均含量为 2.0 g/t^[20,28]。“贵州省晴隆锡矿整装勘查”项目成果显示,大厂层中金矿体矿石品位较稳定,一般在 0.5~4.18g/t 之间。从宏观地质特征来看,锡-金矿化时间上晚于锡矿化(图 2)。

2 样品采集及分析测试

本次研究样品主要采自晴隆锡矿床大厂矿段、雷钵洞矿段和滴水岩矿段。在系统采集样品之前,首先在矿区进行了仔细踏勘,选取完整剖面进行剖面测量并采样,旨在仔细观察不同矿体之间的空间位置关系。其次,对野外采集样品进行清洗并在室温下晾干;然后对所有样品进行重新描述并照相;最后对 80 件手标本进行切面抛光,主要进行矿物组合、矿物结构和蚀变特征的初步观察。在此基础上进行光薄片的磨制工作。

矿物形貌分析在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完成,使用仪器为 SM-6700F 场发射扫描电子显微镜,由二次电子和背散射电子检测器及能谱仪组成,其分析精度可达 10 nm,可用来观察矿物在纳米尺度的形态特征。电子探针(EPMA)分析分别在西安地质矿产研究所实验测试中心和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完成。西安地质矿产研究所实验测试中心仪器型号为日本电子公司 JXA-8230 (4CH),运行条件为: 25 kV 电压, 10 nA 电子束电流, 10 s 分析时间, 1~10 μm 束斑。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电子探针型号为 Shimadzu-1600, 运行条件为: 25 kV 电压, 10 nA 电子束电流, 10 s 分析时间, 10 μm 束斑。分析元素为 Fe、S、As、Cu、Sb、Hg、Ag 和 Au。

含金黄铁矿元素面分布(Mapping)分析是在中国科学院地质与地球物理研究所纳米离子探针实验室完成的, 仪器型号为 CAMECA NanoSIMS 50L, 测试条件为轰击电压 16 kV, 计数时间 150 s, 分析元素为 ^{32}S 、 ^{75}As 、 ^{34}S 、 ^{63}Cu 、 ^{32}S 、 ^{80}Se 、 ^{197}Au 和 ^{208}Pb 、 ^{32}S 。

3 矿物组成

通过系统的野外地质调查和室内显微薄片镜下鉴定, 发现晴隆锑矿床主要金属矿物有辉锑矿(图

3a)、黄铁矿(图 3b)和含砷黄铁矿(图 3d 和 3g), 次要金属矿物有毒砂、黄铜矿(图 3c)、铁锑黝铜矿(图 3g)、红锑铁矿(图 3h)、褐铁矿和金红石(图 3f 和 3i); 主要脉石矿物有石英(块状碧玉状石英和脉状石英; 图 3a)、萤石(图 3b 和 3h)、高岭石和伊利石等, 次要脉石有方解石、绿泥石和绢云母。根据矿石结构、热液蚀变及矿物组合特征, 将晴隆锑矿床的成矿过程主要划分为 3 个成矿期次: 分别是成岩期、成矿期和成矿后期, 而成矿期可继续划分为以锑矿化为代表的成矿早阶段和以锑-金矿化为代表的成矿晚阶段(图 4)。各成矿阶段主要特征如下。

3.1 成岩期

主要由碎屑状石英、白铁矿、有机质、他形萤石

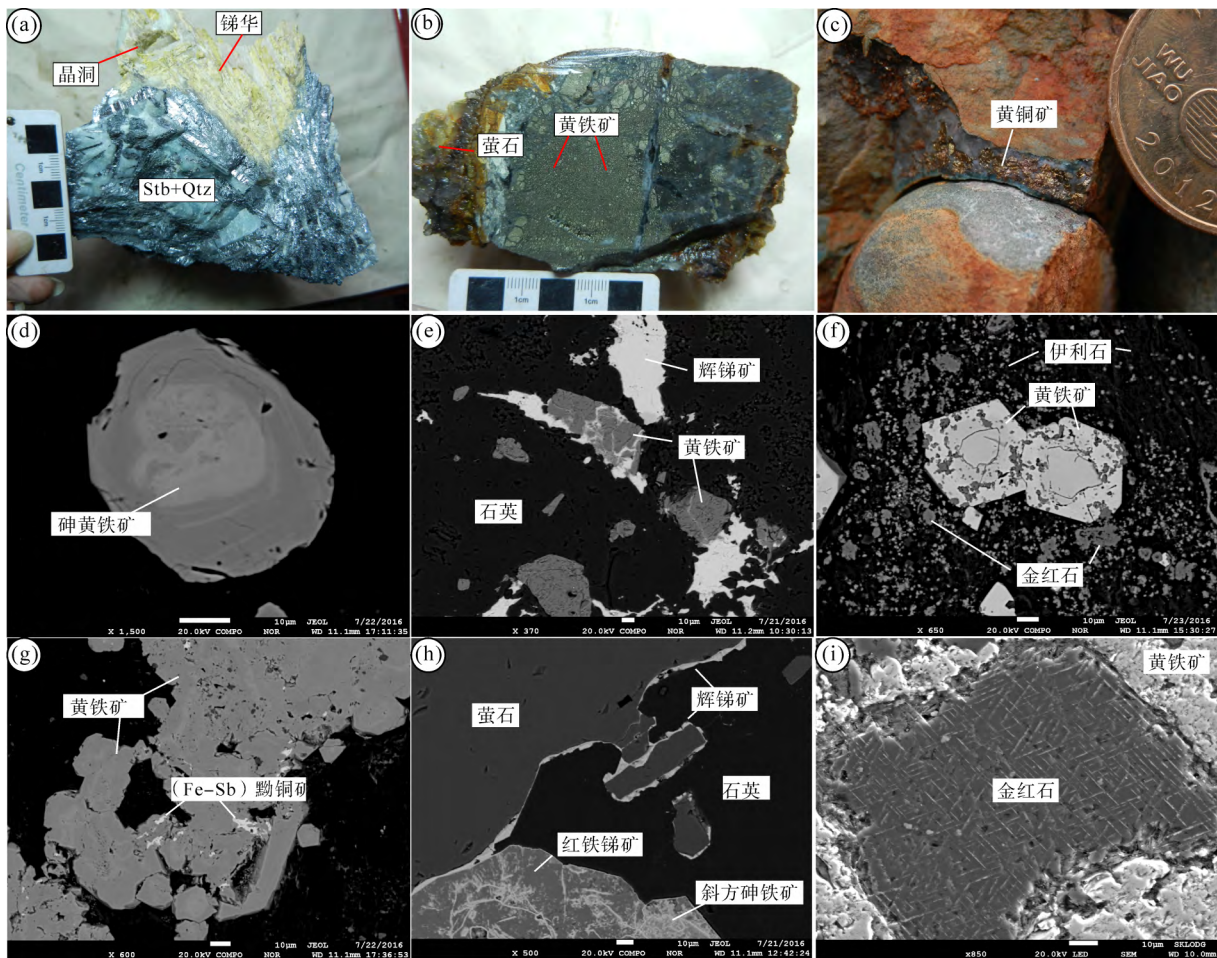


图 3 晴隆锑矿床主要矿物类型及结构

Fig.3 Photomicrographs of minerals and their relationships in the Qinglong deposit

(a) 晶簇状辉锑矿与绿色碧玉状石英共生, 部分辉锑矿被氧化成铜华; (b) 强硅化灰岩中的致密块状黄铁矿; (c) 黄铜矿和石英胶结砾石; (d) 环带状黄铁矿; (e) 不规则状辉锑矿和黄铁矿在硅化凝灰岩中共生; (f) 黄铁矿环带包含有斑点状金红石; (g) 铁锑黝铜矿呈斑点状分布于含砷胶状黄铁矿中; (h) 辉锑矿细脉沿着石英与萤石接触裂隙分布, 同时见斜方砷铁矿交代红铁锑矿; (i) 金红石被黄铁矿包裹

(a) Radiated stibnite coexists with green jasperoid quartz; (b) massive pyrite within strong silicified limestone; (c) the gravels are cemented by chalcocite coexists with quartz; (d) zoned pyrite; (e) subhedral stibnites and pyrites occur in silicified tuff; (f) the rim of zoned pyrite contains star-like rutile; (g) zoned textured pyrite with an arsenian pyrite rim, which contains minor Fe-Sb tetrahedrite; (h) stibnite veins fill in fracture zone between quartz and fluorite; (i) rutile is included by pyrite

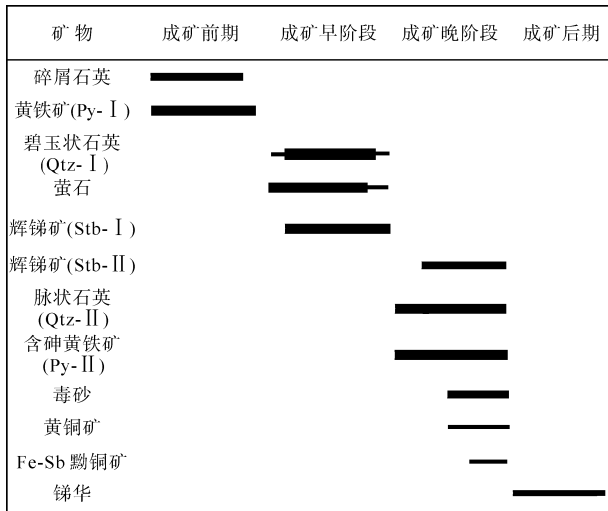


图 4 晴隆锑矿床矿物生成顺序图

Fig.4 Mineral paragenesis of the Qinglong antimony deposit

和细粒自生球状黄铁矿(Py- I)组成。大厂层三段(P₂d³)凝灰质黏土岩含有大量有机质呈黑色,发育黄铁矿(Py- I)和白铁矿结核。这种成岩期黄铁矿在含金矿石中常被发育自形边的含砷黄铁矿所包裹。

3.2 成矿期

3.2.1 成矿早阶段

成矿早阶段矿物组合主要以石英、萤石和辉锑矿为主,是晴隆锑矿床最主要的锑矿化阶段,辉锑矿(Stb- I)常与绿色或白色细粒石英(Qtz- I)、萤石(FI)透镜状分布在硅化灰岩角砾或玄武岩角砾中,在大厂矿段可见高岭石与石英和辉锑矿共生。围岩蚀变以强烈硅化和黏土化为主。

3.2.2 成矿晚阶段

以石英、黄铁矿和辉锑矿为主,为主要金矿化阶段。矿物类型多样,主要包括细粒辉锑矿(Stb- II)、脉状石英(Qtz- II)、含砷黄铁矿(Py- II)、金红石、伊利石以及少量的黄铜矿和铁锑黝铜矿、毒砂和红铁锑矿。其中,辉锑矿与石英、黄铁矿共生呈脉体产出(脉宽 2~15 cm),围岩普遍发育热液黏土化,形成伊利石等黏土矿物。

3.3 成矿后期

在成矿后期主要表现为大量方解石的沉淀和围岩的强烈黏土化,方解石呈脉体切穿锑矿体及硅化围岩。该阶段无明显的锑、金矿化。此外,在表生氧化过程中形成一些次生氧化物,如锑华、锑锑石和铜蓝。

4 硫化物矿相学和矿物化学

4.1 黄铁矿

4.1.1 岩相学特征

晴隆锑矿床黄铁矿大致可以分为两类:一类为沉积-成岩阶段形成的黄铁矿(Py- I),其结构为立方体状、球状、草莓状和花瓣状等;第二类为成矿晚阶段的热液成因黄铁矿(Py- II),与脉状石英(Qtz- II)关系密切,其结构为细粒状、粗粒状、环带状,集合体呈星点状或者胶状。在进行岩矿磨片之前,首先对大厂层石英-辉锑矿±黄铁矿(Qtz- Stb±Py)型矿石及黄铁矿化黏土岩进行含金性测试,结果显示 Au 含量主要介于 0.360~1.335 g/t 之间(表 1),其中黄铁矿化黏土岩中 Au 含量较高(0.974~1.335 g/t)。根据其测试结果,选取高品位矿石进行光薄片磨制,以探究金矿化类型及金的赋存状态。

4.1.1.1 沉积-成岩阶段黄铁矿(Py- I)

晴隆锑矿床沉积-成岩阶段黄铁矿主要产出在未明显蚀变的凝灰岩、碳质泥岩和灰岩中,这些黄铁矿在显微结构下没有次生增大现象,未受到后期热液活动的影响。本次研究发现晴隆锑矿床沉积-成岩阶段黄铁矿主要有两种类型:细粒黄铁矿(球状、草莓状、立方体)和粗粒黄铁矿。

细粒黄铁矿(球状、草莓状、立方体):本次研究在大厂层硅化凝灰岩中发现有大量的球状黄铁矿(图 5a 和 5c),这些球状黄铁矿与凝灰质脱玻化形成的次生隐晶质石英共生,晶体大小在 50~80 μm 之间,晶形以球状为主,集合体形态为星点状、草莓状。

表 1 晴隆大厂锑矿床大厂层含金性分析结果(g/t)

Table 1 The results of gold content (g/t) of the Dachang layer from the Qinglong deppsit

样号	层位	样品描述	Au (g/t)
J1-1	P ₂ d ³	碳质硅化黄铁矿化泥岩,见放射状重晶石	0.421
J1-16	P ₂ d ³	碳质泥岩	0.621
JP1-1	P ₂ d ³	纯白色石英脉切穿泥化玄武岩	0.470
JP1-3	P ₂ d ³	硅化角砾岩,角砾成分为泥岩、碳质泥岩,黄铁矿呈团块状	1.335
JP1-4	P ₂ d ³	石英脉切穿黄铁矿化含碳质硅化泥岩	1.205
JP1-5	P ₂ d ³	褐黄色含石英脉砂质黏土岩	0.360
JP2-1	P ₂ d ³	褐黄色含石英脉砂质黏土岩	0.974
JP2-2	P ₂ d ³	褐黄色含石英脉砂质黏土岩	0.525
JP2-3	P ₂ d ³	硅化细粒黄铁矿化泥质凝灰岩	0.614
DSY-9	P ₂ d ³	含石英脉泥化玄武岩,见锑矿化	0.436
平均			0.696

草莓状黄铁矿在黔西南卡林型金矿中普遍发育, 普遍认为是成岩期的产物^[29-30]。另外, 在含硅质条带凝灰岩中, 发育自形立方体黄铁矿($\{100\}$ 晶形)(图5b)。对其微观形貌特征观察发现, 该类型黄铁矿主要镶嵌在玄武质岩屑和凝灰质碎屑边缘, 颗粒大小均一, 粒度大小介于150~180 μm 之间(图5b)。

粗粒黄铁矿: 一般形成于含有机质泥岩和黏土质凝灰岩中(图5d和5e), 呈半自形-他形, 黄铁矿核部孔隙包含有大量的有机质或与有机质密切共生(图5d), 个别粗粒黄铁矿完全交代了蜓类生物化石(图5e), 但被后期石英切穿。

4.1.1.2 热液成矿阶段黄铁矿(Py-II)

热液成矿阶段黄铁矿往往具有环带结构, 常被

称之为“环带状”黄铁矿^[10,14,15]。晴隆锑矿床发育大量的环带状黄铁矿, 这些黄铁矿核部的成岩早期黄铁矿(Py-I)被伊利石交代, 孔隙被有机质充填, 呈交代骸晶结构(图5f~5i); 黄铁矿边缘环带发育自形边, 具有高突起和强反射光, 部分环带见有少量的硫铜锑矿、黄铜矿和铁锑黝铜矿。此外, 根据SEM观察, 黄铁矿边缘环带中发育多级次级环带(图5f), 这与黔西南层控型卡林型金矿床的含金黄铁矿类似, 反映出热液活动呈脉动式或多幕式特征^[10,15], 进一步表明晴隆大厂锑矿床的金矿化与右江盆地范围内的大规模金成矿作用有关。从矿物组合来看, 环带状黄铁矿常与细粒辉锑矿(Stb-II)、脉状石英(Qtz-II)共同组成石英-辉锑矿±黄铁矿型矿石。

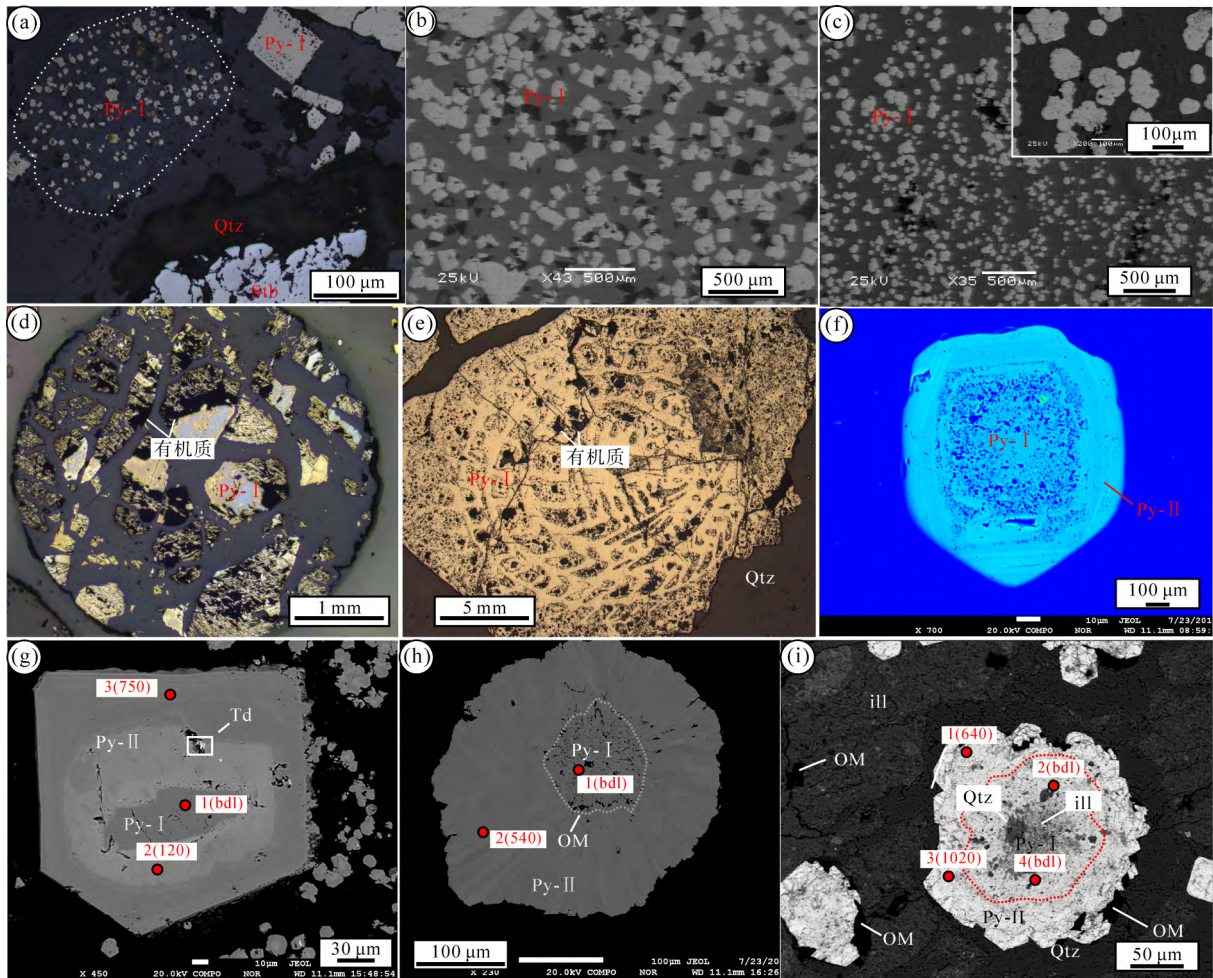


图5 晴隆锑矿床黄铁矿形貌特征及代表性 EPMA 测点

Fig.5 The shape and representative EPMA spots of pyrites from the Qinglong deposit, southwestern China

(a) Framboidal pyrites coexist with cubic pyrites (Py-I), as well as quartz (Qtz-II) and stibnite (Stb-II); (b) cubic pyrites (Py-I, BSE); (c) framboidal pyrites (Py-I, BSE); (d) subhedral to anhedral coarse-grained pyrites coexist with organic matter; (e) the fossils are altered by pyrites (Py-I); (f) zoned pyrites, the core of pyrite is porous and the As-rich rim includes secondary zones; (g)-(i) representative spots of EPMA of zoned pyrites (after Chen *et al.*^[23]). Qtz - quartz; Py-I - the pre-ore stage pyrites; Py-II - the late-ore stage pyrites; OM - organic matter; Td - Fe-Sb tetrahedrite. Solid red dots represent EPMA analysis spots

4.1.2 矿物化学

4.1.2.1 沉积-成岩阶段黄铁矿(Py-I)

EPMA 分析结果见表 2。结果显示, 成岩阶段的黄铁矿(Py-I) As 含量均较低(平均值小于 0.1%), Au 含量大多数低于检测限(0.02%), 只有部分测点显示弱的 Au 显示(表 2)。Co 含量介于 0.04%~0.13% 之间, Co/Ni 比值介于 1.30~4.79 之间, 指示大厂层成岩阶段的黄铁矿并非由正常的沉积作用形成, 而是与基性火山岩的喷发有关(高 Co 低 Ni)特征^[31]。此外, 严育通等^[32]对中国不同成因金矿床黄铁矿标型成分特征进行统计研究, 提出 δFe 值和 δS 值来表征黄铁矿中元素 Fe 或者元素 S 偏移理论值的程度(Fe 质量分数的理论值为 46.55%, S 为 53.45%), 从晴隆锑矿床不同类型黄铁矿 δS - δFe 图解(图 6)可以看出, 成岩阶段黄铁矿(Py-I)以弱的亏损 Fe 为特征, 而 S 呈相对富集状态; 载金环带状黄铁矿环带(Py-II)明显亏损 S 和 Fe, 与典型的卡林型金矿中的载金黄铁矿一致。

4.1.2.2 热液成矿阶段黄铁矿(Py-II b)

环带状黄铁矿 EPMA 分析结果见表 3, 结果表明, 黄铁矿核部(Py-I) As 含量一般小于 1%, 个别测点含有微量的 Au (0.02%~0.03%), 整体上以不含 Au, 但普遍含微量的 Sb (表 3); 而在黄铁矿边缘环

带(Py-II)中, As 含量主要介于 1.50%~3.50%之间, 最高可达 5.02%, Au 含量主要介于 0.02%~0.08%之间, 最高可达 0.10%, 并含有微量的 Sb、Cu 和 Zn (表 3)。

部分细粒自形黄铁矿也是载金硫化物, 但该类型黄铁矿分布较少, 主要产出在含黄铁矿-辉锑石英脉体中, 是含矿(Sb、Au)流体直接沉淀的产物。EPMA 分析表明, 细粒黄铁矿整体上 Au 含量稳定, 介于 0.05%~0.08%之间, As 含量介于 0.54%~4.82%之间, Sb 低于检测限。

综上所述, 晴隆锑矿床金矿化样品中环带状黄铁矿的外环带和细粒黄铁矿均含 Au, 其中环带状黄铁矿在矿床内最为普遍, 是主要的载金矿物。环带状黄铁矿核部往往发育伊利石化或充填有机质(图 5g~5i), 结构疏松, EPMA 扫面显示 Ti 主要富集于环带状黄铁矿核部(图 7)。因此, 环带状黄铁矿的核部主要为沉积-成岩阶段形成的黄铁矿(Py-I), 在后期的热液叠加作用下形成了富砷含金环带(Py-II)。

4.2 辉锑矿

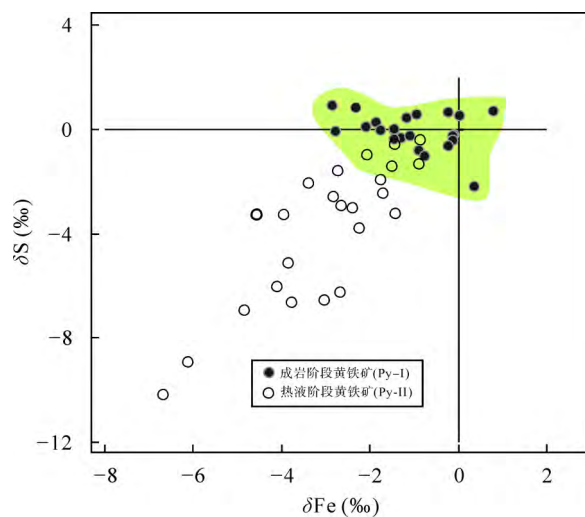
辉锑矿是晴隆锑矿床最重要的锑矿物相, 辉锑矿主要呈两种矿物组合形式产出, 分别为成矿早阶段的石英-辉锑矿±萤石(Stb-I)组合(图 8a)和成矿晚阶段的石英-辉锑矿±黄铁矿(Stb-II)组合(图 8b)。

表 2 晴隆锑矿床沉积-成岩黄铁矿(Py-I) EPMA 分析结果(%)

Table 2 The EPMA analysis results (%) of pyrites (Py-I) on the sedimentation and diagenesis stage from the Qinglong deposit

类型	As	Fe	Cu	S	Au	Ag	Sb	Ni	Co	总量	Co/Ni	δFe	δS
1	0.03	45.88	bdl	53.29	bdl	bdl	bdl	0.02	0.09	99.66	4.79	-1.45	-0.31
	0.02	46.60	bdl	53.46	bdl	bdl	bdl	bdl	0.09	100.17	-	0.11	0.01
	bdl	45.84	bdl	53.44	bdl	bdl	bdl	bdl	0.11	99.40	-	-1.53	-0.02
	bdl	45.88	bdl	53.14	0.04	bdl	0.04	0.05	0.07	99.24	1.50	-1.45	-0.58
2	0.04	46.14	bdl	52.74	bdl	bdl	bdl	bdl	0.07	99.29	-	-0.87	-1.33
	0.06	46.14	bdl	52.91	bdl	bdl	bdl	bdl	0.08	99.20	-	-0.87	-1.01
	0.02	46.31	0.09	53.03	bdl	bdl	0.02	bdl	0.05	99.51	-	-0.52	-0.79
3	0.04	45.34	0.02	52.94	bdl	0.02	bdl	bdl	0.06	98.43	-	-2.60	-0.95
	0.71	45.32	0.15	51.88	0.05	bdl	0.06	0.03	0.04	98.23	1.30	-2.64	-2.95
	0.03	45.85	bdl	52.52	bdl	bdl	bdl	0.04	0.06	98.50	1.64	-1.50	-1.74
	0.13	45.70	0.02	52.79	bdl	bdl	0.02	bdl	0.12	98.78	-	-1.83	-1.24
	bdl	46.41	bdl	53.07	bdl	0.05	bdl	0.03	0.09	99.69	2.81	-0.29	-0.71
	0.04	46.44	0.02	53.06	bdl	bdl	0.03	0.04	0.07	99.70	1.78	-0.23	-0.74
	0.02	45.58	0.03	53.11	0.02	bdl	bdl	bdl	0.11	98.86	-	-2.08	-0.64
	0.02	45.83	bdl	52.58	bdl	bdl	bdl	0.04	0.06	98.53	1.48	-1.55	-1.64
	bdl	46.11	0.02	52.71	0.06	0.02	0.03	bdl	0.13	99.08	-	-0.95	-1.38

注: 1-粗粒状黄铁矿; 2-立方体黄铁矿; 3-球状(似草莓状)黄铁矿。“-”表示未计算; “bdl”表示低于检测限

图6 晴隆锑矿床不同类型黄铁矿 δS - δFe 图解Fig.6 The δS - δFe diagram of different type pyrites from the Qinglong deposit

辉锑矿 EPMA 分析数据见表 4。结果显示, 成矿早阶段辉锑矿(Stb- I) S 含量介于 27.54%~28.26% 之间, 平均 27.87%, Sb 含量介于 71.31%~72.38% 之间, 平均 71.80%, 与辉锑矿理论值(S 28.62%, Sb 71.38%)相比, S 呈明显亏损; As 含量介于 0.12%~0.30% 之间, 平均 0.20%, 其他元素大多低于检测限(表 4)。

成矿晚阶段辉锑矿(Stb- II) S 含量介于 26.51%~28.24% 之间, 平均 27.74%, Sb 含量介于 68.92%~72.19% 之间, 平均 71.37%, 与理论值(S 28.62%, Sb 71.38%)相比, 辉锑矿呈弱亏损 S。伴生元素 As 含量介于 0.91%~3.01% 之间, 平均 1.47%。与成矿早阶段辉锑矿(Sbt- I)相比, 该矿化阶段辉锑矿(Stb- II) 以高含量 As 为特征, 并伴生亲硫元素 Cu。

表 3 晴隆锑矿床载金黄铁矿 EPMA 分析结果(%)

Table 3 The EPMA results of Au-bearing pyrites from the Qinglong deposit (%)

样品(Au 品位 g/t)	结构	打点位置	S	Fe	As	Au	Se	Ni	Co	Sb	Te	Zn	总计	Fe/S	δFe	δS
JP1-3* (1.335)	环带状黄铁矿	核部	53.88	45.48	0.53	0.02	Bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.01	99.95	0.844	-2.30	0.81
		核部	53.51	45.58	0.61	bdl	Bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.01	99.71	0.852	-2.08	0.10
		环带内环	51.71	44.42	3.27	0.07	Bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	99.47	0.859	-4.57	-3.26
		环带外环	53.33	46.51	0.56	0.06	0.02	bdl	bdl	bdl	0.02	bdl	100.51	0.872	-0.10	-0.22
		环带外环	53.80	46.45	0.61	0.04	Bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.04	0.01	100.95	0.863	-0.21
JP1-4* (1.205)	环带状黄铁矿	环带内环	52.08	45.23	2.21	0.03	Bdl	0.01	bdl	0.03	0.06	bdl	99.65	0.869	-2.83	-2.57
		环带内环	52.36	44.97	2.86	0.05	Bdl	bdl	bdl	0.05	bdl	bdl	100.29	0.859	-3.39	-2.05
		环带内环	52.13	45.76	3.38	0.04	Bdl	0.01	bdl	bdl	0.01	0.01	101.35	0.878	-1.69	-2.46
		环带外环	51.71	44.71	3.85	0.04	0.01	0.05	bdl	0.03	0.04	0.02	100.48	0.865	-3.95	-3.25
		环带外环	50.70	44.76	5.02	0.05	Bdl	bdl	bdl	0.07	bdl	0.05	100.63	0.883	-3.85	-5.15
		核部	53.61	45.69	1.77	0.02	Bdl	bdl	bdl	bdl	0.02	0.01	101.12	0.852	-1.85	0.29
		核部	52.42	45.74	2.84	bdl	Bdl	0.01	bdl	0.03	bdl	0.01	101.04	0.872	-1.74	-1.92
		核部	51.72	45.89	2.49	bdl	0.02	bdl	bdl	0.05	bdl	bdl	100.17	0.887	-1.41	-3.23
JP2-1* (0.974)	环带状黄铁矿	边缘环带	52.61	45.29	1.26	bdl	0.02	0.03	bdl	0.06	bdl	0.03	99.29	0.861	-2.72	-1.58
		边缘环带	51.84	45.44	2.26	0.10	0.01	bdl	bdl	0.01	bdl	bdl	99.66	0.876	-2.39	-3.01
		核部	53.31	46.49	0.52	bdl	Bdl	bdl	bdl	bdl	0.03	0.06	100.41	0.872	-0.12	-0.25
		核部	53.42	45.88	0.64	0.06	0.02	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	100.03	0.859	-1.44	-0.05
JP1-1* (0.470)	环带状黄铁矿	核部	53.74	46.57	0.64	0.04	Bdl	bdl	bdl	0.01	bdl	bdl	101.00	0.866	0.03	0.55
		边缘环带	50.10	45.31	4.45	0.05	Bdl	bdl	bdl	0.01	0.01	bdl	99.93	0.904	-2.67	-6.26
		核部	53.82	46.93	0.58	bdl	0.01	0.01	bdl	bdl	bdl	bdl	101.34	0.872	0.81	0.70
ST-2*	无环带黄铁矿	边缘环带	52.28	46.72	1.53	bdl	Bdl	bdl	bdl	bdl	0.02	0.03	100.58	0.894	0.36	-2.20
		随机打点	53.44	45.74	0.48	0.08	Bdl	0.02	bdl	0.01	0.02	0.03	99.82	0.856	-1.74	-0.03
		随机打点	53.42	45.26	0.54	0.06	Bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.01	0.01	99.30	0.847	-2.77
LBC4-3	环带状黄铁矿	核部	53.27	45.95	0.49	0.05	Bdl	0.01	bdl	bdl	0.01	0.01	99.78	0.863	-1.30	-0.34
		核部	49.74	44.30	4.34	0.01	0.15	0.00	0.04	0.00	0.00	0.00	98.59	0.891	-4.83	-6.94
		边缘环带	53.25	45.88	0.00	0.08	0.54	0.06	0.06	0.00	0.01	0.01	99.88	0.862	-1.44	-0.37
LBC4-4	环带状黄铁矿	边缘环带	49.89	44.80	4.46	0.08	0.15	0.02	0.09	0.01	0.03	0.03	99.53	0.898	-3.77	-6.66
		核部	50.21	44.64	4.44	0.01	0.19	0.00	0.08	0.05	0.00	0.00	99.62	0.889	-4.11	-6.06
LBC4-4	环带状黄铁矿	核部	53.93	45.22	0.00	0.03	0.03	0.00	0.10	0.00	0.00	0.00	99.31	0.838	-2.86	0.91

(续表 3)

样品(Au 品位)	结构	打点位置	S	Fe	As	Au	Cu	Ni	Co	Sb	Ag	总计	Fe/S	δFe	δS
LBC4-4	环带状 黄铁矿	边缘环带	49.96	45.14	3.79	0.05	0.13	0.01	0.12	0.02	0.00	99.22	0.904	-3.02	-6.54
		边缘环带	53.69	46.01	0.06	0.07	0.01	0.00	0.09	0.00	0.01	99.94	0.857	-1.15	0.45
		核部	53.75	46.11	0.00	0.04	0.33	0.04	0.07	0.00	0.01	100.36	0.858	-0.94	0.57
LS1-4	环带状 黄铁矿	高 As 环带	48.01	43.44	7.20	0.00	0.42	0.00	0.10	0.09	0.00	99.27	0.905	-6.67	-10.17
		高 As 环带	48.68	43.71	6.32	0.01	0.39	0.01	0.10	0.07	0.00	99.28	0.898	-6.11	-8.93
		低 As 环带	53.22	46.49	0.25	0.04	0.04	0.00	0.09	0.02	0.02	100.17	0.874	-0.12	-0.43
		低 As 环带	51.42	45.51	2.22	0.04	0.05	0.00	0.07	0.00	0.01	99.31	0.885	-2.24	-3.80

注: 样号中的 JP 代表大厂矿段金矿化体剖面样品; DCD 代表大厂矿段平硐样品; LS 代表金矿化砾石样品。LBC4-3、LBC4-4 和 LS1-4 的 EPMA 测试数据完成于西安矿产地质研究所电子探针实验室, 其余均在中国科学院地球化学研究所完成。“bdl”表示低于 EPMA 检测限 (200 μg/g)。带星号数据引自文献[23]

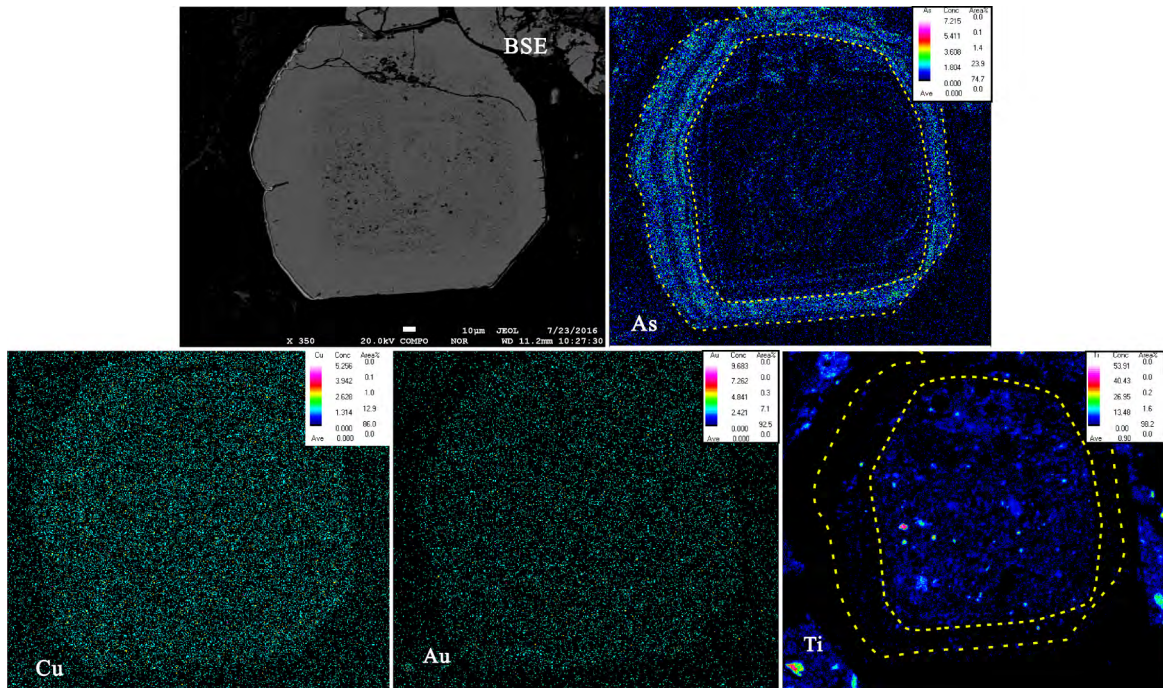


图 8 晴隆锑矿床含砷黄铁矿电子探针背散射图像及元素面分布图

Fig.8 Microprobe spectral scanning images of As, Cu, Au and Ti compositions of zoned pyrite from the Qinglong deposit

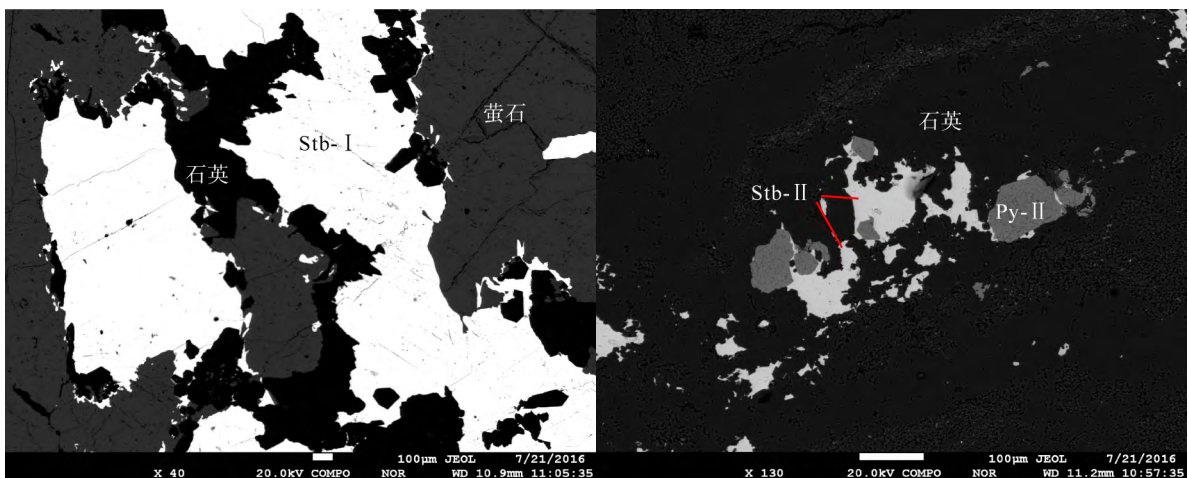


图 8 晴隆锑矿床两种不同类型辉锑矿 BSE 照片

Fig.8 Representative BSE images of two types of stibnites from the Qinglong deposit;
(a) 成矿早阶段辉锑矿(Stb-I); (b) 成矿晚阶段辉锑矿(Stb-II)
(a) The early-ore stage stibnite (Stb-I); (b) the late-ore stage stibnite (stb-II)

表 4 晴隆锑矿床两期辉锑矿 EPMA 分析结果(%)

Table 4 The EPMA results of stibnite in the the early- and late-ore stage stibnite from the Qinglong deposit (%)

矿物\元素	As	Fe	Cu	Zn	S	Au	Pb	Ag	Sb	Total
	0.22	0.04	bdl	0.03	28.13	bdl	bdl	bdl	72.12	100.56
	0.14	bdl	bdl	bdl	28.18	bdl	0.08	0.06	72.38	100.84
	0.30	bdl	0.02	bdl	27.80	bdl	bdl	0.03	71.45	99.62
	0.20	bdl	bdl	0.04	28.06	bdl	0.05	bdl	71.86	100.21
	0.13	bdl	bdl	bdl	27.54	bdl	bdl	0.02	71.50	99.18
	0.13	bdl	bdl	bdl	28.01	bdl	0.05	bdl	71.85	100.04
	0.22	bdl	0.07	bdl	28.26	bdl	bdl	bdl	72.37	100.92
	0.18	bdl	0.03	0.02	27.91	bdl	bdl	bdl	71.54	99.68
	0.21	bdl	bdl	0.08	27.84	bdl	0.02	bdl	71.60	99.74
	0.16	0.02	bdl	bdl	27.85	bdl	0.02	bdl	71.73	99.78
	0.17	0.02	bdl	0.02	27.67	bdl	bdl	bdl	71.72	99.61
	0.19	bdl	0.02	bdl	27.95	bdl	bdl	bdl	71.77	99.93
	0.20	0.02	bdl	bdl	27.86	bdl	bdl	bdl	71.38	99.47
	0.20	0.02	bdl	bdl	27.84	bdl	bdl	0.02	71.89	99.97
Stb- I	0.29	bdl	0.08	bdl	27.81	bdl	bdl	bdl	71.89	100.08
	0.19	bdl	0.03	bdl	27.78	bdl	bdl	bdl	71.80	99.81
	0.18	0.03	bdl	bdl	27.92	bdl	bdl	bdl	71.31	99.45
	0.12	bdl	0.04	bdl	27.79	bdl	0.03	bdl	71.77	99.77
	0.19	bdl	0.03	0.04	27.84	bdl	bdl	bdl	71.73	99.84
	0.24	bdl	bdl	bdl	27.74	bdl	0.07	bdl	71.64	99.69
	0.17	0.02	bdl	0.02	27.87	bdl	bdl	bdl	71.86	99.93
	0.24	0.02	0.03	0.03	27.78	bdl	0.05	bdl	71.43	99.56
	0.12	bdl	bdl	bdl	27.80	bdl	0.07	bdl	71.76	99.75
	0.23	bdl	0.03	bdl	27.98	bdl	bdl	bdl	71.98	100.22
	0.22	bdl	0.03	bdl	27.88	bdl	0.03	bdl	72.11	100.27
	0.22	bdl	0.03	bdl	27.82	bdl	bdl	bdl	72.15	100.23
	0.20	bdl	bdl	0.03	27.88	bdl	bdl	bdl	71.80	99.91
	0.29	bdl	bdl	0.03	27.72	bdl	bdl	bdl	72.06	100.10
	0.22	0.06	bdl	bdl	27.72	bdl	bdl	bdl	71.87	99.85
	0.96	bdl	bdl	bdl	27.97	bdl	bdl	bdl	71.78	100.71
	1.12	0.04	0.03	bdl	27.92	bdl	bdl	bdl	71.83	100.93
	0.99	bdl	0.03	bdl	27.99	bdl	bdl	0.02	71.69	100.71
	1.00	bdl	bdl	bdl	27.98	0.03	bdl	bdl	72.19	101.20
	0.91	bdl	0.02	bdl	28.24	bdl	bdl	bdl	71.35	100.53
	1.16	bdl	bdl	bdl	28.05	bdl	bdl	0.03	72.05	101.29
Stb- II	1.20	0.02	bdl	0.03	28.14	bdl	bdl	bdl	71.32	100.71
	1.09	bdl	0.02	bdl	27.97	0.09	bdl	bdl	72.00	101.16
	1.08	0.04	bdl	0.05	27.95	bdl	bdl	bdl	71.70	100.83
	0.99	0.02	bdl	0.04	27.99	bdl	bdl	bdl	71.76	100.79
	2.36	bdl	0.05	bdl	26.51	bdl	bdl	bdl	71.33	100.24
	2.79	bdl	bdl	bdl	27.83	bdl	bdl	bdl	68.92	99.54
	1.90	bdl	0.04	bdl	27.22	bdl	bdl	bdl	70.39	99.55
	3.01	bdl	0.08	bdl	26.59	bdl	bdl	bdl	70.90	100.57

注: bdl—低于 EPMA 检测限(200 µg/g)

根据矿物生成顺序, 晴隆锑矿床硫化物形成先后顺序为沉积-成岩阶段黄铁矿(Py-I)→辉锑矿(Stb-I)→辉锑矿(Stb-II)→环带状黄铁矿。对该四种硫化物 As 含量进行统计(图 9)发现, 辉锑矿(Stb-I)、辉锑矿(Stb-II)和环带状黄铁矿的 As 含量逐渐增高, 表明在成矿流体演化过程中, 流体的中 As 含量呈逐渐增加的趋势, 其中在成矿晚阶段黄铁矿边缘环带中 As 含量最高。这暗示在成矿演化过程中, 流体的成分可能发生了变化, 成矿早阶段以富 Sb 贫 Au、As 为主, 成矿晚阶段以富 Au、As, 相对贫 Sb 为主。

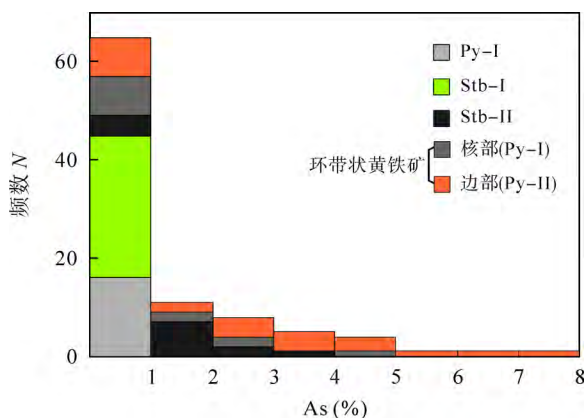


图 9 两期辉锑矿和环带状黄铁矿 As 含量直方图

Fig.9 Histogram of As content of in the early- and late-ore stage stibnite and zoned pyrite from the Qinglong deposit

5 讨论

5.1 Au 的赋存状态

国内外大量的研究证实, 卡林型金矿床中的 Au 主要赋存在环带状含砷黄铁矿中和细粒毒砂中^[11,33,34]。金的存在形式主要为“不可见金”和次显微-显微自然金两种形式^[10,35,36], 但以前者为主。Palenik *et al.*^[34]、Reich *et al.*^[37]和张弘毅等^[38]研究发现, 含砷黄铁矿中的 As 与 Au 呈楔形关系, 在“不可见金”中 Au 以化学结合态(Au¹⁺)的形式进入含砷黄铁矿结构, 并有溶解度极限(Au/As = 0.02), 这种状态的 Au 被解释为可能与热液中 Au 的不饱和有关; 显微-次显微自然金颗粒分布在环带状黄铁矿边缘, Au 含量超过其在含砷黄铁矿中的溶解度极限时, Au 从亚稳相的含砷黄铁矿中出溶, 形成显微-次显微自然金。晴隆锑矿床含砷黄铁矿 SEM 和 EPMA 分析显示, Au 主要赋存在含砷黄铁矿中, 这与邻区卡林型金矿床(如水银洞和泥堡金矿床)主要载金矿物一致。

对晴隆锑矿床载金环带状黄铁矿进行电子探针波普扫描显示(图 7), As 明显在黄铁矿外环带富集(图 7), 而 Au 和 Cu 则为均匀分布, 与 As 关系不明显(图 7)。Ti 在低 As 的核部含量较高(图 7), 张敏等^[39]对晴隆沙子地区的锐钛矿进行研究, 认为 Ti 主要来源于基性岩浆活动, 因此, 核部的含钛黄铁矿可能与晚二叠世的峨眉山玄武岩喷发有关。为查明成矿元素(如 Au、Sb、As 和 Cu 等)在黄铁矿不同环带中的分布行为, 进一步对含金黄铁矿进行了高精度的纳米微区元素(³²S⁷⁵As、³⁴S、⁶³Cu³²S、⁸⁰Se、¹⁹⁷Au 和 ²⁰⁸Pb³²S)扫描工作。其结果显示, 在含砷黄铁矿的环带中, As 明显在环带边缘富集, S 则相对呈弱的亏损(图 10); Au 的富集并非与 As 的富集区域完全重合, 而是富集于富 As 环带的内侧区域(图 10), 在贫 As 黄铁矿核部无 Au 显示(图 10); Au 与 Cu 富集区域基本重合, 呈正相关关系(图 10)。此外, As-S 关系图解同样表明 As 和 S 呈负相关的线性关系(图 11), 说明 As 是以类质同象的方式代替了黄铁矿中的 S, 这与黔西南水银洞卡林型金矿的含砷黄铁矿元素富集特征一致^[10-11,38]。

Au-As 关系图(图 11)表明, 大部分测点位于溶解度极限斜率曲线下方, 推测晴隆锑矿床伴生 Au 是以化学结合态(Au¹⁺)的方式进入含砷黄铁矿的结构^[37]。但是, 黄铁矿含砷环带往往包含有多级热液环带, Au 并不是严格均匀分布于含砷环带中, 而是在富 As 环带特定区域富集, 这可能暗示 Au 以化学结合态(Au¹⁺)的方式进入富 As 黄铁矿环带时存在溶解度极限, Au-As 关系图解同样显示有个别测点位于溶解度极限斜率曲线上方, 暗示了有少量的自然金(Au⁰)沉淀, 这与 Palenik *et al.*^[34]和 Reich *et al.*^[37]对环带状黄铁矿 As 与 Au 相关性研究是一致的。以上特征表明, 晴隆锑矿床的金矿化与邻区卡林型金矿(水银洞、烂泥沟、丫它金矿等)属于同一类型^[10,11,38]。

5.2 成矿意义

右江盆地低温热液成矿带以发育大规模的金、锑矿化为特色, 在右江盆地大多数金、锑矿床中, 金矿化常伴生有弱的锑矿化, 反之锑矿化必然存在弱的金矿化, 呈现“你中有我, 我中有你”特征^[40]。晴隆锑矿床亦是如此, 这种低温成矿元素的共生分离现象常被作为重要的找矿标志之一^[25], 近些年在锑矿区外围进行了大量的金矿床勘查工作, 并取得了找矿突破(团队调研成果)。

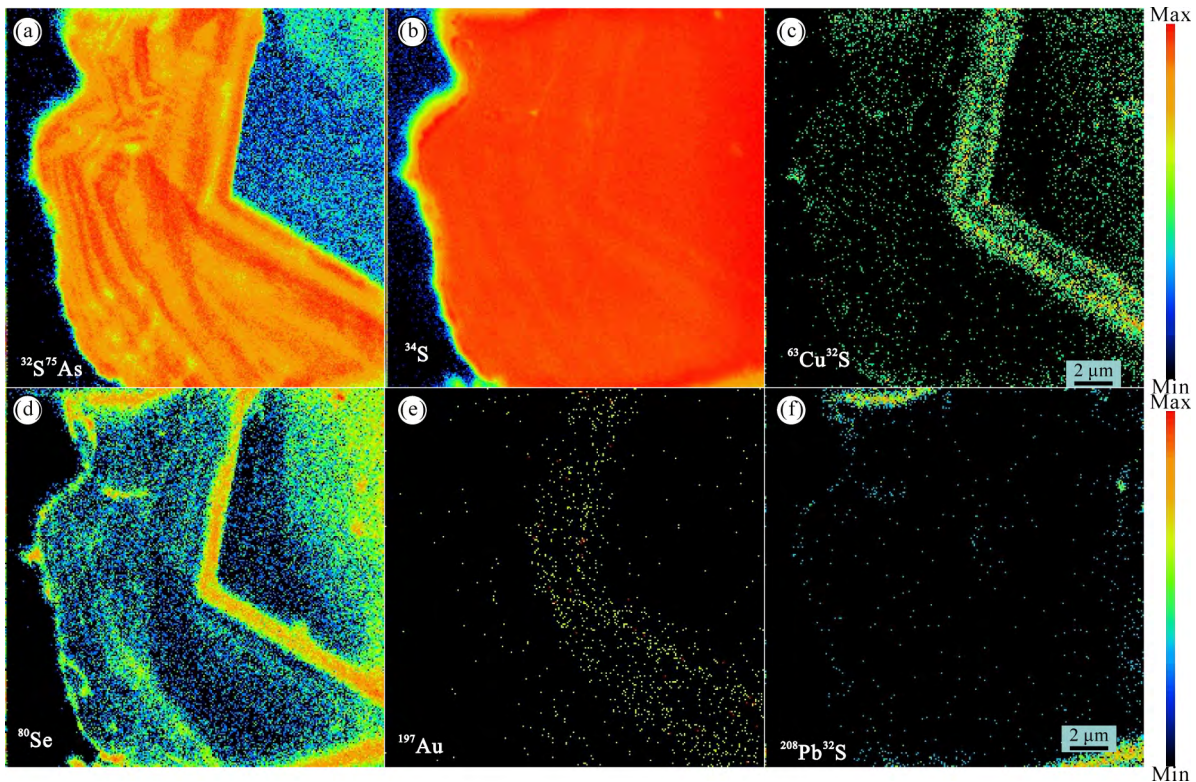


图 10 晴隆锑矿床代表性黄铁矿纳米微区扫描元素分布图((a)、(b)和(e)引自文献[23])

Fig.10 Geochemical maps of ^{32}S , ^{75}As , ^{34}S , ^{63}Cu , ^{32}S , ^{80}Se , ^{197}Au and ^{208}Pb , ^{32}S in the Au-bearing pyrites ((a), (b), and (e) after Chen *et al.* [23])

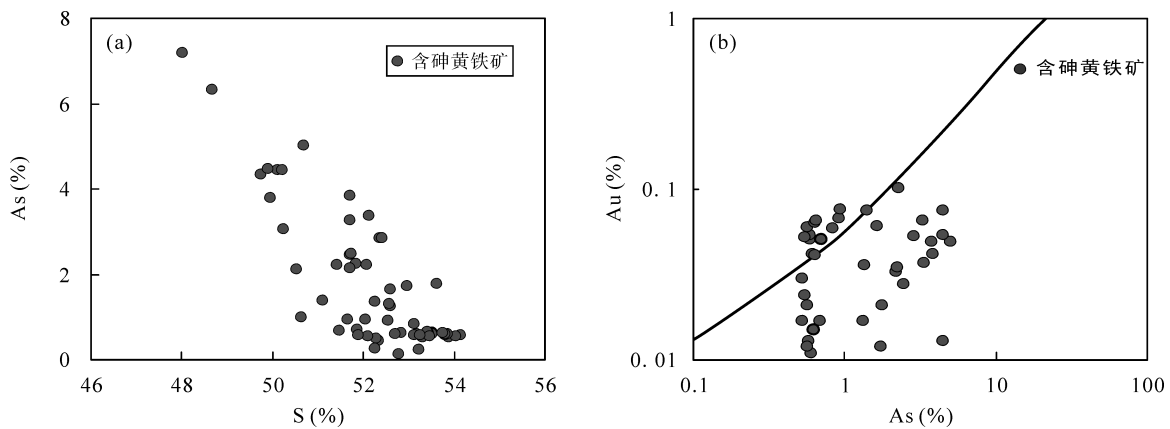


图 11 晴隆锑矿床含砷黄铁矿 As-S、Au-As 关系图((b) 图中 Au 的溶解度极限曲线引自文献[37])

Fig.11 Correlation of As-S and Au-As values in As-bearing pyrite from the Qinglong deposit (Au occurs as nanoparticles and/or Au^+ , base map and function after Reich *et al.* [37])

另外, 锑、金矿化具有一些共性又有一些不同(表 5), 以晴隆锑矿床^[23]和水银洞金矿床^[3,6,10,11]为例。金、锑矿床具有相近的成矿时代(锑矿床 148~142 Ma; 金矿床 136~134 Ma)。金矿床在成矿早期伴有锑矿化, 而锑矿床在成矿晚期伴有金矿化, 不论是金矿床还是锑矿床, Au、Sb 元素均呈共生分异的特征。硅化、去碳酸岩化和黄铁矿化是金、锑矿床都普遍存在的蚀变类型。矿石矿物对比显示, 在金矿床中, 含砷黄铁矿和毒砂形成于成矿前期, 辉锑矿-雄黄-

雌黄-辰砂形成于成矿晚期, 锑矿床则相反, 成矿早期为辉锑矿, 成矿晚期为含砷黄铁矿和辉锑矿; 脉石矿物都以石英(碧玉状石英)为主, 但锑矿床在成矿早期发育萤石, 金矿床在成矿晚期发育方解石。金、锑矿床成矿温度大致相同, 成矿早阶段显示中低温($> 200\text{ }^\circ\text{C}$), 晚阶段温度降低为低温($< 200\text{ }^\circ\text{C}$)。硫化物硫同位素组成显示, 富 Sb 和富 Au 流体具有相近的硫源, 如晴隆锑矿辉锑矿 $\delta^{34}\text{S}_{\text{VCDT}}$ 值介于 $-6.6\text{‰} \sim -0.9\text{‰}$ 之间(平均 -3.0‰)^[23], 水银洞金

表 5 右江盆地代表性卡林型金矿床和锑矿床成矿异同对比

Table 5 Comparison of ore-forming process between antimony deposit and gold deposit in the Youjiang basin

矿床类型	卡林型金矿床		锑矿床	
代表性矿床	水银洞金矿床		晴隆锑矿床	
主成矿时代	134~136 Ma		142~148 Ma	
矿化类型	金矿化	锑矿化	金矿化	锑矿化
矿化顺序	早	晚	晚	早
围岩蚀变	硅化、去碳酸岩化、黄铁矿化、白云石化	方解石化	硅化、伊利石化、黄铁矿化	硅化、去碳酸盐化、高岭石(地开石)化
矿石矿物	含砷黄铁矿、毒砂	辉锑矿	含砷黄铁矿、辉锑矿	辉锑矿
脉石矿物	石英、白云石	方解石	石英	石英、萤石
成矿温度(°C)	178~332 (平均 251)	116~285 (平均 193)	130~200 (平均 175)	170~250 (平均 220)
流体氧化还原性	还原(含 CO ₂ 和 CH ₄)	-	弱氧化	还原(有机烃)
成矿物质来源	壳幔混合	-	上地壳	下地壳或地幔
成矿流体来源	岩浆流体或变质流体	-	大气降水参与明显	岩浆水为主
导矿构造	深大断裂		深大断裂	
控矿构造	背斜、逆冲断裂		背斜穹窿、不整合面	
参考文献	[3,6,10,11]		[21,23]	

矿床黄铁矿富 Au 环带-3.3‰~2.5‰ (平均 0.7‰)^[15]。以上这些特征表明, Au 和 Sb 在成矿时代、围岩蚀变、矿物组合、成矿温度及硫源等具有相似性, 说明两者可能是同一成矿地质事件的产物, Au、Sb 在同一成矿流体中相互依存, 共生迁移, 这与 Au-Sb- (As-Hg)元素在低温成矿区共生现象是吻合的。

金、锑矿床最大的不同点在于成矿流体性质, 卡林型金矿床成矿流体以富 CO₂ 为特征, 这种富 CO₂ 的弱酸性流体非常有利于 Au-S 配合物的运移, 并溶解赋矿围岩中的含 Fe 碳酸盐矿物(如铁白云石), 形成的溶解 Fe 进一步硫化形成大量含金黄铁矿^[10,41,42], 这种富岩浆硫的成矿流体与地层中的含铁白云石之间的水岩交换反应被认为是大规模含金黄铁矿沉淀的主要机制^[11]。锑矿床成矿流体中基本不含 CO₂, 成矿流体富 F 具有强酸性, 致使围岩(茅口灰岩)的碳酸盐被溶蚀, 形成以溶蚀空隙为主的开放体系。与辉锑矿共生的萤石包裹体富含有机烃^[23,27], 指示盆地流体参与成矿, 这种盆地流体与岩浆热液在开放的沉淀体系下(大厂层)发生流体混合是导致大规模辉锑矿沉淀的主要原因。由此可见, 成矿流体演化的不同是造成 Sb、Au 发生分异的主要原因。

6 结 论

(1) 晴隆锑矿床发育辉锑矿、黄铁矿、黄铜矿

和黝铜矿等硫化物, 其中辉锑矿是主要的锑矿物相, 含砷环带状黄铁矿是主要的载金矿物。在成矿早阶段至晚阶段, 硫化物中 As 含量呈逐渐增加的趋势。

(2) 成岩阶段的黄铁矿(Py- I)以富 Ti 为特征, As 含量均较低(平均值 < 0.1%), Au 含量大多数低于检测限(0.02%), 只有部分测点显示弱的 Au 显示。Co 含量介于 0.04%~0.13%之间, Co/Ni 比值较大(1.30~14.33), 指示大厂层成岩阶段的黄铁矿主要为火山热液成因。

(3) 环带状黄铁矿核部贫 Au、As, 富 S、Fe, 反之环带富 Au、As, 贫 S、Fe。富 As 区域与富 Au 区域并非完全重合, 而是 Au 主要富集于富砷环带内的特定区域, Au 的分布具有不均匀性特征, Au 主要以化学结合态(Au¹⁺)的方式赋存于富砷黄铁矿环带中, 与黔西南邻区卡林型金矿床 Au 的赋存状态一致。

(4) 在右江盆地低温成矿带内, 金、锑矿床具有相近的成矿时代、围岩蚀变及硫源, 显示出两者具有相同的成矿物质来源, 但由于成矿流体性质和演化过程的不同, 金、锑在空间上发生分异, 形成独立的金矿床(伴生 Sb)和锑矿床(伴生 Au)。

感谢刘家军教授、匿名审稿专家以及编辑对本文提出的宝贵意见和建议。

参考文献(References):

[1] Hu R Z, Zhou M F. Multiple mesozoic mineralization events

- in South China — an introduction to the thematic issue [J]. *Mineral Deposita*, 2012, 47(6): 579–588.
- [2] 胡瑞忠, 付山岭, 肖加飞. 华南大规模低温成矿的主要科学问题[J]. *岩石学报*, 2016, 32(11): 3239–3251.
Hu Rui-zhong, Fu Shan-ling, Xiao Jia-fei. Major scientific problems on low-temperature metallogenesis in South China [J]. *Acta Petrol Sinica*, 2016, 32(11): 3239–3251 (in Chinese with English abstract).
- [3] Su W C, Hu R Z, Xia B, Xia Y, Liu Y P. Calcite Sm-Nd isochron age of the Shuiyindong Carlin-type gold deposit, Guizhou, China [J]. *Chem Geol*, 2009, 258(3/4): 269–274.
- [4] Chen M H, Mao J W, Li C, Zhang Z Q, Dang Y. Re-Os isochron ages for arsenopyrite from Carlin-like gold deposits in the Yunnan-Guizhou-Guangxi “Golden Triangle”, southwestern China [J]. *Ore Geol Rev*, 2015, 64: 316–327.
- [5] Chen M H, Bagas L, Liao X, Zhang Z Q, Li Q L. Hydrothermal apatite SIMS Th-Pb dating: Constraints on the timing of low-temperature hydrothermal Au deposits in Nibao, SW China [J]. *Lithos*, 2019, 324: 418–428.
- [6] Su W C, Heinrich C A, Pettke T, Zhang X C, Hu R Z, Xia B. Sediment-hosted gold deposits in Guizhou, China: Products of wall-rock sulfidation by deep crustal fluids [J]. *Econ Geol*, 2009, 104(1): 73–93.
- [7] Wang Z P, Xia Y, Song X Y, Liu J Z, Yang C F and Yan B W. Study on the evolution of ore-formation fluids for Au-Sb ore deposits and the mechanism of Au-Sb paragenesis and differentiation in the southwestern part of Guizhou Province, China [J]. *Chinese J Geochem*, 2013, 32(1): 56–68.
- [8] 苏文超, 朱路艳, 格西, 沈能平, 张兴春, 胡瑞忠. 贵州晴隆大厂锑矿床辉锑矿中流体包裹体的红外显微测温学研究[J]. *岩石学报*, 2015, 31(4): 918–924.
Su Wen-chao, Zhu Lu-yan, Ge Xi, Shen Neng-ping, Zhang Xing-chun, Hu Rui-zhong. Infrared microthermometry of fluid inclusions in stibnite from the Dachang antimony deposit, Guizhou [J]. *Acta Petrol Sinica*, 2015, 31(4), 918–924 (in Chinese with English abstract).
- [9] 陈娴, 苏文超, 黄勇. 贵州晴隆锑矿床成矿流体 He-Ar 同位素地球化学[J]. *岩石学报*, 2016, 32(11): 3312–3320.
Chen Xian, Su Wen-chao, Huang Yong. He and Ar isotope geochemistry of ore-forming fluids for the Qinglong Sb deposit in Guizhou Province, China [J]. *Acta Petrol Sinica*, 2016, 32(11), 3312–3320 (in Chinese with English abstract).
- [10] Su W C, Xia B, Zhang H T, Zhang X C, Hu R Z. Visible gold in arsenian pyrite at the Shuiyindong Carlin-type gold deposit, Guizhou, China: Implications for the environment and processes of ore formation [J]. *Ore Geol Rev*, 2008, 33(3/4): 667–679.
- [11] Su W C, Dong W D, Zhang X C, Shen N P, Hu R Z, Hofstra A H, Cheng L Z, Xia Y. Carlin-type gold deposits in the Dian-Qian-Gui “Golden Triangle” of Southwest China [J]. *Rev Econ Geol*, 2018, 20: 157–185.
- [12] Chen M H, Zhang Z Q, Santosh M, Dang Y, Zhang W. The Carlin-type gold deposits of the “golden triangle” of SW China: Pb and S isotopic constraints for the ore genesis [J]. *Asian Earth Sci*, 2015, 103(1), 115–128.
- [13] Zheng L L, Yang R D, Gao J B, Chen J. Geochemical characteristics of the giant nibao carlin-type gold deposit (Guizhou, China) and their geological implications [J]. *Arab J Geosci*, 2016, 9(2): 3–16.
- [14] Hou L, Peng H J, Ding J, Zhang J R, Zhu S B, Wu S Y, Wu Y, Ouyang H E. Textures and *in situ* chemical and isotopic analyses of pyrite, Huijiabao trend, Youjiang basin, China: Implications for paragenesis and source of sulfur [J]. *Econ Geol*, 2016, 111(2), 331–353.
- [15] Xie Z J, Xia Y, Cline J S, Pribil M J, Koenig A, Tan Q P. Magmatic origin for sediment-hosted au deposits, Guizhou Province, China: *In situ* chemistry and sulfur isotope composition of pyrites, Shuiyindong and Jinfeng deposits [J]. *Econ Geol*, 2018, 113: 1627–1652.
- [16] 顾雪祥, 李葆华, 徐仕海, 付绍洪, 董树义. 右江盆地含油气成矿流体性质及其成藏-成矿作用[J]. *地学前缘*, 2007, 14(5): 133–146.
Gu Xue-xiang, Li Bao-hua, Xu Shi-hai, Fu Shao-hong, Dong Shu-yi. Characteristics of hydrocarbon-bearing ore-forming fluids in the Youjiang Basin, South China: Implications for hydrocarbon accumulation and ore mineralization [J]. *Earth Sci Front*, 2007, 14(5): 133–146 (in Chinese with English abstract).
- [17] 刘寅, 胡凯, 韩善楚, 孙泽航. 右江盆地构造和演化及对卡林型金矿床的控制作用[J]. *高校地质学报*, 2015, 21(1): 1–14.
Liu Yin, Hu Kai, Han Shan-chu, Sun Ze-hang. Structural evolution of the Youjiang Basin and its controlling effects on the formation of Carlin-type gold deposits [J]. *Geol J China Univ*, 2015, 21(1): 1–14 (in Chinese with English abstract).
- [18] 靳晓野, 李建威, Hofstra A, Marsh E, 刘建中, 杨梧. 黔西南卡林型金矿床与区域古油藏的关系: 来自流体包裹体气相组成和沥青拉曼光谱特征的证据[J]. *岩石学报*, 2016, 32(11): 3295–3311.
Jin Xiao-ye, Li Jian-wei, Hofstra A, Marsh E, Liu Jian-zhong, Yang Wu. Relationship between Carlin-type gold deposits and paleopetroleum reservoirs in SW Guizhou, China: Evidence from gas compositions of fluid inclusions and Raman spectroscopic characteristics of bitumen [J]. *Acta Petrol Sinica*, 2016, 32(11): 3295–3311 (in Chinese with English abstract).
- [19] Hu R Z, Fu S L, Huang Y, Zhou M F, Fu S H, Zhao C H, Wang Y J, Bi X W, Xiao J F. The giant South China Mesozoic low-temperature metallogenic domain: Reviews and a new geodynamic model [J]. *J Asian Earth Sci*, 2017, 137: 9–34.
- [20] 贵州省晴隆锑矿整装勘查报告[R]. 贵阳: 贵州省地质矿产勘查开发局, 2016: 1–213.
The report of package exploration of Qinglong antimony deposit, Guizhou province. [R]. Guiyang: Bureau of Geology and Mineral Exploration and Development of Guizhou Province, 2016: 1–213 (in Chinese).
- [21] 彭建堂, 胡瑞忠, 蒋国豪. 萤石 Sm-Nd 同位素体系对晴隆锑矿床成矿时代和物源的制约[J]. *岩石学报*, 2003, 19(4): 785–791.

- Peng Jian-tang, Hu Rui-zhong, Jiang Guo-hao. Samarium-Neodymium isotope system of fluorites from the Qinglong antimony deposit, Guizhou Province: Constraints on the mineralizing age ore-forming materials' sources [J]. *Acta Petrol Sinica*, 2003, 19(4), 785–791 (in Chinese with English abstract).
- [22] 王登红, 秦燕, 王成辉, 陈毓川, 高兰. 贵州低温热液型汞、锑、金矿床成矿谱系——以晴隆大厂、兴仁紫木函和铜仁乱岩塘为例[J]. *大地构造与成矿学*, 2012, 36(3): 330–336.
Wang Deng-hong, Qin Yan, Wang Cheng-hui, Chen Yu-chuan, Gao Lan. Mineralization pedigree for epithermal Hg, Sb, Au deposits in Guizhou Province — Taking the Dachang Sb deposit, the Zimudang Au deposit and the Luanyantang Hg deposit for examples [J]. *Geotecton Metallogen*, 2012, 36(3): 330–336 (in Chinese with English abstract).
- [23] Chen J, Yang R D, Du L J, Zheng L L, Gao J B, Lai C K, Wei H R, Yuan M G. Mineralogy, geochemistry and fluid inclusions of the Qinglong Sb-(Au) deposit, Youjiang basin (Guizhou, SW China) [J]. *Ore Geol Rev*, 2018, 92: 1–18.
- [24] 刘建中, 夏勇, 邓一明, 苏文超, 张兴春, 邱林, 陈明, 陈发恩, 付芝康. 贵州水银洞 Sbt 研究及区域找矿意义探讨[J]. *黄金科学技术*, 2009, 17(3): 1–5.
Liu Jian-zhong, Xia Yong, Deng Yi-ming, Su Wen-chao, Zhang Xin-chun, Qiu Lin, Chen Ming, Chen Fa-en, Fu Zhi-kang. Researches on the Sbt of Shuiyindong gold deposit and significance for regional prospecting [J]. *Gold Sci Tech*, 2009, 17(3): 1–5 (in Chinese with English abstract).
- [25] 刘建中, 夏勇, 陶琰, 杨成富, 王泽鹏, 谭亲平, 付绍洪, 陈睿, 吴文明. 贵州西南部 SBT 与金锑矿成矿找矿[J]. *贵州地质*, 2014, 31(4): 267–272.
Liu Jian-zhong, Xia Yong, Tao Yan, Yang Cheng-fu, Wang Ze-peng, Tan Qin-ping, Fu Shao-hong, Chen Rui, Wu Wen-ming. The relation between SBT and gold-antimony deposit metallogenesis and prospecting in Southwest Guizhou [J]. *Guizhou Geol*, 2014, 31(4): 267–272 (in Chinese with English abstract).
- [26] 朱俊宾, 方维萱, 胡煜昭, 刘家军, 汤睿, 魏宁. 贵州省晴隆锑矿共(伴)生硫铁矿地质特征[J]. *矿物学报*, 2009, 29(增刊): 163–166.
Zhu Jun-bin, Fang Wei-xuan, Hu Yu-zhao, Liu Jia-jun, Tang Rui, Wei Ning. Geological characteristics of associated pyrite for the Qinglong deposit [J]. *Acta Mineral Sinica*, 2009, 29(suppl): 163–166 (in Chinese).
- [27] 刘路, 胡煜昭, 张桂权. 晴隆锑矿古油藏沥青及烃类包裹体的拉曼光谱特征[J]. *地质论评*, 2016, (04): 1010–1020.
Liu Lu, Hu Yu-zhao, Zhang Gui-quan. Raman spectral characteristics of Qinglong antimony ore field paleo-oil reservoir bitumen and hydrocarbon inclusions [J]. *Geol Rev*, 2016, 62(4): 1011–1020 (in Chinese with English abstract).
- [28] 有色金属矿产地质调查中心. 贵州省晴隆县晴隆锑矿接替资源勘查报告[R]. 北京: 中国有色金属工业总公司地质勘查总局, 2010: 1–125.
China Non-ferrous Metals Resource Geological Survey. The exploration report of replaced resources of the Qinglong deposit, Guizhou Province [R]. Beijing: China Non-ferrous Metal Resource Geological Survey, 2010: 1–125 (in Chinese).
- [29] Kesler S E, Fortuna J, Ye Z, Alt J C, Core D P, Zohar P, Borhauer J, Chryssoulis S L. Evaluation of the role of sulfidation in deposition of gold, screamer section of the Betze-Post Carlin-type deposit [J]. *Econ Geol*, 2003, 98(6): 1137–1157.
- [30] Hu X L, Gong Y J, Zeng G P, Zhang Z J, Wang J, Yao S Z. Multistage pyrite in the Getang sediment-hosted disseminated gold deposit, southwestern Guizhou Province, China: Insights from textures and *in situ* chemical and sulfur isotopic analyses [J]. *Ore Geol Rev*, 2018, 99: 1–16.
- [31] Hawley J E, Nichol I. Trace elements in pyrite, pyrrotite and chalcopyrite of different ores [J]. *Econ Geol*, 1961, 56(3): 467–487.
- [32] 严育通, 李胜荣, 贾宝剑, 张娜, 闫丽娜. 中国不同成因类型金矿床的黄铁矿成分标型特征及统计分析[J]. *地学前缘*, 2012, 19(4): 214–226.
Yan Yu-tong, Li Sheng-rong, Jia Bao-jian, Zhang Na, Yan Li-na. Composition typomorphic characteristics and statistic nanlysis of pyrite in gold deposits of different genetic types [J]. *Earth Sci Front*, 2012, 19(4), 214–226 (in Chinese with English abstract).
- [33] Simon G, Kesler S E, Chryssoulis S. Geochemistry and textures of gold-bearing arsenian pyrite, Twin Creeks, Nevada: Implications for deposition of gold in Carlin-type deposits [J]. *Econ Geol*, 1999, 94: 405–422.
- [34] Palenik C S, Utsunomiya S, Reich M, Kesler S E, Wang L M, Ewing R C. “Invisible” gold revealed: Direct imaging of gold nanoparticles in a Carlin-type deposit [J]. *Am Mineral*, 2004, 89(10): 1359–1366.
- [35] Emsbo P, Hutchinson R W, Hofstra A H. Syngenetic Au on the Carlin trend: Implications for Carlin-type deposits [J]. *Geology*, 1999, 27(1): 59–62.
- [36] Emsbo P, Hofstra A H, Lauha E A, Griffin G L, Hutchinson R W. Origin of high-grade gold ore, source of ore fluid components, and genesis of the meikle and neighboring Carlin-type deposits, northern Carlin trend, Nevada [J]. *Econ Geol*, 2003, 98(6): 1069–1105.
- [37] Reich M, Kesler S E, Utsunomiya S, Palenik C S, Chryssoulis S L, Ewing R C. Solubility of gold in arsenian pyrite [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2005, 69(11): 2781–2796.
- [38] 张弘毅, 苏文超, 田建吉, 刘玉平, 刘建中, 刘川勤. 贵州水银洞卡林型金矿床金的赋存状态初步研究[J]. *矿物学报*, 2008, 28(1): 17–24.
Zhang Hong-tao, Su Wen-chao, Tian Jian-ji, Liu Yu-ping, Liu Jian-zhong, Liu Chuan-qin. The occurrence of gold at Shuiyindng Carlin-type gold deposit, Guizhou [J]. *Acta Mineral Sinica*, 2008, 28(1): 17–24 (in Chinese with English abstract).
- [39] 张敏, 聂爱国, 张竹如. 贵州晴隆沙子锐钛矿矿床与黔西南红土型金矿床的成矿差异性[J]. *地质科技情报*, 2016, 35(5): 126–130.
Zhang Min, Nie Ai-guo, Zhang Zhu-ru. Metallogenic difference between Qinglong Shazi anatase deposits and Lateritic gold

- deposits in Southwestern Guizhou Province [J]. *Geol Sci Tech Inf*, 2016, 35(5): 126–130 (in Chinese with English abstract).
- [40] 涂光炽. 我国西南地区两个别具一格的成矿带(域)[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2002, 21(1): 1–2.
- Tu Guang-chi. Two picturesque metallogenic belts in the South China [J]. *Bull Mineral Petrol Geochem*, 2002, 21(1): 1–2 (in Chinese with English abstract).
- [41] Hofstra A H, Leventhal J S, Northrop H R, Landis G P, Rye R O, Birak D J, Dahl A R. Genesis of sediment-hosted disseminated gold deposits by fluid mixing and sulfidization: Chemical-reaction-path modeling of ore-depositional processes documented in the Jerritt Canyon district, Nevada [J]. *Geology*, 1991, 19: 36–40.
- [42] Hofstra A H, Cline A J. Characteristics and models for Carlin-type gold deposits [J]. *Rev Econ Geol*, 2000, 13: 163–220.