

文章编号:0258-7106(2002)04-0366-11

湘中铋(金)矿床成矿物质来源

——I. 微量元素及其实验地球化学证据*

马东升¹ 潘家永¹ 解庆林² 何 江³

(1 南京大学地球科学系内生金属矿床成矿机制国家重点实验室, 江苏 南京 210008; 2 桂林工学院, 广西 桂林 541000; 3 上海交通大学, 上海 200240)

摘 要 为了查明湘中盆地中-低温铋(金)矿床的成矿物质来源,文章应用高分辨率 ICP-MS、ICP-AES 等方法对岩石与矿石进行了系统测定,并结合作者以往分析数据和实验地球化学结果,对该区盆地及周边基底地层与矿床中的微量元素分布特征及其水/岩反应效应进行了综合分析和系统研究。结果表明:Sb、Au 等成矿元素在元古界基底碎屑岩中具有高的背景含量;在近似成矿条件的水/岩反应实验中,成矿元素的淋出率达 20%~90%;元古界基底碎屑岩中的金(铋、钨)矿床的周围蚀变围岩中出现明显的金负异常区,而盆地内泥盆系地层中的高铋含量仅局限于铋矿床(化)及其蚀变围岩中;湘中铋(金)矿床中的矿石与基底碎屑岩具有相似的稀土元素球粒陨石标准化分配曲线特征。以上微量元素地球化学特征充分证明该区铋(金)矿床铋、金等成矿物质主要来源于元古界基底碎屑岩。

关键词 地球化学 成矿物质来源 微量元素 淋滤实验 铋(金)矿床 湘中地区

中图分类号:P618.66;P618.51

文献标识码:A

湘中以盛产铋闻名于世。据统计,湘中地区铋(金)矿床(点)有 172 处之多,其中锡矿山铋矿总储量达 200 多万吨(史明魁等,1994),是世界上独一无二的超大型铋矿床。

20 世纪 80 年代以来,许多学者针对该区的铋(金)矿床开展了一系列研究,但对矿床的成因一直存在着两种截然不同的观点:一种观点认为该矿床是一个中-低温的岩浆热液矿床,其成矿物质主要来源于深部岩浆作用(肖启明等,1984;刘焕品等,1985;林肇风,1987;李智明,1993);另一种观点认为该矿床是一个典型的层控矿床,成矿物质来源于赋矿地层(谌锡霖,1983;涂光炽等,1984;曾允孚等,1987;1993;邹同熙,1988;庄锦良,1988;文国璋等,1993)。近年来,越来越多的研究者认为,湘中铋(金)矿床是区域古流体大规模运移的结果,其成矿物质很可能来源于前泥盆纪,尤其是元古界基底碎屑岩(裴荣富等,1998;马东升,1997;1998;1999;彭建堂等,2000)。本文通过笔者近年来应用高分辨率 ICP-

MS、ICP-AES 等方法对岩石与矿石的系统测定,并结合以往的分析数据和实验地球化学结果,对该区盆地及周边基底地层与矿床中的微量元素分布特征及其水/岩反应效应进行了综合分析和系统研究,主要从元素地球化学的角度来探讨湘中铋(金)矿床的成矿物质来源。

1 成矿地质背景

湘中盆地在大地构造上位于东安-雪峰期古岛弧的南缘,湘桂海西-印支弧间盆地的北侧。盆地基底由前泥盆纪巨厚变质、浅变质碎屑岩组成,主要分布于盆地边缘及内部次级隆(凸)起带中,盖层由晚古生代碳酸盐岩及碎屑岩系组成(图 1)。

湘中地区断裂构造发育。从方向上看,主要为北东向、北北东向以及北西向断裂,许多矿床沿着深大断裂带分布,如著名的锡矿山铋矿床就分布在冷水江—城步断裂带与锡矿山—涟源断裂带的交会处。

* 本文为科技部国家重点基础研究项目(G1999043210)、国家自然科学基金重点项目(49733012)及教育部博士点基金(98028422)共同资助的研究成果

第一作者简介 马东升,男,1952 年生,教授(博导),长期从事矿床地球化学和元素地球化学研究与教学。

收稿日期 2001-11-29;改回日期 2002-04-15。李 岩编辑。



图1 湘中盆地地质及矿床(点)分布图

1—花岗岩;2—区域中生代地层;3—盆地中D-T盖层;4—前泥盆纪基底地层;5—断裂带;6—铋矿床;7—铋(金)矿床

Fig. 1 Geological sketch map showing geologic units and distribution of ore deposits in central Hunan basin

1—Granite; 2—Pre-Devonian uplift belt; 3—Regional Mesozoic strata; 4—Devonian to Triassic strata in basin; 5—fault belt; 6—Sb ore deposit;
7—Sb (Au) ore deposit

湘中地区花岗岩发育,出露面积较大的岩体有白马山岩体、沩山岩体、天龙山岩体、歇马岩体、关帝庙岩体等,主要为三叠纪-侏罗纪侵入的印支-燕山早期复式岩体,分布于盆地周边。与华南其他地区类似,该区燕山期岩体虽然多为小岩体,但分布广泛,且大多数侵入于早期岩体中,代表了时代最晚、规模最大的一次构造热事件。湘中盆地的主要铋(金)矿床,如锡矿山铋矿和龙山铋(金)矿的已知成矿时代也都属燕山期(Hu et al., 1996; 史明魁等, 1994)。因此,燕山期的构造热事件应是控制湘中盆地与成矿有关的流体运动的主要因素。这一特点为研究区域流体与成矿流体的关系提供了优越的背景条件。

根据矿床赋矿围岩的性质、矿体产出形态、产状等特征将湘中铋(金)矿床分为两大类:即产于湘中盆地盖层碳酸盐岩中的铋矿床与产于盆地周围基底碎屑岩中的铋(金)矿床(图1)。

产于湘中盆地盖层碳酸盐岩中的铋矿床以锡矿山铋矿为代表,矿体主要呈层状、似层状及脉状产于泥盆系灰岩中。矿床远离火成岩体,矿物组合简单,矿石矿物以辉铋矿为主,是单一的铋矿床。脉石矿物以石英、方解石为主。围岩蚀变以硅化、碳酸盐化为主。此类矿床除锡矿山外还有牛山铺、甘溪、罗家塘等铋矿床。

产于盆地周围基底地层中的铋(金)矿床(点)很多,但大多数矿床规模小,在湘中地区达到中型规模的有龙山、古台山等铋(金)矿床。该类矿床矿体主要呈脉状产于基底地层中的断裂破碎带中,赋矿围岩主要为板溪群、冷家溪群、震旦系和寒武系板岩、千枚岩、页岩、砂岩等。矿石矿物较复杂,除辉铋矿外,还有自然金、白钨矿、黄铁矿和毒砂等。围岩蚀变有硅化、绢云母化、黄铁矿化、毒砂化和绿泥石化等。

2 区域地层微量元素背景值

为查明湘中、湘西地区的区域地层背景值,笔者采集了该区数百个不同时代的区域地层样品,并用等离子光谱(ICP-AES)、原子吸收光谱(AAS)等分析方法对其中的Au、Sb等微量元素进行了分析,不同样品的采样位置与分析方法在何江(1994)与解庆林(1996)的博士论文中有详细的描述。表1为湘中、湘西地区区域地层中微量元素的背景含量,Sb与As在泥盆系与石炭系地层中含量较低,而在前泥盆纪地层中明显增高;Au在前寒武纪地层中含量明显增高;Hg在奥陶系地层中最高,平均达 213×10^{-9} ,Sr从老地层到新地层有增高的趋势。对于同一层位,碎屑岩中的Au、Sb等成矿元素一般明显高于灰岩(表1)。

3 蚀变岩中成矿元素含量的变化规律

3.1 盆地内部的锑矿床

产于湘中盆地泥盆系灰岩中以锡矿山矿床为代表的锑矿床的赋矿围岩、蚀变岩及矿石的微量元素含量见表 2。从表 2 可看出: ①主要成矿元素 Sb 在未蚀变围岩中含量 (w_{Sb}) 很低, 仅为 $0.2 \times 10^{-6} \sim 2.8 \times 10^{-6}$, 平均 0.9×10^{-6} ; 而蚀变岩中 Sb 含量明显增加, 且不同蚀变程度的岩石 Sb 含量变化很大, 其变化范围为 $2.8 \times 10^{-6} \sim 217 \times 10^{-6}$, 平均为 46×10^{-6} 。②从

围岩 → 蚀变岩 → 矿石, Sb 含量显著增加; As, Hg, Pb, Zn 与 Ba 等元素含量也随之增高。

3.2 盆地边缘的锑(金)矿床

产于盆地边缘基底地层中的龙山锑(金)矿床及产于湘西元古界地层中的沃溪金-钨矿床、漠滨金-锑矿床的蚀变岩中主要成矿元素 Au 含量明显低于未蚀变的围岩及区域背景值(表 3); 从 3 条剖面样品中的 Au 含量可以看出, 矿体周围蚀变岩存在明显的 Au 的负异常区(图 2), 梁华英(1989)资料显示, 龙山锑(金)矿床矿体周围也存在明显的 Sb 的负异常区(梁华英, 1989)。这表明, 蚀变岩中 Au, Sb 等成矿元素的减少

表 1 湘中、湘西区域地层微量元素含量(何江, 1994; 解庆林, 1996)

Table 1 Trace element contents of regional strata central and western Hunan (He, 1994; Xie, 1996)

元素	$w_B/10^{-6}$											
	冷家溪群 板岩(80)	板溪群 板岩(137)	震旦系 碎屑岩(70)	寒武系		奥陶系 灰岩(15)	志留系 砂岩(12)	泥盆系		石炭系		克拉 克值
Sb	2.1	1.4	2.5	4.4	1.4	1.9	2	0.4	0.8	0.5	0.9	0.2
As	9.1	7.6	7.4	12.2	4.4	17.2	12.3	2.4	2.9	0.9	2.4	1
Cu	57.5	20.8	23.4	14.2	7.5	46.4	34.4	9.6	13.4	7.6	8.6	75
Pb	38.5	29.6	25.4	29.7	27.8	44.2	110.3	21.7	20.6	26.6	20	8
Sr	29.7	80.5	64.6	63.2	63.3	335	101.5	344.4	132.6	600.6	184.8	260
Ba	415.8	617.3	1097.2	1379	17	115.6	425.5	67.9	569.4	20.4	103.2	250
$w_B/10^{-9}$												
Au	3.6	3.1	7.2	1.5	0.8	0.8	0.9	0.5	0.4	1.8	1.4	1.8
Hg	54.4	45.1	79.4	129	156	213	42.7	26.1	50.8	23.5	26.7	

注: 克拉克值据 Taylor 等(1985); 括号内数字为样品数。

表 2 锡矿山矿区区域岩石、蚀变岩及含矿岩石的微量元素含量

Table 2 Trace element contents of regional rocks, altered and mineralized rocks from the Xikuangshan deposit

采样位置及样品名称	样品数	$w_B/10^{-6}$						
		Sb	As	Hg*	Cu	Pb	Zn	Ba
区域泥盆系地层								
灰岩	11	0.4	2.4	26.1	9.6	21.7		67.9
砂页岩	5	0.8	2.9	50.8	13.4	20.6		569.4
矿区泥盆系未蚀变岩石								
矿区页岩(D_3x)	4	0.5 ~ 2.8	2.2 ~ 4.4	3 ~ 11	6 ~ 19	2 ~ 7	5 ~ 31	35 ~ 145
		1.4	4.1	8	13	5	17	110
矿区灰岩(D_3s)	6	0.2 ~ 1.9	0.8 ~ 6.1	2 ~ 37	4 ~ 12	1 ~ 20	1 ~ 48	7 ~ 119
		0.6	2.4	14	9	8	22	54
矿区蚀变岩								
硅化页岩	7	2.8 ~ 200	1.9 ~ 9.7	6 ~ 18	6 ~ 15	4 ~ 11	1 ~ 65	69 ~ 231
		33.1	5.4	11	9	7	24	143
硅化灰岩	5	4.8 ~ 217	4.5 ~ 26.3	17 ~ 80	5 ~ 13	12 ~ 46	24 ~ 78	62 ~ 244
		63.2	11.5	47.3	8.2	27.2	42	138.2
矿石								
含矿灰岩	3	1471 ~ 57210	20.8 ~ 105		7 ~ 23	31 ~ 70	30 ~ 110	56 ~ 379
		20182	49.3		13	48	63	184

注: 据解庆林(1996)与邹君武(1992)数据综合。* 单位为 10^{-9} 。

表 3 湘中盆地边缘基底地层中几个锑(金)矿床蚀变岩中的金含量

Table 3 Gold contents of altered rocks from several Sb (Au) deposits occur in basement strata of central Hunan

矿床名称	赋矿地层	蚀变岩 $w_{Au}/10^{-9}$	区域地层 $w_{Au}/10^{-9}$	淋出率/ %
龙山	震旦系	1.0(31)	7.2(70)	86
沃溪	板溪群	2.5(20)	3.1(137)	19
漠滨	板溪群	1.6(20)	3.1(137)	47

注:括号内为样品数,样品分析与处理方法见何江(1994)与解庆林(1996)。

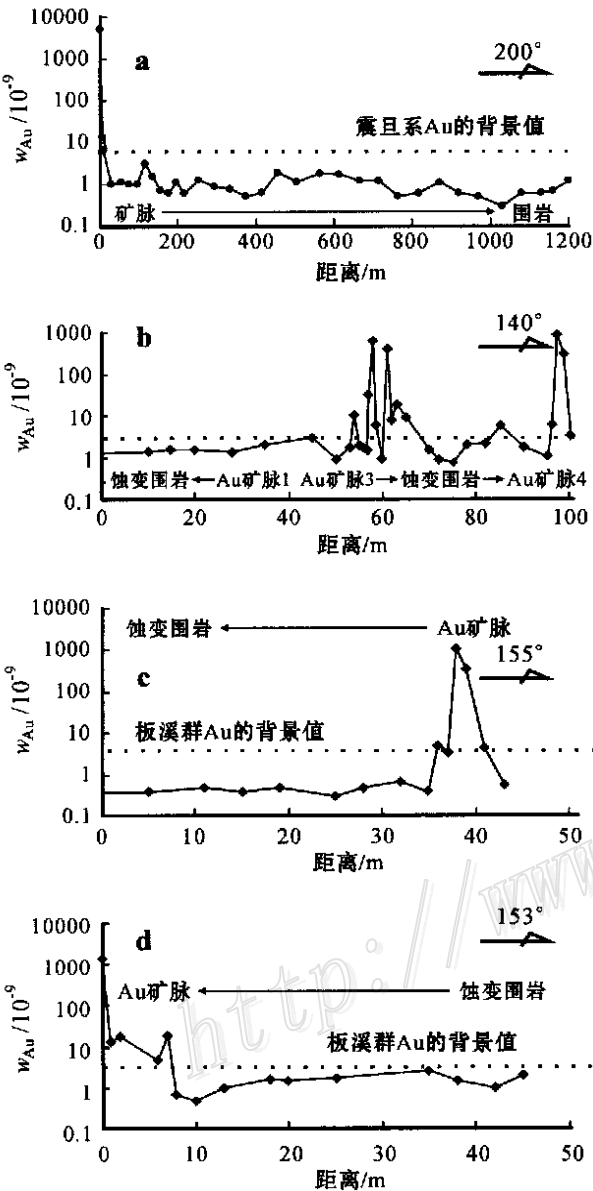


图 2 湘中盆地边缘基底地层中锑(金)矿床金的负异常图
a. 龙山锑(金)矿床 610 中段; b. 沃溪金锑矿中矿柱 18 平(-160 m)剖面; c. 漠滨金矿 PD290 坑道剖面; d. 漠滨金矿 PD340 坑道剖面
Fig. 2 Au negative abnormality of several Sb (Au) deposits occur in uplift belt in central Hunan
a. 610 m section of Longshan Sb (Au) deposit; b. -160 m section of Wuxi Au (Sb) deposit; c. 290 m section of Mobin Au deposit; d. 340 m section of Mobin Au deposit

很可能是成矿元素在成矿时被淋滤迁移所引起的,表明这些矿床的赋矿围岩本身就是矿床的矿源层。

3.3 成矿物质来源与控矿地层的关系

为什么湘中盆地产于泥盆系灰岩中的锑矿床的蚀变岩石中成矿元素明显富集,而产在盆地基底地层中的锑(金)矿床矿体周围蚀变岩中出现明显的成矿元素负异常?这很可能与成矿物质来源及控矿地层有关。产于泥盆系灰岩中的锑矿床的赋矿地层不是矿床的矿源层,成矿物质很可能来源于深部的基底地层,成矿时成矿流体使矿体周围的蚀变岩矿化,因而其中的成矿元素含量明显增高(图 3a);而产在盆地基底地层中的锑(金)矿床,其赋矿地层就是其矿源层,成矿过程中矿体周围的成矿物质被淋滤迁移到成矿溶液中,因而导致了矿体周围蚀变岩的成矿元素负异常(图 3b)。

4 稀土元素地球化学特征

从所有样品的稀土元素特征对比看,盆地中锑矿床内辉锑矿的稀土元素特征与基底碎屑岩相似,而与赋矿灰岩有较大的差异(见表 4、图 4):①辉锑矿的稀土总量明显比灰岩高,而与基底碎屑岩相似;②辉锑矿与基底地层中的负 Ce 异常都不明显,而灰岩具有明显的负 Ce 异常;③辉锑矿与基底碎屑岩具有相似的稀土元素球粒陨石标准化配分模式。由此进一步证实了辉锑矿中的稀土元素可能主要来源于基底碎屑岩。

产在盆地边缘震旦系地层中的龙山锑(金)矿床矿石的稀土元素特征与稀土元素球粒陨石标准化配分模式具有一致的特征,表明其矿石中的稀土来源于基底碎屑岩(表 4、图 4)。

5 锑的偏提取实验

5.1 实验方案与样品处理

微量元素在岩石中主要以下面 4 种形式存在:①可交换离子形式,这种形式的微量元素存在于固

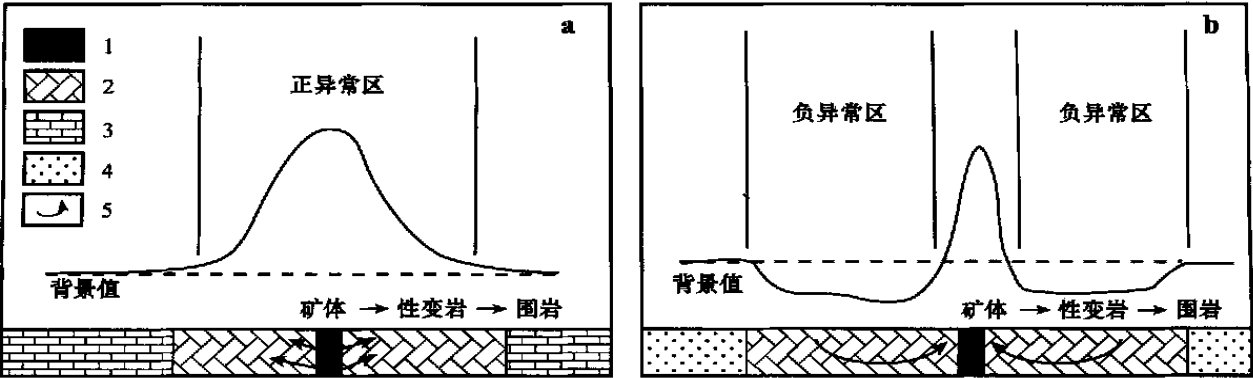


图 3 成矿元素异常模式图

a. 异源地球化学异常图; b. 本源地球化学异常图

1—矿体; 2—蚀变岩; 3—灰岩; 4—碎屑岩; 5—流体运移方向

Fig. 3 Geochemical anomaly pattern of ore-forming elements

a. Geochemical positive anomaly; b. Geochemical negative anomaly

1—Orebody; 2—Altered rock; 3—Carbonate Limestone; 4—Clastic rocks; 5—Convecting direction of ore-forming fluid

表 4 湘中盆地不同岩石与矿石稀土元素组成 ($u_B/10^{-6}$)

Table 4 REE compositions of different rocks and ores from central Hunan basin ($u_B/10^{-6}$)

元素	区域地层		蚀变岩石		辉铋矿与矿石		煤矿
	泥盆系灰岩 (5) ②	前寒武纪板岩 (6)	硅化灰岩(8) ②	蚀变板岩(4) ①	辉铋矿(10) ②	矿石(2) ①	煤(14)
La	11.53	33.32	5.25	33.8	19.91	34.07	13.25
Ce	6.76	63.41	7.10	59.63	31.77	49.59	28.35
Pr	1.20	8.15	1.32	8.01	4.39	5.88	3.18
Nd	6.74	27.78	7.69	28.16	19.61	17.04	12.10
Sm	1.44	5.39	2.02	5.85	5.7	3.84	2.58
Eu	0.20	1.09	0.41	1.23	1.13	0.95	0.64
Gd	0.81	4.78	1.68	4.97	5.73	3.82	2.56
Tb	0.17	0.76	0.35	0.84	1.37	0.8	0.39
Dy	1.04	4.44	1.96	5.02	7.31	4.28	2.31
Ho	0.22	0.92	0.39	1.01	1.41	0.84	0.49
Er	0.62	2.48	1.06	3.07	3.77	1.99	1.36
Tm	0.09	0.39	0.16	0.4	0.55	0.33	0.19
Yb	0.60	2.52	0.99	3.16	3.42	1.58	1.22
Lu	0.07	0.38	0.12	0.49	0.55	0.2	0.18
ΣREE	31.49	155.81	30.50	155.64	106.62	125.21	68.80
LREE/HREE	10.15	8.35	3.55	7.21	3.42	8.05	6.91
δCe	0.52	0.93	0.65	0.87	0.82	0.84	0.83
δEu	0.61	0.66	0.68	0.70	0.60	0.76	0.67

注: ①据梁华英(1989); ②据陶琰等(1999); 其余为本文数据,中科院地化所漆亮在等质谱上测试,仪器型号:HR-ICP/MS Finnigan Element-1;括号内数字为样品数。

体颗粒的表面(Loganathan et al., 1973; Gadde et al., 1975; James et al., 1977); ②与碳酸盐有关的形式(Jurinak et al., 1956; Jenne, 1977; Chao, 1984); ③硫化物形式; ④矿物晶格中。

为了探讨铋在矿源层中的存在形式,本文开展

了铋的偏提取实验。根据前人资料(Wakefield, 1980; Chao, 1984; Lopez-Sanchez et al., 1993; Forstner, 1993; Salomons, 1993),选取以下实验方案确定微量元素在岩石中的存在形式。步骤如下: ①可交换离子形式铋的提取:称取 2 g 样品粉末放入聚丙烯管中,

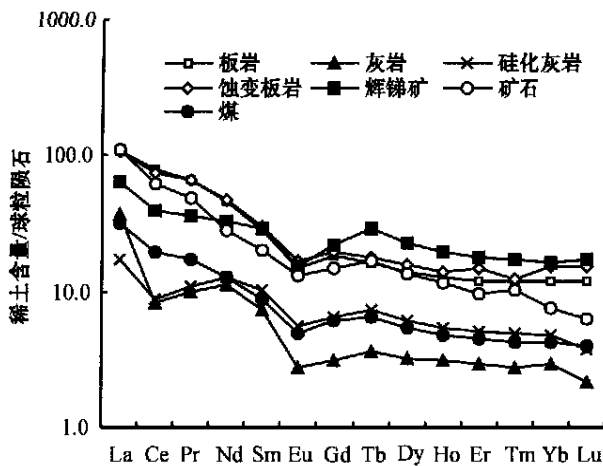


图 4 不同岩石及矿石稀土元素球粒陨石
标准化配分模式

Fig. 4 Chondrite-normalized REEs patterns of different
rocks and ores

室温下与 20 mL $c(\text{MgCl}_2) = 1 \text{ mol/L}$ ($\text{pH} = 7$) 的 MgCl_2 溶液混合,并不断摇动。提取 1 h 后,在 LD4-2 型离心机中离心 40 min,分离出上清液。②与碳酸盐有关的形式铋的提取:上述反应残留物加入 20 mL $c(\text{NaOAc}) = 1 \text{ mol/L}$ 的醋酸钠溶液(溶液已事先用冰醋酸调至 $\text{pH} = 5$)。不断搅拌,提取 5 h 后,离心分离。③硫化物形式铋的提取:首先在上述残留物中加入 2 g 氯酸钾(KClO_3),再加入浓盐酸 20 mL,并搅拌,30 min 后用 20 mL 去离子水稀释,并分离出上清液。然后,残留物移入烧杯中并加入 10 mL $c(\text{HNO}_3) = 4 \text{ mol/L}$ 的硝酸,温火煮沸 20 min,再用 20 mL 水移至聚丙烯管中离心分离。④矿物晶格形式铋的提取。上述残留物转移至烧杯中温火蒸干,其中微量元素就代表了矿物晶格的存在形式。实验的岩石样品、残留物样品和全部溶液样品均由南京大学金属矿床成矿作用国家重点实验室测定,分析仪器为法国产 JY385 型单道扫描高频等离子光谱仪(ICP-AES),Sb 检出限为 3.8×10^{-9} ,误差不超过 $\pm 10\%$ 。

5.2 实验结果

不同岩性样品中 Sb 的可交换离子形式、与碳酸盐有关的形式、硫化物形式及矿物晶格形式的比例见表 5 与图 5。

根据 8 个样品的实验结果,上述 4 种形式的铋在岩石总铋量中所占的比例分别为 $9.28\% \sim 30.20\%$,平均 18.65% ; $0.19\% \sim 2.29\%$,平均

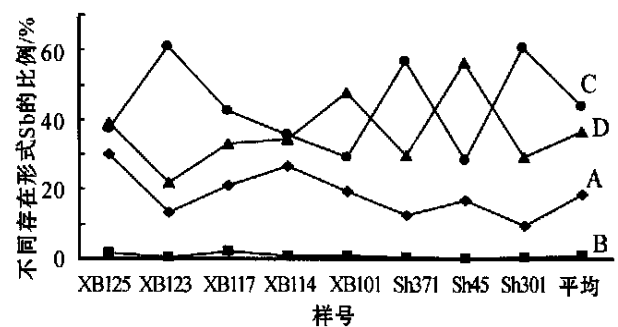


图 5 不同样品中铋不同存在形式所占比例

Fig. 5 Percent ratio of Sb of different forms
in different samples

0.85% ; $22.07\% \sim 56.16\%$,平均 36.41% 和 $28.16\% \sim 60.78\%$,平均 43.81% 。

由表 5 还可知:黑色碳质板岩中呈可交换离子形式的铋较高。呈硫化物形式存在的铋在黑色碳质板岩、灰绿色砂质板岩和凝灰质板岩中含量较高,而在粉砂岩和硅质板岩中含量较低。

除矿物晶格中的存在形式外,以其他 3 种形式存在的 Sb 平均占 55.91% 。以可交换离子形式存在的元素,当遇到含有阳离子,如 K^+ , Na^+ , Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的溶液时,将被交换进入溶液。以硫化物形式存在的 Sb, As 和 Hg,在地质流体中易溶解形成各种络合物(Yefremova et al., 1982; Krupp 1988)。因此从地质意义上讲,除矿物晶格形式以外的元素存在形式均可看作易溶解形式。

6 封闭体系与开放体系的淋滤实验

6.1 实验方案与样品处理

为了探讨矿源层岩石能否在成矿热液的作用下通过水岩反应活化迁移,本文开展了封闭体系与开放体系的淋滤实验。

封闭体系实验在中国科学院地球化学研究所矿床地球化学重点开放实验室内完成。实验在冷封式高压釜中进行,反应容器为石英管。将样品预磨至 $180 \sim 200$ 目,精确称取 1 g 样品装入石英管,向管内注入用纯化学试剂和去离子水配制的反应溶液,并立刻焊封石英管。将焊封后的石英管装入高压釜中,然后置入筒式电阻炉内加热恒温,实验时间为 $216 \sim 408 \text{ h}$ 。实验温度用 XCT-101 型台式动圈温度调节仪及 HAW 型变压器联合控制,压力用充满度控制。达到恒温后,立刻将高压釜淬火,取出石英管

定容抽取反应清液,加盐酸稀释后即刻送测。

开放体系淋滤实验在南京大学地球科学系完成。实验设备为上海大隆机械厂制造的开放体系流动反应装置,体系的压力用标准压力表测定,温度用两支校正过的镍铬-镍铝热电偶进行测定。实验步骤如下:①将样品粉末(一般 5 g)放入金属钛制成的样品管中,为了防止固体样品在实验中流失,用金属钛片将滤纸固定在样品管的两端;②打开排液阀,使反应液在恒温下缓缓流进岩石样品管中;③待淋滤结束后,将残余固体物移至烧杯中,低温烘干,用 ICP-AES 测定其中的微量元素组成。

6.2 实验结果

分别对不同的样品做了在封闭体系与开放体系下的淋滤实验。不同温度、介质条件及岩性下各种微量元素的淋出率见表 6、表 7 和表 8。

随着温度的增高,在封闭体系中 Sb 与 Au 的淋出率都有增高的趋势,其中 Sb 在 200 ℃时淋出率最大,达 77.9%;而 Au 在 250 ℃时最大,达 47.5%。在开放体系中 Sb 的淋出率也随着温度的增高而明显增加(图 6A、6B)。

在不同浓度的含硫介质中,不同微量元素的淋出率是不同的(表 7)。封闭体系中,随着含硫介质浓

表 5 不同岩石样品中锑的存在形式

Table 5 Different forms of antimony in rocks

样号	岩性	层位	$w_{Sb}/10^{-6}$	不同形式 Sb 所占百分数/%				合计
				A	B	C	D	
XBI 25	黑色碳质板岩	寒武系	15.57	30.20	1.59	39.28	37.27	108.34
XBI 23	灰白色硅质板岩	寒武系	5.11	13.23	0.24	22.07	60.78	96.32
XBI 17	灰白色硅质板岩	震旦系	4.85	21.09	2.29	32.88	42.34	98.60
XBI 14	灰绿色冰积砾岩	震旦系	11.09	26.84	0.95	34.38	35.47	97.64
XBI 01	灰绿色砂质板岩	震旦系	6.09	19.47	0.87	47.81	29.28	97.43
Sh371	粉砂岩	板溪群	4.58	12.3	0.27	29.53	56.68	98.78
Sh45	凝灰质板岩	板溪群	4.51	16.76	0.19	56.16	28.16	101.27
Sh301	粉砂岩	板溪群	9.09	9.28	0.39	29.15	60.52	99.34
平均				18.65	0.85	36.41	43.81	99.72

注:A—可交换离子形式;B—与碳酸盐有关的形式;C—硫化物形式;D—矿物晶格中。

不同形式 Sb 所占百分数 = (相应提取液中元素浓度 × 该提取液体积) / (未处理样品中该元素质量分数 × 样品质量) × 100%。

表 6 不同温度条件下的实验结果

Table 6 Experimental results of different temperature condition

实验编号	$t/^\circ\text{C}$	淋滤后 $w_{Sb}/10^{-6}$	Sb 的淋出率/%	淋滤后 $w_{Au}/10^{-9}$	Au 的淋出率/%
封 闭 体 系					
NI 9	100	0.30	12.5	2.1	14.9
N6	150	0.30	12.5	3.7	26.7
NI 3	200	1.87	77.9	4.6	32.7
N5	250	1.00	41.7	6.7	47.5
NI 7	300	1.80	75.0	3.1	22.4
开 放 体 系					
X09	100	4.86	19.3		
X08	150	4.65	23.7		
X03	200	4.05	33.5		
XI 0	250	4.32	29.1		
XI 9	300	3.67	39.7		

注:①封闭体系实验样品为五强溪组凝灰质粉砂岩,实验前样品 w_{Au} 为 14×10^{-9} , w_{Sb} 为 2.4×10^{-6} ,淋滤液为 $c[(\text{NH}_4)_2\text{S}] = 0.025 \text{ mol/L}$ 的溶液,淋滤时间为 240 h;开放体系实验样品为 XBI 01 号震旦系灰绿色砂质板岩;实验前样品 w_{Sb} 为 6.09×10^{-6} ;淋滤液为 $c[(\text{NH}_4)_2\text{S}] = 0.025 \text{ mol/L}$ 和 $c(\text{NaCl}) = 1 \text{ mol/L}$ 的溶液,淋滤时间为 72 h;②封闭体系淋出率 = 液体中元素总量 / 实验前样品含量 × 实验样品质量 × 100%;开放体系淋出率 = (实验前样品元素含量 - 淋滤后样品元素含量) / 实验前样品含量 × 100%。

表 7 不同介质在 200 ℃温度下的实验结果

Table 7 Experimental results of different medium at 200 ℃

实验编号	$c[(\text{NH}_4)_2\text{S}]/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	淋滤后 $w_{\text{Sb}}/10^{-6}$	Sb 的淋出率/ %	淋滤后 $w_{\text{Au}}/10^{-9}$	Au 的淋出率/ %
封 闭 体 系					
N12	0.0001	0.80	33.3	2.9	21.0
N13	0.001	1.80	75.0	3.5	24.7
N14	0.01	2.20	91.7	4.3	30.4
N1	0.025	1.87	77.9	4.6	32.7
开 放 体 系					
X16	0.0001 *	5.01	16.8		
X17	0.001 *	4.90	19.5		
X15	0.01 *	4.57	25.0		
X03	0.025 *	4.05	33.5		
X18	0.1 *	3.71	39.1		

注:封闭体系实验样品为五强溪组凝灰质粉砂岩,反应时间为 240 h;开放体系样品为 XBI01 号震旦系灰绿色砂质板岩,反应时间为 72 h;

* 者另加 $c(\text{NaCl}) = 1 \text{ mol/L}$ 的 NaCl。

表 8 不同岩性在 200 ℃温度下的实验结果

Table 8 Experimental results of different rocks at 200 ℃

实验编号	地层	岩性	$w_{\text{Au}}/10^{-9}$	$w_{\text{Sb}}/10^{-6}$	淋滤后 $w_{\text{Sb}}/10^{-6}$	Sb 的淋出率/ %	淋滤后 $w_{\text{Au}}/10^{-9}$	Au 的淋出率/ %
封 闭 体 系								
N7	ϵ_1	黑色页岩	10.7	1.6	0.8	50.0	5.3	49.9
N8	ϵ_2	含黄铁矿泥灰岩	17.0	2.0	0.5	25.0	4.4	26.1
N9	ϵ_3	泥灰岩	19.0	1.6	0.3	18.8	3.1	16.5
N3	Pt_3^1	紫红色泥质板岩	14.3	2.0	2.0	100.0	4.0	27.9
N10	Pt_3^2	凝灰质板岩	18.0	1.6	0.6	37.5	10.4	58.0
N11	Pt_3^1	绿色泥板岩	10.0	2.4	0.8	33.3	3.9	39.2
N1	Pt_3^2	凝灰质粉砂岩	14.0	2.4	1.9	77.9	4.6	32.7
开 放 体 系								
X11(XK157)	D_3s	灰岩		0.6	0.57	5.0		
X14(XBI25)	ϵ_1	灰白色硅质板岩		15.57	11.46	26.4		
X03(XBI01)	Zaj	灰绿色砂质板岩		6.09	4.05	33.5		
X12(Sh45)	Pt_3bnw	凝灰质板岩		4.51	3.82	15.3		
X13(Sh301)	Pt_3bnw	粉砂岩		9.09	7.62	16.2		

注:封闭体系淋滤液为 $c[(\text{NH}_4)_2\text{S}] = 0.025 \text{ mol/L}$ 的溶液,反应时间为 240 h;开放体系淋滤液为 $c[(\text{NH}_4)_2\text{S}] = 0.025 \text{ mol/L}$ 和 $c(\text{NaCl}) = 1 \text{ mol/L}$ 的溶液,反应时间为 72 h。

度的增加,Sb 的淋出率迅速升高,并在介质浓度为 $c[(\text{NH}_4)_2\text{S}] = 0.01 \text{ mol/L}$ 时达到最大值 91.7%; Au 的淋出率随介质浓度增高而逐渐升高,从 $c[(\text{NH}_4)_2\text{S}] = 0.0001 \text{ mol/L} \rightarrow c[(\text{NH}_4)_2\text{S}] = 0.001 \text{ mol/L} \rightarrow c[(\text{NH}_4)_2\text{S}] = 0.01 \text{ mol/L} \rightarrow c[(\text{NH}_4)_2\text{S}] = 0.025 \text{ mol/L}$, Au 的淋出率从 21.0% $\rightarrow$ 24.7% $\rightarrow$ 30.4% $\rightarrow$ 32.7%;在开放体系条件下,随着介质浓度的增高,Sb 淋出率也明显地增高(图 6C、6D)。

在相同的温度及介质浓度条件下,不同岩性的淋出率也明显不同。封闭体系下,Sb 在各种板岩与粉砂岩中淋出率高,而在泥灰岩中则低得多;Au 在

凝灰质板岩、凝灰质粉砂岩、黑色页岩中淋出率较高,在泥灰岩中淋出率较低。开放体系中,在砂质板岩中 Sb 淋出率最高,达到 81.3%;而在灰岩中,Sb 的淋出率最低,为 25.1%(表 8、图 6E、6F)。

7 结 论

不论是产在湘中盆地泥盆系中的铈矿床,还是产在湘中盆地边缘基底地层中的铈(金)矿床,微量元素地球化学证据均表明其 Sb、Au 等成矿物质来源于基底前泥盆系碎屑岩。

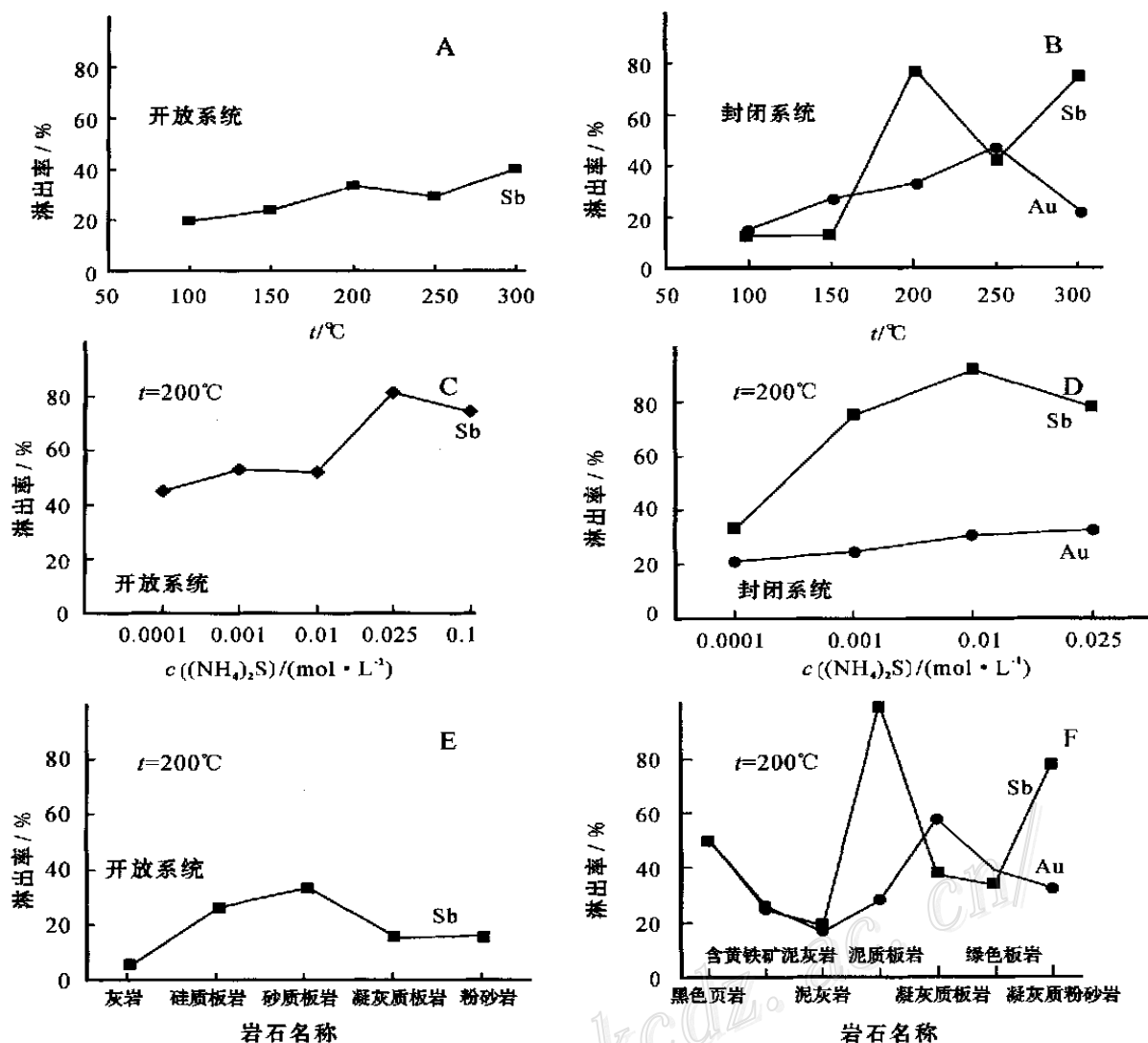


图6 不同条件下金与锑的淋滤实验结果

A.不同温度开放系统; B.不同温度封闭体系; C.不同介质开放系统; D.不同介质封闭体系; E.不同岩性开放体系; F.不同岩性封闭体系

Fig. 6 Leaching experimental results of Au and Sb in different conditions

A—Open system in different temperature; B—Close system in different temperature; C—Open system in different medium; D—Close system in different medium; E—Open system in different rock; F—Close system in different rock

(1) Sb, Au 等成矿元素在泥盆系与石炭系地层中含量均很低,而在前泥盆系区域地层中含量明显增高;基底地层中高的 Sb, Au 背景含量为它作为矿源层提供了有利的条件。

(2) 基底碎屑岩中 Sb, Au 等成矿元素在不同的实验条件下,淋出率达 20%~90%。

(3) 产在基底地层中的(钨、锑)金矿床(如龙山、沃溪、漠滨等矿床),其矿区周围蚀变围岩中明显出现金的负异常区,表明它的成矿物质来源于其赋矿地层——基底地层;而产在盆地泥盆系地层中的锑矿床(如锡矿山矿床),其蚀变围岩(灰岩)中成矿

元素 Sb 含量明显增高,这很可能是成矿流体使蚀变围岩矿化的结果。

(4) 稀土元素地球化学特征表明:锡矿山矿床及龙山矿床矿石的稀土元素球粒陨石标准化配分模式曲线与基底地层(板岩与砂岩)具有相似的特征,显示了它们稀土来源的一致性。

References

- Chao T T. 1984. Use of partial dissolution techniques in geochemical exploration [J]. J. Geochem. Expl., 20:101~135.

- Chen X L, Jiang Y H, Li S Y, et al. 1983. A preliminary study on the origin of the Xikuangshan antimony deposit in Hunan[J]. *Geol. Rev.*, 29(5): 486 ~ 492 (in Chinese with English abstract).
- Forstner U. 1993. Metal speciation-general concepts and applications [J]. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 51: 5 ~ 23.
- Gadde R R and Laitinen H A. 1975. Studies of heavy metal adsorption by hydrous iron and manganese oxide[J]. *Anal. Chem.*, 46: 2022 ~ 2026.
- He J. 1994. Geochemical study on epithermal metallogenesis of Hg, Sb (Au) deposits in western Hunan[doctor thesis][D]. Tutor: Ma D S. Nanjing: Nanjing Univ. (in Chinese with English abstract).
- Hu X, Pei R and Zhou S. 1996. Sm-Nd dating for antimony mineralization in the Xikuangshan Deposit, Hunan, China[J]. *Resource Geol.*, 46(4): 277 ~ 231.
- James R O and Macnangton M G. 1977. The adsorption of aqueous heavy metals on inorganic minerals[J]. *Geochem. Cosmochim. Acta.*, 41: 1549 ~ 1555.
- Jenne E A. 1977. Trace element sorption by sediments and soils-sites and processes[A]. In: Chappell W R, ed. *Molybdenum in the environment*[C]. New York: Marcel Dekker. 425 ~ 452.
- Jurinak T T and Bauner N. 1956. Thermodynamics of zinc adsorption of calcite, dolomite and magnesite type minerals[J]. *Soil Soc. Am. Proc.*, 20: 466 ~ 471.
- Krupp R E. 1988. Solubility of stibnite in hydrogen sulfide solutions, speciation and equilibrium constraints from 25 to 350 °C [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 52: 3005 ~ 3015.
- Li Z M. 1993. Discuss on metallogenetic mechanism of the Xikuangshan Sb deposit[J]. *Mineral and Geology*, 7(2): 88 ~ 93 (in Chinese with English abstract).
- Liang H Y. 1989. Study on ore source of the Longshan Au-Sb deposit [J]. *Mineral Deposits*, 8(4): 39 ~ 47 (in Chinese with English abstract).
- Lin Z F. 1987. Geology of antimony deposits in central Hunan[J]. *Hunan Geol.*, 6(supp.): 70 ~ 92 (in Chinese with English abstract).
- Liu H P, Zhang Y N and Hu W Q. 1985. A discuss on ore genesis of the Xikuangshan Sb deposit in Hunan[J]. *Hunan Geol.*, 4(1): 28 ~ 39 (in Chinese with English abstract).
- Loganathan P and Burau R G. 1973. Sorption of heavy metal ions by a hydrous manganese oxide[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 37: 1277 ~ 1293.
- Lopez-Sanchez J F, et al. 1993. Comparison of two sequential extraction procedures for trace metal partitioning in sediments[J]. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 51: 113 ~ 121.
- Ma D S. 1997. Geochemical implications for ore-forming process about large-scale fluid's convection in crust[J]. *Bull. Nanjing Univ.*, 33 (special for geological fluid): 1 ~ 10 (in Chinese with English abstract).
- Ma D S. 1998. Large-scale fluid flow systems in the crust and their implications for metallogenesis of hydrothermal ore deposits[J]. *Geol. J. China Univ.*, 4(3): 250 ~ 261 (in Chinese with English abstract).
- Ma D S. 1999. Regional pattern of element composition and fluid character in medium-low temperature metallogenic province of South China[J]. *Mineral Deposits*, 18(4): 347 ~ 357 (in Chinese with English abstract).
- Pei R F, Wu L S and Xiong Q Y, et al. 1988. The deflection of ore genesis and structure assembling field of mineralization abnormality on super-large deposits in China[M]. Beijing: Geol. Pub. House. 202 ~ 223 (in Chinese with English abstract).
- Peng J T and Hu R Z. 2001. C and O isotope systematics in the Xikuangshan giant antimony deposit, Central Hunan[J]. *Geol. Rev.*, 47(1): 34 ~ 41 (in Chinese with English abstract).
- Peng J T. 1998. Ore genesis of gold deposits in Xuefeng district of Hunan[J]. *Mineral Deposits*, 17(supp.): 417 ~ 420 (in Chinese).
- Salomons W. 1993. Adoption of common schemes for single and sequential extractions of trace metal in soils and sediments[J]. *Intern. J. Environ. Anal. Chem. Geol.*, 87: 2041 ~ 2055.
- Shi M K, Fu B Q, Jin X X, et al. 1994. Xiangzhong Sb deposits[M]. Changsha: Hunan Sci. Pub. House. 1 ~ 150 (in Chinese).
- Tao Y and Zeng L J. 1999. REE geochemical study of the Xikuangshan deposit in central Hunan[J]. *Bull. Chengdu Sci. & Technol. College*, 26(3): 303 ~ 307 (in Chinese with English abstract).
- Tu G C. 1984. Geochemistry of strata-bound deposits in China (vol.1) [M]. Beijing: Sci. Pub. House. 129 ~ 188 (in Chinese with English abstract).
- Wakefield S J. 1980. Geochemical studies on the leaching of metalliferous sediments from the East Pacific[J]. *J. Geol. Soc.*, 137: 379 ~ 380.
- Wen G Z, Wu Q, Liu H W, et al. 1993. Primary study on ore controlling regularities and metallogenetic mechanism of Xikuangshan giant Sb deposit[J]. *Geol. & Prosp.*, 29(7): 20 ~ 27 (in Chinese with English abstract).
- Xiao Q M and Li D K. 1984. A discuss on ore genesis of the antimony ore deposits in Hunan[J]. *Mineral Deposits*, 3(3): 13 ~ 24 (in Chinese with English abstract).
- Xie Q L. 1996. Geochemical study on ore-forming fluid of mid- and low-temperature hydrothermal ore deposits in central and western Hunan[doctor thesis][D]. Tutor: Ma D S. Nanjing: Nanjing Univ. (in Chinese with English abstract).
- Yefremova V P, et al. 1982. Hydrosulfide solutions at elevated temperatures[J]. *Geochem. Intern.*, 19: 55 ~ 62.
- Zeng Y F, Shen D L, Zhang J Q, et al. 1987. Strata-bound ore deposits in Devonian of Nanling[M]. Beijing: Geol. Pub. House (in Chinese with English abstract).
- Zeng Y F, Zhang J Q, Liu W J, et al. 1993. Devonian lithofacies and paleogeography and metallogenesis in Southern China[M]. Beijing: Geol. Pub. House. 83 ~ 89 (in Chinese with English abstract).
- Zhuang J L. 1988. Geological characteristics and ore genesis of the Xikuangshan Sb deposit[A]. In: *Lithofacies and paleogeography* (4) [C]. Beijing: Geol. Pub. House (in Chinese with English abstract).
- Zou J W. 1992. Geochemical study of paleo-karst from the Xikuangshan

- Sb ore field[master thesis][D]. Tutor: Dai T G. Changsha: Zhongnan Industr. Univ. (in Chinese with English abstract) .
- Zou T X. 1988. Geochemical characteristics and metallogenic mechanism of Xikuangshan Sb ore field in Hunan[J]. Bull. Guilin Metal. & Geol. College, 8(3): 187 ~ 195 (in Chinese with English abstract) .
- 附中文参考文献**
- 谌锡霖, 蒋云杭, 李世永, 等. 1983. 湖南锡矿山锑矿成因探讨[J]. 地质论评, 29(5): 486 ~ 492 .
- 何江. 1994. 湘西低温 Hg, Sb, (Au) 矿床成矿作用地球化学研究[博士论文][D]. 导师: 马东升. 南京: 南京大学 .
- 李智明. 1993. 锡矿山成矿机理探讨[J]. 矿产与地质, 7(2): 88 ~ 93 .
- 梁华英. 1989. 龙山金锑矿床成矿物质来源研究[J]. 矿床地质, 8(4): 39 ~ 47 .
- 林肇凤. 1987. 湘中地区锑矿地质[J]. 湖南地质, 6(增刊): 70 ~ 92 .
- 刘焕品, 张永龄, 胡文清. 1985. 湖南省锡矿山锑矿床的成因探讨[J]. 湖南地质, 4(1): 28 ~ 39 .
- 马东升. 1997. 地壳中大规模流体运移的成矿现象和地球化学示踪[J]. 南京大学学报(自然科学版), 33(地质流体专辑): 1 ~ 10 .
- 马东升. 1998. 地壳中流体大规模流动系统及其成矿意义[J]. 高校地质学报, 4(3): 250 ~ 261 .
- 马东升. 1999. 华南中、低温成矿元素组合和流体性质的区域分布规律[J]. 矿床地质, 18(4): 347 ~ 357 .
- 裴荣富, 吴良士, 熊群尧, 等. 1998. 中国特大型矿床成矿偏在性与异常成矿构造聚敛场[M]. 北京: 地质出版社. 202 ~ 223 .
- 彭建堂, 胡瑞忠. 2001. 湘中锡矿山超大型锑矿床的 C、O 同位素体系[J]. 地质论评, 47(1): 34 ~ 41 .
- 彭建堂. 1998. 湖南雪峰地区金矿床的成因研究[J]. 矿床地质, 17(增刊): 417 ~ 420 .
- 史明魁, 傅必勤, 靳西祥, 等. 1994. 湘中锑矿[M]. 长沙: 湖南科学出版社. 1 ~ 150 .
- 陶琰, 曾令交. 1999. 湘中锡矿山式锑矿稀土元素地球化学研究[J]. 成都理工学院学报, 26(3): 303 ~ 307 .
- 涂光炽, 主编. 1984. 中国层控矿床地球化学(第一卷)[M]. 北京: 科学出版社. 129 ~ 188 .
- 文国璋, 吴强. 1993. 锡矿山超大型锑矿床控矿规律及形成机理初步研究[J]. 地质与勘探, 29(7): 20 ~ 27 .
- 肖启明, 李典奎. 1984. 湖南锑矿成因探讨[J]. 矿床地质, 3(3): 13 ~ 24 .
- 解庆林. 1996. 湘中湘西中低温热液矿床流体地质过程的地球化学研究[博士论文][D]. 导师: 马东升. 南京: 南京大学 .
- 曾允孚, 沈德麟, 张锦泉, 等. 1987. 南岭泥盆系层控矿床[M]. 北京: 地质出版社. 12 ~ 20 .
- 曾允孚, 张锦泉, 刘文均, 等. 1993. 中国南方泥盆纪岩相古地理与成矿作用[M]. 北京: 地质出版社. 83 ~ 89 .
- 庄锦良. 1988. 锡矿山锑矿地质特征及成因探讨[A]. 见: 岩相古地理文集(第4辑)[C]. 北京: 地质出版社 .
- 邹君武. 1992. 锡矿山矿田古岩溶成矿地球化学环境研究[硕士论文][D]. 导师: 戴塔根. 长沙: 中南工业大学 .
- 邹同熙. 1988. 湖南锡矿山锑矿田的地球化学特征与成矿机理[J]. 桂林冶金地质学院学报, 8(3): 187 ~ 195 .

Ore Source of Sb(Au) Deposits in Central Hunan: I. Evidences of Trace Elements and Experimental Geochemistry

Ma Dongsheng¹, Pan Jiayong¹, Xie Qinglin² and He Jiang³

(1 State Key Lab. for Mineral Deposits Research, Department of Earth Sciences, Nanjing University, Nanjing 210093, Jiangsu, China; 2 Guilin Technology College, Guilin 541000, Guangxi, China; 3 Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China)

Abstract

The central Hunan area is a famous area where occur Sb (Au) mineralization in the world. In this paper, the authors systematically studied trace elements' geochemical characteristics of Sb (Au) deposits in central Hunan and discussed ore source of ore-forming metals. The ore-forming metals such as Sb and Au are high in basement clastics; The leaching experiment shows that the leaching ratio of Sb and Au in clastics may reach 20% ~ 90%; There exists clearly Au abnormality around ore body of Sb(Au) deposits occur in clastics; The REEs contents and distribution patterns of ores are similar to those of basement clastics. All above implicate that the basement clastics are ore source of Sb (Au) deposit in central Hunan basin.

Key Words: geochemistry, ore source, antimony (gold) deposit; trace element, leaching experiment, central Hunan area