

DOI:10.16206/j.cnki.65-1136/tg.2021.05.009

黔西南百地金矿床含锑化合物矿物学特征及 金锑共生机制探讨

闫俊^{①②③} 夏勇^② 季国松^④ 谭亲平^② 谢卓君^②

①贵州理工学院 贵阳 550003 ②中国科学院地球化学研究所 贵阳 550081

③中国科学院大学 北京 100039 ④贵州省地矿局102地质大队 遵义 563000)

摘要 百地金矿床是黔西南卡林型金矿的重要组成部分,其中锑(Sb)作为关键性矿产资源,近年来受到极大关注,因此查明含锑化合物的矿物学特征是非常有必要的。采用扫描电镜(SEM)及配套背散射电子像(BSE)、能谱仪(EDAX)进行分析,结果表明:含锑化合物可分为硫化物、硫酸盐矿物和次生氧化物三类,其中硫化物分布最为广泛,主要是辉锑矿,次生氧化物为方锑矿,其余(硫锑铜矿、车轮矿、硫锑铅矿、脆硫锑铅矿)为硫酸盐矿物;据矿体产出特征、矿石组构、矿物共生组合和穿插关系可知其具有石英、毒砂、黄铁矿→石英、锑的硫酸盐矿物、辉锑矿→锑的氧化物矿物生长顺序;金、锑相关性较强,且矿体位置多有重合,表明二者有相同成矿物质来源的可能;因此查明矿区锑的矿物学特征为进一步探讨锑成矿过程及金锑共生机制提供理论依据。

关键词 含锑化合物 扫描电镜 矿物共生组合 百地金矿床 黔西南

1 引言

百地金矿床位于黔西南册亨县城南东直距约40km处,地处广西与贵州交界的南盘江旁^[1-4]。在区域大地构造位置上,位于右江造山带北缘(图1)^[5],该区是黔西南卡林型金矿的重要产地之一,主要的金矿床(小型—超大型)出现在由北北东向的赖子山背斜、北西向板昌逆冲断层和册亨东西向构造带组成的小三角形构造变形区的顶点(图1),分别是北部的超大型烂泥沟金矿床,西部的中型板其、丫他金矿床,以及南东的百地金矿床^[1]。

矿物学研究是金属矿床研究中的重要科学问题,尤其是含成矿元素的矿物。掌握其矿物学特征有助于科学评估矿床资源潜力、选择更为合适的选冶工艺、以及对分析矿物的晶体化特性、约束成矿流体性质及其演化规律、探讨成矿元素搬运迁移和沉淀机制、厘定矿床成因类型等均具有非常重要的科学意义^[6-9]。近年来,随着测试手段的不断发展,特别是微束分析(扫描电镜、电子探针、透射电镜、二次离子质谱、质子探针、激光剥蚀电感耦合等离子体质谱)和波谱等技术的应用大大提高了测试精度,增强了对成矿元素矿物学特征的理解^[10-12]。

百地金矿床的研究工作开始于上世纪70年代,至今已有30余年,贵州省地质矿产勘查开发局117地质大队于1986年开展系统的地质找矿工作,针对矿区的地质、构造、围岩蚀变、地球化学等取得了一定的成果,但碍于地理环境、交通条件等的限制,细致化的科学研究一直未能很好开展,关于金、锑等元素的赋存状态的研究也很少,考虑到其是为数不多的金锑共生矿床,那么对主要成矿元素赋存状态的研究则显得尤为重要,之前的很多研究中均有涉及卡林型金矿中金赋存状态的研究^[12-19],因此本次研究采用扫描电镜微束分析技术,重点对百地金矿床中含锑化合物的矿物类型、化学成分及矿物生成顺序进行系统研究,并对其与主要含金矿物的共生关系展开了讨论。

2 矿床地质概况

百地金矿床褶皱断裂构造发育,以褶皱构造为主,次为断裂构造,主要表现复式背斜及次级轴向断裂,区内主要构造线呈近东西、近南北向及北东向、北西向四个组向展布^[3,20]。其中褶皱构造表现为北西—南东向,包含有弄丁背斜、梁子向斜、百温背斜以及平行于它们的次级褶皱;断裂构造以平行褶皱轴

基金项目:贵州省科技计划项目“黔西南金锑共生矿床矿物相特征及成矿机制研究—以百地金锑矿床为例”(编号:黔科合基础[2019]1138号),国家重点研发计划“穿透性地球化学勘查技术”(编号:2016YFC0600607)和贵州省教育厅青年科技人才成长项目“贵州省册亨县百地金—锑矿床金、锑赋存状态及其对成矿的指示意义”(编号:黔教合KY字[2016]229)联合资助。

作者简介:闫俊(1989-),女,陕西省渭南市,博士研究生,从事卡林型金矿研究工作。E-mail:20150678@git.edu.cn,联系电话13310406569

通信作者:夏勇(1960-),男,贵州省贵阳市,研究员,从事矿床地球化学研究工作。E-mail:xiayong@vip.gyig.ac.cn,联系电话13985435409

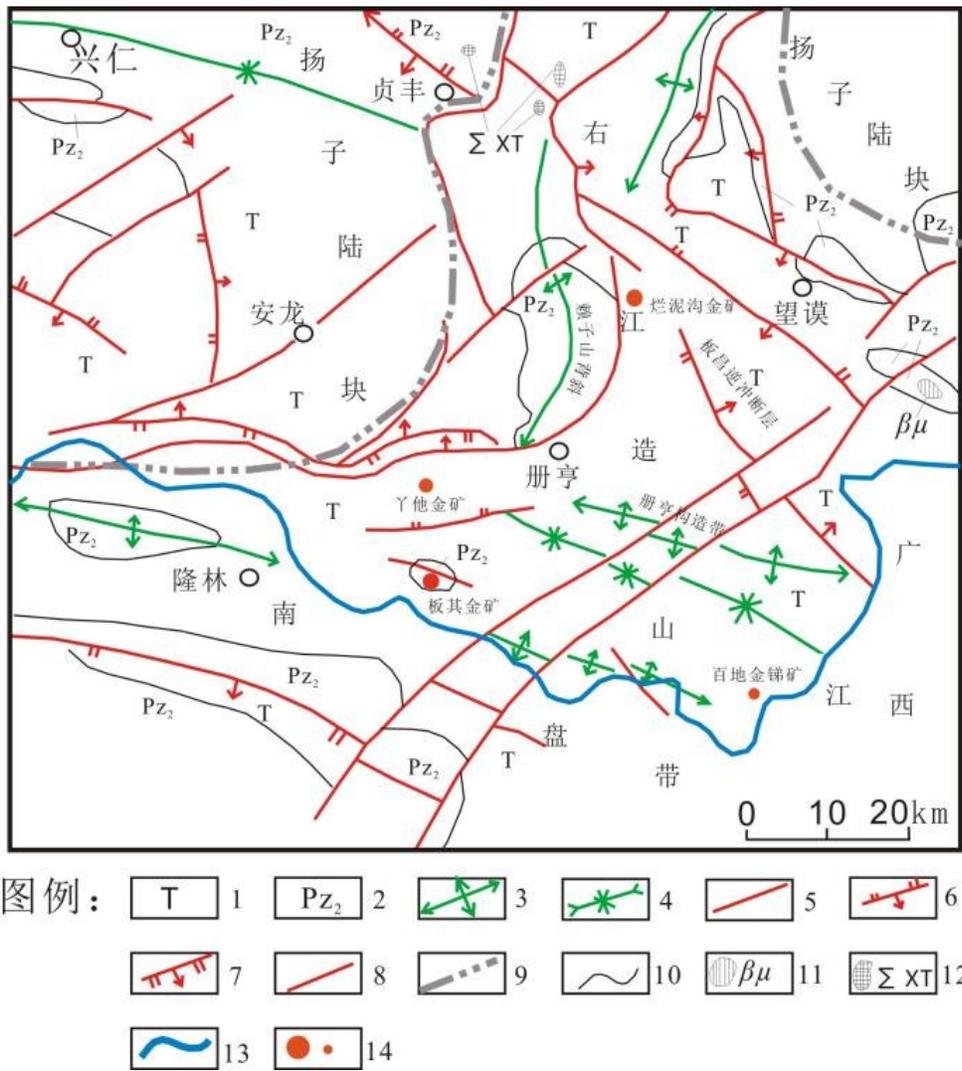


图1 区域地质构造略图^[4](修改自王砚耕,1994)

1.三叠系;2.上古生界-新生界;3.背斜轴线;4.向斜轴线;5.逆冲推覆构造;6.逆冲断层;7.正断层;8.性质不明断层;9.构造分区线;10.地层界线;11.岩床状辉绿岩;12.偏碱性超基性岩体;13.金(锑)矿床

向的高角度逆断层为主,主要有F₁、F₄、F₄₋₁、F₅、F₇、F₈断层,次有近东西向的拉张断层,包含有F₃、F₉断层,并根据其构造形迹及分布特征可推测其可能由北东向区域性大断裂派生形成^[20]。区内地层主要为中三叠统许满组(T_{2xm}),据其岩性特征可划分为四段,即许满组一段(T_{2xm}¹)、二段(T_{2xm}²)、三段(T_{2xm}³)以及四段(T_{2xm}⁴),其中一段未出露,二段也只有少量出露,岩性主要表现为细砂岩、粘土岩以及灰岩。

百地金矿床的金矿体主要受区内断层控制,其中北西向断层控制的有1、4、5号金矿体,产状与断层基本一致,均呈透镜状产出;近东西向断层控制的为3号矿体,是矿区主矿体,呈大透镜状产出,矿体走向延伸320m,倾向延伸340m,平均厚度5.87m,平

均品位3.53g/t。区内锑矿体与金矿体空间关系密切,也主要受区内断层控制(F₃、F₄),产出部位多为断裂蚀变带膨大处或产状陡缓变化地带,锑矿化平均品位1.35%~5.50%,单样品锑含量高达17.64%。锑矿化厚度0.55~10.88m^[2,3]。

3 样品采集及分析测试

3.1 样品采集及特点

本次实验样品主要采集于百地金矿床的1、3、4号矿体,共计28件。据手标本及偏光显微镜观察分析,矿石中主要的矿石矿物有辉锑矿、毒砂、黄铁矿;脉石矿物主要有石英、方解石、粘土矿物、白云石、碳质等。主要矿物的组成元素含量特征见表1。矿石构造主要有浸染状、角砾状、块状、脉状、放射状构

表1 主要矿物元素含量

样品编号	$W_B(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$				$W/\%$	
	Au	As	Pb	Sb	Fe	S
Bd-4-a	5.65	>10000	149	>10000	2.56	4.07
Bd-7-a	>10.0	>10000	7.1	168.5	3.67	1.47
Bd-8-a	2.40	>10000	11.3	56.1	3.71	1.41
Bd-09-1-a	0.061	3690	12.6	24.8	3.10	0.46
Bd-09-2-a	0.111	5310	7.7	25.4	3.69	1.07
Bd-09-3-a	0.051	485	5.2	22.9	2.06	0.07
Bd-09-4-a	0.069	4600	4.7	15.65	3.33	0.56
Bd-11-1-a	1.255	>10000	7.5	31.6	4.17	2.11
Bd-13-a	0.527	2950	11.9	134.5	2.31	0.89
Bd-14-a	0.051	4780	7.3	16.25	2.97	0.58
Bd-16-a	0.075	3330	4.1	10.55	3.49	0.35
Bd-18-a	0.009	154.0	20.9	40.8	0.58	0.24
Bd-20-a	0.110	4280	6.6	18.20	2.88	0.37
Bd-21-a	0.011	472	6.4	18.55	4.30	0.44
Bd-23-2-a	0.780	3960	2.8	1295	3.12	0.06
Bd-24-a	0.013	48.7	28.9	17.65	3.01	0.48



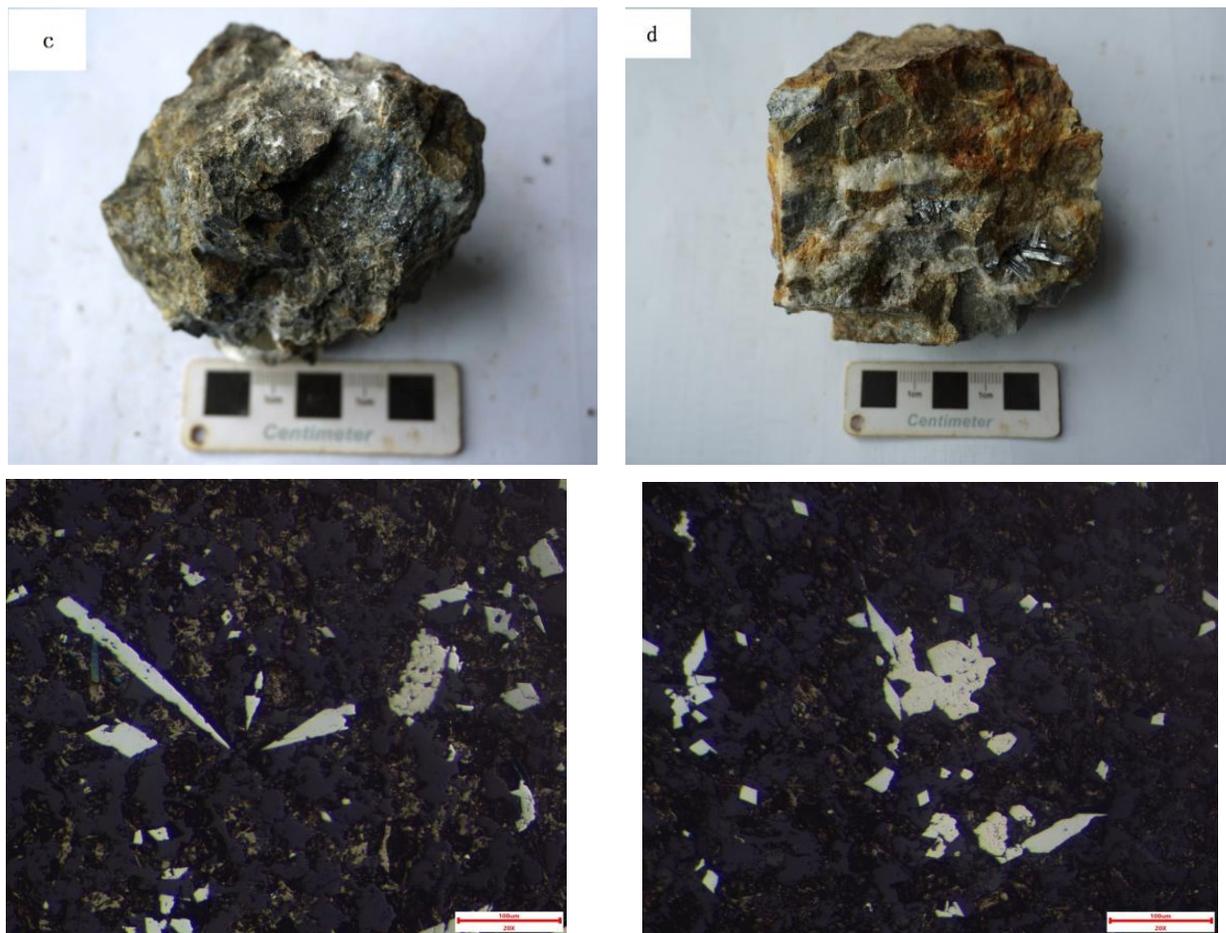


图2 百地金矿含锡矿石主要构造特征

a. 块状构造; b. 脉状构造; c. 角砾状构造; d. 放射状构造; e. 自形-半自形针状结构; f. 自形-半自形粒状结构

造,以前两者为主;辉锑矿呈板状、片状、短柱状、针状、放射状、团块状等自形晶充填于构造蚀变带内的岩、矿石裂隙及石英脉体晶洞中构成粒状结构;毒砂呈针状、楔状等自形晶构成针状、楔状结构;据此矿石结构主要表现为自形-半自形针状结构、自形-半自形粒状结构、它形粒状结构(图2)。

3.2 实验方法及样品测试分析

本次研究将含金、锡矿石样品磨制成探针片,应用扫描电镜(Tescan-MIRA3)及配套能谱仪(EDAX-Element 30)对其进行矿物含量、形态及交切关系等的确定。测试之前需用酒精擦拭表面,并在表面镀碳以消除电荷效应。

3.2.1 背散射电子图像观察

由于锡元素(Sb)在元素周期表中原子序数为51,较矿石矿物中主要矿物毒砂、黄铁矿、辉锑矿以及有可能的雄黄、雌黄的其他组成元素Fe(26)、As

(33)、S(16)的原子序数高,根据背散射电子像的成像原理可以推知,样品中含锡矿物较不含锡的矿物亮。据此可将含锡矿物确定为背散射电子图像中较亮的区域,进而结合能谱含量特征确定锡化合物的元素分布、类型及共生组合等。

3.2.2 能谱仪分析条件

根据仪器本身的特点和样品的特征,本实验选择加速电压为25 keV,采用点模式为X射线采集,测得主要元素谱线及其能量。

4 结果与讨论

本次在百地金矿床发现的锡的化合物有辉锑矿、锑华/方锑矿以及Pb-Sb系列的硫盐化合物。在背散射(BSE)图像下,辉锑矿等比周围硫化物和透明矿物亮,并结合能谱图元素含量,可判断矿物的种类。辉锑矿、硫锑铜矿、方锑矿、硫锑铅矿、脆硫锑铅矿等矿物特征如下:

4.1 含锑化合物的矿物学特征

4.1.1 硫化物

辉锑矿(Sb_2S_3):区内辉锑矿成分较单一,但多数硅化,以4号矿体Bd-4为例,呈长条状、针状等,大多数形状不规则。 $w(Sb)$ 为53.55%~71.68%,平均值为65.45%, $w(S)$ 为21.16%~28.32%,平均值为25.86%,而 $w(Si)$ 为0.93%~7.27%,平均值为3.52%, $w(O)$ 为1.06%~8.28%,平均值为4.07。跟理论值相比($Sb = 71.38\%$, $S = 28.62\%$), Sb 、 S 均有一定的亏损,很重要一方面原因是由于辉锑矿的硅化现象十分严重,几乎

所有的辉锑矿颗粒均有不同程度的硅化,矿物中还含有微量的 Fe 、 As 、 Zn 、 Pb 、 Cu 、 Bi 、 Se 、 Co 、 Ni 等元素。

4.1.2 硫酸盐

(1)硫锑铜矿(Cu_3SbS_3):区内多有出露,颗粒较小,且多数硅化,以4号矿体Bd-8为例,多呈他形粒状结构(图3)。由于颗粒较小,且硅化、粘土化严重,其元素含量在本次扫描电镜中未能进行多颗粒平均化测试,其中一较纯颗粒 $w(Cu)$ 约为53.16%, $w(Sb)$ 约为18.65%, $w(S)$ 约为28.19%,与理论值($Cu = 46.7\%$, $Sb = 29.8\%$, $S = 23.5\%$)相当。

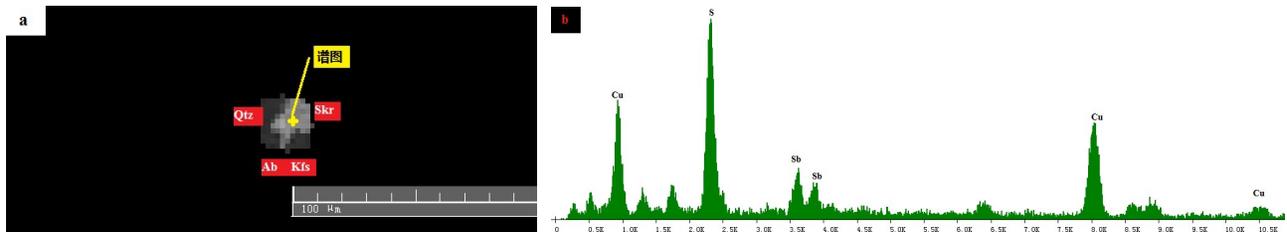


图3 硫锑铜矿背散射图像及能谱图

Qtz-石英;Skr-硫锑铜矿;Ab-钠长石;Kfs-钾长石

(2)车轮矿($PbCuSbS_3$):区内较少出露,且均硅化、白云石化,呈微细粒他形散点分布。主要共生矿物为石英、白云石。

(3)硫锑铅矿($Pb_5Sb_4S_{11}$)和脆硫锑铅矿($Pb_4FeSb_6S_{14}$):它们常与石英、毒砂、黄铁矿等共生出现,主要呈他形粒状大量充填在石英晶隙中,还有部分以自形针状生长在矿物表面^[14]。由于含量较少及后期破坏等原因,使手标本观察受限,但通过扫描电

镜能谱分析结果及投点特征(图4),主量元素 Pb 、 Sb 、 S 、 Fe 的含量范围分别是(35.33%~56.63%、23.45%~37.58%、16.77%~20.36%、0%~3.45%),这与硫锑铅矿($Pb = 55.2\%$ 、 $Sb = 26\%$ 、 $S = 18.8\%$)、脆硫锑铅矿($Pb = 40.1\%$ 、 $Sb = 35.5\%$ 、 $S = 21.7\%$ 、 $Fe = 2.7\%$)的标准含量是基本一致的,由此可知矿床中是含有以这二者为代表的 $Pb-Sb$ 硫酸盐矿物的^[21,22]。

4.1.3 次生氧化物

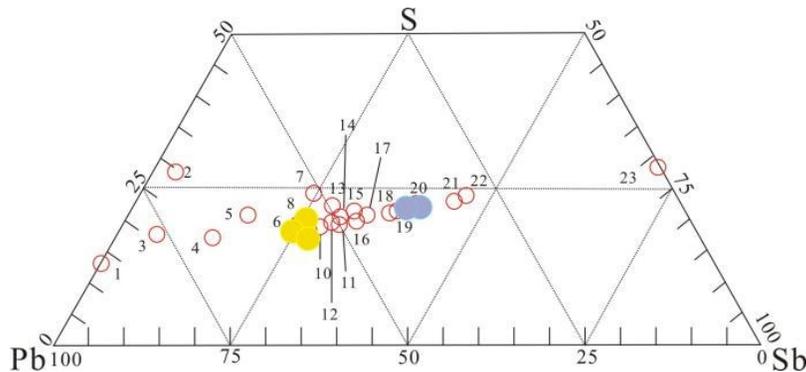


图4 Pb-Sb-S硫酸盐矿物体系三角图解^[21,22]

1. 硫锑铅矿样品投点;2 脆硫锑铅矿样品投点;3. 标准 $Pb-Sb-S$ 硫酸盐矿物投点(1-方铅矿: PbS ;2-索硫锑铅矿: $Pb_{17}Sb_{22}S_{50}$;3-约硫锑铅矿: $Pb_{14}(Sb,As)_6S_{23}$;4-硫锑铅矿: $Pb_{14}(Sb,As)_6S_{23}$;5-维硫锑铅矿: $Pb_2(Sb,As)_2S_5$;6-麦硫锑铅矿: $Pb_{17}(Sb,As)_{16}S_{19}$;7-格硫锑铅矿: $Pb_9Sb_{16}S_{33}$;8-针硫锑铅矿: $Pb_5Sb_4S_{11}$;9-块硫锑铅矿: $Pb_5Sb_4S_{11}$;10-板硫锑铅矿: $Pb_9Sb_8S_{21}$;11-莫硫锑铅矿: $Pb_6Sb_6S_{14}$;12-羽毛矿: $Pb_2Sb_2S_5$;13-达硫锑铅矿: $Pb_{11}Sb_{12}S_{29}$;14-普硫锑铅矿: $Pb_{16}Sb_{18}S_{43}$;15-异硫锑铅矿: $Pb_7Sb_8S_{19}$;16-劳硫锑铅矿: $Pb_{22}Sb_{26}S_{61}$;17-斯硫锑铅矿: $Pb_{12}Sb_{10}S_{27}$;18-纤硫锑铅矿: $Pb_4Sb_6S_{13}$;19-斜硫锑铅矿: $Pb_5Sb_8S_{17}$;20-特硫锑铅矿: $Pb(Sb,As)_2S_4$;21-辉锑铅矿: $Pb_9Sb_{22}S_{42}$;22-柱辉锑铅矿: $Pb_3Sb_8S_{15}$;23-辉锑矿: Sb_2S_3)

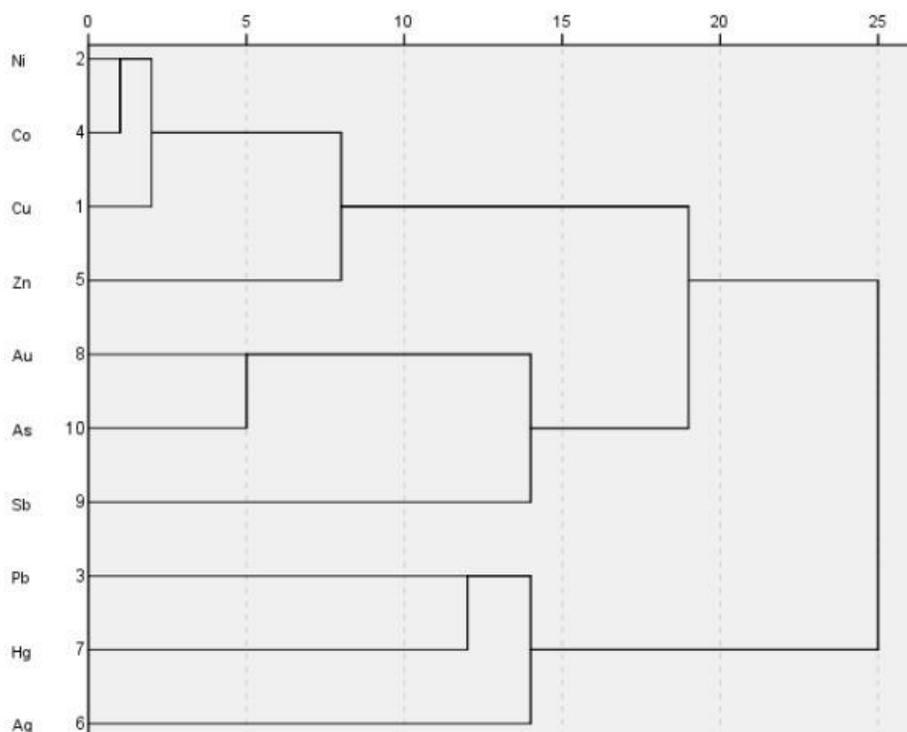


图5 百地金矿微量元素R型聚类谱系图

方锑矿(Sb_2O_3):区内多有出露,且多数硅化。长柱状、不规则粒状。集合体多呈不规则状分布于辉锑矿边缘。 $w(Sb)$ 为71.63%~84.32%, $w(O)$ 为9.38%~13.26%,平均值为10.77,而 $w(Si)$ 为0.13%~4.25%,平均值为2.32%。跟理论值相比($Sb=83.54%$, $O=16.46%$), Sb 、 O 均有一定的亏损。很重要一方面原因是由于辉锑矿的硅化现象十分严重,几乎所有的辉锑矿颗粒均有不同程度的硅化。

据上述含锑化合物矿物类型及组合特征可知,矿区内含锑化合物具有锑硫盐矿物—辉锑矿—锑的氧化物的生成顺序,并结合 Sb 元素的价态特征(Sb^{5+} — Sb^{3+}),可推测出 Sb 的反应路径,这可能与百地金矿床所处的伸展环境有关,后期压力释放伴随着温度及氧逸度的降低,使 Sb 的不饱和程度逐渐降低,进而形成相应的含锑矿物。

4.2 金锑共生特征探讨

基于含锑化合物类型及其矿物共生组合特征,并结合前人在本地区有关矿物生成顺序的研究[1-5, 23],可知百地金矿具有石英、毒砂、黄铁矿→石英、锑的硫盐矿物、辉锑矿→锑的氧化物的矿物共生组合特征及生成顺序,主要的载金矿物是毒砂和黄铁矿,金、锑成矿是具有继承性的。另外从表1和图5可

知, Au 、 As 、 Sb 、 Hg 是属于高异常值,套合度高且相关性较强,另外分析金、锑矿床的位置特征,金矿体在异常值较高地段多有发现,某些锑矿化(点)在空间位置与金矿是重合的,表明二者有相同成矿物质来源的可能。

5 结语

(1)百地金矿床的含锑化合物主要有硫化物、硫酸盐和次生氧化物三类,其中硫化物分布最为广泛,主要是辉锑矿,方锑矿为次生氧化物,其余(硫锑铜矿、车轮矿、硫锑铅矿、脆硫锑铅矿)为硫酸盐矿物。

(2)百地金矿床具有载金矿物毒砂、黄铁矿→载锑矿物辉锑矿的生成顺序,另金、锑矿体(化)位置关系密切, Au - As - Sb 异常高、套合度好、相关性较高,推测金、锑有相同成矿物质来源的可能。

(3)含锑化合物类型的查明为本矿床锑的赋存状态的研究提供了一定的理论依据,另外据此也可推测主要成矿元素 Sb 的反应路径,为下一步成矿流体的研究提供证据。

参考文献

[1]方策,季国松,吴道远,等.贵州册亨县百地金矿地质特征及找矿方向探讨[J].矿物学报,2013,33(3): 308-314.

(下转33页)

较小时,航磁没有明显异常显示。

③层控热液型多金属矿找矿标志:a.成矿地层:奥陶系萨尔干群灰岩、砂岩(O₂sr)与志留系柯坪塔格群绿色砂岩(Skp)等古生界沉积地层等;b.围岩蚀变:黄铁矿化、褐铁矿化等;c.地球化学:化探异常以Cu、Pb、Zn、As异常为主;d.重力异常:矿床多产于明显的线状重力梯级带、不同特征重力场的边界线、以及异常形态的明显线状扭曲或位移等异常特征部位附近;e.航磁异常:多位于正负强烈变化异常周边延伸的线性条带状异常、宽缓升高正异常或宽缓降低负异常区叠加的次级条带状正异常或相对升高异常。当磁铁矿含量较小时,航磁异常幅度较弱。

参考文献

- [1]新疆维吾尔自治区地质局区测大队.赞比勒及玉代格里克幅(部分)1:20万地质图说明书.1965
- [2]中国国土资源航空物探遥感中心,新疆维吾尔自治区地质勘查局七〇一队.新疆西南天山南段1:5万航空磁测成果.2016
- [3]新疆维吾尔自治区地质勘查局七〇一队.新疆阿图什市喀达塔木一带铅锌矿调查评价.2018
- [4]陕西省地质调查院.新疆西南天山霍什布拉克地区铅锌矿远景调查成果.2015
- [5]西安地质矿产研究所.西南天山地区矿产资源潜力综合评价成果.2003
- [6]新疆维吾尔自治区地质矿产局.新疆板块构造区划分图.2009
- [7]新疆维吾尔自治区地质矿产局.新疆成矿带区划图.2009
- [1]新疆维吾尔自治区地质局区测大队.赞比勒及玉代格
收稿:2021-05-01
-
- (上接29页)
- [2]吴治君,方策,季国松,等.贵州省册亨县百地金矿区共生锑矿成矿作用浅析[J].低碳世界,2014(07):96-97.
- [3]季国松.贵州册亨县百地金矿地球化学特征及成因探讨[J].贵州地质,2014,31(01):21-26.
- [4]吴治君,季国松,张钟华,等.贵州省册亨县百地金矿微量元素地球化学特征[J].现代矿业,2020,36(08):30-33.
- [5]王砚耕.试论黔西南卡林型金矿区域成矿模式[J].贵州地质,1994,11(01):1-7.
- [6]张燕,陈翠华,顾雪,等.贵州三都苗龙金-锑矿床金赋存状态初步探讨[J].中国地质,2014,41(5):1620-1635.
- [7]冉凤琴.西藏扎西康铅锌锑多金属矿床矿石组构及闪锌矿矿物学研究[D].成都理工大学,2017.
- [8]郑明泓,陈兴龙,金中国,等.贵州维寨锑矿床辉锑矿矿物学研究及其地质意义[J].矿产勘查,2018,9(4):540-553.
- [9]李小菲,万宏民,郭彩莲,等.甘肃省肖家山锑矿矿石工艺矿物学研究[J].有色矿冶,2019,35(6):32-34.
- [10]戴婕,徐金沙,潘晓东,等.微束分析技术在研究伴生金元素赋存状态中的应用[J].岩矿测试,2011,30(06):655-663.
- [11]李增胜,吴敏,徐爽,等.应用电子探针技术研究山东金青顶金矿床碲化物特征[J].岩矿测试,2018,37(03):266-274.
- [12]张博,李诺,陈衍景.热液矿床金的赋存状态及研究方法[J].地学前缘,2018,25(05):251-265.
- [13]Rui-Zhong H, Wen-Chao S, Xian-Wu B, et al. Geology and geochemistry of Carlin-type gold deposits in China[J]. Mineralium Deposita, 2002, 37(3-4):378-392.
- [14]Palenik C S, Utsunomiya S, Reich M, et al. "Invisible" gold revealed: Direct imaging of gold nanoparticles in a Carlin-type deposit[J]. American Mineralogist, 2004, 89(10): 1359-1366.
- [15]Reich M, Kesler S E, Utsunomiya S, et al. Solubility of gold in arsenian pyrite[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2005, 69(11): 2781-2796.
- [16]Deditius A P, Utsunomiya S, Renock D, et al. A proposed new type of arsenian pyrite: Composition, nanostructure and geological significance[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2008, 72(12): 2919-2933.
- [17]Su W, Zhang H, Hu R, et al. Mineralogy and geochemistry of gold-bearing arsenian pyrite from the Shuiyindong Carlin-type gold deposit, Guizhou, China: implications for gold depositional processes[J]. Mineralium Deposita, 2012, 47(6): 653-662.
- [18]谢卓君,夏勇, Jean Cline, 等. 中国贵州与美国内华达卡林型金矿对比及对找矿勘查的指示作用[J]. 矿床地质, 2019, 38(05):1077-1093.
- [19]田冲,张文高,何虎军,等.黔西南架底金矿床载金黄铁矿的矿物学特征及金的赋存规律研究[J].中国地质,2020-08-06网络首发:1-18.
- [20]朱光荣.浅析贵州册亨县百地金矿构造特征及形成机制[J].贵州地质,2009,36(03):177-179+184.
- [21]夏申岚.藏南扎西康锑铅锌银矿床矿物学特征及成因意义[D].中国地质大学(北京),2017.
- [22]Ramdohr P. The ore minerals and their intergrowths[M]. Oxford New York, Toronto, Sydney, Paris, Frankfurt: Pergamon Press, 1980.
- [23]季国松,吴治君,彭慈刚,等.黔西南册亨百地金矿找矿模式初探[J].矿产与地质,2018,32(3):465-473.
- 收稿:2021-05-08