

峪耳崖金矿矿化绢云母的同步辐射 X 荧光分析*

汤云晖¹⁾ 袁万明 韩春明 黄宇营 何伟

(中国科学院高能物理研究所 北京 100039)

摘要 峪耳崖金矿是冀东地区与中生代花岗岩有关金矿床的典型代表. 本文利用同步辐射微束 X 荧光对峪耳崖金矿矿化绢云母进行了组成成分分析, 显示绢云母体内含有 K, Ca, Rb, Cr, Mn, Fe, Co, Cu 和 Zn, 以及成矿物质 Au, Ag, Pt 和 As. Au 既与绢云母的组成元素呈相关关系, 又与绢云母组成元素不相关的 Pt, As 呈相关关系, 显示了 Au 在绢云母中存在两种赋存形式及至少两种不同的成矿物质来源. 金矿的成矿物质来源, 通常认为与岩浆体系有关, 蚀变矿物中 Pt 族元素的发现, 反映了成矿过程中有深部幔源物质的参与.

关键词 同步辐射 X 荧光 绢云母 金矿矿化

1 引言

金是我国重要的工业金属, 黄铁矿化、绢云母化、硅化是热液金矿成矿的关键, 黄铁矿、石英作为载金矿物已被广泛研究^[1-5], 而有关绢云母的具体研究则很少, 这是因为绢云母细薄分散的特性、导致常规的测试手段难以适用, 如对含绢云母岩体进行破碎分选, 又带来了其他云母混杂、影响测试精度的问题^[6]. 绢云母具层状结构, 外界离子容易进入晶格; 本身呈纤维鳞片状产出, 具有良好的吸附性能, 有可能提供一些普通载金矿物所不能提供的成矿信息.

同步辐射微束 X 荧光具有高灵敏度、准直好、偏振性、能谱广、低检出限、低本底和样品损伤小等的优点, 为地质样品的微区微量分析提供了有利的条件. 应用同步辐射 X 荧光对矿化绢云母进行元素分析, 不破坏样品, 可直接对包括 Au, Pt 在内的多种元素进行研究, 对于探讨热液成矿机制、Au 赋存状态及成矿来源, 具有积极的意义.

2 地质背景

峪耳崖金矿位于河北省宽城县境内, 构造上处

于 EW 向的燕辽沉降带与 NNE 向的大兴安岭隆起带的接交部位, 即燕山弧顶的外缘. 该矿是冀东地区与中生代花岗岩有关的金矿床的典型代表.

峪耳崖花岗岩是矿区唯一的成矿岩体, 98.9% 的金矿体产于花岗岩体中. 岩体长约 1500m, 最宽 700m, 出露面积 0.59 平方公里. 主要蚀变类型有黄铁绢英岩化、硅化、钾化、碳酸盐化, 黄铁绢英岩化是重要的找矿标志.

矿石矿物以黄铁矿为主, 约占整个硫化物的 95% 以上, 此外还有黄铜矿、磁黄铁矿、闪锌矿、方铅矿、辉钼矿等. 金以银金矿为主, 其次为含银自然金.

3 实验方法

实验所用样品为河北峪耳崖金矿的含矿花岗岩. 手标本观察, 主要由石英、斜长石、钾长石组成, 局部可见黄铁矿微粒. Olympus 偏光显微镜下观察, 鳞片状绢云母选择交代斜长石、散布于斜长石体内, 局部呈细脉状(宽 30—50 μ m) 产出.

脉状绢云母为矿化较强烈的部位, 取部分岩石样品进行切片、研磨、抛光, 得到厚度约为 0.03mm 的光薄片. 用记号笔标记、圈定绢云母细脉. 将光薄片从载玻片上取下, 置于幻灯片框架上, 固定四周

* 国家自然科学基金(10175076, 40072068), 核分析室开放基金资助

1) E-mail: tangyh@mail.ihp.ac.cn

备用. 实验对 3 处绢云母的成分进行了测定, 每处测点在 3 个以上.

实验在北京 BEPC 微束荧光实验站进行. 束流强度 2.2 GeV, 流强 100—40 mA, X 射线能量范围 3.5—35 keV, 光束线 4W1B, 有 K-B 聚焦镜, 照射在样品上的 X 射线辐照面积 $20\mu\text{m} \times 20\mu\text{m}$. 探测器为 Si(Li), 在液氮条件下工作, 能量分辨率为 133 eV (5.9 keV). 探测器的死时间控制在 10%—25%. 2048 道脉冲幅度分析器 (MCA) 用于记录和分析 XRF 谱.

样品固定在样品框架上, 距探测器 75 mm, 入射 X 射线与样品平面为 90° , 探测器与入射 X 射线的夹角为 70° . 体视显微镜用于校准绢云母具体照射位置. 取谱有效时间为 300 s. 采用 WinQXAS 软件进行解谱, 根据电离计数对谱峰面积进行归一化处理, 谱峰面积为本底值 3 倍以上被视为元素存在、可测.

4 结果与讨论

4.1 Au 的赋存状态

实验对绢云母的成分进行了测定. 分析显示, 样品的主要成分为 K, Fe, 少量成分为 Ca, Ba, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Ga 和 Rb, 以及 As, Hg, Sr 和 Br 等 (表 1). 其他微量或少见元素包括金属元素 Se, Y, Zr, Nb, Mo, In, Sn 和 Sb, 稀土元素 La, Sm, Gd, Tb 和 Dy, 以及 Ta, Re 和 Bi 等.

除了以上元素外, 谱峰解析还发现了成矿物质 Au, Ag 和 Pt 的存在. 从 XRF 谱图 (图 1) 看, 由于 Zn, Ga 和 As 等元素谱线的干扰, Au, Pt 的谱峰并不很明显, 显示 Au, Pt 在绢云母中的含量较低. 绢云母中 Au, Pt 分布不均匀, 但一般含 Pt 的测点均显示有 Au 的存在.

绢云母中的成分多样, 显示了其形成环境的复杂性. 应用 SPSS 软件对进行各元素相关系数分析, 显示存在 Au 与绢云母的组成元素 (K, Ca, Ba, Rb, Ga, Ti, Mn, Fe, Co, Cu, Zn 等) 存在不同程度的相关关系 (表 2).

绢云母为硅酸盐矿物, 化学分子式 $\text{KAl}_2[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}](\text{OH}, \text{F})_2$, 层状结构, 上下 Si-O 四面体借 Al-O 八面体中的阳离子而键联成层. 层间为大半径阳离子 K^+ , 碱性离子 Na^+ , Rb^+ , Cs^+ 以及大半径的二价阳离子 Ca^{2+} , Ba^{2+} 等也充填于其间, 起到维持晶体内电荷平衡的作用. Si-O 四面体中 Si^{4+} 的位置可部分为 Al^{3+} 所替代, 也可被 Fe^{3+} , Ga^{3+} , Ge^{2+} 等替代. Al-O 八面体中的 Al^{3+} 可为 Li^+ , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Ti^{2+} 等元素替代, 也可被离子半径和价态相近的阳离子所替代, 例如 Sc^{3+} (R 0.083 nm), V^{5+} (0.059 nm), Ni^+ (0.078 nm), Zn^{2+} (0.083 nm), Sn^{2+} (0.093 nm) 等^[7]. Au^{3+} 的离子半径为 0.091 nm, Au^+ 为 0.137 nm, Au 离子替代 Al^{3+} 、或者作为维持电荷平衡离子进入绢云母体内, 从晶体化学的角度来看, 是可能的.

研究人员^[5]通过顺磁共振 (EPR)、电子表面化学分析 (ESCA) 提出石英中晶格金的存在, 结合晶体化学分析, 认为 Au^+ 占据 Si-O 四面体中 Si 的位置. 王玉明等^[4]也确认了石英中离子形式的 Au 的存在, 但认为金是以 Au^+ , Au^{3+} 离子形式存在于石英结构孔道中. Basto^[8]发现葡萄牙锂矿的绢云母和锂云母中的 Au, 与替代 Si 的 Ga 成良好的线性关系, 也支持了 Au 离子进入绢云母晶格的观点. Au 在成矿溶液中通常以离子形式存在, Au 与绢云母的组成元素 K, Ca, Ba, Rb, Ga, Ti, Mn, Fe, Co, Cu 和 Zn 之间的相关性, 显示出其形成的同时、同成因性, 作为绢云母的组成成分之一, 在绢云母形成的同时, Au 离子随其他金属元素、一起进入晶格.

表 1 绢云母主要组成元素的平均强度 (count/100s)

样品	大半径阳离子				类质同像替代元素								阴离子		成矿物质			
	K	Ca	Rb	Ba	Ti	Cr	Mn	Fe	Co	Cu	Zn	Ga	Br	Au	Pt	Ag	Hg	As
Y1	70.54	2.23	15.13	1.49	5.61	1.48	1.84	654.15	9.78	0.99	5.96	16.03	11.34	1.80	1.42	4.58	4.95	4.64
Y2	150.61	6.91	83.60	9.78	17.99	6.29	33.42	4863.22	66.28	2.73	6.67	36.19	0.29	1.50	0.51	-	3.47	0.42
Y3	407.01	15.64	22.57	-	43.15	4.22	4.71	3743.20	70.92	-	6.18	25.79	-	5.32	-	5.23	5.69	2.01

注: - 表示低于检测限.

表 2 绢云母中主要成分的相关系数分析

	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Co	Cu	Zn	Ga	As	Rb	Sr	Ag	Ba	Pt	Au	Hg
K	1.000	0.898	0.966	0.730	0.704	0.818	0.856	0.959	0.776	0.963	0.179	0.761	-0.265	-0.043	0.855	-0.063	0.520	0.306
Ca	0.898	1.000	0.970	0.636	0.779	0.886	0.923	0.961	0.583	0.954	0.160	0.857	-0.314	-0.249	0.928	0.140	0.735	0.048
Ti	0.966	0.970	1.000	0.701	0.782	0.893	0.929	0.985	0.677	0.992	0.109	0.851	-0.267	-0.140	0.932	-0.034	0.603	0.173
Cr	0.730	0.636	0.701	1.000	0.831	0.811	0.790	0.663	0.514	0.670	-0.162	0.779	-0.229	-0.046	0.769	-0.180	0.165	0.497
Mn	0.704	0.779	0.782	0.831	1.000	0.976	0.952	0.732	0.269	0.744	-0.262	0.976	-0.232	-0.124	0.940	-0.120	0.327	0.225
Fe	0.818	0.886	0.893	0.811	0.976	1.000	0.993	0.849	0.409	0.867	-0.156	0.990	-0.256	-0.163	0.990	-0.101	0.453	0.204
Co	0.856	0.923	0.929	0.790	0.952	0.993	1.000	0.896	0.465	0.906	-0.111	0.974	-0.270	-0.166	0.995	-0.080	0.497	0.175
Cu	0.959	0.961	0.985	0.663	0.732	0.849	0.896	1.000	0.706	0.979	0.186	0.800	-0.296	-0.125	0.898	0.039	0.632	0.173
Zn	0.776	0.583	0.677	0.514	0.269	0.409	0.465	0.706	1.000	0.733	0.499	0.320	-0.261	0.053	0.469	-0.124	0.355	0.586
Ga	0.963	0.954	0.992	0.670	0.744	0.867	0.906	0.979	0.733	1.000	0.149	0.820	-0.254	-0.130	0.914	-0.080	0.596	0.226
As	0.179	0.160	0.109	-0.162	-0.262	-0.156	-0.111	0.186	0.499	0.149	1.000	-0.203	-0.069	0.255	-0.087	0.555	0.512	0.322
Rb	0.761	0.857	0.851	0.779	0.976	0.990	0.974	0.800	0.320	0.820	-0.203	1.000	-0.236	-0.187	0.976	-0.088	0.446	0.150
Sr	-0.265	-0.314	-0.267	-0.229	-0.232	-0.256	-0.270	-0.296	-0.261	-0.254	-0.069	-0.236	1.000	0.575	-0.248	-0.140	-0.200	-0.016
Ag	-0.043	-0.249	-0.140	-0.046	-0.124	-0.163	-0.166	-0.125	0.053	-0.130	0.255	-0.187	0.575	1.000	-0.179	0.017	-0.247	0.466
Ba	0.855	0.928	0.932	0.769	0.940	0.990	0.995	0.898	0.469	0.914	-0.087	0.976	-0.248	-0.179	1.000	-0.072	0.536	0.171
Pt	-0.063	0.140	-0.034	-0.180	-0.120	-0.101	-0.080	0.039	-0.124	-0.080	0.555	-0.088	-0.140	0.017	-0.072	1.000	0.655	-0.242
Au	0.520	0.735	0.603	0.165	0.327	0.453	0.497	0.632	0.355	0.596	0.512	0.446	-0.200	-0.247	0.536	0.655	1.000	-0.166
Hg	0.306	0.048	0.173	0.497	0.225	0.204	0.175	0.173	0.586	0.226	0.322	0.150	-0.016	0.466	0.171	-0.242	-0.166	1.000

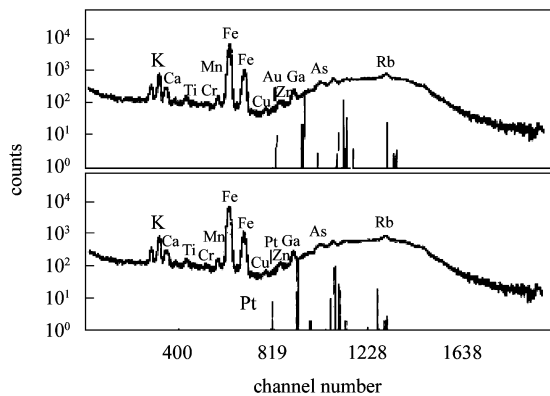


图 1 绢云母中金和铂的 L 线

Au 除了与绢云母的组成元素呈相关关系外,同时又与与这些元素不呈相关关系的成矿物质 Pt, As 成良好的相关关系 (>0.5), 说明 Au 在绢云母中可能以两种赋存状态存在, 至少有两种成矿来源. As 是金矿床中的常见元素, 往往替代 S, 赋存于各种硫化物体内^[2], 其在绢云母晶格中的位置至今未有研究. As 与绢云母的组成元素均不表现出相关性, 而与 Zn, Hg 成良好的相关性, 显示出 As 与绢云母间不存在成因关系, 不大可能以类质同像的形式存在于晶格之中, 很可能是以包体的形式存在, 与闪锌矿 (ZnS)、方铅矿 (PbS) 存在密切的关系. Au, Pt 与 As 之间密切的相关关系 (约 0.5), 反映了硫化物在成矿过程中的重要性, Pt、部分 Au 很可能赋存于硫化物中、被纤维鳞片状的绢云母包裹于体内、或被吸附

于绢云母表面上.

Ag 与 Sr, Hg, Br 呈较明显的相关关系, 与 As 的相关性不明显 (0.255), 与绢云母的组成元素均未见相关性, 说明可能以包裹体的形式存在, 由于不同的机制沉淀成矿.

4.2 成矿物质来源

峪耳崖金矿的成矿物质来源, 通常认为是来自岩浆体系^[9]. 绢云母中 Pt 的存在, 表明该矿床具有幔源流体参与成矿作用的特征. 近年来, 幔源流体的存在和参与成矿作用越来越受到人们的广泛关注, 是矿床学和矿床地球化学研究的热点. 很多学者研究表明, 由地幔直接产生的高温硅碱质超临界深源 C-H-O 流体, 具有异常强大的萃取和运载矿质的能力^[10-18].

地幔流体的主要成分是氢、卤族元素, 碱金属, 碳、氧、氮、硫. 峪耳崖金矿的流体包裹体研究显示, 成矿流体富含 CO_2 , 并以岩浆水为主^[13], 反映出地幔流体可能参与了金的成矿作用, 尤其是在成矿晚期阶段^[14].

对峪耳崖金矿的 S 同位素分析、Pb 同位素分析、C 同位素分析^[19,20], 均显示出成矿物质幔源属性, 认为是地幔热柱多级演化的产物. Pt 是典型的幔源物质^[21], 绢云母中 Pt 的存在, 有力的支持了成矿物质地幔来源的观点.

华北克拉通东部在中生代发生剧烈的构造体制转折, 引发了强烈的花岗岩浆活动和与之相对应的

深部流体成矿作用,从而出现了华北东部中生代大规模的成矿作用,形成了以金等多金属为特色的成矿元素组合,峪耳崖金矿床正是在这种剧烈的构造~岩浆~成矿流体巨变的成矿背景下形成的。

5 结论

同步辐射 X 荧光是高灵敏度的地质样品微区

分析工具,对样品无损伤,能够同时提供多种成分的相对含量。

对峪耳崖绢云母的微量元素分析显示,绢云母形成于复杂的地质环境,多种元素参与成矿。Au 与绢云母的组成元素及 Pt, As 之间的相关关系,反映 Au 在绢云母中存在两种赋存状态。绢云母中 Pt 的发现,反映了金矿的成矿过程中有深部幔源物质来源的参与。

参考文献 (References)

- 1 Ronald H. Fleming, Barbara M. Bekken. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, Volume 143, 25 May 1995, 213—224
- 2 Savagea Kaye S et al. *Applied Geochemistry*, 2000, **15**(8):1219—1244
- 3 Russell D W, Bailey G M, Cohen D D et al. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 1996, **109—110**:598—600
- 4 WANG Yu-Ming, CHEN Xiao-Ming. *Geology and Geochemistry*, 1996, **5**:5—8 (in Chinese)
(王玉明,陈小明. 地质地球化学, 1996, **5**:5—8)
- 5 YIN Jian-Zhao, SHI Hong-Yun. *J. Mineral Petrol*, 1994, **1**:11—17 (in Chinese)
(银剑钊,史红云. 矿物岩石, 1994, **1**:11—17)
- 6 LUO Wan-Cheng, WU Qin-Sheng. *Sciencia Bulletin*, 1987, **16**:1245—1248 (in Chinese)
(骆万成,伍勤生. 科学通报, 1987, **16**:1245—1248)
- 7 Figueiredo M O, Basto M J. *Acta Crystallogr.*, 1990, **A46**:C—262
- 8 Basto M J, Figueirdo M O, Legrand F et al. *Chemical Geology*, 1995, **124**:83—90
- 9 QIU Jian-Sheng et al. *Mineral Deposits*, 1994, **13**(2):137—146 (in Chinese)
(邱检生等. 矿床地质, 1994, **13**(2):137—146)
- 10 DU Le-Tian. *Earth Science Frontiers*, 1996, **3 ~ 4**:172—180 (in Chinese)
(杜乐天. 地学前缘, 1996, **3 ~ 4**:172—180)
- 11 LIU Xian-Fan, ZHAN Xin-Zhi, GAO Zhen-Min et al. *Science in China (Serial D)*, 1999, **29**(5): 413—42 (in Chinese)
(刘显凡, 战新志, 高振民等. 中国科学 (D), 1999, **29**(5): 413—420)
- 12 LIU Xian-Fan, LIU Jia-Zhe, ZHANG Cheng-Jiang et al. *Mineral Deposits*, 2002, **21**(Supp.): 1002—1004 (in Chinese)
(刘显凡, 刘家铎, 张成江等. 矿床地质, 2002, **21**(增刊): 1002—1004)
- 13 QIU Jian-Sheng, WANG De-Zi, REN Qi-Jiang et al. *Mineral Deposits*, 1994, **13**(2):137—147 (in Chinese)
(邱检生, 王德滋, 任启江等. 矿床地质, 1994, **13**(2):137—147)
- 14 MAO Jing-Wen, HE Ying, DING Ti-Ping. *Mineral Deposits*, 2002, **21**(2):121—128 (in Chinese)
(毛景文, 赫英, 丁悌平. 矿床地质, 2002, **21**(2):121—128)
- 15 SUN Feng-Yue, SHI Zhun-Li. *Earth Science Frontiers*, 1995, **2**(1~2):167—173 (in Chinese)
(孙丰月, 石准立. 地学前缘, 1995, **2**(1~2):167—173)
- 16 Peacock. *Science*, 1990, **248**: 329—337
- 17 Philippot et al. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 1991, **106**: 417—430
- 18 Spera. *Mantle Metasomatism*, 1987, 1—20
- 19 WU Dan, LIAO Xiang-Jun. *Mineral Resources and Geology*, 1998, **65**(12):183—187 (in Chinese)
(吴丹, 廖香俊. 矿产与地质, 1998, **65**(12):183—187)
- 20 NIU Shu-Yin, SUN Ai-Qun, WANG Li-Sheng et al. *Acta Geoscientia Sinica*, 2000, **21**(3):236—244 (in Chinese)
(牛树银, 孙爱群, 王礼胜等. 地球学报, 2000, **21**(3):236—244)
- 21 Hugh R. Rollinson. *Using Geochemical Data: Evaluation, Presentation, Interpretation*, Longman Scientific and Technical, 1993, 150

SRXRF Analysis on Muscovite in Yuerya Gold Deposit, Eastern Hebei, China

TANG Yun-Hui¹⁾ YUAN Wang-Ming HAN Chun-Ming HUANG Yu-Ying HE Wei

(Institute of High Energy Physics, CAS, Beijing 100039, China)

Abstract Yuerya gold deposit, lying in the Eastern of Hebei Province, China, is the typical one of the gold deposits related to Mesozoic granite and forming under the action of low-middle hydrothermal liquids, in which pyrite-muscovite-quartz mineralization is an important indicator to gold. Chemical composition of muscovite from this deposit was investigated with synchrotron radiation X-ray fluorescence (SRXRF) in this article. It is showed that the muscovite contains many elements including K, Ca, Rb, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Au, Ag, Pt and As. Correlation factor analyses of these elements show that gold is not only correlated with muscovite composition elements, but also correlated with Pt and As which are with no correlation to the muscovite composition elements, which show gold in muscovite has two existing formations and at less two different resources. Mineralization resources is commonly considered as magma hydrothermal liquid, but platinum firstly found in Yuerya gold deposit, supports the idea of gold mineralization partly related with mantle – derived material.

Key words synchrotron radiation X-ray fluorescence, muscovite, gold mineralization

* Supported by NSFC (10175076, 40072068) and Nuclear Analysis Technique Laboratory Fund

1) E-mail: tangyh@mail.ihep.ac.cn