

文章编号: 1000-0550(2004)04-0609-05

冲绳海槽中部 Jade 热液区热液沉积物中 Ag 的富集成矿作用^①

蒋富清¹ 翟世奎² 李安春¹

1(中国科学院海洋研究所 山东青岛 266071) 2(中国海洋大学 山东青岛 266003)

摘要 冲绳海槽 Jade 热液活动区热液沉积物主要以块状硫化物和硫酸盐矿物为主。与其它热液活动区相比,本区的热液沉积物以富含 Pb 和 Ag 等元素为特征。电子探针和中子活化的分析结果表明,在块状硫化物矿石中,Ag 主要以分散态富集在粗粒硫化物和细粒硫化物集合体中,在热液活动的早期和晚期均有 Ag 的富集。在以硬石膏为主的块状矿石中,Ag 主要在细粒硫化物集合体中富集,其富集成矿的时间为热液活动的中后期,富集成矿温度在 150℃ 以上。在重晶石为主的块状矿石中,Ag 主要以颗粒状自然银的形式在热液活动后期富集成矿,其成矿温度低于 160℃。

关键词 银 富集成矿 热液沉积物 Jade 热液区

第一作者简介 蒋富清 男 1972 年出生 博士 海洋沉积学

中图分类号 P736.2 **文献标识码** A

冲绳海槽是位于中国东海与琉球岛弧之间的一个弧后扩张盆地,正处于裂谷和扩展的初始阶段^[1,2]。Jade 热液活动区位于冲绳海槽中部伊是名海洼的东北坡,其中的热液沉积物异常丰富^[3,4]。针对这些热液沉积物,已有学者从硫化物的堆积成矿作用过程^[5]、流体包裹体^[6]及同位素地球化学^[7,8,9]等角度对热液沉积物的成矿作用和成矿物质来源进行了探讨,但至今仍未有定论。Jade 热液区的热液沉积物中普遍富集 Ag,其最高含量可达 1.1%^[4],明显高于大洋中脊和洋内弧后盆地的热液活动区。本区热液沉积物中 Ag 的富集不是偶然的,搞清楚它在沉积物中的富集特征和成矿机制对于深入研究本区热液沉积物的物质来源、成矿机制具有重要的意义。本文利用电子探针和仪器中子活化分析等手段,系统分析了 Ag 在三类热液沉积物中富集形式,首次在以重晶石为主的块状矿石中发现了颗粒状自然银,进而对 Ag 的富集成矿作用进行了研究。

1 样品和分析方法

样品取自冲绳海槽中部伊是名海洼中的 Jade 热液活动区。首先将矿石样品磨制成光片和光薄片,在显微镜下对矿物相进行了鉴定;然后将矿石薄片喷镀碳膜,用 JCSA-733 型电子探针部分矿物进行了定

量分析和测试,拍摄了部分矿物的背散射电子成份像。矿石粉碎、研磨和过筛(> 100 目)后,利用等离子体发射光谱,原子吸收光谱和中子活化等方法对部分成矿元素进行了成分分析。

2 结果与讨论

2.1 热液沉积物的矿物特征

根据手标本和显微镜下的观察,将所分析的样品按照主要组成矿物的不同分为三类:1)块状硫化物矿石,2)以硬石膏为主的块状矿石,3)以重晶石为主的块状矿石。

块状硫化物矿石主要由闪锌矿组成,其含量大于 70%,黄铁矿次之,含量大于 10%,方铅矿和黄铜矿的含量相对较少。在以硬石膏为主的块状矿石中,硬石膏的含量约为 85%,其它为细粒硫化物集合体,主要包括闪锌矿、方铅矿、砷黝铜矿和黄铁矿等。在以重晶石为主的块状矿石中,重晶石的含量约占 80% 以上;非晶质 SiO₂ 的含量次之,为 10% 左右,草莓状黄铁矿的含量在 5% 左右,其它为细粒硫化物集合体,由黄铁矿、方铅矿和黄铜矿等组成。

上述各类矿石样品均为粒状结构,其中的矿物明显分为疏松粗粒的矿物和致密细粒的硫化物集合体两部分。粗粒状的矿物晶体构成了整个矿石的总体

①国家重点基础研究发展规划项目(G2000046703、G2000046703)资助
收稿日期:2003-12-03;收修改稿日期:2004-04-12

格架,而细粒的硫化物集合体则充填在粗粒矿物之间的空隙中。矿石的结构疏松,空隙发育,空隙度约为 20%~30%,矿石均为块状构造。

2.2 Ag 的富集成矿特征

和大洋中脊和洋内弧后盆地的块状硫化物相比, Jade 热液区的块状硫化物以富含 Zn、Pb 和 Ag,而相对贫 Fe 为特征,其中又以 Ag 的富集最为特征(表 1)。

为了搞清楚 Ag 在各矿物相中的分布及含量,利用电子探针对上述各类矿石中颗粒较粗的矿物进行了定量分析(表 2)。

在块状硫化物矿石中,各种硫化物矿物中都或多或少含有一定量的 Ag。其中 Ag 在方铅矿中相对较富集,在黄铜矿中的含量较低,比方铅矿中 Ag 的含量低近一个数量级。探针的定量分析和 Ag 的特征 X

射线面分布表明, Ag 在较粗粒的硫化物中呈均匀分布,说明没有 Ag 的局部异常富集现象。因此, Ag 以分散态存在于各种硫化物中。

在以硬石膏为主的块状矿石中, Ag 在各矿物相中的含量多少依次为: 砷黝铜矿 > 方铅矿 > 闪锌矿 > 硬石膏, 黄铁矿中没有检测到 Ag, 说明其含量很低。Ag 在砷黝铜矿和方铅矿中的含量较高, 它们是 Ag 的主要富集矿物。在上述矿物中, Ag 的 X 射线面分布很均匀, 没有出现 Ag 的局部异常富集现象。因此, 在该类矿石中 Ag 可能以分散态形式存在。

在上述两类矿石中,除了疏松粗粒的矿物颗粒外,致密细粒的硫化物集合体是矿石的又一重要组分。由于组成集合体的矿物颗粒极细,很难用电子探针对其中的单矿物进行分析;因此,我们对其中的细

表 1 各种类型的矿石样品中主要成矿元素的含量(%)

Table 1 The content of main elements in ore samples

样品	n	Fe	Zn	Pb	Cu	As	Sb	Ba	Ag/($\mu\text{g/g}$)	Au/($\mu\text{g/g}$)
1	890	23.6	11.7	0.2	4.3	0.03	0.01	1.7	143	1.2
2	57	24.0	4.7	1.1	1.3	0.3	0.06	7.0	142	0.8
3	317	13.3	15.1	1.2	5.1	0.1	0.01	13.0	195	2.9
4	28	7.0	18.4	11.5	2.0	1.5	0.3	7.2	2766	3.8
5	1	5.8	47.1	3.6	1.6	0.08	0.03	tr.	107	2.5
6	1	7.2	47.5	4.1	1.5	0.04	0.02	tr.	41	0.5
7	1	0.4	0.1	1.3	0.4	0.25	0.08	48.3	757	1.4
8	1	0.3	5.5	2.7	2.3	0.75	0.27	0.02	680	0.7

注: 1. 大洋中脊火山岩中的块状硫化物, 2. 大洋中脊沉积物中的块状硫化物, 3. 洋内弧后盆地, 4. 冲绳海槽 28 个块状硫化物样品的均值; 前四组数据引自文献[10], 后四组数据为本文实测, 其中 5、6 为块状硫化物矿石, 7、8 分别为重晶石为主的块状矿石和硬石膏为主的块状矿石; tr. 表示痕量; n 为所测样品数

表 2 各类矿石电子探针分析结果(%)

Table 2 Results from the electron microprobe analysis of ore samples

矿石	序号	S	Zn	Pb	Fe	Cu	Au	Ag	Hg	矿物
块状	1	13.46	0.23	84.21	0.06	0.07	0.03	0.22	0.47	方铅矿
硫化	2	33.14	61.46	1.19	1.50	1.26	0.76	0.10	n. d.	闪锌矿
物矿	3	53.11	0.58	n. d.	45.59	0.85	n. d.	0.08	0.03	黄铁矿
石	4	32.42	0.41	n. d.	27.09	38.20	0.19	0.02	0.17	黄铜矿
硬石	5	24.44	6.51	n. d.	0.93	44.55	0.15	0.96	n. d.	砷黝铜矿
膏为	6	13.92	0.53	76.47	0.17	2.44	n. d.	0.23	n. d.	方铅矿
主的	7	31.24	66.21	0.15	0.30	1.38	0.10	0.07	n. d.	闪锌矿
块状	8	n. d.	n. d.	n. d.	0.01	n. d.	0.25	0.06	0.13	硬石膏
矿石	9	52.98	0.64	0.43	42.85	1.33	n. d.	n. d.	n. d.	黄铁矿
重晶	10	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	0.44	n. d.	0.02	0.06	重晶石
石为	11	47.94	0.14	0.67	45.59	1.63	0.16	0.90	0.22	黄铁矿
主的	12	0.22	0.15	0.32	0.02	0.46	n. d.	97.93	0.08	
块状	13	0.08	n. d.	n. d.	0.16	0.22	n. d.	97.08	0.52	自然银
矿石	14	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	0.06	0.12	96.56	0.20	
	15	n. d.	0.53	n. d.	0.02	0.22	n. d.	96.28	0.03	

注: 以上数据由中国科学院地球化学研究所(贵阳)矿床地球化学开放室分析; n. d. 表示未测到

粒矿物集合体和矿石全岩进行了中子活化分析。

分析结果表明,在块状硫化物矿石中,细粒硫化物集合体相对于全岩没有 Ag 的富集现象,仅有 Au 和 As 相对富集(图 1, a)。因此,可以认为在此类矿石中 Ag 主要分散态富集。由于细粒硫化物集合体是低温阶段的产物,因此在块状硫化物中, Au 和 As 等在成矿期的中低温阶段富集,而 Ag 则在热液活动的低温和高温阶段均有富集。

在以硬石膏为主的块状矿石中, Ag 在细粒矿物集合体中的含量是其在全岩中含量的 6 倍左右(图 1, b),说明细粒硫化物集合体是 Ag 的主要富集相。根据矿物之间的接触关系可知,细粒硫化物集合体的形成晚于硬石膏,是热液活动后期的产物。水-岩反应研究表明^[11,12],硬石膏在 150℃, 500bar 时开始沉

淀,当温度低于 150℃时,硬石膏开始溶解。压力增加,同样会使沉淀的硬石膏溶解^[12]。本文的样品取自水深超过 1 000 m 的海底,其水压高于 500bar,因此,硬石膏的沉淀温度应该高于 150℃。在我们的研究样品中,硬石膏呈完美的板状晶形,没有溶解现象,这表明热液区的水温始终保持在 150℃以上,即细粒硫化物集合体的形成温度高于 150℃,由此可以推测,Ag 富集成矿时的温度也高于 150℃,但其富集成矿的时间晚于硬石膏。一般认为,硬石膏是热液活动早期热液流体与海水相互作用的产物,属于热液活动第一阶段的产物^[13],而细粒硫化物集合体属热液活动中后期的产物,它们充填和交待了早期形成的硬石膏,并在此过程中产生 Ag 的富集。

在以重晶石为主的块状矿石中(表 2),粗粒重晶

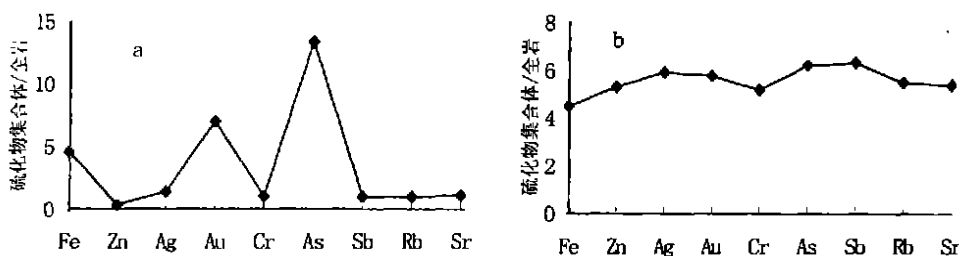


图 1 Ag 在细粒硫化物集合体与矿石全岩中的分配

(a. 块状硫化物矿石, b. 硬石膏为主的块状矿石)

Fig. 1 The distribution of silver between the fine-grained sulfide aggregate and the ore sample

(a. massive sulfide; b. massive sulfate ore mainly composed of anhydrite)

石中 Ag 的含量很低,有些颗粒中无法检测到 Ag。在该类矿石中分布有少量的草莓状黄铁矿,其中 Ag 的含量很高,可达 0.90%;对其进行 Ag 的线分布扫描,没有发现有什么规律性的变化; Ag 的面分布也很均匀,也没出现局部的异常富集。

值得注意的是,在该类矿石中首次发现颗粒状自然银的富集。由背散射电子成分图像和元素的特征 X-射线面分布分析表明,自然银颗粒在自形的板状重晶石晶体间的空隙中十分富集(图版 I-A、B、C),自然银以粒状出现,颗粒大小不一,有的还呈现一定的晶型。最大的 Ag 颗粒粒径超过 100 μ m(图版 I-D),小的只有几个 μ m,它们集中出现于板状重晶石颗粒的边缘,或者成环状出现在重晶石的粒间空隙中。探针的定量分析(表 2)表明,银颗粒的纯度很高, Ag 的含量在 97.93%~96.28% 之间,其中还含有少量的 Cu、Hg、Zn、Pb、Fe 等元素,其含量均小于 1%。上述分析

结果表明,该类矿石中的 Ag 主要以自然银的形式富集成矿。

根据矿物之间的接触关系可知,自然银的形成晚于重晶石。重晶石颗粒中的流体包裹体测温表明,重晶石形成时的温度为 160℃^[3],说明自然银形成时的温度低于 160℃,即在热液活动的后期低温阶段形成。

在本区几类类型矿石中, Ag 的含量虽然都很高,但仅在富含重晶石的块状矿石中发现了自然银, Halbach 对本区的热液沉积物进行了详细的研究^[3],但也仅在富含重晶石和非晶质 SiO₂的矿石中发现自然银的存在,这说明自然银的出现与重晶石和非晶质 SiO₂的富集之间存在一定的关系;此外,自然银沉淀所需的温度需低于 160℃。

通过对矿物相和其中元素含量的定量分析,表明本区 Ag 的富集与和 Pb 的富集有明显的正相关关系。

和其它热液区相比, 冲绳海槽块状硫化物中的 Pb 尤为富集; 相应地, Ag 的含量也明显高于其它热液活动区(见表 1)。此外, 方铅矿中 Ag 的含量也明显高于其它硫化物中 Ag 的含量。需要指出的是, 在本文实测数据中, Zn 的含量明显高于冲绳海槽的平均值, 而 Pb、Ag 的含量出现同步的偏低现象, 这进一步说明 Ag 的富集与 Pb 的富集密切相关。根据前述的电子探针和中子活化的分析表明, Ag 和 Pb 的这种协同变化关系主要是由于这两种元素的成矿专属性决定的。

3 结论

(1) 冲绳海槽中部的热液沉积物主要由块状硫化物和硫酸盐矿物组成。矿石主要为粒状结构, 明显地分为疏松粗粒矿物和致密细粒矿物集合体两部分。前者构成矿石格架, 后者充填空隙。

(2) 和其它热液活动区相比, 冲绳海槽中部的块状硫化物以 Pb 和 Ag 的富集为特征。不同类型的矿石中, Ag 的富集成矿特征不同。在块状硫化物矿石中, Ag 主要以分散态在粗粒硫化物和细粒硫化物集合体中富集。Ag 在方铅矿中最为富集、其次为闪锌矿和黄铁矿。在以硬石膏为主的块状矿石中, Ag 主要在细粒硫化物集合体中富集, 部分 Ag 以分散态在砷黝铜矿、方铅矿、硬石膏等粗粒矿物中富集。在重晶石为主的块状矿石中, Ag 主要以颗粒状自然银的形式富集。

(3) 在块状硫化物矿石中, Ag 在热液活动的早期和晚期均有富集, Ag 与 Pb 呈现协同变化的关系。在以硬石膏为主的矿石中, Ag 在热液活动的中后期富集成矿, 其成矿温度高于 150℃。在以重晶石为主的矿石中, Ag 在热液活动后期富集成矿, 其成矿温度低于 160℃。

参考文献(References)

- 1 Letouzey J, Kimura M. Okinawa Trough genesis: structure and evolution of a back-arc basin developed in a continent. *Marine and Petroleum Geology*, 1985, 2: 111~ 130
- 2 Sibut J C, Letouzey J, Barbier F, *et al.* Back-arc extension in the Okinawa Trough. *Journal of Geophysical Research*, 1987, 92: 14041~ 14063
- 3 Halbach P, Nakamura K, *et al.* Probable modern analogue of Kuroko-type massive sulphide deposits in the Okinawa Trough back-arc basin. *Nature*, 1989, 338: 496~ 499
- 4 Halbach P, Pracejus B, *et al.* Geology and Mineralogy of Massive Sulfide Ores from the Central Okinawa Trough, Japan. *Economic Geology*, 1993, 88: 2210~ 2225
- 5 侯增谦, 浦边撤郎. 古代与现代海底黑矿型块状硫化物矿床矿石地球化学比较研究. *地球化学*, 1996, 25(3): 228~ 241 [Hou Zengqian, T Urabe. A comparative study on geochemistry of sulfide ores from the Kuroko-type deposits on ancient and modern seafloor. *Geochimica*, 1996, 25(3): 228~ 241]
- 6 侯增谦, 张琦玲. 冲绳海槽海底热水区 CO₂ 烃类流体: 流体包裹体证据. *中国科学[D 辑]*, 1998, 18(2): 142~ 148 [Hou Zengqian Zhang Qiling. CO₂-hydrocarbon fluids of the Jade hydrothermal field in the Okinawa Trough: fluid inclusion evidence. *Science in China (D)*, 1998, 18(2): 142~ 148]
- 7 Halbach P, *et al.* Whole-rock and sulfide lead isotope data from the hydrothermal Jade field in the Okinawa back-arc trough. *Mineralium Deposita*, 1997, 32: 70~ 78
- 8 曾志刚, 蒋富清, 翟世奎, 等. 冲绳海槽 Jade 热液活动区块状硫化物的铅同位素组成及其地质意义. *地球化学*, 2000, 29(3): 239~ 245 [Zeng Zhigang, Jiang Fuqing, Zhai Shikui, *et al.* Lead isotopic compositions of massive sulfides from the Jade hydrothermal field in the Okinawa Trough and its geological implications. *Geochimica*, 2000, 29(3): 239~ 245]
- 9 曾志刚, 蒋富清, 翟世奎, 等. 冲绳海槽中部 Jade 热液活动区中海底热液沉积物的硫同位素组成及其地质意义. *海洋学报*, 2000, 22(4): 74~ 82 [Zeng Zhigang, Jiang Fuqing, Zhai Shikui, *et al.* Sulfur isotopic composition of seafloor hydrothermal sediment from the Jade hydrothermal field in the central Okinawa Trough and its geological significance. *Acta Oceanologica Sinica*, 2000, 22(4): 74~ 82]
- 10 Herzog P M & Hannington M D. Polymetallic massive sulfides at the modern seafloor: A review. *Ore Geology Reviews*. 1995, 10: 95~ 115
- 11 Bischoff J L and Seyfried W E. Hydrothermal chemistry of seawater from 25°C to 350°C. *American Journal Sciences*, 1978, 278: 838~ 860
- 12 Janecky D R and Seyfried Jr W E. The solubility of magnesium-hydroxide-sulfate-hydrate in seawater at elevated temperatures and pressures. *American Journal Sciences*, 1983, 3: 831~ 860
- 13 Haymon R M, Growth history of hydrothermal black smoker chimneys. *Nature*, 1983, 301: 695~ 698

Silver Enrichment and Mineralization of Seafloor Hydrothermal Sediment from the Jade Hydrothermal Field in the Middle Okinawa Trough

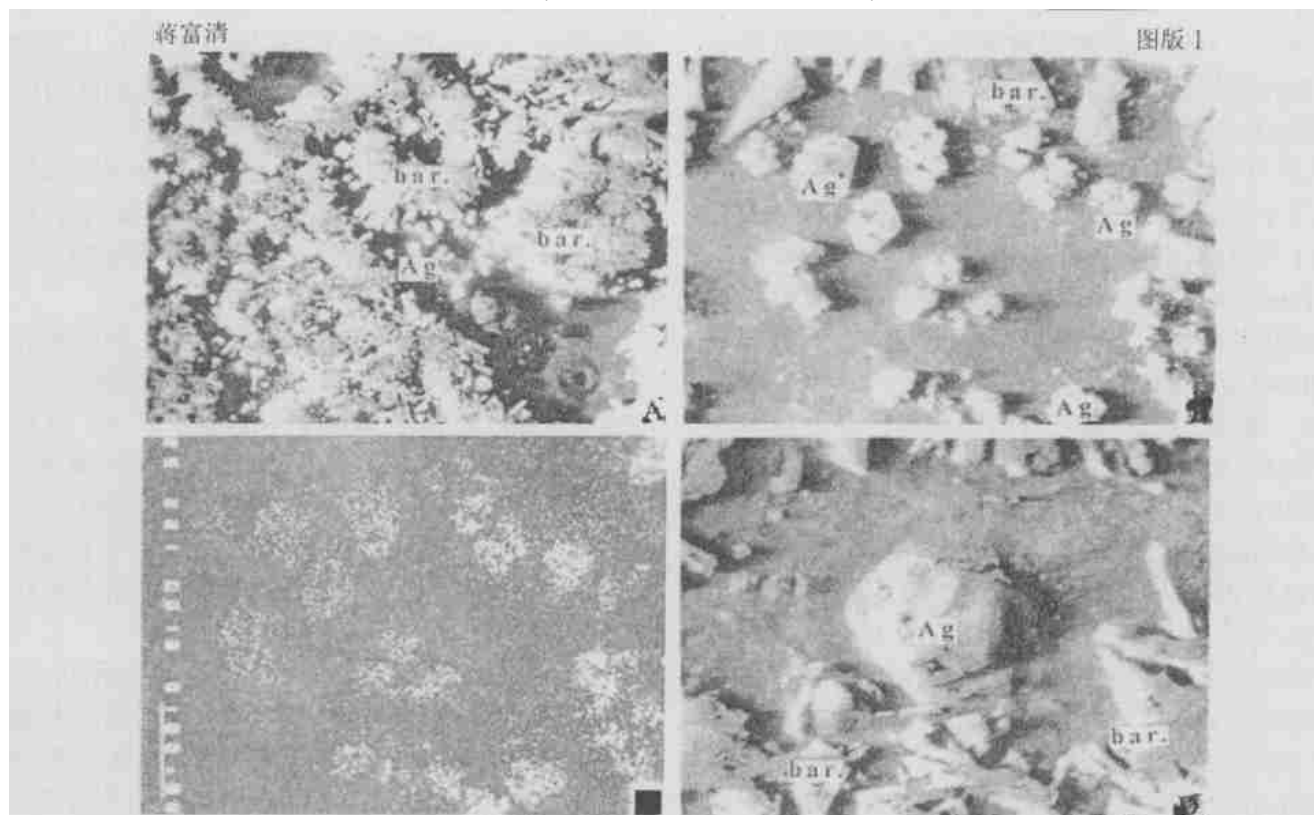
JIANG Fu-qing¹ ZHAI Shi-kui² LI An-chun¹

1(Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao, Shandong 266071)

2(Ocean University of China, Qingdao, Shandong 266003)

Abstract The hydrothermal sediments from Jade hydrothermal field are mainly composed of massive sulfide ore and massive sulfate ore. The massive sulfide ore is characterized as the richness of Pb and Ag. According to electron microprobe analysis and neutron activation analysis, silver is mainly rich in the coarse-grained sulfide and fine-grained sulfide aggregate as dispersion regime in the massive sulfide ore. Silver enrichment mineralization occurs in the early and late period of hydrothermal activity. In the massive sulfate ores mainly composed of anhydrite, silver is rich in the fine-grained sulfide aggregate at dispersion regime. Silver is rich at above 150 degree centigrade in the middle-late period of hydrothermal activity. Natural silver is found in sulfate ores mainly composed of barite for the first time, which is the major regime of concentration for silver. Silver enrichment mineralization occurs at below 160 degree centigrade in the late period of hydrothermal activity.

Key words silver, enrichment mineralization, hydrothermal sediments, Jade hydrothermal field



图版 I 说明: A. 板状重晶石 (bar.) 周围的粒状自然 Ag 的背散射电子成分像 (电子探针, $\times 40$) B. 图版 A 放大后的粒状自然 Ag 的背散射电子成分像 (电子探针, $\times 220$) C. Ag 的 X-射线面分布 (电子探针, $\times 220$) D. 颗粒状自然 Ag 的背散射电子成份像, 粒径大于 100 μm (电子探针, $\times 220$)