

# 锡矿山超大型锑矿床 流体成矿作用及矿床成因<sup>①②</sup>

杨照柱<sup>③</sup> 马东升

(南京大学地球科学系, 南京, 210093)

解庆林

(桂林工学院资源与环境工程系, 桂林, 541004)

**摘要** 本文对锡矿山流体包裹体、稳定同位素、活动性微量元素、硅化作用及元素存在相态和淋滤率进行了详细研究。揭示了其成矿流体来源于深循环大气降水, 是一种中低温、低盐度的弱碱性流体, 成矿物质来自于前泥盆系地层, 主要是震旦、寒武系地层, 区域地层可能经受过大规模的流体运移作用。得出了锡矿山锑矿是由深循环大气降水淋滤基底地层的成矿物质后形成含矿流体沿主断裂向上运移至浅部, 由于物理化学条件的改变导致锑沉淀成矿的结论。

**关键词** 锑矿床, 流体, 大气降水

锡矿山锑矿是世界著名的超大型锑矿床, 其成矿热液和成矿物质来源是该矿床成因研究的重要内容, 多年来一直为国内外学者所关注。对其矿床成因的认识, 目前存在两种主要观点: 一种观点认为其为中—低温岩浆热液矿床, 成矿物质来源于矿区深部隐伏的岩浆侵入体<sup>[1,2]</sup>; 另一种观点认为该矿床为层控锑矿床, 系沉积—改造成因<sup>[3,4]</sup>。本文根据近年来对锡矿山锑矿研究取得的资料, 对其流体成矿作用及矿床成因进行探讨。

## 1 区域地质背景和矿床地质背景

锡矿山锑矿位于东安—雪峰期古岛弧南缘, 江南古陆东南湘中拗陷中。区内出露地层为上泥盆统和下石炭统浅海、滨海相碳酸盐岩碎屑岩组合。矿田构造为一短轴复背斜。断层F75贯穿全区, 在背斜核部顺轴将其分割成东西两部分。已知矿体均分布在断层东部的几个次级背斜中。矿区内无较大规模的火成岩体出露, 仅矿区东部有一云斜煌斑岩脉(图1)。

矿体呈层状似层状赋存在上泥盆统余田桥组灰岩中。矿石矿物以辉锑矿为主, 另有少量黄铁矿。在浅部有少量锑的次生氧化矿物, 如锑华、黄锑华、红锑华。脉石矿物主要为石英和方解石, 少量重晶石和石膏。围岩蚀变以硅化为主, 另有少量微弱的重晶石化和黄铁矿化等。

① 国家自然科学基金(49473186)资助

② 收稿日期 1998-04-21 审回日期 1998-05-12

③ 第一作者简介: 杨照柱, 男, 1974年12月生, 地球化学专业在读研究生。

矿体的形态和展布、产状均受硅化岩控制。矿体具有以下特征: (1) 矿体均位于 F75 下盘; (2) 矿体呈层状、似层状, 厚度 1~30 m, 品位 3.5%~5.7%; (3) 矿体锑含量由浅部至深部逐渐减小, 余田桥组上部页岩(厚度 40 m) 与锡矿山组长龙界段页岩(厚度 70 m) 构成总屏蔽层, 使矿化限制在其下伏岩石中, 页岩本身不含矿。

矿床从浅部往深部, 硅化范围及其强度、锑矿品位及矿物共生组合均呈规律性变化: 硅化及矿化范围和强度往深部均呈减小趋势; 浅部一般为石英-辉锑矿或石英-方解石-辉锑矿共生, 往深部石英含量逐渐减少, 方解石含量明显增高, 逐渐过渡为方解石-辉锑矿共生组合; 锑矿品位也逐渐由高变低; 同一层位上, 离 F75 由近至远, 硅化及矿化强度也呈减小趋势, 直至尖灭(图 2)。

由表 1 可以看出, 前泥盆系地层锑含量明显富集, 约为地壳丰度的 8~25 倍, 上部地壳丰度的 25~77 倍, 且变异系数大, 可达 155%, 构成含矿建造<sup>①</sup>, 最有可能提供成矿物质。泥盆系 Sb 含量与地壳丰度基本相当。至于有些人测定泥盆系 Sb 含量较高, 可能是由于(1) 样品采自矿区附近, 受矿区影响较大; (2) 分析方法为光谱半定量, 样品出谱率低, 仅根据高含量出谱样品来统计, 系统偏高。

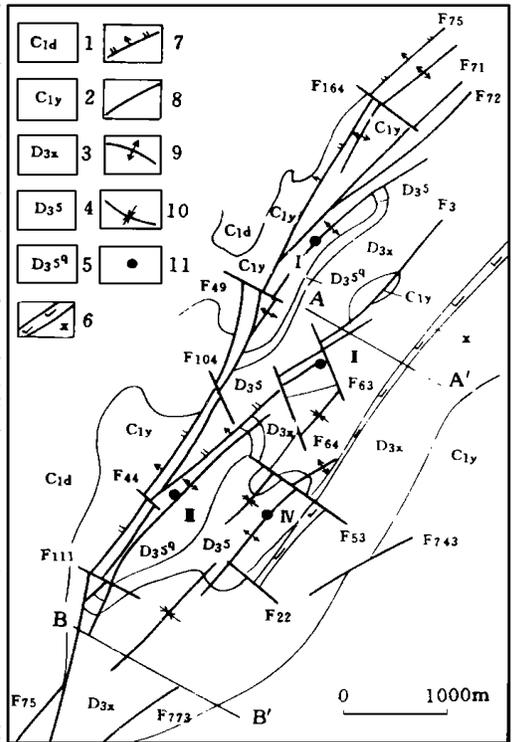


图 1 锡矿山矿区构造地质图

(据刘焕品等, 1985, 修编)

Fig. 1 Structural geology of the Xikuangshan antimony ore region (adapted from Liu Huanpin et al., 1985)

1. 下石炭统大塘阶 2. 岩关阶 3. 上泥盆统锡矿山组 4. 余田桥组 5. 硅化灰岩 6. 煌斑岩脉 7. 正断层 8. 断层 9. 背斜 10. 向斜 11. 矿床位置  
I-老矿山矿床 II-童家院矿床 III-飞水岩矿床 IV-物华矿床 AA'、BB'-勘探剖面

表 1 锡矿山矿区外围锑元素含量<sup>[5]</sup>

Table 1 The contents of Sb in strata near Xikuangshan antimony deposit

| 地层                     | 石炭系 锡矿山组 |     | 余田桥组  | 棋子桥组 | 跳马涧组  | 下寒武统 | 下震旦统 | 上震旦统 | 黎彤(1976) |
|------------------------|----------|-----|-------|------|-------|------|------|------|----------|
| 岩性                     | 灰岩       | 泥灰岩 | 灰岩、砂岩 | 灰岩   | 紫红色砂岩 | 碳质板岩 | 砂质板岩 | 硅质板岩 |          |
| 样品数/个                  | 10       | 4   | 6     | 4    | 3     | 4    | 5    | 5    |          |
| $w(\text{Sb})/10^{-6}$ | 0.9      | 0.3 | 0.4   | 0.6  | 0.9   | 11.6 | 3.2  | 1.4  | 0.6      |

① 解庆林, 1996, 南京大学博士研究生毕业论文, 1996

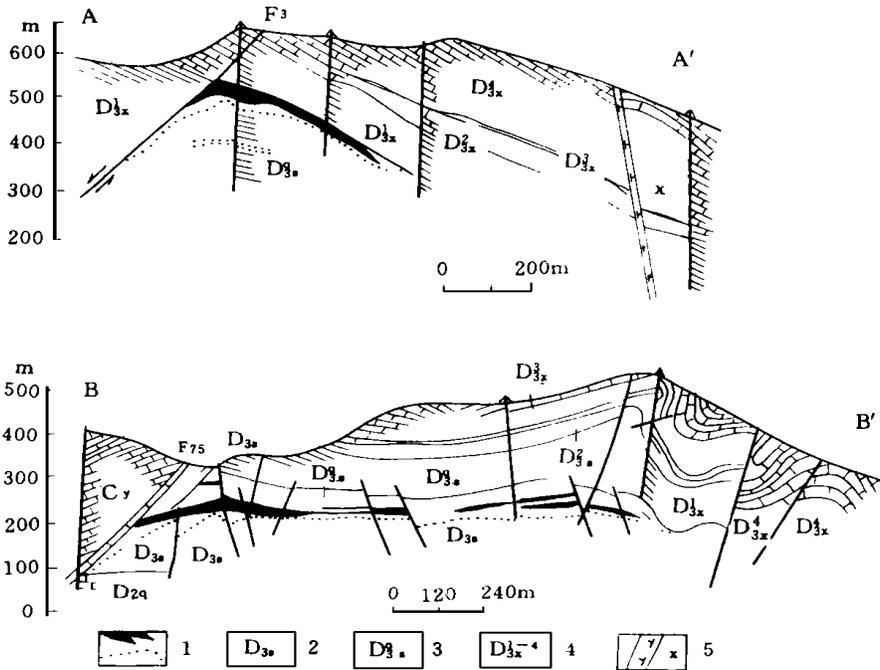


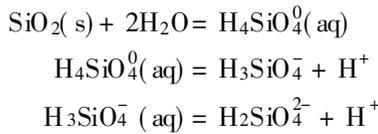
图 2 锡矿山锑矿剖面图(位置见图 1)

Fig. 2 Schematic section at Xikuangshan showing the location of ore bodies

1. 矿体及硅化界线 2. 余田桥组灰岩 3. 硅化灰岩 4. 锡矿山组 5. 煌斑岩脉

## 2 围岩蚀变与流体成矿作用

锡矿山锑矿床主要的围岩蚀变是硅化。研究表明<sup>[6-10]</sup>, 石英溶解后可溶性硅主要以  $H_4SiO_4^0$ 、 $H_3SiO_4^-$  形式存在。氧化硅矿物在溶液中的溶解可表示为如下系列反应<sup>[11]</sup>:



二氧化硅的溶解度随温度升高逐渐增大, 温度对硅的溶解度起主导作用。相同温度下, 随 pH 值增大, 略有增加。当温度降低时, 溶液就会有多余的硅质沉淀, 且在相同温差下, 较高温度下沉淀量较大。当温度不变时, 溶液从偏碱性酸化至偏酸性时也将有硅质沉淀。

当含硅偏碱性真溶液沿裂隙上升时, 由于热液不断与围岩发生热交换, 至浅部时, 由于温度下降、 $f_{O_2}$  增高、溶液酸化<sup>[12]</sup>, 导致硅质大量沉淀, 形成硅化岩石。定量计算表明: 现在的硅化岩石是大量溶液集中排泄形成的<sup>[13]</sup>。硅化岩石形成过程中, 水溶液与原岩之比约为 (147~190): 1。锡矿山锑矿田面积仅  $10 \text{ km}^2$ , 有关硅化岩体积的估算表明形成该矿需  $(2\sim 5) \times 10^{16} \text{ g}$  的水, 在有限的范围内, 有如此大量的水集中排泄, 必须有良好的通道和巨大的水源, 区内变

质程度极浅,通过变质热液提供大量水源不太可能。因此只有环流地下水和含水层才能提供足够的水源。

围岩蚀变过程中伴随着大量的物质带进带出,  $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MnO}$  和  $\text{Cu}$ 、 $\text{Zn}$  均有不同程度的带出,  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$  和  $\text{Sb}$ 、 $\text{S}$ 、 $\text{As}$ 、 $\text{Hg}$ 、 $\text{Pb}$ 、 $\text{Ba}$  均有不同程度的带入。其中  $\text{CaO}$ 、 $\text{SiO}_2$  质量变化较大,每  $100 \text{ m}^3$  原岩蚀变后  $\text{SiO}_2$  增加 50 余吨,而  $\text{CaO}$  则减少近  $80 \text{ t}^{[14]}$ 。

### 3 矿物包裹体的流体性质

流体包裹体测温数据及液相成分见表 2 及表 3。

表 2 成矿流体物理化学参数

Table 2 Some physico-chemical parameters of fluid inclusions

| 样号    | 矿物  | 产状     | 均一温度<br>$^{\circ}\text{C}$ | 盐度/<br>$w(\text{NaCl})_{\text{eq}}/\%$ | 压力/<br>$10^5\text{Pa}$ | pH   | pH <sub>0</sub> | Eh/V  |
|-------|-----|--------|----------------------------|--|------------------------|------|-----------------|-------|
| XK53  | 方解石 | 与辉锑矿共生 | 166.5                      | 4.27                                   | 180                    | 7.60 | 9.39            | -1.46 |
| XB72  | 方解石 | 与辉锑矿共生 | 196.5                      | 3.69                                   | 400                    | 7.45 | 7.67            | -1.35 |
| XB133 | 方解石 | 与辉锑矿共生 | 250                        | 8.48                                   | 500                    | 8.34 | 8.37            | -1.52 |
| XB80  | 方解石 | 含矿晶洞中  | 139                        | 3.85                                   | 200                    | 7.15 | 8.98            | -1.22 |
| XK14  | 方解石 | 含矿晶洞中  | 144.5                      | 4.03                                   | 200                    | 7.47 | 9.31            | -1.41 |
| XB01  | 石英  | 与辉锑矿共生 | 240                        | 3.69                                   | 200                    |      |                 |       |
| XB75  | 石英  | 与辉锑矿共生 | 275                        | 4.40                                   | 300                    |      |                 |       |
| XY15  | 方解石 | 无矿方解石脉 | 210.6                      | 0.95                                   |                        | 8.00 |                 |       |
| XY29  | 方解石 | 无矿方解石脉 | 254.4                      | 0.78                                   |                        | 8.14 |                 |       |
| XY37  | 方解石 | 与辉锑矿共生 | 174.4                      | 0.90                                   |                        | 8.19 |                 |       |
| XY38  | 方解石 | 与辉锑矿共生 | 177.7                      | 1.03                                   |                        | 8.00 |                 |       |
| XY56  | 方解石 | 含矿晶洞中  | 190.7                      | 0.90                                   |                        | 8.20 |                 |       |
| XK58  | 方解石 | 无矿方解石脉 | 182                        | 0.63                                   |                        | 8.38 |                 |       |
| XK97  | 方解石 | 无矿方解石脉 | 172.8                      | 0.93                                   |                        | 8.30 |                 |       |

注: (1) 提取液为 4 ml, pH= 6.76 去离子水;

(2) 表中 pH 为稀释液实测值, pH<sub>0</sub> 为换算出的真实值。

由表 2 及表 3 可以看出,成矿溶液为一富 S 的偏碱性真溶液。成矿温度较低,在  $100\sim 300^{\circ}\text{C}$  之间,盐度为  $0.63\%\sim 8.48\%$ ,具低盐度特征。这与文献报道中的大气降水成因锑矿床成矿温度和盐度相似<sup>[16, 17, 18]</sup>,而低于与岩浆热液有关的锑矿床成矿温度范围( $200\sim 350^{\circ}\text{C}$ )。

表 3 成矿流体液相成分

mol·L<sup>-1</sup>

Table 3 Compositions of liquid phases of fluid inclusions

| 样号    | 矿物      | 产状     | K <sup>+</sup> | Na <sup>+</sup> | Ca <sup>2+</sup> | Mg <sup>2+</sup> | HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | F <sup>-</sup> | Cl <sup>-</sup> | ΣS   | 资料来源 |
|-------|---------|--------|----------------|-----------------|------------------|------------------|-------------------------------|----------------|-----------------|------|------|
|       | 粒状石英(4) |        | 0.14           | 1.35            | 5.86             | 0.24             |                               | 0.25           | 2.93            |      | [1]  |
|       | 锥状石英(4) |        | 0.40           | 1.12            | 1.74             | 0.19             |                               | 0.19           | 1.67            |      |      |
|       | 辉锑矿(8)  |        | 0.10           | 0.22            | 3.01             | 0.04             |                               | 0.38           | 0.43            |      | [15] |
| XB58  | 辉锑矿     |        | 0.21           | 0.25            | 0.39             | 0.22             | 0.62                          | 0.13           | 0.43            | 0.16 |      |
| XK53  | 方解石     | 与辉锑矿共生 | 2.16           | 1.36            | 9.62             | 1.48             | 12.20                         | 0.75           | 3.95            | 1.74 |      |
| XK72  | 方解石     | 与辉锑矿共生 | 0.02           | 0.04            | 2.59             | 0.35             | 2.94                          | 0.19           | 0.21            | 1.48 |      |
| XB80  | 方解石     | 含矿晶洞中  | 0.62           | 0.99            | 4.89             | 0.75             | 10.43                         | 0.36           | 1.43            | 0.63 |      |
| XK149 | 方解石     | 无矿方解石脉 | 0.27           | 0.17            | 3.12             | 0.20             | 7.08                          | 0.10           | 0.35            | 0.03 |      |
| XK113 | 方解石     | 无矿方解石脉 | 0.41           | 0.47            | 3.43             | 0.32             | 7.37                          | 0.63           | 0.37            | 0.23 | 本文   |
| XY15  | 方解石     | 无矿方解石脉 | 0.05           | 0.28            | 2.23             | 0.33             | 5.12                          | 0.23           | 0.24            | 0.13 |      |
| XY37  | 方解石     | 与辉锑矿共生 | 0.04           | 0.24            | 2.42             | 0.21             | 3.09                          | 0.09           | 1.57            | 0.57 |      |
| XY38  | 方解石     | 与辉锑矿共生 | 0.05           | 0.29            | 2.73             | 0.30             | 5.15                          | 0.10           | 1.43            | 0.18 |      |
| XK58  | 方解石     | 无矿方解石脉 | 0.03           | 0.33            | 6.21             |                  | 8.10                          | 6.28           | 0.41            | 0.05 |      |

注: 括号内为样品数, 由于主矿物方解石的混染, Ca<sup>2+</sup>、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的数据不可靠。

## 4 活动性微量元素的有序化分布

汞元素在元古界各群组中均低于上部大陆地壳平均值, 锶元素在元古界地层中的含量为  $(23 \sim 117) \times 10^{-6}$ , 明显低于上部大陆地壳平均值  $(350 \times 10^{-6})$ 。在垂直方向上, 自深部向浅部汞锶含量逐渐增加(图 3)。水平方向上, 从外围区域向矿区锶含量也有增高趋势。区域上, 从湘东向湘西矿化集中地带汞明显集中<sup>[19]</sup>。

活动组份锶、汞在深部贫化, 向浅部、向矿化集中地带、向含矿层位集中, 表明区域地层可能经受过自下而上、自外围向矿化集中区方向的大规模流体运移作用。

## 5 稳定同位素特征

### 5.1 矿物包裹体的流体氢氧同位素特征

由表 4 可以看出, 锡矿山成矿流体  $\delta D$  值平均为  $-66.4\text{‰}$ , 与长江中下游地区侏罗纪—白垩纪时期大气降水  $\delta D$  值  $-60\text{‰}$  相一致<sup>[22]</sup>。锡矿山锑矿氢氧同位素组成特征与典型大气降水热液矿床如凡口泗顶铅锌矿、铜仁汞矿等十分相似<sup>[23]</sup>, 也与世界其他大气降水成因锑矿氧同位素特征相吻合<sup>[17, 24]</sup>。 $\delta D$  值由于区内含氢矿物较少, 且 W/R 比值较大, 故几乎不受影响, 而  $\delta^{18}O$  值由于热液与含氧矿物的交换作用, 发生了氧同位素漂移。

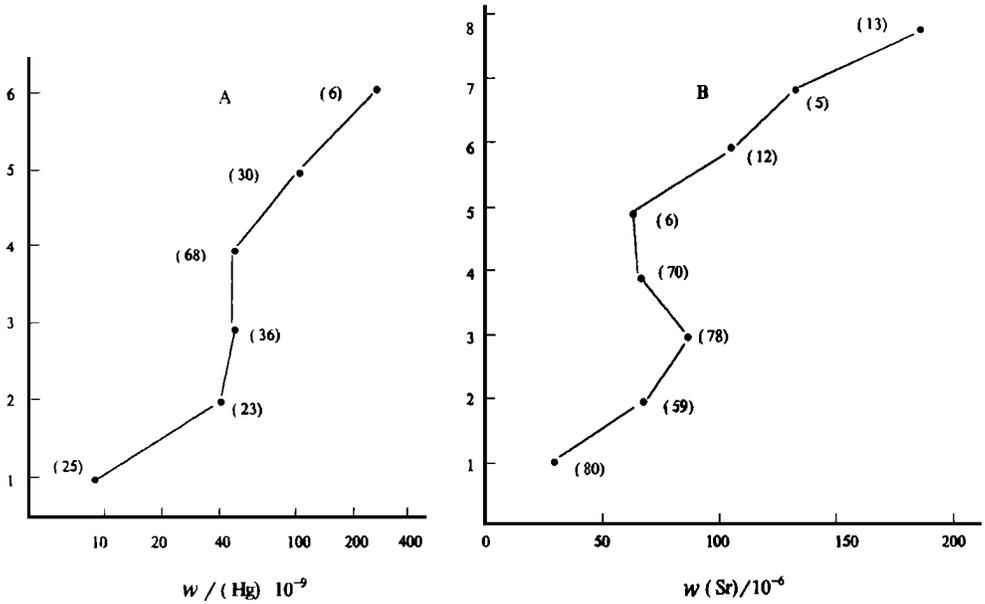


图3 地层中汞和锶含量的垂直变化

(A 据 Ma Dongsheng, 1995; B 据解庆林, 1996)

Fig. 3 Vertical variation in Hg and Sr

湘东北冷家溪群 2. 西冲冷家溪群 3. 沃溪马底驿组 4. 漠滨五强溪组 5. 湘中龙山震旦系 6. 湘中下寒武系  
: 1. 冷家溪群 2. 板溪马底驿组 3. 板溪五强溪组 4. 震旦系 5. 寒武系 6. 志留系 7. 泥盆系 8. 石炭系  
图中曲线旁括号内数字为样品数

表4 锡矿山锑矿氢氧同位素组成

Table 4 Oxygen and hydrogen isotope compositions of the fluid of Xikuangshan antimony deposit

| 样号    | 矿物  | 产状     | 均一温度/<br>°C | δD/ ‰ | δ <sup>18</sup> O/ ‰<br>SMOW | δ <sup>18</sup> O H <sub>2</sub> O/ ‰<br>SMOW | 资料来源 |
|-------|-----|--------|-------------|-------|------------------------------|---|------|
|       | 辉锑矿 |        |             | - 60  |                              | - 4. 2  | [20] |
|       | 重晶石 |        |             | - 60  |                              | - 5. 2  | [20] |
| 001   | 石英  |        | 275         | - 54  | 12. 2                        | 4. 4  | [21] |
| XB133 | 方解石 | 与辉锑矿共生 | 250         | - 71  | 11. 3                        | 4. 6  | [5]  |
| XK 14 | 方解石 | 含矿晶洞中  | 144. 5      | - 59  | 15. 7                        | 3. 2  |      |
| XY 15 | 方解石 | 无矿方解石脉 | 210. 6      | - 65  | 18. 4                        | 9. 9  | 本文   |
| XY 29 | 方解石 | 无矿方解石脉 | 254. 4      | - 81  | 16. 2                        | 9. 6  |      |
| XY 37 | 方解石 | 与辉锑矿共生 | 174. 4      | - 79  | 14. 8                        | 4. 3  |      |
| XY 38 | 方解石 | 与辉锑矿共生 | 177. 7      | - 72  | 12. 9                        | 2. 6  |      |
| XY 56 | 方解石 | 含矿晶洞中  | 190. 7      |       | 17. 4                        | 7. 9  |      |
| XK 58 | 方解石 | 无矿方解石脉 | 182         | - 77  | 17. 0                        | 7. 0  |      |
| XK 97 | 方解石 | 无矿方解石脉 | 172. 8      |       | 14. 0                        | 3. 4  |      |

$\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$  据下式计算:

$$1000\ln\alpha_{\text{石英-水}} = 3.38 \times 10^6 T^{-2} - 3.40 \text{ (Clayton et al., 1972)} \quad 1000\ln\alpha_{\text{方解石-水}} = 2.78 \times 10^6 T^{-2} - 3.40 \text{ (O'Neil et al., 1969)}$$

### 5.2 区域地层岩石氧同位素特征

锡矿山锑矿与矿化密切相关的蚀变岩石为上泥盆统余田桥组灰岩。由图 4 可知: (1) 硅化灰岩  $\delta^{18}\text{O}$  值为 11.3‰~18.3‰, 平均为 14.7‰, 余田桥组灰岩  $\delta^{18}\text{O}$  值为 18.1‰~21.6‰, 平均为 19.4‰, 硅化灰岩  $\delta^{18}\text{O}$  值明显低于灰岩, 这恰与流体  $\delta^{18}\text{O}$  的同位素漂移相吻合。(2) 在垂直方向上, 从上部中段向下部中段, 硅化灰岩  $\delta^{18}\text{O}$  值由大到小, 逐渐降低, 与方解石和石英  $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$  值由早期到晚期逐渐减小相一致<sup>[1]</sup>, 这可能反映了下部中段比上部中段与成矿流体氧同位素交换反应更接近平衡。该地区碳酸盐地层由老到新,  $\delta^{18}\text{O}$ ‰ 值趋于增大; 同一层位上, 矿区外围  $\delta^{18}\text{O}$  值低于区域岩石, 可能反映了深部地层及矿区外围经受过  $\delta^{18}\text{O}$  值较低的热液作用。

### 5.3 硫同位素特征

表 5 矿田主要矿床的硫同位素组成

Table 5 Sulfur isotope compositions of main deposits

| 矿床  | 样数  | $\delta^{34}\text{S}/\text{‰}$ |      | 资料来源 |
|-----|-----|--------------------------------|------|------|
|     |     | 变化区间                           | 平均值  |      |
| 飞水岩 | 70  | 2.09~9.2                       | 7.07 | [25] |
| 童家院 | 34  | -2.3~16                        | 7.09 |      |
| 老矿山 | 21  | -3.27~11.6                     | 6.62 |      |
| 物华  | 2   | 7.6~10.7                       | 9.3  |      |
| 全矿田 | 127 | -3.27~16                       | 7.04 |      |
| 飞水岩 | 5   | 6.9~10.4                       | 7.72 | ①    |
| 童家院 | 7   | 7.1~14.6                       | 9.51 |      |

锡矿山锑矿含硫矿物有辉锑矿、黄铁矿、重晶石、石膏等。由表 5 可以看出,  $\delta^{34}\text{S}$  值为 -3.27‰~16‰, 平均值在 7‰ 附近。据刘焕品等 (1985) 对 260 个辉锑矿测定结果,  $\delta^{34}\text{S}$  值为 -1.96‰~16.83‰, 平均为 +7.36‰, 且呈十分明显的塔式分布。硫同位素以较大正值为特征, 与区域地层硫同位素值相比, 与 Z-O 地层中的硫同位素相似, 而明显高于泥盆系中硫同位素

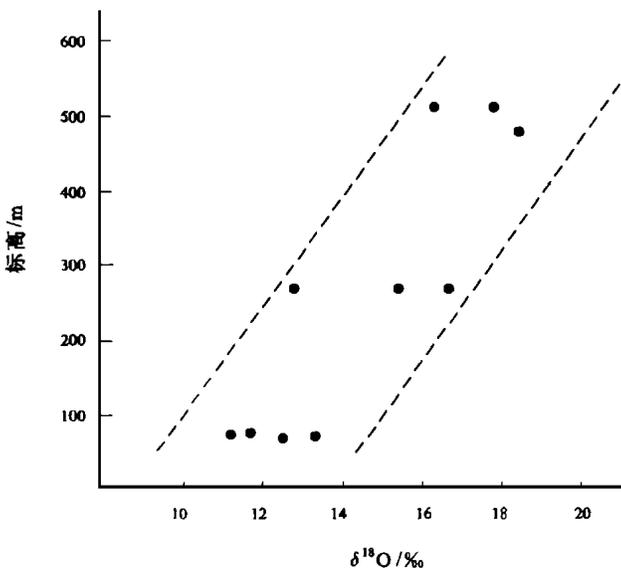


图 4 锡矿山锑矿硅化灰岩氧同位素组成垂向变化 (据解庆林等, 1996)

Fig. 4 Vertical variation in  $\delta^{18}\text{O}$  value of silicified limestone in Xikuangshan antimony deposit

值(-1.9‰~1.9‰)①。可能说明硫来自前泥盆系地层。

## 6 淋滤实验研究

表6 不同存在形式Sb所占百分数

Table 6 The speciation of antimony

| 样号    | 地层代号               | 岩性        | w(Sb)<br>/10 <sup>-6</sup> | 不同形式锑所占的百分数/% |      |       |       | 合计     |
|-------|--------------------|-----------|----------------------------|---------------|------|-------|-------|--------|
|       |                    |           |                            | A             | B    | C     | D     |        |
| XK157 | D <sub>3s</sub>    | 灰岩        | 0.6                        |               |      |       |       |        |
| XB125 | Є <sub>1</sub>     | 黑色碳质板岩    | 15.57                      | 30.20         | 1.59 | 39.28 | 37.27 | 108.34 |
| XB123 | Є <sub>1</sub>     | 灰白色硅质板岩   | 5.11                       | 13.23         | 0.24 | 22.07 | 60.78 | 96.32  |
| XB117 | Z <sub>1d1</sub>   | 灰白色硅质板岩   | 4.85                       | 21.09         | 2.29 | 32.88 | 42.34 | 98.60  |
| XB114 | Z <sub>an</sub>    | 灰绿色变质冰积砾岩 | 11.09                      | 26.84         | 0.95 | 34.38 | 35.37 | 97.64  |
| XB101 | Z <sub>aj</sub>    | 灰绿色砂质板岩   | 6.09                       | 19.47         | 0.87 | 47.81 | 29.28 | 97.43  |
| Sh371 | Pt <sub>3bnw</sub> | 粉砂岩       | 4.58                       | 12.30         | 0.27 | 29.53 | 56.68 | 98.78  |
| Sh45  | Pt <sub>3bnw</sub> | 凝灰质板岩     | 4.51                       | 16.76         | 0.19 | 56.16 | 28.16 | 101.27 |
| Sh301 | Pt <sub>3bnw</sub> | 粉砂岩       | 9.09                       | 9.28          | 0.39 | 29.15 | 60.52 | 98.95  |
| 平均    |                    |           |                            | 18.65         | 0.85 | 36.41 | 43.81 | 99.72  |

A-可交换离子形式 B-与碳酸盐有关形式 C-硫化物形式 D-矿物晶格中形式

$$\text{某种形式元素所占百分数} = \frac{\text{相应提取液中元素浓度} \times \text{该提取液体积}}{\text{未处理样品中该元素含量} \times \text{样重}} \times 100\%$$

除矿物晶格中形式D外,其他三种形式(可交换离子形式、与碳酸盐有关形式、硫化物形式)均可视为可溶解形式。根据元素存在相态实验结果(表6)可知:以其他三种形式存在的Sb平均百分数为55.91%,即岩石中的可溶解形式Sb平均占55.91%。

表7 不同条件下Sb的淋滤对比实验结果

Table 7 The leached ratios of antimony under different conditions

| 实验编号 | 温度 /°C  | 淋滤后 w(Sb)/10 <sup>-6</sup> | 淋滤率 /% | 实验编号 | 淋滤液性质 (M)  | 淋滤后 w(Sb)/10 <sup>-6</sup> | 淋滤率 /% |
|------|---------|----------------------------|--------|------|--|----------------------------|--------|
| X09  | 100     | 4.86                       | 19.27  | X16  | 10 <sup>-4</sup> M(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S+1MNaCl | 5.01                       | 16.78  |
| X08  | 150     | 4.65                       | 23.65  | X17  | 10 <sup>-3</sup> M(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S+1MNaCl | 4.90                       | 19.54  |
| X03  | 200     | 4.05                       | 33.53  | X15  | 10 <sup>-2</sup> M(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S+1MNaCl | 4.57                       | 25.00  |
| X10  | 250     | 4.32                       | 29.06  | X03  | 0.025M(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S+1MNaCl             | 4.05                       | 33.53  |
| X19  | 300     | 3.67                       | 39.69  | X18  | 0.1M(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S+1MNaCl               | 3.71                       | 39.08  |
| 实验编号 | 水岩比 W/R | 淋滤后 w(Sb)/10 <sup>-6</sup> | 淋滤率 /% | 实验编号 | 地层代号及样品性质  | 淋滤后 w(Sb)/10 <sup>-6</sup> | 淋滤率 /% |
| X01  | 4       | 5.45                       | 10.44  | X11  | D <sub>3s</sub> 灰岩   | 0.57                       | 5.0    |
| X03  | 12      | 4.25                       | 33.53  | X14  | Є <sub>1</sub> 灰白色硅质板岩                                     | 11.46                      | 26.40  |

① 解庆林,1996,南京大学博士研究生毕业论文

续表

| 实验编号 | 温度 / °C | 淋滤后 $w(\text{Sb}) / 10^{-6}$ | 淋滤率 / % | 实验编号 | 淋滤液性质 (M)                | 淋滤后 $w(\text{Sb}) / 10^{-6}$ | 淋滤率 / % |
|------|---------|------------------------------|---------|------|--------------------------|------------------------------|---------|
| X05  | 20      | 3.41                         | 44.17   | X03  | Z <sub>uj</sub> 灰绿色砂质板岩  | 4.05                         | 33.53   |
| X07  | 28      | 3.30                         | 45.81   | X12  | P <sub>131rw</sub> 凝灰质板岩 | 3.82                         | 15.30   |
|      |         |                              |         | X13  | P <sub>131rw</sub> 粉砂岩   | 7.62                         | 16.22   |

- (1) 实验样品(除特别注明)为 XB101 号震旦系灰绿色砂质板岩  
 (2) 实验温度(除特别注明)为 200 °C;  
 (3) 淋滤液(除特别注明)为 0.025M (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S 和 1M NaCl;  
 (4) 淋滤率 =  $\frac{\text{实验前样品元素含量} - \text{淋滤后样品元素含量}}{\text{实验前样品元素含量}} \times 100\%$

根据解庆林对不同温度下、不同浓度下、不同水岩比和不同岩性的淋滤对比实验结果(表 7)可知: 锑的淋滤率随温度升高而增大, 随 S 浓度升高而增大, 随水岩比增大而增大; 岩性不同时, 灰绿色砂质板岩中 Sb 淋滤率最高, 而余田桥组灰岩淋滤率最低。其中元素存在形式对淋滤率有控制作用, Sb 的最高淋滤率可达 40% 以上。

## 7 讨论

由表 1、表 6 和表 7 可以看出, 前泥盆系地层特别是震旦、寒武系地层, Sb 含量较高、淋滤率较大, 而上泥盆统灰岩 Sb 含量较低、淋滤率较小。因此, 基底地层更有利于提供成矿物质的来源。

实验表明<sup>[26]</sup>: Sb 在溶液中的溶解度受温度和 pH 值的影响, 总体上随温度和 pH 值的升降而升降。但后者对 Sb 溶解度的影响, 在高温和低温时情况是不同的, 在较高温度时, 温度是影响 Sb 溶解度的主要因素, 而在较低温度时, 则 pH 值对其溶解度的影响大于温度对 Sb 溶解度的影响。如表 8 所示, 在 350 °C 较高温度时, Sb 溶解度达  $457.01 \times 10^{-6}$ , 在此温度下, pH 值的增减对 Sb 溶解度影响不大, 但还是随 pH 值的增减相应有所增减; 在 200 °C 或 150 °C 较低温度时, 相同温度下, 并不太大的 pH 值增减对 Sb 溶解度的影响却十分明显, 升降 1 个 pH 值单位, 其溶解度可相差数倍。可见, 在较高温度时, 降温和溶液酸化均导致 Sb 的沉淀, 但以降温作用的影响更大; 在较低温度时, 溶液酸化能更有效地导致 Sb 的沉淀。

表 8 锑的溶解度与温度和 pH 值关系

ble 8 Solubilty of antimony at different tempreature and pH

| 温度                       | 350 °C | 200 °C | 150 °C | 200 °C | 150 °C |
|--------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| pH                       | 4.45   | 5.17   | 5.56   | 4.19   | 4.56   |
| $w(\text{Sb}) / 10^{-6}$ | 457.01 | 25.70  | 67.69  | 5.85   | 7.39   |
| 备注                       | 中性溶液   |        |        | 弱酸性溶液  |        |

Sb 在富硫溶液中以  $\text{HSb}_2\text{S}_4^-$ 、 $\text{Sb}_2\text{S}_4^{2-}$ 、 $\text{Sb}_2\text{S}_7^-$  等含 S 络合物形式存在<sup>[26-30]</sup>, 在较高温度时, Sb 还可以  $\text{Sb}_2\text{S}_2(\text{OH})_2^0$  含羟基络合物形式存在。华仁民(1996) 计算表明, 在低温热液中 Sb 主要以  $\text{HSb}_2\text{S}_4^-$ 、 $\text{Sb}_2\text{S}_4^{2-}$  形式存在。

对湘中古地温场研究表明<sup>[31]</sup>, 涟源盆地古地温偏高。锡矿山锑矿则位于冷水江高古地温区内。该高古地温场可能为成矿提供热源。

综上所述, 可以认为  $\delta^{18}\text{O}$  值较低(约为-9‰) 的大气降水沿脆性地壳的岩石裂隙下渗到深部基底地层, 由于涟源盆地高古地温场的作用, 大气降水被加热, 局部地段温度较高, 从而产生上浮力, 加上区域变质、深部变质热液上升推动及构造作用力等联合作用, 使地下水产生循环对流。地下水在对流过程中不断溶解围岩中矿化剂元素和矿质, 形成一富含 Sb、S、Si 的偏碱性真溶液, 其中 Sb 以  $\text{HSb}_2\text{S}_4^-$ 、 $\text{Sb}_2\text{S}_4^{2-}$  等形式存在。该热液沿断裂 F75 向上运移, 当运移到浅部时, 由于温度、压力、pH 值及其他物理化学条件的变化, 导致其中的硅质沉淀。硅质沉淀形成硅化岩石, 围岩变脆变硬, 出现破碎, 为矿质堆积提供了良好的空间。由于锑和硅在溶液中运移条件、沉淀条件相似, 随着温度的下降和 pH 值的降低, Sb 以  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  形式沉淀下来, 故锑矿化与硅化常相伴生。

## 8 结论

- (1) 成矿流体主要来源于大气降水;
- (2) 成矿物质 Sb、S 来源于前泥盆系地层, 硅质可能来源于前泥盆系地层;
- (3) 成矿溶液是一富含 Sb、S、Si 的中低温(100~300°C)、低盐度的偏碱性真溶液;
- (4) 该偏碱性真溶液沿 F75 运移至浅部时, 由于物理化学条件的改变特别是温度、pH 值的下降导致硅质沉淀及锑沉淀成矿。

## 参考文献

1. 刘焕品, 张永龄, 胡文清, 等. 湖南锡矿山锑矿床的成因探讨. 湖南地质, 1985, 4(1): 28~39
2. 刘光模, 简厚明, 等. 锡矿山锑矿田地质特征. 矿床地质, 1983, 2(3): 43~49
3. 涂光炽, 等. 中国层控矿床地球化学, 第一卷. 北京: 科学出版社, 1984
4. 谌锡霖, 蒋云杭, 李世永, 等. 湖南锡矿山锑矿成因探讨. 地质论评, 1983, 27(5): 486~492
5. 解庆林, 马东升, 刘英俊. 锡矿山锑矿床方解石的地球化学特征. 矿产与地质, 1996, 10(2): 94~99
6. Crerar D A and Anderson G M. solubility and solvation reactions of quartz in dilute hydrothermal solutions. Chem. Geol., 1971, 8: 102~122
7. Seward T M. determination of the first ionization constant of silicic acid from quartz solubility in borate buffer solutions to 350 °C. Geochim. Cosmochim. Acta, 1974, 38: 1651~1664
8. Holland H D and Malinin S D. The Solubility and occurrence of nonore minerals. In: Bames H L. Geochemistry of hydrothermal ore deposits. 2nd ed., New York: A Wiley-interscience publication John Wiley & sons, 1979: 461~508

9. Pascal M L and Anderson G M. Speciation of Al, Si and K in supercritical solutions: Experimental study and interpretation. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1989, 53: 1843~ 1855
10. 罗健. 天然水体中氧化硅矿物的稳定性和水溶性硅的化学形态. *地质论评*, 1991, 37(6): 518~ 528
11. Drevers J I. *The geochemistry of natural waters*. 2nd ed., New Jersey: Englewood Cliffs, 1989: 99~ 103
12. 李智明. 锡矿山锑矿机理的探讨. *矿产与地质*, 1993, 7(2): 88~ 93
13. 解庆林, 马东升, 刘英俊. 硅化作用形成机制的热力学研究. *地质找矿论丛*, 1996, 11(3): 1~ 8
14. 解庆林, 马东升, 刘英俊. 蚀变岩中物质迁移的定量计算. *地质论评*, 1997, 43(1): 106~ 112
15. 文国璋, 吴强, 刘汉元, 等. 锡矿山超大型锑矿床控矿规律及形成机理初步研究. *地质与勘探*, 1993, 29(7): 20~ 27
16. Aral H. Antimony mineralization in the north Murat Dagı (Western Turkey). *Econ. Geol.*, 1989, 84: 780~ 787
17. Guillemette N and Williams-Jones A E. Genesis of the Sb-W-Au deposits at Ixtahuacan, Guatemala: evidence from fluid inclusions and stable isotopes. *Mineral. Deposita*, 1993, 28: 167~ 180
18. Nesbitt B E, Muehlenbachs K and Murouchick J B. Genetic implications of mesothermal gold deposits and related Sb and Hg deposits in Canadian Cordillera. *Econ. Geol.*, 1989, 84: 1489~ 1506
19. Ma Dongsheng. Gold depletion in the Jiangnan gold metallogenic belt in South China: Evidence for large scale fluid movement in the upper crust. In: Kharaka Y K and Chudakov O V (eds), *Water-Rock Interaction (WRI-8)*, Balkema A A Rotterdam, 1995, 679~ 682
20. 曾允孚, 张锦泉, 刘文均, 等. 中国南方泥盆纪岩相古地理与成矿作用. 北京: 地质出版社, 1993, 83~ 89
21. 易建斌. 超大型锑矿床成矿的历史-动力学背景及其机制研究. 长沙大地构造研究所博士学位论文, 1995
22. 张理刚. 稳定同位素在地质科学中的应用. 西安: 陕西科学技术出版社, 1985: 54~ 120
23. 解庆林, 马东升, 刘英俊, 等. 锡矿山锑矿大气降水-岩石交换作用的两阶段模式. *南京大学学报(自然科学版)*, 1996, 32: 190~ 194
24. Gokce A and spiro B. Stable isotope study of antimony deposits in the Muratdagi region, western Turkey. *Mineral. Deposita*, 1994, 29: 361~ 365
25. 邹同熙. 湖南锡矿山锑矿田的地球化学特征与成矿机理. *桂林冶金地质学院学报*, 1988, 8(2), 187~ 194
26. Krupp R E. Solubility of stibnite in hydrogen sulfide solutions, speciation and equilibrium constants from 25 to 350 °C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 52: 3005~ 3015
27. Arnstron R H, Dickson F W and Tunell G. Stibnite( $Sb_2S_3$ ) solubility in sodium sulfide solutions. *Science*, 1966, 153: 1673~ 1674
28. Boyle R W and Jonasson I R. Geochemistry of antimony and its application to geochemistry exploration as indicator. *Journal of Geochemical Exploration*, 1984, 20(3): 233~ 302
29. Spycher N F and Reed M H. As(III) and Sb(III) sulfide complexes: An evaluation of stoichiometry and stability from existing experimental data. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1989, 53: 2185~ 2194
30. 华仁民, 陈晓东, 赵乙英, 等. 右江褶皱带沉积改造型锑矿床成矿流体的初步研究. *南京大学学报(自然科学版)*, 1997, 33: 60~ 68
31. 王文侠. 涟源拗陷煤反射率及其与深部断裂构造关系. *煤田地质与勘探*, 1991, (2): 20~ 25

# THE GENESIS AND ORE-FORMING FLUID OF THE SUPER-LARGE ANTIMONY DEPOSIT OF XIKUANGSHAN, CHINA

*Yang Zhaozhu*<sup>1</sup> *Xie Qinglin*<sup>2</sup> *Ma Dongsheng*<sup>1</sup>

(1 *Department of Earth Sciences, Nanjing University, 210093, Nanjing;*

2 *Department of Natural Resources and Engineering, Guilin Institute of Technology, Guilin, 541004*)

## abstract

Studies on fluid inclusions, stable isotopes, trace elements and experiments indicate that the ore-forming fluid originated mainly from meteoric water with lower salinity (0.63-8.65wt%) and medium to low temperature (100-300°C). It was weak alkalic and reductive solution. The ore materials were derived from pre-Devonian Strata (mainly from the Sinian and Cambrian strata). The regional strata has been leached by large-scale movement of the fluid. Circulating underground water leached ore-bearing strata and extracted metallogenic element to form ore-bearing fluid. The fluid went up along major fault and was focused on ore-forming space. The precipitation of ore minerals was caused by the changes of fluid physicochemical conditions and components of the fluid.

**Key words** Sb deposit fluid, meteoric water