

河南省大河沟锑矿床构造 - 流体与低温成矿

徐进鸿^{1 2)}, 张正伟¹⁾, 杨晓勇³⁾, 张建军⁴⁾, 史海松⁵⁾, 吴承泉¹⁾, 郑超飞^{1 2)}

1) 中国科学院地球化学研究所 矿床地球化学国家重点实验室 贵阳 550002;

2) 中国科学院大学 北京 100049;

3) 中国科学技术大学地球和空间科学学院 中国科学院壳幔物质与环境重点实验室 合肥 230026;

4) 河南省国土资源科学研究所 郑州 450053; 5) 河南发恩德矿业有限公司 河南洛阳 471600

内容提要:大河沟锑矿床分布在中元古界秦岭群变质岩内,矿体产出受双槐树深大断裂及其旁侧断裂控制,是一个构造控矿因素明显的低温热液矿床。为了深入探索它的成矿构造与成矿元素富集的有机联系及成矿机理,选择矿床内典型构造岩开展了构造岩特征和矿石的主微量元素、矿石矿物学、同位素地球化学和包裹体测试等分析。研究结果表明:矿床分布受区域韧性剪切带的控制,矿体围岩的糜棱岩化时限 $198.6 \pm 4.74 \text{ Ma}$,并具有成矿元素富集的性质;辉锑矿可能在单一环境和封闭条件下形成,有独特的辉锑矿晶体特征峰值,含高的 As、Au、Ag、Mo、Hg、Pb 和 Zn 元素;方解石矿物的 C—O 同位素属于岩浆—地幔来源;辉锑矿硫同位素的值域为 $\delta^{34}\text{S}$ 介于 $1.8\text{‰} \sim 2.6\text{‰}$ 之间,铅同位素显示地层铅的变化与辉锑矿相近;包裹体成分的测定表明流体具有硫酸盐的性质,局部为重碳酸根型水溶液,以热液改造沉积卤水为特征,成矿作用在还原条件下进行,石英包裹体中含有较高的 H_2 ,暗示成矿流体具有深源性质。综合研究认为,矿床形成作用是深部热流体沿深大断裂活动,萃取了韧性剪切变形构造带中活动的金属元素,然后在还原条件和低温环境中沉淀成矿,成矿类型厘定为构造—流体制约的变质型矿床。

关键词: 辉锑矿; 低温成矿; 成矿流体; 地球化学; 秦岭北部

锑矿是我国的优势矿种之一 (Wang Yonglei et al., 2014; Wang Denghong, 2014; Liu Lu et al., 2016), 在东秦岭主要分布有两个锑(汞)矿床带 (Peng Daming, 2000), 若以商—丹断裂为界, 南带集中分布在下泥盆统公馆组白云岩中 (Peng Daming, 1998; Xie Caifu et al., 2004), 北部则集中分布于朱阳关—夏馆断裂带 (陕西境内称为高耀断裂, 大河沟锑矿区称为双槐树断裂, 下同), 矿体赋存于秦岭群斜长角闪片岩和大理岩中, 已探明有高岭沟、蔡凹、掌耳沟和大河沟四个中型锑矿床 (Wang Qinglian, 1984; Liu Baoshen, 1985), 均以单锑矿为主。本文仅详细研究赋存于秦岭群雁岭沟组变质岩中的大河沟锑矿床 (图 1)。1956~1958 年, 秦岭区测队在本区开展了 1:20 万区域调查, 是最早的基础地质资料。1990 年, 河南省地调一队完成了掌耳沟、王庄等锑矿区地质普查报告。1998 年, 河南省地质研究所完成了河南省卢氏县官坡—朱阳关锑成矿控制规律及找矿靶区优选

研究报告。研究文献主要有关于掌耳沟—大河沟锑矿带地质特征及断裂构造控矿的认识 (Liu Baoshen, 1985; Zhang Jianjun et al., 2002; Wang Xiatao et al., 2009)。近年来又有新的认识和研究进展 (Fu Xiong et al., 2012), 研究认为矿床成因是与低温热液有关的层控矿床; 通过稀土元素研究认为成矿物质来自地层 (Chen Zhou et al., 2013; Xiao Guangfu et al., 2014)。根据上述资料分析, 锑矿床的区域分布受朱—夏深断裂控制, 但多数矿体产于其南侧的次级构造破碎带中, 成矿作用与构造作用密切相关, 成矿流体活动与韧性剪切构造存在成因和空间上的必然联系, 已有的资料缺乏有关的控矿构造与成矿流体活动之间的耦合关联性分析, 缺乏有关的成矿元素迁移行为分析和缺乏有关成矿地层变质变形构造对于锑矿成矿的分析。因此, 本文重点研究控制矿体的构造岩特征和成矿流体活动性质, 通过矿体围岩和矿石的主微量元素、矿石矿物学、同位素地球化学和包裹体测试等分

注: 本文为国家自然科学基金项目 (编号 41573039, J1603245) 资助的成果。

收稿日期: 2016-08-12; 改回日期: 2016-12-01; 责任编辑: 黄敏。

作者简介: 徐进鸿, 男, 1989 年生, 硕士研究生, 矿床地球化学专业。Email: xujinhong@mail.gyig.ac.cn。通讯作者: 张正伟, 男, 1959 年生, 博士, 研究员, 主要从事矿床学研究。Email: zhangzhengwei@mail.gyig.ac.cn。

析 阐明成矿元素及流体的来源、地球化学作用及成矿过程 推测成矿控制因素和矿床成因。

1 地质背景和矿床特征

1.1 区域地质

矿床的分布区域属于秦岭造山带 (Zhang Guowei ,2001; Xu Zhiqin et al. ,2015) 其中北秦岭造山带以商—丹断裂为界 向北依次分布朱阳关—夏馆断裂、乔端断裂和栾川断裂(图 1) ,分别控制秦岭群(Shi Yu et al. ,2009) 、二郎坪群(Song Ziji et al. ,1988) 和宽坪群(Tang Qinglong et al. ,2010) 。朱阳关—夏馆断裂分隔秦岭群基底和二郎坪群(早古生代弧后盆地沉积建造) ,是一个长期活动的构造带 (Fu Guanghong ,1994) 。

秦岭群出露于本区南部 ,是一套原岩为中基性和中酸性火山岩夹砂泥质碎屑岩—碳酸盐岩沉积建造的中深变质岩系(He Ruifang et al. ,1991) ,下部以云

母石英片岩为主夹薄层大理岩、片麻岩、混合岩;上部为钙质片岩、绢云绿泥钙质片岩夹薄层大理岩、斜长角闪片岩、浅粒岩等。宽坪群出露于本区北部 ,为一套中浅变质岩系夹火山喷发岩系组成 ,原岩属于基性火山岩、复理石杂砂岩—碳酸盐岩沉积建造组合 (Gao Shan ,1990; Zhang Guangshou et al. ,1991) 。二郎坪群出露于中部 ,属于晚元古代—早古生代边缘海沉积的蛇绿岩和复理石建造(Fu Guanghong et al. ,1994) 。上三叠—下侏罗统为断陷盆地沉积 ,主要岩性为砂砾岩、砂页岩、含碳质板岩、厚层状砂质岩夹泥质灰岩。第三系主要为红色松散状胶结的巨砾或砂砾层及泥灰岩、砂质页岩砾层等(河南省地质调查院 ,2002) 。

断裂构造带成组出现 ,且以高角度断裂带为主。朱阳关—夏馆断裂是区内主断裂 ,由多条平行或分枝复合的断裂组合构成断裂带 构造动力变质变形带宽达 2 ~ 3km ,属多期活动 ,韧性剪切、脆—韧性及

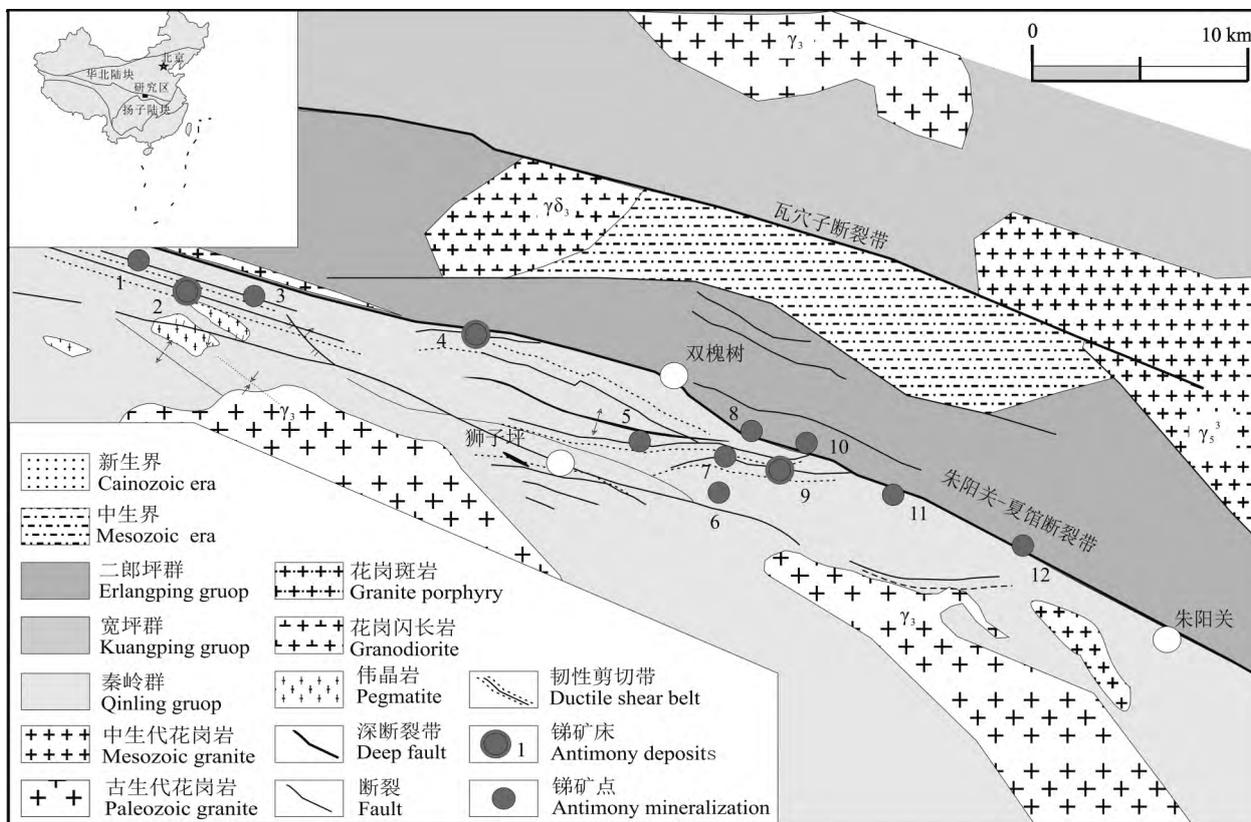


图 1 河南省卢氏县大河沟锑矿床区域地质略图

Fig. 1 Regional geological sketch map of Daheguo antimony deposits in Lushi County ,Henan Province

锑矿床及矿化点编号: 1—安沟; 2—南阳山; 3—官坡; 4—掌耳沟; 5—庆家沟;

6—南峪沟; 7—班子沟; 8—王庄; 9—大河沟; 10—大红沟; 11—小红沟; 12—黄柏沟

Number of antimony deposits and mineralization: 1—Angou; 2—Nanyangshan; 3—Guangpo; 4—Zhangergou; 5—Qingjiagou;

6—Nanyugou; 7—Banzigou; 8—Wangzhuang; 9—Daheguo; 10—Dahonggou; 11—Xiaohonggou; 12—Huangbaigou

脆性破裂俱全并伴有走滑性质的巨型剪切带(Fu Guanghong et al., 1994),是二郎坪地体与秦岭地体的界限断裂,反映在古生代晚期以伸展机制下的韧性活动分割了二郎坪构造地体,之后以逆冲推覆机制下的韧性活动,控制了三叠系、白垩系断陷盆地的生成与演化,并切断区内元古界以来各时代地层,具多期活动特征。沿断裂带南侧发育一系列次级或低序次的断裂,它们往往断在云母石英片岩或绢云绿泥片岩与白云质大理岩的接触部位,其中白云质大理岩并经多次构造动力作用,在断裂带顶板处经常形成薄层糜棱岩,断裂带底板是柔性较强的片岩,二者的结合部位既是断裂面又有良好的封闭空间,是辉铋矿沉淀的主要场所。

岩浆活动有超基性岩、花岗岩类及中基性火山喷发岩类,侵入时代有加里东期、印支期以及燕山期(Hu Hao et al., 2011)。加里东期花岗岩及花岗伟晶岩侵入秦岭群,同位素年龄 390 ~ 10Ma。印支期花岗闪长岩侵入秦岭群,同位素年龄 215Ma。燕山期花岗岩侵入宽坪群,同位素年龄 147 ~ 170Ma。

1.2 矿床特征

矿床产地为河南省卢氏县双槐树乡大河沟,地理坐标东经 111°01'00",北纬 33°46'07"。双槐树断裂带及其旁侧断裂控制矿床的空间分布(图 1)。断裂带北侧发育一系列平行于主断裂的次级断裂带,可见断层角砾;南侧发育呈羽状排列的次级断裂,在平面上与主干断裂形成小于 30°的交角,走向近东西,显示韧性剪切带特征。

矿体一般赋存在雁岭沟组云母石英片岩、大理岩和斜长角闪片岩中,产出形态一般呈团块状、透镜状、脉状、网脉状及扁豆状。矿区有 11 个透镜状矿体,一般长度 60 ~ 640m,矿体厚 1 ~ 7m。辉铋矿呈角砾状、晶簇状和浸染状分布,矿石自然类型按结构构造可划分为角砾状矿石、致密块状矿石和脉状-网脉状矿石和条带状矿石类型等(图 2a, b)。矿石平均含 Sb 1.04 ~ 9.33%。经初查为一个中型矿床。

矿石的结构主要为结晶质,局部为辉铋矿晶簇(巨晶)。辉铋矿晶体一般多呈它形粒状或半自形晶体,沿孔隙分布或穿插在石英脉体中,集合体呈团块状(图 2c, d)。与辉铋矿共生的白铁矿呈的板状晶体及碎裂结构,局部呈柱状、叶片状、针状产出,并呈破碎结构;黄铁矿呈网脉状、细脉状穿插分布在脉石(Q)颗粒边缘孔隙中。矿石的构造主要有块状、细脉状、网脉状、浸染状、条带状、角砾状及块状构造(图 2b)等。

金属矿物主要有辉铋矿,其次为铋华、黄铁矿,有少量的赤铁矿、磁铁矿、褐铁矿、闪锌矿、硬锰矿、软锰矿、雄黄、雌黄、毒砂、方铅矿等。脉石矿物有石英、方解石、重晶石、萤石及蛋白石等,其次有白云石、绿帘石、高岭石、斜长石、绢云母、绿泥石等。副矿物有电气石、磷灰石、重晶石、金红石、锆石等。

近矿围岩蚀变较发育,有硅化、高岭土化、碳酸盐化、粘土化、重晶石化及黄铁矿化等。铋矿化与硅化密切相关,铋矿化强的地段硅化亦强。其次为碳酸盐化及黄铁矿化。围岩蚀变又具有明显的水平分带现象,沿双槐树断裂带以南,依次出现:北为硅化带,中间为碳酸盐化带,最外侧为高岭土化带。铋矿化出现在硅化强烈地段,尤以玉髓石英大量聚集处,铋矿最为富集。

依据矿石组构及矿物组合,辉铋矿的形成可分为三期:第一期与早期的硅化有关,矿物共生组合为黄铁矿-玉髓-辉铋矿;第二期与碳酸岩化有关,矿物共生组合为方解石-玉髓-辉铋矿;第三期与后期的硅化有关,矿物共生组合为黄铁矿-玉髓-微晶石英-辉铋矿,辉铋矿可以交代、熔蚀早期结晶的方解石和石英。

2 控矿构造及构造岩特征

2.1 矿体与构造的关系

根据野外观察和构造分析,铋矿带发育三级不同的断裂,分别控制不同的成矿作用。一级断裂为双槐树大断裂(图 1)控制矿带分布。二级断裂为双槐树断裂的压扭性“入”字型分枝断裂,分别长 2.6 ~ 3km,走向 275° ~ 290°,为矿带主要容矿构造;在走向和倾向上都呈舒缓波状,在成矿期再次活动,既有相对引张部位,又有相对紧闭部位,为矿液运移及沉淀提供了良好条件。三级断裂发育在二级断裂之间,由扭力和引张作用形成规模不大的裂隙,或使原有的层间裂隙加大,形成储矿构造(图 3)。矿体主要呈脉状产出,辉铋矿分布于强硅化的石英脉中(Liu Baoshen, 1985; Zhang Jianjun et al., 2002)。

为了进一步研究矿体与构造的关系,我们测制了矿区构造岩与矿体关系地质剖面(图 3a),并且在附近的庆家沟测制了对比剖面(图 3b)。结果显示,脉体厚度一般在数米左右,个别可达十几米,有的小于 1m。脉体两侧(顶底板)岩石为中深变质岩系,明显受强烈的韧性剪切作用,发育成为具有显著糜棱面理的长英质糜棱岩,铋矿化的石英脉就夹在糜棱岩之间,局部铋矿化沿糜棱面理贯入糜棱岩中

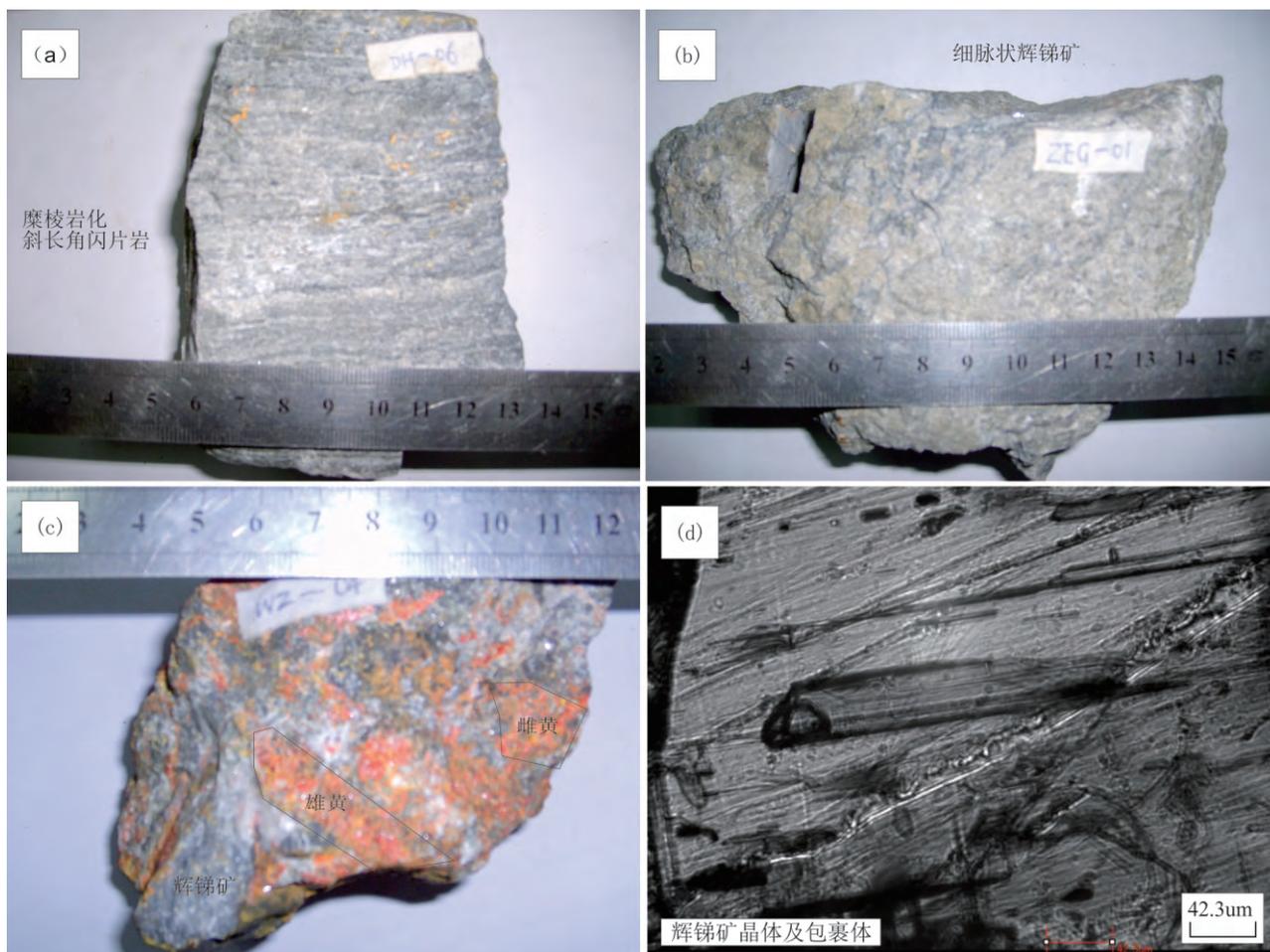


图2 矿石结构构造图(照片中刻度单位: cm)

Fig. 2 Photos of ore textures and structures (unit: cm)

(a) 一糜棱岩化斜长角闪片岩(含浸染状辉锑矿); (b) 一块状硅化大理岩(含细脉状辉锑矿);

(c) 一块状辉锑矿石(含雄黄和少量雌黄); (d) 一长板状辉锑矿晶体及包裹体

(a) —Mylonitization plagioclase amphibole schist(including disseminated stibnite); (b) —massive silicification marble(including veinlet stibnite);

(c) —massive stibnite(including realgar and few orpiment); (d) —long tabular stibnite and fluid inclusion

(图 4a b)。据野外观察初步判明, 锑矿成矿带明显地受区域韧性剪切带控制。如在矿体采空部位可见矿体两侧为韧性断层, 其断层角砾岩, 角砾成分为浅粒岩, 大小 3~6cm 常见, 最大可达 10cm 以上, 局部已发生糜棱岩化作用, 胶结物以硅质和辉锑矿为主, 充分显示辉锑矿化与韧性剪切作用关系密切; 在邻近的王庄矿区, 硅质矿化大理岩中受剪切应力作用产生的强烈变形条带, 辉锑矿化呈条纹状分布在大理岩中。一些辉锑矿化同时有后期改造的现象, 如角砾状大理岩为张性角砾, 胶结物为粗晶的方解石, 局部见辉锑矿化赋存在方解石中, 表现为辉锑矿形成后期的改造作用。

2.2 显微构造特征

2.2.1 野外观察及室内分析方法

野外观察判明, 矿体围岩的岩石变形程度已达

到干糜岩, 部分为糜棱岩, 甚至一些侵入岩石也受到韧性剪作用发生糜棱岩化。如围岩干糜岩中石英、绢云母受应力作用产生的强烈变形而形成定向构造, 石英有动态重结晶和亚颗粒化现象; 在糜棱岩化的花岗岩伟晶岩中暗色矿物(黑云母、电气石)被定向拉长; 侵入到围岩中的镁铁岩-角闪石岩受应力作用显示片理化现象; 含辉锑矿的硅化带受剪切作用已强烈拉长变形呈拖尾构造。在野外地质调查过程中, 选择相应构造部位采集岩石和矿石样品 17 件(表 1, 图 3)。

对所采岩石、矿石标本, 首先制成厚约 0.03mm 不加盖片的岩石薄片。在普通光学显微镜下挑选合适的区域, 对于糜棱岩主要选择动态重结晶的石英, 对于构造岩的围岩主要选择石英的变斑晶作为构造岩应变的背景对比, 将选好的视域用作为观察的样

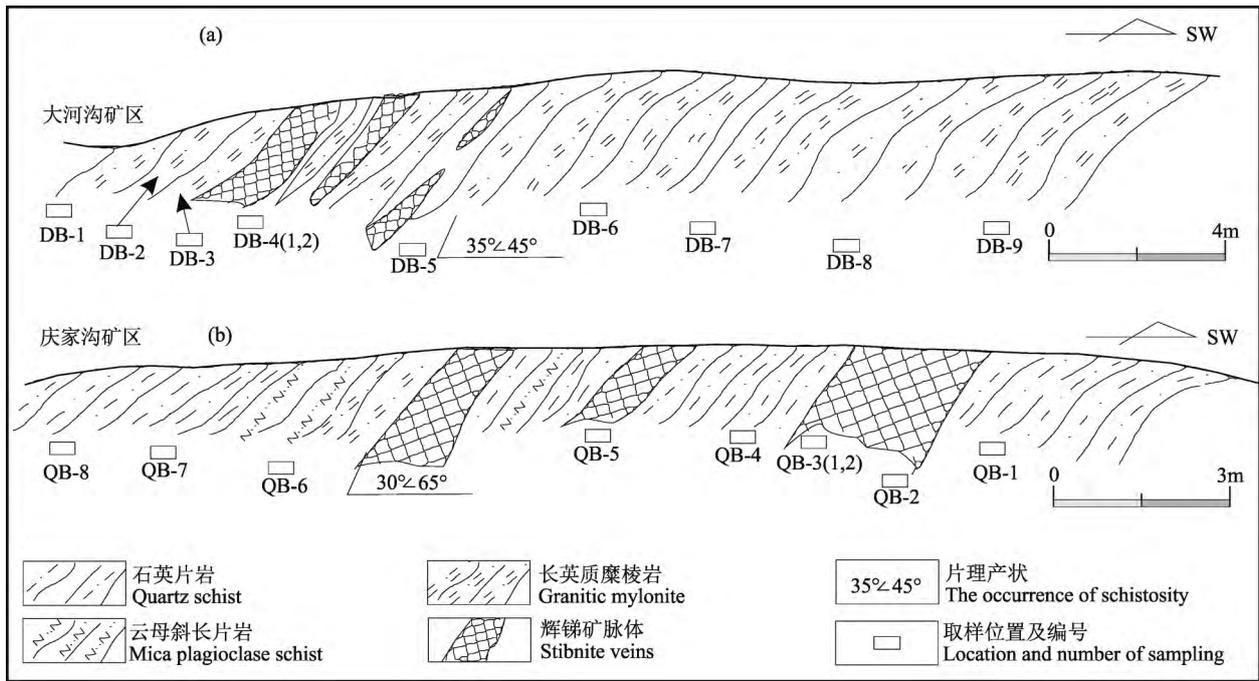


图 3 研究地区剖面图(a 大河沟锑矿区采样剖面 b 庆家沟锑矿区采样剖面)

Fig. 3 Geological profile of the study area (a , the sampling profile of Dahegou antimony deposit; b , the sampling profile of Qingjiagou antimony deposit)

(a) 大河沟矿区采集样品编号及岩性: DB-1—糜棱岩; DB-1-1—糜棱岩; DB-2—千糜岩; DB-3—辉锑矿石英脉; DB-4—辉锑矿晶体; DB-5—辉锑矿; DB-6—千糜岩; DB-7—千糜岩; DB-8—千糜岩; DB-9—胶状白铁矿; DB-9-1—石英脉体(几乎都是石英和部分长石细颗粒组成); DB-9-2—暗色矿物组成的糜棱岩条带(主要有黑云母、角闪石等微细矿物颗粒组成); DB-9-3—浅色矿物组成的糜棱岩条带(主要有绢云母和长石等微细矿物颗粒组成); DB-10—黄铁矿; DB-11—自形黄铁矿; (b) 庆家沟矿区采集样品编号及岩性: QB-1—千糜岩; QB-1—千糜岩; QB-2—辉锑矿石英脉; QB-3-1—千糜岩; QB-3-2—千糜岩; QB-3-2—千糜岩; QB-3-2—千糜岩; QB-4—千糜岩; QB-5—辉锑矿; QB-6—千糜岩; QB-7—千糜岩; QB-7-1—千糜岩; QB-8—千糜岩; QB-8-1—千糜岩; QB-8-3—千糜岩

(a)—Number and lithology of samples from Dahegou antimony deposit: DB-1—mylonite; DB-1-1—mylonite; DB-2—phyllonite; DB-3—stibnite quartz veins; DB-4—stibnite; DB-5—stibnite; DB-6—phyllonite; DB-7—phyllonite; DB-8—phyllonite; DB-9—marcasite; DB-9-1—quartz veins (almost including quartz and part feldspar); DB-9-2—mylonite belts is characterized by dark minerals(including biotite and hornblende); DB-9-3—mylonite belts is characterized by light-colored minerals (including sericite and feldspar); DB-10—pyrite; DB-11—euhedral pyrite; (b)—Number and lithology of samples from Qingjiagou antimony deposit: QB-1—phyllonite; QB-1—phyllonite; QB-2—stibnite quartz veins; QB-3-1—phyllonite; QB-3-2—phyllonite; QB-3-2—phyllonite; QB-3-2—phyllonite; QB-4—phyllonite; QB-5—stibnite; QB-6—phyllonite; QB-7—phyllonite; QB-7-1—phyllonite; QB-8—phyllonite; QB-8-1—phyllonite; QB-8-3—phyllonite

品。制作样本在中国地质科学院地质研究所构造地球物理实验室完成,使用的仪器为 Gaton-600B 型离子减薄仪。超显微构造观察是在中国科学技术大学结构成分分析中心 TEM 实验室完成的,所用仪器为日立 H-800 高分辨分析型电镜。

2.2.2 构造岩鉴定分析结果

构造岩位错与最大古应力差:通过镜下观察,主要见到构造岩变形石英颗粒中有高密度的位错特征,表现为石英颗粒中的高密度的自由位错;局部糜棱岩的石英颗粒中由高密度的位错线组成位错层;辉锑矿化石英脉中石英发育的位错壁和亚晶界的位错缠结;另外一些千糜岩中石英发育低密度短而粗位错线和位错环。这些位错现象表明,岩石经历了

强烈塑性变形,与野外宏观上观察到的结果相对应。采用 Smith-Guthman 法,在显微照片视域内鉴别位错密度。在计算构造岩所受到的最大古应力差时,分别选用 Twiss(1986) 和 Mercier(1977) 的两个经验公式计算作为比较,其计算结果列入表 1。将其中的最大差异应力与对应的两条剖面线作图(图 5a, b),可以看出大河沟和庆家沟锑矿床的成矿围岩都经历了较强烈的韧性剪切作用,只是各韧性剪切带不同部位的剪切强弱表现不同而已。在大河沟锑矿韧性剪切带,样品 DB-1 表现得最为强烈,最大差异应力可达 2.5kbar 以上,较小的接近 1kbar(图 5a);在庆家沟锑矿韧性剪切带,各不同部位样品最大差异应力比较接近,在可达 1.1 ~ 1.65kbar 之间

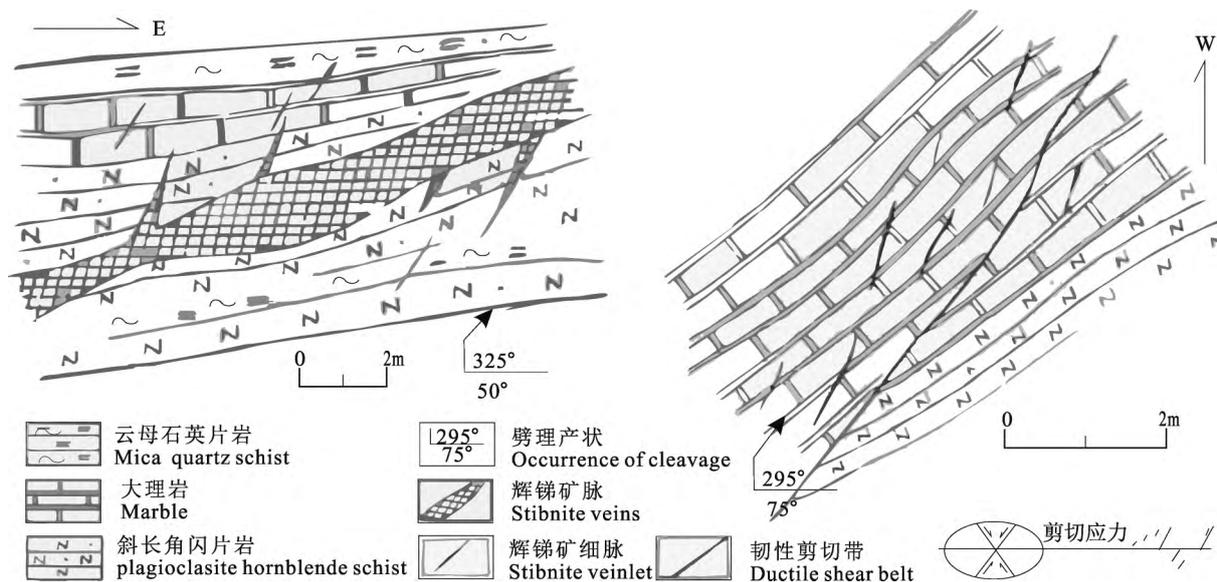


图 4 大河沟锑矿区次级裂隙及剪切带应变椭球体应力分析

Fig. 4 Diagram of stress analysis of strain ellipsoid for secondary fractures and shear zones in Dahegou antimony deposit

表 1 韧-脆性剪切带中石英的位错密度、最大古差异应力及应变速率计算结果

Table 1 Calculation results of dislocation density, the largest ancient differential stress and dislocation density of quartz from ductile-brittle shear zone

样品编号	岩性	TEM 照片号	TEM 放大倍数	测线长度 (cm)	交点数	位错密度 (cm ⁻² ×10 ⁸)	δ ₁ - δ ₃ (1)	δ ₁ - δ ₃ (2)	应变速率*	应变速率*
DB-1	糜棱岩	1462-1	40000	45	90	32.00	284.59	307.78	95.40	111.70
DB-1-1	糜棱岩	1462-2	40000	45	60	21.33	226.77	235.49		
DB-2	千糜岩	1451-2	10000	45	40	4.44	86.95	83.58	5.76	5.12
DB-6	千糜岩	1451-1	15000	50	40	4.80	91.61	88.00	6.62	5.96
DB-7	千糜岩	1449-2	10000	45	80	8.00	127.11	123.28	15.50	14.32
DB-8	千糜岩	1457-1	20000	45	60	5.33	98.44	94.29	7.96	7.13
QB-1	千糜岩	1454-1	15000	45	40	5.33	98.44	94.29	11.40	10.35
QB-1	千糜岩	1455-1	15000	45	60	8.00	127.11	123.28		
QB-3-1	千糜岩	1458-2	20000	45	90	16.00	192.34	194.79	40.50	47.05
QB-3-2	千糜岩	1459-2	20000	45	70	12.44	166.01	164.98	0.147	0.139
QB-3-2	千糜岩	1460-2	20000	45	40	7.11	118.09	114.01		
QB-3-2	千糜岩	1461-1	20000	45	50	8.89	135.64	132.17		
QB-7	千糜岩	1453-1	15000	45	60	8.00	127.11	123.28	13.40	10.48
QB-7	千糜岩	1453-2	15000	45	50	6.67	113.42	109.34		
QB-8	千糜岩	1455-2	20000	45	70	12.44	166.01	164.98	30.70	30.64
QB-8	千糜岩	1456-1	20000	50	96	15.36	188.22	189.61		
QB-8	千糜岩	1456-2	20000	45	55	9.78	143.74	140.76		

注: 1—样品编号同图3; 2—差异应力 δ₁ - δ₃ (1 2) 分别依据 Twiss, 1986 和 Mercier, 1977 参数计算, 单位为兆帕斯卡 (MPa); 3—最大差异应力取平均值, 应变速率计算单位 10⁻¹⁵×1/s, 分别依据 Twiss, 1986 和 Mercier, 1977 参数计算。空白格系未计算数据。

(图 5b)。含辉锑矿的石英脉由于位错受到后期的迁移、改造, 未能计算出差异应力, 通过其透射电镜观察可知, 其韧性剪切作用的强度还是很大的。

构造岩应变速率: 构造岩中最稳定的矿物组合是石英 + 白云母, 按 Hyndman 常见矿物的稳定界线可以确定岩石的变形变质温度为 400℃ 左右 (计算用 400℃), 辉锑矿石英的最大成矿温度 300℃ (河南地质矿产厅包体测温资料), 参照 Parrish et al.

(1976) 实验数据分别计算各样品的应变速率 (表 1)。应当指出, 选择石英在湿润条件下的计算构造岩的应变速率, 还是符合地质事实的, 因为在韧性剪切过程中有大量的流体参与 (Fyfe et al., 1985; K. O' hara, 1988; Yang Xiaoyong et al., 1997)。

韧性剪切变形的时代: Black (1988) 认为“薄板”方法 (McCulloch et al., 1984) 是测定变形 - 变质

岩石年龄的主要方法。Su et al. (1995) 对美国南阿巴拉契山脉蓝脊推覆体糜棱岩带用薄板测定技术取得了非常一致的 Rb-Sr 和 Sm-Nd 年龄。利用大河沟锑矿区的矿体围岩中长英质糜棱岩样品 (DB-9) 根据, 将糜棱岩样品沿平行叶理方向切成

几个薄板, 然后将切下的薄板看做一个独立的标本测定 Rb、Sr 同位素, 测定结果列入表 2。应用回归计算, 获得一条较准确的 Rb-Sr 等时线, 变质年龄为 $198.6 \pm 4.74\text{Ma}$, 相关系数为 0.9997 (图 6), 表明糜棱岩化过程中的 Rb-Sr 体系达到了再平衡。

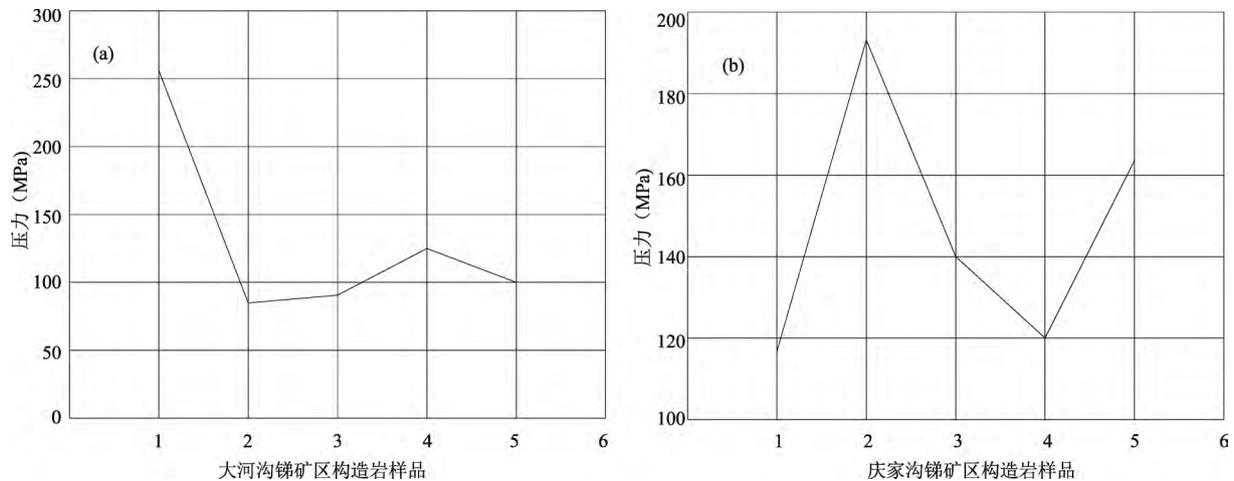


图 5 大河沟锑矿区构造岩应力差图

Fig. 5 Diagram of stress difference of tectonite in Dahegou antimony deposit

(a) 一大河沟矿区剖面样品分析; (b) 一庆家沟矿区剖面样品分析

(a) —samples from Dahegou antimony deposit; (b) —samples from Qingjiagou antimony deposit

表 2 薄板方法测定糜棱岩 Rb-Sr 等时线年龄

Table 2 Rb-Sr isochron age of mylonite by sheet method

样品编号	样品名称	产状	Rb $\times 10^{-6}$	Sr $(\times 10^{-6})$	$^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$	$^{87}\text{Sb}/^{86}\text{Sr}$	误差
DB-9-1	长英质脉体, 由石英和部分长石细颗粒组成	云英片岩系中的韧性剪切带	46.28	16.45	8.407	0.794326	± 22
DB-9-2	暗色矿物组成的糜棱岩条带, 主要有黑云母、角闪石等微细矿物颗粒		238.10	59.34	12.01	804629	± 14
DB-9-3	浅色矿物组成的糜棱岩条带, 主要有绢云母和长石等微细矿物颗粒		202.60	72.13	7.998	0.793174	± 28

注: 样品编号同图 3。

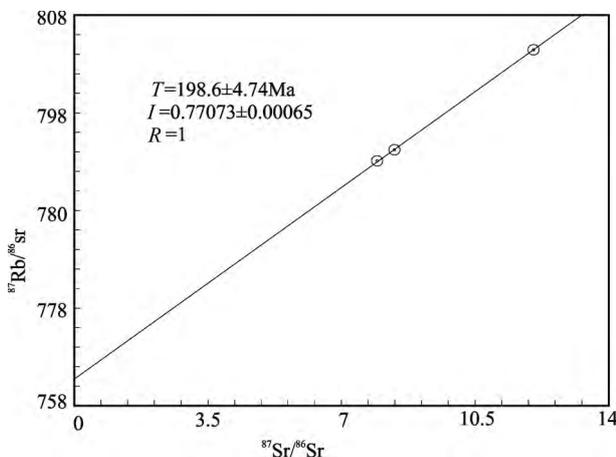


图 6 大河沟锑矿区糜棱岩的 Rb-Sr 等时线年龄

Fig. 6 Rb-Sr isochron age of mylonite in Dahegou antimony deposit

3 矿床地球化学

3.1 控矿地层岩石地球化学

为了研究成矿元素在围岩中的丰度, 我们 X 射线荧光光谱仪 (XRF) 和电感耦合等离子质谱仪 (ICP-MS) 对近矿围岩和矿石的主量元素和微量元素成分分析, 并参考中国其它锑矿区地层地球化学数据 (表 3)。主量元素分析, 采用熔片法结合 X 射线荧光光谱仪 (XRF) 分析的方法, 分析仪器为帕纳科公司 (原飞利浦公司分析仪器部) 的 AXIOS-PW4400 型 XRF。在 XRF 测试之前, 先测定样品的烧失量 (LOI) 和进行高温溶解制片。LOI 的测定方法为: 称 3g 粉末样品置于陶瓷坩埚中, 在烘箱中 105°C 加热 5 个小时, 取出后置于干燥器中冷却后称

重,之后将陶瓷坩埚置于马弗炉中,加热到950℃并持续一个小时后关掉马弗炉,稍冷后放入干燥器中冷却,待完全冷却后称重并计算LOI。高温熔样制片方法如下:将已烘干的0.7g 200目粉末样品混合7g复合助熔剂($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$: LiBO_2 : LiF = 4.5:1:0.4)装入陶瓷坩埚中,用玻璃棒搅拌均匀后装入铂金坩埚中,然后放入熔炉中在1150℃下使粉末样品融化成熔融状态,再将熔融样品导入铂金磨具中,待冷却成玻璃片后送至XRF分析,分析精度优于5%。微量元素分析使用电感耦合等离子质谱仪(ICP-MS),分析仪器为铂金埃尔默公司的ELAN DRC-e型电感耦合等离子质谱仪(ICP-MS),分析精度优

于10%。采用国际标样OU-6、AMH-1和GBPG-1等进行分析质量监控。样品前处理流程如下:称取50mg 200目粉末样品置于特氟龙罐中,分别滴入1mL蒸馏提纯HF和 HNO_3 ,特氟龙罐盖上盖子后放入不锈钢套中拧紧,放入温度为190℃的恒温干燥箱中放置20h直至样品完全溶解,之后放置于电热板中开盖蒸干;之后在特氟龙罐中加入0.5mL HNO_3 后重复上述溶解的过程,再次蒸干后加入50mg Rh内标溶液和2mL HNO_3 以及适量的蒸馏水,重新加盖密封放置于190℃的烘箱中5h,取出后转移至离心管中送ICP-MS测定,具体步骤和流程参见Qi et al. (2000)。

表3 大河沟矿区近矿围岩中常量元素(%)和微量元素($\times 10^{-6}$)分析结果

Table 3 Analytical results of major (%) and trace elements ($\times 10^{-6}$) of wall rocks from Dahegou antimony deposit

样品编号	岩石名称	SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	MnO	P_2O_5	LOI	总量
DB-2	千糜岩	66.88	15.38	0.35	0.76	3.7	1.09	1.49	0.61	2.81	0.039	0.08	5.85	99.04
DB-5	矿化石英岩	86.03	3.97	0.22	0.69	3.14	1.19	1.01	0.1	0.68	0.064	0.072	2.28	99.45
DB-7	千糜岩	68.2	14.94	0.9	0.9	2.52	1.03	1.61	0.16	2.95	0.008	0.111	5.83	99.16
HQ1	角砾状矿石	52.88	9.67	0.4	5.45		13.4	0.93	0.01	0.5	0.078	0.2	15.17	98.65
HQ2	角砾状矿石	34.79	1.67	0.1	0.65		28.8	0.27	10	0.2	0.065	0.1	22.28	98.97
YQ5	角砾状矿石	54.72	5.74	0.7	7.84	1.85	9.81	2.73	0.05	0.35	0.04	0.62	11.1	95.55
YQ7	角砾状矿石	66.38	2.01	0.2	5.54	0.5	10.9	0.78	0.06	0.39	0.05	0.48	8.78	96.07
C^0		66.88	15.38	0.35	0.76	3.7	1.09	1.49	0.61	2.81	0.039	0.08		
C^A		86.03	3.97	0.22	0.69	3.14	1.19	1.01	0.1	0.68	0.064	0.072		
ΔM_i		69.67	-9.07	0	0.34	1.28	0.51	0.11	-0.45	-1.73	0.06	0.03		
样品编号	岩石类型	Sb	Hg	As	Pb	Zn	Cu	Ag	Mo	Au	Bi	S	F	
DB-2	糜棱岩	51.00	0.09	73.6	59.3	101	66.4	<1.0		<1.0	1.92	339		
DB-5	硅化糜棱岩	59.20	0.26	42.8	43.9	34.6	83.4	<1.0		<1.0	0.48	532		
1	秦岭群	1.39	0.008	8.29	26	66	25	1.10	1.033					
2	碳酸盐岩	14.45	0.99	20.96	18.97	18.17	23.81	0.11	1.941					
3	蚀变带岩石	5.69	0.003	22.9		180	30			0.09				
4	砂岩	814	0.05	140	122	169	79	2.74		0	0.7	4.85 (Sn)	662	
5	碳质页岩	144	0.06	491	50	164	1060	2.40		0.162	0.8	12.2 (Sn)	1007	
6	地壳丰度	0.20	0.08	1.80	12.50	70.00	55.00	0.07	1.500					
C^0		51.0	0.09	73.6	59.3	101	66.4				1.92	339		
C^A		59.2	0.26	42.8	43.9	34.6	83.4				0.48	532		
ΔM_i		43.0	0.32	-5.6	10.38	-46.1	66.0				-1.15	507		

注:样品编号DB-2、DB-5、DB-7同图3;HQ1、HQ2、YQ5和YQ7资料来源:张建军等,1998,河南省卢氏县官坡-朱阳关锑成矿控制规律及找矿靶区优选;微量元素资料来源:1-秦岭群岩石数据综合(张建军等,1998);2-碳酸盐岩及碎屑岩(王学琨等,1994);3-江口组地层中蚀变带(梁华英,1989);4-砂岩(姚德贤等,1996);5-碳质页岩(姚德贤等,1996);6-地壳丰度(泰勒,1964)。

结果显示,除围岩中的锑异常明显外,还伴有金、银、汞、铜、铅、锌等一些亲硫元素的异常。其中Sb、As含量高在地壳平均含量的几十倍;Hg、Pb仅高出地壳平均含量的几倍;Zn、Cu等与地壳的平均丰度相近;Ag、Mo含量变化较大。由此可以推测,Sb在在沉积过程中已有相对的初始富集,为后期的成矿作用提供了物质条件。

为了研究成矿元素在围岩蚀变过程中的迁移行为,我们依据Maclean et al. (1987)提出的用不活动

元素作为计算蚀变岩体系质量的变化方法,选取有代表性的围岩的化学成分(C^0)对矿化蚀变的岩石(C^A)作图。研究表明主量元素Al和Ti通常为不活动元素(Condie et al., 1996),但是Al在变质作用(Tang Hongfeng et al., 2000; O'Hara et al., 1989)过程中具有一定活动性。因而,Al不适于作为研究质量迁移的不活动元素。Zhang Keqing et al. (2002)研究表明Ti在流体-岩石反应中较稳定,在岩石变质变形中活动性极小,因而选择 TiO_2

作为不活动组分。通过质量平衡公式计算蚀变过程中的物质带入和带出数量(ΔM_i), 分别计算原岩和原岩蚀变后元素的变化量(表 3)。结果显示, ①其中由氧化物 TiO_2 、 P_2O_5 、 FeO 、 Fe_2O_3 和 MgO 的投影点构成了一条近似的直线(图 7) , 表明 P_2O_5 、 FeO 、 Fe_2O_3 和 MgO 在变质过程中变化较小; ② Al_2O_3 、 K_2O 、 Na_2O 和 As 、 Zn 、 Bi 有不同程度的减少, 即在蚀变过程中被带出; SiO_2 、 Fe_2O_3 、 FeO 、 MgO 、 MnO 、 P_2O_5 和 S 、 Sb 、 Cu 、 Hg 以及 Pb 都有不同程度的增加; ③质量变化最大的常量元素是 SiO_2 和 Al_2O_3 , 前者增加 $69.67g/100g$, 后者减少 $9.51g/100g$ 。变化较大的微量元素是 S 、 Sb 、 Cu 、 As 和 Zn 等, 其中 Sb 是增加 $43ppm/100g$, 显示了蚀变围岩具有成矿元素矿源层的性质。

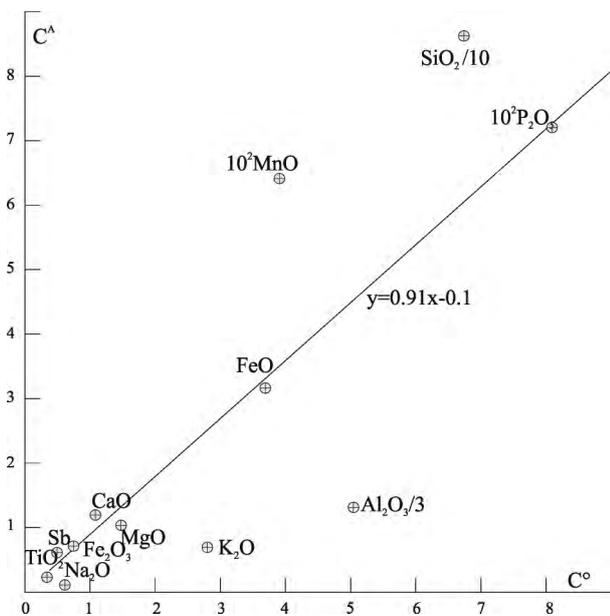


图 7 原岩和蚀变岩的浓度 $C^A - C^O$ 关系图解
Fig. 7 Correlation diagram of concentrations between protolith (C^A) and altered rocks (C^O)

3.2 矿石矿物学

X-射线衍射分析: 利用中国科技大学的 X-射线衍射仪, 对矿区的四个辉锑矿样品进行了 X-射线衍射分析。为了保证测试精度, 在测定过程中, 所有的样品都加了硅标准样品进行校正, 测试精度为小数点后四位数。按有关计算公式, 对上述指标化后的辉锑矿样品进行晶胞参数的计算, 计算中主要利用高角度衍射的数据和指标化参数保证计算精度。X-射线分析和晶胞参数计算结果列入表 4 和表 5。其中辉锑矿的晶胞参数的变化不大, 多数样品表现为非常一致的晶胞大小, 表明辉锑矿可能形成在同

一种环境, 与其它地区的辉锑矿床相比较(Qin Shang, 1989; Yao Dexian et al., 1996; Zhang Huxin, 1996; Liu Yingjun et al., 1994; Wang Xuekun et al., 1994; Liang Ting et al., 2014), 可以看出其晶胞参数的细微的变化。参照 Danilo(1981) 的辉锑矿的 a_0 值与其形成温度反比关系图(图 8), 可以得到大河沟和庆家沟矿区的辉锑矿的形成温度同为 $150^\circ C$, 而大河沟的另外一个样品是一个辉锑矿单晶体, 它的结晶早于块状的辉锑矿集合体, 其形成温度为 $225^\circ C$ 。分析结果还表明, 辉锑矿中微量元素与相应的大陆地壳平均值相比, As 、 Au 、 Ag 、 Mo 、 Hg 、 Pb 、 Zn 等亲硫元素明显高出数倍甚至数百倍(表 4), As 矿化的矿石中含有明显的 Au 矿化。与地层中微量元素相比, 辉锑矿样品中高的 As 、 Au 、 Ag 、 Mo 、 Hg 、 Pb 、 Zn 微量元素, 除了与它们的亲硫性质外, 还主要与赋矿围岩中这些元素的高背景值有密切关系。

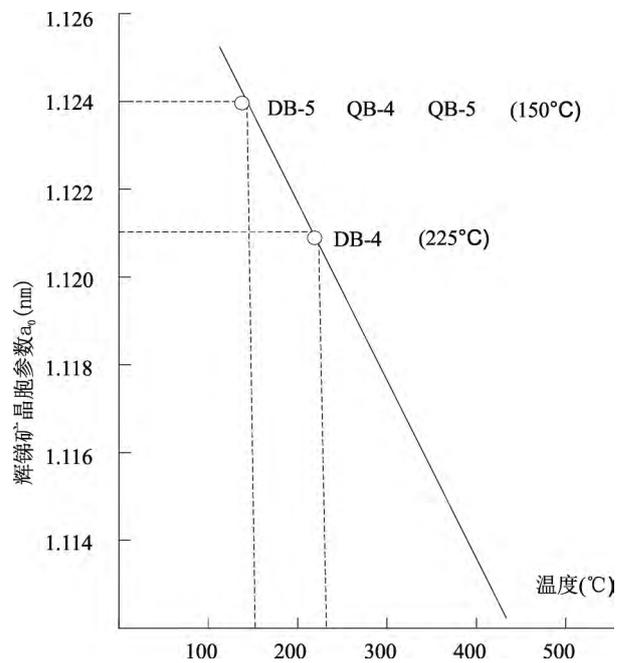


图 8 大河沟锑矿区辉锑矿 a_0 值与其形成温度关系图
Fig. 8 Correlation diagram between stibnite a_0 value and its formation temperature in Dahegou antimony deposit

激光拉曼图谱: 单晶体辉锑矿的激光拉曼图谱其拉曼位移具有明显的四个峰值, 即 $188cm^{-1}$ 、 $250cm^{-1}$ 、 $298cm^{-1}$ 和 $446cm^{-1}$, 其中 $250cm^{-1}$ 是最高峰值, 为鉴定辉锑矿的特征峰值(图 9a)。多晶体辉锑矿的激光拉曼图谱的 $250cm^{-1}$ 峰值较单晶体略弱些, 仍可以作为鉴定峰值(图 9b)。与辉锑矿共生的雄黄和雌黄晶体的激光拉曼光谱测定结果发现,

表4 辉锑矿及矿石的常量元素(%)和微量元素($\times 10^{-6}$)的X射线荧光光谱(XRF)分析结果Table 4 XRF analyses of major (%) and trace elements ($\times 10^{-6}$) of stibnite and ores

样号	矿物	S	Sb	As	Au	Zn	Fe	W	Ba	Pb	Hg	Ag
1	辉锑矿	26.78	72.72	0		0	1200	0	0	200	76	13
2	辉锑矿	26.98	73.50	340		580	1010	1330	270	200	70	4
3	辉锑矿	26.99	73.18	660	0.50	0	0	1000	0	200	36	19
4	辉锑矿	16.02	33.74			300						40900
5	辉锑矿	27.60	70.96	1260	0.60			1000				2
6	辉锑矿	28.29	71.60									
7	辉锑矿	28.42	71.38					2000				
8	辉锑矿	28.31	71.54					1500				
9	辉锑矿	24.23	58.54	139	100	1.0			0.050	0.0001		1.6
10	辉锑矿	25.72	74.20	140	100						16	0.2
DB-4	辉锑矿	23.16	58.33	100	<0.1	13.8	4400	16.0(Bi)	55.0(Cu)	41.4	0.12	<0.1
QB-5	辉锑矿	9.27	22.18	0.48	<0.1	246	7900	52.3(Bi)	77.1(Cu)	32.0	1.2	<0.1
WB-2	辉锑矿	8.32	20.44	31300	0.11	16.3	9800	96.1(Bi)	35.5(Cu)	41.3	1.14	1.1
WB-3	砷矿石	29.25	0.86	62.45	<0.1	145	11900	63.4(Bi)	41.4(Cu)	47.2	0.40	<0.1
II-1	锑矿石		4.60	7	0.2	51.5	16(Cu)	11.9(Bi)	15.5(Ni)	34	29.5(Cr)	0.5
标准值		26.6	71.4									

注: 样品编号同图3 样号 DB4、QB-5、WB-2 分别为本矿区大河沟、庆家沟和王庄矿辉锑矿石; WB-3 为王庄矿区砷矿石; II-1 为大河沟区角砾状矿石。资料来源: 样号 1、2、3—秦善, 1989; 4—姚德贤等, 1996; 5—张复新, 1996; 6、7、8—刘英俊等, 1994; 9、10—王学琨等, 1994; 标准值引用王璞等, 1982。

表5 辉锑矿晶胞参数(nm)

Table 5 Lattice parameters of stibnite (nm)

样号	矿物	a_0	b_0	c_0	$a_0 : b_0 : c_0$	成矿温度(°C)
DB-4	辉锑矿	1.1224	1.1289	0.3856	0.9942: 1: 0.3416	225
DB-5	辉锑矿	1.1207	1.1301	0.3829	0.9917: 1: 0.3388	150
QB-4	辉锑矿	1.1207	1.1301	0.3829	0.9917: 1: 0.3388	150
QB-5	辉锑矿	1.1207	1.1301	0.3829	0.9917: 1: 0.3388	150
1	辉锑矿	1.1238	1.1301	0.3830	0.9944: 1: 0.3389	140
2	辉锑矿	1.1244	1.1304	0.3831	0.9946: 1: 0.3389	140
3	辉锑矿	1.1249	1.1309	0.3830	0.9929: 1: 0.3398	80
6	辉锑矿	1.12449	1.12974	0.38366	0.99535: 1: 0.3396	
7	辉锑矿	1.12688	1.13007	0.38354	0.9972: 1: 0.3394	
9	辉锑矿	1.1230	1.13095	0.38382	0.9930: 1: 0.3394	150
10	辉锑矿	1.1229	1.1310	0.3839	0.9928: 1: 0.3430	145
标准值		1.122	1.130	0.384	0.9929: 1: 0.3398	

注: 样品编号同图3 样号 DB4、QB-5、WB-2 分别为本矿区大河沟、庆家沟和王庄矿辉锑矿石; WB-3 为王庄矿区砷矿石; II-1 为大河沟区角砾状矿石。资料来源: 样号 1、2、3—秦善, 1989; 4—姚德贤等, 1996; 5—张复新, 1996; 6、7、8—刘英俊等, 1994; 9、10—王学琨等, 1994; 标准值引用王璞等, 1982。

雄黄激光拉曼图谱其拉曼位移具有较明显的几个峰值, 即 232cm^{-1} 、 272cm^{-1} 、 353cm^{-1} 和 498cm^{-1} 等, 其中 353cm^{-1} 是最高峰值, 可作为雄黄的鉴定特征峰(图9c); 雌黄激光拉曼图谱其拉曼位移的明显的几个峰值是 152cm^{-1} 、 292cm^{-1} 、 352cm^{-1} 和 380cm^{-1} 等, 其中 352cm^{-1} 是最高峰值, 可作为雌黄的鉴定特征峰(图9d)。

3.3 同位素地球化学

碳氧同位素: 分别挑选纯净的辉锑矿和石英进行包裹体氧同位组成的测定; 挑选纯净方解石进行碳、氧同位素组成的测定, 其结果列入表6。可以看

出, 石英矿物的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ 值变化 $11.17\text{‰} \sim 12.48\text{‰}$, 方解石矿物的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ 值 -19.45‰ , 换算成 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ 值为 10.81‰ , 测定数据与贵州独山地区的辉锑矿床相近(Wang Xuekun et al., 1994), 其流体具有深源特征。根据样品测定的爆裂温度, 利用平衡分馏方程 $1000\ln\alpha_{\text{石英-水}} = 3.38 \times 10^6 T^{-2} - 3.40$ (Clayton et al., 1972) (适用于 $200 \sim 500^\circ\text{C}$) 计算出与石英达到平衡的流体的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 值为 $10.17\text{‰} \sim 11.47\text{‰}$; 按照 Zheng (1999) 提出的方解石-水体系氧同位素平衡经验公式: $10^3 \ln\alpha_{\text{方解石-水}} = 4.01 \times 10^6 T^{-2} - 4.66 \times 10^3 T^{-1} + 1.71$, 计算出流体的

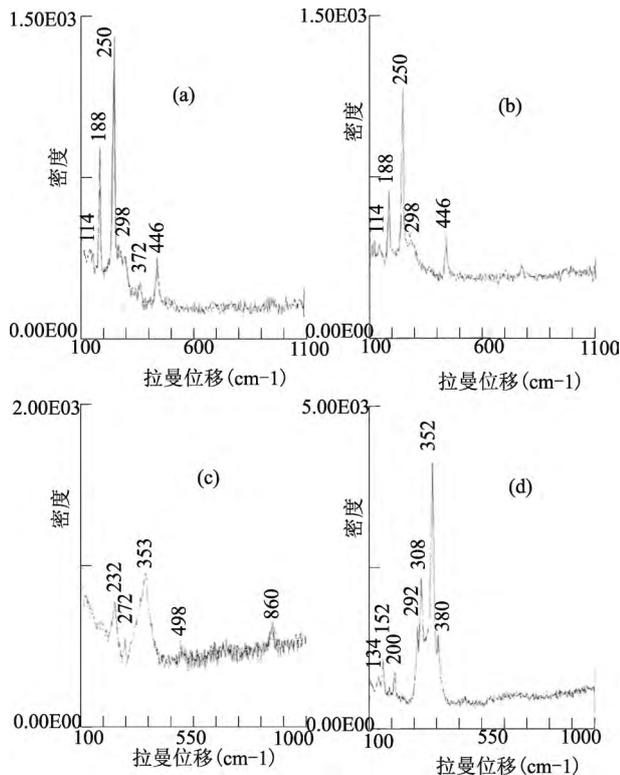


图 9 大河沟锑矿区辉锑矿单晶体的激光拉曼谱图
 Fig. 9 Laser Raman spectra photos of single crystal stibnite in Dahegou antimony deposit
 (a) 单晶体辉锑矿; (b) 多晶体辉锑矿;
 (c) 与辉锑矿共生的雄黄; (d) 与辉锑矿共生的雌黄
 (a) —single crystal stibnite; (b) —polycrystalstibnite; (c) —stibnite coexistence with realgar; (d) —stibnite coexistence with orpiment

$\delta^{18}O_{H_2O-SMOW}$ 值为 8.99‰ (表 6)。据 Qi Changmou et al. (1987) 提出的变质水 $\delta^{18}O$ 范围值判断, 本区的成矿热液中的水主要来源于变质水, 并混有少量天水。 $\delta^{13}C$ 测定数据为 1.72‰, 根据不同成因碳的 $\delta^{13}C$ 值范围判断, 其成矿流体中碳的来源可能为秦岭群大理岩。方解石矿物的 C—O 同位素投影在 $\delta^{18}O_{SMOW} - \delta^{13}C_{PDB}$ 图解上落入岩浆区域, 暗示方解石中的物质有深源的特点, 推测 CO_2 可能为地幔去气的产物沿着区域内的深大断裂上升进入成矿流体中。

铅同位素: 分别挑选纯净的辉锑矿、石英脉和成矿围岩样品, 测定矿石普通铅同位素组成, 结果列入表 7。辉锑矿的铅同位素组成变化范围: $^{206}Pb/^{204}Pb$ 18.082 ~ 19.364, $^{207}Pb/^{204}Pb$ 15.643 ~ 16.866, $^{208}Pb/^{204}Pb$ 38.365 ~ 41.488, 表明变化幅度较大, 这是由于 2 号样品铅的 μ 值 11.901, 代表着有高放射成因铅的混入, 而其余几个样品的铅的 μ 值均在 9.08 ~ 9.61 之间, 为单阶段同源的性质。围岩中铅

的变化与辉锑矿的铅的组成相近, 显示了同源的特征。在 $^{207}Pb/^{204}Pb - ^{206}Pb/^{204}Pb$ 、 $^{208}Pb/^{204}Pb - ^{206}Pb/^{204}Pb$ 的判别图解上 (图 10a, b), 除 2 号样品铅同位素组成异常外, 其余的铅均落在地幔和地壳之间, 其中大河沟和王庄辉锑矿以及成矿围岩 - 千糜岩均落在地壳铅和造山带铅之间, 糜棱岩化辉长岩落在地幔铅演化线上, 表明该区的成矿物质有深源的性质; 利用普通铅同位素计年方法, 获得三个有意义的普通铅的同位素表面年龄, 大河沟锑矿床辉锑矿 454Ma, 王庄矿床辉锑矿 434Ma, 大河沟锑矿成矿围岩 463Ma, 三个年龄比较接近, 暗示本区在加里东期围岩变质过程中, 锑矿成矿物质的初步富集。另外, 庆家沟的一个辉锑矿为 863Ma 可能代表着锑矿源区的年龄。硫同位素: 硫同位素数据引用两套数据 (Zhang Jianjun et al., 2002; Yang Lin et al., 2010), 其 $\delta^{34}S$ 值范围 +1.3‰ ~ +2.6‰, 并且值域极差小, 显示了一定的深源特征。

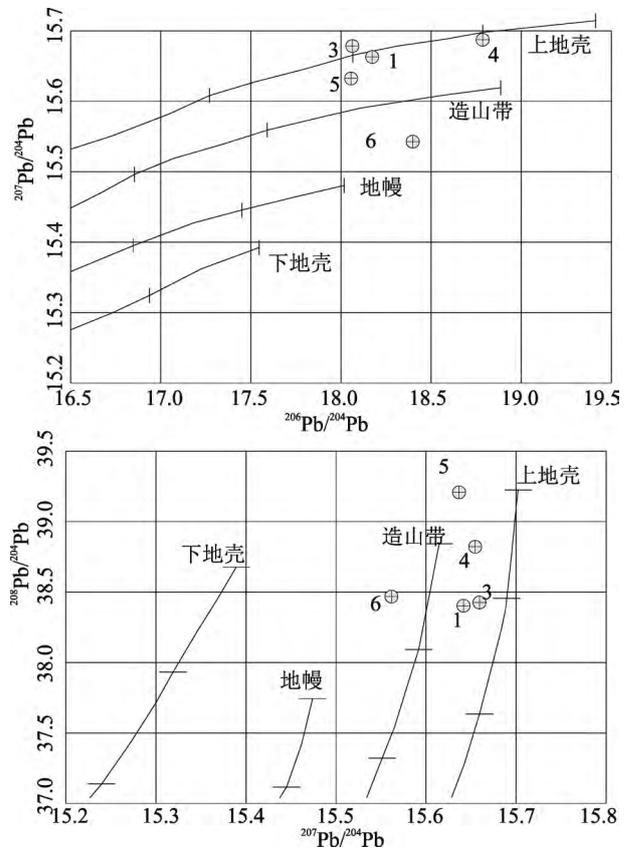


图 10 大河沟锑矿区辉锑矿正常铅图解
 Fig. 10 Diagram of common lead for Dahegou antimony stibnite deposit
 (after Zartman R. E. and Doe B. R., 1981)
 (铅同位素演化曲线引自 Zartman R. E. and Doe B. R., 1981; 图中样品序号同表 5)

表6 矿石矿物和脉石矿物的O、C同位素组成(‰)

Table 6 Oxygen and carbon isotopic compositions (‰) of ore and gangue minerals

序号	矿区	测定矿物	$\delta^{18}\text{O}_{\text{矿物}} - \text{SMOW}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}} - \text{SMOW}$	δD	$\delta^{13}\text{C}$	形成温度(°C)
1	大河沟	石英	11.17	10.17			385
2	大河沟	石英	12.48	11.47			350
3	大河沟	方解石	10.81	8.99		1.72	275
7	贵州半坡锑矿床	辉锑矿		-4.90	-62.02		150
8	贵州半坡锑矿床	石英	11.49	-3.82	-60.50		170
9	贵州巴年锑矿床	辉锑矿		-4.98	-58.51		140
10	贵州巴年锑矿床	方解石	11.51	-2.51	-54.92		140

注:资料来源:7-10—王学琨等,1994;11-16—梁华英等,1989。

表7 成矿围岩普通铅同位素组成(‰)

Table 7 Common Pb isotopic compositions (‰) of wall rocks

序号	测定矿物	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	表面年龄 (ma)	μ	Φ	Th/U	
1	大河沟	辉锑矿	18.082	15.643	38.365	1.156	454	9.59	9.59	3.88
2	庆家沟	辉锑矿	19.361	16.866	41.488	1.148	863	11.90	11.90	4.65
3	王庄	辉锑矿	18.138	15.660	38.436	1.158	434	9.61	9.61	3.89
4	王庄	雌黄	18.755	15.663	38.809	1.197	-5.3	9.55	9.55	3.72
5	大河沟矿区围岩	千糜岩	18.057	15.636	39.291	1.155	463	9.58	9.58	4.30
6	庆家沟矿区围岩	糜棱岩化岩	18.457	15.545	38.468	1.187	62.3	9.35	9.35	3.71
7	贵州半坡锑矿床	辉锑矿	18.235	15.925	38.486	1.145	665.5	9.08		4.06
8	贵州半坡锑矿床	辉锑矿	18.146	15.583	38.221	1.156	469.4	8.58		4.17
9	贵州巴年锑矿床	方铅矿	18.646	15.485	38.342	1.158	461	9.72		3.89
10	贵州巴年锑矿床	蚀变岩	18.646	15.840	38.568	1.162	191.9	10.99		4.38
11	广东龙山金锑矿	辉锑矿	17.671	15.497	38.298	1.146				
12	广东龙山金锑矿	方铅矿	17.022	15.426	37.651	1.104				
13	江口组第一层	板岩	17.656	15.501	38.710	1.139				
14	江口组第二层	板岩	17.664	15.450	37.988	1.143				
15		板岩	17.702	15.505	38.268	1.142				
16		粉砂质板岩	17.592	15.430	38.861	1.142				

注:资料来源:7-10—王学琨等,1994;11-16—梁华英等,1989。

3.4 包裹体地球化学

矿石样品 DB-4、DB-5 采取于大河沟矿床, QB-2-1、QB-2 采取于庆家沟矿床, WB-2-1 和 WB-2-2 采取于王庄矿床。将矿石中石英样品制成双面抛光包裹体片,然后在光学显微镜上观察岩相学特征,再选择有代表性的包裹体在包裹体室进行测试。在光学显微镜下观察发现,样品矿物组合为辉锑矿、石英和方解石。矿石结构主要为自形-半自形结构和交代残余结构,自形-半自形结构主要是辉锑矿晶体为板状、柱状,石英为脉状,是成矿第一阶段;而交代残余结构为石英、辉锑矿交代方解石,成矿第二阶段。在光学显微镜下观察到石英和方解石的包裹体主要为纯液相包裹体和气液两相包裹体,其中气相充填比例占气液两相包裹体总体积的5%。包裹体大小在1~5 μm ,主要以孤立状出现,形态上主要为椭圆状。利用红外显微镜观察发现,辉锑矿包裹体的类型主要有气液两相和极少数纯液相包裹体,其中室

温下气泡的充填比例占包裹体总体积10%左右。包裹体主要以孤立状分布。形态上有长管状、椭圆状和短柱状。包裹体大小为10~40 μm ,大小差异较大。测试工作在中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室流体包裹体室完成,使用 Linkam THMSG 600 型冷热台进行包裹体爆裂实验。因为锑矿成矿温度低于500 $^{\circ}\text{C}$,因此实验温度范围为0到500 $^{\circ}\text{C}$,先将包裹体冷却到0 $^{\circ}\text{C}$,之后采用定速升温统一加热至500 $^{\circ}\text{C}$,记录每一个被测包裹体爆裂温度。包裹体成分测量用英国 Renishaw in Via Reflex 型显微共聚焦激光拉曼光谱仪。石英、辉锑矿、方解石等与矿化有关的矿物的包裹体爆裂温度和包裹体成分分析结果列入表8。

爆裂温度:统计结果显示,辉锑矿样品的包裹体爆裂温度为206~220 $^{\circ}\text{C}$;方解石为275~288 $^{\circ}\text{C}$,石英为350~385 $^{\circ}\text{C}$,表明辉锑矿的成矿多属于低温热液阶段,石英脉矿化为中温热液阶段,方解石形成温

表 8 矿区内石英、辉锑矿、方解石等与矿化有关矿物的包裹体测温(°C)和成分分析($\times 10^{-6}$)
 Table 8 Temperature (°C) and component analyses ($\times 10^{-6}$) of fluid inclusions from quartz, stibnite and calcite in study area

样品地点	王庄	王庄	王庄	王庄	王庄	庆家沟	庆家沟	大河沟	大河沟	寒山沟
样品号	KW-3	KW-14	HY-YD24	WB-2-1	WB-2-2	QB-2-2	QB-2-1	DB-4	DB-5	HB-3
矿物名称	方解石	辉锑矿	石英	辉锑矿	方解石	石英	辉锑矿	辉锑矿	石英	石英
爆裂温度	120~450	120~450	150~650	210	275	385	220	210	350	370
H ₂ O	1430	900	1413	328	535	4683	583	213	5455	2432
CO ₂	145	87	432	18.47	48.7	221.65	25.19	23.51	483.6	30.23
CH ₄	未测	未测	25	0.036	0.036	0.178	0.018	0.053	0.285	0.428
CO	未测	未测	0.5	0.408	0.408	3.675	0.306	0.408	6.942	0.817
H ₂	未测	未测	0.8	0.017	0.196	2.909	0.02	0.01	4.655	0.167
N ₂	未测	未测	未测	0.864	1.861	5.45	0.598	1.063	11.432	0.798
H ₂ O/CO ₂	9.86	10.34	76.50	13.02	10.98	31.13	23.14	9.20	11.28	80.52
(CH ₄ + H ₂ + CO) / CO ₂			0.061	0.023	0.006	0.031	0.014	0.020	0.025	0.046
K ⁺	0.46	0.46	5.66	2	1.76	15.79	3.9	2.7	19.81	5.05
Na ⁺	0.89	0.48	24.22	3.07	3.76	3.02	5.89	3.27	7.73	6.94
Ca ²⁺	44.95	23.01	0.89	9.98	77.86	5.61	14.78	6.26	2.82	5.94
Mg ²⁺	0.78	0.83	0.1	1.26	2.77	3.89	1.04	0.65	0.31	0.51
Li ⁺	0.01	0.01	0.01	未测	未测	未测	未测	未测	未测	未测
F ⁻	1	0.6	0.1	3.12	1.31	3.12	5.17	3.81	1.84	1.76
Cl ⁻	2.5	3.9	55.5	2.18	1.79	1.8	2.74	2.24	3.25	2.91
HCO ₃ ⁻	143.4	35.4	0	未测	未测	未测	未测	未测	未测	未测
SO ₄ ²⁻	0	20	0	13.93	11.21	16.75	10.75	10.31	37.23	3.96
F ⁻ / Cl ⁻	0.40	0.15	0.0018	1.43	0.73	1.73	1.89	1.70	0.57	0.60
SO ₄ ²⁻ / Cl ⁻	0	5.71	0	6.39	6.26	9.30	3.92	4.60	11.45	1.36
Na/K	1.93	1.04	4.28	1.54	2.14	0.19	1.51	1.21	0.39	1.37
Na / (Ca + Mg)	0.02	0.02	24.46	0.27	84.39	0.32	0.37	0.47	2.47	1.08

注: 样号 KW-3、KW-14 和 HY-YD24 资料来源: 张建军等, 1998, 河南省卢氏县官坡 - 朱阳关锑成矿控制规律及找矿靶区优选。

度在两者之间(表 8)。

包裹体成分: 液相成分中阳离子以 Ca²⁺、Mg²⁺ 为主, 其次为 Na⁺、K⁺, 变化趋势是 Ca²⁺ > Mg²⁺ > Na⁺ > K⁺; 阴离子 SO₄²⁻ 为主, 方解石的包裹体中 HCO₃⁻ 的含量也是主要组分, 其次是 F⁻、Cl⁻, 而且 SO₄²⁻ / F⁻ 的比值很大, 说明流体具有硫酸盐的性质, 局部为重碳酸根型水溶液, 类似于变质热液包裹体特点(表 8)。据 Roedder(1972) 的资料, 岩浆的 Na⁺ / K⁺ 比值一般小于 1, 而沉积的或地下热卤水的 Na⁺ / K⁺ 比值较高。本地区的锑矿床中比值多数在 1.5 左右, 少数小于 1, 说明其成矿流体性质指向后者。F⁻ / Cl⁻ 比值大部分小于 1, 少部分大于 1, 说明其成矿流体性质倾向于以沉积卤水为特征。气相分析结果: ①以 H₂O 为主, 其次为 CO₂、N₂, 而 H₂、CH₄、CO 含量甚微, 表明成矿流体中可能混有相当量的大气成分(H₂O 及 CO₂); ②H₂O/CO₂ 的比值介于 9~87 之间, 多在 10~30 之间, 石英中包裹体的 H₂O/CO₂ 最高, 辉锑矿次之, 方解石的最低。这是因为方解石与包裹体之间重新平衡时增加 CO₂ 含量, 使 H₂O/CO₂ 比值降低; ③(CH₄ + CO + H₂) /

CO₂ 比值都很低, 介于 0.002~0.061 之间, 说明锑矿成矿作用在还原条件下进行(Li Binglun, 1982), 另外从 CH₄ 的存在也佐证上述判断; ④部分包裹体中 H₂ 的存在且有较高含量(DB-5、QB-2), 说明成矿流体具有深源性质(Martin et al., 1972)。

4 讨论

4.1 成矿地层的变质变形构造与锑矿形成作用之间的内在联系

大河沟锑矿床位于东秦岭北部锑矿带(Zhang Zhengwei et al., 2007) 的东段, 同蔡凹、高岭沟、庆家沟和王庄等锑矿床一样产于秦岭群雁岭沟组片岩 - 大理岩组合(在副变质岩内夹有多层斜长角闪片岩)中, 具有空间分布上的控制关系。秦岭群的变质变形史表明(Zhang Zongqing et al., 1996) 地层形成于早元古代, 晋宁期和加里东期分别发生了递进变质作用和韧性再造构造热事件, 印支期 - 燕山期有较强烈的脆 - 韧性变形构造作用(Shi Yu et al., 2009), 它们与锑矿形成可能存在内在联系。Fe、Sb 为是亲硫元素, 发生递进变质作用时, 温度升高, 可以随着流体被带入变质岩之中。因此, 晋宁期的递

增变质作用可能使流体将亲硫元素如 Fe、Sb 带入变质岩中,这与表 3 中显示的大量带入元素相对应。加里东期韧性再造构造热事件的突出表现是大量的花岗岩浆活动,在成矿带分布地段的秦岭群中有 1/4 面积是加里东期花岗岩出露(Lu Xinxiang, 1998),这一事件可能是地层中大量带入 Si、S 的重要因素(表 3 图 7)。这两次构造事件可能是成矿元素在流体中的第一次富集活动。印支期-燕山期的脆-韧性变形作用与成矿作用的联系表现在两方面,一是形成北西西-南东东向断裂带和近东西向的次级断裂(图 7) 构成矿床的控矿和容矿构造;二是韧性剪切作用过程中的退变质作用使岩石中的矿物共生组合发生趋低变质相转化,矿物晶格遭受破坏并释放出水和成矿元素并形成含矿流体(K. O'hara, 1988) 然后由韧性剪切过程中的差异应力导致含矿流体从地层迁出而进入韧性剪切带。由于辉锑矿是在低温和开放环境形成的(Yang et al., 1999) 并且仅在压力和温度比较低的空间发生沉淀,所以大河沟锑矿床的形成作用一般不会发生在上述的晋宁期和加里东期构造热事件过程中,应该发生在印支期-燕山期的脆-韧性变形作用过程中。从野外调查和构造岩分析来看,由韧性剪切作用形成的剪切断面、次生裂隙和旁侧劈理都有锑矿化(图 4) 但一般形成的矿体规模均比较小,规模大的矿体一般产于切断剪切带的张扭性断裂与深大断裂的交汇处,表明在韧性变形作用过程中还有后期的成矿流体作用。大河沟矿区韧性剪切变形时代测定结果(图 6) 表明,韧性变形作用发生在燕山早期,限定了锑矿床形成时代的下限,矿区东南侧 10km 处有燕山晚期花岗岩出露,可能与成矿流体大规模成矿作用的时间有关。

4.2 构造-流体耦合与形成机理

根据矿床地质分析,大河沟锑矿床具有三大特点,一是矿床分布受区域性双槐树深大断裂控制(图 1);二是矿体赋存于秦岭群雁岭沟组大理岩中的韧性剪切带(图 3a, b);三是矿床围岩蚀变硅化明显(图 2b)。这三个重要地质因素组合成矿的规律表明,成矿围岩和构造控制硅质成矿流体活动和成矿元素的沉淀。从矿石结构构造特点来看(图 2a, b),锑矿化与硅化密切共生,其形成作用可分为充填和交代两种,前者取决于裂隙的形状大小和封闭程度形成不同形状的硅化岩脉体(矿体),并在张性构造和空间封闭条件较好处产出玛瑙、晶簇状和长板状辉锑矿为特征;后者则沿裂隙交代碎裂的围岩

形成硅质糜棱岩(图 2a)、硅质岩和硅化角砾岩,产出细脉状、浸染状和块状辉锑矿矿石(图 2b, c)。这两种成矿作用都表明,含锑矿物的沉淀环境要求张性且封闭的构造条件,含矿流体来自外部。矿体的外部直接属于韧性剪切带,在其剪切构造活动过程中的变质作用是一种退化变质作用,其成分体系中有流体参与却不是一个封闭体系(Cameron, 1988)。矿物转化总体特点是无水矿物转化为含水、含钾和石英的矿物组合,矿物蚀变反应过程中 H_2O 、 CO_2 、 K^+ 等组份代入, Si、Ca 则进入流体被带出,然后在动力分异作用驱动下发生迁移。根据分析数据(表 1) 在大河沟锑矿韧性剪切带,构造岩的最大差异应力可达 2.5kbar 以上,较小的接近 1kbar(图 5a),这种巨大的应力作用打破了原来秦岭群地层内与构造岩之间的物理化学平衡关系,导致含矿流体从地层迁出而进入韧性剪切带。构造岩的差异应力作用诱导出显微裂隙并建立起高的流体压力梯度,促进含矿流体沿剪切带上升并使其富集,这可能是成矿元素在流体中的第二次富集活动。由于锑的地球化学性质与硅相似,硅质流体活动过程中从矿源层中带出锑。当韧性剪切带发展到地壳浅部时,相对低温低压环境使岩石的变形由韧性转向脆性,产生一系列张性构造作用(图 4)。这些切断韧性剪切带的张性断裂可能是含矿流体沉淀成矿的构造场所。

4.3 成矿元素迁移行为及矿床成因

一般来讲,锑的成矿地球化学行为具有鲜明的个体特性,一是成矿机制单一,几乎所有的矿床都是低温热液成因;二是赋矿围岩的岩石类型单一,绝大多数都是碳酸盐岩-碎屑岩建造,仅偶见火山-沉积建造,少数锑矿床与岩浆岩显示空间上的关系(Wu Jiada et al., 1989)。与上述相比,大河沟锑矿床的成矿温度相对较高,包裹体爆裂温度在 200℃ 以上(表 6),辉锑矿晶胞参数计算的形成温度为 150~220℃(表 4 图 8)。虽然大河沟锑矿区的矿体赋存于秦岭群大理岩中(图 1),但在成矿带的其他区域则有少数矿体赋存在秦岭群相邻的三叠系和宽坪群中,甚至有锑矿体直接赋存于切穿花岗岩的断裂带中(Wang Qinglian, 1984; Liu Baoshen, 1985)。这些表明赋矿岩石类型多样,但是赋矿构造是控制成矿流体发生沉淀的主要因素。根据包裹体分析(表 6) 液相成分具有硫酸盐的性质,局部为重碳酸根型水溶液,离子成分参数介于岩浆型热液与改造型热液之间;气相成分表明成矿流体中混如相当量的大气成分(H_2O 及 CO_2), $(CH_4 + CO + H_2) / CO_2$

比值介于 0.002 ~ 0.061 之间说明锑矿成矿作用在还原条件下进行, 部分包裹体中 H_2 的存在且有较高含量暗示其深部来源的性质(表 6)。由此推测, 成矿元素锑在溶液中主要以 $[SbCl_4]^-$ 、 $[Sb_2S_4]^{2-}$ 和 $[Sb(HS)_3]^0$ 等形式迁移, 这与矿石的石英 - 辉锑矿组合的溶液属性相对应。同位素测定结果显示(表 5) C—O 同位素属于岩浆 - 地幔来源(表 5) 指示成矿流体活动与深断裂作用有关; 硫同位素 $\delta^{34}S$ 1.8 ~ 2.6‰ 也显示了一定的深源特征, 指示其来源于含深源硫特征的地质体; 铅同位素显示地层铅的变化与辉锑矿的铅的组成相近, 辉锑矿以及成矿围岩 - 千糜岩均落在地壳铅和造山带铅之间(图 10) 表明成矿流体性质携带了秦岭群地层在加里东期构造事件中的痕迹。

5 结论

大河沟锑矿床受多级断裂构造控制, 双槐树一级断裂控制矿带的分布, 韧性剪切带中的二级断裂控制了矿体的展布形态和产状, 三级断裂则形成所谓的储矿构造。其成矿作用与秦岭群地层的变质变形构造作用密切相关, 晋宁期的递增变质作用和加里东期韧性再造构造热事件可能是成矿元素在流体中的第一次富集活动, 印支期的韧性剪切构造活动过程中的变质作用是很可能是成矿元素在流体中的第二次富集活动, 燕山期是成矿流体沉淀成矿的时限。构造 - 流体耦合作用成矿方式导致其具有三大特点, 一是矿床分布受区域性双槐树深大断裂控制, 二是矿体赋存于秦岭群雁岭沟组大理岩中的韧性剪切带, 三是矿床围岩蚀变硅化明显, 表明成矿围岩和构造共同控制了硅质成矿流体活动和成矿元素的沉淀成矿。矿床的成矿温度相对较高, 但还局限在低温成矿范围, 其形成作用方式是深部热流体沿深大断裂活动, 萃取了韧性剪切变形构造带中活动的金属元素, 然后在还原条件和低温环境中沉淀成矿, 成矿类型厘定为构造 - 流体制约的变质型矿床。

致谢: 本文受国家自然科学基金项目(编号 41573039, U1603245) 资助, 研究工作基于河南省地质科学研究所“河南省卢氏县官坡 - 朱阳关锑成矿控制规律及找矿靶区优选”研究项目, 谨致深切感谢!

References

Black L K. 1988. Isotopic resetting of U-Pb zircon and Rb-Sr and Sm-Nd whole-rock systems in Enderby land, Antarctica: implications for the

- interpretation of isotopic data from poly metamorphic and multiply deformed terrains. *Precambrian Research*, 38: 355 ~ 365.
- Cameron K L, Cameron DD and Kelleher PC. 1988. Producing geological illustrations using pc-based computer-aided drafting. *Computers & Geosciences*, 14(3): 291 ~ 297.
- Chen Zhuo, Liu Guoying, Chen Jian. 2013. Geological characteristics and prospecting direction of Xiaohogou gold deposit in Lushi County, Henan Province. *Resources Guide • Earth Science and Technology*, (11/12): 22 ~ 24. (in Chinese with English abstract).
- Clayton R N, O'Neil J R and Mayeda T K. 1972. Oxygen isotope exchange between quartz and water. *Journal of Geophysical Research* 77(17): 3057 ~ 3067.
- Condie K C and Sinha A K. 1996. Rare earth and other trace element mobility during mylonitization: A comparison of the Brevard and Hope Valley shear zones in the Appalachian Mountains, USA. *Journal of Metamorphic Geology*, 14(2): 213 ~ 226.
- Daniol B D. 1981. Einige Aspekte zur Hydrothermalen Kristallisation von Antimonglanz. *Neues Jahrbuch für Mineralogie*, 141: 124 ~ 149.
- Fu Xiong, Men Daogai, Li Na. 2012. Geological characteristics of Dahegou-Zhangergou antimony field and evaluation on prospecting potential, Henan. *Mineral Exploration*, 5(3): 624 ~ 631. (in Chinese with English abstract).
- Fyfe W S, Kerrich R. 1985. Fluid and thrusting. *Chemical Geology*, 47: 353 ~ 362.
- He Ruifang, An Sanyuan, Yang Jiaxi, Lin Xuejun. 1991. Metamorphic Deposit of Qinling Group. *Mineral and Petrology*, 11(2): 97 ~ 103. (in Chinese with English abstract).
- Hu Hao, Li Jianwei, Deng Xiaodong. 2011. LA-ICP-MS zircon U-Pb dating of granitoid intrusions related to iron-copper polymetallic deposits in Luonan-Lushi area of southern North China Craton and its geological implications. *Mineral Deposit*, 30(6): 986 ~ 994. (in Chinese with English abstract).
- K. O'hara. 1988. Fluid flow and volume loss during mylonitization: an origin for phyllonite in an overthrust setting, North California. *Tectonophysics*, 156(1): 21 ~ 36.
- Li Binglun, Wang Yingla, Xie Yihan. 1982. Gas chromatographic analysis of fluid inclusions and their geological significance. *scientia geologica sinica*, (2): 220 ~ 225. (in Chinese with English abstract).
- Liang Huaying. 1989. Ore material sources of the Longshang gold-antimony deposit. *Mineral Deposit*, 8(4): 39 ~ 48. (in Chinese with English abstract).
- Liang Ting, Wang Denghong, Cai Minghai, He Huan, Huang Huiming, Zheng Yang. 2014. Metallogenic regularity of tin polymetallic deposit from Northwestern ore concentration area, Guangxi. *Acta Geologica Sinica*, 88(12): 2443 ~ 2463. (in Chinese with English abstract).
- Liu Baosheng. 1985. A Preliminary Discussion on Fracture tectonics control on ore in Zhangergou antimony field. *Henan Geology*, (4): 43 ~ 47. (in Chinese).
- Liu Lu, Hu Yuzhao, Zhang Guiquan. 2016. Raman spectral characteristics of Qinglong Antimony ore field paleo-oil reservoir bitumen and hydrocarbon inclusions. *Geological review*, 26(4): 1010 ~ 1020. (in Chinese with English abstract).
- Liu Yingjun, Ji Junfeng. 1994. Some characteristics of epithermal auriferous stibnite. *Acta mineralogica sinica*, 14(1): 68 ~ 73. (in Chinese with English abstract).
- Lu Xinxiang. 1998. Qinling granite revealed Qinling tectonic evolution-

- Progress in Qinling granite. *Advance in earth sciences*, 13(2): 213 ~ 214. (in Chinese).
- Martin R F. 1972. Hydroxyl in the mantle. *American Mineralogist*, 57 (3/4): 554 ~ 570.
- McCulloch M T, Black L R. 1984. Sm-Nd isotopic systematic of Enderly land granulites and evidence for redistribution of Sm and Nd during metamorphism. *Earth and Planetary Science Letters*, 71: 46 ~ 58.
- Maclean W H and Kranidiotis P. 1987. Immobile elements as monitors of mass transfer in hydrothermal alteration: Phelps Dodge massive sulfide deposit, Matagami, Quebec. *Economic Geology*, 82 (4): 951 ~ 962.
- Mercier R J. 1977. Stress in the lithosphere: inferences from steady-state flow of rocks. *Pure Appl Geophys*, 115: 199 ~ 226.
- O' Hara K and Blackburn WH. 1989. Volume-loss model for trace element enrichments in mylonites. *Geology*, 17(6): 524 ~ 527.
- Parrish D K, Ross J V. 1976. Experimental deformation of anhydrite and early strain history of salt domes(abstract). *Am Geophys Unio trans*, 57: 332.
- Peng Daming. 2000. Research on Hg, Sb mineralization in Qinling geosyncline, China. *Contributions to Geology and Mineral Resources Research*, 15(1): 64 ~ 71. (in Chinese with English abstract).
- Peng Daming. 1998. Geology of the Xunyang Sb-Hg ore field. *Geological Exploration For Non-ferrous Metals*, (5): 289 ~ 293. (in Chinese with English abstract).
- Qi, L., Hu, J., Gregoire, D. C. Determination of trace elements in granites by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Talanta*, 2000, 51: 507 ~ 513.
- Qin shan. 1989. Characteristics of stibnite in the Lejiawen antimony deposit, northern guangdong province. *Geological Review*, 35(4): 343 ~ 348. (in Chinese with English abstract).
- Roedder E. 1972. Upper mantle environments, in "Fluid Inclusions". *Review in Mineralogy* (Edited by Rodder E), 12: 473 ~ 532.
- Shi Yu, Yu Jinhai, Xu Xisheng, Qiu Jiansheng, Chen Lihui. 2009. Geochronology and geochemistry of the Qinling Group in the eastern Qinling Orogen. *Acta Petrologica Sinica*, 25(10): 2651 ~ 2670. (in Chinese with English abstract).
- Su Q, Fullagar P D. 1995. Rb-Sr and Sm-Nd isotopic systematics during greenschist facies metamorphism and deformation: examples from the southern Appalachian Blue Ridge. *Journal of Geology*, 103: 423 ~ 436.
- Song Ziji, Zhang Weiji. 1988. A discussion on the primary rock formation and forming conditions of the Kuanping Group. *Acta Petrologica Et Mineralogica*, 7(2): 118 ~ 125. (in Chinese with English abstract).
- Tang Hongfeng, Liu Congqiang, Xie Guogang. 2000. Mass transfer and element mobility of rocks during regional metamorphism—A case study of metamorphosed pelites from the Shuangqiaoshan Group in Lushan. *Geological Review*, 46(3): 246 ~ 254. (in Chinese with English abstract).
- Tang Qinglong, Zhao Zhiqiang, Ji Hengzhao, Yang Tao, Liu Lei. 2010. Geological characteristics and metallogenic regulations of Erlangping Group of east Qinling Orogenic Belt. *Geology and Mineral Resources of South China*, (4): 45 ~ 53. (in Chinese with English abstract).
- Twiss R J. 1986. Variable entropy piezometric equations for dislocation density and subgrain diameter and their relevance to olivine and quartz: in mineral and rock deformation laboratory studies. In: Hobbs BE et al. eds. *Geophysical Monography*, 36: 247 ~ 261.
- Wang Denghong, Xu Zhigang, Shen Jifu, Zhu Mingyu, Xu Jue, Yuan Zhongxin, Bai Ge, Qu Wenjun, Li Huaqin, Chen Zhenhui, Wang Chenhui, Huang Fan, Zhang Changqin, Wang Yonglei, Ying Lijuan, Li Houmin, Gao Lan, Sun Tao, Fu Yong, Li Jiankang, Wu Guang, Tang Juxing, Feng Chengyou, Zhao Zhen, Zhang Daquan. 2014. Progress on the study of regularity of major mineral resources and regional metallogenic regularity in China: a review. *Acta Geologica Sinica*, 88(12): 2176 ~ 2191.
- Wang Qingliang. 1984. A Preliminary discussion on the genesis of antimony deposits in northern Shangxian Danfeng area. *Mineral Deposit*, 3(4): 45 ~ 51. (in Chinese with English abstract).
- Wang Yonglei, Xu Jue, Zhang Changqing, Wang Chenghui, Chen Zhenghui, Huang Fan. 2014. Summary of metallogenic regular of antimony deposits in China. *Acta Geologica Sinica*, 88(12): 2208 ~ 2215. (in Chinese with English abstract).
- Wang Xiatao, Wen Senpo, Qiao Baolong. 2009. Characteristics of tectonic control ore and prospecting in southern antimony ore of Lushi county, Henan Province. *Gansu Science and Technology*, 25(3): 43 ~ 44. (in Chinese).
- Wu Jiada, Xiao Qiming, Zhao Shougeng. 1989. Chinese antimony deposits, Refer: Edited by "Chinese deposits" Editorial Committee, Chinese deposits (the first volume) Beijing: Geological Publishing House, 338 ~ 442. (in Chinese).
- Xiao Guangfu, Wu Luchuan. 2014. REE characteristics in Guanpo-Wulichuan antimony belt in Lushi, Henan Province and its association with metallogenesis. *Gold*, 35(9): 24 ~ 29. (in Chinese with English abstract).
- Xie Caifu, Xiong Chengyun, Hu Ning, Li Liuquan, Chang Hailiang, Li Jinsong, Guan Kuiming. 2004. A Preliminary study on age and genesis of Shiliping antimony deposit in south Qinling. *Mineral Deposit*, 23(4): 473 ~ 483. (in Chinese with English abstract).
- Xu Zhiqin, Li Yuan, Liang Fenghua, Pei Xianzhi. 2015. A Connection between of the paleo-Tethys suture zone in the Qinling-Dabie-Sulu orogenic belt. *Acta Geologica Sinica*, 89(4): 671 ~ 680. (in Chinese with English abstract).
- Yang Lin, Wang Hao, Yan Shi, Zhang Wenbo. 2010. A discussion on geological characters, genesis and ore-search prospect of the Wangzhuang Sb deposit in Henan Province. *Geology and Exploration*, 46(5): 844 ~ 851. (in Chinese with English abstract).
- Yang Xiaoyong, Liu Deliang, Wang Kuiren. 1997. Study on component variation of mylonization of ductile shear zones in median-deep levels from the southern part of Tanchen-Lujiang fault belt. *Geological Journal of China Universities*, 3(3): 263 ~ 271. (in Chinese with English abstract).
- Yang X Y, Yang X M, Zhang J J, Cao G S and Zhang Z W. 1999. Metallogenic geochemistry of Sb mineralization in southern margin of North China platform. *Chinese Science Bulletin*, 4(suppl.): 17 ~ 18.
- Yao Dexian, Li Zhaolin, Ye Yinfa, Zhang Shouji. 1996. Geology and genesis of the baoshan silver (antimony) deposit in eastern guangdong. *Mineral Deposit*, 15(2): 123 ~ 132. (in Chinese with English abstract).
- Zartman R E, Doe B R. 1981. Plumbotectonics—The model. *Tectonophysics*, 75: 135 ~ 162.
- Zhang Fuxin. 1996. Mode of occurrence of submicro gold in Qinling micro-disseminated stratabound antimony-gold deposits. *Geological Review*, 42(6): 541 ~ 549. (in Chinese with English abstract).
- Zhang Keqing, Yang Yong. 2002. Introduction of the method for mass

- balance calculation in altered rocks. *Geological Science and Technology Information*, 21 (3): 104 ~ 107. (in Chinese with English abstract).
- Zhang Guangshou, Wang Yusheng. 1991. Metamorphic geology of the Kuanping group in the northern Qinling Orogenic Belt. Beijing: Beijing Science and Technology Press, 1 ~ 119. (in Chinese).
- Zhang Jianjun, Yang Xiaoyong, Cao Gaoshe, Cheng Zhandong. 2002. Lithogenic limiting of deformational feature of ductile shear tectonite about antimony mineral belt in southern margin of North China Landmass and its geological meaning. *Mineral Deposit*, 21 (suppl.): 305 ~ 308. (in Chinese with English abstract).
- Zhang Zhengwei, Zhang Jianjun, Huang Haiming, Zhang Zhongshan. 2007. The Characteristics of Sb deposits and its structure control function about northern of antimony mineral belt in east Qinling. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 26 (2): 185 ~ 190. (in Chinese with English abstract).
- Zhang Zongqing, Zhang Guowei, Fu Guoming, Tang Suohan, Song Biao. 1996. Dating of Qinling metamorphic strata and its tectonic significance. *Science in China (Series D)*, 26(3): 216 ~ 222. (in Chinese).
- Zheng Y F. 1999. Oxygen isotope fractionation in carbonate and sulfate minerals. *Geochemical Journal*, 33: 109 ~ 126.
- ### 参 考 文 献
- 陈卓, 刘国印, 陈健. 2013. 河南省卢氏小河口金矿地质特征及找矿方向. *资源导刊地球科技版*, (11/12): 22 ~ 24.
- 符光宏. 1994. 河南省秦岭 - 大别造山带地质构造与成矿规律. 郑州: 河南科技出版社, 1 ~ 300.
- 伏雄, 门道改, 李娜. 2012. 河南大河沟一掌耳沟铋矿田地质特征及找矿潜力初评. *矿产勘查*, 5(3): 624 ~ 631.
- 高山, 张本仁, 骆庭川. 1990. 秦岭造山带及其邻区大陆地壳的结构与成分研究. 见: 张本仁等著. 秦巴区域地球化学文集. 武汉: 中国地质大学出版社, 33 ~ 48.
- 何瑞芳, 安三元, 杨家喜, 林学军. 1991. 秦岭群变质深度的探讨. *矿物岩石*, 11(2): 97 ~ 103.
- 河南省地质调查院. 2002. 1: 25 万内乡县幅区域地质调查报告. 河南: 河南省地质调查院, 399 ~ 403.
- 胡浩, 李建威, 邓晓东. 2011. 洛南 - 卢氏地区与铁铜多金属矿床有关的中酸性侵入岩锆石 U-Pb 定年及其地质意义. *矿床地质*, 30 (6): 986 ~ 994.
- 李秉伦, 王英兰, 谢奕汉. 1982. 气液包裹体气相色谱分析及其地质意义. *地质科学* (2): 220 ~ 225.
- 梁华英. 1989. 龙山金铋矿床成矿物质来源研究. *矿床地质*, 8(4): 39 ~ 48.
- 梁婷, 王登红, 蔡明海, 黑欢, 黄惠明, 郑阳. 2014. 桂西北矿集区锡多金属矿床成矿规律概要. *地质学报*, 88(12): 2443 ~ 2463.
- 刘保申. 1985. 卢氏掌耳沟铋矿田断裂构造控矿作用初步探讨. *河南地质* (4): 43 ~ 47.
- 刘路, 胡煜昭, 张桂权. 2016. 晴隆铋矿古油藏沥青及烃类包裹体的拉曼光谱特征. *地质论评*, 26(4): 1010 ~ 1020.
- 刘英俊, 季峻峰. 1994. 低温含金铋矿的某些特征. *矿物学报*, 14 (1): 68 ~ 73.
- 卢欣祥. 1998. 秦岭花岗岩揭示的造山过程 - 秦岭花岗岩研究进展. *地球科学进展*, 13(2): 213 ~ 214.
- 彭大明. 1998. 旬阳铋汞矿田成矿研探. *有色金属矿产与勘查* (5): 289 ~ 293.
- 彭大明. 2000. 秦岭地槽汞铋资源成矿探讨. *地质找矿论丛*, 15(1): 64 ~ 71.
- 秦善. 1989. 粤北乐家湾铋矿床中铋矿特征. *地质论评*, 35(4): 343 ~ 348.
- 时毓, 于津海, 徐夕生, 邱检生, 陈立辉. 2009. 秦岭造山带东段秦岭岩群的年代学和地球化学研究. *岩石学报*, 25(10): 2651 ~ 2670.
- 宋子季, 张维吉. 1988. 宽坪群的原岩建造及其形成环境浅析. *岩石矿物学杂志*, 7(2): 118 ~ 125.
- 唐红峰, 刘从强, 谢国刚. 2000. 区域变质作用中岩石的质量迁移和元素活动——以庐山双桥山群变泥质岩系为例. *地质论评*, 46 (3): 245 ~ 254.
- 汤清龙, 赵志强, 吉恒召, 杨涛, 牛磊. 2010. 东秦岭二郎坪群地质特征及成矿规律. *华南地质与矿产* (4): 45 ~ 53.
- 王登红, 徐志刚, 盛继福, 朱明玉, 徐珏, 袁忠信, 白鸽, 屈文俊, 李华芹, 陈郑辉, 王成辉, 黄凡, 张长青, 王永磊, 应立娟, 李厚民, 高兰, 孙涛, 付勇, 李建康, 武广, 唐菊兴, 丰成友, 赵正, 张大权. 2014. 全国重要矿产和区域成矿规律研究进展综述. *地质学报*, 88(12): 2176 ~ 2191.
- 王清廉. 1984. 陕西商丹北部铋矿床成因的初步认识. *矿床地质*, 3 (4): 45 ~ 51.
- 王夏涛, 温森坡, 乔保龙. 2009. 河南省卢氏县南部铋矿化构造控矿特征及找矿设想. *甘肃科技*, 25(3): 43 ~ 44.
- 王学琨, 金世昌. 1994. 贵州独山铋矿床地质. 昆明: 云南科技出版社, 1 ~ 155.
- 王永磊, 徐珏, 张长青, 王成辉, 陈郑辉, 黄凡. 2014. 中国铋矿成矿规律概要. *地质学报*, 88(12): 2208 ~ 2215.
- 乌家达, 肖启明, 赵守耿. 1989. 中国铋矿床, 见《中国矿床》编委会编著, 中国矿床(上册). 北京: 地质出版社, 338 ~ 442.
- 肖光富, 武禄川. 2014. 河南卢氏官坡 - 五里川铋矿带稀土元素特征及与成矿的关系. *黄金地质*, 35(9): 24 ~ 29.
- 谢才富, 熊成云, 胡宁, 李六权, 常海亮, 李劲松, 管魁敏. 2004. 南秦岭十里坪铋矿床成矿时代及成因的初步研究. *矿床地质*, 23 (4): 473 ~ 483.
- 许志琴, 李源, 梁凤华, 裴先治. 2015. “秦岭 - 大别 - 苏鲁”造山带中“古特提斯缝合带”的连接. *地质学报*, 89(4): 671 ~ 680.
- 杨琳, 王昊, 闫石, 张文博. 2010. 河南王庄铋矿床地质特征、矿床成因与找矿方向探讨. *地质与勘探*, 46(5): 844 ~ 851.
- 杨晓勇, 刘德良, 王奎仁. 1997. 郟庐断裂带南段中深部层切带糜棱岩化过程中组分变化规律研究. *高校地质学报*, 3(3): 263 ~ 271.
- 姚德贤, 李兆麟, 叶良法, 张守基. 1996. 粤东宝山银(铋)矿床地质特征和成因. *矿床地质*, 15(2): 123 ~ 132.
- 张复新. 1996. 秦岭微细浸染型层控铋 - 金矿床金的赋存状态研究. *地质论评*, 42(6): 541 ~ 549.
- 张可清, 杨勇. 2002. 蚀变岩质量平衡计算方法介绍. *地质科技情报*, 21(3): 104 ~ 107.
- 张寿广, 万渝生. 1991. 北秦岭宽坪群变质地质. 北京: 北京科技出版社, 1 ~ 119.
- 张建军, 杨晓勇, 曹高社, 程占东. 2002. 华北陆块南缘铋成矿带韧性剪切构造岩变形特征及地质意义. *矿床地质*, 21(增刊): 305 ~ 308.
- 张正伟, 张建军, 黄海明, 张中山. 2007. 东秦岭北铋 - 汞矿带矿床特征及其构造控制作用. *矿物岩石地球化学通报*, 26(2): 185 ~ 190.
- 张宗清, 张国伟, 付国民, 唐索寒, 宋彪. 1996. 秦岭变质地层年龄及其构造意义. *中国科学(D辑)*, 26(3): 216 ~ 222.

The Low-Temperature Mineralization of Structurally-controlled Fluids in the Dahegou Antimony Ore Deposit , Henan Province

XU Jinhong^{1 2)} , ZHANG Zhengwei¹⁾ , YANG Xiaoyong³⁾ , ZHANG Jianjun⁴⁾ ,
SHI Haisong⁵⁾ , WU Chengquan¹⁾ , ZHENG Chaofei^{1 2)}

1) *State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry , Institute of Geochemistry ,
Chinese Academy of Sciences ,Guiyang 550002 ,China;*

2) *University of Chinese Academy of Sciences Beijing 100049 ,China;*

3) *CAS Key Laboratory of Crust-Mantle Materials and Environments , School of Earth and Space Sciences ,
University Science and Technology of China Hefei 230026 ,China;*

4) *Henan academy of land and resources sciences Henan Province Zhengzhou 450053 ,China;*

5) *Henan Found Mining Co. , Ltd. Luoyang 471600 ,China*

Abstract

The Dahegou Antimony ore deposit occurs mainly in the metamorphic rocks of Mesoproterozoic Qinling Group , with orebodies controlled by the Shuangkuishu deep fault and its nearby fractures. The deposit should belong to a structurally-controlled low-temperature hydrothermal deposit. In order to understand the relationship between mineralization structures and metallgenic element enrichment , and mineralization mechanism , we carried out a detailed study of tectonite using mineralogy , isotopic geochemical analysis and fluid inclusion testing. The results show that the distribution of the deposit is controlled by regional ductile shear zones. The mylonitization occurred at 198.6 ± 4.74 Ma and mineralization elements sourced from deep earth. The stibnites were possibly formed under a single , closed environment , and are of typical peak features , and contain high concentrations of Au , Ag , Mo , Hg , Pb and Zn. Carbon and oxygen isotopes of calcite suggest a magma-mantle source. The $\delta^{34}\text{S}$ values of stibnite range from 3.71‰ to 3.85‰ , while lead isotopes of stratum lead show similar composition of that of stibnites. Composition analyses of fluid inclusions suggest that the fluids were mainly hydrothermally modified sedimentary brines consisting sulfate and locally bicarbonate type aqueous solutions. The mineralization occurred under reducing conditions. The mineralization occurred in the reducing condition. The high content of H_2 in fluid inclusions of quartz indicates that the ore-forming fluids are characteristic of deep source. Integrated study indicates that the ore deposit formed from precipitation of metallic elements in the reducing and low-temperature condition , which were extracted from ductile shear zones when migrating along deep faulting. Therefore , the Dahegou antimony deposit can be determined a structure-fluid-controlled metamorphic deposit.

Key words: Stibnite; Low-temperature mineralization; Ore-forming fluid; Geochemistry; Northern Qinling