

湖南锡矿山超大型锑矿床围岩蚀变元素 迁移特征及定量计算研究

弭希风^{1,2}, 胡瑞忠^{1,2*}, 付山岭¹, 彭建堂^{1,3}, 骆金诚¹, 陈应华^{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 550081; 2. 中国科学院大学地球科学学院, 北京 100049; 3. 中南大学地球科学与信息物理学院 有色金属成矿预测教育部重点实验室, 长沙 410083

摘要: 湖南锡矿山锑矿床是目前世界上已发现的最大的锑矿床, 其硅化非常发育且与矿化关系密切。根据硅化蚀变程度的强弱, 从围岩到矿石大致划分为4个带: 灰岩→弱硅化灰岩→强硅化灰岩→矿石。为揭示锡矿山锑矿的成矿过程及成矿流体信息, 利用 Isocon 标准化方法, 以 Al₂O₃ 为惰性组分, 对各蚀变带围岩及矿石的主、微量元素进行质量平衡计算。结果表明, 热液蚀变过程中, Si、Sb、Li 和 Bi 等大量迁入, 而 Ca、Mg、Na 和大离子亲石元素 Sr、Ba、Rb 等大量迁出; 成矿热液呈酸性并富硅, 其中 Hg、As、Au、Tl 等元素含量极低, 这可能是导致锡矿山锑矿床矿种单一的原因之一。稀土元素除 Eu 外, 其他元素未发生明显的活化迁移, 水岩反应并未影响原岩的稀土元素配分模式; 蚀变岩及矿石中的 Eu 负异常可能表明成矿过程是在相对还原的环境下进行的。

关键词: 热液蚀变; 元素迁移; 标准化 Isocon 法; 锡矿山锑矿床

中图分类号: P618.44 文章编号: 1007-2802(2019)01-0103-11 doi: 10.19658/j.issn.1007-2802.2019.38.020

Elemental Migration and Mass Balance Calculation of Wall Rock Alteration in the Xikuangshan Sb Deposit, Hunan Province

MI Xi-feng^{1,2}, HU Rui-zhong^{1,2*}, FU Shan-ling¹, PENG Jian-tang^{1,3},
LUO Jin-cheng¹, CHEN Ying-hua^{1,2}

1. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China; 2. College of Earth Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. Key Laboratory of Non-ferrous Metals Metallogenetic Prediction of the Ministry of Education, School of Geosciences and Info-physics, Central South University, Changsha 410083, China

Abstract: The Xikuangshan Sb deposit is the largest Sb deposit in the world. The silicification alteration is well developed in the deposit, which is closely associated with Sb mineralization. According to the alteration degree of wall rocks, four alteration zones are identified, including fresh limestone, weakly silicified limestone, strongly silicified limestone and high-grade ores. In this study, we carried out detailed elemental migration characteristics of wall rocks and ores from different alteration zones in order to decipher the nature of ore-forming fluids and mineralization process. The Isocon method is used to calculate the mass balance and Al₂O₃ compositions are regarded as immobile component. New results show that the majority elements including Si, Sb, Li and Bi are brought into wall rocks by hydrothermal fluids, whereas elements such as Ca, Mg, Na, Sr, Ba, Rb are significantly extracted out. The ore-forming fluids are acidic and silicic-enriched. Extremely low contents of Hg, Au, Tl and As may be responsible for the simple mineral assemblage in the Xikuangshan Sb deposit. REEs, except Eu, are not activated and migrated in such process and the REE patterns remain unchanged. Both altered rocks and ores have negative Eu anomalies, indicating that the mineralization took place in relatively reduced environment.

Key words: hydrothermal alteration; elements migration; normalization isocon method; Xikuangshan Sb deposit

收稿编号: 2018-068 2018-04-16 收到 2018-05-31 改回

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(41230316); 国家重点基础研究发展计划项目(2014CB440900)

第一作者简介: 弭希风(1991-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 矿床地球化学。E-mail: mixifeng@mail.gyig.ac.cn.

* 通信作者简介: 胡瑞忠(1958-), 男, 研究员, 研究方向: 矿床地球化学。E-mail: huruizhong@vip.gyig.ac.cn.

锡矿山锑矿床是目前世界上已发现的最大锑矿床,已探明的锑金属储量约达 250 万 t (Hu *et al.*, 2017)。前人针对锡矿山锑矿床的矿床地质特征、矿床成因及成矿物质来源等方面做过较多的研究(金景福等 2001; 彭建堂和胡瑞忠 2001; Fan *et al.*, 2004),但有关围岩蚀变对成矿流体演化及成矿过程指示意义的研究,仍较薄弱。解庆林等(1997)以锡矿山锑矿床为例,提出了确定沉积岩在蚀变作用过程中不活动组分的方法,定量计算了锡矿山矿床原岩和蚀变岩中的物质迁移量,得到的结果是围岩蚀变过程主要带出 CaO、MgO、Fe₂O₃、MnO、Cu、Zn 等,带入 SiO₂、NaO₂、S、Sb、Ba、As、Hg、Pb 等,并认为成矿热液中元素浓度较低是导致矿种极为简单的原因之一。围岩蚀变通常是连续发生的,单用原岩和蚀变岩石研究蚀变前后的物质迁移是不全面的(Gao *et al.*, 2007; Mori *et al.*, 2007; John *et al.*, 2008; Beinlich *et al.*, 2010; Guo *et al.*, 2012)。前人对锡矿山蚀变围岩的研究仅限于对原岩和蚀变灰岩之间的元素迁移(解庆林等,1997),没有涉及到从原岩→蚀变岩→矿石完整的蚀变过程,也无法对围岩蚀变与矿化的关系进行详细探讨。因此,我们根据锡矿山锑矿床围岩蚀变强弱的不同,按照距离矿体的远近将矿区内围岩分为灰岩、弱硅化灰岩、强硅化灰岩、矿石 4 个带。Guo 等(2009)在前人研究(Gresens, 1967; Grant, 1986)的基础上建立的标准化 Isocon 图解法在研究持续性蚀变过程中物质的迁移有广泛的应用,如 Guo 等(2012)在研究超高压流体对大别山港河榴辉岩的交代作用时,利用标准化 Isocon 法分别计算了从远离脉体到靠近脉体不同蚀变程度榴辉岩的微量元素迁移规律,取得很好的成果。

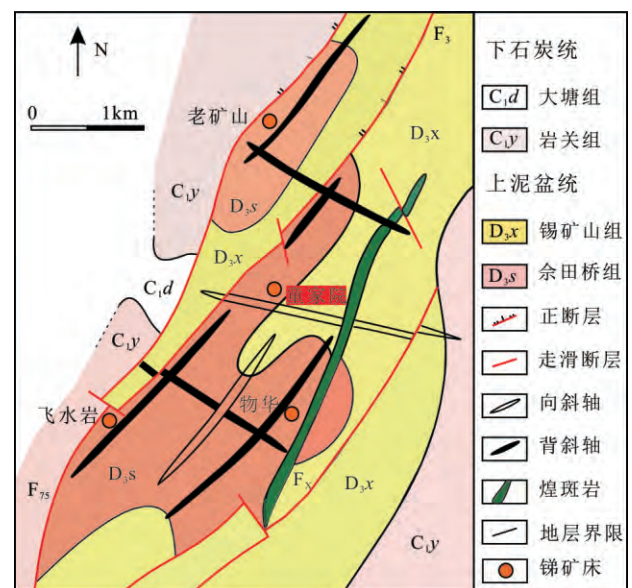
我们利用标准化 Isocon 图解法,探究各蚀变带元素的迁移特征,计算活动元素的迁移量,并结合野外地质特征,揭示硅化与矿化的关系,以期限定成矿过程中热液流体的属性。

1 区域及矿床地质特征

锡矿山矿床位于湖南中部,其大地构造位置在扬子板块向华夏板块的过渡部位,其中心的两个晚古生代盆地(涟源盆地和邵阳盆地)及周缘的 4 个隆起带(雪峰山弧形隆起带、沅山隆起带、白马-龙山隆起带和四明山-关帝庙隆起带)构成其基本格架。区域出露地层主要为元古界浅变质碎屑岩及上古生界碳酸盐岩,区域构造以北北东向和北北西向断裂为主,其中北北东向断裂为桃江-城步和宁乡-

新宁两条超壳大断裂(湖南省区域地质志,1988),锡矿山矿床就位于涟源-锡矿山断裂(北北西向)与桃江-城步断裂(北北东向)的交叉部位(陶琰等,2001)。

锡矿山矿床由 4 个矿段组成:南部的飞水岩矿段和物华矿段,北部的董家院矿段和老矿山矿段,并分别受锡矿山背斜的 4 个次级背斜控制(图 1)(彭建堂和胡瑞忠,2001)。矿区构造发育,主要由矿区西北部超大断层 F₇₅及其衍生的一系列断层组成,F₇₅大断层为桃江-城步断裂的一部分,矿体位于其下盘,此断层是成矿热液上升的通道(陶琰等,2002)。矿区及其外围岩浆活动微弱,未发现大型岩体,仅在矿区东部发育有一条北北西向的宽约 2 m、延长近 10 km 的云斜煌斑岩脉(图 1)(易建斌等,2001),但是目前对于煌斑岩脉与锑成矿的关系还存在很大争议(谢桂青等,2001;胡阿香和彭建堂,2015,2016)。矿区出露地层主要为上泥盆统、下石炭统的浅海-滨海碳酸盐岩建造,其间夹薄层砂岩、页岩(印建平和戴塔根,1999)。赋矿地层主要为上泥盆统余田桥组(D_{3s}),其次为中泥盆统棋梓桥组(D_{2q}),容矿岩石主要为灰岩,夹少量粉砂岩、泥质岩(金景福等,2001)。矿体产状严格受地层控制(Hu *et al.*, 1996; Fan *et al.*, 2004),主要呈层状、似层状、透镜状产出。矿区围岩蚀变主要为硅化,次为碳酸盐化和少量萤石化、重晶石化。矿体均产于硅化灰岩内(图 2),辉锑矿沿硅化灰岩的裂隙发育(彭建堂等,2004),因此,硅化可作为找矿



据彭建堂和胡瑞忠(2001)

图 1 锡矿山锑矿床区域地质略图

Fig.1 Simplified geological map of the Xikuangshan Sb deposit

的标志。矿石的矿物组合极为简单,金属矿物主要有辉锑矿,另可见少量浸染状黄铁矿和极少量闪锌矿;脉石矿物主要有石英、方解石,局部可见少量重晶石、萤石、高岭石等。矿石构造一般为块状、角砾状,也有晶洞状或细脉浸染状;矿石结构较复杂,辉锑矿一般呈自形或半自形结构,偶有它行、交代、镶嵌等结构(金景福等,2001)。

2 围岩蚀变特征及与矿化关系

锡矿山矿床的围岩蚀变类型简单,主要为硅化和碳酸盐化。硅化与矿化关系最为密切,几乎所有的矿化都发育于强硅化灰岩内(图2),且硅化蚀变强度大、范围广,几乎覆盖了矿区范围内的所有地层。除赋矿地层上泥盆统余田桥组灰岩及中泥盆统棋梓桥组灰岩发生强烈的硅化交代之外,矿区出露的其他地层如上石炭统灰岩、上泥盆统锡矿山组(D_{3x})灰岩均有不同程度的硅化蚀变。矿床的硅化作用主要有两种形式:①以硅质交代碳酸盐岩形成大量硅化灰岩(玉髓)及少量石英脉、石英晶洞(图3a);②与辉锑矿共生的大量脉状石英(图3b)。野外观察及显微镜下观察,可见矿化均发生在硅化灰岩的裂隙部位(图3c、3d),辉锑矿常以胶结硅化灰岩角砾的形式出现(图3c)。因此,硅化交代蚀变作用发生在成矿作用早期,而与辉锑矿共生的脉状石英则与辉锑矿同时沉淀(图4)。碳酸盐化主要表现为大量方解石脉的出现,通常发育在离矿体较远的岩层中,沿泥、页岩层顺层分布(图3e)或呈网脉状分布在硅化围岩(图3f)中,这类方解石脉与矿化关系不大。与针状辉锑矿共生的主要为少量乳白色团块状方解石(图3g),形成辉锑矿-方解石型矿石,但此类矿石品位低,分布少,不是主要的矿石类型。

根据穿插关系,辉锑矿-方解石型矿石应是成矿期晚阶段的产物(图3h)。

根据矿床硅化作用强度,从围岩到矿体可分为4个带:灰岩→弱硅化灰岩→强硅化灰岩→矿石,距离矿体越近,硅化蚀变越强。各带特征如下:

(1) 灰岩带(图5a):几乎为未蚀变的余田桥组灰岩,镜下可见灰岩含大量生物碎屑(图5a)及方解石晶粒,为典型的生物碎屑灰岩,没有受到明显的热液事件改造,可代表未发生热液蚀变之前的原生灰岩,其SiO₂含量少于10%。

(2) 弱硅化灰岩带(图5b、5c):可见大范围的碳酸盐化作用和弱硅化作用,未见矿化。镜下可见大量方解石细脉发育,少量细粒状石英颗粒呈细脉状穿插于蚀变灰岩中(图5b)。其弱硅化蚀变灰岩的SiO₂含量中等,约为20%。

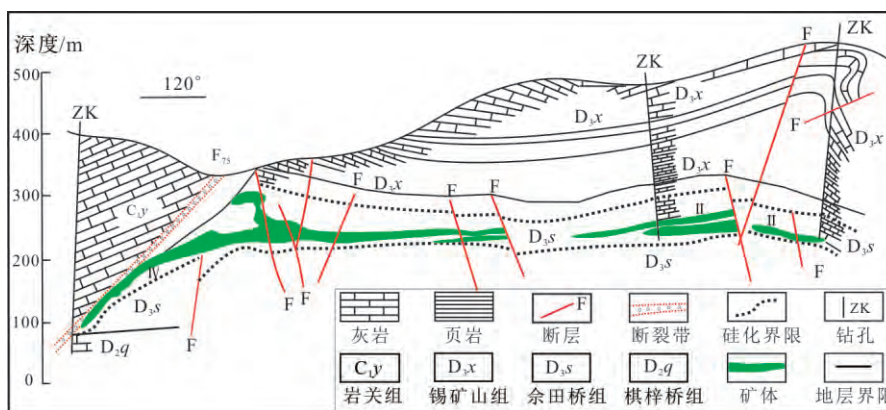
(3) 强硅化灰岩带(图5d、5e):硅化蚀变作用明显增强,可见大量石英脉沿层理发育(图5d),局部见有矿化。镜下可见硅化灰岩为硅化作用交代产生的由大量隐晶质石英组成的玉髓(图4e),同沉积碳酸盐岩的特征已被热液作用完全交代。其SiO₂含量很高,可达90%。

(4) 矿石带(图5f~5h):随着矿化作用的进行,硅化蚀变作用持续增强,硅化和碳酸盐化均很发育。板状、柱状、针状辉锑矿与脉状石英共生,石英呈花瓣状结构(图5h),二者常沿强硅化灰岩的裂隙分布,形成辉锑矿-石英型矿石;碳酸盐化通常以大量方解石细脉的形式出现(图5f)。SiO₂含量约为80%。

3 样品采集及分析方法

3.1 样品采集

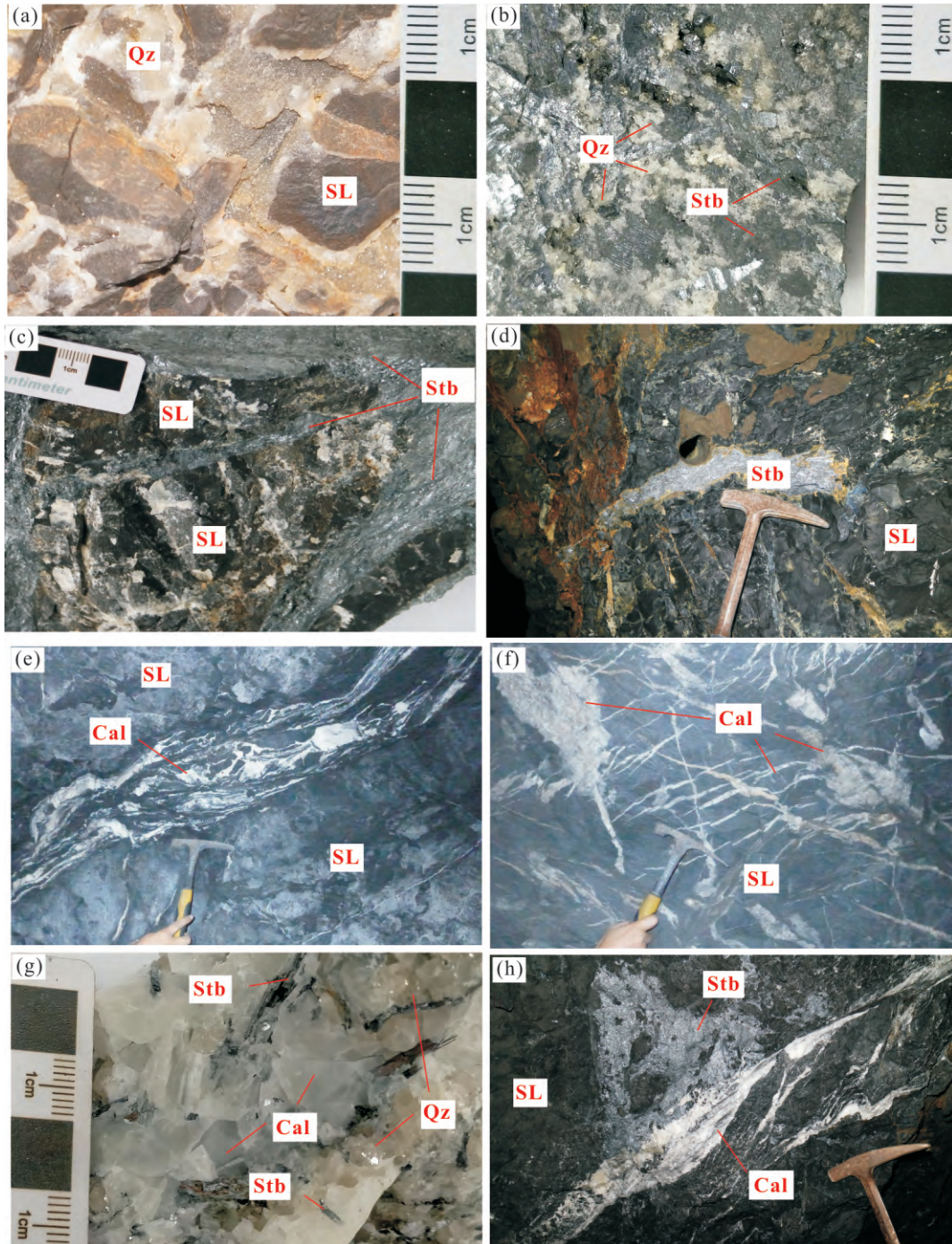
本次研究样品采自锡矿山南部飞水岩矿段坑



据陶琰等(2002)

图2 锡矿山锑矿床地质剖面图

Fig.2 Cross-section of the Xikuangshan Sb deposit



(a) 硅化灰岩及石英脉; (b) 辉锑矿-石英型矿石; (c) 辉锑矿胶结硅化灰岩角砾; (d) 辉锑矿沿硅化灰岩裂隙发育; (e) 方解石脉沿泥岩层顺层发育; (f) 网脉状方解石脉; (g) 辉锑矿-方解石-石英型矿石; (h) 晚期方解石脉切穿矿化。

Qz-石英; Stb-辉锑矿; Cal-方解石; SL-硅化灰岩

图3 锡矿山锑矿床手标本及井下照片

Fig.3 Photos of ores in the underground adit of the Xikuangshan Sb deposit

道及地表露头。为了更好地对比蚀变前后元素组分的变化, 尽量保证蚀变岩在发生蚀变之前与所采原岩为同一套地层。原岩样品采自赋矿地层余田桥组(D_3s)的地表露头, 蚀变岩及矿石样品采自井下坑道21~25中段余田桥组(D_3s)的赋矿剖面(标高-70~-250 m)。按照与矿体的距离, 由远至近分

别对弱蚀变灰岩、强蚀变灰岩和矿石进行系统采样。本次共采集样品67件, 其中原岩样品25件, 弱蚀变灰岩16件, 强蚀变灰岩13件, 矿石样13件。

3.2 分析方法

3.2.1 岩石地球化学分析方法 在分清蚀变强度的基础上, 进行全岩地球化学分析。主量和微量元

| 热液期/阶段 | | 热液期 | | |
|--------|-------|-----|-----|-----|
| | | 早阶段 | 中阶段 | 晚阶段 |
| 石英 | 玉髓 | | | |
| | 石英晶洞 | | | |
| | 脉状石英 | | | |
| 辉锑矿 | | | | |
| 方解石 | 块状方解石 | | | |
| | 方解石晶洞 | | | |
| 黄铁矿 | | | | |
| 萤石 | | | | |
| 重晶石 | | | | |

图4 锡矿山锑矿床矿物生成顺序

Fig.4 Paragenesis sequence of the Xikuangshan Sb deposit

素含量分别利用 X 射线荧光光谱 (XRF) (误差 < 5%) 和等离子体质谱 (ICP-MS) (误差 < 10%) 进行分析, 金含量采用火试金法分析 (误差 < 10%)。详细的分析过程参见王世伟等 (2011) 和 Tan 等 (2015)。分析测试由澳实分析检测 (广州) 有限公司完成, 分析结果及检测限见表 1。

3.2.2 质量平衡计算方法 为计算元素带出、带入量, Grant (1986, 2005) 提出了等浓度线法方法:

$$C_i^A = M^0 / M^A (C_i^0 + \Delta C_i) \quad (1)$$

式中, M^0 为岩石蚀变前的质量, M^A 为蚀变后的质量, C_i^0 为原岩中元素 i 的浓度, C_i^A 为蚀变岩中元素 i 的浓度, ΔC_i 为元素 i 在蚀变过程中的迁移量。如果某个元素 u 为惰性元素, 在蚀变的过程中没有发生迁移, 那么 $\Delta C_u = 0$, 式 (1) 则变为

$$C_u^A = (M^0 / M^A) C_u^0 \quad (2)$$

同时求得斜率:

$$k = C_u^A / C_u^0 \quad (3)$$

将原岩与蚀变岩的各元素组分的浓度进行投点作图, 得到 $C_i^0 - C_i^A$ 图解, 式 (2) 在元素散点图中为一穿过原点的直线, 被称为等浓度线 (isocon line)。选择两组或两组以上的惰性元素对, 确定等浓度线的位置作为元素迁移的基线, 并以其为基准, 将其他元素进行投图。位于等浓度线上方表明在蚀变过程中为迁入, 落在位于等浓度线下方的元素为迁出; 位于等浓度线上的元素说明几乎没有发生迁移, 且距离等浓度线越远就说明元素迁移量越大 (Grant, 1986)。

活动性元素的迁移量 ΔC_i 根据式 (1) 和式 (2) 求得:

$$\Delta C_i = C_i^A / k - C_i^0 \quad (4)$$

尽管 Grant (1986) 建立的 Isocon 图解法对于原岩和蚀变岩之间的物质迁移计算很适用, 但是自然界绝大多数地质体系是开放的, 并不是形成两种截然不同

的样品 (原岩和蚀变岩), 而是导致原岩在不同区域上组分发生不同程度的迁移 (郭顺等, 2013)。即在一定交代强度范围内, 形成一套多个成分持续变化的样品 (Gao et al., 2007; Mori et al., 2007; John et al., 2008; Beinlich et al., 2010; Guo et al., 2012)。因此, Guo 等 (2009) 建立了一种新的能够适用多个样品分析的方法—标准化 Isocon 图解法, 我们的研究即采用这一方法。标准化 Isocon 图解法通过将数据标准化, 把不同蚀变过程中迁移的元素显示到同一图上, 从而直观表示出不同元素组分在每一蚀变阶段的迁移特征, 这对于连续性热液蚀变作用过程中的元素迁移研究至关重要 (Guo et al., 2009)。

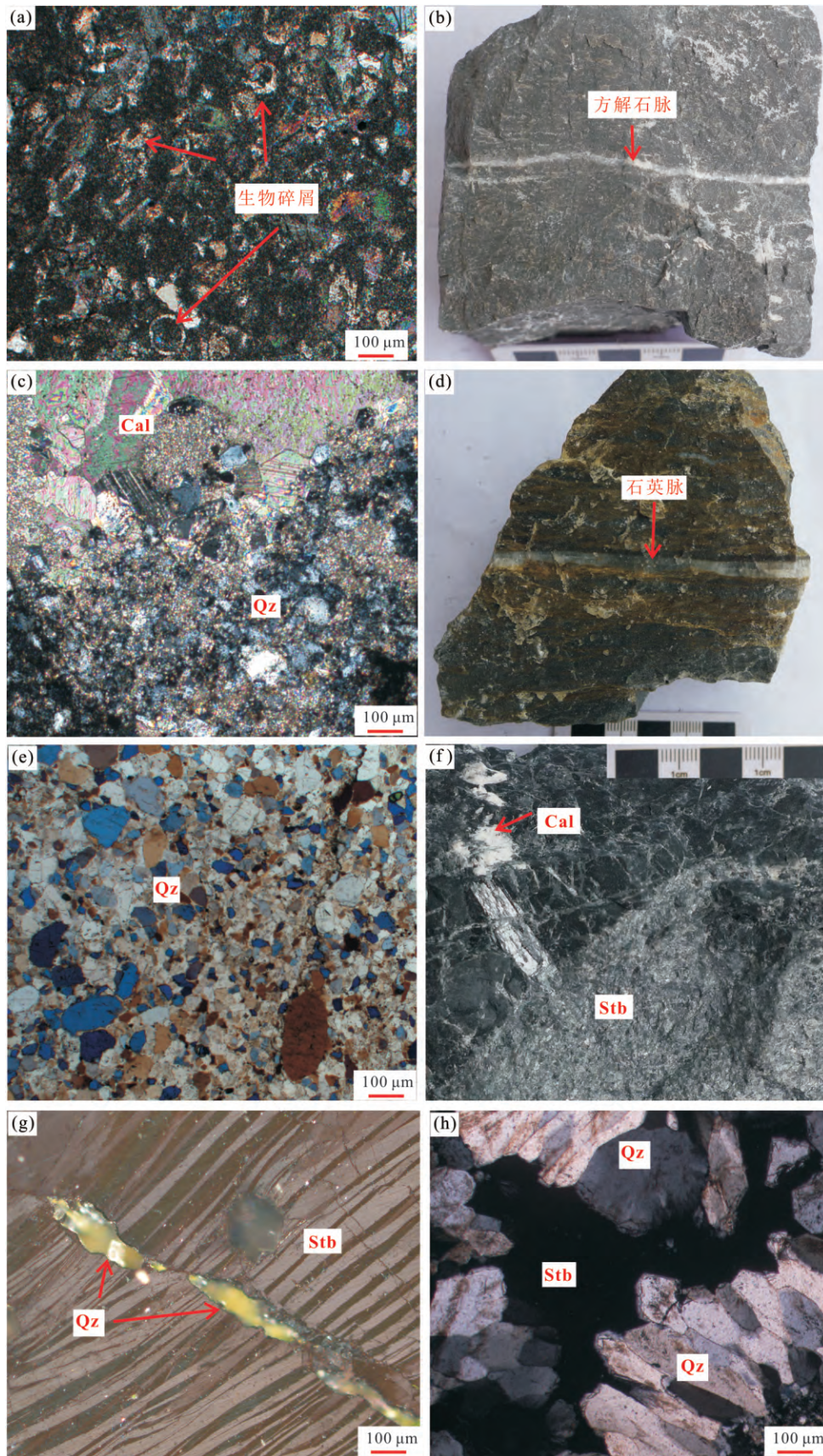
4 计算结果

对 25 件原岩样品、16 件弱硅化灰岩样品、13 件强硅化灰岩样品以及 13 件矿石样品分别取其平均值, 以 Al_2O_3 为不活动元素, 将各带元素组分含量进行标准化, 各蚀变带主量和微量元素的平均值结果及标准化数据见表 1。将标准化数据带入式 (2) 和式 (4) 进行计算, 结果如下。

主量元素: SiO_2 大量迁入, CaO 、 MgO 及 Na_2O 大量迁出, Fe_2O_3 和 K_2O 小幅度迁出, TiO_2 比较稳定, 没有发生明显迁移 (图 6)。其中, Ca 和 Si 的迁移量是最大的, 净迁移量分别为为 -53.62% 和 4.29% (图 7)。

微量元素: 成矿元素 Sb 和 Li 等大量迁入 (图 6), 净迁移量分别为 566.48 $\mu g/g$ 和 5.54 $\mu g/g$; Tl 、 Hg 、 As 等元素少量迁入, 净迁移量分别为 0.23 $\mu g/g$ 、0.32 $\mu g/g$ 和 23.43 $\mu g/g$; Sr 、 Ba 等大离子亲石元素大量迁出, 迁移量分别为 -376.00 $\mu g/g$ 和 -8.56 $\mu g/g$; Ni 、 Co 、 Cu 、 Pb 、 Zn 、 Mn 、 W 等有少量迁出 (图 8)。

稀土元素: ①新鲜灰岩的 ΣREE 变化较大, 约为 $3.33 \times 10^{-6} \sim 27.25 \times 10^{-6}$, 均值为 7.56×10^{-6} , $LREE/HREE$ 集中在 6.21 ~ 8.13, 均值为 7.36; δEu 在 1 左右, $(La/Yb)_N$ 均值为 8.79。②弱蚀变灰岩中 ΣREE 含量明显增大, 为 $3.60 \times 10^{-6} \sim 79.53 \times 10^{-6}$, 均值为 47.96×10^{-6} , $LREE/HREE$ 约为 7.09, δEu 明显降低, 约为 0.61, $(La/Yb)_N$ 均值为 7.10。③强蚀变灰岩中 ΣREE 为 $11.63 \times 10^{-6} \sim 117.86 \times 10^{-6}$, 均值为 48.20×10^{-6} , $LREE/HREE$ 增大, 均值为 11.28, δEu 降低, 约为 0.59, $(La/Yb)_N$ 明显增大, 均值为 11.14。④矿石中 ΣREE 约为 49.64×10^{-6} , 轻重稀土比值较大, 均值为 11.80, δEu 约为 0.67, $(La/Yb)_N$ 明显增大, 约为 12.11。



(a) 灰岩; (b) (c) 弱硅化灰岩; (d) (e) 强硅化灰岩; (f) (g) (h) 矿石。Qz-石英; Stb-辉锑矿; Cal-方解石

图5 锡矿山锑矿床各蚀变带蚀变特征

Fig.5 Characteristics of different alteration zone of rocks and ores from the Xikuangshan Sb deposit

表 1 锡矿山矿床各蚀变带岩石主量和微量元素平均值及标准化数据

Table 1 Average contents of major and trace elements and normalized results of altered rocks from various alteration zones in the Xikuangshan deposit

| 组分 | 最低检出限/% | 原始数据 | | | | 标准化后数据 | | | |
|--------------------------------|---------|--------|-------|--------|-------|--------|-------|-------|-------|
| | | 灰岩 | 弱硅化灰岩 | 强硅化灰岩 | 矿石 | 灰岩 | 弱硅化灰岩 | 强硅化灰岩 | 矿石 |
| Al ₂ O ₃ | 0.01 | 0.24 | 3.34 | 3.72 | 3.17 | 0.24 | 3.34 | 3.34 | 3.34 |
| CaO | 0.01 | 53.67 | 34.98 | 0.43 | 0.61 | 53.67 | 34.98 | 0.38 | 0.65 |
| Fe ₂ O ₃ | 0.01 | 0.26 | 1.25 | 0.96 | 1.08 | 0.26 | 1.25 | 0.86 | 1.14 |
| K ₂ O | 0.01 | 0.07 | 0.81 | 0.54 | 0.51 | 0.07 | 0.81 | 0.48 | 0.54 |
| MgO | 0.01 | 0.68 | 3.57 | 0.09 | 0.20 | 0.68 | 3.57 | 0.08 | 0.21 |
| Na ₂ O | 0.01 | 0.39 | 0.03 | 0.04 | 0.03 | 0.39 | 0.03 | 0.03 | 0.03 |
| SiO ₂ | 0.01 | 2.04 | 22.85 | 92.21 | 83.57 | 2.04 | 22.85 | 82.79 | 88.05 |
| S | 0.01 | 0.18 | 1.05 | 0.65 | 6.93 | 0.18 | 1.05 | 0.58 | 7.30 |
| TiO ₂ | 0.01 | 0.02 | 0.16 | 0.18 | 0.15 | 0.02 | 0.16 | 0.16 | 0.15 |
| LOI | 0.01 | 42.67 | 31.66 | 1.37 | 2.28 | 42.67 | 31.66 | 1.23 | 2.40 |
| 总计 | | 100.22 | 99.69 | 100.17 | 98.52 | | | | |

| 组分 | 最低检出限/% | 原始数据 | | | | 标准化后数据 | | | |
|----------------------|---------|--------|--------|--------|---------|--------|--------|--------|---------|
| | | 灰岩 | 弱硅化灰岩 | 强硅化灰岩 | 矿石 | 灰岩 | 弱硅化灰岩 | 强硅化灰岩 | 矿石 |
| Hg | 0.01 | 0.26 | 0.82 | 2.54 | 7.63 | 0.26 | 0.82 | 2.28 | 8.04 |
| As | 0.20 | 3.90 | 20.66 | 87.46 | 361.0 | 3.90 | 20.66 | 78.53 | 380.36 |
| Ba | 0.50 | 16.77 | 77.93 | 110.56 | 108.4 | 16.77 | 77.93 | 99.27 | 114.23 |
| Bi | 0.01 | 0.01 | 0.09 | 0.11 | 1.36 | 0.01 | 0.09 | 0.10 | 1.43 |
| Co | 0.10 | 1.09 | 3.67 | 3.21 | 3.08 | 1.09 | 3.67 | 2.88 | 3.24 |
| Cr | 1.00 | 3.00 | 17.94 | 22.15 | 22.31 | 3.00 | 17.94 | 19.89 | 23.50 |
| Cu | 0.20 | 1.91 | 5.24 | 8.35 | 7.19 | 1.91 | 5.24 | 7.50 | 7.58 |
| Ga | 0.10 | 1.06 | 5.49 | 5.55 | 4.45 | 1.06 | 5.49 | 4.99 | 4.68 |
| Ge | 0.05 | 0.30 | 0.29 | 0.34 | 0.35 | 0.30 | 0.29 | 0.30 | 0.37 |
| In | 0.01 | 0.01 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.01 | 0.02 | 0.02 | 0.02 |
| Li | 0.20 | 1.97 | 24.07 | 105.58 | 99.27 | 1.97 | 24.07 | 94.8 | 104.59 |
| Mn | 5.00 | 68.00 | 222.56 | 185.00 | 163.90 | 68.00 | 222.56 | 166.10 | 172.71 |
| Mo | 0.05 | 0.36 | 0.49 | 0.73 | 1.81 | 0.36 | 0.49 | 0.65 | 1.90 |
| Ni | 0.20 | 1.49 | 9.51 | 7.68 | 9.12 | 1.49 | 9.51 | 6.90 | 9.60 |
| P | 10.00 | 11.67 | 101.43 | 133.08 | 98.46 | 11.67 | 101.43 | 119.48 | 103.74 |
| Pb | 0.50 | 2.04 | 4.92 | 10.63 | 10.88 | 2.04 | 4.92 | 9.54 | 11.46 |
| Rb | 0.20 | 2.94 | 37.84 | 27.05 | 23.48 | 2.94 | 37.84 | 24.29 | 24.74 |
| Sb | 0.05 | 10.50 | 248.29 | 259.39 | 7620.00 | 10.50 | 248.29 | 232.9 | 8029.45 |
| Sr | 0.20 | 378.56 | 246.99 | 25.66 | 33.82 | 378.50 | 246.99 | 23.04 | 35.64 |
| Th | 0.05 | 0.35 | 3.33 | 4.05 | 3.15 | 0.35 | 3.33 | 3.64 | 3.32 |
| Tl | 0.02 | 0.05 | 0.29 | 0.43 | 3.73 | 0.05 | 0.29 | 0.38 | 3.93 |
| V | 1.00 | 3.40 | 21.44 | 24.42 | 21.31 | 3.40 | 21.44 | 21.92 | 22.45 |
| W | 0.10 | 0.20 | 0.91 | 1.55 | 1.77 | 0.20 | 0.91 | 1.39 | 1.86 |
| Y | 0.50 | 1.73 | 9.09 | 6.15 | 8.91 | 1.73 | 9.09 | 5.53 | 9.39 |
| Zn | 2.00 | 5.42 | 12.63 | 12.54 | 15.23 | 5.42 | 12.63 | 11.26 | 16.05 |
| Zr | 2.00 | 6.68 | 60.31 | 84.00 | 48.92 | 6.68 | 60.31 | 75.42 | 51.55 |
| La | 0.50 | 1.57 | 9.36 | 10.63 | 12.98 | 1.57 | 9.36 | 9.54 | 13.68 |
| Ce | 0.05 | 3.07 | 19.42 | 21.48 | 20.34 | 3.07 | 19.42 | 19.29 | 21.43 |
| Pr | 0.03 | 0.35 | 2.18 | 2.28 | 2.18 | 0.35 | 2.18 | 2.05 | 2.30 |
| Nd | 0.10 | 1.32 | 8.26 | 8.24 | 7.74 | 1.32 | 8.26 | 7.40 | 8.15 |
| Sm | 0.03 | 0.27 | 1.77 | 1.39 | 1.42 | 0.27 | 1.77 | 1.25 | 1.50 |
| Eu | 0.03 | 0.09 | 0.35 | 0.25 | 0.30 | 0.09 | 0.35 | 0.22 | 0.32 |
| Gd | 0.05 | 0.27 | 1.69 | 1.09 | 1.25 | 0.27 | 1.69 | 0.98 | 1.31 |
| Tb | 0.01 | 0.04 | 0.27 | 0.16 | 0.20 | 0.04 | 0.27 | 0.15 | 0.21 |
| Dy | 0.05 | 0.25 | 1.59 | 0.99 | 1.25 | 0.25 | 1.59 | 0.89 | 1.31 |
| Ho | 0.01 | 0.05 | 0.33 | 0.21 | 0.27 | 0.05 | 0.33 | 0.19 | 0.29 |
| Er | 0.03 | 0.13 | 0.92 | 0.62 | 0.77 | 0.13 | 0.92 | 0.56 | 0.81 |
| Tm | 0.01 | 0.02 | 0.14 | 0.10 | 0.12 | 0.02 | 0.14 | 0.09 | 0.12 |
| Yb | 0.03 | 0.12 | 0.89 | 0.64 | 0.72 | 0.12 | 0.89 | 0.58 | 0.76 |
| Lu | 0.01 | 0.02 | 0.14 | 0.10 | 0.11 | 0.02 | 0.14 | 0.09 | 0.11 |
| ΣREE | | 7.56 | 47.29 | 48.2 | 49.64 | | | | |
| LREE | | 6.66 | 41.33 | 44.28 | 44.96 | | | | |
| HREE | | 0.9 | 5.96 | 3.93 | 4.68 | | | | |
| LREE/HREE | | 7.36 | 6.93 | 11.28 | 9.60 | | | | |
| (La/Yb) _N | | 8.79 | 7.10 | 11.14 | 12.11 | | | | |
| Eu/Eu* | | 1.00 | 0.61 | 0.59 | 0.67 | | | | |

注: 主量元素为% ,微量元素、稀土元素为 μg/g。

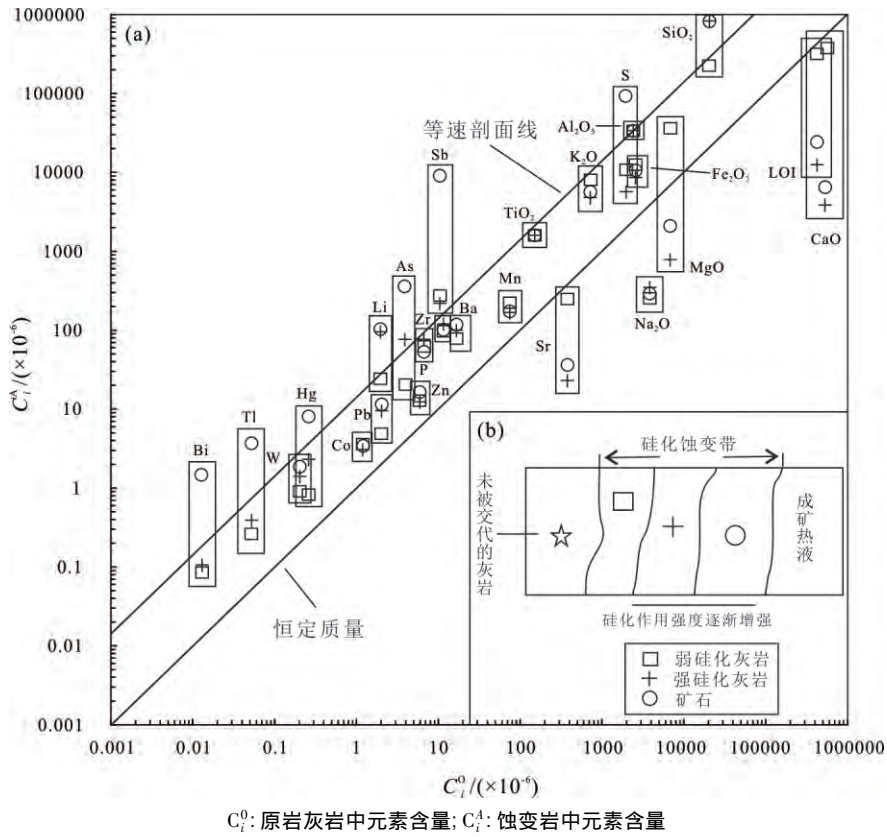


图 6 锡矿山锑矿床蚀变岩及矿石围岩蚀变过程中的元素迁移质量平衡计算

Fig.6 Mass balance calculation of altered wall rocks during the progressive alteration in the Xikuangshan Sb deposit

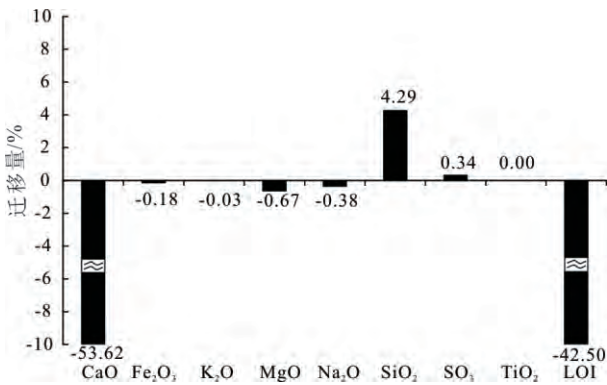


图 7 锡矿山锑矿床主量元素迁移量 (ΔC_i) 直方图

Fig.7 Column diagram of migration quantity of major elements in altered rocks in the Xikuangshan Sb deposit

5 讨论

5.1 热液蚀变过程主量元素迁移特征

热液蚀变作用过程中,主量元素的变化可以反映岩石矿物组合的变化,而微量元素的变化能够揭示热液蚀变作用的微观过程(Whitbread and Moore, 2004)。

质量平衡计算结果表明,锡矿山锑矿床的热液蚀变过程主量元素主要表现为 Si 的大量迁入与 Ca 的大量迁出(图 6)。灰岩中较低含量的 Sb (< 10

$\mu\text{g/g}$) 与 S ($\approx 0.18\%$) 说明成矿物质可能主要是由成矿热液从深部带来,而不是主要来自赋矿围岩。辉锑矿的 LA-ICP-MS 硫同位素分析结果表明,辉锑矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 主要集中在 $5\text{‰} \sim 10\text{‰}$ (作者未发表数据),与前人研究成果吻合(印建平和戴塔根,1999;金景福等,2001;陶琰等,2001;Fan *et al.*, 2004; Yang *et al.*, 2006),说明锡矿山矿床的 S 可能主要来自基底地层(印建平和戴塔根,1999;金景福等,2001;Yang *et al.*, 2006)。

综上所述可知,主要来自深部的成矿热液萃取了基底地层中的成矿物质(金景福等,2001;陶琰等,2001;彭建堂等,2002),并沿区域断裂通道在垂向上运移,在泥盆系碳酸盐岩处发生水平扩散,同时使碳酸盐地层发生热液蚀变。随着热液活动的减弱,围岩蚀变作用逐渐减弱。在成矿热液与碳酸盐岩地层发生反应时, CaCO_3 发生溶解,释放出 Ca^{2+} , 产生大量空隙,热液中的 Si 进入这些空隙,形成大量由隐晶质石英组成的硅化灰岩(玉髓),即去碳酸盐化与硅化作用是同时发生的, SiO_2 与 CaO 在蚀变岩中呈明显的负相关关系(图 9)。硅化作用形成了大量硅化灰岩,这些硅化灰岩性脆,极易受到构造作用的影响而产生大量裂隙,从而为 Sb 的沉淀

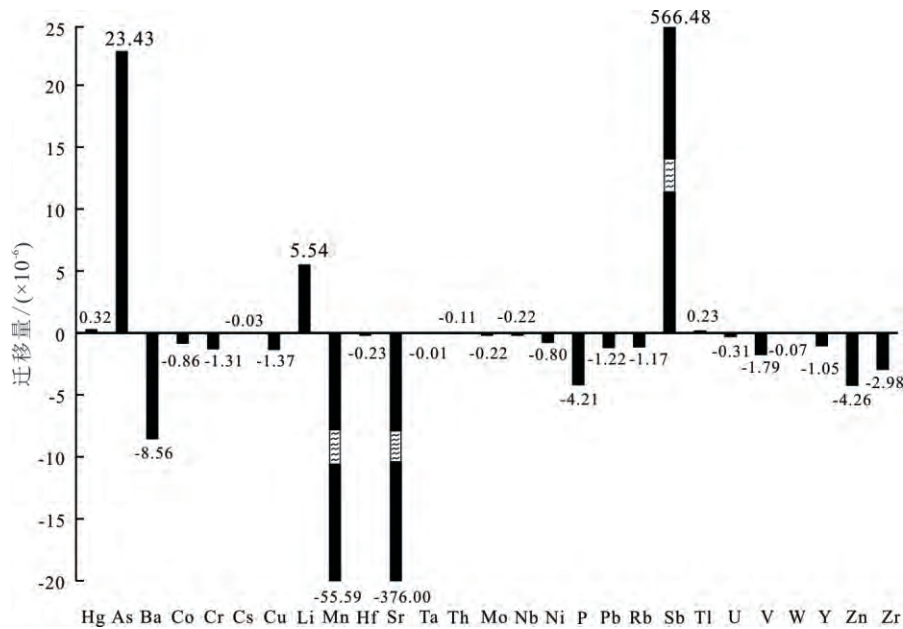


图8 锡矿山锑矿床微量元素迁移量(ΔC_i)直方图

Fig.8 Column diagram of migration quantity of trace elements in altered rocks of the Xikuangshan Sb deposit

提供空间。因此,硅化作用是发生大规模锑矿化的重要前提,也是锡矿山锑矿床重要的找矿标志。矿区范围内大范围的硅化作用表明成矿流体为酸性、富硅的流体(刘焕品,1986)。另外,由于MgO、Na₂O、K₂O等组分的活动性,在热液蚀变过程中,易受到热液作用的影响,也表现为大量迁出(图7)。

5.2 热液蚀变过程微量元素的迁移特征

Au、Sb、Hg、Tl、As等低温热液成矿元素具有相似的地球化学性质(胡瑞忠等,2016)。华南地区发育着大量卡林型金矿和锑、汞、砷、铅、锌等低温热液矿床,构成全球独特的华南大规模低温成矿域(涂光炽,2000;赵振华和涂光炽,2003;毛景文等,

2006;胡瑞忠等,2015)。

矿床的微量元素迁移特征表明,低温热液成矿元素如Sb、Hg、Tl、As有相似的迁移规律。在成矿过程中,Sb为持续性迁入,且赋矿围岩具有较低Sb含量(低于10 μg/g),说明Sb可能主要由热液从深部带来,而非来自赋矿围岩;此外,Hg、As和Tl也表现为少量迁入,但因其含量较低,迁移量较小,未形成明显矿化;大离子亲石元素如Sr、Ba等表现为从灰岩中大量迁出,与CaO的迁移规律相似,这是因为Sr²⁺和Ba²⁺与Ca²⁺离子半径相近,可以类质同象形式替代Ca²⁺而进入灰岩中(Shannon,1976)。当灰岩发生溶解伴随Ca²⁺的迁出,Sr²⁺和Ba²⁺也从围岩中迁出而进入热液;Li也表现出大量迁入,并且蚀变越强,迁移量越大,与SiO₂的迁移规律一致,这可能与石英的大量形成有关,Li⁺作为电价补偿与其他三价离子如Al³⁺、Fe³⁺等结合替代石英晶格中的Si⁴⁺(Götze,2009),成矿期石英的LA-ICP-MS微量元素结果(作者未发表数据)也显示出Li与Al的协同变化。除不含Au外,锡矿山矿床上述各种元素的迁移特征都与水银洞卡林型金矿床及美国内华达卡林型金矿床围岩蚀变过程中的元素迁移情况类似(Tan *et al.*, 2015; Yigit and Hofstra, 2003)。

研究表明,各蚀变带岩石中,除Sb外,其他微量元素如Au、Hg、Tl、As、Fe等的含量都很低,如灰岩、硅化灰岩及矿石中Au的含量均低于检测限(0.001 μg/g),可能是来自深部的流体仅富集Sb而不含或

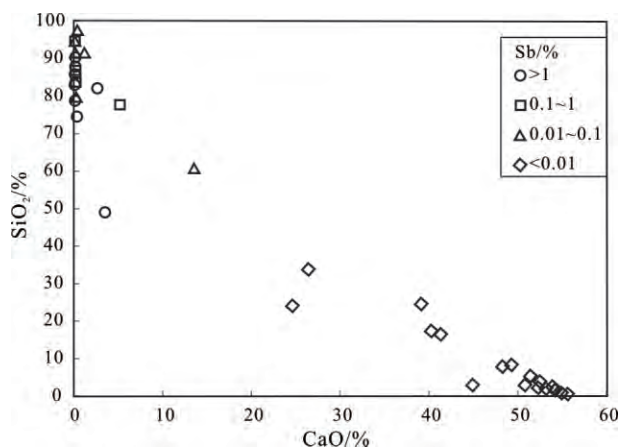


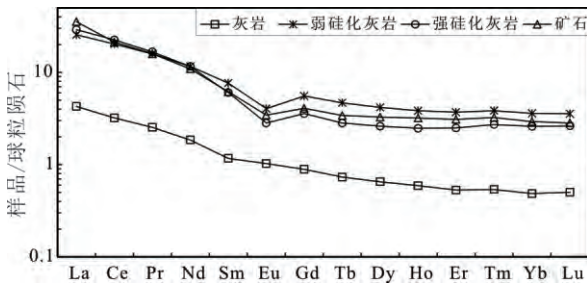
图9 锡矿山矿床中不同蚀变岩石的CaO-SiO₂散点图

Fig.9 Binary diagram of CaO-SiO₂ in fresh and altered rocks in the Xikuangshan Sb deposit

含有极低的 Hg、As 和 Au 等元素,可能由于成分单一的流体(解庆林等,1997)在浅部与碳酸盐岩(灰岩)反应而呈现单锑矿化;或成矿流体中 Hg、As 和 Au 在不同部位(地层)发生分异沉淀(陶琰和金景福,2001)而在浅部仅形成锑矿床。

5.3 热液蚀变过程稀土元素的迁移特征

无论硅化作用强弱,各类蚀变岩石及矿石的稀土元素球粒陨石配分模式都相似,均表现为 LREE 富集、HREE 亏损的右倾型,且曲线平缓(图 10),反映不同蚀变带的热液来源的一致性。



据 Taylor 和 McLennan(1985) 修改

图 10 锡矿山锑矿床蚀变岩石和矿石稀土元素球粒陨石标准化配分曲线

Fig.10 Chondrite-normalized REE pattern of altered rocks and ores from the Xikuangshan Sb deposit

在稀土元素迁移图解(图 11)显示,样品点均位于 Isocon 线下方附近,表明在热液作用过程中,大部分 REE 基本上未发生明显的活化迁移,这与王翠云等(2012)在研究德兴朱砂红岩铜矿热液蚀变作用过程中稀土元素的迁移特征相似。通常认为,稀土元素在岩浆活动和热液蚀变过程中是不活动的(王翠云等,2012),因此锡矿山矿床热液蚀变作用过程中大部分 REE 的非活动性也佐证了本次研究选择 Al_2O_3 为不迁移组分来确定 Isocon 线的可靠性。

但值得注意的是,与其他稀土元素不同,由于热液活动的影响, Eu 发生了较明显的迁移(图 11)。随着热液蚀变的进行,原岩中的 Eu 不断被活化迁出。与原岩相比,硅化灰岩与矿石均具有明显的负 Eu 异常(图 10),而 Ce 和 Eu 的含量变化可指示环境的氧化还原情况(Taylor and McLennan, 1985),本次研究中发现 Eu 的大量迁出反映出锡矿山锑矿床的成矿环境可能是相对还原的。

6 结论

(1) 锡矿山锑矿床的形成过程中, Al_2O_3 为惰性组分。在热液蚀变过程中,迁入的组分主要为

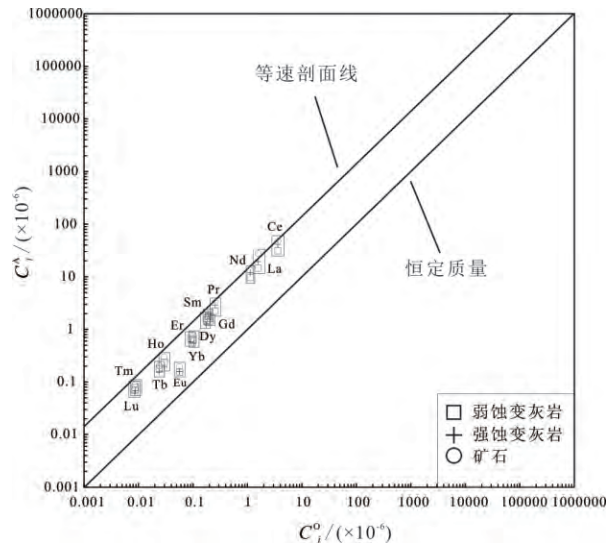


图 11 锡矿山锑矿床蚀变岩石和矿石稀土元素 Isocon 图解
Fig.11 Isocon diagram of REE in altered rocks in the Xikuangshan Sb deposit

SiO_2 、Sb、Li 等,迁出的组分主要为 CaO、MgO、Sr、Ba 等。

(2) 元素的迁移特征表明,成矿热液呈酸性并富硅。原岩、硅化灰岩及矿石的 Hg、As、Au、Tl 等元素含量极低,并且迁移量也极小,反映出矿液中这些元素含量极低,这可能是导致锡矿山锑矿床矿种极为单一的原因之一。

(3) 原岩、硅化灰岩及矿石的 REE 配分模式相似,均为 LREE 富集、HREE 亏损的右倾模式。硅化灰岩与矿石具明显的 Eu 负异常,可能表明成矿过程发生环境是相对还原的。

致谢: 野外考察得到湖南闪星锑业陆湘楚、邹立群等的大力帮助,成文过程得到张兴春研究员的指导,审稿人提出了宝贵的建设性意见,在此一并表示诚挚感谢。

参考文献(References):

- Beinlich A, Klemd R, John T, Gao J. 2010. Trace-element mobilization during Ca-metasomatism along a major fluid conduit: Eclogitization of blueschist as a consequence of fluid-rock interaction. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(6): 1892-1922
- Fan D L, Zhang T, Ye J. 2004. The Xikuangshan Sb deposit hosted by the upper Devonian black shale series, Hunan, China. *Ore Geology Reviews*, 24(1-2): 121-133
- Gao J, John T, Klemd R, Xiong X M. 2007. Mobilization of Ti-Nb-Ta during subduction: Evidence from rutile-bearing dehydration segregations and veins hosted in eclogite, Tianshan, NW China. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(20): 4974-4996
- Götze J. 2009. Chemistry, textures and physical properties of quartz-geo-

- logical interpretation and technical application. *Mineralogical Magazine*, 73(4): 645-671
- Grant J A. 1986. The isocon diagram; A simple solution to Gresens' equation for metasomatic alteration. *Economic Geology*, 81(8): 1976-1982
- Grant J A. 2005. Isocon analysis: A brief review of the method and applications. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 30(17-18): 997-1004
- Gresens R L. 1967. Composition-volume relationships of metasomatism. *Chemical Geology*, 2: 47-65
- Guo S, Ye K, Chen Y, Liu J B, Mao Q, Ma Y G. 2012. Fluid-rock interaction and element mobilization in UHP metabasalt: Constraints from an omphacite-epidote vein and host eclogites in the Dabie orogen. *Lithos*, 136-139: 145-167
- Guo S, Ye K, Chen Y, Liu J B. 2009. A normalization solution to mass transfer illustration of multiple progressively altered samples using the ISOCON diagram. *Economic Geology*, 104(6): 881-886
- Hu R Z, Fu S L, Huang Y, Zhou M F, Fu S H, Zhao C H, Wang Y J, Bi X W, Xiao J F. 2017. The giant south China mesozoic low-temperature metallogenic domain: Reviews and a new geodynamic model. *Journal of Asian Earth Sciences*, 137: 9-34
- Hu X W, Pei R F, Zhou S. 1996. Sm-Nd dating for antimony mineralization in the Xikuangshan deposit, Hunan, China. *Resource Geology*, 46(4): 227-231
- John T, Klemd R, Gao J, Garbe-Schönberg C D. 2008. Trace-element mobilization in slabs due to non-steady-state fluid-rock interaction: Constraints from an eclogite-facies transport vein in blueschist (Tianshan, China). *Lithos*, 103(1-2): 1-24
- Mori Y, Nishiyama T, Yanagi T. 2007. Chemical mass balance in a reaction zone between serpentinite and metapelites in the Nishisonogi metamorphic rocks, Kyushu, Japan: Implications for devolatilization. *Island Arc*, 16(1): 28-39
- Shannon R D. 1976. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica*, A32: 751-767.
- Tan Q P, Xia Y, Xie Z J, Yan J. 2015. Migration paths and precipitation mechanisms of ore-forming fluids at the Shuiyindong Carlin-type gold deposit, Guizhou, China. *Ore Geology Reviews*, 69: 140-156
- Taylor S R, McLennan S M. 1985. *The continental crust: Its composition and evolution*. London: Blackwell, 312
- Whitbread M A, Moore C L. 2004. Two lithochemical approaches to the identification of alteration patterns at the Elura Zn-Pb-Ag deposit, Cobar, New South Wales, Australia: Use of Pearce Element Ratio analysis and isocon analysis. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 4(2): 129-141
- Yang D S, Shimizu M, Shimazaki H, Li X H, Xie Q L. 2006. Sulfur isotope geochemistry of the supergiant Xikuangshan Sb deposit, Central Hunan, China: Constraints on sources of ore constituents. *Resource Geology*, 56(4): 385-396
- Yigit O, Hofstra A H. 2003. Lithochemical geochemistry of Carlin-type gold mineralization in the Gold Bar district, Battle Mountain-Eureka trend, Nevada. *Ore Geology Reviews*, 22(3-4): 201-224
- 郭顺, 叶凯, 陈意, 刘景波, 张灵敏. 2013. 开放地质体系中物质迁移质量平衡计算方法介绍. *岩石学报*, 29(5): 1486-1498
- 胡阿香, 彭建堂. 2015. 湘中锡矿山煌斑岩与锡矿的关系. *矿物学报*, 35(S1): 860-861
- 胡阿香, 彭建堂. 2016. 湘中锡矿山中生代煌斑岩及其成因研究. *岩石学报*, 32(7): 2041-2056
- 胡瑞忠, 付山岭, 肖加飞. 2016. 华南大规模低温成矿的主要科学问题. *岩石学报*, 32(11): 3239-3251
- 胡瑞忠, 毛景文, 华仁民, 范蔚著. 2015. 华南陆块陆内成矿作用. 北京: 科学出版社, 1-903
- 湖南省地质矿产局. 1988. 湖南省区域地质志. 北京: 地质出版社
- 解庆林, 马东升, 刘英俊. 1997. 蚀变岩中物质迁移的定量计算——以锡矿山锡矿床为例. *地质论评*, 43(1): 106-112
- 金景福, 陶琰, 曾令交. 2001. 锡矿山式锡矿床的成矿流体研究. *矿物岩石地球化学通报*, 20(3): 156-164
- 刘焕品. 1986. 锡矿山锡矿床的硅化作用及其形成机制. *湖南地质*, 5(3): 27-36
- 毛景文, 胡瑞忠, 陈毓川, 王义天. 2006. 大规模成矿作用与大型矿集区(下册). 北京: 地质出版社
- 彭建堂, 胡瑞忠, 漆亮, 赵军红, 符亚洲. 2004. 锡矿山热液方解石的REE分配模式及其制约因素. *地质论评*, 50(1): 25-32
- 彭建堂, 胡瑞忠, 邹利群, 刘建雄. 2002. 湘中锡矿山锡矿床成矿物质来源的同位素示踪. *矿物学报*, 22(2): 155-159
- 彭建堂, 胡瑞忠. 2001. 湘中锡矿山超大型锡矿床的碳、氧同位素体系. *地质论评*, 47(1): 34-41
- 陶琰, 高振敏, 金景福, 曾令交. 2001. 湘中锡矿山式锡矿成矿物质来源探讨. *地质地球化学*, 29(1): 14-20
- 陶琰, 高振敏, 金景福, 曾令交. 2002. 湘中锡矿山式锡矿成矿地质条件分析. *地质科学*, 37(2): 184-195
- 陶琰, 金景福. 2001. 湘中锡矿山式锡矿锡与砷、金的共生分异现象. *矿物学报*, 21(1): 67-72
- 涂光炽. 2000. 中国超大型矿床(I). 北京: 科学出版社
- 王翠云, 李晓峰, 肖荣, 白艳萍, 杨锋, 毛伟, 蒋松坤. 2012. 德兴朱砂红斑岩铜矿热液蚀变作用及元素地球化学迁移规律. *岩石学报*, 28(12): 3869-3886
- 王世伟, 周涛发, 袁峰, 范裕, 吕玉琢. 2011. 铜陵舒家店岩体的年代学和地球化学特征研究. *地质学报*, 85(5): 849-861
- 谢桂青, 彭建堂, 胡瑞忠, 贾大成. 2001. 湖南锡矿山锡矿矿区煌斑岩的地球化学特征. *岩石学报*, 17(4): 629-636
- 易建斌, 付守会, 单业华. 2001. 湖南锡矿山超大型锡矿床煌斑岩脉地质地球化学特征. *大地构造与成矿学*, 25(3): 290-295
- 印建平, 戴塔根. 1999. 湖南锡矿山超大型锡矿床成矿物质来源、形成机理及其找矿意义. *有色金属矿产与勘查*, 8(6): 476-481
- 赵振华, 涂光炽. 2003. 中国超大型矿床.II. 北京: 科学出版社

(本文责任编辑: 刘莹; 英文审校: 高剑峰)