doi: 10.16539/j.ddgzyckx.2020.03.008

卷(Volume)44, 期(Number)3, 总(SUM)176 页(Pages)431~446, 2020, 6(June, 2020) 大地构造与成矿学 Geotectonica et Metallogenia

湖南渣滓溪锑钨矿床流体包裹体特征及其意义

胡阿香^{1,2}, 彭建堂^{2,3*}

(1.湖南城市学院 土木工程学院,湖南 益阳 413000; 2.中南大学 地球科学与信息物理学院,有色金属成矿 预测与地质环境监测教育部重点实验室,湖南 长沙 410083; 3.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,贵州 贵阳 550002)

摘 要: 湘中锑矿带中的渣滓溪锑钨矿床,是我国典型的大型脉状充填型锑矿床,前人对其成矿流体研究较少,该矿的 矿石沉淀机制和成矿过程,目前尚不清楚。本次采用红外显微测温和传统显微测温相结合的方法,对渣滓溪矿区的白钨 矿、辉锑矿及与其共生的石英中的流体包裹体,进行了系统的岩相学和显微测温研究。研究表明,该区矿物中发育的流 体包裹体有四种类型,纯液相包裹体、富液相的气液包裹体、富气相的气液包裹体和纯气相包裹体。该区白钨矿中流体 包裹体的均一温度为147~285 ℃,盐度为2.4%~6.0% NaCl_{eqv},与其共生的石英中流体包裹体的均一温度为147~285 ℃,盐度为2.4%~6.0% NaCl_{eqv},与其共生的石英中流体包裹体的均一温度为147~314 ℃,盐 度为3.1%~6.2% NaCl_{eqv};辉锑矿中流体包裹体的均一温度为124~269 ℃,盐度为0.4%~4.5% NaCl_{eqv},与其共生的石英中 流体包裹体的均一温度为114~298 ℃,盐度为0.2%~5.9% NaCl_{eqv},成矿流体为一种中温、低盐度,以H₂O 为主的热水溶 液。该区钨矿石中的白钨矿和石英、锑矿石中的辉锑矿和石英分别具有相似的均一温度和盐度。钨矿石和锑矿石具有不 同的沉淀机制,前者是由于流体混合作用导致的,而后者则是由于流体沸腾引起的。湘西浅变质岩中的锑矿床和湘中碳 酸盐岩中的锑矿床,两者锑矿石的形成过程与沉淀机制明显不同:前者的矿石矿物与脉石矿物的均一温度和盐度基本一 致,是从同一溶液中沉淀的,流体沸腾作用导致锑矿石发生沉淀;而后者的矿石矿物与脉石矿物的均一温度和盐度明显 有别,是不同流体作用的产物,锑矿石的形成是流体混合作用所致。 关键词:流体包裹体;红外显微测温;辉锑矿;沉淀机制;渣滓溪

中图分类号: P612 文献标志码: A 文章编号: 1001-1552(2020)03-0431-016

锑是我国特色矿产资源,我国锑储量和产量均 居世界首位。我国锑矿主要分布于华南地区(肖启明 等,1992; Wu,1993; 张国林等,1998; 王永磊等, 2014),特别是湘中一带锑矿分布尤为密集(图1)。目 前湘中已发现172处锑矿床(点)(史明魁等,1993), 其中部分锑矿床达到大型或超大型规模,如锡矿 山、沃溪和渣滓溪等矿床,是我国最重要的锑矿分 布区和最主要的锑生产基地。 湘中锑矿大体可分为两类(史明魁等, 1993; 彭 建堂, 2000): 一类产于湘中盆地碳酸盐岩中, 成矿 元素主要为锑, 矿体主要呈层状、似层状产出, 锡矿 山锑矿床是其典型代表; 另一类产于毗邻的雪峰隆 起带的浅变质碎屑岩中, 常与金、钨共生, 矿体通常 呈脉状产出, 典型矿床包括沃溪金锑钨矿床、渣滓 溪锑钨矿床、板溪锑矿床等。尽管前人对湘中这两 类锑矿进行了很多研究, 但两者之间的成矿过程和

收稿日期:2018-12-10; 改回日期:2019-01-03

项目资助:国家自然科学基金项目(41972090、41272096、41473043)、湖南省自然科学基金青年项目(2020JJ5016)和国家重点研发计划项目 (2018YFC0603500)联合资助。

第一作者简介:胡阿香(1987-),女,讲师,主要从事矿床学、岩石学、地球化学研究。Email: axhu2010@163.com 通信作者: 彭建堂(1968-),男,教授,主要从事矿床地球化学研究。Email: jtpeng@126.com

成矿机制有何区别,目前尚不清楚。

前人对该区锑矿的研究主要集中在锡矿山锑矿 床(谌锡霖等, 1983; 刘光模和简厚明, 1983; 刘焕品 等, 1985; 胡雄伟, 1995; 解庆林等, 1996; 彭建堂等, 2001, 2004, 2014; Peng et al., 2003; 林芳梅等, 2015; 胡阿香和彭建堂, 2016; 刘守林等, 2017; Hu and Peng, 2018)和沃溪金锑钨矿床(张振儒等, 1978; 丁 碧英等, 1981; 罗献林等, 1984; 张理刚, 1985; 顾雪 祥等, 2003; 彭建堂等, 2003, 2005; 彭渤等, 2003, 2006; Peng and Frei, 2004; 祝亚男等, 2014; Zhu and Peng, 2015), 对渣滓溪矿床涉及较少。

渣滓溪锑钨矿床发现于 1906年, 虽已有 100多 年的开采历史, 但其地质研究程度并不高。前人主 要侧重于对该矿的地质特征(鲍振襄和鲍钰敏, 1991; 鲍肖和包觉敏, 1996; 吴梦君, 2015; 吴迎春等, 2016)、地球化学特征(何江等, 1996; 彭建堂等, 2008, 2010)、矿化富集规律(李松等, 2014; 吴梦君, 2015) 和成矿年龄(王永磊等, 2012)等进行研究, 对成矿流 体涉及较少(鲍振襄和鲍钰敏, 1991; 何江等, 1996)。 已有的少量包裹体数据, 也是基于矿石矿物的爆裂 法测温(鲍振襄和鲍钰敏, 1991)或脉石矿物的显微测 温(何江等, 1996); 前者的数据显然是不可靠的, 而 脉石矿物的测温结果也很可能无法代表矿石矿物的 形成温度。最新的研究发现, 那些在岩相学上看似 紧密共生的矿石矿物和脉石矿物, 可能是来自两种 不同性质的流体, 其温度、盐度等特征相差甚远 (Campbell and Robinson-Cook, 1987; Campbell and Panter, 1990; Lüders, 1996; Bailly et al., 2000; Wei et al., 2012; Zhu et al., 2013; 王旭东等, 2013; Hu and Peng, 2018)。因此,对渣滓溪矿区的矿石矿物进行流 体包裹体研究,并与脉石矿物中的显微测温结果进 行对比,可准确查明该矿的成矿物理化学条件、成 矿流体的性质和矿石的沉淀机制,并与区域上的锑 矿床进行对比,以促进对湘中地区锑成矿过程和成 矿机理的认识。

1 区域地质背景

湘中地区主要由两个地质构造单元组成:湘中 盆地和雪峰隆起区,前者主要由晚古生代碳酸盐岩组 成,后者主要由前寒武纪浅变质的碎屑岩组成(图 1)。 该区锑矿床在两个地质单元均有分布,尽管分布于 雪峰隆起区的锑矿数量超过 85%,但湘中盆地中锑 矿储量占该区总储量的 78%以上(史明魁等,1993)。

湘中盆地中锑矿体主要分布于顺层产出的硅化 灰岩中,呈层状、似层状,层控特征明显,主要赋存 于中、上泥盆统,特别是上泥盆统佘田桥组,少数产 于石炭系。雪峰隆起带中的锑矿床主要呈脉状产出, 赋矿地层主要为新元古界板溪群,次为下震旦统江 口组和寒武系;构造控矿特征明显,有的矿体(如沃 溪矿区)沿层间断裂充填,有的矿体(如渣滓溪和板 溪矿区)分布于陡倾斜的断裂中,与赋矿地层大角度 相交。



近年来,湘中地区板溪、渣滓溪和龙山等锑矿 区深部找矿均取得重大突破,目前这些锑矿床的矿 体控制深度均达到了1000 m 以上,沃溪矿区地下开 采深度已超过1000 m,这些地质事实与锑矿为浅成 低温的传统认识明显不符,因此,加强该区锑矿床 地质基础理论和找矿实践研究很有必要。

2 矿床地质特征

渣滓溪矿区出露的地层主要为新元古界板溪 群、震旦系和寒武系(图 2)。新元古界板溪群五强溪 组(Pt₃bnw)又分为上、下两个岩性段,下段(Pt₃bnw¹) 为灰绿色厚层状变质长石石英砂岩及浅变质砂砾岩 等;上段(Pt₃bnw²)为灰色、灰绿色变余凝灰岩夹变质 砂岩、板岩等,该段为本区最主要的赋矿层位。震 旦系为一套冰碛砾岩、含砾杂砂岩、砂岩等。寒武 系为黑色页岩和碳酸盐岩等。

渣滓溪锑矿床位于 NE 向马家溪逆断层(F2)和岳 溪正断层(F1)两条近平行的斜冲断裂带夹持的上升 地块内(图 2)。区内锑矿体均呈脉状,产于 NW 向断 裂中,目前该区已揭露的 NW 向断裂有 70 余条,基 本上都含矿。按锑矿脉空间展布,可分为Ⅰ、Ⅱ、 Ⅲ三个脉组(吴梦君, 2015; 吴迎春等, 2016): I脉 组中发育 NW 向和近 EW 向两组矿脉,不同脉体之间 相距 10~20 m 不等; Ⅱ 脉组中主要发育 NW 向的矿 脉,不同脉体间距为 20~40 m; Ⅲ脉组中仅发育 NW 向的矿脉,该脉组中脉体稀少,脉体之间相距 40~180 m 不等。NWW 向展布的断裂 F3 对该区锑矿 化的控制作用十分明显(图 3): 所有锑矿体均产在F₃ 断裂的上盘; Ⅰ脉组距 F₃ 最近, 矿化最好; Ⅱ脉组 距 F₃ 稍远, 矿化减弱; Ⅲ脉组远离 F₃, 矿化最差; 而且Ⅰ、Ⅱ脉组沿倾向方向往深部逐渐收敛, 明显 有向 F₃靠拢的趋势(图 3)。

另外,在渣滓溪矿区还有层状钨矿体和充填于 节理的钨矿脉产出(彭建堂等,2008,2010; 吴迎春等, 2016)。浅部的钨矿体产于板溪群五强溪组上段第三 层的凝灰质砂岩、石英砂岩中,白钨矿主要充填于 层间裂隙中,矿体呈层状、似层状及透镜状产出,与 锑矿脉近于垂直相交(图 2),受构造和地层岩性控制 明显。在矿区深部,白钨矿充填于各种节理中,形成 白钨矿细脉、石英-白钨矿细脉或石英-辉锑矿-白钨 矿细脉(彭建堂等,2008),这些钨矿脉的产状,有的 与锑矿脉一致,有的与锑矿脉斜交。本次研究的白 钨矿样品,主要采自矿区深部。

渣滓溪矿区矿物成分简单, 矿石矿物主要为辉 锑矿, 其次为白钨矿; 脉石矿物主要为石英, 其次 为方解石和白云石, 目前主要开采对象为锑矿石。矿 石类型主要为石英-辉锑矿型, 其次为石英-白钨矿 型以及石英-白钨矿-辉锑矿。钨矿石有两类: 一类是 较常见的石英-白钨矿细脉(图 4a、b, 5a、b); 另外一 类为团块状钨矿石(图 5c、d), 仅局部可见。锑矿石也 可分为两类: 一类为致密块状锑矿石, 其脉石矿物数 量少且颗粒很细(图 4c, 5e、f); 另一类为脉状石英-辉锑矿型矿石, 矿石中石英数量多, 且结晶程度好 (图 4d, 5g、h), 这类矿石往往与石英脉共存。围岩 蚀变主要为硅化、绢云母化和碳酸盐化等, 其中硅 化与成矿关系最为密切。矿区及外围岩浆活动微弱, 仅在矿区西南约 2.5 km 处岳溪断裂(F₁)附近有云煌 岩出露(贺文华, 2013)。

3 样品特征及分析方法

本次研究的样品均采自渣滓溪矿区的井下坑 道,包括细脉状的钨矿石(图 5a、b)、团块状的钨 矿石(图 5c、d)、致密块状锑矿石(图 5e、f)和脉状 石英-辉锑矿型矿石(图 5g、h)。具体采样位置和 样品的基本特征见表 1。对成矿早期的白钨矿和石 英、成矿晚期的辉锑矿和石英的流体包裹体进行 了岩相学观察和显微测温研究,研究辉锑矿中包 裹体的薄片厚度为 90~120 µm,研究白钨矿和石 英中包裹体的薄片厚度约为 200 µm。此外,还对 锑矿石中石英的流体包裹体进行了激光拉曼探针 分析。

利用红外显微镜(Olympus BX51, 配有 ROLERA-XR 红外数码摄像头)和 Linkam THMSG 600 型冷热 台对辉锑矿中流体包裹体进行岩相学观察和显微测 温分析,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完成。由于红外光的强 度对辉锑矿中包裹体的测温结果有显著的影响 (Moritz, 2006; 格西等, 2011; 苏文超等, 2015), 故 本次实验过程中将红外光的强度调至最低。冰点温 度和均一温度的具体测温方法见 Goldstein and Reynolds (1994), 冰点温度和均一温度的误差分别 为±0.2 ℃和±2 ℃。



图 2 渣滓溪锑钨矿床地质略图(据鲍振襄和鲍钰敏, 1991; 吴迎春等, 2016 修改) Fig.2 Geological sketch map of the Zhazixi Sb-W deposit



图 3 渣滓溪锑钨矿床地质剖面图(据鲍振襄和鲍钰敏, 1991; 吴梦君, 2015 修改) Fig.3 Map of geological section of the Zhazixi Sb-W deposit



(a) 钨矿脉; (b) 钨矿细脉、锑矿脉; (c, d) 锑矿体。

图 4 渣滓溪锑钨矿床矿体野外露头 Fig.4 The outcrops of antimony and tungsten orebodies in the Zhazixi Sb-W deposit

白钨矿和石英的流体包裹体岩相学观察和显微 测温分析在中南大学地球科学与信息物理学院有色 金属成矿预测与地质环境监测教育部重点实验室完 成。实验过程中使用仪器为 Leica 显微镜和 Linkam THMSG 600 型冷热台。冰点温度和均一温度的误差 分别为±0.2 ℃和±2 ℃。

激光拉曼探针分析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完成。使用的仪器 为 Renishaw 公司生产的 InVia Reflex 型显微共焦拉 曼光谱仪,积分时间一般 60 s, 100~4000 cm⁻¹全波 段一次取谱。

流体包裹体的盐度根据等式 $W=0.00+1.78T_m-0.0442T_m^2+0.00557T_m^3$ (Hall et al., 1988)计算获得,盐度计算根据流体包裹体在线计算程序获得(www.geochem-model.org)。

4 流体包裹体研究

4.1 岩相学特征

本次对渣滓溪矿区的矿石矿物(辉锑矿和白钨

矿)及与之共生的脉石矿物(石英)进行了流体包裹体 岩相学研究。根据 Roedder (1984) 和 Kerkhof and Hein (2001)对包裹体的成因分类,该矿区矿物中的 包裹体可分为原生、次生和假次生包裹体;本次研 究主要是原生包裹体(图 6、7)。根据流体包裹体在 室温条件下(25 ℃)的气液比,该区包裹体大致可分 为四种类型: 纯液相包裹体(类型 I)、富液相的气液 包裹体(类型 II)、富气相的气液包裹体(类型 III)和纯 气相包裹体(类型 IV)。

该区白钨矿中的包裹体不发育,个体小,大多 为孤立产出,主要为富液相的气液包裹体(图 6a~e), 另有少量的纯气相和纯液相包裹体、及富气相的气 液包裹体。白钨矿中富液相的气液包裹体,呈椭圆 状、长条状和不规则状等,个体大小 3~14 μm 不等, 大多集中于 5~10 μm,其气液比一般为 8%~20% (图 6a~e)。本次重点对这类富液相的气液包裹体进 行了研究。

与白钨矿共生的石英中包裹体发育程度一般, 本次研究仅发现了纯液相包裹体和富液相的气液包 裹体,且以后者为主(85%以上)。这些富液相的



矿物代号: Sch. 白钨矿; Snt. 辉锑矿; Qtz. 石英。

图 5 渣滓溪锑钨矿床钨矿石(a~d)和锑矿石(e~h)手标本照片 Fig.5 The hand-specimens of tungsten ores (a–d) and antimony ores (e–h) from the Zhazixi Sb-W deposit

表 1 样品采样位置及样品描述 Table 1 Sampling locations and sample description								
样 号	采样位置(标高)	样品描述	样 号	采样位置(标高)	样品描述			
ZX-3	-115 m	石英-白钨矿脉	ZZX-105		石英-辉锑矿型矿石			
ZX-7	+158 m		ZZX-106	-160 m	致密块状锑矿石			
ZX-19	+185 m	板學由的白色矿细脉	ZZX-107		石英-辉锑矿型矿石			
ZX-22	+65 m	极石 中的 口 拘涉 细脉	ZZX-112	-250 m	致密块状锑矿石			
ZX-29	+110 m		ZZX-114		万苗_辉鋭矿刑矿万			
ZX-35	+325 m	石英-白钨矿-辉锑矿脉	ZZX-121	_	百天 叶钟秋望秋日			

气液包裹体,呈长条状、椭圆状及不规则状等,包裹 体个体较小,大多小于10 µm,其气液比为5%~30%, 大多集中于 10%~20%(图 6f~i)。

第3期

本次磨制了大量的辉锑矿包裹体片, 但只有少 量薄片中发现有包裹体。四种类型的包裹体在辉锑 矿中均有发育,但主要为富液相的气液包裹体,大 多呈孤立产出,局部可见多个包裹体存在于同一视 域中。辉锑矿中的包裹体主要以两种形态产出:包 裹体平行于辉锑矿(010)和/或(110)晶面时,多呈长 条状、长柱状或负晶形(图 7a~c); 垂直于辉锑矿 (010)和/或(110)晶面,包裹体多呈椭圆形、多边形

及不规则状等(图 7d~f)。该矿物中包裹体大小为 4~ 22 μm 不等, 大多小于 10 μm。富液相的气液包裹 体, 其气液比变化较大(5%~40%), 大多为 10%~ 25%; 而富气相的气液包裹体, 其气液比变化于 65%~ 80%之间。

与辉锑矿共生的石英中包裹体相对较发育,四 类包裹体均有发育,但主要为纯液相包裹体和富液 相的气液包裹体。气液包裹体多呈长条状、多边形、 椭圆形及不规则状等,大小 4~37 µm 不等,大多小 于 10 µm, 其气液比为 5%~40%, 大多集中于 10%~ 25%(图 7g~i)。



图 6 渣滓溪锑钨矿床白钨矿(a~e)和石英(f~i)流体包裹体照片 Fig.6 Photomicrographs of fluid inclusions in scheelite (a-e) and quartz (f-i) from the Zhazixi Sb-W deposit



(a~c) 辉锑矿中平行于(010)和/或(110)晶面分布的气液包裹体; (d~f) 辉锑矿中垂直于(010)和/或(110)晶面分布的气液包裹体; (g~i) 石英中的 气液包裹体。

图 7 渣滓溪锑钨矿床辉锑矿(a~f)及其共生石英(g~i)的流体包裹体照片

Fig.7 Photomicrographs of fluid inclusions in stibnite (a-f) and quartz (g-i) from the Zhazixi Sb-W deposit

4.2 显微测温结果

本次对白钨矿、辉锑矿及与其共生的石英中富 液相和富气相的气液包裹体进行了均一温度和冰点 温度测定,结果见表 2。

该区白钨矿中流体包裹体的冰点温度为-1.4~ -3.7 ℃(*n*=66),对应的成矿流体的盐度为 2.4%~6.0% NaCl_{eqv},集中分布于 4.0%~5.0% NaCl_{eqv}(图 8a)。在 均一温度的测定过程中,升温时包裹体全部均一至 液相,其均一温度为 147~285 ℃(*n*=100),主要集中 于 180~200 ℃(图 8b)。根据均一温度和盐度,通过 计算可获得其成矿流体密度为 0.79~0.93 g/cm³。

与白钨矿共生的石英,其流体包裹体的冰点温 度为-1.8~-3.8 ℃(*n*=22),对应的流体盐度为 3.1%~ 6.2% NaCl_{eqv},集中分布于 5.0%~6.0% NaCl_{eqv}(图 8c)。在均一温度的测定过程中,升温时包裹体全部 均一至液相,其均一温度为 147~314 ℃(*n*=33),集 中分布于 160~180 ℃(图 8d)。根据均一温度和盐度 计算得到流体密度为 0.79~0.95 g/cm³。 该 区 辉锑 矿 中 流 体 包 裹 体 的 冰 点 温 度 为 -0.2~-2.7 ℃(*n*=36),对应的成矿流体盐度为 0.4%~ 4.5% NaCl_{eqv},主要集中于 3.0%~4.0% NaCl_{eqv}(图 9a)。 在均一温度的测定过程中,大部分包裹体升温时均 一至液相,其均一温度为 124~269 ℃(*n*=40),集中 分布于 200~220 ℃;少量均一至气相,其均一温度 为 178~267 ℃(*n*=5)(图 9b)。根据均一温度和盐度计 算获得的成矿流体密度为 0.78~0.96 g/cm³。 与辉锑矿共生的石英,其流体包裹体的冰点 温度为-0.1~-3.6 C(n=61),对应的流体盐度为 0.2%~5.9% NaCl_{eqv},主要集中于 1.0%~2.0% NaCl_{eqv} (图 9c)。在均一温度的测定过程中,升温时包裹体 全部均一至液相,其均一温度为 114~298 C(*n*=130),主要集中分布于 160~180 C(图 9d)。根据 均一温度和盐度计算获得的流体密度为 0.80~ 0.97 g/cm³。

表 2 渣滓溪锑钨矿床流体包裹体的显微测温结果 Table 2 Microthermometric results of fluid inclusions in the Zhazixi tungsten-antimony deposit

矿 物	冰点温度(℃)	盐度(%NaCleqv)	均一温度(均一至液相)(℃)	均一温度(均一至气相)(℃)
白钨矿	-1.4~ $-3.7(n=66)$	$2.4{\sim}6.0(n{=}66)$	147~285(<i>n</i> =100)	
与白钨矿共生的石英	$-1.8 \sim -3.8(n=22)$	$3.1 \sim 6.2(n=22)$	147~314(<i>n</i> =33)	
辉锑矿	$-0.2 \sim -2.7(n=36)$	$0.4 \sim 4.5(n=36)$	124~269(<i>n</i> =40)	178~267(<i>n</i> =5)
与辉锑矿共生的石英	$-0.1 \sim -3.6(n=61)$	0.2~5.9(<i>n</i> =61)	114~298(<i>n</i> =130)	



图 8 渣滓溪矿区白钨矿(a、b)及其共生石英(c、d)中流体包裹体的盐度和均一温度直方图 Fig.8 Histograms of salinities and homogenization temperatures of aqueous inclusions in scheelite (a, b) and co-existing quartz (c, d) from the Zhazixi Sb-W deposit



图 9 渣滓溪矿区辉锑矿(a、b)及其共生石英(c、d)中流体包裹体的盐度和均一温度直方图 Fig.9 Histograms of salinities and homogenization temperatures of aqueous inclusions in stibnite (a, b) and co-existing quartz (c, d) from the Zhazixi Sb-W deposit

4.3 激光拉曼光谱分析

由于该区与白钨矿共生的石英中包裹体个体太 小,不适合进行激光拉曼分析,本次仅对与辉锑矿 共生石英中的流体包裹体进行了气相成分的光谱分 析。研究显示,这类石英中流体包裹体的气相成分 主要为H₂O,另有少量的SO₂、CO₂和N₂(图 10),CO₂ 较少,与镜下未发现含CO₂的流体包裹体相吻合。

5 讨 论

5.1 流体性质

白钨矿中流体包裹体的均一温度为 147~285 ℃, 盐度为 2.4%~6.0% NaCl_{eqv},与其共生的石英中流体 包裹体的均一温度为 147~314 ℃,盐度为 3.1%~ 6.2% NaCl_{eqv},显示在白钨矿-石英形成阶段,矿石 矿物(白钨矿)与脉石矿物(石英)具有相似的均一温 度和盐度,两者应为同一流体作用的产物。

辉锑矿中流体包裹体的均一温度为 124~269 ℃, 盐度为 0.4%~4.5% NaCl_{eqv},与其共生石英中流体包 裹体的均一温度为 114~298 ℃,盐度为 0.2%~5.9% NaCl_{eqv},因而,矿石矿物(辉锑矿)与脉石矿物(石英) 具有相似的均一温度和盐度,应为共生关系,是沉 淀于同一成矿热液中。

根据前人的研究(鲍振襄和鲍钰敏, 1991; 何江 等, 1996)及我们的野外观察表明, 渣滓溪矿区钨矿 形成较早, 锑矿较晚。本次的显微测温结果显示白 钨矿形成温度(147~285 ℃)要略高于辉锑矿 (124~269 ℃)。另外, 两者盐度也有所差别, 白钨 矿盐度(2.4%~6.0% NaCl_{eqv})稍高于辉锑矿(0.4%~ 4.5% NaCl_{eqv})。因此, 在渣滓溪矿区, 从成矿早期 到成矿晚期, 成矿流体的温度和盐度均有降低趋 势。总体来看, 渣滓溪锑钨矿床的成矿流体为一种



图 10 渣滓溪矿区与辉锑矿共生石英中的流体包裹体激光拉曼光谱分析 Fig.10 Representative Raman spectra of fluid inclusions in quartz intergrown with stibnite from the Zhazixi Sb-W deposit

中温、低盐度的热水溶液。值得一提的是,成矿 早期白钨矿的均一温度没有明显高于成矿晚期辉 锑矿,这可能与二者形成于两个独立的成矿事件 有关。

5.2 矿石沉淀机制

矿石的沉淀机制主要有冷却、沸腾、混合和围 岩蚀变等(张德会, 1997; Wilkinson, 2001),前人研究 显示,单纯的冷却很难形成大型矿床(Wilkinson, 2001),而沸腾和混合往往是矿石沉淀的重要机制。 本次研究发现,尽管渣滓溪矿区锑矿与钨矿共存, 但两者的形成机制完全不同。

钨矿石的沉淀机制:在均一温度和盐度的散点 图中,渣滓溪矿区白钨矿及与其共生的石英样品点 均呈正相关(图 11),表明两者的沉淀均是由于流体 混合作用引起的。这种流体混合作用导致钨矿石发 生沉淀的现象,在国、内外钨矿床中普遍存在 (Yokart et al., 2003; Beuchat et al., 2004; Wei et al., 2012; Zhu and Peng, 2015)。前人研究表明,流体混 合作用通常存在高温、高盐度和低温、低盐度两个 端元(Wilkinson, 2001);我们早期的 Sr-Nd 同位素研 究显示,该区的成矿流体可能来自或流经下伏更古 老的基底碎屑岩(彭建堂等,2008);而石英 H-O 同位 素研究显示,大气降水卷入了该区的成矿作用(何江 等,1996)。因此,推测来自深部的温度和盐度相对较 高的流体,与浅部的低温、低盐度的大气降水发生混 合,导致该区钨矿石发生沉淀。

锑矿石的沉淀机制:不同于白钨矿及与其共生的石英,辉锑矿及与其共生的石英在均一温度与盐度的散点图中呈明显的负相关关系(图 12),指示流体沸腾导致其矿石发生沉淀(Wilkinson, 2001)。由于该区辉锑矿和石英中的流体包裹体大都为孤立产出,因而在同一视域很少见到不同气液比的包裹体共存现象。但该区辉锑矿及与其共生的石英中,包裹体种类很多,纯气相包裹体、富气相的气液包裹体和液相包裹体均非常普遍,表明其形成过程中可能存在沸腾现象。另外,该区辉锑矿中那些均一到气相和均一到液相的包裹体具有相似或相同的温度,也证实了流体沸腾现象的存在(Ramboz et al., 1982; Kerkhof and Hein, 2001;Wilkinson, 2001; Zhu and Peng, 2015)。



图 11 渣滓溪矿区白钨矿(a)及与其共生的石英(b)流体包裹体的盐度和均一温度散点图

Fig.11 Homogenization temperature vs. salinity of fluid inclusions in scheelite (a) and associated quartz (b) from the Zhazixi Sb-W deposit



图 12 渣滓溪矿区辉锑矿(a)及与其共生石英(b)流体包裹体的盐度和均一温度散点图 Fig.12 Homogenization temperature vs. salinity of fluid inclusions in stibnite (a) and associated quartz (b) from the Zhazixi Sb-W deposit

在热液成矿系统中,流体的沸腾作用通常是由 断裂诱发的压力剧降引起的(Sibson et al., 1988; McCuaig and Kerrich, 1998; Wilkinson, 2001)。前已 述及,渣滓溪锑钨矿床位于岳溪断裂(F₁)与马家溪 断裂(F₂)夹持的上升块体中(图 2),所有锑矿体均充 填于断裂中,且与规模较大的断层 F₃密切相关(图 3),这种构造条件为成矿过程中发生流体沸腾现象 提供了非常有利的条件。该区含锑成矿流体从深部 往上运移过程中,进入至断裂带时,由于压力剧降, 流体发生沸腾,气、液相发生分离,导致溶液中 Sb 和 Si 的溶解度降低,从而导致辉锑矿和石英沉淀。

如前所述,在湘中地区存在两个构造单元:湘 中盆地和雪峰隆起区,这两个构造单元中的锑矿床, 其赋矿层位、赋矿岩性、成矿元素组合和矿物组合, 均存在明显的差异(史明魁等, 1993)。从表 3 不难发现,尽管湘中地区这两类锑矿床中辉锑矿形成的均一温度大体一致,但两者的锑矿石沉淀机制明显有别。锡矿山锑矿床主成矿期的矿石矿物和脉石矿物形成温度和盐度不同,两者不是同时沉淀的(Hu and Peng, 2018),辉锑矿的沉淀机制为流体混合作用; 而在渣滓溪矿和沃溪矿区,矿石矿物辉锑矿与脉石矿物形成温度和盐度基本吻合,两者是同时沉淀的,辉锑矿的沉淀机制主要是流体沸腾作用。

6 结 论

(1) 渣滓溪矿区白钨矿、辉锑矿与早、晚两期石 英分别具有相似的均一温度和盐度,该区同一期次 的矿石矿物和脉石矿物均是同源的。

表 3 湘中地区主要锑矿床的形成条件和沉淀机制对比

Table 3The formation conditions of antimony ores and its precipitation mechanism for major antimony deposits in
Central Hunan

矿床 -	成矿早期(或主成矿期)			成矿晚期				
	矿石矿物	均一温度(℃)	盐度(%NaCl _{eqv})	形成机制	矿石矿物	均一温度(℃)	盐度(%NaCleqv)	形成机制
锡矿山	辉锑矿	112~325	0.2~15.4	混合	辉锑矿			
沃溪	白钨矿	151~337	4.6~5.9	混合	辉锑矿	109~274	2.2~5.1	沸腾
渣滓溪	白钨矿	147~285	2.4~6.0	混合	辉锑矿	124~269	0.4~4.5	沸腾

资料来源:锡矿山锑矿据 Hu and Peng (2018),沃溪金-锑-钨矿据 Zhu and Peng (2015)。

(2) 渣滓溪锑钨矿床成矿流体是一种中温、低盐 度, 以 H₂O 为主的热水溶液。

(3) 渣滓溪矿区钨矿石和锑矿石的形成机制不同,前者是由于流体混合作用导致矿石发生沉淀, 而后者则是由于流体沸腾引起的。

(4) 湘中盆地锑矿床与毗邻的雪峰隆起区中的 锑矿床,其锑矿石的沉淀机制可能存在差异,前者 主要是流体混合作用所致,而后者主要是流体沸腾 作用所致。

致谢:野外工作得到了湖南安化渣滓溪矿业有限公司吴梦君等的大力支持,蔡佳丽老师、秦朝建老师、祝亚男博士和肖静芸硕士在包裹体测温和激光拉曼实验中给予了热情的帮助,加拿大魁北克大学 Chicoutimi分校的卢焕章教授和另一位匿名评审老师 提出了宝贵的修改意见,在此一并致以诚挚的谢意!

参考文献(References):

- 鲍肖,包觉敏. 1996. 渣滓溪锑矿床地质特征. 湖南冶金,(4): 34-38.
- 鲍振襄, 鲍钰敏. 1991. 渣滓溪锑矿带地质特征及成矿条 件探讨. 湖南地质, 10(1): 25-32.
- 谌锡霖,蒋云杭,李世永,廖洪震. 1983. 湖南锡矿山锑 矿床成因探讨. 地质论评, 29(5): 486-492.
- 丁碧英,杨燕征,廖凤先. 1981. 湘西金矿矿物包裹体及 矿床成因探讨. 中南矿冶学院学报, 12(2): 114-120.
- 格西,苏文超,朱路艳,吴丽艳. 2011. 红外显微镜红外 光强度对测定不透明矿物中流体包裹体盐度的影 响——以辉锑矿为例. 矿物学报, 31(3): 366-371.
- 顾雪祥, Oskar Schulz, Franz Vavtar, 刘建明, 郑明华. 2003. 湖南沃溪矿床矿石组构学特征及其成因意义. 矿床地质, 22(2): 107-120.
- 何江,马东升,刘英俊. 1996. 江南古陆边缘渣滓溪锑矿 带成矿作用地球研究矿. 矿床地质, 15(1):41-51.
- 贺文华. 2013. 渣滓溪锑矿地质特征及控矿因素分析. 现 代矿业, (12): 55-58.

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.

- 胡雄伟. 1995. 湖南锡矿山超大型锑矿床成矿地质背景及 矿床成因. 北京:中国地质科学院博士学位论文: 1-170.
- 解庆林,马东升,刘英俊.1996. 硅化作用形成机制的热 力学研究——以锡矿山锑矿为例. 地质找矿论丛, 11(3):1-8.
- 李松, 卢志文, 刘大勇. 2014. 渣滓溪锑钨矿区矿化富集 规律. 黄金, 35(7): 27-30.
- 林芳梅, 彭建堂, 胡阿香, 邓穆昆. 2015. 锡矿山锑矿床 萤石稀土元素地球化学研究. 矿物学报, 35(2): 214-220.
- 刘光模, 简厚明. 1983. 锡矿山锑矿田地质特征. 矿床地 质, (3): 43-49.
- 刘焕品,张永龄,胡文清. 1985. 湖南省锡矿山锑矿床的 成因探讨. 湖南地质,4(1):28-39.
- 刘守林,彭建堂,胡阿香,林芳梅,李玉坤,伍华进.2017. 湘中锡矿山矿区与成矿有关的角砾岩及其形成机制. 地质论评,63(1):75-88.
- 罗献林,易诗军,梁金城. 1984. 论湘西沃溪金锑矿床的 成因. 地质与勘探, 20(3): 1-10.
- 彭渤, Adam Piestrzynski, 陈广浩. 2003. 湘西沃溪钨锑金 矿床辉锑矿脉矿物学特征及其矿床成因指示. 矿物 学报, 23(1): 82-90.
- 彭渤, Robert F, 涂湘林. 2006. 湘西沃溪W-Sb-Au矿床白 钨矿Nd-Sr-Pb同位素对成矿流体的示踪. 地质学报, 80(4): 561-570.
- 彭建堂, 胡阿香, 张龙升, 雷文艳, 阳杰华, 林芳梅. 2014. 湘中锡矿山矿区煌斑岩中捕获锆石 U-Pb 定年及其 地质意义. 大地构造与成矿学, 38(3): 686-693.
- 彭建堂, 胡瑞忠, 邓海琳, 苏文超. 2001. 锡矿山锑矿床 的Sr同位素地球化学. 地球化学, 30(3): 248-256.
- 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, 赵军红, 符亚洲, 林源贤. 2003. 湘西沃 溪Au-Sb-W 矿床中白钨矿 Sm-Nd 和石英Ar-Ar 定

年. 科学通报, 48(18): 1976-1981.

- 彭建堂, 胡瑞忠, 赵军红, 符亚洲, 袁顺达. 2005. 湘西沃 溪金锑钨矿床中白钨矿的稀土元素地球化学. 地球 化学, 34(2): 115-122.
- 彭建堂, 张东亮, 胡瑞忠, 吴梦君, 林源贤. 2008. 湘西渣 滓溪钨锑矿床白钨矿的 Sm-Nd 和 Sr 同位素地球 化学. 地质学报, 82(11): 1514–1521.
- 彭建堂,张东亮,胡瑞忠,吴梦君,柳小明,漆亮,虞有 光. 2010. 湘西渣滓溪钨锑矿床白钨矿中稀土元素的 不均匀分布及其地质意义. 地质论评,56(6):810-819.
- 彭建堂. 2000. 锑的大规模成矿与超常富集机制. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所博士后出站报告: 1-42.
- 史明魁,傅必勤,靳西祥,周雪昌.1993.湘中锑矿.长沙: 湖南科学技术出版社:1-67.
- 苏文超,朱路艳,格西,沈能平,张兴春,胡瑞忠.2015. 贵州晴隆大厂锑矿床辉锑矿中流体包裹体的红外显 微测温学研究.岩石学报,31(4):918-924.
- 王旭东, 倪培, 袁顺达, 吴胜华. 2013. 赣南漂塘钨矿锡 石及共生石英中流体包裹体研究. 地质学报, 87(6): 850-859.
- 王永磊, 陈毓川, 王登红, 徐钰, 陈郑辉. 2012. 湖南渣滓 溪W-Sb 矿床白钨矿 Sm-Nd 测年及其地质意义. 中 国地质, 39(5): 1339–1344.
- 王永磊,徐钰,张长青,王成辉,陈郑辉,黄凡. 2014. 中 国锑矿成矿规律概要. 地质学报, 88(12): 2208-2215.
- 吴梦君. 2015. 湖南渣滓溪锑钨矿地质特征、富集规律及 找矿前景. 贵州地质, 32(4): 256-261.
- 吴迎春,吴梦君,胡绪云.2016.湖南渣滓溪锑钨矿床地 质特征及找矿潜力分析.华南地质与矿产,32(4): 343-349.
- 肖启明,曾笃仁,金富秋,杨明跃,阳志芳.1992.中国锑 矿床时空分布规律及找矿方向.地质与勘探,(12): 9-14.
- 张德会. 1997. 流体的沸腾和混合在热液成矿中的意义. 地球科学进展, 12(6): 546-552.
- 张国林,姚金炎,谷湘平. 1998. 中国锑矿床类型及时空 分布规律. 矿产与地质, 12(5): 306-344.
- 张理刚. 1985. 湘西雪峰山隆起区钨锑金矿床稳定同位素 地质学. 地质与勘探, 21(11): 24–28.
- 张振儒,李健炎,黄曙灿.1978. 湖南桃源沃溪金、锑、钨 矿床金的赋存状态. 中南矿冶学院学报,9(1):58-71.
- 祝亚男,彭建堂,刘升友,孙玉珍. 2014. 湘西沃溪矿床 中黑钨矿的地质特征及微量元素地球化学.地球化 学,43(3):287-300.
- Bailly L, Bouchot V, Beny C and Milesi J P. 2000. Fluid inclusion study of stibnite using infrared microscopy:

An example from the Brouzils antimony deposit (Vendee, Armorican massif, France). *Economic Geology*, 95(1): 221–226.

- Beuchat S, Moritz R and Pettke T. 2004. Fluid evolution in the W-Cu-Zn-Pb San Cristobal vein, Peru: Fluid inclusion and stable isotope evidence. *Chemical Geology*, 210: 201–224.
- Campbell A R and Panter K S. 1990. Comparison of fluid inclusions in coexisting (cogenetic?) wolframite, cassiterite, and quartz from Stibnite Michael's Mount and Cligga Head, Cornwall, England. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54(3): 673–681.
- Campbell A R and Robinson-Cook S. 1987. Infrared fluid inclusion microthermometry on coexisting wolframite and quartz. *Economic Geology*, 82(6): 1640–1645.
- Goldstein R H and Reynolds T J. 1994. Systematics of Fluid Inclusions in Diagenetic Minerals. SEPM Short Course: 1–199.
- Hall D L, Sterner S M and Bodnar R J. 1988. Freezing point depression of NaCl-KCl-H₂O solutions. *Economic Geology*, 83(1): 197–202.
- Hu A X and Peng J T. 2018. Fluid inclusions and precipitation mechanism of giant Xikuangshan mesothermal antimony deposit, South China: Conventional and infrared microthermometric constraints. *Ore Geology Reviews*, 95: 49–64.
- Kerkhof A M V D and Hein U F. 2001. Fluid inclusion petrography. *Lithos*, 55(1–4): 27–47.
- Lüders V. 1996. Contribution of infrared microscopy to fluid inclusion studies in some opaque minerals (wolframite, stibnite, bournonite): Metallogenic implications. *Economic Geology*, 91(8): 1462–1468.
- McCuaig T C and Kerrich R. 1998. P-T-t-deformation-fluid characteristics of lode gold deposits: Evidence from alteration systematics. Ore Geology Reviews, 12(6): 381–453.
- Moritz R. 2006. Fluid salinities obtained by infrared microthermometry of opaque minerals: Implications for ore deposit modeling — a note of caution. *Journal of Geochemical Exploration*, 89(1): 284–287.
- Peng B and Frei R. 2004. Nd-Sr-Pb constraints on metal and fluid sources in W-Sb-Au mineralization at Woxi and Liaojiaping (Western Hunan, China). *Mineralium Deposita*, 39(3): 313–327.
- Peng J T, Hu R Z and Burnard P G. 2003. Samariumneodymium isotope systematics of hydrothermal

calcites from the Xikuangshan deposits (Hunan, China): The potential of calcite as a geochronometer. *Chemical Geology*, 200(1): 129–136.

- Ramboz C, Pichavant M and Weisbrod A. 1982. Fluid immiscibility in natural processes: Use and misuse of fluid inclusion data: II . Interpretation of fluid inclusion data in terms of immiscibility. *Chemical Geology*, 37(1–2): 29–48.
- Roedder E. 1984. Fluid Inclusions. Washington, D. C.: Mineralogical Society of America, 12: 79–108.
- Sibson R H, Robert F and Poulsen K H. 1988. High-angle reverse faults, fluid-pressure cycling, and mesothermal gold-quartz deposits. *Geology*, 16(6): 551–555.
- Wei W F, Hu R Z, Bi X W, Peng J T, Su W C, Song S Q and Shi S H. 2012. Infrared microthermometric and stable isotopic study of fluid inclusions in wolframite at the Xihuashan tungsten deposit, Jiangxi Province, China. *Mineralium Deposita*, 47(6): 589–605.

- Wilkinson J J. 2001. Fluid inclusions in hydrothermal ore deposits. *Lithos*, 55(1–4): 229–272.
- Wu J D. 1993. Antimony vein deposits of China. Ore Geology Reviews, 8(3-4): 213-232.
- Yokart B, Barr S M, Williams-Jones and Macdonald A S. 2003. Late-stage alteration and tin-tungsten mineralization in the Khuntan Batholith, northern Thailand. *Journal of Asian Earth Sciences*, 21(9): 999–1018.
- Zhu M T, Zhang L C, Wu G, He H Y and Cui M L. 2013. Fluid inclusions and He-Ar isotopes in pyrite from the Yinjiagou deposit in the southern margin of the North China Craton: A mantle connection for poly-metallic mineralization. *Chemical Geology*, 351: 1–14.
- Zhu Y N and Peng J T. 2015. Infrared microthermometric and noble gas isotope study of fluid inclusions in ore minerals at the Woxi orogenic Au-Sb-W deposit, western Hunan, South China. Ore Geology Reviews, 65: 55–69.

Characteristics and Significance of the Fluid Inclusions from the Zhazixi Sb-W Deposit, Hunan Province

HU Axiang^{1, 2} and PENG Jiantang^{2, 3*}

(1. College of Civil Engineering, Hunan City University, Yiyang 413000, Hunan, China; 2. School of Geosciences and Info-physics & Key Laboratory of Metallogenic Prediction of Nonferrous Metals and Geological Environment Monitoring, Ministry of Education, Central South University, Changsha 410083, Hunan, China; 3. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, Guizhou, China)

Abstract: The Zhazixi W-Sb deposit, located in the Xiangzhong antimony ore belt, is one of typical vein-filled hydrothermal deposits in China. The ore-forming fluid of this Sb-W deposit is poorly constrained, and its ore precipitation mechanism and mineralization process remain unclear. In order to ascertain the signature of the ore-forming fluids responsible for different ores, we conducted infrared microthermometric and conventional microthermometric measurements on the fluid inclusions in scheelite and co-genetic quartz, stibnite and intergrown quartz collected from the Zhazixi Sb-W deposit. Four types of fluid inclusions were identified based on petrography, including pure liquid inclusions, liquid-rich two-phase aqueous inclusions, vapor-rich two-phase aqueous inclusions and pure vapor inclusions. The aqueous fluid inclusions in scheelite have homogenization temperatures of 147 to 285 °C, and salinities in range of 2.4% to 6.0% NaCl_{eqv}, and the homogenization temperatures and the salinities for those in quartz associated with scheelite vary in ranges of 147-314 °C, 3.1%-6.2% NaCl_{eqv}, respectively. The homogenization temperatures and salinities for aqueous fluids in stibnite vary in ranges of 124 to 269 °C and 0.4%-4.5% NaClegy, respectively, and those for aqueous fluids in co-genetic quartz vary in rangs of 114-298 °C and 0.2%-5.9% NaCleav, respectively. The ore-forming fluid belongs to a kind of the mesothermal, low-salinity, H₂O-predominant hydrothermal solution. The fluid inclusions in ore minerals (scheelite and stibnite) and their coexisting quartz share similar homogenization temperatures and salinities. There are two different mechanisms for different ores in the Zhazixi Sb-W deposit, the formation of W ores probably resulted from fluid mixing; however, boiling was responsible for the precipitation of Sb ores. Those antimony deposits hosted in metamorphic rocks in the Xuefeng Range (Western Hunan) and carbonate rocks in Xiangzhong Basin (Central Hunan) exhibit different mineralization process and ore precipitation mechanism. In the Xuefeng Range, ore minerals and gangue minerals in antimony ores have similar homogenization temperatures and salinities, they are likely deposited simultaneously from the same hydrothermal solution triggered by fluid boiling. In contrast, for those antimony deposits hosted in the carbonates in the Xiangzhong Basin, ore minerals and gangue minerals display distinct homogenization temperatures and salinities, they are possibly deposited from two different kinds of hydrothermal solution due to fluid mixing.

Keywords: fluid inclusions; infrared microthermometry; stibnite; precipitation mechanism; Zhazixi