

文章编号: 1000-4734(2023)01-0038-11

湘中锡矿山锑矿床方解石稀土元素地球化学及其找矿指示意义

胡阿香¹, 文静², 彭建堂^{3*}

(1. 湖南城市学院 土木工程学院, 湖南 益阳 413000; 2. 湖南有色金属职业技术学院 资源环境系, 湖南 株洲 412000;
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 550081)

摘要: 湘中锡矿山锑矿床是世界上最大的锑矿床, 被誉为“世界锑都”, 但由于已开采了 100 多年, 目前资源面临枯竭, 亟需新的成矿理论和找矿方法来指导其深边部的找矿工作。方解石作为贯通矿物, 在锡矿山矿区分布广泛, 从成矿早期、成矿晚期到成矿后均有分布。在对其野外地质特征、手标本及镜下特征进行详细研究的基础上, 本文探讨了该区不同期次方解石的稀土元素地球化学特征、稀土元素配分模式的差异性、以及这种差异性稀土元素配分模式的找矿指示意义。研究表明, 成矿期方解石其稀土元素配分模式均表现为 MREE 和 HREE 富集型, 而成矿后方解石则为 LREE 富集型或者平坦型, 且成矿早期和成矿晚期也存在明显差异。富 MREE 和 HREE、且轻、重稀土分异强烈的方解石, 可用来寻找矿区浅部和周边石英-辉锑矿型富矿体; 而富 MREE 和 HREE、且轻、重稀土分异程度中等的方解石, 可用于寻找矿区深部的盲矿体(方解石-辉锑矿型矿石)。成矿期方解石富 MREE 和 HREE 的这种配分模式, 在华南锑矿床和卡林型金矿床中均普遍存在, 因此, 方解石有望成为华南地区寻找锑矿和卡林型金矿一种新的指示矿物。

关键词: 方解石; 稀土元素; 指示矿物; 锑矿床; 锡矿山

中图分类号: P579; P595; P618.66

文献标识码: A

doi: 10.16461/j.cnki.1000-4734.2022.42.090

第一作者: 胡阿香, 女, 1987 年生, 博士, 讲师, 主要从事矿床学、地球化学研究。E-mail: axhu2010@163.com

REE geochemical characteristics of calcites in the Xikuangshan antimony deposit, central Hunan and their indicative significances for prospecting

HU A-xiang¹, WEN Jing², PENG Jian-tang^{3*}

(1. College of Civil Engineering, Hunan City University, Yiyang 413000, China;

2. Department of Resources and Environment, Hunan Nonferrous Metals Vocational and Technical College, Zhuzhou 412000, China;

3. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China)

Abstract: The Xikuangshan deposit, located in central Hunan, is the largest antimony deposit throughout the world, and it is titled as “the capital of antimony”. Due to the long-time mining of over 100 years, antimony resource of the Xikuangshan deposit is going to be exhausted in the near future. Therefore, new metallogenic theories and prospecting methods are urgently needed to guide the further prospecting of antimony resources in the depth of the Xikuangshan district and in its adjacent area. As a penetrating mineral, calcite is widely distributed in the Xikuangshan ore district. There are the early-ore stage calcite, late-ore stage calcite, and post-ore stage calcite. Based on the detailed studies on the field geological characteristics of the deposit, macrographic and micrographic characteristics of calcites of different stages

收稿日期: 2022-01-04

基金项目: 国家自然科学基金项目(编号: 42102073; 41272096); 湖南省自然科学基金(编号: 2020JJ5016); 国家重点研发计划项目(编号: 2018YFC0603500)

* 通讯作者, E-mail: jtpeng@126.com

in hand specimens and samples from this deposit, we have studied geochemical characteristics of rare earth elements (REE) and the distinct differences of REE distribution patterns of various calcites, and have explored indicative significances of these distinctly different REE patterns for the further mineral exploration. The results show that calcites of ore stages (the early-ore and late-ore stages) have REE patterns characterized by MREE- and HREE-enrichment, while calcites of post-ore stage display the LREE-enriched or flat REE patterns. In addition, there is obvious difference between REE patterns of calcites of the early-ore stage and those of calcites of the late-ore stage. Calcites with MREE- and HREE-enrichment and strong LREE/HREE fractionation, can be used to prospect high-grade quartz-stibnite vein type of ores in the shallow level of the Xikuangshan ore district and in its adjacent area, whereas calcites, characterized by MREE- and HREE- enrichment and moderate LREE/HREE fractionation, can be used to prospect the concealed calcite-stibnite vein type of ores in the depth of the ore district. The REE patterns characterized with MREE- and HREE-enrichment for calcites of early-ore and late-ore stages are also commonly appeared in other antimony deposits and the Carlin-type gold deposits in South China. Therefore, calcite is expected to be a new potential indicator mineral for prospecting antimony deposits and the Carlin-type gold deposits in South China.

Keywords: calcite; rare earth elements; indicator mineral; antimony deposit; Xikuangshan

锑, 在地壳中的丰度很低, 也极难富集, 故在国外锑往往被视为稀有金属, 并先后被美国、欧盟、日本等列为具有战略意义的关键金属^[1-3]。锑作为我国的特色矿产之一, 其产量和储量均居世界首位^[4], 且中低温热液锑矿床是全球锑资源的最主要来源, 备受国内外矿床学家的长期关注。湘中锡矿山锑矿床是一典型的中低温热液矿床, 为世界上最大的锑矿床。自 1915 年首次对锡矿山锑矿床进行地质调查以来, 人们对该矿进行了较多研究^[5-20], 但这些研究多偏重于矿床地质特征、成矿流体性质及来源、矿床成因等基础理论的探讨, 对成矿理论与找矿方法涉及不多, 能有效指导找矿工作的研究则更为缺乏。

由于长期超负荷开采, 目前该矿的锑矿资源面临枯竭, 如何在矿区深部和边部寻找新的接替资源, 是当前该矿亟待解决的难题。但该矿最近 20 多年的找矿工作一直未取得重大突破, 主要原因可能是: 1) 该矿的锑矿体、蚀变围岩与未蚀变围岩之间, 物性差异不显著, 利用物探方法难以有效区分; 2) 该矿开采历史悠久, 采矿、选矿、冶炼等人类活动, 导致该区的地表土壤、岩石及河流沉积物均受到了很大程度的污染, 故利用原生晕、次生晕和分散流等传统化探方法, 难以取得理想的找矿效果; 3) 以往的钻探找矿, 可能是由于钻孔设计太浅等原因, 找矿效果不太理想。因此, 锡矿山地区的找矿工作亟需新的成矿理论和找矿方法来指导。

在锡矿山矿区, 方解石是仅次于石英的脉石矿物, 且其形成贯穿于整个锑成矿过程。根据形成时间, 该矿方解石分为成矿期和成矿后两大类, 其中成矿期方解石又可分为成矿早期和成矿晚期^[6,12,21-25]。前人对该区方解石进行了一些地球化学研究^[22-23,25], 本文在归纳总结锡矿山锑矿床不同期次方解石地质特征的基础上, 对该锑矿方解石开展了稀土元素地球化学研究, 并重点探讨了如何利用不同期次方解石来寻找不同类型的锑矿体; 最后, 结合华南地区锑矿床和卡林型金矿床中方解石普遍富 MREE 和 HREE 的特点, 提出方解石是华南地区锑矿床和卡林型金矿床一种新的找矿指示矿物。

1 矿床地质特征

湘中盆地在大地构造位置上处于扬子板块与华夏板块的过渡带 (图 1), 主要由晚古生代碳酸盐岩组成。锡矿山锑矿床位于湘中盆地的中央, 在构造上处于 NE 向桃江—城步深大断裂带和 NW 向新化—涟源隐伏断裂带的交汇处 (图 1)。该矿区地表出露的地层比较简单, 由老到新依次为上泥盆统余田桥组 (D_{3s})、锡矿山组 (D_{3x})、下石炭统岩关阶 (C_{1y}) 和大塘阶 (C_{1d}) (图 2), 岩性主要为碳酸盐岩, 夹少量页岩、粉砂岩和泥质岩, 碳酸盐岩常与粉砂岩、页岩构成互层, 井下深部中段可见泥盆统的棋梓桥组。锡矿山矿区的构造活动强烈, 在其西部发育有一条贯穿全区的西部大断裂 (F_{75}) (图 2), 该断裂为桃江—城步深大断裂的一部分, 其次还发育有 F_3 、 F_{111} 等规模较小的断裂。整个矿区分布于锡

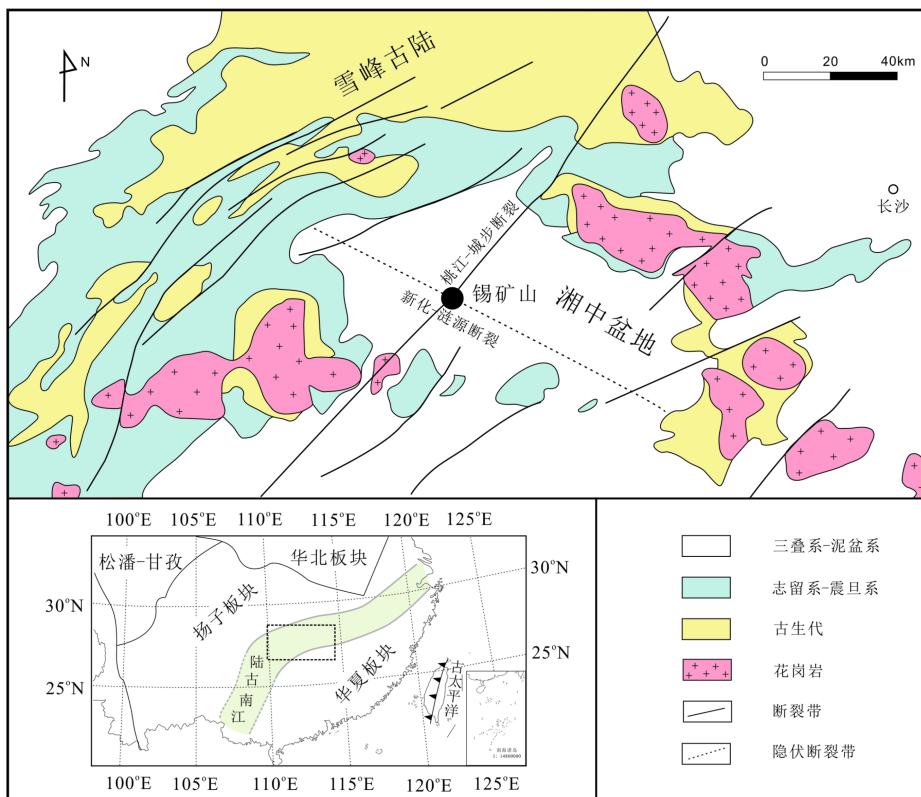


图1 湘中区域地质构造背景 (据金景福等(1999)^[26]修改)

Fig. 1. Map of regional geology and tectonic setting in central Hunan.

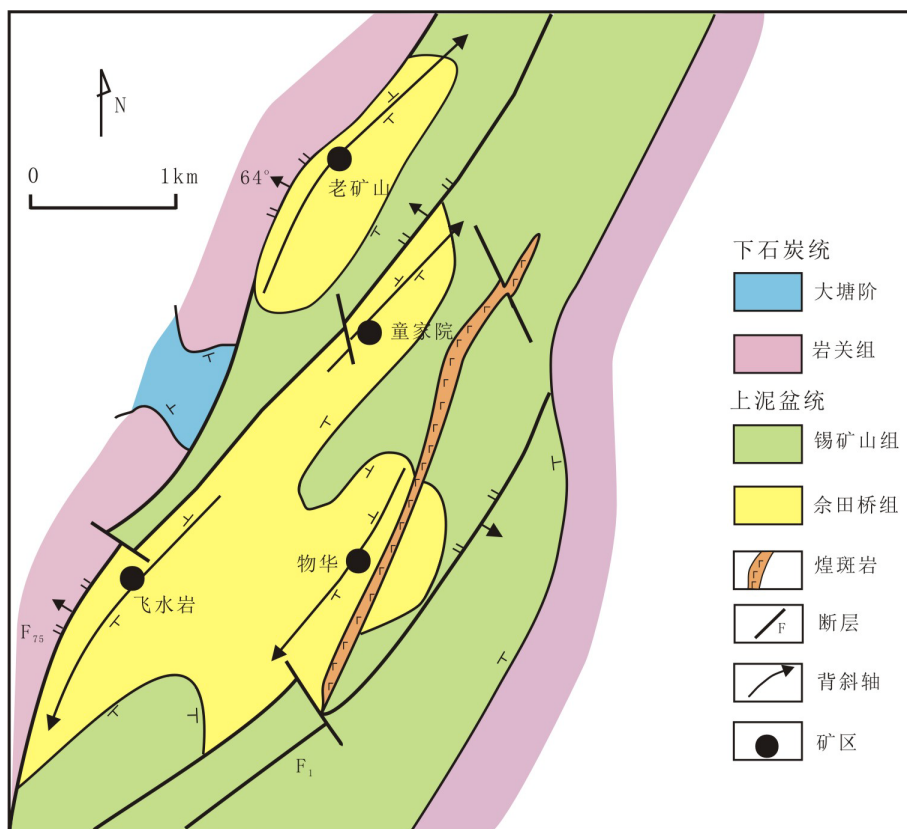


图2 锡矿山锑矿床地质图 (据史明魁等(1993)^[27]修改)

Fig. 2. Geological map for the Xikuangshan antimony deposit.

矿山复式背斜中, 该复式背斜又由 4 个雁形排列的次级背斜组成, 且这 4 个次级背斜分别控制了老矿山、童家院、飞水岩和物华等 4 个矿区锑矿体的产出 (图 2)。矿区岩浆活动微弱, 仅在矿床东部出露有一条煌斑岩脉 (图 2), 该煌斑岩为云斜煌斑岩^[11,16]。已有的研究表明, 该煌斑岩形成于早、晚 2 期成矿事件之间, 煌斑岩与锑矿之间没有成因关系^[18]。

在锡矿山矿区, 矿体形态简单, 主要呈层状、似层状产出, 但在深部往往呈不规则状 (图 3)。自 F₇₅ 往东, 矿体的厚度逐渐减小, 直至最后尖灭 (图 3)。锡矿山矿区含矿地层主要为上泥盆统余田桥组 (D_{3s}) , 靠近 F₇₅ 的矿床深部, 中泥盆统棋梓桥组 (D_{2q}) 亦有少量锑矿体的产出。该矿的矿物种类简单, 矿石矿物主要为辉锑矿, 另有少量黄铁矿; 脉石矿物主要为石英和方解石, 还有少量萤石和重晶石。该矿的矿物组合也比较简单, 浅部主要为石英-辉锑矿型矿石和少量石英-方解石-辉锑矿型矿石, 深部主要为方解石-辉锑矿型矿石。

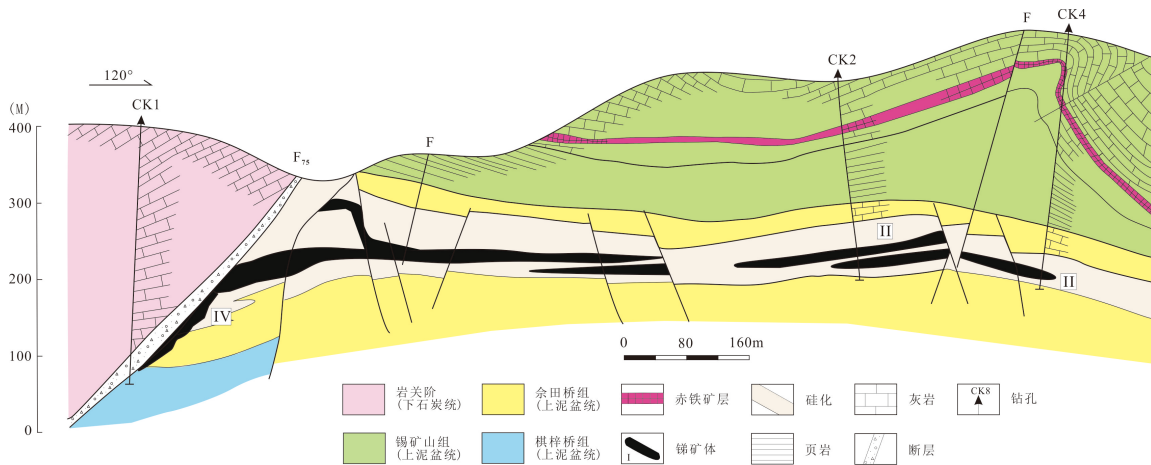


图 3 锡矿山锑矿床 31 线地质剖面图 (据锡矿山矿务局资料)

Fig. 3. The No.31 profile of the Xikuangshan antimony deposit.

2 方解石的产出特征

在锡矿山锑矿床中, 方解石是仅次于石英的脉石矿物, 广泛分布于各个矿区, 且方解石为该矿床的贯穿矿物, 贯穿于锑矿的整个形成过程。按其野外地质特征和矿物共生组合, 该区方解石可分为成矿期和成矿后, 且成矿期方解石又可分为成矿早期和成矿晚期^[21-23,28-29]。该区不同类型的方解石, 具有明显不同的地质特征。

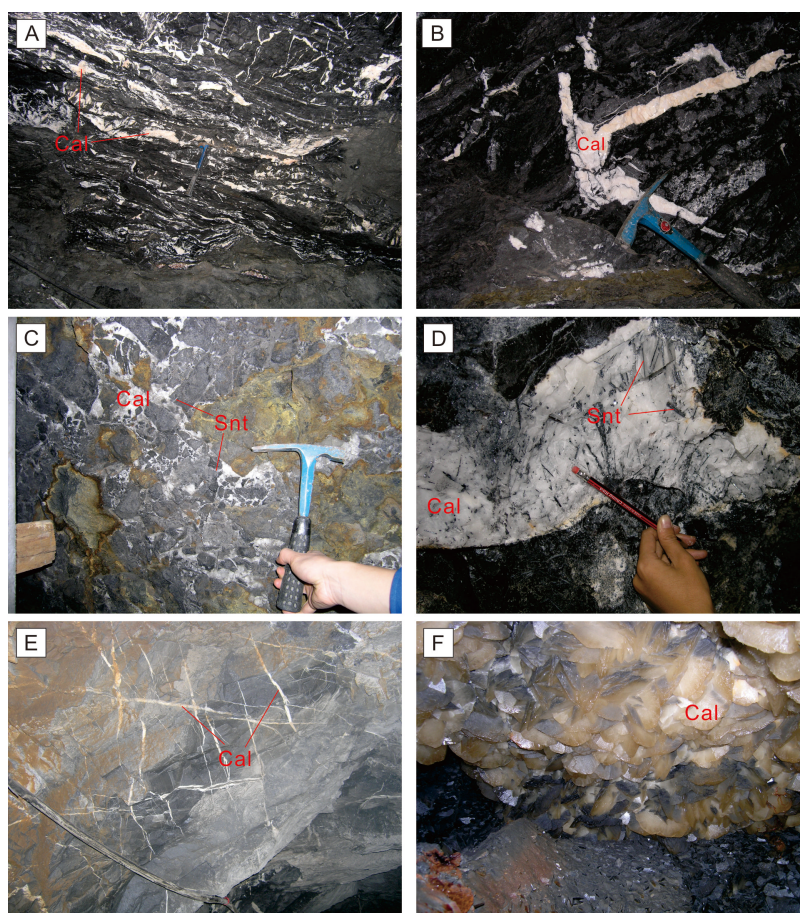
2.1 成矿早期方解石

该区成矿早期方解石分布较少, 主要见于童家院矿区, 大多分布于地表及浅部中段。总体而言, 该期方解石主要有 2 种产出形式: 一种呈不连续的脉状分布于锑矿体顶部的长龙界页岩或泥灰岩中 (图 4A、B), 这种方解石呈肉红色, 一般不与辉锑矿共生, 但这些方解石下部数米深处即为硅化灰岩, 这些硅化灰岩中常有高品位的锑矿体 (石英-辉锑矿型矿石) 产出; 另一种呈脉状分布于 NE 向断裂附近, 这类方解石呈肉红色或乳白色, 可与板状、柱状辉锑矿共生^[28] (图 5A)。该期方解石的硬度和比重均较大, 解理不发育, 晶形不好。在显微镜下, 该期方解石可见十分密集的 2 组解理, 闪突起和双晶纹不明显, 与其共生的辉锑矿颗粒较粗 (图 6A、B)。

2.2 成矿晚期方解石

成矿晚期方解石广泛分布于各个矿区, 特别是在飞水岩和物华矿区的深部中段, 这期方解石大量产出。该期方解石通常呈白色或无色, 主要有 3 种产出形式: 第 1 类方解石沿弱硅化的灰岩裂隙充填,

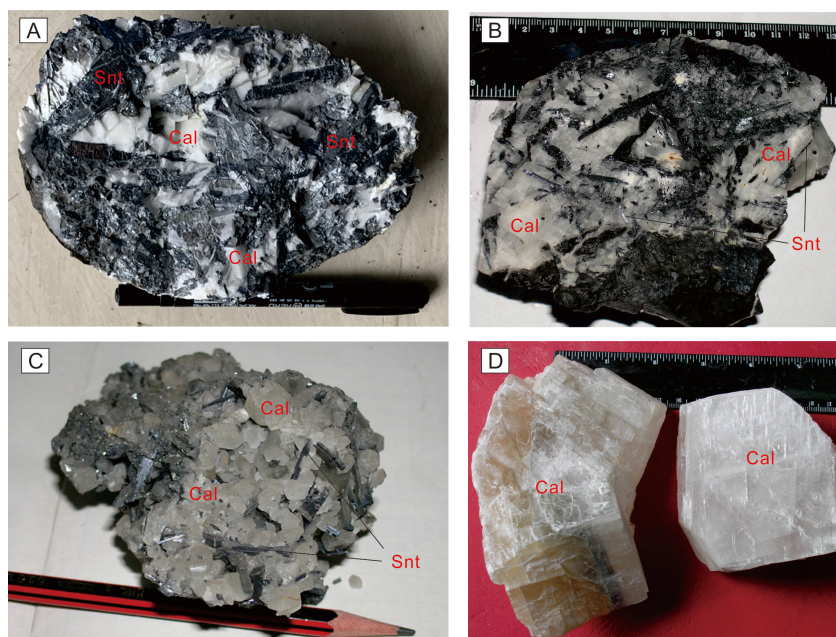
方解石与少量针状辉锑矿共生,胶结灰岩角砾,形成角砾岩(图4C);第2类方解石呈块状、团块状充填于灰岩的孔洞或晶洞中,并常与针状、放射状辉锑矿共生(图4D);第3类方解石呈延续性较好的脉状充填于灰岩或页岩中,可与针状、放射状辉锑矿共生。该期方解石的硬度和比重较成矿早期方解石小,解理比较发育,晶形发育不一(图5B、C)。在显微镜下,该期方解石两组解理最为发育,但是解理密度明显不如成矿早期方解石,闪突起和双晶纹非常显著(图6C、D)。



A、B-成矿早期肉红色方解石; C-成矿晚期白色方解石,与针状辉锑矿共生; D-成矿晚期白色方解石,与针状、放射状辉锑矿共生; E-成矿后细脉状方解石; F-成矿后晶洞方解石; Snt-辉锑矿; Cal-方解石

图4 锡矿山锑矿床不同期次方解石的野外露头

Fig. 4. Photos showing outcrops of different calcites in the Xikuangshan antimony deposit.



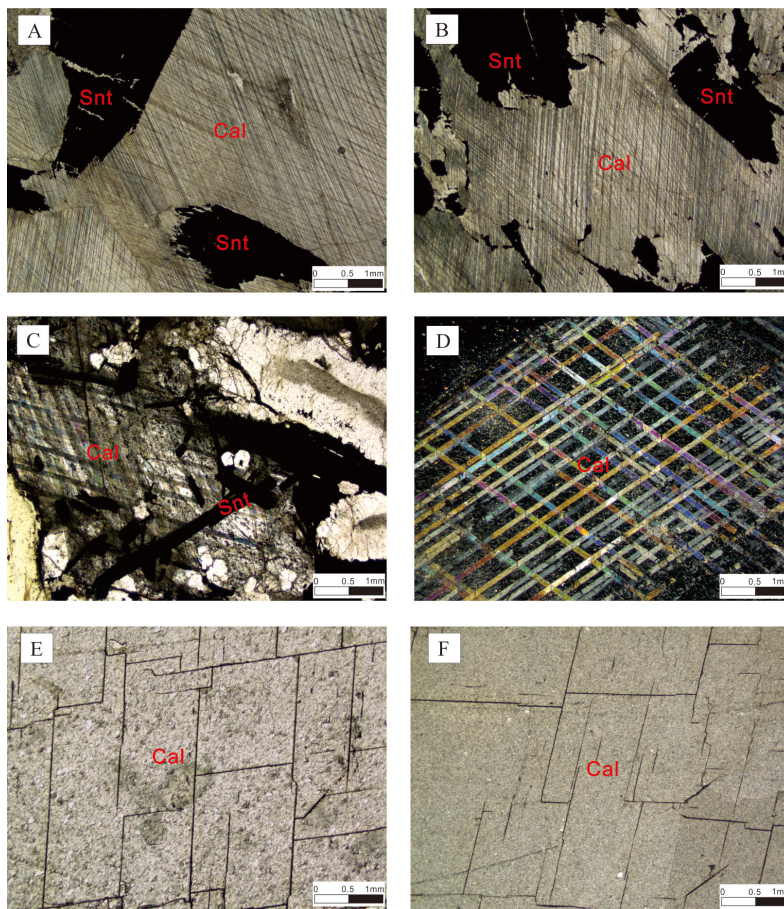
A-成矿早期方解石; B、C-成矿晚期方解石; D-成矿后方解石; Snt-辉锑矿; Cal-方解石

图5 锡矿山锑矿床不同期次方解石的手标本照片

Fig. 5. Photos for different calcites in hand specimens from the Xikuangshan antimony deposit.

2.3 成矿后方解石

成矿后方解石在矿区随处可见, 主要呈无色或皂色, 有2种产出形式: 第1种是呈不规则细脉状产出, 脉宽仅数毫米, 且杂乱无章, 这类方解石分布范围最广(图4E), 尤其是在深部中段; 第2种是以方解石晶洞形式产出, 晶洞大小不一, 这种方解石往往晶形较好, 3组解理十分发育(图4F、图5D)。成矿后方解石的硬度很小, 致密程度较低, 敲击时易碎裂, 比重也明显偏小。在显微镜下, 该期方解石的解理十分稀疏, 且连续性较差, 闪突起和双晶纹的发育程度介于成矿早期和成矿晚期方解石之间(图6E、F)。



Snt-辉锑矿; Cal-方解石

A、B. 成矿早期方解石(-); C. 成矿晚期方解石(-); D.成矿晚期方解石(+); E、F. 成矿后方解石(-)

图6 锡矿山锑矿床不同期次方解石的显微照片

Fig. 6. Micrograph of different calcites in the Xikuangshan antimony deposit.

3 样品采集与测试分析

在前人工作的基础上, 本次补充采集了4件成矿晚期方解石和5件成矿后方解石进行稀土元素测试。成矿早期方解石主要见于童家院矿区地表和浅部中段, 目前大多已被开采完毕。所有样品均采自矿区井下坑道, 本次补充样品的采样位置及产出特征见表1。先将样品碎至60目左右, 然后在双目镜下挑选方解石单矿物, 使其纯度达到99%, 最后再用玛瑙研钵碎至200目左右。方解石的稀土元素分析采用ICP-MS方法, 仪器为Finnigan MAT公司Element型高分辨等离

表1 锡矿山锑矿床方解石的采样位置及产出特征

Table 1. The sampling locations and occurrence characteristics of calcites collected from the Xikuangshan antimony deposit

样品号	成矿期次	采样位置	产出特征
XKSS-21	成矿晚期	南矿21中段22采场	石英-方解石-辉锑矿型矿石
XKSS-22		南矿21中段22采场	石英-方解石-辉锑矿型矿石
XKSS-24		南矿21中段22采场	方解石-辉锑矿型矿石
XKSS-27		南矿25中段35穿脉入口	角砾中的方解石胶结物
XKN-6	成矿后	北矿5中段五窿道	脉状方解石
XKN-43		北矿5中段90穿脉入口	顺层的脉状方解石
XKS-3		南矿25中段北沿脉	晶洞方解石
XKSS-12		南矿342平巷7穿脉与9穿脉之间	脉状方解石
XKSS-20		南矿21中段32穿脉与36穿脉之间	脉状方解石

子质谱仪, 整个实验在中国科学院矿床地球化学国家重点实验室完成, 具体分析方法和实验步骤详见 Qi 等(2000)^[30]。

4 测试结果

锡矿山锑矿床方解石稀土元素分析结果见表 2。总体而言, 该矿不同期次方解石的稀土元素含量均较低, 从成矿早期、成矿晚期到成矿后, 该锑矿床方解石稀土总量分别为 $10.02 \times 10^{-6} \sim 28.22 \times 10^{-6}$ 、 $7.60 \times 10^{-6} \sim 23.27 \times 10^{-6}$ 、 $3.80 \times 10^{-6} \sim 73.87 \times 10^{-6}$, 其中成矿后方解石的稀土元素含量变化最大。该矿不同成矿期次的方解石, 具有明显不同的稀土元素配分模式(图 7): 成矿期方解石均为富 MREE、HREE

表 2 湘中锡矿山锑矿床方解石稀土元素分析结果及其有关参数 ($w_B/10^{-6}$)

Table 2. REE analytical results and its relevant parameters of various calcites in the Xikuangshan antimony deposit

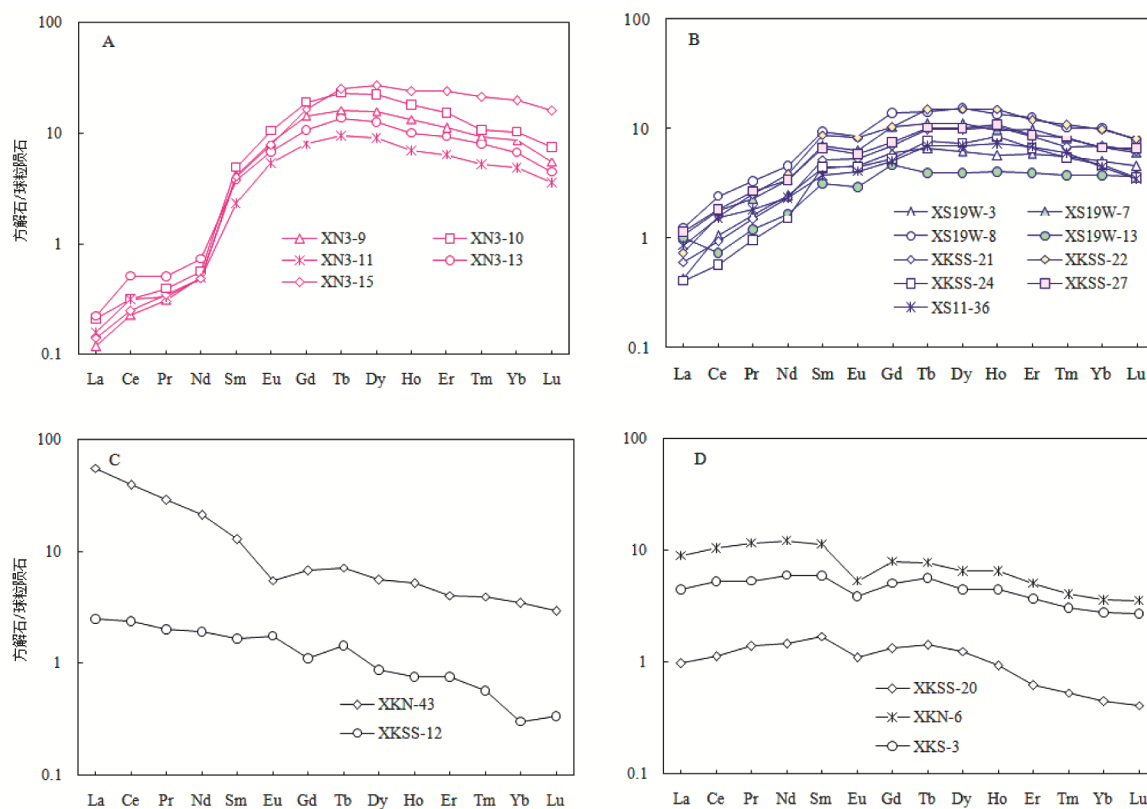
样品号	成矿期次	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er
XN3-9	成 矿 早 期	0.037	0.184	0.038	0.299	0.801	0.598	3.73	0.763	5.09	0.959	2.33
XN3-10		0.065	0.252	0.048	0.339	0.956	0.774	4.94	1.10	7.19	1.30	3.18
XN3-11		0.049	0.253	0.040	0.292	0.455	0.390	2.08	0.445	2.88	0.497	1.34
XN3-13		0.069	0.413	0.062	0.438	0.737	0.498	2.78	0.648	4.05	0.723	1.96
XN3-15		0.044	0.199	0.042	0.292	0.792	0.577	4.28	1.19	8.71	1.72	5.04
XS11-36	成 矿 晚 期	0.845	1.52	1.80	2.32	3.67	4.03	5.02	6.88	6.93	7.26	6.77
XS19W-3		0.13	0.841	0.197	1.47	0.844	0.336	1.55	0.308	1.98	0.402	1.23
XS19W-7		0.328	1.42	0.276	2.04	1.34	0.459	2.69	0.519	3.53	0.692	2.06
XS19W-8		0.380	1.94	0.396	2.69	1.82	0.621	3.59	0.673	4.89	0.959	2.64
XS19W-13		0.310	0.586	0.144	0.992	0.607	0.212	1.20	0.183	1.25	0.286	0.811
XKSS-21		0.185	0.751	0.181	1.40	1.01	0.390	1.81	0.465	3.13	0.745	1.75
XKSS-22		0.223	1.26	0.306	2.27	1.70	0.605	2.63	0.705	4.85	1.07	2.48
XKSS-24		0.125	0.454	0.115	0.913	0.864	0.321	1.36	0.359	2.36	0.604	1.37
XKSS-27	0.349	1.46	0.324	2.02	1.29	0.423	1.93	0.478	3.19	0.777	1.82	
XKN-6	成 矿 后	2.77	8.44	1.41	7.30	2.21	0.390	2.06	0.367	2.07	0.463	1.07
XKN-43		17.1	31.7	3.51	12.60	2.49	0.403	1.75	0.339	1.78	0.371	0.844
XKS-3		1.37	4.24	0.645	3.58	1.15	0.285	1.31	0.267	1.44	0.319	0.769
XKSS-12		0.770	1.90	0.242	1.13	0.321	0.129	0.284	0.068	0.281	0.054	0.158
XKSS-20		0.300	0.903	0.170	0.877	0.332	0.080	0.344	0.067	0.404	0.067	0.131
样品号	成矿期次	Tm	Yb	Lu	Σ REE	δ Eu	δ Ce	(La/Yb) _N	(La/Sm) _N	(Gd/Lu) _N		
XN3-9	成 矿 早 期	0.302	1.80	0.184	17.11	0.88	1.06	0.01	0.03	2.60		
XN3-10		0.347	2.15	0.247	22.89	0.88	1.03	0.02	0.04	2.56		
XN3-11		0.170	1.01	0.118	10.02	1.02	1.29	0.03	0.07	2.26		
XN3-13		0.258	1.41	0.148	14.19	0.93	1.40	0.03	0.06	2.41		
XN3-15		0.688	4.13	0.527	28.22	0.76	1.01	0.01	0.03	1.04		
XS11-36	成 矿 晚 期	5.93	4.44	3.46	11.15	0.93	1.15	0.19	0.23	1.45		
XS19W-3		0.179	1.05	0.149	10.65	0.89	1.02	0.08	0.10	1.34		
XS19W-7		0.261	1.41	0.199	17.22	0.72	1.06	0.16	0.15	1.73		
XS19W-8		0.328	2.09	0.258	23.27	0.73	1.07	0.12	0.13	1.78		
XS19W-13		0.119	0.775	0.119	7.60	0.74	0.67	0.27	0.32	1.30		
XKSS-21		0.218	1.44	0.208	13.67	0.87	0.89	0.09	0.12	1.11		
XKSS-22		0.350	2.04	0.267	20.76	0.87	0.97	0.07	0.08	1.27		
XKSS-24		0.174	0.962	0.118	10.10	0.90	0.83	0.09	0.09	1.48		
XKSS-27	0.267	1.39	0.217	15.92	0.82	0.95	0.17	0.17	1.14			
XKN-6	成 矿 后	0.130	0.747	0.117	29.55	0.55	1.02	2.50	0.79	2.24		
XKN-43		0.128	0.719	0.097	73.87	0.56	0.93	16.07	4.33	2.31		
XKS-3		0.099	0.575	0.089	15.87	0.71	1.08	1.61	0.75	1.89		
XKSS-12		0.018	0.063	0.011	5.44	1.27	1.05	8.23	1.51	3.28		
XKSS-20		0.017	0.093	0.014	3.80	0.72	0.95	2.18	0.57	3.23		

注: 样品 XN 和 XS 系列的数据来自彭建堂等 (2004)^[25], 标准化值据 Sun 和 McDonough (1989)^[31]。

型配分模式 (图 7A、B), 而成矿后方解石则为 LREE 富集型 (图 7C) 或者 REE 平坦型 (图 7D)。成矿早期的 LREE 含量明显低于成矿晚期, 且前者的轻、重稀土分异更为明显。

该区不同期次方解石的 REE 内部分异存在明显不同: 成矿早期方解石的轻、重稀土元素分异最强烈 ($(La/Yb)_N=0.01\sim 0.03$), 其次为成矿后方解石 (1.61~16.07), 特别是 LREE 富集型的方解石分异明显, 成矿晚期方解石分异最小 (0.08~0.27); 成矿早期方解石 LREE 内部分异最显著, 其 $(La/Sm)_N$ 值为 0.03~0.07, 其次为成矿晚期方解石 (0.08~0.32) 和成矿后方解石 (0.57~4.33); 而成矿早期和成矿后方解石重稀土元素内部分异明显, 其 $(Gd/Lu)_N$ 比值分别为 1.04~2.60 (平均为 2.17) 和 1.89~3.28 (平均为 2.59), 而成矿晚期方解石分异不明显 (1.11~1.78)。

该矿不同期次的方解石, 其 Ce、Eu 异常具有不同的特征。总体而言, 该区方解石中 Eu 异常较明显, 而 Ce 异常不明显 (表 2), 且该矿方解石大多显示为负 Eu 异常。成矿早期方解石, 除 XN3-11 无异常外 (δEu 为 1.02), 其余均为弱负 Eu 异常 (0.76~0.93); 成矿晚期方解石均为负 Eu 异常 (0.72~0.93); 成矿后方解石, 除 XKSS-12 为正异常 (δEu 为 1.27) 外, 其余均为负 Eu 异常 (0.55~0.72)。



A-成矿早期方解石; B-成矿晚期方解石; C、D-成矿后方解石

图 7 湘中锡矿山锑矿床方解石稀土元素配分模式图 (样品 XN 和 XS 系列的数据来自彭建堂等 (2004)^[25])

Fig. 7. Chondrite-normalized REE patterns for various calcites from the Xikuangshan antimony deposit.

5 讨论

5.1 稀土元素对成矿流体性质的指示

正如前所述, 锡矿山锑矿床不同期次的方解石, 具有不同的稀土元素地球化学特征: 成矿早期方解石为 MREE、HREE 富集型配分模式、且轻、重稀土分异最强烈, 具有负 Eu 异常; 成矿晚期方解石亦为 MREE、HREE 富集型、但轻、重稀土之间分异最小, 具有负 Eu 异常; 而成矿后方解石为 LREE 富集型或平坦型, 具有较强烈的负 Eu 异常。自然界中 Eu 为+2 和+3 价态, 在还原条件下, Eu^{3+} 将转变

为 Eu^{2+} , 但 Eu^{2+} 不易与 Ca^{2+} 发生类质同象, 从而导致方解石表现出负 Eu 异常的特征^[32]。此外, 锡矿山成矿早期的萤石与方解石类似, 也显示出负 Eu 异常特征^[33] (0.77~0.83)。因此, 在锡矿山锑矿床中, 不管是成矿期流体还是成矿后流体, 均处于一种还原状态。

前人的研究显示, 根据方解石 Yb/La - Yb/Ca (原子比) 图解, 可反演成矿流体的演化过程^[34-36]。锡矿山锑矿床不同期次的方解石在 Yb/La - Yb/Ca 图解中投影在不同区域: 成矿早期和成矿晚期方解石样品均落入热液成因范围, 但成矿后方解石则落入热液成因与沉积成因两个区域 (图 8)。成矿早期与成矿晚期方解石均表现出一定的正相关关系, 应为结晶作用形成, 但两者分布在不同的热液成因区间, 暗示早期和晚期两期成矿流体存在差异, 可能具有不同的来源。前人的研究也证实, 锡矿山锑矿床成矿早期和成矿晚期方解石的 C、O、Sr 同位素组成明显不同^[23-24,28], 而成矿后方解石是多成因的, 存在混合作用的特征 (图 8), 可能是矿区成矿后流体与大气降水发生混合所致。

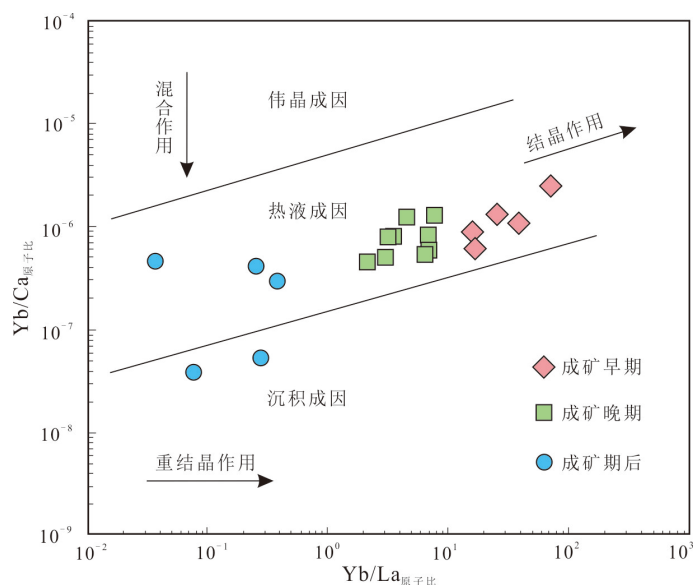


图 8 湘中锡矿山锑矿床中方解石 Yb/La - Yb/Ca 图解 (底图据 Möller 等 (1976)^[34]和赵振华等(2016)^[35])

Fig. 8. Plot of Yb/La - Yb/Ca for various calcites from the Xikuangshan antimony deposit.

5.2 方解石的找矿指示意义

5.2.1 在锡矿山矿区的找矿指示意义

根据前面的研究可知, 锡矿山矿区不同期次的方解石, 在野外产状、矿物学特征、稀土元素地球化学等方面均存在着显著差异, 且不同类型的方解石对应的矿石类型也不同, 对应的辉锑矿晶体形态也不一样。因此, 该区方解石具有重要的找矿指示意义, 可指导锡矿山锑矿床深边部的找矿勘查工作。

已有的研究表明, 与成矿早期方解石共生的辉锑矿, 往往出露于地表或分布于矿区浅部, 因此早期方解石是寻找浅部和周边隐伏锑矿体的重要标志, 生产实践也充分证明了这一点。该期方解石发育的地段, 其下部数米的范围内即为硅化灰岩, 这些硅化灰岩中常有富矿体 (石英-辉锑矿型矿石) 分布。因此, 成矿早期方解石是寻找隐伏富矿体的重要标志, 具有较好的应用前景。成矿晚期主要分布于该矿深部中段, 因此, 成矿晚期方解石是该矿深部寻找盲矿体 (方解石-辉锑矿型矿石) 的重要标志。

5.2.2 在华南地区锑矿床和卡林型金矿床中的应用

REE^{3+} 与 Ca^{2+} 的离子半径相近, 故 REE 能以类质同象形式进入方解石晶格中, 但 LREE³⁺ 离子半径比 HREE³⁺ 更接近 Ca^{2+} , 因而 LREE 能优先进入方解石晶格中, 因此通常情况下热液成因的方解石往往具有相对富集 LREE、亏损 HREE 的特点^[25,37]。但方解石这种常见的稀土元素配分模式并不适合于华南锑矿床, 在华南地区, 不仅锡矿山锑矿床成矿期方解石为 MREE、HREE 富集型, 其它锑矿床, 如独山锑矿、晴隆锑矿等, 也具有类似特征。如邓红等 (2014)^[38] 研究发现, 半坡锑矿成矿期方解石均为亏损 LREE、强烈富集 MREE、富集 HREE; Wang 等 (2012)^[39] 发现巴年锑矿床成矿期方解石也均为 MREE 和 HREE 富集型, 明显不同于非成矿期的方解石。

在华南卡林型金矿床中, 方解石作为一种重要的脉石矿物普遍出现。大量研究表明, 这些金矿床中成矿期方解石和非成矿期方解石具有明显不同的稀土元素配分模式: 成矿期方解石均表现为 LREE 亏损、MREE 和 HREE 富集的模式或为 MREE 富集的“上凸型”, 但非成矿期方解石(包括成矿前和成矿后)则表现为 LREE 富集型, MREE 和 HREE 亏损明显。滇黔桂三角区的卡林型金矿中方解石的这种稀土元素组成特征尤其明显, 如灰家堡金矿田中的水银洞 Au 矿^[36,40-41]、簸箕田 Au 矿^[42]、太平洞-紫木函 Au 矿^[43], 以及泥堡 Au 矿^[44]、八渡 Au 矿^[45]、板其 Au 矿^[46]、苗龙 Au-Sb 矿^[47]、者桑 Au 矿^[41]、排庭 Au 矿^[48]等。前人的研究显示, 与 Ca^{2+} 发生类质同象进入方解石中的稀土元素, 其配分模式除晶体溶解外不受其它地质过程的影响^[38,49], 方解石这种富集 MREE、HREE 的特点可能与酸性成矿流体有关^[45,50], 记录着成矿流体重要的信息。因此, 我们利用方解石的这种稀土元素配分模式能有效地区分卡林型金矿中的成矿期方解石和非成矿期方解石, 方解石稀土元素可作为“指纹”应用于卡林型金矿床继而指导找矿勘探。

综上所述, 华南地区锑矿和卡林型金矿中的成矿期方解石和非成矿期方解石的稀土元素配分模式存在显著差异, 相对富集 MREE 和 HREE 是该区成矿期方解石的共同特征, 因此我们可根据这种特征来准确鉴别成矿期方解石, 从而间接指导找矿勘探工作。总之, 华南锑矿和卡林型金矿中方解石是一种潜在的找矿指示矿物。

6 结论

1) 锡矿山矿区存在成矿早期、成矿晚期和成矿后方解石, 且不同期次方解石的野外地质特征、矿物学、稀土元素特征均存在明显的差别。

2) 锡矿山成矿期方解石均表现为 MREE、HREE 相对富集的特点, 明显有别于成矿后的方解石, 后者为 LREE 富集型或 REE 平坦型。

3) 锡矿山锑矿床成矿早期和成矿晚期的方解石为不同来源的流体经结晶作用所形成的, 而成矿后方解石为混合作用所致, 但该区不同期次的流体均处于相对还原的状态。

4) 成矿早期方解石是寻找锡矿山矿区边部及外围富矿体(石英-辉锑矿型矿石)的找矿标志, 而成矿晚期方解石是该区寻找深部隐伏矿体(方解石-辉锑矿型矿石)的重要标志。

5) 华南地区锑矿和卡林型金矿中, 成矿期方解石均表现为 MREE、HREE 富集的特征, 明显有别于非成矿期方解石, 方解石应是该区寻找锑矿和卡林型金矿的一种有效指示矿物。

致谢: 野外工作得到锡矿山闪星锑业有限责任公司邹利群、于水、肖亮明、袁小兵等领导的大力支持, 胡静老师和祝亚男博士在实验过程中给予了热情的帮助, 在此一并致以诚挚的谢意!

参考文献:

- [1] Schulz K J, Deyoung J H, Seal R R, et al. Critical mineral resources of the United States—Economic and environmental geology and prospects for future supply[R]. United States Department of the Interior and United States Geological Survey, 2017.
- [2] Gislev M, Grohol M, Mathieux F, et al. European Commission: Report on Critical Raw Materials and the Circular Economy[EB/OL]. https://www.researchgate.net/publication/344475868_European_Commission_Report_on_critical_raw_materials_and_the_circular_economy, 2018.
- [3] 翟明国, 吴福元, 胡瑞忠, 等. 战略性关键金属矿产资源: 现状与问题[J]. 中国科学基金, 2019, 33(2): 106-111.
- [4] Wu J D. Antimony vein deposits of China[J]. Ore Geology Reviews, 1993, 8(3/4): 213-232.
- [5] 刘光模, 简厚明. 锡矿山锑矿田地质特征[J]. 矿床地质, 1983, 2(3): 43-50.
- [6] 刘焕品, 张永龄, 胡文清. 湖南省锡矿山锑矿床的成因探讨[J]. 湖南地质, 1985, 4(1): 28-39.
- [7] 胡雄伟. 湖南锡矿山超大型锑矿床成矿地质背景及矿床成因[D]. 北京: 中国地质科学院, 1995.
- [8] 杨照柱, 马东升, 解庆林. 锡矿山超大型锑矿床流体成矿作用及矿床成因[J]. 地质找矿论丛, 1998, 13(3): 49-59.
- [9] 印建平, 戴塔根. 湖南锡矿山超大型锑矿床成矿物质来源、形成机理及其找矿意义[J]. 有色金属矿产与勘查, 1999, 8(6): 476-481.

- [10] 卢新卫, 马东升, 王五一. 湘中区域古流体的地球化学特征[J]. 地质找矿论丛, 2000, 15(4): 320-327.
- [11] 谢桂青, 彭建堂, 胡瑞忠, 等. 湖南锡矿山锑矿矿区煌斑岩的地球化学特征[J]. 岩石学报, 2001, 17(4): 629-636.
- [12] 彭建堂, 胡瑞忠, 邹利群, 等. 湘中锡矿山锑矿床成矿物质来源的同位素示踪[J]. 矿物学报, 2002, 22(2): 155-159.
- [13] 马东升, 潘家永, 解庆林, 等. 湘中锑(金)矿床成矿物质来源: I. 微量元素地球化学证据[J]. 矿床地质, 2002, 21(4): 366-376.
- [14] 马东升, 潘家永, 解庆林. 湘中锑(金)矿床成矿物质来源—II. 同位素地球化学证据[J]. 矿床地质, 2003, 22(1): 78-87.
- [15] 金景福. 超大型锑矿床定位机制剖析—以锡矿山锑矿床为例[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2002, 21(3): 145-151.
- [16] 吴良士, 胡雄伟. 湖南锡矿山地区云斜煌斑岩及其花岗岩包体的意义[J]. 地质地球化学, 2000, 28(2): 51-55.
- [17] 彭建堂, 胡阿香, 张龙升, 等. 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[J]. 大地构造与成矿学, 2014, 38(3): 686-693.
- [18] 胡阿香, 彭建堂. 湘中锡矿山中生代煌斑岩及其成因研究[J]. 岩石学报, 2016, 32(7): 2041-2056.
- [19] Fu S L, Hu R Z, Yin R S, et al. Mercury and in situ sulfur isotopes as constraints on the metal and sulfur sources for the world's largest Sb deposit at Xikuangshan, southern China[J]. Mineralium Deposita, 2020, 55(7): 1353-1364.
- [20] 胡阿香, 彭建堂. 湘中锡矿山矿区的流体作用及其与锑成矿的关系[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2021.
- [21] 文国璋, 吴强, 刘汉元, 等. 锡矿山超大型锑矿床控矿规律及形成机理初步研究[J]. 地质与勘探, 1993, 29(7): 20-27.
- [22] 解庆林, 马东升, 刘英俊. 锡矿山锑矿床方解石的地球化学特征[J]. 矿产与地质, 1996, 10(2): 94-99.
- [23] 彭建堂, 胡瑞忠. 湘中锡矿山超大型锑矿床的碳、氧同位素体系[J]. 地质论评, 2001, 47(1): 34-41.
- [24] 彭建堂, 胡瑞忠, 邓海琳, 等. 湘中锡矿山锑矿床的 Sr 同位素地球化学[J]. 地球化学, 2001, 30(3): 248-256.
- [25] 彭建堂, 胡瑞忠, 漆亮, 等. 锡矿山热液方解石的 REE 分配模式及其制约因素[J]. 地质论评, 2004, 50(1): 25-32.
- [26] 金景福, 陶琰, 赖万春, 等. 湘中锡矿山式锑矿成矿规律及找矿方向[M]. 成都: 四川科学技术出版社, 1999.
- [27] 史明魁, 傅必勤, 靳西祥, 等. 湘中锑矿[M]. 长沙: 湖南科学技术出版社, 1993.
- [28] Peng J T, Hu R Z, Burnard P G. Samarium - Neodymium isotope systematics of hydrothermal calcites from the Xikuangshan antimony deposit (Hunan, China): The potential of calcite as a geochronometer[J]. Chemical Geology, 2003, 200(1/2): 129-136.
- [29] Hu A X, Peng J T. Fluid inclusions and ore precipitation mechanism in the giant Xikuangshan mesothermal antimony deposit, South China: Conventional and infrared microthermometric constraints[J]. Ore Geology Reviews, 2018, 95: 49-64.
- [30] Qi L, Hu J, Gregoire D C. Determination of trace elements in granites by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry[J]. Talanta, 2000, 51(3): 507-513.
- [31] Sun S S, McDonough W F. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: Implications for mantle composition and processes[J]. Geological Society, London, Special Publications, 1989, 42(1): 313-345.
- [32] 王中刚, 于学元, 赵振华, 等. 稀土元素地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1989.
- [33] 林芳梅, 彭建堂, 胡阿香, 等. 锡矿山锑矿床萤石稀土元素地球化学研究[J]. 矿物学报, 2015, 35(2): 214-220.
- [34] Möller P, Parekh P P, Schneider H J. The Application of Tb/Ca-Tb/La abundance ratios to problems of fluor spar genesis[J]. Mineralium Deposita, 1976, 11(1): 111-116.
- [35] 赵振华. 微量元素地球化学原理[M]. 第二版. 北京: 科学出版社, 2016.
- [36] 徐碧良, 谭亲平, 夏勇, 等. 贵州水银洞卡林型金矿床方解石稀土元素地球化学特征与找矿意义[J]. 矿物学报, 2020, 40(6): 685-694.
- [37] 李荣清. 湘南多金属矿床方解石中镁铁锰含量特征及其意义[J]. 湖南地质, 1995, 14(2): 99-105.
- [38] 邓红, 黄智龙, 肖宪国, 等. 贵州半坡锑矿床方解石稀土元素地球化学研究[J]. 矿物学报, 2014, 34(2): 208-216.
- [39] Wang J S, Wen H J, Fan H F, et al. Sm-Nd geochronology, REE geochemistry and C and O isotope characteristics of calcites and stibnites from the Banian antimony deposit, Guizhou Province, China[J]. Geochemical Journal, 2012, 46(5): 393-407.
- [40] Su W C, Hu R Z, Xia B, et al. Calcite Sm-Nd isochron age of the Shuiyindong Carlin-type gold deposit, Guizhou, China[J]. Chemical Geology, 2009, 258(3/4): 269-274.
- [41] Tan Q P, Xia Y, Wang X Q, et al. Carbon-oxygen isotopes and rare earth elements as an exploration vector for Carlin-type gold deposits: A case study of the Shuiyindong gold deposit, Guizhou Province, SW China[J]. Journal of Asian Earth Sciences, 2017, 148: 1-12.
- [42] 张瑜, 夏勇, 王泽鹏, 等. 贵州簸箕田金矿单矿物稀土元素和同位素地球化学特征[J]. 地学前缘, 2010, 17(2): 385-395.
- [43] 王泽鹏, 夏勇, 宋谢炎, 等. 太平洞—紫木函金矿区同位素和稀土元素特征及成矿物质来源探讨[J]. 矿物学报, 2012, 32(1): 93-100.
- [44] 戢兴忠, 陈强, 刘旭, 等. 贵州泥堡金矿床热液方解石地球化学特征及地质意义[J]. 矿床地质, 2020, 39(5): 785-804.
- [45] Zhuo Y Z, Hu R Z, Xiao J F, et al. Trace elements and C-O isotopes of calcite from Carlin-type gold deposits in the Youjiang Basin, SW China: Constraints on ore-forming fluid compositions and sources[J]. Ore Geology Reviews, 2019, 113: 103067.
- [46] 王加昇, 韩振春, 李超, 等. 黔西南板其卡林型金矿床方解石 REE、Fe、Mn 元素特征及其对找矿的指示意义[J]. 大地构造与成矿学, 2018, 42(3): 494-504.
- [47] 孙国涛, 沈能平, 苏文超, 等. 贵州苗龙金锑矿床方解石微量元素、Sr-Nd 同位素地球化学特征及其意义[J]. 矿物学报, 2016, 36(3): 404-412.
- [48] 谢卓君, 夏勇, 闫宝文, 等. 贵州省三都—丹寨成矿带中卡林型金矿地球化学特征及成矿物质来源初探[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2014, 33(3): 326-333.
- [49] Zhong S J, Alfonso M. Partitioning of rare earth elements (REEs) between calcite and seawater solutions at 25°C and 1 atm, and high dissolved REE concentrations[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1995, 59(3): 443-453.
- [50] Johannesson K H, Lyons W B, Yelkin M A, et al. Geochemistry of the rare-earth elements in hypersaline and dilute acidic natural terrestrial waters: Complexation behavior and middle rare-earth element enrichments[J]. Chemical Geology, 1996, 133(1/2/3/4): 125-144.