

doi: 10.12097/j.issn.1671-2552.2023.07.009

湘中锡矿山锑矿床巨量矿石堆积机制: 来自方解石流体包裹体的约束

胡阿香^{1,2}, 文静³, 彭建堂^{4*}

HU A' xiang^{1,2}, WEN Jing³, PENG Jiantang^{4*}

1. 湖南城市学院土木工程学院, 湖南 益阳 413000;

2. 城市地下基础设施结构安全与防灾湖南省工程研究中心, 湖南 益阳 413000;

3. 湖南有色金属职业技术学院资源环境系, 湖南 株洲 412000;

4. 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

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

2. Hunan Engineering Research Center of Structural Safety and Disaster Prevention for Urban Underground Infrastructure, Yiyang 413000, Hunan, China;

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

4. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, Guizhou, China

摘要: 湘中锡矿山锑矿床目前研究程度已经很高, 但对该矿区锑矿石发生巨量堆积的原因仍不清楚。热液矿床巨量矿石的堆积过程, 实际上就是大规模流体汇聚并发生有效沉淀的过程, 因此, 对锡矿山矿区流体演化过程和沉淀机制的研究有助于解决其巨量矿石的堆积机制问题。锡矿山矿区方解石非常发育, 且与成矿关系密切, 是研究该区流体作用的理想对象。对该区不同期次方解石进行流体包裹体岩相学和显微测温研究, 初步刻画了该区流体演化过程和矿石沉淀机制。研究表明, 不同期次方解石中流体包裹体类型基本相同, 主要为 I 型(纯液相包裹体)和 II 型(富液相两相包裹体), 但流体包裹体的岩相学特征存在明显差异: 主成矿期流体包裹体不发育且个体小, 成矿晚期流体包裹体发育程度中等且个体较大, 成矿后流体包裹体非常发育且个体很大。流体包裹体显微测温分析显示, 该区经历了 2 次独立的成矿事件: 主成矿期成矿流体为中高温、中低盐度的热液, 这种热液有利于锑的大规模迁移, 矿石沉淀机制为流体混合作用; 成矿晚期流体为中温、低盐度热液, 这种热液中锑的浓度明显小于主成矿期, 矿石沉淀机制为冷却作用; 成矿后还存在一期热液事件, 其流体为一种低温、低盐度热液。锡矿山矿区矿石巨量堆积主要与主成矿期成矿作用有关, 该期成矿流体中锑的浓度高, 流体规模巨大, 且流体混合作用这种矿石沉淀机制非常有利于超大型锑矿床的形成。

关键词: 成矿机制; 方解石; 锑矿; 超大型矿床; 湖南

中图分类号: P618.66; P578.6⁺1 文献标志码: A 文章编号: 1671-2552(2023)07-1166-13

Hu A X, Wen J, Peng J T. The accumulation mechanism of giant ores in the Xikuangshan antimony deposit, central Hunan: Constraints from fluid inclusions hosted in calcite. *Geological Bulletin of China*, 2023, 42(7): 1166-1178

Abstract: Although a lot of efforts have been made on the Xikuangshan deposit, the key scientific problem why such giant ores were accumulated in the narrow Xikuangshan area still remains unclear. The detailed investigation on the evolution of the ore-forming fluid and on the mechanism of its ore precipitation will be helpful for solving the above problem, since the giant ore accumulation in the

收稿日期: 2022-04-06; 修订日期: 2022-07-11

资助项目: 国家自然科学基金青年项目《湘中锡矿山矿区巨量矿石堆积机制研究——来自石英微区形貌和成分原位分析的制约》(批准号: 42102073)、国家自然科学基金面上项目《湘中锡矿山锑矿床角砾岩及其与成矿关系研究》(批准号: 41272096) 和国家重点研发计划项目《综合地球物理联合反演与解释一体化平台建设》(编号: 2018YFC0603500)

作者简介: 胡阿香(1987-) 女, 博士, 讲师, 从事矿床地球化学研究。E-mail: axhu2010@163.com

* 通信作者: 彭建堂(1968-) 男, 博士, 研究员, 从事矿床地球化学研究。E-mail: jtpeng@126.com

hydrothermal deposit resulted from the convergence and effective precipitation of the large-scale hydrothermal fluid. Calcite is common in the Xikuangshan deposit and is closely related to antimony mineralization, thus it is an ideal mineral to study the mineralization process in the Xikuangshan ore district. Based on the researches on the petrography and microthermometry of fluid inclusions hosted in calcite, the fluid evolution process and ore precipitation mechanism are preliminarily depicted, and then the accumulation mechanism of giant ores in the Xikuangshan deposit is discussed. It is shown that, various calcites share similar fluid inclusion types, but their fluid inclusions display the distinct differences in view of petrography, the fluid inclusions hosted in those calcites of the early mineralization are rare in amount and small in size, the inclusions hosted in calcite of the late mineralization are relatively developed and relatively large in size, and the inclusions in the post-ore calcites are the most in amount and the largest in size. It was revealed that there are twice independent mineralization events happened in the Xikuangshan ore district. The early mineralization is characterized by the hydrothermal fluid with relatively high temperature and moderate salinity, which is beneficial to the large-scale migration of antimony, and the fluid mixing is responsible for the ore precipitation of early mineralization; the late ore-forming fluid is a kind of moderate-temperature and low-salinity hydrothermal solution, the antimony concentration in this kind of hydrothermal solution is significantly lower than that in the early mineralizing fluid, and the ore precipitation resulted from the fluid cooling. Moreover, there is another hydrothermal event after antimony mineralization with low-temperature and low-salinity solution. The giant accumulation of ore in the Xikuangshan ore district is mainly ascribed to the early mineralization, with high-concentration antimony in the ore-forming fluid and the giant flux of fluid, and the ore precipitation mechanism of fluid mixing in the early mineralization stage are favorable for the formation of the giant antimony deposits.

Key words: metallogenic mechanism; calcite; antimony deposit; superlarge ore deposit; Hunan Province

湘中锡矿山锑矿床以“世界锑都”著称,其锑储量超过国外储量总和,为国内外学者研究锑成矿作用提供了得天独厚的条件。前人已在矿床地质特征、成矿时代、角砾岩、矿床成因等方面做了很多研究(刘光模等,1983;刘焕品,1986;胡雄伟,1995; Peng et al. 2003; 刘守林等,2017; Hu et al. 2018),但为什么地壳中丰度很低、难于富集的锑,在锡矿山矿区不足 16 km² 的范围内,能形成如此巨量的矿石堆积,一直是长期未能解决的科学难题。

自然界中大部分金属元素富集成矿,需借助流体搬运,没有流体运载,矿质不可能仅依靠扩散机制发生富集成矿床,更不可能形成数量不多但其储量占世界较大比例的超大型矿床(Borisenko et al., 1994)。因此,对于超大型热液矿床而言,其巨量矿石的堆积过程,实际上就是一个大规模流体汇聚并发生有效沉淀的过程,故对其流体演化及沉淀机制进行研究,有助于揭示其成矿过程和巨量矿石发生堆积的机制(Richter et al., 2018; Shu et al., 2019; Chi et al., 2021)。地壳中丰度很低的锑(0.2×10^{-6}),能在锡矿山形成超大型锑矿床,无疑离不开大规模流体的活化、迁移和沉淀。因此,要攻克锡矿山矿石巨量堆积机制这一难题,在很大程度上,取决于对该区流体演化过程的精细研究。尽管前人对该区成矿早期辉锑矿和部分脉石矿物(石英、萤石、重晶石)中的流体包裹体已开展研究(解庆林等,1996; Hu et al., 2018),但缺乏对矿区分布

最广的脉石矿物方解石的研究,且已有的研究也未涉及锡矿山矿区巨量矿石的堆积机理。方解石是锡矿山锑矿床最主要的脉石矿物,作为矿区贯通矿物,从主成矿期、成矿晚期到成矿后均有出现,是揭示矿区流体演化与成矿的理想研究对象。因此,本文借助对锡矿山矿区不同期次方解石中流体包裹体的系统研究,精细刻画该区流体演化过程,揭示其矿石沉淀机制,探讨该区巨量锑矿石的堆积机理。

1 矿床地质特征

锡矿山矿区处于湘中盆地中央(图 1),总面积约 16 km²。矿区地层发育较简单,为下石炭统和上泥盆统(图 2)岩性主要为碳酸盐岩,夹少量粉砂岩和泥页岩。该区锑矿体主要产于上泥盆统余田桥组(D₃s)硅化灰岩中(图 2、图 3),在矿区深部,有少量矿体产于中泥盆统棋梓桥组(D₂q)中(图 3)。

在区域构造上,锡矿山处于桃江-城步断裂带与新化-涟源断裂带的交会处(图 1)。矿区西部大断裂 F₇₅ 为该区规模最大的断裂(图 2),是桃江-城步断裂带的一部分。整体上,锡矿山矿区为一个复式背斜,由多个次级背斜组成,其中规模较大、与锑成矿密切相关的为老矿山、童家院、飞水岩、物华等次级背斜(图 2)。这 4 个次级背斜核部为该区锑矿化最主要的产出部位。

锡矿山岩浆活动较少,仅在矿区东部发育一条

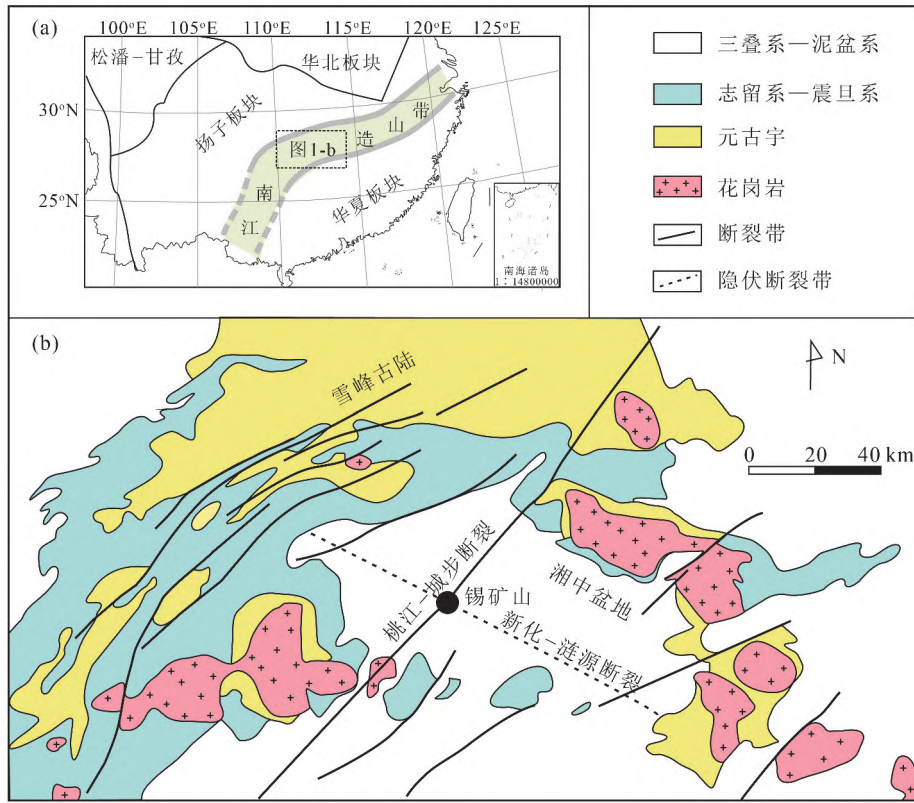


图1 研究区大地构造位置(a, 据全国标准地图(审图号:GS(2022)4312号)修改)和湘中区域地质图(b, 据史明魁等,1993修改)

Fig. 1 Tectonic location(a) and regional geological map(b) of central Hunan

NE向的煌斑岩脉(图2),该煌斑岩为云斜煌斑岩(吴良士等,2000;谢桂青等,2001),已有的研究表明,该煌斑岩与锑成矿之间没有成因联系(胡阿香

等,2016)。

在锡矿山矿区,锑矿体呈层状和似层状产出(图3),但在井下可见辉锑矿主要呈网脉状、囊状和不规则状充填于硅化灰岩裂隙中(Hu et al., 2018)。该区锑矿化受构造控制明显: F_{75} 断层以西无锑矿化,由 F_{75} 往东,矿体数量明显减少,厚度逐渐变薄直至尖灭,矿石品位也由富变贫(图3)。地表及浅部中段,矿石中锑品位普遍较高,往深部中段矿石品位逐渐降低。该区矿石主要呈致密块状、放射状或针状,矿石类型主要有石英-辉锑矿型、石英-方解石-辉锑矿型和方解石-辉锑矿型;金属矿物主要为辉锑矿,非金属矿物主要为石英和方解石,其次有少量萤石与重晶石。矿区围岩蚀变主要为硅化,其次为碳酸盐化和黄铁矿化。

2 方解石特征

在锡矿山矿区,方解石在数量上是仅次于石英的脉石矿物,但其分布范围更广,且贯穿于锑矿形成的整个过程。按其野外地质特征和矿物共生组

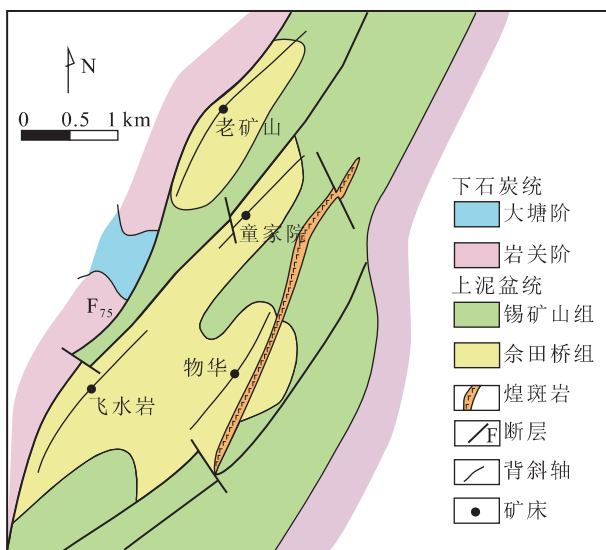


图2 锡矿山锑矿床地质图(据刘光模等,1983修改)

Fig. 2 Geological map of the Xikuangshan antimony deposit

合, 该区方解石可分为成矿期和成矿后 2 类, 且成矿期方解石又可分为主成矿期和成矿晚期(彭建堂等 2001a; 2004)。该区不同期次方解石具有明显不同的野外地质特征和矿物学特征(胡阿香等, 2023)。

主成矿期方解石主要产于北矿地表和浅部中段, 颜色以肉红色、乳白色为主, 比重和硬度均较大, 解理不发育; 该期方解石大多与柱状、板状辉锑矿共生(图版 I-a、b)。成矿晚期方解石分布范围较广, 尤其是南矿深部中段, 大多为白色、无色, 解理发育, 该期方解石往往与针状、放射状辉锑矿共生(图版 I-c、d)。成矿后方解石在矿区分布广泛, 为无色、皂色, 主要呈细脉状产于页岩中, 少量以晶洞形式产出; 晶洞方解石 3 组解理非常发育, 其硬度明显小于成矿期方解石, 敲击时易沿解理面破碎(图版 I-e、f)。

3 样品采集与分析方法

本次分别对该矿区主成矿期、成矿晚期和成矿后方解石样品进行了流体包裹体岩相学研究和显微测温分析, 所有样品均采自井下坑道, 样品采集位置及产出特征见表 1。包裹体片厚度约为 200 μm ,

表 1 锡矿山锑矿床方解石采集位置及产出特征

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

样号	采样位置	产出特征
主成矿期		
XN3-9	北矿 3 中段	肉红色方解石
XN3-11	北矿 3 中段	方解石-辉锑矿型矿石
XN3-14	北矿 3 中段	方解石-辉锑矿型矿石
XN3-15	北矿 3 中段	方解石-辉锑矿型矿石
成矿晚期		
XK-19	北矿 6 中段 50# 勘探线	石英-方解石-辉锑矿型矿石
XK-47	南矿 25 中段 49 运道	角砾岩中的方解石胶结物
XK-58	南矿 19 中段 39 采场	方解石-辉锑矿型矿石
XKS-41	南矿 19 中段	方解石-辉锑矿型矿石
XKS-A3	北矿童家院矿区	方解石-辉锑矿型矿石
XKS-A7	北矿童家院矿区	方解石-辉锑矿型矿石
XKW-8	北矿 6 中段	方解石-辉锑矿型矿石
成矿后		
XKSS-29	南矿 25 中段西沿脉	晶洞方解石
XKSS-34	南矿 25 中段北沿脉	晶洞方解石

分析仪器为 Leica 显微镜 Linkam THMSG 600 冷热台, 冷却温度和均一温度的精度分别为 $\pm 0.2^\circ\text{C}$ 和 $\pm 2^\circ\text{C}$, 实验中部分相变不明显的包裹体采用循环法获得其均一温度(Fall et al., 2018); 实验在中南大学有色金属成矿预测教育部重点实验室完成。流体盐度根据公式 $W = 0.00 + 1.78T_m - 0.0442T_m^2 + 0.00557T_m^3$ (Hall et al., 1998) 计算获得; 流体密度根据段振豪在线程序(www.geochem-model.org) 计算获得。

4 岩相学特征和显微测温结果

根据 Roedder (1984) 和 Kerkhof et al. (2001) 流体包裹体分类方案, 本次将方解石中的流体包裹体分为原生包裹体、次生包裹体和假次生包裹体, 并对原生包裹体和少量假次生包裹体进行了详细研究。根据包裹体在室温下的相态, 锡矿山矿区方解石中的包裹体类型可分为 I 型(纯液相包裹体)、II 型(富液相两相包裹体) 和 III 型(富气相两相包裹体)。值得一提的是, 本次在包裹体岩相学观察和显微测温分析中均未发现含 CO_2 的包裹体。研究表明, 不同期次方解石在岩相学特征和显微测温结果方面均存在明显差异。

4.1 岩相学特征

主成矿期方解石中流体包裹体不发育, 且包裹体个体较小, 仅见 I 型和 II 型包裹体。包裹体多呈四边形、三角形及不规则状; 包裹体个体较小, 一般为 3~12 μm , 且大多小于 8 μm ; 气液比介于 4%~25% 之间, 大多小于 15% (图版 II-a~c)。

成矿晚期方解石中流体包裹体较发育, 个体也较大, 有 I 型、II 型包裹体。包裹体多呈四边形、三角形、椭圆形和不规则状; 包裹体个体大小一般为 4~38 μm , 大多小于 20 μm ; 气液比变化范围为 5%~25%, 大多小于 15% (图版 II-d~f)。

成矿后方解石中流体包裹体最发育, 且个体通常很大, 包裹体类型较多, I、II、III 型包裹体均有发育。包裹体多呈四边形、负晶形、不规则状等; 包裹体个体大, 大多超过 10 μm , 最大可达 40 μm ; 气液比介于 5%~75% 之间, 大多小于 20% (图版 II-g~i)。

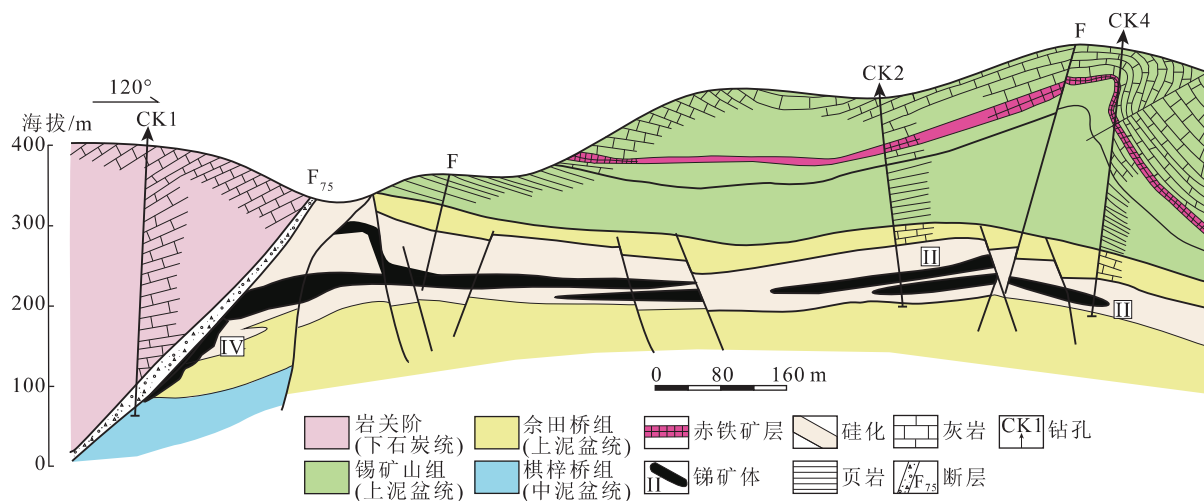
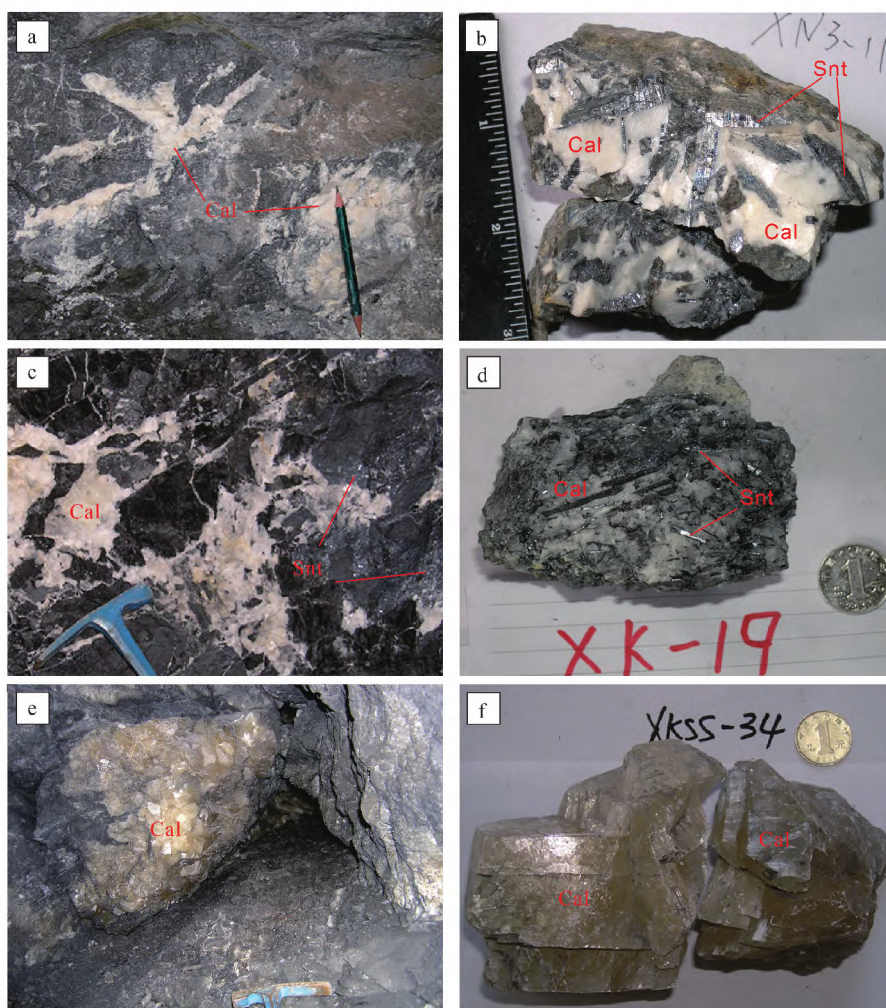


图3 锡矿山锑矿床31线地质剖面图(据锡矿山矿务局资料,1983)

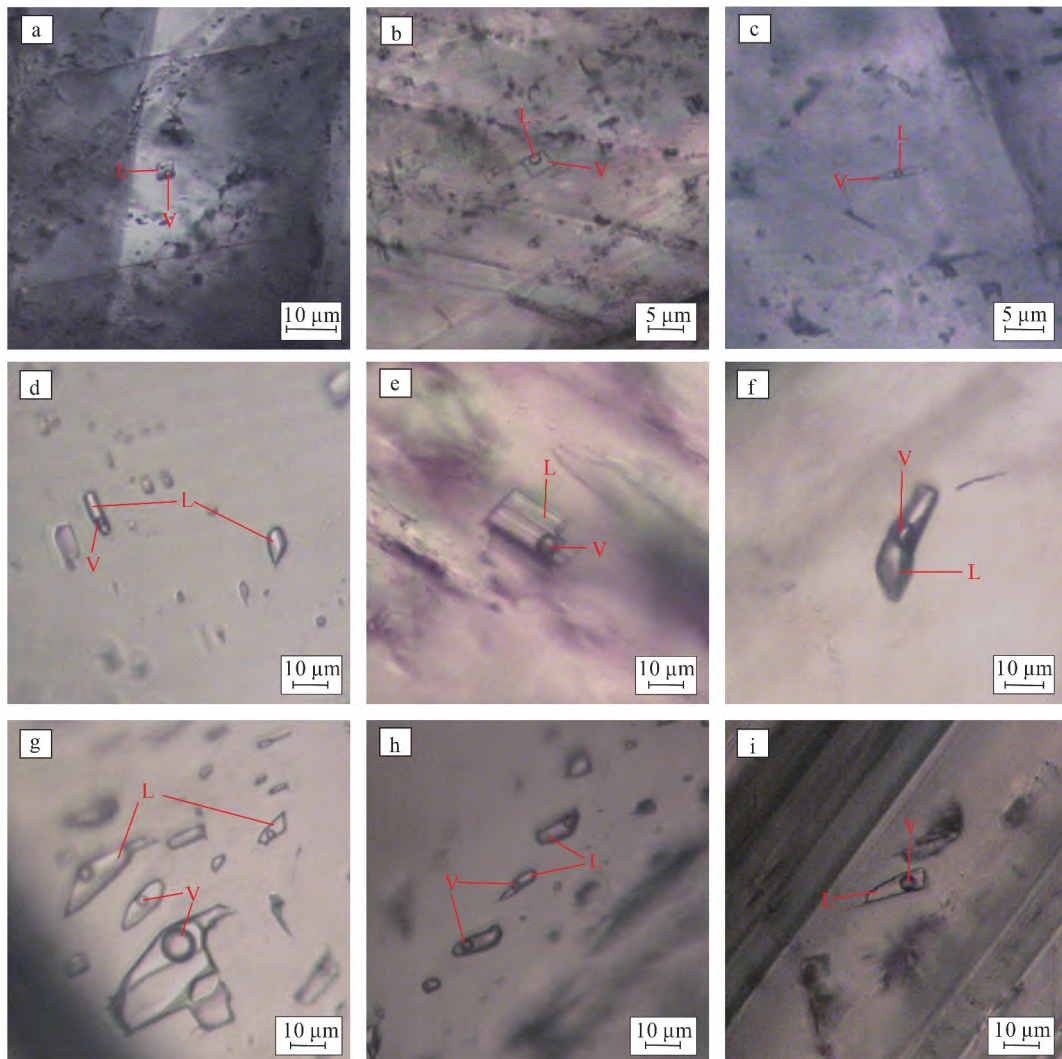
Fig. 3 No.31 profile map of the Xikuangshan antimony deposit

图版 I Plate I



a,b.主成矿期; c,d.成矿晚期; e,f.成矿后。Cal—方解石; Snt—辉锑矿

图版 II Plate II



a~c.主成矿期; d~f.成矿晚期; g~i.成矿后。L—液相; V—气相

4.2 显微测温结果

本次对该区不同期次方解石中 II 型包裹体进行了均一温度和盐度的测定,所有包裹体在升温时都均一至液相,测试结果见表 2 和图 4。

主成矿期方解石中流体包裹体冷冻温度为 $-0.5 \sim -4.2^{\circ}\text{C}$ ($n = 79$),对应流体盐度为 $0.88\% \sim 6.74\%$ NaCleqv,大多集中在 $4.0\% \sim 5.0\%$ NaCleqv (图 4-a);均一温度为 $111.8 \sim 313.8^{\circ}\text{C}$ ($n = 113$),大多集中于 $120 \sim 220^{\circ}\text{C}$ (图 4-b);成矿流体密度为 $0.72 \sim 0.96 \text{ g/cm}^3$ 。

成矿晚期方解石中流体包裹体冷冻温度为 $-0.3 \sim -4.1^{\circ}\text{C}$ ($n = 151$),对应流体盐度为 $0.53\% \sim 6.59\%$ NaCleqv 主要集中于 $0.5\% \sim 2.0\%$ NaCleqv (图 4-c);均一温度为 $109.3 \sim 322.3^{\circ}\text{C}$ ($n = 202$),大多集

中于 $140 \sim 260^{\circ}\text{C}$ (图 4-d);成矿流体密度为 $0.68 \sim 0.96 \text{ g/cm}^3$ 。

成矿后方解石中流体包裹体冷冻温度为 $-0.2 \sim -0.8^{\circ}\text{C}$ ($n = 49$),对应流体盐度为 $0.35\% \sim 1.40\%$ NaCleqv (图 4-e);均一温度为 $122.6 \sim 237.3^{\circ}\text{C}$ ($n = 52$),大多集中于 $140 \sim 180^{\circ}\text{C}$ (图 4f);流体密度为 $0.76 \sim 0.94 \text{ g/cm}^3$ 。

5 讨论

5.1 流体特征及演化过程

5.1.1 不同期次流体特征

由表 3 可知,主成矿期流体均一温度较高,最高可达 374°C (石英);流体盐度大多小于 5% NaCleqv,但部分样品盐度较高,最高可达 15.4% NaCleqv (辉

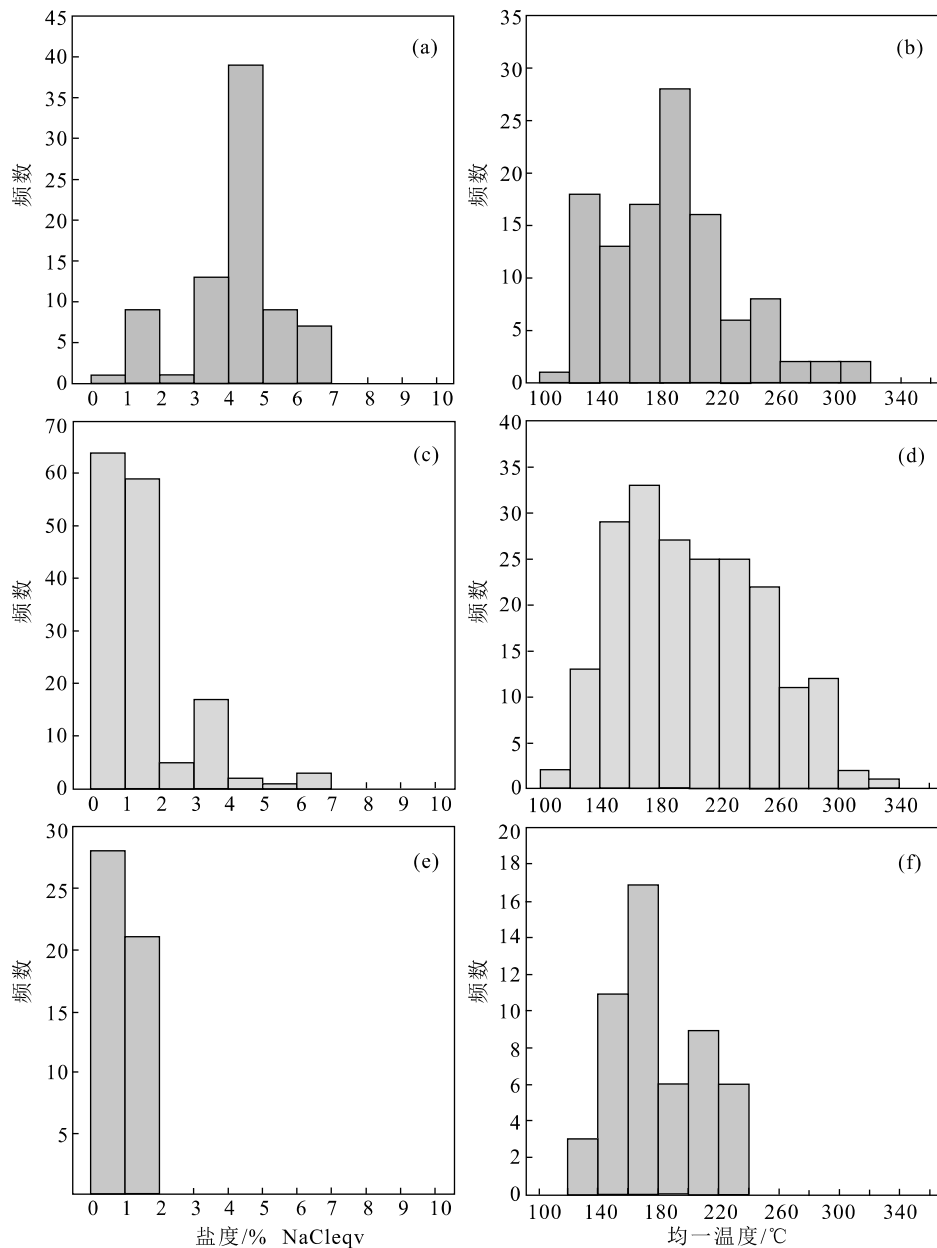


图4 锡矿山锑矿床不同期次方解石流体包裹体盐度和均一温度直方图

Fig. 4 Histograms of salinities and homogenization temperatures of fluid inclusions in different calcites in the Xikuangshan antimony deposit
a、b—主成矿期; c、d—成矿晚期; e、f—成矿后

锑矿),因此该期成矿流体为中高温、中低盐度流体。将矿石矿物(辉锑矿)和脉石矿物(石英、萤石、重晶石、方解石)进行对比不难发现,主成矿期石英、萤石、重晶石的均一温度和盐度明显不同于同期辉锑矿和方解石(表3),前者均一温度明显高于后者,但后者盐度稍高于前者(图5),故主成矿期可能存在2个阶段的流体作用。

成矿晚期方解石中流体包裹体,其均一温度亦可高达322°C,与主成矿期第Ⅱ阶段相近;盐度变化范围为0.5%~6.6% NaCleqv,为低盐度流体,表明成矿晚期流体为中低温、低盐度流体。成矿晚期方解石中流体包裹体的均一温度和盐度均介于主成矿期第Ⅰ阶段与第Ⅱ阶段之间(表3),表明成矿晚期流体并非早期流体进一步演化的产物,应为一次

表 2 锡矿山锑矿床不同期次方解石流体包裹体显微测温结果

Table 2 Microthermometric data of fluid inclusions for different calcites in the Xikuangshan antimony deposit

样号	$T_m/^\circ\text{C}$	盐度 / % NaCleqv	$T_h\text{-tot}/^\circ\text{C}$
主成矿期			
XN3-9	-0.5~-4.1(23)	0.88~6.59(23)	111.8~234.1(31)
XN3-11	-0.9~-4.0(21)	3.23~6.45(21)	139.2~273.4(33)
XN3-14	-0.7~-4.2(19)	1.23~6.74(19)	127.1~313.8(26)
XN3-15	-0.6~-4.1(16)	1.06~6.59(16)	123.8~225.3(23)
成矿晚期			
XK-19	-0.4~-1.5(26)	0.71~2.57(26)	112.3~322.3(30)
XK-47	-0.4~-0.6(6)	0.71~1.06(6)	121.9~186.2(14)
XK-58	-0.5~-1.9(25)	0.88~3.23(25)	166.9~298.8(31)
XKS-41	-0.5~-2.5(25)	0.88~4.18(25)	127.0~261.9(35)
XKS-A3	-0.3~-4.1(26)	0.53~6.59(26)	126.2~309.1(32)
XKS-A7	-0.4~-2.2(20)	0.71~3.71(20)	145.8~289.6(28)
XKW-8	-0.4~-1.0(23)	0.71~1.74(23)	109.3~302.6(32)
成矿后			
XKSS-29	-0.4~-0.8(25)	0.71~1.40(25)	128.6~237.3(24)
XKSS-34	-0.2~-0.8(24)	0.35~1.40(24)	122.6~229.0(28)

注: 括号内为流体包裹体的测试数量

表 3 锡矿山锑矿床不同期次流体的均一温度和盐度对比

Table 3 Comparison of homogenization temperatures and salinities of fluid in different stages in the Xikuangshan antimony deposit

成矿期次	矿物名称	均一温度 / $^\circ\text{C}$		盐度 / % NaCleqv	
		范围	平均值	范围	平均值
主成矿期	石英	124~374	222(111)	0.5~3.9	1.24(89)
	第 I 阶段 萤石	119~357	221(94)	0.5~1.6	0.93(71)
	重晶石	142~366	244(262)	0.2~4.2	1.34(222)
	第 II 阶段 辉锑矿	112~325	177(154)	0.2~15.4	5.03(103)
	方解石	112~314	186(113)	0.9~6.7	4.18(79)
成矿晚期	方解石	109~322	202(202)	0.5~6.6	1.61(151)
成矿后	方解石	123~234	166(55)	0.3~1.4	0.96(49)

注: 括号内数字为流体包裹体测定数量; 锡矿山主成矿期辉锑矿、石英、萤石、重晶石数据据 Hu et al. (2018)

独立的成矿作用。前人的研究亦证实, 该区主成矿期成矿和晚期成矿是 2 次独立的成矿事件 (Peng et al. 2003)。

成矿后方解石中流体包裹体的均一温度和盐度均低于成矿期, 该期流体为一类低温、低盐度的热水溶液。

5.1.2 流体演化过程

根据前述不同期次流体包裹体的特征和锡矿

山矿区地质特征, 可推断该区流体演化过程为: 在主成矿期, 来自深部的高温、中低盐度成矿流体顺着 F_{75} 断裂带往上运移, 至矿区浅部及地表发生沉淀, 形成石英-辉锑矿型矿石和少量方解石-辉锑矿型矿石; 从第 I 阶段演化到第 II 阶段, 流体温度趋于降低, 但盐度有所增大。成矿晚期为一期独立的流体作用, 中低温、低盐度的成矿流体沿与主成矿期类似的通道往上运移, 至矿区深部发生沉淀, 形

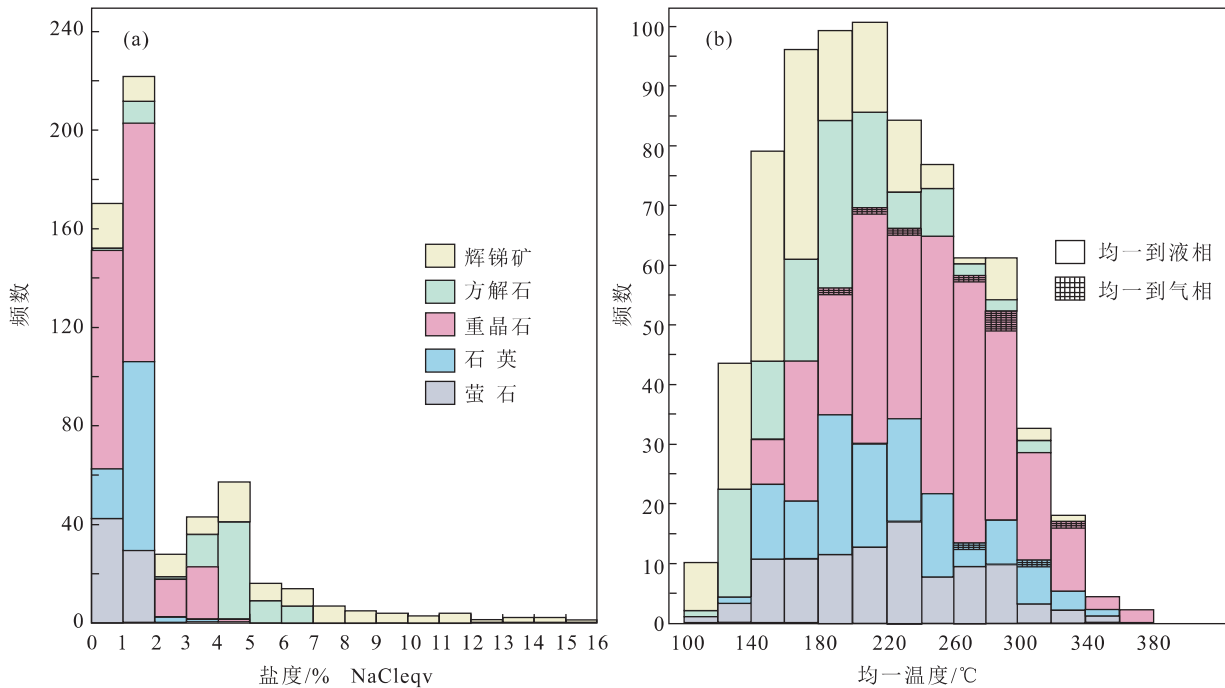


图5 锡矿山锑矿床主成矿期矿石矿物和脉石矿物流体包裹体的盐度(a)和均一温度(b)直方图
(辉锑矿、重晶石、石英和萤石的数据据 Hu et al. 2018)

Fig. 5 Histograms of salinities (a) and homogenization temperatures (b) of fluid inclusions for the main mineralization stage of the Xikouangshan antimony deposit

成方解石-辉锑矿型矿石。成矿后的流体作用,流体温度和盐度均明显低于成矿期,主要形成不规则状的方解石脉和方解石晶洞。

5.2 巨量矿石堆积机制

热液体系中巨量金属物质的堆积,必须满足大规模流体运移、流体在有限的空间汇聚、有效的流体沉淀机制等条件(马东升,1998; Gaëtan et al., 2018)。锡矿山作为典型中低温热液矿床,能在矿区不足 16 km²的范围内发生如此巨量的矿石堆积,大规模流体搬运、汇聚、有效的沉淀等这些条件缺一不可。

5.2.1 大规模流体运移

锡矿山锑矿床锑储量约为 300×10⁴ t,其中主成矿期形成的锑矿资源量约占 80%(胡雄伟,1995)。计算表明,假设成矿流体为饱和溶液,要沉淀主成矿期如此巨量的金属锑至少需要 2.8×10¹⁴ g 水,而成矿晚期也至少所需 9.4×10¹⁴ g 水。显然,不论是主成矿期还是成矿晚期,锡矿山矿区均经历了大规模的流体作用。

据前人研究可知,该矿区成矿物质锑主要来自

矿区深部的前寒武纪基底地层(彭建堂等,2001a, b; 马东升等,2003)。湖南前寒武系碎屑岩基底不仅锑含量高,且锑的存在形式也容易被活化而发生迁移(牛贺才等,1991; 何江等,1996)。前人实验表明,随着温度升高,湘中碎屑岩基底地层中锑淋滤率不断增大:温度为 100~150℃时,锑的淋滤率较低(12.5%);温度升高至 150~250℃时,淋滤率大幅增加(77.9%)(何江等,1996; 解庆林,1996);且当流体中含有(NH₄)₂S 等介质时锑淋滤率可高达 91.7%;相对于泥灰岩,碎屑岩中锑淋滤率较高,最高可达 100%(何江等,1996)。大量研究显示,温度对锑溶解度影响最大(Krupp,1988; Spycher et al.,1989; Zotov et al.,2003),高温有利于锑的溶解与搬运,如在温度为 350℃的条件下,锑在水中的溶解度可达到 701×10⁻⁴ mol/kg(Zotov et al.,2003)。

结合矿区流体包裹体研究可知,锡矿山主成矿期成矿温度较高(可高达 374℃),因而该期大规模流体容易将深部地层中巨量的成矿物质锑淋滤萃取出来,并进行长距离搬运;且由于高温流体中锑的溶解度较大,故该期流体中锑浓度较高。成矿晚

期流体温度虽低于主成矿期,但仍可高达 325℃,该期流体亦有利于深部基底地层中锑的活化、迁移。总之,锡矿山矿区成矿温度较高,尤其是主成矿期,这种高温条件有利于基底地层中锑被充分淋滤和长距离的搬运,该区高温、大规模成矿流体携带了大量高浓度的成矿物质。

5.2.2 大规模流体汇聚

锡矿山所处的构造位置和矿床的岩性组合,非常有利于携带巨量成矿物质的大规模流体发生汇聚。锡矿山在构造上处于桃江-城步深大断裂带与新化-涟源隐伏断裂带的交会部位,深部流体容易沿这种特殊构造位置向上运移至地壳浅部。锡矿山矿区岩性为砂岩-灰岩-页岩组合,上覆低渗透率的页岩构成了理想的遮挡层,能阻止大规模流体逸散,故成矿流体只能在页岩之下的灰岩段发生大规模汇集。事实上,锡矿山矿区的灰岩段,并非全是碳酸盐岩,而是由许多灰岩和页岩互层组成,因此,灰岩段中的页岩又构成了次级遮挡层,成矿流体被严格限制在不同页岩层之间的碳酸盐岩中。

锡矿山矿区这种独特灰岩、页岩互层,容易发生层间滑脱和层间剥离,形成多层的层间虚脱带,这为成矿流体发生沉淀提供了良好的储矿场所,尤其是矿区 4 个次级背斜的核部,是成矿流体发生汇聚的最有利部位。

5.2.3 流体的有效沉淀机制

仅有大规模流体的运移和汇聚,显然还不足以形成类似锡矿山这样的超大型矿床,只有大规模成矿流体与有效的沉淀机制相结合,才能使矿石发生大规模沉淀,最终在矿区形成矿石巨量堆积(Tan et al. 2015; Gaëtan et al. 2018; Mernagh et al. 2020)。热液系统中矿物沉淀主要受温度和/或压力的变化、水/岩反应、流体混合和相分离(沸腾和不混溶)等因素影响(Wilkinson, 2001)。已有研究表明,简单冷却所需条件为成矿物质须饱和,且成矿流体温度要在较小的范围发生大幅度降低,但自然界很难同时满足这 2 个条件,因此仅靠简单冷却作用很难形成大型矿床(张德会, 1997; Wilkinson, 2001); 沸腾作用虽然是斑岩型矿床、脉型金矿、浅成热液矿床等矿石沉淀的主要机制之一,但必须限制在一个体积很小的空间内且持续时间很短($5 \times 10^3 \sim 10^4$ a), 这个时间远小于一般热液矿床的形成时间($10^5 \sim 10^6$ a)(Wilkinson, 2001), 因而它也不是形成金属矿

床最主要的机制,对大型和超大型热液矿床作用相当有限。在诸多矿床中,物理过程(包括相分离和流体混合)是引起矿物沉淀的最主要机制(Wilkinson, 2001)。混合作用在不同热液矿床中导致矿石沉淀的现象越来越受到研究者重视,特别是在世界上大部分大型-超大型矿床形成过程中,混合机制均发挥了极其重要的作用(Wilkinson, 2001; 李堃等, 2017; Zhang et al., 2019; Liu et al., 2020; Wang et al., 2020)。

正如前所述,辉锑矿溶解度与温度的关系最密切(Spycher et al., 1989; Krupp et al., 1998; Zotov et al., 2003), 当温度降低 50℃ 时,辉锑矿的溶解度可降低一个数量级,因而降温通常被认为是锑矿床中导致矿物发生沉淀最重要的因素(Wagner et al., 2000; Hagemann et al., 2003)。当温度为 350℃、200℃ 和 90℃ 时,溶液中锑含量分别为 701×10^{-4} mol/kg、 44.3×10^{-4} mol/kg 和 3.1×10^{-4} mol/kg(Zotov et al., 2003), 即上述 3 个温度条件下,1 kg 水中锑含量分别为 8.54 g、0.54 g 和 0.04 g, 显然,锡矿山这种大规模、高浓度成矿流体从高温到低温的演化过程中,几乎所有锑都会发生沉淀,从而形成巨量锑的堆积。

降温作用可通过流体混合和流体不混溶的减压过程 2 种方式来实现(Hagemann et al., 2003)。由图 6-a 发现,尽管锡矿山主成矿期方解石样品点的均一温度和盐度变化较大,但两者具有明显的正相关关系,与混合作用的变化趋势一致(Wilkinson, 2001), 表明主成矿期方解石的沉淀可能是经流体混合作用引起的。前人研究显示,流体混合作用往往是由高温、高盐度和低温、低盐度 2 个端元的流体形成(张德会, 1997; Wilkinson, 2001)。结合对锡矿山主成矿期矿石矿物(辉锑矿)沉淀机制的研究(Hu et al., 2018), 发现辉锑矿与方解石在均一温度-盐度散点图中具有类似的变化趋势(图 6-b), 表明两者的沉淀机制均为流体混合作用,而不同于矿区石英、萤石、重晶石的沉淀机制(沸腾作用)(Hu et al., 2018)。这也进一步证实锡矿山矿区主成矿期存在早、晚 2 个阶段的观点。

前已论述,矿区成矿物质主要来自深部基底的前寒武系碎屑岩(彭建堂等, 2001b; 马东升等, 2003), 因而这种高温、高盐度流体为流经前寒武纪基底、并萃取成矿物质锑的循环地下水; 根据矿区

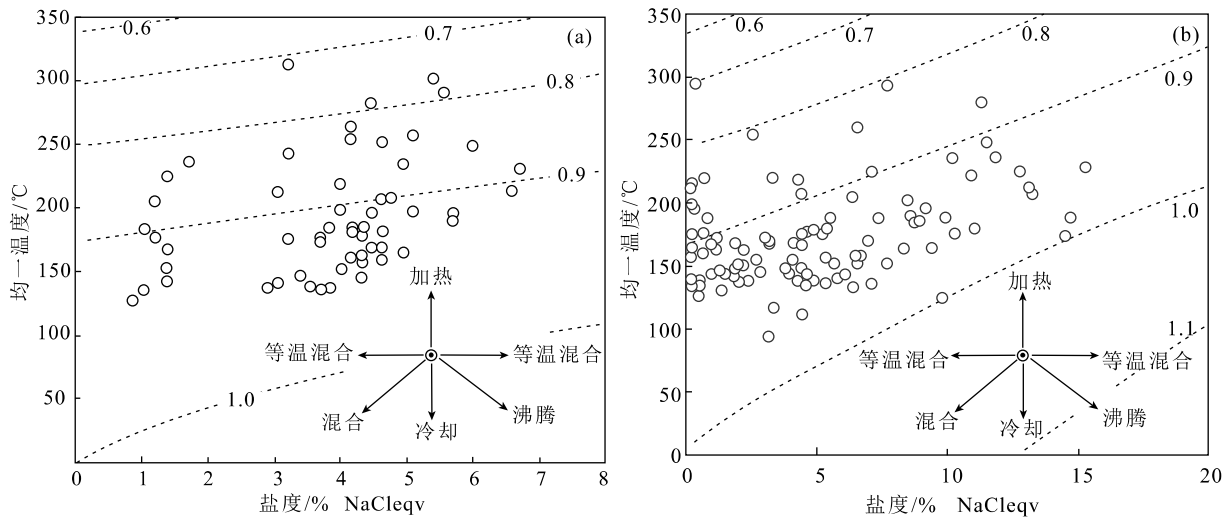


图6 锡矿山锑矿床主成矿期方解石 (a) 和辉锑矿 (b) 流体包裹体均一温度-盐度散点图
(等密度线据 Wilkinson 2001; 辉锑矿数据据 Hu et al., 2018)

Fig. 6 Homogenization temperature vs. salinity of fluid inclusions of calcite (a) and stibnite (b) from the main mineralization stage from the Xikuangshan antimony deposit

成矿流体 $\delta^{18}\text{O}$ 值较低,最低可达 -4.2‰ (刘文均, 1992),说明该区这种低温、低盐度端元流体为未经深部循环的大气降水。相对高温、高盐度端元流体顺着西部大断裂从矿区深部往上迁移,到达矿区浅部及地表后,与浅部低温、低盐度的大气降水发生混合作用;这种混合作用会导致成矿流体温度显著降低,引起成矿物质的溶解度快速减小,在矿区合适的空间发生沉淀并最终形成巨量锑的堆积。

根据包裹体岩相学和均一时的相态可初步排除锡矿山成矿晚期存在沸腾作用:①包裹体主要为 I 型和 II 型包裹体,缺乏 III 型和纯气相包裹体(图版 II -d~f);②包裹体升温时全部均一至液相,未发现包裹体均一至气相现象(表 2);③该期方解石埋藏较深,均产于矿区深部。在均一温度-盐度散点图中,成矿晚期方解石中不同流体包裹体的盐度变化相似,80%以上流体包裹体的盐度变化范围限制在 $0\sim 2.0\%$ NaCleqv 之间,但均一温度变化较大(图 7) 故推测该区成矿晚期方解石的沉淀机制为冷却作用(Wilkinson 2001)。单纯的冷却会导致辉锑矿溶解度减小,并最终使锑矿石发生沉淀。由于冷却作用过程中盐度变化一般不大(Shepherd et al., 1985),但该区成矿晚期成矿流体的盐度还有少量处于 $2.0\%\sim 6.6\%$ NaCleqv 之间,因此成矿晚期流体

可能还有少量其他中盐度流体的混入,但该流体的来源有待于进一步探讨。

总之,主成矿期成矿流体高温、高浓度的特征,结合流体混合引起降温这一有效沉淀机制,导致锡矿山矿区主成矿期巨量的矿石堆积。成矿晚期,成矿流体温度较低,以及单纯冷却作用导致其形成的矿石量有限。

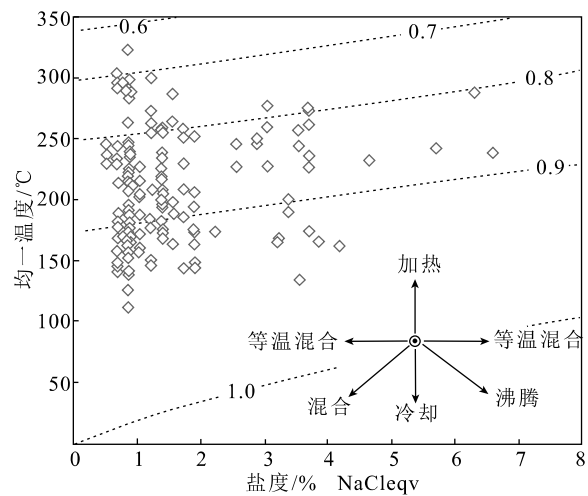


图7 锡矿山锑矿床成矿晚期方解石流体包裹体均一温度-盐度散点图(等密度线据 Wilkinson 2001)

Fig. 7 Homogenization temperatures vs. salinities of fluid inclusions of the late ore-stage calcite from the Xikuangshan antimony deposit

6 结 论

(1) 湘中锡矿山锑矿床主成矿期、成矿晚期和成矿后方解石均一温度分别为 111.8 ~ 313.8℃、109.3 ~ 322.3℃、122.6 ~ 237.3℃, 盐度分别为 0.88% ~ 6.74% NaCleqv、0.53% ~ 6.59% NaCleqv、0.35% ~ 1.40% NaCleqv。

(2) 锡矿山矿区流体作用可分为主成矿期第 I 阶段、主成矿期第 II 阶段、成矿晚期和成矿后, 且主成矿期和成矿晚期为 2 次独立的流体事件。

(3) 锡矿山巨量成矿物质的堆积主要与主成矿期流体作用有关, 主成矿期流体温度较高, 大规模高温流体有利于基底地层中的成矿物质锑被淋滤萃取, 并有利于其长距离搬运; 锡矿山矿区独特的构造和岩性组合条件有利于流体大规模汇聚; 流体混合这一有效沉淀机制导致了巨量锑矿石的堆积, 并最终在锡矿山矿区不足 16 km² 范围内形成了超大型锑矿床。

参 考 文 献

Borisenko A S, Obolensky A A. Concentration of ore-forming solutions as a factor of formation of superlarge deposits [J]. *Geotectonica et Metallogenia*, 1994, (22): 1-4.

Chi G X, Diamond L W, Lu H Z, et al. Common problems and pitfalls in fluid inclusion study: A review and discussion [J]. *Minerals*, 2021, 11: 1-23.

Fall A, Bodnar R J. How precisely can the temperature of a fluid event be constrained using fluid inclusions? [J]. *Economic Geology*, 2018, 113 (8): 1817-1843.

Gaëtan L, Stanislas S, Laurent G, et al. Deciphering fluid flow at the magmatic-hydrothermal transition: A case study from the world-class Panasqueira W-Sn-(Cu) ore deposit (Portugal) [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2018, 499: 1-12.

Hagemann S G, Lüders V. P-T-X conditions of hydrothermal fluids and precipitation mechanism of stibnite-gold mineralization at the Wiluna lode-gold deposits, Western Australia: Conventional and infrared microthermometric constraints [J]. *Mineralium Deposita*, 2003, 38: 936-952.

Hall D L, Sterner S M, Bondar R J. Freezing point depression of NaCl-KCl-H₂O solutions [J]. *Economic Geology*, 1998, 83: 197-202.

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.

Kerkhof A M V D, Hein U F. Fluid inclusion petrography [J]. *Lithos*, 2001, 55(1/4): 27-47.

Krupp R E. Solubility of stibnite in hydrogen sulfide solutions, speciation, and equilibrium constants, from 25 to 350° C [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1988, 52: 3005-3015.

Liu P, Mao J R, Jian W, et al. Fluid mixing leads to main-stage cassiterite precipitation at the Xiling Sn polymetallic deposit, SE China: evidence from fluid inclusions and multiple stable isotopes (H-O-S) [J]. *Mineralium Deposita*, 2020, 55(6): 1233-1246.

Mernagh T P, Leys C, Henley R W. Fluid inclusion systematics in porphyry copper deposits: the super-giant Grasberg deposit, Indonesia, as a case study [J]. *Ore Geology Reviews*, 2020, 123: 103570.

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.

Richter L, Diamond L W, Atanasova P, et al. Hydrothermal formation of heavy rare earth element (HREE)-xenotime deposits at 100 °C in a sedimentary basin [J]. *Geology*, 2018, 46(3): 263-266.

Roedder E. Fluid Inclusions [M]. Washington, D C: Mineralogical Society of America, 1984.

Shepherd T J, Rankin A H, Alderton D. A practical guide to fluid inclusion studies [M]. New York: Blackie, 1985.

Shu X C, Liu Y. Fluid inclusion constraints on the hydrothermal evolution of the Dalucao carbonatite-related REE deposit, Sichuan Province, China [J]. *Ore Geology Reviews*, 2019, 107: 41-57.

Spycher N F, Reed M H. As (III) and Sb (III) sulfide complexes: an evaluation of stoichiometry and stability from existing experimental data [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1989, 54: 2158-2194.

Tan Q P, Xia Y, Xie Z J, et al. Migration paths and precipitation mechanisms of ore-forming fluids at the Shuiyindong Carlin-type gold deposit, Guizhou, China [J]. *Ore Geology Reviews*, 2015, 69: 140-156.

Wagner T, Cook N J. Late-Variscan antimony mineralisation in the Rheinisches Schiefergebirge, NW Germany: evidence for stibnite precipitation by drastic cooling of high-temperature fluid systems [J]. *Mineralium Deposita*, 2000, 35(2/3): 206-222.

Wang L, Tang L, Zhang S T, et al. Genesis of the Yujiadian F-Pb-Zn-Ag deposit, Inner Mongolia, NE China: Constraints from geochemistry, fluid inclusion, zircon geochronology and stable isotopes [J]. *Ore Geology Reviews*, 2020, 122: 103528.

Wilkinson J J. Fluid inclusions in hydrothermal ore deposits [J]. *Lithos*, 2001, 55: 229-272.

Zhang H Y, Zhai D G, Liu J J, et al. Fluid inclusion and stable (H-O-C) isotope studies of the giant Shuangjianzishan epithermal Ag-Pb-Zn deposit, Inner Mongolia, NE China [J]. *Ore Geology Reviews*, 2019, 115: 103170.

Zotov A V, Shikina N D, Akiniev N N. Thermodynamic properties of the Sb(III) hydroxide complex Sb(OH)₃(aq) at hydrothermal conditions [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2003, 67(10): 1821-1836.

何江, 马东升. 中低温含硫、氯水溶液对地层中金、锑、汞、砷的淋滤实验研究 [J]. *地质论评*, 1996, 42(11): 76-86.

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.
- 胡阿香,文静,彭建堂.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[J].矿物学报,2023,42(1): 38-48.
- 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].中国地质科学院博士学位论文,1995.
- 李堃,段其发,赵少瑞,等.湖南花垣铅锌矿床成矿物质来源与成矿机制—来自S、Pb、Sr同位素的证据[J].地质通报,2017,36(5): 811-822.
- 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.
- 刘焕品.锡矿山锑矿床的硅化作用及其形成机制[J].湖南地质,1986,5(3): 27-36.
- 刘守林,彭建堂,胡阿香,等.湘中锡矿山矿区与成矿有关的角砾岩及其形成机制[J].地质论评,2017,63(1): 75-88.
- 刘文均.华南几个锑矿床的成因探讨[J].成都地质学院学报,1992,19(2): 10-19.
- 马东升.地壳中流体的大规模流动系统及其成矿意义[J].高校地质学报,1998,4(3): 250-261.
- 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.
- 牛贺才,马东升.在低温开放体系水/岩反应过程中金、锑、钨的实验地球化学研究[J].科学通报,1991,36(24): 1879-1881.
- 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,2001a,47(1): 34-41.
- 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,2001b,30(3): 248-256.
- 彭建堂,胡瑞忠,漆亮,等.锡矿山热液方解石的分配模式及其制约因素[J].地质论评,2004,50(1): 25-32.
- 史明魁,傅必勤,靳西祥.湘中锑矿[M].长沙:湖南科学技术出版社,1993.
- 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.
- 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): 29-36.
- 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.
- 解庆林.湘中湘西中低温热液矿床流体地质作用过程的地球化学研究[D].南京大学博士学位论文,1996.
- 解庆林,马东升,裘丽雯,等.湘西新元古界—寒武系中锑砷存在相态研究[J].地质论评,1998,44(1): 77-82.
- 张德会.成矿流体中金属沉淀机制研究综述[J].地质科技情报,1997,16(3): 53-58.