

<http://www.geojournals.cn/georev/ch/index.aspx>

贵州独山改造型锑矿床地球化学特征

王学焜

(昆明工学院矿产地质研究所)



独山锑矿田位于独山箱状背核部及其向南倾没部位。矿床受断裂控制。其中半坡大型锑矿床产于下泥盆统丹林组,以陡倾斜大脉产出;巴年中型锑矿床产于中泥盆统独山组,为缓倾斜顺层产出的层状似层状矿体。矿石组成简单,为单一型锑矿床。成矿元素具区域性浓集特征;地层中锑含量比地壳中的高数倍至百余倍;锑来自矿源层。 $\delta^{34}\text{S}$ 具海水硫酸盐和生物硫特点;成矿流体为加热了的大气降水;铅模式平均年龄为450.1Ma,为多源铅。矿床成因属低温的沉积-改造型层控锑矿床。

关键词 沉积-改造型 地球化学特征 锑矿床 贵州独山

1 矿床基本地质特征

独山锑矿田位于独山箱状背斜核部及其向南倾没部位,背斜东西两侧分别由烂土断裂和独山断裂构成边界,矿床受背斜轴部发育的北东和北西两组断裂控制,前者以牛碛断裂为代表,后者以河沟断裂为代表,而北北西向的半巴断裂直接控制了半坡和巴年两锑矿床的产出部位(图1)。

矿田出露地层为泥盆系和志留系^[1]。下泥盆统分为:丹林组(D_1dn ,砂岩);舒家坪组(D_1s ,砂岩、铁质砂岩夹泥岩)。中泥盆统分为:龙洞水组(D_2l ,灰岩和泥岩);帮寨组(D_2b ,砂岩和铁质砂岩);独山组(D_2d)按岩性分成3段:鸡泡段(D_2d^1)为灰岩夹砂岩;宋家桥段(D_2d^2)为灰岩、瘤状灰岩和砂岩互层;鸡窝寨段(D_2d^3)为灰岩和硅质灰岩。上泥盆统分为:望城坡组(D_3w ,碳酸盐岩);挠梭组(D_3y ,碳酸盐岩和硅质灰岩)。志留系仅出露少量的翁项群($S_{1-2}wn$,砂岩夹灰岩和泥岩)。

半坡大型锑矿床位于半巴断裂北端,矿床产于下泥盆统丹林组,赋矿围岩为中细粒石英砂岩。矿体呈陡倾斜大脉产出为主,如I号矿体就占矿床储量的70%以上;还有密集型细脉状和顺层产出的以层状矿体。矿石有用组分仅有辉锑矿,脉石矿物为石英,次为方解石;矿石组构简单,但具典型改造矿石特征。围岩蚀变有硅化,其次为黄铁矿化和碳酸盐化。

半坡锑矿床成矿期分沉积成岩期、热液改造期和表生期。热液改造期成矿作用分石英-黄铁矿-辉锑矿;石英-辉锑矿;方解石(白云石)-辉锑矿和黄铁矿-辉锑矿-石英4个阶段,以中间两个阶段矿化最强。

巴年为中型锑矿床,位于半巴断裂南段,矿体产于中泥盆统独山组宋家桥段的碳酸盐岩和碳酸盐岩与砂岩的接触界面。矿体呈缓倾斜顺层产出的层状似层状矿体,偶见穿层脉状矿体。矿化

注:本文系中国有色金属工业总公司资助项目研究成果的一部分。

本文1993年5月收到,1994年5月改回,季国容编辑。

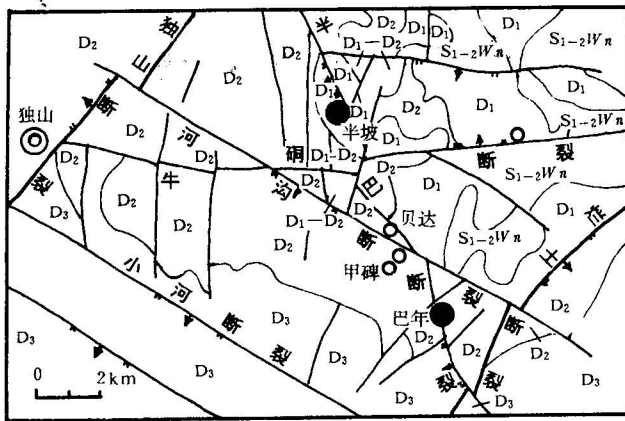


图1 独山锑矿地质图

(据贵州地质勘查局有色地质三总队)

Fig. 1 Geological map of the Dushan antimony deposits

D₃ 上泥盆统; D₂ 中泥盆统; D₁ 下泥盆统;S_{1-2Wn} 中下志留统翁项群; • 锑矿床; ○ 矿点D₃ Upper Devonian; D₂ Middle Devonian; D₁ Lower Devonian;S_{1-2Wn} Middle-Lower Silurian Wengxiang Group;

• antimony deposit; ○ ore occurrence

至半定量。用几何平均法统计处理数据,特高值样品不参加统计。得到地层中8种元素的平均含量(表1)。表1说明(1)砷和锑含量比地壳含量高数倍至百余倍,汞和铅仅高出数倍,锌、铜和银则相对贫化,而钼变化大;(2)砷和锑富集于中下泥盆统,次为中下志留统,且具时空分布的不均匀特点;(3)在志留系和泥盆系沉积分异过程中,成矿元素锑已发生初始富集作用,形成了本区锑矿的矿源层,为后期改造成矿提供了物质基础。

2.2 含矿岩中成矿元素的分配

独山锑矿的含矿岩石有碎屑岩、碳酸盐岩和泥质岩。据半坡和巴年两矿床的近矿围岩、矿化母岩以及贝达锑汞矿点的近矿围岩,共100多件样品进行ICP分析,按岩类统计获得不同含矿岩中锑的含量:

碎屑岩 为独山锑矿主要含矿岩石,尤以中细粒石英砂岩含锑最高。如半坡的中细粒砂岩含锑达 140×10^{-6} — 380×10^{-6} ,高出丹林组10—27倍,巴年锑矿的近矿砂岩含锑高达 $1\,000 \times 10^{-6}$,高出独山组47倍之多。

碳酸盐岩 为巴年锑矿主要含矿岩石,其中硅质灰岩、碳质灰岩含锑高达 $\geq 1\,000 \times 10^{-6}$,高出独山组数10倍。

泥质岩 通常为矿体的顶板或底板岩石,普遍含锑较高。如半坡锑矿丹林组页岩含锑为 400×10^{-6} ,高出地层锑28倍,巴年锑矿宋家桥段的页岩含锑为 120×10^{-6} ,也高出地层数倍。

以上说明含矿岩中锑的含量普遍比相应地层中锑高出数倍至数10倍,说明成矿作用过程中锑具有高度浓集,也佐证了矿源层中锑再次受到改造富集作用。

地层中成矿元素的局部高度浓集,对改造矿床的形成,是个重要的区域地球化学标志,找矿中应予重视。

范围较大,单个矿体规模小,矿层呈多层(3—4层)状,由于含矿层位灰岩与砂岩交替出现的岩性差异所致。围岩蚀变为碳酸盐化,次为硅化和黄铁矿化。

巴年矿床的成矿期与半坡锑矿相同,但热液改造期成矿作用仅有石英-黄铁矿-辉锑矿和方解石(白云石)-辉锑矿两个阶段。

研究认为,巴年的成矿条件,控矿因素,矿床地球化学和矿床成因等方面,与半坡矿床有许多共同特点。但由于成矿的时空有差异,因而又各具特殊性。

2 微量元素地球化学

2.1 地层中成矿元素的分配

贵州地质勘查局三总队和四总队在独山地区锑矿床外围以及贝达、甲碑等锑汞矿点外围采集地层剖面样品3000余件,进行ICP分析。灵敏度 10^{-6} g,精度达定量

表 1 独山地区地层中成矿元素含量($\times 10^{-6}$)Table 1 Ore element abundances ($\times 10^{-6}$) in strata of the Dushan region

地 层	代号	岩石类型	Sb	Hg	As	Pb	Zn	Cu	Ag	Mo	样数 (件)
望城坡组	D _{3w}	碳酸盐岩	2.59 (12.90)	0.21 (2.60)	3.40 (1.90)	12.20 (1.50)	14.00 (0.20)	8.78 (0.20)			14.5
独 山 组	鸡窝寨段	D _{2d} ³	8.70 (43.50)	0.46 (5.80)	17.22 (9.60)	23.48 (1.90)	25.08 (0.40)	12.55 (0.20)	0.12 (1.70)	0.002 (<0.100)	294
	宋家桥段	D _{2d} ²	35.43 (117.20)	1.82 (22.80)	43.23 (23.50)	21.51 (1.70)	24.97 (0.40)	28.50 (0.50)	0.15 (2.10)	2.890 (1.900)	396
	鸡泡段	D _{2d} ¹	28.62 (143.00)	0.52 (6.50)	15.01 (8.30)	32.46 (2.60)	39.56 (0.60)	10.28 (0.20)	0.10 (1.40)	1.230 (0.800)	246
帮 寨 组	D _{2b}	碎屑岩	9.87 (49.40)	0.54 (6.80)	44.32 (24.60)	20.49 (1.60)	9.94 (0.10)	26.50 (0.50)	0.15 (2.10)	3.310 (2.200)	707
龙洞水组	D _{2l}	碳酸盐岩	11.32 (56.60)	0.82 (10.30)	22.15 (12.30)	29.37 (2.20)	15.30 (0.20)	10.61 (0.20)	0.41 (2.00)	0.340 (0.200)	369
丹林组— 舒家坪组	D _{1dn} — D _{1s}	碎屑岩	14.17 (70.90)	0.54 (6.80)	17.57 (9.80)	10.20 (0.80)	11.08 (0.20)	30.32 (0.60)	0.07 (1.00)	4.210 (2.800)	840
翁项群	S _{1-2un}	碎屑岩 泥质岩	17.23 (86.20)	0.67 (8.40)	8.26 (10.10)	19.04 (1.50)	48.99 (0.70)	39.02 (0.70)	0.03 (0.40)	1.660 (1.100)	330
地壳丰度 (泰勒, 1964)			0.20	0.08	1.80	12.50	70.00	55.00	0.07	1.500	

注: 1. 本表数据据贵州地质勘查局有色三总队和四总队资料。

2. () 内数字为元素含量与地壳丰度比的倍数。

2.3 矿物中微量元素分配

对半坡和巴年的辉锑矿和黄铁矿作了微量元素分析, 结果见表 2 和表 3。辉锑矿含砷较高, 其余元素含量均低, 但砷、锑、汞、铋元素组合明显, S/Se 值极大。黄铁矿含砷、锑、铋较高, Co/Ni 和 Sr/Ba 值均小于 1, 为沉积成因^[2]。从元素组合及其特征说明成矿作用在较低温条件下发生, 也反映了沉积改造特征。

表 2 独山锑矿床辉锑矿中微量元素($\times 10^{-6}$)Table 2 Contents of trace elements ($\times 10^{-6}$) in stibnite of the Dushan antimony deposits

序 号	As	Hg	Bi	In	Cd	Au	Ag	Se	Tl	S (%)	采样地点
1	149.929	15.719	0.050	2.325	0.041	<0.01	0.038	0.295	1.742	23.363	半坡 706
2	129.189	14.945	0.050	3.076	0.147	<0.01	0.417	0.456	1.960	25.100	半坡 DF-1
3	269.602	13.109	<0.050	1.478		<0.01	0.030	0.048		24.840	巴年 PD-23
4	94.242	10.809	<0.050	2.431	0.034	<0.01	0.153	0.038		25.540	巴年 PD-21
5	140.603	16.112	<0.050	2.718	0.089	<0.01	0.298	0.298		25.330	巴年 PD-21
6	191.630	39.992	<0.050	2.039	0.010	<0.01	0.030	<0.030		25.510	巴年 PD-36

分析单位: 中南工业大学测试中心(ICP)

表 3 独山锑矿床黄铁矿中微量元素($\times 10^{-6}$)

Table 3 Contents of trace elements in pyrite of the Dushan antimony deposits

序号	As	Sb	Bi	Cu	Pb	Zn	Au	Ag	Ga	Co	Ni	Co/Ni	Sr	Ba	Sr/Ba	采样地点
1	720	220	58	19.0	53	750	<0.01	36.0	36	53.0	27.0	0.5	28	70	0.4	半坡锑矿
2	1 300	210	1 200	40.0	140	300	<0.01	89.0	20	54.0	140.0	0.4	70	950	0.1	半坡锑矿
3	1 600	250	380	63.0	140	380	<0.01	70.0	130	48.0	170.0	0.3	44	82	0.5	半坡锑矿
4	10	30		27.6		10	0.01	0.8		17.6	44.2	0.4				巴年锑矿

注:1-3号系云南省地质矿产局测试中心分析(ICP);4号系中南工业大学测试中心分析(ICP)。

2.4 成矿元素共生组合分析

为了查明成矿元素的共生组合和与造岩元素的内在联系,我们采集了 50 多件半坡、巴年和贝达等地的中下泥盆统含矿岩石的样品,分析 18 种元素,进行 R 型聚类^[3],获得一个具有阶梯状规律的谱系图(图 2)。据相关关系,将 18 种元素分成 3 类:

第一类:硅、铝、钛、钙、镁、钠、锶和砷、锑、铜、硼等 11 个元素, $R \geq 0.91$;

第二类:铅和锌, $R > 0.98$;

第三类:镓、镍、铌、锆,相关程度低, $R = 0.3$ 。

图中明显地看出,造岩元素硅、铝、钙、镁和锶、钡等与成矿元素砷、锑、铜、铅、锌等密切相关,相关系数 $R > 0.8$ 。指示成矿元素来源于地层。

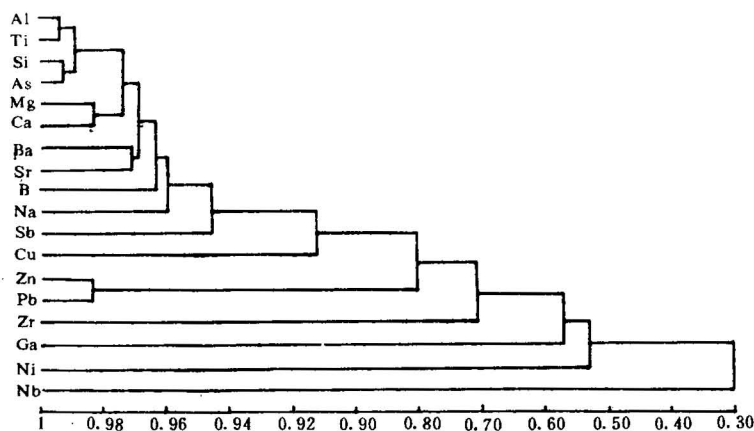


图 2 独山泥盆系含矿岩石的元素 R 型聚类谱系图

Fig. 2 R-mode cluster analysis

of elements in Devonian ore-bearing rocks in Dushan

量不变,体积小。石英中包裹体大小一般为 7—8 μm ,方解石中包裹体稍大,从 5—8 μm 至 25 μm ,气液比一般为 5%—20%,个别达 20%—40%。

3.1 均一温度

石英和方解石中包裹体测得的均一温度见表 4。据表中温度数据,可将半坡锑矿床的成矿温

上述微量元素特征分析表明,成矿元素分配具区域性浓集特点,锑丰度比地壳丰度高数倍至百余倍,比含矿岩石高出数倍至数 10 倍,佐证了矿源层的存在,R 型分析也证实了成矿元素来自地层。主要矿源层为中下泥盆统,其次为中下志留统。

3 包裹体地球化学

独山锑矿的包裹体类型简单,种类少,只有纯液体包裹体和液体包裹体两种,包裹体数

度分成 180—150℃ 和 150—120℃ 两组, 它们分别代表半坡锑矿床石英-辉锑矿和方解石-辉锑矿两个主要成矿阶段的温度。巴年锑矿床的均一温度为 160—120℃, 相当于半坡锑矿的方解石-辉锑矿阶段的成矿温度; 而贝达的锑汞矿点介于两者之间。

表 4 独山锑矿包裹体均一温度

Table 4 Homogenization temperatures of mineral inclusion of the Dushan antimony deposits

顺 号	样 号	测定 矿物	包裹体 类型	气液比 (%)	包裹体 大小 (μm)	测定 次数	均一温度(℃)		矿石特征	采 样 地 点
							变化范围	平均		
1	B-37	石英	液体	20—40	4—9	3	150—99	123	散点状石英	半 坡 矿 床
2	B-01	石英	液体	5—10	5—6	5	156—145	148	石英-辉锑矿	
3	B-35	石英	液体	10—20	6—8	7	173—143	156	块状锑矿石	
4	CW-14	石英	液体	10—20	6—10	15	175—117	144	石英-辉锑矿	
5	CW-13	石英	液体	10—15	5—6	5	182—152	165	块状锑矿石	
6	CW-01	方解石	液体	5—10	5—6	6	148—115	135	方解石-辉锑矿	
7	B-36	石英	液体	5—10	6—8	15	147—99	120	角砾状锑矿石	
8	CW-12	方解石	液体	10—25	6—25	10	166—130	149	锑矿化灰岩	巴 年 矿 床
9	PD-25	石英	液体	20—30	4	2		135	硅化锑矿石	
10	PD-21	方解石	液体	15—30	6—10	11	159—123	144	锑矿石	
11	PD-21-1	方解石	液体	10—20	6—8	10	165—124	142	方解石-辉锑矿	
12	PD-21-4	方解石	液体	10—15	5—6	10	165—122	151	锑矿化灰岩	
13	B-14	石英	液体	10—20	6—8	15	163—120	144	辰砂-石英脉	贝 达 矿 点
14	D-2	方解石	液体	10—20	2—9	5		147	石英-方解石脉	

测试单位: 昆明工学院地质系测试室

3.2 盐度

据 22 件矿物包裹体测得盐度较低, 其中 3 件是与温度同时进行的。半坡锑矿床的石英(Cw-13), 盐度($w_{\text{NaCl}}/10^{-2}$)为 1.8—7.3, 平均为 4.4; 贝达锑汞矿的石英(B-14), 盐度($w_{\text{NaCl}}/10^{-2}$)为 3.6—7.6, 平均为 5.5; 巴年锑矿床的方解石(Cw-12), 盐度($w_{\text{NaCl}}/10^{-2}$)为 5.0—8.3, 平均为 6.7。以上说明同种矿物的盐度变化大, 表明系由不同成矿阶段形成的包裹体。在空间上是由半坡→贝达→巴年方向盐度增加, 而成矿温度则是降低的趋势, 就此而言, 温度与盐度成负相关, 反映出成矿流体具多源特点。

以上特征, 说明成矿作用在温度不高、盐度较低条件下发生的。

3.3 流体包裹体成分和物理化学参数

据半坡、巴年两矿床中的方解石和石英测得包裹体成分见表 5。

表5 独山锑矿床矿物流体(a)和气相(b)包裹体成分表*

Table 5 Compositions of mineral inclusions of the Dushan antimony deposits

(a)					(b)							
序号	1	2	3	4	序号	1	2	3	4			
测定矿物	辉锑矿	石英	辉锑矿	方解石	测定矿物	辉锑矿	石英	辉锑矿	方解石			
离子成分	K ⁺	0.208	2.045	0.167	0.206	水溶气体成分	CO ₂	16.792	16.792	67.167	554.125	
	Na ⁺	0.040	0.050	0.033	0.343		CO	2.552	4.339	2.603	53.394	
	Ca ²⁺	8.200	1.190	133.900			CH ₄	0.372	1.024	0.521	1.303	
	Mg ²⁺	0.240	0.355	1.783	2.852		H ₂	2.074	0.202	0.006	5.184	
	F ⁻	0.408	0.025	0.016	3.949		N ₂	10.714	20.927	12.238	39.374	
	Cl ⁻	0.196	0.050	0.033	0.057		H ₂ O	574.000	913.000	391.000	857.000	
	SO ₄ ²⁻		0.715		0.683							
离子重量摩尔浓度	K ⁺	0.107	1.046	0.086	0.106	气体摩尔数	CO ₂	381.551	381.551	1256.138	12 590.984	
	Na ⁺	0.035	0.044	0.029	0.299		CO	91.106	154.906	92.930	1 906.221	
	Ca ²⁺	4.092	0.594	66.817			CH ₄	63.830	23.188	32.476	81.221	
	Mg ²⁺	0.198	0.276	1.467	2.347		H ₂	1 028.871	100.208	2.976	2 561.762	
	F ⁻	0.430	0.026	0.017	4.257		N ₂	382.459	747.035	436.682	1 405.541	
	Cl ⁻	0.111	0.028	0.019	0.032		H ₂ O	31861.9835	50679.4262	21703.894	47570.940	
	SO ₄ ²⁻		0.143		0.143							
	ΣNa	0.044	0.035	0.029	0.308							
特征比值	$\frac{Na^+}{K^+}$	0.192	0.024	0.179	1.665	水溶气体摩尔分度	CO ₂	0.011 3	0.007 3	0.064 1	0.190 4	
	$\frac{Na^+}{Cl^-}$	0.204	1.000	1.000	6.020		CO	0.002 9	0.003 0	0.003 9	0.028 8	
	$\frac{Ca^{2+}}{Mg^{2+}}$	34.200	3.550	75.100			CH ₄	0.001 9	0.000 5	0.001 4	0.001 2	
	$\frac{SO_4^{2+}}{Cl^-}$		14.300		12.020		H ₂	0.030 4	0.001 9	0.000 1	0.038 8	
	$\frac{Na^+}{Ca^{2+}+Mg^{2+}}$	0.005	0.033	0.0002			N ₂	0.011 3	0.014 4	0.018 4	0.021 3	
	$\frac{F^-}{Cl^-}$	2.080	0.500	0.484	69.300		H ₂ O	0.942 4	0.973 0	0.912 1	0.719 5	
						特征比值	$\frac{H_2O}{CO_2}$	34.18	54.37	5.82	1.55	
							$\frac{P^{**}}{CO_2}$	0.30	0.33	0.05	0.11	
采样地点	半坡锑矿		巴年锑矿		采样地点	半坡锑矿		巴年锑矿				

* 离子成分和水溶气体成分数值需 $\times 10^{-6}$;气体摩尔数需 $\times 1 000$;离子重量摩尔浓度单位为 mol/L。分析单位为中国有色金属工业总公司矿产地质研究院包裹体研究室。

P^{**} = CH₄ + CO + H₂

包裹体液相成分特征 矿物包裹体液相成分见表5(a),阳离子以Ca²⁺和Mg²⁺为主,次为K⁺和Na⁺,其变化是Ca²⁺>Mg²⁺>K⁺>Na⁺;阴离子以硫酸根(SO₄²⁻)为主,次为Cl⁻和F⁻,且sO₄²⁻>Cl⁻>F⁻;由此说明成矿流体是一种成分较复杂的低盐度热水溶液。SO₄²⁻/Cl⁻值为14.30—11.98,具硫酸盐型地下水热液特征。

Na⁺/K⁺值低(<0.2)。通常认为岩浆热液矿床的Na⁺/K⁺值<1(E. Roedder, 1972)^[4]。改造型层控矿床应有较高的Na⁺/K⁺值,而独山地区几百平方公里内无岩浆活动,无疑是包裹体中富钾所引起的。钾为亲岩元素,在沉积作用过程中,因吸附和离子交换作用,钾易富集于泥质、粘土物质、有机质等形成的页岩、泥质灰岩、生物灰岩和细砂岩中,这些岩石恰好是独山锑矿的矿源

岩,当热液环流时萃取了矿源岩中钾转入成矿流体,引起矿物包裹体中富钾,而降低 Na^+/K^+ 值。

$\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ 值高,而 $\text{Na}^+(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ 值低,说明 Ca^{2+} 在成矿作用中占主导地位。故碳酸盐矿物-辉锑矿组合是半坡、巴年主要成矿阶段的产物。

F^-/Cl^- 值较高,但波动大,研究认为氟高也与地层含氟高有关。巴年矿区的帮寨组砂岩(8件)含氟 0.06%,独山组灰岩和砂岩(30件)含氟为 0.0297%^①,比正常沉积岩高(灰岩为 220×10^{-6} ,砂岩为 $180 \times 10^{-6} - 200 \times 10^{-6}$)^②。至于它的赋存状态有待研究。

包裹体气相成分特征 包裹体气相成分见表 5(b),主要气体成分为 CO_2 和 N_2 ,少量 CO , H_2 和 CH_4 ;而 CO_2 和 N_2 含量高说明了成矿作用在较浅部位发生。半坡与巴年稍有差异,这与它的成矿环境有关。另外,也可阐明成矿流体主要来自大气降水。

半坡的 $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ 值比巴年的高得多。因为巴年包裹体的寄主矿物为方解石,随温度降低,方解石中包裹体气液之间重新平衡时可能增加 CO_2 含量,故巴年 $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ 值显著降低,对矿化作用有一定影响;同时,说明石英-辉锑矿阶段的矿化强度比方解石-辉锑矿的阶段的矿化强度大。

$(\text{CH}_4 + \text{CO} + \text{H}_2)/\text{CO}_2$ 值,是衡量成矿环境氧化还原条件的重要参数(李秉论,1982),独山锑矿的 $(\text{CH}_4 + \text{CO} + \text{H}_2)/\text{CO}_2$ 值较低(< 0.4),说明成矿作用处于还原-弱氧化环境。

其它物理化学参数 据包裹体成分,均一温度和盐度等数据,对成矿流体密度、氧逸度、酸碱度、氧化还原电位、流体压力等进行计算,其结果见表 6,其中压力因盐度、温度较低,又缺乏气体 CO_2 包裹体,采用赫斯(J. L. Tr. Hass, 1971; G. W. Fisher, 1976)等人的温度、盐度、压力图解,所获压力过于偏低,与成矿地质事实不符,故采用静水压力进行估算。据剖面资料,上覆岩层厚度变化从 1.4—2.2km,据压力梯度($0.275 \times 10 \text{ Pa/km}$)^③进行计算,其结果比较接近实际成矿压力。但因计算时未考虑影响压力的其它因素(如断裂构造),故压力数据可能比实际压力大些。

综上所述,独山锑矿的成矿作用是在低温、低压、低盐度、中等密度、氧逸度低、偏弱酸性溶液的条件下进行的。

表 6 独山锑矿床的成矿物理化学参数

Table 6 Physico-chemical parameters for mineralization of the Dushan antimony deposits

	均一温度 (°C)	盐度 ($w_{\text{NaCl}}/10^{-2}$)	密度 (ρ)	压力 ($\times 10^8 \text{ Pa}$)	酸碱性 (pH)	氧化还原 电位(V)	氧逸度 ($\times 10^5 \text{ Pa}$)
半坡锑矿	150	4.4	0.944	≤ 0.600	5.730	-2.950	-54.000
贝达锑汞矿	145	5.5	0.958	≤ 0.420			-52.000
巴年锑矿	144	6.7	0.957	≤ 0.380	5.950	-0.310	-52.900

4 同位素地球化学

4.1 硫同位素

硫同位素组成及其类型(表 7) $\delta^{34}\text{S}$ 变化大,从 -8.2‰—25.1‰。辉锑矿(40件) $\delta^{34}\text{S}$ 从

① 1993年由中南工业大学测试中心分析。

② 据刘英俊等,元素地球化学,1984。

③ 张本仁,地球化学,1979。

-2.4‰—7.5‰,极差为 9.9,黄铁矿(14 件) $\delta^{34}\text{S}$ 从 -7.8‰—25.1‰,极差为 32.9;而辉锑矿与黄铁矿、闪锌矿、方铅矿、辰砂和雄黄的极差分别是 31.1,29.1,18.9,16.1,9.8。据 $\delta^{34}\text{S}$ 组成特点,将硫分成 3 类:(1)重硫型, $\delta^{34}\text{S}$ 均为正值,比较集中,如半坡的辉锑矿;(2)轻硫型, $\delta^{34}\text{S}$ 均为负值,如巴年的辉锑矿;(3)过渡型, $\delta^{34}\text{S}$ 有正有负,如黄铁矿。

硫同位素组成变化规律是,从矿田北面半坡经贝达、甲碑往南至巴年, $\delta^{34}\text{S}$ 变化总趋势由正值过渡到负值,即重硫到轻硫。矿田中不同矿物硫同位素组成大小变化依次是黄铁矿>闪锌矿>方铅矿>辉锑矿。

表 7 独山锑矿硫同位素组成

Table 7. Sulfur isotopic composition in the Dushan antimony deposits

序号	测定矿物	$\delta^{34}\text{S}(\text{‰})$	弥散度	采样地点	
1	辉锑矿	6.5		地表民采坑	半坡 锑 矿 床
2	辉锑矿	6.2		883 中段	
3	辉锑矿	5.8		807 中段	
4	辉锑矿	5.9		194 中段	
5	辉锑矿	6.6		775 中段	
6	辉锑矿	6.4		775 中段	
7	辉锑矿	6.4		775 中段	
8	辉锑矿	5.6—7.5	1.9	半坡矿床(25 件, 平均 6.5‰)	
9	黄铁矿	-7.8—25.1	32.9	半坡矿床(12 件, 平均 14.8‰)	
10	辉锑矿	-4.7		PD-21 坑	巴 年 锑 矿 床
11	辉锑矿	-5.6		PD-21 坑	
12	辉锑矿	-5.5		PD-23 坑	
13	辉锑矿	-4.9		PD-33 坑	
14	辉锑矿	-2.4		PD-41 坑	
15	辉锑矿	-5.7		PD-33 坑	
16	辉锑矿	-6.0		PD-41 坑	
17	辉锑矿	-5.6	3.6	PD-41 坑	
18	黄铁矿	-8.2		地表民采坑	
19	雄黄	3.8		地表露头	
20	辰砂	10.1		民采坑	贝达锑 汞矿点
21	辰砂	6.3	3.8	同上	
22	黄铁矿	-3.3		民采坑	甲碑铅- 锌矿点
23	闪锌矿	15.9		民采坑	
24	方铅矿	12.9		民采坑	

注:1. 中国有色金属工业总公司矿产地质研究院同位素室分析。

2. 8—9 号样,据贵州地质勘查局有色三总队资料。

硫源 目前认为现代海水硫酸盐的 $\delta^{34}\text{S}$ 变化为 20.0‰—20.99‰(W. T. Holser, 1966; 酒

井,1972;C. E. Ress, 1978)^[5],而泥盆纪地层硫酸盐的 $\delta^{34}\text{S}$ 变化为 17.5‰—24.0‰(A. Claypool, 1980)和 15.0—24.0‰(W. T. Holser; I. R. Kaplan, 1966)^[6]。独山锑矿中的硫化物 $\delta^{34}\text{S}$ 变化范围大,弥散度也大,与海水的 $\delta^{34}\text{S}$ 及泥盆纪 $\delta^{34}\text{S}$ 相近似,说明具海水硫酸盐及生物还原硫特点,部分样品 $\delta^{34}\text{S}$ 变化较小($\pm 5\%$ 左右),其原因除了同位素交换均匀化程度较高外,可能有基底(江南古陆)硫的参予。

半坡辉锑矿 $\delta^{34}\text{S}$ 为正值,巴年辉锑矿 $\delta^{34}\text{S}$ 为负值,差别较大,但两者成矿的物化条件很相似,因此,认为主要是同位素分馏效应引起的,或者说是生物分馏效应所致。而生物分馏效应主要与环境有关。研究认为(C. E. Ress, 1973; H. Pschwarz, S. W. Burnie, 1973)^[7],海相沉积环境可分开放和封闭两种体系。封闭体系指硫酸盐供应不足,水盆地硫酸盐还原速率比硫酸盐供给速率快,因分馏作用的结果,使系统中硫酸盐逐渐变得富含 ^{34}S ,而导致细菌还原形成的硫化物也富含 ^{34}S ;开放体系指海水硫酸盐供应充分的水盆地,硫酸盐还原作用速率大大低于供给速率,这种环境有利形成较大的硫同位素分馏,使细菌还原形成的硫化物富含 ^{32}S ,且变化范围小。

研究认为,同位素在交换平衡分馏过程中, $\delta^{34}\text{S}$ 由高价到低价依次降低^①: $\text{SO}_4^{2-} \approx \text{HSO}_4^- > \text{SO}_3^{2-} > \text{SO}_2 > \text{SCO} > \text{S}_x \approx \text{H}_2\text{S} \approx \text{HS}^- > \text{S}^{2-}$ 。据此不难理解,半坡地区为滨海沉积环境,属封闭体系,且以碎屑岩为主,地层中含碳质低,而硫(S^{2-})在地层中可能以溶解硫酸盐形式及部分硫化物存在,较富含 ^{34}S ;巴年地区为浅海或海盆沉积环境,以碳酸盐岩为主,且含碳质高,生物细菌还原作用强,地层中硫(S^{2-})可能呈 H_2S 和 HS^- 以及少量硫化物形式存在,较富含 ^{32}S ,具较明显生物硫成因,说明成矿作用过程中辉锑矿的硫同位素生物分馏作用明显。因此,半坡硫化物富含 ^{34}S ,而巴年的硫化物富含 ^{32}S 。此外,因同位素组成变化与地质环境和成矿条件密切相关,而独山锑矿田处于两个构造单元的过渡地带,成矿条件也有差异,故同位素分馏程度与世界泥盆系硫酸盐的 $\delta^{34}\text{S}$ 分馏程度相比偏低一些。

硫同位素组成及其变化,除阐明物质来源外,还可说明改造成矿特点,改造程度较轻的矿床,则表现沉积硫特征更明显,多为负值;改造程度较强的矿床,重硫有变小的趋势,且多为正值。这正好说明半坡锑矿床改造程度比巴年锑矿强,也反映半坡硫同位素分馏的均匀化程度比巴年的更明显。

4.2 氢、氧同位素^[5]

对锑矿石中共生矿物辉锑矿、石英和方解石等进行包裹体中 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 同位素测定,结果见表 8,采用分馏方程进行计算,并投影在 $\delta\text{D}-\delta^{18}\text{O}$ 相关图上(图 3)。

氢、氧同位素组成 石英的 $\delta^{18}\text{O}$ 为 10.1‰—10.2‰,方解石的 $\delta^{18}\text{O}$ 为 12.3‰,矿物包裹体中的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 为 -0.5‰—-7.9‰, δD 为 -48.7‰—-62.9‰,两者均为负值,具明显的大气降水特征。

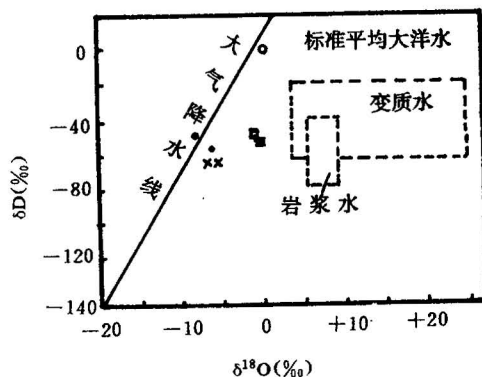


图 3 独山锑矿包裹体 $\delta\text{D}-\delta^{18}\text{O}$ 相关图

Fig. 3 Correlation diagram of $\delta\text{D}-\delta^{18}\text{O}$ of mineral inclusions in the Dushan antimony deposits

- 辉锑矿; × 石英; ◦ 方解石
- Stilnite; × quartz; ◦ calcite

① 魏菊英,王关玉.同位素地球化学.1988.

δD - $\delta^{18}O$ 相关图 从图3看投影点落在大气降水线附近,远离岩浆水和变质水区,这与区域内数百平方公里面积无火成岩和变质岩的地质事实相吻合。说明成矿流体主要来源于大气降水。

表8 独山锑矿床中氢、氧同位素组成

Table 8 Hydrogen and oxygen isotopic composition in the Dushan antimony deposits

序号	测定矿物	样重 (g)	$\delta^{18}O_{\text{矿物}}(\text{‰})$	$\delta D(\text{‰})$	$\delta^{18}O_{H_2O}(\text{‰})$	采用温度 (°C)	矿床
1	辉锑矿	30		-48.7	-7.9		半坡
2	石英	30	10.1	-62.9	-6.2	150	半坡
3	石英	30	10.2	-62.0	-6.1	150	半坡
4	辉锑矿	30		-57.6	-6.7		巴年
5	方解石	30	13.6	-53.3	-0.5	140	巴年
6	方解石	30	12.3	-50.7	-1.8	140	巴年

注:1. 分析单位:中国有色金属工业总公司矿产地质研究院同位素包裹体研究室。

2. 石英分馏方程采用张理刚,1985;方解石分馏方程采用拉伊,1966。

4.3 铅同位素

铅同位素组成 铅同位素组成见表9。

表9 独山锑矿床辉锑矿铅同位素组成及源区特征值

Table 9 Lead isotopic composition and characteristic values of the source area in the Dushan antimony deposits

同位素组成							模式年龄 (H. H) (Ma)	源区特征值				采样地点
$\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}$	标准 离差 (%)	$\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}$	标准 离差 (%)	$\frac{^{208}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}$	标准 离差 (%)	$\frac{^{206}\text{Pb}}{^{207}\text{Pb}}$		$\frac{^{238}\text{U}}{^{204}\text{Pb}}$ (μ)	$\frac{^{235}\text{U}}{^{204}\text{Pb}}$ (V)	$\frac{^{232}\text{Th}}{^{204}\text{Pb}}$ (ω)	$\frac{^{232}\text{Th}}{^{238}\text{U}}$ (K)	
18.235	0.01	15.925	0.02	38.468	0.04	1.145	665.5	9.08	0.0659	36.93	4.06	半坡锑矿
17.918	0.01	15.547	0.01	38.080	0.02	1.150	641.2	8.37	0.0607	38.03	4.54	半坡锑矿
17.798	0.01	15.524	0.01	37.912	0.02	1.146	552.8	8.25	0.0599	34.66	4.20	半坡锑矿
18.146	0.01	15.583	0.01	38.221	0.02	1.164	334.3	8.58	0.0623	35.77	4.17	巴年锑矿
18.125	0.01	15.682	0.01	38.553	0.02	1.156	469.4	8.56	0.0621	37.13	4.33	巴年锑矿
18.135	0.02	15.485	0.02	38.342	0.05	1.171	217.2	9.01	0.0654	36.12	4.00	巴年锑矿
18.059		15.624		38.263			450.1	8.64	0.0627	36.44	4.21	(平均值)

注:1. Φ 值采用参数 a. =9.5, b. =10.36, C. =29.49(R. D. Ruessell and R. M. Farquhar, 1960)计算查表获得 Φ 值年龄。

2. $\lambda_1=1.537 \times 10^{-10}\text{年}^{-1}$, $\lambda_2=9.722 \times 10^{-10}\text{年}^{-1}$, $\lambda_3=0.48813 \times 10^{-10}\text{年}^{-1}$ (L. R. Stieff, 1959)。

3. 地球年龄 $T=4.51 \times 10^9$ 年。

4. 分析单位:中国有色金属工业总公司矿产地质研究院同位素室。

辉锑矿中铅同位素组成稳定(变化在0.3%—1%范围内), μ 、 ω 、V值接近正常铅标准,而K值稍高,将铅同位素组成投影于 $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ - $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 和 $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ - $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 坐标图上(图4),投影点均落在正常铅范围,故具有正常普遍铅特征。[6]

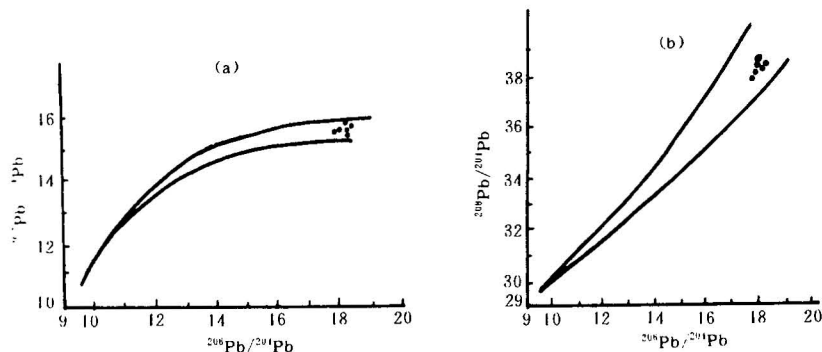


图 4 正常铅的 $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}-^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (a)和 $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}-^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (b)坐标图

Fig. 4 Correlation diagram showing $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}-^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (a) and $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}-^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (b) of the normal lead

模式年龄及源区特征值 利用霍尔姆斯-侯特曼斯(H. H)法计算 Φ 值, 查阅模式年龄计算表, 通过线性内插法求得 Φ 值年龄, 变化从665.5—217.2Ma, 平均为450.1Ma。多数样品模式年龄大于泥盆纪地层年龄(350—400Ma \pm 10Ma, A. Holmes, 1959)^[7], 个别样品小于或近于地层年龄。

源区特征值系指铅来源区的U/Pb, Th/Pb, Th/U值及相应的同位素比值, 用相应的 μ 、 V 、 ω 和K特征数值的研究, 追踪铅源。其中 μ 值变化

从8.25—9.08, 平均8.64; ω 值从34.66—38.03, 平均为36.44; K值从4.00—4.54, 平均为4.21。据有关文献报道^[8], 地球内不同构造圈(带)中的 μ 值和K值有较大的差异。上地壳和造山带或岛弧区有较高的 μ 值(>9), 而下地壳和上地幔较低(<9)。将独山锑矿的 μ 、K、 ω 值投影在相关图(图5)上, 投影点较分散, 规律性差, 显示出铅的多源特征。

铅源及演化环境 据铅同位素特征、模式年龄、源区特征值结合矿床地质地球化学证据, 独山锑矿的铅等金属成矿物质来源有下列3个方向:(1)来自前泥盆系或古老地质体中的铅, 模式年龄大于地层时代年龄, 如半坡锑矿平均模式年龄为559.8Ma, 铅源来自邻区的江南古陆;(2)来自于与泥盆纪地层同时代的铅, 它的模式年龄接近围岩年龄, 如巴年锑矿铅模式年龄平均为340.3Ma;(3)少部分铅可能来自上地壳或相对富含放射性成因铅, 它的模式年龄小于围岩年龄, 如巴年6号样铅。综上所述, 独山锑矿铅源为多源。

铅源的构造环境分析 B. R. Doe和R. E. Zatma(1979)^[7]研究了世界不同环境中铅组成特征, 认为不同环境中铅的同位素组成和分布是不同的, 并把铅源划分为6种不同环境(图6): I. 克拉通化地壳铅; II. 非克拉通化地壳铅; III. 成熟岛弧铅; IV. 原始岛弧铅; V. 大洋火山岩铅;

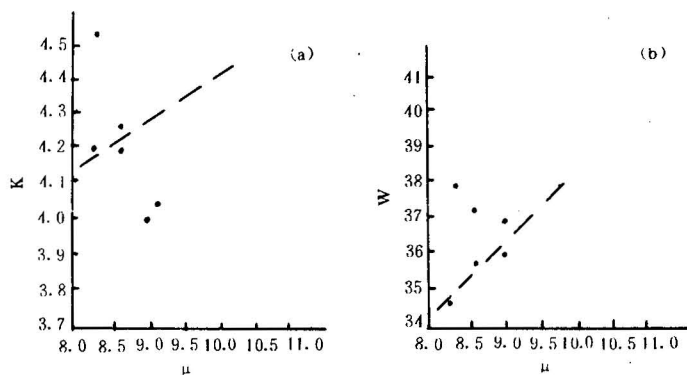


图 5 独山锑矿的 μ 、K和 ω 值相关图

Fig. 5 Correlation diagram of μ -K (a) and μ - ω (b) in the Dushan antimony deposits

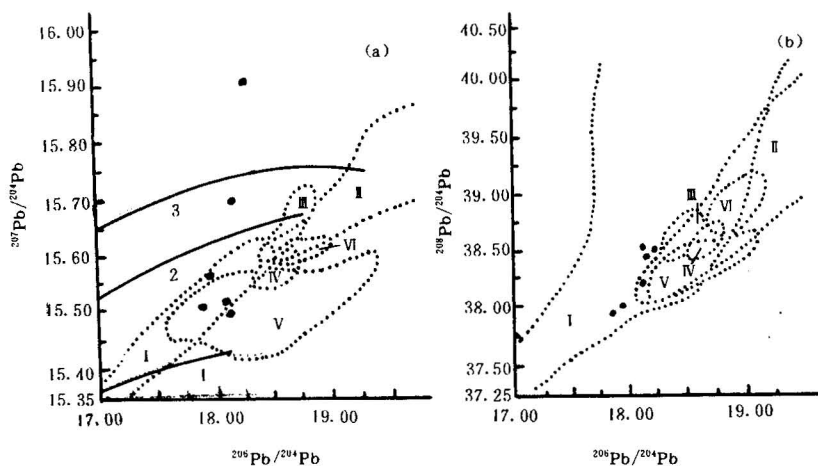


图6 独山锑矿的 $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} - ^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (a)和 $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} - ^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (b)坐标图

Fig. 6 Diagrams of $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} - ^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (a) and $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} - ^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (b) of the Dushan antimony deposit

- I. 克拉通化地壳铅; II. 非克拉通化地壳铅; III. 成熟岛弧铅;
 IV. 原始岛弧铅; V. 大洋火山岩铅; VI. 深海沉积物铅;
 1. 地幔铅平均演化曲线; 2. 岛弧铅平均演化曲线; 3. 上地壳铅平均演化曲线
 I. Cratonized crust lead; II. noncratonized Crust lead; III. mature island-arc lead;
 IV. Original island-arc lead; V. oceanic volcanic rock lead; VI. deep-sea sediment lead;
 1. average evolution curve of mantle lead; 2. average evolution curve of island-arc lead;
 3. average evolution curve of upper crust lead

VI. 深海沉积物铅。笔者将独山锑矿铅同位素投影于 $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} - ^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 和 $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} - ^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 铅构造图上,多数样品点落于克拉通化地壳和大洋火山岩与克拉通化地壳的重叠区,也有落在岛弧铅与上地壳铅平均演化曲线上下,由此证明铅源来自上地壳和上地幔,或称壳幔铅。

5 矿床成因

综合分析表明,成矿物质来自矿源层(岩),控矿地层中成矿元素含量比地壳元素丰度高出数倍至百余倍,并具区域性浓集特点。

矿石中硫同位素具海水硫酸盐和生物还原硫特征,包裹体中氢、氧同位素证明成矿流体来自大气降水;铅的模式年龄平均为450.1Ma,比泥盆系年龄大,以古陆源铅为主。在铅的构造环境图中投影点较分散,在 μ 、K、 ω 值的相关图上也显示分散特点,以上特征说明铅并非单一来源。

独山锑矿的成矿作用是在温度不高、压力较低的较浅部位条件下发生的。矿床有明显的改造成矿特点,形成过程归纳如下:志留纪和泥盆纪沉积形成了矿源层,而成矿作用主要发生在燕山期,燕山运动奠定了区域构造基本格局^①,形成了区内的二、三级控矿断裂,为改造成矿作用提供了运液通道和矿液沉淀场所。由于构造运动和地热梯度的影响,加热了环流的大气降水溶解、淋滤和萃取矿源层(岩)中砷、硫、锑等成矿元素进入热液系统,迁移至构造软弱部位,物化条件改变而发生沉淀成矿;换句话说,成矿作用是在矿源层(岩)形成之后,经后期的另一地质作用改造富集形成矿床。据涂光炽教授关于改造矿床的理论^[9],独山锑矿应是典型的沉积-改造型控矿床。

本文承蒙金世昌教授审阅。野外工作得到贵州省地质勘查局及所属地质研究所,有色地质三总队和四总队的支持。中南工业大学测试中心资助了部分测试基金,在此一并致谢。

参 考 文 献

- 1 贵州省地质矿产局. 贵州首区域地质志. 北京:地质出版社,1986. 166--167页.
- 2 涂光炽等. 地球化学. 上海:上海科学技术出版社,1984. 208--242页.

① 何洪仁. 贵州华夏系与新化夏系的划分及其分期. 1987.

- 3 李公时, 谢国柱. 数学地质教程. 长沙: 中南工业大学出版社, 1989. 148—183 页.
- 4 卢焕章, 李秉伦, 沈昆, 赵希徵, 喻铁阶, 魏家秀等. 包裹体地球化学. 北京: 地质出版社, 1990. 200—204 页, 222—228 页.
- 5 张理刚. 稳定同位素在地质科学中的应用. 西安: 陕西科学技术出版社, 1985. 10—21 页, 121—151 页.
- 6 地质部宜昌地质矿产研究所同位素地质研究室. 铅同位素地质研究的基本问题. 北京: 地质出版社, 1979. 41—54 页, 196 页.
- 7 福尔 G., 同位素地质学原理. 潘曙兰, 乔广生译. 北京: 科学出版社, 1991. 181—195 页, 326—330 页, 350—351 页.
- 8 曾允孚, 沈德麒, 张锦泉, 池三川, 葛朝华, 刘文均, 徐新煌等. 南岭泥盆系层控矿床. 地质专报四, 矿床与矿产. 北京: 地质出版社, 1987. 126—144 页, 147—153 页, 157—163 页.
- 9 涂光炽等. 中国层控矿床地球化学, 第一卷. 北京: 科学出版社, 1984. 1—7 页, 189—218 页.

GEOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF THE DUSHAN REWORKED ANTIMONY DEPOSIT, GUIZHOU

Wang Xuekun

(*Geological Institute of Ore Deposits, Kunming Institute of Technology, Kunming*)

Abstract

The Dushan antimony orefield lies in the core of the Dushan box anticline and its south-plunging part. The deposit is obviously controlled by fractures. The large Banpo antimony deposit occurs as thick steep-dipping veins in the Lower Devonian Danlin Formation. The Banian antimony deposit of intermediate size occurs as gentle-dipping stratiform and stratoid orebodies in the Middle Devonian Dushan Formation. With simple ore composition, the deposit belongs to a deposit with antimony as the only useful mineral. The abundance of the ore element Sb in strata is a few to more than one hundred times higher than its crustal abundance and it shows the characteristics of regional concentration. Ore substances came from Middle-Lower Devonian and Middle-Lower Silurian source beds. $\delta^{34}\text{S}$ values have the characters of the seawater sulfates and biogenic sulfur. Hydrogen and oxygen isotopes indicate that ore fluids were derived from meteoric water. Lead-model ages average is 450.1 Ma, and lead shows polygenetic features.

In respect to the mineralization of the Dushan antimony deposit, the author proposes the idea that the source beds were enriched by hydrothermal reworking during the Yanshanian movement. Therefore he holds that it is a typical sedimentary-hydrothermally reworked strata-bound antimony deposit.

Key words: sedimentary-reworked type, geochemical characteristics, antimony deposit, Dushan in Guizhou province

作者简介

王学焜, 1936年10月生, 籍贯广西, 1957年毕业于中南矿冶学院(现中南工业大学)地质系。现任昆明工学院矿产地质研究所金属矿床地球化学研究室主任, 硕士研究生导师, 副教授。通信地址: 昆明市环城北路文昌巷1号, 昆明工学院矿产地质研究所, 邮码: 650093。