

湖南锡矿山锑矿床硅化作用与锑矿化关系*

Relationship Between Silicification and Stibnite Mineralization in Xikuangshan Antimony Deposit, Hunan Province

何明跃 楼亚儿 王 濮

(中国地质大学, 北京 100083)

He Mingyue, Lou Yaer, Wang Pu

(China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

摘 要 硅化作用是锡矿山锑矿床分布最广、强度最大、与锑矿化作用关系最密切的围岩蚀变。通过野外地质调查和室内研究表明, 矿区内主要存在 6 种类型硅化岩石, 它们是热液中硅质交代原岩为钙质岩石而形成的; 硅化作用与锑矿化在时间和空间上具有密切的关系; 石英的稀土元素配分模式显示热液中的硅质很可能来源于壳源花岗岩浆。同时对成矿溶液硅质、矿质的迁移、沉淀方式及矿化蚀变模式进行了探讨, 该研究成果对分析锑矿形成过程及机制和找矿具有十分重要的意义。

关键词 硅化作用 锑矿化 硅化岩 锑矿床 锡矿山

湘中地区是我国最重要的锑矿成矿区, 锡矿山锑矿床是迄今为止储量和规模最大的锑矿床, 因此国内外很多学者将它作为锑矿床典型实例来进行研究。主要在矿床地质特征(刘光模, 1983)、成矿地质条件(刘阳, 1982)、成矿规律(吉让寿, 1986)和矿床成因(吴家植, 1981; 刘焕品等, 1985)等方面取得了有意义的科研成果, 有效地指导了找矿勘探和矿山生产。

锡矿山锑矿床围岩蚀变作用以硅化为主, 其次是碳酸盐化、重晶石化、黄铁矿化等。硅化分布为广泛, 与锑矿化关系最为密切, 锑矿体无不产于硅化岩中, 硅化蚀变作用是该矿床最重要的找矿标志, 但有硅化的岩石不一定存在锑矿体, 因此, 对硅化作用与锑矿化关系的深入研究具有重要的理论意义和找矿价值。

1 矿床地质概况

锡矿山锑矿床位于湘中印支—燕山期形成的“祁阳弧形构造”北翼内侧。主要构造线呈北北东-南南西向, 区内主要发育有一轴向北北东向的锡矿山复式背斜, 其西翼被北北东向大断裂 F_{75} 切割, 东翼平缓开阔, 该构造控制了锑矿田; 复式背斜由次一级的右行斜列向两端倾伏的短轴背斜组成, 如老矿山背斜、童家院背斜、飞水岩背斜、物华背斜为本区重要的控矿构造, 控制了矿田内四个锑矿床的分布; 而四个背斜褶皱的层间虚脱、层间滑动面和各种性质的层间裂隙等为容矿构造, 控制矿体的产出。该区的主要含矿岩系为上泥盆统余田桥组, 由一套从滨海相向浅海相过渡的岩系组成。

2 早期硅化蚀变作用产物硅化岩类型及原岩

以童家院三中段为重点, 对各类硅化岩进行了野外和室内的系统观察, 特别对最重要含矿层(D_3s^{2-7})内各矿层的围岩作了一系列剖面研究, 总结硅化岩的类型及特征列于表 1。

矿区内的硅化岩以硅化灰岩、硅化生物碎屑灰岩、含石英砂粒硅化灰岩为主, 硅化石英砂岩和粉砂岩次之, 弱硅化灰岩、弱硅化页岩主要分布于硅化体底部弱硅化带。因此, 从硅化岩的观察可知, 矿区主要的含矿层为上泥盆统余田桥组, 原岩是由一套从滨海相到浅海相岩系组成, 硅化岩是通过热液中硅质交代各种原岩中的钙质部分而形成的。

3 硅化作用与锑矿化关系

* 基金项目: 高等学校博士学科点专项基金的资助

第一作者简介 何明跃, 男, 1963 年生, 副教授, 在职博士生, 主要从事矿物学岩石学矿床学科研究和教学工作。

表 1 硅化岩类型及其特征

硅化岩类型	硅化岩特征	原岩类型
硅化灰岩	交代它形粒状结构, 颗粒细小 (0.02 mm 粒径); 以石英为主, 极少量黄铁矿, 偶见方解石交代残余	泥晶灰岩
硅化生物碎屑灰岩 含石英砂粒硅化灰岩	交代生物碎屑残余结构, 保留海百合茎和双壳类形态; 以粒状石英为主, 含泥质交代残余 交代不等粒粒状结构, 所含少量的圆形石英砂粒边部硅质结晶为它形粒状; 基质以它形细粒石英为主	生物碎屑灰岩 含石英砂粒灰岩
硅化石英砂岩和粉砂岩	变余砂状结构、变余粉砂状结构, 圆形石英砂粒边部明显加大为它形, 基质部分为它形细粒石英, 含泥碳质交代残余	钙质石英砂岩钙质石英粉砂岩
弱硅化灰岩	交代残余结构, 硅质沿原岩为灰岩裂隙发生交代形成细粒石英, 具有大量方解石残余。	灰岩
弱硅化页岩	交代条带状结构, 硅质沿钙质条带交代形成它形细粒石英, 平行层理排列的类片状粘土矿物未发生交代	钙质页岩

3.1 矿化——蚀变作用的阶段

根据野外坑道观察及室内研究, 依据矿物共生组合及其矿物生成的时间顺序 (表 2)。

表 2 锡矿山铋矿床成矿期次及矿物生成顺序

期次 阶段	热 液 期				表生期
	早期硅化	石英-辉铋矿	石英-重晶石-辉铋矿	方解石-辉铋矿	
石英	——	——	——	——	——
辉铋矿	——	——	——	——	——
方解石				——	
重晶石			——		
黄铁矿	——				
氟铝钙矿					——
氟铝石膏					——
明矾石					——
高岭石					——
黄铋矿					——
铋华					——
自然硫					——
铋钙石					——
石膏					——

矿化——蚀变作用的形成阶段从早到晚可划分为热液期和表生期, 其中热液期可分 5 个阶段, 分别为:

(1) 早期硅化阶段: 为围岩的早期热液蚀变作用, 热液温度较高, 硅化作用强烈, 溶液中大量硅质交代各种钙质沉积原岩形成硅化岩, 在其晚期伴随有黄铁矿矿化而形成少量黄铁矿。硅化交代作用形成的石英颗粒细小 (0.02 mm 粒径), 交代它形粒状结构。硅化岩的规模大, 构成矿体的围岩。

(2) 石英辉铋矿化阶段: 分布广泛, 是主要矿化阶段, 以第一阶段形成的早期硅化岩为围岩, 充填结晶形成石英-辉铋矿组合的矿石。同时在其脉旁, 发生硅化作用形成石英脉和细脉。

(3) 石英重晶石辉铋矿化阶段: 分布局限于矿床的浅部, 呈脉状和晶洞状产出, 形成石英-重晶石-辉铋矿矿石。同时在其脉旁有弱硅化作用形成石英细脉。

(4) 方解石辉铋矿化阶段: 在北矿只在 F₂₁₉ 断裂带发育, 形成的矿物为粗粒方解石和辉铋矿, 组成方解石-辉铋矿矿石。矿化的同时有碳酸盐化发育。

(5) 晚期热液阶段: 分布局限, 形成的矿物为方解石、高岭石、明矾石、氟铝石膏和氟铝钙矿。

表生期: 主要由辉铋矿氧化形成铋的氧化物, 在童家院矿床较发育, 经 X 射线粉晶衍射、差热分析、电子显微镜观

察和电子探针分析等方法的测试，表明矿物以黄锑矿为主，还有较多的锑钙石和少量锑华等，还可见石膏和自然硫。

3.2 硅化与矿化作用在空间上的分布

(1) 硅化与矿化在空间的隶属关系：通过对 72 川坑道剖面的研究可知（图 1），剖面由西往东，硅化作用由强变弱，由硅化灰岩变到弱硅化灰岩。早期硅化强烈，矿化作用也较强。如含矿层 D_{3s}²⁻⁷、D_{3s}²⁻⁵、D_{3s}²⁻³，它们构成了矿区的主含矿层。泥灰岩、钙质页岩的硅化作用较弱，硅质只交代其中的钙质部分，形成弱硅化岩，矿化作用也很弱，有些浸染状辉锑矿产出。上部厚度较大的长龙界页岩没有发生硅化，其化学性质稳定，而且具塑性，起阻挡热液的作用，构成各含矿层的顶板围岩。

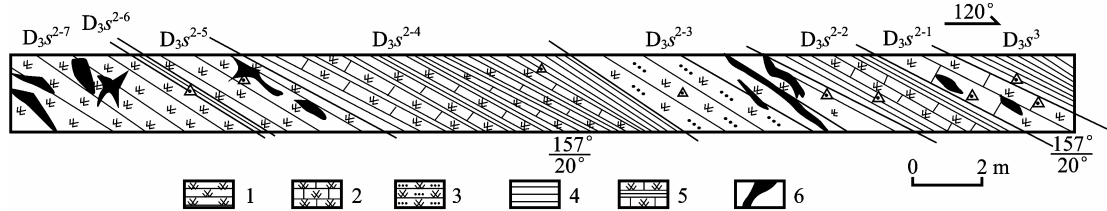


图 1 童家院Ⅲ中段 72 川剖面图

1—硅化灰岩；2—弱硅化灰岩；3—硅化石英砂岩、粉砂岩；4—页岩；5—弱硅化钙质页岩；6—锑矿脉

在早期硅化岩与矿体在空间的关系可以总结为：① 锑矿体全部分布于早期硅化岩中，没有硅化岩，就没有矿化，甚至连矿染的现象也极为罕见。② 矿体的规模、形态、展布均受硅化岩石的规模、形态、展布情况的控制。③ 层状、似层状锑矿体，主要是产于早期灰黑色强交代硅化灰岩中。

这种早期硅化岩和矿体在空间上的依存关系，反映了两者为同一热液来源，沿矿构造（F₃、F₇₅）搬运而来。

(2) 主矿化阶段（石英+辉锑矿）的分带：通过对童家院矿床三中段石英辉锑矿矿体的井下详细观察和系统取样研究可知：大部分矿层的展布是沿地层的延伸方向。沿矿层的倾向方向，即由北西西向南东东向。由矿层的中央到边部，矿化作用由强到弱再到无矿石英脉，比较典型的剖面为童家院三中段 157 采场的矿体剖面（略），从西往东，由胶结角砾状硅化岩的块状石英+辉锑矿富矿石→石英+辉锑矿羽状粗脉→石英+辉锑矿细脉→石英网脉→石英微细脉。这种矿物组合和产状在空间上的变化规律在矿区具有十分普遍意义。对于矿层中的一条几十厘米长、几厘米宽的矿脉，也具同样的规律，矿脉中央为石英—辉锑矿组合，矿脉末端为石英脉和石英微细脉。

4 石英的稀土元素特征及其成因意义

为了研究锡矿山锑矿床中硅质和矿质来源和为找矿提供标型特征，对早期硅化岩中石英（I）和主矿化石英辉锑矿阶段中石英（II）进行了稀土元素分析，从稀土元素配分模式图（图 2）可见，2 个样品的各稀土元素含量和总含量值相差很大，I 世代石英普遍高于 II 世代石英，但它们的稀土配分变化曲线的模式十分一致，属同来源的。曲线为明显轻稀土富集的铈（Eu）亏损型，而且二个样品铈亏损值十分接近，该曲线类型几乎完全重复“花岗岩类”的曲线形式（H B Пeгpовская 等，1987）。因此，石英的稀土元素特征可说明成矿溶液的硅质很有可能来源于壳源花岗岩浆。这与中国东部大规模的构造圈热侵蚀密切相关，其成矿被认为是由于南岭地区大规模花岗岩浆侵入，引致流体大规模径向运移，并不断从围岩中萃取锑等金属物质，然后在适宜空间和物化条件下卸载成矿（毛景文等，2000）。

根据 $\Sigma Y (Sm-Ho) / \Sigma Sc (Er-Lu)_N$ 比值作为成矿介质碱度的标志（据 H.B. Пeгpовская 等，1987），石英的结晶介质具有相对高的碱度为特征，而且早期硅化岩阶段比矿化阶段的碱度高。这与由石英微量元素分析结果得出的热液富含碱金属离子的结论相一致（何明跃，2002）。

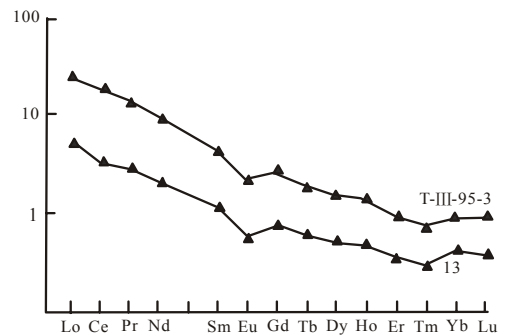
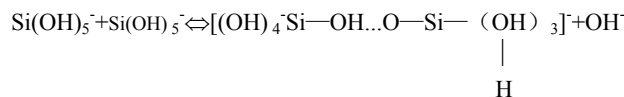


图 2 石英的稀土元素配分模式图

5 成矿溶液中硅质、矿质的迁移、沉淀及矿化蚀变模式

5.1 矿质、硅质的迁移

Ganeyev(1985)通过研究认为（许国建，1987），自然界热液中，Si最可能出现的形式为Si(OH)₅⁻（羟基络合物），这些离子由于配位不饱和——即存在某些形式硅络合物的过剩正电荷，所以将以氢键相联聚合起来：



所以，SiO₂在成矿流体中的状态很可能与上述聚合作用有关，即形成Si的聚合物溶液。

Crerar等（1985）通过对金属硫化物在含NaCl热液（t=200~300℃）中的溶解度研究（许国建，1987），认为Sb在热液

中,主要的存在形式为 HSbS_2 、 H_2SbS_4 、 $\text{Sb}(\text{OH})_2^+$ 、 $\text{Sb}(\text{H}_2\text{O})_6$ 、 $\text{Sb}(\text{OH})_3$ 等,当然液中 Cl^- 浓度增高时,发生置换反应形成 $\text{Sb}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}^{2+}$ 的络合离子。R.H.Arntson等(1966)通过 Sb_2S_3 在 Na_2S 溶液中溶解度研究,得出 Sb_2S_3 的溶解度与 Na_2S 的浓度具正相关关系,发生的溶解反应为: $2\text{Sb}_2\text{S}_3 + \text{HS}^- + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Sb}_4\text{S}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$,认为 Sb 在溶液中存在形式最可能为 $\text{Sb}_4\text{S}_7^{2-}$ 。因此,当温度和盐度较高的碱性热液流经含 Sb 较高的地层时,从地层中汲取大量的 Sb 质进入热液中,上述络合物的形式稳定地存在于热液中迁移。

值得指出的是,现代热液成矿理论已从成矿物质单一元素迁移模式转向建立成矿元素与造岩元素的化合迁移模式,这些模式成功地解释大多数共生矿物组合的迁移问题。Ganeyev(1985)认为(许建国,1987),造岩元素 Si 可能为 $\text{Si}(\text{OH})_5^-$,成矿元素锑为 $\text{Sb}(\text{OH})_4^-$ 等形式,当热液中溶解的硅离子量比成矿元素大几个数量级时, $\text{Sb}(\text{OH})_4^-$ 和 $\text{Si}(\text{OH})_5^-$ 可形成杂多阴离子(Heteropolyanion-HPA),此杂多阴离子比一般的络合物要稳定,故认为大多数的硅质迁移都不是独立的,而是以HPA的形式与成矿元素一起迁移。因此HPA的形式在热液中可能存在,成矿元素是否全以这种形式迁移还有待于实验证实。

5.2 硅质、矿质的沉淀

早期硅化作用阶段:硅质浓度高的成矿溶液沿断裂上升,其物理化学条件发生了很大变化(如 t 、 p 、 pH 、 f_{O_2} 、 E_h 等),但体系处于一个相对封闭的条件,内压较大,温度下降梯度较大,使得水介电常数升高(Ganeyev,1985)。聚合物变得不稳定,首先使浓度较高 Si 聚合物发生分解作用: $2\text{Si}(\text{OH})_5^- \rightarrow 2\text{SiO}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$,由于环境封闭,没有充分的空间发生沉淀,而热液温度相对较高,原岩成分活泼,因此发生硅质交代钙质作用,形成各种早期硅化岩。此时矿质浓度不高,故没有发生辉锑矿矿化, Sb 质只以某些机械混入物形式包裹于细粒石英中,使早期硅化岩含 Sb 几百到几千 ppm 级,这个阶段硅质的大量沉淀,使得成矿溶液中矿质 Sb 浓度进一步富集,为下一阶段矿质的沉淀创造了物质条件。

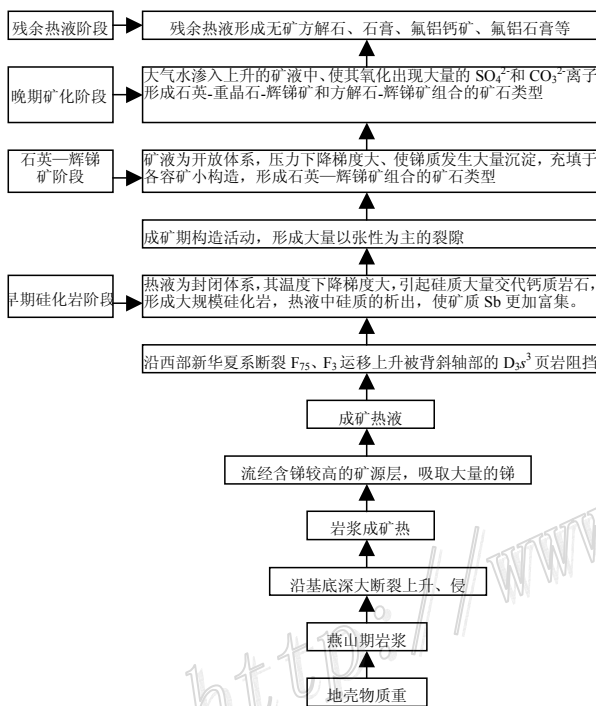


图 3 锡矿山锑矿床矿化蚀变作用模式

锑矿化阶段矿质、硅质的沉淀:成矿溶液随着早期硅化阶段硅质的沉淀,矿质不断富集,热液温度降低,特别是矿化期的构造活动在早期硅化岩中产生各种裂隙的容矿小构造,促使热液体系由相对封闭变为开放,压力下降梯度增大,使 Sb 、 Si 的络合物(包括HPA)发生分解,并为硅质和矿质的沉淀创造了良好的空间。因此,矿质和硅质在这种有利条件下充填结晶成矿,形成石英-辉锑矿矿体,在矿层的边部周围和夹石围岩中,同时发生脉旁硅化作用,形成石英脉、细脉;随着矿液的不活动,其温度、压力不断降低,大气水的混入提高了热液的氧逸度,产生了大量的 SO_4^{2-} 和 CO_3^{2-} ,锑质、硅质浓度均降低,发生较弱的石英-重晶石-辉锑矿化和方解石-辉锑矿化,形成相应的类型的矿石。在石英-重晶石-辉锑矿化同时,在其脉旁发生弱硅化作用,形成石英脉;在方解石-辉锑矿化同时,发生碳酸盐化。

因此,早期硅化作用硅质的大量沉淀,使得与硅质一起运来的矿质在热液中进一步富集,为矿化提供了物质条件,而且已形成的硅化岩产生的裂隙为矿化作用提供良好的容矿空间,硅化作用与矿化作用在时间和空间上是紧密相连的。

5.3 矿化蚀变作用模式

根据前人的研究成果及综上所述,将锡矿山锑矿床矿化蚀变作用模式总结于图 3。

参 考 文 献

- 何明跃,王 濮.2002.湖南锡矿山锑矿床的石英标型,现代地质,(2):180~185。
 吉让寿.1986.湖南锡矿山锑矿田成矿期构造特征及控矿机制,地球科学,11(5):525~540。
 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,(1):28~29。
 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 阳.1982.锡矿山锑矿田西部大断裂下盘旁侧构造特征与成矿关系的研究,湖南冶金地质,(2):51~61。
 毛景文,王志良.2000.中国东部大规模成矿时限及其动力学背景的初步探讨,矿床地质,(4):289~296。
 吴家植.1981.锡矿山锑矿地球化学特征及矿床成因探讨,地质情报,(1):93~104。
 许国建.1987.热液成矿物理化学条件研究的某些新进展,地质科技情报,(2):27~33。
 Петровска я Н.В.等,1987.石英的稀土元素—成矿物质来源的指示剂,地质地球化学,(1):12~15
 Arntson R. H. etc. 1966.Stibnite (Sb_2S_3) solubility in sodium sulfide solutions. Science, Vol.153。