

锡矿山锑矿硅化灰岩研究*

杨照柱^① 丘 卉^② 马东升^①

(^① 南京大学地球科学系, 南京 210093; ^② 柳州市旅游局, 柳州 545001)

主题词 锑矿床 硅化作用 硅化灰岩

提 要 锡矿山锑矿硅化灰岩发育广泛。本文较为系统地研究了硅化灰岩的成分、微量元素特征、稀土元素特征和氧同位素特征, 分析了硅化作用的可能形成机制, 并探讨了硅化作用的分期及其与锑矿化关系问题, 对指导找矿有一定的意义。

锡矿山锑矿占全国总储量的40%、湖南省锑矿量的80%, 接近国外探明储量的总和^[1], 是世界著名的超大型锑矿。区内硅化作用广泛发育, 是重要的找矿标志。在硅化作用的分期方面, 刘光模^[2]、刘焕品^[3]将硅化分为三期, 靳西祥^[1]将硅化分为两期。在硅化与锑矿化关系方面, 前人普遍认为锑总是在硅沉淀后溶液进一步酸化时才有辉锑矿的沉淀^[3, 4, 5]。本文就近年来对锡矿山锑矿所做的研究, 对这些问题进行探讨。

1 锡矿山锑矿地质概况

锡矿山锑矿位于江南古陆东南湘中拗陷中, 出露地层为上泥盆统和下石炭统浅海-滨海相碳酸盐岩-碎屑岩组合。矿田为一短轴复背斜, F₇₅断层贯穿全区, 在背斜核部顺轴将其分割成东西两部分。已知矿体均分布在断层东部的几个次级背斜中。矿区内无较大规模火成岩体出露, 仅矿区东部见一云斜煌斑岩脉。

矿体呈层状、似层状赋存在早泥盆世余田桥组硅化灰岩中(图1)。矿石矿物以辉锑矿为主, 含少量黄铁矿。脉石矿物主要为石英和方解石, 含少量重晶石和石膏。围岩蚀变以硅化为主, 另有少量微弱的重晶石化、黄铁矿化等。

2 硅化灰岩地质特征

硅化是最重要的围岩蚀变。硅化岩石厚度一般为50~80m, 顺层断续分布, 延伸可达1000~1500m。硅化岩多出现在F₇₅和F₃下盘, 并呈多层状。在断裂附近厚度大, 远离断裂厚度小, 以至尖灭。

硅化灰岩多呈黑色、灰黑色, 部分呈灰白色, 主要为粒状变晶结构, 块状及角砾状构造。矿物组成主要为石英, 其次为方解石、粘土类矿物、白云母、辉锑矿等。硅化灰岩性脆, 易于

* 本文为国家自然科学基金(编号49473186)和国家教委“跨世纪优秀人才”基金资助项目

第一作者简介 杨照柱, 男, 1974年生, 地球化学专业在读研究生。

本文收稿日期 1998-04-14, 改回日期 1998-09-23

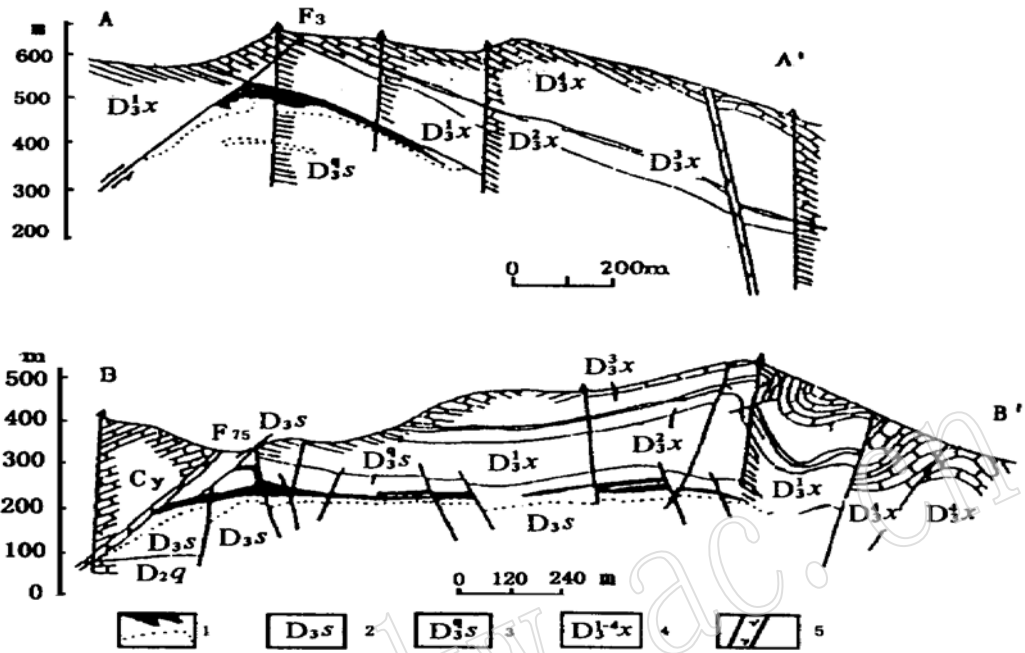


图1 锡矿山锑矿剖面图

Fig. 1 Geological section of the Xikuangshan antimony deposit

1—矿体及硅化界线; 2—余田桥组灰岩; 3—硅化灰岩; 4—锡矿山组; 5—煌斑岩脉; AA'、BB'—勘探剖面

破碎, 从而为矿质沉淀提供了良好的空间。

硅化与矿化关系密切。锑矿体均产于硅化岩中, 矿体的展布形态和产状均受硅化岩控制。矿体具有以下特征: (1) 已知矿体均位于 F_{75} 下盘; (2) 矿体呈层状、似层状, 厚度在 1~30m, 品位 3.5%~5.7%; (3) 矿体锑含量由浅部至深部逐渐降低。

3 硅化灰岩地球化学特征

3.1 硅化灰岩及原岩化学成分

由表 1 可以看出, 原岩硅化后化学成分有较大变化。不同硅化程度的岩石化学成分也不同。其中, 弱硅化灰岩与原岩成分差别不大, 而强硅化灰岩及含矿硅化灰岩 SiO_2 含量则达 80% 以上, CaO 则显著降低, 其他成分如 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 FeO 、 K_2O 、 Na_2O 、 MnO 等含量都有所增加。

3.2 微量元素特征

由表 2 可以看出, 硅化后 Sb 、 S 含量显著增加, 说明硅化灰岩易吸附 Sb 。其他元素如 As 、 Hg 、 Cu 、 Pb 含量也都有所增加。本文样品取自井下地层, 受到了不同程度矿化的影响。其中弱硅化灰岩和原岩 Sb 含量都较高。

根据表 1 及表 2, 按照质量迁移定律对蚀变岩石元素带进带出计算表明, 硅化过程伴随着大量组分的带进带出^[6]: SiO_2 、 K_2O 、 Na_2O 、 Sb 、 S 、 As 、 Hg 、 Pb 、 Ba 均有不同程度的带进, 其

中 SiO_2 带摄入量较大, 每 100m^3 原岩蚀变后 SiO_2 增加约 50 余吨; CaO 、 MgO 、 MnO 、 Fe_2O_3 和 Cu 、 Zn 、 Sr 均有不同程度的带出, 其中 CaO 带出量较大, 每 100m^3 原岩蚀变后 CaO 减少近 80 吨。

表 1 锡矿山硅化灰岩及原岩化学成分

Table 1 Composition of silicified limestone and protoliths in Xikuangshan

地层代号	岩性	SiO_2	CaO	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	K_2O	Na_2O	MnO	TiO_2	资料来源
D_3S	含矿灰岩	81.77	1.86	0.24	0.53	0.43	0.36	0.11	0.34	0.07	0.00	本文
	强硅化灰岩	87.26	0.36	0.22	6.01	0.89	0.81	1.33	0.34	0.05	0.31	
	弱硅化灰岩	20.34	42.34	0.39	1.62	0.29	0.37	0.59	0.40	0.04	0.09	
	弱硅化灰岩	14.61	34.68	11.58	1.14	0.36	0.63	0.35	0.36	0.04	0.03	
	灰岩	3.20	53.16	0.38	0.45	0.21	0.07	0.29	0.36	0.01	0.02	
D_3^{2-1}S	灰岩	15.24	0.50	0.12	22.74	1.43		0.98	0.15	0.01	0.50	①
	硅化灰岩	64.88	3.69	0.94	18.41	3.39		1.80	0.50	0.04	0.66	
D_3^{2-3}S	灰岩	13.56	41.75	0.82	1.24	0.84		0.23	0.07	0.02	0.04	
	硅化灰岩	84.27	0.38	0.06	2.39	2.87		0.28	0.05	0.02	0.02	
D_3^{2-5}S	灰岩	12.98	46.37	0.37	0.25	0.58		0.04	0.04	0.02	0.01	
	硅化灰岩	81.45	0.57	0.31	4.58	1.84		0.90	0.10	0.01	0.08	
D_3^{2-7}S	灰岩	10.52	48.03	0.29	0.64	0.25		0.15	0.02	0.01	0.03	
	硅化灰岩	79.96	1.71	0.39	7.16	2.79		0.71	0.09	0.02	0.11	

① 邹君武, 锡矿山矿田古岩溶成矿地球化学环境研究, 中南工业大学硕士论文, 1992

表 2 锡矿山硅化灰岩及原岩微量元素含量(10^{-6})

Table 2 Trace element contents of silicified limestone and protoliths in Xikuangshan

地层代号	岩性	Sb	S	As	Hg^*	Cu	Pb	Zn	Ba	Sr	资料来源
D_3S	含矿灰岩	57210		20.76		8.26	31.15	29.81	56.10	18.87	本文
	强硅化灰岩	1471		105		22.77	09.50	110.0	378.7	25.97	
	弱硅化灰岩	80.68		26.26		6.90	46.34	78.38	146.5	173.8	
	弱硅化灰岩	1864		22.14		7.01	43.40	48.42	116.9	68.45	
	灰岩	216.8		12.43		4.78	38.39	38.90	99.1	159.3	
D_3^{2-1}S	灰岩	1.9	8864	6.1	18	12.2	12		39	119	①
	硅化灰岩	6.5	19161	8.1	17	12.9	12		33	244	
D_3^{2-3}S	灰岩	0.6	2469	2.1	2	8.8	2		4	38	
	硅化灰岩	6.0	5501	1.9	6	12.7	4		1	75	
D_3^{2-5}S	灰岩	0.2	656	1.9	2	7.5	1		6	7	
	硅化灰岩	4.8	5231	5.6	8	8.4	6		74	127	
D_3^{2-7}S	灰岩	0.3	1477	2.0	2	4.3	2		11	20	
	硅化灰岩	200	50023	5.9	11	8.5	6		69	69	

微量元素含量通过 ICP 测定, 带* 者单位为 10^{-9} 。由于测试方法和仪器不同, 数据之间精度差别比较大。

① 同表 1

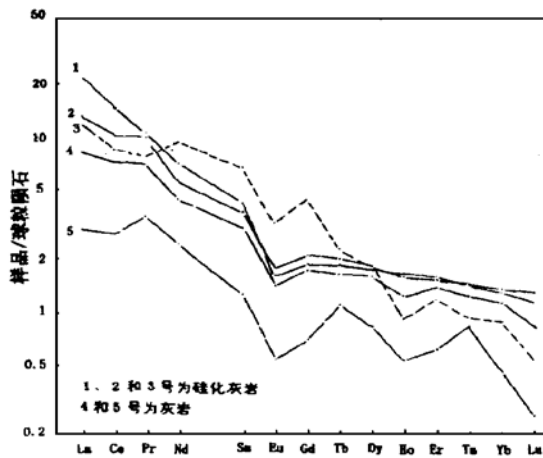


图2 硅化灰岩和灰岩中稀土元素配分模式图

Fig. 2 Chondrite-normalized REE patterns of silicified limestone and limestone

3.3 稀土元素特征

锡矿山硅化灰岩稀土元素分析结果(图2)表明,稀土元素总量较低, ΣREE 为 19.85~27.04, $\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE}$ 为 8.29~13.21, 为轻稀土富集型缓倾斜分配模式。 Sm/Nd 为 0.19~0.23, 小于球粒陨石的 Sm/Nd 值 0.333, 说明成岩物质为壳源。 δCe 为 0.88~0.98, 显示弱的 Ce 亏损, 说明成岩物质可能与海相沉积物有关(锡矿山矿田为余田桥组灰岩)。 δEu = 0.57~0.63, 显示较弱的 Eu 亏损, 说明成岩时 $f\text{O}_2$ 可能较低。与未硅化原岩相比, Eu/Sm 值与之相同, Eu 、 Ce 亏损程度相近, 而 $\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE}$ 、 La/Sm 和 Sm/Lu 比值略高, 表明热液含较高稀土元素, 在硅化过程中沉积下来, 使硅化灰岩稀土元素特征

发生变化, 但仍保留有原岩部分特征。

3.4 硅化灰岩氧同位素特征

锡矿山锑矿与矿化密切相关的蚀变岩石为上泥盆统余田桥组硅化灰岩。由图3可知: ①硅化灰岩 $\delta^{18}\text{O}$ 值为 11.3‰~18.3‰, 平均 14.7‰, 余田桥组灰岩 $\delta^{18}\text{O}$ 值 18.1‰~21.6‰, 平均 19.4‰^①。笔者测定硅化灰岩和余田桥组灰岩 $\delta^{18}\text{O}$ 分别为 17.5‰和 21.9‰, 平均 19.7‰。硅化灰岩 $\delta^{18}\text{O}$ 值明显低于灰岩。②在垂直方向上, 从上部中段向下部中段, 硅化灰岩 $\delta^{18}\text{O}$ 值由大到小逐渐降低。507m 标高中段硅化灰岩值为 16.3‰~18.3‰, 平均 17.4‰, 272m 标高中段硅化灰岩 $\delta^{18}\text{O}$ 值为 12.7‰~16.6‰, 平均为 14.9‰, 74m 标高中段硅化灰岩 $\delta^{18}\text{O}$ 值为 11.3‰~13.3‰, 平均 12.2‰。

结合由方解石和石英 $\delta^{18}\text{O}$ 值计算出的与之平衡的成矿流体 $\delta^{18}\text{O}$ 值由早期向晚期逐渐减小的事实^[7], 认为低 $\delta^{18}\text{O}$ 的成矿流体与灰岩产生了氧同位素交换。由于早期流体温度比晚期高, 所以早期氧同位素交换幅度较晚期大, 导致流体和硅化灰岩氧同位素的上述变化。

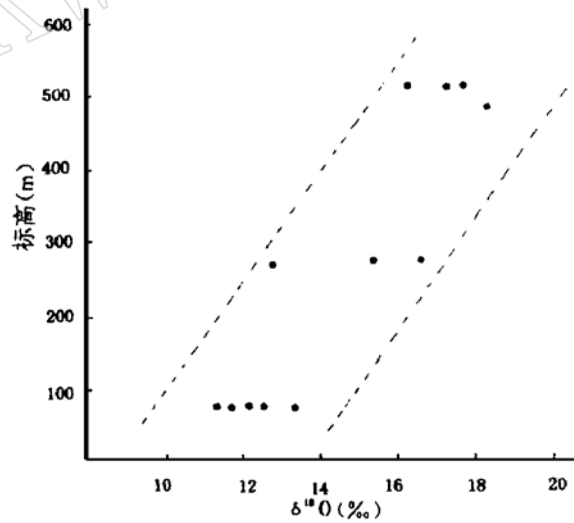
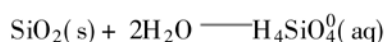


图3 锡矿山锑矿硅化灰岩氧同位素组成垂向变化
Fig. 3 Vertical variation of oxygen isotope composition of silicified limestone in Xikuangshan

① 解庆林, 1996, 南京大学博士论文。

4 硅化作用的形成机制

对于热液中可溶硅的化学形态, 尽管少数科学家认为热液中硅的最有利形式是 HSiO_3^- ^[4], 但大量实验和热力学研究表明^[8-11]: 石英溶解后可溶性硅主要以 H_4SiO_4^0 、 H_3SiO_4^- 形式存在。氧化硅在溶液中的溶解可表示为如下反应系列^[12]:



二氧化硅的溶解度(表3)随温度升高而逐渐增大; 相同温度下, 随 pH 增大略有增加。降温 and 酸化均能使 SiO_2 沉淀, 但前者起主导作用。相同的温度降下, 高温时沉淀量更大。所以前人认为硅化必须先酸化的说法^[3-5]是值得讨论的。

表3 不同温度和 pH 值条件下石英的溶解度

Table 3 Dissolubilities of quartz under different temperature and pH conditions

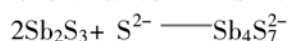
温度(°C)	pH ₀	S(pH ₀ -2)	S(pH ₀)	S(pH ₀ +2)	ΔS ₁	ΔS ₂
400	4.28	4.6911	4.6925	4.8417		0.1506
350	4.45	1.1972	1.1982	1.3063	0.4943	0.1091
300	4.65	0.7910	0.7917	0.8648	0.4065	0.0738
250	4.90	0.4766	0.4771	0.5243	0.3146	0.0477
200	5.19	0.2560	0.2562	0.2827	0.2209	0.0267
150	5.56	0.1225	0.1226	0.1366	0.1336	0.0141
100	6.02	0.0466	0.0466	0.0522	0.076	0.0056

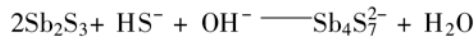
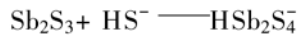
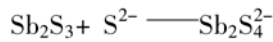
注: 该表为笔者据前人实验(见参考文献 8~12)计算的结果, 方法和过程略。pH₀为中性的 pH 值; S(pH₀-2) S(pH₀)和 S(pH₀+2)分别为对应酸碱度下石英溶解度(g/l); ΔS₁为中性水温度降低 50℃时 SiO_2 的沉淀量(g/l); ΔS₂= S(pH₀+2) - S(pH₀-2), 为一定温度下水由弱碱性变弱酸性时 SiO_2 的沉淀量(g/l)

由包裹体分析数据可知锡矿山锑矿成矿热液是一种富含 Si、Sb、S 的 200~300℃、低盐度的偏碱性真溶液^[5]。当该溶液在深部时, 热储温度应该更高, 据解庆林(1996)估计, 约 400℃左右。当该成矿热液从深部沿裂隙 F₇₅向上运移至浅部时, 温度降低, 导致硅质沉淀。同时, f_{O_2} 增高, 这样, H_2S 在矿液中溶解度增大, 导致溶液 pH 值降低, 溶液酸化, 更有利于硅质沉淀。由于越往浅部, 温度降低值越大, pH 值越低。所以, 浅部硅化作用更强, 硅化范围更大。

5 硅化与锑矿化关系

锑的地球化学性质表明锑的氯络合物形式并不重要^[13,14], 锑在溶液中主要以 HSb_2S_4^- 、 $\text{Sb}_2\text{S}_4^{2-}$ 、 $\text{Sb}_4\text{S}_7^{2-}$ 等含硫络合物形式迁移^[15-17]。高温时, 锑还可以 $\text{Sb}_2\text{S}_2(\text{OH})_2^0$ 形式迁移。锑在溶液中溶解度随温度升高而增大, 随 pH 值增大而增大。锑在溶液中溶解形式如下:





在高温时,降温和酸化均能使锑沉淀,但以前者更为重要。相同的温度降时,在高温下锑沉淀量较大。低温时,酸化能有效地导致锑沉淀。但硅质沉淀和酸化并不是锑沉淀的先决条件。

当富有 Si Sb S 的偏碱性真溶液沿 F_{75} 运移至浅部时,温压下降, f_{O_2} 升高,伴随着硅质沉淀,溶液酸化,锑也以 Sb_2S_3 形式沉淀下来。由于越往浅部,温度、pH 值越低,所以浅部矿化规模大,矿石品位高。由于锑与硅运移条件、沉淀条件相似,故出现了辉锑矿矿化与硅化紧密共生的特点。

硅质沉淀对于矿化的意义在于硅化灰岩易破碎,为矿质堆积提供了良好的空间,有利于矿质的运移、沉淀。至于锡矿山锑矿的形成则是断裂、褶皱等构造及岩性组合等一系列因素的最佳配置组合的结果,而硅化只是其中的一个因素,这就是为什么其他地方也存在硅化却没有类似矿床出现的原因。

6 硅化作用的分期

从浅部往深部,成矿温度、硅化范围及其强度、锑矿品位以及矿物共生组合均呈规律性变化:成矿温度由低到高,硅化和矿化范围及其强度往深部均呈降低趋势;浅部一般为石英—辉锑矿或石英—方解石—辉锑矿共生,往深部石英含量相对减少,方解石含量明显增加,逐渐过渡为方解石—辉锑矿的共生组合;锑矿品位由高逐渐变化。离 F_{75} 由近至远,硅化强度逐渐变弱,相应地矿化也渐弱。

综上所述,可将硅化作用分成三个阶段:

(1) 原生硅化早期阶段 以交代作用为主,形成显微粒状、粒状石英集合体,为硅化岩的主要组成部分。辉锑矿一般呈粒状或半自形晶散布于硅化岩中,组成浸染状辉锑矿石。

(2) 原生硅化晚期阶段 以充填作用为主,形成梳状、锥状石英,矿质沉淀于被梳状石英薄壳围裹的硅化岩角砾间和梳状石英镶边的各种裂隙之间,呈半自形、自形晶紧密嵌生,组成石英—辉锑矿、石英—方解石—辉锑矿等矿石类型。

(3) 次生硅化阶段 以充填作用为主,形成假钟乳状石英,是成矿期后的硅化,对锑主要起氧化淋滤作用,野外常看到石英—辉锑矿组合辉锑矿被淋滤后留下的空洞,也可见锑的氧化物,如黄锑华、锑华、红锑华、锑钙石。

因此,硅化的前两个阶段对成矿具有积极意义,特别是第二阶段,常伴随大规模锑沉淀成矿,野外表现为浅部矿石品位较高,可见自形、半自形辉锑矿。

7 结 论

- (1) 从下部往上部,硅化作用呈逐渐增强趋势,相应地硅化范围也跟着增大。
- (2) 伴随着硅化作用的发生,出现了锑矿化,且锑矿化与硅化紧密共生,锑矿体产于硅

化岩中,矿体的展布、形态和产状均受硅化岩控制,从下部往上部,锑矿化规模和品位均呈增强趋势。

(3) 硅化作用可分为三个阶段,其中前两个阶段对矿化具积极意义。

(4) 硅化灰岩与原岩间呈过渡关系。离 F_{75} 由近至远,出现强硅化灰岩—弱硅化灰岩—灰岩的规律性变化。

(5) 硅化灰岩与原岩相比,化学成分、微量元素含量、稀土元素特征及氧同位素特征均出现一系列规律性变化。

参 考 文 献

- 1 靳西祥,靳冰峰. 湘中地区硅化岩研究. 湖南地质, 1995, 14(2): 91~ 98.
- 2 刘光模,简厚明. 锡矿山锑矿田地质特征. 矿床地质, 1983, 2(3): 43~ 49.
- 3 刘焕品. 锡矿山锑矿床的硅化作用及其形成机制. 湖南地质, 1986, 5(3): 27~ 35.
- 4 张本仁. 有关地球化学找矿的某些基础理论. 现代成矿理论及勘查地球化学汇编(第2集), 1981.
- 5 李智明. 锡矿山锑矿成矿机理的探讨. 矿产与地质, 1993, 7(2): 88~ 93.
- 6 解庆林,马东升,刘英俊. 蚀变岩中物质迁移的定量计算. 地质论评, 1997, 43(1): 106~ 112.
- 7 刘焕品,张永龄,胡文清等. 湖南锡矿山锑矿床的成因探讨. 湖南地质, 1985, 4(1): 28~ 39.
- 8 Crerar D A and Anderson G M. Solubility and solution reactions of quartz in dilute hydrothermal solutions. *Chem. Geol.*, 1971, 8: 102~ 122.
- 9 Seward T M. Determination of the first ionization constant of silicic acid from quartz solubility in borate buffer solutions to 350 °C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1974, 38: 1651~ 1654.
- 10 Holland H D and Malinin S D. The solubility and occurrence of nonore minerals. In: Barnes H L. *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*. 2nd ed., New York: A Wiley-Interscience publication John Wiley & Sons, 1979: 461~ 508.
- 11 Pascal M L and Anderson G M. Speciation of Al, Si and K in supercritical solutions. Experimental study and interpretation. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1989, 53: 1843~ 1855.
- 12 罗健. 天然水体中氧化硅矿物的稳定性和水溶性硅的化学形态. 地质论评, 1991, 37(6): 518~ 528.
- 13 Wood S A. Raman spectroscopic determination of the speciation of ore metals in hydrothermal solutions: I. Speciation of antimony in alkaline sulfide solutions at 25 °C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1989, 53: 237~ 244.
- 14 Ovchinnikov L N, Kozlov E D and Rafal'skiy R P. The solubility of stibnite in chloride solutions at elevated temperatures. *Geochem. Internat.*, 20: 56~ 63.
- 15 Amstron R H, Dichson F W and Tunell G. Stibnite (Sb_2S_3) solubility in sodium sulfide solutions. *Science*, 1966, 153: 1673~ 1674.
- 16 Krupp R E. Solubility of stibnite in hydrogen sulfide solutions, speciation and equilibrium constants from 25 to 350 °C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1988, 52: 3005~ 3015.
- 17 Spycher N F and Reed M H. As(III) and Sb(III) sulfide complexes: An evaluation of stoichiometry and stability from existing experimental data. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1989, 53: 2185~ 2195.

The Study of Silicified Limestone in the Xikuangshan Antimony Deposit

Yang Zhaozhu^① Qiu Hui^② Ma Dongsheng^①

(^①Department of Earth Sciences, Nanjing University, Nanjing 210093;

^②Tourist Bureau of Liuzhou, Liuzhou 545001)

Key words: antimony deposit; silicification; silicified limestone

Abstract

Silicified limestone is extensively developed in the Xikuangshan antimony deposit. In this paper, the composition and trace elements, REE and oxygen isotope characteristics of the silicified limestone are systematically studied. In addition, the probable answers to the genesis of silicified limestone and the silicification substages in relation to antimony mineralization are discussed in this paper.