赣西北驼背山锑矿床成因:来自锑矿物原位微区分析的约束

肖静蕾[1],张勇[1,2*],汪国华[3],章霞[1],陈天迪[3],程冰冰[3],张思远[1,2],钟金长[1,2],唐岷江[1,2],姜华阳[1,2],陈俊豪[1,2],杨妍萱[1,2]

1.东华理工大学战略性矿产成矿理论与深部预测江西省重点实验室,江西 南昌 330013;
2.东华理工大学核资源与环境国家重点实验室,江西 南昌 330013;
3.江西省地质局第二地质大队,江西 九江 332000

摘 要:针对赣西北驼背山锑矿床成因尚未厘定的问题,在分析成矿地质特征的基础上,通过扫描电镜及LA-ICP-MS等分析测试方法,对驼背山锑矿床成因进行约束。结果表明,该矿床中锑主要以辉锑矿(Sb_2S_3)形式存在,其次为锑黝铜矿($Cu_{12}Sb_4S_{13}$)和硫铜锑矿($CuSbS_2$)同,共生矿物有黄铁矿、闪锌矿等硫化物及重晶石。成矿过程可划分为成岩期和热液成矿期,其中热液期包括石英—辉锑矿阶段、石英—方解石—辉锑矿阶段和方解石阶段3个矿化阶段。辉锑矿沉淀主要受控于流体pH值和温度降低,并伴有重晶石与方解石的协同沉淀。黄铁矿微量元素特征表明Sb主要通过$(Tl^{+}+Cu^{+}+Ag^{+})+Sb^{3+}\rightarrow 2Fe^{2+}$的耦合替代机制进入黄铁矿晶格。黄铁矿中Tl含量比辉锑矿高约一个数量级,且辉锑矿中As与Tl呈明显正相关关系,表明二者共同迁移且成矿流体富As和Tl。研究结果共同指示驼背山锑矿床成矿流体可能以循环演化的中低温热流体为主,并有一定的岩浆热液加入。

关键词:原位微量元素;矿床成因;岩浆热液;驼背山锑矿床;江南造山带

中图分类号:P611 **文献标志码:**A **文章编号:**1005-2518(2026)04-0797-22 DOI:10.11872/j.issn.1005-2518.2026.04.299

引用格式:肖静蕾,张勇,汪国华,等.赣西北驼背山锑矿床成因:来自锑矿物原位微区分析的约束[J].黄金科学技术,2026,34(4):797-818.XIAO Jinglei,ZHANG Yong,WANG Guohua,et al.Genesis of the Tuobeishan Antimony Deposit in the Northwest of Jiangxi: Constraints from In-situ Analyses of Antimony Mineral[J].Gold Science and Technology,2026,34(4):797-818.

锑是一种不可再生的战略性矿产资源,素有“工业味精”的美誉,广泛应用于核工业、半导体和医疗制药等领域(Wang et al,2022;Zhu et al,2022;张强等,2025)。近年来,在全球锑消费格局中,阻燃剂仍占据最主要的应用板块。然而,在“双碳”目标与全球能源结构转型的背景下,光伏产业快速发展,正逐渐成为驱动锑需求增长的关键领域,预示着未来消费结构的重要演变方向(唐谟堂等,2024;张会琼等,2024;陈志勇等,2026)。我国曾是世界最大的锑资源国和锑生产国,但过去10余年间锑

收稿日期:2025-10-16;**修订日期:**2026-03-13

基金项目:国家重点研发计划项目“锑多金属矿床找矿模型与勘查方法研究”(编号:2023YFC2906802)、江西省自然科学基金项目“江西省岩浆作用有关战略性矿产成矿理论与深部预测研究”(编号:20242BAB27002)、国家自然科学基金项目“赣西北大湖塘钨矿岩浆—热液演化与钨富集成矿精细过程研究”(编号:42062006)、新疆维吾尔自治区重大科技专项项目“昆仑—阿尔金地区锂等稀有稀土矿产成矿背景与构造演化”(编号:2023A03002)、江西省自然科学基金项目“锂在岩浆—热液过程中的富集机制:云母锂同位素和原位成分约束”(编号:20232BAB213067)和东华理工大学研究生创新专项资金项目“驼背山锑矿床锑的沉淀演化过程及成矿机制”(编号:DHYC-2025038)联合资助

作者简介:肖静蕾(2002—),女,浙江金华人,硕士研究生,从事地质学研究工作。E-mail:2789350480@qq.com

***通信作者:**张勇(1983—),男,江西新余人,副教授,从事矿床地球化学研究工作。E-mail:zhycy2004@163.com

© Editorial Department of *Gold Science and Technology* (CC BY-NC-ND)

消耗量巨大,锑保有量大幅缩减(USGS,2013,2023),我国锑的资源优势不复存在,甚至面临枯竭的境地,亟需探寻新的锑矿基地,从而实现锑的增储。

江南造山带中段分布有渣滓溪锑钨矿、沃溪锑金钨矿、板溪锑金矿和符竹溪金锑矿等典型锑多金属矿床。其中,锑主要以辉锑矿等独立矿物形式和类质同象混入物和固溶体形式赋存,常与黄铁矿和方铅矿等硫化物及石英等脉石矿物共生(何明跃等,2002;彭渤等,2003;潘灿军等,2015)。华南锑矿的研究成果丰硕,但锑矿与岩浆作用的关系依然是争论的焦点之一,是否存在岩浆热液作用的直接证据,是认识锑矿成因的关键。

驼背山锑矿床由江西省地质矿产局赣西北大队于1979—1985年勘查发现,锑矿体赋存于寒武系灰岩中,锑金属量为1.3万t,锑品位一般为1.07%~3.40%(叶少贞,2006)。最新勘查结果显示,驼背山锑矿床锑资源储量超过7万t,具备形成大型矿床的潜力,且其成矿特征独特。研究发现,驼背山锑矿床中除主要矿石矿物辉锑矿之外,还可见黄铜矿、独居石、磷灰石和锡石等矿物,该矿物组合与国内外典型碳酸盐岩型容矿单锑矿床差异明显,可能指示了岩浆热液作用的贡献(梁晓等,2022;周宝全等,2022;王续文等,2023;张勇等,2026)。前人对驼背山锑矿成矿地质特征进行初步研究,并在矿床成因方面获得初步认识,但矿床的成矿过程与成因机制仍有待揭示。

基于此,本文以驼背山锑矿床作为研究对象,重点运用矿物学和矿物地球化学分析方法,对该矿床成因进行系统解析。在矿床地质精细解剖的基础上,重点开展辉锑矿等含锑矿物及其共伴生硫化物的矿相学研究,厘定了驼背山锑矿床成矿期次及矿化阶段。同时,采用激光剥蚀电感耦合等离子体质谱仪(LA-ICP-MS)和扫描电镜(SEM)等分析测试技术进行硫化物原位微区观察和分析,以期对驼背山锑矿床成因进行约束,为成矿模型的建立和找矿勘查提供矿物学信息。

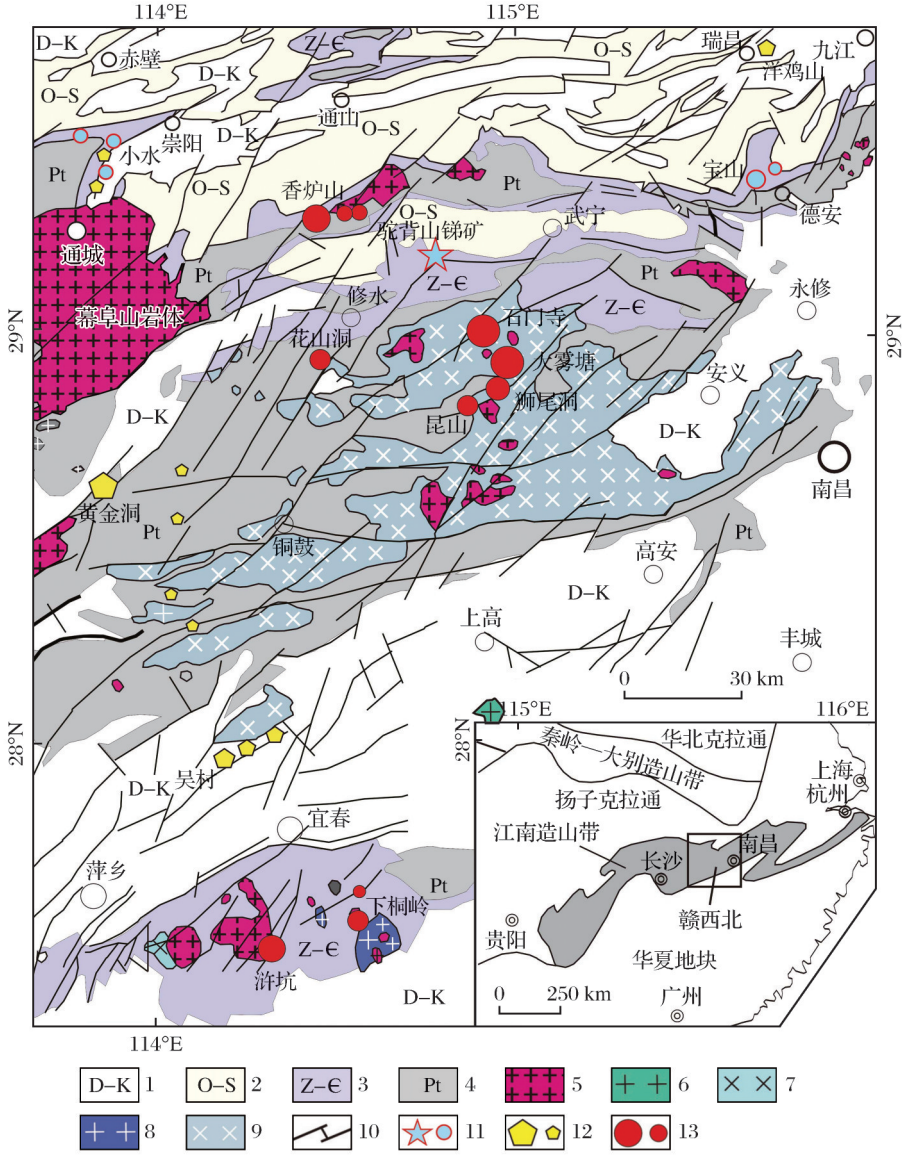
1 区域地质背景

赣西北驼背山锑矿床是江南造山带的典型锑矿床之一(图1)。江南造山带是扬子板块与华夏板块之间一个重要的金、锑成矿带。该构造单元主要由中—新元古代形成的巨厚沉积—火山岩系及同期侵入岩构成,这些岩层普遍遭受了浅变质作用和强烈构造变形,为金属元素的富集提供了关键的地质背景(周涛发等,2003;薛怀民等,2010;张彦杰等,2012;廖圣兵等,2014;Zhang et al,2019)。驼背山锑矿床位于江南造山带中段九岭成矿区域。该区域构造活动频繁,岩浆作用显著,以多期次构造演化以及发育与花岗岩有关的岩浆—热液成矿系统为主要地质特征(Li et al,2016;段政等,2019)。

九岭地区呈EW向分布(图1),最初显现的褶皱基底变形却表现为近SN向,其北部与九江—瑞安区域所处的下扬子坳陷带紧密相邻,南部则由宜丰—景德镇深断裂带所界定,并与浙赣坳陷(即钦杭结合带)相连(张志辉等,2013)。主期褶皱走向为近EW-NEE向,构成造山带的核心构造特征,呈线状紧密分布,标志着江南反S系统的最早形迹,为区域内构造格局的形成奠定了基础。在此期间形成的褶皱所伴随的区域片理(S)表现为近EW向和NEE向强烈发育的特征。韧性剪切带与富含Au元素的挤压带通常沿此类片理构造延伸分布。第三阶段的褶皱特征表现为规模相对较小且分布较为零散,其走向以NE向和NNE向为主导(杨明桂等,2004)。

九岭地区的地层序列由老至新排列如下:新元古界浅变质岩系(构成区域褶皱基底),其上不整合覆盖震旦—寒武系沉积盖层,连续沉积的奥陶—志留系,最上部为泥盆—白垩系沉积岩系。该区域广泛分布新元古代镁铁质—超镁铁质岩、中性火山岩和花岗闪长岩。九岭岩体以黑云母花岗岩和花岗闪长岩为主,侵入新元古代青白口纪下双桥山群区域,约占整个九岭地区面积的三分之一。在九岭山脉西缘和南缘,尤其在文家市镇、慈化镇和宜丰县下双桥山群区域内,广泛分布着一套新元古代火山—侵入杂岩,其主要岩性包括变玄武岩、变闪长岩和石英角斑岩。同时,该套地层内还发育有若干呈近EW向展布的变辉绿岩脉(江西地质矿产局,1984;舒良树,1995)。

自古元古代以来,该区先后经历了扬子克拉通



1.泥盆—白垩纪地层;2.奥陶—志留纪地层;3.震旦—寒武纪地层;4.新元古界;5.燕山期花岗岩;6.印支期花岗岩;7.华力西期花岗岩;8.加里东期花岗岩;9.晋宁期花岗岩;10.区域断裂;11.锑矿床;12.金矿床;13.钨矿床

图1　赣西北地区地质与矿产简图

(地质底图数据据马丽芳等,2002;矿产数据据张勇等,2020b;Xu et al,2023;陈祥云等,2023)

Fig. 1　Simple map of geology and mineral resource in northwest Jiangxi region(geological base map data after Ma et al,2002;mineral data after Zhang et al,2020b;Xu et al,2023;Chen et al,2023)

基底的形成、扬子板块与华夏板块的聚合和裂解,古生代的区域性隆升和局部裂解,直至中生代板内构造的变形作用。伴随这一系列构造活动,该区相继发生了多阶段、强度各异的成岩成矿作用(杨明桂等,1994)。九岭地区以九岭—鄣公山钨锡金多金属矿带而闻名,是我国重要的大型—超大型钨锡金多金属矿床聚集区,典型矿床包括香炉山钨矿、大湖塘钨矿、黄金洞金矿、彭山锡矿、村前铜矿和莲花芯钨铜钼矿等(张勇等,2020a)。

2　矿床地质特征

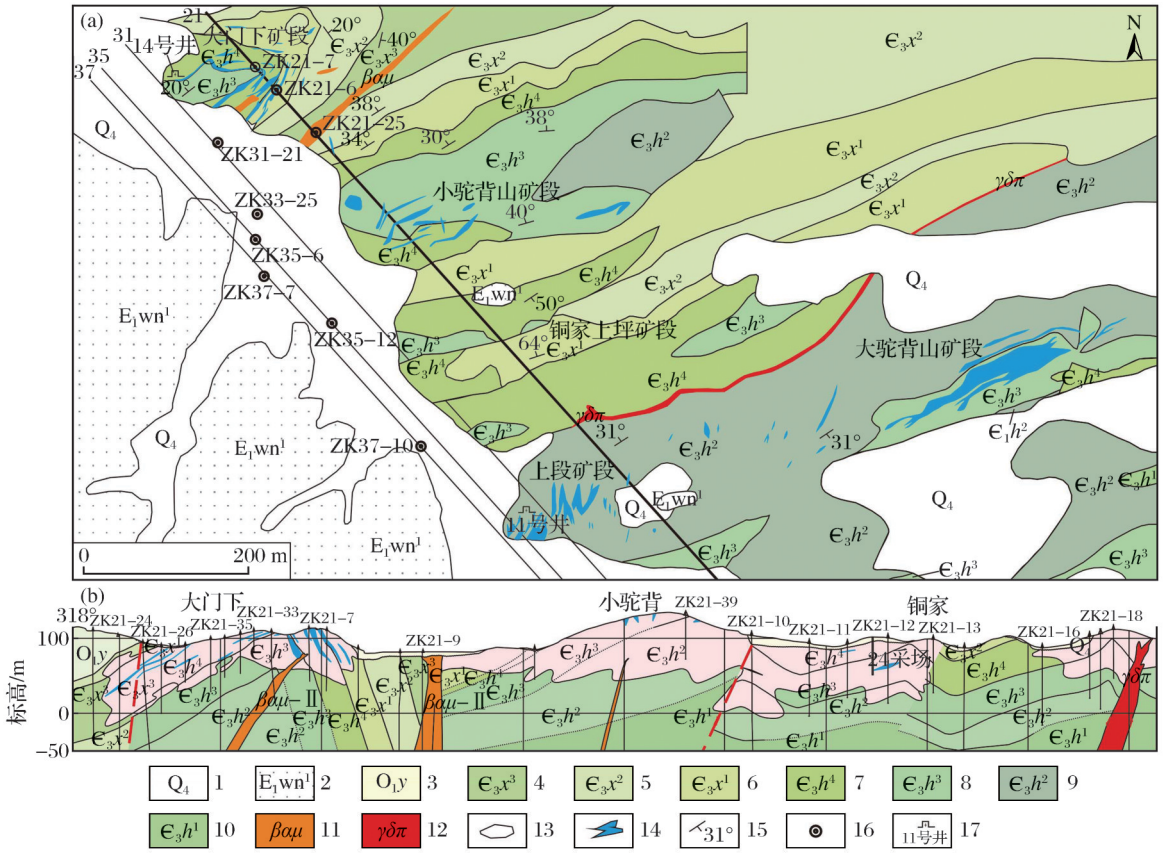
2.1　矿区地质概况

驼背山锑矿地处武宁县城南西约48 km处,属

于扬子板块东南缘的江南造山带中段(图1),位于九岭—鄣公山隆起带内修武复向斜核部。矿区紧邻三都断陷红盆地东部驼背山背斜的西端轴部及其北翼。该背斜为一轴向为NEE向的复式褶皱,其北翼发育的密集次级褶皱及其翼部产生的走向压(或张)扭性断裂和近SN向节理,共同构成了以近EW向展布为主的有利导矿和容矿空间(叶少贞,2006;曾庆友等,2020;吴忠如等,2021)。

驼背山矿区出露地层自老至新依次为中寒武统杨柳岗组,上寒武统华严寺组和西阳山组,下奥陶统印渚埠组,古近纪红层和第四系冲积层(叶少贞,2006;汪国华等,2017;吴忠如等,2021)。其中,杨柳岗组出露于矿区东缘,岩性以深灰色中厚层状泥质灰岩为主。华严寺组广泛出露在大门下—茅家坪一带,具条纹—条带构造的以薄—中厚层状硅化灰岩为特征,夹有钙质泥岩薄层。西阳山组见于小驼背北部及铜家向斜周缘,岩性以泥质灰岩为主,内含灰岩条带及透镜体。印渚埠组出露于矿区北缘,由黄绿色钙质页岩和细砂岩构成。新生代地层包括分布于矿区西部的古近纪紫红色含砂砾岩,以及广泛分布于矿区西部农田和沟谷地带的第四系冲积物。锑矿主要赋存于寒武系华严寺组第三段和第四段薄层条带状灰岩和西阳山组第一段泥质灰岩中(图2)。

区内岩浆活动较弱,仅出露有4条玄武安山玢岩岩脉和1条中酸性岩脉[图2(a)]。玄武安山玢



1.第四系全新统:亚黏土夹碎石、砂和砾石层;2.古近纪武宁群:紫红色砂砾岩及泥质粉砂岩;3.下奥陶统印渚埠组:黄绿色页岩;4.西阳山组第三段:泥质灰岩夹灰岩条带;5.西阳山组第二段:泥质灰岩夹灰岩条带和透镜体;6.西阳山组第一段:泥质灰岩夹灰岩条带;7.华严寺组第四段:薄层条带状灰岩;8.华严寺组第三段:泥质灰岩;9.华严寺组第二段:薄至中厚层条带状灰岩局部夹方解石;10.华严寺组第一段:条纹状灰岩;11.玄武安山玢岩脉;12.中酸性岩脉;13.地质界线;14.矿体;15.地层产状;16.钻孔;17.坑道

图2 驼背山锑矿床地质简图(a)和21线勘探线剖面图(b)(据江西省地质局第二地质大队,2017)

Fig. 2 Geological simplified map(a) and exploration profile of line 21(b) of the Tuobeishan antimony deposit (according to the Second Geological Team of Jiangxi Provincial Bureau of Geology,2017)

岩岩脉主要分布于大门下矿段,规模有限,与围岩呈侵入接触关系。岩石呈灰绿色,具残余斑状结构,斑晶以斜长石和紫苏辉石为主,基质具玻晶交织结构。中酸性岩脉产于界上坪次级向斜轴部南侧,呈断续出露,延伸长度约为1 000 m。岩石多呈灰白色,具斑状结构,斑晶以斜长石为主,其次为黑云母,基质为隐晶和微晶斜长石(张浩,2022)。

2.2 矿体特征

驼背山锑矿床由大门下、小驼背、大驼背、界上坪—铜家和上墩5个矿段组成(图2),以大门下、小驼背和大驼背为主,共圈定锑矿体102个,其中锑资源量大于500 t的矿体有16个(高奉林等,2006)。锑矿体多呈层状、似层状和扁豆状等不规则形态产出[图2(b)],其产状受地层和褶皱构造控制,位于背斜南翼的矿体倾角较陡,可达60°~88°,而赋存在背斜北翼及轴部附近的矿体产状相对平缓,倾角多为15°~30°。受此构造控制,矿体规模差异显著,长度和平均宽度均为数十米,平均厚度普遍小于5 m,厚度变化系数为57%~110%,矿体形态变化较大,常见分支复合现象。

矿化作用严格受构造控制,辉锑矿主要赋存于层间破碎带中,以充填、胶结和浸染状形式产出,形成结构多样的矿化体(图3)。受此制约,矿化在空间上呈现为高度不均一性,其走向延伸不连续,多为断续且无规律的跳跃式变化。矿体品位波动极大,品位变化系数通常超过100%,最大可达156%,进一步印证了成矿过程的复杂性(叶少贞,2006)。

2.3 矿石特征

驼背山锑矿床的主要锑矿物为辉锑矿,其次为锑黝铜矿和硫铜锑矿。共生金属硫化物主要有黄铁矿、毒砂、闪锌矿和黄铜矿等。脉石矿物以石英为主,其次为重晶石、方解石和黑云母等。

该矿床矿石主要发育他形—自形晶质、胶状和交代残余结构。矿石构造以浸染状[图4(a)]、孔隙充填状[图4(b)、4(c)]、角砾状[图4(d)]和块状构造[图4(e)、4(f)]为主,据此可划分为4种相应的矿石类型。含矿岩石以硅化灰岩为主,普遍经历了硅化、重晶石化和绿泥石化等多种热液蚀变作用的叠加改造(图4)。矿石中锑为主要有益组分,品位为1.07%~3.4%,伴生有益组分金、银、汞、铜和钨等含量较低,尚不具备综合回收利用的经济价值,有害组分砷、铅、锌和铋等含量均低于1%,对后续冶炼影响甚小(高奉林等,2006)。

3 样品采集与分析方法

3.1 样品采集

样品主要采自驼背山锑矿床的钻孔岩心,选取典型的岩石和矿石类型(包括硅化灰岩、辉锑矿化角砾岩、粉砂岩和泥质灰岩等),制作薄片、电子探针和激光片,并使用偏光显微镜和扫描电镜进行观察和分析。

3.2 硫化物扫描电镜分析

硫化物扫描电镜分析工作由东华理工大学核资源与环境国家重点实验室完成,使用FEI Nova Nano SEM 450扫描电子显微镜,观察矿物的微区形貌或结构并进行成分分析。测试过程中加速电压为20 kV,束流强度为4.0 nA。

3.3 硫化物LA-ICP-MS原位成分分析

硫化物(辉锑矿、黄铁矿)原位微量元素分析测试工作由南京聚谱检测科技有限公司完成。测试仪器为LA-ICP-MS系统,配备Teledyne Cetac Technologies Analyte Excite 193nm ArF准分子激光剥蚀系统和Agilent Technologies 7700x四极ICP-MS。剥蚀气溶胶由氦气送入ICP-MS完成测试,在分析之前进行短暂的预烧蚀以去除表面污染物。在分析过程中,激光束经匀化后聚焦于硫化物表面,其能量密度为4.5 J/cm^2,束斑直径为40 μm,频率为5.0 Hz。在测试过程中,采用标样—样品—标样的交叉分析序列进行质量监控,以美国地质调查局硫化物压饼MASS-1和玄武质熔融玻璃GSE-1G作为外标。使用ICPMS-Data Cal软件(Liu et al,2008),并基于"无内标—基体归一法"对原始测试数据完成离线定量计算。

4 分析测试结果

4.1 成矿期次划分

根据不同脉体之间的穿插关系,结合矿石标本和大量光薄片中矿物间的交代、共生结构所指示的世代顺序,将驼背山锑矿床与锑成矿相关硫化物的形成过程划分为成岩期和热液成矿期。其中,热液

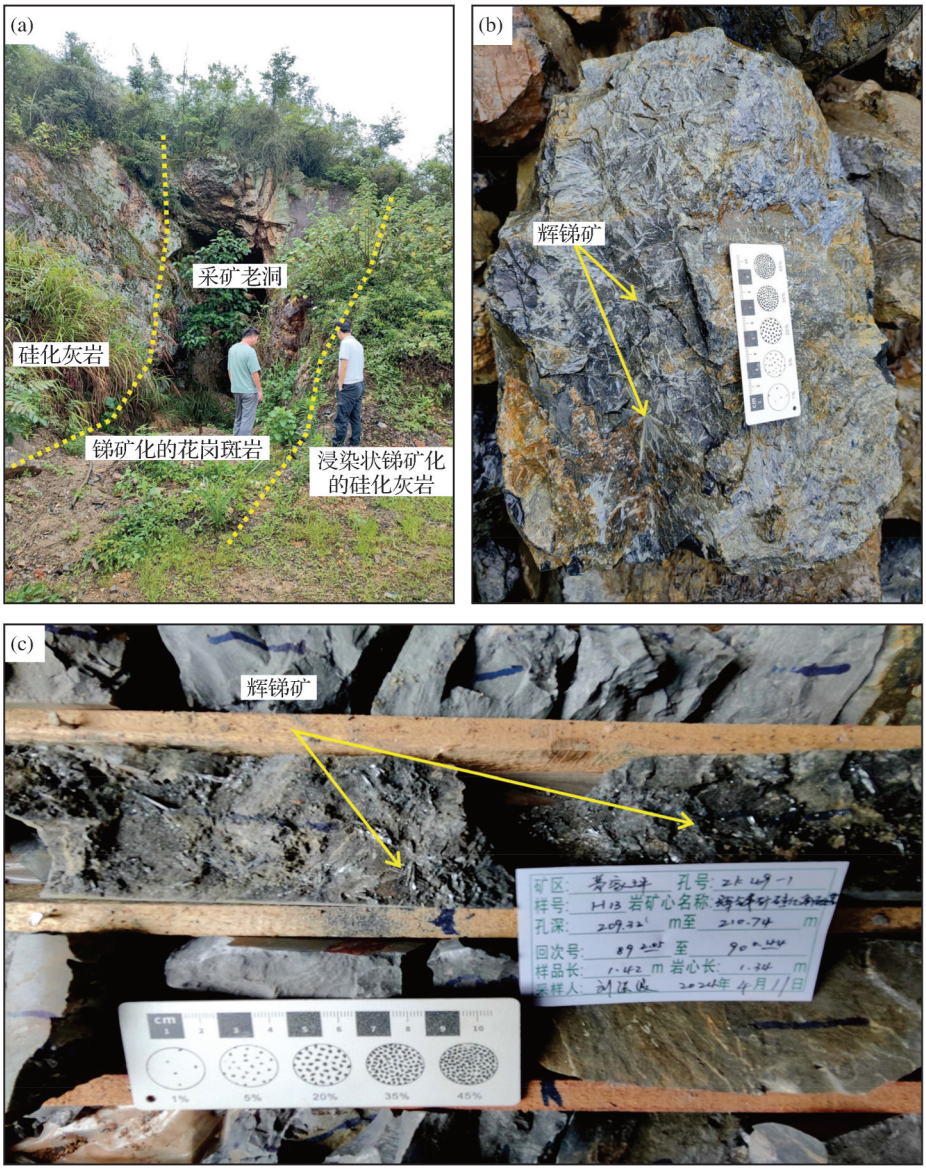


图3　驼背山锑矿床野外露头(a)及矿化集合体(b、c)照片

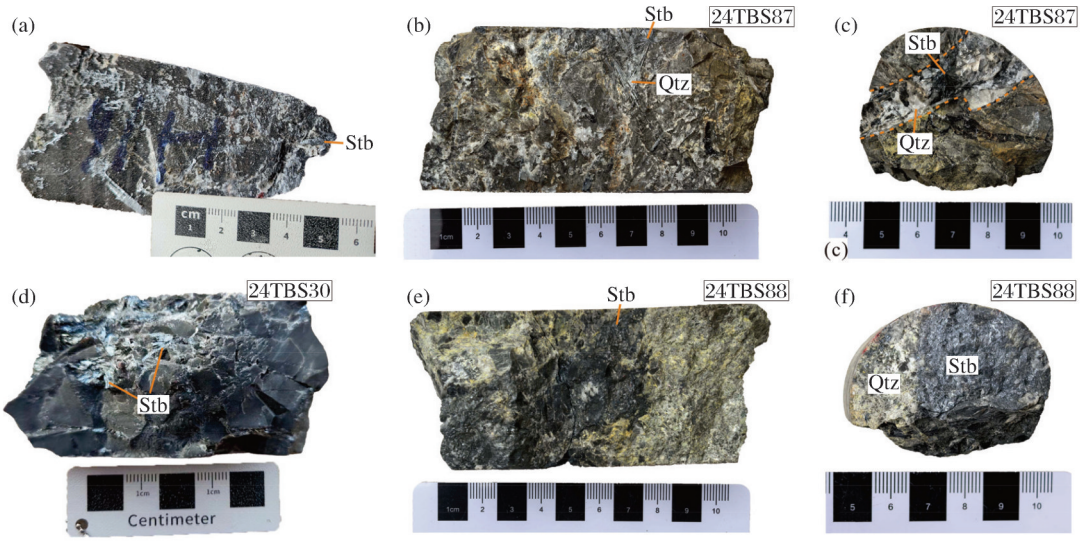
Fig. 3　Field outcrop (a) and mineralization aggregate (b, c) photos of the Tuobeishan antimony deposit

成矿期可划分为3个连续矿化阶段,包括石英—辉锑矿阶段、石英—方解石—辉锑矿阶段和方解石阶段(图5和图6)。成岩期主要为赋矿围岩成岩时形成的黄铁矿(Py-Ⅰ);石英—辉锑矿阶段是锑的主成矿期,主要矿物组合为石英、辉锑矿、黄铁矿(Py-Ⅱ)、重晶石、毒砂和闪锌矿,其次为锑黝铜矿和硫铜锑矿,偶见黄铜矿、磷灰石和独居石。石英—方解石—辉锑矿阶段矿化强度减弱,主要矿物组合为石英、辉锑矿、方解石(Cal-Ⅰ)和重晶石,其次为黄铁矿(Py-Ⅲ)和闪锌矿,偶见独居石。方解石阶段代表热液活动的尾声,主要矿物为方解石(Cal-Ⅱ)。

4.2　锑矿物特征

能谱分析结果显示,驼背山锑矿床至少存在3种独立锑矿物,分别是辉锑矿、锑黝铜矿和硫铜锑矿(图7)。基于平均化的成分数据获得其对应分子式。

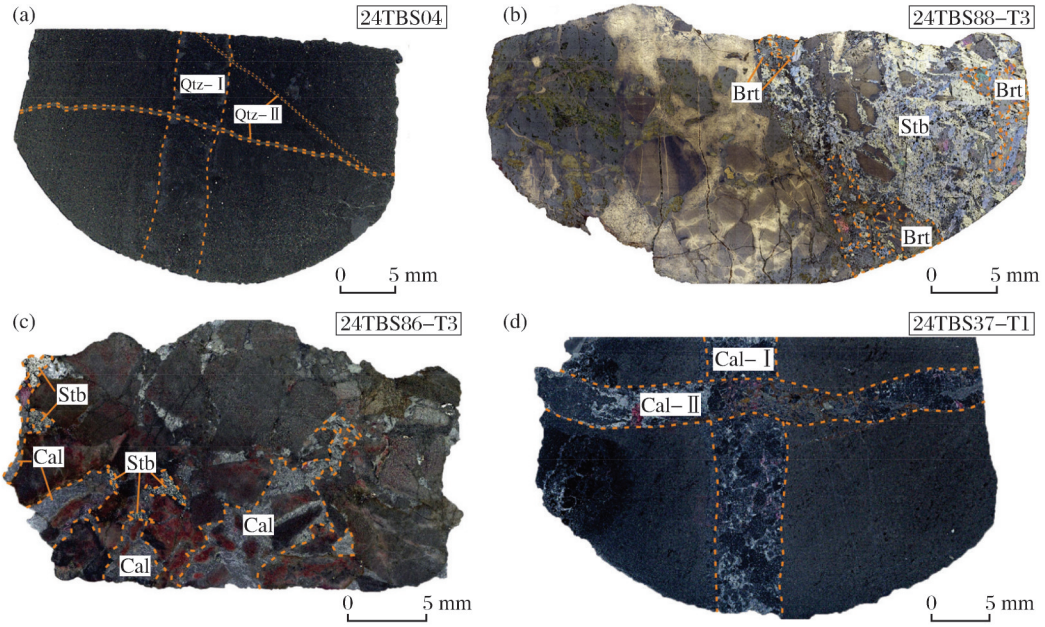
(1)辉锑矿($Sb_2S_{2.8}$)。以自形—半自形长柱状晶体沿脉石矿物石英和方解石裂隙呈网脉状分布,部分辉锑矿与黄铁矿(PyⅡ)共生,二者接触边界清晰[图7(a)],或被浸染状黄铁矿(PyⅡ)交代[图7(b)],或呈他形粒状包裹在黄铁矿(PyⅠ-1)内[图7(c)],



(a)辉锑矿化浸染状构造矿石;(b)角砾岩化和硅化泥质灰岩,发育针柱状辉锑矿;(c)发育在石英脉中的辉锑矿,为图(b)矿石的横截面;(d)辉锑矿化角砾状构造矿石;(e)角砾岩化和硅化的泥质灰岩,与重晶石共生的细粒状辉锑矿;(f)图(e)矿石的横截面;Stb-辉锑矿;Qtz-石英

图4　驼背山锑矿床矿石手标本照片

Fig. 4　Photographs of ore hand specimens in the Tuobeishan antimony deposit



(a)硅化灰岩,晚期石英细脉切穿早期石英脉;(b)硅化灰岩,辉锑矿与重晶石共生;(c)角砾岩型矿石,方解石与辉锑矿共生;(d)两期方解石脉;Qtz-石英;Stb-辉锑矿;Brt-重晶石;Cal-方解石

图5　驼背山锑矿床矿物薄片照片

Fig. 5　Mineral slice photos of the Tuobeishan antimony deposit

或与方解石(Cal-Ⅰ)共生[图7(d)],或与重晶石、黄铁矿(PyⅡ)紧密共生,三者受后期硅化作用影响,表现为硅质胶结物穿插硫化物[图7(e)]。

(2)锑黝铜矿($Cu_{10.4}Fe_{0.4}Sb_4Zn_{1.4}O_{1.6}S_{12.7}$)(Sb与As之间为完全类质同象)。分别将Sb>As和As>Sb划分为2个亚种,即锑黝铜矿和砷黝铜矿。驼背山

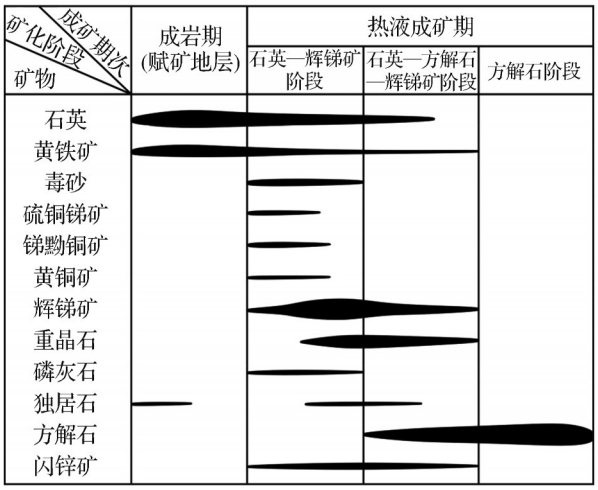


图6 驼背山锑矿床成矿期次与矿化阶段划分

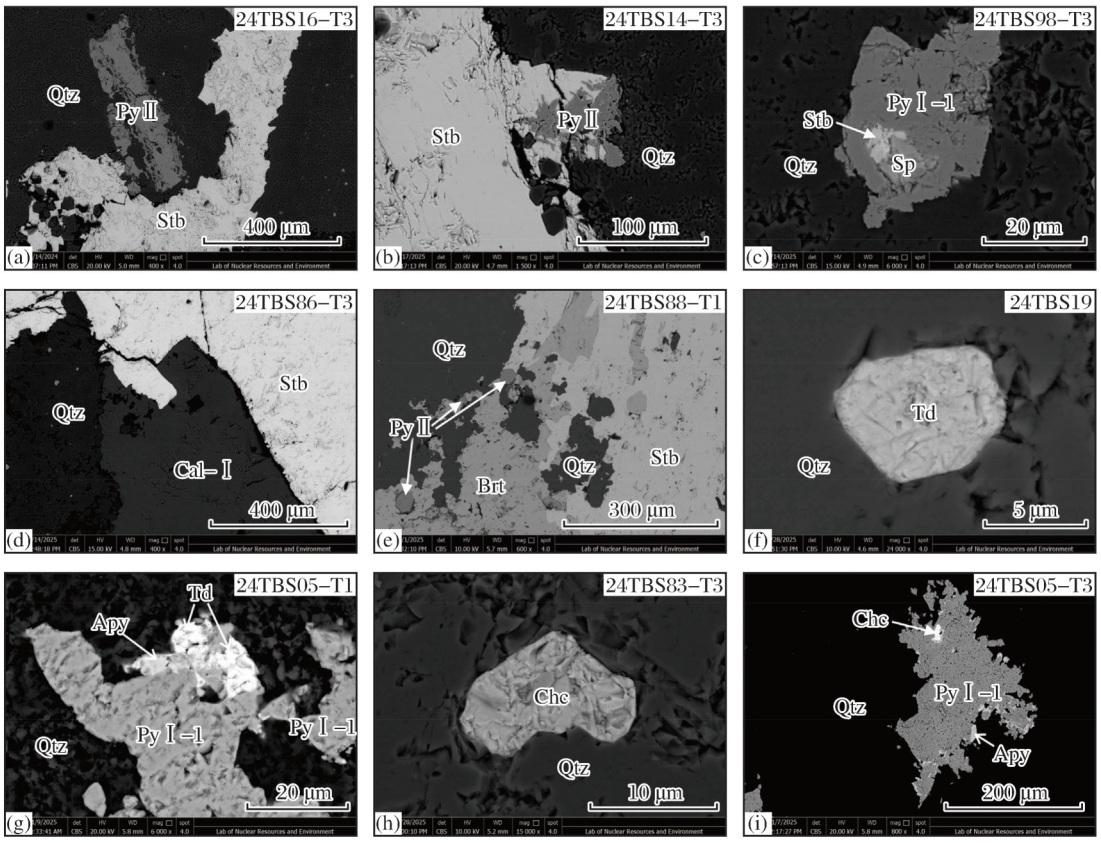
Fig. 6 Metallogenic period and mineralization stages division of the Tuobeishan antimony deposit

锑矿床中锑矿物为锑黝铜矿。在脉石矿物中,可见呈他形粒状独立存在的锑黝铜矿微晶(1~10 μm)[图7(f)],或以不规则粒状(1~30 μm)与黄铁矿(Py Ⅰ-1)、毒砂密切共生[图7(g)],或与黄铜矿连生[图8(a)]。

(3)硫铜锑矿($Cu_{1.0}Fe_{0.1}Sb_1Si_{0.3}Zn_{0.03}O_{0.8}S_{2.3}$)。与锑黝铜矿相比,硫铜锑矿在驼背山锑矿床中数量较少,且与锑黝铜矿产出特征相似,偶有独立存在于脉石矿物中,粒径为1~15 μm[图7(h)];多呈不规则粒状与黄铁矿(Py Ⅰ-1)共生,粒径为1~10 μm[图7(i)]。硫铜锑矿中含有Si元素,可能与其产于石英—辉锑矿阶段相关,该阶段为富硅流体。

4.3 锑矿物共伴生矿物特征

通过显微镜下观察及扫描电子显微镜分析可



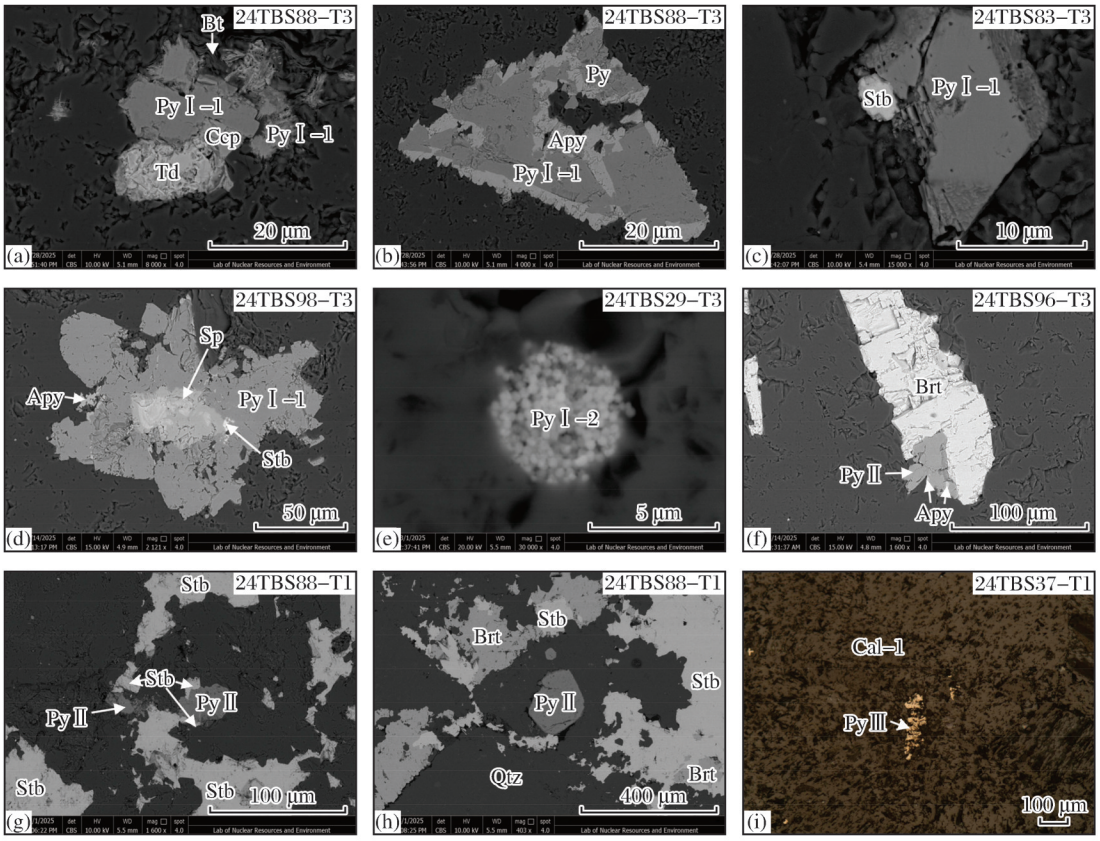
(a)黄铁矿(Py Ⅱ)与辉锑矿共生;(b)黄铁矿(Py Ⅱ)呈浸染状交代辉锑矿;(c)辉锑矿与闪锌矿包裹在黄铁矿(Py Ⅰ-1)中;(d)石英、方解石和辉锑矿共生;(e)辉锑矿、重晶石和黄铁矿共生,且被石英交代;(f)独立存在于石英中的锑黝铜矿;(g)与毒砂和锑黝铜矿共生的黄铁矿(Py Ⅰ-1);(h)独立存在于石英中的硫铜锑矿;(i)包裹在黄铁矿(Py Ⅰ-1)中的硫铜锑矿;Stb-辉锑矿;Td-锑黝铜矿;Chc-硫铜锑矿;Py-黄铁矿;Apy-毒砂;Qtz-石英;Brt-重晶石;Sp-闪锌矿;Cal-方解石

图7 驼背山锑矿床含锑矿物背散射照片

Fig. 7 Backscatter photos of antimony bearing minerals in the Tuobeishan antimony deposit

知,驼背山锑矿床共伴生矿物以黄铁矿、毒砂和闪锌矿为主,其次为黄铜矿等矿物,脉石矿物以石英、重晶石和方解石为主。

(1)黄铁矿(FeS_2)。黄铁矿在驼背山锑矿床中赋存丰富,主要有3个形成阶段。第一阶段黄铁矿(PyⅠ-1)[图8(a)~8(d)]和草莓状黄铁矿(PyⅠ-2)[图8(e)]形成于成矿前,可能在成岩期形成。其中,部分黄铁矿(PyⅠ-1)[图8(a)~8(c)]边缘存在蚀变痕迹,表明其经历了后期的热液蚀变作用;部分黄铁矿(PyⅠ-1)与锑黝铜矿和硫铜锑矿关系密切[图7(g)、7(i),图8(a)]。第二阶段为石英—辉锑矿阶段中的黄铁矿(PyⅡ),与辉锑矿共生,或以自形—半自形粒状结构产于脉石矿物中,粒径为20~100 μm[图7(a)、图8(f)~8(h)]。在该阶段毒砂(FeAsS)主要与黄铁矿共生,二者呈现明显的核边结构[图8(b)],以浸染状和块状交代辉锑矿和重晶石[图7(b)、图8(f)]。第三阶段为石英—方解石—辉锑矿阶段中的黄铁矿(Py-Ⅲ),主要以细粒状存在于石英中,少数存在于方解石脉(Cal-Ⅰ)中[图8(i)]。



(a)与黄铜矿和锑黝铜矿密切共生的黄铁矿(PyⅠ-1);(b)毒砂与黄铁矿(PyⅠ-1)呈核边结构;(c)受到蚀变的黄铁矿(PyⅠ-1)与辉锑矿共生;(d)包裹在黄铁矿(PyⅠ-1)内部的闪锌矿和辉锑矿;(e)草莓状黄铁矿(PyⅠ-2);(f)黄铁矿(PyⅡ)与毒砂交代重晶石;(g)黄铁矿(PyⅡ)交代辉锑矿;(h)存在于石英中的黄铁矿(PyⅡ);(i)位于方解石脉(Cal-Ⅰ)中的黄铁矿(Py-Ⅲ);Stb-辉锑矿;Td-锑黝铜矿;Py-黄铁矿;Apy-毒砂;Ccp-黄铜矿;Gn-方铅矿;Brt-重晶石;Cal-方解石;Bt-黑云母

图8　驼背山锑矿床伴生矿物背散射(a~h)及显微镜(i)照片

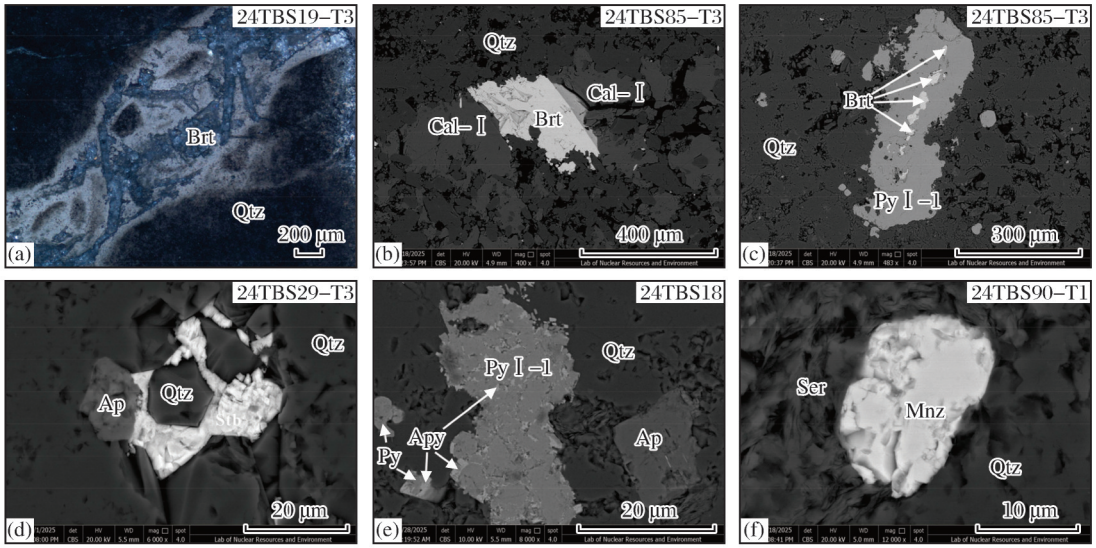
Fig. 8　Backscattered(a~h) and microscopic(i) images of the associated minerals of the Tuobeishan antimony deposit

(2)重晶石($BaSO_4$)。重晶石在驼背山锑矿床中较为富集,多与辉锑矿共生,扫描电子显微镜结果显示,重晶石中部分位置同时含有较多的Sb和Ba元素,二者占比分别约为20%和30%[图7(e)]。重晶石的产出特征表明,其并非碎屑成因,而是成矿期的热液产物。在梳状石英脉中,重晶石呈厚板状沿脉体分布[图9(a)]。部分重晶石被黄铁矿(PyⅡ)和毒砂交代[图8(f)];或与方解石(Cal-Ⅰ)

共生，且受后期硅化作用影响[图9(b)]；或呈他形块状包裹在黄铁矿(Py Ⅰ-1)中[图9(c)]。

(3)氟磷灰石($Ca_5[PO_4]F_3$)。氟磷灰石以近六边形自形晶(粒径为5~10 μm)与辉锑矿共生，晶形完好，棱角完整，表明其未经过搬运，并非沉积形成[图9(d)]；或独立存在脉石矿物中[图9(e)]。硅化灰岩中的氟磷灰石与热液金属硫化物一起产出，主要为热液成因(何文渊等，2024)。Apukhtina et al(2017)和Lupulescu et al(2017)研究认为氟磷灰石为岩浆热液成因。

(4)独居石($Ce[PO_4]$)。独居石以细粒自形晶(粒径约为20 μm)与绢云母紧密共生[图9(f)]。



(a)位于石英脉中的重晶石；(b)重晶石与方解石(Cal-Ⅰ)共生，且被石英交代；(c)在黄铁矿(Py Ⅰ-1)内部呈线性排列的重晶石；(d)与辉锑矿共生的磷灰石；(e)磷灰石及受蚀变作用影响的黄铁矿(Py Ⅰ-1)；(f)与绢云母共生的独居石；Stb-辉锑矿；Py-黄铁矿；Apy-毒砂；Qtz-石英；Brt-重晶石；Cal-方解石；Ap-磷灰石；Mnz-独居石；Ser-绢云母

图9 驼背山锑矿床伴生矿物显微镜(a)及背散射(b~f)照片

Fig. 9 Microscopic(a) and backscattered images(b~f) of associated minerals in the Tuobeishan antimony deposit

(5)方解石($CaCO_3$)。通过手标本及扫描电子显微镜观察，存在2期方解石。第一期方解石(Cal-Ⅰ)呈块状、细脉状与辉锑矿、重晶石共生，形成于成矿中期中低温热液阶段[图5(c)、图10(a)]；第二期方解石(Cal-Ⅱ)呈脉状分布在矿石中，形成于成矿晚期构造—热液活动，可能受区域构造抬升引发的裂隙扩容控制[图5(d)]。

(6)闪锌矿(ZnS)。在脉石矿物中，闪锌矿被黄铁矿沿裂隙交代[图10(b)]；或以他形粒状浸染于黄铁矿中，并与辉锑矿紧密共生[图7(c)]；或交代辉锑矿，且受后期硅化作用影响[图10(c)]。背散射电子图像显示，部分闪锌矿发育环带状富汞闪锌矿，环带宽度为1~5 μm，可能与流体中相关元素比值及温度有关[图8(d)]。

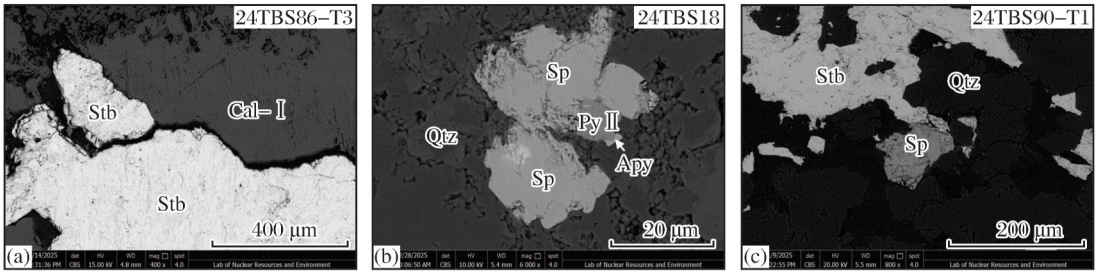
(7)黄铜矿($CuFeS_2$)。通过扫描电子显微镜观察可知，黄铜矿以细粒状(1~10 μm)嵌布于锑黝铜矿与黄铁矿(Py Ⅰ-1)之间，与锑黝铜矿呈连生关系[图8(a)]。

4.4 辉锑矿矿物化学特征

本次选取的辉锑矿样品(n=32)均属于石英—辉锑矿阶段，各微量元素含量较低且变化范围较大。其中，Fe含量为0.17×10^{-6}~124.16×10^{-6}(平均值为26.49×10^{-6})，Au含量为0~0.14×10^{-6}(平均值为0.01×10^{-6})，As含量为4.43×10^{-6}~474.91×10^{-6}(平均值为107.30×10^{-6})，Cu含量为0.09×10^{-6}~95.42×10^{-6}(平均值为12.26×10^{-6})，Tl含量为0.24×10^{-6}~285.89×10^{-6}(平均值为33.39×10^{-6})(表1)。驼背山锑矿床中的辉锑矿相对大陆上地壳富集Fe、As、Ag、Cd、Te、Au和Tl等微量元素(图11)。

4.5 黄铁矿矿物化学特征

鉴于Py Ⅰ-2和Py Ⅲ矿物颗粒大小不满足LA-ICP-MS微量元素分析要求，本研究仅对Py Ⅰ-1和



(a)辉锑矿与方解石(Cal-Ⅰ)共生;(b)被黄铁矿(PyⅡ)和毒砂交代的闪锌矿;(c)闪锌矿与辉锑矿共生;
Stb-辉锑矿;Py-黄铁矿;Apy-毒砂;Sp-闪锌矿;Qtz-石英;Cal-方解石

图10　驼背山锑矿床伴生矿物背散射照片

Fig. 10　Backscatter photos of associated minerals in the Tuobeishan antimony deposit

PyⅡ进行微量测试。对4个代表性样品进行36个原位LA-ICP-MS点位分析,黄铁矿LA-ICP-MS原位微区元素定量分析测试结果见表2,绘制得到不同成因黄铁矿的微量元素箱型图(图12),以比较不同成因的黄铁矿。黄铁矿元素测试结果显示,As是黄铁矿中最富集的微量元素:PyⅠ-1的As含量为1 253.36×10^{-6}~35 036.72×10^{-6}(平均值为13 382.72×10^{-6}),PyⅡ的As含量为8 922.21×10^{-6}~36 649.09×10^{-6}(平均值为22 145.61 ×10^{-6})。

PyⅠ-1的Sb含量为946.44×10^{-6}~12 410.65×10^{-6}(平均值为5 784.33×10^{-6}),Cu含量为34.30×10^{-6}~3 322.03×10^{-6}(平均值为2 037.98×10^{-6}),Tl含量为92.05×10^{-6}~825.19×10^{-6}(平均值为379.59×10^{-6}),相对于大陆上地壳富集Co、Ni、Cu、Ge、As、Mo、Ag、Cd、In、Sb、Te、Au、Tl、Pb和Bi,贫Sc、Ti、V、Cr、Mn、Zn、Ga、Se、Sn和W(图12)。PyⅡ的Sb含量为157.62×10^{-6}~8 795.30×10^{-6}(平均值为3 029.87×10^{-6}),Cu含量为7.31×10^{-6}~2 975.08×10^{-6}(平均值为320.85×10^{-6}),Tl含量为3.27×10^{-6}~1 483.75×10^{-6}(平均值为353.65×10^{-6})(表2),相对于大陆上地壳富集Cu、Ge、As、Mo、Ag、Cd、Sb、Te、Au、Tl和Bi,贫Sc、Ti、V、Cr、Mn、Co、Ni、Zn、Ga、Se、In、Sn、W和Pb(图12)。

5　讨论

5.1　驼背山锑矿床硫化物微量元素特征与分配机制

(1)黄铁矿

通过岩相学观察难以有效区分矿石(尤其是蚀变岩矿石)中的黄铁矿成因,但将岩相学特征与微量元素特征进行协同分析,可为判别其成因提供关键约束(庞保成等,2011)。黄铁矿中的微量元素Co和Ni通常以类质同象的形式替代Fe,且较高的温度环境有利于这一替代过程的进行(Clark et al,2004;Migdisov et al,2011;Grant et al,2018;Román et al,2019)。因此,黄铁矿的Co和Ni含量和Co/Ni比值对成矿条件具有一定的指示意义(Brill,1989)。沉积成因黄铁矿以低Co/Ni比值为特征(Co/Ni比值小于1,平均值为0.63)(Bralia et al,1979),而热液成因黄铁矿则表现为高Co/Ni比值(Co/Ni比值大于1,通常为1.17~5.00,平均值为1.70)(Price,1972)。火山成因块状硫化物(VMS)黄铁矿的Co/Ni比值较高(5~50),平均值为8.7(Price,1972;Bralia et al,1979)。

驼背山锑矿床中黄铁矿的Co/Ni比值为0.005~1.38,平均值为0.47。对PyⅠ-1的成因分析需综合多种证据:PyⅠ-1黄铁矿的Co/Ni比值为0.005~1.25,平均值为0.34,指示其具有沉积成因特征[图13(a)]。然而,在As/Ag-Sb/Bi判别图中,数据点主要落在热液成因(造山型矿床)区[图13(b)]。与此同时,PyⅠ-1边缘的蚀变痕迹[图8(c)]及被后期矿物交代的结构[图9(c)],表明PyⅠ-1可能最初为沉积成因,而后又经历了热液事件的叠加改造。PyⅡ的Co/Ni比值为0.097~2.38,平均值为0.62[图13(a)],表明PyⅡ黄铁矿更倾向于沉积成因而非热液成因,这与地质事实不符[图3(a),图7(a)、7(b)、7(e)]。鉴于热液成因黄铁矿亦可出现低于1的Co/Ni比值(Bralia et al,1979),且在As/Ag-Sb/Bi判别图中,PyⅡ黄铁矿显示出明显的热液成因[图13(b)],因此PyⅡ属于热液成因黄铁矿。

根据前文所述,将PyⅠ-1进一步划分为沉积成因黄铁矿(PyⅠ-1-1)和热液改造成因黄铁矿

表1 驼背山锑矿床辉锑矿原位LA-ICP-MS微量元素组成

Table 1 LA-ICP-MS in-situ trace elements composition of stibnite in the Tuobeishan antimony deposit (×10^{-6})

测点编号	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ge	As	Se	Ag	Cd	In	Sn	Te	Ba	W	Au	Tl
07-T3-8-2	7.57	0.01	0.00	0.38	0.36	0.26	4.75	40.1	0.06	1.64	0.02	0.24	0.20	16.7	0.01	0.00	2.66
07-T3-9-1	3.90	0.00	0.00	0.49	0.49	0.13	4.43	21.9	0.11	1.78	0.03	0.15	0.15	15.4	0.04	0.00	0.89
07-T3-9-2	0.17	0.01	0.07	0.30	0.09	0.22	15.8	15.5	0.10	0.62	0.01	0.21	0.00	15.9	0.02	0.00	1.15
07-T3-9-3	1.32	0.01	0.34	0.67	0.57	0.00	5.29	19.1	0.03	1.91	0.03	0.53	0.97	16.3	0.01	0.00	1.08
07-T3-10-1	12.6	0.00	0.15	0.40	0.00	0.40	6.70	10.7	0.03	0.32	0.00	0.94	0.94	15.9	0.14	0.00	0.29
07-T3-10-2	3.27	0.00	0.14	0.09	0.23	0.10	33.1	11.7	0.01	0.56	0.00	0.21	0.04	15.7	0.02	0.00	0.24
07-T3-10-3	19.1	0.00	0.00	4.22	1.10	0.07	10.8	10.7	0.92	2.14	0.03	0.17	0.00	14.9	0.02	0.00	3.57
16-T3-4-1	56.7	0.05	0.08	22.8	12.7	0.17	138	1.70	0.33	1.07	0.01	0.18	0.00	15.5	0.01	0.01	178
16-T3-4-2	31.8	0.03	0.00	30.9	2.74	0.22	100	1.71	0.39	0.52	0.01	0.05	0.58	15.5	0.01	0.00	5.66
16-T3-4-3	82.6	0.16	1.67	40.4	11.1	0.11	186	3.23	0.45	0.88	0.02	0.05	0.00	15.4	0.02	0.00	153
16-T3-5-1	95.9	0.11	0.00	95.4	2.81	0.13	95.4	1.14	1.29	0.79	0.02	0.15	0.00	14.8	0.03	0.03	10.8
16-T3-5-2	23.3	0.13	0.11	15.1	15.7	0.23	139	1.67	0.18	0.68	0.06	0.13	0.58	14.7	0.03	0.14	124
16-T3-5-3	57.5	0.08	0.03	18.0	21.3	0.06	178	5.78	0.30	1.23	0.10	0.18	0.00	14.6	0.00	0.02	102
16-T3-6-1	38.3	0.16	0.05	40.3	1.10	0.16	102	0.00	0.41	0.14	0.00	0.15	0.00	14.6	0.00	0.00	35.5
16-T3-6-2	45.1	0.75	0.75	35.6	8.74	0.14	121	0.00	1.00	0.40	0.03	0.07	0.17	14.4	0.04	0.01	26.8
16-T3-6-3	36.4	0.55	0.68	7.00	1.77	0.11	7.02	0.00	0.39	0.16	0.00	0.18	0.15	14.3	0.04	0.00	4.88
19-1-1	56.9	0.95	0.84	7.52	4.16	0.04	131	67.9	2.35	0.19	0.00	0.16	0.96	14.8	0.02	0.00	2.32
19-1-2	11.7	0.63	0.41	4.21	1.95	0.20	52.6	472	1.58	0.21	0.00	0.06	1.06	14.1	0.02	0.00	1.82
19-1-3	8.3	0.28	0.21	2.14	0.26	0.06	92.5	76.2	0.39	0.23	0.00	0.00	0.55	14.6	0.01	0.00	1.68
19-2-1	24.8	0.43	0.56	6.12	2.89	0.28	104	64.9	2.03	0.21	0.00	0.11	0.78	14.8	0.02	0.00	1.29
19-2-2	7.30	0.16	0.32	4.46	2.56	0.23	143	21.1	1.45	0.14	0.00	0.18	0.00	14.5	0.02	0.00	7.47
19-2-3	9.08	0.15	0.19	6.45	0.83	0.00	39.6	415	2.27	0.12	0.00	0.00	0.16	14.6	0.03	0.00	3.67
19-3-1	3.43	0.21	0.27	4.19	2.73	0.23	144	101	1.63	0.16	0.00	0.00	0.90	13.6	0.00	0.00	2.04
19-3-2	6.14	0.50	0.83	4.78	5.28	0.05	99.6	31.3	1.60	0.23	0.00	0.00	0.22	13.4	0.01	0.01	13.6
19-3-3	8.58	0.26	0.37	5.02	3.91	0.01	312	48.6	1.16	0.37	0.00	0.04	0.41	13.4	0.04	0.00	17.8
88-T3-4-3	0.91	0.00	0.01	0.91	3.36	0.11	6.83	13.2	0.03	3.15	0.01	0.07	0.52	14.4	0.02	0.01	3.35
88-T3-5-1	124	0.02	0.04	25.5	8.65	0.10	377	61.8	0.23	0.53	0.00	0.06	1.03	15.1	0.00	0.00	285
88-T3-5-2	12.5	0.01	0.00	4.47	2.69	0.29	474	74.6	0.56	0.92	0.00	1.20	1.27	131	0.05	0.02	22.4
88-T3-5-3	3.68	0.01	0.03	0.67	1.54	0.01	49.4	3.62	0.01	0.31	0.00	0.01	0.72	17.2	0.04	0.00	21.4
88-T3-6-1	43.9	0.05	0.22	0.45	0.33	0.29	42.4	13.4	0.01	0.42	0.00	0.28	0.76	302	0.11	0.00	8.36
88-T3-6-2	5.92	0.04	0.00	2.86	9.74	0.11	135	3.54	0.04	2.49	0.00	0.33	0.34	28.1	0.00	0.01	2.49
88-T3-6-3	4.77	0.01	0.08	0.45	0.91	0.39	74.5	5.94	0.02	0.30	0.01	0.09	0.00	16.3	0.03	0.01	20.8

(PyⅠ-1-2),二者Cu、As含量具有明显的正相关性,可明显区分[图13(c)]。PyⅠ-1-2黄铁矿Cu含量主要为34.30×10^{-6}~3 322.03×10^{-6},显示出一定的离散性,且As含量相对较少,反映了改造过程的非均质性。PyⅡ黄铁矿除个别点(1个)外,Cu含量主要为7.54×10^{-6}~122.55×10^{-6},As含量相对较高,表明Cu可能通过$Cu^{3+}+As^{3+}\rightarrow 2Fe^{2+}$进入黄铁矿(Yang et al, 2022; Wang et al, 2024),进一步证实了$(Tl^{+}+Cu^{+}+Ag^{+})+Sb^{3+}\rightarrow 2Fe^{2+}$的耦合方程控制Sb在黄铁矿中的分布。PyⅠ-1和PyⅡ的(Tl+Cu+Ag)与Sb存在明显的正相关性[图13(d)],意味着部分Sb通过耦合取代进入黄铁矿晶格。

(2)辉锑矿

驼背山锑矿床中辉锑矿的LA-ICP-MS深度剖面图(图14)显示,Sb、S和As等元素信号曲线平缓且平行,证实其元素分布的高度均一性,相比之下,Ba、Tl、Cu、Zn和Pb等元素信号表现出不规则锯齿状起伏,暗示着其可能存在于不可见的纳米级颗粒

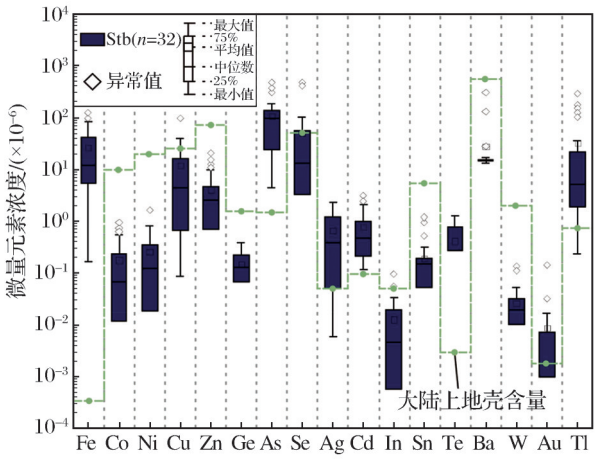


图11　驼背山锑矿床辉锑矿微量元素箱型图(大陆上地壳含量数据来源于Taylor et al,1995;Li et al,2003)

Fig. 11　Trace elements box plots of stibnite in the Tuobeishan antimony deposit(UCC composition from Taylor et al,1995;Li et al,2003)

中(或)以类质同象形式存在于晶体格架中。在图14(c)中,Fe的信号谱图可见显著的峰值变化,表明Fe可能存在辉锑矿中的不可见纳米颗粒中。值得注意的是,辉锑矿中Ba和Tl含量较高,造成这一现象的原因应是成矿流体自身的特征。这与驼背山辉锑矿和重晶石密切共生[图7(e)]以及黄铁矿中Tl含量较富集相一致(图12、表1和表2)。

(3)硫化物的Tl-As含量对成矿流体属性的指示

Tl在地球化学体系中通常以+1和+3价态存在,其中Tl^{+}是地壳中的主要形态,而在极少数高Tl背景值的表生条件下,Tl能以Tl^{3+}形式存在并参与地球化学循环(Vink,1993)。在热液系统中,Tl^{+}与As^{3+}相似,均表现出强烈的亲硫性,常以硫化物或硫盐形式迁移和富集。而Tl作为强不相容元素,常富集于高分异花岗岩和伟晶岩内(Prytulak et al,2017)。前人研究表明,这些富Tl的火成岩体在其演化后期所释放的岩浆—热液流体,是输送成矿物质的重要载体(段泓羽等,2022)。驼背山辉锑矿和黄铁矿中高Tl含量以及辉锑矿中Tl与As的正相关关系,说明成矿流体为富Tl流体(图11~图13、图15),且在图14(a)和图14(b)中,Tl的信号曲线光滑,表明Tl在含砷硫化物中均匀分布。

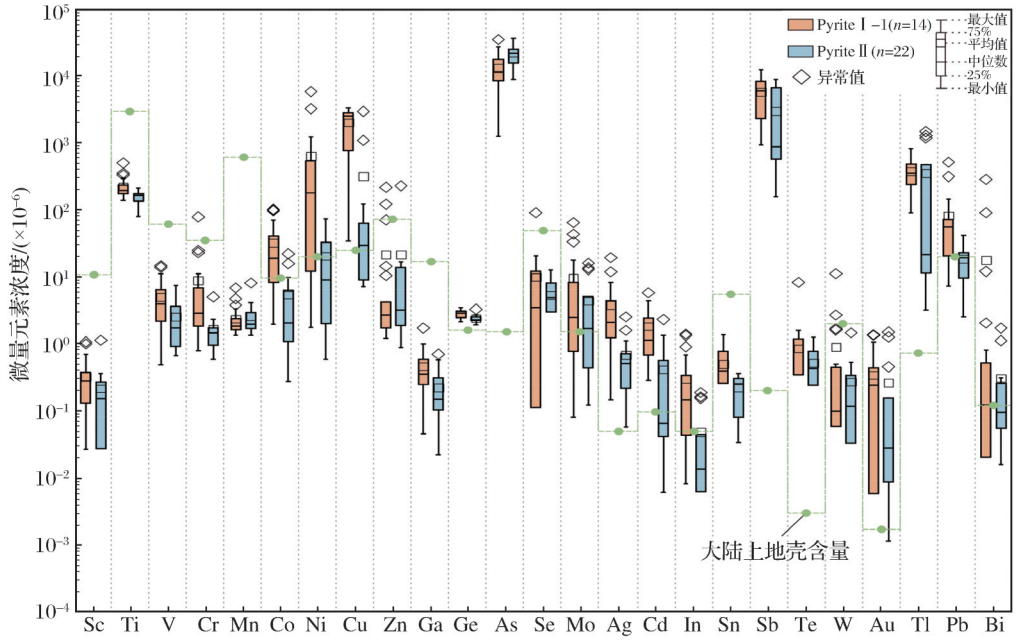


图12　驼背山锑矿床黄铁矿微量元素箱型图(大陆上地壳含量数据来源于Taylor et al,1995;Li et al,2003)

Fig. 12　Trace elements box plots of pyrite in the Tuobeishan antimony deposit (UCC composition from Taylor et al,1995;Li et al,2003)

对各阶段黄铁矿分别绘制As-Tl散点图[图13(e)、13(f)]。其中,热液成因黄铁矿(PyⅡ)Tl含量变化范围较大[图13(f)],而沉积成因黄铁矿(PyⅠ-1-1)与经热液改造后的黄铁矿(PyⅠ-1-2)Tl含量范围相近,前者Tl含量并未降低。这一对比表明,围岩在发生热液蚀变过程中并未发生Tl的大

表2　驼背山锑矿床黄铁矿原位LA-ICP-MS微量元素组成

Table 2　LA-ICP-MS in-situ trace elements composition of pyrite in the Tuobeishan antimony deposit（×10⁶）

测点编号	黄铁矿类型	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Mo	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	W	Au	Tl	Pb	Bi
05-T3-1-1	Py-Ⅰ	0.32	296	5.06	3.14	2.63	20.64	18.40	3 322	2.21	0.49	3.49	13 266	0.95	33.7	0.56	0.98	0.04	0.45	9 755	0.11	0.31	0.00	699	28.2	0.01
05-T3-1-2	Py-Ⅰ	1.01	353	14.7	6.96	3.40	37.65	40.8	2 657	4.25	1.73	3.12	10 415	1.21	16.5	1.42	2.25	0.14	0.84	12 410	0.42	0.24	0.00	825	65.5	0.02
05-T3-1-3	Py-Ⅰ	0.03	237	4.38	1.87	2.06	3.40	2.45	3 252	2.60	0.51	3.25	10 992	4.52	2.47	0.73	1.11	0.02	0.32	9 825	0.27	0.08	0.00	625	10.4	0.00
05-T3-2-1	Py-Ⅰ	1.08	333	6.54	4.33	2.42	3.18	3.87	3 036	2.28	1.00	3.29	18 056	0.00	4.59	0.15	0.82	0.07	0.97	8 393	1.48	0.35	0.00	574	7.33	0.01
05-T3-2-2	Py-Ⅰ	0.18	224	2.19	2.37	1.88	33.9	293	2 161	1.33	0.30	2.87	10 945	10.5	2.55	1.79	0.69	0.12	0.59	5 020	1.18	0.06	0.21	260	57.5	0.14
05-T3-2-3	Py-Ⅰ	0.45	276	7.18	5.77	2.28	47.1	634	2 732	10.6	0.91	3.00	17 677	15.4	2.56	1.24	1.15	0.92	1.40	5 949	0.89	0.26	0.29	288	63.9	0.48
05-T3-3-1	Py-Ⅰ	0.05	202	1.43	2.23	1.57	29.6	380	3 313	2.29	0.36	2.63	13 900	9.24	0.41	1.24	2.09	0.16	0.42	10 043	0.00	0.01	0.39	422	73.2	0.01
05-T3-3-2	Py-Ⅰ	0.16	505	2.81	3.38	1.68	98.2	5 881	2 519	1.75	0.25	3.19	5 323	20.8	17.8	4.44	0.80	0.69	0.99	3 517	0.71	0.45	0.20	131	316	12.2
05-T3-3-3	Py-Ⅰ	0.22	184	1.13	1.26	1.75	33.7	337	2 765	219	0.35	3.30	17 955	12.3	0.84	1.27	2.44	0.24	0.35	8 358	0.00	0.00	0.13	469	91.2	0.13
07-T3-2-1	Py-Ⅰ	0.37	188	4.03	2.07	1.71	4.27	4.90	1 981	1.69	0.28	2.99	11 838	10.5	2.07	3.68	2.23	0.02	0.39	6 129	0.86	0.02	0.01	370	29.3	0.07
07-T3-3-1	Py-Ⅰ	0.28	215	1.86	1.44	1.87	8.35	12.2	2 727	1.22	0.13	2.53	9 370	0.00	8.32	8.46	3.18	0.17	0.26	7 643	0.21	0.09	0.01	462	56.5	0.11
07-T3-4-1	Py-Ⅰ	0.30	169	2.33	0.81	1.64	6.82	5.44	2 478	1.58	0.26	2.90	8 482	0.00	0.79	12.0	2.37	0.34	0.91	6 339	0.00	0.00	0.02	435	63.2	0.13
07-T3-5-1	Py-Ⅰ	0.17	187	3.97	1.71	1.40	17.1	575	3 085	71.4	0.74	2.68	10 602	2.59	0.45	2.87	4.49	0.40	0.35	5 660	0.43	0.08	0.30	241	18.7	2.07
07-T3-5-2	Py-Ⅰ	0.13	188	1.77	1.81	1.36	17.8	3 257	1 699	122	0.59	2.94	4 391	91.8	0.94	19.5	4.34	1.41	0.27	4 527	8.38	0.11	0.59	135	519	287
07-T3-5-3	Py-Ⅰ	0.33	196	8.08	2.15	1.60	70.7	1226	2 607	14.6	0.67	3.11	15 795	18.6	0.80	5.30	5.84	1.35	0.40	7 691	1.23	0.06	0.44	342	146	91.9
07-T3-6-1	Py-Ⅰ	0.39	172	5.22	2.66	1.74	2.01	1.81	2 842	2.81	0.56	2.54	6 144	0.00	3.41	7.25	2.44	0.01	0.48	8 137	0.00	0.05	0.00	491	18.6	0.01
88-T3-2-1	Py-Ⅰ	0.09	141	0.49	4.29	3.82	100	538	188	2.28	0.06	2.37	14 522	2.02	65.4	1.16	0.52	0.07	0.23	1 318	1.63	0.08	0.64	210	76.2	0.82
88-T3-2-2	Py-Ⅰ	0.53	224	14.0	79.8	6.91	102	412	398	3.95	0.45	2.68	5 217	0.00	43.8	1.41	0.65	0.03	0.78	1 213	1.18	11.2	1.08	286	62.6	0.52
88-T3-2-3	Py-Ⅰ	0.29	147	2.72	25.2	2.12	40.7	257	783	1.67	0.20	2.48	1 253	12.2	4.79	2.41	0.44	0.01	0.00	1 013	0.02	1.63	0.29	615	43.0	0.12
88-T3-3-1	Py-Ⅰ	0.09	198	5.83	8.54	2.35	8.38	44.3	130	3.95	0.05	2.18	35 036	7.16	0.26	4.05	1.17	0.19	0.26	2 312	0.00	1.71	1.36	248	21.0	0.11
88-T3-3-2	Py-Ⅰ	0.12	141	3.88	11.2	1.41	8.71	42.1	34.3	2.84	0.09	2.28	27 206	0.11	0.40	0.63	0.29	0.11	0.21	946	0.00	0.50	0.28	92.1	15.7	0.11
88-T3-3-3	Py-Ⅰ	0.70	178	11.2	23.3	4.78	17.3	103	117	3.59	0.25	2.29	26 024	1.77	0.08	2.44	0.42	0.16	0.19	1 045	0.00	2.74	1.39	124	50.9	0.29
07-T3-1-1	Py-Ⅱ	0.26	215	7.62	2.26	2.05	22.3	9.36	2 975	2.75	0.71	3.34	8 922	1.35	13.8	2.57	2.33	0.04	0.37	7 181	1.28	0.12	0.00	477	23.0	0.06
07-T3-7-1	Py-Ⅱ	0.20	175	3.95	1.50	1.70	6.41	66.3	1 098	16.71	0.32	2.32	21 686	3.73	4.40	0.73	1.37	0.19	0.29	6 739	0.39	0.03	0.02	361	9.71	0.24
16-T3-1-1	Py-Ⅱ	0.00	88.3	0.80	1.71	1.84	2.24	12.9	18.8	3.67	0.11	2.15	15 811	8.56	0.29	0.51	0.05	0.00	0.03	668	0.79	0.12	0.02	17.8	20.3	0.07
16-T3-1-2	Py-Ⅱ	0.14	80.7	0.92	1.76	2.96	0.41	0.59	7.31	2.00	0.10	1.96	11 520	5.81	0.12	0.22	0.11	0.00	0.05	388	1.04	0.00	0.01	11.6	4.48	0.07
16-T3-1-3	Py-Ⅱ	0.03	80.5	1.10	1.45	2.04	0.99	1.73	9.12	2.86	0.13	2.05	22 441	12.7	0.69	0.31	0.05	0.01	0.06	1 056	0.59	0.03	0.04	24.3	20.4	0.02
16-T3-2-1	Py-Ⅱ	1.15	205	7.02	5.08	3.19	9.89	22.4	63.6	4.33	0.58	2.71	25 055	5.49	13.0	0.71	0.01	0.03	0.25	1 118	0.47	0.05	0.12	34.7	17.1	0.04
16-T3-2-2	Py-Ⅱ	0.17	166	0.82	0.99	1.42	0.28	0.73	17.4	1.82	0.19	2.30	23 550	8.18	0.81	0.09	0.02	0.01	0.17	700	0.00	0.02	0.00	18.9	2.58	0.02
16-T3-2-3	Py-Ⅱ	0.28	170	2.21	1.34	1.63	4.76	45.8	42.7	1.90	0.28	2.65	23 228	3.03	5.12	0.35	0.08	0.01	0.37	575	0.30	0.24	0.09	14.8	11.5	0.26
16-T3-3-1	Py-Ⅱ	0.27	172	2.57	0.84	8.19	1.94	2.04	7.54	4.15	0.17	2.40	18 973	4.19	2.29	0.06	0.04	0.00	0.31	160	1.12	0.28	0.01	3.27	24.7	0.06
16-T3-3-2	Py-Ⅱ	0.13	164	1.28	0.97	1.36	1.10	3.12	8.98	0.90	0.11	2.28	18 988	4.37	2.94	0.19	0.02	0.02	0.08	157	0.77	0.10	0.02	3.43	22.2	0.32
16-T3-3-3	Py-Ⅱ	0.37	190	3.66	2.34	1.93	1.92	8.78	25.2	1.68	0.32	2.58	15 549	10.1	16.2	0.52	0.05	0.01	0.24	598	0.29	0.54	0.16	10.7	41.6	0.12
88-T3-1-1	Py-Ⅱ	0.06	155	2.26	0.60	4.15	1.82	6.54	60.5	231	0.06	2.32	34 609	0.00	1.14	1.11	0.57	0.04	0.33	7 541	0.00	1.48	1.29	1 303	6.72	0.20
88-T3-1-2	Py-Ⅱ	0.00	142	0.68	0.97	2.08	6.13	32.9	34.9	15.8	0.03	2.33	33 049	7.85	0.44	0.66	0.70	0.16	0.26	6 734	0.00	0.34	0.46	1 184	18.6	1.74
88-T3-1-3	Py-Ⅱ	0.00	136	1.08	1.72	1.82	15.9	73.9	122	14.08	0.02	2.57	36 649	0.00	0.24	1.61	0.48	0.16	0.30	8 795	0.24	0.50	1.52	1 483	39.8	1.13

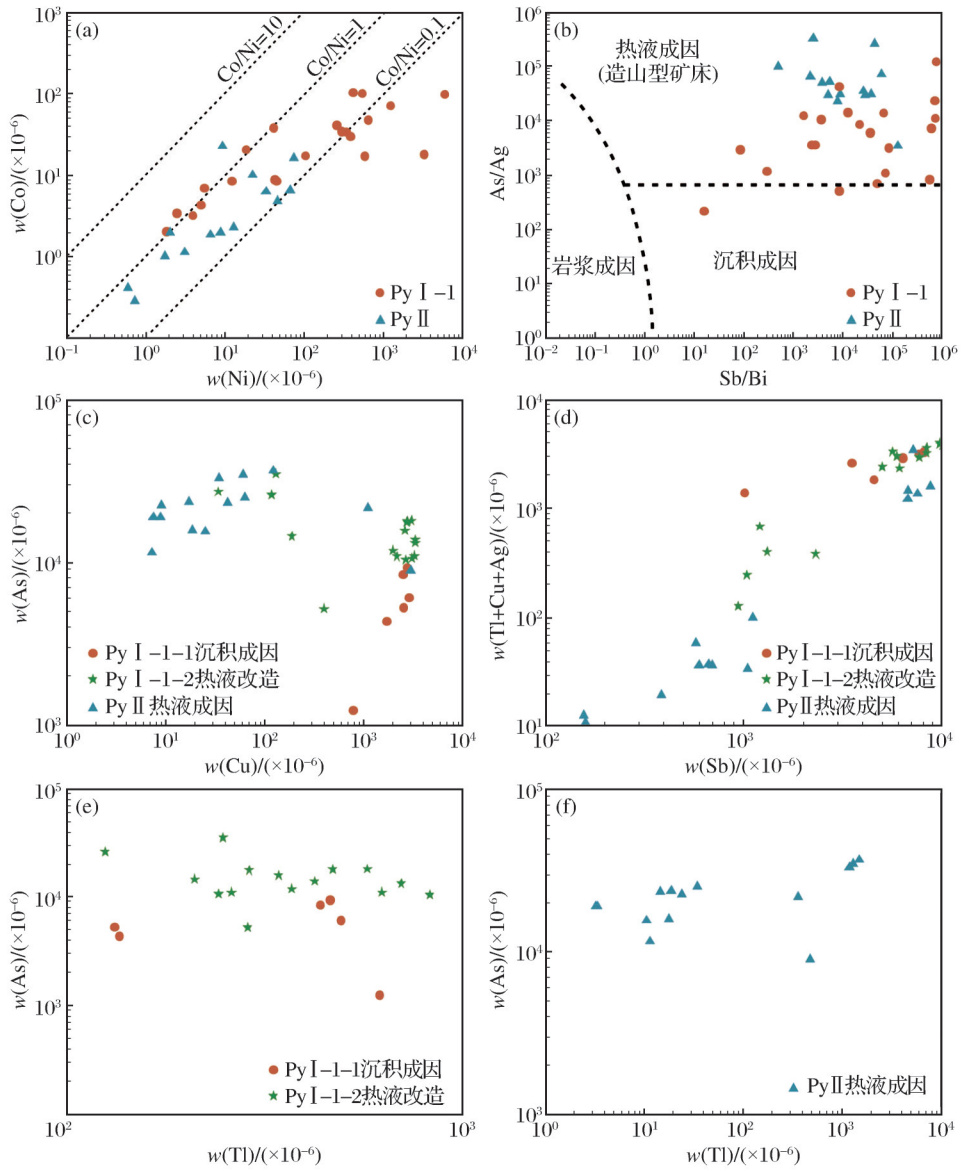


图13　驼背山锑矿床黄铁矿Co-Ni(a)、As/Ag-Sb/Bi图解(b)(底图据Augustin et al,2019)以及不同成因黄铁矿As-Cu(c)、Sb-(Tl+Cu+Ag)(d)和As-Tl(e、f)散点图

Fig. 13　Diagrams of Co-Ni(a) and As/Ag-Sb/Bi (b)(base map after Augustin et al,2019) of pyrites in the Tuobeishan antimony deposit and plots of As-Cu (c), (Tl+Cu+Ag)-Sb (d) and As-Tl of different pyrites

量活化与迁出,即围岩并非成矿流体中Tl的主要来源。黄铁矿整体富集Tl的能力明显强于辉锑矿,二者的平均含量相差约一个数量级,反映了矿物晶体化学性质对元素赋存状态的控制作用(George et al,2019)。辉锑矿中As与Tl呈现明显的正相关关系(图15),As和Tl均为典型的中低温热液活动示踪元素,这一现象进一步证明了Tl主要由成矿流体携带并参与沉淀过程(钱汉东等,1995)。该富集Tl且显示As-Tl正相关特征的热液性质,与岩浆热液系统中所常见的地球化学行为相一致,从而为深部岩浆来源流体参与成矿提供了重要的地球化学约束(Williams-Jones et al,1997;Wilson et al,2007)。

5.2　驼背山锑矿床成因

对于锑矿床而言,pH值减小、温度降低和氧逸度波动是引起辉锑矿沉淀的重要因素(Williams-Jones et al,1997;Wilson et al,2007)。在中低温热

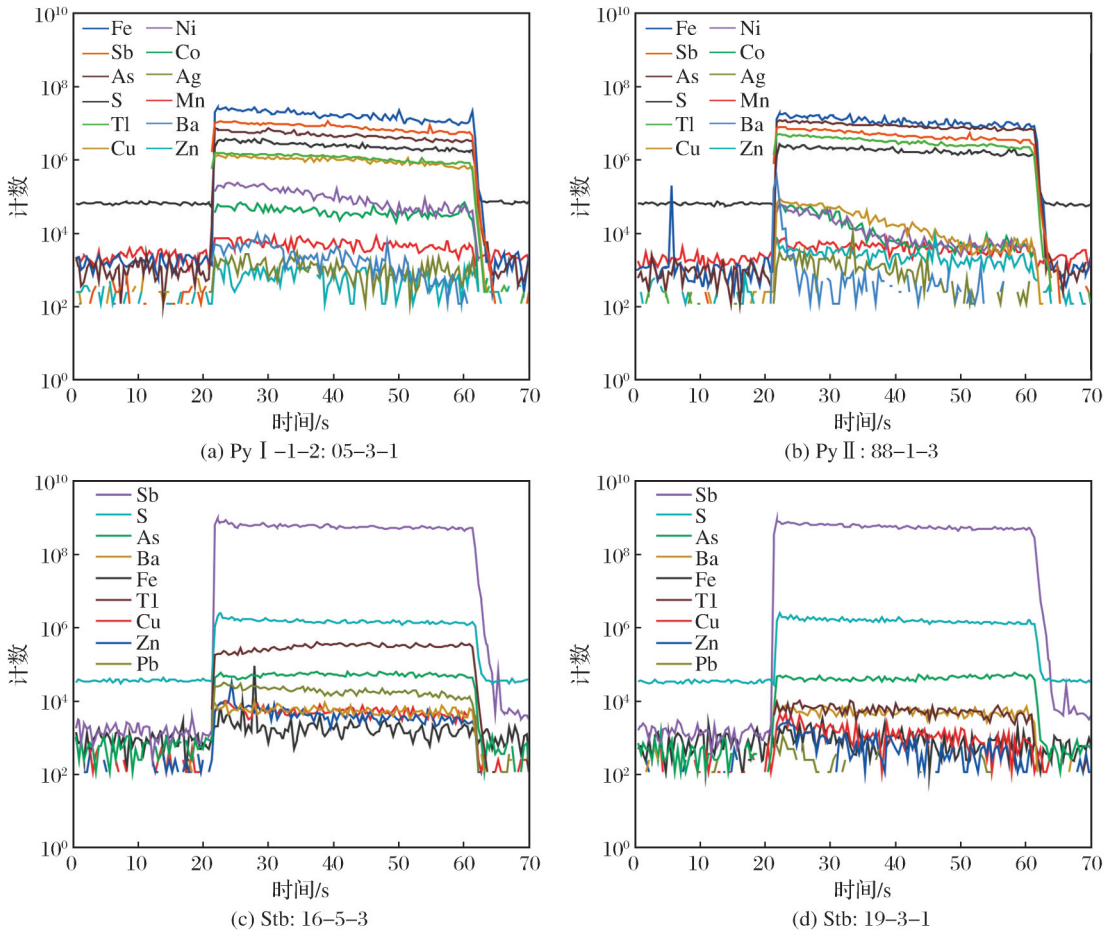


图14　驼背山锑矿床黄铁矿(a、b)及辉锑矿(c、d)代表性单点位LA-ICP-MS时间分辨率深度剖面图

Fig. 14　Representative LA-ICP-MS time resolution depth profiles for a single spot of pyrite(a、b) and stibnite(c、d) in the Tuobeishan antimony deposit

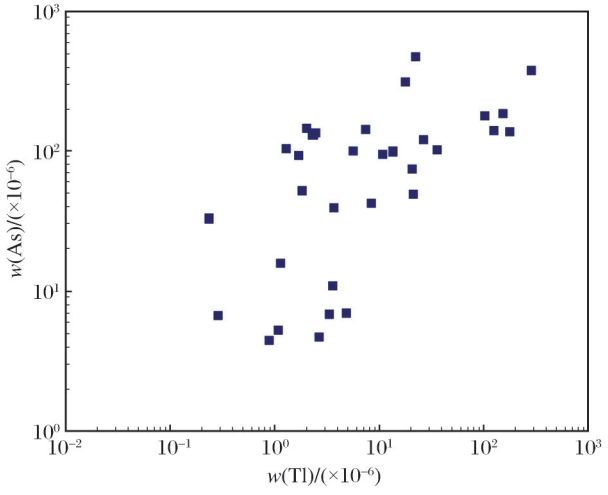


图15　驼背山锑矿床辉锑矿As-Tl图解

Fig. 15　As-Tl diagram of stibnite in the Tuobeishan antimony deposit

液(温度为150~300 ℃)条件下,锑主要以氢氧络合物[$Sb_2S_2(OH)_2^0$、$Sb(OH)_3^0$]和硫氢络合物($H_2Sb_2S_4^0$、$HSb_2S_4^-$、$Sb_2S_4^-$)形式存在。在酸性条件下,$H_2Sb_2S_4^0$占主导地位;当pH值升高至近中性范围(6.0~7.7)时,$HSb_2S_4^-$成为锑的主要迁移形式;在总硫浓度较低的中高温条件下,$Sb_2S_2(OH)_2^0$可在较宽的pH值范围(4~8)内占主导;当pH值大于8且总硫浓度较低(<0.01 mol/kg)时,$Sb(OH)_3^0$占主导,在总硫浓度较高的碱性环境下,$Sb_2S_4^{2-}$仍发挥重要作用(Ganeyev, 1985; Krupp, 1988; Zotov et al, 2003; Pokrovski et al, 2006)。前人研究表明,Tl在岩浆—热液系统中具有强挥发性,在流体沸腾时其与As、Sb等元素分配进入蒸气相,并向系统浅部和远端进一步富集(Henley et al, 2013; Simmons et al, 2016;

段泓羽等,2022)。Audétat et al(2019)通过流体包裹体成分研究指出,相比于与弱分异花岗闪长岩有关的铜矿化流体,与高分异花岗岩有关的锡钨矿化岩浆—热液流体具有较高的Tl含量(段泓羽等,2022)。热力学研究表明,浅成低温热液型矿床中,Tl-As-Sb常共同迁移并呈现沉淀分带现象:在酸性氧化条件下,Tl-As-Sb同时运移;在近中性弱还原条件下,Tl-As同时运移,Sb发生沉淀,显示与辉锑矿沉淀相近的物理化学条件(Williams-Jones et al,1997;Wilson et al,2007);在碱性氧化条件下,Tl-Sb发生沉淀(Brookins,1986)。

驼背山锑矿床成矿流体最初为酸性氧化条件,锑可能以$H_2Sb_2S_4^0$或$Sb_2S_2(OH)_2^0$形式,与Tl、As同时迁移。随着流体向上运移,流体与赋矿地层寒武纪灰岩发生如下反应:

$$CaCO_3+2H^+\rightarrow Ca^{2+}+CO_2+H_2O \quad (1)$$

这一反应导致流体pH值升高,由酸性转变为近中性或弱碱性,锑的主要迁移形式转变为$HSb_2S_4^-$。热力学计算表明,相较于酸性条件,该络合物在近中性条件下的溶解度显著降低,因此pH值升高首先触发了锑的大量沉淀,形成辉锑矿(Williams-Jones et al,1997)。同时,Tl和As在近中性弱还原条件下仍倾向于保持溶解状态,随流体继续迁移,因此该阶段形成的辉锑矿相对贫Tl和As[图15(c)]。

在近中性条件下,流体的氧逸度条件变化是控制矿物共生组合的另一核心因素。温度降低和还原作用是驱动辉锑矿沉淀的关键(Williams-Jones et al,1997)。辉锑矿与重晶石的共同沉淀往往伴随着硫的歧化反应,且重晶石的存在指示了流体局部氧化环境的增强(Rye,2005),反应式如下:

$$4SO_2+4H_2O\rightarrow 3SO_4^{2-}+H_2S+6H^+ \quad (2)$$

其中,H_2S为辉锑矿沉淀提供硫源,SO_4^{2-}则与Ba^{2+}结合形成重晶石:

$$2Sb^{3+}+3S^{2-}\rightarrow Sb_2S_3 \quad (3)$$

$$Ba^{2+}+SO_4^{2-}\rightarrow BaSO_4 \quad (4)$$

随着水岩反应的持续进行,流体pH值急剧升高至碱性氧化条件,锑的主要迁移形式转变为$Sb(OH)_3^0$或$Sb_2S_4^{2-}$。在此条件下,Tl的地球化学行为发生显著变化,大量Tl随辉锑矿沉淀。然而,由于Tl更倾向于在含As矿物中富集,因此在黄铁矿中富集有大量Tl(图15)(George et al,2019)。

江南造山带中段典型锑多金属矿床,如沃溪锑金钨矿和板溪金锑矿等,目前尚未见Tl含量异常的相关文献报道(Murao et al,1999;顾雪祥等,2004;Li et al,2018;李彬等,2024)。综上所述,驼背山锑矿床成矿流体可能以循环演化的中低温热流体为主,并伴有一定的岩浆热液加入。

6 结论

(1)驼背山锑矿床中含锑矿物为辉锑矿(Sb_2S_3)、锑黝铜矿($Cu_{12}Sb_4S_{13}$)和硫铜锑矿($CuSbS_2$),矿物组合呈现为辉锑矿—重晶石—黄铁矿—独居石的岩浆热液特征。

(2)驼背山锑矿床黄铁矿以富集As、Sb和Cu等微量元素以及稀散元素Tl为特征。其中,PyⅠ-1-1为沉积成因,PyⅠ-1-2为受后期热液作用改造,PyⅡ为典型的热液成因。PyⅠ-1-1与PyⅡ的Cu、As含量差异反映了成矿流体成分发生变化,Sb与(Tl+Cu+Ag)均呈显著的正相关关系,揭示了Sb主要通过$(Tl^++Cu^++Ag^+)+Sb^{3+}\rightarrow 2Fe^{2+}$的耦合替代机制进入黄铁矿晶格。

(3)驼背山辉锑矿中最丰富的微量元素是As、Sb以及稀散元素Tl,且As与Tl呈明显的正相关关系,表明成矿流体富含As和Tl。结合黄铁矿微量元素特征可知,驼背山锑矿床成矿流体可能以循环演化的中低温热流体为主,并有一定的岩浆热液加入。

参考文献(References):

Apukhtina O B, Kamenetsky V S, Ehrig K, et al, 2017. Early, deep magnetite-fluorapatite mineralization at the Olympic dam Cu-U-Au-Ag deposit, south Australia[J]. Economic Geology, 112(6): 1531-1542.

Audétat A, Zhang D H, 2019. Abundances of S, Ga, Ge, Cd, In, Tl and 32 other major to trace elements in high-temperature (350~700 ℃) magmatic-hydrothermal fluids[J]. Ore Geology Reviews, 109: 630-642.

Augustin J, Gaboury D, 2019. Multi-stage and multi-sourced fluid and gold in the formation of orogenic gold deposits in the world-class Mana district of Burkina Faso-Revealed by LA-ICP-MS analysis of pyrites and arsenopyrites[J]. Ore

Geology Reviews, 104: 495-521.

Bralia A, Sabatini G, Troja F, 1979. A revaluation of the Co/Ni ratio in pyrite as geochemical tool in ore genesis problems [J]. Mineralium Deposita, 14(3): 353-374.

Brill B A, 1989. Trace-element contents and partitioning of elements in ore minerals from the CSA Cu-Pb-Zn deposit, Australia, and implications for ore genesis [J]. The Canadian Mineralogist, 27(2): 263-274.

Brookins D G, 1986. Geochemical behavior of antimony, arsenic, cadmium and thallium: Eh-pH diagrams for 25 ℃, 1-bar pressure [J]. Chemical Geology, 54(3/4): 271-278.

Clark C, Grguric B, Mumm A S, 2004. Genetic implications of pyrite chemistry from the Palaeoproterozoic Olary Domain and overlying Neoproterozoic Adelaidean sequences, northeastern South Australia [J]. Ore Geology Reviews, 25(3/4): 237-257.

Ganeyev I G, 1985. A physicochemical model of the transport of mineral material by hydrothermal solutions [J]. International Geology Review, 27(2): 129-143.

George L L, Biagioni C, Lepore G O, et al, 2019. The speciation of thallium in (Tl, Sb, As)-rich pyrite [J]. Ore Geology Reviews, 107: 364-380.

Grant H L J, Hannington M D, Petersen S, et al, 2018. Constraints on the behavior of trace elements in the actively-forming TAG deposit, Mid-Atlantic Ridge, based on LA-ICP-MS analyses of pyrite [J]. Chemical Geology, 498: 45-71.

Henley R W, Berger B R, 2013. Nature's refineries—Metals and metalloids in arc volcanoes [J]. Earth-Science Reviews, 125: 146-170.

Krupp R E, 1988. Solubility of stibnite in hydrogen sulfide solutions, speciation, and equilibrium constants, from 25 to 350 ℃ [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 52(12): 3005-3015.

Li H, Wu Q H, Evans N J, et al, 2018. Geochemistry and geochronology of the Banxi Sb deposit: implications for fluid origin and the evolution of Sb mineralization in central-western Hunan, South China [J]. Gondwana Research, 55: 112-134.

Li J H, Dong S W, Zhang Y Q, et al, 2016. New insights into Phanerozoic tectonics of South China: Part 1, polyphase deformation in the Jiuling and Lianyunshan domains of the central Jiangnan Orogen [J]. Journal of Geophysical Research: Solid Earth, 121(4): 3048-3080.

Li Y H, Schoonmaker J E, 2003. Chemical composition and mineralogy of marine sediments [M]//Treatise on geochemistry. Amsterdam: Elsevier.

Liu Y S, Hu Z C, Gao S, et al, 2008. In situ analysis of major and trace elements of anhydrous minerals by LA-ICP-MS without applying an internal standard [J]. Chemical Geology, 257(1/2): 34-43.

Lupulescu M V, Hughes J M, Chiarenzelli J R, et al, 2017. Texture, crystal structure, and composition of fluorapatites from iron oxide-apatite (IOA) deposits, eastern Adirondack Mountains, New York [J]. The Canadian Mineralogist, 55(3): 399-417.

Migdisov A A, Zezin D, Williams-Jones A E, 2011. An experimental study of cobalt(Ⅱ) complexation in Cl^- and H_2S^- bearing hydrothermal solutions [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 75(14): 4065-4079.

Murao S, Sie S H, Hu X, et al, 1999. Contrasting distribution of trace elements between representative antimony deposits in Southern China [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 150(1/2/3/4): 502-509.

Pokrovski G S, Borisova A Y, Roux J, et al, 2006. Antimony speciation in saline hydrothermal fluids: a combined X-ray absorption fine structure spectroscopy and solubility study [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 70(16): 4196-4214.

Price B J, 1972. Minor elements in pyrites from the smithers map area, b. c. and exploration applications of minor element studies [D]. Vancouver, Washington: University of British Columbia.

Prytulak J, Brett A, Webb M, et al, 2017. Thallium elemental behavior and stable isotope fractionation during magmatic processes [J]. Chemical Geology, 448: 71-83.

Román N, Reich M, Leisen M, et al, 2019. Geochemical and micro-textural fingerprints of boiling in pyrite [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 246: 60-85.

Rye R O, 2005. A review of the stable-isotope geochemistry of sulfate minerals in selected igneous environments and related hydrothermal systems [J]. Chemical Geology, 215(1/2/3/4): 5-36.

Simmons S F, Brown K L, Tutolo B M, 2016. Hydrothermal transport of Ag, Au, Cu, Pb, Te, Zn, and other metals and metalloids in New Zealand geothermal systems: spatial patterns, fluid-mineral equilibria, and implications for epithermal mineralization [J]. Economic Geology, 111(3): 589-618.

Taylor S R, McLennan S M, 1995. The geochemical evolution of the continental crust[J]. Reviews of Geophysics, 33(2): 241-265.

USGS, 2013. Mineral Commodity Summaries 2013[R]. Reston, VA: U.S.Geological Survey

USGS, 2023. Mineral Commodity Summaries 2023[R]. Reston, VA: U.S.Geological Survey.

Vink B W, 1993. The behaviour of thallium in the (sub) surface environment in terms of Eh and pH[J]. Chemical Geology, 109(1/2/3/4): 119-123.

Wang W, Wang S, Yang J, et al, 2022. Preparation of antimony sulfide and enrichment of gold by sulfuration-volatilization from electrodeposited antimony[J]. Minerals, 12(2): 264.

Wang X F, Li B, Tan S C, et al, 2024. Geology and antimony mineralization of the Yangla polymetallic orefield in northwestern Yunnan, SW China: trace element geochemistry of sulfides and calcite[J]. Ore Geology Reviews, 175: 106333.

Williams-Jones A E, Norman C, 1997. Controls of mineral parageneses in the system Fe-Sb-S-O[J]. Economic Geology, 92(3): 308-324.

Wilson N, Webster-Brown J, Brown K, 2007. Controls on stibnite precipitation at two New Zealand geothermal power stations[J]. Geothermics, 36(4): 330-347.

Xu Z, Zhang Y, Pan J Y, et al, 2023. In situ LA-ICP-MS analyses of muscovite: constraints on granite-type Li mineralization in northwestern Jiangxi, South China[J]. Ore Geology Reviews, 156: 105402.

Yang Q, Zhang X J, Ulrich T, et al, 2022. Trace element compositions of sulfides from Pb-Zn deposits in the Northeast Yunnan and northwest Guizhou Provinces, SW China: insights from LA-ICP-MS analyses of sphalerite and pyrite[J]. Ore Geology Reviews, 141: 104639.

Zhang L, Yang L Q, Groves D I, et al, 2019. An overview of timing and structural geometry of gold, gold-antimony and antimony mineralization in the Jiangnan Orogen, Southern China[J]. Ore Geology Reviews, 115: 103173.

Zhu X J, Liu C H, Wang Y L, et al, 2022. Reduction mechanism and optimization of prepare metallic antimony through direct microwave carbothermal reduction of antimony oxide concentrate[J]. Journal of Materials Research and Technology, 18: 882-895.

Zotov A V, Shikina N D, Akinfiev N N, 2003. Thermodynamic properties of the Sb(Ⅲ) hydroxide complex $Sb(OH)_3$(aq) at hydrothermal conditions[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 67(10): 1821-1836.

陈祥云，吴俊华，唐维新，等，2023. 赣西地区新探明巨量花岗岩型锂矿资源[J]. 地球科学，48(10)：3957-3960. Chen Xiangyun, Wu Junhua, Tang Weixin, et al, 2023. Newly found giant granite-associated lithium resources in the Western Jiangxi Province, South China[J]. Earth Science, 48(10): 3957-3960.

陈志勇，朱清，雷涯邻，等，2026.“双碳”背景下锑资源需求动能转变及对中国的启示[J]. 地质通报，45(5)：767-777. Chen Zhiyong, Zhu Qing, Lei Yalin, et al, 2026. Transformation of antimony resource demand momentum under the background of “dual carbon” and its implications for China[J]. Geological Bulletin of China, 45(5): 767-777.

段泓羽，王长明，2022. 关键金属铊的地球化学性质与成矿[J]. 岩石学报，38(6)：1771-1794. Duan Hongyu, Wang Changming, 2022. Geochemistry and mineralization of a critical element: thallium[J]. Acta Petrologica Sinica, 38(6): 1771-1794.

段政，廖圣兵，褚平利，等，2019. 江南造山带东段新元古代九岭复式岩体锆石U-Pb年代学及构造意义[J]. 中国地质，46(3)：493-516. Duan Zheng, Liao Shengbing, Chu Pingli, et al, 2019. Zircon U-Pb ages of the Neoproterozoic Jiuling complex granitoid in the eastern segment of the Jiangnan orogen and its tectonic significance[J]. Geology in China, 46(3): 493-516.

高奉林，叶少贞，2006. 驼背山锑矿床地质特征及成矿机理浅析[J]. 化工矿产地质，28(3)：133-139. Gao Fenglin, Ye Shaozhen, 2006. Simple analysis of the geologic feature and the metallogenic mechanism of the Tuobeishan stibium[J]. Geology of Chemical Minerals, 28(3): 133-139.

顾雪祥，刘建明，Oskar Schulz，等，2004. 湖南沃溪钨—锑—金建造矿床同生成因的微量元素和硫同位素证据[J]. 地质科学，39(3)：424-439，415. Gu Xuexiang, Liu Jianming, Schulz Oskar, et al, 2004. Syngenetic origin of the Woxi W-Sb-Au deposit in Hunan: evidence from trace elements and sulfur isotopes[J]. Chinese Journal of Geology, 39(3): 424-439, 415.

何明跃，楼亚儿，2002. 湖南锡矿山辉锑矿的矿物标型特征研究[J]. 地质与勘探，38(4)：73-77. He Mingyue, Lou Yaer, 2002. Mineralogical typomorphic characteristics of stibnite in the Xikuangshan antimony deposit, Hunan Province[J]. Geology and Prospecting, 38(4): 73-77.

何文渊，白雪峰，王瑞，等，2024. 松辽盆地古龙凹陷青山口组页岩的岩浆热液作用证据[J]. 石油学报，45(10)：1462-1479. He Wenyuan, Bai Xuefeng, Wang Rui, et al,

2024. Evidence of magmatic hydrothermal action in the shale of Qingshankou Formation of Gulong sag, Songliao Basin[J].Acta Petrolei Sinica,45(10):1462-1479.

江西地质矿产局,1984.江西省区域地质志[M].北京:地质出版社.Bureau of Geology and Mineral Resources of Jiangxi Province, 1984. Regional geology of Jiangxi Province[M].Beijing:Geological Publishing House.

江西省地质局第二地质大队,2017.江西省武宁县驼背山锑矿(扩界)资源储量核实报告[R].九江:江西省地质局第二地质大队.Second Geological Brigade of Jiangxi Geological Bureau,2017. Verification report on reserves of Tuobeishan antimony mine (boundary expansion), Wuning County, Jiangxi Privince[R].Jiujiang: Second Geological Brigade of Jiangxi Geological Bureau.

李彬,许德如,柏道远,等,2024.湘西沃溪金锑钨矿床燕山期幕式成矿作用:来自原位白钨矿U-Pb定年与黄铁矿元素—同位素的约束[J].岩石学报,40(1):215-240.Li Bin, Xu Deru, Bai Daoyuan, et al, 2024.Episodic mineralization at Yanshannian in the Woxi Au-Sb-W deposit, western Hunan, South China: constraints from in-situ scheelite LA-ICP-MS U-Pb geochronology and element-isotope of pyrite[J].Acta Petrologica Sinica,40(1):215-240.

梁晓,徐亚军,訾建威,等,2022.独居石成因矿物学特征及其对U-Th-Pb年龄解释的制约[J].地球科学,47(4):1383-1398.Liang Xiao, Xu Yajun, Zi Jianwei, et al, 2022. Genetic mineralogy of monazite and constraints on interpretation of U-Th-Pb ages[J].Earth Science,47(4):1383-1398.

廖圣兵,张彦杰,周效华,等,2014.江南造山带东段北缘鄣公山地区成矿地质特征及成矿条件研究[J].中国矿业,23(9):76-82.Liao Shengbing, Zhang Yanjie, Zhou Xiaohua, et al, 2014.Ore-forming geological characteristics and metallogenic conditions in Zhanggong mountain area of east north rim of the Jiangnan orogenic belt[J].China Mining Magazine,23(9):76-82.

马丽芳,乔秀夫,2002.中国地质图集[M].北京:地质出版社.Ma Lifang, Qiao Xiufu, 2002.Geological atlas of China[M].Beijing:Geological Publishing House.

潘灿军,鲍振襄,包觉敏,2015.湘西符竹溪金矿地质特征及成矿作用[J].地质找矿论丛,30(1):53-59.Pan Canjun, Bao Zhenxiang, Bao Juemin, 2015.Geological characteristics and metallogenesis of Fuzhuxi gold deposit in the west Hunan Province[J].Contributions to Geology and Mineral Resources Research,30(1):53-59.

庞保成,杨东生,周志,等,2011.湖南龙山金锑矿黄铁矿微量元素特征及其对成矿过程的指示[J].现代地质,25(5):832-845. Pang Baocheng, Yang Dongsheng, Zhou Zhi, et al, 2011.Trace elements in pyrites and their implication for hydrothermal ore-forming process in Longshan gold-antimony deposits, Hunan, China[J].Geoscience,25(5):832-845.

彭渤,陈广浩,Adam Piestrzynski,2003.湘西沃溪钨锑金矿床辉锑矿脉矿物学特征及其矿床成因指示[J].矿物学报,23(1):82-90. PengBo, ChenGuanghao, PiestrzynskiA, 2003.Ore mineralogy of stibnite ore-veins and its genetic implications for the W-Sb-Au ore deposit at Woxi, western Hunan, China[J]. Acta Mineralogica Sinica, 23(1):82-90.

钱汉东,陈武,胡勇,1995.黔西南、桂北地区微细浸染型金矿床砷、锑、汞、铊元素及矿物组合特征[J].高校地质学报,1(2):45-52.Qian Handong, Chen Wu, Hu Yong, 1995. Features of As, Sb, Hg, Tl and their mineral assemblages of some disseminated gold deposits in Guizhou and Guangxi Provinces[J].Geological Journal of China Universities, 1(2):45-52.

舒良树,1995.江南中段板块—地体构造与碰撞造山运动学[M].南京:南京大学出版社.Shu Liangshu, 1995.Plate-terrane structure and collision orogeny in the middle part of the south of the Yangtze River[M].Nanjing: Nanjing University Press.

唐谟堂,唐朝波,杨建广,等,2024.双碳战略下中国锑产业发展趋势[J].有色金属(冶炼部分),(11):110-116. Tang Motang, Tang Chaobo, Yang Jianguang, et al, 2024. Development trend of antimony industry in China under dual carbon strategy[J].Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy),(11):110-116.

汪国华,廖传茂,2017.驼背山锑矿硅化蚀变特征及与成矿的关系[J].江西地质,(3):30-34.Wang Guohua, Liao Chuanmao, 2017.The characteristics of silicification alteration of Tuobeishan antimony deposit and its relationship with metallogenic properties[J]. Jiangxi Geology, (3): 30-34.

王续文,李宇轩,安芳,2023.岩浆—热液成矿系统中铁同位素地球化学研究现状[J].矿床地质,42(6):1214-1228. Wang Xuwen, Li Yuxuan, An Fang, 2023.Status and progress on geochemical behavior of iron isotope in magmatic-hydrothermal system[J].Mineral Deposits, 42(6): 1214-1228.

吴忠如,陈晓平,林忠良,等,2021.江西武宁驼背山锑矿控矿构造特征[J].中国钼业,45(5):18-23.Wu Zhongru,

Chen Xiaoping, Lin Zhongliang, et al, 2021. Ore-controlling structural features of Tuobeishan antimony deposit in Wuning County of Jiangxi Province[J]. China Molybdenum Industry, 45(5): 18-23.

薛怀民，马芳，宋永勤，等，2010. 江南造山带东段新元古代花岗岩组合的年代学和地球化学：对扬子与华夏地块拼合时间与过程的约束[J]. 岩石学报，26(11)：3215-3244. Xue Huaimin, Ma Fang, Song Yongqin, et al, 2010. Geochronology and geochemisty of the Neoproterozoic granitoid association from eastern segment of the Jiangnan orogen, China: constraints on the timing and process of amalgamation between the Yangtze and Cathaysia blocks[J]. Acta Petrologica Sinica, 26(11): 3215-3244.

杨明桂，王发宁，曾勇，等，2004. 江西北部金属成矿地质[C]. 北京：中国大地出版社. Yang Minggui, Wang Faning, Zeng Yong, et al, 2004. Geology of matallic ore deposits in Northern Jiangxi Province[C]. Beijing: China Land Publishing House.

杨明桂，王昆，1994. 江西省地质构造格架及地壳演化[J]. 江西地质，(4)：239-251. Yang Minggui, Wang Kun, 1994. The geological tectonic framework and the crustal evolution in Jiangxi Province[J]. Jiangxi Geology, (4): 239-251.

叶少贞，2006. 驼背山锑矿床地质特征及成矿机理浅析[C]// 加强地质工作 促进可持续发展——2006年华东六省一市地学科技论坛论文集. 南昌：江西科学技术出版社. Ye Shaozhen, 2006. Discussion on the Geological Characteristics of Tuobeishan Antimomy deposit and its metallogenic mechanism[C]//Strengthening Geological Work to Promote Sustainable Development-2006 Geological Science and Technology Forum Papers of Six Provinces and One City in East China. Nanchang: Jiangxi Science and Technology Publishing House.

曾庆友，林忠良，彭蜀涛，2020. 江西桂竹岭瓷土矿床成矿条件分析[J]. 矿业工程，18(2)：11-14. Zeng Qingyou, Lin Zhongliang, Peng Shutao, 2020. Analysis on metallogenic conditions of Guizhuling porcelain clay deposit in Jiangxi Province[J]. Mining Engineering, 18(2): 11-14.

张浩，2022. 驼背山锑矿成矿地质背景及矿床成因浅析[J]. 中国金属通报，(12)：70-72. Zhang Hao, 2022. Geological background and genesis of Tuobeishan antimony deposit[J]. China Metal Bulletin, (12): 70-72.

张会琼，薛陈利，熊靓辉，等，2024. 中国锑产业发展与挑战[J]. 矿产勘查，15(7)：1318-1324. Zhang Huiqiong, Xue Chenli, Xiong Lianghui, et al, 2024. Development and challenges of China's antimony industry[J]. Mineral Exploration, 15(7): 1318-1324.

张强，客洪亮，郭文斌，等，2025. 高纯锑工业制备技术研究进展[J]. 铜业工程，(1)：27-34. Zhang Qiang, Ke Hongliang, Guo Wenbin, et al, 2025. Research progress of industrial preparation technology for high-purity antimony[J]. Copper Engineering, (1): 27-34.

张彦杰，廖圣兵，周效华，等，2012. 江南造山带北缘鄣源构造带主要地质特征[J]. 地质学报，86(12)：1905-1916. Zhang Yanjie, Liao Shengbing, Zhou Xiaohua, et al, 2012. Characteristics of Zhangyuan structure belt in the northern margin of Jiangnan Orogen[J]. Acta Geologica Sinica, 86(12): 1905-1916.

张勇，马东升，潘家永，2020a. 湘中—赣西北地区成矿流体演化与锑—金—钨成矿[M]. 北京：地质出版社. Zhang Yong, Ma Dongsheng, Pan Jiayong, 2020a. Ore-forming fluid evolution and Sb-Au-W metallogenesis in the Central Hunan-Northweatern Jiangxi, South China[M]. Beijing: Geological Publishing House.

张勇，潘家永，马东升，2020b. 赣西北大湖塘钨矿富锂—云母化岩锂元素富集机制及其对锂等稀有金属找矿的启示[J]. 地质学报，94(11)：3321-3342. Zhang Yong, Pan Jiayong, Ma Dongsheng, 2020b. Lithium element enrichment and inspiration for prospecting for rare-metal mineralization in the Dahutang tungsten deposit: constraints from mineralogy and geochemistry of hydrothermal alteration[J]. Acta Geologica Sinica, 94(11): 3321-3342.

张勇，肖静蕾，高剑峰，等，2026. 国外锑矿床研究进展[J/OL]. 矿物岩石地球化学通报，1-25[2026-07-21]. https://link.cnki.net/urlid/52.1102.P.20260108.1550.001. Zhang Yong, Xiao Jinglei, Gao Jianfeng, et al, 2026. Advances in the study of antimony deposits abroad[J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 1-25[2026-07-21]. https://link.cnki.net/urlid/52.1102.P.20260108.1550.001.

张志辉，张达，吴淦国，等，2013. 赣北梅子坑钼矿床辉钼矿Re-Os同位素年龄及其地质意义[J]. 吉林大学学报(地球科学版)，43(6)：1851-1863. Zhang Zhihui, Zhang Da, Wu Ganguo, et al, 2013. Re-Os isotopic age of molybdenite from the Meizikeng molybdenite deposit in northern Jiangxi Province and its geological significance[J]. Journal of Jilin University (Earth Science Edition), 43(6): 1851-1863.

周宝全，孙金凤，杨进辉，2022. 花岗岩类岩石成因的磷灰石微区地球化学和同位素示踪[J]. 岩石学报，38(12)：3853-3867. Zhou Baoquan, Sun Jinfeng, Yang Jinhui,

2022. In-situ apatite geochemical and isotopic insights into the petrogenesis of granitoids[J]. Acta Petrologica Sinica, 38(12): 3853-3867.

周涛发, 袁峰, 侯明金, 等, 2003. 江南隆起带东段皖赣相邻区的成矿条件与资源潜力对比研究[J]. 自然科学进展, 13(10): 1036-1041. Zhou Taofa, Yuan Feng, Hou Mingjin, et al, 2003. Comparative study on metallogenic conditions and resource potential in the adjacent areas of Anhui and Jiangxi in the eastern part of Jiangnan uplift belt[J]. Progress in Natural Science, 13(10): 1036-1041.

Genesis of the Tuobeishan Antimony Deposit in the Northwest of Jiangxi: Constraints from In-situ Analyses of Antimony Mineral

XIAO Jinglei[1], ZHANG Yong[1,2], WANG Guohua[3], ZHANG Xia[1], CHEN Tiandi[3], CHENG Bingbing[3], ZHANG Siyuan[1,2], ZHONG Jinchang[1,2], TANG Minjiang[1,2], JIANG Huayang[1,2], CHEN Junhao[1,2], YANG Yanxuan[1,2]

1. *Jiangxi Provincial Key Laboratory of Genesis and Prospect for Strategic Minerals, East China University of Technology, Nanchang* 330013, *Jiangxi, China*;

2. *State Key Laboratory of Nuclear Resources and Environment (East China University of Technology), Nanchang* 330013, *Jiangxi, China*;

3. *The Second Geological Brigade of Jiangxi Provincial Geological Bureau, Jiujiang* 332000, *Jiangxi, China*

Abstract: The central segment of the Jiangnan orogenic belt is predominantly characterized by deposits of gold, antimony, and tungsten. Notably, the Tuobeishan antimony deposit, located in northwest Jiangxi, exhibits significant potential for mineralization and exploration. However, its genesis remains undetermined. This study aims to elucidate the genesis of the Tuobeishan antimony deposit by examining its geological characteristics through advanced analytical techniques, including scanning electron microscopy (SEM) and laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS). The findings reveal that antimony within the deposit primarily occurs as stibnite (Sb_2S_3), with lesser occurrences of tetrahedrite ($Cu_{12}Sb_4S_{13}$) and chalcopyrite ($CuSbS_2$), with the paragenetic minerals including sulfides such as pyrite and sphalerite, as well as barite. The sulfide formation process is delineated into a diagenetic stage and a hydrothermal mineralization stage, the latter of which comprises three distinct phases: the quartz-stibnite stage, the quartz-calcite-stibnite stage, and the calcite stage. The precipitation of antimony ore is predominantly influenced by a reduction in fluid pH and temperature, which is accompanied by the concurrent precipitation of barite and calcite. The trace element characteristics of pyrite suggest that a portion of antimony (Sb) is incorporated into the pyrite lattice via a coupled substitution mechanism: $(Tl^{+}+Cu^{+}+Ag^{+})+Sb^{3+}\rightarrow 2Fe^{2+}$. The Tl content in pyrite is approximately an order of magnitude greater than that in stibnite, and there is a significant positive correlation between arsenic (As) and thallium (Tl) in the ore-forming fluids. Collectively, these findings imply that the ore-forming fluid of the Tuobeishan antimony deposit is primarily composed of cyclically evolved medium to low-temperature thermal fluids, with contributions from magmatic hydrothermal fluids.

Key words: in situ trace elements; genesis of deposit; magmatic hydrothermal fluid; Tuobeishan untimony deposit; Jiangnan orogenic belt