



汞同位素对华南晚中生代锑矿床成因的制约

邓昌州¹, 张嘉玮^{2,3,4*}, 胡瑞忠¹, 罗开⁵, 祝亚男⁴, 尹润生¹

1. 中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室, 贵阳 550081;

2. 贵州省地质矿产勘查开发局贵州省地质调查院, 贵阳 550081;

3. 自然资源部基岩区矿产资源勘查工程技术创新中心, 贵阳 550081;

4. 贵州大学资源与环境工程学院, 贵阳 550025;

5. 云南大学地球科学学院, 昆明 650500

* 通讯作者, E-mail: jiaweizhang@live.cn

收稿日期: 2021-04-06; 收修改稿日期: 2021-09-13; 接受日期: 2021-09-28; 网络版发表日期: 2021-11-19

国家自然科学基金项目(批准号: 41873047和41603020)和贵州省科学和技术基金项目(编号: 黔科合J字[2015]2081)资助

摘要 华南晚中生代锑矿带蕴藏的锑资源量在世界上占有很大的比重, 但锑矿床的成矿物质来源和成矿过程仍存在争议. 文章分析了华南半坡锑矿和沃溪锑多金属矿以及扬子地块内相关岩石的汞含量和同位素组成, 用于探讨华南晚中生代锑矿床的金属来源和形成过程. 半坡和沃溪矿区辉锑矿显著富集汞, 含量达4.23~50.6ppm. 两个矿床辉锑矿样品的 $\delta^{202}\text{Hg}$ 值为 $-0.47\sim 2.03\text{‰}$, 明显高于扬子地块前寒武基底岩石($-1.42\sim 0.59\text{‰}$)、古生代沉积岩($-2.40\sim 0.32\text{‰}$)以及自然界其他汞储库(如海洋和陆地系统) $\delta^{202}\text{Hg}$ 值, 指示热液过程发生了显著的汞同位素质量分馏. 两类矿床中辉锑矿均具有负到略正的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值($-0.17\sim 0.02\text{‰}$), 与华南前寒武基底岩石相似, 但与区域上古生代地层和前人报道的地幔物质有明显的差异, 指示华南前寒武基底可能为汞和其他金属元素的源区. 结合本次研究和华南构造演化, 文章认为晚中生代古太平洋板片下沉诱发软流圈上涌, 提供热流驱动深部流体循环. 流体从基底中浸滤锑、汞和其他成矿金属, 在华南形成世界级的锑矿化带.

关键词 汞同位素, 非质量分馏, 锑矿床, 变质基底, 华南

1 引言

锑(Sb)资源在全球的分布并不均衡(图1; Schulz等, 2017). 中国Sb资源量占全球近1/3, 且绝大部分蕴藏在华南Sb矿带中(Wu, 1993; 马东升等, 2002; USGS, 2020), 这其中就包括全球最大的锡矿山Sb矿床. 华南Sb矿床的成因是经济地质学家的重点研究对象, 尤其在矿床特征等方面近年来取得了重大进展(马东升等,

2002; Peng和Frei, 2004; Gu等, 2007; Hu等, 2017; Li等, 2020; 张天羽等, 2020). 然而, 对于这些Sb矿床成矿金属的来源目前仍存在很大争议. 前人利用传统地球化学和同位素示踪(如H-O、S和Pb同位素)手段限定这些Sb矿床的金属来源, 但受上述方法机理的多解性限制, 目前还不清楚成矿物质是源自岩浆、基底或古生代围岩(Hu等, 2017; 胡瑞忠等, 2020).

汞(Hg)是唯一具有显著质量分馏(mass-dependent

中文引用格式: 邓昌州, 张嘉玮, 胡瑞忠, 罗开, 祝亚男, 尹润生. 2022. 汞同位素对华南晚中生代锑矿床成因的制约. 中国科学: 地球科学, 52(2): 327-339, doi: 10.1360/N072021-0099

英文引用格式: Deng C, Zhang J, Hu R, Luo K, Zhu Y, Yin R. 2022. Mercury isotope constraints on the genesis of late Mesozoic Sb deposits in South China. Science China Earth Sciences, 65(2): 269-281, https://doi.org/10.1007/s11430-021-9851-x

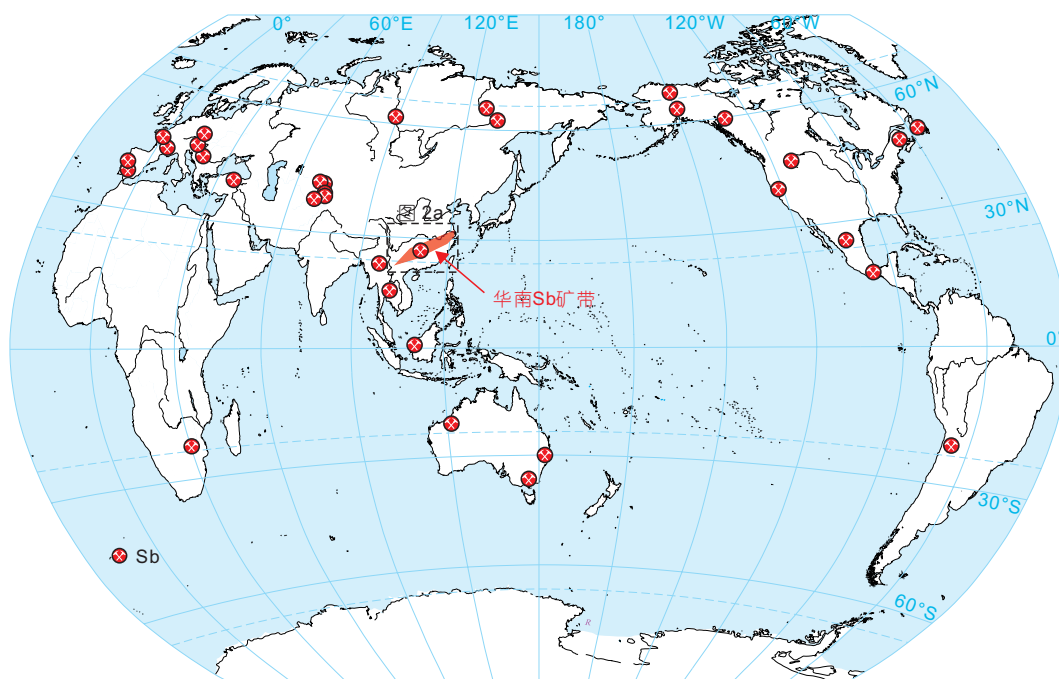


图1 全球主要Sb矿床分布和华南Sb矿带位置图

据Schulz等(2017)修改

fractionation, MDF, 常用 $\delta^{202}\text{Hg}$ 表示)和非质量分馏(mass-independent fractionation, MIF, 常用 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 表示)的金属元素. 在过去的十年里, Hg同位素地球化学已经发展成为一个有效的示踪工具用于指示现代环境污染来源(Blum等, 2014)和重建地质历史时期重大地质灾变事件(如火山喷发和生物灭绝)(Grasby等, 2020). 鉴于Hg在低温热液系统中常与Au、Sb和As等元素密切伴生(Zhu等, 1986), Hg同位素也被用来限定低温矿床的成因. 研究表明, Hg同位素质量分馏可以鉴定热液系统一些具体的过程(如沸腾、氧化还原和矿物沉淀)(Smith等, 2005, 2008; Sherman等, 2009), 而Hg同位素非质量分馏可以用来示踪成矿物质来源(Xu等, 2018; Yin等, 2019; Deng等, 2021a, 2021b). 显著的Hg同位素非质量分馏($\Delta^{199}\text{Hg}$ 值 $-0.4\sim-0.3\%$)在东北浅成低温热液矿床(Deng等, 2021a, 2021b)和华南低温Pb-Zn-Au-Sb矿床(Xu等, 2018; Yin等, 2019; Fu等, 2020a; Liu等, 2021)中已有报道, 显示这些矿床形成过程中有再循环的地表储库(如土壤和沉积物)中Hg的卷入. 由于陆地、地幔和大洋环境中的Hg常显示不同的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值, Hg同位素的非质量分馏信号可以用作可靠的示踪工具来揭示低温矿床的成因.

华南Sb矿床可以被细分为两个具有明显不同矿物组合、矿体和围岩特征的亚类(单一Sb矿床和Sb多金属矿床; Peng和Frei, 2004; Fu等, 2020a). 前人对全球最大的锡矿山Sb矿床Hg同位素研究认为Hg主要来自前寒武变质基底(Fu等, 2020a). 在此基础上, 本文将研究对象扩展到华南Sb多金属矿(沃溪Sb-Au-W)和其他代表性单一Sb(半坡Sb矿床)矿床. 此外, 由于缺少系统的华南前寒武基底和古生代围岩地层Hg同位素组成数据, 给精确限定华南Sb矿床成矿物质来源造成了一定的障碍. 因此, 本文同时开展了对华南前寒武基底和古生代地层Hg同位素组成的研究, 旨在通过对比Sb矿床和这些地壳岩石Hg同位素组成的对比, 来限定华南晚中生代Sb矿床成矿物质来源.

2 地质背景

2.1 区域地质背景

华南Sb矿带呈NE-SW向沿1000km长的由新元古代期间扬子和华夏地块陆陆碰撞而成的江南造山带展布(Li等, 2009; Zhao, 2015; 图2a). 华南Sb矿带是华南低温成矿域的组成部分(Zaw等, 2007), 后者主要包含

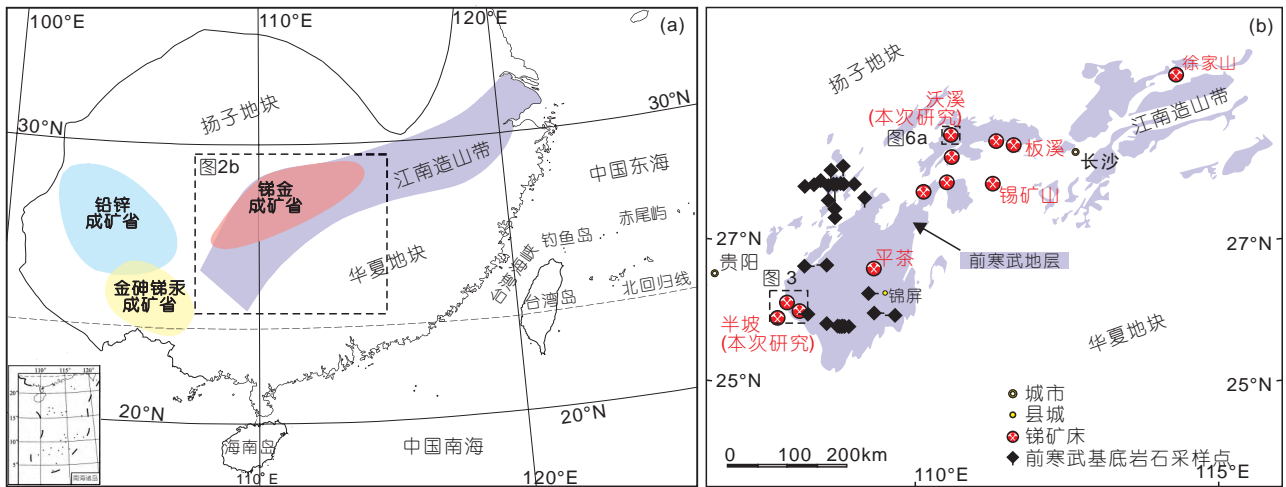


图2 华南构造纲要图(a)和华南Sb矿带西段简图(b)

(a) 显示扬子和华夏地块、江南造山带和华南晚中生代低温成矿域位置, 据Hu等(2017)修改. (b) 据Luo等(2020)修改

滇黔铅锌成矿省、右江盆地金锑汞成矿省和湘中盆地及其附近的锡金成矿省(Hu等, 2017; 图2a和2b). 区域上出露新元古代低级变质火山-沉积地层和新元古代铝质花岗岩(Zhao和Cawood, 2012)以及古生代-白垩纪沉积地层(张天羽等, 2020). 前寒武低级变质碎屑岩构成了区域基底, 分布上贯穿整个江南造山带(图2b). 盖层主要由古生代-白垩纪地层组成, 可以细分为两个岩石-构造单元: (1) 寒武系-上三叠统海相沉积地层, 主要包含厚层状黑色页岩和带有页岩和砂岩夹层的碳酸盐岩; (2) 上三叠统-白垩系陆相碎屑层, 主要由砂岩构成(马东升等, 2002; Hu等, 2017; Fu等, 2020a). 与华夏地块相比, 江南造山带西南端岩浆作用相对较弱(Zhao和Cawood, 2012).

华南Sb矿床产于新元古代-三叠系地层中, 与岩浆岩没有直接的成因关系(马东升等, 2002; 胡瑞忠等, 2020; Li等, 2020). Sb矿床可以分为单一Sb矿和Sb多金属矿. 单一Sb矿床主要产于古生代地层中, 分布在湘中盆地和江南造山带西南端, 其中以锡矿山和半坡Sb矿床为代表(图2b和图3; Fan等, 2004; 肖宪国, 2014). 而Sb多金属矿床(如沃溪和板溪等)则主要分布在湘中盆地的西北边缘, 产于前寒武低级变质基底中(图2b; Gu等, 2007; Zeng等, 2017). 成矿年代学研究表明, 大部分的大型Sb矿床形成于晚侏罗-早白垩世, 成矿年龄为160~120Ma(如板溪Sb矿, 124Ma, Li等, 2020; 锡矿山Sb矿, 156~124Ma, Peng等, 2003; 半坡Sb矿,

131Ma, 肖宪国, 2014), 少量矿床则形成于早古生代和中-晚三叠世(Hu等, 2017).

2.2 矿区地质

2.2.1 半坡Sb矿床

半坡Sb矿位于江南造山带西南端内呈ENE-WSW走向的半坡箱状背斜中(图2b和图3), 具有Sb金属量148200t(李志斌, 2014), 矿石品位为2.00~3.79%(肖宪国, 2014). 半坡矿区沉积地层主要包含下泥盆统丹林组和舒家坪组(石英砂岩夹黑色页岩、泥岩和粉砂岩)以及中泥盆统龙洞水组、邦寨组和独山组地层(灰岩、白云岩和少量黏土岩). 此外, 可见小面积S-N向展布的第四系盖层分布在半坡Sb矿床的中部(图4a; 王学焜和金世昌, 1994).

半坡Sb矿床为一处典型的切穿下泥盆统砂岩地层的脉状矿床(图4b). 矿体主要沿NNW-SSE向的半坡正断层发育, 在水平和垂向上均呈典型的脉状和透镜状(图4; 王学焜和金世昌, 1994; 肖宪国, 2014). 矿石主要呈裂隙脉和细脉状, 少量呈浸染状分布在矿体边缘(图5a~5c). 与其他单一Sb矿床类似, 半坡Sb矿辉锑矿是唯一具有经济价值的金属矿物(图5d~5f). 脉石矿物主要为石英、方解石和白云石(图5a~5c)及少量的绢云母、石膏和重晶石. 半坡矿床成矿阶段可以分为石英-黄铁矿-辉锑矿阶段、方解石-辉锑矿阶段和黄铁矿-辉锑矿阶段. 热液阶段相关的围岩蚀变包括弥漫状

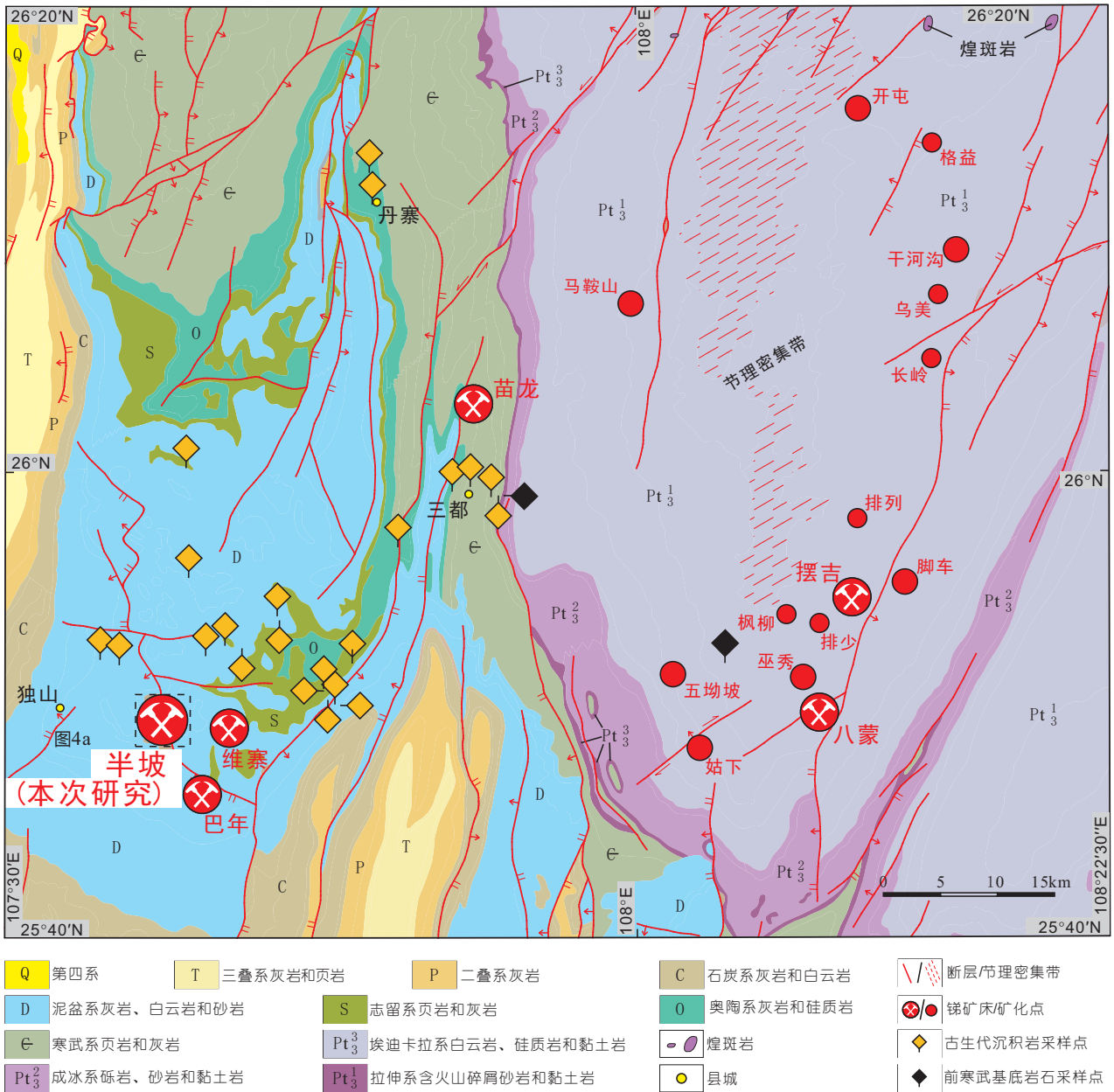


图3 独山矿田及邻区地质图
据贵州省地质调查院(2017)修改

硅化、碳酸岩化、黄铁矿化以及少量的绢云母化。

2.2.2 沃溪 Sb-Au-W矿床

沃溪Sb-Au-W矿床位于湘中盆地北缘(图2b), 金属资源量包括约220000t Sb、>50t Au和25000t WO₃, 平均品位分别为2.8%、9.8g t⁻¹和0.3%(Zhu和Peng, 2015)。矿区出露地层以新元古代冷家溪群和板溪群以

及白垩纪地层为主。冷家溪群分布在矿区的南部(图6a), 由板岩、砂质板岩和带有石英和凝灰质砂岩夹层的条带状板岩组成。板溪群由绢云母板岩、硅质板岩、砂岩、砂质板岩和长石砂岩组成, 是主要的赋矿地层。白垩纪地层主要由红色砾岩组成(图6a)。

沃溪矿区矿化主要发育在E-W向展布的沃溪断层下盘(图6b), 以层状、网脉状和不规则石英脉为主。矿

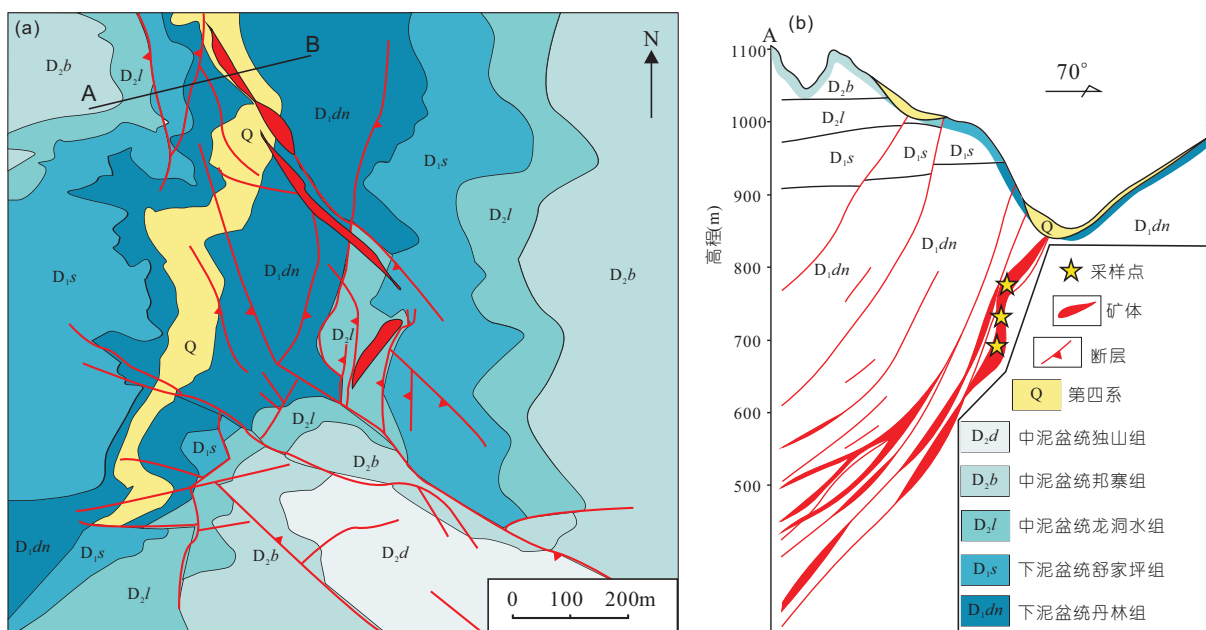


图 4 半坡Sb矿床地质图(a)和A-B勘探线剖面图(b)

(a) 据王学焜和金世昌(1994)修改; (b) 据肖宪国(2014)修改

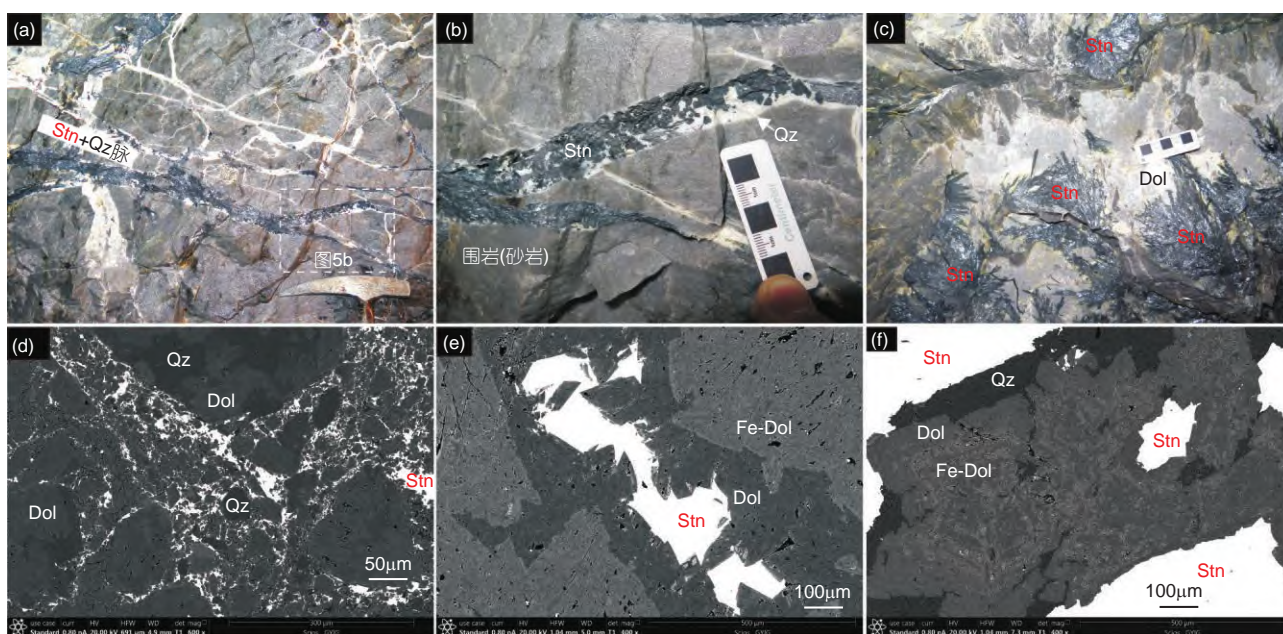


图 5 半坡Sb矿床矿化特征代表性图像

(a) 弥漫状辉锑矿-石英脉体; (b) 辉锑矿-石英粗脉; (c) 放射状辉锑矿被白云石环; (d) 片状石英和白云石及浸染状辉锑矿; (e) 辉锑矿被白云石和铁白云石环绕; (f) 白云石和铁白云石环带. (d)-(f)为背散射图像. Stn, 辉锑矿; Qz, 石英; Dol, 白云石; Fe-Dol, 铁白云石

体主要产于板溪群马底驿组钙质绢云母板岩内. 层状矿脉约占总矿石量的70%, 空间上平行于赋矿地层和

沃溪断层. 成矿阶段可以划分为四期: 早期石英-碳酸岩阶段、石英-白钨矿阶段、石英-黄铁矿-辉锑矿阶段

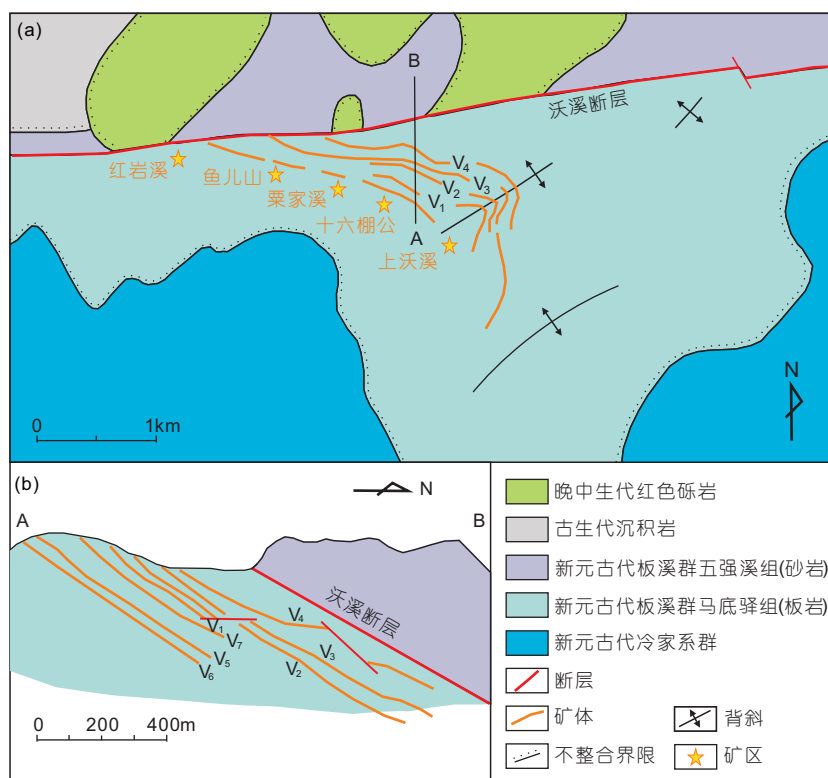


图 6 湘中沃溪Sb-Au-W矿区地质图(a)和A-B剖面图(b)

(a) 据Peng和Frei(2004)修改; (b) 据罗献林等(1996)修改

和晚期石英-碳酸盐阶段(刘亚军, 1992; Zhu和Peng, 2015). 白钨矿和黑钨矿主要形成于石英-白钨矿阶段, 前者发育规模明显优于后者, 二者均主要产出于矿区西部(祝亚男等, 2014). 白钨矿常被晚期石英-黄铁矿-辉锑矿-自然金矿脉穿切(Zhu和Peng, 2015). 围岩蚀变以广泛分布的黄铁矿化、硅化、绢云母化和碳酸盐化为主. 金属矿物主要为辉锑矿(图7a~7c)、黄铁矿、白钨矿(图7d)、自然金(图7e)和黑钨矿以及少量的方铅矿、闪锌矿和毒砂. 详细的热液矿物组合和矿物学特征参阅Gu等(2007). 前人年代学研究报道两个成矿年龄, 分别为402Ma(彭建堂等, 2003)和145Ma(史明魁等, 1993), 暗示沃溪矿床可能经历了多期次成矿作用.

3 样品和分析方法

本次研究从半坡矿床方解石-辉锑矿阶段和沃溪石英-黄铁矿-辉锑矿-自然金阶段矿石中采集辉锑矿样品, 同时从区域地层中采集前寒武低级变质基底岩石和古生代地层岩石样品. 区域岩石样品采样地点远离

Sb矿区(图2b和图3), 以排除热液活动对Hg的干扰. 采样信息见网络版附表S1(<http://earthcn.scichina.com>). 采取的样品经过干燥、清洗和研磨流程, 获得200目粉末样品. 样品总Hg和Hg同位素测试分析在中国科学院地球化学研究所完成.

样品总Hg测试利用DMA-80 Hg分析仪. 仪器GSS-4(土壤)标准物质回收率为90~110%, 样品重复性误差 $\leq \pm 10\%$. 样品利用Zerkle等(2020)推荐的双阶段热烘烤的预富集方法制备用于Hg同位素分析的溶液. 样品处理的同时, 利用标准物质GSS-4和空白样作为监控. Hg含量测试表明, GSS-4回收率为95~100%, 而空白样品Hg含量低于仪器检测限. 利用Neptune Plus型多接收电感耦合质谱仪测试前, 预富集的溶液利用10%HCl溶液稀释至Hg浓度 0.5 ng mL^{-1} (Yin等, 2016). Hg同位素质量分馏以 $\delta^{202}\text{Hg}$ 表示, 数据单位为‰, 计算标准物质为NIST-3133, 公式如下:

$$\delta^{202}\text{Hg} = \left[\frac{(^{202}\text{Hg}/^{198}\text{Hg})_{\text{样品}}}{(^{202}\text{Hg}/^{198}\text{Hg})_{\text{标准}}} - 1 \right] \times 1000. \quad (1)$$

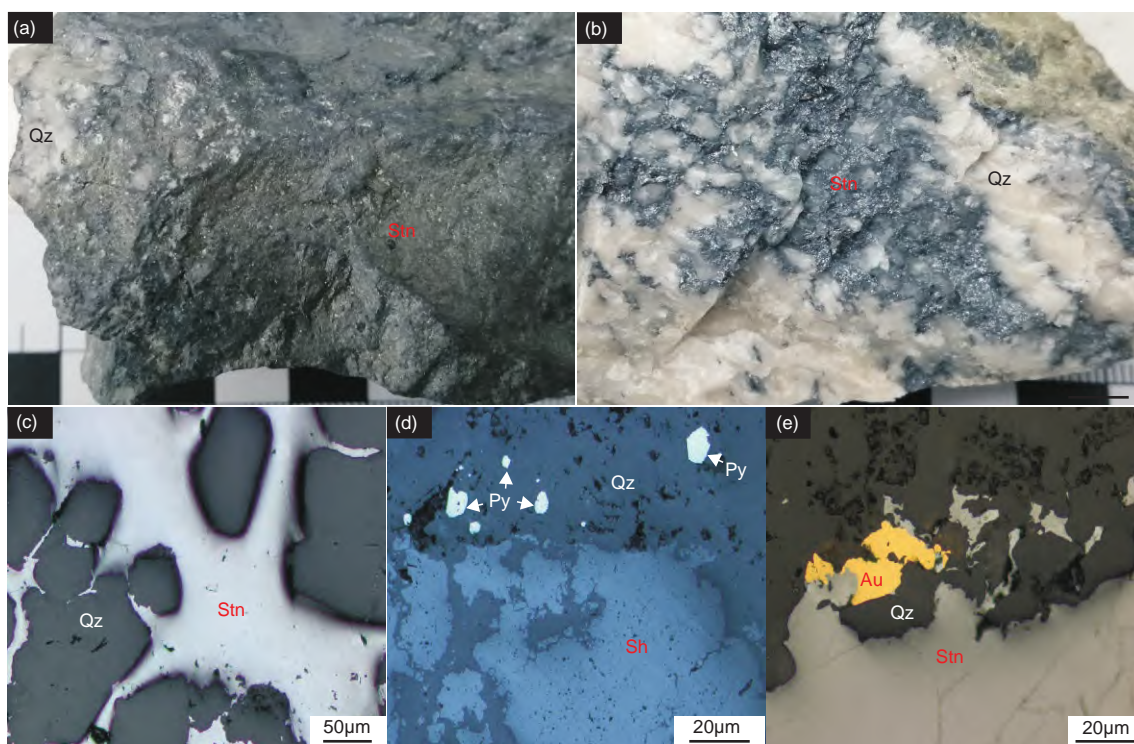


图7 沃溪Sb-Au-W矿床手标本和反射光图像

(a) 块状石英-辉锑矿矿石; (b) 脉状石英-辉锑矿-方解石矿石; (c) 脉状辉锑矿; (d) 浸染状细粒黄铁矿和白钨矿; (e) 辉锑矿脉边缘的自然金颗粒。Qz, 石英; Stn, 辉锑矿; Sh, 白钨矿; Py, 黄铁矿; Au, 自然金

非质量分馏用 Δ 表示, 用来描述 $\delta^{xxx}\text{Hg}$ 理论值和实际测试值之间的差异, 单位为‰, 计算公式如下:

$$\Delta^{xxx}\text{Hg} \approx \delta^{xxx}\text{Hg} - \delta^{202}\text{Hg} \times \beta, \quad (2)$$

式中, 对于 ^{199}Hg 、 ^{200}Hg 和 ^{201}Hg , β 值分别为0.2520、0.5024和0.7520(Blum和Bergquist, 2007)。仪器不确定性利用标准物质NIST-3177和GSS-4监控。测试过程获取的NIST-3177($\delta^{202}\text{Hg}$ 、 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 和 $\Delta^{201}\text{Hg}$ 分别为 $(-0.51 \pm 0.08)\%$ 、 $(0.01 \pm 0.06)\%$ 和 $(-0.02 \pm 0.04)\%$, 2SD, $n=12$)和GSS-4($\delta^{202}\text{Hg}$ 、 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 和 $\Delta^{201}\text{Hg}$ 分别为 $(-1.69 \pm 0.14)\%$ 、 $(-0.44 \pm 0.08)\%$ 和 $(-0.41 \pm 0.08)\%$, 2SD, $n=6$)均值与前人发表的数据较为一致(Blum和Bergquist, 2007; Moynier等, 2020)。NIST-3177 $\delta^{202}\text{Hg}$ 、 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 和 $\Delta^{201}\text{Hg}$ 值的2SD分别为 $(\pm 0.08)\%$ 、 $(\pm 0.06)\%$ 和 $(\pm 0.04)\%$, 用来作为本次测试数据的分析误差。

4 结果

4.1 辉锑矿

半坡和沃溪矿区辉锑矿样品总Hg含量分别为

6.62~50.6和4.23~7.65 ppm($1\text{ppm}=1\mu\text{g g}^{-1}$)。两个矿区辉锑矿样品具有相似的 $\delta^{202}\text{Hg}$ 值, 分别为 $-0.47\sim 1.57\%$ 和 $0.57\sim 2.03\%$, 以及相似的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值, 分别为 $-0.17\sim 0.02\%$ 和 $-0.17\sim -0.03\%$ (图8)。

4.2 岩石样品

区域上古生代地层和基底岩石样品具有较低的总Hg含量, 分别为0.003~0.277和0.001~0.809 ppm。与辉锑矿样品相比, 古生代地层岩石具有较低的 $\delta^{202}\text{Hg}$ 值($-2.40\sim -0.32\%$)和较高的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值($-0.11\sim 0.27\%$)。而前寒武基底样品则显示中等的 $\delta^{202}\text{Hg}$ 和 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值, 分别为 $-1.42\sim 0.59\%$ 和 $-0.20\sim 0.10\%$ (图8)。

5 讨论

5.1 华南Sb矿带重Hg同位素的富集

华南半坡和沃溪矿区辉锑矿、古生代沉积岩和前寒武基底样品Hg同位素组成见网络版附表S1和图8。古生代沉积岩具有负的 $\delta^{202}\text{Hg}$ 值($-2.40\sim -0.32\%$), 在

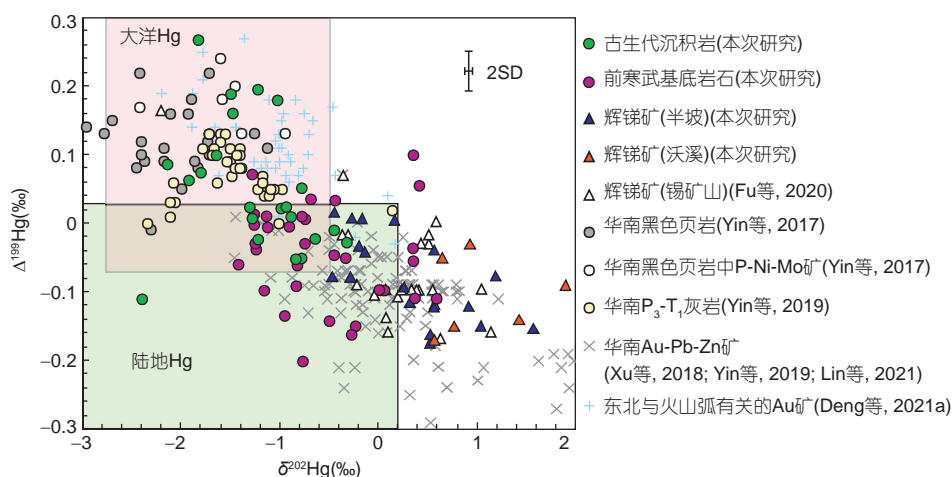


图8 样品 $\Delta^{199}\text{Hg}$ - $\delta^{202}\text{Hg}$ 图解
陆相Hg区域据Blum等(2014), 海相沉积物Hg区域据Yin等(2015)和Meng等(2019)

图8中与海洋沉积物和陆地土壤的 $\delta^{202}\text{Hg}$ 范围一致(Blum等, 2014), 暗示沉积岩形成后未发生明显的Hg同位素质量分馏. 变质基底岩石具有比沉积岩高的 $\delta^{202}\text{Hg}$ 值(-1.42~0.59‰), 而与加利福尼亚海岸山脉地区变质岩 $\delta^{202}\text{Hg}$ 值相似(变玄武岩, -0.65‰; 绿片岩, -0.11~0.20‰; Smith等, 2008). 本文中, 部分变质岩显示正的 $\delta^{202}\text{Hg}$ 值(图8), 明显高于现代及古代沉积物(岩)((-0.68±0.45)‰, 1SD; Blum等, 2014), 暗示在变质过程中发生潜在的轻Hg同位素的丢失.

半坡和沃溪矿区辉锑矿样品具有较高的 $\delta^{202}\text{Hg}$ 值, 平均分别为(0.32±0.60)‰(1SD, $n=18$)和(1.25±0.63)‰(1SD, $n=6$). 这些数据与中国西南昌都地区错那Pb-Zn矿区硫化物((0.15±0.38)‰, 1SD, $n=17$; Xu等, 2018)以及华南湘中盆地锡矿山Sb矿区辉锑矿((0.41±0.34)‰, 1SD, $n=15$; Fu等, 2020a)Hg同位素质量分馏组成相似. 与其他地质储库Hg同位素组成相比(如海洋和陆地系统 $\delta^{202}\text{Hg}$ 一般为负值, Blum等, 2014; 地幔物质 $\delta^{202}\text{Hg}$ 值近似为0‰, Sherman等, 2009), 本文所研究的矿床中硫化物样品具有明显的正 $\delta^{202}\text{Hg}$ 值, 表明在热液过程中(如沸腾、氧化还原、矿物沉淀和浸滤; Smith等, 2005, 2008; Sherman等, 2009)产生了Hg同位素质量分馏, 导致重Hg同位素的富集.

5.2 Hg同位素非质量分馏对华南Sb矿带成矿金属来源的制约

由于Hg同位素非质量分馏主要发生在光化学反

应过程, Hg同位素非质量分馏可以用来有效指示金属来源. Hg(II)的光致还原作用使得气态Hg(0)具有负的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值, 剩余Hg(II)则具有正的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值, 且二者 $\Delta^{199}\text{Hg}/\Delta^{201}\text{Hg}$ 比值约为~1.0(Bergquist和Blum, 2007). 源自地幔的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值近似为0‰(Sherman等, 2009), 但一旦释放到大气环境, 其非质量分馏特征能够被光化学反应所改造. 地球表生环境已经观察到显著的Hg同位素非质量分馏信号($\Delta^{199}\text{Hg}$ 和 $\Delta^{201}\text{Hg}$ 值>10‰), 且 $\Delta^{199}\text{Hg}/\Delta^{201}\text{Hg}$ 比值约为1.0, 表明Hg(II)的光致还原反应是Hg产生同位素非质量分馏的主要原因(Blum等, 2014). 具体而言, 陆地储库(如植被和土壤)由于Hg(0)的沉降而具有负的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值, 而海洋储库(如海水和大洋沉积物)则由于Hg(II)的沉降具备正的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值(Blum等, 2014).

前人研究发现, 板内岩浆-热液Hg矿床 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值与地幔值相似, 均近似为0‰(Sherman等, 2009; Gray等, 2013), 指示Hg可能源自地幔. 显著的Hg同位素非质量分馏信号($\Delta^{199}\text{Hg}=-0.4\sim 0.3\%$)已在全球很多热液矿床所揭示, 且这些样品 $\Delta^{199}\text{Hg}/\Delta^{201}\text{Hg}$ 比值约为1(图9), 表明Hg能从地球表层系统再循环到热液系统. 例如, 在中国东北地区弧岩浆相关的Au矿床研究中发现正的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值(Deng等, 2021a), 与海洋储库(如海水和大洋沉积物) $\Delta^{199}\text{Hg}$ 特征相似. 这表明大洋板块俯冲能够把一定量的大洋Hg带入弧相关的Au矿热液系统中. 而华南Au-Sb-Hg-Pb-Zn矿床负的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值则排除Hg来自地幔或海洋储库(Xu等, 2018; Yin等, 2019; Fu等,

2020a; Liu等, 2021).

本文研究的两个Sb矿床负的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值与华南Au-Sb-Hg-Pb-Zn矿床 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值特征一致(图9), 表明这些矿床可能具有同样的Hg源. 而Zhu等(2020)在西南印度洋洋中脊附近两个热液区获得的海底硫化物样品则显示弱正到零的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值. 因此, 岩浆或海洋来源的Hg不能解释Sb矿床负的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值. 最新的岩浆去气过程Sb活性模拟实验表明, 低温Sb矿床的成矿金属不是直接源自花岗质岩浆(Fu等, 2020b), 进一步排除了酸性岩浆去气作用提供金属来源的可能.

虽然华南前寒武基底岩石和古生代沉积岩均显示显著的Hg同位素非质量分馏效应(图8), 但古生代沉积岩主要显示正的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值(如寒武纪黑色页岩, Yin等, 2017; 寒武-泥盆纪沉积岩, 本次研究; 古生代灰岩等, Yin等, 2019), 因此不能用来解释Sb矿床负的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值. 前人野外观察和地球化学分析结果显示围岩蚀变常发生在离矿体很近的区域(马东升等, 2002), 再次说明Sb矿床成矿金属主要源区不是古生代围岩. 辉锑矿负的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值与变质基底数据特征相似(图10a), 表明这些岩石可能是成矿金属的重要源区. 前人浸滤实验结果也证明>90%的Hg, 45%的Au和75%的Sb可以从前寒武基底中迁移到溶液中(马东升等, 2002). 此外, 由于东北地区浅成低温热液Au矿床 $\delta^{202}\text{Hg}$ 值与海洋储库相似(图8和图10b; Deng等, 2021a), 表明在Hg在这类Au矿床中富集时并未发生明显的质量分馏作用. 这暗示东北地区弧岩浆相关的低温热液矿床和和华南Sb矿

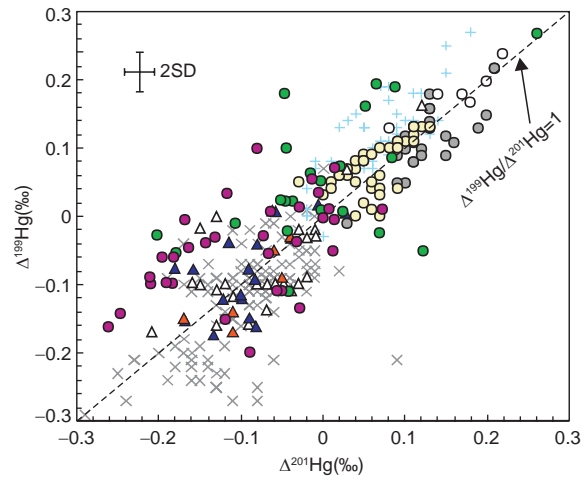


图9 样品 $\Delta^{199}\text{Hg}$ - $\Delta^{201}\text{Hg}$ 图解
样品标记符号和数据来源同图8

床存在形成机制上的差异. 弧岩浆相关的矿床常从岩浆释放Hg, 并被岩浆流体携带(Deng等, 2021a), 这个过程中Hg同位素质量分馏的缺失排除了岩浆释放Hg过程发生显著同位素质量分馏的可能. 而华南Sb矿中观察到的Hg的质量分馏可能发生在流体从基底中浸滤金属的过程. 由于Sb-Au-Hg紧密伴生, 华南Sb-Au矿床成矿金属可能与Hg类似, 均源自前寒武基底. 而华南Au-Sb-W或W-Sn中W的来源, 则由锆石Hf同位素和全岩Nd同位素证据限定为下地壳的熔体来源(胡瑞忠等, 2020; 蒋少涌等, 2020). 湘东和大隆W-Sn-Cu-Pb-Zn-Ag矿田H(-73~-46‰)、O(-6.4~7.2‰)和S

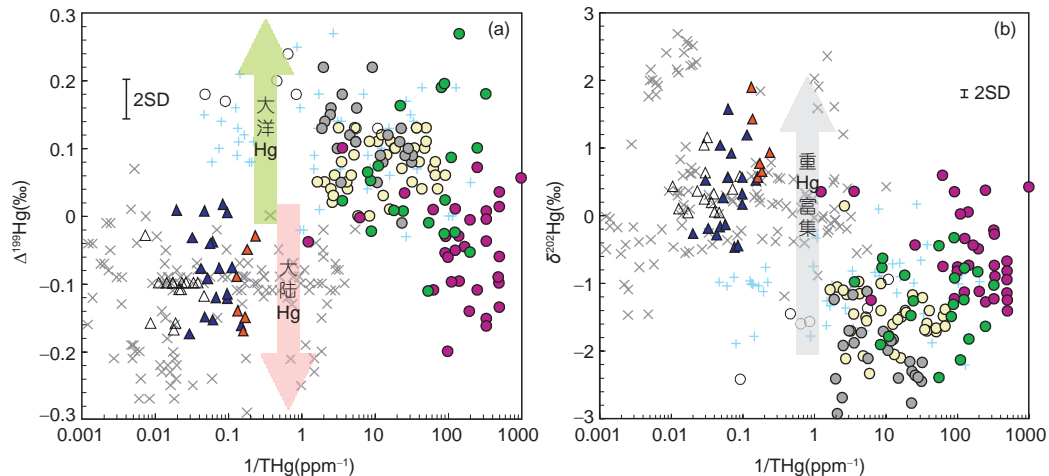


图10 样品 $\Delta^{199}\text{Hg}$ - $1/\text{THg}$ (a)和 $\delta^{202}\text{Hg}$ - $1/\text{THg}$ (b)图解
THg表示总Hg. 样品标记符号和数据来源同图8

(-10.7~-0.6‰)同位素数据也指示W和Sn源自地壳熔体(Xiong等, 2019).

5.3 华南Sb矿床形成模式

基于华南区域构造演化特征和上文有关Sb矿床成矿物质基底来源的讨论, 本文提出华南晚中生代Sb矿床成矿过程和模式如下.

俯冲相关的岩石组合(Zhang等, 2020)和冷家溪群碎屑沉积岩表明, 新元古代时期扬子地块南缘为大陆边缘环境(刘建明等, 1998). 华夏和扬子地块碰撞不久, 南华盆地继续接收来自扬子地块的大陆碎屑沉积物并形成震旦纪地层(刘建明等, 1998). 前人研究则表明, 由于大陆边缘沉积物来源以陆地土壤为主, 常显示负的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 信号(Yin等, 2015). 扬子地块基底岩石源自大陆边缘环境的沉积物, 因此显示负的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值(图8和10a). 在新元古代氧化事件中, Sb在表生风化过程中

容易被氧化为水溶的 SbO_3^- (张天羽等, 2020). 因此, 华南Sb矿床中的成矿金属(如Sb、Hg和Au)可能初步在前寒武沉积碎屑物中富集(图11a).

早古生代期间, 南华盆地的持续拉张导致具有与现代海洋沉积物相似具有正 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值的海相沉积岩(黑色页岩、灰岩和泥岩)的形成(图11b; Yin等, 2017, 2019). 伸展背景下形成的一系列正断层为盆地流体和深部物质循环提供了良好的构造条件(图11b).

中生代是华南华夏地块高温岩浆相关W-Sn矿床和扬子地块低温Au-Sb-Hg-Pb-Zn矿床形成的关键时期(Hu等, 2017; Mao等, 2019). 前人研究表明, 华南在晚三叠世-中侏罗世期间经历了古太平洋板片的平板俯冲, 并诱发了广泛的陆内岩浆作用(Li和Li, 2007). 随后的板片下沉、撕裂和构造窗的形成导致了软流圈的上涌, 并进一步诱发了晚侏罗世-早白垩世岩浆作用(图11c; Li和Li, 2007; Mao等, 2021). 华夏地块内大规模

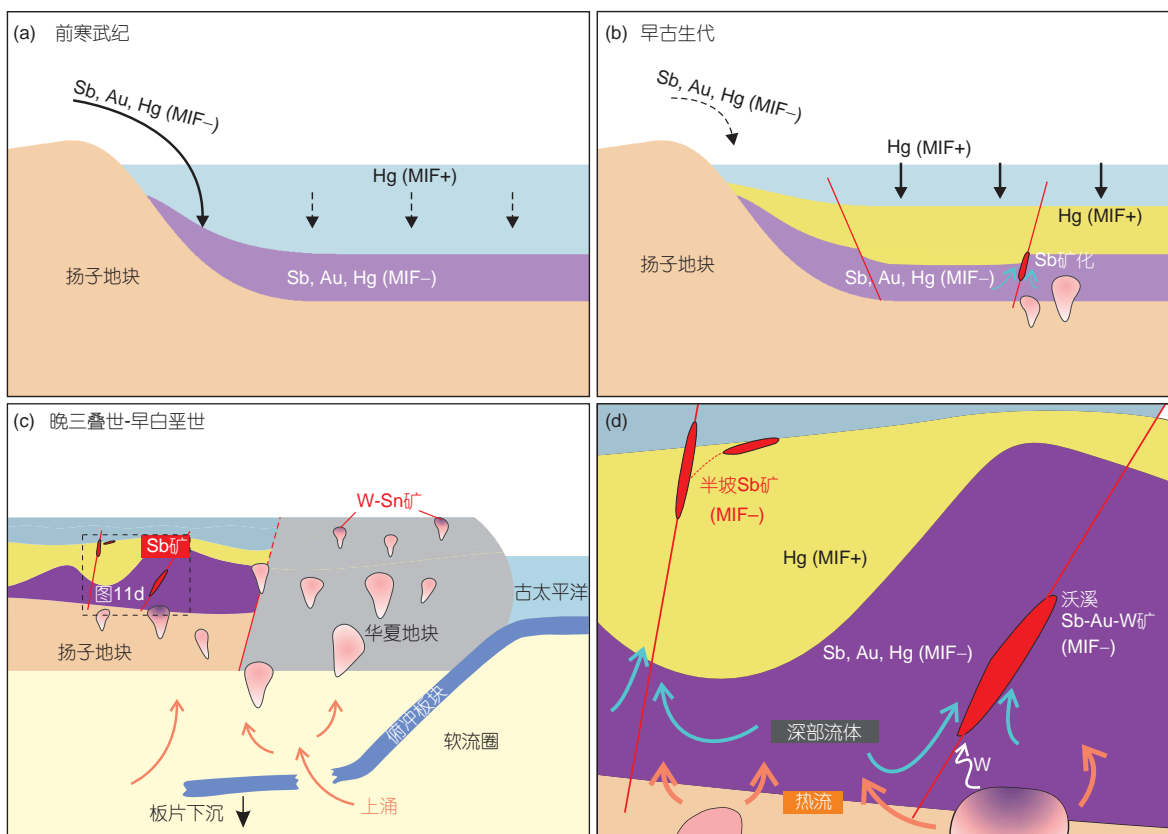


图 11 华南晚中生代Sb矿床形成示意图

(a) 前寒武期间大陆强风化促使Sb、Au和Hg的初步富集; (b) 早中生代形成具有正 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值的盖层, 并在伸展背景下发育一系列断层; (c) 古太平洋板块的俯冲和演化触发大规模的岩浆作用和华夏地块W-Sn矿床以及扬子地块Sb矿床的形成, 据Li和Li(2007)和Mao等(2021)修改; (d) 图(c)的局部放大, 示意软流圈上涌提供的热流驱动深部流体从基底中浸滤成矿物质

的岩浆作用导致了区域上W-Sn矿床的形成(图11c; Mao等, 2013; 毛景文等, 2020). 与华夏地块相比, 扬子地块中生代岩浆岩出露面积较小(马东升等, 2002; Hu等, 2017), 但软流圈上涌能够触发扬子地块下部大规模的岩浆活动. 隐伏的岩浆释放携带W的流体, 并提供热量驱动深部流体从基底中浸滤Au、Sb、Hg(具有负的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值)和其他物质(杨瑞琰等, 2003). 随后, 携带成矿物质的流体沿深大断层上升, 在有利构造位置形成华南晚中生代Sb矿床(图11d).

6 结论

对华南Sb矿床Hg同位素的研究取得以下认识.

(1) 华南单一Sb矿床和Sb多金属矿床均具有相似的Hg同位素组成, 表明它们具有相似的金属源区.

(2) 华南Sb矿床内富集重Hg同位素, 与东北地区浅成低温热液Au矿具有明显的差异, 暗示二者具有不同的成矿机制和热液过程.

(3) 华南两个亚类的Sb矿床均具有与前寒武基底相似的负的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值, 指示Sb矿床的成矿金属可能源自华南基底.

(4) 晚古生代期间, 由于古太平洋板片下沉以及板片窗形成导致的软流圈上涌提供了大规模的热流, 驱动基底和盆地流体循环从基底中浸滤Sb、Au和Hg, 形成华南低温Sb-Au矿床.

致谢 责编委滕方振教授和两位匿名审稿专家阅读全文并提出了建设性修改意见, 使论文质量得以显著提高; Bernd LEHMANN教授和翟德高教授提出建设性意见, 申修庭、唐德玲、陆永高、孟天龙和刁理品在野外采样工作中给予帮助, 在此一并致谢.

参考文献

胡瑞忠, 陈伟, 毕献武, 付山岭, 尹润生, 肖加飞. 2020. 扬子克拉通前寒武纪基底对中生代大面积低温成矿的制约. *地学前缘*, 27: 137–150

蒋少涌, 赵葵东, 姜海, 苏慧敏, 熊索菲, 熊伊曲, 徐耀明, 章伟, 朱律运. 2020. 中国钨锡矿床时空分布规律、地质特征与成矿机制研究进展. *科学通报*, 65: 3730–3745

贵州省地质调查院. 2017. 中国区域地质志: 贵州志. 北京: 地质出版社. 1–1153

李志斌. 2014. 贵州半坡锑矿酸性废水水质分析及治理技术研究. 硕

士学位论文. 贵阳: 贵州师范大学. 1–76

刘建明, 顾雪祥, 刘家军, 郑明华. 1998. 华南巨型锑矿带的特征及其制约因素. *地球物理学报*, 41: 206–215

刘亚军. 1992. 湘西沃溪金锑钨矿床褶皱构造及其控矿规律与动力成矿作用. *矿床地质*, 11: 134–141

罗献林, 钟东球, 李高生. 1996. 湖南省沃溪式层控金矿地质. 北京: 地震出版社. 1–313

马东升, 潘家永, 卢新卫. 2002. 湘西北-湘中地区金-锑矿床中-低温流体成矿作用的地球化学成因指示. *南京大学学报(自然科学版)*, 38: 435–445

毛景文, 吴胜华, 宋世伟, 戴盼, 谢桂青, 苏蔷薇, 刘鹏, 王先广, 余忠珍, 陈祥云, 唐维新. 2020. 江南世界级钨矿带: 地质特征、成矿规律和矿床模型. *科学通报*, 65: 3746–3762

彭建堂, 胡瑞忠, 赵军红, 符亚洲, 林源贤. 2003. 湘西沃溪Au-Sb-W矿床中白钨矿Sm-Nd和石英Ar-Ar定年. *科学通报*, 48: 2640–2646

史明魁, 傅必勤, 靳西祥. 1993. 湘中锑矿. 长沙: 湖南科学技术出版社. 1–151

王学焜, 金世昌. 1994. 贵州独山锑矿地质. 昆明: 云南科学技术出版社. 1–155

肖宪国. 2014. 贵州半坡锑矿床年代学、地球化学及成因. 博士学位论文. 昆明: 昆明理工大学. 1–151

杨瑞琰, 马东升, 潘家永. 2003. 锡矿山锑矿床成矿流体的热场研究. *地球化学*, 32: 509–519

张天羽, 李聪颖, 孙赛军, 郝锡军. 2020. 锑的地球化学性质与华南锑矿带成因初探. *岩石学报*, 36: 44–54

祝亚男, 彭建堂, 刘升友, 孙玉珍. 2014. 湘西沃溪矿床中黑钨矿的地质特征及微量元素地球化学. *地球化学*, 43: 287–300

Bergquist B A, Blum J D. 2007. Mass-dependent and -independent fractionation of Hg isotopes by photoreduction in aquatic systems. *Science*, 318: 417–420

Blum J D, Bergquist B A. 2007. Reporting of variations in the natural isotopic composition of mercury. *Anal Bioanal Chem*, 388: 353–359

Blum J D, Sherman L S, Johnson M W. 2014. Mercury isotopes in earth and environmental sciences. *Annu Rev Earth Planet Sci*, 42: 249–269

Deng C Z, Sun G Y, Rong Y M, Sun R Y, Sun D Y, Lehmann B, Yin R S. 2021a. Recycling of mercury from the atmosphere-ocean system into volcanic-arc-associated epithermal gold systems. *Geology*, 49: 309–313

Deng C Z, Li C L, Rong Y M, Chen D, Zhou T, Wang X Y, Chen H Y, Lehmann B, Yin R S. 2021b. Different metal sources in the evolution of an epithermal ore system: Evidence from mercury isotopes associated with the Erdaokan epithermal Ag-Pb-Zn deposit, NE China. *Gondwana Res*, 95: 1–9

Fan D L, Zhang T, Ye J. 2004. The Xikuangshan Sb deposit hosted by the Upper Devonian black shale series, Hunan, China. *Ore Geol*

- Rev, 24: 121–133
- Fu S L, Hu R Z, Yin R S, Yan J, Mi X F, Song Z C, Sullivan N A. 2020a. Mercury and *in situ* sulfur isotopes as constraints on the metal and sulfur sources for the world's largest Sb deposit at Xikuangshan, Southern China. *Miner Depos*, 55: 1353–1364
- Fu S L, Zajacz Z, Tsay A, Hu R Z. 2020b. Can magma degassing at depth donate the metal budget of large hydrothermal Sb deposits? *Geochim Cosmochim Acta*, 290: 1–15
- Grasby S E, Liu X J, Yin R S, Ernst R E, Chen Z H. 2020. Toxic mercury pulses into late Permian terrestrial and marine environments. *Geology*, 48: 830–833
- Gray J E, Pribil M J, Higuera P L. 2013. Mercury isotope fractionation during ore retorting in the Almadén mining district, Spain. *Chem Geol*, 357: 150–157
- Gu X X, Schulz O, Vavtar F, Liu J M, Zheng M H, Fu S H. 2007. Rare earth element geochemistry of the Woxi W-Sb-Au deposit, Hunan Province, South China. *Ore Geol Rev*, 31: 319–336
- Hu R Z, Fu S L, Huang Y, Zhou M F, Fu S H, Zhao C H, Wang Y J, Bi X W, Xiao J F. 2017. The giant South China Mesozoic low-temperature metallogenic domain: Reviews and a new geodynamic model. *J Asian Earth Sci*, 137: 9–34
- Li H, Danišik M, Zhou Z K, Jiang W C, Wu J H. 2020. Integrated U-Pb, Lu-Hf and (U-Th)/He analysis of zircon from the Banxi Sb deposit and its implications for the low-temperature mineralization in South China. *Geosci Front*, 11: 1323–1335
- Li X H, Li W X, Li Z X, Lo C H, Wang J, Ye M F, Yang Y H. 2009. Amalgamation between the Yangtze and Cathaysia Blocks in South China: Constraints from SHRIMP U-Pb zircon ages, geochemistry and Nd-Hf isotopes of the Shuangxiwu volcanic rocks. *Precambrian Res*, 174: 117–128
- Li Z X, Li X H. 2007. Formation of the 1300-km-wide intracontinental orogen and postorogenic magmatic province in Mesozoic South China: A flat-slab subduction model. *Geology*, 35: 179–182
- Liu Y F, Qi H W, Bi X W, Hu R Z, Qi L K, Yin R S, Tang Y Y. 2021. Mercury and sulfur isotopic composition of sulfides from sediment-hosted lead-zinc deposits in Lanping basin, Southwestern China. *Chem Geol*, 559: 119910
- Luo K, Zhou J X, Feng Y X, Uysal I T, Nguyen A, Zhao J X, Zhang J. 2020. *In situ* U-Pb dating of calcite from the South China antimony metallogenic belt. *iScience*, 23: 101575
- Mao J W, Cheng Y B, Chen M H, Franco P. 2013. Major types and time-space distribution of Mesozoic ore deposits in South China and their geodynamic settings. *Miner Depos*, 48: 267–294
- Mao J W, Ouyang H G, Song S W, Santosh M, Yuan S D, Zhou Z H, Zheng W, Liu H, Liu P, Cheng Y B, Chen M H. 2019. Geology and metallogeny of tungsten and tin deposits in China. In: Chang Z, Goldfarb R J, eds. *Mineral Deposit of China*. Society of Economic Geologists Special Publication, 22. 411–482
- Mao J W, Zheng W, Xie G Q, Lehmann B, Goldfarb R. 2021. Recognition of a Middle-Late Jurassic arc-related porphyry copper belt along the southeast China coast: Geological characteristics and metallogenic implications. *Geology*, 49: 592–596
- Meng M, Sun R Y, Liu H W, Yu B, Yin Y G, Hu L G, Shi J B, Jiang G B. 2019. An integrated model for input and migration of mercury in Chinese coastal sediments. *Environ Sci Technol*, 53: 2460–2471
- Moynier F, Chen J B, Zhang K, Cai H M, Wang Z C, Jackson M G, Day J M D. 2020. Chondritic mercury isotopic composition of Earth and evidence for evaporative equilibrium degassing during the formation of eucrites. *Earth Planet Sci Lett*, 551: 116544
- Peng B, Frei R. 2004. Nd-Sr-Pb isotopic constraints on metal and fluid sources in W-Sb-Au mineralization at Woxi and Liaojiaping (Western Hunan, China). *Miner Depos*, 39: 313–327
- Peng J T, Hu R Z, Burnard P G. 2003. Samarium-neodymium isotope systematics of hydrothermal calcites from the Xikuangshan antimony deposit (Hunan, China): The potential of calcite as a geochronometer. *Chem Geol*, 200: 129–136
- Schulz K J, Seal R R, Deyoung J H, Sutphin D M, Drew L J, Carlin J F, Berger B R. 2017. Antimony. In: Schulz K J, Deyoung J H, Seal R R, Bradley D C, eds. *Critical Mineral Resources of the United States-Economic and Environmental Geology and Prospects for Future Supply*. Reston, VA: US Geological Survey. 1802: C1–C17
- Sherman L S, Blum J D, Nordstrom D K, McCleskey R B, Barkay T, Vetriani C. 2009. Mercury isotopic composition of hydrothermal systems in the Yellowstone Plateau volcanic field and Guaymas Basin sea-floor rift. *Earth Planet Sci Lett*, 279: 86–96
- Smith C N, Kesler S E, Klaue B, Blum J D. 2005. Mercury isotope fractionation in fossil hydrothermal systems. *Geology*, 33: 825–828
- Smith C N, Kesler S E, Blum J D, Rytuba J J. 2008. Isotope geochemistry of mercury in source rocks, mineral deposits and spring deposits of the California Coast Ranges, USA. *Earth Planet Sci Lett*, 269: 399–407
- USGS. 2020. *Mineral commodity summaries 2020*. U. S. Geological Survey. 200
- Wu J D. 1993. Antimony vein deposits of China. *Ore Geol Rev*, 8: 213–232
- Xiong Y Q, Shao Y J, Mao J W, Wu S C, Zhou H D, Zheng M H. 2019. The polymetallic magmatic-hydrothermal Xiangdong and Dalong systems in the W-Sn-Cu-Pb-Zn-Ag Dengfuxian orefield, SE China: Constraints from geology, fluid inclusions, H-O-S-Pb isotopes, and sphalerite Rb-Sr geochronology. *Miner Depos*, 54: 1101–1124
- Xu C X, Yin R S, Peng J T, Hurley J P, Lepak R F, Gao J F, Feng X B, Hu R Z, Bi X W. 2018. Mercury isotope constraints on the source

- for sediment-hosted lead-zinc deposits in the Changdu area, southwestern China. *Miner Depos*, 53: 339–352
- Yin R S, Deng C Z, Lehmann B, Sun G Y, Lepak R F, Hurley J P, Zhao C H, Xu G W, Tan Q P, Xie G Z, Hu R Z. 2019. Magmatic-hydrothermal origin of mercury in Carlin-style and epithermal gold deposits in China: Evidence from mercury stable isotopes. *ACS Earth Space Chem*, 3: 1631–1639
- Yin R S, Feng X B, Chen B W, Zhang J J, Wang W X, Li X D. 2015. Identifying the sources and processes of mercury in subtropical estuarine and ocean sediments using Hg isotopic composition. *Environ Sci Technol*, 49: 1347–1355
- Yin R S, Krabbenhoft D P, Bergquist B A, Zheng W, Lepak R F, Hurley J P. 2016. Effects of mercury and thallium concentrations on high precision determination of mercury isotopic composition by Neptune Plus multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometry. *J Anal At Spectrom*, 31: 2060–2068
- Yin R S, Xu L G, Lehmann B, Lepak R F, Hurley J P, Mao J W, Feng X B, Hu R Z. 2017. Anomalous mercury enrichment in Early Cambrian black shales of South China: Mercury isotopes indicate a seawater source. *Chem Geol*, 467: 159–167
- Zaw K, Peters S G, Cromie P, Burrett C, Hou Z. 2007. Nature, diversity of deposit types and metallogenic relations of South China. *Ore Geol Rev*, 31: 3–47
- Zeng G P, Gong Y J, Wang Z F, Hu X L, Xiong S F. 2017. Structures of the Zhazixi Sb-W deposit, South China: Implications for ore genesis and mineral exploration. *J Geochem Explor*, 182: 10–21
- Zerkle A L, Yin R S, Chen C Y, Li X D, Izon G J, Grasby S E. 2020. Anomalous fractionation of mercury isotopes in the Late Archean atmosphere. *Nat Commun*, 11: 1709
- Zhang J, Liao M, Santosh M, Yang Z, Zhang Y, Dai Y. 2020. Middle Tonian calc-alkaline picrites, basalts, and basaltic andesites from the Jiangnan Orogen: Evidence for rear-arc magmatism. *Precambrian Res*, 350: 105943
- Zhao G C. 2015. Jiangnan Orogen in South China: Developing from divergent double subduction. *Gondwana Res*, 27: 1173–1180
- Zhao G C, Cawood P A. 2012. Precambrian geology of China. *Precambrian Res*, 222–223: 13–54
- Zhu B Q, Zhang J M, Zhu L X, Zheng Y X. 1986. Mercury, arsenic, antimony, bismuth and boron as geochemical indicators for geothermal areas. *J Geochem Explor*, 25: 379–388
- Zhu C W, Tao C H, Yin R S, Liao S L, Yang W F, Liu J, Barriga F J A S. 2020. Seawater versus mantle sources of mercury in sulfide-rich seafloor hydrothermal systems, Southwest Indian Ridge. *Geochim Cosmochim Acta*, 281: 91–101
- Zhu Y N, Peng J T. 2015. Infrared microthermometric and noble gas isotope study of fluid inclusions in ore minerals at the Woxi orogenic Au-Sb-W deposit, western Hunan, South China. *Ore Geol Rev*, 65: 55–69

(责任编辑: 滕方振)