

湖北郧西地区锑矿床成矿机制研究: 流体包裹体和原位硫同位素证据*

王希君¹, 段登飞¹, 周豹², 孙峰³, 吴越^{1*}, 朱金², 刘文文²

(1 长江大学资源与环境学院, 非常规油气省部共建协同创新中心, 湖北 武汉 430100; 2 湖北省地质调查院, 湖北 武汉 430100; 3 中国冶金地质总局山东正元地质勘查院, 山东 济南 250013)

摘要 湖北郧西地区(鄂西北)发育有一系列锑矿床,但这些锑矿床的成因仍存在较大争议。为了准确限定该区域锑矿床的成因类型,本次研究以高桥坡和王家沟锑矿床为研究对象,在详细的野外地质调查和室内显微镜观察基础上,开展了系统的流体包裹体和原位 S 同位素研究。研究表明高桥坡锑矿床的成矿阶段可划分为: I 石英-硫化物阶段,此阶段为主成矿阶段,硫化物以黄铁矿和辉锑矿为主; II 石英-方解石-硫化物阶段; III 方解石-硫化物阶段。王家沟锑矿床的成矿阶段可划分为: I 石英-黄铁矿-闪锌矿阶段; II 石英-辉锑矿阶段,此阶段为主成矿阶段; III 石英-黄铁矿阶段。两个矿床各期次包裹体均以富液的气液两相包裹体为主。高桥坡矿床从早到晚,成矿流体温度逐渐降低,主成矿阶段成矿流体温度为 160~260℃,流体盐度一般较低($w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 为 2%~4%)。王家沟锑矿床主成矿阶段成矿流体温度为 170~310℃,流体盐度较低, $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 约为 0.35%~4.8%。高桥坡锑矿床的 $\delta^{34}\text{S}$ 值从 I 阶段(7.2‰~12.4‰)到 II 阶段(-3.4‰~2.5‰),再到 III 阶段(-1.9‰~2.5‰)逐渐降低;王家沟锑矿床的 $\delta^{34}\text{S}$ 值变化趋势与高桥坡相似,由 I 阶段(7.4‰~10.5‰),到 II 阶段(2.5‰~10.4‰),再到 III 阶段(-3.7‰~0.8‰)逐渐降低。结合区域内矿床地质、地球化学特征,笔者认为高桥坡和王家沟锑矿可能为浅成热液矿床。浅部流体循环到深部并富集成矿物质,随后循环至浅部,随着成矿流体温度下降,辉锑矿沉淀,形成了高桥坡和王家沟锑矿床。

关键词 地球化学; 高桥坡锑矿; 王家沟锑矿; 浅成热液; 鄂西北地区

中图分类号: P618.66

文献标志码: A

Metallogenic mechanism of antimony deposit in Yunxi, Hubei Province: Evidence from fluid inclusion and in-situ S isotope studies

WANG XiJun¹, DUAN DengFei¹, ZHOU Bao², SUN Feng³, WU Yue¹, ZHU Jin² and LIU WenWen²

(1 College of Resources and Environment, Cooperative Innovation Center of Unconventional Oil and Gas, Yangtze University, Wuhan 430100, Hubei, China; 2 Hubei Geological Survey, Wuhan 430100, Hubei, China; 3 Geological Exploration Institute of Shandong Zhengyuan, China Metallurgical Geology Bureau, Jinan 250013, Shandong, China)

Abstract

A number of Sb deposits have developed in the Yunxi area of Hubei (northwestern Hubei), the genesis of these Sb deposits are still controversial. In order to accurately define the genetic type of Sb deposits in this area, systematic fluid inclusions and in-situ S isotope analysis were carried out on the Gaoqiaopo and Wangjiagou antimony deposits. The metallogenic stages of the Gaoqiaopo antimony deposit can be divided into: I quartz-sulfide stage, this stage is the main mineralization stage, in which pyrite and stibnite are the main sulfides; II quartz-cal-

* 本文得到湖北省地质局 2020 年度科技项目(项目编号: KJ2020-59)、长江大学科研启动基金(编号: 9621000801)和湖北省博士后创新研究岗位项目(编号: 9621000814)联合资助

第一作者简介 王希君,男,1996 年生,硕士,主要从事矿床地球化学研究。Email: 1762957847@qq.com

** 通讯作者 吴越,男,1986 年生,副教授,硕士生导师,主要从事矿床地球化学研究。Email: leadzinc@163.com

收稿日期 2022-03-09; 改回日期 2022-06-24。张绮玲编辑。

cite-sulfide stage; III calcite-sulfide stage. The metallogenic stages of the Wangjiagou antimony deposit can be divided into: I quartz-pyrite-sphalerite stage; II quartz-stibnite stage, which is the main metallogenic stage; III quartz pyrite stage. The fluid inclusions in two deposits are mainly liquid-rich two phase fluid inclusion. From stage I to stage III, the temperature of ore-forming fluid in the Gaoqiaopo deposit decreases gradually. The temperature of the main ore-forming stage was 160~260°C, and the fluid salinity $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ was generally low with 2%~4%. The temperature of the main ore-forming stage is 170~310°C in the Wangjiagou deposit, and it also has low fluid salinity ($w(\text{NaCl}_{\text{eq}})=0.35\%\sim 4.8\%$). The $\delta^{34}\text{S}$ value of the Gaoqiaopo deposit decreased gradually from stage I (7.2‰~12.4‰), through stage II (-3.4‰~2.5‰), to stage III (-1.9‰~2.5‰). The Wangjiagou deposit has similar S isotope as Gaoqiaopo, $\delta^{34}\text{S}$ gradually decreases from stage I (7.4‰~10.5‰), through stage II (2.5‰~10.4‰), to stage III (-3.7‰~0.8‰). Combined with the geological and geochemical characters of regional deposits, we propose that the Gaoqiaopo and Wangjiagou deposits are epithermal deposits. The fluid in shallow place, circulated to the deep site, leaching and enriching ore forming elements. The enriched ore-forming fluid then migrate to the shallow place. As the temperature of the ore-forming fluid decreases, the stibnite precipitates, forming the Gaoqiaopo and Wangjiagou antimony deposits.

Key words: geochemistry, Gaoqiaopo antimony deposit, Wangjiagou antimony deposit, epithermal fluid, northwestern Hubei

锑可用于制造阻燃剂、电池中的合金材料、滑动轴承和焊接剂等,是重要的战略金属,许多国家将其作为战略物资进行严格控制、管理和储备(孟郁苗等,2016)。关于Sb矿床,前人提出了多种成因模型,例如火山岩型(杨舜全,1986)、沉积成矿型(湛锡霖等,1983)、喷流沉积型(刘建明等,2002)、沉积-改造型(涂光炽等,1989)以及类卡林型等(胡瑞忠等,2016)。Sb的成矿物质来源可能为富Sb的基底碎屑岩(黑色页岩)(马东升等,2002;张天羽等,2020);而成矿热液可能来源于变质水(Madu et al., 1990; Clayton et al., 2000)、岩浆水(Li et al., 2018; Qiu et al., 2020)以及大气降水等端员或不同端员水的混合(马东升等,2003)。

湖北郧西地区分布有众多锑矿床(点),是昆仑-秦岭锑矿带的重要组成部分。该区锑矿床的成因尚有较多争议,尤其是成矿物质和成矿流体来源认识存在较大分歧。陈婕等(2013)根据矿区围岩高Sb背景值,以及硫化物S-Pb同位素组成认为成矿物质主要来源于地壳;而杨建中等(2020)则根据矿床的C-H-O-Pb同位素组成以及矿化的钠长岩脉提出成矿物质主要来源于地幔。对于成矿流体也存在是深源变质流体(岳素伟等,2013)或是岩浆热液(祝莉玲等,2017;杨建中等,2020)的争议。此外,郧西地区还分布有众多的中低温Ag-Au、Au-Ag、Au、Au-Sb等多金属矿床(点)(图1),前人对区内基底地层中银洞沟、六斗等Ag-Au矿床有详细的研究,并提出该区矿

床可能属于洋壳俯冲增生体制下,成矿热液为变质流体的造山型矿床(岳素伟等,2019)。区内锑矿床主要产于古生代浅部盖层,目前尚无综合的矿床学研究。因此基于基底Ag-Au矿床得出的区域成矿模式是否适用于浅部的锑矿床,仍需更多的研究。本文选取高桥坡和王家沟锑矿为研究对象,在详细的野外地质调查和室内岩相学观察的基础上,总结矿床地质特征,对不同成矿阶段的代表性矿物展开系统的流体包裹体和LA-MC-ICP-MS原位硫同位素研究,以期厘定成矿物质和成矿流体来源,阐明锑矿床成因。综合对比郧西地区Ag、Au、Sb矿床的地质-地球化学特征,总结区域成矿模式,为区域找矿工作提供依据。

1 区域地质背景

郧西地区位于秦岭大别造山带的南秦岭地块,区内先后经历了古生代伸展及中生代的陆陆碰撞等多阶段的变形作用,形成了北东向及随后的北西向断裂和褶皱构造,并以北西向断裂构造为主,从北到南依次为两郧断裂、十-白断裂、房-竹断裂。十-白断裂与房-竹断裂之间的古生界地层中还发育北东向和东西向的次级断裂(图1)。郧西地区西北部主要出露古生代地层,向东部剥蚀深度逐渐加深,依次出露震旦系陡山沱组和灯影组地层、武当山群和耀岭河组变质火山岩基底(图1)。上古生界主要为碎屑

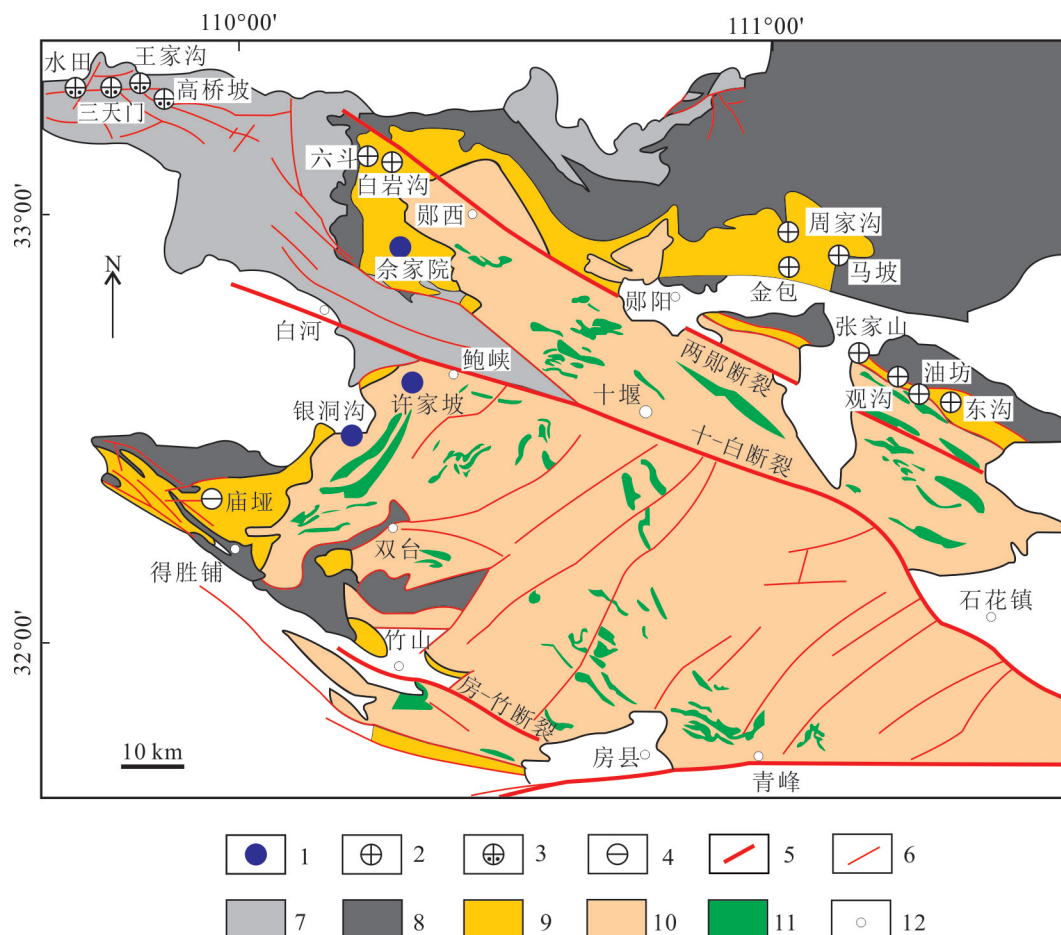


图1 鄂西北区域矿产地质简图(据岳素伟等,2019修改)

1—银多金属矿床;2—金矿床;3—锑矿床;4—REE矿床;5—主要断裂;6—次级断裂;7—古生界碎屑岩和碳酸盐岩;8—新元古界陡山沱组和灯影组碎屑岩和碳酸盐岩;9—新元古界耀岭河组变质火山岩;10—新元古界武当山群变质火山沉积岩;11—变质基性岩;12—市(县)

Fig. 1 Regional geological map of northwestern Hubei Province (modified after Yue et al., 2019)

1—Silver polymetallic deposits; 2—Gold deposit; 3—Antimony deposits; 4—REE deposit; 5—Main fault; 6—Secondary fault; 7—Paleozoic stratigraphic clastic and carbonate rocks; 8—Neoproterozoic Doushantuo Formation and Dengying Formation clastic and carbonate rocks; 9—Neoproterozoic Yaolinghe Formation metamorphic volcanic rocks; 10—Metamorphic volcanic sedimentary rocks of the Neoproterozoic Wudangshan Group; 11—Metamorphic basic rock; 12—City (County)

岩和碳酸盐岩,为锑矿的主要赋矿地层。震旦系陡山沱组和灯影组主要为灰岩、白云质含钙绢云母片岩、绢云母片岩、千枚岩等。武当山群为一套变质火山-沉积岩系,主要由变质基性至中酸性火山岩组成,夹少量变质沉积岩(张宗清等,2002)。耀岭河组主要为一套变细碧质火山喷发-沉积建造,主要为变石英角斑质含凝灰岩、变细碧凝灰岩、细碧岩夹泥质砂岩(汪东波等,1991)。郧西地区岩浆岩主要为辉绿岩和辉长岩脉,且普遍经历了绿片岩相变质作用(图1)。庙垭地区分布有碳酸岩和碱性火山岩,其中发育有REE-Nb-Ta矿化。

2 矿床地质特征

如前文所述,郧西地区分布着众多的Ag、Au、Sb等多金属矿床(点),其东部主要产出Ag、Au矿床,如银洞沟银多金属矿床和六斗金矿(图1),矿床赋存在武当山群和耀岭河组变质岩系中,受韧性剪切带控制明显,普遍发育硅化、绢云母化、绿泥石化等中低温蚀变(贾少华,2015;岳素伟等,2019);西区的Au(Sb)和Sb矿床(点)则主要赋存在浅部的古生代沉积盖层中(图1),其中高桥坡及王家沟

锑矿床是区内锑矿床的典型代表。

2.1 高桥坡锑矿床

高桥坡矿床位于鄂西北地区郧西县西北部(图1),矿区主要出露地层为泥盆系,有下统公馆组(D_{1g})、中统石家沟组(D_{2s})和大枫沟组(D_{2d})。其中大枫沟组和公馆组为矿体的主要的赋矿围岩,前者主要为粉晶白云岩,后者主要为暗灰色厚层状、块状细晶白云岩,夹有薄层泥质白云岩,生物碎屑白云岩。矿区受印支期南北向强烈挤压作用的影响,形成了近东西向的高桥坡倒转背斜。矿区的断裂主要有南北向横断层 F_1 和东西向纵断层 F_2 。矿区主要发育2个矿体,分别为高-1矿体和高-2矿体,其中高-1为主要矿体,矿体沿地表延伸920 m,宽2.03 m,Sb的平均品位为4.8%,高-2矿体沿地表延

伸98 m,宽1.66 m,Sb的平均品位为3.9%(陈婕等,2013)。二者均严格受南北向 F_1 断层控制(图2),主要以石英-辉锑矿脉形式产出。矿区范围内未见岩浆岩出露。

高桥坡矿床围岩蚀变发育,围岩蚀变类型主要为硅化,其次为碳酸盐化,其中硅化与锑矿化关系最为密切,硅化程度越高,矿化强度越大。根据野外地质、手标本及显微镜观察,可将高桥坡锑矿分为3个成矿阶段:(Ⅰ)石英-硫化物阶段,该阶段主要发育石英-辉锑矿-黄铁矿脉(图3a),为主成矿阶段,矿石构造为块状构造(图3a),辉锑矿含量较多,辉锑矿常包裹黄铁矿(图3b),黄铁矿为自形-半自形结构(图3b、c),偶见石英-黄铁矿脉(图3d、e);(Ⅱ)石英-方解石-硫化阶段,该阶段主要发育石英-方解石-辉锑矿

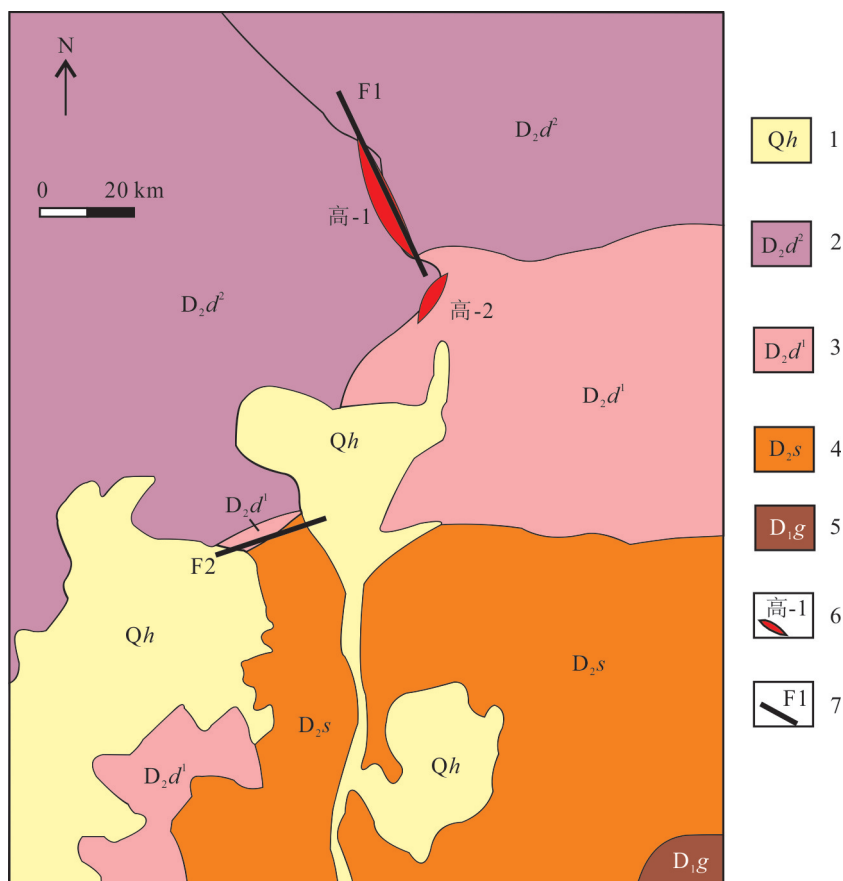


图2 高桥坡矿床地质简图(据陈婕等,2013修改)

1—第四系沉积物;2—大枫沟组上段粉晶白云岩;3—大枫沟组下段石英砂岩;4—石家沟组白云岩;5—公馆组白云岩;6—矿体及编号;
7—断层及编号

Fig. 2 Simplified geologic map of the Gaoqiaopo deposit (modified after Chen et al., 2013)

1—Quaternary sediments; 2—The silty dolomite in the Upper Member of the Dafenggou Formation; 3—Quartz sandstone in the Lower Member of the Dafenggou Formation; 4—Shijiagou Formation dolomite; 5—Gongguan Formation dolomite; 6—Ore body and numbers;
7—Fault and its number

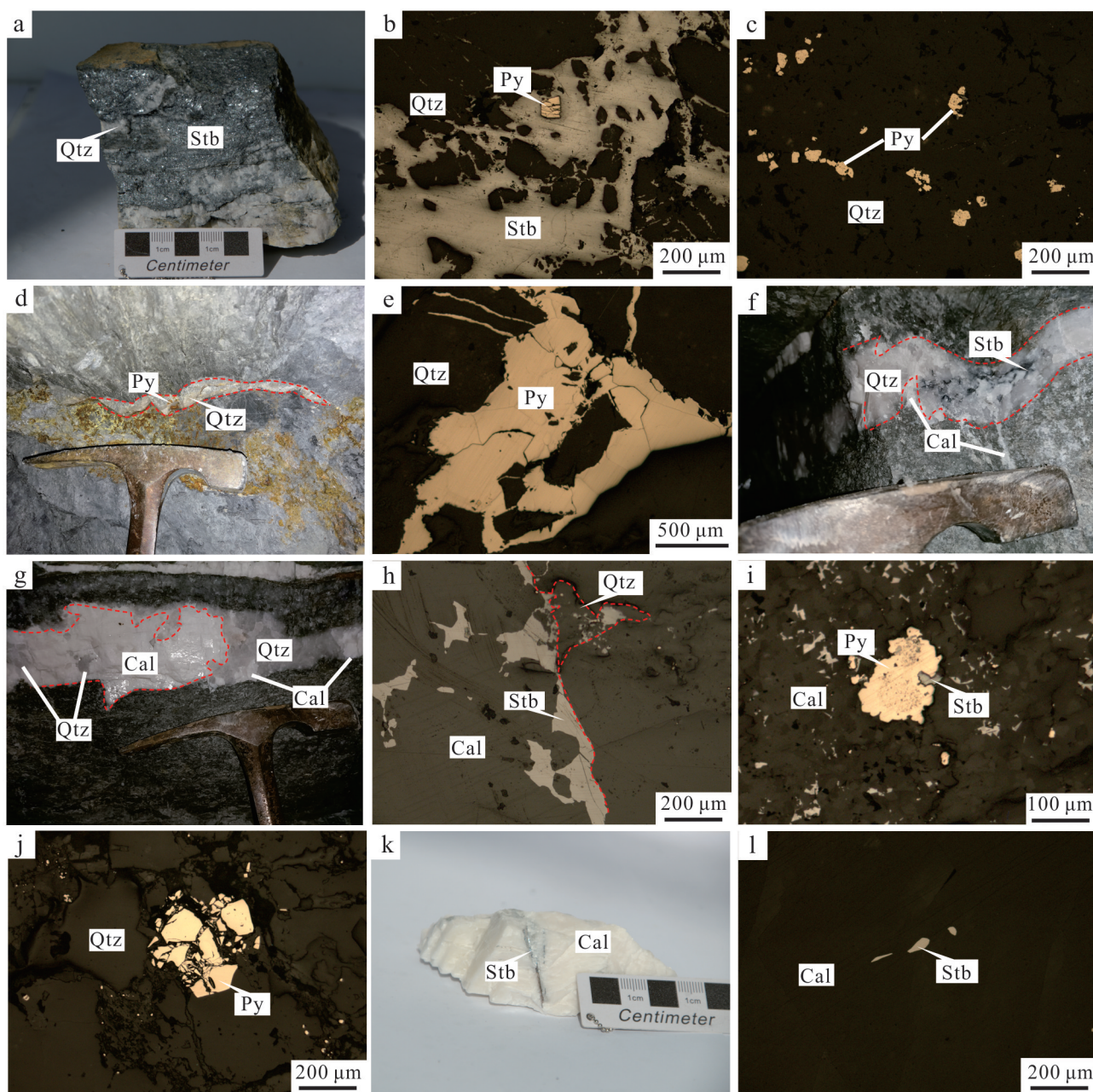


图3 高桥坡锑矿矿石组构特征

(I) 石英-硫化物阶段:a. 块状辉锑矿矿石;b. 显微镜下, 黄铁矿被辉锑矿包裹, 表明黄铁矿形成时间早于辉锑矿;c. 石英中半自形黄铁矿;d. 石英-黄铁矿细脉;e. 石英中碎裂状黄铁矿。(II) 石英-方解石-硫化物阶段:f, g. 石英-方解石-硫化物脉, 其中g中方解石含量大于f; h. 显微镜下方解石交代石英;i. 与方解石同期的辉锑矿交代石英中黄铁矿;j. 石英中碎裂状黄铁矿。(III) 方解石-硫化物阶段:k. 方解石中针柱状辉锑矿;l. 方解石中辉锑矿颗粒
Py—黄铁矿; Stb—辉锑矿; Qtz—石英; Cal—方解石

Fig. 3 The features of ores from the Gaoqiaopo antimony deposit

(I) Qtz-sulfide stage: a. Massive stibnite ore; b. Pyrite is surrounded by stibnite in microscope, which means pyrite is earlier than stibnite; c. Subhedral pyrite in quartz; d. quartz-pyrite veinlet; e. Fractured pyrite in quartz. (II) Qtz-Cal-sulfide stage: f, g. Quartz-calcite-sulfide vein, calcite content is higher in g than in f; h. Quartz was replaced by calcite in microscope; i. Pyrite in quartz is replaced by stibnite in calcite; j. Fractured pyrite in quartz. (III) Cal-sulfide stage: k. Needle like stibnite in calcite; l. Stibnite grains in calcite
Py—Pyrite; Stb—Stibnite; Qtz—Quartz; Cal—Calcite

脉,主要矿石矿物为辉锑矿,辉锑矿呈浸染状,早期石英含量高于方解石(图3f),随后石英含量降低,方解石含量增加(图3g),方解石略晚于石英,镜下发现方解石交代石英(图3h)的现象。方解石中辉锑矿交代黄铁矿(图3i),石英中黄铁矿为碎裂状结构(图3j)。(Ⅲ)方解石-硫化物阶段,该阶段辉锑矿主要呈针状产出(图3k),辉锑矿含量较少(图3l)。

2.2 王家沟锑矿

矿区位于鄂西北地区郧西县西北部(图1),区内主要出露泥盆系地层,其中辉锑矿化主要分布于公馆组和星红铺组中。公馆组主要为灰白色中-厚层泥晶白云岩,而星红铺组主要为砂岩。矿区褶皱主要有近东西向的槐树倒转背斜和药树坪倒转背斜,断裂构造可分为北西向断裂和北东向断裂,其中北西向断裂为区内主要构造,规模较大,北东向断裂为区内主要含矿构造,规模较小。矿区内未发现岩浆活动。矿区共圈定4个锑矿体(图4),其中王-3矿体与王-4矿体发育规模较大,王-3矿体长290 m,厚度0.3~0.73 m,Sb平均品位为3.44%~4.87%,矿体呈条带状、透镜体状,矿体方向为北东向。王-4矿体长480 m,厚度0.24~0.94 m,Sb平均品位为0.25%~

3.25%,矿体呈条带状沿北东向展布(图4)。

矿床主要蚀变类型为硅化,其次为碳酸盐化,其中硅化与成矿最为密切。根据野外地质特征及室内岩相学工作,可将王家沟锑矿床分为3个成矿阶段:(Ⅰ)石英-黄铁矿-闪锌矿阶段,硫化物主要为闪锌矿和黄铁矿,黄铁矿自形程度较好,闪锌矿自形程度较差(图5a),镜下可见闪锌矿包裹黄铁矿(图5b)的现象;(Ⅱ)石英-辉锑矿阶段,辉锑矿主要在该阶段产出,矿石矿物主要为辉锑矿,野外可观察到石英-辉锑矿脉沿层间裂隙顺层充填(图5c),辉锑矿呈团块状分布于石英细脉中(图5d),镜下可见辉锑矿交代闪锌矿(图5e);(Ⅲ)石英-黄铁矿阶段,该阶段主要硫化物为黄铁矿,呈石英-黄铁矿细脉形式产出,黄铁矿颗粒较小(图5f)。

3 实验方法

在矿床地质特征研究的基础上,选取高桥坡和王家沟锑矿不同成矿阶段的代表性样品,进行详细的岩相学观察、流体包裹体研究和原位硫同位素分析工作。

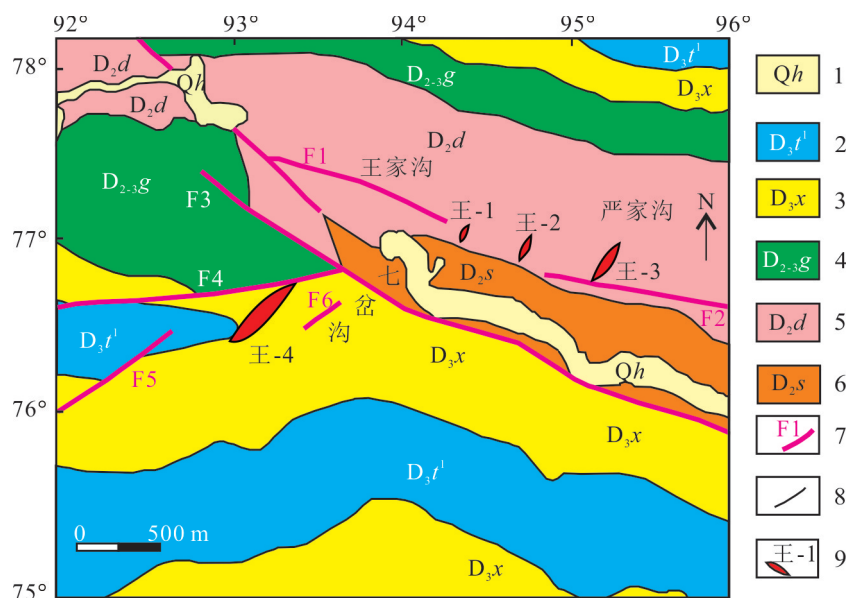


图4 王家沟矿床地质简图

1—第四系沉积物;2—铁山组灰岩;3—星红铺组砂岩;4—古道岭组白云岩;5—大枫组白云岩;6—石家沟组白云岩;7—断层及编号;
8—地质界线;9—矿体及编号

Figure 4 Simplified geologic map of the Wangjiagou deposit

1—Quaternary sediments; 2—Tieshan Formation limestone; 3—Xinghongpu Formation sandstone; 4—Gudaoling Formation dolomite; 5—Dafenggou Formation dolomite; 6—Shijiagou Formation dolomite; 7—Faults and numbers; 8—Geological boundary; 9—Ore body and its numbers

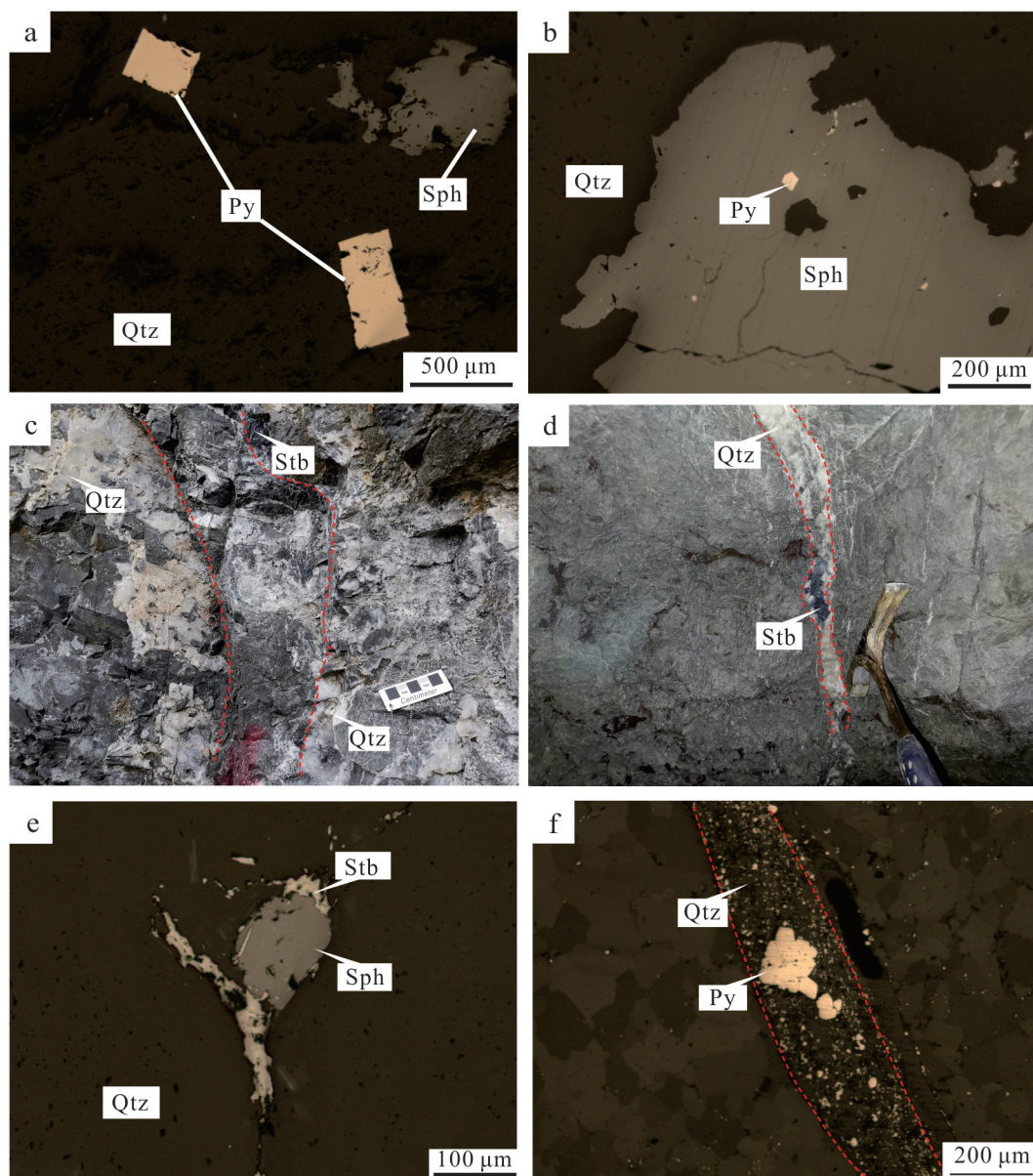


图 5 王家沟锑矿床的矿石组构特征

(I) 石英-黄铁矿-闪锌矿阶段: a. 石英中自形黄铁矿和他形闪锌矿; b. 闪锌矿包裹黄铁矿; (II) 石英-辉锑矿阶段: c. 石英-辉锑矿脉沿白云岩层间裂隙充填, 出露剖面为岩层层间界面; d. 石英-辉锑矿脉脉中团块状辉锑矿。e. 石英中辉锑矿交代闪锌矿。(III) 石英-黄铁矿阶段:

f. 石英-黄铁矿细脉中半自形-他形小颗粒黄铁矿

Py—黄铁矿; Stb—辉锑矿; Sph—闪锌矿; Qtz—石英

Fig. 5 The features of ores from the Wangjiagou antimony deposit

(I) Qtz-Py-Sph stage: a. The euhedral pyrite and anhedral sphalerite in quartz; b. Pyrite is surrounded by sphalerite. (II) Qtz-Stb stage: c. Quartz-stibnite vein in fracture among dolomite bedding. The section is the surface of dolomite fracture; d. Massive stibnite in quartz-stibnite vein;

e. Sphalerite is replaced by stibnite in quartz. (III) Qtz-Py stage: f. Subhedral-anhedral pyrite in quartz-pyrite veinlet

Py—Pyrite; Stb—Stibnite; Sph—Sphalerite; Qtz—Quartz

流体包裹体显微测温在中国地质大学(武汉)地质过程与矿产资源国家重点实验室完成。仪器型号为 Olympus BX51 型显微镜和 Linkam MDS 600

型冷热台, 测试温度范围为 $-196\sim 600^{\circ}\text{C}$ 。温度低于 30°C 时, 误差为 $\pm 0.2^{\circ}\text{C}$; $30\sim 280^{\circ}\text{C}$ 时, 误差为 $\pm 1^{\circ}\text{C}$; 高于 280°C 时, 误差为 $\pm 2^{\circ}\text{C}$ 。实验开始, 使用液氮以

10℃/min的速率将包裹体降温到-120℃,以保证包裹体完全被冻住,随后以10℃/min的升温速率对包裹体进行回温,待到接近冰点温度时降低升温速率到0.5℃/min。然后以10℃/min升温,然后逐渐降低升温速率,接近相变点时为0.5℃/min,以便观察气泡的形态变化,直到包裹体完全均一。水溶液包裹体的盐度根据公式 $W=0.00+1.78T_m-0.0442T_m^2+0.000557T_m^3$ (Hall et al., 1988) 计算获得, W 为 NaCl 的质量分数(%), T_m 为冰点(℃)。

原位微区 S 同位素分析在中国地质大学(武汉)地质过程与矿产资源国家重点实验室完成。采用的激光剥蚀系统型号为 Resolution S-155, ArF 准分子激光发生器产生 193 nm 深紫外光束,经均匀化光路聚焦于硫化物表面。激光束斑为 33 μm,频率为 10 Hz,剥蚀时间为 40 s。高纯 He 气与 Ar 气及少量 N₂ 气混合作为载气,将样品送入多接收电感耦合等离子体质谱(MC-ICP-MS),仪器型号为 Nu Plasma II。采用交叉测试(SSB方法)对样品 δ³⁴S 值进行测定及校正,采用的标样为实验室内部黄铁矿标样 WS-1,分析精度为±0.5‰。

4 实验结果

4.1 流体包裹体

流体包裹体岩相学观察表明,高桥坡和王家沟锑矿流体包裹体数量较少,包裹体多呈孤立状分布,大小为 3~12 μm,主要集中在 4~7 μm。包裹体以富液相的气液两相包裹体(L+V)为主,气相分数约为 5%~25%,含极少量富气两相包裹体(图 6a;表 1)。

(1) 高桥坡矿床

I 阶段石英中包裹体形态主要为椭圆形(图 6b),不规则形(图 6c),大小 3~6 μm,冰点温度集中于-3.0~-0.7℃之间(表 1),显示主要为 NaCl-H₂O 体系。包裹体完全均一为液相,均一温度 160~260℃(图 7a),盐度 $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 主要为 2%~5%(图 7b)。第 II 阶段石英中包裹体形态主要为椭圆形(图 6d),大小集中在 4~6 μm,冰点温度集中于-4.2~-1.4℃(表 1),显示流体主要为 NaCl-H₂O 体系。包裹体完全均一为液相,均一温度主要为 170~200℃(图 7c),盐度 $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 主要为 4%~7%(图 7d)。第 III 阶段方解石中的包裹体主要呈椭圆形(图 6e),不规则形(图 6f),大小集中在 4~7 μm,冰点集中于-2.3~-0.6℃(表 1),显示流体主要为 NaCl-H₂O 体系。方解石中的包裹

体完全均一为液相,均一温度约为 135~160℃(图 7e),盐度 $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 约为 1%~4%(图 7f)。

(2) 王家沟矿床

本次研究还测试了王家沟锑矿床主成矿阶段包裹体(第 II 阶段)。王家沟锑矿床流体包裹体数量较多,包裹体常成群分布,也见孤立状分布。形态为椭圆形、不规则形,大小在 5~15 μm 之间,主要集中在 5~8 μm,气相分数约为 10%~35%(图 6g、h)。主要为气液两相包裹体(L+V),其中以富液两相包裹体为主,偶见富气两相包裹体(图 6i)。冰点温度集中于-2.9~-0.2℃(表 1),显示流体主要为 NaCl-H₂O 体系。包裹体完全均一为液相,均一温度主要为 170~310℃(图 8a),盐度 $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 主要为 1%~6%(图 8b)。

4.2 原位 S 同位素

本文主要分析了高桥坡和王家沟矿床矿石中金属硫化物辉锑矿、黄铁矿、闪锌矿与围岩中黄铁矿的硫同位素组成(表 2)。

(1) 高桥坡矿床

阶段 I 辉锑矿的 δ³⁴S 值为 9.32‰~10.65‰,平均 9.8‰($n=6$),黄铁矿的 δ³⁴S 值为 7.2‰~12.4‰,平均 9.7‰($n=6$)。阶段 II 石英-方解石-硫化物脉中,辉锑矿的 δ³⁴S 值为-3.4‰~2.5‰,平均-0.8‰($n=16$),黄铁矿的 δ³⁴S 值为-6.3‰~2.5‰,平均-2.9‰($n=10$)。阶段 III 方解石-硫化物脉中,黄铁矿的 δ³⁴S 值为-1.9‰~2.5‰,平均 0.9‰($n=3$),辉锑矿的 δ³⁴S 值为-1.8‰(表 2)。

(2) 王家沟矿床

阶段 I 石英-黄铁矿-闪锌矿脉中,黄铁矿的 δ³⁴S 值为 10.4‰,闪锌矿的 δ³⁴S 值为 7.4‰~10.5‰,平均值为 9.0‰($n=3$)。阶段 II 石英-辉锑矿脉中,辉锑矿的 δ³⁴S 值为 2.5‰~10.4‰,平均值为 6.3‰($n=8$)。阶段 III 石英-黄铁矿脉中,黄铁矿的 δ³⁴S 值为-3.7‰~0.8‰,平均值为-1.2‰($n=3$)。围岩中黄铁矿的 δ³⁴S 值为-23.1‰~-15.3‰,平均值为-18.9‰($n=7$)(表 2)。

5 讨论

5.1 成矿流体性质及来源

本次研究表明,郧西地区高桥坡和王家沟锑矿各阶段包裹体类型单一,以富液的两相包裹体为主,均为低盐度的 NaCl-H₂O 体系,流体 CO₂ 含量较低。

郧西地区隶属于秦岭-大别成矿带的南秦岭地区,区内成矿年龄约在 222~236 Ma(秦正永等,

表 1 高桥坡锑矿和王家沟锑矿石英和方解石中流体包裹体特征参数

Table 1 Characteristics of fluid inclusions in quartz and calcite from the Gaoqiaopo and Wangjiagou deposits

矿床	成矿阶段	主矿物	样品数/个	包裹体类型	大小/ μm	气相分数/%	冰点/ $^{\circ}\text{C}$	均一温度/ $^{\circ}\text{C}$	盐度 $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})/\%$
高桥坡	I	石英	31	L+V	3~10	5~20	-7.8~-0.7	149.1~286.2	1.2~11.5
	II	石英	30	L+V	3~8	5~20	-5.4~-0.8	135.7~235.5	1.4~8.4
	III	方解石	28	L+V	3~12	5~25	-4~-0.3	131.2~179.8	0.53~6.45
王家沟	II	石英	70	L+V	5~15	10~35	-8.3~-0.2	130.7~343.1	0.35~12.05

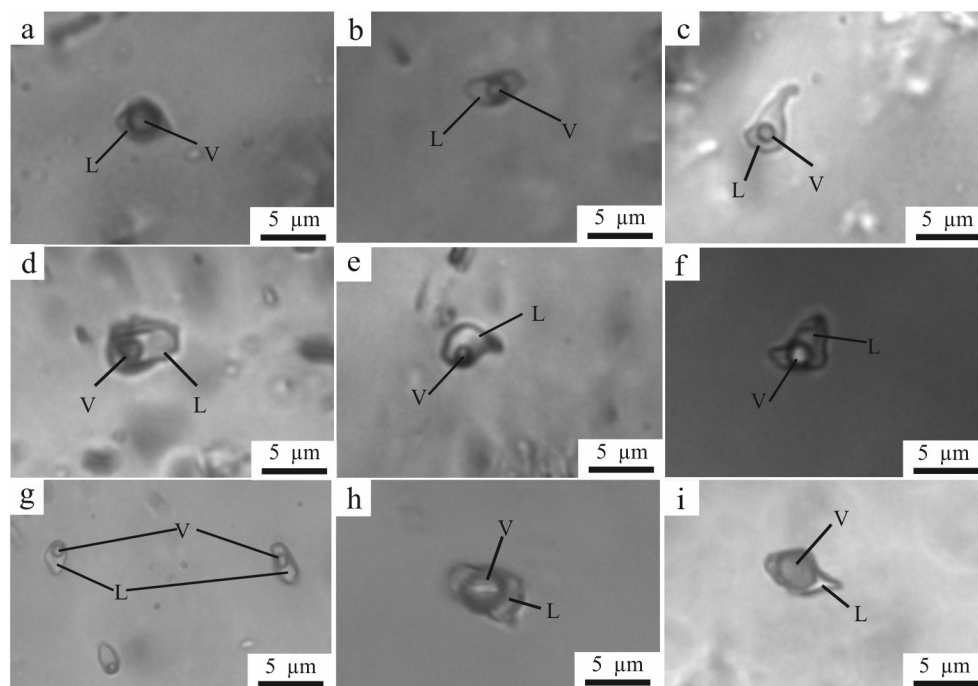


图 6 高桥坡(a~f)和王家沟锑矿(g~i)流体包裹体特征图

a. 富气两相包裹体;b. 阶段 I 中椭圆形富液两相包裹体;c. 阶段 I 不规则形富液两相包裹体;d. 阶段 II 椭圆形富液两相包裹体;e. 阶段 III 中椭圆形富液两相包裹体;f. 阶段 III 不规则形富液两相包裹体;g. 阶段 II 石英中富液两相包裹体成群分布;h. 阶段 II 石英中孤立状富液两相包裹体;i. 阶段 II 石英中富气两相包裹体

V—气相;L—液相

Fig. 6 The characteristics of fluid inclusions in quartz and calcite from the Gaoqiaopo(a~f) and Wangjiagou (g~i) deposits

a. Gas-rich two-phase fluid inclusions; b. Stage I elliptical liquid-rich two-phase fluid inclusions; c. Stage I irregular liquid-rich two-phase fluid inclusions; d. Stage II elliptical liquid rich two-phase fluid inclusions; e. Stage III elliptical liquid rich two-phase fluid inclusions; f. Stage III irregular liquid rich two-phase inclusions fluid inclusion; g. Stage II quartz contains liquid-rich two-phase inclusions in clusters; h. Stage II quartz contains isolated liquid-rich two-phase inclusions; i. Stage II quartz contains gas-rich two-phase inclusions

V—Gas phase; L—Liquid phase

1996;蔡锦辉等,1999a;1999b;张业明等,2000;岳素伟等,2013),表明区内成矿作用可能与秦岭大别造山事件有关。典型的造山型矿床,例如:造山型 Au 矿床,流体一般富 CO_2 ,这一方面是因为源区较深(>10 km), CO_2 在流体中具有较大的溶解度;另一方面源区温度较高(>200 $^{\circ}\text{C}$),碳酸盐矿物会分解并提供较多 CO_2 (陈衍景,2010),这显然与郧西地区 Sb 矿

床的流体特征明显不同。但郧西 Sb 矿床成矿热液与浅成热液具有相似的特征,浅成热液由于形成深度较浅(<10 km),所以 CO_2 具有较小的溶解度;另一方面因为温度较低(50~300 $^{\circ}\text{C}$),矿物难以分解提供 CO_2 和 $\text{Na}^+\text{-K}^+$ 。因此,浅成热液一般具有中低温、低盐度、低 CO_2 含量等特点(陈衍景,2010)。因此,郧西 Sb 矿床成矿流体可能属于浅成热液矿床

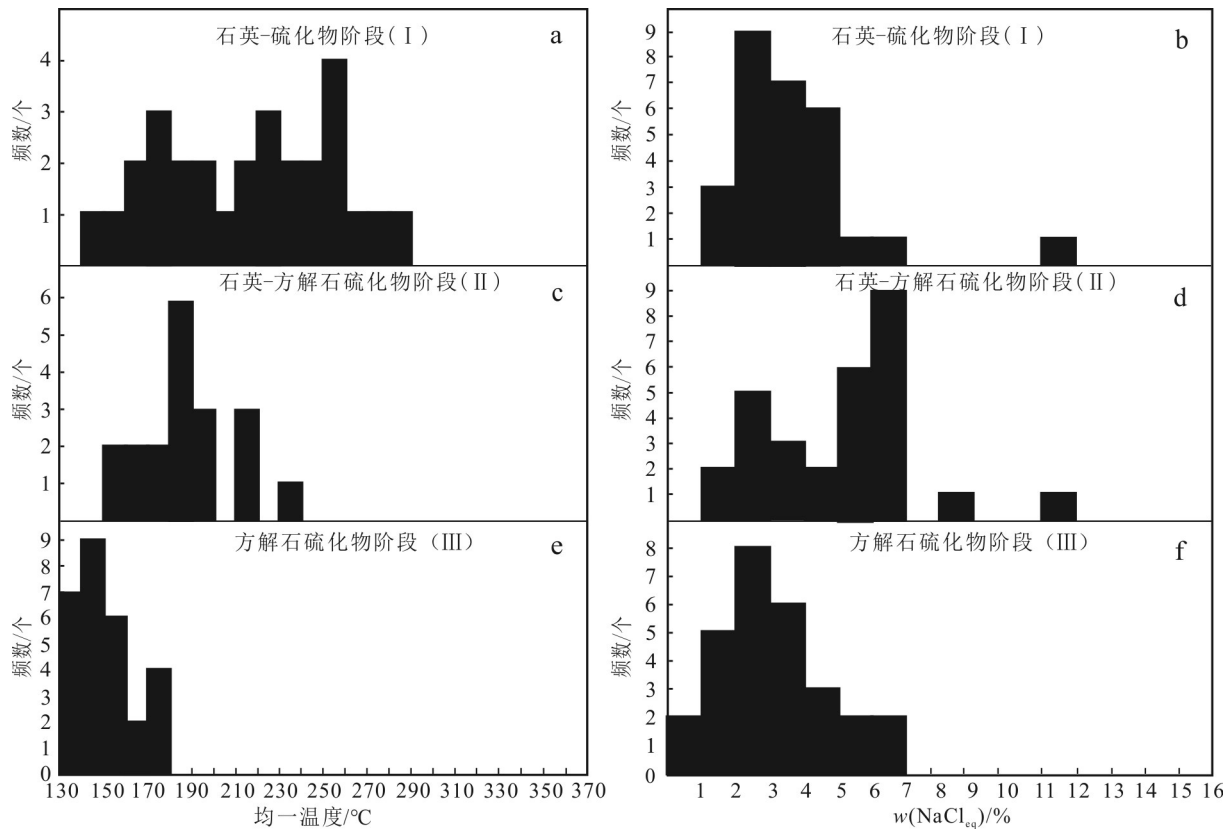


图7 高桥坡锑矿流体包裹体均一温度(a,c,e)和盐度直方图(b,d,f)

Fig. 7 Homogenization temperature (a, c, e) and salinity histogram (b, d, f) of fluid inclusions in quartz and calcite from the Gaoqipo deposit

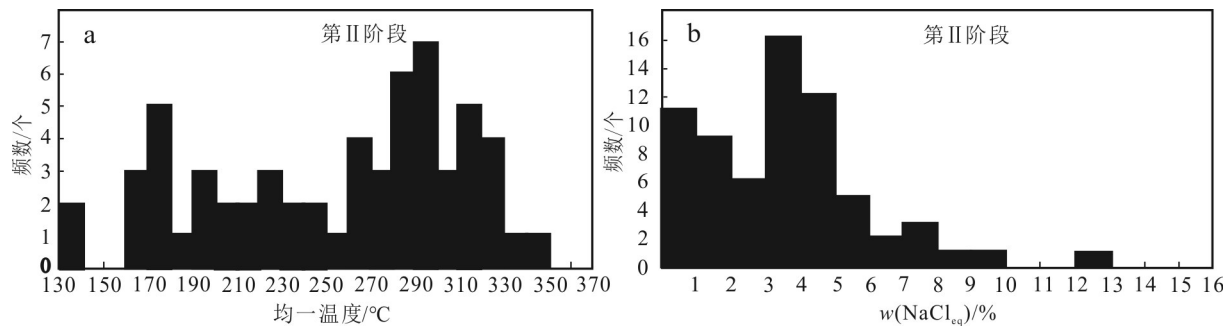


图8 王家沟锑矿流体包裹体均一温度(a)和盐度直方图(b)

Fig. 8 Homogenization temperature (a) and salinity histograms (b) of fluid inclusions in quartz from the Wangjiagou deposit

中由循环大气降水/建造水热液形成的后生低温热液矿床,区内矿床的成矿热液特征也证明了这一点。

区内赋矿地层由东向西分别为武当山群、陡山沱组、泥盆系(图1)。武当山群分布有银洞沟银多金属矿床、许家坡金银矿。陡山沱组分布有余家院金银矿、六斗金矿。泥盆系分布有王家沟锑矿、高桥坡

锑矿、三天门金矿。可以看出,这些矿床的形成深度由东向西依次变浅,如果这些矿床成矿热液均为深部流体,它们应该具有相似的成矿流体特征。但区内矿床成矿流体可分为两类:一类是成矿流体中富CO₂,以富含CO₂三相流体包裹体为特征,例如银洞沟银多金属矿床(岳素伟等,2013);另一类是成矿流体中不含CO₂,流体包裹体以富液两相包裹体为主,

表 2 高桥坡和王家沟锑矿硫化物硫同位素值
Table 2 S isotope analytical results of the Gaoqiaopo and Wangjiagou deposits

矿床	样品编号	成矿阶段	矿物	$\delta^{34}\text{S}/\text{‰}$	矿床	样品编号	成矿阶段	矿物	$\delta^{34}\text{S}/\text{‰}$
高桥坡	GQP-9-2	(I)石英- 硫化物阶段	辉锑矿	9.3	高桥坡	GQP-3-10	(II)石英- 方解石-硫 化物阶段	黄铁矿	-3.0
	GQP-9-4		辉锑矿	9.9		GQP-3-11		黄铁矿	-2.5
	GQP-9-5		辉锑矿	9.3		GQP-3-14		黄铁矿	-8.8
	GQP-9-10		辉锑矿	9.7		GQP-3-16		黄铁矿	2.5
	GQP-10-1		辉锑矿	9.9		GQP-4-1		黄铁矿	-1.9
	GQP-10-2		辉锑矿	10.7		GQP-4-2		黄铁矿	-2.9
	GQP-9-1		黄铁矿	8.0		GQP-2-2	(III)方解 石-硫化物 阶段	黄铁矿	-1.9
	GQP-9-3		黄铁矿	7.2		GQP-2-4		黄铁矿	2.5
	GQP-9-7		黄铁矿	12.4		GQP-2-5		黄铁矿	2.0
	GQP-10-3		黄铁矿	10.7		GQP-2-1		辉锑矿	-1.8
	GQP-10-4		黄铁矿	11.0	王家沟	YJG-3-2	(I)石英- 黄铁矿-闪 锌矿阶段	闪锌矿	10.4
	GQP-10-5		黄铁矿	8.9		YJG-3-1		闪锌矿	7.4
	GQP-3-1	(II)石英- 方解石-硫 化物矿阶段	辉锑矿	-0.81		YJG-3-3		闪锌矿	9
	GQP-3-2		辉锑矿	-0.93		YJG-3-4		闪锌矿	10.5
	GQP-3-3		辉锑矿	-0.59		YJG-8-1	(II)石英- 辉锑矿阶段	辉锑矿	8
	GQP-3-8		辉锑矿	-0.41		YJG-8-2		辉锑矿	9.6
	GQP-3-9		辉锑矿	-0.72		YJG-8-3		辉锑矿	10.4
	GQP-3-12		辉锑矿	-0.70		YJG-1-6		辉锑矿	5.4
	GQP-3-13		辉锑矿	-0.92		YJG-1-7		辉锑矿	5.0
	GQP-3-15		辉锑矿	-1.3		WJG-1-3		辉锑矿	6.5
	GQP-4-3		辉锑矿	-1.6		WJG-1-1		辉锑矿	3.3
	GQP-4-4		辉锑矿	2.5		WJG-1-2		辉锑矿	2.5
	GQP-4-5		辉锑矿	1.3		YJG-1-1	(III)石英- 黄铁矿阶段	黄铁矿	-3.7
	GQP-4-6		辉锑矿	-1.9		YJG-1-4		黄铁矿	-0.8
	GQP-4-7		辉锑矿	1.0		YJG-1-5		黄铁矿	0.8
	GQP-4-8	围岩	辉锑矿	-1.9		QCG-2-1		黄铁矿	-20.0
	GQP-5-1		辉锑矿	-3.4		QCG-2-2		黄铁矿	-23.1
	GQP-5-2		辉锑矿	-2.6		QCG-2-3		黄铁矿	-16.7
	GQP-3-4		黄铁矿	-4.6		QCG-2-4		黄铁矿	-16.6
	GQP-3-5		黄铁矿	-3.6		QCG-2-5		黄铁矿	-23.0
	GQP-3-6		黄铁矿	-6.3		QCG-2-6		黄铁矿	-15.3
	GQP-3-7		黄铁矿	-5.6		QCG-2-7		黄铁矿	-17.4

许家坡金银矿、余家院金银矿、六斗金矿、王家沟锑矿、高桥坡锑矿、三天门金矿等矿床成矿流体均具有此类特征(蔡锦辉等, 1999b; 张业明等, 2000; 吴继承等, 2010; 贾少华, 2015; 王刚等, 2017)。由此可见, 区内浅部矿床和深部矿床具有不同的成矿流体来源, 深部矿床(银洞沟)为典型的造山型矿床, 成矿流体以富 CO_2 流体为主; 而浅部矿床成矿流体可能为

浅成作用流体, 非深源流体, 可能形成于浅部大气降水/建造水的深部循环。大气降水/建造水在向深部循环的同时, 被围岩加热, 与围岩发生水岩反应, 萃取了围岩中的成矿物质, 并使自身性质发生改变。随后, 浅成作用流体向上循环, 形成了许家坡、余家院、六斗、高桥坡、王家沟、三天门等一系列矿床。

郧西 Sb 矿床从早阶段到晚阶段成矿流体温度

逐渐降低(图7~9),例如:高桥坡矿床由第Ⅰ阶段的中温流体(160~260℃)演变为第Ⅱ阶段的中低温流体(170~200℃),最后演变为第Ⅲ阶段的低温流体(135~160℃)(图9)。高桥坡锑矿第Ⅰ和Ⅱ阶段为成矿阶段,该阶段成矿流体盐度变化不大,但流体温度逐渐降低(图9),符合流体冷却降温的流体演化特点(Wilkinson, 2001)。第Ⅲ阶段随着成矿流体温度降低,成矿流体盐度呈线性相关下降,具有较明显的线性关系(图9),表明在第Ⅲ阶段可能发生了2种不同温度和盐度流体的混合作用,例如:大气降水和成矿流体的混合作用。王家沟锑矿第Ⅱ阶段为成矿主阶段,成矿流体温度-盐度分布特征与高桥坡第Ⅰ阶段分布特征类似,相对较为分散,显示冷却降温为该阶段成矿流体演化的主要特征。该地区锑矿床主成矿阶段可能有大气降水加入,但成矿流体温度和盐度特征显示,直到晚期的碳酸盐阶段大气降水的加入才较为显著,使温度和盐度呈现线性关系。所以成矿流体自然冷却可能为矿石矿物沉淀的主控因素,大气降水的加入对成矿的贡献尚需更多证据证明。这也与区域上矿床的流体特征类似,岳素伟等(2019)对鄂西北地区矿床H-O同位素研究表明,成矿热液早期有向大气降水漂移的趋势,但幅度不大,直到碳酸盐阶段,方解石的H-O同位素才与区域大气降水线重合,表明区内矿床成矿热液有大气降水的加入,但早期混合作用有限,晚期成矿作用结束后混合作用增强。

综上所述,高桥坡和王家沟锑矿成矿流体来源

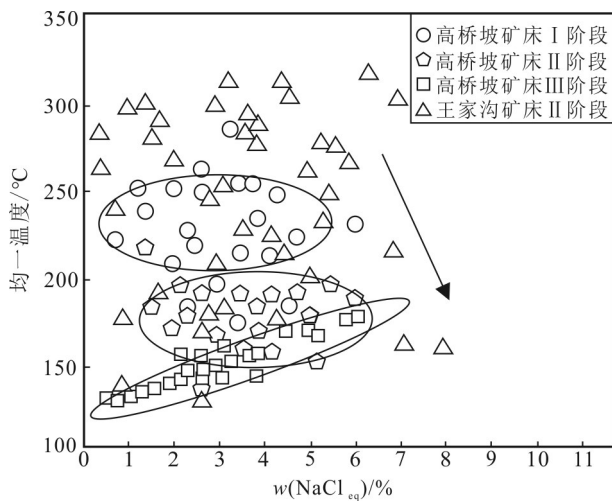


图9 鄂西地区锑矿床流体包裹体的盐度-均一温度关系图

Fig. 9 Salinity versus homogenization temperature diagram of fluid inclusions in antimony deposits in the Yunxi area

于循环的大气降水/建造水,浅部大气降水/建造水运移到深部与围岩发生水-岩反应,萃取了围岩中的Au、Sb、Ag等成矿物质,形成了富集Au、Sb、Ag的成矿热液,该热液再次运移到浅部,由于冷却降温形成了高桥坡和王家沟锑矿。

5.2 成矿物质来源——来自硫同位素的证据

研究表明矿床中矿物组合未出现硫酸盐矿物时,成矿流体中的S主要以 H_nS^{n-2} 的形式存在(Ohmoto, 1972; Ohmoto et al., 1997; Seal, 2006)。野外及岩相学证据表明,高桥坡和王家沟矿床主要硫化物为辉锑矿,含少量黄铁矿和闪锌矿,未发现重晶石、石膏、天青石等硫酸盐矿物,暗示高桥坡和王家沟矿床成矿热液中的S可能主要以 H_nS^{n-2} 的形式存在,其硫化物的硫同位素值可以近似代表成矿流体的硫同位素值。

原位LA-MC-ICP-MS测试结果显示高桥坡矿床第Ⅰ阶段主要发育的硫化物 $\delta^{34}S$ 值变化范围较窄(7.2‰~12.4‰),王家沟矿床Ⅰ阶段硫化物硫同位素组成特征(7.4‰~10.5‰)与高桥坡类似(表2;图10),表明高桥坡和王家沟锑矿床中硫可能具有相同的来源,且初始成矿流体中硫源单一。新元古界耀岭河组的 $\delta^{34}S$ 值介于7.6‰~14.5‰(薛玉山等, 2020),与高桥坡和王家沟锑矿床Ⅰ阶段硫化物硫同位素组成非常一致,暗示了高桥坡和王家沟锑矿初始的硫源可能为新元古界耀岭河组。成矿过程中成矿流体与耀岭河组岩石发生水-岩反应萃取了岩石中的S,同时也可能萃取了岩石中的Sb元素。成矿流体中的S来源于地层中海相硫酸盐还原的可能性较小,地层中的海相硫酸盐硫值约为20‰(Ohmoto, 1972; Ohmoto et al., 1997)随着海相硫酸盐加入,热液 $\delta^{34}S$ 值应逐渐上升,但晚期成矿热液 $\delta^{34}S$ 值呈下降趋势,说明成矿流体中海相硫酸盐贡献较小。

从图10(a~f)中可以看出,高桥坡和王家沟锑矿从成矿第Ⅰ阶段到第Ⅲ阶段 $\delta^{34}S$ 值不断降低。热液矿床中,影响硫化物硫同位素值的因素主要有:S的价态、热液温度、pH值和氧逸度等(Hoefs, 2009)。鄂西Sb矿床晚期有大气降水的加入,这与鄂西地区其他矿床成矿流体的演化特征相似(岳素伟等, 2019),大气降水加入会导致成矿流体的pH值和氧逸度升高,pH值升高会导致硫化物的 $\delta^{34}S$ 升高,而氧逸度升高则会导致硫化物的 $\delta^{34}S$ 降低(Hoefs, 2009),但氧逸度变化的影响远大于pH值变化。因

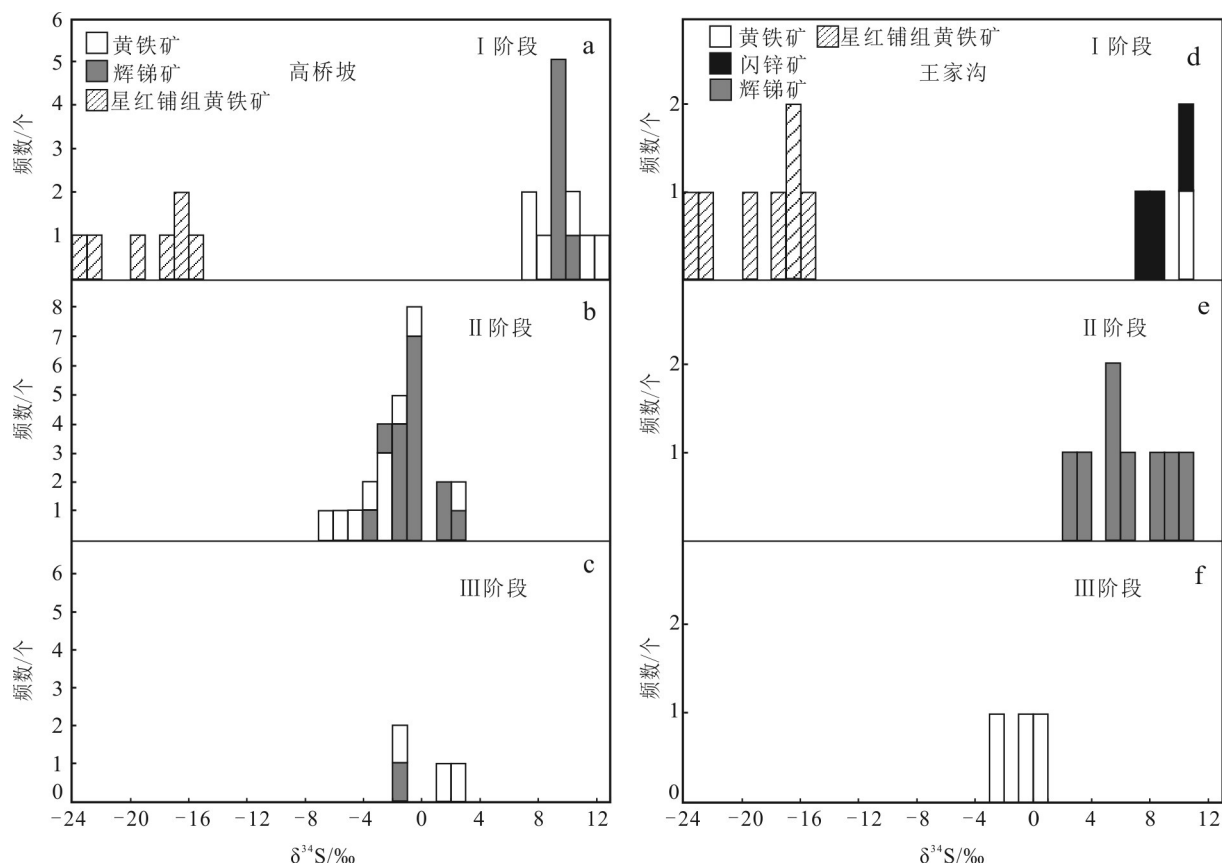


图10 高桥坡锑矿(a~c)和王家沟锑矿(d~f)硫同位素组成直方图

Fig. 10 S isotope composition histogram of the Gaoqiaopo (a~c) and Wangjiagou deposit (d~f)

此,大气降水的加入可能是导致高桥坡和王家沟锑矿床硫化物 $\delta^{34}\text{S}$ 值持续降低的一个因素(Ohmoto, 1972)。例如:伊朗的Kuh-Pang矿床,大气降水的加入使得晚期硫同位素值下降(Rajabpour et al., 2017)。另外一种可能是,由于围岩中沉积黄铁矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 值较低,高桥坡和王家沟锑矿床成矿流体在运移过程中混染了围岩黄铁矿中的S,使得晚阶段硫化物的 $\delta^{34}\text{S}$ 值大幅度降低。本次研究发现星红铺组石英砂岩中常见沉积期黄铁矿,其 $\delta^{34}\text{S}$ 值约为 -23.1‰ ~ -15.3‰ 。石英砂岩为油气的良好储层,具有较好的孔隙度和渗透率(邹涛,2015),利于热液在其中迁移交代,所以随着成矿作用进行,热液逐渐与围岩中的黄铁矿发生大规模的同位素交换,使热液中的硫同位素值降低。关于热液遭受围岩的混染导致硫化物 $\delta^{34}\text{S}$ 值改变,付佳丽(2019)认为南秦岭金龙山锑矿到丁家山汞锑矿中辉锑矿 $\delta^{34}\text{S}$ 值的降低,即是由于成矿热液混染围岩中沉积黄铁矿所致。

综上所述,高桥坡和王家沟锑矿床硫化物中初

始的硫源可能来源于新元古界耀岭河组,成矿过程中大气降水的加入和(或)围岩的混染导致硫化物的 $\delta^{34}\text{S}$ 值降低。

5.3 郧西地区Sb矿床成因模型

伴随南秦岭造山带印支期俯冲作用,中生代扬子板块北缘向南秦岭俯冲(Dong et al., 2015),俯冲碰撞产生了一系列近东西向的褶皱,成为本区Sb矿床的有效圈闭构造。本区也发育一系列NE向、NW向的深大断裂,有利于浅部的大气降水/建造水向深部循环。许家坡金银矿、余家院金银矿、六斗金矿、王家沟锑矿、高桥坡锑矿、三天门金矿的成矿流体特征表明,成矿流体来源于循环的大气降水/建造水,成矿流体不含有 CO_2 ,成矿深度较浅,属于浅成热液矿床。浅部大气降水/建造水循环到深部被加热,并萃取围岩中的Au、Sb、Hg等元素,再次循环到浅部,成矿流体冷却降温,导致成矿物质沉淀,形成相对应的矿床。因为成矿流体为浅成热液,所以成矿流体具有中低温、低盐度、低 CO_2 特征。

6 结 论

(1) 高桥坡和王家沟锑矿成矿流体具有中低温、低盐度、低CO₂含量的特点,属于浅成热液,成矿流体来源于循环的大气降水/建造水。

(2) 高桥坡和王家沟锑矿初始S来源于深部的耀岭河组,硫同位素 $\delta^{34}\text{S}$ 值从早到晚逐渐降低,表明成矿流体在运移过程中混染了围岩(星红铺组石英砂岩)中的硫化物,导致流体硫同位素值降低。

(3) 综合矿床地质特征、成矿流体性质、原位硫同位素特征,表明高桥坡和王家沟锑矿可能为浅成热液矿床。浅部大气降水/建造水循环到深部并富集成矿物质,随后循环至浅部,在浅部混染了围岩中的硫,导致流体的硫同位素值下降,同时随着成矿流体温度下降,大气降水的参与越来越明显,尤其是到晚期碳酸盐阶段,由于成矿流体温度降低,导致流体中锑元素溶解度降低,辉锑矿沉淀,最终在浅部形成了高桥坡和王家沟锑矿床。

References

- Cai J H, Zhang Y M, Fu J M and Chen S F. 1999a. Discussion on the genesis of Yindonggou silver polymetallic deposit in northwestern Hubei[J]. *Acta Geosciences*, 20(Supplement): 326-330(in Chinese with English abstract).
- Cai J H, Zhang Y M, Fu J M and Chen S F. 1999b. Study on quartz fluid inclusions in xujiapo gold-silver deposit in northwest Hubei[J]. *Geology and Mineral Resources of South China*, 4: 44-49+56(in Chinese with English abstract).
- Chen J, Wu K S, Xu Z X, Wen L Q, Liu J and Yang X. 2013. Geological characteristics and metallogenic regularities of antimony deposits in the western part of Yunxi County, Hubei Province[J]. *Resources Environment and Engineering*, 27(6): 749-756(in Chinese with English abstract).
- Chen X L, Jiang Y H, Li S Y and Liao H Z. 1983. Discussion on the genesis of the antimony deposit in Xikuangshan, Hunan[J]. *Geological Review*, 29(5): 486-492+498(in Chinese with English abstract).
- Chen Y J. 2010. Preliminary discussion on supergenesis and genetic classification of hydrothermal deposits[J]. *Frontier Earth Science*, 17(2): 27-34(in Chinese with English abstract).
- Clayton R and Spiro B. 2000. Sulphur, carbon and oxygen isotope studies of early variscan mineralisation and Pb-Sb vein deposits in the Cornubian orefield: Implications for the scale of fluid movements during variscan deformation[J]. *Mineralium Deposita*, 35: 315-331.
- Dong Y P and Santosh M. 2015. Tectonic architecture and multiple orogeny of the Qinling Orogenic Belt, Central China[J]. *Gondwana Research*, 29(1): 1-40.
- Fu J L. 2019. Development of in-situ micro-area analysis methods for sulfide sulfur isotope and its application in the genetic research of Jinlongshan gold-antimony-mercury deposit in South Qinling(thesis for Doctoral degree)[D]. Director: Li J W and Hu Z C. Wuhan: China University of Geosciences(in Chinese with English abstract).
- Hall D L, Sterner S M and Bodnar R J. 1988. Freezing point depression of NaCl-KCl-H₂O solutions[J]. *Econ. Geol.*, 83(1): 197-202.
- Hoefs J. 2009. Stable isotope geochemistry[M]. 6th Edition. Berlin: Springer Berlin Heidelberg. 123-136.
- Hu R Z, Fu S L and Xiao J F. 2016. The main scientific problems of large-scale low-temperature mineralization in South China[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 32(11): 3239-3251(in Chinese with English abstract).
- Jia S H. 2015. Research on the genesis of Liudou gold deposit and Yindonggou silver polymetallic deposit in the western margin of Wudang(thesis for Master degree)[D]. Director: Wang I Q. Beijing: China University of Geosciences (Beijing)(in Chinese with English abstract).
- Li W, Xie G Q, Mao J W, Zhang Z Y, Fu B and Lu S. 2018. Muscovite ⁴⁰Ar/³⁹Ar and in situ sulfur isotope analyses of the slate-hosted gutaishan Au-Sb deposit, South China: Implications for possible Late Triassic magmatic-hydrothermal Mineralization[J]. *Ore Geology Reviews*, 101: 839-853.
- Liu J M, Ye J, He B B, Zhang R B and Li Y B. 2002. Sedex-type antimony deposit in the giant antimony ore belt in South China[J]. *Mineral Deposits*, 21(S1): 169-172(in Chinese with English abstract).
- Ma D S, Pan J Y, Xie Q L and He J. 2002. The source of mineralization of antimony (gold) deposit in central Hunan -- I. Trace elements and experimental geochemical evidence[J]. *Mineral Deposits*, 21(3): 366-376(in Chinese with English abstract).
- Ma D S, Pan J Y and Xie Q L. 2003. The source of mineralization of the antimony (gold) deposit in central Hunan -- II. Isotopic geochemical evidence[J]. *Mineral Deposits*, 22(1): 78-87(in Chinese with English abstract).
- Madu B, Nesbitt B and Muehlenbachs K. 1990. A mesothermal gold-stibnite-quartz vein occurrence in the Canadian Cordillera[J]. *Econ. Geol.*, 85(6): 1260-1268.
- Meng Y M, Hu R Z, Gao J F, Bi X W and Huang X W. 2016. The geochemical behavior of antimony and the research progress of antimony isotopes[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 35(4): 339-348(in Chinese with English abstract).
- Ohmoto H. 1972. Systematics of sulfur and carbon isotopes in hydrothermal ore deposits[J]. *Econ. Geol.*, 67(5): 551-578.
- Ohmoto H and Goldhaber M B. 1997. Sulfur and carbon isotopes[A]. *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*[M]. Third Edition.

- New York. 509-567.
- Qin Z Y and Lei S H. 1996. New data and discussion on the diagenetic age of the Wudang Group[J]. *Regional Geology of China*, (2): 176-185+170(in Chinese with English abstract).
- Qiu K F, Yu H C, Deng J, McIntire D, Gou Z Y, Geng J Z, Chang Z S, Zhu R, Li K N and Goldfarb R. 2020. The giant Zaozigou Au-Sb deposit in West Qinling, China: Magmatic - or metamorphic-hydrothermal origin[J]? *Mineralium Deposita*, 55: 345-362.
- Rajabpour S, Behzadi M, Jiang S Y, Rasa I, Lehmann B and Ma Y. 2017. Sulfide chemistry and sulfur isotope characteristics of the Cenozoic volcanic-hosted Kuh-Pang copper deposit, Saveh County, northwestern Central Iran[J]. *Ore Geology Reviews*, 86: 563-583.
- Seal R R. 2006. Sulfur isotope geochemistry of sulfide minerals[J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 61(1): 633-677.
- Tu G C, Wang X Z, Chen X P, Zhang B B, Yang W H, Cheng J P and Fan W L. 1989. Geochemistry of stratified deposits in China[J]. *Bulletin of Chemistry*, (10): 18-21(in Chinese with English abstract).
- Wang D B, Zhang B R, Ma Z D, Huang D K and Lin Y W. 1991. Research on the geology and geochemistry of the Yindonggou-Xujiaipo gold-silver polymetallic metallogenic belt[J]. *Geology and Prospecting*, (8): 44-50(in Chinese with English abstract).
- Wang G, Wu Y D, Jia S H, Zhang H, Chen L and Wang Z Q. 2017. Ore-forming fluid characteristics of Goujiahe gold deposit in northwestern Hubei[J]. *Journal of Rock and Mineralogy*, 36(5): 668-680(in Chinese with English abstract).
- Wilkinson J J. 2001. Fluid inclusions in hydrothermal ore deposits[J]. *Lithos*, 55(1-4): 229-272.
- Wu J C, Li J H, Li Y G and Li T B. 2010. Inclusion-isotope geochemistry and ore-forming fluid characteristics of Tiantianmen gold deposit in Yunxi County, Hubei Province[J]. *Minerals and Geology*, 24(2): 172-179(in Chinese with English abstract).
- Xue Y S, Cun X N, Liu X W and Hu X S. 2020. The source of minerals from the longtougou gold metallogenic belt in the South Qinling: Evidence from element and sulfur isotopes[J]. *Modern Geology*, 34(5): 1077-1091(in Chinese with English abstract).
- Yang J Z, Xiao Y Z, Tang J and Xiang X H. 2020. Metallogenic elements and models of gold and antimony deposits in western Yunxi, Hubei[J]. *World Nonferrous Metals*, 63(2): 93-94(in Chinese with English abstract).
- Yang S Q. 1986. Discussion on the genesis and prospecting direction of antimony deposits in Hunan Province[J]. *Hunan Geology*, (4): 12-25(in Chinese with English abstract).
- Yue S W and Deng X H. 2019. Geological characteristics and metallogenic regularities of silver-gold polymetallic deposits in northwestern Hubei[J]. *Earth Science Frontiers*, 26(5): 106-128(in Chinese with English abstract).
- Yue S W, Zhai L Y, Deng X H, Yu J T and Yang L. 2013. Ore-forming fluid characteristics and deposit genesis of Yindonggou deposit, Zhushan County, Hubei[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 29(1): 27-45 (in Chinese with English abstract).
- Zhang T Y, Li C Y, Sun S J and Hao X L. 2020. A preliminary study on the geochemical properties of antimony and the genesis of the antimony belt in South China[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 36(1): 44-54(in Chinese with English abstract).
- Zhang Y M, Cai J H, Fu J M, Wei C S and Chen S F. 2000. The characteristics and metallogenic model of the Shejiayuan silver-gold deposit in northwestern Hubei[J]. *Geology and Mineral Resources of South China*, 4: 9-14(in Chinese with English abstract).
- Zhang Z Q, Zhang G W, Tang S H and Wang J H. 2002. Age of metamorphic rocks of Wudang Group[J]. *Geology in China*, 29(2): 117-125(in Chinese with English abstract).
- Zhu L L, Xu G and Xiong Y L. 2017. Discussion on the genesis of Yindonggou silver polymetallic deposit in South Qinling[J]. *Geology and Mineral Resources of South China*, 33(2): 150-161(in Chinese with English abstract).
- Zou T. 2015. Research on the characteristics and diagenesis of middle devonian oil sandstone reservoirs in northwestern Sichuan(thesis for Master degree)[D]. Director: Zheng R C. Sichuan: Chengdu University of Technology (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 蔡锦辉, 张业明, 付建明, 陈盛峰. 1999a. 鄂西北银洞沟银多金属矿床成因探讨[J]. *地球学报*, 20(增刊): 326-330.
- 蔡锦辉, 张业明, 付建明, 陈盛峰. 1999b. 鄂西北许家坡金银矿床石英流体包裹体研究[J]. *华南地质与矿产*, (4): 44-49+56.
- 陈婕, 吴康生, 徐泽秀, 温礼琴, 刘杰, 杨潇. 2013. 湖北省郧西县西部地区锑矿地质特征及成矿规律[J]. *资源环境与工程*, 27(6): 749-756.
- 陈衍景. 2010. 初论浅成作用和热液矿床成因分类[J]. *地学前缘*, 17(2): 27-34.
- 谌锡霖, 蒋云杭, 李世永, 廖洪震. 1983. 湖南锡矿山锑矿成因探讨[J]. *地质论评*, 29(5): 486-492+498.
- 付佳丽. 2019. 硫化物硫同位素微区原位分析方法开发及其在南秦岭金龙山金-锑-汞矿床成因研究中的应用(博士学位论文)[D]. 导师: 李建威, 胡兆初, 武汉: 中国地质大学.
- 胡瑞忠, 付山岭, 肖加飞. 2016. 华南大规模低温成矿的主要科学问题[J]. *岩石学报*, 32(11): 3239-3251.
- 贾少华. 2015. 武当西缘六斗金矿及银洞沟银多金属矿床成因研究(硕士学位论文)[D]. 导师: 王宗起. 北京: 中国地质大学(北京).
- 刘建明, 叶杰, 何斌斌, 张瑞斌, 李永兵. 2002. 华南巨型锑矿带中的Sedex型锑矿床[J]. *矿床地质*, 21(S1): 169-172.
- 马东升, 潘家永, 解庆林, 何江. 2002. 湘中锑(金)矿床成矿物质来源——I. 微量元素及其实验地球化学证据[J]. *矿床地质*, 21(3): 366-376.
- 马东升, 潘家永, 解庆林. 2003. 湘中锑(金)矿床成矿物质来源——II. 同位素地球化学证据[J]. *矿床地质*, 22(1): 78-87.
- 孟郁苗, 胡瑞忠, 高剑峰, 毕献武, 黄小文. 2016. 锑的地球化学行为

- 以及锑同位素研究进展[J]. 岩矿测试, 35(4): 339-348.
- 秦正永, 雷世和. 1996. 武当群成岩年龄新资料兼讨论[J]. 中国区域地质, (2): 176-185+170.
- 涂光炽, 王秀璋, 陈先沛, 张宝贵, 杨蔚华, 程景平, 樊文苓. 1989. 中国层控矿床地球化学研究[J]. 化学通报, (10): 18-21.
- 汪东波, 张本仁, 马振东, 黄德坤, 林元文. 1991. 银洞沟—许家坡金银多金属成矿带地质地球化学研究[J]. 地质与勘探, (8): 44-50.
- 王刚, 武昱东, 贾少华, 张晗, 陈雷, 王宗起. 2017. 鄂西北构家河金矿成矿流体特征[J]. 岩石矿物学杂志, 36(5): 668-680.
- 吴继承, 李己华, 李永光, 李太兵. 2010. 湖北省陨西县三天门金矿床包裹体-同位素地球化学及成矿流体特征[J]. 矿产与地质, 24(2): 172-179.
- 薛玉山, 寸小妮, 刘新伟, 胡西顺. 2020. 南秦岭龙头沟金成矿带成矿物质来源: 元素及硫同位素证据[J]. 现代地质, 34(5): 1077-1091.
- 杨建中, 肖应祖, 唐景, 向祥辉. 2020. 湖北郧西西部地区金、锑矿成矿要素及成矿模式[J]. 世界有色金属, 63(2): 93-94.
- 杨舜全. 1986. 湖南省锑矿成因及找矿方向的探讨[J]. 湖南地质, (4): 12-25.
- 岳素伟, 翟清阳, 邓小华, 余吉庭, 杨林. 2013. 湖北竹山县银洞沟矿床成矿流体特征及矿床成因[J]. 岩石学报, 29(1): 27-45.
- 岳素伟, 邓小华. 2019. 鄂西北地区银金多金属矿床地质特征与成矿规律[J]. 地学前缘, 26(05): 106-128.
- 张天羽, 李聪颖, 孙赛军, 郝锡莹. 2020. 锑的地球化学性质与华南锑矿带成因初探[J]. 岩石学报, 36(1): 44-54.
- 张业明, 蔡锦辉, 付建明, 韦昌山, 陈盛峰. 2000. 鄂西北余家院银金矿特征及成矿模式[J]. 华南地质与矿产, (4): 9-14.
- 张宗清, 张国伟, 唐索寒, 王进辉. 2002. 武当群变质岩年龄[J]. 中国地质, 29(2): 117-125.
- 祝莉玲, 许高, 熊意林. 2017. 南秦岭银洞沟银多金属矿床成因探讨[J]. 华南地质与矿产, 33(2): 150-161.
- 邹涛. 2015. 川西北中泥盆统油砂岩储层特征及成岩作用研究(硕士学位论文)[D]. 导师: 郑荣才. 四川: 成都理工大学.