

第十八章 銻

(馮景蘭編、朱文清補充)

I、概 論

(1) 銻的地球化学：銻在地壳中，平均含量約为 0.00001—0.00005；具有工业价值的矿床，往往富集到 5—10—20%。

銻的富集与酸性和中酸性尤其是与花岗岩类岩石有关，在正岩浆期，没有銻化合物分出，在偉晶岩期，見有少量銻化合物（砷銻矿，鉍鉍銻矿，銻鉍矿，銻鉍鉛石等）产出，但銻矿的主要产出，是在岩浆期后的热液阶段，尤其是在低温热液阶段，才形成有工业价值的聚集。

因为銻是亲硫元素，所以主要形成硫化物（輝銻矿）与汞、砷、鉍、鉛、銅、鍺、錫、鈇、鉍等硫化物共生，造成典型的低温热液石英輝銻矿矿床。銻在高温的条件下，也可能以硫鹽的形态出现，但产量不丰，工业意义不大。

在氧化的条件下，銻的硫化物，可变为氧化物和氢氧化物，活动性小，形成土狀集体，不成机械分散量，在个别情况下，也有工业意义。

(2) 銻矿物，矿石和技术加工：含銻矿物很多，但有工业价值的不外下列五种：

順序	矿物名称	分子式	含銻量%	主要特征
1	輝銻矿	Sb_2S_3	71.3	具有劈开和鉛灰色金属光澤的柱体，
2	銻 华	Sb_2O_3	83.5	白 色，
3	銻鍺石	Sb_2O_4	79.2	黄色土狀集合体，
4	黄銻矿	$\text{Sb}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	—	浅黄色，
5	黝銅矿	$\text{Cu}_3\text{Sb}_2\text{S}_6$	15—20	性脆，鉛灰色等軸晶体。

銻矿石可分为單矿石和綜合矿石两大类。單一銻矿石，含銻矿物，几全系輝銻矿及其养化产物，为銻的主要来源，世界著名大矿，均屬此类；綜合銻矿石，包括 (i) 汞銻矿石（墨西哥貴特楚科），(ii) 鉛銻矿石（美国，日本），(iii) 金銻矿石（玻利維亞，船斯瓦尔，湖南沅科），(iv)，鎢銻矿石（玻利維亞，高加索，广东乳源），(v) 鎳銻矿石（土耳其土尔哈尔石英銻矿脉之养化帶中含銻达 2.8%）

矿石品位最低为 1—2%，一般为 5—6%，單一矿石要求品位高些，綜合利用矿石，品位要求，可放低些。

矿石加工方法，先用手选，如得銻含量超过 30%，（輝銻矿 42%）的富矿，可直接作为商品或冶炼粗銻，或生产三硫化銻；低于 3% 的銻矿，須用机械选矿或浮游选矿，加以提高。

养化焙燒的目的是將硫化銻变为三氧化銻，其反应式为 $2\text{Sb}_2\text{S}_3 + 9\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Sb}_2\text{O}_3 + 6\text{SO}_2$ 。

煉取金屬銻是在 1200°C — 1300°C 溫度中在反射爐中進行所謂加鐵冶煉，其過程按下列反應進行： $\text{Sb}_2\text{S}_3 + 3\text{Fe} \rightarrow 2\text{Sb} + 3\text{FeS}$ 。因硫化鐵和金屬銻比重不同，可從爐底部，取得粗銻。

銻的有害雜質為砷、銅、鐵、鉛、及貴金屬，砷最有害，可在粗銻火法精煉中加入碳酸鈉或碳酸鉀使之分離，銅金銀等，須用電解法分出。

世界銻市場以中國銻為主，其純度要求為含銻高於 99%。含砷低於 0.3%，精銻含銻可達 99.9%。

(3) 銻的用途：銻的主要用途是製造具有硬度的合金，最重要的是鉛銻合金和錫銻合金，大量使用於蓄電池，軸承，海底電纜包皮，印刷活字，及榴霰彈。銻的化合物廣泛應用到橡膠工業，纖維工業，火柴工業，玻璃工業及醫藥等方面。金屬產品的應用，約佔銻產量的 59%。非金屬銻產品的應用，約佔銻產量的 41%。

(4) 銻的儲量和產量：世界已知銻礦含銻約 500—600 萬噸，其中約有一半，儲在中國，尤其是中國的湖南省為全世界儲產銻最多的地區，其次如墨西哥，玻利維亞，也都有較豐富的儲量。全世界銻年產量估計約 40,000—50,000 噸，其中我國的產量，約佔 40—50%；玻利維亞 25—30%；其餘為墨西哥，蘇聯，意大利，日本等國，也都有相當的產量。

II. 銻礦床的成礦時期和工業類型

銻的成礦時期有三：(i) 華里西期，主要代表是蘇聯的銻礦；(ii) 燕山期，主要代表是中國的銻礦，及蘇聯一部分的礦床；(iii) 第三紀包括玻利維亞，墨西哥，美國，意大利，捷克，土耳其，高加索，日本，及秘魯，智利的銻礦床。

銻在熱液時期集中，有工業價值的銻礦床幾乎全屬於低溫熱液型，加以金屬礦物簡單，所以分類也比較簡單；各家也無一致的办法。

蘇聯拉爾欽科專家根據成因構造及形態分銻礦床為兩大類型：

(1) 熱液層狀型：礦床在沉積岩內成層狀分佈，最常見的圍岩，是頁岩下的灰岩，受構造控制，往往存在於背斜層頂部，形成鞍狀礦體，沿背斜軸延長自數百至數千公尺，最厚處可達 20—30 公尺，向兩翼逐漸尖滅，礦石主由輝銻礦及石英組成，伴生礦物有辰砂，螢石，重晶石等。圍岩強烈矽化，富礦體常位於礦層上盤。此型礦床，範圍大，礦層厚，工業意義很大。蘇聯中亞及中國湖南都有此種礦床。茲以卡達姆依斯克礦床為例：

卡達姆依斯克礦床，位於蘇聯吉爾吉斯共和國內，在費爾干城的西南，產生在汞銻礦帶中，沿着阿拉依及土爾其斯坦山脈北麓延長。

礦區中最老的岩層是塊狀古代大理岩化的灰岩構成褶皺軸部，向西傾沒的背斜層核心。其上復蓋着含有機物的砂岩頁岩層，在灰岩和頁岩交界處，有厚達 20 公尺的砂質角礫岩，礦化沿角礫岩上部 5—7 公尺部分，充當了碎屑的膠結物。

金屬礦物，只有輝銻礦，有些地方有黃鐵礦，輝銻礦無論是散粒或晶体，都与石英緊密共生，單獨的輝銻礦集合體，生在礦體的上部，其他非金屬礦物，尚有石髓、螢石、霞石、重晶石及石膏。銻礦之所以富集在角礫岩帶上部，顯見是受熱液難透過頁岩的條件所決定的。

在氧化帶中，黃銻華， $(2\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$ ，銻華 (Sb_2O_3) ，銻赭石 (Sb_2O_4) ，硫氧銻礦， $(2\text{Sb}_2\text{S}_3 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_3)$ 等很發育。

(2) 熱液脈型：礦體成大小不等的脈狀，產於各種不同的圍岩中，主要由石英和輝銻礦組成，有時有黃鐵礦，閃鋅礦，毒砂，黝銅礦和自然金。此型分佈廣而規模小，工業意義

不大，苏联和中国都有此种矿床，茲以苏联拉茲道尔宁矿为例：

拉茲道尔宁矿床位于勒布納亞左岸，克拉斯諾雅尔斯克北边，安加拉河右边支流的北面。

本区地层为寒武紀前千枚岩，其中常有砂岩，石英岩，白云岩及石灰岩的夹层。远离矿床四、五十公里地方有花岗岩体，穿入千枚岩內。矿区内均是西北走向的片岩。

矿床为石英輝錫矿脉，生在片岩中，与片理一致。主脉的上盤和下盤，有一系列的細脉。

矿化作用，往往組成矿結狀的富矿帶，矿物組分除輝錫矿和石英外，还有輝鉄錫矿， $(\text{FeSb}_2\text{S}_4)$ ，黄鉄矿，綠泥石，綠簾石，有时有碳酸鹽类，和极少量的閃鋅矿，黝銅矿，毒砂及自然金等。

麥加克揚認為接矿体形狀，錫矿床可分为 (i) 脉狀矿体，和 (ii) 角礫帶和砂化灰岩中的凸鏡体，基本上与拉尔欽科的分类相同，他又按矿体形成的条件和标型特点，分为下列两种建造：

(1) 中深成石英螢石輝錫矿型：具有簡單的矿物共生組合（石英，螢石，輝錫矿，有时有辰砂）形成于中等深度，常生在沉积岩和变質岩內，很少产于侵入体内，属于此类型的矿床，見于中国南部，苏联，玻利維亞北部，墨西哥等处，往往成巨大矿床。

(2) 淺成黑錫矿，白錫矿輝錫矿型：有时与新火山活动地区的温泉，有密切連系；成分复杂，除上述矿物外，还有金的碲化物及其他矿物，日本，墨西哥，美国加利福尼亞，意大利托斯干及苏联一部分錫矿，都属于此类。

III. 中国 錫 矿 簡 述

(1) 中国錫矿的分佈：中国为世界产錫最多的国家，已知地点分佈于十余省，一百数十县，但主要矿区都在長江以南，如湖南中部，广西各江，广东北江，云南的东南部，此外，湖北，江西，浙江，安徽，江苏，吉林，河南，甘肅等省，也有小規模的錫矿床。

根据張兆瑾的研究，中国錫矿可分五区：

(i) 湖南区：产量約佔中国总产量 90%，世界总产量 40%。分佈地区以資水流域为主，大多数矿床均在泥盆紀前变質岩系內，但产量最多的新化錫矿山矿床，則在泥盆紀灰岩內，在湘西，錫矿位于白錫及金矿帶內，至湘黔边境，錫矿与汞矿的关系，較為密切。

(ii) 广西区：錫矿的共生关系不一，广西东部有錫鎢及錫錫共生的矿床，錫矿不是主要产物；中部宾阳，武宣，灵山等地产錫較多，未見鎢錫；西部南丹河池一帶，又有錫鎢及錫錫共生的矿床。

(iii) 滇黔区：贵州錫矿分佈很广，西南部除产錫矿，兼产金、銀、鉛、汞；东北部汞多于錫。云南东部与貴州广西相隣地区有产錫地点，西部瀾滄江与怒江之間，又为一汞錫矿帶，但此帶北端汞多錫少，南端錫多汞少。

(iv) 皖浙区：幕阜山，九嶺山，天目山地区，均有錫矿，零星分佈，且有与金矿共生者。

(v) 其他地区：如广东北部，有若干产錫地点（如曲江天字嶺），甘肅岷县汞矿內，兼产錫矿，吉林伊通，曾有含錫石英脉的發見。

(2) 中国錫矿床的特点：

(i) 圍岩特点：錫矿圍岩主要为灰岩（湖南新化錫矿山），大多数为千枚岩及板岩（湖南益阳板溪），少数为黑頁岩及礫岩。

(ii) 構造特点：一般与褶皺断裂有密切关系。世界最大的錫矿山錫矿即系如此，詳

后。

(iii) 形状特点：大多呈脉状，但储量最大的常呈鞍状和囊状。

(iv) 共生组合特点：矿石矿物，以辉铋矿为主，间有铅铋矿，铋汞铋矿 ($HgSbS_2$) 及天然铋，伴生矿物有黄铁矿、毒砂、闪锌矿、方铅矿、自然金、辰砂、黑钨矿、白钨矿、黄铜矿、砷硫铁矿、磁硫铁矿、辉铋矿、雄黄及雌黄、脉石矿物以石英为主，此外尚有方解石、重晶石，和萤石。

这些，从中国铋矿床中所总结出的这四方面的特点，对于全世界铋矿来说也有普遍的意义。

(3) 中国铋矿床的分类：根据王曉青 (1938) 靳鳳桐 (1949)，張兆瑾 (1937, 1951) 的綜合研究，中国铋矿可分为下列各类型：

甲、中温热液矿床型：

(i) 黄箱盖式：铋铋矿物共生，沿断层角礫岩帶充填及交代所成的矿床。(实例：广西南丹黄箱盖矿床) 伴生矿物有黄铁矿、方铅矿、石英、方解石等。

(ii) 大厂式：铋铋矿物共生，沿裂缝充填及交代的矿床。(实例：广西南丹大厂)，伴生矿物有辰砂、方铅矿、闪锌矿等。

(iii) 蜂塘寨式：铋、铅、锌矿物共生，为充填节理或破裂带的矿床。(实例：贵州丹江蜂塘寨)。伴生矿物，有黄铜矿及黄铁矿等。

(iv) 烏溪式：铋、金、銻 (白銻矿) 矿物共生，为热液沿圍岩节理及层面充填的矿床。(实例湖南沅陵烏溪) 伴生矿物有毒砂、黄铜矿、及黄铁矿等。

乙、低温热液矿床型：

(i) 錫矿山式：为充填及交代式矿床，矿体呈房状，囊状及脉状，在背斜頂部因褶皺劇烈所发生的裂隙內，圍岩为砂化甚深的泥盆紀灰岩，共生矿物有輝铋矿，黄铁矿，重晶石，方解石，及自然硫等，标准范例：湖南新化錫矿山。

(ii) 板溪式：为铋铋共生的热液充填及浸染矿床，矿体为不規則的脉状，圍岩为寒武紀前的千枚岩，板岩，及片岩，共生矿物有輝铋矿，毒砂，黄铁矿及黄铜矿。标准范例：湖南益阳板溪。

(iii) 石米砂厂式：为铋汞共生的热液充填及交代矿床，生于古生代各紀灰岩之节理及破裂帶內，主要矿物为輝铋矿及辰砂，汞铋有垂直分带现象。标准范例：贵州八寨石米砂厂。

(iv) 池拉塘式：为輝铋矿及雄黄，雌黄共生的石英脉，或方解石脉矿床，經濟价值不大，标准范例：广西河池拉塘。

丙、殘积或冰积矿床：見于广西圍場，矿石为渾圓或半渾圓黃紅色氧化铋礫石，所以称紅铋矿式，一般分佈于喀斯特盆地底部，其上往往复盖一层不規則的砂金，礫石的圓滑面上，常見有冰川擦痕。

丁、自然铋矿床，以广西南丹拉麻矿床为代表，为开采铋铋矿的付产品，矿体成巢状或不規則的凸鏡状，生于泥盆紀砂岩頁岩及灰岩中，共生矿物有白铋矿，黑铋矿，及黄铁矿，似为輝铋矿經地下水作用的次生矿物。

(4) 中国主要铋矿实例：

湖南新化錫矿山矿床：錫矿山是中国最大的，也是世界最大的铋矿，明末发现，誤以为錫，故称錫矿山，清未經化驗証明为铋，逐漸开采，第一次世界大战期間，因兵工需要关系，矿业甚发达，1916—1935 二十年間，平均年产純铋 22,000 余吨，自 1915 年来先后

經丁格蘭, 王曉青, 王曰倫, 張兆瑾, 王植, 楊慶如, 劉國昌等, 調查研究。

区域地層, 自上而下, 略如下表:

- | | |
|-----------------|--------------------------------|
| III、下石炭紀 | 9. 潯水煤系 80—100 公尺 |
| | 8. 石磴子灰岩 70—150 公尺 |
| | 7. 雪峯山砂岩, 含云母砂岩, 200 公尺 |
| II、上泥盆紀
錫礦山系 | 6. 馬牯腦灰岩, 豆狀結構之厚層灰岩, 225 公尺 |
| | 5. 泥塘里含鐵砂岩, 為鮞狀鐵礦及含鐵砂岩, 1—2 公尺 |
| | 4. 兔子塘灰岩, 質純, 富含化石, 10—20 公尺 |
| I、上泥盆紀
奮田橋系 | 3. 長龍界頁岩, 90 公尺。 |
| | 2. 七里江砂化灰岩, 160 公尺, 為主要含礦層。 |
| | 1. 老礦山灰岩 含單體及復體珊瑚化石, 50 公尺。 |

上述地層, 構成東北西南向的背斜, 長約 6 公里, 寬 1—1.5 公里, 在此大背斜層上, 有次一級的三個小背斜及兩個小向斜, 在礦區北部的小背斜, 稱為老礦山背斜; 在礦區南部的兩小背斜, 在西者稱炭山界背斜, 在東者稱聶家沖背斜, 此二小背斜之間為泥塘里向斜, 而在南北兩組背斜之間的為毛家塘向斜, 礦體多產於這些小背斜的軸部。

在此大背斜的西翼, 有個斜切背斜構造的南北向大斷層, 使下石炭紀灰岩與七里江灰岩及老礦山灰岩相接觸, 斷距在 200 公尺以上。

錫礦山背斜東翼的岩層向東南傾斜, 軸部岩層平緩, (8° — 14°), 向東南傾角逐漸增大至 30° 左右。

礦區內斷層頗多, 主要分為逆斷層, 縱斷層和橫斷層三組。

礦體位於背斜軸部七里江灰岩內, 長向與背斜軸平行, 形狀不規則, 主要沿層理。節理或空洞充填交代而成; 脈狀, 扁豆狀, 浸染狀的都有; 厚度變化很大, 一般從數公分至 40 公分; 最大的礦體長 5, 厚 6.75, 寬 3.5 公尺。

礦體由背斜軸向東, 厚度漸減薄, 品位漸減低, 而含礦層位, 逐漸提高; 此外由南向北礦體層位, 也有逐漸升高的情況。

本區礦物成分簡單, 原生礦石礦物為輝錫礦, 次生礦物為錫赭石, 伴生金屬礦物有黃鐵礦, 赤鐵礦, 菱鐵礦, 黃鐵礦等; 脈石礦物以石英為主, 此外有重晶石, 方解石等; 輝錫礦呈塊狀及放射狀, 其生于晶洞中者, 可成完善的柱狀晶体, 長達 1 公尺。錫赭石或輝錫礦假晶, 或粉末狀, 石英的生成有早于輝錫礦的, 也有晚于輝錫礦的。

圍岩蝕變, 以矽化為主, 局部有黃鐵礦化及高嶺土化。礦體一般位於矽化帶的上部, 矽化帶的厚度, 與錫礦的厚度往往成正比例。如南部礦區的矽化帶較厚, 礦體也較厚。矽化帶的厚度一般達 35 公尺以上, 厚度在 25 公尺以下的地帶, 很少有富礦。

一般認為: 錫礦山大背斜及其西邊逆掩性質的南北向大斷層, 發生于海西期, 而火成活動含礦溶液的侵入, 成礦, 是在燕山期; 斷層起主要的通道作用, 長龍界頁岩起主要的蓋層作用, 背斜構造起主要的收聚作用, 七里江灰岩為主要的儲礦層。

湖南益陽板溪錫礦: 本礦區內主要地層為寒武紀前的板溪系板岩千枚岩及石英岩, 走向略近東西, 向南傾斜, 傾角陡峻。褶皺頻繁, 裂隙甚多。

石英輝錫礦脈, 沿千枚岩層面或裂隙生成。在本區內有兩條主脈, 走向東北, 傾角

在 50° 以上以至直立，露头長数百公尺，向下漸短，最厚部分达 6.5 公尺，兩端逐漸尖灭。輝錫矿在脉内成断續的凸鏡体，伴生金屬矿物有黃銅矿、黃鉄矿、方鉛矿、脉石矿物为石英、方解石及白云石。

矿脉近旁的圍岩，多变为淡黃綠色，表面滑膩，显見受絹云母化，綠泥石化及滑石化的影响，并常見有毒砂及黃鉄矿散粒。

矿脉中常夾有帶稜角的圍岩碎片，矿脉下盤与圍岩接触处又常見有一层脉壁粘土，这些現象都說明本区矿床主要是充填裂隙而成的。

广西右江的殘积或冰碛錫矿床：右江流域田阳，田东，天保，靖西，果德一帶，在石炭二疊紀灰岩的盆地內，浮盖着第三紀晚期的紅土层，厚約 1—8 公尺，內有团块狀紅錫矿礫石，小者如豆，大者如拳，呈浑圓形或稍具稜角的浑圓形，由各种氧化产物（錫赭石及黃錫矿）所構成，因紅土的渲染而呈紅色，当地統称为紅錫矿，其化学成分为： Sb 40—60%， CaCO_3 ， Al_2O_3 各在 10% 以上， SiO_2 ， Fe_2O_3 各在 5% 以上，肯定有工业价值。

关于此种矿床的成因，有人認為是灰岩中的原生錫矿，受风化变为氧化錫或氢氧化錫与紅土共存的殘积矿床，也有人認為礫石表面，有些具有擦痕，显系經過冰川的搬运，而后沉积，这是一种具有工业意义的新类型。

参 考 文 献

- (1) 塔塔林諾夫，別傑赫琴：矿床学第二編，中譯本 124—126 頁，1953
- (2) 麥加克揚：金屬矿床 210—216 頁，1955
- (3) 拉尔欽科：找矿勘探理論和方法：頁，1953
- (4) 斯米尔諾夫：矿产儲量分类規范第二輯（汞錫）中譯本 1955
- (5) 地質調查所：中国第七次矿业紀要，錫矿部分。1945
- (6) 張兆瑾：中国錫矿之类别 地質論評 2 卷 2 期 1937
- (7) 王曉青：湖南錫矿誌，湖南地質調查所專報 1938
- (8) 王植，楊慶如：湖南新化錫矿山錫矿地質，矿測通訊，78—79 合期。1947
- (9) 靳鳳桐：湖南錫矿論要 地質論評 14 卷 1949
- (10) 張兆瑾：中国錫矿区域論地質論評 16 卷 2 期，1951
- (11) Roush, G.A. Strategic Mineral Supplies. McGraw Hill, New York, 1939.
Chapter IX, (关于錫的产狀，用途，儲量，产量及分佈)
- (12) Сажин, Н. П. Сурьма, Металлургиздат, 1941.