

一个与前寒武纪火山碎屑沉积岩及超镁铁岩有成因联系的锡矿床

卢建春 黄有德

(中国有色金属工业总公司矿产地质研究院)

内容提要: 经详细研究九毛锡矿各类地质体的含锡量, 确定了锡在火山-沉积变质岩及变超镁铁岩中的初始富集。根据不同变质程度岩石含锡量变化趋势、微量元素含量的继承性关系、成因矿物等方面的研究, 确定锡矿床与超镁铁岩及火山-沉积岩间有成因联系。本文强调了锡的多重性及锡在超镁铁岩中的初始富集, 指出变质作用是古陆区锡成矿的重要地质营力。

主题词: 古陆区 锡矿床 超镁铁岩 初始富集 变质成矿 广西九毛

九毛锡矿是产于元古界的古老锡矿床。广西地质七队、广西勘探公司270队李在基、中国有色金属工业总公司矿产地质研究院程先耀、黄有德等(1984)先后在此进行过矿床成因研究, 认识不尽一致, 但都不同程度地注意到了锡矿化与四堡群片岩及超镁铁岩间的关系。笔者通过系统的研究, 发现矿床与上述岩石间有成因联系。探讨这类锡矿床的成因对丰富锡的成矿理论、开阔找锡的指导思想有重要意义。

一、矿区地质简介

矿区位于江南古陆南缘、元宝山短轴复式背斜东翼。地层从老到新依次为前寒武系四堡群片岩、板岩及震旦系含砾砂岩、千枚岩。区域构造线方向近于南北向。

四堡群形成于1350Ma以前, 由海相火山碎屑沉积岩及陆源碎屑建造组成, 矿区内从下至上分为白岩顶组、九小组、鱼西组。近矿围岩为鱼西组含凝灰质变砂岩、凝灰质云母石英片岩(图1)。

矿区内广泛出露的变质超镁铁岩呈南北向岩床(少数为岩墙状)产出, 分相不明显, 出露面积一般小于1 km²。出露于矿区西侧的元宝山花岗岩为一巨型岩基, 平面上呈椭圆形, 与围岩接触关系东陡西缓, 接触变质现象不明显。其由中粗粒黑云母花岗岩、粗粒花岗岩、中粗粒斑状花岗岩和细粒花岗岩组成, 其间多为相变关系。岩石化学成分属铝过饱和的钾长石花岗岩, $K_2O/Na_2O \geq 2$ 。岩石中同生锆石U-Pb年龄测定值为7.8—9.09Ma, 黑云母K-Ar年龄测定值为3.2—3.49Ma, 属雪峰期产物, 后受到加里东运动改造。

区内控矿构造主要是南北—北北东向断裂。这组断裂常沿变超镁铁岩与四堡群变质岩接触带发育。

锡矿体产出情况有三类: ①呈脉状产于变质超镁铁岩体内部; ②呈似层状产于超镁铁岩与片岩的接触带; ③呈似层状产于片岩内部, 与地层产状相近, 且随地层同步褶皱。

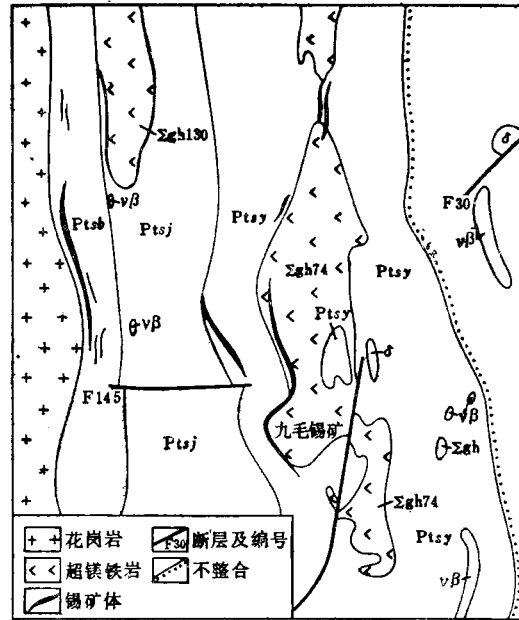


图 1 九毛锡矿地质草图

Ptsb—四堡群白岩顶组; Ptsj—四堡群九小组; Ptsy—四堡群鱼西组;
vβ—辉长辉绿岩; δ—闪长岩; Σgh74—超镁铁岩及编号

Fig. 1. Geological sketch map of the Jiumao tin deposit.

Ptsb—Baiyanding Formation of Sibao Group; Ptsj—Jiuxiao Formation of Sibao Group; Ptsy—Yuxi Formation of Sibao Group; vβ—Gabbro-diabase; δ—Diorite; Σgh74—Ultramafic rock body and its serial number.

二、四堡群及变超镁铁岩含锡性研究——锡的初始富集

经系统的镜下鉴定、结构构造分析、岩石化学计算等方面综合研究, 确定变超镁铁岩原岩为原生岩浆成因的角闪橄榄岩及橄榄角闪岩, 平均含 SiO_2 43.59%, ($\text{MgO} + \text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$)

达 39.16%, m'/f' 比值为 2.3—4.9。矿物组成大致为: 普通角闪石 ($2V = -74^\circ$, $Ng \wedge c = 22^\circ$) 63.021%, 贵橄榄石 ($2V = 85.6^\circ$, $Ng \wedge c = 90^\circ$) 29.31%, 斜方辉石 6.5%, 黑云母 1.16%。原岩变质后生成滑石菱镁岩、纤闪岩及蛇纹岩。岩石具纤维柱状结构、变余嵌晶包橄结构和块状构造。

四堡群鱼西组片岩矿物组成大致是: 酸性长石 10—20%, 石英 55%, 黑云母 3—15%, 白云母 5—10%, 含少量石榴子石、绿帘石、磷灰石、电气石。岩石具变余晶屑结构。斜长石晶屑不规则, 长 0.3—0.5mm,

表 1 九毛锡矿各类岩石含锡量
Table 1. Tin contents of various rocks
in Jiumao tin deposit

岩性	含凝灰 质片岩	不含凝 灰质片岩	含矿超 镁铁岩	不含矿超 镁铁岩
平均值 (ppm)	9.2	7.1	30.69	9.8
样品数	24	8	33	24
标准差	6.6	6.4	21.81	6.03
变异系数	0.72	0.9	0.71	0.62
浓度克拉克值	2.7	2.15	61.38	19.6
富集系数*	1.5	1.2	5.1	

*富集系数用桂北区域岩石含锡平均值 6.2ppm 为基础计算得出

偶见聚片双晶。17个斜长石的 Na_2O 、 K_2O 、 CaO 平均含量分别为10.81%、0.28%、0.76%，属钠长石。恢复其原岩为富钠质的中酸性火山物质与陆源碎屑物构成的凝灰质岩类及粘土岩类。

表1列出了九毛各类岩石的含锡量。由表1可见：①该区各类岩石的含锡量高于世界同类岩石；②各类岩石的富集系数都大于1，相对桂北区域岩石而言，九毛各类岩石中锡均有不同程度的富集；③含凝灰质片岩含锡高于不含凝灰质片岩；④含矿超镁铁岩含锡最高。

超镁铁岩残留的原生矿物含 SnO_2 0.02—0.06%（表2）。物相分析结果表明该岩石中的锡主要为硅酸锡（表3）。由此推测造岩矿物角闪石、橄榄石为锡的载体。

表2 造岩矿物含锡量 ($\text{SnO}_2\%$)
Table 2. Tin contents of rock-forming minerals ($\text{SnO}_2\%$)

矿物名称	样品数	平均值	变化范围
镁铁橄榄石	2	0.03	0.02—0.04
角闪石	6	0.04	0.02—0.06
变质透闪石	9	<0.01	<0.01

有色总公司矿产地质研究院岩矿室电子探针分析

表3 部分岩石锡物相分析结果(%)
Table 3. Physical phase analyses of tin in some rocks (in percentage)

编号	名称	总锡	SnO_2	SnS	硅酸锡	水锡
M-148	角闪岩	0.009	<0.005	<0.005	0.010	<0.005
M-155	闪长岩	0.021	<0.005	<0.005	0.012	<0.005
M-156	角闪岩	0.009	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005
M-158	角闪岩	0.0145	<0.005	<0.005	0.010	<0.005

有色总公司矿产地质研究院分析室分析

三、岩石和矿物中锡含量随变质程度的变化 ——锡的活化迁移

变质矿物共生组合分析结果表明，桂北地区四堡群片岩及超镁铁岩变质温度及压力上限处于区域变质的绿片岩相。在温克勒（1978）的相图上求得变质温度介于300—500℃之间。

超镁铁岩的原生矿物角闪石、橄榄石变质成透闪石和蛇纹石后， SnO_2 平均含量从0.02—0.06%下降至0.01%以下，有明显的迁出。对岩石进行的系统剖面研究发现岩石锡含量平均值随变质程度加深而降低，而在矿体附近有明显升高，构成明显的正负异常（表4），表明变质过程中有锡迁出并参加了成矿作用。

四堡群凝灰质片岩含极细小（粒径小于0.005 mm）无色透明的锡石。片岩中发育有更钠长石变质脉，脉内含有与片岩中特征

相似的锡石，但晶形较好，粒径增大。从片岩经变质脉再到锡矿体，主要矿物成分不变，但粒度增大（锡石粒径从0.005 mm→0.05 mm→0.2 mm，更钠长石从0.005—0.01 mm→0.02—0.15 mm→0.6—0.8 mm，黑云母从0.03 mm→0.5 mm→0.7 mm），锡含量增加（如

表4 超镁铁岩含锡量(ppm)与变质程度的关系
Table 4. Tin content (ppm) of ultramafic rocks in relation to grade of metamorphism

岩性	蛇纹石化角闪橄榄岩	蛇纹岩及透闪岩	近矿蛇纹岩及透闪岩
样品数	7	7	28
平均值	18.28	4.42	61.4
标准差	10.33	2.99	109
变异系数	0.565	0.67	1.78

变质黑云母或金云母, 含 SnO_2 达 0.15—0.17%, 铁铝榴石含 SnO_2 达 0.11—0.12%。

对采集于变超镁铁岩、四堡群片岩、元宝山花岗岩及不同产状矿体的大量样品进行了微量组分含量分析。统计结果表明, 不同产状矿体中 Rb、Sr、Ti 等元素的含量与相应的围岩间有明显的继承关系 (图2)。

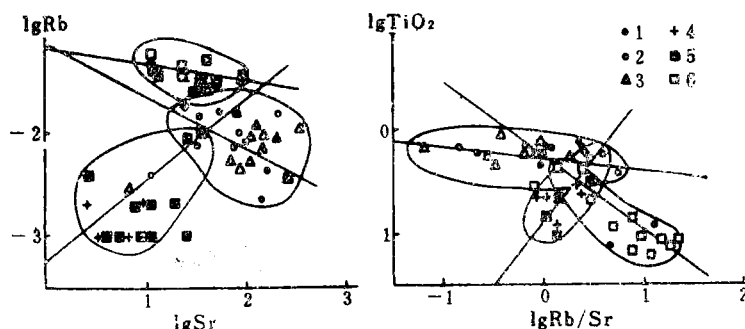


图 2 不同产状矿体与相应围岩中 Rb、Sr、TiO₂ 的分布特征

1—片岩中锡矿石; 2—不含凝灰质片岩; 3—含凝灰质片岩; 4—超镁铁岩; 5—超镁铁岩中锡矿石;
6—元宝山花岗岩

Fig. 2. Rb, Sr, TiO₂ distribution in orebodies with different modes of occurrence and their respective wall rocks.

1—Tin ore in schist; 2—Nontuffaceous schist; 3—Tuffaceous schist; 4—Ultramafic rocks; 5—Tin ore in ultramafic rocks; 6—Yuanbaoshan granite.

矿体中云母属变质成因的镁质黑云母及金云母, 其种属特征明显地受围岩性质的制约 (周卫宁、付金宝, 1985)。产在云母石英片岩及其中的51号矿体中的云母因围岩中镁含量较低, 属镁质黑云母; 而产在超镁铁岩内接触带及其中的54号矿体中的云母则因围岩镁含量增高而为金云母。表5是九毛锡矿及一些典型的与花岗岩有关的矿床中云母的微量组分含量。对比可见, 九毛锡矿床无论是矿体或近矿围岩中的云母, 其 Li、Rb、Ta、Nb 均较低, 而 V、Cr、Ni、Ba 较高; 挥发分主要为 H₂O, F 较低。这种富基性元素的特征表明黑云母的形成主要受超镁铁岩影响。而栗木矿区中云母富 Li、Rb、Nb、Ta, 贫 Ba、Cr、Ni, 挥发分中含大量 F, 与花岗岩关系密切。

表 5 锡矿体中黑云母微量元素含量 (ppm)
Table 5. Minor element contents of biotite from tin orebodies (in ppm)

样号	矿区	产状	Li	RbO	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	Be	V	Cr	F(%)	Ni	Ba
51-矿	桂北九毛	片岩中51号矿体	170	400	18	7	<1	410	455	0.965	94	1200
51-岩		片岩 (51号矿体的围岩)	185	520	5	2.5	<1	255	1623	1.10	170	600
54-矿		超基性岩接触带54号矿体	108	530	1.5	11.5	<1	310	≥3000	0.935	51	600
54-岩		超基性岩 (54号矿体围岩)	165	570	1.5	4.5	<1	370	≥3000	1.33	57	750
牛-5	广西栗木	牛坑锡石英脉	12400	5100	490	106				2.90		
ZK-2-26		水溪庙含钨锡石英脉	33150	9400	55.3	32.5	34	10	17	6.25	<20	180
长-白	广西珊瑚	长营岭钨锡长石石英脉	1200	2350	1	<1	12	8.8		1.73		800

(据周卫宁、付金宝1985年资料)

对锡石进行微量组分研究得到相同结果。九毛锡矿床锡石明显地富含基性元素, 含Cr达60ppm (图3), 显示锡成矿与超镁铁岩有关。其他类型锡矿床中锡石含Cr普遍很低, 特别是栗木锡矿, 锡石含Cr均低于1.5ppm。锡石中V的含量及黄铁矿、磁黄铁矿中微量组分含量均显示同样结果。据伍勤生(1986)对九毛锡矿锡石稀土元素的研究, 锡石稀土配分模式同时反映超镁铁岩及凝灰质片岩稀土模式的特点, 亦可证明锡矿床与这两类岩石间的成因联系。

四、矿化特征

该矿床最突出的特征是发育一套变质矿物组合及变质结构构造, 矿物组合单一, 与围岩间有明显的一致性, 不具外来热液活动的明显特征。各矿体的综合特征扼要列于表6。

锡矿化有两期。第一期发生在变质中晚期, 形成含锡石白云母石英片岩等类型矿石, 以重结晶作用为主。由于变质作用主要处于相对封闭还原的环境, 溶液组分相对稳定, 岩石受定向压力作用, 没有良好的储矿空间, 造成锡石沿片理集中, 与石英、钠长石嵌生, 且颗粒小、呈他形(照片1)。

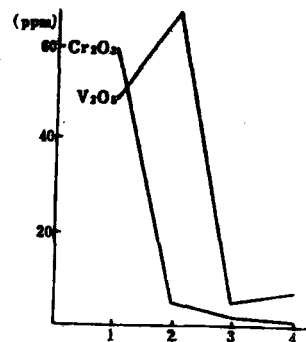


图3 不同矿床中锡石的微量元素含量对比

1—九毛锡矿床; 2—珊瑚长营岭锡钨石英脉;
3—栗木花岗岩型锡矿床; 4—栗木石英脉型锡矿床

Fig. 3. Minor element contents of different ore deposits.

1—Jiumao tin deposit; 2—Changyingling tin-tungsten deposit at Shanhu; 3—Limu granite type tin deposit; 4—Limu quartz vein type tin deposit.



照片 1

含锡石(Cs)石英白云母(Ms)片岩 锡石与更钠长石(Ab)嵌生 薄片(+) ×144 M-104

照片 2

含锡石(Cs)石英黑云母(Bi)片岩 薄片(+) ×57 M-114

第二期矿化发生在退化变质热液活动期, 可分为三个阶段。①黑云母锡石阶段: 系退化变质作用初期伴随黑云母生成而出现的一次矿化活动, 形成含锡石和硫化物的角闪黑云母片岩等类型矿石(照片2)。交代作用对锡的富集有巨大的作用。②磁黄铁矿阶段: 主要生成硫化物, 与锡石沉淀没有明显的关系。③绿泥石阶段: 是较晚的一次矿化活动, 有少量锡石及碳酸盐矿物生成。

超镁铁岩体内部的锡矿化, 以其矿物组合十分单一可以认为主要与岩体本身的变质作用及退化变质热液充填-交代作用有关。其中浸染状锡石硫化物矿石(照片3)形成于变质中晚期, 锡石透闪石(照片4)石棉脉形成于退化变质热液充填交代期。



照片 3

磁黄铁矿 (Po) 包裹锡石 (Cs) 和透闪石 (Tre)
薄片 (+) ×144 M-11

照片 4

锡石 (Cs)-透闪石 (Tre)-碳酸盐矿物组合
薄片 (+) ×57 M-20

表 6 广西九毛锡矿床主要矿石类型及其特征

Table 6. Main ore types of the Jiumaos tin deposit and their characteristics

矿体类型	矿石类型	产 状	矿 物 成 分	矿石构造	矿石结构	围岩蚀变	主要有用元素
片岩型	含锡石白云母石英片岩	呈似层状、透镜状产于四堡群片岩中	石英、黑云母、白云母、钠长石、绿泥石、锡石	片状	变晶结构, 锡石呈他形	不明显	Sn
	含锡石金属硫化物角闪石黑云母片岩、石英黑云母片岩	呈似层状、透镜状产于四堡群片岩与变超镁铁岩接触带	黑云母、角闪石、石英、钠长石、绿泥石、方解石、锡石、磁黄铁矿	片状	变晶结构, 锡石呈半自形一自形交代结构	黑云母化、轻微碳酸盐化	Sn, Cu, Au
过渡型	含锡石黑云母化透闪石滑石蛇纹岩	同上	透闪石、滑石、蛇纹石、黑云母、锡石、少量磁黄铁矿和碳酸盐矿物	片状、块状	变晶结构, 锡石呈半自形粒状	黑云母化、透闪石化、碳酸盐岩化	Sn, Cu, Au
岩体	稠密浸染一块状锡石硫化物矿石	呈脉状产于变超镁铁岩体中	滑石、蛇纹石、透闪石、阳起石、碳酸盐矿物、锡石、磁黄铁矿、黄铁矿	块状	变晶结构、变余结构, 锡石呈半自形	滑石化、透闪石化、碳酸盐化	Sn, Cu, Au
	浸染状锡石硫化物矿石	呈团块状不均匀分布于变超镁铁岩中	滑石、蛇纹石、透闪石、绿泥石、碳酸盐矿物、锡石、磁黄铁矿、方黄铜矿、镍黄铁矿、钴镍黄铁矿、磁铁矿	块状	同上	同上	Sn, Cu, Au
	锡石透闪石石棉矿石	呈脉状产于变超镁铁岩体中	透闪石为主, 有滑石、蛇纹石及碳酸盐矿物, 金属矿物主要为锡石	块状、纤维状	变余结构、交代结构	透闪石化、碳酸盐化	Sn

由以上资料可得如下结论:

(1) 矿石的矿物组合为绿片岩相的变质矿物组合, 叠加有退化变质热液矿物。矿石具变晶结构、变余结构和片状构造。成矿流体的氧同位素研究证明有变质水加入^①。因此矿床具变质-热液矿床的特征。

(2) 矿化发生在变质中晚期重结晶-交代阶段及退化变质热液活动阶段。矿物的重结晶, 特别是伴随黑云母生成的热液 K^+ 交代对锡矿化有重要作用。超镁铁岩内部, 退化变质作用期锡石的沉淀与透闪石大量生成有成因联系。

(3) 绝大多数金属硫化物在主要锡矿化之后形成, 矿床应划归为锡石-硅酸盐建造。

(4) 矿区西侧元宝山花岗岩对锡矿化的功能是提供热动力及部分矿质。一方面表现为在岩浆局部上侵过程中导致地层产生褶皱、断裂, 同时促使含锡变质流体流动、向断裂集中; 另外, 也有岩浆热液参加成矿作用。

五、成矿流体性质及成矿物化条件探讨

根据矿物液体包裹体测温及盐度测定结果, 用何知礼推荐的方法^[1]求取流体的密度, 进而求得压力对均化温度的校正值 Δt_i , 然后在图 4 中求得成矿压力的近似值。结果列于表 7。

用矿物液体包裹体成分测定结果, 以摩尔浓度为单位作锡石包裹体成分的 $K-Na-\sqrt{Ca}$ 及 $F-Cl-\sqrt{CO_2}$ 三角图 (图 5), 可将超镁铁岩内部矿体及接触带矿体之成矿流体划为两类, 前者富 Na^+ 、 Cl^- , 后者富 K^+ 、 F^- 。

流体中 CO_2 稳定存在, 而矿物组合中有碳酸盐矿物。假设碳酸盐矿物与成矿主期矿物达到平衡, 采用 $CO_2-H_2O-NaCl$ 体系 pH 计算法求流体的 pH 值范围。设溶液中 H_2O 、 H^+ 、 OH^- 、

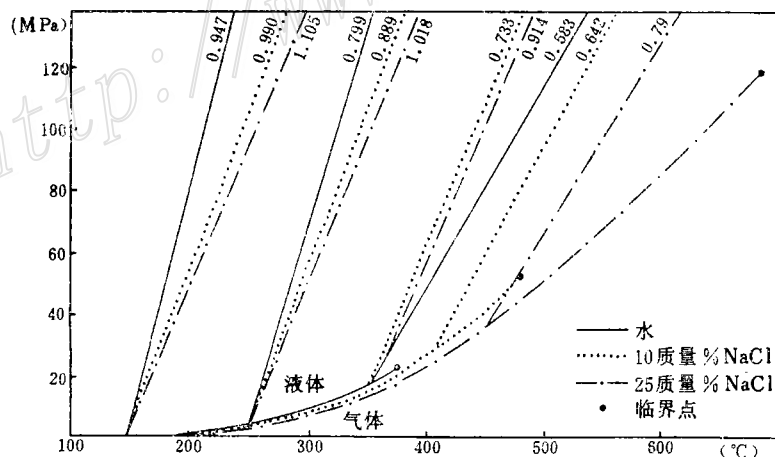


图 4 H_2O -10质量% NaCl 和 25质量% NaCl 溶液相图的一部分
(引自 Roedder, 1980)

Fig. 4. Part of phase diagram for H_2O -10 mass% NaCl and 2.5 mass% NaCl solution.

① 有色总公司矿产地质研究院1984年资料

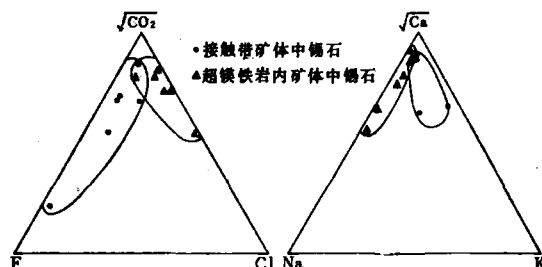


图 5 锡石包裹体成分的 $\sqrt{\text{CO}_2}$ -F-Cl 及 $\sqrt{\text{Ca}}$ -Na-K 图

Fig. 5. $\sqrt{\text{CO}_2}$ -F-Cl and $\sqrt{\text{Ca}}$ -Na-K diagram for composition of inclusions in cassiterites.

• Cassiterite from orebodies at contact zone; ▲ Cassiterite from orebodies in ultramafic rocks.

表 7 主要矿体成矿温度及压力

Table 7. Ore-forming temperatures and pressures of the main ore-body

序 号	样品号	测温矿物	温 度 (°C)			成 矿 压 力 (MPa)
			均化温度	校 正 值	成矿温度	
1	51-1	石 英	295	20—30	315—325	50—60
2	54-6	石 英	305	20—30	325—335	62—68
3	51-4	锡 石	254	20—30	274—284	
4	65-1	锡 石	204	20—30	224—234	44.4—55.5
5	65-2	锡 石	200	20—30	220—230	40—50
6	65-3	锡 石	210	20—30	230—240	50—57.5
7	65-3	锡 石	213	20—30	233—243	56—61
8	65-10	锡 石	204	20—30	224—234	44.4—55.5
9	65-11	锡 石	211	20—30	231—241	51—59

据吴开华、喻铁阶1984年资料

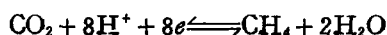
Na^+ 、 Cl^- 、 NaCl 、 NaOH 、 HCO_3^- 、 H_2CO_3 、 CO_2 及 NaHCO_3 达化学平衡，有：

$$[a_{\text{H}^+}]^2 = \left[\frac{2K_{\text{H}_2\text{CO}_3} \cdot K_{\text{HCl}} \cdot P_{\text{CO}_2}}{K_g^0 [(2K_{\text{HCl}} - K_{\text{NaCl}} + (K_{\text{NaCl}}^2 + 4K_{\text{NaCl}} \Sigma \text{Na}^+)^{\frac{1}{2}})]} \right] \times$$

$$\left[1.0 + \frac{-K_{\text{NaCl}} + (K_{\text{NaCl}}^2 \cdot \Sigma \text{Na}^+)^{\frac{1}{2}}}{2K_{\text{NaHCO}_3}} \right]$$

式中 K_g^0 、 K_{HCl} 、 K_{NaCl} 、 $K_{\text{H}_2\text{CO}_3}$ 、 K_{NaHCO_3} 为一些中间反应的平衡常数， P_{CO_2} 为二氧化碳分压， ΣNa^+ 为钠离子总摩尔分数。利用包裹体测温数据及成分分析数据即可由上式求出流体的 pH 值，结果列于表 8。

求取 Eh 值考虑了溶液中 CO_2 、 H^+ 、 CH_4 及 H_2O 的化学平衡：



① K_g^0 为反应 $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 的平衡常数

$$E_h = E_h^0 + \frac{2.303RT}{nF} \cdot \lg \frac{[\text{CO}_2][\text{H}^+]^8}{[\text{CH}_4]}$$

式中 R 为气体常数、 n 为电子数, F 为法拉第常数、 T 用热力学温度。将石英和锡石的形成温度分别用 300°C 、 200°C 近似代表, 并将 $\lg[\text{H}^+]$ 用 pH 表示, 则得 E_h - pH 方程:

$$T = 273.2 + 200 \quad E_h = 0.0666 - 0.09384\text{pH} + 0.01173 \lg \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{CH}_4]}$$

$$T = 273.2 + 300 \quad E_h = 0.0167 - 0.11368\text{pH} + 0.01421 \lg \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{CH}_4]}$$

同理, 利用 CO_2 、 H_2 、 CH_4 的化学平衡推导出氧逸度计算公式^①:

$$\lg f_{\text{O}_2(\text{下限})} = \frac{180.415T - 563292}{2.303 \times 8.314T} - \lg 2\text{H} \uparrow$$

$$\lg f_{\text{O}_2(\text{上限})} = \frac{1}{2} \left(\lg \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{CH}_4]} - \frac{474.772T - 896422}{2.303 \times 8.314T} \right)$$

计算得出 $\lg f_{\text{O}_2}$ 变化范围为 -32 — -36 。

表 8 九毛锡矿床成矿流体物理化学参数计算值
Table 8. Calculated physicochemical parameters of metallogenic fluids in the Jiumao tin deposit

样 品 编 号	51-1	51-5	54-3	54-6	54-7	54-8	51-1	51-2
测 定 矿 物	石 英	石 英	石 英	石 英	石 英	石 英	锡 石	锡 石
pH 上 限	5.1	4.9	5.0	5.0	4.9	4.7	4.3	3.1
pH 下 限	4.9	4.8	4.9	4.8	4.6	4.1	4.1	3
Eh(V) 上 限	-0.55	-0.54	-0.55	-0.55	-0.49	-0.49	-0.29	
Eh(V) 下 限	-0.53	-0.52	-0.54	-0.53	-0.48	-0.45		

样 品 编 号	51-4	54-1	54-4	65-1	65-2	65-3	65-10	65-11	C14
测 定 矿 物	锡 石	锡 石	锡 石	锡 石	锡 石	锡 石	锡 石	锡 石	锡 石
pH 上 限	4.4	4.8	5.0	4.0	4.4	3.8	4.4	4.0	3.9
pH 下 限	4.23	4.6	4.9	3.0	4.2	3.6	4.3	3.8	3.7
Eh(V) 上 限	-0.31			-0.31					
Eh(V) 下 限	-0.30			-0.29					

六、矿床成因及成矿机理

综合上述讨论可以看出, 该锡矿床成因独特而又复杂, 成矿过程经历了初始富集至活化成矿的漫长地质历史。

① 据徐文忻、蒋治渝 1984 资料

1. 锡的地球化学特性及锡的初始富集

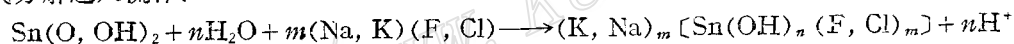
造成锡在超镁铁岩中富集的原因是锡的多重地球化学亲和性。继戈尔德施密特(1930、1933)提出锡具有亲铁性并富集在陨石的富铁相里以后,许多学者进行了一系列研究,都比较一致地认为锡在高温时亲铁,温度降低以亲石为主^[3]。

锡在地球各圈层里的分配亦显示多重亲和性。当地球分异为金属相地核和硅酸盐地幔时,锡显示亲铁性进入地核,当地幔分异出上地幔和地壳时,锡又显示亲硫和亲石性而富集于地壳^①。近年来的实验证明,在高温($1180^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$)条件下硅酸盐熔体熔离形成的较基性和较酸性两部分熔体间,锡优先进入前者^[6]。这既直接证明了锡的高温亲铁性,同时也获得了锡可以在基性熔体中富集的实验证据。因此,当锡在特定的地球化学环境和物化条件下表现出亲铁性时,它将与铁同分配而进入超镁铁熔浆。这种特定的地化环境即区域地球化学异常,某种程度上受地幔不均一性的影响。

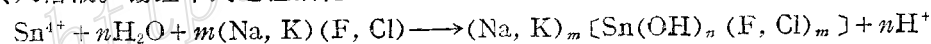
四堡群凝灰质岩石中锡的富集与中酸性火山作用有关,因而可能被火山物质携带,在海盆中海解生成 SnCl_4 , SnCl_4 水解生成 $\text{Sn}(\text{OH})_4$ 沉淀。成岩过程中 $\text{Sn}(\text{OH})_4$ 部分脱水。实验证明 $\text{Sn}(\text{OH})_4$ 完全脱水生成 SnO_2 需 200°C 以上的温度且持续相当长的时间。不完全脱水的产物为淡黄色纤维状的水锡石^[2]。后生作用中可能有部分水锡石进一步脱水生成微粒锡石。

2. 区域变质作用及退化变质热液活动在锡成矿作用中的意义

水锡石是一种水胶状锡氧化物-氢氧化物,难溶于稀盐酸,但稍加热即快速溶解^[4]。这种易溶性与其晶体结构有关。水锡石与锡石间的显著差异是金属键部分转变为氢键,造成内部电价不平衡,晶格中锡的位置上出现空缺^[2]而处于不稳定状态。在变质流体作用下可能按下式分解进入流体:



超镁铁岩中,锡主要赋存于造岩矿物角闪石、橄榄石中。随着这些矿物变质成阳起石、蛇纹石,铁呈磁铁矿析出,部分活性组分,包括橄榄石中的部分镁、角闪石中的 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 F^- 等转入溶液。锡经下列过程活化:



用前面计算得出的 T 、 pH 、 Eh 数据作 Eh-pH 图和 $T\text{-pH}$ 图(图6),可看出成矿溶液的演化阶段及变化趋势:(1)从变质中晚期石英、钠长石重结晶和少量锡石沉淀到变质热液交代期大量锡石沉淀阶段,溶液温度从 325°C — 315°C 逐渐下降到 240 — 220°C ;(2)流体的 pH 值随温度下降向酸性方向演化;(3) Eh 由较强还原向较弱还原演化;(4) f_{O_2} 降低。大量锡石的沉淀发生在温度为 250°C — 220°C , pH 值为 5.2 — 5.8 , Eh 值为 -0.29V — -0.50V , $\lg f_{\text{O}_2}$ 为 -26 — -38 的条件下。

矿床的成矿作用可综合如下:变质作用中晚期,在相对封闭、还原和 pH 值相对较高的环境中,四堡群岩石内之石英、钠长石等矿物重结晶,伴随生成少量锡石。到变质作用晚期,随着花岗岩浆局部上侵,沿超镁铁岩与四堡群片岩的接触带产生破裂,变质流体在花岗岩浆侵位的热动力驱动下渗滤扩散加剧,向裂隙集中。由于压力释放,封闭系统转为开放,物化条件发生巨大变化,同时由于接触带岩性的差异,都使得变质流体的稳定性下降。在接

① 黎彤1976年资料

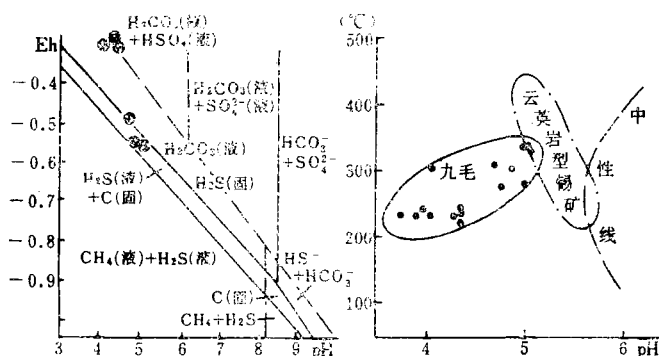
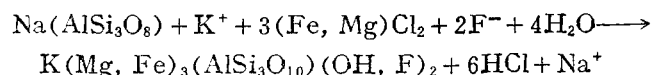


图6 Eh-pH图与T-pH图

Fig. 6. Eh-pH diagram and T-pH diagram.

触带岩石富 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Si^{4+} 等条件下交代形成富镁的黑云母:



反应向右进行必然引起溶液向酸性急剧转化, 同时 K^+ 浓度降低。锡的络合物在温度下降、pH 值降低、Eh 值升高及碱金属元素浓度降低等因素的影响下, 稳定性急剧下降而沉淀出锡石。由于溶液演化迅速, 锡沉淀快, 造成锡石粒度小、自形程度差。变质超镁铁岩内部的成矿过程与接触带中相似。但变质中晚期局部矿化作用形成的锡石与变质透闪石及滑石、蛇纹石共生。退化变质热液充填交代过程以生成大量热液透闪石为特征。由于流体主要来自岩体本身, 因而成矿以充填作用为主, 且矿化作用缓慢, 生成的锡石颗粒较大, 自形程度较好。

研究过程中得到李志鹤教授、程先耀、曾骥良、蔡宏渊、姚金炎、魏明秀等工程师的帮助, 李在基、李泽世、唐太和、潘萃兰工程师为野外工作提供了方便, 彭振安、周卫宁、蒋治渝、徐文忻、吴开华等同志提供了大量资料, 对此, 笔者一并致以谢忱。

参 考 文 献

- [1] 何知礼 1982 《包裹体矿物学》 地质出版社
- [2] 魏明秀 1982 水锡石——一种可能的工业锡矿物 地质地球化学 第6期
- [3] Masako Shima, 1964, The distribution of germanium and tin in meteorites, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 28, p. 517.
- [4] Taylor, R. G., 1979, *Geology of Tin Deposits*.
- [5] Барсуков, В. Л. и Дурасова, Н. А., 1983, Особенности поведения олова при ликвации алюмосиликатного расплава. *Геохимия* Вып. 2, стр. 113.
- [6] Барсуков В. Л., 1974, Основные черты геохимии олова. из-во, Наука, М. Р. стр. 113.

A TIN DEPOSIT GENETICALLY RELATED TO SUBMARINE VOLCANICLASTIC ROCKS AND ULTRAMAFIC ROCKS

Lu Jianchun and Huang Youde

(Research Institute of Geology for Mineral Resources, China National Nonferrous Metals Industry Corporation, Guilin, Guangxi)

Abstract

The Jiumao tin deposit occurs in schists of Upper Proterozoic Sibao Group, meta-ultramafic intrusion and their contact zone. The ore consists of a series of metamorphic minerals, such as biotite, muscovite, albite, garnet, quartz, cassiterite and a little sulfides, with metacrystal and palimpsest texture and schistose structure. Cassiterites are commonly in orientational arrangement along cleavages of biotite and muscovite, with part of them inlaid with albite and quartz.

The authors have reached the conclusion that the orebodies are genetically related to their country rocks—submarine volcanoclastic rocks and ultramafic rocks on the basis of the following evidence: (1) tin contents of these two sorts of rocks are very high, averaging 9.2ppm and 33ppm respectively, with the mineralization coefficient being 1.5 and 5.1; (2) the α_{Sn} values of the rocks get lower with the heightening of the metamorphism and increase remarkably near the orebodies, forming clear positive and negative anomalies; (3) trace element contents show inheritance between orebodies and country rocks; (4) mineralogical evidence of cassiterite, biotite and pyrrhotite points to the same conclusion; (5) the orebodies are consistent with the metamorphosed country rocks in such aspects as mineral association, texture and structure.

It is suggested that there occurred primary concentration of tin in the submarine volcanoclastic rocks and ultramafic rocks. During the metamorphism of late Proterozoic, tin was activated and transferred by metamorphic solutions, and then precipitated to form valuable tin ore deposits in the process of retrogressive metamorphism accompanied by the potassium metasomatic process characterized by the formation of Mg^{2+} -rich biotite; in metaultramafic rocks, the precipitation of cassiterite was accompanied by the filling and metasomatic action of metamorphic solutions which were mainly derived from ultramafic intrusions. The ore deposit should be classified as cassiterite-silicate formation superimposed by some sulfides.

Cassiterites were deposited at 220—350℃, 400—600 bar, low Eh (about -0.33—0.57 V), low pH (about 4.2—5.4), and low f_{O_2} (about 10^{-26} — 10^{-36} bar).

The siderophile nature of tin and the primary concentration of tin in ultramafic rocks are emphatically discussed in the paper, and the important role that the metamorphic solution played in the activation and migration of tin is also stressed. All the studies and discussions indicate the possibility of finding cassiterite-silicate formation in old land area.

<http://www.kcdz.ac.cn/>