

银岩斑岩锡矿成矿物理化学条件 及成矿物质来源

谢奕汉 赵瑞 李若梅 王英兰

(中国科学院地质研究所)

内容提要: 本文通过包裹体研究,探讨了银岩斑岩锡矿成矿物理化学条件;通过稀土及稳定同位素研究,探讨了成矿物质及成矿热液来源。包裹体研究表明,斑岩锡矿矿石含有大量气体包裹体和多相包裹体组成的沸腾包裹体,说明锡矿化是在成矿热液减压沸腾条件下发生的。矿化温度为300—400℃,局部高达550℃,热液成分主要为钾钠的氯化物溶液,含盐度高达64质量%。包裹体以含子矿物种类及CO₂较多而区别于其它类型斑岩铜矿。稀土及稳定同位素研究表明成岩成矿物质来自硅铝质地壳重熔的花岗岩浆,成矿热液来自岩浆水,受少量地下水的混染。

主题词: 包裹体 均一温度 气体成分 同位素组成 斑岩锡矿 银岩

一、矿床地质概况^[1]

广东省银岩斑岩锡矿位于吴川-四会大断裂的西侧,云开隆起的大田顶弧形构造带轴部。

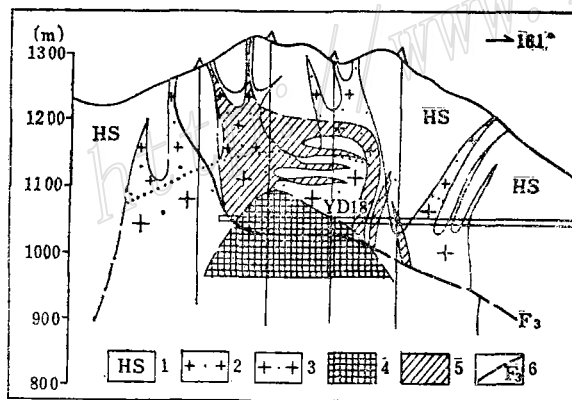


图1 银岩斑岩锡矿剖面图

(据梁树钊,1983)

1—角岩; 2—石英斑岩; 3—花岗斑岩; 4—表内锡矿体;
5—表外锡矿体; 6—断层及编号

Fig.1. Geological section of the Yinyan porphyry tin deposit.

1—Hornfels; 2—Quartz porphyry; 3—Granite porphyry;
4—Tin orebody with economic value; 5—Tin orebody without economic value; 6—Fault and its serial number.

矿区为一背斜构造,出露地层为前泥盆纪石英片岩、片麻岩及眼球状混合岩。矿区断裂发育。含矿岩体为花岗斑岩和石英斑岩组成的复式岩体,沿背斜轴部分布。在地表出露数条石英斑岩脉,往下约100m处汇合成一花岗斑岩体。岩体横断面为椭圆形,面积约0.06km²,纵剖面呈筒状体,接触面甚陡。花岗斑岩的全岩钾-氩同位素年龄约92Ma,属燕山晚期产物。复式岩体顶部具有明显的爆破特征,周围有爆破角砾和由爆破而产生的裂隙网。花岗斑岩的化学成分以富硅、碱及富氟、锡、钼、铋为特征。

锡矿体有四种类型:(1)斑岩锡矿体,产在花岗岩体顶部,呈倒

置杯状,全岩矿化,矿体厚达200m以上,矿石呈细脉浸染状构造。(2)钼-钨-锡矿体,产

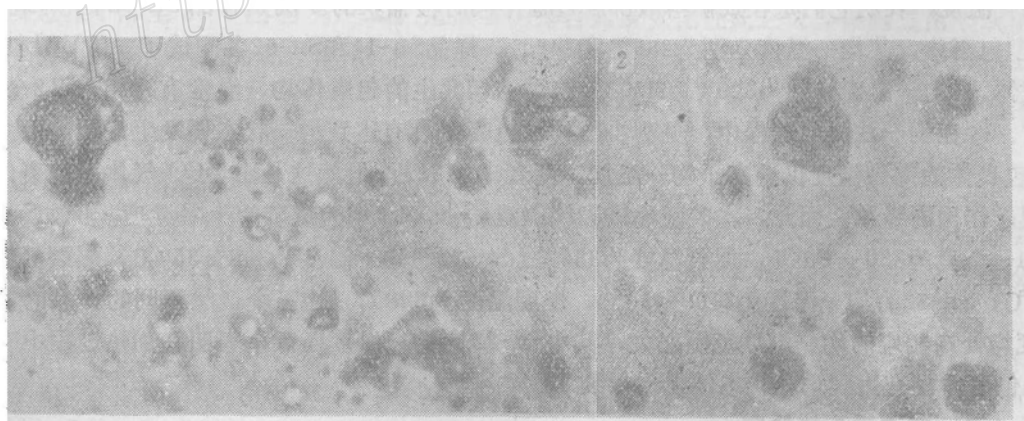
在斑岩锡矿体的核部, 钼矿体和钨矿体呈近似水平的层状交替出现, 矿石为细脉浸染状构造。(3) 脉状锡矿体, 产在近地表的石英斑岩脉中, 矿体呈透镜状或脉状, 规模不大。(4) 硫化物型锡矿体, 产于外接触带围岩的裂隙中, 呈脉状或透镜状。矿石中金属矿物有锡石、黑钨矿、辉钼矿、辉铋矿、黄铁矿、黄铜矿及少量方铅矿、闪锌矿、赤铁矿、磁铁矿及磷钼矿等, 非金属矿物有石英、萤石、长石等。与矿化关系密切的围岩蚀变有云英岩化、绢英岩化和绿泥石化。

二、成矿物理化学条件

(一) 包裹体特征

银岩锡矿矿石含有大量包裹体, 其中有气体包裹体(V型)、液体包裹体(L型)、多相包裹体(S型)和含液态 CO_2 包裹体(C型)。它们以不同的组合方式出现在矿床的不同部位。在矿化花岗斑岩的上部, 即斑岩锡矿体赋存的部位, 为V型和S型包裹体的组合(照片1); 在复式岩体的顶部为V型、C型和少量S型包裹体的组合(照片2); 在复式岩体的深部为L型和少量S型包裹体的组合(照片3); 外接触带围岩中的硫化物锡石脉为L型包裹体(照片4)。包裹体的数量以斑岩锡矿体中最多, 由此往下或往上至围岩中脉状矿体, 包裹体的数量明显减少。包裹体的大小相差悬殊, 特别是在斑岩锡矿体中, 大者达 $30-40\mu\text{m}$, 小者仅 $1-2\mu\text{m}$, 甚至更小。围岩中的矿脉或深部矿体中的包裹体的大小变化不大, 一般为 $6-12\mu\text{m}$ 。包裹体的形态随类型不同而变化, V型和S型多为负晶形, L型多为浑圆形或不规则状。S型包裹体的子矿物以石盐、钾盐为主, 种类多达7—8种以上, 经扫描电镜定性分析, 子矿物含有Na、K、Al、Si、Mn、Fe、Cl和S等成分。

上述矿石中V型和S型包裹体的密切共存, 表明它们是在矿液沸腾过程中同时被正在生长的矿物晶体捕获的, 矿化是在矿液沸腾环境中发生的。而沸腾包裹体的数量多少和分布范围反映了矿液沸腾的强烈程度。强烈沸腾的矿液分布范围与斑岩富矿体赋存部位一致, 这进一步表明矿液剧烈沸腾是斑岩锡矿形成的重要条件之一。

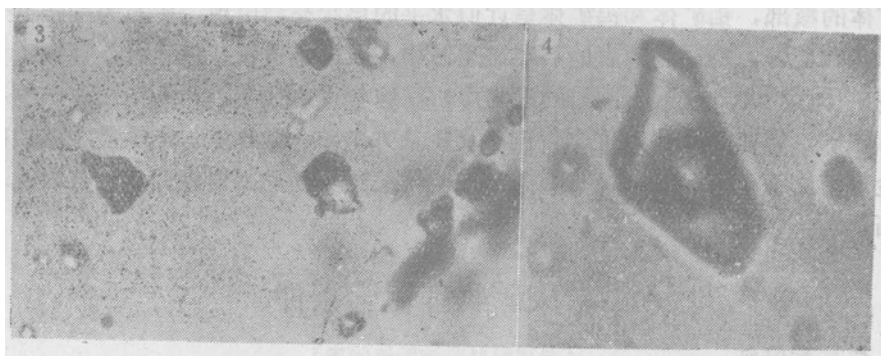


照片 1

由V型和S型组成的沸腾包裹体, 大者 $15-20\mu\text{m}$, 小者 $1-2\mu\text{m}$, 发育于花岗斑岩体上部(Sn-42样品)

照片 2

由V型、C型、S型组成的沸腾包裹体, 大者 $6-10\mu\text{m}$, 小者 $1-2\mu\text{m}$, 发育于复式岩体顶部(Sn-28样品)



照片 3

L型+少量S型包裹体, 6—10 μm , 发育于花岗斑岩体下部 (Sn-56样品)

照片 4

L型包裹体, 15—25 μm , 发育于硫化物石英脉中 (Sn-30样品)

与其它斑岩型矿床比较, 斑岩锡矿的包裹体特征与斑岩铜矿的十分相似。两者的富矿体均有大量的气体包裹体和多相包裹体组成的沸腾包裹体, 多相包裹体的子矿物以石盐、钾盐为主, 种类多达7—8种以上。不同之处在于斑岩锡矿的包裹体比斑岩铜矿含有更多的 CO_2 气体, 在室温 15°C 以下, 常见液态的 CO_2 。

(二) 成矿温度

矿物包裹体的均一温度经压力校正后, 可以视为成矿温度^[8]。矿物包裹体均一温度是用1350型热台测定的, 主要测定了矿床各部位矿石石英中的包裹体, 测定结果列在表1中。因为矿床是在浅成—超浅成环境中形成的, 所以测得的温度值没有进行压力校正。

由表1可知: ①在空间上, 以岩体深部的成矿温度最高, 约 450°C , 由此往上至复合岩体顶部, 成矿温度逐渐下降, 但是温度梯度不大, 约 $20\text{—}30^\circ\text{C}/100\text{m}$ 。在时间上, 早期斑岩矿化温度(440°C)较晚期锡石硫化物(260°C)高。②密切共存的V型和S型包裹体具有相同的均一温度, 表明它们是在成矿溶液沸腾过程中同时被捕获的。例如样品Sn-42的两组V型和S型包裹体, 其均一温度分别为 280°C 和 348°C ; 样品Sn-11和Sn-52各测试了一组V型和S型包裹体, 其均一温度分别为 320°C 和 370°C 。两种密切共生的包裹体均一温度有时相差仅 $2\text{—}4^\circ\text{C}$ 左右。③在均一法测温过程中, 见到少数 CO_2 包裹体没有达到均一状态便发生爆裂, 而多数 CO_2 包裹体的爆裂温度仅稍高于均一温度, 两者十分接近, 显然这是由于 CO_2 气体对包裹体的爆裂起作用的缘故。因此, 本矿区的爆裂法测温结果不能视为成矿的上限温度。例如Sn-42的均一温度为 $330\text{—}440^\circ\text{C}$, 爆裂温度为 356°C ; Sn-22的均一温度为 $330\text{—}350^\circ\text{C}$, 爆裂温度为 322°C ; Sn-52的均一温度为 $310\text{—}450^\circ\text{C}$, 爆裂温度为 348°C 。这三个产状不同的样品的爆裂温度均处在相应的均一温度范围之内, 其中Sn-22比均一温度还低, 表明在加热过程中有的 CO_2 包裹体没有达到均一状态便发生爆裂了。

(三) 成矿溶液的盐度

多相包裹体的含盐度是将包裹体置于热台测出石盐、钾盐子矿物的溶解温度, 在 $\text{NaCl-KCl-H}_2\text{O}$ 体系相图^[7]上查出相应的含盐度。液体包裹体的含盐度是将包裹体置于冷台测出液体的冰点, 在 $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ 体系相图^[7]上查出其相应的含盐度。银岩锡矿各矿体的含盐度均

表 1 包裹体均一温度和盐度表
Table 1. Homogenization temperatures and salinities of the inclusions

样 号	矿 物	位 置	均 一 温 度 (°C)	盐 度 (质量%NaCl)
Sn-28	石 英	复合岩体顶部石英斑岩	310—370; 多相包裹体以石盐子矿物消失而均一	35—45
Sn-22	石 英	21号石英斑岩脉	330—350	2—4
Sn-11	石 英	石 英 核	305—360; 多相包裹体的子矿物和气泡消失有先有后	32—40
Sn-42	石 英	PD ₁ 坑道斑岩富矿体	300—440; 多相包裹体以石盐消失而均一; 石盐消失温度为300—440; 钾盐消失温度为80—120	42—64, 其中KCl 10—19; NaCl 32—45
Sn-58	石 英	ZK002孔深421m	310—420; 多相包裹体以气泡消失而均一	30—37
Sn-56	石 英	ZK302孔深596m	312—450; 多相包裹体以石盐消失而均一	35—45
Sn-52	石 英	PD ₁ 坑道含辉钼矿石英脉	310—450; 多相包裹体以石盐消失而均一	35—40
Sn-30	石 英	PD ₁ 坑道锡石硫化物脉	260—320	2—4

列在表1中。由表1可见各矿体之间的含盐度比其相应的均一温度变化更大。在花岗斑岩上部的斑岩锡矿(Sn-42样), 含盐度高达64质量%NaCl, 往深部逐渐降至30—40质量%NaCl, 往上至复式岩体顶部含盐度也逐渐降低。石英斑岩脉(Sn-22样)或锡石硫化物脉(Sn-30样)含盐度急骤下降至2—4质量%NaCl。造成各矿体含盐度变化如此之大的原因是由于成矿热液受沸腾作用或围岩水的混合作用。在没有明显沸腾包裹体的深部岩体含盐度仅为中等(30—40质量%NaCl), 但当矿液上升至岩体顶部, 因围岩爆破而发生减压沸腾时, 挥发分的散失才使成矿溶液的含盐度大大提高, 同时发生矿化, 形成斑岩锡矿体。

(四) 成矿溶液的成分及成矿压力的估计

封存在矿物包裹体里的成矿溶液的成分由气体和液体两部分组成。气体成分用热爆法打开包裹体, 用气相色谱分析。液体成分也是用热爆法打开包裹体, 用离子色谱和原子吸收光谱分析。分析结果列在表2和表3。

液体成分中阳离子以K⁺、Na⁺为主, Ca²⁺次之, Mg²⁺量微。扫描电镜对多相包裹体的子矿物定性分析还有Mn、Fe、Al、Zn等。阴离子以Cl⁻、F⁻为主, SO₄²⁻次之, 碳酸根离子未分析。成矿溶液属于NaCl-KCl-CaSO₄-H₂O体系, 主要为碱金属氯化物溶液, 且总成分在矿化的早、晚阶段变化较大。在早期斑岩锡矿化阶段, 溶液的氯化物浓度较大; 在晚期石英硫化物阶段, 氯化物浓度很低, 硫酸根浓度明显增高。

气体成分以H₂O和CO₂为主, H₂次之, CH₄偶见, CO缺乏, 硫气未分析。氧化性气体

表 2 包裹体的液体成分
Table 2. Fluid composition of the inclusions

样 号	矿 物	产 状	离 子 成 分 (mg/g)						
			Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	F ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
Sn-43	石英	斑岩锡矿体	8.66	8.00	1.58	0.28	0.28	17.74	0.75
Sn-22	石英	石英斑岩体	1.46	2.67	1.35	—	1.26	4.84	1.83
Sn-11	石英	石英核	95.33	71.99	2.93	0.28	—	278.24	—

(有色总公司北京矿产地质研究所蒋仁依分析)

表 3 包裹体的气体成分
Table 3. Gaseous composition of the inclusions

样 号	矿 物	产 状	气 体 成 分 (mol/g × 10 ⁻⁶)						还原参数
			H ₂ O	CO ₂	H ₂	CH ₄	CO	总 量	
Sn-43	石英	斑岩锡矿体	49.238	7.603	0.960	0.203	—	57.892	0.12
Sn-52	石英	含钼矿体	30.560	4.748	1.051	—	—	36.359	0.22
Sn-22	石英	石英斑岩脉	13.885	3.170	0.353	—	—	17.408	0.11
Sn-11	石英	硫化物脉	17.161	3.640	0.248	—	—	21.135	0.078

表 4 矿化的物理化学参数
Table 4. Physicochemical parameters of mineralizations

样 号	矿 物	产 状	平衡温度 (°C)	平衡压力 (MPa)	f _{O₂} (MPa)	f _{CO₂} (MPa)
Sn-42	石英	斑岩锡矿体	460	10	-26	0.11
Sn-52	石英	斑岩钨钼矿	600	30	-20	0.09
Sn-22	石英	石英斑岩脉	450	30	-22	0.04
Sn-21	石英	硫化物石英脉	420	30	-22	0.025

(H₂O + CO₂) 总量明显多于还原性气体(CH₄ + H₂ + CO) 的总量, 还原参数较小, 为0.078—0.22。成矿是在很微弱的还原条件下发生的。

根据李秉伦、石岗设计的物理化学参数图解^[2], 应用上述包裹体气体分析资料, 求出本矿床成矿的平衡温度、平衡压力、氧逸度和二氧化碳逸度。图解设计是假设在成矿过程中包裹体的气体达到了平衡, 以及 $H_2 + \frac{1}{2}O_2 = H_2O$ 和 $CH_4 + 2H_2O = CO_2 + 4H_2$ 的化学反应存在的条件做出来的。矿化时的各种物理化学参数列于表 4。

由表 4 可见, 成矿压力较低, 特别是斑岩锡矿体成矿的压力只有10MPa左右。这因斑岩锡矿与浅成—超浅成侵入体有关, 与矿化环境为矿液沸腾环境有关。各矿体的氧逸度值变化不大, 而二氧化碳逸度值不但高而且变化较大, 高值也在斑岩锡矿体内。

综上所述,银岩斑岩锡矿矿化是成矿流体在上升降压沸腾过程中发生的,矿化温度为300—460℃,矿化压力为10—30MPa,矿化环境为弱还原条件。

三、成矿物质及成矿热液的来源

花岗斑岩稀土元素总量比较高,轻、重稀土没有明显的富集(表5),REE分布模式(图2)为“V”字形, Eu具有明显的负异常,这与前人^[1]在本区做的稀土元素分析结果相似,与华南花岗斑岩稀土元素的特征^[5]也十分相似。因此认为银岩花岗斑岩的成岩物质来自硅铝质地壳重熔的花岗岩浆。

表5 花岗斑岩稀土元素组成
Table 5. REE composition of the granite porphyry

稀 土 元 素	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Td	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	ΣREE
含量 (ppm)	29.0	68.0	7.0	30.0	9.0	0.55	14.0	2.5	18.0	4.4	13.0	2.2	14.0	3.1	130	344.75

根据斑岩锡矿体的矿石矿物(锡石、辉钼矿、黑钨矿)呈细脉浸染状产在花岗斑岩体内,认为成矿物质与花岗斑岩有相同的来源。硫化物的硫同位素组成($\delta^{34}\text{S}$ 值为+1.6—-2.5‰)似属硫铁陨石型,但是硅铝质地壳在重熔过程中,本来不均匀的硫同位素组成,经充分混合后,也可以变成均一的组成,与地壳的总硫平均值接近。所以银岩锡矿的硫化物硫源也可以认为是来自硅铝质地壳重熔的花岗岩浆。

为探讨成矿热液来源,对与锡石共生的石英做了流体包裹体的氢氧同位素分析。包裹体水的氧同位素组成是通过石英的 $\delta^{18}\text{O}$ 值计算的,所使用的分馏方程为 $10^3 \ln \alpha_{\text{Q-H}_2\text{O}} = 4.10(10^6/T^2) - 3.7$ (Botting, 1973)。包裹体水的氢同位素组成是通过包裹体水的分析得出的。各种矿石石英包裹体水的氢氧同位素组成列于表6,并据此作出 $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}} - \delta\text{D}_{\text{H}_2\text{O}}$ 关系图(图3)。表6表明成矿流体的氧同位素值由成矿早期演化至晚期,随着成矿温度的下降而减小,氢同位素组成的变化则相反。根据张理刚等的研究^①,该地区中生代的大

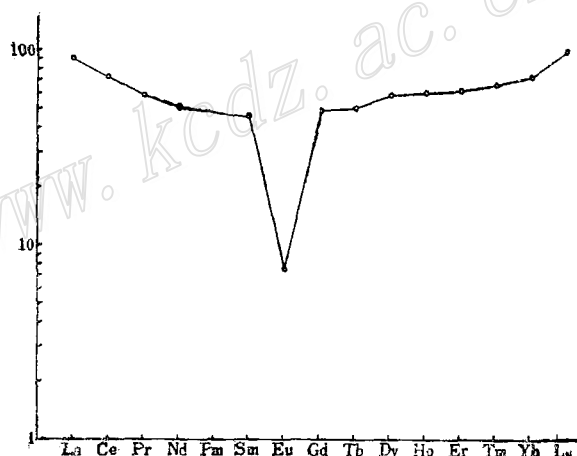


图2 花岗斑岩稀土元素分布模式图

Fig. 2. Chondrite-normalized REE pattern of the granite porphyry.

① 张理刚等(1984)“中国东部地区现代和中生代大气降水氢氧同位素地球化学”

表 6 矿石成矿流体的氢氧同位素组成

Table 6. Hydrogen and oxygen isotope compositions of metallogenic fluids

序号	样号	矿物	产状	均一温度(°C) (平均值)	$\delta^{18}\text{O}\%$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}\%$	$\delta\text{D}_{\text{H}_2\text{O}}\%$
1	Su-42	石英	花岗斑岩	420	+10.15	+5.31	-65
2	Su-22	石英	石英斑岩	350	+9.66	+2.80	-65
3	Su-52	石英	含钼石英脉	350	+9.26	+2.36	-47
4	Su-21	石英	硫化物脉	280	+12.17	+2.47	-50

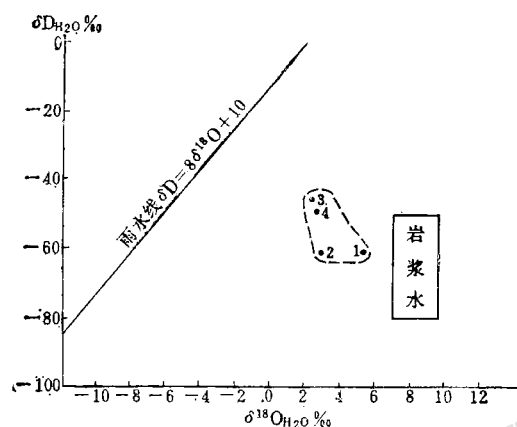


图 3 成矿流体的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}-\delta\text{D}_{\text{H}_2\text{O}}$ 关系图
Fig. 3. $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ versus $\delta\text{D}_{\text{H}_2\text{O}}$ diagram for metallogenic fluids.

气降水的 δD 值为50‰左右。可以看出, 银岩锡矿成矿溶液的氢同位素组成明显地受大气降水的影响, 特别是晚期脉状锡矿化阶段, δD 值明显上升。图3显示出成矿流体水处在岩浆水和雨水之间, 偏向岩浆水, 说明成矿流体主要由岩浆水组成, 为岩浆水和少量地下水的混合物。 δD 值及围岩脉状矿石盐度很低, 看来是由于来自岩浆水的成矿流体受地下水作用的结果。

总之, 银岩锡矿的成矿物质主要来自硅铝质地壳的重熔花岗岩浆; 成矿热液主要来自岩浆水, 为岩浆水和少量雨水的混合物。本文这方面的工作还比较欠缺, 有关成矿物质来源尚有待进一步探讨。

四、结 论

1. 银岩斑岩锡矿的成矿流体像斑岩铜矿一样具有高温、高盐度、沸腾三大特点, 比斑岩铜矿含有更多的 CO_2 气体;
2. 成矿流体主要为碱金属的氯化物溶液, 总盐度高达64质量% NaCl , 属 $\text{NaCl-KCl-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 体系, 多相包裹体含有K、Na、Ca、Al、Si、Mn、Fe、Cl、S等元素;
3. 斑岩锡矿矿化温度为300—450℃, 脉状锡矿矿化温度为260—350℃, 成矿压力为10—30MPa, f_{O_2} 为-26—-20MPa, f_{CO_2} 为0.025—0.11MPa;
4. 成矿物质主要来自硅铝质地壳重熔的花岗岩浆, 成矿热液主要为岩浆水和少量地下水的混合水, 其中晚阶段脉状锡矿化的热液比早阶段斑岩锡矿化的热液受更多地下水混染。

本文意在从前人的银岩斑岩锡矿地质研究作些补充, 但是由于工作不深, 水平有限, 特别是成矿物质来源的工作较少, 不当之处, 欢迎批评指正。野外工作期间得到广东地矿局704地质队的热情支持, 初稿完成后李秉伦教授提出许多宝贵意见, 谨此致谢。

主要参考文献

- [1] 关勋凡、周永清、肖敬华、梁树钊、李金茂 1985 银岩斑岩锡矿——中国锡矿床的一种新类型 地质学报 第59卷 第2期
- [2] 李秉伦、石岗 1986 矿物中包裹体成分的物理化学图解 地球化学 第2期
- [3] 李秉伦、王英兰、谢奕汉 1982 气液包裹体气相色谱分析及其地质意义 地质科学 第2期
- [4] 刘英俊等 1984 元素地球化学 科学出版社
- [5] 中国科学院地球化学研究所 1979 《华南花岗岩地球化学》 科学出版社
- [6] B. И. 斯米尔诺夫 (矿床地质学翻译组) 1981 《矿床地质学》 地质出版社
- [7] Roedder, E., 1984, Fluid inclusions, Mineralogical Society of America.
- [8] Roedder, E., 1977, Fluid inclusions as tools in mineral exploration, Econ. Geol., Vol. 72, No. 3.

PHYSICAL-CHEMICAL CONDITIONS AND MATERIAL
SOURCES FOR MINERALIZATION OF THE YINYAN
PORPHYRY TIN DEPOSIT

Xie Yiham, Zhao Rui, Li Ruomei and Wang Yinglan

(Institute of Geology, Academia Sinica, Beijing)

Abstract

Based on the fluid inclusion studies, this paper discusses tentatively the physical-chemical conditions and material sources for mineralization of the Yinyan porphyry tin deposit, with the main understanding summarized as follows:

1. The minerals in the porphyry tin ore contain lots of high-salinity fluid inclusions and CO_2 -rich inclusions. It has been determined that the ore-forming fluids had salinity as high as 40—64 wt% NaCl, temperature from 300°C to 460°C, pressure about 100 bar, f_{O_2} 10^{-25} bar, f_{CO_2} $10^{1.1}$ bar, and Eh about 0.8, so porphyry tin mineralization must have taken place under the condition of weak reduction and boiling of ore-forming fluids caused by decreasing pressure.

2. Minerals in the veinlike tin ore contain only a few liquid inclusions. The ore-forming fluids had low salinity of 2-7 wt% NaCl, temperature from 260°C to 320°C, pressure some 300 bar, f_{O_2} 10^{-21} bar, f_{CO_2} $10^{0.27}$ bar, and Eh about 0.8. It is therefore considered that this sort of tin ore must have formed during the decrease in temperature and salinity of the ore-forming fluids.

3. The hydrogen and oxygen isotope data of the inclusions suggest that the metallogenic fluids forming the porphyry tin deposit mostly came from the magma, and that during the formation of veinlike ore, magmatic water was mixed with rain.