

内蒙古大井锡多金属矿床锡矿物特征

王玉往^{1,2,3}, 王京彬^{2,3}, 王莉娟^{2,3}

(1. 中国地质大学(北京), 北京 100083; 2. 北京矿产地质研究院, 北京 100012;

3. 中国科学院矿产资源研究重点实验室, 地质与地球物理研究所, 北京 100029)

[摘要] 大井锡多金属矿床含锡矿物为锡石和黄锡矿, 产于3个成矿阶段和5种矿石类型中。从早到晚, 即韧性变形阶段→锡石—毒砂—石英阶段→锡石—硫化物阶段(或黄铜矿—黄铁矿阶段), 主要含锡矿物锡石的化学成分, 表现出 SnO_2 逐渐升高而 FeO 、 TiO_2 、 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 和 In_2O_3 依次跳跃式递减的特征, 同时 NiO 和 Ga_2O_3 趋于升高。与一般脉状锡矿床相比, 早阶段锡石富 Ta 而晚阶段锡石富 Ti、Fe, 表明早期的锡石更接近花岗质岩浆源特征而晚期锡石则明显具层控性质。锡石的组分变化特征与各阶段(内)从早到晚成矿温度递减有关。另一含锡矿物黄锡矿含 As、Zn 较高, 仅出现于锡石—硫化物阶段, 并在温度为 $220^\circ\text{C} \sim 320^\circ\text{C}$ 、硫逸度为 $10^{-10.04} \times 10^5 \sim 10^{-13.44} \times 10^5 \text{ Pa}$ 的特定区间内沉淀。

两个阶段锡石的稀土元素特征分别与矿区次火山岩和林西组地层一致, 表明早期锡石—毒砂—石英阶段中的锡主要来自次火山岩(如英安斑岩), 而晚期锡石—硫化物阶段中的锡可能主要来自林西组围岩(如粉砂岩)。

[关键词] 大井锡多金属矿床 锡石 黄锡矿 锡矿化 内蒙古

[中图分类号] P618.44 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 0495-5331(2006)04-0051-06

内蒙古东部林西县大井矿床是一个以锡、铜、银、铅锌为主的综合性大型矿床。由于该矿床少见的元素组合、复杂的地质特征和特殊的经济意义, 许多地质学家从不同角度侧重对矿床做过研究。然而作为一个以锡为主的矿床, 迄今仍缺少关于锡的矿物学和地球化学系统的专门研究。文章总结研究了大井矿床不同阶段和矿石类型中锡矿物的产出特征和成分, 并对部分锡石和岩石作了稀土元素分析, 以期揭示矿床中锡的成矿来源和成矿演化特征。

1 矿床地质

大井矿床位于内蒙古林西县东北 21km, 属黄岗—甘珠尔庙构造带。矿区仅出露上二叠统林西组地层(图1)。该套淡水湖泊相沉积岩, 自下而上可分为4个岩性段: 黑色粉砂质泥岩段、灰色中—细粒砂岩段、深灰色细砂岩段和杂色粉砂岩段。矿区地层以单斜为主, 褶皱构造不发育。矿区的断裂构造主要形成于燕山期, 主要有 NE、NW、近 E—W 和近 S—N 向等4组。矿区范围内未发现任何深成侵入岩, 距矿床最近(9km)的岩体为马鞍子黑云钾

长花岗岩, 同位素年龄 $155.4\text{Ma}^{[1]}$, 其岩石化学和地球化学兼具 S 型和 I 型花岗岩特征^[2-3]。但矿区发育大量浅成—超浅成岩脉, 其 K—Ar 同位素年龄集中在 $(155.3 \sim 177.2)\text{Ma}$, 早于成矿年龄 $(133 \sim 138)\text{Ma}^{[4]}$, 可分为4种: ①霏细岩脉, 分布于矿区中部, NW 走向, 长 100 余米, 厚 0.3m 到数米; ②中酸性次火山岩, 为区内最发育的脉岩, 包括英安斑岩、流纹斑岩和花岗斑岩, 三者结构和成分上相互过渡, 分布于矿区中部和西部, 有 NE(40°) 和 NW 向 2 组, 出露长 10~800m、厚 2~20m; ③中基性次火山岩, 包括安山玢岩、辉绿玢岩和玄武玢岩, 三者结构和成分上相互过渡, 分布于矿区东部, 呈 NW 向, 出露长 800 多米、厚几厘米到数米; ④煌斑岩, 为最晚期岩脉, 见于矿区西南部钻孔中, 倾向近南北, 长不足 100m, 厚仅几厘米到数米, 仅见云斜煌岩出露。

矿床由大小 690 余条矿脉及矿化脉组成, 其中计入储量的约 330 条^[6]。多为隐伏矿脉, 呈 NW 或 NWW 走向, 北倾, 倾角 $25^\circ \sim 75^\circ$ 。呈脉状、复脉状、网脉状、交错脉状等, 一般与容矿地层斜交, 但交角不大(一般 $< 20^\circ$)。主矿体一般长 300~600m、厚

[收稿日期] 2005-12-23; **[修订日期]** 2006-02-23; **[责任编辑]** 曲丽莉。

[基金项目] 中国科技部“973”项目(编号: 2001CB409806)与国家自然科学基金项目(编号: D0304-40273021)联合资助。

[第一作者简介] 王玉往(1965年—), 男, 1986年毕业于南京大学, 获学士学位, 在读博士生, 教授级高工, 现主要从事金属矿床学及矿产勘查研究工作。

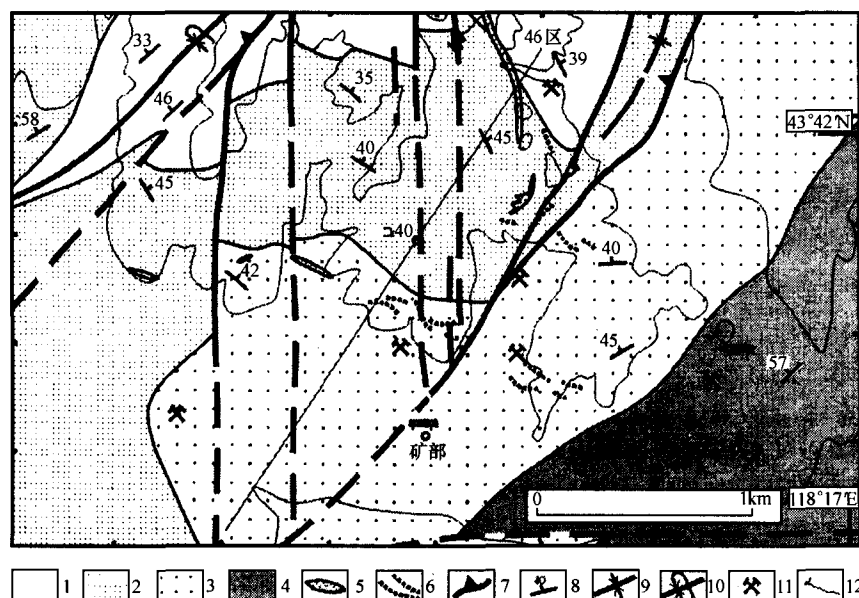


图1 大井矿床地质图(据 Wang et al., 2001)^[5]

1—绿—灰色粉砂岩(P_n^1);2—暗灰色细粒砂岩(P_n^2);3—灰色中细粒砂岩(P_n^3);4—黑色粉砂质泥岩(P_n^4);5—脉岩;6—金属矿脉;7—断层;8—产状;9—向斜轴;10—倒转向斜;11—坑口;12—等高线

0.2~2.5m、延伸300~400m。矿脉与围岩界线清楚,围岩蚀变不强,范围较窄(仅0.2~2m),一般沿矿体两侧呈线状分布。主要有硅化、绿泥石化、绢云母化、碳酸盐化,多以细脉、网脉形式产于矿体附近的围岩裂隙中,极少形成交代岩(少数矿体以岩脉为围岩时,可形成较强烈的绢英岩化)。

根据矿物组合,大井矿床的矿石类型主要有3种:铜锡银矿石、铅锌银矿石及二者复合型。另有少量块状黄铜矿型和锡石—毒砂型矿石。矿石以致密块状和浸染状构造为主,并有角砾状、网脉状、条带状、似层状等。主要结构有粒状、胶状、压碎胶结状、嵌晶包含状、固溶体分离结构、交代结构等。主要的矿石矿物有黄铁矿、胶状黄铁矿、磁黄铁矿、白铁矿、黄铜矿、闪锌矿、方铅矿、毒砂、锡石等,脉石矿物有石英、碳酸盐(如菱铁矿、方解石、铁白云石、铁方解石等)、粘土矿物(如水白云母、绢云母等)、绿泥石等。另外常见的微量矿物还有黝铜矿、银黝铜矿、黄锡矿、深红银矿等。据前人研究,矿床中已发现的矿物达70余种。

矿石与次火山岩的稀土特征相似,表明次火山岩与矿化关系密切^[4,7]。

2 含锡矿石类型及其形成阶段

大井矿床共发育6个矿化阶段^[5]:①主成矿期前的矿化阶段,表现为石英脉和韧性变形的含矿岩;②锡石—毒砂—石英阶段;③锡石—硫化物阶段

(或黄铜矿—黄铁矿阶段);④无矿硫铁矿阶段;⑤方铅矿—闪锌矿阶段;⑥成矿后流体活动阶段。锡矿物(锡石和黄锡矿)主要形成于阶段①、②和③。

据组合大样的物相分析结果,锡石占有率达96.7%,黄锡矿仅3.3%^[8],所以该矿床主要工业矿物为锡石。其在矿床中可产于3个阶段的5种矿石类型中:

1) 韧性变形阶段。岩石主要由石英组成,经破碎形成碎粒再柔皱,被少量碳酸盐充填或胶结。金属矿物锡石等在其中呈浸染或细脉状。该阶段有时含微量黄铜矿、黄铁矿和闪锌矿。

2) 锡石—毒砂—石英阶段,构成锡石—毒砂矿石。主要组成矿物为毒砂、锡石和石英,有时含萤石、黄铁矿、菱铁矿等。锡石常呈浅黄色、洁净透明,但受后期构造和矿化作用影响,常有破碎而呈他型,颜色发乌呈棕灰色半透明。

3) 锡石—硫化物阶段,锡石可产于3种矿石类型(即3次阶段):①条带状黄铁矿—闪锌矿矿石,主要矿物为黄铁矿、闪锌矿、石英、毒砂及碳酸盐。锡石为微量矿物,以细粒长柱状嵌于上述矿物中。由于其呈包晶分布于黄铜矿—黄铁矿矿石中,推测该类锡石亦可能略早;②块状闪锌矿—黄铜矿—黄铁矿矿石,主要矿物为黄铁矿、白铁矿、黄铜矿、闪锌矿、碳酸盐和粘土矿物。锡石被闪锌矿、黄铜矿或碳酸盐胶结;③锡石—黄铜矿—黄铁矿矿石,为该矿床最普遍和最重要的含锡类型。该类矿石矿物组合

复杂,以黄铁矿、黄铜矿、胶状黄铁矿、白铁矿、锡石、碳酸盐为主,局部含绿泥石、毒砂、磁黄铁矿、磁铁矿和粘土矿物,萤石较多,而黄锡矿、黝铜矿、银黝铜矿等含量虽微,但却普遍。

黄锡矿产于锡石—硫化物阶段的含锡石的黄铜矿—黄铁矿矿石,多以交代锡石的形式出现,以及被

黄铜矿包裹,亦产于碳酸盐或黄铜矿、闪锌矿、锡石的裂隙中。

不同阶段和矿石类型中锡矿物的矿物特征见表1。除Ⅱ类锡石中偶见环带外,矿床中锡石极少见有生长环带,亦未见任何包体及出溶物。

表1 大井矿床各种类型锡矿物特征

矿化阶段	韧性变形阶段		锡石—毒砂—石英阶段		锡石—硫化物阶段		
锡矿石类型	浸染状含锡石英英岩		锡石—毒砂(—石英)矿石		条带状黄铁矿—闪锌矿矿石	块状闪锌矿—黄铜矿—黄铁矿矿石	块状锡石—黄铜矿—黄铁矿矿石
锡矿物种类	Ⅰ类锡石	Ⅱ类锡石	Ⅲ类锡石	Ⅳ类锡石	Ⅴ类锡石	Ⅵ类锡石	黄锡矿
镜下颜色	无色或浅褐色	浅褐色,透明	不纯褐色,半透明	浅褐色	浅褐色	浅褐色	暗绿色带棕色色调
大小/mm	<0.2	0.1~0.5	<0.1~0.3	<0.15	0.1~0.5	<0.1~0.5	<0.05
晶形	自型长柱状,见肘状双晶	自型半自型等轴粒状	他型碎粒	自型长柱状	半自型—他型粒状	半自型、自型或他型粒状	他型不规则状,蠕虫状
产状	嵌晶、包晶于石英中	嵌晶、包晶	被胶结、交代	嵌晶、包晶	被闪锌矿或碳酸盐胶结	被黄铜矿、碳酸盐等胶结	包于黄铜矿中或交代锡石
主要矿石矿物组合	黄铁矿、黄铜矿、闪锌矿、锡石		锡石、毒砂		黄铁矿、闪锌矿、黄铁矿、白铁矿、闪锌矿、毒砂、(黄铜矿)	黄铁矿、白铁矿、闪锌矿、毒砂、黄铜矿	黄铜矿、黄铁矿、锡石、毒砂、白铁矿、黄锡矿、银的硫盐矿物

3 锡矿物的化学成分

不同阶段和矿石类型中的锡石和黄锡矿均作了能谱扫描(EDS)和电子探针(EPMA)分析。测试在中科院矿产资源研究重点实验室的SHIMADZU“EPMA-1500”上完成,加速电压20kV,电流10μA,电子束1μm,检测限为0.05%。

3.1 锡石

锡石的化学成分在不同矿化阶段的变化如表2和图2。

Ⅰ类锡石成分上SnO₂最低,其他成分FeO、TiO₂、Ta₂O₅较高。

Ⅱ、Ⅲ类锡石二者在主要成分SnO₂上并无明显区别。二者FeO含量重叠(分别为0.13%~2.02%

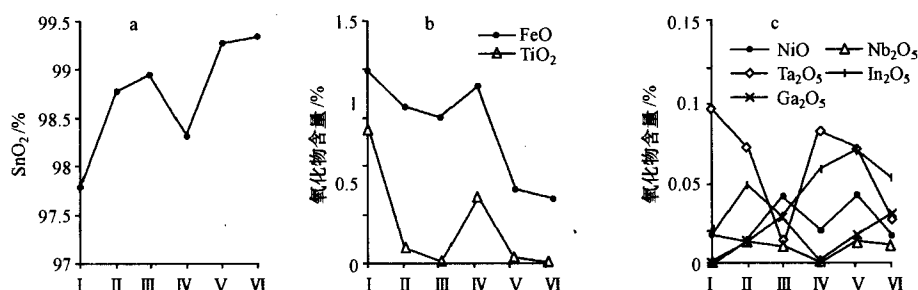


图2 不同锡石类型的平均化学成分变化
(类型序号与表1和表2中一致)

表2 大井矿床不同类型锡石的化学成分

锡石类型	Ⅰ类				Ⅱ类								Ⅲ类				Ⅳ类				Ⅴ类				Ⅵ类			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28
ww73	ww74	ww75	w125	ww50	ww51	ww54	ww55	ww58	ww59	ww60	ww62	ww62	ww52	ww53	ww56	ww57	ww61	ww63	ww76	ww77	ww78	ww80	w79	w80	w81	w82	w172	ww82
SnO ₂	99.22	98.08	97.67	96.84	98.55	100.10	98.03	97.53	97.66	96.74	98.62	97.89	100.07	98.35	97.54	100.07	97.42	97.34	97.93	97.95	98.06	98.46	99.98	99.12	99.33	99.03	99.95	99.05
FeO	1.38	0.99	1.20	2.02	0.64	0.13	0.73	0.35	0.84	1.05	1.43	1.52	1.31	0.40	0.89	0.37	0.85	1.60	0.57	1.63	0.86	0.05	0.10	0.33	0.35	0.69	0.02	0.80
TiO ₂	0.25	1.55	0.74	-	0.01	0.00	0.02	0.00	0.47	0.31	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06	0.00	0.00	0.06	0.82	0.01	0.00	0.07	-	-	-	-	-	0.00
Al ₂ O ₃	0.00	0.01	0.15	-	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.02	0.02	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.03	0.02	0.01	0.02	0.00	-	-	-	-	-	0.01
NiO	0.01	0.04	0.00	-	0.00	0.00	0.04	0.00	0.04	0.00	0.02	0.00	0.06	0.01	0.04	0.04	0.04	0.08	0.01	0.03	0.02	0.06	-	-	-	-	-	0.00
Nb ₂ O ₅	0.00	0.00	0.00	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.08	0.00	0.00	0.00	0.00
Ta ₂ O ₅	0.18	0.00	0.12	0.00	0.00	0.20	0.00	0.19	0.08	0.18	0.00	0.00	0.00	0.00	0.08	0.00	0.00	0.00	0.00	0.16	0.00	0.14	0.00	0.00	0.00	0.11	0.00	0.00
In ₂ O ₃	0.01	0.05	0.00	0.05	0.17	0.00	0.04	0.07	0.04	0.04	0.03	0.00	0.00	0.00	0.05	0.06	0.05	0.00	0.11	0.00	0.02	0.12	0.10	0.05	0.04	0	0.09	0.07
Ga ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.02	0.00	0.00	0.05	0.15	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.04	0.00	0.00	0.00	0.18	0.04	0.00	0.00	0.00
Total	101.05	100.72	99.88	99.01	99.37	100.43	98.92	98.16	99.13	98.32	100.14	99.48	101.59	98.78	98.66	100.54	98.39	99.17	99.46	99.79	99.05	98.90	100.18	99.58	99.90	99.87	100.06	99.93

-: 未检测。

和 0.37% ~ 1.60%)。其他元素含量多小于 0.5%。若以 0.05% 为检出下限, I 类锡石 TiO_2 、 Ta_2O_5 、 In_2O_5 、 Nb_2O_5 可检出样品数较多且相应较高, II 类锡石较少且较低; NiO 、 Ga_2O_3 正好相反。

IV 类锡石成分特点是 SnO_2 较前期锡石(II、III 类)低, 而其他成分 FeO 、 TiO_2 、 Ta_2O_5 、 In_2O_5 均较前者明显偏高; NiO 、 Ga_2O_3 偏低。

V 类锡石与 IV 类锡石相比, SnO_2 、 NiO 、 Ga_2O_3 升高, FeO 、 TiO_2 等成分降低。与无锌的黄铜矿—锡石—黄铁矿矿石中的锡石相当。

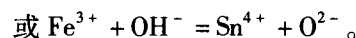
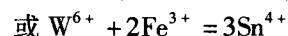
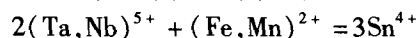
VI 类锡石成分上 SnO_2 多大于 99%, 较纯, 总体上除 Al_2O_3 、 Ga_2O_3 等外, 各氧化物含量较 IV、V 类锡石偏低。

总体上, 该矿床中锡石成分较纯, SnO_2 均大于 96%, 微量组分主要为 FeO , 其次为 TiO_2 , 其他微量组分均小于 1%, 且多小于 0.2%, 变化范围较大。

锡石成分的变化与矿化阶段密切相关(图 2): 从韧性变形期→锡石—毒砂—石英阶段→锡石—硫化物阶段, 锡石成分呈跳跃式, 总体上 SnO_2 呈递升趋势, 而 FeO 、 TiO_2 、 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 、 In_2O_5 逐渐降低, 但 NiO 、 Ga_2O_3 升高。这种成分上的演化在各阶段内表现的更为明显。

这种演化规律与多数锡矿中不同世代锡石的成分变化规律是一致的, 如大厂矿田锡石从早世代向晚世代, Nb 、 Ta 、 Fe 降低^[9]。干国梁等(1992)采用多元统计方法研究了广西都庞岭地区锡矿中锡石的微量元素, 发现 SnO_2 与 Fe 、 W 、 Nb 、 Ta 呈显著负相关^[10]。这是因为 Fe 等微量元素进入锡石晶格与

Sn^{4+} 形成了类质同象替换造成的。锡石中锡与其他微量元素的类质同象替代关系主要为^[11]:



大井锡石中 SnO_2 与 FeO 、 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 、 In_2O_5 的反相关关系正是这种替换的结果, 而且其他与 SnO_2 呈消长关系的 Ga 和 Ni 也参与了替换。

锡石微量元素与锡石的形成温度和压力有关, 一般高温锡石含有较高的 Nb 、 Ta 、 Sc 等^[12]。锡石中 In 含量随压力减小而增大^[9]。该区锡石从早到晚的成分变化(表 2 和图 2)暗示其结晶温度和形成压力或深度在某一阶段内是起伏和波动的。

矿床中锡石的成分可反映出围岩和源区的化学特征以及矿床的生成条件。大井矿床虽然属于典型的热液脉状锡石—硫化物矿床类型, 但其锡石较一般脉状矿床明显富 Ta 贫 Ti 。相对来讲, 早期锡石更加富 Ta , 晚期更加贫 Ti , 甚至贫 Fe 。或者可以推论, 早期锡石更受花岗质岩浆的影响, 而晚期则基本具层控性质。

3.2 黄锡矿

该次工作测定了黄锡矿 5 个点的化学成分(表 3)。

该区黄锡矿属 $\text{Cu}-\text{Fe}(\text{Zn})-\text{Sn}-\text{S}$ 体系中偏 Fe 的端员矿物, 其化学成分为 $(\text{Cu}_{1.87-2.08} \text{Ag}_{0-0.01} \text{Zn}_{0.07-0.13}) \text{Fe}_{0.91-1.01} \text{Sn}_{0.96-1.14} (\text{S}_{3.95-4.05} \text{As}_{0.00-0.01})$, 基本接近理论分子式。含 As (0.08% ~ 0.17%) 和 Zn (1.01% ~ 2.03%) 较高, 属富锌的黄锡矿。与其

表 3 大井矿床黄锡矿化学成分及参数

									$\omega_B/\%$
No.	S	As	Fe	Cu	Zn	Ag	Sb	Sn	Total
1	29.08	0.11	12.40	27.31	—	0.02	—	30.79	99.71
2	29.48	0.13	12.42	30.34	—	0.19	0.22	28.26	101.04
3	29.27	0.17	11.65	30.28	—	0.00	0.19	27.94	99.50
4	29.97	0.08	13.18	27.63	2.03	0.28	0.00	26.40	99.57
5	29.86	0.14	12.43	28.56	1.01	0.10	0.00	26.18	98.28
6	28.15	Pb=0.3	10.67	28.78	2.98	0.13	0.04	28.47	99.21
7	28.39	Cd=6.13	7.76	28.80	1.04	0.15	Mn=0.41	26.57	99.25
8	30.69	—	6.76	30.65	6.62	—	—	24.11	98.83
9	29.70	Cd=3.45	8.35	29.00	3.55	<0.02	0.29	26.25	100.59
原子数比(总数=8)									
No.	S	As	Fe	Cu	Zn	Ag	Sb	Sn	
1	3.99	0.01	0.98	1.89	—	0.00	—	1.14	
2	3.95	0.01	0.96	2.05	—	0.01	0.01	1.02	
3	3.98	0.01	0.91	2.08	—	0.00	0.01	1.02	
4	4.02	0.00	1.01	1.87	0.13	0.01	0.00	0.96	
5	4.05	0.01	0.97	1.95	0.07	0.00	0.00	0.96	

—: 未检; 1~5: 大井矿床; 6: 广西大厂锡矿(8 个平均)^[9]; 7: 西班牙 Barquilla 锡矿(3 个平均)^[13]; 8: 湖南某锡铜矿床(10 个平均)^[14]; 9: 加拿大 Tanco 矿床(2 个平均)^[15]。

他地区锡矿相比,大井黄锡矿明显富铁,纯度较高。

Pascua et al. (1997) 认为,从锡石到锡—硫化物晶出的次序受硫逸度增加或温度降低制约或受二者兼控^[13]。据前人研究,大井矿床自锡石—毒砂—石英阶段→锡石—硫化物阶段→铅锌阶段的均一温度由 300℃ ~ 370℃ → 220℃ ~ 320℃ → 140℃ ~ 220℃,锡石—硫化物阶段的 $f(S_2)$ 为 $10^{-10.04} \times 10^5 \sim 10^{-13.44} \times 10^5 \text{ Pa}$ ^[16]。可以认为温度在 220℃ ~ 320℃, $f(S_2)$ 为 $10^{-10.04} \times 10^5 \sim 10^{-13.44} \times 10^5 \text{ Pa}$ 是该区黄锡矿的淀出区间。

4 稀土元素特征

锡石单矿物和另外 2 个岩石样品的稀土元素测定结果如表 4。

表 4 大井矿床锡石及有关岩石 REE 成分 $\omega_B/10^{-6}$

样品 No.	锡石			砂岩	英安斑岩	球粒陨石
	1	2	3	4	5	6
La	6.212	1.082	0.408	27.24	22.83	0.31
Ce	11.23	1.637	0.939	49.06	49.95	0.808
Pr	1.74	0.23	0.138	6.814	4.407	0.122
Nd	6.642	0.938	0.533	26.21	18.51	0.6
Sm	0.836	0.099	0.08	5.396	3.400	0.195
Eu	0.123	0.018	0.025	1.181	0.760	0.0735
Gd	0.443	0.081	0.088	5.083	3.243	0.259
Tb	0.068	0.016	0.015	0.85	0.383	0.0474
Dy	0.4	0.106	0.117	5.147	2.410	0.322
Ho	0.086	0.026	0.025	0.988	0.383	0.0718
Er	0.234	0.069	0.061	3.016	1.090	0.21
Tm	0.037	0.011	0.01	0.436	0.150	0.0324
Yb	0.228	0.072	0.065	2.971	0.933	0.209
Lu	0.037	0.013	0.011	0.459	0.127	0.0322
ΣREE	28.32	4.398	2.515	134.85	108.58	
LREE/HREE	17.47	10.16	5.416	6.116	11.452	
Eu/Eu*	0.558	0.597	0.907	0.679	0.690	
Ce/Ce*	0.810	0.754	0.950	0.845	1.126	

注:1 和 2 为锡石—石英阶段的锡石;3 为锡石—硫化物阶段的锡石;4 和 5 为围岩;6 为 Boyton 球粒陨石值。

该区锡石稀土总量变化较大($2.515 \times 10^{-6} \sim 28.32 \times 10^{-6}$),总体较其围岩低 1~2 个数量级。稀土分馏属轻稀土富集型, LREE/HREE 在 5.42 ~ 17.47 之间。均具负铈异常和负铈异常。从图 3 看

出,两阶段锡石的配分曲线模式截然不同:较早的锡石—毒砂—石英阶段中锡石比晚阶段的锡石—硫化物阶段中锡石具有较高的稀土总量、较强的轻稀土分馏、较大的负铈异常和负铈异常。锡石中稀土元素的这种阶段演化特征在其他锡矿床中也存在(表 5)。

一般来说,对于锡石—硫化物型矿床,Sn 和其他金属元素的来源是不同的,如个旧^[19]、大厂^[20-21]的锡石—硫化物矿床,国外如日本 Toyoha^[22]、玻利维亚^[23]的一些含 Sn—多金属脉型矿床。总的看,Sn 主要来自重熔的、或 S 型的、或钛铁矿系列的花岗质岩石或岩浆,而 Cu 等其他金属可主要来自地层或其他类型的岩浆。目前对大井矿床成因的认识已趋于认为与火山—一次火山岩有关^[1,4]。然而地层(林西组)对成矿物质的提供亦不容忽视^[24]。该区 2 个阶段中锡石的稀土元素特征正好分别对应了次火山岩(英安斑岩)和二叠纪地层(砂岩)的稀土元素特征(图 3)。

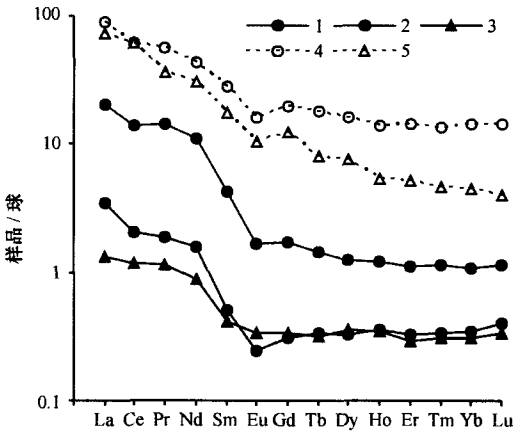


图 3 锡石和围岩的稀土配分模式
(序号 1~5 见表 4 说明)

5 结 论

大井矿床锡矿物的矿物组合和化学成分特征首先是其所形成的物理化学条件所决定的。从早到晚的韧性变形阶段→锡石—毒砂—石英阶段→锡石—硫化物阶段,锡石成分总体上 FeO、TiO₂、Nb₂O₅、Ta₂O₅、In₂O₅、REE 逐渐降低, NiO、Ga₂O₅ 升高。成

表 5 大井不同阶段及其他锡矿床的 REE 参数

矿床	大井		个旧 ^①			一洞 ^②	
	早	晚	早	晚		早	晚
矿化阶段	锡石—石英	锡石—硫化物	夕卡岩	氧化物	碳酸盐	硫化物	晚期石英
ΣREE/10 ⁻⁶	4.398~28.32	2.515	70.67~203.2	27.08	18.75	51.22	4.46~9.05
LREE/HREE	10.16~17.47	5.416	2.33~2.43	2.82	3.17	3.79	0.365~1.540
Eu/Eu*	0.558~0.597	0.907	0.12~0.14	0.17	0.19	0.643	0.679~0.907
Ce/Ce*	0.754~0.810	0.950	0.094~0.102	0.129	0.175	0.623	0.670~0.735

注:①据伍勤生等(1988)^[17]整理、计算;②据朱立军等(1994)^[18]整理计算。

矿过程中 Sn 与 Fe、Nb、Ta、In、REE 发生了不完全类质同象替换。与之对应的介质物理化学条件表现出结晶温度呈不连续脉动式递降。当成矿流体达到特定的温度和硫逸度时 ($220^{\circ}\text{C} \sim 320^{\circ}\text{C}$, $f(\text{S}_2)$ 为 $10^{-10.04} \times 10^5 \sim 10^{-13.44} \times 10^5 \text{Pa}$), 即锡石—硫化物阶段, 该矿床另一含锡矿物——黄锡矿晶出。

锡石中 Sn、Nb、Ta、Fe、Ti 关系的讨论, 以及锡石与围岩 REE 的对比表明, 锡在锡石—毒砂—石英阶段主要来自次火山岩 (如英安斑岩), 而在锡石—硫化物阶段则主要由上二叠统林西组地层 (如砂岩) 提供。

[参考文献]

- [1] 张德全. 大井银铜锡矿体——一个潜火山热液矿床的特征和成因[J]. 火山地质与矿产, 1993, 14(1): 37-47.
- [2] 董长海, 乔 兰. 大兴安岭南段黄岗梁—大井地区花岗岩类侵入体成因及含锡岩体判别[J]. 华北有色金属地质, 1987, 1: 2-12.
- [3] 李鹤年, 段国正, 姚 德, 等. 内蒙赤峰北部锡多金属成矿带花岗岩地球化学特点及成矿作用. 长春地质学院学报, 1989, 19(2): 131-140.
- [4] 艾 霞, 冯建忠. 内蒙大井锡多金属矿床成矿地质特征及成因探讨[J]. 有色金属矿产与勘查, 1992, 1/2: 82-92.
- [5] Wang Y W, Wang J B, Uemoto T, et al. Geology and Mineralization at Dajing Tin - polymetallic Ore Deposit, Inner Mongolia, China[J]. Resource Geol., 2001, 51(4): 307-320.
- [6] 王玉往, 曲丽莉, 王莉娟, 等. 大井锡多金属矿床矿化中心讨论[J]. 地质与勘探, 2002, 38(2): 23-27.
- [7] 张家荫. 大井铜锡多金属矿床稀土元素特征及其地质意义. 有色金属矿产与勘查, 1993, 2(1): 31-38.
- [8] 芮宗瑶, 施林道, 方如恒, 等. 华北陆块北缘及邻区有色金属矿床地质[M]. 北京: 地质出版社, 1994: 314-345.
- [9] 黄民智, 唐少华. 大厂锡矿矿石学概论[M]. 北京: 北京科学技术出版社, 1988.
- [10] 干国梁, 陈志雄. 广西都庞岭地区锡矿床锡石主要、微量及稀土元素的组成特点及赋存状态[J]. 矿物学报, 1992, 12(1): 58-68.
- [11] Möller P, Dulski P, Malow G, et al. Substitution of tin in cassiterite by tantalum, niobium, tungsten, iron and manganese[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1988, 52: 1497-1503.
- [12] 胡泽宁. 云锡矿锡石的标型特征[J]. 矿物学报, 1988, 8(4): 381-384.
- [13] Pascua M I, Murcigo A, Pellitero E, et al. Sn - Ge - Cd - Cu - Fe - bearing sulfides and sulfosalts from the Barquilla deposit, Salamanca, Spain[J]. Canadian Mineralogist, 1997, 35: 39-52.
- [14] 任湘眉. 黄锡矿—似黄锡矿—硫锡铁铜矿组合及其结构特征[J]. 矿物学报, 1990, 10(2): 147-151.
- [15] Kissin S A, Owens D R, Roberts W L. Černyite, a copper - cadmium - tin sulfide with the stannite structure[J]. Canadian Mineralogist, 1978, 16: 139-146.
- [16] 冯建忠. 内蒙林西县大井多金属矿床成矿物理化学条件及成因探讨[J]. 黑龙江地质, 1992, 3(2): 36-46.
- [17] 伍勤生, 刘青莲. 锡石中 REE 的地球化学特征及成因意义[J]. 矿产与地质, 1988, 2(1): 99-108.
- [18] 朱立军, 张杰. 桂北地区锡多金属矿床中锡石的成因矿物学研究[J]. 矿物学报, 1994, 14(1): 32-39.
- [19] 庄永秋, 王任重, 杨树培, 等. 云南个旧锡铜多金属矿床[M]. 北京: 地震出版社, 1996.
- [20] 叶绪孙, 严云秀, 何海州. 广西大厂超大型锡矿床成矿条件[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1996.
- [21] 韩 发, 赵汝松, 沈建忠, 等. 大厂锡多金属矿床地质及成因[M]. 北京: 地质出版社, 1997.
- [22] Ohta E. Common features and genesis of tin - polymetallic veins[J]. Resource Geol. Special Issue, 1995, 18: 187-202.
- [23] Sugaki A, Kitakaze A. Tin - bearing minerals from Bolivian polymetallic deposits and their mineralization stages[J]. Mining Geol., 1988, 38: 419-435.
- [24] 任耀武. 大兴安岭中南段铜多金属矿床的重要矿源层[J]. 华北地质矿产杂志, 1994, 9(3): 313-316.

CHARACTERISTICS OF TIN MINERALS FROM DAJING TIN - POLYMETALLIC DEPOSIT, INNER MONGOLIA, CHINA

WANG Yu - wang^{1,2,3}, WANG Jing - bin^{2,3}, WANG Li - juan^{2,3}

(1. China University of Geosciences, Beijing 100083; 2. Beijing Institute of Geology for Mineral Resources, Beijing 100012;
3. Key Laboratory of Mineral Resources, Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy Sciences, Beijing 100029)

Abstract: Tin - bearing minerals in the Dajing tin - polymetallic deposit are cassiterite and stannite. Three mineralization stages and five ore types are recognized. The composition of cassiterite, dominant tin - bearing mineral, presents that SnO_2 increases in the sequence of mineralization stages from shear - deformation, to cassiterite - quartz, and to cassiterite - sulfide (or chalcopyrite - pyrite), while the contents of FeO , TiO_2 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , and In_2O_3 tend not to be continual but fluctuating decrease with increasing of NiO and Ga_2O_3 . The early stage cassiterite is much richer in Ta and the later stage cassiterite is much poorer in Ti and Fe, compared with that in hydrothermal vein type tin deposits. This is interpreted to indicate that the component of early stage cassiterite more reflects a granitic magma source while the composition of later stage cassiterite has more obvious strata - bound features. The compositional variation of cassiterite corresponds with the decreasing of mineralizing temperature within each stage and between sequential stages from early to late. The other tin mineral like stannite, As and Zn - bearing, only occurs in cassiterite - sulfide stage which precipitates in specified temperature range between 220°C and 320°C and sulfur fugacity of $10^{-10.04} \times 10^5 \text{Pa} \sim 10^{-13.44} \times 10^5 \text{Pa}$.

The characteristics of REE in cassiterite from two stages are correspondence with that of subvolcanic rocks and the Linxi formation. It is suggested that tin carried in cassiterite - quartz stage might originate from subvolcanic dikes (e. g. dacite porphyry) while in cassiterite - sulfide stage might be provided by wallrocks (e. g. siltstone) from the Linxi formation of the upper Permian series.

Key words: Dajing tin - polymetallic deposit, cassiterite, stannite, tin mineralization, Inner Mongolia