广东省潮安厚婆坳锡矿床的

地球化学特征

 汪东波
 董国仪

 (武汉地质学院)
 (南京大学地质系)

提要 系统的地球化学研究表明:中生界上三叠一下侏罗统兰塘群系在加里东褶皱基底上发育起来的衍生含锡建造,是厚婆坳锡矿的主要物质来源。成矿流体为同生建造水,矿床形成的物理化学 条件为 T=260~375℃,盐度 6.14~7.42%, fo, $10^{-30} - 10^{-37}$, fs, $10^{-10.3} - 10^{12.3}$, PH4.91-5.40,锡以氯的亚锡配合物形式迁移。矿床的综合地球化学异常分带序列是垂直的(上一下);Ba-Y-Mn(As.Sb.Hg)-Cu-Ni-Co-Zn-(Sn.Mo.Bi)-Pb-Ag-Ti-V-Cr-Be。 **关键词** 衍生含锡建造 成矿物理化学条件 逸度 成矿流体 稳定同位素

广东省潮安厚婆坳锡矿床位于著名的莲花山大断裂南侧,华南地槽褶皱区粤东南燕山再 生地槽中。矿体赋存在揭阳县馒头中粒黑云母花岗岩岩基的舌状突出之外接触带的兰塘群(T₃—J₁)砂页岩中。除兰塘群外,区内还分布有上侏罗统高基坪(T^{*}₁)群火山岩;缺乏古生代地 层出露。矿区断裂构造发育,矿体多以脉状产在构造薄弱带,仅少部分顺层产出,按矿体在空 间的展布情况可将其分成四个区(图 1)。

其中东区 V.# 脉最为重要。金属矿物组合为锡石,方铅矿、闪锌矿、毒砂、黄铁矿、磁黄铁 矿等,脉石矿物主要有石英,绢云母、绿泥石。矿床主要的近矿围岩蚀变为硅化,黄铁矿化,绢 云母化,绿泥石化。有用元素除锡外还有铅、锌、银、其中银探明为一大型矿床;稀有分散元素 镉、铟可供综合利用。

兰塘群中锡、铅、锌、银、砷、铜丰度(ppm)

表 1

Table. 1 Sn. Pb. Zn. Ag. As. and Cu abundance

剖 面 位 置	样品数	Sn	Pb	Zn	Ag	As	Cu	资料来源
揭西县灰寨	18	7.9	32	38	0.06	5.6	20	本文
潮安县厚婆坳	20	24.6	188	68	0. 52	55. 2	20	本文
地壳		1.7	12	94	0.075	2.2	63	黎彤(1981)
全球页岩		6	20	95	0. 07	13	45	涂和魏*(1961)
全球砂岩		o. n	7	15	0. On	1	11	涂和魏*(1961)

in lantang Group (ppm)

* Turekian K. K. wedepohl. K. H



一、中生代衍生含锡建造

说明:1、第四系冲击层 2、三迭统第三段长石石英砂岩及粉砂岩 3、燕山早期第三次侵入岩二长花岗岩 4、石英斑岩 5、煌斑岩 6、破碎带 7、断裂产状及编号 8、矿脉产状及编号 9、岩层产状

矿区及外围大面积分布的中生 代上三叠----下侏罗统兰塘群为一 套巨厚的海陆交互相的类复理石建 造,主要岩性为砂岩、粉砂岩、粉砂 质泥岩、泥质粉砂岩、炭质页岩等。 系统的地层地球化学研究表明锡在 这套地层中已具有初步富集(表 1)。从表1可以看出远离成矿区的 揭西县灰寨兰塘群剖面中锡的丰度 为7.9ppm;厚婆坳矿区在尽可能剔 除一些不合理高值的情况下,得出 矿区的背景值为24.6ppm,这些含 量同克拉克值相比都要高。笔者大 量的薄片研究表明兰塘群生要由杂 砂岩、细砂岩、粉砂岩和泥质粉砂岩 系列组成,因此作为砂岩系列来看 待,锡在其中的丰度同全球砂岩中 锡的丰度相比则要高出一个数量 级,这表明中生代兰塘群为一赋锡

层位。从表1中可以看出除锡外、铅、银、砷也具有较高的丰度;笔者在海丰县的工作也获得相同的结论。因此广泛分布于潮安一海丰一带的与中生代兰塘群有关的众多锡矿床同厚婆坳一样都在例外地伴生有铅、银、砷的矿化。而在兰塘群中丰度较低的铜则很少见到富集成矿,而 另一丰度较低的锌,其独立矿物多以铁锌矿出现,这些都显示出矿床的发育严格受质基底元素 背景的控制。在研究过程中我们发现锡的丰度在炭质页岩、泥质粉砂岩、粉砂质泥岩中的含量 较之砂岩(尤以粗粒级)的丰度明显偏高,这同大多数锡矿床同粉砂质一泥质基底有关这一结 论是吻合的。经偏度一峰度检验表明锡在兰塘群中的分布型式为正态一正偏分布,这同华南 地区钨在含钨建造中的分布型式是一致的。锡的赋存状态经研究表明主要为碎屑状锡石及吸 附状态。

粤东南燕山再生地槽区具古生代加里东褶皱基底,而华南大面积分布着古老的含钨及含锡建造,因而中生代兰塘群系在古老基底上发展演化而形成的衍生含锡建造,它的发育严格控制着锡矿产区,我们在粤东南海丰,惠来的研究工作也证实了上述结论。

二、矿区花岗岩的含锡性评价

矿区南西端露的中粒黑云母二长花岗岩,是区域上揭阳馒头岩体的一部分,属燕山早期(150Ma)多阶段侵入活动的产物。镜下薄片鉴定表明馒头岩体的主要成分为石英25~30%, 微斜长石20-30%,斜长石35-40%(An=20-30),黑云母5-10%,副矿物以富钛铁矿、褐帘石、贫磁铁矿为特征。岩石化学分析表明该岩体具有高硅(SiO₂273.08-77.04%),富碱(K₂0 + Na₂O 6.69-8.51%),K₂O > Na₂O、贫CaO(0.52-2.02%)。贫MgO(0.02-0.39%)的特征。稀土配分曲线表现为一"V"字型右倾曲线,显示出强烈的铕亏损(Eu/Eu*0.18-0.20, Σce/Σy1.13-1.60)。在黑云母的 Mg-(Fe+Mn) - *Al*⁺⁺⁺;*Fe*⁺⁺⁺+Ti)图解中,矿区花岗岩的黑云母皆落在铁黑云母区。根处岩石化学参数及微量元素对比值(表 2)可以看出其特征相同于改造型花岗岩,这同稀土元素,黑云母所显示的特征是吻合的。

同熔型和改造型花岗岩参数对比 Table. 2 Comparison of parameters of syntectic 表 2

granite and modification type granite								
参 数 类型	A/NKC	f*	K/Rb	K/cs	Rb/Sr	Li/Mg x 10 ⁻³	Rb/Cs	备注
同熔型	<1.0)0.3	240	8641	0. 4	7.6	34. 4	 刘英俊(1982)
改造型	>1. 0	(0.3	67	1225	5.77	276.1	22. 2	刘英俊(1982)
矿区 花岗岩	1.33~ 1.60	0. 07 ~0. 17	61.2~ 79.4	863.6 ~1406.1	12. 4 ∼3. 10	19.7 ~80.0	12.8 \sim 22.3	本文

 $A/NKC = Al_2O_3 / (Na_2 O + K_2O + 2CaO), f^* = Fe_2O_3 / (FeO_2 + Fe_2O_3)$

关于产生锡矿化的花岗岩的地球化学特性有许多争论,最大的分岐是关于全岩样品内锡的丰度问题。B. п. 巴尔苏科夫、r. ф. 依阿诺娃(1963)认为锡矿化花岗岩同非锡矿化花岗岩相 比具有较高的丰度,持此种观点的还有 D、N、Juniper 和 J. D. Kleemann (1977)等。但 B. H. 弗 林特(1971). K. F. G. 霍斯金(1963)则认为锡在花岗岩中的丰度同其产生锡矿化的潜力间没 有关系,也不应有联系。据笔者的分析矿区花岗岩的锡丰度为 24.4ppm (N=7),单以此而论 似乎比全球花岗岩(S型)的锡丰度高出许多。但是考虑到整个华南燕山早期花岗岩锡的丰度 为 22.8ppm,与矿区花岗岩锡的含量十分接近,而并未普遍产生锡矿化,所以仅以锡的丰度来 区分花岗岩是否具锡矿化能力是值得商榷的。我们以为花岗岩的潜在锡矿化能力同锡的丰度 的高低有一定联系,但不是必然联系,关键在于此花岗岩所产出的背景。作为反映含量离散程

_ <u>(</u>...

度的变异系数却是最为有用的 (Beus 和 Gregorian 1975, Tanson 和 Kojlov1973, Smith 和 Turek 1976)。矿区花岗岩中锡的变异系数 Cv=84.4% 同整个华南燕山早期花岗岩的变异系数 Cv=18.2% 相比要高,从某种意义上讲具有锡矿化花岗岩的一些特性。

随着对花岗岩锡矿化潜力的研究,一些用以区分矿化花岗岩的岩石化学及微量元素图解 相继被采用。在 Sio, -CaO+MgO+FeO-Na₂O + K₂O + Al₂O, 图上, 矿区花岗岩投影皆落在 锡矿化及非锡矿化花岗岩的界线附近(图 2)。在 Rb--Ba—Sr 及 Rb--Ba—Cs 三元图解中(图 3)皆处于正常花岗岩同强分异花岗岩(即锡矿化花岗岩)之间的异常花岗岩区,表明其既有别 于典型的锡矿化花岗岩,又不同于普通的花岗岩。故可以认为其兼具含锡及不含锡花岗岩的 权重质;就其本身而论不具备形成大型或校大型锡矿的潜力,然而它却可以在有利的地质条件 下促使中生代衍生含锡建造中锡活化转移,供给以巨大的能量并提供部分成矿物质。



图 2 SiO₂ \sim Ca+MgO+FeO \sim Na₂O + K₂O + Al₂O₃, Fe \sim Mg \sim Na+K 图解 Fig. 2 SiO₂ -CaO+MgO+FeO-Na₂O + K₂O + Al₂O₃, Fe-Mg-Na+K plot

三. 矿床的原生地球化学异常

通过对矿床的主要成矿元素 Sn. Pb. Zn 进行原生晕圈定表明 Sn. Pb. Zn (Ag. As)皆可形成 发育完整封闭的原生异常图。Sn. Ag 同 Pb. Zn. As 的浓度中心的一定的分离,而 Pb. Zn 二者 之间的浓集中心则吻合得很好,这是由于它们之间的地球化学异同点引起的。

为了能够精确的确定原生地球化学异常的分带序列,我们从多种计算原生晕分带序列的 方法中选择较为合理的 C.B 格里高良的计算方法,分别计算了 V[#]_n、V[#]_n、V[#]_n 脉的分带序列, 虽然各脉计算结果略有差异,但整体看来还是有规律可循的,垂直分带序列如下:Ba-Y-Mn-As-Cu-Ni-Co-**Zn**-Sn-Pb-Ag-Ti-V-Cr-Be(从上至下)。由于 Sb、Hg、Mo、Bi 分析资料不系统故未能考



图 3 Rb~Sr-Ba, Rb-Cs-B, 图解
 Fig. 3 Rb-Sr-Ba, Rb-Cu-Ba plot
 说明.D闪长岩 Q₂.D石英闪长岩 Gr花岗岩 A.G 异常
 花岗岩 N.G.正常花岗岩 S.D.G.强烈分异花岗岩 ▲矿区花
 岗岩 「正常花岗岩类 II 异常花岗岩类 III 强异花岗岩类

虑在上述分带序列中。根据元素间的关系,As 同 Sb. Mg 关系极其密切,则应处在相同的位置; 而 Mo. Bi 同 Sn. Pb 关系较密切,可能处于两者之间。至此可明给出综合地球化学异常的垂直 分带序列为:Ba-Y-Mn-(As、Sb、Hg)-Cu-Ni-Co-Zn-(Sn、Mo、Bi)-Pb-Ag-Ti-V-Cr-Be。上述分带序 列同 Beus 和 Gregonan(1975)所提供的锡石一硫化物矿床的分带序列大体一致。

为详细了解矿石的元素组合及相互关系,对矿石中的元素进行了 R 型在聚类分标,结果 表明 Pb、Zn、Ag、Mn、Sn、As、Cu 同时彼分在一个组中,表明其相互间的密切关系,这同光片中 看到的锡石、方铅矿、闪锌矿、毒砂及少量黄铜矿之共生现象是吻合的;R 型正交因子分析也为 上述结论提供了佐证。因而在地球化学勘查过程中,上述元素都可作为指示元素,壤中汞气测 量(常风池 1986)及基岩 Hg 异常研究表明 Hg 也是一个十分重要且行之有效的指示元素。综 上可以给出直接和间接找矿指示元素,分别为 Pb、Zn、Ag 和 As、Mn、Cu、Hg。

厚婆坳锡矿成矿温度、压力及盐度

表 3

of	Houpoao	Sn-d	leposit
----	---------	------	---------

区段	均一温度 (℃)	同位素对 温度(C)	成矿压力 (atm)	经压力校 正成矿温度	成矿流体盐度 (产量百分比)
东区-48米中段	210-270	250(Ga-Sp)* 345(ct-Q)	650-670	260-345	6.14
西区-70~-115 米中段	240-310	294Ga-Py	650	290-360	7. 42
中区-150~-270 未中段	270—325	/	/	320—375	7.15

*Ga 方铅矿、Sp 闪锌矿、Ct 锡石、Q 石英、Py 黄铁矿

四、成矿物理化学条件

通过对矿区石英中气液包裹体系统的测温测压,iR 点测定及气相、液相成分分析、并借助 于其它手段我们给出了成矿的主要物理化学条件(表 3)。从表中可以看出厚婆坳锡矿床形成 于中温一高温、中压、中低盐度的物理化学环境中。根据包裹体的液相分析,成矿流体中主要 的阳离子为 Na⁺、Ca⁺、K⁺,阴离子为 Cl⁻,而 F⁻含量低,F⁻/Cl⁻一般为 0.04-0.36。利 用 Crerar 等(1978)提出的 PH 值计算得出成矿溶液的 PH 值为 4.91-5.4;利用包裹体气相色 谱分析获得的 VCO₂ / VCH,以及测定磁黄铁矿的 XFeS (磁黄铁矿中 FeS 的克分子率),结合成 矿温度、借助 D、J、Patterson 等(1981)利用热力学数据作出的 Logf O₂ ~T 图解和 Toulmin 与 Barton (1964)提出的 Logf S₂ = (70.03 ~ 85.83 × FeS) (100 / T - 1) + 39.30 × $\sqrt{1-0.9981 \times FeS} - 11.91$ 这一公式 CT 绝对温标)即可分别求得矿床形成时的氧逸度为 fO₂ = 10⁻³⁷ ~ 10⁻³⁶, 硫逸度为 f S₂ = 10^{10.38} ~ 10^{-11.71};并将其结果投影在 Logf O₂ ~ PH (图 4), Logf O₂ ~ Logf O₂ (图 5)图解上。从图 4 可以看出锡主要以锡的亚锡 (Sn (II))配合物 (Cl⁻⁻ 为配体)形式而沉淀时(图 5)是在一相对较低的 f O₂、f O₂的条件下进行的;投影落在 SnO₂、 FeS₂、Fe₄₋₄S 区这同厚婆坳锡矿的矿物组合是一致的,锡石的合成实验也验证了上述结果。下 面结出可能的沉淀反应方程式:

 $FeS_{2} + 4H_{2}O + SnCl_{2} \rightleftharpoons Fe_{1-2}S + H_{2}S + 2HCl + Sn(OH)_{4}$ $Sn(OH)_{4} \rightleftharpoons SnO_{2} \Downarrow + 2H_{2}O$

前已述及区内上三叠一下侏罗统兰塘群为一中生代衍生含锡建造,虽然地层中锡有较高的含量,但问题的关键是它能否转移出来。为此我们以包裹体分析获得的资料,在摸拟成矿溶液的条件下进行高温高压下的淋滤实验;结果表明在近于成矿溶液的体系中 P=350atm,KF=0.5m,NaCl=1.0m,有机炭)地层中的锡的活化率可达 30±%。这确证了中生代衍生含锡建造是厚婆坳锡矿的主要物源。

五、稳定同位素地球化学

稳定同位素在解决矿床成因(成矿物质及成矿流体来源)方面已取得很多令人信服的结果。为此我们进行了系统的稳定同位素地化学研究。硫同位素结果(图 6)总体看变化范围较 窄,由于黄铁矿同磁黄铁矿密切共生,所以黄铁矿的 6³⁴S %可大致代表成矿流体的总硫的同位 素组成,由此看来总硫的同位素组成接近陨石硫。前面已指出兰塘群为一巨厚的类复理石建 造,其中常夹有部分火山物质,因此 6³⁴S %接近零值可能是因为围岩中混杂有火山碎屑物质中 的硫,较高的成矿温度(300℃~380℃)也会促使其均一化。故 6³⁴S %接近陨石硫的矿石不一 定是上地幔来源的央浆硫,也无需从总硫同位素组成为零的成矿溶液中沉淀(沈渭洲 1985)。 所以我们以为硫主要来自兰塘群并同岩浆硫有一定的混染。





Fig. 4 Coordinate of Sn in the ionfield during mobilization

正方括号表示氯化物的重量摩尔浓度,园括号表示氯的重量摩尔浓度。实线表示 Sn^(II)—Cl 配合浓度,断线表示 Sn^(II)—OH 浓度,点线表 示 Sn^(II)—F 配合物浓度曲线。(ppm)







图 7 206pb/204pb~207pb/204pb 图解 Fig. 7 207pb/204pb~206pb/204pb plot

方铅矿的铅同位素皆属高 U 正常普通铅,变化范围较小,说明铅的来源较单一固定。在 C、M、Hamilton, P、N、Taylor (1983)所确定的铅同位素演化图(图 7)可以看出投影点皆落在上 部地壳同地幔之间,而更多的特征接近上部地壳。地层同 pbs 中的铅同位素组成比较一致,表明铅主要来自地层,与其关系密切的锡具有共同的物源。由于铅同位素和硫同位素对关系密 切即 207pb/204pb,206pb/204pb 增大时 6"S ‰降低,说明铅硫是同一来源的。

石英的液相包裹体的碳、氢同位素结果为 6¹³C ‰ (PDB) - 3.06~-7.53,四个样品中三个 值大于-4,主要显示海相沉积碳的特征。6D‰ (SMOW)的变化范围为-23.9~-30.8,利用



石英的 $β^*$ O % 通过公式 ΔQ - H_iO = 3.38 × 10°/T⁴ -3.4(R、N、Clayton1972) 换算成 $β^*$ OH_iO,并将其投影在 图 8 上,由图可知厚婆坳锡矿成矿流体的氢氧同位素 组成偏离原生岩浆水,略高于侏罗纪的大气降水 (6D%),低于平均标准海水(SMOW)。根据上面的讨 论我们可以认为厚婆坳锡矿的成矿溶液中水的来源主 要为雨水及海水的混合物,这种水实际上可以理解为 在原来沉积物中(海陆交互相)存在的吸附水,孔隙水、 层间水等;在后期的地质作用的影响下被加热而形成 的同生建造水。锡石的氧同位素组成为 3.89~3.98 (5^{*}O ‰)利用公式 ΔCaSS - H_iO = 0.13 × 10°/T² -2.14(ю. A. баршевский 1982)得出成矿溶液中水的氧同 位素为 $β^*$ OH_iO ‰ = +5.70~+5.79,这表明矿床形

成的早期可能有部分岩浆水的加入。

六、结论

1、中生代兰塘群系在加里东褶皱基底上发育起来的衍生含锡建造,是形成厚婆坳锡矿的 主要物源。

 2. 矿区花岗岩介于锡矿化和非锡矿化花岗岩之间,可能提供部分成矿物质,是成矿作用 的主要热源。

3. 矿床的原生地球化学异常明显,异常的垂直分带序列为(从上至下)Ba-Y-Mn-(As、Sb、Hg)-Cu-Ni-Co-Zn-(Sn、Mo、Bi)-Pb-Ag-Ti-V-Cr-Be。

4. 锡主要以氯的亚锡配合物形式迁移,在低氧逸度,低硫逸度的环境下沉淀。

5. 成矿流体是具同生建造水性质的大气降水和海水的混合物。

本文承蒙刘英俊教授,李兆麟教授的悉心指导,在此表示衷心的感谢。

参考文献

〔1〕刘英俊等,华南含钨建造的地球化学研究。中国科学B辑,第10期,1982。

[2]Taylor R.G. 锡矿床地质学。地质出版社,1983。

(3)Nieiva A. M. R. Gcochemistry o tin=bearing granitic rocks. Chem Geol. Vol. 43 1984 PP241-256

(4) Ooade M. A., Geochemical characteristics of tin-bearing and tin-barren granites Northern Nigeria. Econ Geol. Vol. 75 1980 PP77-82

(5) Patterson D. J. er al. Geologic setting and mineralization at Remison Bell. Western Tasmania. Econ Geol. Vol. 76 1981 PP393-430

(6) Schnider H. J. et al. Contribution to a new genetical concept on the Bolivian tin province. Time and strata-bound ore

deposits. 1977 Edited by Klem D. D et al. (7)Wedepohl K. H. Handbook of geochemistry. Vol. 2 1969

THE STUDY ON GEOCHEMISTRY AND METALLOGENY OF HOUPOAO TIN DEPOSIT IN CHAOAN COUNTY, GUANG DONG PROUINCE

Wang Dong bo (Wuhan College of Geology) (C

Dong Guo yi (Geoscience Department of Nanjing University)

Abstract

Systematical geochemical studies show that the Mesozoic Upper Triassic-Lower Juressic Lantang group is a derivative tin-bearing formation superposed on the Caledonian folded basement, therefore, which is a major source of Houpoao tin deposit. The biotite granite in the mining district is the transitive granite between tin-bearing granite and tin-barren granite and the heat source for oreforming. The ore-forming fluid probabaly is syngenetic water. The favourable physycal-chemical condition of tin mineralization is considered to be T = 260 - 375 °C, salinity 6. 14---7. 42%, fs₂ = $10^{-10.5} - 10^{-12.5}$, fo₂ = $10^{-30} - 10^{-37}$, PH = 4. 91---5. 4, and meanwhile, the Sn⁺⁺ --- C⁻ coordinated ions were likely to be cheif forms of the migrating tin. The primary geochemical anomaly sequence is (vertical, from upper to lower) Ba-y-Mn- (As, Sb, Hg)-Cu-Ni-Co-Zn- (Sn, Mo, Bi)-Pb-Ag-Ti-V-Cr-Be.

(上接46页) "成因矿物学与找矿矿物学"突出地将成因矿物学的研究成果,直接应用于地 质找矿、深部找矿和成矿预测,建立了找矿矿物学的概念、理论、研究内容和研究方法,提出了 矿物鉴定、新矿物发现、标志矿物、矿物组合、矿物标型、矿物应力标志、矿物组合溶化、矿物地 史演化在地质找矿中的应用研究,指导了深部盲矿体的找寻、矿床物质成分研究、矿床综合评 价工作,扩大了找矿思路和领域,对提高我国"七・五"期间资源的成矿预测能力有着积极的推 动作用。

"成因矿物学与找矿矿物学"是一本很好的教科书、工具书,是广大地质工作者,包括结晶 学、矿物学、岩石学、矿床学、区域地质学、地球化学、地层学、陨石学研究事业人员、以及从事地 质找矿、地质勘探、岩矿鉴定人员基本的工具书。同时,也是矿山地质、工艺矿物、材料工业矿 物、冶金、选矿等工作者们的重要参考书。

该书在有关省局举办的"成因矿物学、找矿矿物学学习班"上讲授,受到同志们的好评。

(杨敏之)