地质找矿论丛

个旧锡矿区不同岩石中 锡的富集特征及成矿模式

朱金初 王新光 殷成玉

(南京大学地球科学系) (西南有色金属地质勘察局 308 队)

提要 花岗岩及其造岩矿物以及副矿物中锡含量及其赋存形式的研究表明,个旧花岗岩中的锡 主要赋存于黑云母等造岩矿物中。对个旧马松岩体的分析还表明,除造岩矿物外,尚有一部分锡赋 存于榍石等副矿物中。黑云母和砂卡岩中锡主要呈类质同象置换形式存在,因而很容易受后期交代 作用的影响而释放出来,参与成矿。基于此,可以得出本区锡矿的成矿模式:来自花岗岩浆的演化热 液,通过交代蚀变作用摄取了花岗岩中主要赋存于造岩矿物中的锡,在运移过程中又使早期砂卡岩 矿物如钙铁榴石等发生分解,汲取部分锡,最终在外接触带以及地层中有利的地质构造环境下,沉 淀出有价值的工业矿体。

关键词 锡含量 锡的赋存形式 成矿模式 个旧锡矿

1 花岗岩及其矿物中的锡含量

表1列出了个旧花岗岩中的锡含量。从中可以看出,个旧含锡花岗岩体的锡含量都很高 (10~55ppm),最高的富集系数达二十几,显然高于含锡花岗岩的最低平均含锡量(10ppm)。

花岗岩的造岩矿物中(以老卡中细粒黑云母花岗岩为例),以黑云母中锡含量为最高,达 360ppm,对全岩锡的贡献约为 60%,可见黑云母是花岗岩体中锡的主要富集矿物。石英、钾长 石和斜长石中锡的含量较低,仅为几到十几 ppm,但是,因为这些矿物在岩体中的含量高,据於 崇文等 1988 的研究,因而单矿物含锡对全岩的贡献并不是很低,三者的总贡献约为 39%。由 此观之,以往所认为的石英、长石是"清洁矿物"的报道⁽²⁾可能是不太确切的。然而,石英和长石 中锡到底是以何种形式存在至今尚不清楚。

马松岩体中最主要的副矿物为榍石⁽³⁾,而且榍石中含锡高达1700ppm⁽⁴⁾,依此分析,则无 疑岩体中尚有一部分锡赋存于榍石等副矿物中。

11

表1 个旧花岗岩锡含量表

Table. 1 Tin contents in granites of Gejiu tin field

岩 体	岩性	锡含量(ppm)	资料来源		
		55. 0	周怀阳・		
	甲	21.8(8)	周怀阳*		
老	料	20	《个旧锡矿龄质》		
_	 黑	25(11)	《个旧锡矿协质》		
卡	ਡ	23(11)	▲ 出 ★ (1000)		
坦	· #	33. 3(2)	於宗义(1988)		
4 1	花	45			
、 体	対	16			
	石	41			
	粗粒黑云母花岗岩	48			
	斑	12.0	周怀阳•		
	状	19. 0	周怀阳・		
马 *N	黑	10(22)	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		
松岩	五 册	15	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		
体	花	15			
	岗	23. 5(3)	於崇文(1988)		
	岩	38			
<i>4</i> 4		33.0(3)			
□ 於		47.2(2)			
冲	中细粒黑云母花岗岩	23(23)	《个旧锡矿地质》		
岩		28.1(4)	於崇文(1988)		
体		41			
		34.8(2)	周怀阳•		
神仙		21	《个旧锡矿地质》		
水	中粒黑云母花岗岩	12.8	於崇文(1988)		
岩		20			
体		20	<u> </u>		
••		34			

*周怀阳 1988 南京大学博士研究生论文

(注:除注明出处外,其它资料皆来自本文。括号内为样品数)

2 锡在黑云母和榍石中的赋存状态

个旧花岗岩的形成温度大于 600℃(其初熔温度在 615℃以上⁽⁵⁾),这时锡石不可能形成独 立矿物,在黑云母中不可能形成锡石的矿物包体,因而理论上讲黑云母中锡是呈分散状态存在 的。这一点可以从以下事实得到证实:

75~80112

白云母化黑云母

a. 把黑云母磨到 200 目以下,用二碘甲烷重液离心分离,分离前后锡含量基本一致,说明 锡在黑云母中不呈矿物包体。

b. 黑云母经氟化物处理后(黑云母溶解于氟化物,而锡石则不溶),大部分锡溶解而进入溶 液,残余部分锡含量很低(表 2),说明锡在黑云母中主要不呈锡石出现。

Table 2 Tin contents in products of biotites dissolved in fluoride				
矿物	编号	全 Sn(%)	氟化物处理后 Sn(%)	
黑云母	75~80111	0. 088	<0. 01	

0.046

表 2 黑云母 Sn 物相分析结果

c. 黑云母的能谱扫描结果表明,锡较均匀地分布在黑云母中。表明锡主要是呈类质同象的 形式存在的,置换的形式可能为 Sn⁺⁺→Fe³⁺+Li⁺和 Sn⁺⁺→Ti⁺⁺。

黑云母的白云母化可以使黑云母中的锡置换出来(表 3)。按表 3 中的数据对老厂岩体中 锡的迁出量进行计算,则可看出当黑云母的含量为3~4%时,每1Km3岩体中的黑云母发生白 云母化时,将有 3.2~4.4 万吨的锡从黑云母中析出。

表 3 白云母化过程中黑云母锡含量的变化

Table 3 The change of tin contents in muscovitized biotites

 产 地	产 状	矿物	Sn(%)
		黑云母	0. 088
白虎山	中粒黑云母花岗岩	(弱白云母化)黑云母	0. 055
		(强白云母化)黑云母	0. 028
老厂	细粒黑云母花岗岩	黑云母	0. 041
		白云母	0. 015
	中细粒黑云母花岗岩	黑云母	0. 046
		(白云母化)黑云母	0. 016

白云母化黑云母析出锡还可以从以下事实得到证实:把白云母化的黑云母用玛瑙研钵磨 细进行淘洗,重砂中发现有呈四方双锥的锡石,粒度为 0.015~0.05mm。

於崇文等(6](1988)对该区黑去母做的萃取实验也显示,黑云母的白云母化和钠长石化,可 以使其中的锡转移出来(表 4)。该实验说明,在 KF 溶液中,黑云母被白云母(以及 α —K₂(Mg、 Fe)SisOs)交代时,锡全部从黑云母中释放出来,在 NaCl 溶液中,黑云母被钠长石和方钠石交 代,至少有88%的锡被萃取而进入溶液。

< 0. 01

第六卷 第二期

地质找矿论丛

表 4 黑云母热液反应实验产物中的锡含量*(ppm)

Table 4 Tin contents in the products of the hydrothermal experiments of biotites

编号	萃取溶液	实验前黑云母	实验后固相产物	实验后液相产物	溶液 PH	-
B-2	KF 溶液	240	350 ·	0. 11	9-10	_
B-3	NaCl 溶液	240	50	3. 4	3. 4	_

*据於崇文等,1988

由上可知,花岗岩后期的白云母化可使其中富集于黑云母等矿物的锡释放出来而进入成 矿热液。P.J. Eadington, et al. (1979)根据溶解度计算指出,400℃以上与花岗岩平衡的溶液中 锡含量可超过 300ppm,这种溶液的进一步流动可以溶解岩石中的锡石,同时能滤取岩石中可 淋滤的锡。可见,成矿热液在早期很可能是通过蚀变交代淋滤花岗岩中的锡而进一步富集的。

副矿物榍石[CaTi(SiO₄)O]中锡含量高,与锡钛系列(朱金初,1989)类质同象置换有关。

3 矽卡岩矿物中锡含量及赋存形式

个旧的砂卡岩十分发育,而且砂卡岩的形成阶段是主要矿化阶段的前奏,是成矿过程中早期气化一高温热液交代蚀变的产物。有时砂卡岩本身就可以构成工业矿体,如马拉格打磨山的砂卡岩锡矿,一般含锡1.249~1.916%,含锡最高可达7.46%;老厂某些石榴石透辉石砂卡岩含锡0.1~0.5%。根据形成的时间关系,个旧砂卡岩可分为早晚二个阶段,其锡含量差别较大,本文将早晚砂卡岩分开加以讨论。

3.1 早期矽卡岩

早期砂卡岩矿物主要有钙铝榴石、钙铁榴石、钙铁辉石、钙铁辉石、硅灰石和方柱石等,主要 是一些无水的岛状、链状硅酸盐,它们是在超临界的高温条件下以气化作用为主形成的,故又 称"干砂卡岩"。早期砂卡岩普遍含锡较高(表 5)。其中除硅灰石和少量透辉石外,这些早期砂 卡岩中的锡含量都在 100ppm 以上,而且大部分高于 450ppm,钙铁榴石中甚至高达 14800ppm (Mcfver,J. R. 等 1975 年报道钙铁榴石中最高含锡可达 5.8%)。

石榴石是早期砂卡岩中普遍存在的矿物,其能谱扫描结果表明,锡在其中呈均匀分散状态,个别情况下裂缝中见有微小锡石(粒度为 0.002mm 左右)。表明锡在其中仍主要以类质同象置换形式存在。Amthauer,G.等(1979)通过穆斯堡尔谱研究认为,钙铁榴石中锡是通过Sn⁴⁺+Fe²⁺⇔2Fe³⁺形式置换其中的 Fe³⁺。

3.2 晚期矽卡岩

晚期砂卡岩主要由阳起石、透闪石、符山石、金云母等含水的复杂硅酸盐矿物组成。这些砂 卡岩又被称为"湿砂卡岩",其中各矿物的含锡较低,符山石含锡 14~54ppm,金云母含锡 75ppm,透闪石含锡 20ppm。因而当这些晚期砂卡岩矿物交代早期富含锡的砂卡岩时,必然使早 期砂卡岩中的锡释放出来,被成矿热液带到外接触带和围岩中有利的部位沉淀出锡石而成矿。

表 5 矽卡岩矿物中锡含量

Table 5 Tin contents in some skarn minerals

样 号	采样点	矿 物	Sn(ppm)
GM10-2	打磨山		12
GL I 1-10	老厂 ZK10/87-75		16
GM16	马拉格尹家洞 1870 中段 11 川	金云母	75
GM17-3	尹家洞 1870 中段 14 川	符山石	14
GM9-14			54
*		符山石	15
松-24 * *		钙铁辉石	210
*		钙铁辉石	680
GM17-4	尹家洞 1870 中段 14 川	透闪石	20
GM3-1	马拉格 1780 中段	透辉石	70
GK19-2	卡房 1870 中段	透辉石	49
G\$2-5	松树脚 1889 中段	透辉石	690
GM17-6	尹家洞 1870 中段 14 川	透辉石	47
老-83 * *		透辉石	540
老-41 * *		透辉石	84
老-48 * *		透辉石	100
*		透辉石	450
松-27 * *		方柱石	510
老-81 * *		斜长石	4
GM9-14-2	打磨山	钙铝榴石	850
GM9-10	打磨山	钙铁榴石	2600
GM9-13	打磨山	钙铝榴石	1100
GM9-1	打磨山	钙铁榴石	4800
GM9-14-3	打磨山	钙铝榴石	960
GM9-11	打磨山	钙铁榴石	2700
GL3-5	老厂 4033 突起 3 绕道接触带	钙铝榴石	330
GS2-5	松树脚 1889 中段接触带	钙铝榴石	420
* (3)		钙铝榴石	1980
* * *		钙铝榴石	2000
* (2)		钙铁榴石	5800
马-20 * *		钙铁榴石	14800
老-82		钙铝榴石	960
松-52		钙铝榴石	930
*		斧石	121
GM9-3	打磨山	磁铁矿	2800
GM10-5	打磨山	磁铁矿	2300
GM8-1 *	白泥洞	磁铁矿	1400

注:*据《个旧锡矿地质》(括号内为样品数)

** 据於崇文等(1988)

53 12**1**1 *** 据茅燕石等(1980)个旧花岗岩的岩石特征及成因探讨,锡矿地质参考资料(四)

另外,个旧马拉格矿区砂卡岩的某些地段还出现了较大量的磁铁矿、赤铁矿等氧化物,磁铁矿往往交代早期砂卡岩特别是钙铁榴石而形成不规则条带,伴随有细粒锡石生成。磁铁矿中 锡含量往往较高(表 5),任治机(1982)的研究认为锡在其中主要呈锡石的微包裹体存在的,可 16

能仍有少量是以类质同象置换磁铁矿中的铁。但是根据锡的物相分析、光薄片鉴定以及 Sn-Fe 溶解曲线等研究分析,认为锡在磁铁矿中主要还是以类质同象形式存在的(置换形式可能是 Sn⁴⁺+Fe²⁺ ⇔2Fe³⁺),少部分锡可能是以锡石微包体形式存在。

4 个旧锡矿成矿模式的建立

综合以上研究及前人的研究成果,可以得出如下结论:

花岗岩中锡是以类质同象置换而呈分散状态集中于黑云母等造岩矿物和榍石等副矿物中 的。花岗岩浆侵入时,来自花岗岩浆的锡在岩浆侵入交代过程中一部分以类质同象置换的形式 进入到早期的砂卡岩矿物中,在其后的岩浆演化热液的作用下,花岗岩中的锡(主要是黑云母 中的锡)在交代蚀变过程中被热液带出,这些富锡的热液在晚期砂卡岩交代早期砂卡岩时,又 汲取了早些砂卡岩中的部分锡,随着热液的演化和物理化学条件的变化,到主要成矿期(硫化 物期)在外接触带以及碳酸盐地层中有利的部位沉淀出大量锡石而成矿。由此归纳出个旧锡矿 成矿模式简图:



图1 成矿模式简图



参考文献

- 1 冶金工业部西南冶金地质勘探公司,个旧锡矿地质,冶金工业出版社,1984
- 2 胡受奚等,矿床学,地质出版社,1982
- 3 王新光、朱金初、沈渭洲,个旧锡矿田两个主要成矿花岗岩的对比研究及其地质和找矿意义,南京大学学报(地球科学),(4)1990
- 4 朱金初,锡矿物和锡的类质同象置换,南京大学学报(地球科学),(4)1989

- 6 於崇文等,云南个旧锡一多金属成矿区内生成矿作用的动力学体系,中国地质大学出版社,1988
- 7 任治机,含锡磁铁矿一矽卡岩的地球化学特征,地球化学,(3)1982
- 8 Eadington P J, Giblin A. Alteration minerals and the precipitation of tin in granitic rocks. Technical Communication, 1979,68
- 9 Eadington P J, Kinealy K, Some aspects of the hydrothermal reactions of tin during skarn formation. Journal of the Geological Society of Australia. 30,1983,461~471
- 10 McIver J R, Mihalik P, Stannian andradite from 'Davib Ost' south west Africa. Can. Mineral., 13,1975,217~221
- 11 Amthauer G et al., ⁵⁷Fe and ¹¹⁹Sn Mössbauer studies of natural tin-bearing garnets. Phys. Chem. Miner., 4,1979,235~244

EXISTING FORMS OF TIN IN DIFFERENT ROCKS AND METALLOGENETIC MODEL OF GEJIU TIN FIELD

Zhu Jinchu Wang Xinguang Ying Chenyu

(Department of Earth Sciences, Nanjing University) (308 Party of Southwestern Geological Pioneering Bureau, CNNC)

Abstract

It can be seen from this study that tin in Gejiu granites is mainly concentrated in rock-forming minerals, especially in biotite, in which tin occurs chiefly as isomorphic replacement of Fe^{3+} , Ti^{4+} by the substitution: $Sn^{4+} \rightarrow Fe^{3+} + Li^+$ and $Sn^{4+} \rightarrow Ti^{4+}$. Large quantity of tin may be brought into oreforming solution when biotite decomposes (e.g. muscovitization of biotite). As for the Mashong granite, tin may partly exist in accessory minerals such as sphene by the substitution: $Sn^{4+} \rightarrow Ti^{4+}$. Tin in this form cannot be easily remobilized for sphene is comparatively stable. Some early skarn minerals such as andradite have high tin contents (mostly higher than 450 ppm). Mossbauer spectroscopy study shows that tin in and radius occurs as isomorphic substitution: $Sn^{4+} + Fe^{2+} \rightarrow 2Fe^{3+}$. By contrast, later skarn minerals, which are the products of replacement of earlier ones, have low tin contents (from 14 to 75 ppm, much lower than the early skarn minerals). This indicates that the tin in early skarn minerals can be remobilized into the ore-forming solution when they are replaced by the late hydroxyl skarn minerals. Based on these materials, a metallogenetic model of Gejiu tin field can be set up as follows: tin-bearing ore-forming solution derived from granite magama leaches quantity of tin from biotite and other rock-forming minerals by replacement of hydrothermal alteration. This tin-enriched solution can collect more tin when it replaces the early tin-bearing skarn minerals in contact zone, thus concentrating tin in the solution. During the mineralization period, cassiterites can be deposited from the solution in the outer contact zone and certain favorable localities of the stratigraphic sequences.