

内蒙古白音查干锡多金属矿床成矿作用 研究 I : 金属矿物组合及其成因机制

刘新^{1,2}, 王京彬¹, 祝新友¹, 孙雅琳^{1,3}, 蒋昊原^{1,3},
蒋斌斌¹, 王海^{1,4}, 程细音¹

(1. 北京矿产地质研究院, 北京 100012; 2. 中国科学院地球化学研究所矿床
地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002; 3. 中国地质大学(北京), 北京 100083;
4. 昆明理工大学国土资源工程学院, 昆明 650093)

摘要 白音查干具有岩浆岩自蚀变阶段(I)、隐爆角砾岩阶段(II)、锡石硫化物阶段(III)、锑矿化阶段(IV) 4个成矿阶段, 其中III为主成矿阶段。闪锌矿为贯通型矿物, 成分随成矿温度、压力改变发生系统性变化。Ag主要以银铜矿存在, 少量Ag进入黄铜矿、方铅矿晶格形成类质同象银, 晚阶段可能存在含银Pb-Sb(Bi) 硫盐类矿物。成矿早阶段体系温度和氧逸度较高, Sn^{4+} 和 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Ag^+ 等分别以 SnO_3^{2-} 和氟络合物形式迁移。隐爆作用发生后, 体系压力降低、pH值升高, 金属元素以 HS^- 络合物形式迁移。成矿流体与大气降水混合后, 还原性增强, HS^- 络合物分解, 黄铁矿、毒砂、黄铜矿、闪锌矿、方铅矿、辉锑矿、白铁矿依次沉淀。此后体系中阴离子以 SbS_3^{2-} 为主, 形成黝铜矿族矿物、车轮矿、脆硫锑铅矿等。

关键词 白音查干 锡多金属矿床 大兴安岭南段 金属矿物组合 成因机制

中图分类号: P618.44 **文献标识码**: A **文章编号**: 1674-7801(2017)06-0967-14

0 引言

大兴安岭地区位于内蒙古东部, 是古亚洲洋构造—成矿域、蒙古—鄂霍茨克洋构造—成矿域和古太平洋构造—成矿域的叠加区域, 具有丰富的有色金属资源, 发育有一系列锡、铅锌、银、铜、钼等多金属矿床, 是我国北方重要的锡多金属成矿带成矿集中区^[1-2]。以往研究认为锡多金属矿床主要分布在黄岗—甘珠尔庙一线, 大兴安岭西坡资源量有限, 仅发育少量银铅锌矿床。近年来, 随着维拉斯托^[3]、道伦达坝^[4]、白音查干^[5]等多个超大型、大型锡多金属矿床的发现, 大兴安岭西坡锡林浩特—锡林郭勒锡铅锌银成矿带渐成规模。

白音查干矿位于内蒙古西乌珠穆沁旗, 为2014

年新发现的大型锡多金属矿床, 截至2015年3月已探明和控制资源量锡22.33万t、锌75.29万t、铅15.08万t、银9446t, 且富含镉、铟、锑等有益元素^①。白音查干距离西北部二连—贺根山断裂仅20余千米, 位于大兴安岭南段锡多金属成矿带的最西缘, 矿化规模巨大, 金属元素多样, 挥发分组分复杂^[6], 是研究大兴安岭南段地区锡多金属成矿作用的理想对象。

目前为止, 对白音查干锡多金属矿床的研究较为薄弱, 聂凤军等^[5]根据早期地调成果指出该矿床成矿物质和热源来自于海西期中酸性岩浆活动; 白海玲等^[7]简单阐述了矿床地质条件和控矿构造; 徐仁廷等^[8]根据原生晕分布规律指出可根据金属元素组合特征来预测隐伏矿体; 赵占峰等^[9]探讨了金

[收稿日期] 2017-09-13

[基金项目] 中国地质调查局国家二级项目内蒙古赤峰有色金属基地综合地质调查(编号: DD20160072)及博士后科学基金项目(编号: 2016M600930)联合资助。

[第一作者简介] 刘新, 女, 1987年生, 博士, 从事锡多金属矿床成矿作用研究工作。

[通讯作者简介] 祝新友, 男, 1965年生, 硕士, 教授级高工, 从事矿产勘查工作。

① 山东省地质勘查开发局第六地质大队. 内蒙古自治区西乌珠穆沁旗白音查干东山矿区锌多金属矿储量核实报告, 2015.

属元素时空分布规律。刘新等^[6]研究发现白音查干成矿地质体为萤石化、电气石化、云英岩化花岗斑岩,成岩成矿时间为 (139.9 ± 2.5) Ma。迄今为止,该矿床尚未进行过系统性研究,成矿阶段、矿化组合、金属矿物特征、矿化分带等基础性地质问题尚未阐明,成矿地质体及其特征、成矿时代、成矿构造背景等问题,尚未有定论。

金属矿物的组合^[10]、银金属矿物的赋存状态^[11]、闪锌矿等矿物的成分对矿床成因及金属矿物沉淀时的物理化学特征等具有指示意义^[12]。本文通过对白音查干成矿阶段划分、矿石矿物特征、金属矿物成分等进行详细研究,以探讨矿床成因,揭示成矿环境。

1 地质背景

1.1 区域地质背景

大兴安岭南段南部地区在构造上属于中亚造山带的东部,受到古亚洲洋、古太平洋和额尔古纳洋的共同影响。南部以西拉木伦断裂为界与华北地块北缘相隔,北部以二连—贺根山断裂为界与兴安地块相隔,东部以嫩江断裂为界与松辽盆地相接^[13]。

在古生代,兴蒙造山带地区主要受古太平洋构造域控制,在250 Ma左右,古亚洲洋闭合。中生代,大兴安岭南段经历鄂霍茨克洋和古太平洋构造活动的改造和叠加。在早侏罗世(185~180 Ma),鄂霍茨克洋向南俯冲,兴蒙造山带西部发育钙碱性岛弧岩浆岩;在中侏罗世(170~165 Ma),鄂霍茨克洋闭合,大兴安岭西坡一带发生地壳增厚并逐渐进入后造山伸展环境^[14]。中侏罗世,古太平洋板块向NE方向的快速俯冲加速了地壳加厚过程,造成岩浆上涌并造成了局部加厚下地壳的拆沉。在侏罗纪末期—早白垩世,太平洋板块俯冲方向发生改变,导致大兴安岭地区由挤压变为伸展,加厚下地壳发生拆沉,软流圈物质上涌,形成大量中生代岩浆岩侵入^[15]。

大兴安岭地区发育大量锡多金属矿床,根据成矿岩体性质和矿化组合,可以分为4个成矿系列:与花岗闪长岩有关的铜钼成矿系列(敖仑花、半砬山等),主要分布在大兴安岭东坡;与高演化酸性岩浆岩有关的锡多金属成矿系列(维拉斯托、黄岗、白音诺尔等),主要分布在黄岗—甘珠尔庙一带及大兴安岭西坡;与次火山岩有关的铜金成矿系列,主要分

布在大兴安岭东坡;与碱性花岗岩有关的稀有稀土矿床(巴尔哲),主要分布在大兴安岭东坡。其中最为重要的为锡多金属成矿系列,成矿时代集中在140 Ma左右。

大兴安岭南段地区锡多金属矿床分布具有分带性,按地理位置,可划分为3个成矿带:(1)大兴安岭南段东坡铜多金属成矿带,主要分布在林西—林西天山—突泉一线,代表性矿床为敖仑花、闹牛山、孟恩陶勒盖、布敦化等;(2)大兴安岭主脊锡多金属成矿带,分布在黄岗—甘珠尔庙一线,代表性矿床为黄岗、白音诺、红岭、双尖子山、道伦达坝等;(3)大兴安岭西坡锡银铅锌成矿带,即锡林浩特—锡林郭勒锡银铅锌成矿带,代表性矿床为维拉斯托、拜仁达坝、白音查干、毛登等。

白音查干锡多金属矿床属于大兴安岭西坡锡林浩特—锡林郭勒银铅锌多金属成矿带的一部分^[16],是大兴安岭南段早白垩世锡多金属成矿大爆发事件形成的代表性矿床之一。距离西北侧二连—贺根山断裂近20余千米,属于大兴安岭南段矿集区的西北边缘,南侧分布毛登铜锡矿^[5]。

1.2 矿区地质背景

矿区出露地层从老到新,分别是二叠系下统大石寨组(P_1ds)、下白垩统大磨拐河组(K_1d)和第四系全新统冲积物(图1)。

大石寨组主要为一套浅海、滨浅海相凝灰质粉砂岩、凝灰岩、安山岩、流纹岩及玄武岩(图2),在矿区大部分位置均有出现。大磨拐河组分布在矿区西南部,为一套陆相砾岩、砂岩,不整合于大石寨组之上。第四系在矿区广泛分布,为冲积及堆积的砂砾层。

矿区地层呈NE向单斜产出,断裂发育。断裂分为成矿期断裂和成矿后断裂两种。成矿期断裂形成于燕山晚期,走向近EW,3条主要断裂为F1、F3、F4,控制了矿体产出和延展。其中F1断裂总体走向NEE76°,倾向NW,倾角52°~75°;F3断裂总体走向87°,倾向NW,倾角50°~63°,平均58°。断层面呈舒缓波状,沿断层分布构造破碎带,总体为右行压扭性,断层经历多期次活动,控制着矿体产出。主要的成矿后断裂为NW和NNE向断裂,走向分别为300°~345°和22°,近直立,为右行张扭性断裂,错距约5 m。

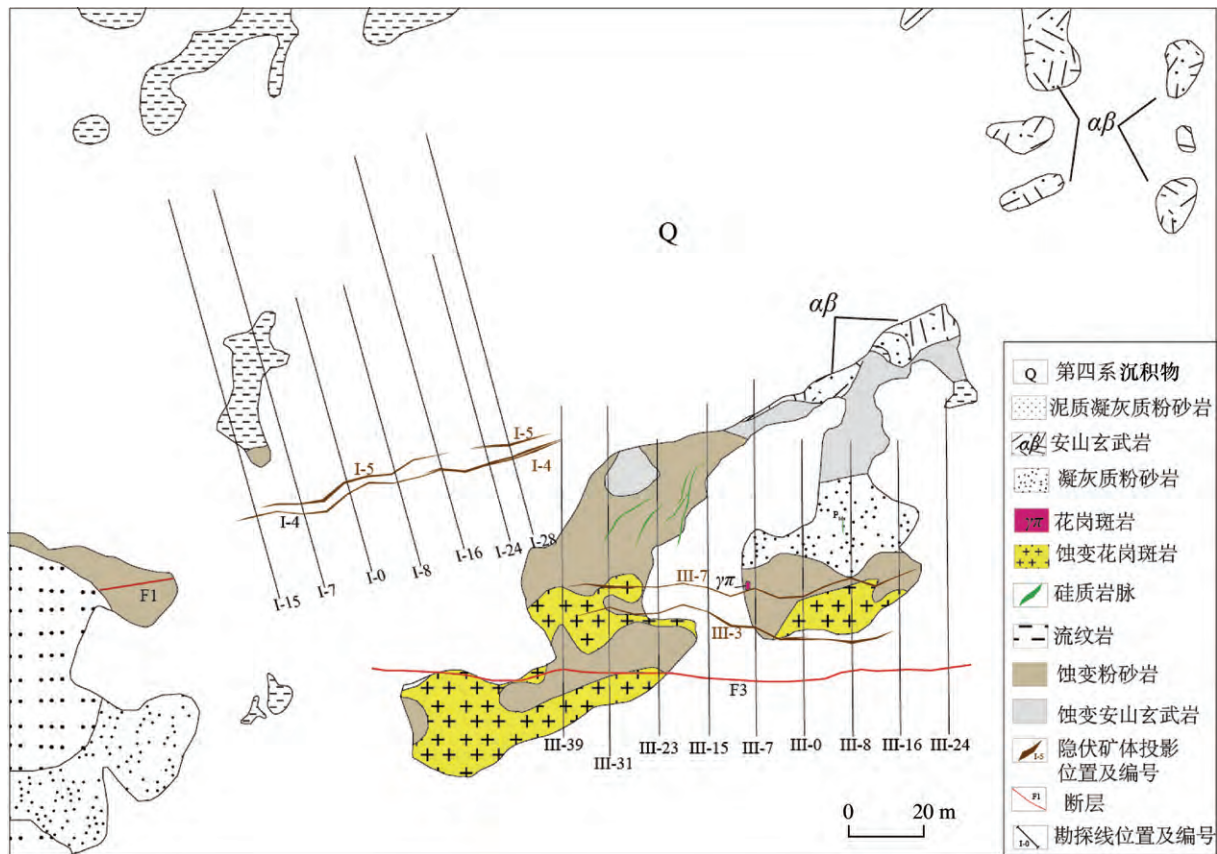


图1 白音查干锡多金属矿床矿区地质简图(据资料①修改)

矿区出露岩浆岩较少,主要为花岗斑岩。花岗斑岩在地表出露面积小,钻孔和坑道揭露表明岩体呈岩株和岩脉产出,接触带围岩蚀变明显,岩体顶部出现明显的矿化蚀变。

1.3 矿体地质特征

矿区共圈出工业矿体 214 条,矿体赋存标高在 1000~0 m 间,厚度为 3~5 m,呈相互平行的条带状分布,产状主要受近 NW 向断裂破碎带和花岗斑岩联合控制,主要分布在矿区 I 区和 III 区。其中 III 区 109 条矿体为锡、铜、锌、银矿体,其中 III-1 至 III-7 为主要矿体,主要分布在 F3 断层破碎带及其附近,均为隐伏矿体,埋深 12~364 m,走向 347°~359°,倾角 48°~80°。I 区和 IV 区共圈定铅锌银矿体 105 条,其中 I-1 至 I-5 为主要矿体,均为隐伏矿体,埋深 11~590 m,延长 535~1035 m,延深 328~657 m,主要沿 F1 断层破碎带分布,倾向 339°~348°,倾

角 45°~78°。

与硅质岩共生的矿体为白音查干矿床较为特殊的矿体。硅质岩呈岩脉状出现,主要分布在矿区中部,走向为 NE10°~40°,个别呈近东西向展布,倾向 SW,可见硅质岩穿插粉砂岩(图 3e)。硅质岩主要由石英、蛋白石、玉髓组成,其中可见微细粒浸染状他形闪锌矿,闪锌矿聚集在一起呈黑色条带状出现(图 3f)。隐爆角砾岩型矿体形态不规则,分布在花岗斑岩体上部(图 2),角砾主要为粉砂岩,可见少量花岗斑岩角砾,角砾均无磨圆,大小不均;胶结物为硫化物及石英(图 3b,图 4)。

矿体产出位置受花岗斑岩和断裂控制。Sn 和 Cu 元素相关性最高,主要集中在矿区中部和南部,矿体深度较大,与花岗斑岩产出部位关系密切;Zn、Pb 两种元素具有较高相关性,主要分布在矿区西北部,矿体产出部位较浅;Ag 分布较为复杂,与 Cu 和 Pb 均有相关性,与 Ag 矿物的产出方式复杂多样

① 山东省地质勘查开发局第六地质大队. 内蒙古自治区西乌珠穆沁旗白音查干东山矿区锌多金属矿储量核实报告,2015.

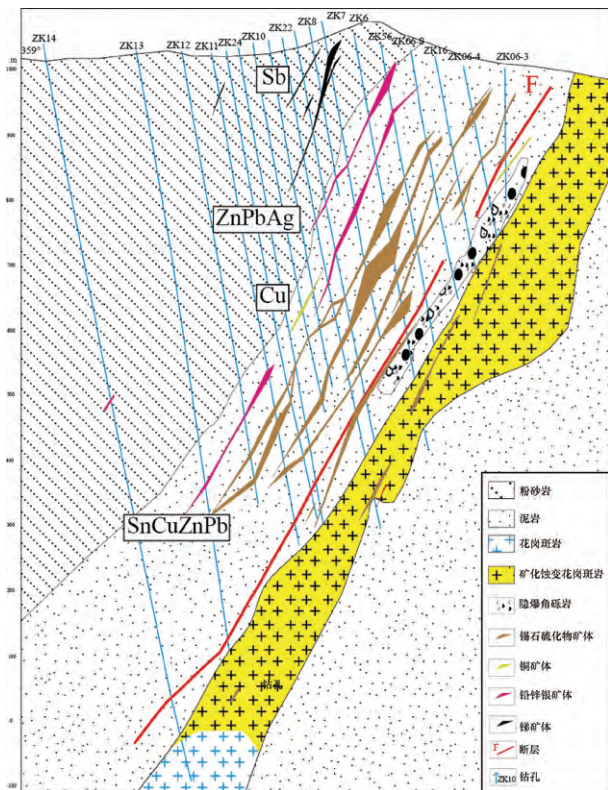


图2 白音查干Ⅲ区0线剖面图

有关。Sb元素主要分布在矿区中西部,产出部位较浅,与铅锌矿体产出位置不完全一致,为单独热液活动的结果。整体来讲,矿区从SE到NW,表现出温度降低的趋势。

矿化蚀变呈带状沿断裂分布,与矿化富集部位一致。主要的蚀变为多金属矿化(黄铁矿化、黄铜矿化、方铅矿化、闪锌矿化、辉铋矿化、辉铋矿化)、云英岩化、绿泥石化、萤石化、电气石化、高岭土化。矿体周围围岩蚀变强烈,成矿地质体花岗斑岩上部也出现强烈的自蚀变和热液蚀变。矿石主要为致密块状、网脉状、浸染状。

1.4 成矿期次划分

白音查干矿体主要分为花岗斑岩顶部的花岗岩型矿化和岩体外围的锡石闪锌矿硫化物矿体(图2)。按照矿体特征和相互之间的穿插关系,可分为4个成矿阶段。I为岩浆岩自蚀变阶段,矿体为块状,与深部无矿化花岗斑岩渐变过渡,按品位圈定。金属矿物主要为闪锌矿、锡石,含少量黄铜矿和毒砂,呈浸染状分布在花岗斑岩中(图3-a),脉石矿物

为石英、绢云母、萤石、电气石等(图5-a);II为隐爆角砾岩阶段,可见隐爆角砾岩穿插花岗斑岩,角砾为花岗斑岩和粉砂岩(图3-b),角砾无磨圆,发生强烈云英岩化和高岭土化,胶结物为含硫化物石英脉,金属矿物主要为闪锌矿、黄铁矿、黝铜矿(图4)等,脉石矿物为石英。闪锌矿、黝铜矿为他形,黄铁矿呈集合体存在,局部为碎裂状,表明形成后经历了持续应力活动;III为锡石硫化物阶段,为主要的矿化阶段,矿体呈脉状分布,多为锡石硫化物矿体(图3-c),局部可见少量单独铜矿体(图3-d),呈脉状分布于围岩粉砂岩中,少量穿插于花岗斑岩内。金属矿物组成复杂,主要为闪锌矿、锡石、黄铜矿、方铅矿、毒砂、银黝铜矿和脆硫铋铅矿等(图5-c,图6-b、c、d),脉石矿物为石英、方解石等;IV为铋矿化阶段,形成独立的硅质岩辉铋矿—脆硫铋铅矿体(图3-f),金属矿物主要为辉铋矿、脆硫铋铅矿,含有少量的细小闪锌矿(图5-b,图6-f),脉石矿物为蛋白石、燧石、石英及少量绢云母。风化后可见方铋矿和黄铋华。

2 样品采集和分析测试方法

本次样品采自白音查干900中段(2中段)、860中段(3中段)和Ⅲ-35线ZK5。探针片制备在北京久仁矿产品加工公司完成,岩相学观察、透射及反射光照片拍摄在北京矿产地质研究院显微镜实验室完成。电子探针分析在中国地质科学院矿产资源研究所电子探针实验室完成,仪器型号为JXA-8230,加速电压为20 kV,电流为20 nA,束斑为1~5 μm。氧化物计数时间为15 s,硫化物除Ag和Au外计数时间为30 s外,其余均为15 s,使用天然样品和人工合成氧化物、硫化物作为标样。电子探针分析结果见表1、2。

3 分析测试结果

3.1 闪锌矿产出特征

闪锌矿为贯通型矿物,在4个成矿阶段中均有产出。在I岩浆岩阶段,闪锌矿多为他形,主要有两种产状,一种呈细小的浸染状颗粒产于花岗岩基质中,粒度100~300 μm,边部可见纤维状生长边(图5-d),显微镜下呈棕红色,Fe含量为4.09%~5.77%,分子式为 $Zn_{0.91-0.92}Fe_{0.07-0.1}S$;另一种颗粒较大,产于蚀变长石斑晶中,与蚀变产物电气石、绢云母、萤石等



图3 白音查干矿区不同矿化阶段矿体特征

a—花岗岩中可见浸染状硫化物;b—隐爆角砾岩角砾为粉砂岩和花岗岩,胶结物为浸染状硫化物,脉石矿物为石英;c—锡石硫化物矿脉穿插花岗岩;d—脉状黄铜矿体;e—硅质岩穿插粉砂岩;f—硅质岩中闪锌矿形呈条带

共生,共同保留长石斑晶晶型(图5-a)。此类闪锌矿为深红棕色,Fe含量为7.27%~10.18%,分子式为 $Zn_{0.81-0.8}Fe_{0.13-0.15}S$ 。

II 隐爆角砾岩阶段闪锌矿产出在胶结物中,呈他型—半自形晶体与黄铁矿、黝铜矿共生(图4-b),

或者作为包体被大颗粒黄铁矿包裹(图4-a)。此阶段闪锌矿成分与粒度有关,较大闪锌矿Fe含量较高,为9.47%~10.21%,分子式为 $Zn_{0.82-0.83}Fe_{0.16-0.18}S$,粒度较小闪锌矿Fe含量相对较低,为5.9%~7.34%,分子式为 $Zn_{0.83-0.86}Fe_{0.09-0.13}S$ 。

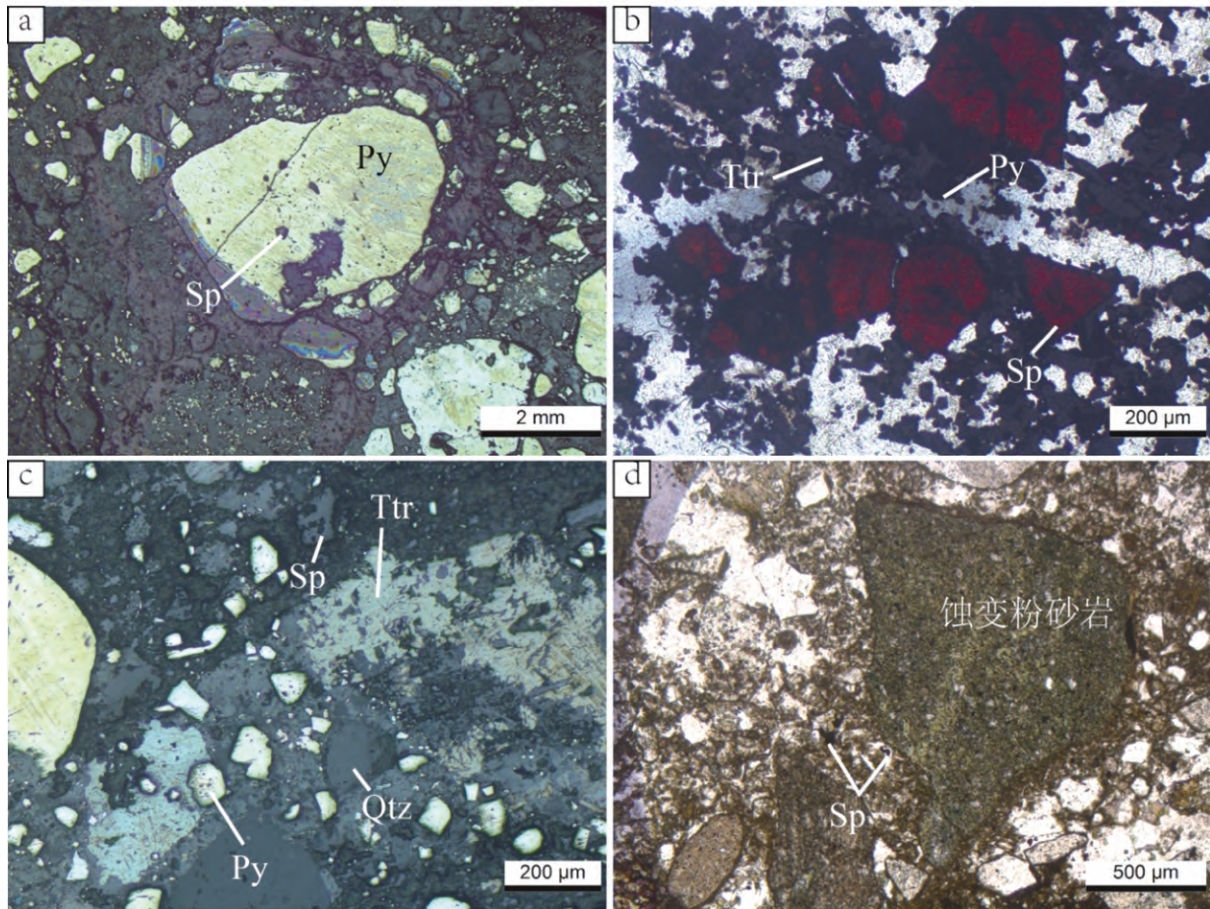


图4 白音查干矿区隐爆角砾岩岩相学特征

a—隐爆角砾岩胶结物中黄铁矿包裹闪锌矿包体;b、c—隐爆角砾岩胶结物中脉石矿物为石英,金属矿物为闪锌矿、黄铁矿及黝铜矿;d—隐爆角砾岩中角砾为粉砂岩,发生强烈绢云母化,胶结物中可见细粒闪锌矿;Sp—闪锌矿;Py—黄铁矿;Ttr—黝铜矿;Qtz—石英

Ⅲ 锡石硫化物阶段闪锌矿为深红棕色,半自形—自形,与其他金属矿物共生,粒度可达1~2 mm,内部可见包裹的早世代黄铜矿包体。闪锌矿成分具有一定分带性,核部Fe含量高于边部。核部Fe含量为7.42%~11.46%,分子式为 $Zn_{0.80-0.83}Fe_{0.12-0.20}S$;边部Fe含量为6.1%~8.64%,分子式为 $Zn_{0.81-0.87}Fe_{0.11-0.15}S$ 。

Ⅳ 锑矿化阶段,闪锌矿有两种产状:一种呈浸染状微细针状晶体产于硅质岩中,闪锌矿具定向性,聚集条带与硅质岩韵律条带一致(图5-b);另一种产于锑矿体中,与辉锑矿、脆硫锑铅矿共生(图6-f),为浅黄色。此阶段产生的两种闪锌矿粒度均较小,电子探针测试结果表明极度贫Fe,Fe含量为0~0.07%,Sb含量为0.251%~1.38%,分子式为 $Zn_{0.97-0.99}Fe_{0-0.01}S$ 。

3.2 其他金属矿物组成特征

黄铜矿主要产于锡石硫化物阶段,少量产于矿化蚀变花岗斑岩中。黄铜矿与闪锌矿、黝铜矿、银黝铜矿、黄铁矿等共生,局部可见边部与黝铜矿渐变过渡,无明显界限(图6-e),少量黄铜矿呈包裹体产于闪锌矿中。不同产状黄铜矿成分变化不大,个别黄铜矿中含少量Ag,含量为0.05%~0.06%,分子式为 $Cu_{0.99-1.03}Fe_{1.01-1.03}S$ 。

黝铜矿族类矿物在岩浆岩阶段、隐爆角砾岩阶段和锡石硫化物阶段均有产出。产状多样,可与闪锌矿、黄铁矿等矿物共生(图6b、c),也可作为包体产于黄铁矿中(图6-e)。黝铜矿成分较为复杂,标准化学式为 $M_{12}X_4S_{13}$,其中M=Cu、Fe、Zn、Ag、Pb等,Fe、Zn、Ag、Pb可类质同象替换Cu;X为Sb或者As,但在白音查干矿床中,黝铜矿中As含量一般较

表1 白音查干矿区闪锌矿电子探针成分

样品名	成矿阶段	测试点号	Se	As	Zn	S	Pb	Bi	Fe	Cu	Sb	Co	Ag	Total	分子式	Fe/S	Fe/Zn
萤石电气石黄铁矿黄铜矿矿石	III	NMB108-1	0.03	0	55.07	33.18	0	0	6.1	4.74	0.06	0.06	0	99.3	Zn _{0.81} Fe _{0.11} S	0.18	0.11
硫锑铅矿-辉锑矿体	IV	NMB110-2	0.05	0	66.15	32.64	0	0	0.07	0	0.65	0	0	99.56	Zn _{0.99} Fe _{0.01} S	0.00	0.00
硫锑铅矿-辉锑矿体	IV	NMB110-4	0	0	65.62	32.5	0	0	0	0	1.38	0.05	0	99.62	Zn _{0.99} Fe _{0.01} S	0.00	0.00
矿化花岗斑岩	I	NMB121-3	0.03	0	55.15	33.48	0.11	0.09	10.18	0	0	0	0	99.04	Zn _{0.81} Fe _{0.17} S	0.30	0.18
矿化花岗斑岩	I	NMB121-4	0	0	57.33	33.27	0	0	8.75	0	0	0	0.04	99.39	Zn _{0.85} Fe _{0.15} S	0.26	0.15
矿化花岗斑岩	I	NMB121-5	0	0	57.1	33.86	0	0	7.87	0	0	0	0	98.93	Zn _{0.83} Fe _{0.13} S	0.23	0.14
矿化花岗斑岩	I	NMB121-6	0	0	58.77	33.39	0	0	7.27	0	0	0.06	0	99.78	Zn _{0.86} Fe _{0.13} S	0.22	0.12
黄铁矿化闪锌矿矿石	III	NMB123-1	0.05	0	54.54	33.37	0	0	11.46	0.07	0	0	0	99.49	Zn _{0.80} Fe _{0.20} S	0.34	0.21
黄铁矿化闪锌矿矿石	III	NMB123-5	0	0	54.65	33.63	0.1	0	10.71	0.93	0.06	0.07	0	100.25	Zn _{0.80} Fe _{0.18} S	0.32	0.20
隐爆角砾岩	II	NMB144-1	0	0	58.43	33.36	0	0	7.34	0	0	0.07	0.05	99.31	Zn _{0.86} Fe _{0.13} S	0.22	0.13
萤石石英闪锌矿矿脉	III	NMB152-3	0	0	56.13	33.2	0.15	0	10.59	0	0	0	0	100.07	Zn _{0.83} Fe _{0.18} S	0.32	0.19
萤石石英闪锌矿矿脉	III	NMB152-9	0	0	57.47	33.32	0	0	8.64	0	0	0.11	0	100.06	Zn _{0.85} Fe _{0.15} S	0.26	0.15
矿化花岗斑岩	I	NMB157-1	0	0	62.11	32.96	0	0	4.09	0	0	0.05	0	99.82	Zn _{0.92} Fe _{0.07} S	0.12	0.07
矿化花岗斑岩	I	NMB157-2	0.05	0	61.74	33.21	0	0	5.77	0	0	0	0.06	100.86	Zn _{0.91} Fe _{0.10} S	0.17	0.09
隐爆角砾岩	II	NMB167-4	0	0	55.52	33.12	0	0	9.47	0.85	0	0.07	0	99.03	Zn _{0.82} Fe _{0.16} S	0.29	0.17
隐爆角砾岩	II	NMB167-5	0	0	55.99	33.09	0	0.17	10.21	0.08	0	0	0	99.57	Zn _{0.85} Fe _{0.18} S	0.31	0.18
隐爆角砾岩	II	NMB167-6	0.03	0	55.94	32.87	0	0.09	5.29	4.71	0	0	0	98.93	Zn _{0.85} Fe _{0.09} S	0.16	0.09
锡石矿石	III	NMB172-1	0	0	58.46	32.85	0	0	6.76	1.28	0	0	0.06	99.43	Zn _{0.87} Fe _{0.12} S	0.21	0.12
锡石矿石	III	NMB172-2	0	0.03	59.34	33.34	0	0	7.42	0	0	0.08	0	100.21	Zn _{0.87} Fe _{0.13} S	0.22	0.13
硅质岩	IV	NMB111b-Q1-01	0	0	65.998	32.858	0	n.	0.014	0.031	0.251	0	n.	99.152	Zn _{0.98} Fe _{0.00} S	0.00	0.00
硅质岩	IV	NMB111b-Q1-02	0	0	65.77	33.096	0	n.	0.002	0	0.329	0	n.	99.197	Zn _{0.97} Fe _{0.00} S	0.01	0.00

表2 白音查干矿区其余金属矿物电子探针成分

样品名	采样位置	成矿阶段	测试点号	Se	As	Zn	S	Pb	Bi	Fe	Cu	Sb	Co	Ag	Total	矿物	矿物分子式
硅化黄铁矿化闪锌矿-磁石	3中段7号矿体	III	NMB123-3	0	37.87	0.57	18.09	0.27	0	34.42	0.08	7.83	0	0	99.13	毒砂	Fe _{1.09} As _{0.89} S
电气石含磁石斑岩	3中段7号矿体南侧	I	NMB121-2	0.12	0	0	13.63	82.41	0.27	0.86	0	1.66	0	0	98.98	方铅矿	Pb _{0.94} Sb _{0.05} S
硅化黄铁矿化闪锌矿-磁石	3中段7号矿体	III	NMB123-6	0.11	0	0	13.96	81.32	0.33	0	0	3.88	0	0	99.91	方铅矿	Pb _{0.99} Sb _{0.07} S
萤石石英闪锌矿-磁石	III-35线 ZK5	III	NMB152-8	0	0	0.11	14.12	79.38	0.49	0.06	0	4.6	0	0.52	99.34	方铅矿	Pb _{0.87} Sb _{0.09} S
萤石电气石黄铁矿-磁石	3中段(860m)	III	NMB108-4	0.03	0.03	0	53.01	0	0	46.01	0.23	0	0.15	0	99.53	黄铁矿	Fe _{0.99} S ₂
电气石含磁石斑岩	3中段7号矿体南	I	NMB121-1	0.04	0.03	0	53.05	0	0.13	46.3	0	0	0.07	0	99.73	白铁矿	Fe _{1.00} S ₂
含矿破碎带	III-35线 ZK5	II	NMB167-7	0.06	0.09	0	52.65	0	0	45.57	0.1	0.69	0	0	99.16	黄铁矿	Fe _{0.99} S ₂
萤石电气石黄铁矿-磁石	3中段(860m)	III	NMB108-2	0	0	0.16	34.08	0.12	0	31.01	34.22	0	0.14	0.05	99.78	黄铜矿	Cu _{1.01} Fe _{1.04} S ₂
萤石电气石黄铁矿-磁石	3中段(860m)	III	NMB108-5	0	0	0.07	34.49	0.13	0	30.83	34.25	0	0.06	0	99.83	黄铜矿	Cu _{1.00} Fe _{1.03} S ₂
电气石含磁石斑岩	3中段7号矿体南	I	NMB120-1	0	0	0.3	34.02	0	0	29.89	34.85	0.07	0.07	0.06	99.26	黄铜矿	Cu _{1.03} Fe _{1.01} S ₂
萤石石英闪锌矿-磁石	III-35线 ZK5	III	NMB152-4	0	0	1.97	34.19	0	0	30.08	33.81	0	0	0	100.14	黄铜矿	Cu _{0.99} Fe _{1.01} S ₂
含矿破碎带	III-35线 ZK5	II	NMB167-3	0	0.02	0.67	34.38	0	0	30.74	34.05	0	0.12	0.06	100.04	黄铜矿	Cu _{1.00} Fe _{1.03} S ₂
硫磺铅矿-辉砷矿-磁石	3中段17号矿体	IV	NMB110-1	0	0.14	0.17	28.4	0	0	0.05	0	70.3	0	0	99.06	辉砷矿	Sb _{1.95} S ₃
硫磺铅矿-辉砷矿-磁石	3中段17号矿体	IV	NMB110-3	0	0.16	0.33	28.66	0	0	0.05	0	70.57	0.11	0	99.88	辉砷矿	Sb _{1.94} S ₃
萤石石英闪锌矿-磁石	III-35线 ZK5	III	NMB152-5	0	0	0.34	20.75	40.6	0	2.71	0	35.47	0	0	99.92	脆硫铋矿	Pb _{4.24} Sb _{6.30} Fe _{1.05} Zn _{0.12} S ₁₄
萤石石英闪锌矿-磁石	III-35线 ZK5	III	NMB152-7	0.05	0	0	21.64	39.35	0	2.76	0	36.45	0	0.12	100.4	脆硫铋矿	Pb _{3.94} Sb _{6.21} Fe _{1.03} Ag _{0.02} S ₁₄
含矿破碎带	III-35线 ZK5	II	NMB167-2	0	0	0.22	21.24	39.5	0.77	2.59	0.12	35.36	0.06	0	99.86	脆硫铋矿	Pb _{4.03} Sb _{6.14} Fe _{0.98} Zn _{0.07} Cu _{0.04} S ₁₄
萤石电气石黄铁矿-磁石	3中段(860m)	III	NMB108-3	0	0.03	6.08	24.47	0	0.35	0.57	36.93	28.95	0	2.68	100.15	银黝铜矿	Cu _{9.89} Sb _{4.05} Ag _{0.42} Zn _{1.58} Fe _{0.17} S ₁₃
电气石含磁石斑岩	3中段7号矿体南	I	NMB120-2	0	0.43	2.35	24.23	0	0.4	5.46	33.84	27.53	0	5.48	99.72	铜矿	Cu _{0.97} Sb _{3.89} Ag _{0.87} Zn _{0.62} Fe _{1.68} S ₁₃
硅化黄铁矿化闪锌矿-磁石	3中段7号矿体	III	NMB123-7	0.08	0	0.26	19.35	41.64	0	0.06	13.29	24.76	0	0.12	99.72	黝铜矿	Cu _{4.51} Sb _{4.38} Ag _{0.02} Zn _{0.08} Fe _{1.45} Pb _{0.33} S ₁₃
电气石含磁石斑岩	3中段7号矿体南	I	NMB120-Q3-01	0	1.331	2.268	24.55	0	n.	4.768	40.584	26.336	0	n.	99.837	黝铜矿	Cu _{10.84} Sb _{3.67} Zn _{0.09} Fe _{1.45} S ₁₃
含矿破碎带	III-35线 ZK5	II	NMB167-1	0	0	0	19.27	42.5	0.13	0.06	13.53	25.04	0.13	0	100.66	黝铜矿	Cu _{4.61} Sb _{4.45} Pb _{0.44} Fe _{0.02} S ₁₃
萤石石英闪锌矿-磁石	III-35线 ZK5	III	NMB152-6	0	0.14	0.41	0	0	0	0.09	0	81.55	0	0	82.19	方铅矿	Sb ₂ O ₃
含矿破碎带	III-35线 ZK5	II	NMB167-8	0	0.28	0	0	0	0	0	0	81.68	0	0	82.04	方铅矿	Sb ₂ O ₃
萤石石英闪锌矿-磁石	III-35线 ZK5	III	NMB152-1	0	0.29	0.27	0.03	0	0	0	0	81.29	0	0	81.88	方铅矿	Sb ₂ O ₃
萤石石英闪锌矿-磁石	III-35线 ZK5	III	NMB152-1	0	0.29	0.27	0.03	0	0	0	0	81.29	0	0	81.88	方铅矿	Sb ₂ O ₃

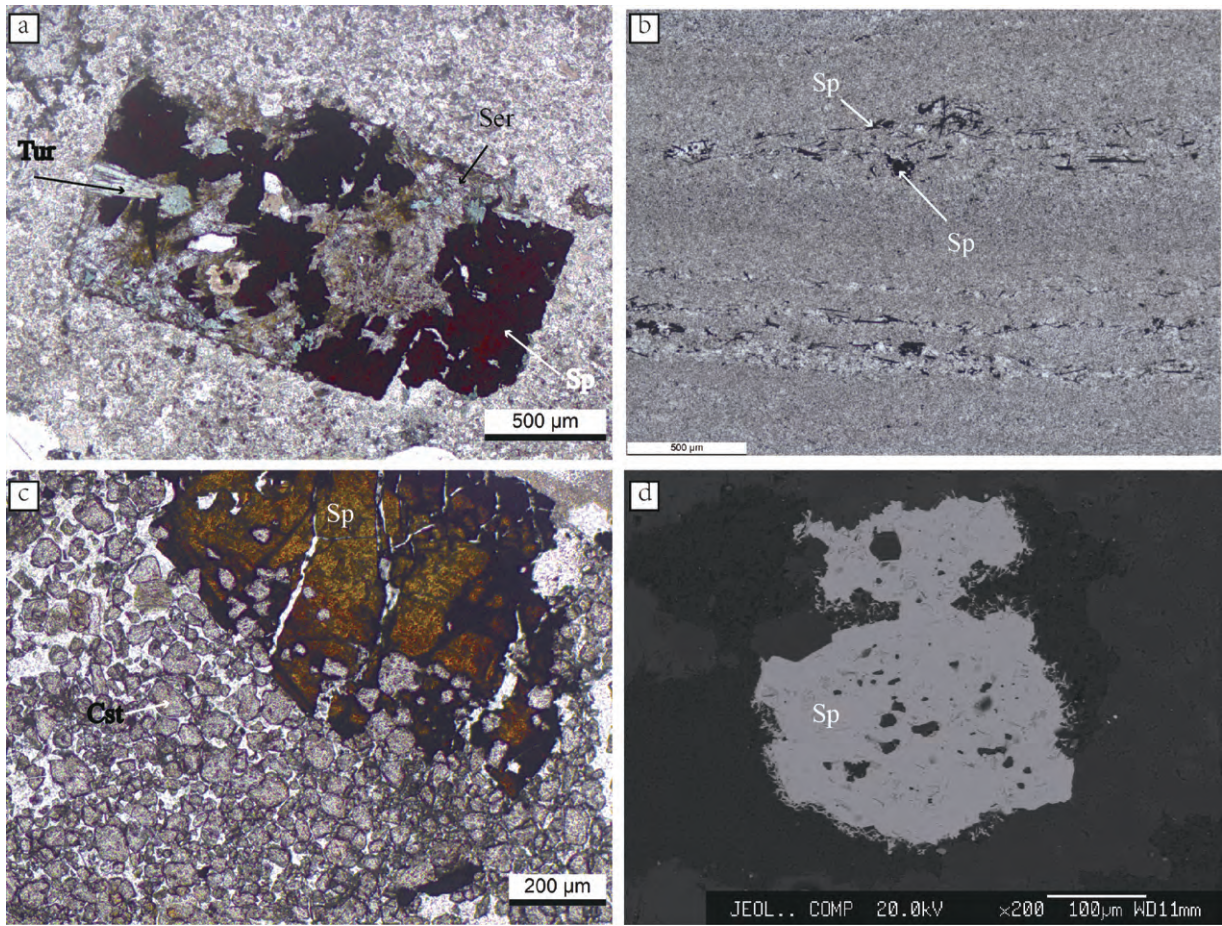


图5 白音查干矿区闪锌矿和锡石岩相学照片

a—花岗斑岩发生电气石化、绢云化、闪锌矿化蚀变,电气石、绢云母和闪锌矿仍保持长石晶型,单偏光;b—硅质岩中微细他形闪锌矿,单偏光;c—块状锡石闪锌矿矿石,单偏光;d—花岗斑岩中浸染状闪锌矿,边缘可见生长边,BSE 图片;Tur—电气石;Ser—绢云母;Sp—闪锌矿;Cst—锡石

低。当 Ag 含量 > 2% 时则成为银黝铜矿,为矿区重要的含银矿物。黝铜矿分子式为 $Cu_{4.51-10.84}Sb_{3.67-4.45}Ag_{0-0.02}Pb_{0-4.40}Zn_{0-0.09}Fe_{0.02-1.45}S_{13}$, 银黝铜矿分子式为 $Cu_{9.17-9.89}Sb_{3.89-4.05}Ag_{0.42-0.87}Zn_{0.62-1.58}Fe_{0.17-1.68}S_{13}$ 。

方铅矿产于锡石硫化物阶段,与其他金属矿物共生,可见其呈包裹体产于脆硫锑铅矿、白铁矿中(图 6-b、d)。此矿床方铅矿成分复杂,Pb 原子数为 0.87~0.94,且含少量 Sb (1.66%~4.6%),个别矿物中含 Ag 达 0.49%,为另一种 Ag 赋存矿物。方铅矿分子式为 $Pb_{0.87-0.94}Sb_{0.03-0.07}S$ 。

硫铁类矿物为黄铁矿和白铁矿两种。黄铁矿多为自形粒状(图 3-a、b),白铁矿为纤维状、树枝状(图 6-d)。黄铁矿和白铁矿与黄铜矿、闪锌矿等共生,也可见白铁矿包裹方铅矿包体,黄铁矿被黄铜矿交代(图 6-e)。黄铁矿与白铁矿在成分上无法区

分,成分较为单一,Fe 原子量为 0.99~1,部分黄铁矿和白铁矿含少量 Cu,为 0.1%~0.23%。

含锑矿物分为辉锑矿、脆硫锑铅矿、方锑矿 3 种,在氧化蚀变带可见黄锑华,辉锑矿和脆硫锑铅矿。矿物主要出现在 III 锡石硫化物阶段和 IV 锑矿矿化阶段,方锑矿为二者氧化产物。在锡石硫化物阶段,脆硫锑铅矿呈纤维状或不规则状,与闪锌矿、方铅矿等硫化物共生,方锑矿多分布在脆硫锑铅矿边部,辉锑矿为细小浸染状晶体。在锑矿化阶段,辉锑矿呈针状、纤维状产于闪锌矿内部(图 6-f),或者呈放射状产于基质中。辉锑矿成分较为单一,分子式为 $Sb_{1.94-1.95}S_3$ 。脆硫锑铅矿中主要金属元素含量分别为 S (20.75%~21.64%)、Pb (39.35%~40.6%)、Sb (35.36%~36.45%)、Fe (2.59%~2.71%),还有少量 Zn、Cu 等元素,含量分别为 0.22%~0.34%、0~

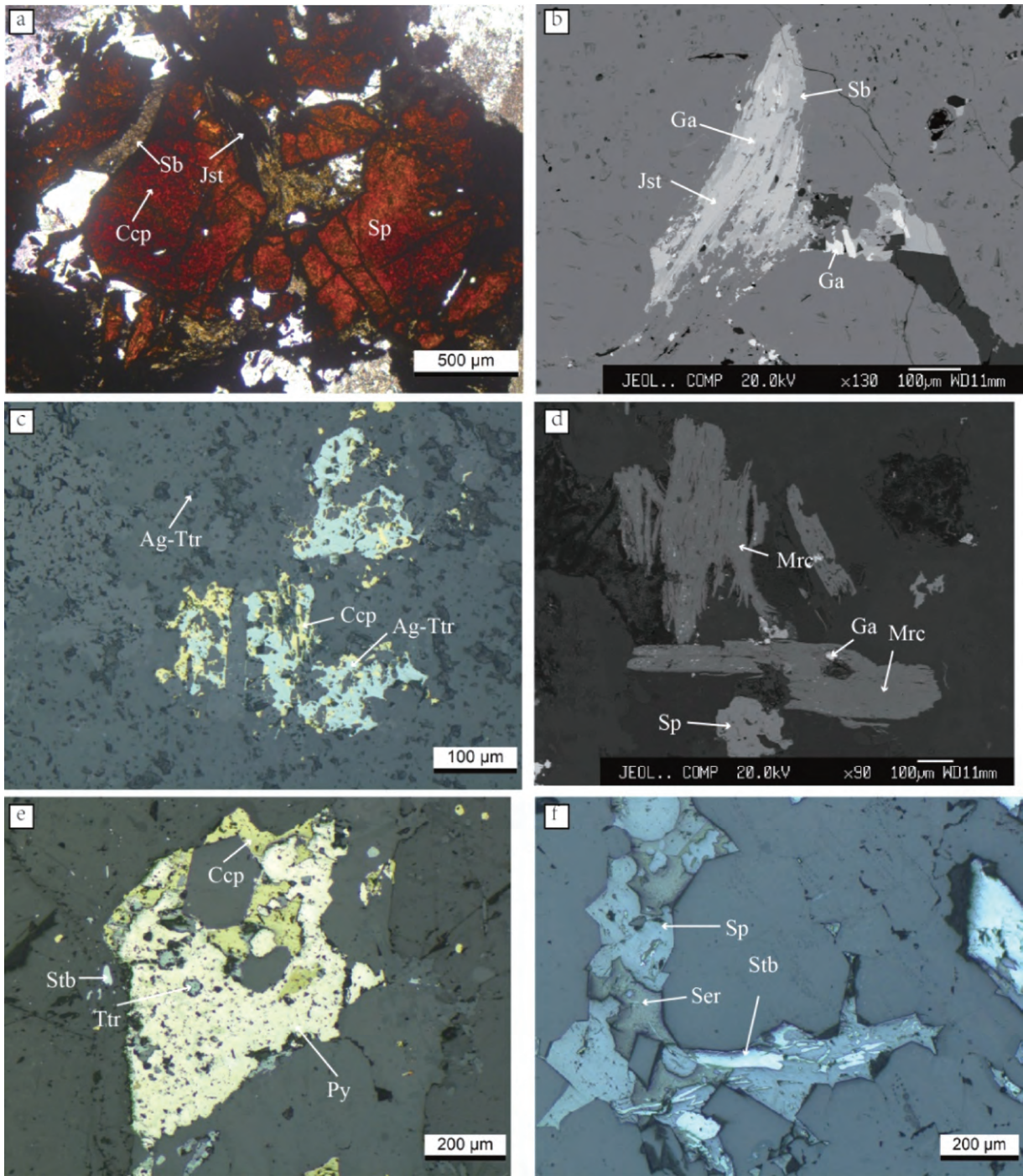


图6 白音查干矿区其他金属硫化物岩相学照片

a—闪锌矿、脆硫锑铅矿、方锑矿共生,闪锌矿中包裹黄铜矿包体,单偏光;b—脆硫锑铅矿边部氧化为方锑矿,内部包裹方铅矿包体,BSE;c—黄铜矿、银黝铜矿共生,反射光;d—黄铁矿为纤维状,与闪锌矿共生,BSE;e—黄铜矿、黝铜矿、黄铁矿、辉锑矿共生,黄铁矿内部包裹黝铜矿包体,反射光;f—闪锌矿、绢云母、辉锑矿共生,BSE;Sp—闪锌矿;Ccp—黄铜矿;Ga—方铅矿;Py—黄铁矿;Tur—黝铜矿;Ag-Tur—银黝铜矿;Stb—辉锑矿;Jst—脆硫锑铅矿;Sb—方锑矿;Mrc—白铁矿;Ser—绢云母

0.12%,有一个晶体中含有0.12%的Ag。脆硫锑铅矿分子式为 $Pb_{3.94-4.24}Sb_{6.14-6.30}Fe_{0.98-1.05}Zn_{0.07-0.12}Cu_{0-0.04}S_{14}$ 。方锑矿分布在脆硫锑铅矿和辉锑矿边部或裂隙

中(图6b),为不规则状。在电子探针分析过程中,锑矿物按照硫化物分析,故方锑矿总量为81.88%~82.19%(表2),计算后可知其分子式为 Sb_2O_3 。

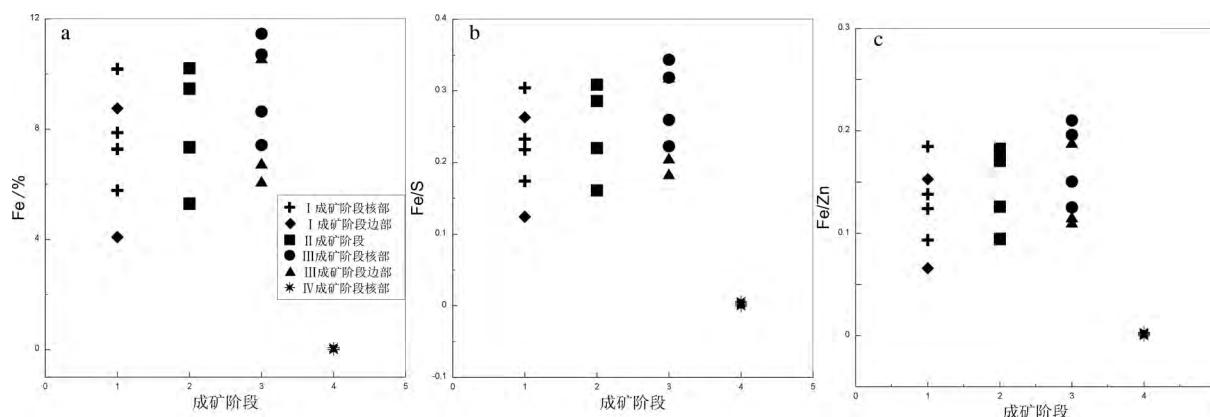


图7 白音查干矿床不同阶段闪锌矿中Fe含量(a)、Fe/S比值(b)及Fe/Zn比值(c)

4 讨论

4.1 银矿物赋存状态

银矿物种类繁多,且在硫化物矿床中,银常以微粒或者包裹体形态分布于其他硫化物中。按照赋存状态,银可分为4种,分别为独立银矿物、类质同象银、离子吸附银和非晶态银^[17]。白音查干矿床中银主要以前两种形态存在。银黝铜矿为该矿床最重要的独立Ag矿物,呈纤维状、发丝状与黄铜矿、黝铜矿共生,局部呈细小包裹体包于黝铜矿中。银黝铜矿属于黝铜矿族,Ag交代Cu形成,且含有不同含量的Sb,分子式为 $Cu_{9.17-9.89}Sb_{3.89-4.05}Ag_{0.42-0.87}Zn_{0.62-1.58}Fe_{0.17-1.68}S_{13}$ 。

类质同象Ag主要存在于黄铜矿和方铅矿中,应为Ag替代黄铜矿和方铅矿中的Cu、Pb形成,不同颗粒间Ag含量差别较大。

个别脆硫锑铅矿电子探针成分中也可见Ag出现(1.2%),表明此矿床中可能存在复杂的含银Pb-Sb(Bi)硫酸盐类矿物。S、Sb、Bi、Pb、Cu、Ag矿物体系在一定的温度压力条件下可以形成类质同象固溶体^[11]。但目前矿相学工作仍较为薄弱,暂未发现此类矿物。白音查干矿床中探明Ag金属量9415.62t,除银黝铜矿和方铅矿、黄铜矿中的晶格Ag之外,极有可能存在其他赋存状态的银矿物,需要进一步详细的岩相学和矿相学研究。

4.2 锑矿物出现意义

自然界中锑主要存在方式包括7种:(1)元素Sb形式,一般以自然锑或者与As结合形成砷锑

矿^[18]; (2) 氢化物形式(SbH_3),部分学者认为锑氢化物为锑迁移成矿的方式^[19],但 SbH_3 仅存在于强还原性和低温环境中,在成矿作用过程中不太可能是锑的主要运移方式^[18]; (3) 硫化物形式,硫化物,如辉锑矿;硫酸盐矿物,主要为 SbS_3^{3-} 与金属元素结合而成,如针硫锑铅矿、脆硫锑铅矿、车轮矿、黝铜矿等; (4) 氧化物,如方锑矿、锑赭石(Sb_2O_4)、黄锑华等; (5) 锑酸盐,如羟锑铅矿^[20]。在岩浆热液过程中,锑元素主要以氯配合物、聚合硫代亚锑酸盐和硫代锑酸盐(从 SbS_2^- 到 $S_4S_{27}^{n-}$)、锑酸盐($Sb(OH)_2^+$)形式迁移^[18]。

锑矿物在多种类型矿床中均可伴生出现,也可独立形成锑矿床,如锡矿山^[21]。在锡多金属矿床中,锑矿物也较为常见,如大厂、个旧等。相对于Cu、Pb、Zn等元素的硫化物,在相同温度下,Sb硫化物溶解度大,Sb溶解度主要受温度影响,且易于在低温溶液中富集,锑矿物主要分布在远离成矿地质体的外带^[22]。

在白音查干矿床中,Sb元素分布在矿区中西部浅部位置^[9],为单独热液活动结果,且远离矿区中南部成矿地质体和成矿中心,为晚阶段热液活动的结果。矿床中可见脉状锑矿体,主要矿物为辉锑矿(Sb_2S_3)和脆硫锑铅矿($Pb_4Sb_6FeS_{14}$),含少量车轮矿($PbCuSbS_3$),矿体表面可见氧化后形成的方锑矿(Sb_2O_3)和黄锑华($H_2Sb_2O_5$)。在锡石硫化物矿脉中,也可见锑矿物(图6)。辉锑矿形成于中低温、低盐度热液流体中,形成温度为 $150\sim 210^\circ C$ ^[23-24]。这表明锑矿化形成时,成矿温度和盐度显著降低。

铅锑硫酸盐矿物在自然界中有20余种,主要产于中温及中低温铅锌银矿床中,少量出现在高温锡石

硫化物矿床内^[12]。白音查干中 Pb-Sb-S 矿物主要为脆硫锑铅矿 ($\text{Pb}_4\text{Sb}_6\text{FeS}_{14}$), 此外还有少量车轮矿 (PbCuSbS_3)^[9]。该矿床脆硫锑铅矿分子式为 $\text{Pb}_{3.94-4.24}\text{Sb}_{6.14-6.30}\text{Fe}_{0.98-1.05}\text{Zn}_{0.07-0.12}\text{Cu}_{0-0.04}\text{S}_{14}$, 与标注分子式基本一致, 个别晶体含少量 Cu、Zn 和 Ag。脆硫锑铅矿边缘或裂隙中可见不规则状方锑矿, 为成矿后氧化产物。

在成矿早阶段, 锡石、闪锌矿、黄铜矿等矿物的出现, 暗示成矿时为中高温、中高盐度环境。辉锑矿、脆硫锑铅矿等矿物的出现表明白音查干矿床成矿晚阶段为低温、低盐度环境。白铁矿与脆硫锑铅矿共生、脆硫锑铅矿内部包裹方铅矿包体(图 6-b)、黝铜矿交代黄铜矿(图 6-e)、银黝铜矿交代黄铜矿使其形成骸晶状(图 6-c)等岩相学证据表明成矿时阴离子发生 $\text{S}^{2-} \rightarrow \text{SbS}_3^{2-} \rightarrow \text{Sb}_3\text{S}_7^{5-}$ 的变化, 在成矿作用晚期, 成矿温度降低时, 大量还原性 S 加入, 成矿体系中氧逸度降低、硫逸度上升, 低温硫化物大量沉淀, 这是形成大规模 Pb-As-Sb-Ag 脉状矿化的主要原因^[25-26], 同时早阶段形成的闪锌矿、黄铜矿等硫化物发生交代作用。

4.3 闪锌矿成分变化

闪锌矿在白音查干矿床中为贯通型矿物, 4 个成矿阶段中均可见, 且不同阶段化学成分不同, Fe 含量、Fe/S 比值及 Fe/Zn 比值发生规律性变化。I 岩浆岩阶段与 II 隐爆角砾岩阶段闪锌矿成分变化不大, III 锡石硫化物阶段, 闪锌矿中 Fe 含量、Fe/S 及 Fe/Zn 明显升高; 在同一成矿阶段, 同一个闪锌矿颗粒核部比边部 Fe 含量高(图 7), 不同颗粒间, 粒度大的闪锌矿核部 Fe 含量比边部高。在 IV 辉锑矿阶段, 闪锌矿变为浅黄棕色, Fe 含量急剧降低, 为 0~0.02%(表 2)。

闪锌矿为热液矿床中的常见矿物, 也是有用的地质温度计和压力计。在 Fe-Sn-S 体系中, Fe 可以替代 Zn 而进入到闪锌矿晶格中。当闪锌矿与硫铁矿(黄铁矿或者雌黄铁矿)共生时, 闪锌矿中 Fe 含量可以作为地质温度计使用, 温度越高, 闪锌矿中 Fe 含量越高^[27]。同时闪锌矿中 Fe 含量也与成矿时压力有关, 在 300~850℃ 之间, 压力越高, 闪锌矿中 Fe 含量越低^[28]。闪锌矿微量成分中 Ga/In、Cd/In、Zn/Cd 等比值可以指示成矿温度信息^[29]。

白音查干不同阶段闪锌矿成分发生规律性变化, 岩浆岩和隐爆角砾岩阶段, 成分变化不大, 表明从岩浆结晶到隐爆作用发生, 是一个快速过程; 在 III

锡石硫化物阶段, 闪锌矿中 Fe 含量有所升高, 可能与压力降低有关, 同一个颗粒边部比中心 Fe 含量低, 与闪锌矿晶体边部结晶早、边部结晶晚、温度下降有关。在 IV 辉锑矿阶段, 闪锌矿中 Fe 含量急剧降低, 反映出成矿温度迅速降低。

4.4 成矿机理分析

白音查干矿床矿化阶段多样, 矿物组合复杂, 从早到晚, 矿物组合变化顺序为高温氧化物—氧化物+硫化物—硫化物—低温锑矿物变化, 阴离子变化为 O^{2-} (锡石)— AsS^{2-} (毒砂)— S_2^{2-} (黄铁矿、黄铜矿)— S^{2-} (闪锌矿、方铅矿、辉锑矿)— SbS_3^{2-} (车轮矿)— $\text{Sb}_3\text{S}_7^{5-}$ (脆硫锑铅矿)。这表明成矿环境从高温弱氧化条件向低温还原条件变化。脆硫锑铅矿、白铁矿的出现同样表明成矿温度降低^[11,30]。在成矿晚期, 黄铜矿受交代作用形成黝铜矿, 车轮矿受交代作用形成脆硫锑铅矿, 这表明成矿作用晚阶段体系硫逸度上升。

白音查干锡多金属矿床成矿岩体为花岗斑岩, 挥发分组分中富含 B、F。在花岗斑岩岩浆演化晚期, 体系中挥发分组分大量聚集, 体系温度较高(>350℃), 且较为氧化, Sn 以 SnO_3^{2-} 的形式迁移, Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Ag^+ 等金属元素以氟络合物形式迁移^[31]。在岩体最顶部, SnO_3^{2-} 浓度超过岩浆体系饱和度, 部分 Sn 以锡石形式沉淀。当岩浆侵位到较浅部位, 挥发分产生的压力大于围岩静岩压力, 发生隐爆作用, 与外界连通, 压力释放, 大量 CO_2 逸出, 体系内部温度降低, 氧逸度降低, pH 值升高。此时 SnO_3^{2-} 稳定性遭到破坏, 锡石开始沉淀; 同时部分黄铜矿、闪锌矿沉淀, 其余 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Ag^+ 等金属元素转变为主要以 HS^- 络合物形式迁移^[32]。当成矿热液进一步向远处现存断裂处运移时, 外界大气降水开始加入, 体系内温度进一步降低, 且从弱氧化性逐渐变为还原性条件, 硫逸度上升。此时锡石开始大量沉淀, 其余金属元素根据亲硫性按照 Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 的顺序依次沉淀形成黄铁矿、黄铜矿、闪锌矿和方铅矿^[33], 此时 Ag 与其他金属元素发生分离并继续向远端运移。而硫化物的大量沉淀也使体系中 S^{2-} 减少。

随着成矿作用的进行, 外界大气降水成分逐渐加入, 温度继续降低, 从锡石硫化物阶段逐渐变为锑矿化阶段。当体系温度降到 200℃ 时^[34], 由于体系中 Sb 含量较高, Ag^+ 开始类质同象替代 Cu^{2+} , Ag^+ 与 Sb^{3+} 可替代 Pb^{2+} , 使得黄铜矿和方铅矿中出现 Ag。

体系中剩余 S 开始与 Sb 结合,阴离子逐渐变为以 SbS_3^{2-} 为主,交代黄铜矿 (CuFeS_2) 形成黝铜矿 ($\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$),当黝铜矿中 Ag 含量升高时,形成银黝铜矿。最终演化为 Pb-Sb-S 体系时形成脆硫锑铅矿、银—铅—锑(铋)硫盐矿物。

5 结论

(1) 白音查干锡多金属矿床分为 4 个成矿阶段,分别为 I 岩浆岩自蚀变阶段、II 隐爆角砾岩阶段、III 锡石硫化物阶段、IV 锑矿化阶段,其中 III 锡石硫化物阶段为主成矿阶段。闪锌矿为贯通型矿物, I、II 阶段成分变化不大,从岩浆侵入到隐爆作用发生是一个快速完成的过程; III 锡石硫化物阶段闪锌矿中 Fe 含量最高,与成矿热液侵入到浅部,沉淀时体系压力降低有关; IV 锑矿化阶段闪锌矿 Fe 含量极低,与此阶段成矿温度降低且成矿晚期体系中 Fe 不饱和有关。同一成矿阶段闪锌矿中心比边部 Fe 含量高,表明从早到晚成矿温度降低。

(2) 白音查干矿床中 Ag 主要以独立银矿物存在,其次为类质同象银。独立银矿物为银黝铜矿, Ag^+ 替代 Cu^{2+} 、 Ag^+ 与 Sb^{3+} 可替代 Pb^{2+} 分别进入黄铜矿和方铅矿,形成类质同象银。在成矿晚阶段可能存在含银 Pb-Sb(Bi) 硫盐类矿物。

(3) 白音查干矿床中出现独立锑矿体。大量脆硫锑铅矿、辉锑矿、白铁矿的形成与成矿晚阶段体系温度降低、硫逸度升高及还原环境有关。物理化学条件的变化也促使黄铜矿发生交代作用生成黝铜矿。

(4) 成矿早阶段,体系温度和氧逸度较高, Sn 以 SnO_3^{2-} 的形式迁移, Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Ag^+ 等金属元素以氟络合物形式迁移,在岩浆演化晚期金属元素浓度超过临界值时少量锡石和硫化物沉淀。隐爆作用发生时,体系压力降低, CO_2 逸出, pH 值升高,金属元素开始以 HS^- 络合物形式迁移,部分发生沉淀。成矿流体运移至现存构造中,温度进一步降低,大气降水混入,硫逸度升高,还原性增强, HS^- 络合物分解,黄铁矿、毒砂、黄铁矿、闪锌矿、方铅矿依次沉淀。随后体系中阴离子变为以 SbS_3^{2-} 为主, Ag^+ 开始与 SbS_3^{2-} 、 Cu^+ 、 Pb^{2+} 等结合形成多种银矿物,同时形成大量黝铜矿族、Pb-Sb-S 盐矿物。

致谢 感谢银漫矿业领导和技术人员对于野外工作的支持和指导;感谢中国地质科学院矿产资源研究所电子探针实验室陈振宇老师在实验过程中给予的帮助和指导;感谢多位老师和审稿人在稿件审理中对文章提出的修改意见和建议。

参考文献

- [1] B Wang, YW Wang, LJ Wang, et al. Tin - polymetallic mineralization in the southern part of the Da Hinggan Mountains, China [J]. Resource Geology, 2001, 51(4):283-291.
- [2] 王京彬, 王玉往, 王莉娟. 大兴安岭南段锡多金属成矿系列 [J]. 地质与勘探, 2005, 41(6):15-20.
- [3] 祝新友, 张志辉, 付旭, 等. 内蒙古赤峰维拉斯托大型锡多金属矿的地质地球化学特征 [J]. 中国地质, 2016, 43(1):188-208.
- [4] 李振祥, 周福华, 崔栋, 李月新, 等. 内蒙古道伦达坝同多金属矿床地质特征及成因探讨 [J]. 地质与资源, 2009, (1):27-30.
- [5] 聂凤军, 温银维, 赵元艺, 等. 内蒙古白音查干银多金属矿化区地质特征及找矿方向 [J]. 矿床地质, 2007, 26(2):213-220.
- [6] 刘新, 祝新友, 程细音, 等. 大兴安岭南段白音查干锡多金属矿床地质特征、成矿时代及地球化学特征初步探讨 [J]. 矿物岩石地球化学通报, 2017, 5(5):54-755.
- [7] 白海玲, 肖渊甫, 王良果, 等. 内蒙古白音查干锌-铁-铅-铜多金属矿床地质条件分析 [J]. 高校地质学报, 2013, 19(增刊):250-251.
- [8] 徐仁廷, 温银维, 刘华忠, 等. 内蒙古白音查干银多金属矿床原生晕评价指标研究 [J]. 物探化探计算技术, 2014, 36(6):715-722.
- [9] 赵战锋. 内蒙古白音查干多金属矿床金属元素时空分布规律研究 [J]. 中国矿山工程, 2016, 45(3):1-6.
- [10] 王玉往, 王京彬, 王莉娟. 内蒙古大井锡多金属矿床锡矿物特征 [J]. 地质与勘探, 2006, 42(4):51-56.
- [11] 王玉往, 王京彬, 王莉娟, 等. 内蒙古大井矿床中银矿物的研究 [J]. 地质论评, 2002, 46(5):526-534.
- [12] 刘家军, 邢永亮, 王建平, 等. 内蒙拜仁达坝超大型 Ag-Pb-Zn 多金属矿床中针硫锑铅矿的发现与成因意义 [J]. 吉林大学学报(地), 2010, 40(3):565-572.
- [13] Y Liu, S Jiang, L Bagas. The genesis of metal zonation in the Weilasituo and Bairendaba Ag-Zn-Pb-Cu-(Sn-W) deposits in the shallow part of a porphyry Snpolymetal system, Inner Mongolia, China [J]. Ore Geology Reviews, 2016, 75(Part 2):150-173.
- [14] Wu F Y, Sun D Y, Ge W C, et al. Geochronology of the Phanerozoic granitoids in northeastern China [J]. Journal of Asian Earth Sciences, 2011, 41(1), 1-30.
- [15] J H Zhang, S Gao, W C Ge, et al. Geochronology of the Mesozoic volcanic rocks in the Great Xing'an Range, northeastern China: Implications for subduction-induced delamination [J]. Chemical Geology, 2010, 276(3-4):144-165.
- [16] 王长明, 张寿庭, 邓军. 大兴安岭南段铜多金属矿成矿时空结构 [J]. 成都理工大学学报自然科学版, 2006, 33(5):478-484.
- [17] 王静纯, 简晓忠. 银的赋存特征研究 [J]. 有色金属矿产与勘查, 1996, 5(2):89-93.
- [18] Boyle, R. W, Jonasson, I. R. The geochemistry of antimony and its use as an indicator element in geochemical prospecting [J]. Journal of Geochemical Exploration, 1984, 2(3):251-296.

- [19] 郑大中, 郑若锋. 铋的成矿机理新探[J]. 资源环境与工程, 2006, 20(2):103-109.
- [20] 孟郁苗, 胡瑞忠, 高剑峰, 等. 铋的地球化学行为以及铋同位素研究进展[J]. 岩矿测试, 2016, 35(4):339-348.
- [21] 胡雄伟. 湖南锡矿山超大型铋矿床成矿地质背景及矿床成因[D]. 北京: 中国地质科学院, 1995.
- [22] 张德, 王顺金. 皖南铋矿带富硒、碲铋矿的矿物学特征及其地质意义[J]. 地球科学, 1994, (2):169-173.
- [23] Liu Jiajun, Liu Jianming, Liu Congqiang, et al. Mineralogy of the Stibnite-Antimonelite Series[J]. International Geology Review, 1999, 41(11):1042-1050.
- [24] 刘家军, 李志明, 刘建明, 等. 自然界中的辉铋矿-硒铋矿物系列[J]. 吉林大学学报(地), 2005, 35(5):545-553.
- [25] Voudouris P, Melfos V, Spry PG, et al. Mineralogical and fluid inclusion constraints on the evolution of the Plaka intrusion-related ore system, Lavrion, Greece [J]. Mineral Petrol, 2008, 93:79-110.
- [26] 王喜龙, 刘家军, 翟德高, 等. 内蒙古边家大院铅锌银多金属矿床的矿物组成及其成因意义[J]. 现代地质, 2014, 28(1):73-86.
- [27] Scott S Dand, Barnes H L. Sphalerite geothermometry and geobarometry[J]. Economic Geology, 1971, 66(4):653-669.
- [28] JD Martín, ASI Gil. An integrated thermodynamic mixing model for sphalerite geobarometry from 300 to 850°C and up to 1 GPa [J]. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 2005, 69(4):995-1006.
- [29] Cook N J, Ciobanu C L, Skinner APW, et al. Trace and minor elements in sphalerite, A LA-ICPMS study [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2009, 73(16):4761-4791.
- [30] 王玉往, 王京彬, 龙灵利, 等. 内蒙古大井矿床成矿作用[M]. 北京: 科学出版社, 2014.
- [31] A Stefánsson, T M Seward. Experimental determination of the stability and stoichiometry of sulphide complexes of silver(I) in hydrothermal solutions to 400°C [J]. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 2003, 67(7):1395-1413.
- [32] K Hayashi, A Sugaki, A Kitakaze. Solubility of sphalerite in aqueous sulfide solutions at temperatures between 25 and 240°C [J]. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 1990, 54(3):715-725.
- [33] 韩吟文, 马振东, 张宏飞, 等. 地球化学[M]. 北京: 地质出版社, 2003.
- [34] 高建京, 毛景文, 叶会寿, 等. 豫西沙沟脉状 Ag-Pb-Zn 矿床地质特征和成矿流体研究[J]. 岩石学报, 2010, 26(3):740-756.

Mineralization process of the Baiyinchagan tin polymetallic deposit in Inner Mongolia I : Metallic mineral assemblage and metallogenic mechanism

LIU Xin^{1,2}, WANG Jing-bin¹, ZHU Xin-you¹, SUN Ya-lin^{1,3},
JIANG Hao-yuan^{1,3}, JIANG Bin-bin¹, WANG Hai^{1,4}, CHENG Xi-yin¹

(1. Beijing Institute of Geology for Mineral Resources, Beijing 100012;

2. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002;

3. China University of Geosciences(Beijing), Beijing 100083;

4. Faculty of Land and Resource Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093)

Abstract: The mineralization of Baiyinchagan tin polymetallic deposit has been divided into four mineralization stages, i.e., magmatic stage, cryptoexplosion breccias stage, cassiterite-sulfide stage, which is the major mineralization stage, and antimony mineralization stage. Sphalerite occurs in all of these stages, and its Fe content systemically changes with P and T. Silver-bearing minerals mainly consist of freibergite and lattice silver, which were formed by isomorphic replacement of Ag with Cu and Pb. At the early high temperature oxidizing environment, Sn is transported as SnO_3^{2-} , while Zn^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} and Ag^+ are transported as fluorine complexes. When the crypto explosion took place, the formation of HS^- complex and another precipitation of metal minerals were resulted from the release of pressure and leak of CO_2 accompanied with increasing pH. At the later mineralization stage, due to mixture of magmatic water with ore-forming fluid, the mineral of pyrite, arsenopyrite, chalcopyrite, sphalerite, galena, stibnite and marcasite was sequentially formed after the decrease of temperature, increase of reducibility and breaking down of HS^- complex. At last, SbS_3^{2-} is the main anion in the meteoric water, and the tetrahedrite group minerals, such as bournonite and jamesonite were formed in quick succession.

Key words: tin polymetallic deposit, metallic mineral assemblage, metallogenic mechanism, Baiyinchagan, southern section of the Da Hinggan Mountains