

文章编号:0258-7106 (2010) 05-0903-12

广西大厂锡矿铟的地球化学特征及成因机制初探*

李晓峰^{1,2}, 杨 锋³, 陈振宇¹, 卜国基⁴, 王义天¹

(1 中国地质科学院矿产资源研究所, 北京 100037; 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 贵州 贵阳 550001; 3 桂林理工大学地球科学学院, 广西 桂林 541004; 4 柳州华锡集团有限责任公司, 广西 柳州 545005)

摘 要 广西大厂锡矿位于江南古陆西南缘, 桂西北海西-印支期被动陆缘裂谷盆地北部的断裂凹陷盆地中, 是中国重要的、以锡为主的有色金属矿床。它主要由长坡-铜坑和高峰矿床、拉么矿床、大福楼矿床和亢马矿床等组成, 其铟资源量约 6 000 t。文章在对长坡-铜坑矿床、高峰矿床以及拉么矿床不同类型围岩(包括花岗岩质岩石)、矿石以及不同矿床类型中矿石矿物(硫化物和氧化物)中的 In、Cu、Cd、Sn、Fe、Zn 等微量元素分析的基础上, 结合不同类型矿床、不同矿物组合中硫化物的微量元素电子探针测试以及硫同位素分析结果, 初步认为大厂锡矿岩浆源区是富铟的, 在正常的沉积岩中不存在铟的初始富集; In 主要赋存于闪锌矿中, 与层状和块状的矿体关系密切。在成矿作用过程中, In 的分布和富集对矿物组合和矿石类型具有明显的选择性。大厂铟矿的形成是富铟的岩浆源区重融产生含铟岩浆, 在岩浆侵位冷却过程中, 由岩浆结晶所产生的流体携带 In、Cu、Fe、Zn、Sn 等成矿元素从岩浆中出溶, 形成含 In 的成矿流体。水-岩反应以及在大气降水来源流体的参与下, 导致 In、Cu、Fe、Zn、Sn 等从成矿流体中沉淀、富集成矿。

关键词 地球化学; 元素分布; 成矿机制; 硫碳氧同位素; 闪锌矿; 铟; 大厂

中图分类号: P618.44

文献标志码: A

A tentative discussion on geochemistry and genesis of indium in Dachang tin ore district, Guangxi

LI XiaoFeng¹, YANG Feng², CHEN ZhenYu¹, BU GuoJi³ and WANG YiTian¹

(1 Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China; 2 State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, Guizhou, China; 3 College of Earth Sciences, Guilin University of Technology, Guilin 541004, Guangxi, China; 4 LiuZhou Huaxi Tin Group Co., LTD., LiuZhou 545005, Guangxi, China)

Abstract

Located in the fault depression basin of the North Hercynian-Indosinian passive continental margin on the southwestern margin of Jiangnan orogenic belt, the Dachang tin ore district is an important tin-polymetallic ore district with Cu, Zn, Pb, In, Sb and Ag resources. The ore district consists of Changpo-Tongkeng deposit and Gaofeng deposit in the west, Lamo skarn deposit in the middle and Dafulou as well as Kengma deposit in the east, with total indium resource about 6 000 tons. This paper deals emphatically with the Changpo-Tongkeng deposit, Lame deposit and Gaofeng deposit, and analyzes In, Cu, Cd, Fe and Zn concentrations in their host

* 本研究得到中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金(K2007-01-07)和广西地质工程中心重点实验室主任基金(07109011-2014)的联合资助

第一作者简介 李晓峰, 男, 1971年生, 博士, 研究员。主要从事金属矿床地质地球化学研究工作。Email: x-f-li@hotmail.com

收稿日期 2009-11-26; 改回日期 2010-02-03。李德先编辑。

rocks, ores, sulfides and oxides as well as in granite of the ore district. Based on EMPA data of sulfides and oxides, sulfur isotope data of sulfides, carbon and oxygen isotope data of host rocks and carbonate, the authors have found that the magma source is rich in indium in the Dachang ore district, whereas abnormal indium concentration exists in the host rocks. Most indium is hosted in sphalerite, and is closely associated with massive and layered ores. Indium was selectively concentrated and distributed in different mineral assemblages and ores during indium mineralization. It is held that the indium-rich magma source was a melt, which was subsequently emplaced and intruded into the upper crust. In, Cu, Fe, Zn and Sn-bearing fluids were exsolved from the cooling magma. In was precipitated with Zn, Fe, Cu and Sn metals because of water-rock interaction and mixture of fluids with meteoric water.

Key words: geochemistry, element distribution, ore-forming mechanism, sulfur, carbon and oxygen isotope, sphalerite, indium, Dachang

在过去的十几年间,由于液晶显示器和太阳能电池板需求的不断扩大,铟在现代高技术产业中的需求量日益增加。世界上铟的资源主要来自块状硫化物矿床(Ishihara, 2005)及与花岗岩有关的脉状矽卡岩和浸染状矿床,而金属铟主要提取自这些矿床所含的闪锌矿中(Ishihara et al., 2006a),如,加拿大太古代 Kid Creek 矿床(In 品位 $<50 \times 10^{-6}$, In 金属量 3 400t,下同)、加拿大元古代 Sullivan 矿床(50×10^{-6} , 8 000 t)、加拿大奥陶纪 Brunswick 矿床(50×10^{-6} , 8 000 t)、俄罗斯乌拉尔地区泥盆纪 Gaiskoye 矿床(24×10^{-6} , 7 200 t)、葡萄牙 Neves Corvo 矿床(18×10^{-6} , 7 000 t)(Schwarz-S et al., 2002),以及日本东北部脉状矿床(含有 6 000 t 的 In)和日本岛弧西南部的脉状矿床(大约含有 3 000 t 的 In)(Ishihara et al., 2006a)。另外,在中国的南部也含有大量的 In,如广西大厂锡矿含 In 约 6 000 t,云南都龙锡锌矿含 In 4 000 t 等。

大厂锡矿田位于广西壮族自治区西北部,是中国重要的、以锡为主的有色金属矿床。它主要由东、中、西 3 个矿带组成,其中西矿带有长坡-铜坑矿床和龙头山矿床,矿石矿物组合以锡石-硫化物-硫酸盐类矿物组合为特征;中矿带主要产出矽卡岩型锌铜硫化物矿床,主要代表矿床有拉么矿床,矿石矿物组合以锡石-硫化物为主;东矿带主要有大福楼矿床和亢马矿床,矿石矿物组合以锡石-磁黄铁矿类型为主。除了 Sn 之外,该矿田还开采 Cu、Zn、Pb、In、Sb 和 Ag。前人已对大厂锡矿的成矿地质背景、矿田构造、同位素地球化学、成矿年代学以及岩浆岩的演化进行了研究(Fu et al., 1991; 1993; 陈毓川等, 1993; 卜国基, 2001; Pašava et al., 2003; Fan et al., 2004; 王登红等, 2004; 李华芹等, 2008),但是,对与铟有关的

成矿作用研究还比较薄弱(李锡林等, 1998; 卜国基, 2001; 李万青, 2001)。文章在对大厂锡矿不同类型围岩、矿石、以及矿石矿物硫(氧)化物中 In、Cu、Cd、Sn、Fe 等微量元素分析的基础上,结合全岩和方解石的碳氧同位素分析结果,初步揭示了大厂锡矿 In 的地球化学特征及其赋存规律,探讨了大厂锡矿铟的来源及其成因机制。

1 地质背景

大厂锡多金属矿田位于华南丹池成矿带的中部,在大地构造位置上处于江南古陆的西南缘,海西-印支期被动陆缘裂谷盆地北部的断裂凹陷盆地中(陈毓川等, 1993; 图 1)。出露地层主要为泥盆系和石炭系,其中,上泥盆统榴江组 and 五指山组是大厂锡矿主要的赋矿层位。

NW 向的龙箱盖背斜和龙箱盖断裂以及与之平行的大厂背斜、大厂断裂为矿区内的主要构造。其中,背斜构造总体向 NW 倾伏,主要表现为 NE 翼平缓、SW 翼陡立的不对称褶皱。NW 向的断裂构造倾向 NE,产状上陡下缓,具有“犁式”逆冲断裂特征。龙箱盖花岗岩是大厂锡矿田出露的主要岩体,出露面积 0.5 km²,主要由黑云母花岗岩和斑状黑云母花岗岩[锆石 SHRIMP U-Pb 年龄(93 ± 1)Ma,蔡明海等, 2006]组成,副矿物主要有铀铁矿、锆石和独居石。黑云母花岗岩的⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 初始值为 0.7099 ± 0.0020 (Fu et al., 1991)。此外,在铜坑-长坡矿床的东、西两侧还发育有近 SN 走向的花岗斑岩脉(锆石 SHRIMP U-Pb 年龄 91 Ma)和闪长玢岩脉(锆石 SHRIMP U-Pb 年龄 91 Ma; 蔡明海等, 2006),分别被称之为“东岩墙”和“西岩墙”。

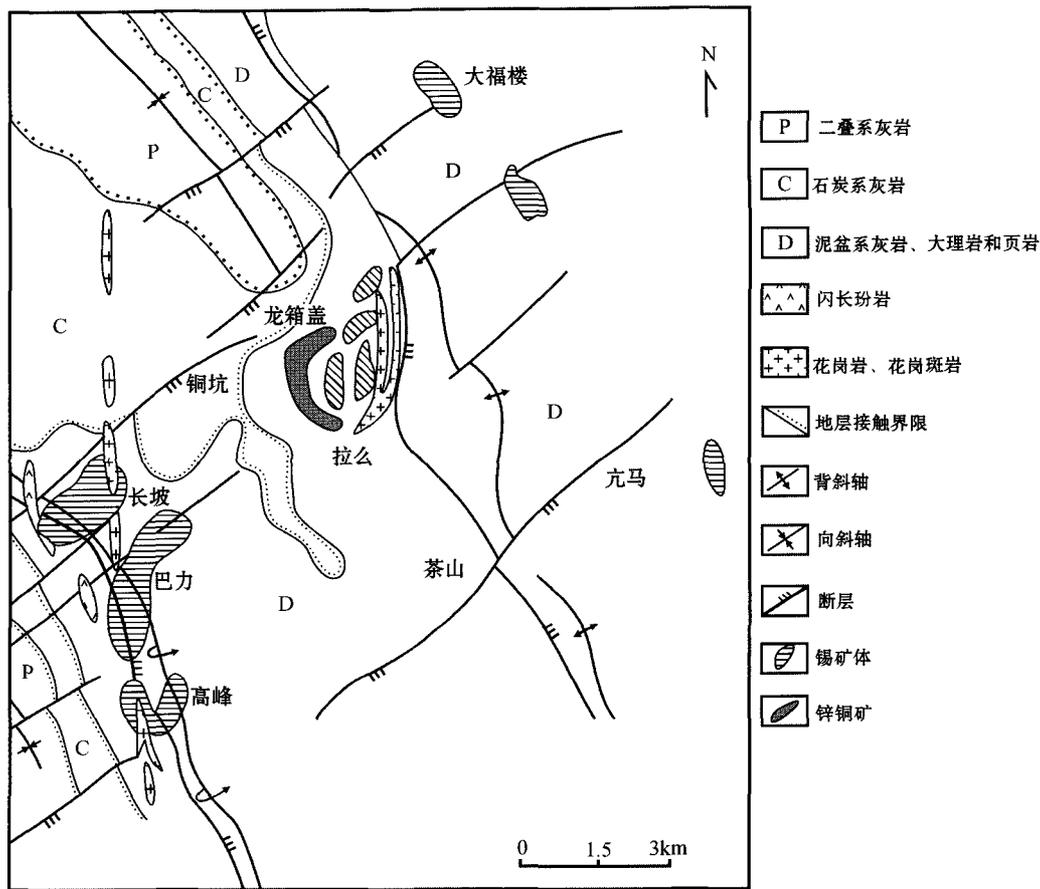


图 1 大厂锡矿田区域地质简图(陈毓川等,1993)

Fig. 1 Regional geological map of the Dachang tin ore district (after Chen et al., 1993)

2 典型矿床地质

大厂锡矿田主要由3个金属矿化带组成(图1),东矿带(以大福楼矿床和亢马矿床为代表)、中矿带(以拉么矿床和茶山矿床为代表)和西矿带(以长坡-铜坑矿床和高峰矿床为代表)。其中,钨的成矿作用主要发育在西矿带和中矿带,因此,本文的工作集中于长坡-铜坑矿床、拉么矿床和高峰矿床,各矿床主要地质特征分述如下。

2.1 长坡-铜坑矿床

长坡-铜坑矿床位于大厂背斜的 NE 翼、大厂断裂的上盘。该矿床主要由脉状矿体和层状矿体所组成,其中脉状矿体又分为大脉带和细脉带。其中,大脉带位于矿床的上部,赋存于长坡倒转背斜轴隆部的横张断裂及其旁侧裂隙中。细脉带位于大脉带下部,细脉带出露最宽处可达 130 m,向下延伸到中泥

盆统的小扁豆灰岩中变窄,再往深部至 91 号矿体附近,逐渐尖灭。

层状矿体可以分为 3 类:第一类为充填产出的矿体,以 79 号矿体为代表;第二类为以沿层交代产出为主的矿体,以 91 号矿体为代表;第三类以网脉-细脉及沿层浸染状产出为主的矿体,以硅质页岩中的 92 号矿体为代表。另外还有产于泥灰岩层与扁豆状灰岩层间的 16 号和 80 号矿体、扁豆状灰岩与细条带状灰岩间的 75 号矿体、细条带状灰岩与宽条带状灰岩间的 77 号矿层。其中,91 号矿体和 92 号矿体是长坡-铜坑矿床最主要的 2 个矿体,也是主要的富钨矿体。91 号矿体以与锡石共生的磁黄铁矿为主,闪锌矿、黄铁矿次之,含极少量毒砂;而 92 号矿体主要由纹层条带状矿化、细脉状矿化以及结核状矿化组成,该矿体中与锡石共生的硫化物以黄铁矿为主,闪锌矿次之,磁黄铁矿较少。

有关不同矿体之间的空间展布关系参见文献

(陈毓川等,1993)。

2.2 拉么铜锌矿床

拉么矿床位于大厂锡矿田的中部,靠近龙箱盖花岗岩体(图1),赋矿地层主要是上泥盆统灰岩和黑色页岩。该矿床由多个矿体组成,其中0、1、3、4和5号矿体为矿区的主要工业矿体。矿体主要分布于岩体西侧的外矽卡岩带中。矿体呈似层状、大脉状和小脉状产出。

围岩蚀变主要有矽卡岩、云英岩化、萤石化、绿泥石化、闪石化和碳酸盐化等。该矿床的矽卡岩分为内矽卡岩和外矽卡岩,其中,内矽卡岩主要由钙铝榴石+符山石组成;外矽卡岩主要发育于上泥盆统扁豆灰岩、条带状灰岩层位内,宏观上呈层状产出。主要成矿作用可以划分为2个阶段:①矽卡岩硫化物阶段:主要矿物组合是锡石和毒砂,交代矽卡岩,形成似层状含Sn和Cu-Zn矿化,但不形成工业矿体;②硫化物阶段:磁黄铁矿和铁闪锌矿大量产出,稍晚有黄铜矿、方铅矿产出,形成硫化物Zn、Cu矿体。

2.3 高峰矿床

高峰矿床位于龙箱盖花岗岩体东南5 km处,是大厂锡矿田最主要的含铟矿床。该矿床以规模大、埋藏深、厚度大、品位高而著称。赋矿围岩为中泥盆统马家拗组下部生物礁灰岩,矿化厚度可达近1 km,愈向深部硫化物愈富集。该矿床主要由100号矿体和105号矿体组成。其中,100号为主要矿体,也是产铟的主要矿体,由于乱采乱挖,100号矿体已经开采完毕;105号矿体位于100号矿体东侧下部,与100号矿体从形态、产状、矿物成分以及围岩等方面有很多相似的地方,应属同一矿体(邱华安,1987;宁洪峰,2003)。该矿床矿石类型主要以锡石-硫化物为主,矿物组合以锡石、磁黄铁矿、铁闪锌矿为特征(陈毓川等,1993)。

3 样品采集与测试分析

分别采集了大厂矿区长坡-铜坑矿床的上泥盆统条带状灰岩中的91号矿体、硅质岩中的92号矿体、扁豆状灰岩与细条带状灰岩间的75号矿体、大扁豆灰岩与小扁豆灰岩间的79号矿体、高峰矿床中泥盆统生物礁灰岩中的105号矿体、拉么铜锌矿床中的矿体以及长坡-铜坑矿床95号矿体、96号矿体的矿石样品及其围岩样品,分别进行了岩石化学、微

量元素以及硫同位素的测试分析以及对不同矿(石)体中的闪锌矿、黄铁矿、毒砂和脆硫锑铅矿等硫化物进行了电子探针分析。同时,也对大厂铜坑-长坡矿床内的东、西岩墙以及龙箱盖细粒黑云母花岗岩和斑状黑云母花岗岩进行了全岩化学和微量元素分析,以便对比。

岩石化学和微量元素分析在国家地质测试中心完成;硫化物硫同位素在国土资源部同位素地质重点实验室完成。全岩化学分析采用X荧光光谱分析(3080E),S采用红外碳硫仪分析。矿石中的As、Cu、Zn、Pb和Fe采用等离子光谱分析(IRIS),其余微量元素(包括In)采用等离子质谱(Excell)分析,测试方法和依据参见国标DZ/T0223-2001和JY/T015-1996。硫(氧)化物的电子探针成分分析在国土资源部同位素地质重点实验室完成。

4 分析结果

4.1 不同类型岩石、矿石、硫化物中微量元素In的含量

4.1.1 不同类型围岩中In的含量

大厂锡矿不同岩石类型围岩微量元素测试结果列于表1。由表1可知,不同类型正常沉积岩中, $w(\text{In})$ 均低于其在地壳中的丰度(0.1×10^{-6}),如 $w(\text{In})$ 在条带状灰岩中为 0.04×10^{-6} ,在扁豆灰岩中为 0.07×10^{-6} ,泥岩中为 $0.05 \times 10^{-6} \sim 0.08 \times 10^{-6}$,硅质岩中为 $0.05 \times 10^{-6} \sim 0.07 \times 10^{-6}$,生物礁灰岩中为 0.1×10^{-6} 。龙箱盖细粒黑云母花岗岩和斑状黑云母花岗岩中 $w(\text{In})$ 分别为 0.05×10^{-6} 和 0.08×10^{-6} ,也低于其在地壳中的丰度。在靠近矿体的围岩中,In的含量有明显增加的趋势,如92号矿体围岩硅质岩中 $w(\text{In})$ 为 37.8×10^{-6} (样品Dc-5),大扁豆灰岩中 $w(\text{In})$ 为 34.5×10^{-6} (样品Dc-6);靠近矿体硅质岩和硅质灰岩中 $w(\text{In})$ 分别为 0.39×10^{-6} (样品Dc-3)和 0.72×10^{-6} (样品Dc-4),75号矿体上盘小扁豆灰岩 $w(\text{In})$ 为 0.26×10^{-6} (样品Dc08-8)。另外,在东、西岩墙中In的含量也较高,如东岩墙中 $w(\text{In})$ 为 $0.17 \times 10^{-6} \sim 0.22 \times 10^{-6}$,其东岩墙的包体中 $w(\text{In})$ 为 0.12×10^{-6} ;西岩墙中 $w(\text{In})$ 为 0.14×10^{-6} 。

4.1.2 不同类型矿石及硫(氧)化物中In的含量

通过对大厂不同类型矿石(如长坡-铜坑层状和脉状矿石、拉么矽卡岩型矿石和高峰块状矿石)分析

表1 大厂锡矿田不同类型围岩的微量元素含量

Table 1 Trace elements concentrations of host rocks in the Dachang tin ore district

样号	采样位置	$w_B/\%$		$w_B/10^{-6}$								
		S	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Cd	In	Sn	As	Sb
Dch-1	东岩墙	0.02	0.46	1.39	0.05	30.5	27.1	0.21	0.17	34	2.44	3.31
Dc08-12	东岩墙	0.01	0.65	1.59	12	33	28.7	0.12	0.22	44.8	1.65	3.82
Dc08-23	东岩墙中的包体	2.78	25.4	44.9	9	39.6	23.6	0.14	0.12	12.5	90.9	50
Dc08-15	西岩墙	0.28	9.27	20.5	21.6	45.5	21.2	0.1	0.14	14	4.86	2.45
Dc08-29	细粒黑云母花岗岩	<0.005	0.56	1.74	13.2	14.2	25.3	0.05	0.05	10.4	2.4	0.34
Dc08-30	斑状黑云母花岗岩	0.004	0.89	2.66	50.5	22.4	22.3	0.18	0.08	8.11	5.26	0.34
Dc08-8	小扁豆灰岩	0.13	6.45	19.4	33.3	28.6	12.1	0.04	0.26	41	2.52	6.8
Dc-3	硅质岩	0.79	13.6	31.5	30	22.3	7.56	0.17	0.39	55.8	14.9	4
Dc-4	硅质灰岩	0.81	34.4	34.4	31.9	192	3.22	1.54	0.72	51.9	109	11.1
Dc-5	91号矿体围岩	2.45	16.2	16.2	336	15468	3.04	147	37.8	238	1018	57.6
Dc-6	扁豆灰岩	1.82	27.9	27.9	269	10058	9.83	92.1	34.5	185	54.4	259
Dch-2	条带状灰岩	0.057	22.7	22.7	8.5	23.3	8.57	0.09	0.04	1.59	5.24	0.48
Dch-7	扁豆灰岩	<0.005	3.89	3.89	5.6	30.5	22.6	0.16	0.08	3.46	2.74	1.23
Dch-9	硅质岩	0.014	1.85	1.85	0.81	23.3	2.73	0.03	0.05	0.56	26.7	3.62
Dch-10	扁豆灰岩	0.011	19.2	19.2	15.2	33.3	4.91	0.18	0.07	1.07	13.3	2.37
Dch-13	泥岩	0.008	1.07	1.07	0.62	14.9	22.4	0.06	0.05	3.21	3.23	1.57
Dc-16	硅质岩	0.28	41.6	41.6	51.5	637	1.14	21.9	0.07	3.56	21	8.64
Dc08-25	生物礁灰岩	0.027	12.3	12.3	4.08	142	0.23	1.26	0.10	1.19	123	3.69

表2 大厂锡矿田不同类型矿体矿石中微量元素含量

Table 2 Trace elements concentrations of ore bodies in the Dachang tin ore district

样号	采样位置	$w_B/\%$				$w_B/10^{-6}$							
		S	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Cd	In	Sn	As	Sb
Dc08-9	91号脉状矿体	6.91	4.19	2.87	19.3	568	70000	31.2	537	192	504	320	1700
Dc08-14	91号层状矿体	33.31	32.1	0.73	4.56	644	225000	4.14	1800	331	250	6200	40700
Dc08-4	92号层状矿体	1.11	1.2	4.37	25.1	53.2	2100	2.24	15.3	2.39	59.32	295	509
Dc08-19	95号矿体	12.81	14.9	35.7	59.3	1300	110300	19.6	995	26	195	111000	155
Dc08-20	94号矿体	5.44	12.6	55.8	127	119	764	18.7	5.36	2.13	240	1265000	88.9
Dc08-7	75号矿体	4.28	6.73	53.4	153	140	247	6.43	1.72	1.24	49.3	141	1400
Dc08-27	高峰105号矿体	34.88	43	0.78	9.27	937	159700	4.35	1300	283	262	182	19400
Dc08-28	高峰105号矿体	31.91	17.3	0.62	7.71	829	444000	8.59	3400	781	218	1400	659
Dc08-31	拉么砂卡岩	2.94	6.23	9.86	35.7	120	35200	15.1	307	56.2	1593	71.8	8.87
Dc08-32	拉么砂卡岩	9.42	11.1	24.9	51.8	16100	80200	15.8	664	5.02	216	60400	45.8
Dc08-35	拉么砂卡岩	9.1	16.5	12.4	33	2100	47900	22.7	429	1.69	392	18300	53.7

测试来看(表2),不同类型矿石中In的含量有较大的差异。In含量最高为高峰105号矿体中的矿石,其 $w(\text{In})$ 为 $283 \times 10^{-6} \sim 781 \times 10^{-6}$;其次是长坡-铜坑的91号和92号层状、脉状矿体,其矿石中 $w(\text{In})$ 为 $2.39 \times 10^{-6} \sim 331 \times 10^{-6}$,而在脉状铜锌矿体的矿石中 $w(\text{In})$ 则较低($2.13 \times 10^{-6} \sim 26 \times 10^{-6}$)。拉么砂卡岩型Cu-Zn矿体矿石中 $w(\text{In})$ 变化较大,变化范围在 $1.69 \times 10^{-6} \sim 6.2 \times 10^{-6}$ 之间。

铜在不同硫(氧)化物中分布也是不均匀的(表3),其中闪锌矿中 $w(\text{In})$ 最高,为 $14.9 \times 10^{-6} \sim 1432 \times 10^{-6}$;而毒砂 $w(\text{In})$ 变化范围也较大,为

$0.41 \times 10^{-6} \sim 23.8 \times 10^{-6}$ 。不同类型矿石中,黄铁矿、锡石和磁黄铁矿中 $w(\text{In})$ 相对均一,分别变化于 $2.64 \times 10^{-6} \sim 9.9 \times 10^{-6}$ 、 $2.27 \times 10^{-6} \sim 5.15 \times 10^{-6}$ 和 $5 \times 10^{-6} \sim 13.13 \times 10^{-6}$ 。所测试的一个拉么矿床黄铜矿样品中 $w(\text{In})$ 为 14.34×10^{-6} ;长坡-铜坑91号脉状矿体中脆硫锑铅矿中 $w(\text{In})$ 为 238.2×10^{-6} 。

4.2 不同硫(氧)化物电子探针分析结果

在对不同硫化物进行单矿物In分析的基础上,本文对不同矿石类型中不同硫化物中In的含量进行了电子探针分析(表4),结果显示In在不同矿石类

表3 大厂锡矿田不同类型矿体主要组成矿物的微量元素含量($w_B/10^{-6}$)Table 3 Trace elements concentration of ore bodies in the Dachang tin ore district ($w_B/10^{-6}$)

矿物名称	样号	采样位置	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Cd	In	Sn	Sb
黄铁矿	Dc08-3	92号脉状矿体	7.32	87.5	184	4443	1.33	40.6	7.61	124	252
黄铁矿	Dc08-4	92号层状矿体	18.1	112	260	2471	2.60	23.5	7.87	184	4292
黄铁矿	Dc07-15	79号矿体	13.4	113	297	3100	4.09	24.5	9.90	198	1937
黄铁矿	Dc08-10d	91号矿体	4.55	51.4	386	1018	1.74	8.88	6.48	259	2774
黄铁矿	Dc07-11	79号矿体	3.73	55.2	706	636	1.13	4.84	2.64	126	391
毒砂	Dc08-11	91号矿体	91.5	36.1	1042	16000	1.96	99.5	23.8	506	855
毒砂	Dc07-11	79号矿体	138	99.9	292	2900	2.61	23.3	9.46	108	4500
毒砂	Dc08-10c	91号矿体	1165	330	75.8	3000	1.54	22.6	11.4	236	3700
毒砂	Dc2008-35	拉么砂卡岩	136	154	266	4200	2.84	36.8	0.41	27.1	314
毒砂	Dc2008-32	拉么砂卡岩	25.2	38.4	28.7	5600	1.50	40	0.51	3.67	250
毒砂	Dc2008-19	95号矿体	45.1	120	221	2600	1.52	19.2	0.91	12.4	476
闪锌矿	Dc08-10d	91号矿体	0.58	24.4	3390	-	50.1	3883	1263	1648	2409
闪锌矿	Dc08-32	拉么砂卡岩	91.9	37.2	19020	-	3.44	4171	14.9	62.7	21.1
闪锌矿	Dc08-31a	拉么浸染状	53.5	29.7	1375	-	3.51	4355	668	28.9	26.4
闪锌矿	Dc07-15	79号矿体	0.41	22.6	5452	-	52.2	3655	1326	2611	4464
闪锌矿	Dc07-11	79号矿体	0.56	22.3	7226	-	54.8	4122	1432	4602	854
闪锌矿	Dc08-3	92号矿体	5.51	23.3	6170	-	40.4	3946	743	3974	603
闪锌矿	Dc08-19	95号矿体	20.5	21.7	4024	-	6.32	4059	68.3	27.0	6.28
闪锌矿	Dc08-28	高峰105号矿体	<0.05	20.8	866	-	12.8	4075	1050	52.1	129
闪锌矿	Dc08-14	91号层状矿体	<0.05	19.1	855	-	9.16	4076	662	84.5	11360
锡石	Dc08-3	92号矿体	3.76	24.1	33.9	1401	1.76	6.83	2.27	-	2.27
锡石	Dc08-11	91号脉状	<0.05	61.6	169	1067	1.45	4.76	5.15	-	5.15
锡石	Dc08-10c	91号脉状	<0.05	24.2	27.2	256	0.35	1.82	2.29	-	2.29
磁黄铁矿	Dc08-33	拉么砂卡岩	61.1	43.5	75.5	8634	2.88	92.3	13.13	14.6	96.4
磁黄铁矿	Dc08-14	91号层状矿体	0.66	15.5	55.4	1957	1.53	16.2	5	4.11	794
黄铜矿	Dc08-32	拉么砂卡岩	13.7	41.6	290800	14660	1.31	116.7	14.34	2167	29.9
脆硫锑铅矿	Dc08-10c	91号脉状矿体	<0.05	12.1	2496	2610	0.74	75.8	238.2	518	255900

型、不同硫化物中分配也极其不均匀,大部分闪锌矿都含 In,如 91 号矿体中闪锌矿 $w(\text{In})$ 在 0.03% ~ 0.12% 之间,75 号矿体中闪锌矿 $w(\text{In})$ 为 0.19%,105 号矿体中闪锌矿 $w(\text{In})$ 在 0.05% ~ 0.09% 之间,96 号矿体中闪锌矿 $w(\text{In})$ 为 0.01%;锡石、脆硫锑铅矿以及黄铜矿都未检测出 In,部分黄铁矿和毒砂中检测出 In,如,东岩墙包体黄铁矿中 $w(\text{In})$ 为 0.002%,91 号矿体黄铁矿中 $w(\text{In})$ 为 0.003%,毒砂中 $w(\text{In})$ 为 0.006%。

4.3 不同硫化物硫同位素

长坡-铜坑、拉么和高峰矿床不同矿体中闪锌矿和黄铁矿的硫同位素列于表 5。由表 5 可知,不同矿床的硫同位素有较大的差异。长坡-铜坑矿床中闪锌矿和黄铁矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 值分别变化于 -9.0‰ ~ 1.8‰ 和 -4.4‰ ~ 0.7‰;拉么矿床中闪锌矿 $\delta^{34}\text{S}$ 值变化于 -2.0‰ ~ 4.5‰ 之间;高峰矿床中闪锌矿和黄铁矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 值分别变化于 1.1‰ ~ 10.1‰ 和 8.7‰。

5 讨论

5.1 铟的分布、分配与赋存状态

Briskey (2005) 曾对 16 个国家 12 个矿床类型中的 16 个矿物进行了铟含量的分析测试,结果显示富铟的矿物主要是闪锌矿 ($5 \times 10^{-6} \sim 12\,500 \times 10^{-6}$)、黄铜矿 ($5 \times 10^{-6} \sim 9\,800 \times 10^{-6}$) 和黝锡矿 ($400 \times 10^{-6} \sim 2\,100 \times 10^{-6}$),而黄铁矿 (100×10^{-6}) 和锡石 ($200 \times 10^{-6} \sim 700 \times 10^{-6}$) 中铟的含量则稍低。富铟的矿床 ($1\,000 \times 10^{-6} \sim 12\,500 \times 10^{-6}$) 类型主要有:① Cornwall 类型的锡矿床;② 斑岩铜矿、脉状、交代和接触蚀变矿床中的闪锌矿;③ 富 Au-Ag 贱金属脉中的闪锌矿。而 Mississippi 河谷型铅锌矿床、火山成因的块状硫化物矿床、斑岩铜矿、沉积岩中的铅锌矿床以及脉状、交代和接触蚀变的贱金属和贵金属矿床中的 $w(\text{In})$ 在 $100 \times 10^{-6} \sim 1000 \times 10^{-6}$ 之间。

表 4 大厂锡矿田不同类型矿体闪锌矿电子探针分析结果 ($w_B/\%$)

Table 4 EMPA data of sphalerite in ore bodies of the Dachang tin ore district ($w_B/\%$)

矿床(矿体)名称	样品编号	As	Se	S	Fe	Zn	Cu	Ni	Co	In
长坡-铜坑(79号)	DC-15	0.000	0.012	33.225	10.075	53.261	1.145	0.001	0.024	0.058
长坡-铜坑(91号)	DC08-9	0.028	0.000	34.132	11.019	54.835	0.388	0.003	0.011	0.124
长坡-铜坑(91号)	DC08-10	0.006	0.015	33.590	10.883	54.765	0.097	0.003	0.021	0.133
长坡-铜坑(91号)	DC08-11	0.007	0.000	33.548	10.258	54.533	0.235	0.005	0.009	0.057
长坡-铜坑(92号)	DC08-4	0.004	0.000	33.144	3.144	61.581	0.051	0.005	0.004	0.031
长坡-铜坑(92号)	DC-5	0.000	0.005	33.277	10.775	53.857	0.104	0.001	0.017	0.045
长坡-铜坑(92号)	DC08-1	0.002	0.009	33.477	6.179	57.467	1.498	0.013	0.011	0.032
长坡-铜坑(92号)	DC08-5	0.015	0.000	33.550	9.286	55.036	0.077	0.007	0.004	0.102
长坡-铜坑(92号)	DC-11a	0.008	0.000	33.460	9.179	54.620	0.895	0.010	0.022	0.062
长坡-铜坑(95号)	DC08-19	0.006	0.000	33.437	11.089	53.201	0.493	0.007	0.010	0.000
长坡-铜坑(96号)	DC08-16	0.009	0.002	33.966	12.156	54.452	0.390	0.002	0.017	0.001
高峰	DC08-27	0.004	0.005	33.798	11.617	53.803	0.008	0.007	0.013	0.075
高峰	DC08-26	0.000	0.000	33.410	11.531	53.610	0.025	0.008	0.014	0.069
拉么	DC08-31	0.000	0.007	33.740	11.880	53.607	0.033	0.001	0.025	0.067
拉么	DC08-32	0.003	0.010	33.669	10.345	54.791	0.398	0.002	0.013	0.000
拉么	DC08-33	0.000	0.006	33.746	12.029	52.405	0.044	0.002	0.037	0.026

矿床(矿体)名称	样品编号	Sn	Sb	Pb	Te	Ge	Au	Cd	总和
长坡-铜坑(79号)	DC-15	1.070	0.000	0.000	0.063	0.000	0.108	0.406	99.446
长坡-铜坑(91号)	DC08-9	0.642	0.001	0.000	0.009	0.000	0.000	0.000	101.191
长坡-铜坑(91号)	DC08-10	0.015	0.001	0.000	0.012	0.005	0.062	0.246	99.853
长坡-铜坑(91号)	DC08-11	0.027	0.002	0.000	0.001	0.000	0.097	0.361	99.141
长坡-铜坑(92号)	DC08-4	0.004	0.000	0.000	0.000	0.000	0.112	0.459	98.538
长坡-铜坑(92号)	DC-5	0.063	0.000	0.000	0.008	0.000	0.099	0.439	98.689
长坡-铜坑(92号)	DC08-1	0.015	0.001	0.000	0.007	0.004	0.072	0.434	99.218
长坡-铜坑(92号)	DC08-5	0.004	0.000	0.000	0.002	0.000	0.117	0.420	98.619
长坡-铜坑(92号)	DC-11a	0.651	0.000	0.000	0.022	0.000	0.082	0.414	99.425
长坡-铜坑(95号)	DC08-19	0.019	0.002	0.000	0.001	0.019	0.113	0.458	98.855
长坡-铜坑(96号)	DC08-16	0.014	0.000	0.000	0.013	0.000	0.000	0.000	101.022
高峰	DC08-27	0.002	0.000	0.000	0.013	0.000	0.000	0.000	99.343
高峰	DC08-26	0.012	0.004	0.000	0.000	0.011	0.121	0.434	99.246
拉么	DC08-31	0.005	0.000	0.000	0.011	0.009	0.084	0.194	99.664
拉么	DC08-32	0.020	0.002	0.000	0.003	0.000	0.062	0.489	99.805
拉么	DC08-33	0.016	0.004	0.000	0.004	0.001	0.100	0.510	98.930

在不同的地区,金属钨赋存的矿床类型以及赋存的矿物是有差别的,不同类型矿床中,钨的品位和吨位之间没有明显的关系。

钨在大厂锡矿的分布也是不均匀的。从表 2 可以看出,高峰矿床 In 的含量最高,其次是长坡-铜坑矿床的 91 号矿体,其中,91 号层状矿体矿石中的 In 的含量大于脉状矿体矿石中 In 的含量。拉么矽卡岩型矿体和长坡-铜坑矿床中的脉状矿体矿石中 In 的含量最低(如 94 号、75 号矿体)。因此,在大厂锡矿区,层状矿体或者说块状矿体是金属钨的主要来源。105 号矿体中 In 的含量最高,其中 S(31.9%~34.9%)和 FeO(17.3%~43%)的含量也较高,相反,其他矿床(体) In 的含量较低,其中的 S 和 FeO

的含量也较低,这说明在钨的成矿作用过程中,In 的富集与 S 和 Fe 的沉淀有明显的正相关关系。

钨在不同硫化物中分布也是不均匀的。在不同类型矿石的黄铁矿和锡石中,其 $w(\text{In})$ 相对均一,分别变化于 $2.64 \times 10^{-6} \sim 9.9 \times 10^{-6}$ 和 $2.27 \times 10^{-6} \sim 2.29 \times 10^{-6}$,而毒砂中 $w(\text{In})$ 的变化范围则较大,为 $0.41 \times 10^{-6} \sim 23.8 \times 10^{-6}$;而闪锌矿中 $w(\text{In})$ 为 $5 \times 10^{-6} \sim 238.2 \times 10^{-6}$ 。但是最显著的特点是,不同硫化物和氧化物中, $w(\text{In})$ 和 $w(\text{Sn})$ 与 $w(\text{Cu})$ 总体上呈正相关关系(图 2)。

在不同矿物组合的矿石中,不同硫化物之间 In 的分配也是不均匀的。如在黄铁矿、毒砂和闪锌矿等矿物组合中,In 和 Cu 主要分配于闪锌矿中(如 79

表5 大厂锡矿田不同类型矿体硫化物的硫同位素组成

Table 5 Sulfur isotope composition of sulfide minerals in the Dachang tin ore district

矿床名称及样号	采样位置	测试对象	$\delta^{34}\text{S}_{\text{VCDT}}/\text{‰}$
长坡-铜坑矿床			
CDCH2008-14	91号矿体	闪锌矿	-9.0
DC08-10a	91号矿体	黄铁矿	-4.4
DC08-10a	91号矿体	闪锌矿	-2.6
DC08-10b	91号矿体	闪锌矿	-1.7
DC08-10b	91号矿体	黄铁矿	-2.1
DC08-10c	91号矿体	闪锌矿	1.8
DC08-10d	91号矿体	闪锌矿	1.5
DC08-10d	91号矿体	黄铁矿	0.7
DC08-3	92号矿体	闪锌矿	0.2
DC08-3	92号矿体	黄铁矿	0.9
DC08-4	92号矿体	黄铁矿	-5.0
DCH2008-7	92号矿体	黄铁矿	-2.4
DC07-11	79号矿体	闪锌矿	-3.8
DC07-11	79号矿体	黄铁矿	-3.1
DC07-15	79号矿体	闪锌矿	-3.8
DC07-15	79号矿体	黄铁矿	-2.6
DCH2008-19	95号矿体	黄铁矿	-1.1
DCH2008-19	95号矿体	闪锌矿	10.1
拉么矿床			
DC08-31a	拉么浸染状	闪锌矿	0.9
DC08-31b	拉么 Cu-Zn 矿体	闪锌矿	4.5
DCH2008-32	Cu-Zn 矿体	闪锌矿	-0.2
DC08-33	拉么大树脚	闪锌矿	3.9
DC08-35	拉么	闪锌矿	2.3
高峰矿床			
DCH2008-27	高峰 105 号矿体	闪锌矿	1.1
DCH2008-28	高峰 105 号矿体	黄铁矿	8.7
DCH2008-28	高峰 105 号矿体	闪锌矿	10.2

号矿体、95号矿体、92号矿体等);在脆硫锑铅矿、毒砂和锡石等矿物组合中,In和Cu主要分配于脆硫锑铅矿中;而在毒砂、黄铜矿和闪锌矿等矿物组合中,In和Cu主要分配于闪锌矿和黄铜矿中,显示了In与Cu的相关性。从不同硫化物组合中,硫化物中In的分配来看,In优先富集的矿物依次是闪锌矿、脆硫锑铅矿和黄铜矿等,即在成矿作用过程中,In的沉淀、富集和分布具有选择性。在不同的矿石矿物组合中,In选择分布的有利矿物是不同的。

不论是高峰矿床、还是长坡-铜坑矿床和拉么矿床,In主要赋存于闪锌矿中(表4),虽然在黄铁矿和毒砂中也有少量的In被检测出来。脆硫锑铅矿全溶法分析表明,该矿物含有一定量的In,但是电子探针分析结果却显示其不含In。这有可能是脆硫锑铅矿中In的分布不均匀造成的,或者是其含量低于电子探针的检测限。

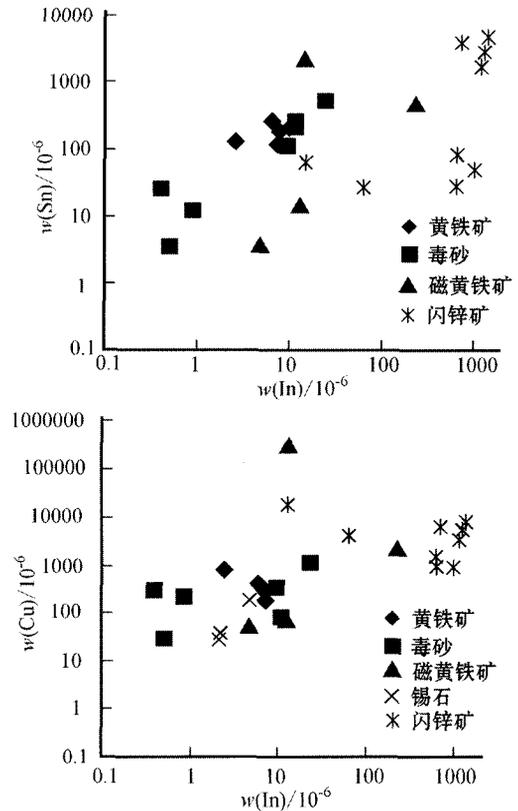


图2 不同硫(氧)化物中In与Cu、Zn的关系
Fig. 2 Relationship between In concentration and Cu, Zn concentrations in sulfide and oxide minerals

目前为止尚未在大厂锡矿发现In的独立矿物。元素In具有显著的亲铜性,In³⁺的离子半径为0.92Å,与Sn⁴⁺(0.74Å)、Fe²⁺(0.83Å)、Zn²⁺(0.83Å)等相近,因而可广泛进行类质同象替换,产于具有四面体结构的矿物中(如闪锌矿、黄铜矿)。从已有的分析结果来看,In最有可能的赋存状态就是以类质同象的方式赋存在硫化物中,它主要赋存于闪锌矿中,其次是脆硫锑铅矿和黄铜矿中。

从图3可以看出,不同矿体中,闪锌矿中In与Zn、Cu、Fe、Sn和Cd等元素的相关关系明显不同,如,铜坑-长坡91号矿体中In与Zn、Cu、Fe、Sn和Cd等元素之间的关系不太明显;92号矿体中In与Zn、Cd呈负相关,与Sn呈正相关,而与铁的关系则比较复杂。拉么矿床和高峰矿床中,闪锌矿中In与Zn呈正相关,与Cd、Fe呈负相关,与Sn成正相关。

根据Fe的含量,长坡铜坑矿床的92号矿体中的闪锌矿可以分为铁闪锌矿[w(Fe)≥8%]和含铁闪锌矿[w(Fe)2%~7%],而该矿床中的其他矿体

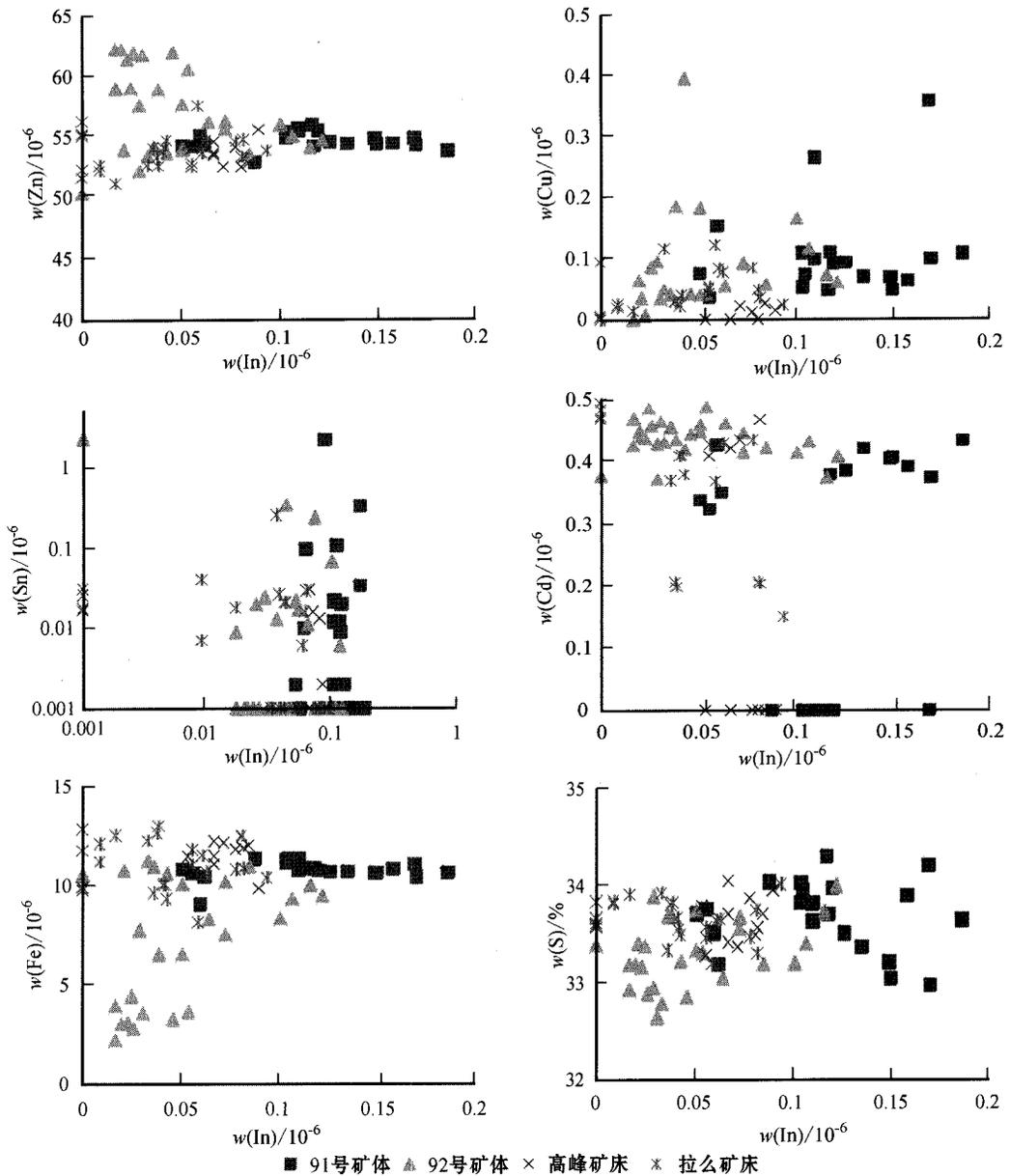


图 3 不同矿床闪锌矿中 In 与 Fe、Zn、Sn、Cu、Cd 的相关关系图
 Fig. 3 Relationship between In and Fe, Zn, Sn, Cu, Cd in sphalerite

和高峰矿床以及拉么矿床中的闪锌矿均为铁闪锌矿。92 号矿体中的两类闪锌矿在化学成分上有着明显的不同: 铁闪锌矿以富铁为特征, 含铁闪锌矿以富 Zn 为特征。铁闪锌矿以富钨为特征, 还含有一定量的 Cu、Sn(表 4)。铁闪锌矿和含铁闪锌矿中的微量元素表现出不同的地球化学行为, 如长坡-铜坑矿床 92 号矿体含铁闪锌矿中 In 的含量随着 Fe 的增加而增加, 而铁闪锌矿中, 随着 In 含量的增加, 而 Fe 有降低的趋势(图 3)。91 号矿体闪锌矿随着 In 含

量的增加, Fe 的含量基本保持不变; 而在拉么和高峰矿床则有降低的趋势(图 3), 这说明 In 在不同矿体中, 由于闪锌矿中 Fe 含量的差异, 导致 In 在不同类型的闪锌矿中的类质同像的替代方式或置换位置可能是不相同的。

5.2 钨的来源

Ishihara 等(2006a)通过对比分析与钛铁矿系列和磁铁矿系列有关的 2 种类型的钨矿床, 提出钛铁矿系列花岗岩和磁铁矿系列花岗岩的混合作用是引

起日本超强度铟矿化的主要因素,沉积物源区性质以及氧逸度和硫逸度的变化控制着铟矿床的形成,强调铟的地壳来源。然而富铟的矿床主要与有岩浆亲缘性的 Sn-多金属矿床、富 Ag 的热液贱金属矿床、浅成低温 Au-Ag-贱金属矿床、斑岩 Cu(Mo)矿床和 VMS 矿床,以及活动火山系统的喷气口有关,又显示出铟与岩浆的亲缘性。Sn-多金属矿床和贱金属矿床中富铟矿物的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ 主要变化于 $-3\text{‰} \sim +3\text{‰}$,也支持了铟岩浆来源的观点(Seifert, 1999; Schwarz-Schampera et al., 2002; Jung et al., 1996; Seifert et al., 2006)。

不同矿体矿石微量元素表明,高峰矿床和长坡-铜坑矿床 In 主要形成于 Cu-Zn-Cd-Sn-S 等元素沉淀阶段,而拉么矿床则主要形成于 Sn-In-Zn-Cu 等元素沉淀阶段。In 的矿化可能主要发生于富 Zn 或者富 Cu 的成矿阶段,但 In 的成矿作用主要与闪锌矿的沉淀相关。大厂锡矿中铟主要赋存于闪锌矿和脆硫锑铅矿中,说明铟与闪锌矿或者脆硫锑铅矿有密切的成因关系,闪锌矿或者脆硫锑铅矿等矿物的沉淀间接指示了铟的沉淀富集规律。

大厂矿区不同类型正常沉积岩中 In 的含量均低于地壳的丰度,说明大厂矿区不具备 In 的异常背景值,即 In 不可能来自围岩;而大厂矿区东岩墙及其包体中 $w(\text{In})$ 较高,如东岩墙中 $w(\text{In})$ 为 $0.17 \times 10^{-6} \sim 0.22 \times 10^{-6}$,西岩墙中 $w(\text{In})$ 为 0.14×10^{-6} ;而东岩墙包体中的 $w(\text{In})$ 也高达 0.14×10^{-6} ,这说明大厂锡矿铟的来源可能与花岗岩有密切的关系,岩浆的源区可能是富铟的。这不同于日本含铟矿床,日本含铟矿床中的铟主要来自于泥质岩。在长坡-铜坑矿床,越靠近矿体围岩中的 In 含量越高,也说明 In 是由外来流体带入的。在大厂东矿带也有类似的现象,如在大厂锡矿田东矿带的大福楼、会乐和亢马矿床,由围岩到近矿岩石,In 和 Ga 的含量也逐渐增大, $w(\text{In})$ 分别由 0.157×10^{-6} 增加到 0.492×10^{-6} 、由 0.039×10^{-6} 增加到 0.381×10^{-6} 、由 0.057×10^{-6} 增加到 0.128×10^{-6} ;而 $w(\text{Ga})$ 则分别由 10.73×10^{-6} 增加到 13.24×10^{-6} 、由 3.69×10^{-6} 增加到 19.24×10^{-6} 、由 0.057×10^{-6} 增加到 0.128×10^{-6} (Pašava et al., 2003)。

由于 In 是亲铜元素,因此,含铟矿床中的硫的同位素对于判断铟的成因来源具有主要的指示意义。Ishihara 等(2006b)认为含铟矿床中 $\delta^{34}\text{S}$ 值一般为负值,其硫源为沉积岩。在大厂锡矿,硫同位素在

不同矿床的变化却比较大,如拉么矿床硫化物的 $\delta^{34}\text{S}$ 值变化于 $-3\text{‰} \sim +4\text{‰}$ 之间;而长坡-铜坑矿床中 $\delta^{34}\text{S}$ 值则变化于 $-7\text{‰} \sim -0.24\text{‰}$ 之间,高峰矿床的 $\delta^{34}\text{S}$ 值最高,变化于 $+5\text{‰} \sim +12\text{‰}$ 之间。从硫同位素的数值来看,不同矿床中的硫来自于沉积围岩和岩浆岩的比例是不一样的,如拉么矿床中的硫主要来自于岩浆,而长坡-铜坑矿床次之,而高峰矿床则主要来自于地层(图 4)。因此,不同来源的硫的混合作用可能是导致铟超常富集的原因。

5.3 铟的成因机制初探

铟是一个亲铜元素,在岩浆分馏过程中,属于不相容元素。在岩浆结晶分馏的晚期,大部分铟还保留在熔体中。传统观点认为,铟的成矿作用与岩浆作用密切相关,铟的富集与锡、锌矿化的关系密切,在成矿作用过程中,铟的分馏演化过程可能与锡类似(Lehmann et al., 1990)。由于岩浆挥发分富含金属离子的载体,因此岩浆挥发分有利于形成稀有元素(如 In, Sn, Se 和 Bi)矿床。另外,岩浆成因的铟可以和

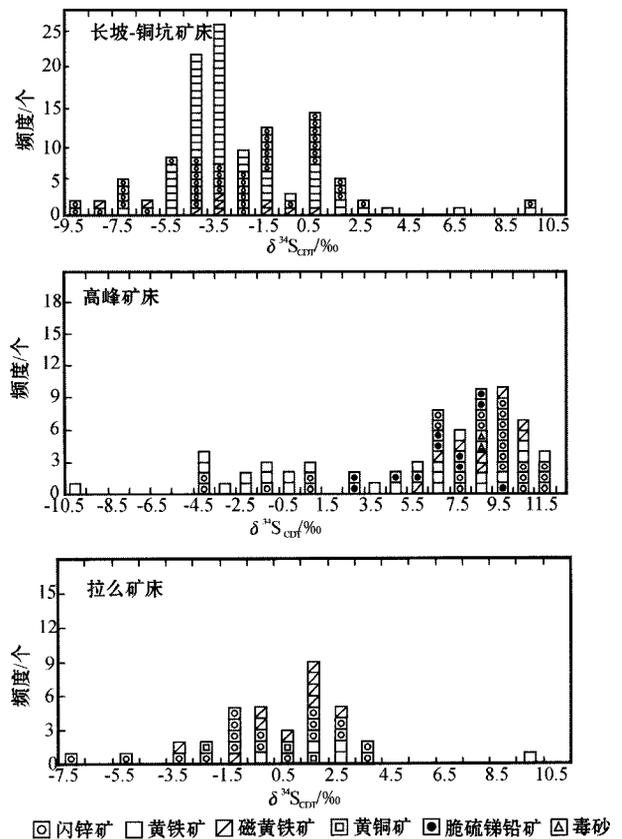


图 4 不同矿床硫化物的硫同位素分布图

Fig. 4 Diagram of sulfur isotope distribution in sulfide minerals

其他元素,如 Zn、As、B、Sn、Mo、Cu、Cd、Ag、Te、As、和 Se 一样,以氯络合物(如 InCl 、 InCl_3 和 InBr)气态的形式迁移、富集成矿。有关气态迁移金属的事实,已经被有关实验数据所证实(张荣华等,2001)。

In 在不同类型矿石及矿物中的分布和分配表明,大厂锡矿钼主要赋存于闪锌矿、黄铜矿和脆硫锑铅矿中,因此,闪锌矿、黄铜矿、脆硫锑铅矿等矿物的成因,间接指示了钼的成因机制。大厂锡矿硫化物的硫同位素表明,硫主要来源于岩浆和围岩,花岗岩包体中 In 含量高说明其岩浆源区可能是富钼的源区。

已有的研究表明,大厂锡矿主要成矿元素(如 Zn、Sn、Cu)主要来源于大陆地壳成因的花岗质岩浆(陈毓川等,1993)。因此,结合大厂锡矿 In 的地球化学特点,本文认为富钼的岩浆源区的重融形成富钼的岩浆,岩浆侵位上升到上地壳。在岩浆的冷凝结晶过程中,成矿流体携带 In、Zn、Cu 和 Sn 等成矿元素从岩浆中出溶出来,由于水-岩反应以及岩浆流体和大气降水流体的混合作用,导致 In、Zn、Cu 和 Sn 等成矿元素从流体沉淀出来,形成富钼的闪锌矿、黄铜矿以及脆硫锑铅矿等矿石矿物,同时,由于生物碎屑的吸附和强还原作用以及相对富 S 和 Fe 的特点,可能导致钼的超常富集。富 In 的闪锌矿大都是富 Fe 的,也支持了这一论断。

6 结 论

(1) 大厂锡矿正常沉积岩中及龙箱盖花岗岩中 In 的含量低于地壳的丰度,而东、西岩墙及其包体中 In 的含量均高于地壳的丰度,说明岩浆源区可能是富钼的。钼在大厂不同类型锡矿中的分布也是不均匀的,高峰矿床 In 的含量最高;其次是长坡-铜坑矿床的 91 号矿体,其中 91 号层状矿体矿石中 In 的含量大于脉状矿体矿石中 In 的含量。拉么矽卡岩型矿体和长坡-铜坑矿床中的脉状矿体矿石中 In 的含量最低。In 的富集与 S 和 Fe 的沉淀有密切的关系。在不同类型矿石中,黄铁矿和锡石中 In 含量相对均一;毒砂中 In 的变化范围则较大, $w(\text{In})$ 为 $0.41 \times 10^{-6} \sim 23.8 \times 10^{-6}$;闪锌矿中 In 的含量变化比较大, $w(\text{In})$ 为 $5 \times 10^{-6} \sim 238.2 \times 10^{-6}$ 。不同硫化物和氧化物中 In 的含量和 Sn 与 Cu 有一定的相关关系。

从不同硫化物组合中,硫化物中 In 的分配来看,在成矿作用过程中,In 的分布具有选择性,In 优先富集的矿物依次是闪锌矿、脆硫锑铅矿、黄铜矿等,但主要赋存于闪锌矿中。含 In 的闪锌矿分富铁闪锌矿 [$w(\text{Fe})$ 为 8.7% ~ 13.8%] 和正常闪锌矿 [$w(\text{Fe})$] 为 2.3% ~ 7.8%], 其中富铁的闪锌矿相对富 In; 含钼的闪锌矿中含有一定量的铜。

(2) 不同矿床,硫化物硫同位素的变化明显不同,如拉么矿床硫化物的 $\delta^{34}\text{S}$ 值变化于 $-3\text{‰} \sim +4\text{‰}$ 之间;而长坡-铜坑矿床中 $\delta^{34}\text{S}$ 值则变化于 $-7\text{‰} \sim -0.24\text{‰}$ 之间,高峰矿床 $\delta^{34}\text{S}$ 值变化于 $+5\text{‰} \sim +12\text{‰}$ 之间,说明在不同矿床中,岩浆硫和地层硫参与成矿作用的比例是不同的。In 的富集可能需要较多的地层来源的硫的参与。

(3) 大厂锡矿钼的成矿作用与花岗质岩浆作用有关,岩浆的源区是富钼的。富钼的源区重融形成富钼的岩浆,岩浆侵位上升到上地壳。在岩浆的冷凝结晶过程中,成矿流体携带 In、Zn、Cu 和 Sn 等成矿元素从岩浆中出溶出来,由于水-岩反应以及岩浆流体和大气降水流体的混合作用,导致 In、Zn、Cu 和 Sn 等成矿元素从流体沉淀出来,形成富钼的闪锌矿、黄铜矿以及脆硫锑铅矿等矿石矿物,形成含钼矿床。

志 谢 在野外考察过程中,得到了广西华锡有限责任公司潘晔华高级工程师、长坡-铜坑矿地质科郑阳高级工程师、高峰矿地质科张伟高级工程师以及广西 215 地质队黄惠民高级工程师等地质同行的大力支持和帮助,在此深表感谢。

References

- Briskey J A. 2005. Indium in zinc-lead and other mineral deposits- a reconnaissance survey of 1118 indium analyses published before 1985 [R]. U. S. Geological Survey, Open-File Report. 1209.
- Bu G J. 2001. The geochemical characteristics of host rocks and its relationship with mineralization[J]. Mining Technology, 13(1): 1-4 (in Chinese with English abstract).
- Cai M H, He L Q and Liu G Q. 2006. SHRIMP zircon U-Pb dating of the intrusive rocks in the Dachang tin-polymetallic ore field, Guangxi and their geological significance[J]. Geological Review, 52(3): 409-414 (in Chinese with English abstract).
- Chen Y C, Huang M Z and Xu Y. 1993. Dachang tin deposit[M]. Beijing: Geol. Pub. House. 293-316 (in Chinese with English abstract).

- Fan D L, Zhang T, Ye J, Pašava J, Kribek B, Dobeš, Varrin I and Zak K. 2004. Geochemistry and origin of tin-polymetallic sulfide deposits hosted by the Devonian black shale series near Dachang, Guangxi, China[J]. *Ore Geology Reviews*, 24: 103-120.
- Fu M, Changkakoti, Krouse H R, Gray J and Kwak T A P. 1991. An oxygen, hydrogen, sulfur and carbon isotope study of carbonate replacement (skarn) tin deposits of the Dachang Tin field, China[J]. *Econ. Geol.*, 86: 1683-1703.
- Fu M, Kwak T A P and Mernagh T P. 1993. Fluid inclusion studies of zoning in the Dachang Tin-polymetallic ore field, People's Republic of China[J]. *Econ. Geol.*, 88: 281-300.
- Ishihara S. 2005. Indium in volcanogenic massive sulfide deposits: Particularly of the Neves Corvo deposits in Portugal[J]. *Chishitsu-News*, 612: 6-21.
- Ishihara S, Hoshino K, Murakami H and Endo Y. 2006a. Resource evaluation and some genetic aspects of indium in the Japanese ore deposits[J]. *Resource Geology*, 56: 347-364.
- Ishihara S, Ishiyama D and Qin K Z. 2006b. Resource evaluation of indium in tin-polymetallic veins of the southern Da Hinggan Mountains, China[J]. *Shigen-Chishitsu*, 56: 212-215.
- Jung D and Seifert T. 1996. On the metallogeny of the late Hercynian tin deposit Greifenstein area, Sn-W district Ehrenfriedersdorf-geyer, Erzgebirge, Germany, *Freiberger Forschungshefte*[M]. C467, 131-150.
- Lehmann B and Harmanto. 1990. Large scale tin depletion in the Tanjungpandan tin granite, Belitung Island, Indonesia [J]. *Econ. Geol.*, 85: 99-111.
- Li H Q, Wang D H and Mei Y P. 2008. Lithogenesis and Mineralization Chronology Study on the Lamo Zinc-Copper Polymetallic Ore Deposit in Dachang Orefield, Guangxi[J]. *Acta Geologica Sinica*, 82(7): 21-29(in Chinese with English abstract).
- Li W Q. 2001. Protecting and making use of indium deposit in DaChang ore field [J]. *World Nonferrous Metals*, 10: 33-36 (in Chinese with English abstract).
- Li X L and Zhang Z G. 1981. The characteristics of dispersed elements and its geochemistry in Dachang ore field[J]. *Geology and Exploration*, 7: 19-25 (in Chinese with English abstract).
- Ning H F. 2003. The metallgenic of No. 100 and No. 105 ore bodies in Dachang tin deposit (Dissertation for Master degree)[D]. Changsha: Central South University (in Chinese with English abstract).
- Pašava J, Kribek B, Dobeš P, Vavri I, Žák, Fan D L, Zhang T and Boiron M. 2003. Tin-polymetallic sulfide deposits in the eastern part of the Dachang tin field (south China) and the role of black shales in their origin[J]. *Mineralium Deposita*, 38: 39-66.
- Qiu H A. 1987. The characteristics of mineralization and structural control in the organic reef limestone within Bali-Longtoushan area, Dachang tin deposit[J]. *Geology of Guangxi*, 2: 73-84(in Chinese with English abstract).
- Schwarz-Schampera U and Herzig P M. 2002. Indium: Geology, mineralogy, and economics[M]. Berlin: Springer-Verlag. 257p.
- Seifert T and Sandmann D. 2006. Mineralogy and geochemistry of indium-bearing polymetallic vein-type deposits: Implications for host minerals from the Freiberg district, Eastern Erzgebirge, Germany [J]. *Ore Geology Reviews*, 28(1): 1-31.
- Seifert Th. 1999. Relationship between late Variscan lamprophyres and hydrothermal vein mineralization in the Erzgebirge[A]. In: Stanley C J, et al., eds. *Mineral Deposits: Processes to Processing*[M]. A Balkemia, Rotterdam, Netherlands. 429-432.
- Wang D H, Chen Y C and Chen W. 2004. Dating the dachang giant tin-polymetallic deposit in Nandan, Guangxi[J]. *Acta Geologica Sinica*, 78(1): 132-139 (in Chinese with English abstract).
- Zhang R H and Hu S M. 2001. The evolution of deep earth fluids and ore genesis[J]. *Earth Science Frontiers*, 8(4): 297-310 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 卜国基. 2001. 大厂矿田西矿带赋矿地层的地球化学特征与成矿关系[J]. *采矿技术*, 1(3):1-4.
- 蔡明海, 何龙清, 刘国庆. 2006. 广西大厂锡矿田侵入岩 SHRMP 锆石 U-Pb 年龄及其意义[J]. *地质论评*, 52(3): 409-414.
- 陈毓川, 黄智民, 徐 珏. 1993. 大厂锡矿[M]. 北京: 地质出版社. 293-316.
- 李华芹, 王登红, 梅玉萍. 2008. 广西大厂拉么锌铜多金属矿床成岩成矿作用年代学研究[J]. *地质学报*, 82(7): 21-29.
- 李万青. 2001. 大厂矿田锡资源的保护和利用[J]. *世界有色金属*, 10: 33-36.
- 李锡林, 章振根. 1981. 大厂矿田分散元素的分布特征及地球化学[J]. *地质与勘探*, 7: 19-25.
- 宁洪峰. 2003. 广西大厂矿田 100 号与 105 号矿体成矿研究(硕士学位论文)[D]. 长沙: 中南大学.
- 邱华安. 1987. 大厂锡矿巴力-龙头山区生物礁灰岩中构造控矿作用及矿化地质特征[J]. *广西地质*, 2: 73-84.
- 王登红, 陈毓川, 陈 文. 2004. 广西南丹大厂超大型锡多金属矿床的成矿时代[J]. *地质学报*, 78(1): 132-139.
- 张荣华, 胡书敏. 2001. 地球深部流体演化与矿石成因[J]. *地学前缘*, 8(4): 297-310.