

云南来利山锡矿矿物学研究及氢氧同位素特征

张 弘, 申俊峰, 董国臣, 刘圣强, 王冬丽

(中国地质大学 地球科学与资源学院, 北京 100083)

摘 要: 在详细的野外调研及岩相学研究基础上,通过X射线粉晶衍射和红外光谱等测试手段,研究云南来利山锡矿不同成矿阶段石英和锡石的晶胞参数及红外光谱特征,解译石英和锡石的成因信息。研究表明,来利山锡矿热液成矿期可分为4个成矿阶段,即云母-黄铁矿-黄玉-粒状锡石阶段(I)、云母-石英-黄铁矿-柱状锡石阶段(II)、石英-黄铁矿-放射状锡石阶段(III)和萤石-石英-黄铁矿-球粒状锡石阶段(IV)。从第I阶段到第IV阶段,石英晶胞参数中 a_0 、 c_0 、 V_0 和 c_0/a_0 均有减小的趋势,石英轴变化率比值为0.773 07~3.496 88;石英红外光谱各吸收峰的吸光度有增大的趋势。推测第I、II阶段石英所含杂质以 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 等置换杂质为主,第III阶段较为复杂,可能存在置换杂质和填隙杂质两种类型,第IV阶段所含杂质以 Na^+ 、 K^+ 等填隙杂质为主。锡石晶胞参数中 a_0 、 c_0 和 V_0 随着成矿阶段的演化先减小后增大,其中第II阶段 a_0 、 c_0 和 V_0 值最小。这与不同成矿阶段锡石中杂质元素总量的变化规律一致,反映了锡石的晶胞参数变化主要受混入晶格元素的影响,而温度对锡石晶胞参数的影响较小。锡石红外光谱特征在不同成矿阶段的基本相似,属于变形谱,反映了锡石-硫化物热液矿床的谱形特征。此外,石英氢氧同位素组成显示成矿流体为岩浆水与大气降水混合物,推测初始成矿热液主要来自岩浆,随着热液演化,大气水沿构造裂隙混入到热液中,使热液的氢氧同位素组成向大气水一侧偏移。

关键词: 石英; 锡石; 晶胞参数; 红外光谱; 氢氧同位素; 云南来利山锡矿

中图分类号: P573; P597+.2

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2017)01-0048-12

Mineralogical research and H-O isotopic characteristics of the Lailishan tin deposit in Yunnan Province

ZHANG Hong, SHEN Jun-feng, DONG Guo-chen, LIU Sheng-qiang and WANG Dong-li

(Faculty of Earth Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

Abstract: In this paper, the authors conducted a study of the features of cell parameters and infrared spectroscopy of quartz and cassiterite at different ore-forming stages in the Lailishan tin deposit of Yunnan Province by using X-ray powder diffraction and infra-red spectroscopy and on the basis of detailed field investigation and petrographic research, so as to interpret the genetic information of quartz and cassiterite. The results show that the hydrothermal mineralization period of the tin deposit can be divided into four stages, i. e., mica - pyrite-topaz-granular cassiterite stage (I), mica-quartz-pyrite-columnar cassiterite stage (II), quartz-pyrite-radial cassiterite stage (III) and fluorite-quartz-pyrite-sphaerolitic cassiterite stage (IV). From stage I to IV, the values of a_0 , c_0 , V_0 and the c_0/a_0 ratios of the cell parameters in quartz show a decreasing trend. Axis ratio of the rate of change in quartz is from 0.773 07 to 3.496 88; the absorbance of each absorption peak of the infrared spectroscopy in quartz tends to increase. The authors infer that quartz mainly has substitution impurities such as

收稿日期: 2016-06-21; 接受日期: 2016-10-21

基金项目: 地质调查资助项目(12120114013801)

作者简介: 张 弘(1991-), 男, 汉族, 硕士研究生, 主要从事成因矿物学与找矿矿物学研究, E-mail: 450865181@qq.com; 通讯作者: 申俊峰(1962-), 男, 汉族, 教授, 博士生导师, 主要从事成因矿物学与找矿矿物学研究, E-mail: shenjif@cugb.edu.cn。

Al^{3+} and Fe^{3+} at stage I and II, has substitution impurities and interstitial impurities at stage III, which is complicated, and has interstitial impurities such as Na^+ , K^+ at stage IV. The values of a_0 , c_0 and V_0 decrease firstly and then increase in cassiterite with the evolution of the ore-forming stage, and are smallest at stage II, which is consistent with the changes of the total amount of impurity elements in cassiterite at different ore-forming stages. These phenomena suggest that changes of cell parameters in cassiterite are mainly affected by mixed impurity elements in lattice rather than temperature. The characteristic infrared spectra of cassiterite at different ore-forming stages are similar and belong to the deformation spectra, implying the characteristics of cassiterite-sulfide hydrothermal deposits. Moreover, the composition of hydrogen and oxygen isotopes in quartz shows that the ore-forming fluid is a mixture of magmatic and meteoric water, and the initial ore-forming fluid is derived from magma. With the evolution of hydrothermal solution, meteoric water enters hydrothermal solution along the tectonic fissures, which makes the isotopic composition of hydrogen and oxygen shift to atmospheric water.

Key words: quartz; cassiterite; cell parameters; infrared spectroscopy; H-O isotope; Lailishan tin deposit in Yunnan Province

Fund support: China Geological Survey Project(12120114013801)

来利山锡矿是滇西地区锡多金属矿床之一, 所处大地构造位置特殊, 岩浆作用强烈, 引起广大地质学者的关注。前人做了大量的构造学、岩石学、矿床学、地球化学和年代学等方面的工作, 论述了滇西地区的基础地质特征, 探讨了该区成矿物质来源、矿床成因、成矿作用机制及演化过程等问题(李景略, 1984; 林文信, 1987; 毛景文, 1988; 杨启军等, 2009; Chen *et al.*, 2014)。但是, 有关该矿床的矿物学研究较少, 特别是成因矿物学研究尚未见详细报道。

矿物作为成因信息的重要载体, 储存了大量的成矿作用信息。锡石是锡元素的主要载体, 其成因矿物学研究已经取得了大量成果(施加辛, 1990; 傅金宝等, 1998)。石英是最为常见的脉石矿物之一, 在不同类型的矿床中均有产出, 其成因矿物学研究也已较为成熟(陈光远等, 1989; 邹正光等, 1993; 王杜涛等, 2012), 但是锡矿床中石英的成因矿物学研究却少有报道。锡石和石英的晶胞参数及红外光谱能反映结构和成分方面的信息, 有助于分析矿床成因。氢氧同位素可以有效的示踪热液矿床成矿流体来源, 丰富区域成矿热液来源研究方面的信息。本文对云南来利山锡矿中的石英及锡石进行了矿物学及氢氧同位素研究。

1 矿区地质概况

来利山锡矿位于云南省腾冲县和梁河县交界处, 大地构造位置在印度板块与欧亚板块碰撞带前

缘的腾冲-梁河弧形构造的转折部位, 西接印度板块, 东邻扬子板块, 处于槟榔江断裂与大盈江断裂之间, 位于三江特提斯构造带南段西缘, 属滇西锡成矿带之腾冲-梁河锡成矿亚带, 是滇西地区著名的锡多金属矿床之一(陈晓翠, 2011)。

区内出露的地层较为简单(图1), 主要有石炭系下统邦读组(C_1b)、中统丝光坪组(C_2s)和罗梗地组(C_2l)、上统岩子坡组(C_3y)和大木场组(C_3d)、二叠系下统双河组(P_1sh)以及第四系全新统(Q_4)。其中赋矿地层为石炭系中统丝光坪组灰色、灰紫色含砾岩屑长石石英杂砂岩。

区内构造复杂, 以断裂构造为主, 褶皱不发育。断裂构造主要以 NE 向为主, 其次为 SN、EW、NW 向, 北东向断裂受北西-南东向区域压性构造应力所制约, 故为控岩、控矿断裂。

区内岩浆岩主要为各类花岗岩以及少量辉绿玢岩。总体呈北东向展布, 出露于矿区西北部, 为喜山早期来利山花岗岩体的南段, 侵位于元古界高黎贡山群与石炭系地层接触带。明显受早期北东向控岩断层所制约。锡矿化与区域岩浆演化晚阶段的酸性岩有关(陈晓翠, 2011)。

来利山锡矿主要由淘金处、老熊窝和三个洞 3 个矿段组成, 主要分布在来利山复式花岗岩体的内外接触带及附近的构造破碎带中。根据矿物共生组合和锡石形态以及含量的变化, 将来利山锡矿热液成矿期分为 4 个成矿阶段: 云母-黄铁矿-黄玉-粒状锡石阶段(I), 云母-石英-黄铁矿-柱状锡石阶段(II), 石英-黄铁矿-放射状锡石阶段(III)和萤石-石

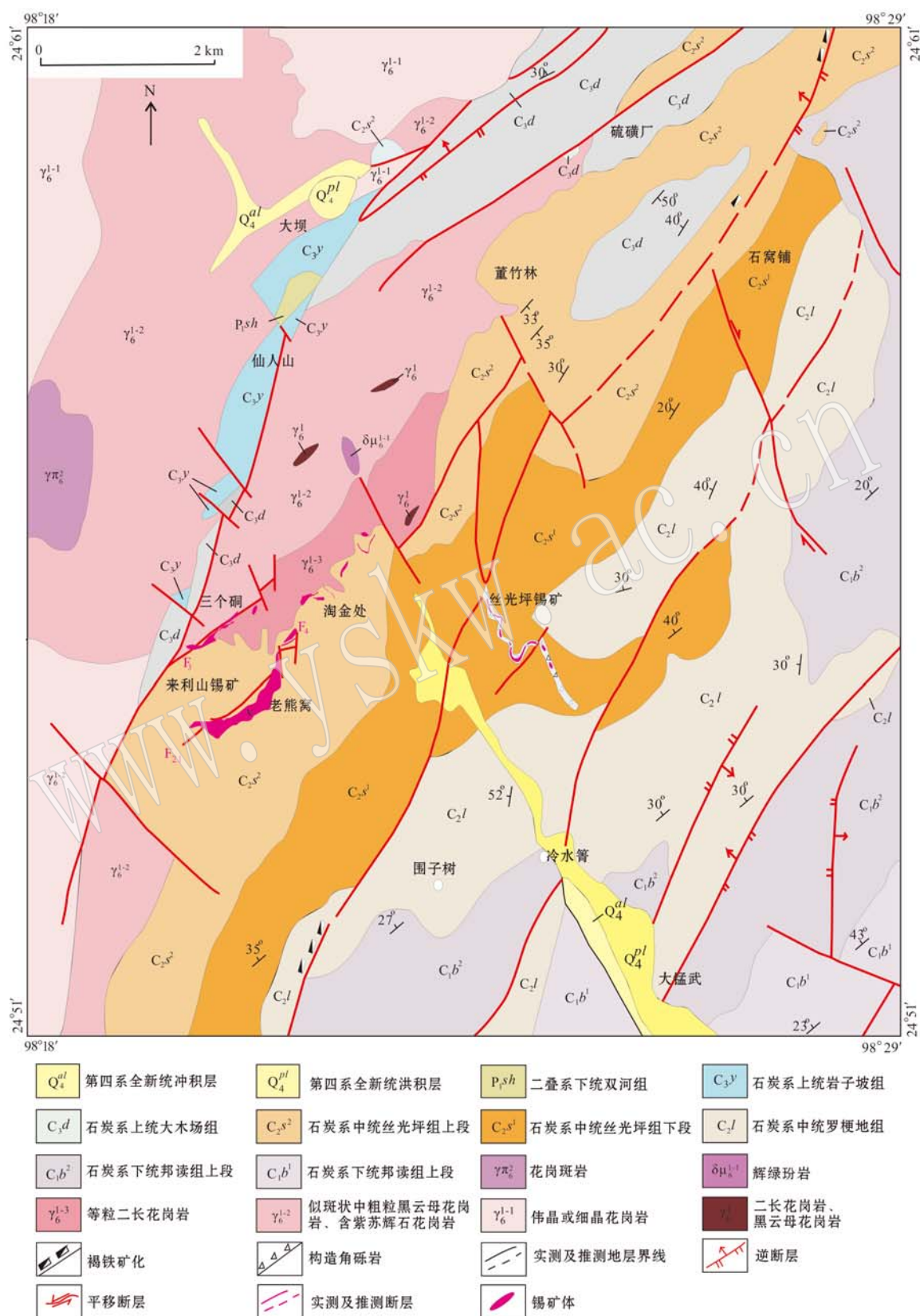


图1 来利山锡矿矿区地质图[据徐恒(2007)修改]

Fig. 1 Geological map of the Lailishan tin ore district (after Xu Heng, 2007)

英-黄铁矿-锡石阶段(Ⅳ), 其中第Ⅱ阶段锡石含量最高, 为主成矿阶段。

2 样品描述和分析方法

2.1 X射线粉晶衍射测试

选取来利山热液成矿期不同成矿阶段的10件石英和9件锡石样品进行X射线粉晶衍射测试, 其中Ⅰ阶段石英样品2件、锡石样品3件, Ⅱ阶段石英样品2件、锡石样品2件, Ⅲ阶段石英样品4件、锡石样品2件, Ⅳ阶段石英样品2件、锡石样品2件。

X射线粉晶衍射测试在中国地质大学(北京)矿物标型实验室进行, 所用仪器为D2PHASER粉晶衍射仪。其主要测量条件如下: X射线管选用铜靶, 波长为 $1.54184 \text{ \AA}$, 管压为30 kV, 管流为10 mA, 扫描范围(2θ)为 $5^\circ \sim 70^\circ$, DS(发散狭缝)和SS(散射狭缝)为 1° , RS(接收狭缝)为0.3 mm, 步长为 $0.02^\circ/\text{步}$, 扫描速度为 0.3 s/步 。

2.2 红外光谱测试

选取来利山热液成矿期不同成矿阶段的15件石英和10件锡石样品进行红外光谱测试, 其中Ⅰ阶段石英样品3件、锡石样品3件, Ⅱ阶段石英样品4件、锡石样品1件, Ⅲ阶段石英样品4件、锡石样品2件, Ⅳ阶段石英样品4件、锡石样品4件。

红外光谱测试在中国地质大学(北京)矿物标型实验室进行, 所用仪器为TENSOR37傅里叶变换红外光谱仪, 仪器的分辨率为 4 cm^{-1} , 谱峰测定范围为 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 。石英和锡石样品都采用KBr压片法, 将挑选的样品研磨至200目以下, 干燥后取 $1 \sim 2 \text{ mg}$ 样品粉末与200 mg溴化钾粉末(小于200目)混合均匀, 在压片机中加压至10 MPa, 压片1分钟左右, 形成13 mm直径的KBr透明圆片, 采用透射法进行傅里叶红外光谱测试。

2.3 H-O同位素组成测试

选取5件石英样品进行了H-O同位素组成测试。氢氧同位素分析均在北京核工业地质研究院稳定同位素室完成, 测试所用仪器为MAT-253质谱仪, 以SMOW为标准, 氢同位素分析精度为 $\pm 1\%$, 氧同位素的分析精度为 $\pm 0.2\%$ 。氢同位素分析采用锌还原法测定, 低温烘干去除吸附水, 加热至 600°C 提取原生流体包裹体的水, 之后用锌置换出水中的氢并对 H_2 进行质谱分析; 氧同位素分析则采用

传统的 BrF_5 分析方法, 用 BrF_5 与含氧矿物在真空和高温条件下反应提取矿物氧, 反应生成的 O_2 通过C炉转化为 CO_2 气体。

3 测试结果和讨论

3.1 石英X射线粉晶衍射、红外光谱和氢氧同位素特征

3.1.1 石英X射线粉晶衍射

根据石英X射线粉晶衍射数据, 利用checkcell软件对石英晶胞参数标准值进行精修, 精修后获得的晶胞参数见表1。石英的标准晶胞参数为 $a_0 = 4.913 \text{ \AA}$, $c_0 = 5.405 \text{ \AA}$, $V_0 = 112.985 \text{ \AA}^3$ (Cohen and Gardner, 1958)。来利山锡矿石英晶胞参数 $a_0 = 4.9192 \sim 4.9309 \text{ \AA}$, $c_0 = 5.4078 \sim 5.4292 \text{ \AA}$, $V_0 = 113.399 \sim 114.317 \text{ \AA}^3$, 均大于标准值。不同成矿阶段的石英晶胞参数变化范围较小, 但随着成矿阶段的演化, 即从Ⅰ $\rightarrow$ Ⅳ, a_0 、 c_0 、 V_0 和 c_0/a_0 均有减小的趋势(表1, 图2)。

引起晶胞参数变化的原因有很多, 主要是矿物成分的变化, 其次是温度和压力的变化, 本文主要讨论矿物成分和温度对石英晶胞参数的影响。

杂质元素进入石英的方式有两种, 两种方式都能引起晶胞参数的增大。一种是以类质同像的形式置换 Si^{4+} , 另一种是进入晶格的空隙里, 前者使 a_0 、 c_0 都增大, 后者只能使 a_0 增大(Cohen and Gardner, 1958)。因此, 石英的轴变化率比值($\Delta a_0/a_{0\text{标}}$)/($\Delta c_0/c_{0\text{标}}$)可提供杂质元素存在状态的信息。当轴变化率比值小于1.4时, 主要含置换杂质, 如 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Ge^{3+} 等杂质元素; 轴变化率比值大于1.7时, 以填隙杂质为主, 如 Na^+ 、 K^+ 、 Li^+ 等; 轴变化率比值为1.4~1.7时, 两种杂质都存在(陈光远等, 1989)。本矿区石英轴变化率比值为 $0.77307 \sim 3.49688$, Ⅰ、Ⅱ阶段以置换杂质为主, Ⅳ阶段以填隙杂质为主, Ⅲ阶段较为复杂, 置换杂质和填隙杂质两者都存在。笔者推测, 成矿早期温度较高, 有利于类质同像的进行, 杂质元素主要以置换 Si^{4+} 进入石英晶格中, 随着成矿过程的进行, 温度降低, 类质同像的程度减弱, 杂质元素主要以填隙方式进入晶格的空隙里。不同的物理化学条件下, 这些离子替换方式和程度均有差异, 因此晶胞参数能反映石英地质成因的信息。

表 1 不同成矿阶段石英晶胞参数

Table 1 Cell parameters of quartz at different ore-forming stages

样号	成矿阶段	$a_0/\text{\AA}$	$c_0/\text{\AA}$	$V_0/\text{\AA}^3$	c_0/a_0	$(\Delta a_0/a_{0\text{标}})/(\Delta c_0/c_{0\text{标}})$
LXW-91	I	4.930 9	5.429 2	114.317	1.101 06	0.813 74
TJC-103	I	4.923 4	5.419 8	113.775	1.100 82	0.773 07
LL-39-2	II	4.926 3	5.418 3	113.879	1.099 87	1.100 14
LL-36-2	II	4.919 2	5.411 3	113.399	1.100 04	1.082 68
LXW-90	III	4.922 1	5.413 2	113.577	1.099 77	1.220 89
LXW-123	III	4.921 1	5.411 9	113.505	1.099 73	1.291 47
LXW-117	III	4.921 3	5.407 8	113.424	1.098 86	3.261 14
TJC-110	III	4.919 9	5.410 5	113.419	1.099 72	1.380 18
LXW-124	IV	4.922 9	5.408 7	113.517	1.098 68	2.943 62
LXW-121	IV	4.921 9	5.407 8	113.452	1.098 72	3.496 88

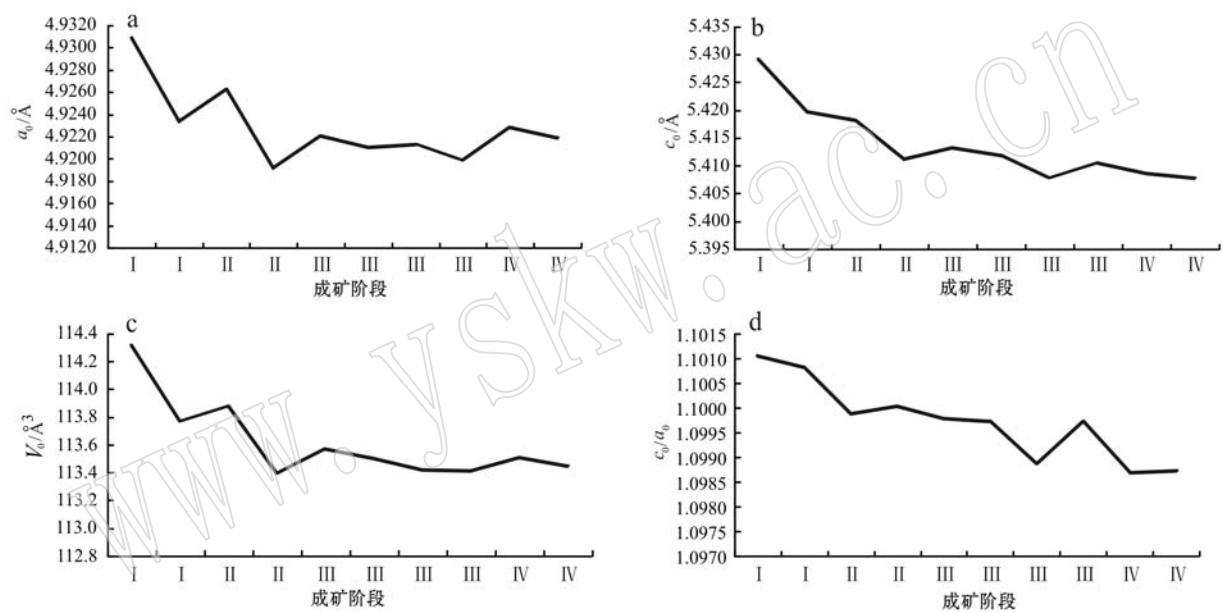


图 2 石英晶胞参数与成矿阶段关系图

Fig. 2 Relationship between cell parameters of quartz and ore-forming stage

Keith 等(1955)测定不同温度下人工合成的 α -石英晶胞参数,结果表明,随着温度的降低, c_0/a_0 值有规律地减小。本矿区从成矿早期到成矿晚期,即从 I $\rightarrow$ IV, c_0/a_0 也有减小的趋势,说明从 I $\rightarrow$ IV 温度降低,因此晶胞参数能反映不同成矿阶段温度的变化。

由于石英晶胞参数的影响因素较多,同一成因类型矿床的石英晶胞参数可能也变化较大,很难通过石英晶胞参数判断出成矿类型。金矿中石英晶胞参数对评价石英的含金性具有标型意义,含矿石英一般比不含矿石英的晶胞参数值大。

3.1.2 石英红外光谱

由于石英和锡石的谱峰频率都在指纹区,因此笔者选取 $1\,600\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 范围进行研究,用 OPUS

软件做出石英样品的红外透射光谱图(图 3)。从图谱上看,在 $1\,600\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 范围内,石英谱带存在 7 个吸收峰,可分为 3 部分,在 $1\,250\sim 1\,080\text{ cm}^{-1}$ 范围为 Si—O—Si 非对称伸缩振动,由一强带($1\,100\sim 1\,080\text{ cm}^{-1}$)及一弱带($1\,250\sim 1\,160\text{ cm}^{-1}$)组成,吸收带宽而强;在 $800\sim 600\text{ cm}^{-1}$ 范围内有 3 个中等强度的窄带,属 Si—O—Si 对称伸缩振动; $600\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 范围内属 Si—O—Si 弯曲振动,由两个带组成,为吸收谱的第 2 个强吸收带。

矿物的成分和结构特点决定其红外光谱特征,石英的红外吸收光谱可以反映其成分和结构方面的特征。石英各吸收峰谱带的位置在不同成矿阶段没有发生明显的变化(表 2),然而谱带的形态和强度却

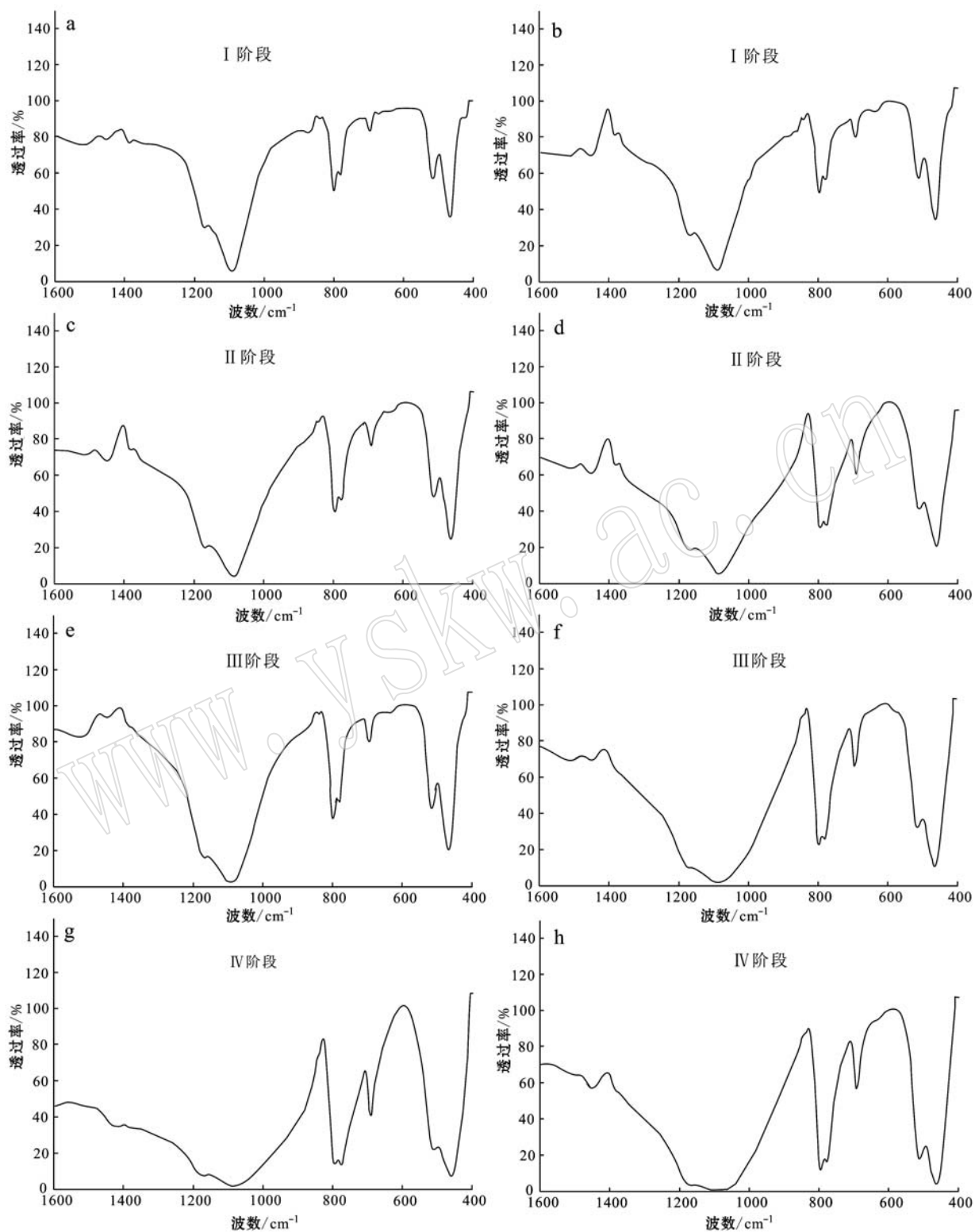


图 3 不同成矿阶段的石英红外光谱图

Fig. 3 Infrared spectra of quartz at different ore-forming stages

不同。从 I 阶段到 IV 阶段,同一吸收峰的频率相差小于 6 cm^{-1} ,但各吸收峰谱带的宽度逐渐变宽,各吸

收峰的强度逐渐变大。通过分析谱图中峰值的大小,分析不同成矿阶段石英各吸收峰的吸光度,研究

表 2 不同成矿阶段石英各吸收峰谱带位置
Table 2 The position of absorption peaks of quartz at different ore-forming stages

成矿阶段	样号	谱带位置/cm ⁻¹
I	LL-38-2	1 169、1 089、798、780、695、515、465
	LL-36-1	1 169、1 089、798、780、694、515、465
	LX-W91	1 170、1 086、797、780、694、513、463
II	LL-36-2	1 170、1 087、798、780、694、514、464
	LL-39-2	1 171、1 084、797、779、693、513、462
	LL-39-1	1 171、1 084、797、779、693、513、462
	TJC-113	1 170、1 083、797、779、694、512、460
III	TJC-117	1 169、1 089、798、780、695、515、465
	TJC-110	1 171、1 083、797、779、693、513、462
	LXW-90	1 169、1 082、797、779、693、512、460
	LXW-123	1 169、1 089、797、779、694、513、462
IV	LXW-124	1 169、1 083、797、779、693、512、460
	LXW-121	1 170、1 086、797、780、694、514、463
	LXW-87	1 169、1 083、797、779、693、512、460
	LXW-128	1 170、1 086、798、780、694、514、463

红外光谱参数和矿物成分, 结构的关系。根据比耳定律计算各吸收峰的吸光度(A):

$$A = \lg(T_0/T) \tag{1}$$

式(1)中: T_0 为入射光强度, T 为透射光强度。各吸收峰的 T_0 和 T 的测量采用基线法, 以直线连接各吸收峰的两肩做为基线, 基线与两肩的交点分别为 T_1 和 T_2 , 取其平均值为 T_0 , 各吸收峰峰底的透过率为 T (张保民, 1994)。根据谱图所得的数据进

行处理, 得出石英各吸收峰谱带吸光度(表 3)。

由表 3 可知, 从 I 阶段到 IV 阶段, 1 169 cm⁻¹ 处吸光度的平均值由 0.506→0.662→0.811→1.087, 1 089 cm⁻¹ 处吸光度的平均值由 1.080→1.258→1.538→1.893, 797 cm⁻¹ 处吸光度的平均值由 0.291→0.451→0.535→0.781, 779 cm⁻¹ 处吸光度的平均值由 0.233→0.406→0.484→0.713, 693 cm⁻¹ 处吸光度的平均值由 0.069→0.162→0.184→0.290, 512 cm⁻¹ 处吸光度的平均值由 0.256→0.392→0.480→0.677, 460 cm⁻¹ 处吸光度的平均值由 0.478→0.726→0.911→1.233。结果表明, 从成矿早期到成矿晚期, 即从 I 阶段到 IV 阶段, 各吸收峰的吸光度有增大的趋势。

颜文等(1993)认为, 这是由于结构中 Al³⁺ 取代 Si⁴⁺, 为了平衡电价, Na⁺、K⁺、Li⁺ 等碱金属进入晶格, 导致离子键增强, 共价键强度减弱, Si—O 四面体畸变, Si—O 振动减弱。从成矿早期到成矿晚期, 随着温度的下降, Al³⁺ 取代 Si⁴⁺ 的程度减弱, Si—O 振动增强, 从而使各吸收峰吸光度变大。

3.1.3 石英 H-O 同位素

来利山锡矿 5 件石英样品的氢氧同位素测试结果见表 4, 其 δD_{V-SMOW} 值为 -104.3‰ ~ -80.2‰, $\delta^{18}O_{V-SMOW}$ 值为 11.3‰ ~ 17.5‰。流体的氢同位素即为寄主矿物石英的氢同位素, 氧同位素则需根据

表 3 不同成矿阶段石英各吸收峰谱带的吸光度
Table 3 The absorbance of each absorption peak in quartz at different ore-forming stages

成矿阶段	样号	吸收峰谱带/cm ⁻¹						
		1 169	1 083	797	779	693	512	460
I	LL-38-2	0.428	0.979	0.244	0.176	0.043	0.217	0.410
	LL-36-1	0.504	1.095	0.276	0.212	0.066	0.244	0.454
	LX-W91	0.585	1.166	0.352	0.310	0.098	0.308	0.570
	平均值	0.506	1.080	0.291	0.233	0.069	0.256	0.478
II	LL-36-2	0.623	1.261	0.365	0.295	0.087	0.318	0.597
	LL-39-2	0.668	1.202	0.458	0.436	0.172	0.388	0.724
	LL-39-1	0.672	1.268	0.451	0.419	0.161	0.390	0.763
	TJC-113	0.685	1.300	0.528	0.476	0.227	0.471	0.819
	平均值	0.662	1.258	0.451	0.406	0.162	0.392	0.726
III	TJC-117	0.763	1.602	0.417	0.306	0.077	0.381	0.799
	TJC-110	0.788	1.430	0.558	0.529	0.198	0.474	0.882
	LXW-90	0.797	1.418	0.542	0.542	0.302	0.574	0.976
	LXW-123	0.895	1.703	0.624	0.557	0.161	0.492	0.985
	平均值	0.811	1.538	0.535	0.484	0.184	0.480	0.911
IV	LXW-124	0.957	1.750	0.770	0.755	0.321	0.670	1.147
	LXW-121	0.970	1.839	0.651	0.565	0.327	0.541	1.070
	LXW-87	1.005	1.753	0.807	0.789	0.349	0.735	1.191
	LXW-128	1.416	2.229	0.896	0.745	0.161	0.763	1.524
	平均值	1.087	1.893	0.781	0.713	0.290	0.677	1.233

表 4 来利山锡矿氢氧同位素组成
Table 4 Hydrogen and oxygen isotope composition of the Lailishan tin deposit

序号	样号	测试矿物	δD_{V-SMOW}	$\delta^{18}O_{V-SMOW}$	$\delta^{18}O_{H_2O}$
1	LXW-91	石英	-92.1	17.5	8.252
2	TJC-111	石英	-88.3	11.3	2.052
3	TJC-113	石英	-80.2	12.2	2.952
4	LXW-124	石英	-88.4	14.9	5.652
5	LXW-128	石英	-104.3	14	4.752

石英的氧同位素和成矿温度计算,取石英流体包裹体平均均一温度为成矿温度,采用石英-水氧同位素分馏方程(Clayton *et al.*, 1972)计算流体的 $\delta^{18}O$ 值:

$$1000 \ln \alpha_{Q-H_2O} \approx 3.38 \times (10^6 / T^2) - 2.90 \quad (2)$$

式(2)中 T 为包裹体的均一温度,单位 K, $453 \text{ K} \leq T \leq 823 \text{ K}$ 。

本文根据施琳等(1991)的测试结果,石英中流体包裹体均一温度取其平均值 268°C ,由此求得流体的 $\delta^{18}O$ 为 $2.052\text{‰} \sim 8.252\text{‰}$ 。

不同来源的水具有不同的氢氧同位素组成。因此,氢氧同位素组成可以有效的示踪热液矿床成矿流体来源。石英样品中流体的 $\delta^{18}O$ 接近 Ohmoto (1986)和 Sheppard(1986)界定的典型岩浆水 $5.5\text{‰} \sim 9.5\text{‰}$,石英样品中包裹体的 δD_{V-SMOW} 低于标准岩浆水 δD_{V-SMOW} ($-80\text{‰} \sim -40\text{‰}$)。在 $\delta D - \delta^{18}O$ 同位素图上(图 4),来利山石英样品投点处于岩浆水的左下方,远离大气降水与变质水,表明矿区成矿流体

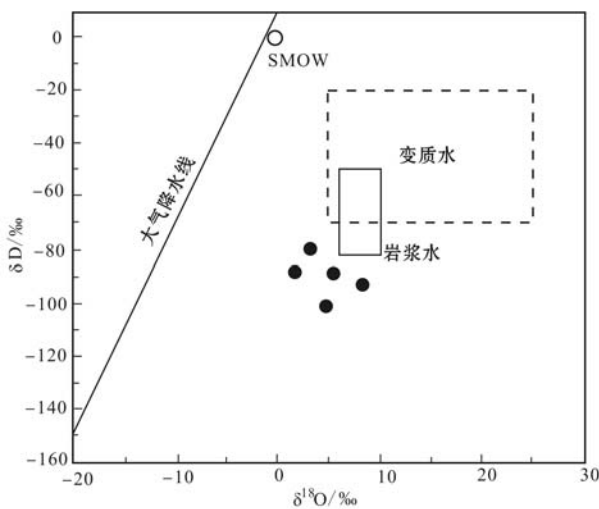


图 4 来利山锡矿氢氧同位素组成图解
Fig. 4 Hydrogen and oxygen isotope composition of the Lailishan tin deposit

为岩浆水与大气降水混合的产物。笔者推测初始成矿热液可能来自岩浆,随着热液演化,大气水沿构造裂隙混入到热液中,使热液的氢氧同位素组成向大气水一侧偏移。

3.2 锡石 X 射线粉晶衍射、红外光谱

3.2.1 锡石 X 射线粉晶衍射

根据锡石 X 射线粉晶衍射数据,利用 checkcell 软件对锡石晶胞参数标准值进行精修,精修后获得的晶胞参数见表 5。锡石的标准晶胞参数为 $a_0 = 4.737 \text{ \AA}$, $c_0 = 3.185 \text{ \AA}$ (陈锦荣, 1992), 来利山锡矿锡石晶胞参数 $a_0 = 4.7293 \sim 4.7411 \text{ \AA}$, $c_0 = 3.1819 \sim 3.1899 \text{ \AA}$, $V_0 = 71.167 \sim 71.695 \text{ \AA}^3$, 除了一个样品外,均大于标准值。从成矿阶段与晶胞参数 a_0 、 c_0 、 V_0 、 c_0/a_0 的关系图上(图 5)可以看出,从 I 阶段到 IV 阶段, a_0 、 c_0 和 V_0 值先减小后增大,其中主成矿阶段 a_0 、 c_0 和 V_0 值最小, c_0/a_0 比值与成矿阶段没有明显关系。

表 5 不同成矿阶段锡石晶胞参数
Table 5 The cell parameters of cassiterite at different ore-forming stages

成矿阶段	样号	$a_0/\text{\AA}$	$c_0/\text{\AA}$	$V_0/\text{\AA}^3$	c_0/a_0
I	TJC-112	4.740 2	3.187 0	71.610	0.672 33
I	TJC-10	94.739 2	3.186 6	71.571	0.672 39
I	TJC-111	4.739 3	3.187 2	71.588	0.672 50
II	LXW-90	4.729 3	3.181 9	71.167	0.672 81
II	TJC-103	4.739 2	3.188 8	71.619	0.672 86
III	LXW-121	4.740 9	3.188 5	71.666	0.672 55
III	LXW-124	4.740 9	3.189 9	71.695	0.672 85
IV	LXW-128	4.740 2	3.188 4	71.640	0.672 63
IV	LXW-91	4.741 1	3.189 2	71.686	0.672 67

锡石中存在广泛的类质同像替代现象,常含有 Fe、Ti、Al、Nb、Ta 等杂质元素,它们可以类质同像代替 Sn,导致锡石晶胞参数有着微小的差异。由于这些元素离子半径小,导致锡石晶胞变小,而在高温条件下,元素类质同像替代较易进行,这就导致高温条件下形成的锡石晶胞小,而低温条件下形成的锡石晶胞大(韩照信, 1987)。但是,由上文可知,来利山锡矿锡石的晶胞参数与上述理论不符。锡石电子探针数据表明(表 6),锡石总体来说比较纯净,基本都在 98% 以上,杂质元素含量较低,主要有 Fe、Ti、W、Si、Al,以及少量的 Nb、Ta、Mn、Co、Ni。笔者推测,虽然 Fe^{3+} 、 Ti^{4+} 、 W^{4+} 、 Si^{4+} 、 Al^{3+} 等元素离子半径小于 Sn^{4+} ,但是 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 元素的离子半径大于 Sn^{4+} ,可能由于锡石中含有少量的 Co、Ni,导致锡石

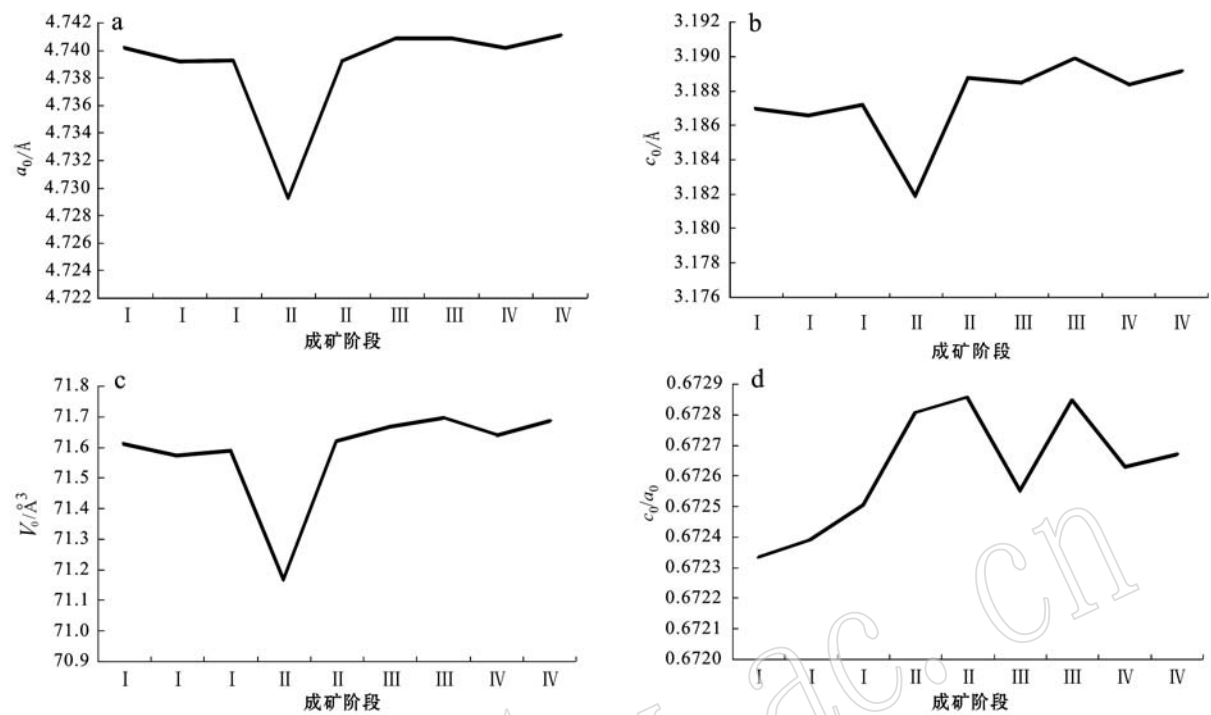


图 5 锡石晶胞参数与成矿阶段关系图
Fig. 5 Relationship between cell parameters of cassiterite and ore-forming stage

表 6 来利山锡矿不同成矿阶段锡石不同元素的平均含量 $w_B/\%$
Table 6 The average content of different elements in cassiterite at different ore-forming stages

成矿阶段	I	II	III	IV
SnO ₂	98.788	98.895	98.459	98.28
Al ₂ O ₃	0.126	0.052	0.022	0.063
SiO ₂	0.083	0.084	0.109	0.072
WO ₃	0.057	0.024	—	0.14
Nb ₂ O ₅	0.017	0.018	0.023	0.01
FeO	0.292	0.289	0.637	0.81
TiO ₂	0.386	0.175	0.168	0.287
Ta ₂ O ₅	—	0.008	0.023	—
MnO	0.015	0.009	0.008	0.008
NiO	0.036	0.027	0.024	—
CoO	0.007	0.004	0.004	0.018
总量	99.806	99.585	99.478	99.688
杂质总量	1.018	0.69	1.019	1.408

注：数据来自刘圣强(未发表)；—表示未达到检出限。

晶胞参数大于标准值。从表 6 可以看出,从成矿早期到成矿晚期,即 I→IV,锡石中杂质总量从 1.018→0.69→1.019→1.408,先减小后增大,与前面锡石晶胞参数与成矿阶段的变化规律相吻合,表明来利山锡石的晶胞参数主要受混入晶格元素的影响,而温度对锡石晶胞参数的影响较小。

3.2.2 锡石红外光谱

来利山锡矿不同成矿阶段的锡石红外光谱结果

见图 6,从图上可知,锡石的红外谱图在不同成矿阶段基本相似,但主成矿阶段锡石各吸收峰透过率最低。在 1 600~400 cm⁻¹ 范围内存在 2 个锡石的振动峰,可分为两部分,在 644~632 cm⁻¹ 范围为垂直 c 轴的 Sn—O—Sn 非对称伸缩振动峰 ν_1 ,在 536~527 cm⁻¹ 范围为平行 c 轴的 Sn—O—Sn 非对称伸缩振动峰 ν_4 , ν_1 的吸收强度均大于 ν_4 ,两者对称性较好。

彭明生等(1985)根据锡石红外光谱的强度和谱形的变化,将锡石红外光谱分为 3 种类型:锡石的标准谱为 I 型谱,强度 $\nu_1 = \nu_4 > \nu_2 > \nu_3$,对称性好,为人工合成锡石,天然锡石中少见此谱(见图 7-I)。锡石的变形谱为 II 型谱,强度 $\nu_1 > \nu_4 > \nu_2 > \nu_3$,对称性较好,主要与 Fe³⁺ 替换 Sn⁴⁺ 有关,但 Fe 的含量对谱图形态影响不大。锡石-硫化物热液矿床、接触交代矿床、火山热液矿床均属此谱(见图 7-II)。锡石的畸变谱为 III 型谱,强度 $\nu_1 > \nu_4 > \nu_2 > \nu_3$,对称性差, ν_4 形态多变,主要与 Nb⁵⁺、Ta⁵⁺ 替换 Sn⁴⁺ 有关,Nb⁵⁺、Ta⁵⁺ 的含量对谱图形态影响较大,花岗伟晶岩和含 Sn、Nb、Ta 花岗岩属于此谱(见图 7-III)。

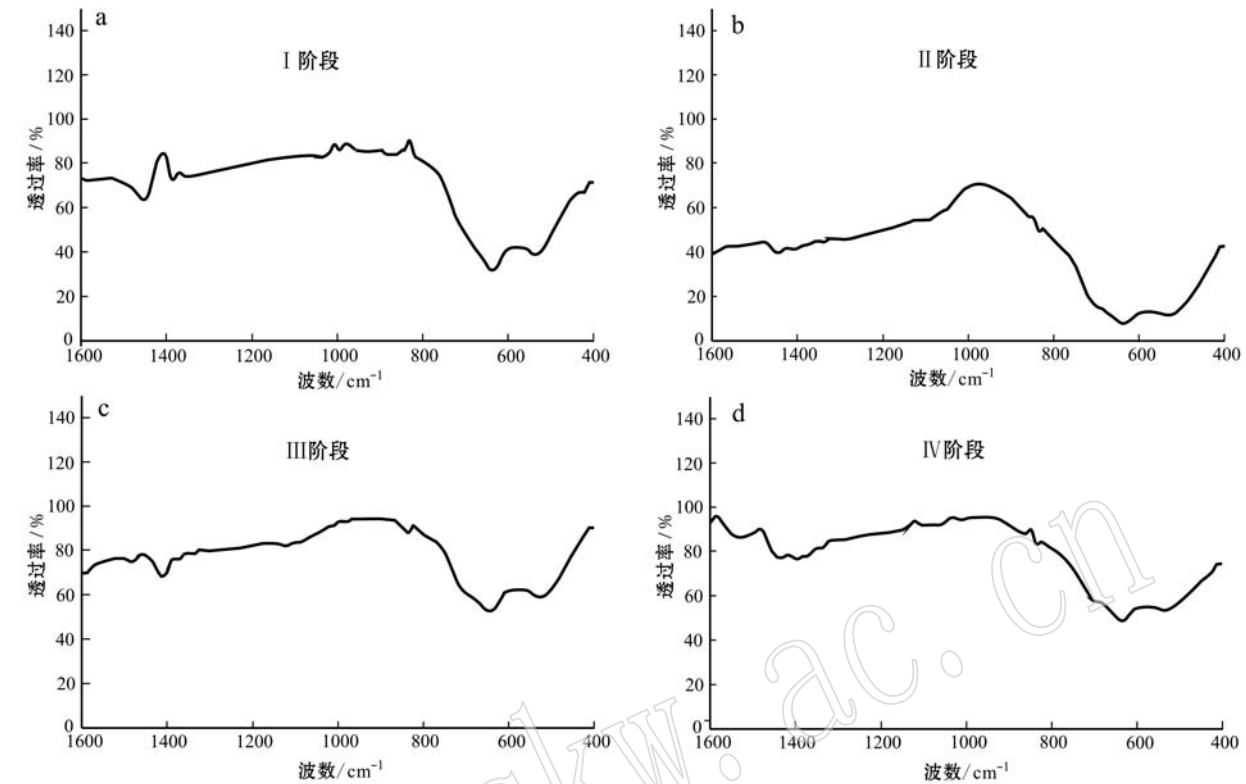


图 6 不同成矿阶段锡石红外光谱图

Fig. 6 Infrared spectra of cassiterite at different ore-forming stages

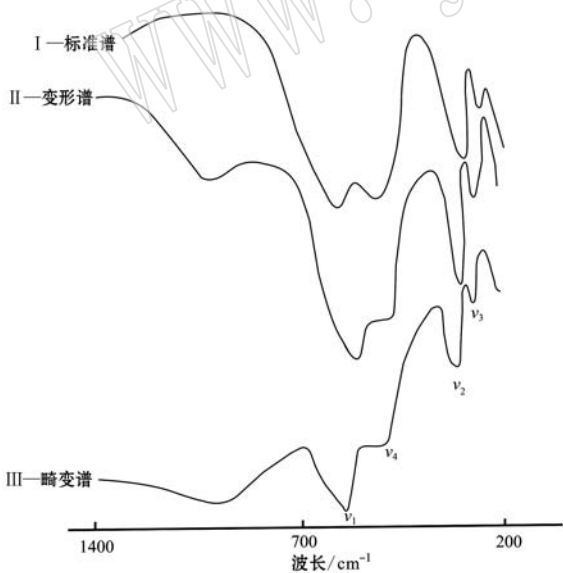


图 7 锡石红外光谱分类图

Fig. 7 The classification of infrared spectra for cassiterite

由于本次实验红外光谱的波数范围为 $1\,600\sim 400\text{ cm}^{-1}$ ，所以在获得的红外光谱中不存在 v_2 和 v_3 吸收峰，但是通过 v_1 和 v_4 的强度和形态，特别是

v_4 的强度和形态，可以提供锡石的成因信息。与图 7 对比可知，来利山锡石的红外光谱属于变形谱，反映了锡石-硫化物热液矿床的谱形特征。

4 结论

(1) 从第 I 阶段到第 IV 阶段，石英的 a_0 、 c_0 、 V_0 和 c_0/a_0 均有减小的趋势，其轴变化率比值为 $0.773\,07\sim 3.496\,88$ ，推测 I、II 阶段所含杂质以 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 等置换杂质为主，III 阶段较为复杂，置换杂质和填隙杂质两者都存在，IV 阶段所含杂质以 Na^+ 、 K^+ 等填隙杂质为主；从第 I 阶段到第 IV 阶段，石英红外光谱各吸收峰谱带的位置没有发生明显的变化，但谱带宽度逐渐变宽，吸收峰强度逐渐变大，吸光度有增大的趋势。

(2) 石英氢氧同位素结果显示，成矿流体属于岩浆水与大气降水混合的产物，推测初始成矿热液可能来自于岩浆，随着热液演化，大气水沿构造裂隙混入到热液中，使热液的氢氧同位素组成向大气水一侧偏移。

(3) 从第 I 阶段第到 IV 阶段, 锡石 a_0 、 c_0 和 V_0 值具先减小后增大的趋势, 其中主成矿阶段 a_0 、 c_0 和 V_0 值最小。依据锡石晶胞参数的变化规律, 认为影响晶胞参数变化的主因是杂质元素, 而温度影响较小。

(4) 不同成矿阶段锡石的红外光谱基本相似, 属于变形谱, 反映了锡石-硫化物热液矿床的谱形特征。与其他成矿阶段相比, 主成矿阶段锡石各吸收峰透过率最低, 对找矿具有指导意义。

References

- Chen Guangyuan, Shao Wei, Sun Daisheng, *et al.* 1989. Genetic Mineralogy of Gold Deposits in Jiaodong Region with Emphasis on Gold Prospecting[M]. Chongqing: Chongqing Press, 1~452(in Chinese with English abstract).
- Chen Jinrong. 1992. The study of genetic mineralogy of cassiterite in Hongqiling tin deposit, Chen Couty[J]. Hunan Geology, 11(4): 292~304(in Chinese).
- Chen Xiaocui. 2011. The geological feature of Lailishan tin deposit and related geochemical characteristics of granite Lailishan tin deposit in Lianghe, western Yunnan[J]. Acta Mineralogica Sinica, (A1): 565~566(in Chinese).
- Chen Xiaocui, Hu Ruizhong, Bi Xianwu, *et al.* 2014. Cassiterite LA-MC-ICP-MS U/Pb and muscovite $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating of tin deposits in the Tengchong-Lianghe tin district, NW Yunnan, China[J]. Miner Deposita, 49(7): 843~860.
- Clayton Robert N, O'Neil James R and Mayeda Toshiko K. 1972. Oxygen isotope exchange between quartz and water[J]. Journal of Geophysical Research, 77(17): 3 057~3 067.
- Cohen A J and Gardner G G. 1958. Relationships among impurity contents, color centers and lattice constants in quartz[J]. The American Mineralogist, 43(1): 58~68.
- Fu Jinbao, Zhou Weining and Li Daming. 1998. The typomorphic characteristics of cassiterite in Dachang ore-field[J]. Mineral Resources and Geology, 2(A): 120~128(in Chinese).
- Han Zhaoxin. 1987. Preliminary study of cassiterite cell parameters in Changpo cassiterite-sulfide deposit, Dachang, Guangxi[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 6(4): 368~371(in Chinese).
- Keith H D and Will H H. 1955. Lattice spacing in clear crystalline quartz and their variability[J]. American Mineralogist, 40(5): 530~534.
- Li Jinglue. 1984. The geological characteristics and its genesis of Lailishan tin deposit of Lianghe [J]. Yunnan Geology, 8(1): 47~58 (in Chinese).
- Lin Wenxin. 1987. Analysis on geological characteristics and genesis of hypersthene granite of Lailishan in Lianghe County[J]. Yunnan Geology, 6(1): 83~87(in Chinese).
- Mao Jingwen. 1988. A preliminary study on the metallogenic series of igneous rock series and tin polymetallic deposit in Tengchong area, Yunnan[J]. Acta Geologica Sinica, (4): 342~353(in Chinese).
- Ohmoto H. 1986. Stable isotope geochemistry of ore deposits[J]. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 16(1): 491~559.
- Peng Mingsheng, Zou Zhengguang, Lu Wenhua, *et al.* 1985. Spectroscopic study on cassiterite of different genetic types[J]. Mineral Resources and Geology, (3): 46~52(in Chinese).
- Sheppard S W F. 1986. Characterization and isotopic variations in natural waters[J]. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 16(1): 165~183.
- Shi Jiaxin. 1990. The typomorphic characteristics of tin deposit in China [J]. Geological Science and Technology Information of Yunnan, (1): 1~35(in Chinese).
- Shi Lin, Tang Liangdong and Zhao Min. 1991. The types of primary tin deposit and metallogenic mechanism of Tengchong-Lianghe area [J]. Yunnan Geology, 10(3): 290~322(in Chinese).
- Wang Dutao, Zhang Dianlong and Chen Meijun. 2012. Genetic mineralogy of quartz in Bushang gold deposit, Shandong[J]. Gold Science and Technology, 20(2): 43~49(in Chinese).
- Xu Heng. 2007. Geological characteristics and genesis of Lianghe tin deposit[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology(in Chinese with English abstract).
- Yan Wen and Fu Pingqiu. 1993. Cationic effect of gold-bearing quartz and its significance for ore bearing[J]. Mineral Resources and Geology, 7(4): 273~278(in Chinese).
- Yang Qijun, Xu Yigang, Huang Xiaolong, *et al.* 2009. Geochronology and geochemistry of granites in the Tengliang area, western Yunnan: Tectonic implication[J]. Acta Petrologica Sinica, 25(5): 1 092~1 104(in Chinese with English abstract).
- Zhang Baoming. 1994. Application of infrared spectroscopy in gold prospecting[J]. Geological Science and Technology Information, 13(4): 98~103(in Chinese).
- Zou Zhengguang, Chen Dake and Cui Tianshun. 1993. Mineralogical characteristics and genetic prospecting significance of quartz in Daqinglin gold deposit[J]. Mineral Resources and Geology, 7(3):

194~198(in Chinese).

附中文参考文献

- 陈光远, 邵 伟, 孙岱生, 等. 1989. 胶东金矿成因矿物学与找矿[M]. 重庆: 重庆出版社, 1~452.
- 陈锦荣. 1992. 郴县红旗岭锡矿床锡石的成因矿物学研究[J]. 湖南地质, 11(4): 292~304.
- 陈晓翠. 2011. 滇西梁河来利山锡矿床地质及其有关的花岗岩地球化学特征[J]. 矿物学报, (A1): 565~566.
- 傅金宝, 周卫宁, 李达明. 1998. 大厂矿田锡石的标型特征[J]. 矿产与地质, 2(A): 120~128.
- 韩照信. 1987. 广西大厂长坡锡石硫化物矿床锡石晶胞参数的初步研究[J]. 岩石矿物学杂志, 6(4): 368~371.
- 李景略. 1984. 梁河来利山锡矿床地质特征及其成因[J]. 云南地质, 8(1): 47~58.
- 林文信. 1987. 梁河来利山紫苏辉石花岗岩的地质特征及成因浅析[J]. 云南地质, 6(1): 83~87.
- 毛景文. 1988. 云南腾冲地区火成岩系列和锡多金属矿床成矿系列的初步研究[J]. 地质学报, (4): 342~353.
- 彭明生, 邹正光, 卢文华, 等. 1985. 不同成因类型锡石的谱学研究[J]. 矿产与地质, (3): 46~52.
- 施加辛. 1990. 中国锡矿床的锡石标型特征[J]. 云南地质科技情报, (1): 1~35.
- 施 琳, 唐良栋, 赵 珉. 1991. 腾冲-梁河地区原生锡矿床类型及成矿机理[J]. 云南地质, 10(3): 290~322.
- 王杜涛, 张殿龙, 陈美君. 2012. 山东埠上金矿石英成因矿物学研究[J]. 黄金科学技术, 20(2): 43~49.
- 徐 恒. 2007. 梁河锡矿床地质特征及成因探讨[D]. 昆明: 昆明理工大学.
- 颜 文, 傅平秋. 1993. 载金石英的阳离子效应及其对含矿性的指示意义[J]. 矿产与地质, 7(4): 273~278.
- 杨启军, 徐义刚, 黄小龙, 等. 2009. 滇西腾冲-梁河地区花岗岩的年代学、地球化学及其构造意义[J]. 岩石学报, 25(5): 1 092~1 104.
- 张保民. 1994. 红外光谱方法在找金中的应用综述[J]. 地质科技情报, 13(4): 98~103.
- 邹正光, 陈大克, 崔天顺. 1993. 大庆岭金矿床石英的矿物学特征及其成因找矿意义[J]. 矿产与地质, 7(3): 194~198.