



湘南香花岭锡矿田碎屑岩中似层状锡多金属矿体铟富集特征及成因

郑旭^{1,2}, 刘建平^{1,2}, 陈卫康^{1,2}, 邵拥军^{1,2}, 田旭峰³, 文一卓³, 刘少青^{1,2}, 丁涛^{1,2}

(1. 中南大学 有色金属成矿预测与地质环境监测教育部重点实验室, 长沙 410083;

2. 中南大学 地球科学与信息物理学院, 长沙 410083;

3. 湖南省湘南地质勘察院, 郴州 423000)

摘要: 湘南香花岭矿田是华南地区典型的岩浆热液型铟富集成矿区, 新勘探的似层状锡矿体是矿田内重要的锡矿化类型, 也是南岭地区较为独特的锡矿化类型, 对该类矿体中铟的分布规律和富集机制缺乏系统研究。为揭示矿田内似层状锡多金属矿体中的铟富集特征及成因, 在矿床野外地质调查及样品采集基础上, 采用光学显微镜、等离子体光谱仪、电子探针等技术手段, 开展了矿物组成显微鉴定、矿石化学成分分析、矿物微区成分分析等研究。结果表明: 碎屑岩发育两类似层状锡矿体, 即三合圩式以泥质碎屑岩为容岩的锡多金属矿体和泡金山式以石英砂岩为容岩的锡矿体。三合圩式矿体In含量12.94 μg/g~70.80 μg/g, Zn含量0.61%~2.62%, Sn含量0.13%~0.86%, 为富铟的锡多金属矿体; 泡金山式矿体In含量为0.04 μg/g~1.06 μg/g, Sn含量为0.06%~1.87%, 为贫铟的锡矿体。载铟矿物有闪锌矿和黝锡矿, 尤以闪锌矿最为重要。三合圩式矿体中闪锌矿的In含量最高为0.15%, 泡金山式矿体中闪锌矿的In含量最高为0.19%, 闪锌矿中元素替代关系为 $\text{In}^{2+} + \text{Cd}^{2+} \leftrightarrow 2\text{Cu}^{2+}$ 。在三合圩式矿体中黝锡矿的In含量为0.25%, 而在泡金山式矿体中黝锡矿的In含量低于检测限, 黝锡矿中元素替代关系为 $\text{In}^{2+} + \text{Zn}^{2+} \leftrightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{Sn}^{2+}$ 。综合矿床地质特征及铟富集研究, 认为碎屑岩中似层状矿体成因与岩浆热液关系密切, 两类矿体铟富集差异明显受成矿地质环境和成矿作用控制, 在泥质砂岩中以交代为主的成矿作用形成了富铟的锡多金属矿体, 而在石英砂岩中以充填为主的成矿作用则形成了贫铟的锡矿体。

关键词: 铟富集; 矿物化学; 成因; 似层状锡多金属矿体; 香花岭; 湘南

文章编号: 1004-0609(2022)-08-2469-25

中图分类号: P618.82

文献标志码: A

引文格式: 郑旭, 刘建平, 陈卫康, 等: 湘南香花岭锡矿田碎屑岩中似层状锡多金属矿体铟富集特征及成因[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(8): 2469–2493. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42010

ZHENG Xu, LIU Jian-ping, CHEN Wei-kang, et al. Characteristics and genesis of In mineralization of stratoid Sn polymetallic orebodies hosted by clastic rock in Xianghualing orefield, Southern Hunan[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(8): 2469–2493. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42010

铟(In)在地壳中是一种低丰度的分散元素^[1], 独立矿物种类少且分布少, 常以类质同象替代形式存在于闪锌矿、黝锡矿、黄铜矿等硫化物中^[2]。铟

矿产资源无独立矿床, 常作为锡矿床、铅锌矿床和铜矿床的伴生组分在选冶过程中回收^[3]。作为高科技领域如太阳能电池板和液晶显示器的关键性原

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2018YFC0603901); 国家自然科学基金资助项目(41872091)

收稿日期: 2021-07-07; 修订日期: 2021-08-03

通信作者: 刘建平, 副教授, 博士; 电话: 18773149891; E-mail: liujianping303@163.com

料,其资源需求量逐渐强劲^[4]。鉴于钨在未来科技领域的重要性的资源的稀缺性,已被多国政府和组织列为关键金属矿产^[5]。钨资源的分布规律和形成机制已成为当前矿床学研究热点^[6]。

华南地区是全球最大锡矿富集区,同时也是最大的钨富集区^[7-8]。著名的广西大厂^[9-10]、云南个旧^[11]、都龙^[12]、白牛厂^[13]、湖南香花岭^[14]和柿竹园^[15]等大型-超大型锡矿床伴生大量的钨资源,尤其以广西大厂、云南都龙等矿床研究较为深入^[13-14],而南岭中段湘南地区钨富集研究关注较少。湘南地区是典型的岩浆热液成矿区,其矿化类型多样,是解剖岩浆热液成矿过程钨富集作用的理想地区。笔者前期研究显示,湘南地区的斑岩型、矽卡岩型和热液脉型锡多金属矿床均不同程度富集钨资源^[14-15]。随着勘探的深入,一种新的锡矿化类型——碎屑岩中似层状锡矿在湘南地区被识别。这种类型在香花岭矿田和荷花坪矿田中广泛分布^[16-17],成为近年区内锡储量增长最快的矿化类型。该类型锡矿化呈层状赋存于中泥盆统跳马涧组砂岩、泥岩中,与斑岩、矽卡岩和热液脉型锡矿化显著的差异是矿石中贫硫化物。笔者在研究中发现,该类型也富集一定程度的钨,成为区内新的富钨矿体。本文以香花岭矿田为例,基于碎屑岩中似层状锡矿体野外调查基础上,详细地开展矿相学、矿石化学及富钨矿物的电子探针研究,最后探讨了钨在该类矿体的富集规律和形成机制。

1 地质背景

1.1 湘南区域地质

湘南地区处于东西向南岭成矿带与北东向钦杭成矿带交汇部位,独特的大地构造环境使湘南成为华南地区著名的钨锡铅锌多金属矿集区^[18]。区内出露最老地层为南华系-寒武系浅变质碎屑岩,不整合覆盖其上的为中泥盆统-下三叠统滨海相-浅海相碳酸盐岩和碎屑岩,之后为上三叠统至中侏罗统湖盆相碎屑岩及煤系地层,下白垩统-第四系陆相碎屑岩及沉积物^[19]。区内构造以北东向郴州-临武深大断裂带为界,北西为桂阳-宁远坳陷区类侏罗山式褶皱带,南东为隆起区隔槽式褶皱带^[20]。区内中酸性岩浆岩广泛发育,除少量晚三叠世花岗岩外,大量为中晚侏罗世花岗岩岩基、岩株及岩脉,代表

性岩体有骑田岭、王仙岭、千里山、癞子岭等^[21]。围绕中晚侏罗世花岗岩岩体及岩脉发育强烈的稀有金属、有色金属矿床,形成了著名的柿竹园、瑶岗仙、香花岭、新田岭、芙蓉、宝山-黄沙坪、白云仙等大型-超大型钨锡铅锌多金属矿田(床)^[22]。

1.2 香花岭矿田地质

香花岭矿田位于湘南矿集区的西南段(见图1(a)),矿田内出露最老地层为寒武系,岩性为变质砂岩及板岩等浅变质岩,分布于香花岭背斜的核部(见图1(b))。不整合覆盖在寒武系之上的地层为泥盆系至三叠系,为滨海相-浅海相碎屑岩和碳酸盐岩,而三叠纪之后沉积为下侏罗统的陆相碎屑岩及新生界沉积层^[24]。构造上整体受短轴背斜和北东南断裂控制,主要断裂为北东向 F_1 和 F_{101} 断层,以及北西向 F_2 断层^[25]。矿田内岩浆岩发育,地表出露了三个相对较大的花岗岩岩株,分别为北部的癞子岭岩体、通天庙岩体和南部的尖峰岭岩体。围绕这些岩体发育有众多的岩脉,尤其以癞子岭岩体周缘岩脉发育,如花岗斑岩、细晶岩脉。花岗岩岩石学及地球化学研究显示,这些岩体为高分异花岗岩^[26],其形成时代集中在165~150 Ma^[27]。

围绕花岗岩岩株及岩脉,矿田内发育完善的岩浆热液成矿系统。根据矿体产状、元素组合及控制因素,可分为6类:①与花岗岩顶部和细晶岩脉内的Nb、Ta矿化;②花岗岩体与灰岩接触带的矽卡岩型W、Be矿化;③岩体周缘浅变质岩中的石英脉型W、Sn矿化;④岩体周缘断裂带的脉状Sn、Pb、Zn矿化;⑤花岗斑岩中Sn、Pb、Zn矿化;⑥产于碎屑岩中的似层状Sn矿化。其中后三者是区内主要的锡矿化类型,第6类即本文研究对象,是最近新发现的具有重要意义的锡矿体。前人对该区成矿年龄进行了测点,获得了主要年龄为160~150 Ma^[28-29],与成岩时代一致,为南岭地区第二阶段成矿大爆发事件的产物^[30]。

2 碎屑岩中似层状锡矿体特征

香花岭矿田内似层状矿体产于中泥盆统跳马涧组碎屑岩中,在矿田内分布广泛^[31]。据前人资料和笔者的调查,该类矿体集中分布在北部癞子岭、三合圩隐伏岩体周围和南部尖峰岭岩体的周围,勘探

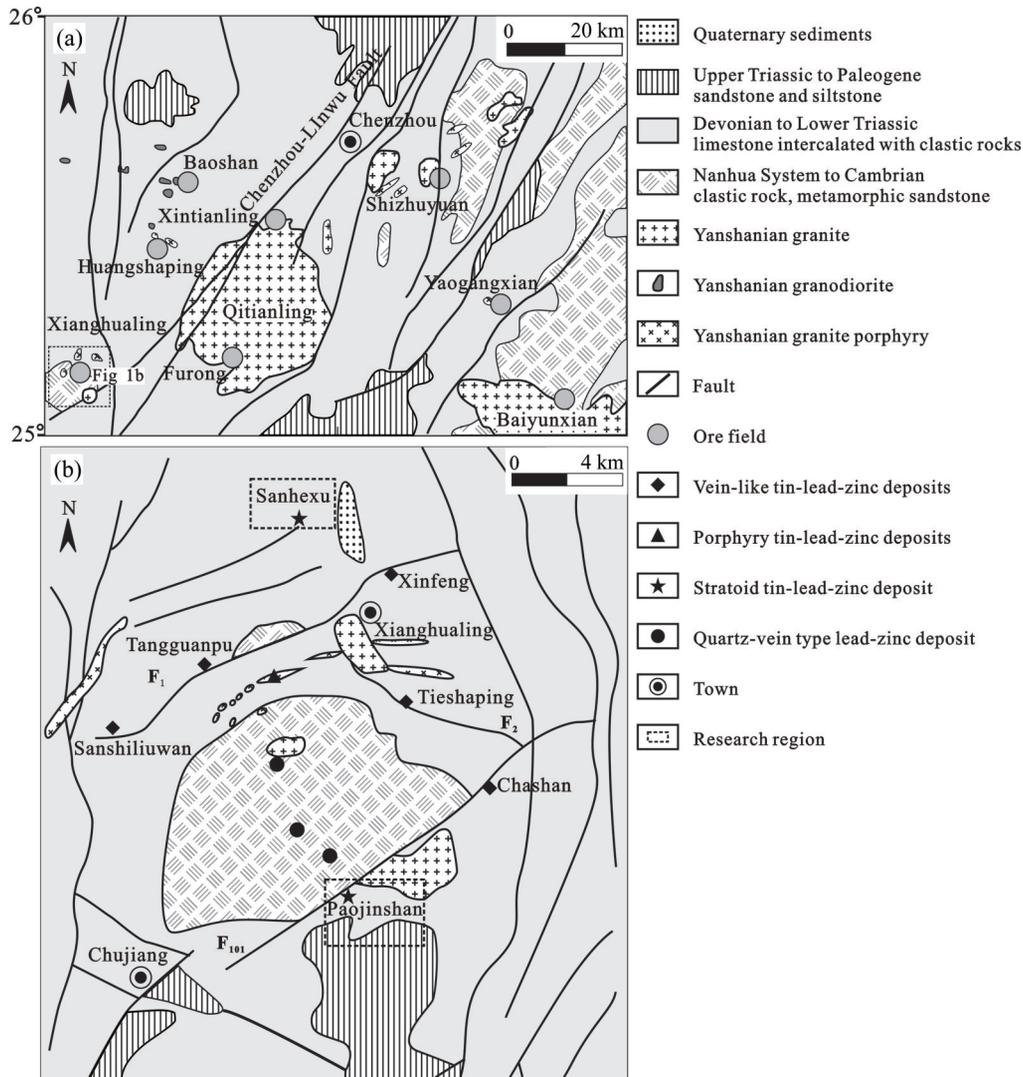


图 1 湘南区域地质矿产简图^[22]和香花岭矿田地质简图^[23]

Fig. 1 Simplified geological and mineral map of Southern Hunan^[22] (a) and simplified geological map of Xianghualing ore field^[23] (b)

工程已揭露的矿体主要分布于三合圩矿床^[32-33]、长冲矿床^[34-35]、塘官铺矿床、铁砂坪矿床^[26, 36]、泡金山矿床^[16, 37]。该类矿体包含两种矿化样式: ① 以泥质碎屑岩为容岩的层状砂卡岩型矿体, 以三合圩矿床最为典型, 称为三合圩式; ② 以石英砂岩为容岩的网脉型矿体, 以泡金山矿床最为典型, 称为泡金山式。下面分别以三合圩矿床和泡金山矿床为例简述似层状锡矿体的特征。

2.1 三合圩似层状锡矿体

位于香花岭北部的三合圩矿床为香花岭背斜的北倾伏端^[32], 出露地层为跳马涧组砂岩、棋梓桥组碳酸盐岩和第四系河流沉积物、残坡积物。跳马涧

组是主要含锡矿层位, 其中跳马涧组中段包含两个岩层: 第一层为紫红色砂岩夹少量灰白色石英砂岩及含豆状赤铁矿砂岩, 第二层为白色中厚-厚层状石英砂岩及杂色砂岩、页岩层^[33]。含矿层主要赋存于第一层中。矿区断层构造发育, 主要为北东向(见图 2(a)), 地表未出露岩浆岩, 钻探工程揭露地下 400 m 以下深部发育隐伏花岗岩体(见图 2(b))。矿区地表发育铁帽, 在跳马涧组中段第一层紫红色砂岩中发育锡多金属矿体。经勘查工程揭露矿化范围南北 1 km 和东西 1 km, 层位中断续矿化厚度超过 200 m, 目前圈出 4 层工业矿体, 矿体产状与地层产状一致, 倾向北东, 倾角 10°~25°, 矿石为斑杂状锡石闪锌矿矿石, Sn 品位 0.231%^[38]。

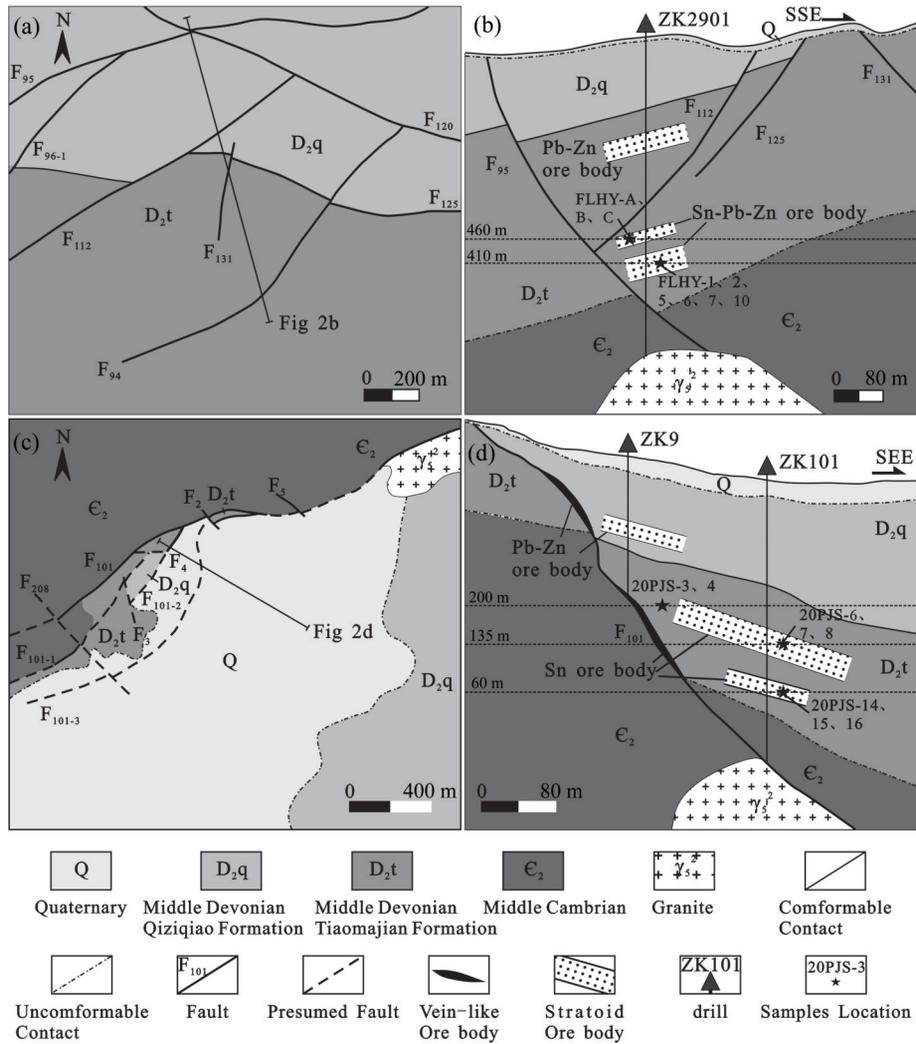


图2 三合圩矿床地质平面图^[32]和29线剖面地质图^[32]、泡金山矿床地质平面图^[16]和1线剖面地质图^[16]
 Fig. 2 Geological map^[32] (a) and cross section of line 29^[32] (b) of Sanhexu deposit; geological map^[16] (c) and cross section of line 1^[16] (d) of Paojinshan deposit

2.2 泡金山似层状锡矿体

泡金山矿床位于尖峰岭花岗岩体西侧，出露地层为寒武系浅变质岩、中泥盆统跳马涧组碎屑岩、棋梓桥组碳酸盐岩及第四系。矿田尺度的北西走向F₁₀₁断裂带通过矿区，F₁₀₁及其三条次级断裂(F₁₀₁₋₁、F₁₀₁₋₂、F₁₀₁₋₃)成为脉状矿体的容矿断裂^[16]。新发现的似层状锡矿体整体处于F₁₀₁₋₃断层上盘，赋存于跳马涧组石英砂岩及泥质砂岩中。该类矿体可以分为两种矿化：①发育在石英砂岩中裂隙的网脉状锡矿化；②泥质砂岩中矽卡岩型锡矿化。矿体产状与岩层一致，倾向南西，沿走向均长约200 m。目前勘探控制了二个矿体：充填型矿体规模较大，平均厚度2.73 m；矽卡岩型矿体较薄，平均厚度仅0.88 m。矿体以第一种矿化为主^[16]。矿石类型根据

矿化不同可以分为网脉状石英砂岩型锡矿石和矽卡岩型锡矿石，矿石平均Sn品位为1.06%。

3 采样及分析方法

3.1 采样位置

在香花岭矿田野外地调查基础上，重点对三合圩似层状矿体和泡金山似层状矿体开展了探采工程野外调查和采样，共采集了总共17件矿石样品，进行了矿石化学分析，并对典型的矿石样品进行了光片和探针片制片，用于显微观察和电子探针分析。样品具体采样位置及矿石特征见表1和图2。

表 1 三合圩和泡金山矿床似层状锡矿体样品采样位置及矿石特征

Table 1 Sampling location, ore characteristics of stratoid tin orebody in Sanhexu and Paojinshan deposits

Sample No.	Location	Ore type	Ore mineral	Gangue mineral
Sanhexu deposit				
Flhy-1	410 m	Disseminated mineralized sandstone	Cassiterite, sphalerite	Quartz
Flhy-2	410 m	Disseminated mineralized sandstone	Cassiterite, sphalerite	Quartz
Flhy-5	410 m	Disseminated mineralized sandstone	Cassiterite, sphalerite	Quartz, actinite, Chlorite
Flhy-6	410 m	Benthic mineralized sandstone	Sphalerite, galena, cassiterite, boulangerite, arsenopyrite	Quartz
Flhy-7	410 m	Benthic mineralized sandstone	Cassiterite, sphalerite, galena, arsenopyrite	Quartz, actinite, Chlorite
Flhy-10	410 m	Benthic mineralized sandstone	Cassiterite, sphalerite	Quartz, fluorite, Actinite
Flhy-A	460 m	Veinlet mineralized quartz sandstone	Cassiterite, sphalerite	Quartz, chlorite
Flhy-B	460 m	Veinlet mineralized quartz sandstone	Cassiterite, sphalerite	Quartz
Flhy-C	460 m	Veinlet mineralized quartz sandstone	Cassiterite, sphalerite	Quartz
Paojinshan deposit				
20pjs-3	200 m	Disseminated mineralized quartz sandstone	Pyrrhotite, cassiterite, hematite	Quartz
20pjs-4	200 m	Disseminated mineralized argillaceous sandstone	Pyrite, galena, sphalerite	Quartz, actinite
20pjs-6	135 m	Veinlet mineralized quartz sandstone	Cassiterite	Quartz
20pjs-7	135 m	Veinlet mineralized quartz sandstone	Cassiterite, pyrite	Quartz
20pjs-8	135 m	Veinlet mineralized quartz sandstone	Cassiterite	Quartz
20pjs-14	60 m	Disseminated mineralized argillaceous sandstone	Pyrrhotite, cassiterite, chalcopyrite	Vesuvianite, quartz
20pjs-15	60 m	Disseminated mineralized argillaceous sandstone	Pyrrhotite, chalcopyrite, boulangerite	Vesuvianite, quartz
20pjs-16	60 m	Benthic mineralized argillaceous sandstone	Pyrrhotite, cassiterite, chalcopyrite	Quartz

3.2 显微鉴定

对矿石样品典型位置进行岩石切片, 磨制探针片。在光学显微镜下进行详细的矿相学观察, 鉴定矿石的矿物组成; 对矿石结构和构造进行观察, 为厘定成矿期次提供详实的资料。矿石显微观察在有色金属成矿预测与地质环境监测教育部重点实验室完成。

3.3 化学分析

典型矿石成矿元素分析首先经过破碎、研磨等后获得粒径 < 0.074 mm 的粉末, 对样品参考锡矿石、铜矿石、铅矿石和锌矿石化学分析方法等国家

相关标准及要求在湖南省地质调查院测试中心完成, Sn、As、WO₃ 的检测限为 0.05%, Cu、Sb 的检测限为 0.03%、Bi 的检测限为 0.02%, Pb、Zn、Cd 的检测限为 0.01%, In、Ga、Ag 的检测限为 10 μg/g。为统计及分析的方便在结果列出时统一了部分单位。

3.4 电子探针分析

对典型显微视域中的矿物进行电子显微观察、能谱和波谱定性分析, 对不同产状的可能的富钨硫化物(闪锌矿、黝锡矿、黄铜矿)进行了波谱的点定量分析和波谱的 X 射线面扫描。电子探针分析在有

色金属成矿预测与地质环境监测教育部重点实验室完成。仪器型号为 Shimadzu EPMA-1720H, 点定量分析条件: 加速电压 15 kV, 电流 60 nA, 束斑为 1 μm 。元素特征 X 射线选择: S(K_{α}), Mn(K_{α}), Fe(K_{α}), Cu(K_{α}), Zn(K_{α}), Cd(L_{α}), In(L_{α}), Sn(M_{α}), Pb(M_{α})。元素选用标样: 黄铁矿(S、Fe), 金属锰(Mn), 黄铜矿(Cu), 闪锌矿(Zn)、硫化镉(Cd), 铟化铟(In), 硫化锡(Sn), 方铅矿(Pb)。数据处理采用仪器自带数据处理软件, 校正方法采用 ZAF 法。

4 结果

4.1 矿石矿物组成及成矿期次

4.1.1 三合圩锡矿体

1) 矿石矿物组成

经过矿物显微观察及能谱鉴定, 三合圩似层状锡矿体矿石含有的金属矿物包括磁铁矿、锡石、毒砂、磁黄铁矿、黄铁矿、白铁矿、闪锌矿、黄铜

矿、黝锡矿、方铅矿、硫锑铅矿、赤铁矿等(见图 3 和 4); 非金属矿物包括阳起石、绿泥石、石英、萤石、菱铁矿等。其中锡石呈细脉状充填在石英砂岩中(见图 3(b)), 也可在矽卡岩化矿石中呈他形粒状充填在针柱状阳起石粒间(见图 4(a)), 可被黝锡矿交代(见图 3(e)); 粒径几十微米至几百微米, 大小不一, 赋存在矽卡岩化砂岩和细脉状石英砂岩中。闪锌矿多存在于矽卡岩化矿石中, 与石英、萤石、黄铁矿、磁黄铁矿等共生, 可分为两个世代, 即闪锌矿 I 和闪锌矿 II。闪锌矿 I 内部发育乳滴状黄铜矿, 按结构可分为 Ia、Ib、Ic 三个亚类; 闪锌矿 Ia 被叶片状磁黄铁矿交代(见图 3(d)), 或呈他形充填在阳起石(见图 4(a))、黄铁矿及白铁矿粒间(见图 4(b))、与萤石共生(见图 4(c)); 闪锌矿 Ib 及闪锌矿 Ic 可交代磁黄铁矿, 局部呈他形充填在磁黄铁矿粒间, 其中闪锌矿 Ic 晚期受方铅矿交代形成残余结构(见图 4(e))。闪锌矿 II 局部出溶黄铜矿, 并被黝锡矿所交代, 按结构分为 IIa、IIb 两个亚类。闪锌矿 IIa 受黝

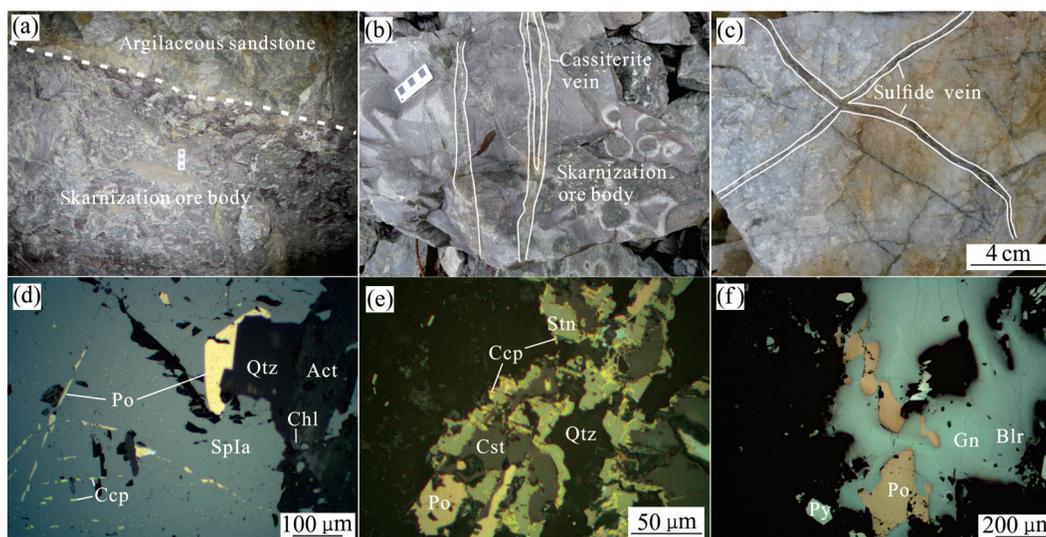


图3 三合圩典型矿石及矿物显微照片:(a) 层面以下的泥质砂岩中发生强烈的矽卡岩化;(b) 泥质砂岩中发育矽卡岩化和网脉状矿化;(c) 石英砂岩中发育硫化物细脉;(d) 闪锌矿Ia定向出溶黄铜矿,并被磁黄铁矿交代,与磁黄铁矿形成共边结构;(e) 黝锡矿交代锡石,与黄铜矿形成镶边结构;(f) 磁黄铁矿被方铅矿、硫锑铅矿交代,硫锑铅矿交代方铅矿形成港湾状;Cst—锡石;Py—黄铁矿;Po—磁黄铁矿;Sp—闪锌矿;Ccp—黄铜矿;Stn—黝锡矿;Blr—硫锑铅矿;Gn—方铅矿;Qtz—石英;Act—阳起石;Chl—绿泥石

Fig. 3 Photographs of typical ores and micrographs of minerals of Sanhexu deposit: (a) Intense skarnization in argillaceous sandstones below boundary; (b) Skarn mineralization and network vein mineralization in argillaceous sandstones; (c) Sulfide veinlets in quartz sandstone; (d) Sphalerite Ia (It exsolved chalcopyrite along the same direction, which was metasomatized by pyrrhotite and formed a common edge structure); (e) Stannite (It replaced cassiterite, forming a fringe structure with chalcopyrite); (f) Pyrrhotite (It was replaced by galena and boulangerite, and the galena was replaced by boulangerite to form a harbor shape); Cst—Cassiterite; Py—Pyrite; Po—Pyrrhotite; Sp—Sphalerite; Ccp—Chalcopyrite; Stn—Stannite; Blr—Boulangerite; Gn—Galena; Qtz—Quartz; Act—Actinote; Chl—Chlorite

锡矿沿解理交代、边部出溶蠕虫状黄铜矿, 黝锡矿旁出溶定向叶片状黄铜矿(见图 4(f)); 闪锌矿 IIb 受黝锡矿交代形成残余结构(见图 4(g))。黝锡矿主要呈他形, 粒径不等, 有交代结构和充填结构。交代他形锡石呈镶边结构, 或充填在毒砂闪锌矿粒间(见图 4(g))。可将黝锡矿分成三种类型: Stn-a 类为被黄铜矿交代并形成镶边结构的黝锡矿, 如图 4(i) 所示; Stn-b 类为充填闪锌矿粒间并初步交代闪锌矿的黝锡矿, 如图 4(h) 所示; Stn-c 类为充填在毒砂

粒间并充分交代闪锌矿的黝锡矿, 如图 4(g) 所示。黄铜矿主要呈他形, 闪锌矿内的黄铜矿出溶体可呈乳滴状、蠕虫状、叶片状, 其常交代磁黄铁矿、黝锡矿。

2) 成矿期次

结合前人研究成果、矿石结构构造和矿物共生组合, 认为三合圩矿床似层状矿体为热液成矿作用的产物, 经历了两期五阶段成矿过程: 矽卡岩期包含①湿矽卡岩阶段, 主要形成阳起石等; ②氧化物

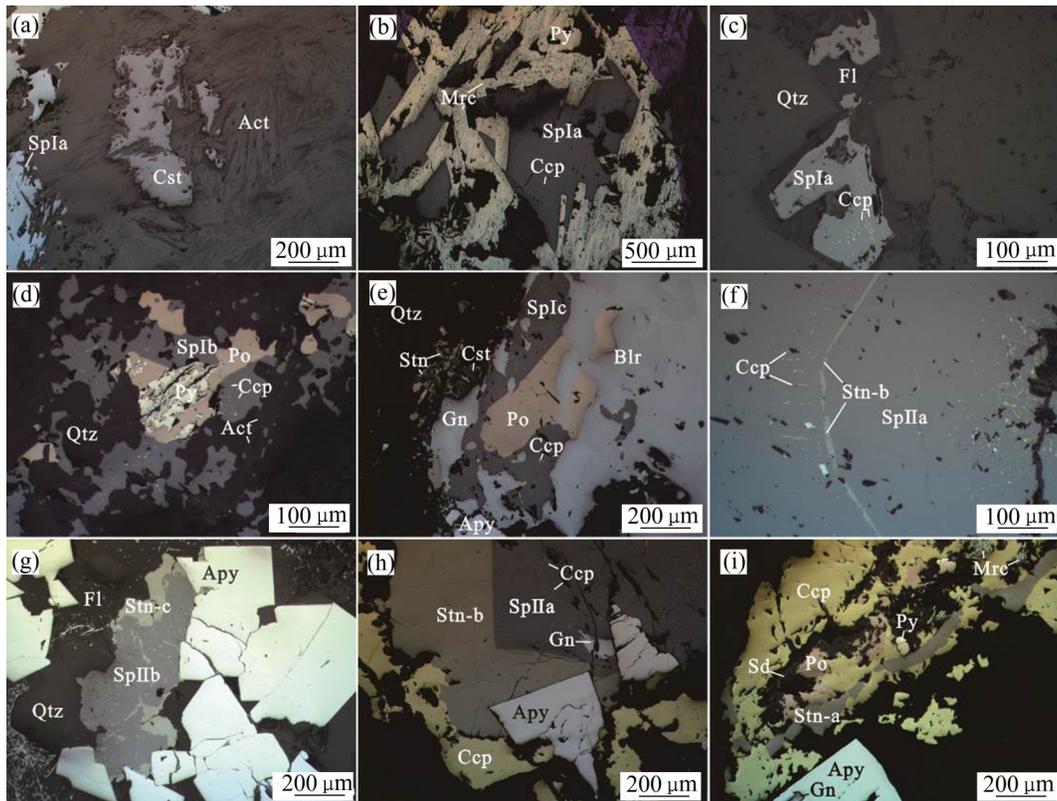


图 4 三合圩富锡矿物显微照片: (a) 他形闪锌矿 Ia 与他形锡石共生, 一起充填在阳起石粒间; (b) 闪锌矿 Ia 出溶黄铜矿, 充填在粒状黄铁矿与白铁矿粒间; (c) 闪锌矿 Ia 充填在石英粒间, 被萤石充填; (d) 闪锌矿 Ib 出溶黄铜矿, 充填在石英与阳起石粒间, 并交代磁黄铁矿形成残余; (e) 闪锌矿 Ic 出溶黄铜矿, 充填并交代磁黄铁矿, 被方铅矿、硫锑铅矿交代; (f) 闪锌矿 IIa 被黝锡矿交代, 定向出溶黄铜矿; (g) 闪锌矿 IIb 充填在毒砂、石英、萤石粒间, 被黝锡矿交代; (h) 黝锡矿被黄铜矿交代, 充填于毒砂与闪锌矿粒间; (i) 黄铜矿交代黝锡矿、磁黄铁矿, 方铅矿充填于毒砂粒间; Cst—锡石; Act—阳起石; Py—黄铁矿; Mrc—白铁矿; Sp—闪锌矿; Ccp—黄铜矿; Po—磁黄铁矿; Apy—毒砂; Stn—黝锡矿; Gn—方铅矿; Qtz—石英; Chl—绿泥石; Fl—萤石; Sd—菱铁矿

Fig. 4 Micrographs of indium-rich minerals of Sanhexu deposit: (a) Sphalerite Ia coexisted with cassiterite and filled between actinite grains; (b) Sphalerite Ia exsolved chalcopyrite, filled between pyrite and marcasite grains; (c) Sphalerite Ia filled between quartz grains and filled with fluorite; (d) Sphalerite Ib exsolved chalcopyrite, filled between quartz and actinite grains, and replaced pyrrhotite; (e) Sphalerite Ic exsolved chalcopyrite, filled and replaced pyrrhotite, and replaced by galena and pyrite; (f) Sphalerite IIa replaced by stannite, directionally exsolved chalcopyrite; (g) Sphalerite IIb filled between grains of arsenopyrite, quartz and fluorite, and replaced by stannite; (h) Stannite replaced by chalcopyrite, and filled between arsenopyrite and sphalerite grains; (i) Chalcopyrite replaced stannite and pyrrhotite, and galena filled between arsenopyrite grains; Cst—Cassiterite; Act—Actinite; Py—Pyrite; Mrc—Marcasite; Sp—Sphalerite; Ccp—Chalcopyrite; Po—Pyrrhotite; Apy—Arsenopyrite; Stn—Stannite; Gn—Galena; Qtz—Quartz; Chl—Chlorite; Fl—Fluorite; Sd—Siderite

阶段，主要形成锡石、石英、萤石等。热液期包含③锡石硫化物阶段，形成锡石、毒砂、黄铁矿；④铜铅锌硫化物阶段，形成磁黄铁矿、黄铜矿、第一世代闪锌矿、黝锡矿、方铅矿；⑤碳酸盐-铅锌硫化物阶段，形成第二世代闪锌矿、硫锑铅矿、菱铁矿、方解石和铁白云石等碳酸盐矿物。

4.1.2 泡金山锡矿体

1) 矿石矿物组成

泡金山矿床金属矿物包含锡石、毒砂、磁黄铁矿、黄铁矿、白铁矿、闪锌矿、黄铜矿、黝锡矿、方铅矿、赤铁矿等；非金属矿物有符山石、阳起石、绿泥石、石英、萤石等。其中锡石主要分布在细脉状充填矿石(见图6(b))，矿物形态主要呈他形粒状，粒径几十微米至数百微米，可见包含细粒黄铁矿(见图6(d))，被黝锡矿交代形成残余结构(见图6(e))。闪锌矿主要集中在浸染状矽卡岩化矿石中，充填在粗粒黄铁矿粒间，与方铅矿共生(见图6(i))。黝锡矿主要集中在矽卡岩化矿石中，主要呈他形，部分可呈半自形(见图6(e))，粒径差异大；主要为交代结构，可交代锡石(见图6(e))，被磁黄铁矿(见图6(f))、黄铜矿交代(见图6(g))形成残余结构。黄铜矿主要集中在矽卡岩化矿石中，形态呈他形，交

代黝锡矿、磁黄铁矿构成镶边结构或残余结构(见图6(e)、(g)、(h))。

2) 成矿期次

结合前人研究成果、矿石结构构造和矿物共生组合，认为泡金山锡多金属矿床中似层状矿体同三合圩锡多金属矿床类似，也为热液成因，将其成矿过程划分为两期六阶段：矽卡岩成矿期包含①干矽卡岩阶段，主要形成符山石；②湿矽卡岩阶段，主要形成阳起石等；③氧化物阶段，主要形成磁铁矿、锡石、石英、萤石等；热液成矿期包含④锡石硫化物阶段，形成锡石、毒砂、黄铁矿；⑤铜铅锌硫化物阶段，形成绿泥石、闪锌矿、黝锡矿、磁黄铁矿、方铅矿；⑥碳酸盐铅锌硫化物阶段，形成菱铁矿、方解石和铁白云石等碳酸盐矿物。

4.2 矿石化学

三合圩矿床9件矿石样品和泡金山矿床6件矿石样品化学元素分析结果见表2。结果显示，三合圩矿床矽卡岩化锡铅锌矿石含 Sn 0.13%~0.86%，In 12.94 μg/g~70.80 μg/g，Pb 124.17 μg/g~4122.95 μg/g，Zn 0.61%~2.62%，Sn、Zn、Pb不均匀分布，伴生Sb、In、Cd，为锡铅锌矿体；细脉状矿化石

Stages Minerals	Skarnization		Hydrothermal mineralization		
	Wet skarn	Oxide	Cassiterite-sulfide	Cu-Pb-Zn sulfide	Carbonate & Pb-Zn sulfide
Actinolite	Major				
Fluorite		Trace			
Quartz		Trace			
Chlorite				Trace	
Cassiterite		Major	Major		
Arsenopyrite			Minor		
Pyrite			Minor		
Pyrrhotite				Trace	
Chalcopyrite				Minor	
Sphalerite				Ia Ib Ic IIa IIb	
Stannite				Minor	
Galena					Major
Boulangerite					Trace
Siderite					Major
Calcite					Major
Ankerite					Major

Major Minor Trace

图5 三合圩矿床矿物生成顺序表

Fig. 5 Paragenetic sequences of minerals of Sanhexu deposit

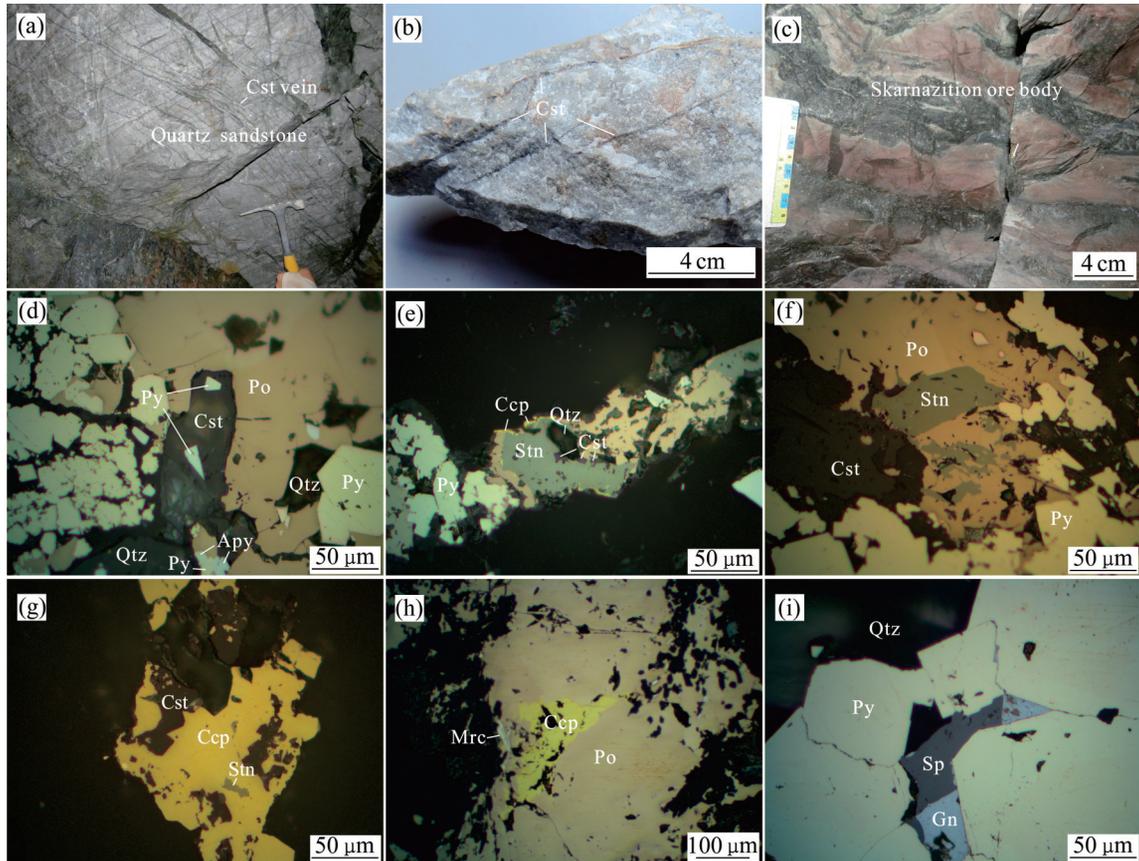


图6 泡金山典型矿石及矿物显微照片:(a) 石英砂岩中的网脉状锡矿化;(b) 网脉状充填的锡矿石;(c) 泥质砂岩的砂卡岩化;(d) 黄铁矿充填于毒砂粒间, 锡石与黄铁矿形成包含结构;(e) 黝锡矿交代锡石, 黄铜矿交代黝锡矿、磁黄铁矿;(f) 磁黄铁矿充填在黄铁矿粒间, 并交代黝锡矿;(g) 黄铜矿交代黝锡矿;(h) 黄铜矿交代磁黄铁矿, 白铁矿交代磁黄铁矿;(i) 方铅矿和闪锌矿充填于黄铁矿粒间; Cst—锡石; Py—黄铁矿; Po—磁黄铁矿; Apy—毒砂; Ccp—黄铜矿; Stn—黝锡矿; Mrc—白铁矿; Sp—闪锌矿; Gn—方铅矿; Qtz—石英。

Fig. 6 Photographs of typical ores and micrographs of minerals of Sanhexu deposit: (a) Reticular vein tin mineralization in quartz sandstones; (b) Reticulated tin ore; (c) Skarnization of argillaceous sandstones; (d) Pyrite filled between arsenopyrites grains, cassiterite and pyrite formed inclusion structure; (e) Stannite replaced cassiterite, chalcopyrite replaced stannite and pyrrhotite; (f) Pyrrhotite filled between pyrite grains and replaced stannite; (g) Chalcopyrite replaced stannite; (h) Chalcopyrite replaced pyrrhotite, and marcasite replaced pyrrhotite; (i) Galena and sphalerite filled between pyrite grains; Cst—Cassiterite; Py—Pyrite; Po—Pyrrhotite; Apy—Arsenopyrite; Ccp—Chalcopyrite; Stn—Tetrahedrite; Mrc—Marcasite; Sp—Sphalerite; Gn—Galena; Qtz—Quartz

英砂岩仅少数伴生锌矿化, In、Sn 含量很低; 泡金山矿床细脉状矿化石英砂岩的 Sn 含量为 0.06%~1.87%, Cu、Pb、Zn 含量很低, In 含量非常低 0.04~1.06 $\mu\text{g/g}$, 为单一的锡矿体; 砂卡岩化矿石的 Sn 含量为 16 $\mu\text{g/g}$ ~15490 $\mu\text{g/g}$, Cu 含量 0.02%~0.22%, Pb、Zn 含量均很低, 为锡铜矿体。

对两矿床成矿元素进行 In 元素的相关性分析, 结果见表 3。结果显示, 泡金山矿床中 In 与 Zn、Cd 呈强的正相关关系, 相关系数可达 0.9 以上; In 与 Ag 呈正相关关系, 与 Sn、Ga、Mo、Cu 呈弱的负

相关关系。三合圩矿床矿石中 In 与 Zn、Cd 同样呈强相关关系, 可达 0.95 以上; In 与 Sn、Bi 呈弱的正相关关系。

根据相关性分析结果, 对矿石中 In 元素进行相关元素图解。结果显示: 三合圩矿床的矿石中, In 与 Cd 成矿呈显著正相关, $w(\text{Cd})/w(\text{In})$ 介于 1~10 之间, 而泡金山矿床的矿石中 In、Cd 线性相关性弱于三合圩矿床的矿石, $w(\text{Cd})/w(\text{In})$ 集中在 0.1~10 之间(见图 8(a)); 两矿床中 In、Zn 呈显著的线性相关, $w(\text{Zn})/w(\text{In})$ 介于 10^2 ~ 10^3 之间, 表明在似层状矿体

Stages Minerals	Skarnization			Hydrothermal mineralization		
	Dry skarn	Wet skarn	Oxide	Cassiterite-sulfide	Cu-Pb-Zn sulfide	Carbonate & Pb-Zn sulfide
Vesuvianite	Major					
Actinolite		Major				
Fluorite			Trace			
Quartz			Trace			
Chlorite					Trace	
Magnetite			Trace			
Cassiterite			Major			
Arsenopyrite				Minor		
Pyrite				Minor		
Sphalerite					Trace	
Stannite					Major	
Pyrrhotite					Major	
Chalcopyrite					Major	
Galena						Trace
Siderite						Trace
Calcite						Trace
Ankerite						Trace

Major
 Minor
 Trace

图7 泡金山矿床矿物生成顺序表

Fig. 7 Paragenetic sequences of minerals of Sanhexu deposit

表2 三合圩和泡金山矿床矿石元素分析结果

Table 2 Bulk chemical composition of ores from Sanhexu and Paojinshan deposits

Sample No.	Mass fraction/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)											
	Sn	Ga	Mo	Cd	In	W	Bi	Cu	Pb	Zn	Ag	Sb
Sanhexu deposit												
FLHY-1	1800.00	20.25	0.65	145.65	31.29	6.74	4.07	204.21	348.88	11352.14	4.70	-
FLHY-2	4056.00	13.11	0.33	315.09	70.80	15.74	3.20	339.82	177.26	26241.31	0.22	-
FLHY-5	1352.00	13.58	0.50	260.76	61.08	2.25	7.51	232.72	123.00	20253.88	0.22	-
FLHY-6	1272.00	25.73	6.57	169.14	12.94	3.94	0.69	690.95	4122.95	6118.68	9.22	2998.11
FLHY-7	2624.00	14.08	0.26	266.87	54.24	13.01	216.12	485.86	1099.87	21067.02	19.62	186.94
FLHY-10	8608.00	13.01	0.20	320.13	64.52	2.52	19.40	358.48	124.17	25422.15	0.44	46.65
FLHY-A	1720.00	10.87	0.42	30.35	6.98	26.80	1.52	235.97	119.86	2808.85	1.11	-
FLHY-B	408.00	3.14	0.39	29.45	6.51	1.78	1.19	184.36	249.78	2717.59	0.22	-
FLHY-C	312.00	2.81	0.38	74.35	14.08	1.34	0.23	204.08	432.32	7380.97	0.44	563.51
Average($n=9$)	2461.33	12.95	1.08	179.09	35.83	8.24	28.21	326.27	755.34	13706.95	4.02	473.56
Paojinshan deposit												
20PJS-6	18740.00	1.22	0.58	0.92	0.55	1.02	2.02	173.78	667.12	135.97	4.70	-
20PJS-7	672.00	1.07	0.50	3.33	1.06	1.87	140.72	592.96	216.67	349.75	7.41	-
20PJS-8	13990.00	1.37	0.25	0.07	0.20	2.44	81.84	544.71	144.13	72.10	1.56	-
20PJS-14	14780.00	8.43	1.09	b.d.1	0.04	1.04	64.72	2217.30	114.13	95.29	3.35	46.65
20PJS-15	16.00	27.18	0.52	b.d.1	0.18	2.91	5.94	233.52	226.12	83.67	1.11	1472.20
20PJS-16	15490.00	23.02	0.51	b.d.1	0.35	2.03	66.64	1437.80	152.74	106.89	9.00	-
Average($n=6$)	10614.67	10.38	0.58	0.74	0.40	1.89	60.31	866.68	253.49	140.61	4.52	315.38

-: Below detection limitation

表 3 泡金山及三合圩矿床 In 与其他元素相关系数表

Table 3 Correlation coefficient between indium with other elements of Sanhexu and Paojinshan deposits

Deposit	Correlation coefficient										
	Sn	Ga	Mo	Cd	W	Bi	Cu	Pb	Zn	Ag	Sb
Paojinshan	-0.363	-0.429	-0.301	0.954	-0.129	0.526	-0.404	0.317	0.941	0.595	-0.27
Sanhexu	0.665	0.184	-0.34	0.951	-0.03	0.312	0.1	-0.298	0.991	0.076	-0.371

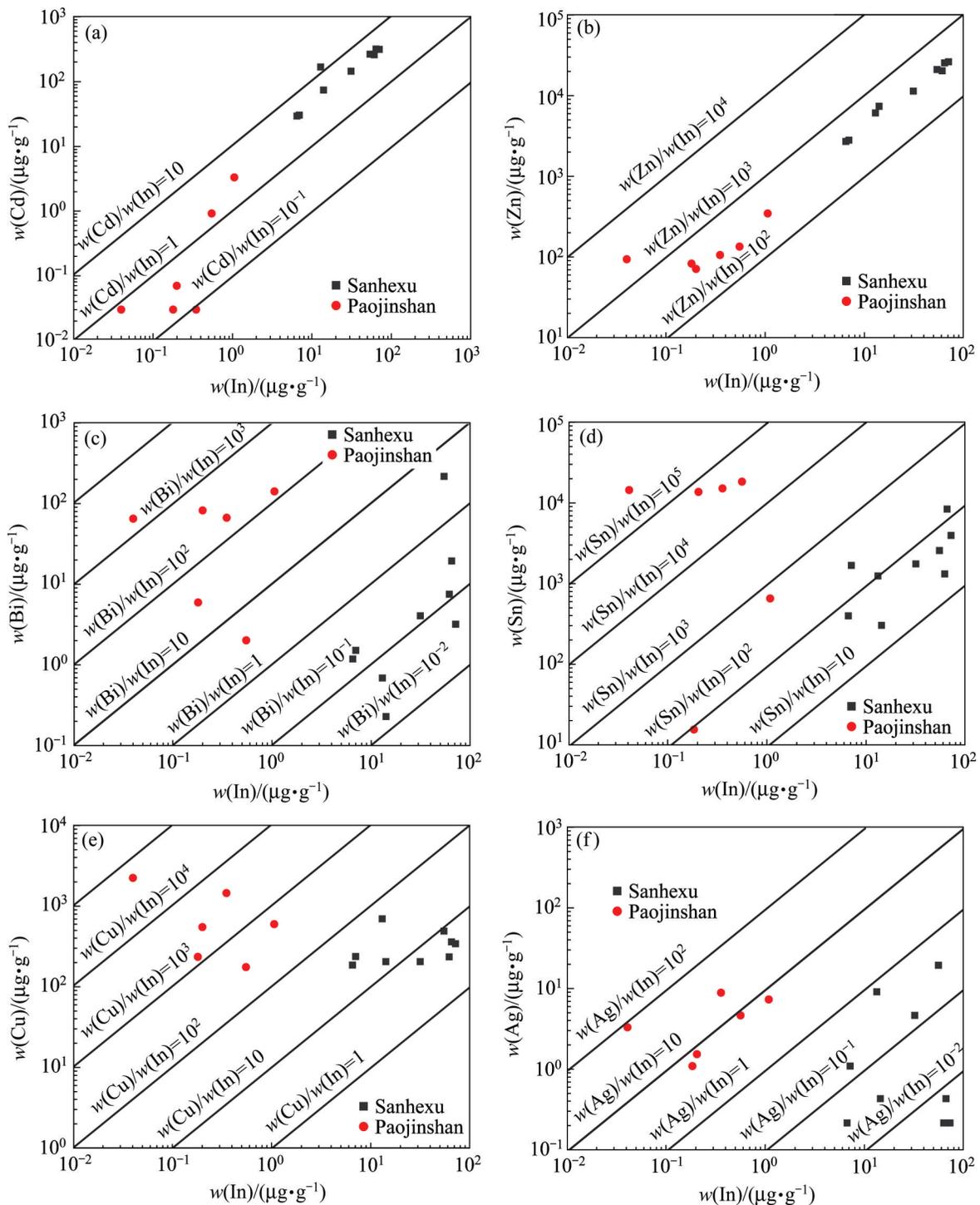


图 8 三合圩和泡金山矿床矿石元素二元图解

Fig. 8 Binary plots of elements of ores from Sanhexu and Paojinshan deposits: (a) Cd-In; (b) Zn-In; (c) Bi-In; (d) Sn-In; (e) Cu-In; (f) Ag-In

中 In 是伴生 Zn 成矿的(见图 8(b)); 三合圩矿床 $w(\text{Bi})/w(\text{In})$ 主要集中在 $10^{-2}\sim 1$ 之间, In、Bi 呈显著正相关, 泡金山矿床 $w(\text{Bi})/w(\text{In})$ 值集中在 $10^2\sim 10^3$ 之间, In、Bi 相关性不明显(见图 8(c)); 三合圩矿床中 $w(\text{Sn})/w(\text{In})$ 集中于 $10\sim 10^2$ 之间, 具有显著的正相关性, 但弱于 In、Zn 之间的相关性, 而泡金山矿床中 $w(\text{Sn})/w(\text{In})$ 集中于 $10^3\sim 10^5$, 相关性不明显(见图 8(d)); 三合圩矿床中 $w(\text{Cu})/w(\text{In})$ 集中于 $1\sim 10^2$ 之间, 具有弱相关性, 而泡金山矿床中 $w(\text{Cu})/w(\text{In})$ 集中于 $10^2\sim 10^4$, 相关性不明显(见图 8(e)); 三合圩

矿床 $w(\text{Ag})/w(\text{In})$ 介于 $10^{-2}\sim 1$ 之间, 相关性不明显, 而泡金山矿床 $w(\text{Ag})/w(\text{In})$ 介于 $1\sim 10$ 之间, In 与 Ag 呈现正相关(见图 8(f))。

4.3 矿物化学

4.3.1 闪锌矿

对两矿床的闪锌矿进行电子探针分析, 共获得 45 组数据, 其结果见表 4。三合圩矿床矿体中的闪锌矿除含 Zn、S 外, 还含有杂质元素 Sn、Mn、Fe、

表 4 三合圩和泡金山矿床闪锌矿电子探针结果

Table 4 EPMA data of sphalerite of Sanhexu and Paojinshan deposits

Stage	Point No.	Mass fraction/%								
		Zn	Fe	Cu	In	Cd	Mn	Sn	S	Total
Sanhexu deposit										
SpIa	FL2c1	52.40	11.57	0.11	0.11	0.64	0.21	0.00	34.01	99.03
	FL2c2	52.27	11.80	0.23	0.14	0.62	0.27	0.00	33.98	99.30
	FL2c3	52.59	11.66	0.13	0.07	0.68	0.23	0.00	34.38	99.74
	FL2c4	52.17	11.37	0.06	0.13	0.64	0.25	0.00	34.37	98.99
	FL2c5	52.60	11.51	0.05	0.10	0.58	0.24	0.00	33.89	98.97
	FL2b1	55.00	8.26	0.09	0.15	0.73	0.14	0.00	33.62	97.98
	FL2a1	52.31	11.74	0.07	0.12	0.58	0.23	0.01	34.03	99.09
	FL2a2	53.21	11.05	0.14	0.13	0.62	0.29	0.00	34.19	99.63
	FL2a3	52.76	10.95	0.10	0.13	0.68	0.21	0.00	34.24	99.08
	1L2e2	52.42	12.52	0.03	0.08	0.48	0.09	0.00	34.19	99.80
	1L2e3	51.37	12.57	1.78	0.10	0.39	0.15	0.00	34.04	100.39
	1L7a4	55.85	9.05	0.07	0.08	0.62	0.04	0.00	33.96	99.67
	1L7a5	54.31	10.42	0.11	0.08	0.60	0.10	0.00	34.21	99.83
	1L7a6	55.49	9.35	0.14	0.09	0.54	0.08	0.00	33.89	99.57
	1L7a7	55.27	8.85	0.09	0.13	0.53	0.07	0.00	33.89	98.83
	1L7a8	54.21	9.57	0.01	0.06	0.55	0.07	0.00	34.07	98.53
	1L7a9	54.36	9.56	0.14	0.11	0.55	0.06	0.00	33.95	98.74
	Average ($n=17$)	53.45	10.69	0.20	0.11	0.59	0.16	0.00	34.05	99.25
SpIb	FL7b1	53.37	10.92	0.09	0.11	0.59	0.24	0.00	33.70	99.02
	FL7b2	52.43	12.38	0.05	0.12	0.60	0.30	0.00	33.85	99.74
	FL7b3	52.81	12.10	0.12	0.13	0.64	0.30	0.00	33.95	100.04
	FL7b4	54.39	10.98	0.05	0.11	0.59	0.26	0.00	33.91	100.29
	FL7b5	55.86	8.61	0.11	0.10	0.60	0.12	0.00	33.24	98.64
	FL7b6	52.94	11.86	0.14	0.15	0.67	0.31	0.00	33.91	99.98
	FL7b7	53.37	11.47	0.15	0.08	0.66	0.27	0.00	34.13	100.12
		Average ($n=7$)	53.59	11.19	0.10	0.11	0.62	0.26	0.00	33.81
SpIc	FL6a9	52.17	10.83	0.08	0.13	1.96	0.09	0.00	33.49	98.76
	FL6a10	53.43	10.16	0.07	0.11	1.96	0.08	0.00	33.64	99.44
	FL6a11	52.63	10.24	0.08	0.08	2.05	0.08	0.00	33.46	98.62
	FL6a12	52.48	10.69	0.07	0.05	1.95	0.08	0.00	33.45	98.76
		Average ($n=4$)	52.68	10.48	0.08	0.09	1.98	0.08	0.00	33.51

(To be continued)

(Continued)

Sp II a	F82a1	53.00	11.30	0.60	0.00	0.45	0.16	0.50	33.57	99.58
	F82a2	55.08	10.42	0.10	0.00	0.43	0.16	0.01	33.47	99.67
	F82a3	54.17	11.02	0.06	0.08	0.45	0.15	0.01	33.93	99.85
	F82a4	53.82	10.76	0.02	0.11	0.47	0.15	0.04	33.61	98.99
	F82a5	54.83	10.59	0.11	0.05	0.39	0.14	0.01	33.56	99.68
	F82a6	54.16	10.36	0.20	0.13	0.45	0.18	0.08	33.88	99.43
	F82a7	54.37	10.45	0.18	0.00	0.42	0.15	0.16	33.89	99.61
	Average (n=7)	54.20	10.70	0.18	0.05	0.44	0.15	0.11	33.70	99.54
Sp II b	F82b9	55.22	10.34	0.09	0.02	0.28	0.11	0.00	34.03	100.09
	F82b8	53.02	10.41	1.16	0.00	0.26	0.14	0.91	33.50	99.39
	F82b7	54.52	10.51	0.28	0.00	0.28	0.13	0.12	33.90	99.74
	F82b6	55.62	9.58	0.61	0.02	0.31	0.08	0.28	33.83	100.33
	F82b5	55.21	9.79	0.44	0.01	0.28	0.10	0.11	33.68	99.63
	F82b4	54.14	10.69	0.47	0.00	0.18	0.18	0.26	33.39	99.31
	F82b3	53.69	11.05	0.46	0.01	0.20	0.15	0.20	33.46	99.23
	F82b2	55.29	10.34	0.28	0.01	0.36	0.02	0.10	33.78	100.18
	F82b1	49.69	11.51	2.30	0.01	0.16	0.11	1.89	33.44	99.10
	F82b10	53.86	10.46	0.85	0.04	0.30	0.07	0.60	34.11	100.29
Average (n=10)	54.02	10.47	0.69	0.01	0.26	0.11	0.45	33.71	99.73	
Paojinshan deposit										
Sp-P	4aAS1	58.81	5.72	0.15	0.18	0.66	0.04	0.08	33.48	99.10
	4aAS2	58.16	5.66	0.12	0.15	0.60	0.04	0.16	33.30	98.19
	4aAS3	58.23	5.97	0.08	0.17	0.73	0.07	0.15	32.91	98.31
	4aAS4	58.89	5.18	0.17	0.19	0.85	0.04	0.13	33.54	98.99
	4aAS5	55.29	9.57	0.09	0.14	0.64	0.22	0.11	33.97	100.02
	4aAS6	57.31	7.24	0.09	0.14	0.60	0.12	0.08	33.27	98.84
	4aAS7	58.89	6.17	0.07	0.13	0.57	0.08	0.07	33.42	99.41
	4aAS8	56.77	7.88	0.11	0.14	0.60	0.16	0.11	32.78	98.54
	4aAS9	58.06	6.89	0.13	0.15	0.59	0.12	0.14	33.82	99.88
	4aAS10	57.33	7.53	0.10	0.15	0.65	0.15	0.13	33.42	99.46
	4aAS11	57.42	6.81	0.14	0.14	0.71	0.12	0.13	33.03	98.50
	4aAS12	57.60	6.41	0.15	0.17	0.71	0.07	0.10	32.79	98.00
	4aAS13	58.17	6.49	0.10	0.16	0.65	0.09	0.11	32.94	98.72
Average (n=13)	57.76	6.73	0.12	0.15	0.66	0.10	0.11	33.28	98.92	

In、Cd、Cu。

闪锌矿Ia中Fe、In、Mn、Zn含量变化大, Fe含量为8.26%~12.57%, 平均值为10.69%; In含量为0.06%~0.13%, 平均值为0.11%; Mn含量为0.06%~0.29%, 平均值为0.16%; Zn含量为51.37%~55.49%, 平均值为53.45%。闪锌矿Ib中Zn含量变化比较大, Zn含量为52.83%~55.86%,

平均值为53.59%; Fe、Mn含量与其他闪锌矿相比最高, 平均值分别为11.19%和0.26%; In含量为0.08%~0.15%, 平均值为0.11%。闪锌矿Ic中Zn含量与其他闪锌矿相比最低, 平均值为52.68%; 而Cd含量与其他闪锌矿相比最高, 平均值达1.98%; In含量为0.05%~0.13%, 平均值为0.09%。闪锌矿I形成时, In、Fe含量逐渐降低, Zn含量逐渐增高。

闪锌矿IIa中In含量变化较大(见图9), 低于检测限至0.13%, 平均值为0.05%, 显著低于闪锌矿I的In含量; Cd含量与闪锌矿I相比进一步降低, 平均值为0.44%; 而Sn含量平均值为0.11%, Cu含量平均值为0.18%, 均显著高于闪锌矿I。同时Cd、Zn元素的分布较为均匀, In、Cu、Fe元素分布不均匀; Cu含量高的部位, In含量相对偏低, Cu元

素集中在闪锌矿IIa边缘, 而In元素主要集中在闪锌矿IIa内部; 在闪锌矿IIa与黝锡矿接触的边缘部分, In含量明显低于黝锡矿(见图10(e))。闪锌矿IIb中In含量基本低于检测限, Cd含量进一步降低, 平均值仅为0.26%; Cu、Sn含量进一步升高, Cu含量平均值为0.69%, Sn含量为0.45%。

泡金山矿床闪锌矿分析测点共13个, 闪锌矿

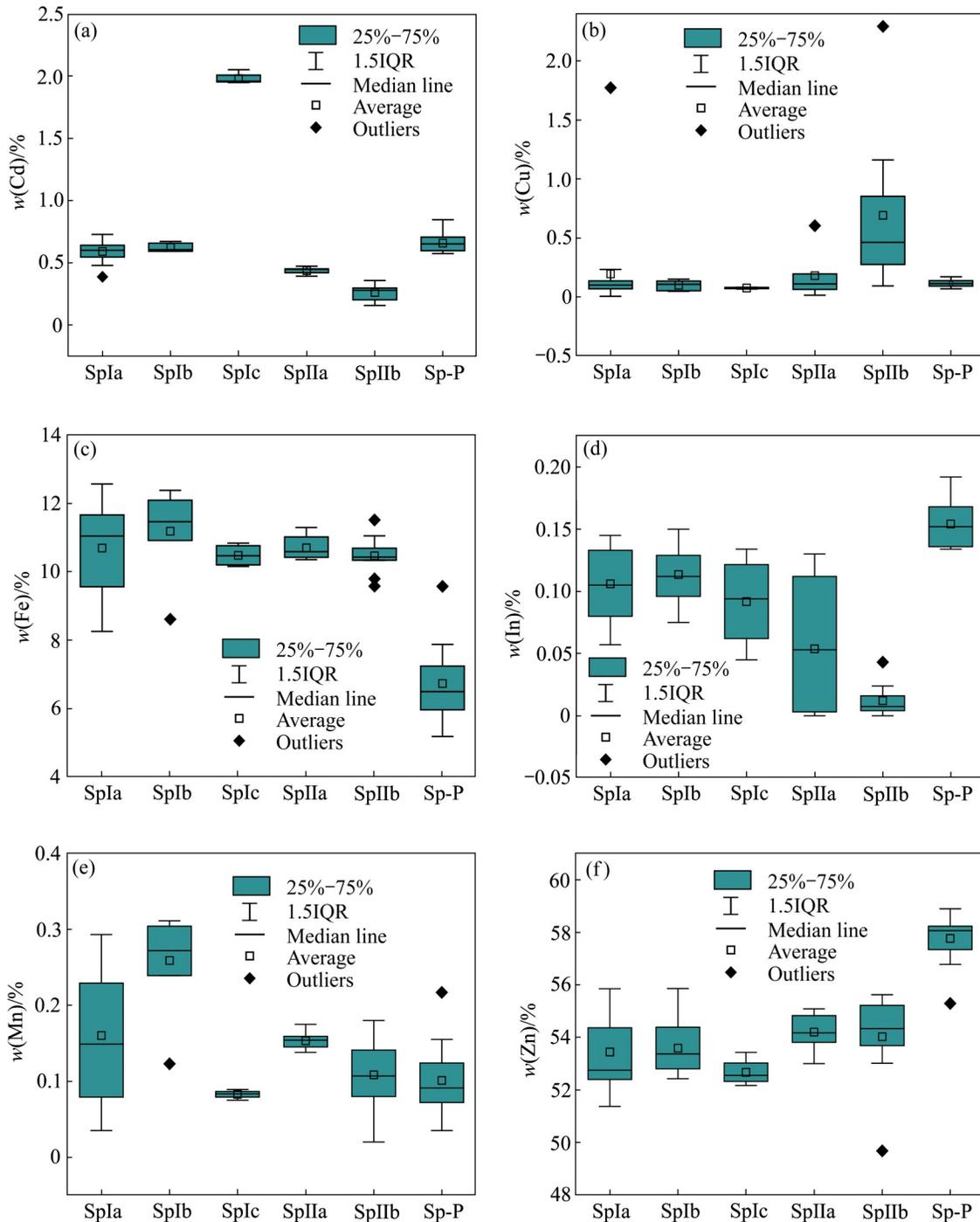


图9 三合圩和泡金山矿床各类闪锌矿Cd、Cu、Fe、In、Mn和Zn元素箱型图

Fig. 9 Element box plots of Cd(a), Cu(b), Fe(c), In(d), Mn(e) and Zn(f) for all types of sphalerite from Sanhexu and Paojinshan deposits

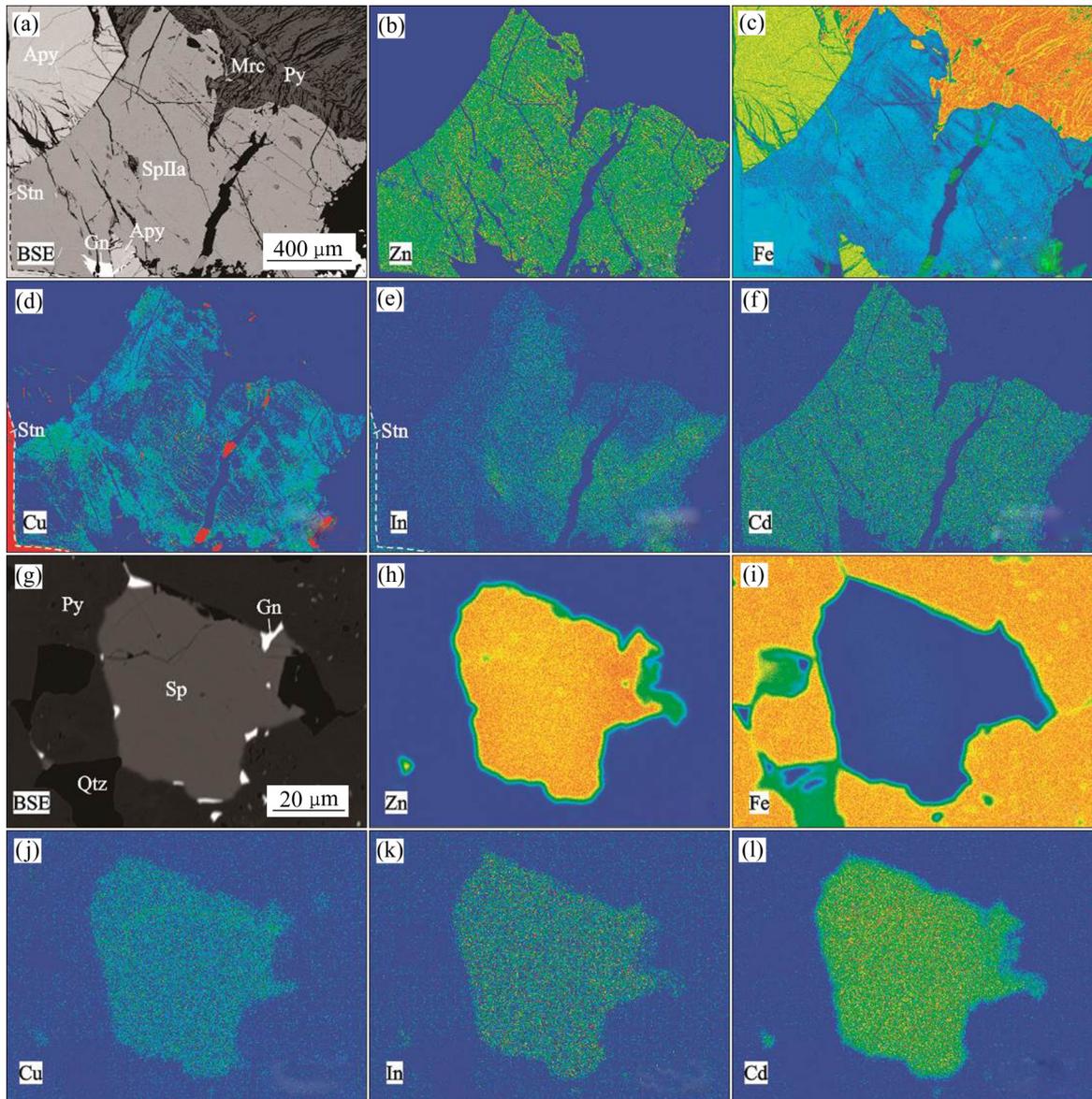


图 10 三合圩和泡金山矿床闪锌矿 X 射线扫描图:(a) 三合圩矿床闪锌矿的 BSE 图像;(b)~(f) 三合圩矿床闪锌矿的 Zn、Fe、Cu、In 和 Cd 元素 X 射线扫描图;(g) 泡金山矿床闪锌矿的 BSE 图像;(h)~(l) 泡金山矿床闪锌矿的 Zn、Fe、Cu、In 和 Cd 元素 X 射线扫描图;Py—黄铁矿;Mrc—白铁矿;Apy—毒砂;Sp—闪锌矿;Stn—黝锡矿;Gn—方铅矿;Qtz—石英
Fig. 10 X-ray mappings of sphalerite of Sanhexu((a)–(f)) and Paojinshan((g)–(l)) deposits: (a) BSE image of sphalerite from Sanhexu deposit; (b)–(f) X-ray scans of Zn, Fe, Cu, In, and Cd, respectively, sphalerite from Sanhexu deposit; (g) BSE image of sphalerite from Paojinshan deposit; (h)–(l) X-ray scans of Zn, Fe, Cu, In and Cd, respectively, sphalerite from Paojinshan deposit; Py—Pyrite; Mrc—Marcasite; Apy—Arsenopyrite; Sp—Sphalerite; Stn—Tetrahedrite; Gn—Galena; Qtz—Quartz.

除 Zn、S 以外, 还含 Fe、Cu、In、Cd、Mn、Pb 等杂质元素, 其中 Zn 含量为 55.29%~58.89%, 平均值为 55.76%; Fe 含量为 5.18%~9.57%, 平均值为 6.73%; Cu 含量为 0.08%~0.15%, 平均值为 0.12%; In 含量为 0.13%~0.19%, 平均值为 0.15%; Cd 含量为 0.13%~0.19%, 平均值为 0.15%。与三合圩矿床闪锌矿相比, 泡金山矿床闪锌矿的 In、Zn

含量更高, Fe、Mn 的含量更低(见图 9)。各元素含量变化不大, 在闪锌矿中分布较均匀(见图 10)。

4.3.2 黝锡矿

两矿床的黝锡矿电子探针分析结果见表 5, 两矿床典型黝锡矿颗粒 X 射线面扫描结果见图 11。三合圩矿床的三类黝锡矿(Stn-a、Stn-b、Stn-c)中的元素分布并不均匀, 其中 Zn 含量平均值依次为

2.67%、2.31%、2.09%，In 含量平均值依次为 0.19%、0.10%、0.05%，Fe 含量平均值依次为 12.6%、12.48%、12.33%，Zn、In、Fe 含量逐渐降低；而 Cu 含量平均值依次为 28.84%、29.10%、29.25%，Sn 含量平均值依次为 25.22%、26.03%、26.30%，Cu、Sn 含量在增高。面扫描结果显示：Stn-a 颗粒中，Zn 元素富集在边部，呈乳滴状、浑

圆状，在旁侧的黄铜矿颗粒内也有 Zn 元素呈点状富集；Fe 元素在颗粒内部呈不均匀分布；In 元素在颗粒内部同 Zn 元素类似，呈边缘分布；而 Sn 元素主要呈中心富集，并且 Sn 含量高的区域 In、Zn 元素含量较低(见图 11)。

泡金山矿床的黝锡矿中 Zn 含量平均值为 0.94%，Fe 含量平均值为 13.28%，Cu 含量平均值

表 5 三合圩和泡金山矿床黝锡矿电子探针分析结果

Table 5 EPMA data of stannite of Sanhexu and Paojinshan deposits

Stage	Point No.	Mass fraction/%						
		Zn	Fe	Cu	Sn	In	S	Total
Sanhexu deposit								
Stn-a	1L2d1	1.88	13.13	29.19	25.09	0.16	30.52	100.00
	1L2d2.1	2.17	12.54	29.25	25.58	0.16	30.47	100.17
	1L2d2	2.07	12.68	29.43	25.19	0.12	30.60	100.10
	1L2d3.1	4.16	12.42	27.72	24.66	0.25	30.36	99.61
	1L2d3	4.05	12.08	28.15	25.02	0.24	30.52	100.09
	1L2d4	1.70	12.76	29.30	25.78	0.19	30.45	100.19
	Average (n=6)	2.67	12.60	28.84	25.22	0.19	30.49	100.03
Stn-b	1L2e5	5.46	12.19	27.84	24.60	0.26	30.62	101.00
	1L2e6	1.13	12.57	29.96	26.39	0.04	30.68	100.79
	1L2e7	1.54	12.80	29.68	26.33	0.07	30.69	101.11
	1L2a9	1.12	12.34	28.93	26.78	0.03	30.25	99.45
	Average (n=4)	2.31	12.48	29.10	26.03	0.10	30.56	100.59
Stn-c	FL9a1	2.56	12.20	29.48	25.70	0.09	30.51	100.56
	FL9a2	3.03	12.28	28.72	26.05	0.07	30.50	100.65
	FL8B6	2.09	12.17	28.91	26.59	0.03	30.57	100.37
	F82b15	1.85	12.33	29.11	26.48	0.05	30.19	100.03
	F82a13	1.30	12.45	29.33	26.59	0.07	30.12	99.91
	F82a14	1.74	12.54	29.98	26.41	0.02	30.18	100.87
	Average (n=6)	2.09	12.33	29.25	26.30	0.05	30.35	100.40
Paojinshan deposit								
Stn-P	8at1	1.22	13.86	28.53	26.08	0.04	30.44	100.20
	8at2	1.10	13.87	28.01	25.76	0.03	30.13	98.91
	8at3	1.00	14.57	28.61	26.74	0.04	28.98	99.98
	8at4	0.75	13.42	29.55	24.45	0.03	30.28	98.51
	8at6	0.79	12.88	29.17	25.61	0.01	30.98	99.45
	8at7	0.83	12.78	29.30	27.29	0.02	28.19	98.46
	8at8	0.84	13.10	29.43	24.43	0.03	30.84	98.67
	8at10	0.81	13.49	29.45	26.10	0.01	29.12	98.97
	8at11	0.91	13.03	29.55	25.37	0.03	30.99	99.87
	8at12	1.01	12.26	28.64	27.86	0.01	29.99	99.77
	8at13	1.09	12.84	28.65	26.43	0.00	29.60	98.60
	Average (n=10)	0.94	13.28	28.99	26.01	0.02	29.96	99.22

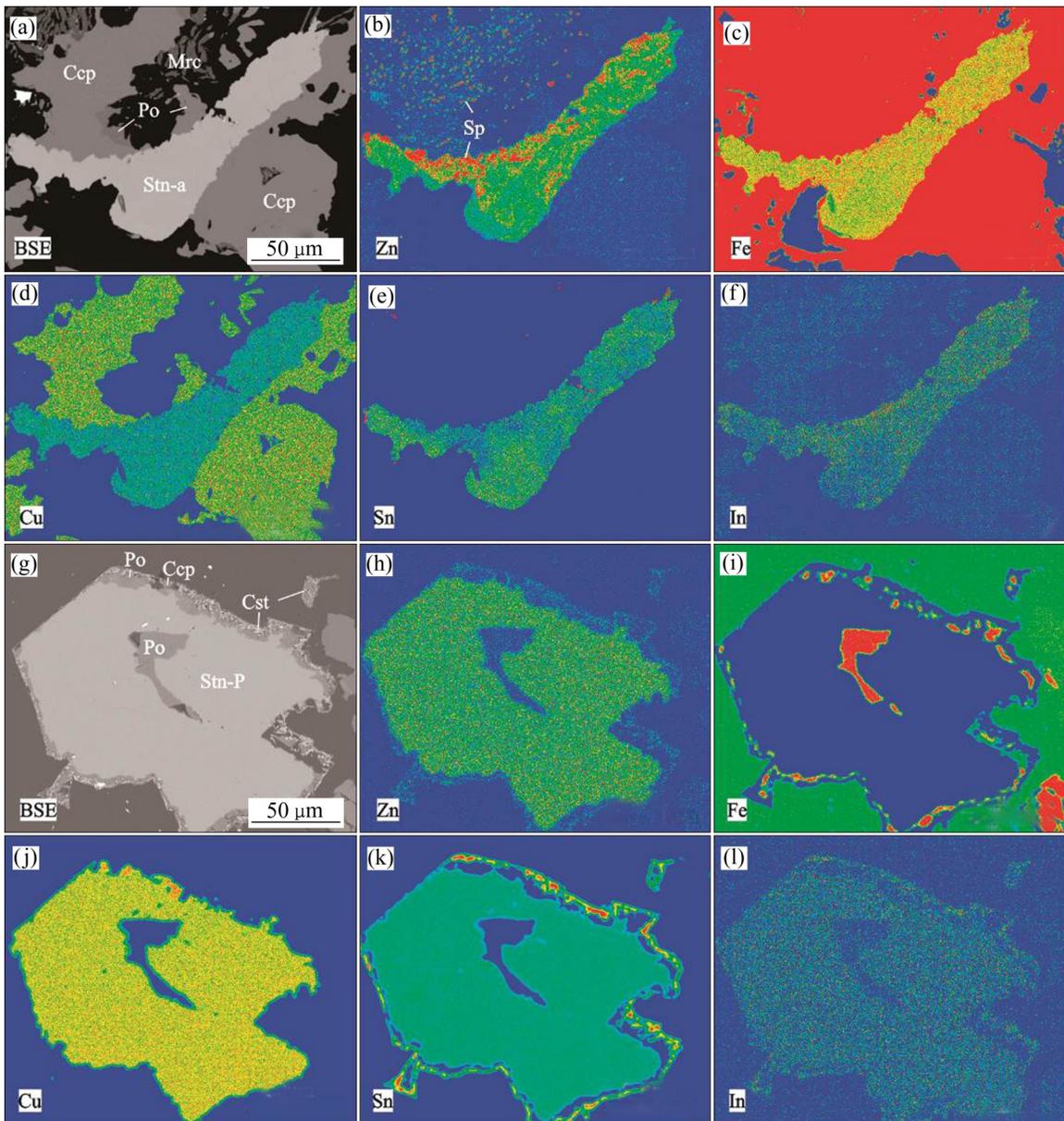


图 11 三合圩和泡金山矿床黝锡矿 X 射线扫描图:(a) 三合圩矿床黝锡矿的 BSE 图像;(b)~(f) 三合圩矿床黝锡矿的 Zn、Fe、Cu、Sn 和 In 元素 X 射线扫描图;(g) 泡金山矿床黝锡矿的 BSE 图像;(h)~(l) 泡金山矿床黝锡矿的 Zn、Fe、Cu、Sn 和 In 元素 X 射线扫描图;Cst—锡石;Po—磁黄铁矿;Mrc—白铁矿;Ccp—黄铜矿;Stn—黝锡矿

Fig. 11 X-ray mappings of stannite of Sanhexu((a)~(f)) and Paojinshan((g)~(l)) deposits: (a) BSE image of stannite from Sanhexu deposit; (b)~(f) X-ray scans of Zn, Fe, Cu, Sn, and In, respectively, stannite from Sanhexu deposit; (g) BSE image of stannite from Paojinshan deposit; (h)~(l) X-ray scans of Zn, Fe, Cu, Sn and In, respectively, stannite from Paojinshan deposit; Cst—Cassiterite; Po—Pyrrhotite; Mrc—Marcasite; Ccp—Chalcopyrite; Stn—Stannite

为 28.99%，In 含量低于检测限；与三合圩矿床的黝锡矿相比，泡金山矿床的黝锡矿中 Zn、In 含量最低，而 Fe 含量最高。泡金山矿床的黝锡矿面扫描结果显示：在黝锡矿颗粒内部，元素分布均匀；而在边部环带中，可见 Fe、Sn 的乳滴状富集。

4.3.3 黄铜矿

两矿床的黄铜矿电子探针分析结果见表 6。三合圩矿床的黄铜矿除含 Cu、Fe、S 以外，还含有杂质元素 Zn、Sn、In；与泡金山矿床的黄铜矿相比，三合圩矿床的黄铜矿 Cu、Fe 含量更低，Sn、Zn 含量更高，而 In 含量均低于检测限。

表6 三合圩和泡金山矿床黄铜矿电子探针分析结果

Table 6 EPMA data of chalcopyrite of Sanhexu and Paojinshan deposits

Sample No.	Mass fraction/%						
	Cu	Fe	Zn	Sn	In	S	Total
Sanhexu deposit							
1L2d12	33.66	30.19	0.11	0.09	0.02	34.99	99.08
1L2d13	34.29	30.14	0.07	0.04	0.01	35.09	99.63
F82a9	33.82	29.68	0.76	0.04	0.00	34.90	99.25
F82a8	33.86	29.71	0.19	0.14	0.02	35.20	99.13
F82a10	33.73	28.95	0.46	0.91	0.02	34.62	98.69
Average (<i>n</i> =5)	33.87	29.73	0.32	0.24	0.01	34.96	99.16
Paojinshan deposit							
3bA1	34.08	30.71	0.04	0.00	0.00	35.66	100.48
3bA2	34.45	30.68	0.07	0.00	0.01	35.22	100.42
3bA3	34.86	31.19	0.07	0.00	0.00	35.67	101.78
3bA4	33.91	31.09	0.11	0.00	0.00	35.99	101.09
3bA5	34.68	31.49	0.06	0.00	0.00	35.30	101.53
Average (<i>n</i> =5)	34.39	31.03	0.07	0.00	0.00	35.57	101.06

5 讨论

5.1 铜在矿物中的类质同象替代关系

矿床中独立铜矿物分布极少,大量富铜矿床研究显示,载铜矿物主要为闪锌矿、黝锡矿和黄铜矿等^[39]。湘南香花岭矿田三合圩和泡金山矿床碎屑岩中似层状锡矿体的矿物电子探针分析显示,不同矿物的In含量差异明显,其中闪锌矿的In含量最高为0.18%,黝锡矿的In含量最高为0.25%,而黄铜矿的In含量均低于检测限。因此,闪锌矿和黝锡矿是该类矿体的主要载铜矿物,这与矿田内热液脉型、斑岩型锡多金属矿体的载铜矿物具有一致的特点^[14-15]。在这两个矿床中,由于黝锡矿为少量或微量矿物,从工业利用角度考虑,主要载铜矿物为闪锌矿。

矿物电子探针点分析显示,闪锌矿和黝锡矿中除主要元素外,其他杂质元素含量较高。如闪锌矿中除Zn、S外,普遍含有较高的Fe、Cu、In、Cd、Mn;黝锡矿中除Sn、Fe、Cu、S外,还含有一定量的Zn和In。闪锌矿和黝锡矿颗粒的X射线面扫描结果(见图10和11)显示,尽管In在矿物分布不均匀,但可以明显排除以细小包体形式存在。闪锌矿和黝锡矿的电子探针数据主成分分析结果见图

12。闪锌矿的元素可分为两组主因子,其中PC1占49.9%,PC2占32.9%(见图12(a)),总贡献率达到82.8%,降维是可信的。从元素向量分布来看,In、Cd向量夹角极小,呈显著正相关关系;Fe、Mn向量呈正相关关系;而In、Cd向量与Cu向量方向相反,呈负相关关系,与Fe、Mn、Zn向量夹角几乎垂直,相关关系不明显;Zn向量与Fe、Mn向量方向相反,呈负相关关系。黝锡矿的元素可分为两组主因子,PC1占58.7%,PC2占18.5%(见图12(b)),总贡献率达到77.2%,降维是可信的。从元素向量图可以看出,In、Zn向量夹角较小,呈正相关关系;Cu、Sn向量方向夹角相近,呈正相关关系;In、Zn向量与Cu、Sn向量相反,呈负相关关系。

为揭示元素之间的替代关系,基于矿物元素主成分分析结果,对闪锌矿和黝锡矿的元素进行相关性分析,结果见图13。两矿床中闪锌矿的元素替代关系基本类似,Fe与Mn呈正相关关系(见图13(a)),Fe+Mn与Zn呈负相关关系(见图13(b));结合闪锌矿元素主成分分析图解(见图12(a))推测,其可能的替代关系为 $\text{Fe}^{2+} + \text{Mn}^{2+} \leftrightarrow 2\text{Zn}^{2+}$ 。In与Cd呈正相关关系(见图13(c)),In+Cd与Cu呈负相关关系(见图13(d)),其可能的替代关系为 $\text{In}^{2+} + \text{Cd}^{2+} \leftrightarrow 2\text{Cu}^{2+}$,与前人^[7]提出的 $\text{Cu}^{+} + \text{In}^{3+} \leftrightarrow 2\text{Zn}^{2+}$ 有所不同(见图13(e))。泡金山矿床的黝锡矿电子探针分析显示,In

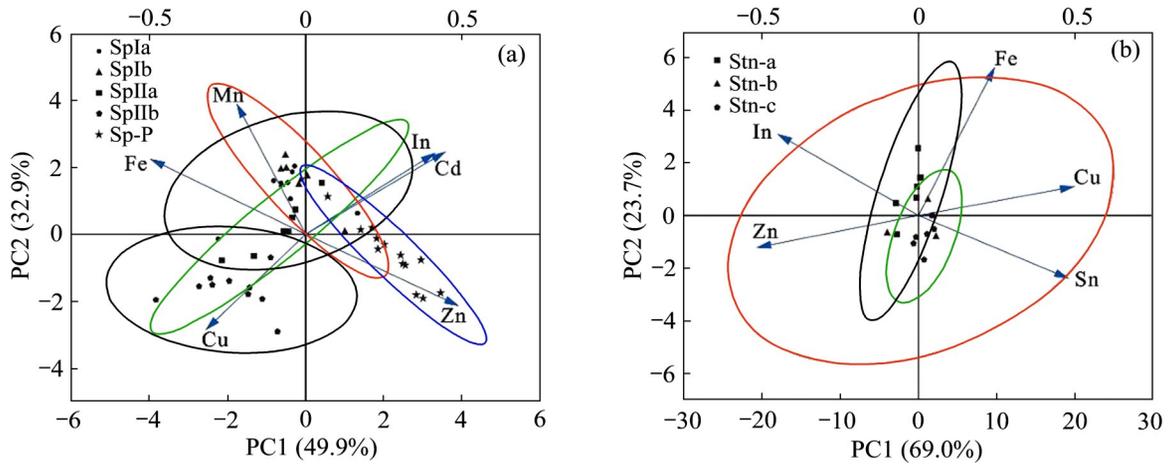


图 12 闪锌矿和黝锡矿的主成分分析得分及载荷图

Fig. 12 Score graph and loading graph of principal component analysis of sphalerite(a) and stannite(b)

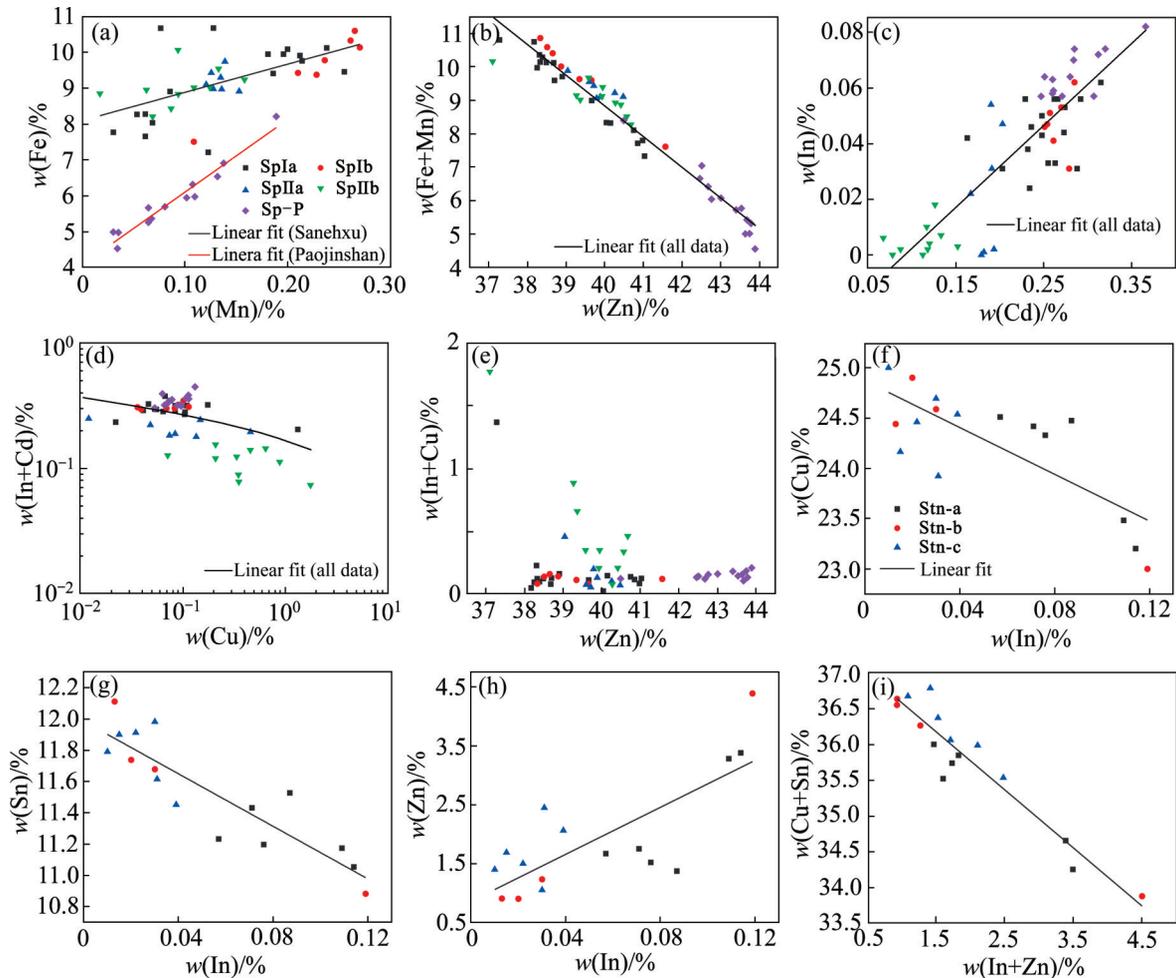


图 13 闪锌矿及黝锡矿元素二元图解:(a) 闪锌矿 Fe-Mn 图;(b) 闪锌矿 Fe+Mn-Zn 图;(c) 闪锌矿 Cd-In 图;(d) 闪锌矿 In+Cd-Cu 图;(e) 闪锌矿 In+Cu-Zn 图;(f) 黝锡矿 Cu-In 图;(g) 黝锡矿 Sn-In 图;(h) 黝锡矿 In-Zn 图;(i) 黝锡矿 Cu+Sn-In+Zn 图

Fig. 13 Binary plots of elements of sphalerite((a)-(e)) and stannite((f)-(i)): (a) Sphalerite Fe-Mn map; (b) sphalerite Fe+Mn-Zn map; (c) Sphalerite Cd-In map; (d) Sphalerite In+Cd-Cu map; (e) In+Cu-Zn diagram of sphalerite; (f) Cu-In diagram of stannite; (g) Sn-In diagram of stannite; (h) In-Zn diagram of stannite; (i) Cu+Sn-In+Zn diagram of stannite

元素大多低于检测限。三合圩矿床的黝锡矿元素相关性及其替代关系分析结果表明, In与Cu呈负相关关系(见图13(f)), In与Sn呈负相关关系(见图13(g)), 而In与Zn呈正相关关系(见图13(h)), Cu+Sn与In+Zn呈负相关关系(见图13(i)), 其可能的替代关系为 $\text{In}^{2+} + \text{Zn}^{2+} \leftrightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{Sn}^{2+}$ 。

5.2 碎屑岩中锡多金属矿体铟的富集机制

高分异花岗岩是稀有金属成矿的重要条件, 具有一定的大地构造背景、明显的岩相分带以及独特的地球化学特征^[40]。香花岭矿田的锡多金属成矿与高分异花岗岩关系密切, 矿田内主要锡多金属矿床, 如F₁断裂带新风、塘官铺、三十六湾矿床^[26, 41], F₂断裂带中铁砂坪矿床^[42], F₁₀₁断裂带中泡金山和茶山矿床^[43-44]等, 均围绕岩体周围的断裂产出。新发现的碎屑岩中似层状矿体产出位置与花岗岩关系密切, 三合圩似层状矿体产于隐伏岩体的顶部, 泡金山碎屑岩中似层状矿体产于尖峰岭岩体的南西侧。对这些花岗岩地球化学研究显示, 岩浆物质来源于壳源重熔系列花岗岩, 具有富挥发分、铝过饱和、富含锂矿物、稀土元素强烈的负Eu异常、锆石高Zr/Hf比值等特征, 演化过程中发生熔体与流体交代作用, 有利于岩浆充分演化和含矿岩浆热液的形成, 为锡铅锌矿的成矿提供前提^[45-46]。大量研究显示, 铟成矿与高分异花岗岩有关, 如英国西南部富铟矿集区^[47], 德国东南部Erzgebirge地区^[48], 加拿大东部的Mount Pleasant矿区^[49], 华南的都龙、个旧等, 均显示成矿与高分异花岗岩有关^[50]。因此, 高分异花岗岩岩浆是铟成矿的重要条件。

矿石化学分析显示, 香花岭碎屑岩中似层状锡矿体具有明显的In富集, 其In平均含量低于矿田内其他类型的矿体, 如断裂控矿为主的脉状矿体(In平均含量216.72 μg/g)、多因素联合控矿的接触交代型矿体(In平均含量114 μg/g), 而高于侵入岩岩体控矿为主的斑岩型矿体(In平均含量17 μg/g)^[14-15], 其中尤以三合圩矿床似层状矿体中的In具有一定的工业价值。不同地质环境中的两类似层状矿体的In富集差异明显, 其原因可能是地层岩性差异。三合圩矿床的浸染状-斑杂状矿石产于含钙质较高的泥质砂岩中, 矿化类型为含铟的锡多金属矿化, 矿石交代构造、矿物交代结构发育,

重要的铟矿物闪锌矿发育且In平均含量最高为0.11%; 而泡金山矿床的细脉-网脉状矿石产于较纯的石英砂岩中, 矿化类型为贫铟的单锡矿化, 矿石脉状-网脉状构造、矿物充填结构发育; 尽管闪锌矿的In平均含量高达0.15%, 但闪锌矿含量少导致矿体总的铟含量低。

似层状矿体矿石化学分析显示, In与Cd、Zn呈高度正相关关系, 相关系数可达0.9以上, 表明In与Cd、Zn具有相似的地球化学行为。矿物化学分析显示, 闪锌矿的In与其他元素替代关系为 $\text{In}^{2+} + \text{Cd}^{2+} \leftrightarrow 2\text{Cu}^{2+}$, 黝锡矿的In与其他元素替代关系为 $\text{Cu}^{2+} + \text{Sn}^{2+} \leftrightarrow \text{In}^{2+} + \text{Zn}^{2+}$ 。从元素相关性看, Cd主要赋存在闪锌矿中^[51]。前述元素替代关系显示, 闪锌矿中In和Cd替代Cu, 黝锡矿中In和Zn替代Cu、Sn。因此, 成矿过程中载铟矿物的In含量受Zn沉淀量的限制, 这可能是矿石化学中In、Cd、Zn呈高度正相关关系的原因。此外, 三合圩矿床不同类型富铟矿物的元素分布不均匀, 矿物内部的元素分布也不均匀; 其中不同世代富铟闪锌矿沉淀时, 物理化学条件差异导致Fe、Cu、Sn、In含量分布不均匀; 而矿物共生关系显示, 黝锡矿的元素差异与其交代的闪锌矿有关, 交代富In闪锌矿导致In含量较高, 甚至高于被交代的闪锌矿。例如三合圩矿床的黝锡矿Stn-a交代闪锌矿IIa的X射线面扫描结果(见图10(e))显示, 晚期黝锡矿的In含量显著高于早期的闪锌矿IIa, 交代富In闪锌矿的黝锡矿(见图11(b))In富集现象明显(见图11(f)), 而不与富In闪锌矿共生的黝锡矿通常In含量很低(见图11(l))。这些矿物学信息暗示了In可以通过交代作用在晚期矿物中进一步富集。

矿床地质显示, 三合圩和泡金山矿床似层状矿体的形成与花岗岩关系密切, 但因围岩岩性与构造不同导致形成了两种样式的似层状矿体, 分别称为三合圩式和泡金山式。三合圩式矿体(见图14(a))的形成过程可能如下: 岩浆热液沿着弱活动的断层进入泥质砂岩层面, 成矿流体与含钙质较高的泥质砂岩发生强烈的水岩反应形成砂卡岩化, 导致成矿流体性质和物理化学条件改变从而使得Sn、Pb、Zn等成矿元素沉淀, 最终形成了富铟的锡铅锌多金属矿体。泡金山式矿体(见图14(b))的形成过程可能是: 岩浆热液沿着开放的断裂运移, 进入断裂状变化及裂隙发育的石英砂岩等开放容矿构造中,

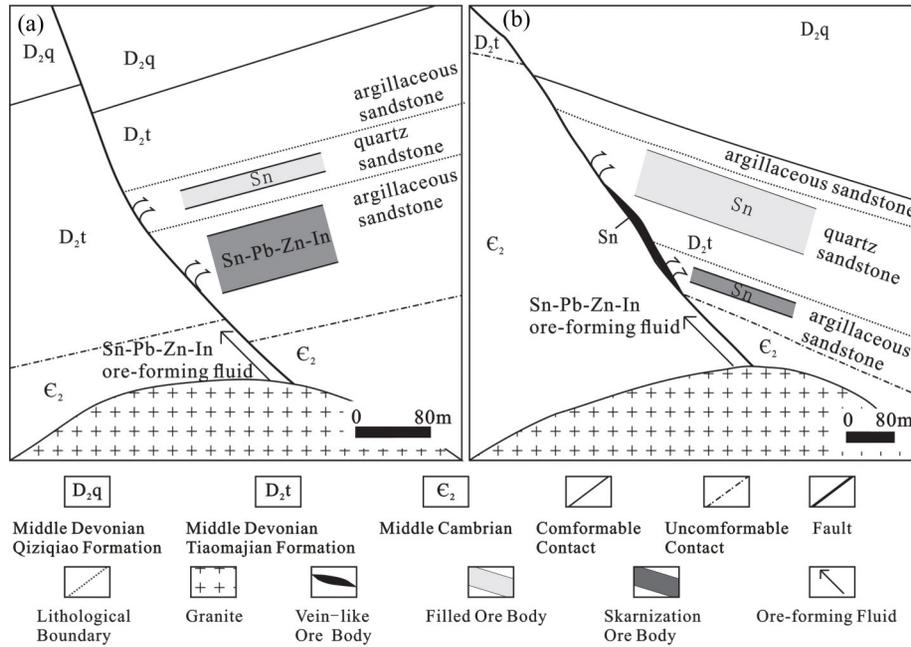


图 14 三合圩矿床和泡金山矿床碎屑岩中似层状锡矿体铟富集成矿模式

Fig. 14 Indium mineralization model of stratoid tin orebodies hosted by clastic rocks of Sanhexu and Paojinshan deposits

导致成矿流体物理化学条件改变, 最终以充填作用为成矿方式大量沉淀 Sn, 同时伴随微量的 Zn、In 的沉淀, 形成了在石英砂岩贫铟的锡矿体。综合对比上述两矿床发育特点及成矿过程分析, 认为交代作用为重要的铟成矿作用方式, 最后建立了两种样式的铟成矿模式(见图 14)。

6 结论

1) 香花岭矿田泥盆系碎屑岩中发育两类似层状锡矿体, 即三合圩式以泥质砂岩为容岩的矽卡岩型富铟的锡铅锌矿体和泡金山式以石英砂岩为容岩的脉状-网脉状贫铟的锡矿体, 不同地质环境中的似层状矿体 In 富集差异明显。

2) 矿石矿物学研究显示, 载铟矿物有闪锌矿和黝锡矿, 其中以闪锌矿最为重要。三合圩式矿体中闪锌矿的 In 含量最高为 0.15%, 泡金山式矿体中闪锌矿的 In 含量最高为 0.19%, 闪锌矿中元素替代关系为 $In^{2+} + Cd^{2+} \leftrightarrow 2Cu^{2+}$ 。在三合圩式矿体中黝锡矿的 In 含量为 0.25%, 而泡金山式矿体中黝锡矿的 In 含量低于检测限, 黝锡矿中元素替代关系为 $In^{2+} + Zn^{2+} \leftrightarrow Cu^{2+} + Sn^{2+}$ 。

3) 碎屑岩中似层状锡多金属矿体受高分异花岗

岩、断裂构造和围岩岩性综合控制。当岩浆热液沿着断裂向上运移, 在断裂活动弱而围岩性质活泼的含钙泥质砂岩中, 以交代成矿作用为主形成富铟的矽卡岩型锡铅锌矿体, 而在容矿构造较为开放的石英砂岩中, 以充填成矿作用为主形成贫铟的锡矿体。

REFERENCES

- [1] TAYLOR S.R. MCLENNANS.M. The continental crust: Its composition and evolution[M]. London: Blackwell Scientific Publication, 1985: 1-312.
- [2] BRISKEY J. Indium in zinc-lead and other mineral deposits: A reconnaissance survey of 1118 indium analyses published before 1985[R]. U. S. Geological Survey, 2005: 1209.
- [3] SCHWARZ-SCHAMPERA U, HERZIG P M. Indium: Geology, mineralogy and economics[M]. Heidelberg: Springer-Verlag, 2002: 1-257.
- [4] U.S. DOE. Critical materials strategy[R]. U.S. Department of Energy, 2011: 1-189.
- [5] CHAKHMOURADIAN A R, SMITH M P, KYNICKY J. From "strategic" tungsten to "green" neodymium: A century of critical metals at a glance[J]. Ore Geology Reviews, 2015, 64: 455-458.
- [6] 侯增谦, 陈 骏, 翟明国. 战略性关键矿产研究现状与科学前沿[J]. 科学通报, 2020, 65(33): 3651-3652.

- HOU Zeng-qian, CHEN Jun, ZHAI Ming-guo. Current status and frontiers of research on critical mineral resources[J]. Chinese Science Bulletin, 2020, 65(33): 3651–3652.
- [7] 李晓峰, 朱艺婷, 徐净. 关键矿产资源研究进展[J]. 科学通报, 2020, 65(33): 3678–3687.
LI Xiao-feng, ZHU Yi-ting, XU Jing. Indium as a critical mineral: A research progress report[J]. Chinese Science Bulletin, 2020, 65(33): 3678–3687.
- [8] ISHIHARA S, MURAKAMI H, LI X F. Indium concentration in zinc ores in plutonic and volcanic environments: Examples at the Dulong and Dachang mines, South China[J]. Bulletin of the Geological Survey of Japan, 2011, 62(7/8): 259–272.
- [9] 李晓峰, 杨锋, 陈振宇, 等. 广西大厂锡矿床的地球化学特征及成因机制初探[J]. 矿床地质, 2010, 29(5): 903–914.
LI Xiao-feng, YANG Feng, CHEN Zhen-yu, et al. A tentative discussion on geochemistry and genesis of indium in Dachang tin ore district, Guangxi[J]. Mineral Deposits, 2010, 29(5): 903–914.
- [10] 戴塔根, 杜高峰, 张德贤, 等. 广西大厂锡多金属矿床中锑的富集规律[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(3): 703–714.
DAI Ta-gen, DU Gao-feng, ZHANG De-xian, et al. Indium distribution in Dachang tin-polymetallic deposit of Guangxi Province[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(3): 703–714.
- [11] LI Yu-bang, TAO Yan, ZHU Fei-lin, et al. Distribution and existing state of indium in the Gejiu tin polymetallic deposit, Yunnan Province, SW China[J]. Chinese Journal of Geochemistry, 2015, 34(4): 469–483.
- [12] XU Jing, COOK N J, CIOBANU C L, et al. Indium distribution in sphalerite from sulfide - oxide - silicate skarn assemblages: A case study of the Dulong Zn-Sn-In deposit, Southwest China[J]. Mineralium Deposita, 2021, 56(2): 307–324.
- [13] 刘建平, 郑旭, 陈卫康, 等. 滇东南白牛厂银多金属矿床锑分布规律及富集机制[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2021, 52(9): 3015–3033.
LIU Jian-ping, ZHENG Xu, CHEN Wei-kang, et al. Indium distribution and enrichment mechanism of the Bainiuchang silver polymetallic deposit in southeastern Yunnan[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2021, 52(9): 3015–3033.
- [14] LIU Jian-ping, RONG Ya-nan, ZHANG Shu-gen, et al. Indium mineralization in the Xianghualing Sn - polymetallic orefield in southern Hunan, Southern China[J]. Minerals, 2017, 7(9): 173.
- [15] LIU Jian-ping, RONG Ya-nan, GU Xiang-ping, et al. Indium mineralization in the Yejiwei Sn - polymetallic deposit of the Shizhuyuan orefield, southern Hunan, China[J]. Resource Geology, 2018, 68(1): 22–36.
- [16] 毕艳玲, 吴南川, 宾文梁, 等. 湖南泡金山锡矿床地质特征及控矿因素分析[J]. 国土资源导刊, 2016, 13(4): 14–19.
BI Yan-ling, WU Nan-chuan, BIN Wen-liang, et al. Analysis of geological features and control factors of Paojinshan tin deposit in Hunan[J]. Land & Resources Herald, 2016, 13(4): 14–19.
- [17] 吴寿宁. 湖南郴州荷花坪锡多金属矿床地质特征[J]. 矿产与地质, 2006, 20(1): 43–46.
WU Shou-ning. Geological characteristics of the Hehuaping tin polymetallic deposit in Chenzhou, Hunan Province[J]. Mineral Resources and Geology, 2006, 20(1): 43–46.
- [18] 毛景文, 陈懋弘, 袁顺达, 等. 华南地区钦杭成矿带地质特征和矿床时空分布规律[J]. 地质学报, 2011, 85(5): 636–658.
MAO Jing-wen, CHEN Mao-hong, YUAN Shun-da, et al. Geological characteristics of the Qinhang (or Shihang) metallogenic belt in South China and spatial-temporal distribution regularity of mineral deposits[J]. Acta Geologica Sinica, 2011, 85(5): 636–658.
- [19] 柏道远, 贾宝华, 马铁球, 等. 1:25万郴州幅区域地质调查主要进展及成果[J]. 中国地质调查, 2016, 3(2): 24–33.
BAI Dao-yuan, JIA Bao-hua, MA Tie-qiu, et al. Major progress and achievements in regional geological survey of 1: 250000 Chenzhou sheet[J]. Geological Survey of China, 2016, 3(2): 24–33.
- [20] 柏道远, 王先辉, 马铁球, 等. 湘东南印支期褶皱特征及形成机制[J]. 华南地质与矿产, 2006, 22(4): 50–57.
BAI Dao-yuan, WANG Xian-hui, MA Tie-qiu, et al. Characteristics and forming mechanism of indosinian folds in the southeast Hunan[J]. Geology and Mineral Resources of South China, 2006, 22(4): 50–57.
- [21] 车勤建, 李金冬, 魏绍六, 等. 湖南千里山-骑田岭矿集区形成的构造背景初探[J]. 大地构造与成矿学, 2005, 29(2): 204–214.
CHE Qin-jian, LI Jin-dong, WEI Shao-liu, et al. Elementary discussion on the tectonic background of deposit-concentrated Qianlishan-Qitianling area in Hunan[J]. Geotectonica et Metallogenia, 2005, 29(2): 204–214.
- [22] 黄革非, 龚述清, 蒋希伟, 等. 湘南骑田岭锡矿成矿规律探讨[J]. 地质通报, 2003, 22(6): 445–451.
HUANG Ge-fei, GONG Shu-qing, JIANG Xi-wei, et al. Exploration on the ore-forming regularities of tin deposits in Qitianling area, southern Hunan[J]. Regional Geology of China, 2003, 22(6): 445–451.

- [23] 钟江临. 湖南香花岭地区有色、稀有多金属矿床主要类型及找矿方向[J]. 华南地质与矿产, 2014, 30(2): 99-108.
ZHONG Jiang-lin. Major types and prospecting direction of nonferrous and rare polymetallic ore deposit in Xianghualing area, South China[J]. *Geology and Mineral Resources of South China*, 2014, 30(2): 99-108.
- [24] 钟江临, 李楚平. 湖南香花岭矽卡岩型锡矿床地质特征及控矿因素分析[J]. 矿产与地质, 2006, 20(2): 147-151.
ZHONG Jiang-lin, LI Chu-ping. Geological characteristics and genesis of Xianghualing skarn type tin deposit[J]. *Mineral Resources and Geology*, 2006, 20(2): 147-151.
- [25] 蔡宏渊. 香花岭锡多金属矿田成矿地质条件及矿床成因探讨[J]. 矿产与地质, 1991, 5(4): 272-283.
CAI Hong-yuan. The metallogenic geological setting and approach on ore genesis of Xianghualing tin-polymetallic ore field[J]. *Mineral Resources and Geology*, 1991, 5(4): 272-283.
- [26] 来守华. 湖南香花岭锡多金属矿床成矿作用研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2014.
LAI Shou-hua. Research on mineralization of the Xianghualing tin polymetallic deposit, Hunan Province, China[D]. Beijing: China University of Geosciences, 2014.
- [27] 彭建堂, 胡瑞忠, 袁顺达, 等. 湘南中生代花岗质岩石成岩成矿的时限[J]. 地质论评, 2008, 54(5): 617-625.
PENG Jian-tang, HU Rui-zhong, YUAN Shun-da, et al. The time ranges of granitoid emplacement and related nonferrous metallic mineralization in southern Hunan[J]. *Geological Review*, 2008, 54(5): 617-625.
- [28] YUAN Shun-da, PENG Jian-tang, HU Rui-zhong, et al. A precise U-Pb age on cassiterite from the Xianghualing tin-polymetallic deposit (Hunan, South China) [J]. *Mineralium Deposita*, 2008, 43(4): 375-382.
- [29] LI Huan, WU Jing-Hua, NOREEN J, et al. Zircon geochronology and geochemistry of the Xianghualing A-type granitic rocks: Insights into multi-stage Sn-polymetallic mineralization in South China[J]. *Lithos*, 2018, 312/313: 1-20.
- [30] 毛景文, 谢桂青, 郭春丽, 等. 南岭地区大规模钨锡多金属成矿作用: 成矿时限及地球动力学背景[J]. 岩石学报, 2007, 23(10): 2329-2338.
MAO Jing-wen, XIE Gui-qing, GUO Chun-li, et al. Large-scale tungsten - tin mineralization in the Nanling region, South China: Metallogenic ages and corresponding geodynamic processes[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2007, 23(10): 2329-2338.
- [31] 蒋喜桥. 香花岭底砾岩型锡矿床地质特征及控矿规律研究[J]. 南方国土资源, 2013(11): 26-28.
JIANG Xi-qiao. Research on geological characteristics and ore controlling factors of the conglomerate tin deposit in Xianghualing[J]. *Land and Resources of Southern China*, 2013(11): 26-28.
- [32] 王庆, 孔华, 邹建林. 湘南三合圩锡多金属矿成矿规律及找矿方向[J]. 矿产与地质, 2020, 34(6): 1044-1050.
WANG Qing, KONG Hua, ZOU Jian-lin. Metallogenic regularity and prospecting direction of Sanhexu tin polymetallic deposit in South Hunan[J]. *Mineral Resources and Geology*, 2020, 34(6): 1044-1050.
- [33] 姚伟, 王庆, 屈利军, 等. 湖南省香花岭三合圩锡多金属矿区地质特征及找矿预测[J]. 地质找矿论丛, 2020, 35(3): 287-292.
YAO Wei, WANG Qing, QU Li-jun, et al. Geological characteristics and ore prediction of Sanhexu tin-polymetallic mining district in Xianghualing, Hunan Province[J]. *Contributions to Geology and Mineral Resources Research*, 2020, 35(3): 287-292.
- [34] 何永帅. 湖南省临武县长冲矿区底砾岩型锡矿床地质特征及控矿因素浅析[J]. 世界有色金属, 2018(8): 192-193.
HE Yong-shuai. Geological characteristics and ore controlling factors of the conglomerate tin deposit in the Changchong mining area, Linwu County, Hunan[J]. *World Nonferrous Metals*, 2018(8): 192-193.
- [35] 黄小波, 宾文梁, 曹能文, 等. 湖南临武县长冲矿区层控型铅锌矿床成因分析及找矿前景[J]. 国土资源导刊, 2020, 17(1): 9-14.
HUANG Xiao-bo, BIN Wen-liang, CAO Neng-wen, et al. Genesis analysis and prospecting foreground of stratabound lead-zinc deposit in Changchong mine area, Linwu, Hunan Province[J]. *Land & Resources Herald*, 2020, 17(1): 9-14.
- [36] 黎原, 黎传标, 陈长江, 等. 湖南临武县铁砂坪矿区锡多金属矿床地质特征及找矿前景浅析[J]. 资源环境与工程, 2017, 31(2): 142-148.
LI Yuan, LI Chuan-biao, CHEN Chang-jiang, et al. Geological characteristics and prospecting prospect of tin polymetallic deposit in Tieshaping mining area at Linwu County, Hunan[J]. *Resources Environment & Engineering*, 2017, 31(2): 142-148.
- [37] 杨文翔. 湖南临武县泡金山锡铅锌矿地质特征及成因机理[J]. 世界有色金属, 2017(21): 174, 176.
YANG Wen-xiang. Geological characteristics and metallogenic mechanism of the Paojinshan Sn-Pb-Zn deposit in Linwu, Hunan[J]. *World Nonferrous Metals*, 2017(21): 174, 176.
- [38] 屈利军, 王庆, 李波, 等. 综合物探方法在湖南香花岭矿田三合圩矿区深部成矿规律研究中的应用[J]. 物探与化探, 2020, 44(6): 1313-1321.

- QU Li-jun, WANG Qing, LI Bo, et al. The application of multiple geophysical methods to the study of deep metallogenic regularity in the Sanhexu mining area, the Xianghualing orefield, Hunan Province[J]. *Geophysical and Geochemical Exploration*, 2020, 44(6): 1313–1321.
- [39] COOK N J, SUNDBLAD K, VALKAMA M, et al. Indium mineralisation in A-type granites in southeastern Finland: Insights into mineralogy and partitioning between coexisting minerals[J]. *Chemical Geology*, 2011, 284(1/2): 62–73.
- [40] 吴福元, 刘小驰, 纪伟强, 等. 高分异花岗岩的识别与研究[J]. *中国科学: 地球科学*, 2017, 47(7): 745–765.
- WU Fu-Yuan, LIU Xiao-chi, JI Wei-qiang, et al. Highly fractionated granites: Recognition and research[J]. *Science China: Earth Sciences*, 2017, 47(7): 745–765.
- [41] 李勋贵. 湖南香花岭塘官铺蚀变花岗斑岩岩石学研究及蚀变矿化机理初探[D]. 长沙: 中南大学, 1989. LI Xun-gui. Research on petrology of altered granite porphyry and its alteration mineralization in Tangguanpu, Xianghualing, Hunan Province[D]. Changsha: Central South University, 1989.
- [42] 郭爱民, 廖兴钰. 临武铁砂坪锡石-硫化物矿床地质特征及找矿意义[J]. *湖南地质*, 2002, 21(4): 271–274.
- GUO Ai-min, LIAO Xing-yu. Geological traits of cassiterite-sulfide deposit of Tieshanping at Linwu and its significance on exploring deposits[J]. *Hunan Geology*, 2002, 21(4): 271–274.
- [43] 文国璋, 吴强. 湖南临武泡金山铅锌矿床的控矿因素及成因[J]. *桂林冶金地质学院学报*, 1990, 10(4): 356–363.
- WEN Guo-zhang, WU Qiang. The ore-controlling factors and genesis of Paojinshan Pb-Zn deposit, Linwu, Hunan[J]. *Journal of Guilin Institute of Metallurgical Geology*, 1990, 10(4): 356–363.
- [44] 文国璋, 李和平, 李石波. 临武县茶山铅锌矿床成因[J]. *湖南地质*, 1988, 7(1): 40–47.
- WEN Guo-zhang, LI He-ping, LI Shi-bo. The genesis of Changshan Pb-Zn deposit of Linwu County[J]. *Hunan Geology*, 1988, 7(1): 40–47.
- [45] 庄锦良. 湘南地区几个隐伏花岗岩体地质特征及产出的构造环境[J]. *湖南地质*, 1988, 7(4): 38–46.
- ZHUANG Jin-liang. Geologic features and tectonic setting of some covered granitic bodies in southern Hunan[J]. *Hunan Geology*, 1988, 7(4): 38–46.
- [46] 文春华, 邵拥军, 黄革非, 等. 湖南尖峰岭稀有金属花岗岩地球化学特征及成矿作用[J]. *矿床地质*, 2017, 36(4): 879–892.
- WEN Chun-hua, SHAO Yong-jun, HUANG Ge-fei, et al. Geochemical features and mineralization of Jianfengling rare metal granite in Hunan Province[J]. *Mineral Deposits*, 2017, 36(4): 879–892.
- [47] ANDERSEN J C Ø, STICKLAND R J, ROLLINSON G K, et al. Indium mineralization in SW England: Host parageneses and mineralogical relations[J]. *Ore Geology Reviews*, 2016, 78: 213–238.
- [48] BAUER M E, SEIFERT T, BURISCH M, et al. Indium-bearing sulfides from the Hämmerlein skarn deposit, Erzgebirge, Germany: evidence for late-stage diffusion of indium into sphalerite[J]. *Mineralium Deposita*, 2019, 54(2): 175–192.
- [49] SINCLAIR W D, KOOIMAN G J A, MARTIN D A, et al. Geology, geochemistry and mineralogy of indium resources at Mount Pleasant, New Brunswick, Canada[J]. *Ore Geology Reviews*, 2006, 28(1): 123–145.
- [50] 王大鹏, 张乾, 武丽艳, 等. 花岗岩中铟与锡铜铅锌的关系及其富集成矿意义[J]. *岩石学报*, 2019, 35(11): 3317–3332.
- WANG Da-peng, ZHANG Qian, WU Li-yan, et al. The relationship between indium and tin, copper, lead and zinc in granite and its significance to indium mineralization[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2019, 35(11): 3317–3332.
- [51] WEN Han-jie, ZHU Chuan-wei, ZHANG Yu-xu, et al. Zn/Cd ratios and cadmium isotope evidence for the classification of lead-zinc deposits[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 25273.

Characteristics and genesis of In mineralization of stratoid Sn polymetallic orebodies hosted by clastic rock in Xianghualing orefield, Southern Hunan

ZHENG Xu^{1,2}, LIU Jian-ping^{1,2}, CHEN Wei-kang^{1,2}, SHAO Yong-jun^{1,2}, TIAN Xu-feng³,
WEN Yi-zhuo³, LIU Shao-qing^{1,2}, DING Tao^{1,2}

- (1. Key Laboratory of Metallogenic Prediction of Nonferrous Metals and Geological Environment Monitoring, Ministry of Education, Central South University, Changsha 410083, China;
2. School of Geosciences and Info-Physics Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;
3. Southern Hunan Institute of Geology Survey, Chengzhou 423000, China)

Abstract: The Xianghualing orefield in southern Hunan, is a typical magmatic-hydrothermal type In mineralization area in South China. The newly explored stratoid Sn orebodies, showing an important Sn mineralization type in the orefield, are relatively unique type in the Nanling area. However, indium distribution and enrichment mechanism of these orebodies have not yet done enough research. In order to reveal the characteristics and genesis of In enrichment of the stratoid Sn polymetallic orebodies, ore mineral microscopic observation and identification, ore chemical composition analysis, and mineral microanalysis were carried out using optical microscope, plasma spectrometer, and electron probe based on geological surveys and sample collection of the orebodies. There are two types of stratoid Sn orebodies hosted by clastic rock: one is Sanhexu type, Sn polymetallic mineralization hosted by argillaceous clastic rock; the other is Paojinshan type, Sn mineralization hosted by quartz sandstone. The Sanhexu orebodies are In-rich Sn polymetallic orebodies with 12.94 $\mu\text{g/g}$ –70.80 $\mu\text{g/g}$ In, 0.61%–2.62% Zn, and 0.13%–0.86% Sn; while the Paojinshan orebodies are In-poor Sn orebodies with 0.04 $\mu\text{g/g}$ –1.06 $\mu\text{g/g}$ In, 0.06%–1.87% Sn. Indium-bearing minerals include sphalerite and stannite, especially sphalerite. Sphalerite contains In up to 0.15% in the Sanhexu orebodies, and that in the Sanhexu orebodies up to 0.19%. The element substitution mechanism of sphalerite is $\text{In}^{2+} + \text{Cd}^{2+} \leftrightarrow 2\text{Cu}^{2+}$. Stannite contains 0.25% In in the Sanhexu orebodies, but that in the Paojinshan orebodies is below detection limit. The element substitution mechanism of stannite is $\text{In}^{2+} + \text{Zn}^{2+} \leftrightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{Sn}^{2+}$. Based on geological characteristics of the deposit and research works of In enrichment, it is proposed that the stratoid orebodies hosted by clastic rocks are related to magmatic-hydrothermal, and the difference of In enrichment between two orebody types is controlled by geological environment and mineralization style. The metasomatic mineralization style in argillaceous sandstones forms In-rich tin polymetallic orebodies, while the filling mineralization style in quartz sandstones forms In-poor Sn orebodies.

Key words: indium enrichment; mineral chemistry; genesis; stratoid tin polymetallic orebodies; Xianghualing; Southern Hunan

Foundation item: Project(2018YFC0603901) supported by the National Key Research and Development Program of China; Project(41872091) supported by the National Natural Science Foundation of China

Received date: 2021-07-07; **Accepted date:** 2021-08-03

Corresponding author: LIU Jian-ping; Tel: +86-18773149891; E-mail: liujianping303@163.com

(编辑 何学锋)