南岭及邻区中生代含锡花岗岩的多样性: 显著的矿物特征差异

王汝成*, 谢磊, 陆建军, 朱金初, 陈骏

南京大学内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室, 南京大学地球科学与工程学院, 南京 210023

* E-mail: rcwang@nju.edu.cn

收稿日期: 2017-02-15; 接受日期: 2017-09-12; 网络版发表日期: 2017-10-12

国家自然科学基金项目(批准号: 41230315)、科技部重点研发计划项目(编号: 2016YFC0600203)和中央高校基本科研业务费专项资金项目(编号: 020614380057)资助

摘要 南岭及邻区分布一系列与中生代花岗岩有关的锡矿床, 这些岩石可以是含角闪石黑云母花岗岩, 或是(黄玉)钠长石-(铁)锂云母花岗岩, 其岩石化学特征指示它们分别对应于准铝质和过铝质花岗岩. 细致的矿物学研究表明它们具有完全不同的矿物学特征. 准铝质含锡花岗岩的矿物学特征表现为: (1) 角闪石、黑云母、条纹长石等组成特征性的造岩矿物组合; (2) 标志性副矿物榍石、磁铁矿等显示其原始岩浆具有较高的氧逸度; (3) 含锡矿物为锡石、黑云母、榍石等; (4) 锡石的成分比较纯, 微量元素含量低. 过铝质含锡花岗岩的矿物学特征主要表现为: (1) 铁锂云母-锂云母、钾长石、钠长石为典型造岩矿物; (2) 富铝矿物黄玉是较常见的副矿物, 与花岗岩铝过饱和特征相符; (3) 锡石是重要的锡矿物, 且富含Nb、Ta. 造成两类含锡花岗岩显著矿物学差异的原因可能包括熔体的氧逸度、挥发组分和岩浆分异程度的差异. 氧化型准铝质花岗岩熔体中锡以四价为主, 这导致锡容易富集在含钛的造岩矿物或副矿物中, 在岩浆结晶分异阶段形成富锡矿物; 这些富锡矿物可成为含锡花岗岩的标志性矿物. 相对还原的过铝质花岗岩熔体中锡以二价为主, 不易进入造岩矿物和副矿物, 常常在岩浆结晶分异阶段形成岩浆成因的锡石; 因此, 岩浆成因锡石成为这类花岗岩的重要成矿和找矿标志. 岩浆性质和锡在两类花岗岩岩浆中地球化学行为的差异, 导致形成的矿床类型有所不同. 准铝质花岗岩主要形成岩体浸染型、绿泥石-石英脉型、云英岩型、矽卡岩型等矿床, 而过铝质花岗岩除形成云英岩型、矽卡岩型、石英脉型等矿床外, 更易形成岩体浸染型锡矿化.

关键词 准铝质含锡花岗岩, 过铝质含锡花岗岩, 矿物组合, 成矿矿物学标志, 南岭及邻区

1 引言

中国是锡矿资源大国, 分布区域广, 已查明锡矿资源约480万吨(陈郑辉等, 2015). 南岭成矿带是中国

最重要的锡成矿区之一, 湖南、江西、广东、广西境内的探明锡储量达267万吨, 约占全国探明锡储量的60%. 特别是近10多年来, 南岭锡矿找矿勘探不断取得突破(龙宝林等, 2013). 南岭锡矿床主要与中生代含

中文引用格式: 王汝成, 谢磊, 陆建军, 朱金初, 陈骏. 2017. 南岭及邻区中生代含锡花岗岩的多样性: 显著的矿物特征差异. 中国科学: 地球科学, 47: 1257-1268, doi: 10.1360/N072017-00052
英文引用格式: Wang R C, Xie L, Lu J J, Zhu J C, Chen J. 2017. Diversity of Mesozoic tin-bearing granites in the Nanling and adjacent regions, South China: Distinctive mineralogical patterns. Science China Earth Sciences, 60: 1909-1919, doi: 10.1007/s11430-017-9112-5

锡花岗岩有关, 构成了富有特色的南岭含锡花岗岩带(陈富文和付建明, 2005; 陈骏等, 2008, 2014).

大量研究表明, 南岭及邻区的锡(以及钨、稀有金属)成矿作用与晚中生代大规模花岗质岩浆活动有关(毛景文等, 2008; 陈骏等, 2008; Zhang等, 2015). 南岭及邻区含锡花岗岩的岩石特征变化较大. 徐克勤等(1982)提出钨锡稀有金属矿床与陆壳改造型花岗岩有关; 蒋少涌等(2008)、朱金初等(2008)认为南岭的燕山早期含锡花岗岩为铝质A型花岗岩带; 付建明等(2013)则将南岭地区的燕山期花岗岩划分为壳源重熔及其分异型、壳幔混合及其分异型和铝质A型花岗岩. 南岭及邻区与花岗岩有关的锡矿床包括岩体浸染型、云英岩型、矽卡岩型、斑岩型、石英脉型和绿泥石-石英脉型等原生矿床, 而与花岗岩风化、剥蚀有关的砂矿在桂北(富贺钟地区)开采历史悠久, 在南岭地区具有独特性.

南岭及邻区锡成矿作用的多样性反映了含锡花岗岩的特殊性, 因此, 有必要对这些含锡花岗岩进行全面分析, 清楚南岭及邻区含锡花岗岩是否存在多种类型, 其成岩成矿特征有何差异, 成矿差异性的发生原因是什么等理论问题. 本文将在作者及前人前期研究基础上, 以矿物学研究为切入点, 系统对比、总结研究南岭及邻区的含锡花岗岩, 并试图回答上述问题.

2 南岭含锡花岗岩的分布

南岭及邻区的含锡花岗岩成矿作用表现出多时代特征. 与桂北元宝山、平英新元古代花岗岩有关的九毛、一洞、五地等锡矿虽然规模不大, 但却是目前已知的华南形成最早的锡矿床(毛景文等, 1988; 向路等, 未发表资料). 令人略显疑惑的是目前没有发现与加里东期花岗岩有确凿联系的锡矿床(华仁民等, 2013). 最为重要的含锡花岗岩成岩时代是中生代. 早中生代以广西栗木锡铌钽花岗岩为典型, 而晚中生代花岗岩则从早侏罗纪延续至晚白垩纪, 主要以骑田岭、花山、姑婆山、九嶷山、香花岭(尖峰岭、癞子岭)、千里山、王仙岭、锡田、九峰等岩体为代表, 位于南岭东西向花岗岩带内(Zhou和Li, 2000). 总体上中生代含锡花岗岩呈北东向沿郴县-临武断裂两侧分布(图1), 但亦有宜春雅山钨钽锡花岗岩等零散分布.

中生代是华南锡矿的主要成矿时代, 成矿作用与

不同特征和类型的花岗岩有关. 本文归纳了代表性中生代含锡花岗岩及其成矿特征.

桂东北栗木花岗岩: 栗木花岗岩体呈小岩株产出, 地表出露面积 1.5km^2 , 岩性为中细粒黄玉铁锂云母钠长石花岗岩, 顶部发育层状伟晶岩, 与锡、钨、钼、铌成矿关系密切, 成矿类型包括岩体浸染型、伟晶岩型和石英脉型, 主要矿床有金竹源、牛栏岭、香檀岭、大岐岭等(李晓峰等, 2012; Zhang等, 2014). 花岗岩中的锆石原位U-Pb同位素定年结果显示其结晶年龄约为 218Ma (Feng等, 2013; Zhang等, 2014).

湘南骑田岭花岗岩: 骑田岭岩体出露面积约 520km^2 , 可以分为三个侵入阶段. 第一阶段为粗粒斑状角闪石黑云母二长花岗岩, 第二阶段为中粗粒含角闪石黑云母花岗岩, 第三阶段为细粒黑云母花岗岩. 锆石LA-ICP-MS定年表明, 骑田岭岩体三个阶段花岗岩的岩浆结晶年龄分别为 $165\sim 159$ 、 $157\sim 153$ 、 $150\sim 146\text{Ma}$ (朱金初等, 2009). 锡成矿作用主要与第二阶段花岗岩有关, 包括矽卡岩型(山门口)、绿泥石脉型(白蜡水)等矿床(黄革非等, 2003). 芙蓉锡矿锆石LA-ICP-MS U-Pb等时线年龄为 $(157\pm 4)\text{Ma}$ (王志强等, 2014), 表明锡成矿与花岗岩有关. 值得注意的是, 这类花岗岩中存在浸染状锡石, 杨家堆冲积型砂锡矿矿点可能与这个花岗岩的风化有关.

桂东北花山花岗岩: 花山花岗岩体出露面积约 500km^2 , 其中心相为中粒黑云母花岗岩, 边部相为粗粒角闪石-黑云母花岗岩, 结晶年龄约 162Ma (朱金初等, 2006). 锡矿化云英岩脉分布于中粒黑云母花岗岩中, 数十条甚至上百条含锡云英岩脉在岩体中心相中沿北东方向分布, 但规模不大, 最宽不超过 1m , 长度几十至百米(于阿朋等, 2010).

桂北姑婆山花岗岩: 作为花山岩体的近邻, 姑婆山岩体出露面积达 700km^2 , 中心相为中粒斑状角闪石-黑云母花岗岩(亦称为里松花岗岩), 广泛分布的暗色包体为其特征, 过渡相为中粗粒黑云母花岗岩, 而边部相为细粒黑云母花岗岩. 姑婆山花岗岩的结晶年龄约 $160\sim 165\text{Ma}$ (朱金初等, 2009). 以新路矿床为代表的锡矿成矿类型包括矽卡岩型和石英脉型.

湘南癞子岭花岗岩: 癞子岭岩体位于香花岭锡成矿区东北部, 总出露面积 2.2km^2 , 岩体自下而上划分为: 主体黑鳞云母花岗岩、白云母花岗岩、铁锂云母钠长石花岗岩、层状云英岩(或黄玉云英岩)和顶部伟晶

图 1 南岭及邻区花岗岩及中生代锡矿床分布图

底图据孙涛(2006)修改

岩、块状石英。锡成矿主要与后三种岩石有关,其中云英岩中发生浸染状或囊状锡(钨)矿化,铁锂云母钠长石花岗岩是岩体浸染型Sn-(Nb-Ta)矿化;岩体西南部分布砂卡岩型锡矿体(钟江临和李楚平, 2006)。Yuan等(2008)利用锡石进行U-Pb定年获得癞子岭地区锡成矿年龄约为157Ma。

湘南尖峰岭花岗岩: 是香花岭地区另一个重要的成矿岩体, 位于该区东南部, 总出露面积4.4km², 岩体自下至上可以分为黑鳞云母钾长石花岗岩、铁锂云母钠长石花岗岩、黄玉云英岩和伟晶岩壳4个岩相带。

铁锂云母钠长石花岗岩和云英岩中的Sn-(Nb-Ta)成矿非常重要(朱金初等, 2011)。

湘南香花岭431岩脉: 该岩脉位于癞子岭花岗岩体东侧, 出露脉长1.8km, 脉宽1.8~18.4m, 主要为翁岗岩(黄玉较多), 但在地表出露部位, 岩脉两侧为黄英岩。岩脉中锡石、铌铁矿等稀有金属矿物丰富(Huang等, 2015)。

江西宜春雅山花岗岩: 雅山岩体是一个多阶段复式岩体, 从早到晚分为中粗粒黑鳞云母-白云母花岗岩、细粒斑状白云母花岗岩、中粒白云母花岗岩、含

锂白云母花岗岩和黄玉-锂云母花岗岩(Yin等, 1995). 这些花岗岩中, 仅有最晚阶段侵位的黄玉-锂云母花岗岩发生锡铌钽成矿. 该含矿花岗岩从岩体的底部到顶部又可分为富钾长石相、富钠长石相和富钾长石-钠长石相(Huang等, 2002). Che等(2015)以铌铁矿为外标, 获得了黄玉-锂云母花岗岩的成岩年龄约为160Ma.

湘南奇古岭黄玉流纹岩脉: 沿北东向出露于骑田岭岩体中, 长约500m, 宽度不超过4.5m, 全岩Sn含量可达0.3%. 岩脉主要由石英、钾长石、钠长石和铁锂云母等矿物组成, 含有较多黄玉. 岩脉中发现大量花岗质包体. 锆石U-Pb定年显示岩脉的结晶年龄为147~150Ma, 花岗质包体的结晶年龄约为154Ma(Xie等, 2013).

湘南界牌岭花岗岩: 界牌岭位于湘南成矿带中部, 钻探揭示深部存在隐伏的花岗斑岩脉以及黄玉-铁锂云母花岗岩及其顶部云英岩. 与花岗斑岩有关的锡矿类型主要为锡石-萤石脉, 与后者有关的锡矿主要是云英岩型(雷泽恒等, 2009). 锆石和铌铁矿U-Pb定年结果都显示成岩和成矿年龄约为89~90Ma(卢友月等, 2013; Yuan等, 2015; Xie等, 2016).

3 南岭及邻区含锡花岗岩的分类

前人基于全岩主量或微量元素成分, 提出了多个地球化学图解用于反映花岗岩的成因、分类、源区特征或构造背景, 如Pearce图解、Harker图解等. A-B图解是Debon和Le Fort(1983)提出的, 其中A为反映花岗岩的铝过饱和特征($A = Al - (Na + K + 2Ca)$), B反映岩石的颜色指数($B = Fe + Mg + Ti$)(图2). 该图解不仅能够判别花岗岩的岩石类型(过铝质、准铝质或过碱性花岗岩), 而且可以反映岩石的指示性矿物, 如石榴子石、白云母、黄玉、堇青石等铝质矿物均可投影在过铝质花岗岩区域内, 而辉石、角闪石、榍石等矿物分布在准铝质花岗岩的区域内. 因此, 该图解可以视作花岗岩的岩石化学-矿物图解, 将全岩化学成分与矿物特征有机结合更真切地反映花岗岩的特征, 特别是有助于从矿物学角度理解花岗岩的成岩特征.

南岭及邻区中生代含锡花岗岩分布范围广, 从上述对含锡花岗岩的描述可以看出, 它们岩性多样, 既有含角闪石黑云母花岗岩和(黄玉)钠长石-(铁)锂云母花岗岩, 也有黄玉流纹岩脉. 这些花岗岩的岩石化学

图2 花岗岩A-B图解

矿物名缩写: Ky-And-Sill=蓝晶石-红柱石-矽线石; Crd=堇青石; Sps=锰铝榴石; Kf=钾长石; Pln=多硅锂云母; Ab=钠长石; Alm=铁铝榴石; Prp=镁铝榴石; Ann=铁云母; Phl=金云母; Fo=镁橄榄石; Fa=铁橄榄石; Rbk=钠闪石; Aeg=霓石; Tr=阳起石; Hd=钙铁辉石; Di=透辉石; Ttn=榍石. 据Debon和Le Fort(1983)修改

特征明显不同. 在ACNK-ANK(图3a)中, 可以明显区分出准铝质和过铝质两类花岗岩. 在A-B(图3b)图解中, 这些含锡花岗岩也分别投影在准铝质和过铝质区域内, 并分别以出现角闪石和铝硅酸盐矿物为特征.

3.1 准铝质含锡花岗岩

准铝质含锡花岗岩以湘南和桂东北的骑田岭、花山、姑婆山花岗岩为代表, 分布在扬子地块与华夏地块的交界处. 蒋少涌等(2008)、朱金初等(2008)将此含矿花岗岩带称为A型花岗岩带. 这些含锡花岗岩具有以下典型特征: (1) 岩性以中粗粒含角闪石黑云母花岗岩为主体, 伴生闪长岩、花岗闪长岩和二长花岗岩; (2) 花岗岩中普遍分布闪长质暗色包体; (3) ACNK值主要介于0.85~1.05, 在A-B图解中, 主要位于 $A < 0$ 的准铝质花岗岩区域内; (4) 全岩 TiO_2 含量较高, 大部分样品高于0.1wt%, 全岩Sn含量集中在10~80ppm(图3c); (5) 根据全岩 Fe_2O_3/FeO 比值, 这些花岗岩属于中等氧化型花岗岩, 磁铁矿常见, 是主要Fe-Ti氧化物矿物; (6) 碱性长石为条纹长石, 为高温碱性长石出溶产物; (7) 锆石U-Pb同位素定年显示, 南岭地区的准铝质含锡花岗岩的结晶年龄约为160Ma, 锆石 $\varepsilon_{Hf}(t)$ 值集中于-6~

图3 南岭及邻区含锡花岗岩的岩石地球化学图解

(a) ACNK-ANK图解; (b) A-B图解(据Debon和Le Fort, 1983), 虚线箭头代表矿物出现的趋势; (c) TiO₂-Sn图解(据Lehmann等, 2000)

-4; (8) 锡成矿类型以岩体浸染型、脉状云英岩型和矽卡岩型为主, 但是岩体风化后易于形成砂锡矿。

3.2 过铝质含锡花岗岩

过铝质含锡花岗岩在全球分布广泛, 尤其欧洲海西期含锡花岗岩最为典型。华南亦存在以香花岭、栗木、宜春等为代表的此类花岗岩。这些过铝质含锡花岗岩既有侵入岩, 也有高侵位的次火山岩(脉), 其主

要特征包括: (1) 这类含矿花岗岩以中细粒(铁)锂云母黄玉花岗岩为主体, 常伴生云英岩和黄英岩等; (2) ACNK值大于1.0, 甚至大于1.1, 在A-B图解中, 主要位于A>0的过铝质花岗岩区域内; (3) 全岩TiO₂含量大多低于0.1wt%, 全岩Sn含量约高于准铝质花岗岩(图3c); (4) 钾长石斑晶常见, 钠长石中An组分小于5mol%; (5) 花岗岩中黄玉常见, 成为岩浆和流体中氟含量高度富集的标志; (6) 锆石定年显示这类花岗岩可形成于三叠

纪、侏罗纪和白垩纪等多个时代, 锆石 $\varepsilon_{\text{Hf}}(t)$ 值以-9~-4为主, 可低至-13; (7) 锡成矿与铌钽等稀有金属成矿几乎共存, 成矿类型包括浸染状岩体型、石英脉型和矽卡岩型. 上述两类含锡花岗岩的主要岩石学特征列于表1.

4 两类含锡花岗岩的矿物学差异

南岭及邻区与锡矿有关的两类花岗岩不仅在岩石学方面表现出显著的差异, 正如A-B图解所显示的那样, 它们的矿物组合和矿物成分也显示出明显的差异. 准铝质花岗岩中角闪石是特征性矿物之一, 碱性长石基本上是条纹长石; 相反, 在过铝质花岗岩中, 这些现象都不会出现. 下列矿物能够更为准确地反映两类含锡花岗岩的矿物学差异, 这些标志性矿物既可以是造岩矿物, 也可以包括副矿物.

4.1 角闪石

角闪石在骑田岭、花山和姑婆山花岗岩中常见, 为主要造岩矿物之一. 角闪石一般具有较好的柱状晶形, 可包裹榍石、磁铁矿、锆石等副矿物. 电子探针分析数据确定这些花岗岩中的角闪石主要为普通角闪石.

4.2 云母

云母是花岗岩中重要的造岩矿物之一. 但是, 在

不同类型的含锡花岗岩中, 云母以不同的矿物种类出现, 尤其在手标本上表现出的颜色差异, 基本上都是反映了云母化学成分的明显差异.

准铝质含锡花岗岩中原生云母为黑云母. 在Si-Al-(Fe+Mg+Mn)三角图解中(图4)中, 骑田岭、花山、姑婆山花岗岩中云母的成分点靠近黑云母, 进一步分析还可以确定黑云母以富钛铁云母(TiO_2 约3wt%)为主(Wang等, 2013). 利用电子探针和LA-ICP-MS对云母进行了微量元素成分分析, 结果显示准铝质花岗岩中黑云母可以含有大约100~150ppm锡. 根据电子探针数据计算得到的黑云母 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 比值显示, 这类含矿花岗岩形成于氧逸度较高的岩浆环境中(约高于NNO缓冲线)(Zhao等, 2005; Wang等, 2013). 这些黑云母很容易发生后期蚀变, 除了较弱的白云母化外, 最重要的特征是发生绿泥石化, 伴随绿泥石化产生金红石、锡石、榍石等蚀变矿物. 强烈绿泥石化使花岗岩样品呈绿色.

过铝质花岗岩中的云母主要呈浅色, 在Si-Al-(Fe+Mg+Mn)三角图解中(图4)中, 奇古岭、界牌岭、香花岭、宜春雅山、灵山松树岗、栗木等花岗岩中的云母以含锂云母为特色, 主要位于由铁锂云母、多硅锂云母和锂白云母组成的锂云母区域内, 部分铁锂云母中Fe含量较高, 落在铁锂云母与黑云母的连线上. 这些云母中Sn含量较高, 可至约350ppm, 但它们易被白云母交代. 与原生云母相比, 次生云母中的Nb、Sn

表1 南岭及邻区含锡花岗岩的岩石学和矿物学特征对比

	准铝质含锡花岗岩	过铝质含锡花岗岩
典型岩体	骑田岭, 花山, 姑婆山	香花岭, 栗木, 宜春
岩性	中粗粒含角闪石黑云母花岗岩为主	中细粒(铁)锂云母花岗岩为主
暗色包体	常见	无
ACNK	0.85~1.05	>1.0
全岩 TiO_2	>0.1wt%	<0.1wt%
碱性长石	条纹长石	钾长石, 钠长石
云母	黑云母	铁锂云母, 锂云母, 白云母
角闪石	普通角闪石	无
磁铁矿	常见, 含锡石包裹体	无
榍石	常见, 含锡	无
锡石	少见	常见, 富Nb、Ta
黄玉	无	常见
锆石	$\text{HfO}_2 < 3\text{wt}\%$	$\text{HfO}_2 > 3\text{wt}\%$

图4 南岭及邻区含锡花岗岩中云母族矿物 Si-Al-(Fe+Mg+Mn)分类图解

含量都明显降低(Li等, 2015)。

4.3 锆石

作为一个重要的副矿物, 锆石的特征一直为花岗岩研究者所重视。尽管当前对锆石的年代学和Hf-O同位素的研究更受人青睐, 但其化学成分仍是不可忽视的特征。

准铝质花岗岩中的锆石一般是半自形晶体, 内部环带较弱, P、U、Th、Hf含量较低(图5), HfO₂一般低于3wt%, U、Th含量大多低于1wt%, U/Th<1。而在过

铝质花岗岩中, 锆石的韵律环带常见, 但由于结构蜕变而引起热液蚀变现象会导致锆石内部结构非常复杂, 如“花斑状”结构; 这类锆石的HfO₂含量明显偏高, 一般>3%, 尤其锆石晶体经常发育富铅边, HfO₂含量可至20wt%(图5a); U、Th含量一般>1wt%, U/Th>1; 与准铝质花岗岩相比, 过铝质花岗岩中的锆石具有相对较高的U、P含量(图5b)。

4.4 榍石

榍石是钙碱性花岗岩中常见的副矿物, 因此, 榍石仅存于准铝质含锡花岗岩中。因具有相似的离子半径, Sn⁴⁺置换Ti⁴⁺可以使榍石含一定量的Sn。南岭地区含锡花岗岩中, 榍石可以形成于岩浆早期和晚期, 也可以形成于黑云母绿泥石化的热液阶段。电子探针分析结果表明三类榍石具有不同的微量元素成分, 岩浆早期榍石含有微量Sn(一般低于1wt% SnO₂), 岩浆晚期榍石明显富锡, 在不同花岗岩中SnO₂含量可从约3~26wt%不等, 热液榍石则以富Al、F为特征(Wang等, 2013)。岩浆早期的榍石在发生热液蚀变时, 可有锡石微粒析出。

4.5 锡石

锡石是含锡花岗岩中最受关注的矿物, 但是矿物学研究显示, 在准铝质花岗岩中, 岩浆早期结晶的锡石罕见, 造岩矿物晶间出现的岩浆晚期锡石可见, 热液期形成的锡石(如与黑云母、榍石热液蚀变有关)相对较常见。锡石中的微量元素以Fe为主, 在Nb+Ta-Fe+Mn图解上(图6), 数据点沿Y轴方向分布。锡石是过铝质

图5 南岭及邻区含锡花岗岩中锆石的Hf-Zr/Hf图解(a)和UO₂-P₂O₅图解(b)

图6 南岭及邻区含锡花岗岩中锡石的(Nb+Ta)-(Fe+Mn)图解

花岗岩中最重要的含锡矿物,可与其他稀有金属矿物共生,其成分特征是富Nb-Ta,在Nb+Ta-Fe+Mn图解上(图6),数据点可沿2:1斜线分布。

4.6 金红石

与锡石类似,金红石在两类含锡花岗岩中的特征差异明显(图7)。准铝质花岗岩中的金红石分为原生和次生两种。原生矿物晶体较好,可与锡石、榍石等紧密共生,但锡含量不高($\text{SnO}_2 < 1.5\text{wt}\%$)。次生金红石为黑云母或榍石热液蚀变的产物,呈细小板状晶体,以富含Sn、Fe为特征(SnO_2 可达10wt%, FeO近11wt%),特别是这些次生金红石中有时可见锡石包裹体。

在过铝质花岗岩中,金红石比较常见,其中锡含量并不高(一般不超过4wt%),但是与过铝质花岗岩中的锡石类似,它们具有典型的富铌钽特征, $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Ta}_2\text{O}_5$ 高于3wt%,最高近25wt%。

4.7 磁铁矿

磁铁矿是氧化型花岗岩的标志性矿物之一,为准铝质含锡花岗岩中最重要的钛铁氧化物。准铝质含锡花岗岩中磁铁矿最典型特征是出现微米级的锡石包裹体。

南岭及邻区含锡花岗岩的矿物学对比总结于表1。准铝质含锡花岗岩的典型矿物学特征可以归纳为: (1) 特征性的造岩矿物是角闪石、黑云母和条纹长石; (2) 标志性副矿物包括榍石、磁铁矿等; (3) 含锡矿物

图7 南岭及邻区含锡花岗岩中金红石(Nb+Ta)-Sn图解

为锡石、黑云母、榍石等; (4) 锡石的成分比较纯,微量元素含量低。过铝质含锡花岗岩的代表性矿物学特征主要为: (1) 铁锂云母-锂云母、钾长石、钠长石为典型造岩矿物; (2) 黄玉是较常见的副矿物; (3) 锡石是重要的锡矿物,且富含Nb和Ta。

5 讨论: 南岭及邻区两类中生代含锡花岗岩的成矿机制与控制因素

一般来说,锡矿床在空间上和时间上都与一类特殊的花岗岩(即含锡花岗岩)有关。Tischendorf(1969)认为,含锡花岗岩的地球化学特征直接决定了该花岗岩锡的成矿能力。南岭及邻区存在准铝质和过铝质两类含锡花岗岩,它们具有不同的成矿特征。与准铝质含锡花岗岩有关的锡矿床包括岩体浸染型、云英岩型、绿泥石脉型和矽卡岩型。过铝质花岗岩既易于形成岩体浸染型矿化(如栗木锡铌钽花岗岩型矿床),也可以形成矽卡岩型(如荷花坪锡矿)、云英岩型(如香花岭癞子岭锡矿)、石英脉型(如锡田锡矿)。如上所述,两类含锡花岗岩具有差异明显的矿物学特征,意味着它们是在不同的成岩条件下经历了不同的演化过程。

5.1 氧逸度的差异

熔体的氧逸度会影响元素的价态,进而影响其在矿物/熔体间的分配行为,即元素进入矿物晶格的行

为和能力. 在花岗岩体系中, Sn有 Sn^{2+} 、 Sn^{4+} 两种离子形式(Farges等, 2006). 虽然花岗岩体系中Sn在矿物-熔体间的精确分配系数尚很少, 但是实验地球化学研究已经表明(图8a), 因为 Sn^{4+} 和 Ti^{4+} 具有相似的离子半径, 在氧化型花岗质熔体中($\log f\text{O}_2$ 最低可至FMQ氧化还原缓冲剂)Sn属于相容元素. 因此随着磁铁矿和榍石等钛矿物的结晶, 熔体将变得越来越亏损Sn; 相反, 在还原型熔体中($\log f\text{O}_2$ 低于FMQ+2.5), Sn^{2+} 表现出不相容元素的特征, 锡易于进入流体相中(Lehmann, 1987; Linnen等, 1995, 1996; Bhalla等, 2005).

Blevin(2004)提出, 可利用全岩 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$ 比值来反映花岗岩浆结晶时的氧化还原条件. 对于南岭及邻区含锡花岗岩来说, 全岩 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 比值显示准铝质和过铝质花岗岩具有不同的氧化还原条件(图8b). 全岩 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 比值显示准铝质花岗岩熔体具较高的氧逸度, 这在矿物学特征方面也有明显的显示, 特别是磁铁矿是准铝质花岗岩中最重要的Fe-Ti氧化物矿物. 在此类花岗岩中, Sn可以以替代 Ti^{4+} 的形式进入相应的(含)钛矿物中. 因此, 我们可以在准铝质花岗岩中发现含锡的黑云母、榍石和磁铁矿. 在如此晶体化学条件下, 锡在准铝质花岗岩中的“固化”不利于其进一步大规模热液迁移、形成热液型矿床.

5.2 挥发分含量的差异

实验地球化学显示, 锡在花岗岩流体中主要以氟络合物形式迁移, 因此, 挥发分含量的高低影响成矿元素的迁移, 富含挥发分的熔体有利于锡在流体中以 Sn^{2+} 形式运移, 并最终在合适的环境成矿(Pichavant等, 1987; Linnen等, 1995; Bhalla等, 2005).

准铝质花岗岩中富挥发组分的矿物较少, 黑云母、磷灰石等矿物中羟基位置F含量都较低, 仅为1wt%(Wang等, 2013). 显然, 准铝质花岗岩中挥发分含量不高, 流体活动性不会太强. 同时, 由于在这类花岗岩中, 锡主要“隐藏”在榍石等矿物中, 因此, 锡的迁移能力不强. 过铝质花岗岩中黄玉较常见(栗木、尖峰岭、431岩脉、界牌岭、奇古岭等花岗岩), 云母亦为(铁)锂云母, 均为富F矿物, 磷灰石中F含量一般也可达到3~4wt%(Huang等, 2002). 毫无疑问, 这类花岗岩是高氟花岗岩, 如香花岭、界牌岭、宜春雅山花岗岩中的全岩F含量都超过1wt%, 从而有利于锡的热液迁移, 形成云英岩型、矽卡岩型或石英脉型锡矿床.

图8 2 kbar条件下花岗质熔体中Sn的溶解度与氧逸度的关系(a)和南岭地区部分含锡花岗岩的氧化还原状态(b)

(a) 据Bhalla等(2005)修改; (b) $\text{Ox} = \log(\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}) + 0.03 \times (\text{FeO} + 0.9 \times \text{FeO} + 0.3 \times \text{Fe}_2\text{O}_3) + 0.3$, 据Blevin(2004). 作为参考, 磁铁矿也投在图中

5.3 分异程度的差异

分异结晶作用是花岗质岩浆的重要结晶过程之一. 在此过程中, 岩浆的成分会发生变化, 特别是不相容元素会越来越富集. 因此, 分异过程的研究对于花岗岩成岩, 特别是成矿意义重大. 花岗岩分异程度越高, 越利于稀有金属成矿(Černý等, 2005). Lehmann(1987)、Blevin和Chappell(1992)的研究也证实, 花岗岩可以通过高分异作用导致锡富集.

花岗岩的分异程度可以由多种指标反映, 如Rb/Sr比等地球化学指标. 锆石成分是比较简单、实用的矿物学指标(Černý等, 1985). Hf是锆石中必不可少的微量元素. 实验研究已经表明, 岩浆结晶分异作用可以导致锆石中Zr/Hf发生分馏(Linnen和Keppler, 2002), 因此, 锆石的Hf含量(Zr/Hf比值)可以用来指示岩浆岩的结晶分异程度. Hf含量越高, 或Zr/Hf比值越低, 反映岩石的分异程度越高. 对于我们所关注的南岭及邻区两类含锡花岗岩来说, 准铝质花岗岩中锆石的 HfO_2 含量一般低于3wt%, 而相反, 过铝质花岗岩中锆石的 HfO_2 含量则大多高于3wt%(图5a), 因此, 相对而言, 过铝质花岗岩的演化程度要显著高于准铝质花岗岩. 岩浆的结晶分异作用会导致锡等不相容元素在残余熔体中

不断富集, 从而有利于成矿, 因此, 稀有金属花岗岩一般都代表了同一期岩浆活动中最晚和分异程度最高的岩相(Linnen和Cuney, 2005); 高分异花岗岩同时也是高挥发分花岗岩, 有利于锡在流体中的迁移、富集、成矿。

6 结论

南岭及相邻地区是中国重要的锡成矿区之一, 分布一系列大中型锡矿床, 它们的成因和成矿物质来源主要与区内大规模分布的中生代花岗质岩浆活动有关。但是, 这些矿床的类型变化比较大, 有岩体浸染型(锡矿物分散在花岗岩岩体中)、云英岩型、石英脉型、矽卡岩型等; 同时, 与它们有关的花岗岩也存在不同程度的差异。在整理作者及前人的研究资料基础上, 本文提出了南岭及邻区的含锡花岗岩可以明显分为两类: 一类是准铝质花岗岩($ACNK < 1.1$), 另一类是过铝质花岗岩($ACNK > 1.1$)。

(1) 两类含锡花岗岩的矿物组合有显著的差异。准铝质含锡花岗岩以含普通角闪石、条纹长石、黑云母、榍石为特征, 而过铝质花岗岩则以白云母-锂云母、碱性长石和黄玉为特征; 在钛铁氧化物矿物方面, 准铝质花岗岩中磁铁矿常见, 而过铝质花岗岩以钛铁矿、金红石为主。

(2) 两类花岗岩中的含锡矿物表现形式也不同。准铝质花岗岩中, 除了少量锡石外, 黑云母、榍石和磁铁矿都是锡的重要载体; 过铝质花岗岩中, 锡与铌、钽、钛等元素关系紧密, 因此可以存在富铌钽锡石、铌(钽)铁金红石等特征性矿物组合。

(3) 不同的矿物组合显示了不同岩浆形成和演化条件。磁铁矿等矿物的存在指示准铝质花岗岩岩浆结晶时的氧逸度较高, 而过铝质花岗岩中存在黄玉、(铁)锂云母等含氟矿物, 表明这一类花岗岩富高挥发份; 锆石铅含量的差别反映, 相比于准铝质花岗岩, 过铝质花岗岩的演化程度要更高。

(4) 花岗岩形成条件和演化过程的差异会进一步影响锡成矿类型。氧化型准铝质花岗岩熔体中锡以四价为主, 这导致锡易于富集在造岩矿物或副矿物中, 不利于其进入流体迁移, 因此, 与这一类含锡花岗岩有关的成矿作用主要表现为岩体浸染型。此外, 这类花岗岩在风化后极易形成砂锡矿。相对还原的过铝质花岗岩熔体中锡以二价为主, 易于进入流体迁移, 因

此这类花岗岩可以发生云英岩型、矽卡岩型、石英脉型等锡成矿作用。

致谢 感谢主编和两位评审专家的建议。

参考文献

- 陈骏, 王汝成, 朱金初, 陆建军, 马东升. 2014. 南岭多时代花岗岩的钨锡成矿作用. 中国科学: 地球科学, 44: 111-121
- 陈骏, 陆建军, 陈卫锋, 王汝成, 马东升, 朱金初, 张文兰, 季峻峰. 2008. 南岭地区钨锡铌钽花岗岩及其成矿作用. 高校地质学报, 14: 459-473
- 陈富文, 付建明. 2005. 南岭地区中生代主要成锡花岗岩地质地球化学特征与锡矿成矿规律. 华南地质与矿产, 21: 12-21
- 陈郑辉, 王登红, 盛继福, 应立娟, 梁婷, 王成辉, 刘丽君, 王永磊. 2015. 中国锡矿成矿规律概要. 地质学报, 89: 1026-1037
- 付建明, 马丽艳, 程顺波, 卢友月. 2013. 南岭地区锡(钨)矿成矿规律及找矿. 高校地质学报, 19: 202-212
- 华仁民, 张文兰, 陈培荣, 翟伟, 李光来. 2013. 初论华南加里东花岗岩与大规模成矿作用的关系. 高校地质学报, 19: 1-11
- 黄革非, 龚述清, 蒋希伟, 谭双喜, 黎传标, 刘东红. 2003. 湘南骑田岭锡矿成矿规律探讨. 地质通报, 22: 445-451
- 蒋少涌, 赵葵东, 姜耀辉, 戴宝章. 2008. 十杭带湘南-桂北段中生代A型花岗岩带成岩成矿特征及成因讨论. 高校地质学报, 14: 496-509
- 李晓峰, 冯佐海, 肖荣, 宋慈安, 杨峰, 王翠云, 康志强, 毛伟. 2012. 桂东北钨锡稀有金属矿床的成矿类型、成矿时代及其地质背景. 地质学报, 86: 1713-1725
- 雷泽恒, 王晓甫, 乔玉生, 许以明, 刘友勋. 2009. 湘南宜章界牌岭锡多金属矿床地质特征及成因浅析. 华南地质与矿产, 25: 43-50
- 龙宝林, 张生辉, 蔺志永, 董庆吉. 2013. 南岭地区重要找矿发现及“十二五”总体部署. 高校地质学报, 19: 189-201
- 卢友月, 付建明, 程顺波, 马丽艳, 张鲲. 2013. 湘南界牌岭锡多金属矿床含矿花岗岩SHRIMP锆石U-Pb年代学研究. 华南地质与矿产, 29: 199-206
- 毛景文, 陈晴勋, 杨开泰, 劳复天, 周科子. 1988. 桂北地区中元古代层纹状锡矿化的发现及其意义. 矿床地质, 7: 63
- 毛景文, 谢桂青, 郭春丽, 袁顺达, 程彦博, 陈毓川. 2008. 华南地区中生代主要金属矿床时空分布规律和成矿环境. 高校地质学报, 14: 510-526
- 孙涛. 2006. 新编华南花岗岩分布图及其说明. 地质通报, 25: 332-335
- 王志强, 陈斌, 马星华. 2014. 南岭芙蓉锡矿田锡石原位LA-ICP-MS U-Pb年代学及地球化学研究: 对成矿流体来源和演化的意义. 科学通报, 59: 2505-2519
- 徐克勤, 胡受奚, 孙明志, 叶俊. 1982. 华南两个成因系列花岗岩及

- 其成矿特征. 矿床地质, 1: 1–14
- 于阿朋, 王汝成, 朱金初, 谢磊, 张文兰, 车旭东. 2010. 广西花山花岗岩云英岩化分带与锡成矿过程的矿物学研究. 高校地质学报, 16: 281–293
- 钟江临, 李楚平. 2006. 湘南香花岭矽卡岩型锡矿床地质特征及控矿因素分析. 矿产与地质, 20: 147–151
- 朱金初, 陈骏, 王汝成, 陆建军, 谢磊. 2008. 南岭中西段燕山早期北东向含锡钨A型花岗岩带. 高校地质学报, 14: 474–484
- 朱金初, 王汝成, 张佩华, 谢才富, 张文兰, 赵葵东, 谢磊, 杨策, 车旭东, 于阿朋, 王禄彬. 2009. 南岭中段骑田岭花岗岩基的锆石U-Pb年代学格架. 中国科学D辑: 地球科学, 39: 1112–1127
- 朱金初, 王汝成, 陆建军, 张辉, 张文兰, 谢磊, 章荣清. 2011. 湘南癞子岭花岗岩体分异演化和成岩成矿. 高校地质学报, 17: 381–392
- 朱金初, 张佩华, 谢才富, 张辉, 杨策. 2006. 南岭西段花山-姑婆山侵入岩带锆石U-Pb年龄格架及其地质意义. 岩石学报, 22: 2270–2278
- Bhalla P, Holtz F, Linnen R L, Behrens H. 2005. Solubility of cassiterite in evolved granitic melts: Effect of T , fO_2 , and additional volatiles. *Lithos*, 80: 387–400
- Blevin P L. 2004. Redox and compositional parameters for interpreting the granitoid metallogeny of Eastern Australia: Implications for gold-rich ore systems. *Resour Geol*, 54: 241–252
- Blevin P L, Chappell B W. 1992. The role of magma sources, oxidation states and fractionation in determining the granite metallogeny of eastern Australia. *Trans R Soc Edinb-Earth Sci*, 83: 305–316
- Černý P, Blevin P L, Cuney M, London D. 2005. Granite-related ore deposits. Economic Geology 100th Anniversary Volume, Society of Economic Geologists. 337–370
- Černý P, Meintzer R E, Anderson A J. 1985. Extreme fractionation in rare-element granitic pegmatites: Selected examples of data and mechanisms. *Can Mineral*, 23: 381–421
- Che X D, Wu F Y, Wang R C, Gerdes A, Ji W Q, Zhao Z H, Yang J H, Zhu Z Y. 2015. *In situ* U-Pb isotopic dating of columbite-tantalite by LA-ICP-MS. *Ore Geol Rev*, 65: 979–989
- Debon F, Le Fort P. 1983. A chemical-mineralogical classification of common plutonic rocks and associations. *Trans R Soc Edinb-Earth Sci*, 73: 135–149
- Farges F, Linnen R L, Brown G E. 2006. Redox and speciation of tin in hydrous silicate glasses: A comparison with Nb, Ta, Mo and W. *Can Mineral*, 44: 795–810
- Feng Z H, Kang Z Q, Yang F, Liao J F, Wang C Z. 2013. Geochronology of the Limu W-Sn-Nb-Ta-bearing granite pluton in South China. *Resour Geol*, 63: 320–329
- Huang F F, Wang R C, Xie L, Zhu J C, Erdmann S, Che X D, Zhang R Q. 2015. Differentiated rare-element mineralization in an ongonite-topazite composite dike at the Xianghualing tin district, Southern China: An electron-microprobe study on the evolution from niobium-tantalum-oxides to cassiterite. *Ore Geol Rev*, 65: 761–778
- Huang X L, Wang R C, Chen X M, Hu H, Liu C S. 2002. Vertical variations in the mineralogy of the Yichun topaz lepidolite granite, Jiangxi Province, Southern China. *Can Mineral*, 40: 1047–1068
- Lehmann B. 1987. Tin granites, geochemical heritage, magmatic differentiation. *Geol Rundsch*, 76: 177–185
- Lehmann B, Dietrich A, Wallianos A. 2000. From rocks to ore. *Int J Earth Sci*, 89: 284–294
- Li J, Huang X L, He P L, Li W X, Yu Y, Chen L L. 2015. *In situ* analyses of micas in the Yashan granite, South China: Constraints on magmatic and hydrothermal evolutions of W and Ta-Nb bearing granites. *Ore Geol Rev*, 65: 793–810
- Linnen R L, Cuney M. 2005. Granite-related rare-element deposits and experimental constraints on Ta-Nb-W-Sn-Zr-Hf mineralization. In: Linnen R L, Samson I M, eds. Rare-element Geochemistry and Mineral Deposits. GAC Short Course Notes, 17: 45–68
- Linnen R L, Keppler H. 2002. Melt composition control of Zr/Hf fractionation in magmatic processes. *Geochim Cosmochim Acta*, 66: 3293–3301
- Linnen R L, Pichavant M, Holtz F. 1996. The combined effects of fO_2 and melt composition on SnO_2 solubility and tin diffusivity in haplogranitic melts. *Geochim Cosmochim Acta*, 60: 4965–4976
- Linnen R L, Pichavant M, Holtz F, Burgess S. 1995. The effect of on the solubility, diffusion, and speciation of tin in haplogranitic melt at 850°C and 2 kbar. *Geochim Cosmochim Acta*, 59: 1579–1588
- Pichavant M, Herrera J V, Boulmier S, Briquieu L, Joron J, Juteau J, Marin L, Michard A, Sheppard S M F, Treuil M, Vernet M. 1987. The Macusani glasses, SE Peru: Evidence of chemical fractionation in peraluminous magmas. In: Mysen B O, ed. Magmatic Processes: Physico-chemical Principles, Special Publication, vol.1, Geochemical Society, Pennsylvania: University Park. 359–373
- Tischendorf G. 1969. On causal relations between granitoids and endogenic tin deposits. *Zeitschrift Fur Angewandte Geol*, 15: 333–342
- Wang R C, Xie L, Chen J, Yu A P, Wang L B, Lu J J, Zhu J C. 2013. Tin-carrier minerals in metaluminous granites of the western Nanling Range (southern China): Constraints on processes of tin mineralization in oxidized granites. *J Asian Earth Sci*, 74: 361–372
- Xie L, Wang R C, Chen J, Zhu J C, Zhang W L, Lu J J, Zhang R Q. 2013. A tin-mineralized topaz rhyolite dike with coeval topaz granite enclaves at Qiguling in the Qitianling tin district, southern China. *Lithos*, 170–171: 252–268
- Xie L, Wang R C, Che X D, Huang F F, Erdmann S, Zhang W L. 2016. Tracking magmatic and hydrothermal Nb-Ta-W-Sn fractionation using mineral textures and composition: A case study from the late Cretaceous Jiepailing ore district in the Nanling Range in South China.

- [Ore Geol Rev](#), 78: 300–321
- Yin L, Pollard P, Hu SX, Taylor R. 1995. Geologic and geochemical characteristics of the Yichun Ta-Nb-Li deposit, Jiangxi Province, South China. *Econ Geol*, 90: 577–585
- Yuan S D, Mao J W, Cook N J, Wang X D, Liu X F, Yuan Y B. 2015. A Late Cretaceous tin metallogenic event in Nanling W-Sn metallogenic province: Constraints from U-Pb, Ar-Ar geochronology at the Jiepailing Sn-Be-F deposit, Hunan, China. [Ore Geol Rev](#), 65: 283–293
- Yuan S D, Peng J T, Hu R Z, Li H M, Shen N P, Zhang D L. 2008. A precise U-Pb age on cassiterite from the Xianghualing tin-polymetallic deposit (Hunan, South China). [Miner Deposita](#), 43: 375–382
- Zhang H F, Lu J J, Wang R C, Ma D S, Zhu J C, Zhang R Q. 2014. Petrogenesis of the concealed Daqiling intrusion in Guangxi and its tectonic significance: Constraints from geochemistry, zircon U-Pb dating and Nd-Hf isotopic compositions. [Sci China Earth Sci](#), 57: 1723–1740
- Zhang R Q, Lu J J, Wang R C, Yang P, Zhu J C, Yao Y, Gao J F, Li C, Lei Z H, Zhang W L, Guo W M. 2015. Constraints of *in situ* zircon and cassiterite U-Pb, molybdenite Re-Os and muscovite ^{40}Ar - ^{39}Ar ages on multiple generations of granitic magmatism and related W-Sn mineralization in the Wangxianling area, Nanling Range, South China. [Ore Geol Rev](#), 65: 1021–1042
- Zhao K D, Jiang S Y, Jiang Y H, Wang R C. 2005. Mineral chemistry of the Qitianling granitoid and the Furong tin ore deposit in Hunan Province, South China: Implication for the genesis of granite and related tin mineralization. *Eur J Mineral*, 17: 653–648
- Zhou X M, Li W X. 2000. Origin of Late Mesozoic igneous rocks in Southeastern China: Implications for lithosphere subduction and underplating of mafic magmas. [Tectonophysics](#), 326: 269–287