

doi: 10.3969/j.issn.2095-1744.2020.12.013

云南都龙锡锌多金属矿床成矿流体特征及矿床成因

成永生^{1,2,3}, 孙午萌^{1,2,3}

- (1. 有色金属成矿预测与地质环境监测教育部重点实验室(中南大学), 长沙 410083;
2. 有色资源与地质灾害探查湖南省重点实验室, 长沙 410083;
3. 中南大学 地球科学与信息物理学院, 长沙 410083)

摘要: 云南都龙锡锌多金属超大型矿床是我国重要的锡矿资源基地, 伴生铅、银、铜、铁、钨和镉等组分。针对该矿床的成矿作用与成因机制问题, 以矿床脉石矿物为研究对象, 开展了流体包裹体的离子色谱和气相色谱分析, 查明了石英、方解石、萤石中流体包裹体的气相和液相成分。结果表明, 石英流体包裹体气相成分以 CO_2 和 H_2O 为主, 其次为 N_2 , 方解石流体包裹体气相成分以 CO_2 、 H_2O 和 N_2 为主, 含有少量 H_2 ; 流体包裹体液相成分相对富 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Cl^- , F^- 含量相对较少。流体中的氮气可能来源于有机质和花岗岩中含钾硅酸盐矿物的分解, CO_2 等气相成分可能参与成矿作用; 成矿流体为富 Cl^- 、贫 F^- 的弱酸性、还原性溶液, 可与金属矿物阳离子结合形成络合物, 有助于金属的迁移; 矿床形成可能主要经历了两个阶段, 早中期阶段的水-岩反应, 中晚期阶段的天水混入和矿物沉淀, 成矿晚期矿床受岩浆热液叠加改造。

关键词: 成矿流体; 流体包裹体; 矿床成因; 锡锌多金属矿床; 都龙

中图分类号: P61

文献标志码: A

文章编号: 2095-1744(2020)12-0082-08

Ore-forming Fluid Characteristics and Metallogenesis of the Dulong Sn-Zn Polymetallic Ore Deposit in Yunnan Province

CHENG Yongsheng^{1,2,3}, SUN Wumeng^{1,2,3}

- (1. Key Laboratory of Metallogenic Prediction of Nonferrous Metals and Geological Environment Monitoring, Ministry of Education, Central South University, Changsha 410083, China;
2. Hunan Key Laboratory of Nonferrous Resources and Geological Hazards Exploration, Changsha 410083, China;
3. School of Geosciences and Info-Physics, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Dulong Sn-Zn polymetallic superlarge ore deposit in Yunnan province is an important tin resource base in China, associated with lead, silver, copper, iron, indium and cadmium. In view of the metallogenesis and genetic mechanism of the ore deposit, the ion chromatography and gas chromatography analysis of fluid inclusions were carried out with gangue minerals as the research object, and the gas and liquid phase components of fluid inclusions in quartz, calcite and fluorite were identified. The results show that the gas phase compositions of fluid inclusions in quartz are mainly CO_2 and H_2O , followed by N_2 . The gas phase compositions of fluid inclusions in calcite are mainly CO_2 , H_2O and N_2 , with a small amount of H_2 . The liquid phase compositions of fluid inclusions are relatively rich in Na^+ , Ca^{2+} and Cl^- , but F^- content is relatively low. The nitrogen in the fluid may come from the decomposition of organic matter and silicate minerals bearing potassium in

收稿日期: 2020-11-13

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41672076); 湖南省科技人才托举工程项目(2020TJ-Q01)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China(41672076); Hunan Science and Technology Talent Support Project(2020TJ-Q01)

作者简介: 成永生(1979—), 男, 教授, 博士生导师, 地质学专业, 主要研究方向为矿床学、矿床地球化学、成矿预测学、遥感地质学等。

引用格式: 成永生, 孙午萌. 云南都龙锡锌多金属矿床成矿流体特征及矿床成因[J]. 有色金属工程, 2020, 10(12): 82-89.

CHENG Yongsheng, SUN Wumeng. Ore-forming Fluid Characteristics and Metallogenesis of the Dulong Sn-Zn Polymetallic Ore Deposit in Yunnan Province [J]. Nonferrous Metals Engineering, 2020, 10(12): 82-89.

the granite, and the gaseous components such as CO_2 may involve in the mineralization. The ore-forming fluid is a weak acid and reductive solution rich in Cl^- and poor in F^- and can combine with metal mineral cations to form complex, which is helpful for metal migration. The formation of the ore deposit may have undergone two stages: water-rock reaction in the early and middle stage, rainwater mixing and mineral precipitation in the middle and late stage, and magmatic hydrothermal superimposition in the late metallogenic stage.

Key words: ore-forming fluids; fluid inclusions; ore genesis; Sn-Zn polymetallic deposit; Dulong

地处中越边境的云南都龙锡锌多金属矿床,是我国继个旧、大厂之后的又一重要锡多金属资源矿产地^[1-2]。该矿床不仅金属锡储量可观,而且伴生大量的有益组分,主要包括铅、铜、铁、银、铟和镉等,特别是富含重要的战略性关键金属资源铟^[3-4],长期以来成为国内外矿床地质学界研究的热点和焦点。尽管该矿床开采历史悠久,研究数据与工作成果也非常丰富,但围绕该矿床的形成机制问题依然存在分歧和争议,前人先后提出了岩浆热液成因、热水沉积成因、沉积—变质—热液改造成因、多成因复成等多种不同观点和认识^[5-10]。毋庸置疑,矿床成因机制的模糊与不明确,严重制约了成矿模型与找矿模型的建立,更阻碍了矿床找矿勘查以及深边部资源的可持续发展^[2,11]。

围绕都龙锡锌多金属矿床的成矿作用及其成因机制问题,本研究重点针对该矿床的成矿流体特征及其来源,开展了脉石矿物流体包裹体的气液相成分研究,旨在解析成矿流体的基本特征,揭示流体演化过程以及成矿作用机制,为深入探索矿床成因机制提供新素材。

1 区域地质背景

云南都龙锡锌多金属矿床地处华南褶皱带西南端,位于越北地块、扬子地块、哀牢山褶皱系等多个构造单元的拼合部位^[12],属于滇东南褶皱带老君山弯隆构造的西南部(图1)。

区域出露地层以古生界为主,也出露新元古界、中生界和新生界。区内构造较复杂,且断裂发育,以马关—都龙断裂、文山—麻栗坡断裂为主。文山—麻栗坡断裂总体走向呈北西向,向南东向延伸,具有多期活动特点,第一次活动始于早泥盆世,第二次活动始于早三叠世晚期,该断裂是一条长期间歇活动的断裂,严格控制地层分布^[13]。马关—都龙断裂地处区域西南侧,总体走向呈北北西向,该断裂第一次活动始于早泥盆世,第二次活动始于早二叠世晚期,其中晚二叠世和三叠纪活动最为剧烈,属长期活动的同沉积断裂,严格控制矿体。区内岩浆岩活动比较强烈,

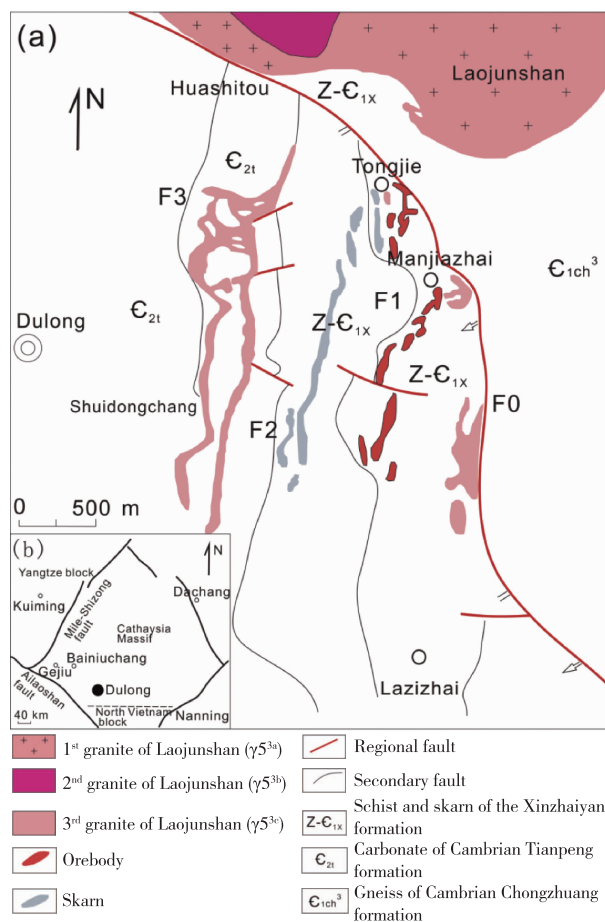


图1 云南都龙区域地质构造简图^[12]

Fig. 1 Regional geological and tectonic sketch map of Dulong in Yunnan province

具多期、多阶段特征,自古生代至新生代的各主要构造活动时期均有强度不等、类型不同的岩浆活动,包括前寒武纪、加里东期、海西期、印支期、燕山期以及喜山期,以燕山期酸性岩浆侵入为主,主要包括老君山、个旧、薄竹山等岩体,伴随锡锌多金属矿床产出^[14-15]。

2 矿床地质特征

都龙锡锌多金属矿床属锡石—硫化物矽卡岩型矿床,通常分为辣子寨、五口洞、铜街、曼家寨和南当厂五个矿段,主要赋矿地层为田蓬组^[16]。

矿区内矿体以隐伏矿体为主,整体呈南北展布,主要为沿层产出,倾角为 $10^{\circ}\sim 15^{\circ}$ 。矿体形态多样,主要呈似层状、条带状、透镜状等,少数为脉状,矿体常出现分枝、复合、膨胀、收缩等现象。赋矿围岩主要为大理岩夹少量白云岩和云母片岩,少量大理岩、片岩残留体等。矿床金属矿物种类多样,以磁铁矿、磁黄铁矿、锡石、闪锌矿、黄铜矿、方铅矿为主,少量黄铁矿、斑铜矿、毒砂等。脉石矿物以方解石、石英、透闪石、透辉石、绿泥石、绿帘石、绢云母和阳起石为主,少量石榴子石、萤石等;矿石主要呈纹层状一条带状构造、块状构造、片状一片麻状构造、斑点状—斑杂状构造、浸染状构造以及脉状—网脉状构造等^[17]。

3 实验样品与测试方法

本次研究选取都龙锌锡多金属矿床中脉石矿物样品 22 件,包括石英 7 件、方解石 14 件和萤石 1 件,流体包裹体气液相成分分析由核工业北京地质研究院分析测试研究中心承担。矿物流体包裹体无机气相成分分析实验样品为 20 件,测试仪器型号为 PE. Clarus600;实验室温度为 25°C ,包裹体的爆裂条件为:石英 550°C ,方解石 450°C ,萤石 450°C ;载气 Ar_2 ,流速 25 mL/min ,压力 100 kPa 。包裹体液相阴阳离子分析实验样品共 22 件,测试仪器型号为 DIONEX-500 离子色谱仪;检测方法和依据为

DZ/T 0064. 28—1993《地下水水质检验方法离子色谱法测定钾、钠、锂和铵》和 DZ/T 0064. 51—1993《地下水水质检验方法 离子色谱法测定氯离子、氟离子、溴离子、硝酸根和硫酸根》;实验室温度为 25°C ,相对湿度 20% ;包裹体的爆裂条件为石英 550°C ,方解石 450°C ,萤石 450°C ,爆裂时间均为 5 min 。

4 分析结果

4.1 流体包裹体气相组成

本次研究利用的样品为脉石矿物石英、方解石和萤石,矿物流体包裹体气相组分测试结果显示(见表 1),石英中流体包裹体的 H_2O (气相)为 $1.94\times 10^5\sim 2.25\times 10^5\text{ }\mu\text{L/g}$,极差为 $0.31\times 10^5\text{ }\mu\text{L/g}$,均值为 $2.09\times 10^5\text{ }\mu\text{L/g}$,变异系数 $\text{CV}=0.065$;各气相成分的含量: H_2 为 $0.678\sim 1.27\text{ }\mu\text{L/g}$,极差为 $0.592\text{ }\mu\text{L/g}$,均值为 $0.969\text{ }\mu\text{L/g}$,变异系数 $\text{CV}=0.210$; N_2 为 $1.82\sim 5.43\text{ }\mu\text{L/g}$,极差为 $3.61\text{ }\mu\text{L/g}$,均值为 $2.861\text{ }\mu\text{L/g}$,变异系数 $\text{CV}=0.482$; CO 为 $0.167\sim 0.957\text{ }\mu\text{L/g}$,极差为 $0.79\text{ }\mu\text{L/g}$,均值为 $0.537\text{ }\mu\text{L/g}$,变异系数 $\text{CV}=0.643$; CH_4 为 $0.296\sim 0.463\text{ }\mu\text{L/g}$,极差为 $0.167\text{ }\mu\text{L/g}$,均值为 $0.371\text{ }\mu\text{L/g}$,变异系数 $\text{CV}=0.176$; CO_2 为 $0.786\sim 10.9\text{ }\mu\text{L/g}$,极差为 $10.114\text{ }\mu\text{L/g}$,均值为 $5.045\text{ }\mu\text{L/g}$,变异系数 $\text{CV}=0.627$ 。

表 1 都龙锡锌多金属矿床脉石矿物流体包裹体无机气相成分组成

Table 1 Compositions of inorganic gas phase in fluid inclusions of gangue minerals in the Dulong Sn-Zn polymetallic ore deposit
/($\mu\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$)

Serial No.	Sample No.	Mineral	Test result					
			H_2	N_2	CO	CH_4	CO_2	$\text{H}_2\text{O}(\text{Gas phase})$
1	MY06-5	Quartz	1.10	5.43	0.167	0.306	0.786	1.94×10^5
2	MY13-4	Quartz	0.678	4.09	0.207	0.296	10.90	2.03×10^5
3	MY17-1	Quartz	1.27	1.89	0.180	0.361	3.04	2.30×10^5
4	MY20-1	Quartz	0.756	2.65	0.740	0.415	3.69	2.05×10^5
5	MY25-3	Quartz	1.07	2.02	0.879	0.329	6.28	2.10×10^5
6	MY25-4	Quartz	0.940	1.82	0.630	0.429	5.47	1.98×10^5
7	MY32-2	Quartz	0.972	2.13	0.957	0.463	5.15	2.25×10^5
8	MY06-3	Calcite	1.04	5.82	0.302	0.313	4.88	2.07×10^5
9	MY07-1	Calcite	1.12	4.95	0.387	0.418	5.38	1.96×10^5
10	MY08-2	Calcite	1.20	7.44	0.401	0.367	6.91	2.25×10^5
11	MY08-4	Calcite	1.35	5.79	0.549	0.500	6.04	2.15×10^5
12	MY09-1	Calcite	1.20	7.32	0.506	0.415	4.16	2.26×10^5
13	MY10-1	Calcite	1.23	7.01	0.213	0.314	4.42	2.28×10^5
14	MY12-2	Calcite	1.07	7.50	0.237	0.415	4.82	2.32×10^5
15	MY13-5	Calcite	1.03	8.25	0.096	0.143	5.73	2.56×10^5
16	MY14-1	Calcite	0.979	6.52	0.174	0.249	5.90	2.73×10^5
17	MY16-4	Calcite	1.50	6.84	0.268	0.274	5.41	3.33×10^5
18	MY17-2	Calcite	1.19	7.47	0.268	0.391	6.18	2.21×10^5
19	MY23-2	Calcite	1.52	2.37	0.219	0.591	3.15	1.44×10^5
20	MY35-1	Calcite	1.28	9.70	0.290	0.356	5.55	1.75×10^5

方解石中流体包裹体的 H_2O (气相)为 $1.44 \times 10^5 \sim 3.33 \times 10^5 \mu\text{L/g}$,极差为 $1.89 \times 10^5 \mu\text{L/g}$,均值为 $2.255 \times 10^5 \mu\text{L/g}$,变异系数 $CV=0.204$;各气相成分的含量: H_2 为 $0.979 \sim 1.52 \mu\text{L/g}$,极差为 $0.541 \mu\text{L/g}$,均值为 $1.208 \mu\text{L/g}$,变异系数 $CV=0.130$; N_2 为 $2.37 \sim 9.70 \mu\text{L/g}$,极差为 $7.33 \mu\text{L/g}$,均值为 $6.691 \mu\text{L/g}$,变异系数 $CV=0.263$; CO 为 $0.096 \sim 0.549 \mu\text{L/g}$,极差为 $0.453 \mu\text{L/g}$,均值为 $0.301 \mu\text{L/g}$,变异系数 $CV=0.430$; CH_4 为 $0.143 \sim 0.591 \mu\text{L/g}$,极差为 $0.448 \mu\text{L/g}$,均值为 $0.365 \mu\text{L/g}$,变

异系数 $CV=0.311$; CO_2 为 $3.15 \sim 6.91 \mu\text{L/g}$,极差为 $3.76 \mu\text{L/g}$,均值为 $5.272 \mu\text{L/g}$,变异系数 $CV=0.187$ 。

4.2 流体包裹体液相组成

根据流体包裹体液相阴阳离子分析测试结果(见表 2),石英流体包裹体液相成分中 Cl^- 的含量范围变化大,为 $2.25 \sim 41.5 \mu\text{g/g}$,其中最高含量为 $41.5 \mu\text{g/g}$; SO_4^{2-} 的含量范围变化大,为 $2.29 \sim 30.4 \mu\text{g/g}$,其中最高含量为 $30.4 \mu\text{g/g}$; Na^+ 的含量范围为 $2.30 \sim 14.8 \mu\text{g/g}$; Ca^{2+} 的含量范围为 $2.70 \sim 13.0 \mu\text{g/g}$ 。

表 2 都龙锡锌多金属矿床脉石矿物流体包裹体液相阴阳离子组成

Table 2 Liquid phase compositions of fluid inclusions in gangue minerals of the Dulong Sn-Zn polymetallic ore deposit

Serial No.	Sample No.	Mineral	Test result							
			F^-	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}
1	MY06-5	Quartz	0.467	2.54	2.64	2.29	11.10	14.30	2.93	2.85
2	MY13-4	Quartz	1.480	41.50	4.38	30.40	2.70			3.26
3	MY17-1	Quartz	0.650	5.44	3.25	5.92	2.76			3.32
4	MY20-1	Quartz	0.647	4.91	3.20	5.43	14.80	4.60	5.13	13.00
5	MY25-3	Quartz	0.688	5.13		4.50	3.64		4.64	4.36
6	MY25-4	Quartz	0.395	2.25			2.30			2.70
7	MY32-2	Quartz	0.472	2.43			2.40			2.88
8	MY06-3	Calcite	0.476	2.62			2.64			3.18
9	MY07-1	Calcite	0.534	5.54	3.13	3.87	9.68	3.93	3.65	6.41
10	MY08-2	Calcite	0.825	4.75	4.32	5.87	36.70	4.84	4.84	4.99
11	MY08-4	Calcite	0.610	3.35	3.37	3.61	32.50	4.00	4.02	4.55
12	MY09-1	Calcite	0.705	3.89	3.66	4.24	30.60	4.21	4.22	4.30
13	MY10-1	Calcite	2.020	8.18	5.53	14.00	4.64	4.93	5.02	4.82
14	MY12-2	Calcite	1.420	5.21	4.73	10.50	3.00			3.60
15	MY13-5	Calcite	0.898	3.63	3.77	4.58	3.26		4.26	3.93
16	MY14-1	Calcite	1.780	6.70	3.70	7.88	8.20	4.37	4.34	21.90
17	MY16-4	Calcite	0.988	4.52	3.58	4.36	8.12	4.43	4.84	29.40
18	MY17-2	Calcite	0.568	4.01	2.76	3.37	2.29			2.79
19	MY23-2	Calcite	3.050	16.00	4.30	12.50	3.00			3.64
20	MY35-1	Calcite	0.886	7.11	3.60	6.74	6.99	4.23	4.03	20.20
21	MY36-3	Calcite	0.700	5.30	3.05	5.54	8.54	3.59	3.92	23.30
22	MY16-5	Fluorite	3.910	5.93	4.23	9.84	17.4	5.04	4.77	28.40

方解石流体包裹体液相成分中 Na^+ 的含量范围变化大,最高含量为 $36.7 \mu\text{g/g}$,含量范围为 $2.29 \sim 36.7 \mu\text{g/g}$; Ca^{2+} 的含量范围变化大,最高含量达 $29.4 \mu\text{g/g}$,含量范围为 $2.79 \sim 29.4 \mu\text{g/g}$; Cl^- 的含量范围为 $2.62 \sim 16.0 \mu\text{g/g}$, SO_4^{2-} 的含量范围为 $3.37 \sim 14.0 \mu\text{g/g}$, NO_3^- 的含量范围为 $2.76 \sim 5.53 \mu\text{g/g}$ 。不难发现,石英中流体包裹体液相成分相对富 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Cl^- ,部分石英流体包裹体中 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 K^+ 、 Mg^{2+} 的含量也较多, F^- 含量相对较少;方解石流体包裹体液相成分中相对富 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- ,且大部分样品的 K^+ 、 Mg^{2+} 含量也较高, F^- 的含量也相对较少。

萤石流体包裹体液相成分分析仅有一个样品,从测试结果来看,各种离子含量普遍较高,且阳离子含量 $\text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+}$,阴离子含量 $\text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{F}^-$ 。

5 讨论

5.1 成矿流体来源

根据矿物流体包裹体无机气相成分分析结果(图 2 和图 3),石英流体包裹体气相成分以 CO_2 和 H_2O 为主,其次为 N_2 ,含有少量 H_2 ,以及微量 CH_4 和 CO , CO_2 的最高含量为 $10.9 \mu\text{L/g}$, N_2 的最高含量为 $5.43 \mu\text{L/g}$, H_2 的最高含量为 $1.27 \mu\text{L/g}$;方解

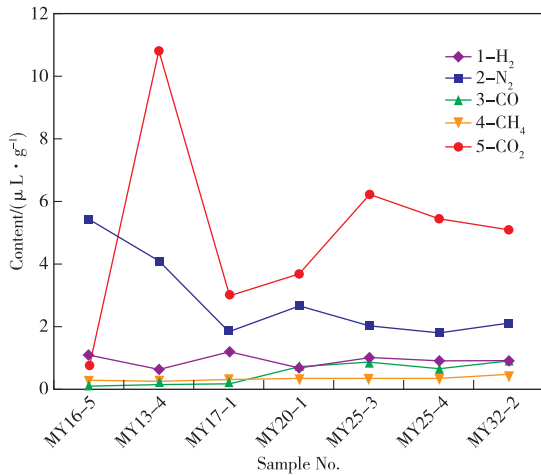


图2 都龙锡锌多金属矿床石英流体包裹体无机气相成分对比图

Fig. 2 Comparison of inorganic gas phase compositions of fluid inclusions in quartz of the Dulong Sn-Zn polymetallic ore deposit

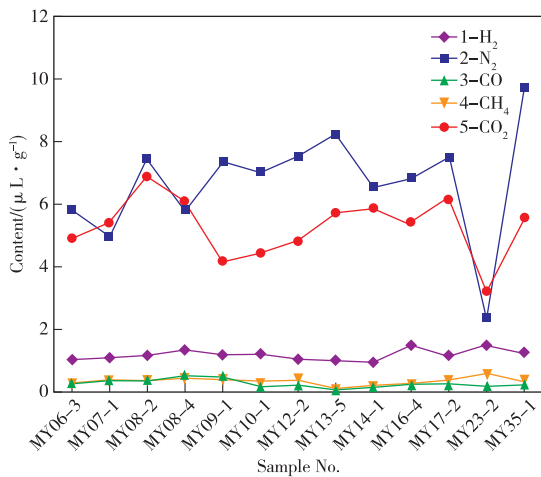


图3 都龙锡锌多金属矿床方解石流体包裹体无机气相成分对比图

Fig. 3 Comparison of inorganic gas phase compositions of fluid inclusions in calcite of the Dulong Sn-Zn polymetallic ore deposit

石流体包裹体气相成分以 CO_2 、 H_2O 和 N_2 为主,含有少量 H_2 ,以及微量 CH_4 和 CO , CO_2 的最高含量为 $6.91 \mu\text{L/g}$, N_2 的最高含量为 $9.7 \mu\text{L/g}$, H_2 的最高含量为 $1.52 \mu\text{L/g}$,液相成分以 H_2O 为主,暗示矿床形成过程中可能受含 CO_2 流体的影响。KREULEN 等^[18]提出了 N_2 的三种可能来源:1)深部源区,产自深层位(地幔)释放;2)有机质分解;3)含钾硅酸盐(黑云母、钾长石)分解。都龙矿床岩体为复式岩体,岩性为花岗岩,围岩蚀变以矽卡岩化、云英岩化、绿泥石化、硅化为主^[19],岩体的云英岩化过程中

长石的分解表明一部分氮气可能来源于花岗岩中含钾硅酸盐矿物的分解。因此,流体中的氮气可能来源于有机质分解和花岗岩中含钾硅酸盐矿物的分解。

通常而言,岩浆热液中 Na^+/K^+ 值一般小于 1,而与沉积或地下水有关岩浆热液中 Na^+/K^+ 值大于 1。从表 3 可以看出, F^-/Cl^- 均小于 1,石英流体包裹体中的 F^-/Cl^- 值介于 $0.04\sim0.19$,方解石中流体包裹体的 F^-/Cl^- 值范围为 $0.10\sim0.27$,石英流体包裹体中的 Na^+/K^+ 介于 $0.78\sim3.22$,方解石中流体包裹体的 Na^+/K^+ 介于 $0.94\sim8.13$ 。可以看出,大部分样品 Na^+/K^+ 大于 1,而 F^-/Cl^- 值均小于 1,表明成矿流体富 K^+ 、富 Cl^- 、贫 F^- ,该区成矿流体具有岩浆热液特性,为弱酸性、较还原性溶液, CO_2 等气相成分可能参与成矿作用。

表3 都龙锡锌多金属矿床脉石矿物流体包裹体液相成分组成

Table 3 Composition of liquid phase in fluid inclusions of gangue minerals in the Dulong Sn-Zn polymetallic ore deposit

Serial No.	Sample No.	Mineral	Ratio	
			F^-/Cl^-	Na^+/K^+
1	MY06-5	Quartz	0.18	0.78
2	MY13-4	Quartz	0.04	/
3	MY17-1	Quartz	0.12	/
4	MY20-1	Quartz	0.13	3.22
5	MY25-3	Quartz	0.13	/
6	MY25-4	Quartz	0.18	/
7	MY32-2	Quartz	0.19	/
8	MY06-3	Calcite	0.18	/
9	MY07-1	Calcite	0.10	2.46
10	MY08-2	Calcite	0.17	7.58
11	MY08-4	Calcite	0.18	8.13
12	MY09-1	Calcite	0.18	7.27
13	MY10-1	Calcite	0.25	0.94
14	MY12-2	Calcite	0.27	/
15	MY13-5	Calcite	0.25	/
16	MY14-1	Calcite	0.27	1.88
17	MY16-4	Calcite	0.22	1.83
18	MY17-2	Calcite	0.14	/
19	MY23-2	Calcite	0.19	/
20	MY35-1	Calcite	0.12	1.65
21	MY36-3	Calcite	0.13	2.38
22	MY16-5	Fluorite	0.66	3.45

5.2 矿床成因机制

根据流体包裹体成分分析结果,液相成分相对富含 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Cl^- , F^- 的含量相对较少(图 4 和图 5)。一般阳离子 $\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$,阴离子 $\text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{F}^-$ 。综合来看,成矿流体为 $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}$ 溶液及 SO_4^{2-} 性质的 Na 质溶液,为富含 CO_2 、 N_2 、 H_2 、 CH_4 、 CO 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 的弱酸性、较还原性溶液。流体包裹体

气相成分以 CO_2 和 H_2O 为主,其次为 N_2 ,含有少量 H_2 ,以及微量 CH_4 和 CO ,液相成分以 H_2O 为主。流体中的氮气可能来源于有机质分解和花岗岩中含 K 硅酸盐矿物的分解。 CO_2 、 N_2 等气相成分可能与有机质热降解物参与成矿有关。这种富 Cl^- 、贫 F^- 的弱酸性、还原性溶液,可与都龙锡锌矿床的主要金属矿物阳离子结合,以络合物的形式进行运移。

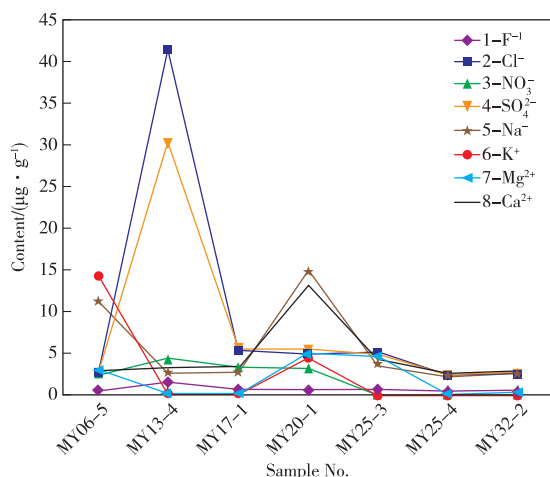


图 4 都龙锡锌多金属矿床石英流体包裹体液相阴阳离子对比图

Fig. 4 Liquid phase ion contrast of fluid inclusions in quartz in the Dulong Sn-Zn polymetallic ore deposit

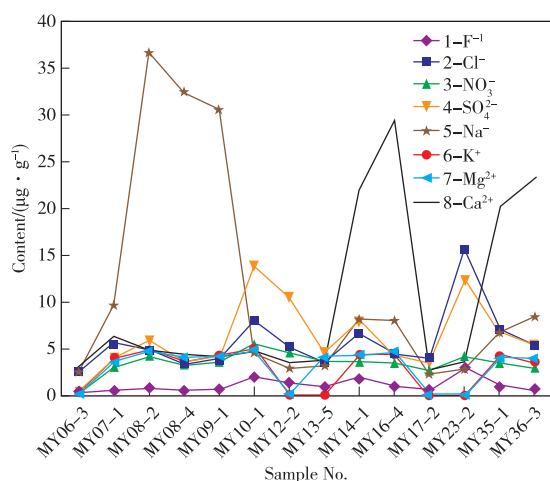


图 5 都龙锡锌多金属矿床方解石流体包裹体液相阴阳离子对比图

Fig. 5 Comparison of fluid phase anion and cation of fluid inclusions in calcite of the Dulong Sn-Zn polymetallic ore deposit

都龙矿床的矿化主要与矿区的矽卡岩化有关^[20],在成矿早期,老君山花岗岩岩浆热液释放出的偏酸性含矿流体,于运移过程中与田蓬组碳酸盐岩围岩发生水—岩反应,形成矽卡岩矿物,并伴有矽

卡岩化、绿泥石化和绿帘石化等围岩蚀变。伴随流体演化以及天水的大量加入,形成混合流体,成矿流体温度显著下降,导致矿物大量沉淀。由于不同矿物的析出温度不同,导致了不同时期的不同矿物沉淀,形成了按温度划分的矿化分带现象。成矿晚期阶段,流体以大气降水为主。因而,水—岩交代反应以及天水的加入是促成成矿作用的重要因素,且决定着矿化富集程度以及矿化分带现象。

总体来看,该矿区金属矿物沉淀机制体现为:1)成矿早中期阶段,成矿流体运移过程中与田蓬组碳酸盐岩围岩发生水—岩反应,形成大规模层状矽卡岩,导致矿质沉淀;2)成矿中晚期阶段,天水大量加入,中期以混合流体为主,晚期以大气降水为主,随着成矿流体温度显著下降以及压力降低,导致低温矿物大量沉淀^[21],且伴有碳酸盐化。都龙锡锌多金属矿床是与岩浆热液活动密切相关的矽卡岩型矿床,成矿晚期矿床受岩浆热液叠加改造。

6 结论

1)石英中流体包裹体气相成分以 CO_2 和 H_2O 为主,方解石流体包裹体气相成分以 CO_2 、 H_2O 和 N_2 为主;脉石矿物流体包裹体液相成分相对富 Na^+ 、 Ca^{2+} 和 Cl^- , F^- 含量相对较少。

2)成矿流体为富 Cl^- 、贫 F^- 的弱酸性、还原性溶液,成矿过程流体中的 Cl^- 等阴离子通过与金属阳离子结合形成络合物,从而进一步促进了成矿元素的活化与迁移。

3)矿床形成可能经历了早中期阶段的水—岩反应以及中晚期阶段的天水混入与矿物沉淀;成矿作用与岩浆热液活动联系紧密,成矿晚期岩浆热液对矿床叠加改造显著。

参考文献:

- [1] 叶霖,鲍谈,刘玉平,等. 云南都龙锡锌多金属矿床成矿阶段与成矿流体[J]. 矿物学报,2016,36(4):503-509.
YE Lin,BAO Tan,LIU Yuping. Mineralization stages and ore-forming fluid of Dulong Sn-Zn polymetal ore deposit,Yunnan province,China[J]. Acta Mineralogica Sinica,2016,36((4): 503-509.
- [2] 薛伟,张达,李成远,等. 滇东南都龙锡锌铜多金属矿床构造控矿模式及找矿方向[J]. 地质力学学报,2019,25(1):77-89.
XUE Wei,ZHANG Da,LI Chengyuan,et al. Structural ore-controlling model and prospecting research for the Dulong Sn-Zn-In polymetallic deposit, southeastern

- Yunnan[J]. Journal of Geomechanics, 2019, 25(1): 77-89.
- [3] 李湖玲,李廷俊,叶勤富. 都龙矿区超低品位资源利用现状和远景[J]. 矿物学报, 2016, 36(4): 535-539.
LI Huling, LI Tingjun, YE Qinfu, et al. Exploitation and utilization of ultralow grade resource in Dulong mine, Yunnan, China [J]. Acta Mineralogica Sinica, 2016, 36(4): 535-539.
- [4] 王礼兵,艾金彪. 马关县都龙锡矿中辉钼矿铷-锶同位素特征及意义[J]. 云南地质, 2018, 37(2): 189-194.
WANG Libing, AI Jinbiao. The Rb-Sr isotope feature and significance of molybdenite in Dulong Sn deposit of Maguan[J]. Yunnan Geology, 2018, 37(2): 189-194.
- [5] 刘玉平. 一个受后期改造和热液叠加的块状硫化物矿床——都龙超大型锡锌多金属矿床[J]. 矿物岩石地球化学通报, 1998, 17(1): 22-24.
LIU Yuping. Geochemistry of Dulong superlarge Tin-Zinc-Polymetallic deposit, Yunnan [J]. Bulletin of Mineralogy Petrology and Geochemistry, 1998, 17(1): 22-24.
- [6] 刘玉平,李正祥,李惠民,等. 都龙锡锌矿床锡石和锆石 U-Pb 年代学: 滇东南白垩纪大规模花岗岩成岩-成矿事件[J]. 岩石学报, 2007, 23(5): 967-976.
LIU Yuping, LI Zhengxiang, LI Huimin, et al. U-Pb geochronology of cassiterite and zircon from the Dulong Sn-Zn deposit: Evidence for cretaceous large-scale granitic magmatism and mineralization events in southeastern Yunnan province, China [J]. Acta Petrologica Sinica, 2007, 23(5): 967-976.
- [7] 成永生,孙午萌. 云南都龙锡锌多金属矿床硫铅同位素地球化学示踪[J]. 有色金属(矿山部分), 2019, 71(6): 32-36.
CHENG Yongsheng, SUN Wumeng. Sulfur and lead isotope geochemistry of the Dulong Sn-Zn polymetallic ore deposit, Yunnan province, China [J]. Nonferrous Metals (Mining Section), 2019, 71(6): 32-36.
- [8] XU B, JIANG S Y, WANG R. Late Cretaceous granites from the giant Dulong Sn-polymetallic ore district in Yunnan province, South China: Geochronology, geochemistry, mineral chemistry and Nd-Hf isotopic compositions[J]. Lithos, 2015, 218/219: 54-72.
- [9] 冯佳睿,毛景文,裴荣富,等. 云南瓦渣钨矿区老君山花岗岩体的 SHRIMP 锆石 U-Pb 定年、地球化学特征及成因探讨[J]. 岩石学报, 2010, 26(3): 845-857.
FENG Jiarui, MAO Jingwen, PEI Rongfu, et al. Shrimp zircon U-Pb dating and geochemical characteristics of Laojunshan granite intrusion from the Wazha tungsten deposit, Yunnan province and their implications for petrogenesis[J]. Acta Petrologica Sinica, 2010, 26(3): 845-857.
- [10] 李长哲,曾凯,刘恒达,等. 云南马关都龙超大型锡锌铜多金属矿床成因评述[J]. 长春工程学院学报(自然科学版), 2014, 15(4): 99-105.
LI Changzhe, ZENG Kai, LIU Hengda, et al. Review of the genesis of Dulong Tin-Zinc-Copper polymetallic deposit in Maguan, Yunnan province, China[J]. Journal of Changchun Institute of Technology (Natural Science Edition), 2014, 15(4): 99-105.
- [11] 张世奎,苏航,陶志华. 都龙锡锌多金属矿床控矿因素及成因的再认识[J]. 地球学报, 2013, 34(增刊 1): 115-121.
ZHANG Shikui, SU Hang, TAO Zhihua. A further discussion on ore-controlling factors and genesis of the Dulong Sn-Zn polymetallic deposit in southeast Yunnan[J]. Acta Geoscientica Sinica, 2013, 34(S1): 115-121.
- [12] 何芳,张乾,刘玉平,等. 云南都龙锡锌多金属矿床铅同位素组成: 成矿金属来源制约[J]. 矿物学报, 2015, 35(3): 309-317.
HE Fang, ZHANG Qian, LIU Yuping, et al. Lead isotope compositions of Dulong Sn-Zn polymetallic deposit, Yunnan, China: Constraints on ore-forming metal sources [J]. Acta Mineralogica Sinica, 2015, 35(3): 309-317.
- [13] 苏航,韦文彪,陶志华,等. 云南都龙矿区隐伏花岗岩地质地球化学特征与锡锌成矿作用[J]. 矿物学报, 2016, 36(4): 488-496.
SU Hang, WEI Wenbiao, TAO Zhihua, et al. Geological and geochemical characteristics of later Yanshanian concealed granite and its relation with Sn-Zn polymetallic mineralization [J]. Acta Mineralogica Sinica, 2016, 36(4): 488-496.
- [14] 张斌辉,丁俊,任光明,等. 云南马关老君山花岗岩的年代学、地球化学特征及地质意义[J]. 地质学报, 2012, 86(4): 587-601.
ZHANG Binhui, DING Jun, REN Guangming, et al. Geochronology and geochemical characteristics of the Laojunshan granites in Maguan county, Yunnan province, and its geological implications [J]. Acta Geologica Sinica, 2012, 86(4): 587-601.
- [15] 蓝江波,刘玉平,叶霖,等. 滇东南燕山晚期老君山花岗岩的地球化学特征与年龄谱系[J]. 矿物学报, 2016, 36(4): 441-454.
LAN Jiangbo, LIU Yuping, YE Lin, et al. Geochemistry and age spectrum of late Yanshanian granites from Laojunshan area, southeastern Yunnan province, China [J]. Acta Mineralogica Sinica, 2016,

- 36(4): 441-454.
- [16] 刘玉平,李朝阳,谷团,等.都龙锡锌多金属矿床成矿物质来源的同位素示踪[J].地质地球化学,2000,28(4): 75-82.
- LIU Yuping, LI Chaoyang, GU Tuan. Isotopic constraints on the source of ore-forming materials of Dulong Sn-Zn polymetallic deposit, Yunnan [J]. *Geology-Geochemistry*, 2000, 28(4): 75-82.
- [17] 王小娟,刘玉平,缪应理,等.都龙锡锌多金属矿床 LA-MC-ICPMS 锡石 U-Pb 测年及其意义[J].岩石学报, 2014, 30(3): 867-876.
- WANG Xiaojuan, LIU Yuping, MIAO Yingli, et al. In-situ LA-MC-ICPMS cassiterite U-Pb dating of Dulong Sn-Zn polymetallic deposit and its significance [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2014, 30(3): 867-876.
- [18] KREULEN R and SCHUILING R D. N_2 - CH_4 - CO_2 fluids during formation of the dome de l'Agoutt, France[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1981, 46: 193-203.
- [19] 曾志刚,李朝阳,刘玉平.老君山成矿区变质成因夕卡岩的地质地球化学特征[J].矿物学报,1999,19(1):48-55.
- ZENG Zhigang, LI Chaoyang, LIU Yuping. *Geology and geochemistry of metamorphogenic skarn from Laojunshan metallogenic province* [J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 1999, 19(1): 48-55.
- [20] 廖震,刘玉平,李朝阳,等.都龙锡锌矿床绿泥石特征及其成矿意义[J].矿床地质,2010,29(1):169-176.
- LIAO Zhen, LIU Yuping, LI Chaoyang. Characteristics of chlorites from Dulong Sn-Zn deposit and their metallogenic implications[J]. *Mineral Deposits*, 2010, 29(1): 169-176.
- [21] 李忠烜,刘玉平,叶霖,等.云南马关都龙锡锌多金属矿床鲕状黄铁矿微束分析[J].矿物学报,2016,36(4): 510-518.
- LI Zhongxuan, LIU Yuping, YE Lin, et al. Microanalysis of oolitic pyrite in Dulong Sn-Zn polymetallic deposit, Maguan, Yunnan province, China[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2016, 36(4): 510-518.

(上接第 74 页, Continued from P74)

- [14] 邓陈雄.基于矿物交互影响的低品位钛铁矿浮选分离基础研究[D].沈阳:东北大学,2015.
- DENG Chenxiong. Research on the reciprocal influences among low-grade ilmenite ores in flotation[D]. Shenyang: Northeastern University, 2015.
- [15] 王贤晨,李龙江,李先海. TOC 分析仪测定矿物表面药剂吸附量研究[J].矿冶工程,2016,36(4):64-67.
- WANG Xianchen, LI Longjiang, LI Xianhai. Measurement of reagents adsorption capacity on mineral surface with TOC analyzer [J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2016, 36(4): 64-67.
- [16] 胡岳华,邱冠周,王淀佐.细粒浮选体系中扩展的 DLVO 理论及应用[J].中南矿冶学院学报,1994, 25(3):81-100.
- HU Yuehua, QIU Guanzhou, WANG Dianzuo. Extended DLVO theory and its applications in flotation of fine particles [J]. *Journal of the Central South Institute Mining and Metallurgy*, 1994, 25(3): 81-100.
- [17] 邱冠周,胡岳华,王淀佐.颗粒间相互作用与细粒浮选[M].长沙:中南工业大学出版,1993(6):26-72.
- QIU Guanzhou, HU Yuehua, WANG Dianzuo. Particle interaction and fine particle flotation [M]. Changsha: Central South University of Technology Press, 1993(6): 26-72.
- [18] ZHANG M Q, LIU Q, LIU J T. Extended DLVO theory applied to coal slime-water suspensions [J]. *Journal of Central South University*, 2012, 19 (12): 3558-3563.