

doi: 10.12097/gbc.2024.04.033

张紫皓, 刘晓凤, 丰志杰, 姚希柱, 吴昌志. 2025. 锡的赋存状态及迁移规律: 对锡铁山矿床成因的启示[J]. 地质通报, 44(7): 1201–1214.

Zhang Zihao, Liu Xiaofeng, Feng Zhijie, Yao Xizhu, Wu Changzhi. 2025. Occurrences and migration behavior of tin: Implications for the genesis of the Xitieshan deposit[J]. Geological Bulletin of China, 44(7): 1201–1214(in Chinese with English abstract).

锡的赋存状态及迁移规律: 对锡铁山矿床成因的启示

张紫皓¹, 刘晓凤¹, 丰志杰², 姚希柱², 吴昌志^{1,3*}

(1. 西部矿产资源与地质工程教育部重点实验室, 长安大学地球科学与资源学院, 陕西 西安 710054; 2. 南京大学地球科学与工程学院, 江苏 南京 210023; 3. 新疆自然资源与生态环境研究中心, 新疆 乌鲁木齐 830000)

摘要:【研究目的】青海锡铁山矿床是中国最大的铅锌矿之一, 其围岩发育大量基性火山岩, 但金属元素组合以 Pb 和 Zn 为主, 缺乏与围岩特征对应的 Cu、Sn 等成矿元素, 造成前人对其原始成因类型是火山岩容矿的块矿硫化物矿床 (VMS) 还是碎屑岩容矿的块状硫化物矿物 (SEDEX) 存在分歧。【研究方法】通过细致的显微镜岩相学观察, 结合矿物自动分析系统 (TIMA) 和电子探针 (EPMA) 分析, 对锡铁山矿床中不同类型的矿石开展综合分析研究。【研究结果】锡铁山矿床层状/似层状矿体中的主要矿石分为纹层状、薄层状和厚层状矿石 3 类, 分别代表原始沉积矿层、轻度重结晶矿层和变质再活化矿层。锡在代表喷流沉积阶段的纹层状矿石中主要赋存于与胶黄铁矿共生的铁氧化物中; 在代表轻度重结晶的薄层状矿石中主要赋存于黄铁矿层伴生的石英中, 少数分布于黄铁矿晶格缺陷的他形锡石中; 而在遭受变质再活化的厚层状矿石中主要分布于后期闪锌矿细脉和方铅矿细脉中, 其中方铅矿细脉中主要为自形粒状黄锡矿和他形—半自形粒状锡石。【结论】结合区域地质演化和矿石成分变化特征, 提出锡铁山矿床为 VMS, 并经历了三阶段演化, 即喷流沉积阶段、成岩重结晶阶段和变质改造阶段。在上述演化过程中, 矿床中的锡经历了早期喷流沉积富集和随后的变质再活化迁移, 形成了如今贫锡的现状。研究认为, 锡铁山矿床形成后经历强烈的变质改造作用是锡铁山富铅锌而贫锡等亲铁质岩成矿元素的主要原因。

关键词: 锡; 矿石组构; 赋存状态; VMS; 锡铁山矿床; 青海

创新点: 对锡铁山矿床的矿石进行了分类并明确其成因, 详述 Sn 元素赋存状态; 提出三阶段演化模型, 揭示锡的迁移过程; 指出强烈变质改造作用是矿床富铅锌贫锡的主因, 为矿床成因研究提供新视角与依据。

中图分类号: P618.44 文献标志码: A 文章编号: 1671-2552(2025)07-1201-14

Occurrences and migration behavior of tin: Implications for the genesis of the Xitieshan deposit

ZHANG Zihao¹, LIU Xiaofeng¹, FENG Zhijie², YAO Xizhu², WU Changzhi^{1,3*}

(1. Key Laboratory of Western China's Mineral Resources and Geological Engineering, Ministry of Education, School of Earth Science and Resources, Chang'an University, Xi'an 710054, Shaanxi, China; 2. School of Earth Sciences and Engineering, Nanjing University, Nanjing 210023, Jiangsu, China; 3. Xinjiang Natural Resources and Ecological Environment Research Center, Urumqi 830000, Xinjiang, China)

Abstract: [Objective] The Xitieshan deposit in Qinghai Province is one of the largest lead–zinc (Pb–Zn) deposits in China. Although its host rocks are dominated by mafic volcanic rocks, the ore exhibits a metal assemblage primarily composed of Pb and Zn, with a notable deficiency in copper (Cu) and tin (Sn)—elements typically associated with mafic-hosted mineralization. This compositional

收稿日期: 2024-04-15; 修订日期: 2024-10-16

资助项目: 新疆维吾尔自治区“天池英才”计划和长安大学中央高校基本科研业务费专项资金(编号: 300102274303)

作者简介: 张紫皓(1996–), 男, 在读硕士生, 矿床学专业。E-mail: 2021127076@chd.edu.cn

* 通信作者: 吴昌志(1975–), 男, 教授, 博士生导师, 矿床学专业。E-mail: wucz@chd.edu.cn

mismatch has led to long-standing controversy regarding the deposit's primary genetic type as Volcanic-hosted Massive Sulfide deposit (VMS) or Sedimentary Exhalative deposit (SEDEX). **[Methods]** This study conducted a comprehensive analysis of ores from the Xitieshan deposit through detailed petrographic observations under the microscope, combined with automated mineralogy using TESCAN Integrated Mineral Analyzer (TIMA) and electron probe microanalysis (EPMA). **[Results]** The main ore types in the stratiform/sub-stratiform orebodies of the Xitieshan deposit are classified into three categories: laminated ores, thin-layered ores, and thick-layered ores, which respectively represent primary syngenetic sedimentary layers, weakly recrystallized layers, and metamorphically reactivated layers. Tin in the laminated ores, representing the exhalative sedimentary stage, is mainly hosted in iron oxides associated with gel-textured goethite. In the thin-layered ores, which reflect weak recrystallization, tin is predominantly hosted in quartz intergrown with pyrite layers, and partially occurs as anhedral cassiterite associated with lattice defects in pyrite. In the thick-layered ores, which have undergone metamorphic reactivation, tin is mainly distributed in late-stage sphalerite and galena micro-veins, with stannite occurring as euhedral grains and cassiterite as anhedral to subhedral grains within galena veins. **[Conclusions]** Based on the regional geological evolution and the compositional variation of the ores, this study proposes a three-stage evolutionary model for the Xitieshan deposit, such as the volcanic exhalation stage, the diagenetic-recrystallization stage, and the metamorphic overprint stage. Due to the complicated formation and subsequent overprinting processes, Sn underwent early-stage exhalative sedimentary enrichment followed by remobilization during a later stage of metamorphism, ultimately resulting in Sn depletion in the current orebodies of the deposit. This study suggests that the intense metamorphic transformation experienced after the formation is the primary reason for the enrichment of Pb-Zn and the concurrent depletion of Sn and other ore-forming elements typically associated with mafic host rocks in the Xitieshan deposit.

Key words: tin; ore fabric; occurrence; VMS; Xitieshan deposit; Qinghai Province

Highlights: This study establishes a classification scheme for ore types in the Xitieshan deposit and elucidates their genetic origins, providing a detailed account of the occurrence modes of tin (Sn). A three-stage evolutionary model is proposed to reveal the migration processes of Sn during deposit evolution. Furthermore, the study identifies intense metamorphic overprinting as the principal factor leading to Pb-Zn enrichment and Sn depletion in tin deposit, thereby offering a new perspective and theoretical basis for the genetic study of such deposits.

About the first author: ZHANG Zihao, male, born in 1996, master, mainly engaged in economic geology. E-mail: 2021127076@chd.edu.cn

About the corresponding author: WU Changzhi, male, born in 1975, Ph.D., professor, mainly engaged in economic geology. E-mail: wucz@chd.edu.cn

Fund support: Supported by Xinjiang Uygur Autonomous Region "Tianchi Talents" Program and Chang'an University Central Universities Fundamental Research Funds (No. 300102274303)

火山块状硫化物(VMS)矿床指赋存于海底火山沉积岩系、与海底热液喷流作用有关的硫化物矿床。VMS矿床通常具有典型的二元结构,即由上部似层状块状硫化物矿化(含>60%硫化物)和下部脉状硫化物矿化组成。前人根据VMS矿床的产出构造环境、围岩组分和成矿金属组合的差异,将其分为塞浦路斯型、黑矿型、别子型等(Franklin et al., 2005)。VMS矿床的成矿金属通常由不同比例的贱金属Cu、Zn和Pb组成。根据这些金属及围岩的基性组分含量,又可以将之细分为Cu-Zn、Zn-Cu和Zn-Pb-Cu亚类(Lydon, 1984; Barrie et al., 1999)。总体而言,当围岩组分由镁铁质向长英质过渡时,其金属组合也由Cu-Zn(Sn-Au)向Pb-Zn转变(Lydon,

1984; Franklin et al., 2005)。与VMS矿床相比,喷流沉积型(SEDEX型)矿床主要形成于碎屑沉积岩中,矿石矿物以黄铁矿、闪锌矿、方铅矿和磁黄铁矿为主,少见黄铜矿,成矿金属组合以Pb、Zn和Ag为主,少见Cu、Au和Sn。

锡铁山矿床位于柴达木盆地北缘,铅锌矿石量超过 6400×10^4 t, Pb+Zn平均品位约为9%,是中国最大的铅锌矿床之一。该矿床的赋矿围岩为下古生界滩间山群双峰式火山-沉积岩系,其中含大量基性火山岩,但其成矿金属组合以Pb、Zn为主, Au、Ag、Cu、Sn含量极低(Song et al., 2013; Leach and Song, 2019)。前人依据矿体发育特征和成矿元素组合,对锡铁山矿床的成因类型提出了多种不同认识,包括

火山喷气-热液叠加改造型(郭介人, 1985), 热液交代型(张志坚等, 1995)、SEDEX 型(祝新友等, 2006)、火山岩型(Fu et al., 2017)、碳酸岩交代型(Zhao et al., 2021)等。这是因为锡铁山矿床形成后经历了复杂的区域变质和造山作用改造, 矿床的原始成矿金属组合和矿石特征发生了巨大的变化。

前人根据矿体产状, 将锡铁山矿床的主要矿石类型划分为发育于片岩中的层状/似层状矿体、片岩大理岩接触带中的块状和不规则状矿体及后期切割地层的脉状铅锌矿体, 并且通过对后期脉状矿体的研究, 认为该矿床受到了造山作用后期流体的强烈叠加改造(吴昌志等, 2008)。矿山勘查资料显示, 锡铁山矿床的部分矿石中存在锡的富集, 但前人对于锡的赋存状态及相关矿物成因未做探讨。本文重点关注产于锡铁山矿床片岩中的层状/似层状矿体, 选择代表性矿石进行细致的显微镜岩相学观察, 结合矿物自动分析系统(TIMA)确定富锡矿物的产出特征, 进而利用电子探针(EPMA)等分析手段和 Feng et al.(2022)对相关矿物的 LA-ICP-MS 微量元素分析结果, 确定了 2 类矿体中富锡矿物的成分特征, 试图查明锡的赋存状态和还原矿床的原生金属元素组合, 限定矿床的成因类型。

1 区域地质

锡铁山铅锌矿床位于柴达木盆地北缘(以下简称柴北缘)。柴北缘长约 700 km, 宽 30~60 km, 是早古生代柴达木地块深俯冲到祁连地块之下而形成的碰撞造山带(Song et al., 2013; Sun et al., 2017)。柴北缘自北向南由 3 个主要的构造单元组成, 分别为北部的欧龙布鲁克微地块、南部的柴达木地块和二者之间的柴北缘高压—超高压造山带。柴北缘的构造布局呈北西向, 其北为祁连造山, 南为柴达木地块(戴荔果, 2019)(图 1)。区域岩浆活动从西向东由强转弱, 侵入岩主要有加里东期、海西期和印支期花岗岩类, 喷出岩主要有奥陶系滩间山群火山岩, 其次是上泥盆统、下石炭统和三叠系火山岩(孟繁聪等, 2005; 李晓彦等, 2007; 孟繁聪和张建新, 2008; Wang et al., 2021)。

柴北缘的基底为出露于矿区东北部的古元古界达肯大坂群(Pt_1dk), 主要由混合岩化的角闪岩、片岩、片麻岩和大理岩组成, 含少量榴辉岩(Yang et al., 1998; Zhang et al., 2013)。上奥陶统滩间山群(O_3tn)与达肯大坂群呈不整合接触, 其原岩为一套双峰式火山-沉积岩系, 经历了绿片岩相—角闪岩相变质作

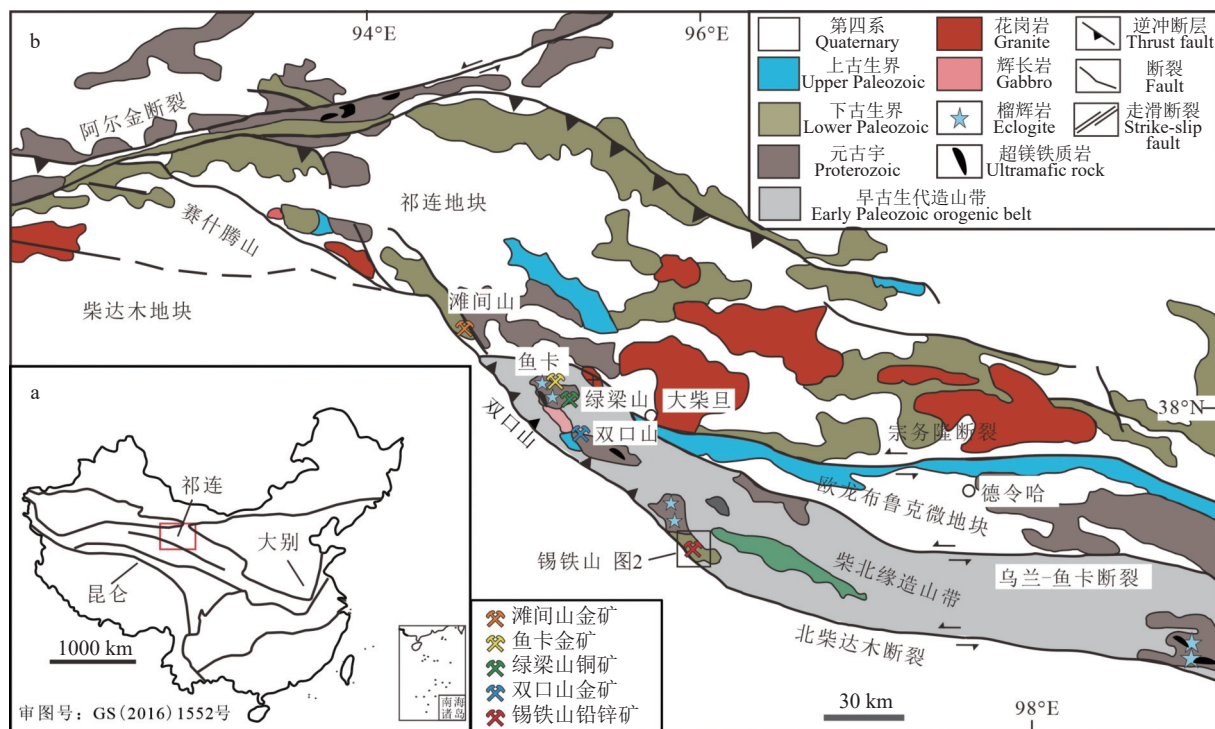


图 1 柴达木北缘造山带位置(a)及其主要构造单元和主要矿床分布(b)(据 Feng et al., 2022 修改)

Fig. 1 Location (a) and tectonic units with deposits (b) of the North Qaidam orogenic belt (modified after Feng et al., 2022)

用,为区内的主要赋矿地层(邓达文等,2003;孙华山等,2012;Zhao et al., 2017, 2021)。滩间山群之上为泥盆系阿木尼克组(D_3a)紫色砂砾岩和下石炭统城墙沟组(C_1c)粉砂岩、砾岩鲕粒灰岩、生物碎屑灰岩。区内最新的地层为第四系(Q)。

2 矿床地质

锡铁山矿床矿石储量达 6400×10^4 t, 平均品位为 Zn 4.86%、Pb 4.16%、Ag 58 g/t、Au 0.68 g/t (Hou et al., 1999; Leach and Song, 2019)。区内主要的赋矿地层上奥陶统滩间山群(O_3tn)为柴北缘上奥陶统绿岩带的一部分(张德全等, 2005; Fu et al., 2017; Sun et al., 2017)。根据岩相特征、岩性组合及沉积岩形成环境, 滩间山群自下而上依次可划分为 4 个主要单元: 下部为火山沉积(O_3tn^a), 可细分为底部基性和酸

性火山碎屑岩互层段(O_3tn^{a-1})和顶部正常沉积岩段(O_3tn^{a-2}), 其中 O_3tn^{a-2} 段是锡铁山铅锌矿床的主要赋矿层位; 中部火山碎屑岩组(O_3tn^b)岩性主要为深灰青色—灰绿色绿片岩、千枚岩、炭质石英片岩与少量的白色层状大理岩互层; 中上部为紫红色砂岩段(O_3tn^c); 最上部为基性火山岩段(O_3tn^d) (图 2)。

锡铁山矿床主要赋矿层位滩间山群(O_3tn)普遍经历了绿片岩相变质作用, 局部变质程度可达角闪岩相(Fu et al., 2017; Sun et al., 2017)。滩间山群主要发育 2 期构造变形: 早期韧性变形与晚期脆性变形, 形成了以 NE—SW 向挤压缩短为特征的构造组合(包括不对称 Z 型褶皱、石香肠和窗棱构造)和大量穿透性的片理构造, 可能为后续成矿热液进入提供了通道(吴昌志等, 2008)。前人根据矿石产状将锡铁山矿床的矿石分为发育于片岩中的层状/似层状

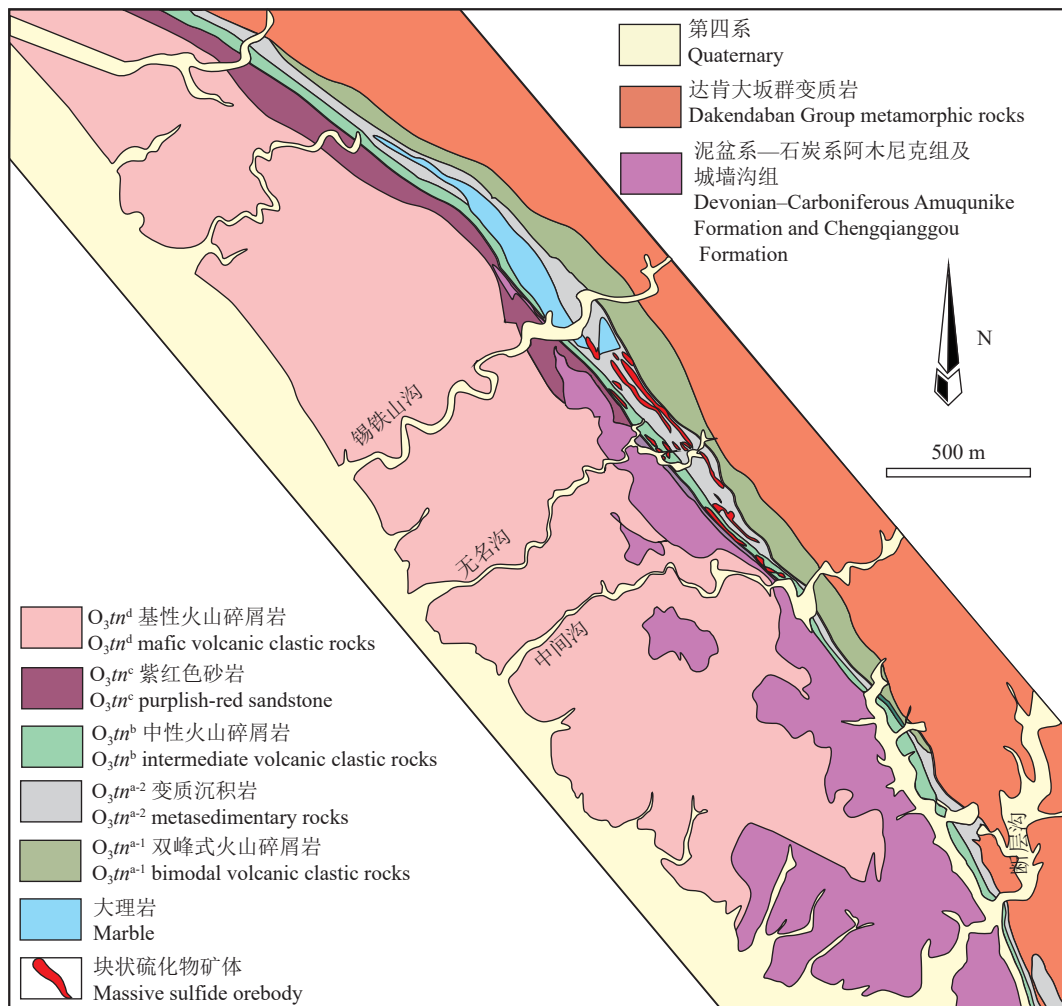


图 2 锡铁山矿床矿区地质图(据 Feng et al., 2022 修改)
Fig. 2 Geological map of the Xitishan deposit(modified after Feng et al., 2022)

矿体、片岩大理岩接触带中的块状和不规则状矿体、后期切割地层的脉状铅锌矿体。本次研究的对象主要为层状/似层状矿体和后期脉状铅锌矿体。

锡铁山层状/似层状矿体的 Pb+Zn 品位约为 9%, 是目前主要开采的矿体。这类矿体主要赋存于 O_3tn^b 和 O_3tn^{a-2} 的片岩中, 与围岩呈整合接触, 受到围岩层理控制并发育叶理和片理。 O_3tn^b 中层状矿体主要矿石矿物为黄铁矿和磁黄铁矿, 以及浸染状分布的方铅矿和闪锌矿, 部分矿体还含少量胶黄铁矿(图 3-a), 脉石矿物以石英和绿泥石为主。此外, 锡铁山矿中的大部分层状矿石经历了后期变形和重结晶作用, 矿石变为块状(保留有部分层状构造), 矿石矿物以磁黄铁矿和黄铁矿为主(磁黄铁矿明显多于黄铁矿), 呈斑状产出, 方铅矿和闪锌矿次之, 呈浸染状或与硫化物和片岩相间的条带状产出, 局部可见铅锌硫化物脉体穿插(吴昌志等, 2008)。尽管如此, 片岩中的层状/似层状矿体仍以含细粒黄铁矿为主导的层状矿石为主体(图 3-b)。

后期脉状矿体在 O_3tn^b 的片岩、 O_3tn^b 片岩与大理岩过渡带和 O_3tn^{a-2} 片岩中均有发育。按照产出形态和是否遭受后期变质变形, 脉状矿体可以分为变

质变形的细脉—网脉状体和未受变形的大脉状矿体(吴昌志等, 2008)。细脉—网脉状矿体发育于 O_3tn^b 片岩和 O_3tn^b 片岩与大理岩过渡带, 通常与浸染状矿化一同出现, 局部相互交切形成网状。脉体中的矿石矿物以黄铁矿占绝对优势, 铅锌硫化物甚少, 而脉石矿物以石英为主。脉壁围岩蚀变明显, 脉体普遍受后期构造影响发生变形, 常见含石英脉沿片岩的片理方向被拉长, 形成透镜体或石香肠构造。大脉状矿体主要赋存于 O_3tn^{a-2} 片岩中, 多呈近直立产出, 以高角度切穿层理为主。切穿层理的矿脉交代作用弱, 接触面平直且蚀变不明显; 顺层矿脉则交代强烈, 可形成港湾状接触界面。大脉状矿体中的矿石矿物以铅锌硫化物为主, 磁黄铁矿、黄铁矿和脉石矿物含量较低, 局部有纯方铅矿脉穿插层状金属硫化物矿体。

3 分析方法

矿物自动分析系统(TIMA)和电子探针(EPMA)分析均在长安大学成矿作用及其动力学实验室完成。TIMA 实验分析使用捷克 TESCAN 公司生产的 TIMA GMS 系统, 配备了 TESCAN 公司研发的

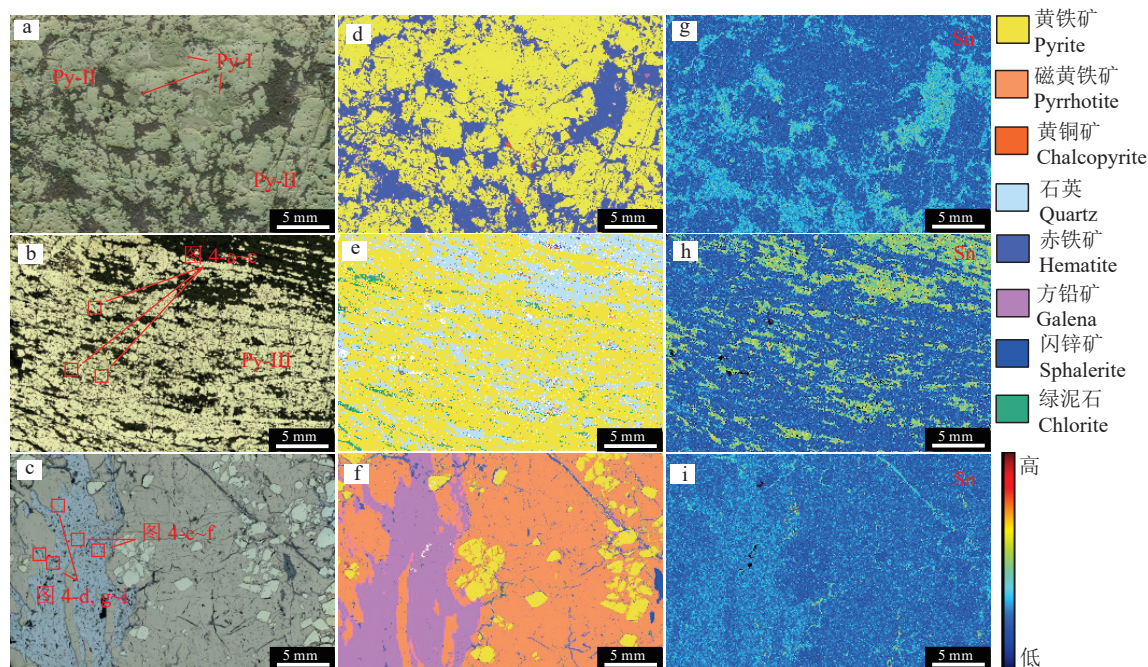


图 3 锡铁山矿床层状矿体中不同类型矿石反射光照片(a~c)、TIMA 矿物相图(d~f)及 Sn 元素相图(g~i)

Fig. 3 Reflected light photomicrographs (a~c), TIMA mineralogical phase maps (d~f), and Sn elemental distribution maps (g~i) of different ore types from the stratiform orebody in the Xitishan deposit

a, d, g—纹层状矿石; b, e, h—薄层状矿石; c, f, i—厚层状矿石。Py—黄铁矿

a, d, g—Laminated ore; b, e, h—Thin-layered ore; c, f, i—Thick-layered ore. Py—Pyrite

TESCAN Essence 和 TESCAN TIMA 软件及由 EDAX 公司研发的 APEX EDS 软件。研究选择解离分析的分析模式和点阵扫描的数据采集模式,通过设定像素值获取背散射电子图像(BSE)和 X 射线能谱(EDS)数据,每个点的 X 射线计数为 1200 kcps,像素间距为 3 μm ,能谱步长为 9 μm 。测试在高真空模式下进行,实验电压为 25 kV,电流为 7.3 nA,工作距离为 15 mm,光斑直径 63.5 nm,区块长度 1200 μm ,电流和 BSE 信号强度使用铂法拉第杯自动程序校准,EDS 信号使用 Mn 标样校准。样品靶进行抛光后将样品靶外部镀一层导电碳涂层以减少观测时产生的荷电,并增强二次电子或背散射电子信号,获得更好的信噪比。分析结果通过配套软件进行处理和校正。

使用 JXA-iHP200F 型场发射电子探针分析厚层状矿石(XT-74 与 XT-72)中不同类型锡石样品的主(微)量元素含量,测定元素包括 Fe、Mn、W、Sn、Nb、Ta、Zr、Hf、Cr、In、Si、Ti、Al 等。实验工作条件为:加速电压 15 kV,加速电流 20 nA,束斑直径为 1~5 μm ,采用天然矿物作为实验测试标样,所有测试数据均进行了 ZAF 校正处理。

4 分析结果

4.1 矿相学

锡铁山矿床中纹层状矿石(XT-82)、薄层状矿石(XT-74)和厚层状矿石(XT-72)的 TIMA 分析结果见图 3。结合显微镜下照片(图 3-a~c)和 TIMA 分析矿物相图(图 3-d~f),本次研究发现,锡铁山矿床中矿石的矿物组合和产出特征存在明显差异。纹层状矿石(XT-82,图 3-a)的矿石矿物主要为团簇状胶黄铁矿(Py-I)、他形粒状黄铁矿(Py-II)及少量黄铜矿;脉石矿物主要为赤铁矿和少量石英。他形粒状黄铁矿多产于团簇状胶黄铁矿外围,胶黄铁矿间隙多被石英和赤铁矿填充(图 3-a, d)。薄层状矿石(XT-74,图 3-b)的矿石矿物主要为自形一半自形黄铁矿(Py-III);脉石矿物为片状或透镜状的石英和绿泥石(图 3-b, e)。厚层状矿石(XT-72,图 3-c)总体呈块状,矿石矿物主要为等粒状磁黄铁矿和变斑状黄铁矿(图 3-c, f),局部可见方铅矿脉切穿矿石。

元素能谱相图(图 3-g~i)显示,Sn 元素的分布规律随着黄铁矿晶形的变化而改变。纹层状矿石中 Sn 主要存在于部分重结晶的半自形黄铁矿外围

(图 3-g)。薄层状矿石中,Sn 主要赋存于重结晶黄铁矿周围的脉石矿物中(图 3-h),但在部分黄铁矿内部也存在相对较高的 Sn 含量。厚层状矿石中所有黄铁矿和磁黄铁矿中的 Sn 含量均较低,仅在磁黄铁矿裂隙中出现较高的 Sn 含量(图 3-i),而在其后期铅锌硫化物脉中也可见 Sn 呈粒状富集,可能是热液环境中的 Sn 元素迁移形成了独立副矿物。

通过对厚层状矿石中富 Sn 矿物进行镜下观察,笔者发现了多种产出特征的锡石和黄锡矿等锡独立矿物。根据粒径、晶形和矿物共生关系,将这些锡石划分为 2 种类型。一类锡石(Cst-1)产于黄铁矿变斑晶(Py-II/III)裂隙和晶格缺陷中,形态受晶格缺陷控制,粒径较小(通常单颗粒中长轴长度不超过 25 μm),自形程度较差,且常见多颗粒叠合交错现象(图 4-a~c)。另一类锡石(Cst-2)产于穿插于厚层状矿石的方铅矿细脉中,主要呈自形粒状,粒径较大(长轴可达 50 μm),与脉体中的方铅矿颗粒密切共生,接触边界平直(图 4-d~f)。黄锡矿仅见于方铅矿细脉体与厚层状矿石的接触部位,呈半自形粒状产出(图 4-g~h)。此外,少数锡石(Cst-2S)产于方铅矿细脉与厚层状矿石的接触部位,呈他形粒状包裹于自形黄锡矿中,并被黄锡矿交代呈混圆状(图 4-g)。还有部分锡石产于赤铁矿中(Cst-2H),该锡石裂隙中包含细微的黄铜矿颗粒(图 4-i)。

4.2 矿物化学

锡铁山矿床中锡石电子探针分析结果列于表 1。前已述及,根据产出位置和自形程度可将锡铁山矿体中的锡石分为两大类。不同类型锡石成分的 Fe 和 Sn 含量呈现出明显区别,且存在明显的负相关关系,如图 5 所示,从 Cst-1 到 Cst-2,锡石自形程度越高,Sn 含量在元素总量中的占比也越高,而 Fe 含量逐渐降低。在黄铁矿晶格缺陷中的锡石(Cst-1)中 SnO_2 占比平均约为 95.44%,最低为 94.80%,而在方铅矿脉中自形程度最高的锡石(Cst-2)中 SnO_2 平均含量为 98.74%,最高可达 99.89%。被黄锡矿交代包裹的锡石虽在形态上与 Cst-1 较接近,但其 SnO_2 平均含量为 99.60%,与 Cst-2 近似,本次将其归类为 Cst-2S。被赤铁矿包裹的锡石中 SnO_2 平均含量为 98.58%,且其粒径与 Cst-2 近似,本次将其归类为 Cst-2H。总体而言,除黄铁矿晶格缺陷中的 Cst-1 外,其余的锡石 SnO_2 均较高。此外,前人研究表明,FeO 的含量差异可以指示锡石成矿温度的差异,

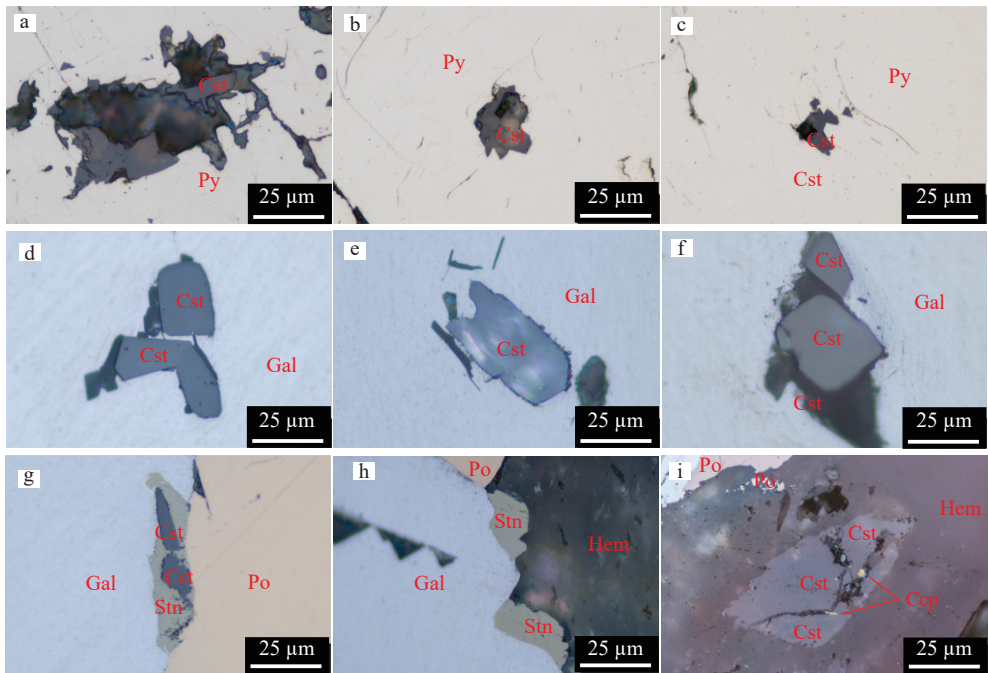


图 4 锡铁山矿床层状矿体中的薄层状和厚层状硫化物矿石中锡独立矿物产出特征

Fig. 4 Microphotographs characteristics of Sn bearing minerals in stratiform sulfide ores of the Xitieshan deposit

a~c—黄铁矿晶格缺陷中的锡石(Cst-1,产于含细粒黄铁矿的层状矿石 XT-74 中); d~f—方铅矿脉中的半自形锡石(Cst-2,产于含铅锌硫化物脉的层状矿石 XT-72 中); g—铅锌硫化物脉边部的锡石(Cst-2S),包裹于黄铁矿之中,两者呈交代关系(样品 XT-72); h—锌硫化物脉边部黄锡矿(样品 XT-72); i—充填于磁黄铁矿裂隙中的赤铁矿包裹的锡石,锡石有破裂,其内部包含细小的黄铜矿颗粒(Cst-2H,样品 XT-72)。

Ccp—黄铜矿; Cst—锡石; Gal—方铅矿; Po—磁黄铁矿; Py—黄铁矿; Stn—黄锡矿

a~c—Cassiterite (Cst-1) hosted in lattice defects of pyrite (sample XT-74 from the laminated ore containing fine-grained pyrite); d~f—Subhedral cassiterite (Cst-2) occurring in galena veins (sample XT-72 from laminated ore with development of Pb-Zn sulfide veins); g—Cassiterite (Cst-2S) at the margin of Pb-Zn sulfide vein, enclosed by stannite with a clear replacement relationship (sample XT-72); h—Stannite at the margin of galena veins, locally enclosing cassiterite (sample XT-72); i—Cassiterite (Cst-2H) enclosed in hematite that fills cracks within pyrrhotite, with fractured textures and inclusions of fine chalcopyrite grains inside. Ccp—Chalcopyrite; Cst—Cassiterite; Gal—Galena; Po—Pyrrhotite;

Py—Pyrite; Stn—Stannite

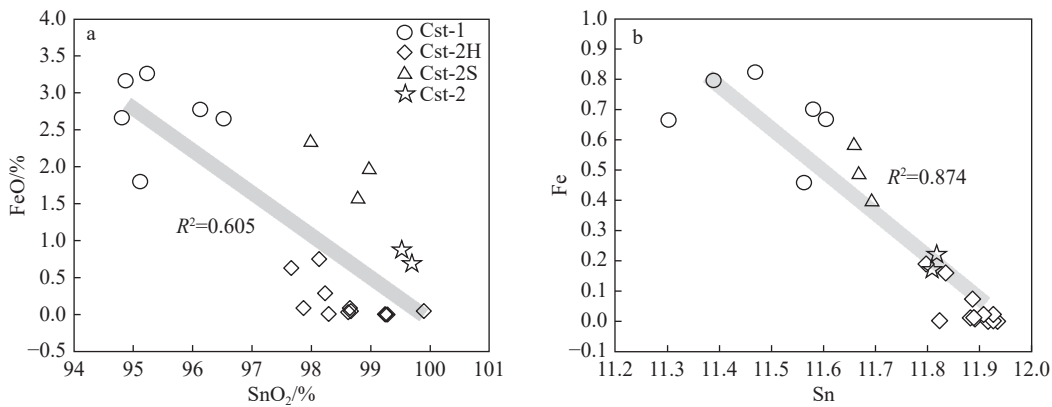


图 5 锡铁山矿床厚层状矿石中不同期次锡石 Sn-Fe 含量相关性图

Fig. 5 Sn-Fe content diagrams of cassiterite from stratiform ores of the Xitieshan deposit

a—SnO₂ 和 FeO 质量分数图; b—Sn 和 Fe 阳离子总数图

a—SnO₂ vs. FeO weight percent diagram; b—Total cation plot of Sn vs. Fe

表 1 锡铁山矿床中锡石电子探针分析结果
Table 1 Electron probe microanalysis (EPMA) results of cassiterite from the Xitishan deposit

%																	
矿石	锡石产状	样品编号	编号	SiO ₂	Nb ₂ O ₅	ZrO ₂	In ₂ O ₃	SnO ₂	TiO ₂	WO ₃	Ta ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	Cr ₂ O ₃	HfO ₂	总计
层状矿石 XT-74	包裹于黄铁矿	Cst-1-1	1	0.134	-	0.018	-	96.128	0.014	0.149	-	0.003	2.775	0.003	-	0.052	99.276
		Cst-1-2	3	0.116	-	0.04	0.081	96.522	-	-	0.102	0.009	2.648	-	-	-	99.518
		Cst-1-3	4	0.121	0.011	0.085	0.192	95.233	-	0.223	0.019	0.017	3.261	0.043	0.055	0.021	99.281
		Cst-1-1	5	0.237	-	-	0.133	94.873	0.028	0.333	0.148	0.083	3.163	-	0.184	0.157	99.339
		Cst-1-2	6	0.097	0.018	0.054	0.128	94.809	1.161	0.283	-	-	2.662	-	0.06	0.099	99.371
		Cst-1-3	7	0.069	0.011	0.089	0.165	95.117	0.511	0.015	-	0.009	1.799	0.02	0.095	0.172	98.072
铅锌硫化物脉 XT-72	与方铅脉共生	Cst-2-4	8	0.06	0.085	-	0.074	98.619	0.242	-	0.018	-	0.032	0.03	0.02	0.005	99.185
		Cst-2-5	9	0.085	0.029	-	0.189	99.255	-	0.198	-	-	-	0.023	0.01	0.078	99.867
		Cst-2-6	10	0.136	-	0.071	0.15	98.230	0.043	-	-	0.002	0.289	-	-	-	98.921
		Cst-2-7	11	0.079	-	0.093	0.122	99.280	-	-	-	-	-	0.007	-	0.172	99.753
		Cst-2-8	12	0.082	-	0.058	0.139	99.238	-	0.035	0.194	0.008	0.005	-	-	-	99.759
		Cst-2-9	13	0.071	0.052	-	0.193	97.866	0.014	-	-	-	0.088	0.017	-	0.078	98.379
		Cst-2-10	14	0.076	-	-	0.162	98.648	-	0.173	-	0.007	0.088	-	0.055	0.114	99.323
		Cst-2-11	15	0.059	0.022	-	0.146	98.291	0.527	0.045	0.009	0.007	0.008	0.09	-	0.01	99.214
		Cst-2-12	16	0.061	-	0.022	0.176	98.663	0.185	0.104	0.065	0.015	0.046	-	0.045	-	99.382
		Cst-2-13	17	0.097	0.022	0.009	0.16	97.66	-	0.148	0.065	0.022	0.63	0.033	-	-	98.846
		Cst-2-14	18	0.103	-	0.004	0.157	98.129	0.242	-	-	-	0.751	0.047	-	-	99.433
		Cst-2-15	19	0.117	0.018	0.004	0.121	99.892	0.188	-	-	-	0.048	0.023	0.052	-	100.463
	包裹于赤铁矿	Cst-2H-1	20	0.065	-	-	0.117	97.99	0.025	0.034	-	0.02	2.355	-	-	0.018	100.624
		Cst-2H-2	21	0.046	0.022	0.088	0.112	98.784	0.15	-	-	0.046	1.589	0.07	0.033	0.089	101.029
	包裹于黄锡矿	Cst-2S-1	22	0.123	-	0.053	0.04	98.975	0.025	-	0.302	-	1.986	0.02	-	-	101.524
		Cst-2S-2	23	0.125	-	0.022	0.147	99.52	0.013	-	0.097	0.002	0.873	0.04	-	-	100.839
		Cst-2S-3	24	0.137	0.044	0.035	0.144	99.691	0.075	-	0.004	-	0.688	-	0.122	-	100.940

注：“-”为低于检测限

高温有利于 Fe 进入锡石晶格中(彭明生等, 1985; 张必敏, 2006; 黄品赟, 2012)。在锡铁山矿床中, Cst-1 中 FeO 的平均含量为 2.72%, 而 Cst-2 中为 0.63%, 说明 2 类锡石形成于不同的温度条件。

对 Feng et al.(2022)LA-ICP-MS 微量元素数据进行重新处理发现, Cu 和 Sn 在早期胶黄铁矿(Py- I)中存在明显的相关性(图 6)。被测样品中 Sn 集中分布于黄铜矿和 Py- I 环带中的铁氧化物层, 含量显著高于重结晶后的 Py- II/III(图 6-b)。在纹层状矿石中重结晶黄铁矿附近, Sn 的信号值也明显增高, 且可以与 TIMA 能谱信号的特征相对应, 说明在胶黄铁矿重结晶为黄铁矿的过程中, 其内部原本包含的 Sn 发生了明显的再活化作用。此外, 纹层状矿石中 Cu、Sn 分布具有一定的相关性, 在 Py- I 中 Cu、Sn 的丰度呈振荡带状, 且丰度比 Py- II/III 更高, 在

Py- I 中 Cu 赋存于中层和外层环带, 而 Sn 在胶黄铁矿中心和最外层较富集, 在黄铜矿中二者富集区域相同, 在纹层状矿石(XT-82)中表现尤为明显(图 6-b, c)。这可能与 Sn 在硫化物矿床中进入矿物的倾向性有关, 也说明在喷流沉积和早期变质发生时存在能使 Cu 和 Sn 共同运移的环境。

5 讨论

5.1 锡的赋存状态和迁移规律

锡铁山矿床中现存的金属组合主要为 Pb-Zn, Sn 的平均含量很低(总体平均值 $\leq 1 \times 10^{-6}$)。但是前人研究表明, 代表早期沉积的层状矿体中 Sn 平均含量约为 20×10^{-6} , 部分保留了原始特征的区域高达 2000×10^{-6} , 显著高于其他部位(图 7)(孙华山等, 2012; 姚希柱等, 2019; Feng et al., 2022)。前人研究

表明, 根据层位的不同, 从 O_3tn^a 到 O_3tn^b 再到后期的 O_3tn^c 和 O_3tn^d , 黄铁矿中 Sn 平均含量经历了先升高后下降的过程 (图 7-a)。本次研究结果表明, 从代表原始沉积的胶黄铁矿(Py-I)、重结晶黄铁矿(Py-II)至变斑状黄铁矿(Py-III), Sn 含量逐渐降低 (图 7-b), 指示 Sn 含量在原始沉积阶段较高, 而至成岩和变质阶段, Sn 元素逐渐从硫化物晶格中被再活化导致含量变低。

矿物组成和元素分布相图显示, 在代表早期喷流沉积阶段纹层状矿体中, Sn 主要赋存在胶黄铁矿与他形黄铁矿外围的铁氧化物中, 其次是与胶黄铁矿共生的黄铜矿中 (图 3-g、图 6)。在代表成岩阶段的薄层状矿体中, Sn 以自形程度较差的小颗粒锡石(Cst-1)产于他形黄铁矿变形和重结晶产生的裂隙和空洞中 (图 4-a~c), 或分散于脉石矿物 (如石英) 中 (图 3-h)。在代表后期变质改造阶段的厚层状矿体中, Sn 主要赋存于晚期方铅矿细脉中的自形锡石和他形黄锡矿中, 其次赋存于磁黄铁矿变形裂隙内的脉石矿物 (图 3-i), 表明层状矿体变质改造过程造成了 Sn 的再活化, 并可能随晚期裂隙向矿体外迁出。

前人研究认为, Sn 在高温 ($>300^\circ\text{C}$)、酸性的热液体系中能以 +2/+4 价络合物被大量运移 (Heinrich, 1996; Linnen et al., 1996; 陈骏, 2000; Schmidt, 2018)。锡铁山在喷流沉积时期处于高温 (温度 $110\sim 468^\circ\text{C}$)、弱酸性 (pH 4.64~5.41) 环境 (王莉娟等, 2009; 戴荔果, 2019)。在此条件下, Sn 与 Cu 均能在络合物中以 +4 价形式被热液运移, 喷流至海底并赋存于胶黄铁矿或铁氧化物中 (Raiswell, 1982; Shumway et al., 2022)。同时, 由于 Sn 倾向于硫化物 (George et al., 2016, 2018), 黄铜矿中也有较高的 Sn 含量。由于胶黄铁矿形成后在后续的变质中极易退火重结晶变为黄铁矿, 并最终转化为磁黄铁矿 (顾连兴和徐克勤, 1986; 初凤友和陈丽蓉, 1995)。在此过程中, 重结晶矿物的自净作用会排除内部的贱金属元素 (Eldridge et al., 1988; Dubosq et al., 2018)。在埋藏成岩阶段, 此前喷流沉积阶段形成的胶黄铁矿发生重结晶形成他形细粒黄铁矿或自形一半自形黄铁矿, 而原生胶黄铁矿、黄铜矿和铁氧化物中的 Sn 会随黄铁矿重结晶过程的自净作用向外迁移, 形成类似薄层状矿体的矿物组合和元素分布特征。早古生代, 由于柴达木与阿拉善地块发生了碰

撞, 锡铁山地区发生了广泛的绿片岩相变质作用 (杨经绥等, 2001; 许志琴等, 2003; Wang et al., 2021)。受其影响, 富含细粒黄铁矿的层状矿石在变质作用过程中发生了脱硫, 其内部的细粒黄铁矿转变为磁黄铁矿或重结晶为黄铁矿变斑晶, 在此过程中 Sn、Cu 等成矿元素被大量释放, 并随着 S、Cl 等成矿介质一同发生再活化迁移。

黄锡矿的形成受温度 (通常为 $300\sim 400^\circ\text{C}$) 和 H_2S 活跃度的控制 (刘玉山, 1990; Shimizu and Tsunoda, 2008; 韩飞等, 2017)。当后期含矿流体与厚层状硫化物矿石相遇时, 流体温度和硫逸度的改变会造成方铅矿脉、闪锌矿和锡石的结晶, 而早结晶的部分锡石被硫化形成黄锡矿 (刘玉山, 1990; Kumar et al., 2023), 表现为黄锡矿包裹被交代他形的锡石残留体 (图 4-g)。在远离磁黄铁矿与方铅矿细脉接触边界的脉体内部, 早阶段形成的锡石 (Cst-1) 进一步吸收外来的 Sn 发生重结晶, 形成晚阶段锡石 (Cst-2) (图 4-d~f), 表现为 Cst-2 中 Sn 含量升高和晶体形态的增大 (图 5)。虽然 Cst-2 在 FeO 含量上相较于 Cst-1 发生了显著的降低, 说明其形成温度应低于 Cst-1 形成时所处的绿片岩相变质环境, 但黄锡矿的出现显示在后期铅锌硫化物矿脉的形成温度依然在 300°C 左右 (刘玉山, 1990; Shimizu and Tsunoda, 2008; 韩飞等, 2017), Sn 的再活化和扩散过程仍在进行。由此可见, 再活化的 Sn 可能与 Cu 类似 (Feng et al., 2022), 已大量扩散并迁出了锡铁山矿体外, 导致了现今锡铁山矿床总体贫 Sn 的现状。前人研究表明, 在特定硫化物组合下黄铜矿会成为 Sn 的优先宿主 (George et al., 2016, 2018), 与锡铁山矿床中与胶黄铁矿共生的黄铜矿具有高 Sn 含量相一致 (图 6)。

综上所述, 锡铁山早期喷流沉积期的矿体中存在一定的 Sn 原始富集, 而晚期锡独立矿物出现也表明锡铁山矿床中的 Sn 在成岩和变质改造过程中发生了显著的再活化迁移。本文据此提出锡铁山矿床的喷流沉积、成岩埋藏和变质改造的三阶段演化模型 (图 8)。在原始喷流沉积期, 锡铁山矿床原生矿石除含大量的 Pb-Zn 等成矿金属外, 还存在一定的 Cu、Au 和 Sn 的富集; 随着埋藏和成岩作用的进行, 原始喷流沉积矿石发生重结晶, 胶黄铁矿、黄铁矿和铁氧化物的重结晶伴随的自净过程促使成矿元素发生再活化迁移, Cu、Au、Sn 等活化金属元素被大量地从原生矿石中迁移出来 (Craig, 1983; 顾连兴等,

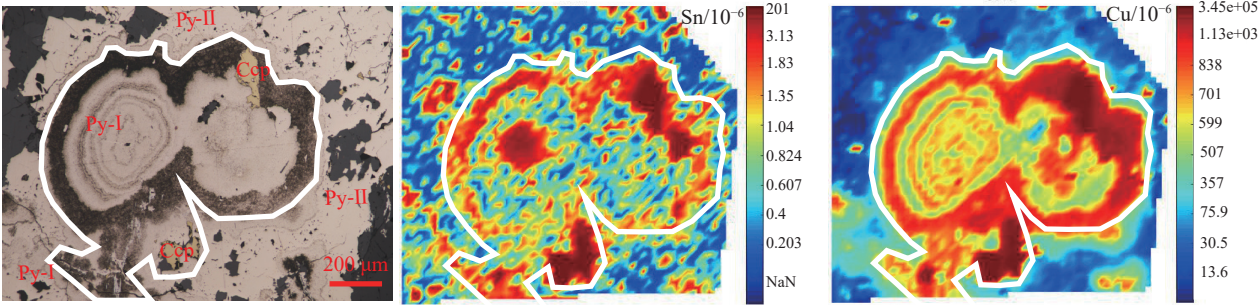


图 6 纹层状矿石(XT-82)中黄铁矿集合体的 Cu 和 Sn 含量分布图像

Fig. 6 LA-ICP-MS element maps of pyrite aggregate in laminated sulfide ore (XT-82) illustrating the distribution of Cu and Sn

Ccp—黄铜矿; Py—黄铁矿

Ccp—Chalcopyrite; Py—Pyrite

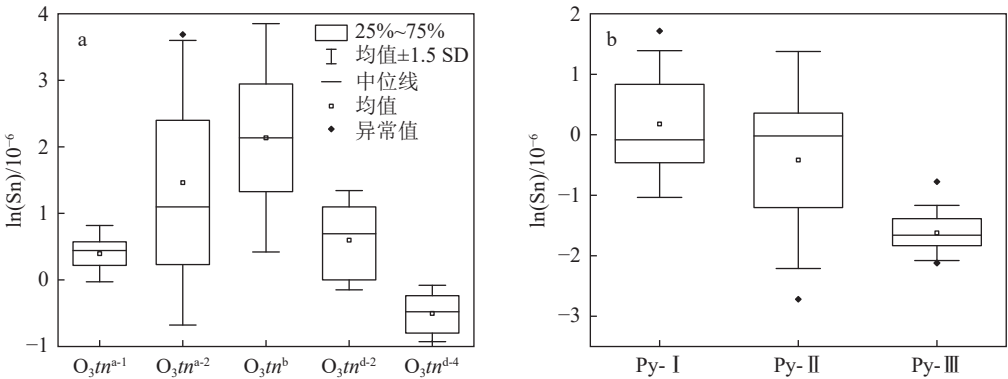


图 7 滩间山群各层位(a)和其中不同期次黄铁矿(b)的 Sn 含量箱线图(数据整理自孙华山等,2012;姚希柱等,2019)

Fig. 7 Box plot of Sn content of different formations (a) and different stages of pyrite (b)

Py- I —胶黄铁矿; Py- II —他形-半自形黄铁矿; Py- III —自形黄铁矿

Py- I —Gel-textured pyrite; Py- II —Anhedral to subhedral pyrite; Py- III —Euhedral pyrite

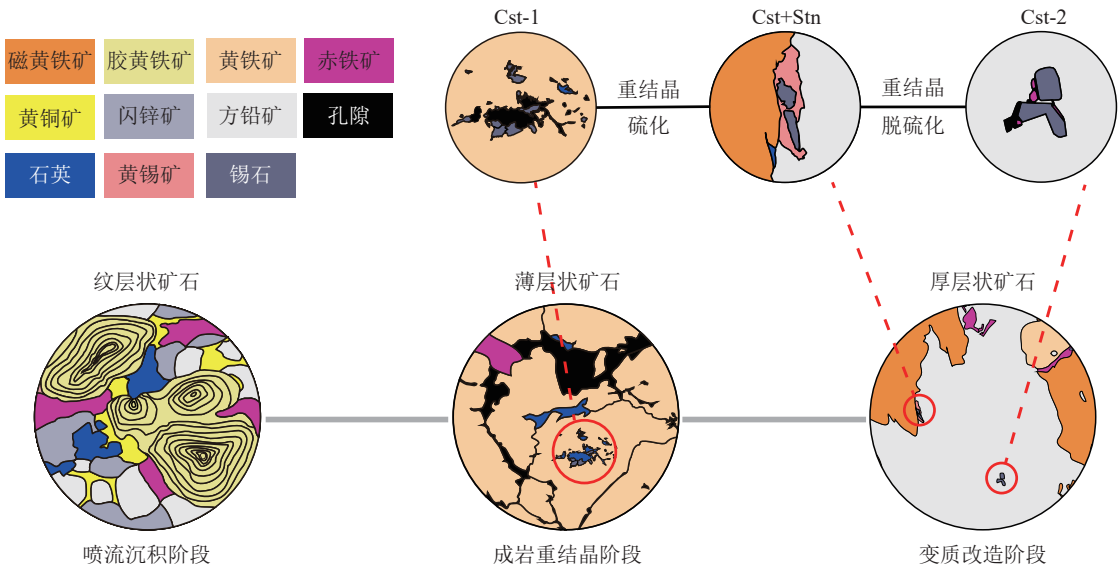


图 8 锡铁山 Sn 迁移规律和锡石成因模式图

Fig. 8 Remobilization of tin and genesis model of cassiterite in the Xitieshan deposit

2004); 随后, 受区域造山运动和相关变质作用的影响, 矿石和脉石矿物进一步发生重结晶, Sn、Cu 等成矿元素发生进一步再活化迁移, 最终造成锡铁山现今总体贫 Cu、Au 和 Sn 的现状。

5.2 对矿床成因的启示

前人对锡铁山矿床的围岩组合、矿物特征、流体性质、矿床地球化学等的研究表明, 该矿床的成矿特征与 VMS 和 SEDEX 矿床均有一定的相似性(Lentz et al., 2006; Maclellan et al., 2006; Relvas et al., 2006; Bradshaw et al., 2008; 王莉娟等, 2009; Piercey, 2011; 孙华山等, 2012; Fu et al., 2017)。锡铁山矿床的含矿围岩总体为一套双峰式火山岩, 指示其产于弧后伸展背景, 但该矿床的成矿金属以 Pb-Zn 为主, Cu-Sn-Au 等亲基性火山岩的金属含量极低。

Sn 的运移和富集均需要高温和弱酸性的条件, 其在热液中的富集通常与花岗质岩浆的活动高度相关(Lehmann, 2014, 2021; Sillitoe and Lehmann, 2022)。甚至有学者认为, 在 VMS 矿床中 Sn 依赖于花岗质围岩的浸出(Huston et al., 2011)。总体而言, 块状硫化物矿床中含 Sn 者多为 VMS 矿床, 并且 Sn 与 Cu 表现出一定的相关性, 例如 Kidd Creek (Walker et al., 1975)、Neves Corvo 矿床(Relvas et al., 2002)等, 而 SEDEX 矿床中 Sn 的平均含量低于 1×10^{-6} (Emsbo et al., 2016)。

锡铁山矿床中代表喷流沉积期的纹层状矿体的含矿围岩原岩为中基性火山岩, 主要形成于弧后裂谷环境(祝新友等, 2006, 2007; 孙华山等, 2012)。研究表明, 代表早期沉积的纹层状矿体中的 Sn 平均含量可达约 20×10^{-6} , 而在保留了较原始特征的局部可达 2000×10^{-6} (图 7) (孙华山等, 2012; 姚希柱等, 2019; Feng et al., 2022), 尤其是内部发育胶黄铁矿的样品 Sn 含量最高(祝新友等, 2006, 2007)。由于 VMS 矿床的成矿金属组合通常与围岩有密切关系(Lydon, 1984; Barrie et al., 1999; Franklin et al., 2005), 围岩中含大量镁铁质岩的 VMS 矿床通常含有较多的 Cu 并伴生一定量的 Sn。前人研究表明, 在初始喷流沉积阶段, 锡铁山具有相当高的 Cu 含量(姚希柱等, 2019; Feng et al., 2022), 而地球化学数据表明, Sn 和 Cu 在胶黄铁矿和黄铜矿中的富集存在一定相关性(图 6), 表明锡铁山矿床可能发生过 Sn 和 Cu 的共同富集(Linnen et al., 1996; Relvas et al., 2006; Fu et al., 2017; Schmidt, 2018; Sillitoe and

Lehmann, 2022), 这与锡铁山矿床的流体包裹体研究一致(王莉娟等, 2009; 孙华山等, 2012), 指示该矿床形成于高温、弱酸性条件。

综上所述, 锡铁山早期 VMS 矿体在喷流沉积时期流体可能存在 Sn 的大量运移, 并在喷流至海水后发生快速结晶而进入胶黄铁矿和铁氧化物中。矿石中 Sn 与 Cu 的相关性进一步表明, 锡铁山成矿早期存在高温、弱酸性的火山环境(王莉娟等, 2009; 戴荔果, 2019)。矿床中受改造的层状矿体和晚期切入的脉状矿体中 Sn 则来源于早期喷流沉积, 并在后期地质作用下发生变质和再活化导致 Sn 的释放和迁移, 明显不同于 SEDEX 矿床。因此, 层状矿体中 Sn 的富集现象指示锡铁山矿床的原始成矿金属组合除 Pb+Zn 和前人已发现的 Cu 外, 还含有一定的 Sn, 符合基性-双峰式火山岩环境下 VMS 矿床的成矿金属组合特征(Lydon, 1984; Barrie and Hannington, 1999), 进一步表明其为 VMS 矿床。

6 结 论

(1) 柴达木北缘锡铁山矿床的矿体类型和矿石结构复杂, 其中产于片岩中的层状/似层状矿体可被划分为纹层状、薄层状和厚层状矿石 3 类, 分别代表原始沉积矿层、轻度重结晶矿层和变质再活化矿层。

(2) Sn 在锡铁山矿床中主要有微晶锡/类质同象锡和锡独立矿物 2 种存在形式, 前者代表了原生锡的赋存状态, 主要存在于纹层状矿石和薄层状矿体中; 锡石和黄锡矿主要赋存于厚层状矿体的晚期硫化物脉体中, 是早期锡再生再活化后迁移的代表。

(3) Sn 的赋存状态表明, 锡铁山矿床在原始沉积期存在一定的 Sn、Cu 等成矿元素的富集, 后期碰撞造山和变质作用过程导致 Sn 和 Cu 等成矿元素发生显著的再活化迁移, 造成了现今锡铁山矿床富 Pb-Zn 贫 Cu-Sn 的现状。

致谢: 南京大学顾连兴教授指导了本文的前期工作, 审稿专家提出了宝贵修改意见, 在此衷心感谢。

References

- Barrie C T, Hannington M D. 1999. Classification of volcanic-associated massive sulfide deposits based on host-rock composition[J]. Reviews in Economic Geology, 8: 2-10.
- Bradshaw G D, Rowins S M, Peter J M, et al. 2008. Genesis of the Wolverine volcanic sediment-hosted massive sulfide deposit,

- Finlayson Lake District, Yukon, Canada: Mineralogical, mineral chemical, fluid inclusion, and sulfur isotope evidence[J]. *Economic Geology and the Bulletin of the Society of Economic Geologists*, 103(1): 35–60.
- Chen J. 2000. Geochemistry of tin[M]. Nanjing: Nanjing University Press (in Chinese).
- Chu F Y, Chen L R. 1995. Characteristics and genesis of Colloform pyrite from the Mid-Atlantic Ridge[J]. *Oceanologia et Limnologia Sinica*, 26(4): 350–354 (in Chinese).
- Craig J R. 1983. Metamorphic features in Appalachian massive sulphides[J]. *Mineralogical Magazine*, 47(4): 515–525.
- Dai L G. 2019. Metallogenic System of Au–Pb–Zn Deposit in Tanjianshan–Xitieshan Area in Qinghai Province[D]. Ph. D. Dissertation of China University of Geosciences (Wuhan) (in Chinese with English abstract).
- Deng D W, Kong H, Xi X S. 2003. Geochemisrry of the hydrothermal sedimentary Xitieshan Pb–Zn deposit, Qinghai Province[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 22(4): 310–313 (in Chinese with English abstract).
- Dubosq R, Lawley C J M, Rogowitz A, et al. 2018. Pyrite deformation and connections to gold mobility: Insight from micro-structural analysis and trace element mapping[J]. *Lithos*, 310(2018): 86–104.
- Eldridge C S, Bourcier W L, Ohmoto H, et al. 1988. Hydrothermal inoculation and incubation of the chalcopyrite disease in sphalerite[J]. *Economic Geology*, 83(5): 978–989.
- Emsbo P, Seal R R, Breit G N, et al. 2016. Sedimentary exhalative (sedex) zinc–lead–silver deposit model[R]. Reston, VA: US Geological Survey.
- Feng Z, Yang T, Yao X, et al. 2022. Ore forming and reworking processes in the Xitieshan Pb–Zn deposit, Qinghai Province, China: Constraints from in situ trace–element and S isotope compositions of sulfides[J]. *Ore Geology Reviews*, 149: 105103.
- Franklin J M, Gibson L, Jonasson I, et al. 2005. One hundredth anniversary volume[M]. Society of Economic Geologists: 523–560.
- Fu J, Liang X, Wang C, et al. 2017. The Xitieshan volcanic sediment–hosted massive sulfide deposit, North Qaidam, China: Geology, structural deformation and geochronology[J]. *Ore Geology Reviews*, 80: 923–946.
- George L L, Cook N J, Ciobanu C L. 2016. Partitioning of trace elements in co-crystallized sphalerite–galena–chalcopyrite hydrothermal ores[J]. *Ore Geology Reviews*, 77: 97–116.
- George L L, Cook N J, Crowe B B P, et al. 2018. Trace elements in hydrothermal chalcopyrite[J]. *Mineralogical Magazine*, 82(1): 59–88.
- Gu L X, Tang X Q, Zheng Y C, et al. 2004. Metamorphism, deformation, and remobilization of ore–forming components in the Hongtoushan Cu–Zn massive sulfide deposit, Liaoning[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 20(4): 923–934 (in Chinese with English abstract).
- Gu L X, Xu K Q. 1986. On the Carboniferous submarine massive sulphide deposits in the lower reaches of the Changjiang (Yangzi) River[J]. *Acta Geologica Sinica*, 7(2): 176–188 (in Chinese with English abstract).
- Han F, Zhong K H, Bao X C. 2017. Discovery of stannite in the Mengya'a Pb–Zn deposit, Tibet[J]. *Xinjiang Non-ferrous Metals*, 40(2): 60–61, 64 (in Chinese).
- Heinrich C A. 1996. Geochemical evolution and hydrothermal mineral deposition in Sn (–W–base metal) and other granite–related ore systems: Some conclusions from Australian examples[J]. *Short Course Handbook*, 23: 203–220.
- Hou Z, Deng J, Sun H, et al. 1999. Volcanogenic massive sulfide deposits in China: Setting, feature, and style[J]. *Exploration & Mining Geology*, 8(3): 149–175.
- Huang P Y. 2012. Morphological and geochemical studies of the cassiterite in the Taoxikeng tin deposit, Jiangxi Province[D]. Master Thesis of Nanjing University (in Chinese with English abstract).
- Huston D L, Relvas J M, Gemmell J B, et al. 2011. The role of gregites in volcanic–hosted massive sulphide ore–forming systems: an assessment of magmatic–hydrothermal contributions[J]. *Mineralium Deposita*, 46: 473–507.
- Kumar A A, Sanislav I V, Cathey H E, et al. 2023. Geochemistry of indium in magmatic–hydrothermal tin and sulfide deposits of the Herberton Mineral Field, Australia[J]. *Mineralium Deposita*, 58(7): 1297–1316.
- Leach D L, Song Y. 2019. Sediment–hosted zinc–lead and copper deposits in China[M]. Society of Economic Geologists: 325–409.
- Lehmann B. 2014. Metallogeny of tin[M]. Springer.
- Lehmann B. 2021. Formation of tin ore deposits: A reassessment[J]. *Lithos*, 402/203: 105756.
- Lentz D R, McCutcheon S R. 2006. The Brunswick No. 6 massive sulfide deposit, Bathurst mining camp, northern New Brunswick, Canada: A synopsis of the geology and hydrothermal alteration system[J]. *Exploration and Mining Geology: Journal of the Geological Society of Cim*, 15(3/4): 1–34.
- Li X Y, Chen N S, Xia X P, et al. 2007. Onstraints on timing of the Early–Paleoproterozoic magmatism and crustal evolution of the Oulongbuluke microcontinent: U–Pb and Lu–Hf isotope systematics of zircons from Mohe granitic pluton[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 23(2): 513–522 (in Chinese with English abstract).
- Linnen R L, Pichavant M, Holtz F O. 1996. The combined effects of f_{O_2} and melt composition on SnO_2 solubility and tin diffusivity in haplogranitic melts[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(24): 4965–4976.
- Liu Y S. 1990. Experimental study on the genesis of stannite in sulfide–type Cassiterite deposits[J]. *Mineral Deposits*, 9(1): 49–55 (in Chinese).
- Lydon J W, Hay T, Slack J F, et al. 2000. The geological environment of the Sullivan deposit, British Columbia[M]. St. John's, Nfld.: geological association of Canada, Mineral Deposits Division.
- Lydon J W. 1984. Ore deposit models–8. Volcanogenic massive sulphide deposits Part I: A descriptive model[J]. *Geoscience Canada*, 11(4): 195–202.
- MacLellan K L, Lentz D R, McClenaghan S H. 2006. Petrology, geochemistry, and genesis of the copper zone at the Brunswick No. 6 volcanogenic massive sulfide deposit, Bathurst mining camp, New Brunswick, Canada[J]. *Exploration and Mining Geology: Journal of*

- the Geological Society of Cim, 15(3/4): 53–75.
- Meng F C, Zhang J X, Yang J S. 2005. Tectono-thermal event of post-HP/UHP metamorphism in the Xitieshan area of the North Qaidam Mountains, western China: Isotopic and geochemical evidence of granite and gneiss[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 21(1): 47–58 (in Chinese with English abstract).
- Meng F C, Zhang J X. 2008. Contemporaneous of Early Paleozoic granite and high temperature metamorphism, North Qaidam Mountains, western China[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 24(7): 1585–1594 (in Chinese with English abstract).
- Peng M S, Lu W H, Zou Z G. 1985. Spectroscopic study of cassiterite from four types of tin deposits in China[J]. *Mineral Deposits*, 4(2): 69–76 (in Chinese).
- Piercey S J. 2011. The setting, style, and role of magmatism in the formation of volcanogenic massive sulfide deposits[J]. *Mineralium Deposita*, 46: 449–471.
- Raiswell R. 1982. Pyrite texture, isotopic composition and the availability of iron[J]. *American Journal of Science* (1880), 282(8): 1244–1263.
- Relvas J M R S, Barriga F J A S, Ferreira A, et al. 2006. Hydrothermal alteration and mineralization in the Neves-Corvo Volcanic-hosted massive sulfide deposit, Portugal. I. geology, mineralogy, and geochemistry[J]. *Economic Geology*, 101(4): 753–790.
- Relvas J M R S, Barriga F J A S, Pinto A, et al. 2002. The Neves-Corvo Deposit, Iberian pyrite belt, Portugal; impacts and future, 25 years after the discovery[J]. *Society of Economic Geologists*, 155–176.
- Schmidt C. 2018. Formation of hydrothermal tin deposits: Raman spectroscopic evidence for an important role of aqueous Sn(IV) species[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 220: 499–511.
- Shimizu M, Tsunoda K. 2008. Physicochemical environment of formation of tin sulfide-bearing[D]. *Far Eastern Studies FES*, 7: 23–40.
- Shumway S G, Wilson J, Lilova K, et al. 2022. The low-temperature heat capacity and thermodynamic properties of greigite (Fe₃S₄)[J]. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 173: 106836.
- Sillitoe R H, Lehmann B. 2022. Copper-rich tin deposits[J]. *Mineralium Deposita*, 57(1): 1–11.
- Song S, Niu Y, Su L, et al. 2013. Tectonics of the North Qilian orogen, NW China[J]. *Gondwana Research*, 23(4): 1378–1401.
- Sun H S, Zhao L J, Ning J T, et al. 2012. Metallogenic tectonic setting and ore-finding potential of Xitieshan massive sulfide lead-zinc deposit: Evidence from lithochemistry and geochemistry of ore-hosted volcanic strata, Tanjianshan Group[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 28(2): 652–664 (in Chinese with English abstract).
- Sun H, Li H, Evans N J, et al. 2017. Volcanism, mineralization and metamorphism at the Xitieshan Pb–Zn deposit, NW China: Insights from zircon geochronology and geochemistry[J]. *Ore Geology Reviews*, 88: 289–303.
- Walker R R, Matulich A, Amos A C, et al. 1975. The geology of the Kidd Creek Mine[J]. *Economic Geology*, 70(1): 80–89.
- Wang C, Yu S, Sun D, et al. 2021. Mesoproterozoic tectonic-thermal events in the Oulongbuluke Block, NW China: Constraints on the transition from supercontinent Columbia to Rodinia[J]. *Precambrian Research*, 352: 106010.
- Wang L J, Peng Z G, Zhu X Y, et al. 2009. Source and evolution of ore-fluid of the Xitieshan sedimentary-exhalative lead-zinc system, Qinghai province: Evidence from fluid inclusion and isotope geochemistry[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 25(11): 3007–3015 (in Chinese with English abstract).
- Wu C Z, Gu L X, Feng H, et al. 2008. Genetic types of orebodies in the Xitieshan lead-zinc deposit, Qinghai Province, Western China[J]. *Geology in China*, 35(6): 1185–1196 (in Chinese with English abstract).
- Wu J R. 1985. Geological characteristics of the Xitieshan massive sulfide deposit, Qinghai[J]. *Mineral Deposits*, (2): 1–12 (in Chinese).
- Xu Z Q, Yang J S, Wu C L, et al. 2003. Timing and mechanism of formation and exhumation of the Qaidam ultra-pressure metamorphic belt[J]. *Acta Geologica Sinica*, 77(2): 163–176 (in Chinese with English abstract).
- Yang J S, Song S G, Xu Z Q, et al. 2001. Discovery of coesite in the North Qaidam Early Paleozoic ultrahigh-high pressure (UHP-HP) metamorphic belt, NW china[J]. *Acta Geologica Sinica*, 75(2): 175–179 (in Chinese with English abstract).
- Yang J, Xu Z, Li H, et al. 1998. Discovery of eclogite at northern margin of Qaidam Basin, NW China[J]. *Chinese Science Bulletin*, 43(20): 1755–1760.
- Yao X Z, Yang T, Zhu Z Y, et al. 2019. Characteristics of LA-ICP-MS trace elements in pyrite: Implications for the genesis of Xitieshan deposit in Qinghai Province[J]. *Geological Journal of China Universities*, 25(6): 888–900 (in Chinese with English abstract).
- Zhang B M. 2006. Genetic mineralogy and fluid inclusion study of Cassiterite from the Qianlishan–Qitianling–Furong tin ore field, Hunan Province[D]. Master Thesis of China University of Geosciences (Beijing) (in Chinese with English abstract).
- Zhang D Q, Wang F C, Li D X, et al. 2005. Two types of massive sulfide deposits on northern margin of Qaidam basin, Qinghai Province: I. Xitieshan style SEDEX lead-zinc deposits[J]. *Mineral Deposits*, 24(5): 471–480 (in Chinese with English abstract).
- Zhang G, Zhang L, Christy A G. 2013. From oceanic subduction to continental collision: An overview of HP–UHP metamorphic rocks in the North Qaidam UHP belt, NW China[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 63: 98–111.
- Zhang Z J, Xia W H, Zhang W H, et al. 1995. Organic inclusions in the Xitieshan Pb–Zn deposit and their geological significance[J]. *Journal of Earth Science*, (2): 225–230 (in Chinese).
- Zhao Z, Leach D L, Wei J, et al. 2021. Origin of the Xitieshan Pb–Zn deposit, Qinghai, China: Evidence from petrography and S–C–O–Sr isotope geochemistry[J]. *Ore Geology Reviews*, 139: 104429.
- Zhao Z, Wei J, Santosh M, et al. 2017. Late Devonian postcollisional magmatism in the ultrahigh-pressure metamorphic belt, Xitieshan terrane, NW China[J]. *GSA Bulletin*, 130(5/6): 999–1016.
- Zhu X Y, Deng J N, Wang J B, et al. 2006. Study of two types of ore bodies in Xitieshan lead-zinc SEDEX deposit, Qinghai Province[J]. *Mineral Deposits*, (3): 252–262 (in Chinese with English abstract).
- Zhu X Y, Deng J N, Wang J B, et al. 2007. Study on Marble of the

Xitieshan Lead-Zinc SEDEX Deposit, Qinghai Province: Interaction between Exhaled Brine and Seawater[J]. Geological Review, 53(1): 52–64 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 陈骏. 2000. 锡的地球化学[M]. 南京: 南京大学出版社.
- 初凤友, 陈丽蓉. 1995. 大西洋中脊胶状黄铁矿的特征及其成因[J]. 海洋与湖沼, 26(4): 350–354.
- 戴荔果. 2019. 青海省滩间山—锡铁山地区金铅锌成矿系统[D]. 中国地质大学(武汉)博士学位论文.
- 邓达文, 孔华, 奚小双. 2003. 青海锡铁山热水沉积型铅锌矿床的地球化学特征[J]. 矿物岩石地球化学通报, 22(4): 310–313.
- 顾连兴, 汤晓茜, 郑远川, 等. 2004. 辽宁红透山铜锌块状硫化物矿床的变质变形和成矿组分再活化[J]. 岩石学报, 20(4): 923–934.
- 顾连兴, 徐克勤. 1986. 论长江中、下游中石炭世海底块状硫化物矿床[J]. 地质学报, 7(2): 176–188.
- 韩飞, 钟康惠, 包相臣. 2017. 西藏蒙亚啊铅锌矿床中黄锡矿的发现[J]. 新疆有色金属, 40(2): 60–61, 64.
- 黄品赞. 2012. 江西淘锡坑锡矿中两期锡石的形态学和地球化学研究[D]. 南京大学硕士学位论文.
- 李晓彦, 陈能松, 夏小平, 等. 2007. 莫河花岗岩的锆石 U–Pb 和 Lu–Hf 同位素研究: 柴北欧龙布鲁克微陆块始古元古代岩浆作用年龄和地壳演化约束[J]. 岩石学报, 23(2): 513–522.
- 刘玉山. 1990. 锡石硫化物型矿床中黄锡矿成因的实验研究[J]. 矿床地质, 9(1): 49–55.
- 孟繁聪, 张建新, 杨经绥. 2005. 柴北缘锡铁山早古生代 HP/UHP 变质作用后的构造热事件——花岗岩和片麻岩的同位素与岩石地球化学证据[J]. 岩石学报, 21(1): 47–58.
- 孟繁聪, 张建新. 2008. 柴北缘绿梁山早古生代花岗岩浆作用与高温变质作用的同时性[J]. 岩石学报, 24(7): 1585–1594.
- 彭明生, 卢文华, 邹正光. 1985. 我国四种锡矿床中的锡石的谱学研究[J]. 矿床地质, 4(2): 69–76.
- 孙华山, 赵立军, 宁钧陶, 等. 2012. 锡铁山块状硫化物铅锌矿床成矿构造环境及矿区南部找矿潜力: 来自滩间山群火山岩岩石化学、地球化学证据[J]. 岩石学报, 28(2): 652–664.
- 王莉娟, 彭志刚, 祝新友, 等. 2009. 青海省锡铁山 Sedex 型铅锌矿床成矿流体来源及演化: 流体包裹体及同位素地球化学证据[J]. 岩石学报, 25(11): 3007–3015.
- 郭介人. 1985. 青海锡铁山块状硫化物矿床地质特征[J]. 矿床地质, (2): 1–12.
- 吴昌志, 顾连兴, 冯慧, 等. 2008. 青海锡铁山铅锌矿床的矿体成因类型讨论[J]. 中国地质, 35(6): 1185–1196.
- 许志琴, 杨经绥, 吴才来, 等. 2003. 柴达木北缘超高压变质带形成与折返的时限及机制[J]. 地质学报, 77(2): 163–176.
- 杨经绥, 宋述光, 许志琴, 等. 2001. 柴达木盆地北缘早古生代高压—超高压变质带中发现典型超高压矿物——柯石英[J]. 地质学报, 75(2): 175–179.
- 姚希柱, 杨涛, 朱志勇, 等. 2019. 黄铁矿 LA-ICP-MS 微量元素特征: 对青海锡铁山矿床成因的启示[J]. 高校地质学报, 25(6): 888–900.
- 张必敏. 2006. 湖南千里山—骑田岭芙蓉锡矿田锡石的成因矿物学及流体包裹体研究[D]. 中国地质大学(北京)硕士学位论文.
- 张德全, 王富春, 李大新, 等. 2005. 柴北缘地区的两类块状硫化物矿床——I. 锡铁山式 SEDEX 型铅锌矿床[J]. 矿床地质, 24(5): 471–480.
- 张志坚, 夏卫华, 张文淮, 等. 1995. 锡铁山铅锌矿床有机包裹体及其研究意义[J]. 地球科学, (2): 225–230.
- 祝新友, 邓吉牛, 王京彬, 等. 2006. 锡铁山矿床两类喷流沉积成因的铅锌矿体研究[J]. 矿床地质, (3): 252–262.
- 祝新友, 邓吉牛, 王京彬, 等. 2007. 锡铁山喷流沉积矿床卤水与海水的相互作用[J]. 地质论评, 53(1): 52–64.