

文章编号:1000-4734(2009)03-0363-10

# 湘南芙蓉锡多金属矿床夕卡岩矿石的矿物化学特征

双燕<sup>1,2</sup>, 毕献武<sup>1\*</sup>, 胡瑞忠<sup>1</sup>, 彭建堂<sup>1</sup>, 朱长生<sup>2</sup>, 李大华<sup>2</sup>

(1. 中国科学院地球化学研究所 矿床地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550002;  
2. 重庆地质矿产研究院, 重庆 400042)

**摘要:**夕卡岩型锡矿是芙蓉锡矿最主要的矿化类型。以矿区内19号矿体夕卡岩型矿石为研究对象,利用电子探针定量分析方法,开展矿石的矿物化学研究。结果表明,原生夕卡岩的组成矿物主要为钙铝榴石-钙铁榴石、次透辉石-低铁辉石、铁钙闪石、马来亚石和少量的符山石、硅灰石、锡石,形成于相对较氧化的条件下,与早期侵入的角闪石黑云母花岗岩具有密切的成因联系。锡主要呈 $\text{Sn}^{4+}$ 而倾向于进入硅酸盐矿物晶格中。原生夕卡岩在黑云母花岗岩浆演化过程中分异出富F、Cl和成矿物质Sn的热液流体的作用下发生金云母化、透闪石化、绿泥石化等热液蚀变作用,形成金云母+萤石+磁铁矿+锡石矿体(I类矿体)和透闪石±透辉石+绿泥石+锡石+硫化物矿体(II类矿体)。I类矿体的形成主要受到黑云母花岗岩结晶分异的岩浆热液流体控制,而II类矿体则受到来自围岩的流体的影响。

**关键词:**夕卡岩; 退蚀变作用; 成矿热液; 矿物化学; 芙蓉锡矿

**中图分类号:**P574.2; P579; P618.4401 **文献标识码:**A

**作者简介:**双燕,女,1981年生,博士,从事成矿流体地球化学研究. E-mail:shy0124@yahoo.com.cn

夕卡岩型矿床是一种具有重要工业意义的矿床类型,是世界上富铁矿、钨、锡、银、铅、锌、金和金云母、透辉石、硅灰石等金属和非金属矿产的重要来源<sup>[1]</sup>。许多世界著名的大型、超大型钨锡多金属矿床均与夕卡岩有着密切的联系,如著名的柿竹园特大型钨锡多金属矿床<sup>[2]</sup>、香花岭Sn-W-Pb-Zn矿床<sup>[3]</sup>、个旧锡多金属矿床<sup>[4]</sup>,以及最近发现的芙蓉超大型Sn-W多金属矿床,夕卡岩的成因一直以来受到许多地质学者的关注<sup>[1,5-7]</sup>。

湖南芙蓉锡多金属矿床是新近发现的具有巨大找矿潜力的锡矿床,富有Sn、W以及Mo、Bi、Cu、Pb、Zn等多金属,并以锡矿化类型复杂、找矿潜力巨大而著称。该矿床自1996年在湘南地质调查院进行异常普查时被发现后,随着《湖南千里山-骑田岭锡铅锌矿评价》新一轮的国土资源大调查的开展,大量的地质工作者对其成矿背景、矿化类型、骑田岭花岗岩的基本特征等基础地质以

及成岩成矿时代和动力学背景做了大量的研究工作并取得了重要进展。研究表明,芙蓉锡矿主成矿为燕山早期,稍晚于骑田岭岩体侵入时间,成岩与成矿具有密切的时空关系,成岩过程中有可能分异出成矿所需的流体,成矿物质来源于深部,矿床属中-高温热液矿床<sup>[8-12]</sup>。夕卡岩型锡矿是芙蓉锡矿主要的矿化类型,目前探明该类型的锡资源量约27万t<sup>[13]</sup>。前人对该矿化类型作了大量的矿物学、年代学以及找矿潜力的研究工作,但是缺乏对该矿区夕卡岩的形成条件及其与骑田岭岩体关系的深入研究。本文拟通过对芙蓉锡矿夕卡岩型矿石进行详细的矿物化学研究,探讨该矿床地质特征、成矿作用。

## 1 区域地质概况及矿区地质特征

芙蓉锡矿位于华夏板块、扬子板块碰撞拼贴带与郴州-邵阳走滑型构造岩浆带的交汇部位,赋矿围岩为石炭系和二叠系的碳酸盐岩。该区在地质历史发展过程中经历了雪峰期、加里东期、海西-印支期、燕山期以及喜马拉雅期等五个构造发展阶段,形成了加里东构造层、海西-印支构造层和燕山构造层,呈现出以东西向构造为基底,北东-北东向、北西向构造为主体的构造格

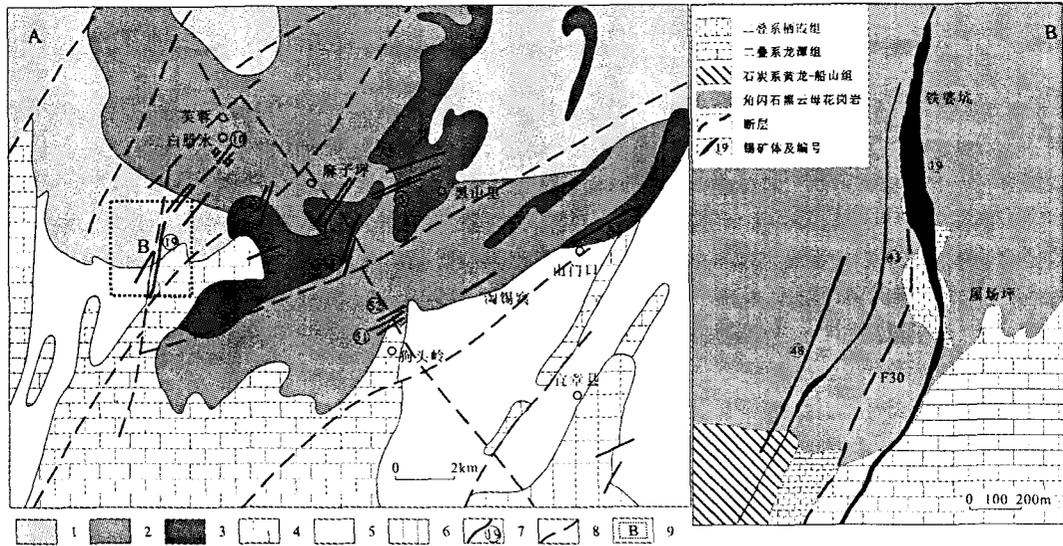
收稿日期:2009-01-11

基金项目:国家重点基础研究发展计划(973计划)项目(2007CB411404);国家自然科学基金项目(编号:40373020);中国科学院“西部之光”人才计划项目;中国科学院“百人计划”项目;重庆地质矿产研究院专项资金

\* 通讯作者, E-mail:bixianwu@vip.gyig.ac.cn

局<sup>[14,15]</sup>,其中区域性北东向断裂控制了锡矿带的分布,次级断裂控制了矿体的形态、产状和规模。矿区内岩浆活动频繁,矿体主要分布在骑田岭花岗岩南部与围岩的内外接触带上。根据花岗岩的侵入时间与矿物组合,骑田岭岩体的主体可以分为3类<sup>[16-18]</sup>(图1):①角闪石黑云母二长花岗岩,主要矿物组合为石英、钾长石、斜长石、黑云母、角

闪石,副矿物主要有磷灰石、榍石、锆石、磁铁矿、稀土矿物,侵位于162~159 Ma<sup>[17,19,20]</sup>;②黑云母花岗岩,主要矿物为石英、钾长石、斜长石、黑云母,副矿物主要有磁铁矿、钛铁矿、稀土矿物,侵位于157~152 Ma<sup>[9]</sup>;③中细粒(斑状)花岗岩,侵位于147~143 Ma<sup>[17]</sup>。花岗岩体总体具有高硅富碱高钾的特征,属于A型花岗岩<sup>[21,22]</sup>。



A. 芙蓉矿田地质简图: 1. 角闪石黑云母花岗岩; 2. 黑云母花岗岩; 3. 第三阶段中细粒花岗岩;  
4. 二叠系; 5. 石炭系; 6. 白垩系; 7. 矿体和编号; 8. 断层; 9. 采样区; B. 采样区地质图

图1 研究区地质简图(据黄革非等<sup>[16]</sup>修改)

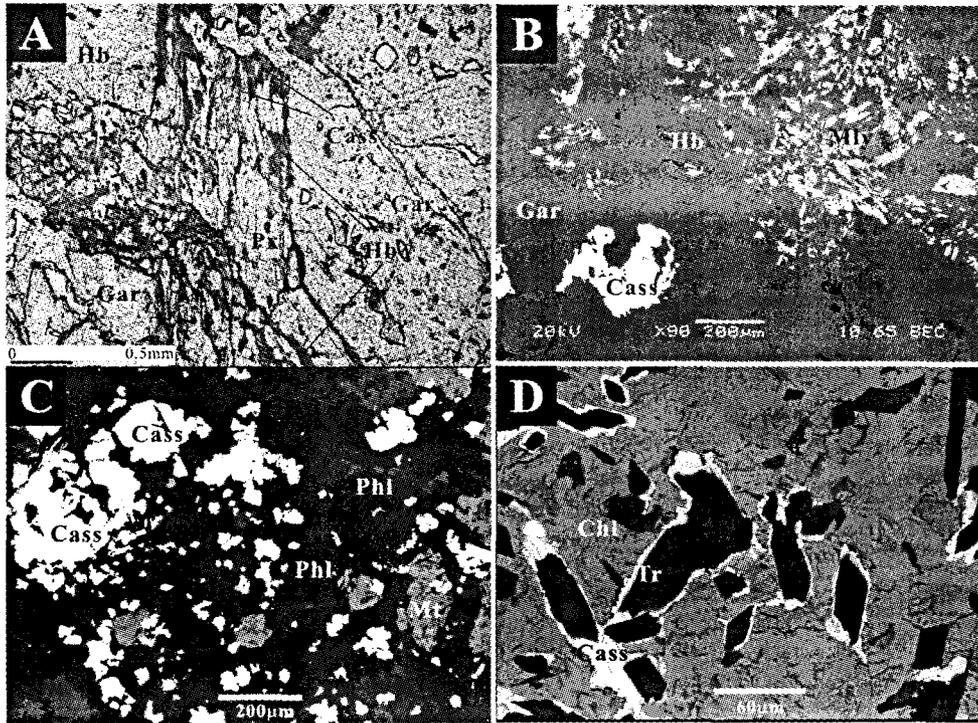
Fig. 1. Geological sketch map of the Furong tin deposit (modified after Huang et al.).

在骑田岭岩体与碳酸盐岩内外接触带及岩体内部形成了一系列以 Sn、W 为主多金属矿产,目前在该区已发现不同类型的锡矿脉(体)50 多条(个),矿化类型包括蚀变岩体型、夕卡岩型、云英岩型、斑岩型、石英脉型等,其中夕卡岩型是芙蓉锡矿最主要的矿化类型,以 19 号矿体为代表,产于花岗岩与二叠系栖霞组碳酸盐岩接触部位。根据矿物组合可以分为原生夕卡岩和退蚀变夕卡岩(图2),原生夕卡岩主要由透辉石-钙铁辉石、钙铝榴石-钙铁榴石、符山石和硅灰石组成。原生夕卡岩通常遭受强烈的退蚀变作用,主要有角闪石化、透闪石化、金云母化、绿泥石化等,并有石英、萤石、方解石脉穿插于夕卡岩中。大规模的锡矿化主要出现于原生夕卡岩的退蚀变阶段,锡石通常与后期热液矿物角闪石、金云母、绿泥石、石英、萤石等密切共生,并伴生大量的磁铁矿、黄铁矿、黄铜矿和少量的方铅矿、闪锌矿。彭建堂

等<sup>[11]</sup>测得 19 号矿体金云母和角闪石的<sup>40</sup>Ar/<sup>39</sup>Ar 同位素年龄为 150~156 Ma。

## 2 样品分析

本次分析的样品主要采自白腊水矿区的 19 号矿体的夕卡岩型矿石,原生夕卡岩采于屋场坪,退蚀变夕卡岩主要采于屋场坪和铁婆坑。所采集的样品被磨制成不加盖玻片的光薄片,在室内详细的显微镜下鉴定的基础上,将选取的代表性样品表面喷上均匀的导电碳层,再进行详细的能谱扫描和电子探针 X 射线微区分析。样品的实验分析在中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室的电子探针实验室完成,仪器为日本岛津公司生产的 EPMA-1600 型电子探针,配有高稳定的电子光学系统,真空系统及高精度机械系统,EDAX 公司生产的 Genesis 能谱仪以及波谱仪 WDS。元素分析范围<sup>5</sup>B-<sup>92</sup>U,电子束流稳定



A:角闪石沿解理和裂隙交代辉石; B:原生夕卡岩中角闪石沿辉石解理蚀变,弱绿泥石化,附近有锡石沉淀;  
C: I类矿体中锡石与金云母、磁铁矿共生;D: II类矿体中锡石沿角闪石边缘沉淀; Cass: 锡石;Tr:透闪石;Hb:角闪石;  
Mly: 马来亚石;Gar:石榴子石;Px:辉石;Chl:绿泥石;Phl:金云母;Mt:磁铁矿  
A 为原生夕卡岩显微镜下照片,B、C、D 为电子探针背散射照片

图2 夕卡岩型矿石显微镜和电子探针 BSE 图像

Fig. 2. The photomicrograph and BSE photos under EPMA of skarns from the Furong deposit.

性好于  $1.5 \times 10^{-3}/h$ ; 加速电压 25 kV; 电流 4.5 nA; 束斑小于  $1 \mu m$ ; 修正方法 ZAF; 标准样品是美国 SPI 公司 53 种矿物。矿物中各元素占位与端元成分计算采用 Minpet 软件处理, 石榴子石中  $FeO$ 、 $Fe_2O_3$  的计算采用剩余氧方法<sup>[23]</sup>, 云母的  $Fe^{2+}$  和  $Fe^{3+}$  值的计算根据林文蔚和彭丽君的公式<sup>[24]</sup>。

### 3 分析结果和讨论

#### 3.1 原生夕卡岩的矿物化学组成

石榴子石通常成自形状或粒状, 在原生夕卡岩中含量大于 60%, 电子探针结果分析显示成分以富钙、铝为特征, 主要为钙铝榴石-钙铁榴石混溶系列, 钙铁榴石分子含量一般变化在 4% ~ 14%, 钙铝榴石分子含量约占 80% ~ 90%, 铁铝榴石、锰铝榴石与镁铝榴石含量较低(表 1)。石榴子石中锡的含量比较高, 一般为 0.22%

~0.73%。

辉石具有较好的晶形和辉石型解理, 从表 2 中可以看出  $w(SiO_2)$  变化范围为 51.43% ~ 53.18%,  $w(CaO)$  为 21.11% ~ 21.69%,  $w(MgO)$  为 8.32% ~ 10.26%,  $w(FeO)$  变化范围为 12.29% ~ 15.23%, 其成分应属于钙铁辉石-透辉石  $Ca(Fe, Mg)[Si_2O_6]$  类质同像系列, 在辉石分类图解上显示为次透辉石-低铁辉石(图 3A)。

角闪石呈绿色-黄褐色, 具有典型的角闪石式解理, 自形晶形或呈他形沿辉石解理和石榴子石晶体间隙分布, 周围通常伴生马来亚石和锡石, 暗示可能为早期退化蚀变过程中交代辉石和石榴子石的产物。电子探针分析显示角闪石中  $(Ca + Na)_B \geq 1.0$ ,  $Na_B < 0.5$ ,  $Ca_B \geq 1.5$ , 为铁钙角闪石亚类, Cl 的含量较高, 为 0.91% ~ 1.30%,  $(Na + K)_A > 0.5$ ,  $Fe^{3+} > Al^IV$ (表 3, 图 3B)。角闪石中锡的含量比较高, 一般为 0.3% ~ 0.7% 左右, 有的甚至达到 1.44%。

表1 石榴子石电子探针分析结果( $w_B/\%$ )

Table 1. The EPMA analyses of garnets (%)

样品	wcp40-1	wcp40-2	wcp40-3	wcp40-4	wcp40-5	wcp40-6	wcp40-7	wcp40-8
SiO <sub>2</sub>	40.08	40.82	40.18	39.56	39.74	39.40	39.14	39.64
TiO <sub>2</sub>	0.09	0.04	0.02	0.25	0.11	0.03	0.05	0.14
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17.12	16.98	17.18	17.22	17.38	17.28	17.06	16.61
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.01	0.00	0.02	0.06	0.03	0.00	0.00	0.00
TFe	9.49	9.58	10.37	8.82	9.04	8.97	9.38	9.64
MnO	1.60	1.70	2.24	1.85	1.79	1.65	1.71	1.94
MgO	0.05	0.02	0.03	0.05	0.06	0.08	0.07	0.05
CaO	31.20	31.27	30.16	29.65	30.84	30.24	30.41	30.81
Na <sub>2</sub> O	0.01	0.23	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
SnO <sub>2</sub>	0.22	0.22	0.28	0.69	0.57	0.66	0.73	0.51
总和	99.86	100.85	100.47	98.14	99.55	98.31	98.56	99.35
And	11.73	13.16	11.87	4.86	10.48	8.93	12.31	13.51
Gross	84.08	82.59	81.75	89.80	84.77	86.57	82.38	81.42
Uvaro	0.03	0.00	0.06	0.21	0.10	0.00	0.00	0.00
Pyr + Alm + Sp	4.16	4.25	6.32	5.13	4.65	4.51	5.31	5.07

注: Alm: 铁铝榴石; And: 钙铁榴石; Gross: 钙铝榴石; Pyr: 镁铝榴石; Sp: 锰铝榴石; Uvaro: 钙铬榴石; TFe = FeO + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

表2 辉石电子探针分析结果( $w_B/\%$ )

Table 2. The EPMA analyses of pyroxene (%)

样品	原生夕卡岩						II类退蚀变夕卡岩				
	wcp40-1	wcp40-2	wcp40-3	wcp40-4	wcp40-5	wcp40-6	wep30-1	wep30-2	wep30-3	wep30-4	wep30-5
SiO <sub>2</sub>	52.42	52.71	53.18	51.43	52.80	52.82	55.91	55.71	56.35	55.81	56.23
TiO <sub>2</sub>	0.03	0.05	0.00	0.07	0.06	0.00	0.07	0.15	0.67	0.04	0.00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.51	0.69	0.43	0.61	0.38	0.64	0.94	1.09	1.02	1.08	0.03
TFe	12.29	14.55	14.92	14.49	15.23	14.10	0.43	0.45	0.54	0.41	2.22
MnO	0.77	0.77	0.97	0.89	0.93	0.84	0.17	0.16	0.18	0.16	0.35
MgO	10.26	8.93	8.75	8.41	8.32	9.07	18.82	18.53	18.83	18.85	17.88
CaO	21.69	21.15	21.22	21.64	21.11	21.25	23.48	23.09	22.83	22.94	23.26
Na <sub>2</sub> O	0.02	0.01	0.04	0.09	0.03	0.03	0.01	0.03	0.01	0.00	0.00
K <sub>2</sub> O	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01	0.05	0.02	0.01
SnO <sub>2</sub>	0.00	0.16	0.01	0.11	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
总和	97.99	99.02	99.52	97.75	98.88	98.76	99.84	99.22	100.48	99.31	99.98
CaSiO <sub>3</sub>	46.98	46.44	46.33	47.71	46.59	46.66	46.83	46.79	46.03	46.24	46.38
MgSiO <sub>3</sub>	30.92	27.28	26.58	25.80	25.55	27.71	52.23	52.24	52.83	52.86	49.61
(Fe, Mn)SiO <sub>3</sub>	22.10	26.28	27.10	26.49	27.86	25.63	0.94	0.97	1.14	0.90	4.01

注: TFe 表示 FeO + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

马来亚石通常与锡石分布于角闪石周围,在偏光显微镜下呈无色-浅褐红色。由于马来亚石中锡的含量较高,具有较强的荧光效应,不能对其进行准确的电子探针成分分析,通过能谱扫描半定量分析结果显示:Ca 的含量为 15.74%,Sn 为 44.79%,Si 为 11.65%,O 为 27.82%。

### 3.2 退蚀变夕卡岩型矿石的矿物化学组成

原生夕卡岩形成后在热液流体作用下通常遭受强烈的角闪石化、透闪石化、金云母化、绿泥石化,形成退蚀变夕卡岩,大量的锡石在退化蚀变过程中发生沉淀,退蚀变夕卡岩本身就是矿体。根据矿物组合可以分为两种矿体类型:金云母+萤

石+磁铁矿+绿泥石+锡石矿体(I类)和透闪石±透辉石+绿泥石±萤石+锡石+硫化物矿体(II类)。

#### 3.2.1 I类矿体的矿物化学组成

I类矿体的主要矿物组成为金云母、萤石、绿泥石、磁铁矿和锡石,锡石粒度较大,一般为 60 μm~1 mm,呈粒状分布在磁铁矿、金云母和萤石的颗粒之间,或者产在磁铁矿的边缘(图 2C),可见绿泥石和锡石保留有石榴子石或辉石的残留晶形,暗示成矿流体可能直接交代石榴子石和辉石而生成绿泥石和锡石。

金云母是芙蓉锡矿中重要的蚀变矿物,甚至

表3 角闪石电子探针分析结果 ( $w_B/\%$ )

Table 3. The EPMA analyses of hornblende (%)

样品	原生夕卡岩					II类退蚀变夕卡岩(10个点)				
	wcp40-1	wcp40-2	wcp40-3	wcp40-4	wcp40-5	wcp30-1	wcp30-4	wcp30-5	wcp30-6	wcp30-79
SiO <sub>2</sub>	37.29	37.01	37.30	36.59	38.57	56.82	58.69	59.35	57.42	58.21
TiO <sub>2</sub>	0.18	0.23	0.10	0.16	0.62	0.13	0.05	0.00	0.00	0.01
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.70	12.53	11.78	11.35	10.39	1.41	0.46	0.41	0.96	0.57
FeO	27.82	28.25	28.23	28.55	27.06	3.39	3.20	2.50	5.88	2.55
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.03	0.00	0.02	0.04	0.04	0.01	0.00	0.01	0.01	0.02
MnO	0.68	0.60	0.64	0.68	0.79	0.34	0.29	0.23	0.39	0.21
MgO	2.90	2.05	2.97	1.98	4.05	22.27	23.06	23.68	20.76	24.00
CaO	10.23	10.16	9.55	9.64	9.73	11.65	11.73	11.76	11.78	11.57
Na <sub>2</sub> O	1.39	1.48	1.51	1.42	1.22	0.74	0.46	0.38	0.33	0.30
K <sub>2</sub> O	1.82	1.63	2.00	1.86	1.98	0.41	0.22	0.30	0.31	0.25
F	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.52	1.17	1.16	1.16	1.26
Cl	0.94	0.91	1.30	1.20	1.16	0.01	0.01	0.01	0.00	0.02
SnO <sub>2</sub>	0.72	0.72	1.44	1.09	0.37	0.47	0.07	0.03	0.31	0.04
总和	95.70	95.57	96.84	94.62	95.98	99.21	99.41	99.82	99.34	99.01
TSi	6.148	6.124	6.142	6.192	6.285	7.860	7.984	8.005	7.950	7.892
TAl	1.852	1.876	1.858	1.808	1.715	0.140	0.036	0.032	0.061	0.054
TFe <sub>3</sub>	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.013	0.008	0.000	0.054
CAI	0.420	0.565	0.427	0.455	0.279	0.089	0.037	0.033	0.095	0.037
CCr	0.004	0.000	0.003	0.005	0.005	0.001	0.000	0.001	0.001	0.002
CFe <sub>3</sub>	0.761	0.646	0.835	0.707	0.800	0.194	0.167	0.131	0.241	0.089
CTi	0.022	0.029	0.012	0.020	0.076	0.014	0.005	0.000	0.000	0.001
CMg	0.713	0.506	0.729	0.500	0.984	4.592	4.676	4.761	4.285	4.851
CFe <sub>2</sub>	3.033	3.212	2.950	3.265	2.801	0.090	0.098	0.060	0.355	0.008
CMn	0.047	0.042	0.044	0.048	0.054	0.020	0.017	0.013	0.023	0.012
BMg	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
BFe <sub>2</sub>	0.042	0.051	0.103	0.069	0.086	0.108	0.086	0.082	0.085	0.138
BMn	0.048	0.042	0.045	0.049	0.055	0.020	0.017	0.013	0.023	0.012
BCa	1.807	1.801	1.685	1.748	1.699	1.727	1.710	1.699	1.747	1.681
BNa	0.103	0.106	0.167	0.134	0.160	0.098	0.093	0.095	0.055	0.039
ANa	0.342	0.369	0.315	0.332	0.226	0.100	0.028	0.005	0.034	0.040
AK	0.383	0.344	0.420	0.402	0.412	0.072	0.038	0.052	0.055	0.043
CCL	0.263	0.255	0.363	0.344	0.321	0.002	0.002	0.002	0.000	0.005
CF	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.665	0.503	0.495	0.508	0.540
Fe <sup>3+</sup> /Fe	0.198	0.165	0.215	0.175	0.217	0.495	0.495	0.495	0.354	0.495

形成金云母岩,大量锡石、磁铁矿随金云母而沉淀(图2C),薄片通常呈片状或长条状,无色-浅黄色。电子探针分析显示其成分具有富镁特征(图4A),Fe/(Fe+Mg)为0.03~0.13,F的含量较高,为1.99%~4.23%(表4)。在分类图上显示为镁叶云母。

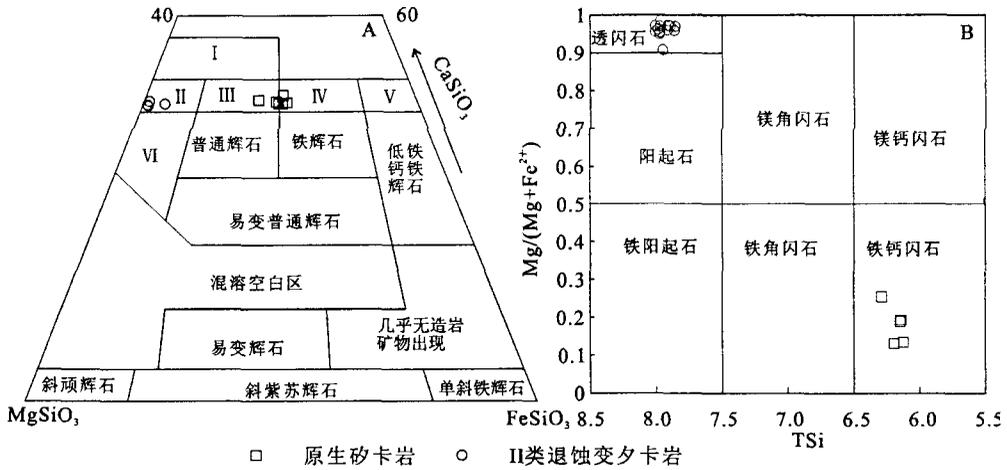
绿泥石化是芙蓉锡矿最重要的热液蚀变类型。I类矿体中绿泥石通常呈鳞片状集合体,颗粒细小,接近无色-淡黄色,偶见石榴子石残留晶形,可能暗示存在绿泥石直接交代石榴子石的现象。尽管表4显示出其成分分析结果不是很理想,可能是由于绿泥石颗粒细小,分析过程中电子探针信号不稳定,但也能够半定量地反映出绿泥

石具有富F和Mg的特征,F的含量为2.72%~2.97%,而Fe的含量极低。

### 3.2.2 II类矿体的矿物化学组成

II类矿体矿物组合为透闪石、透辉石、绿泥石、萤石、锡石和金属硫化物,含有极少量的金云母,锡石呈不规则状分布在透闪石颗粒边缘(图2C)。

辉石呈他形,颗粒较小,沿解理多蚀变为绿泥石、透闪石等矿物,电子探针分析显示铁含量明显低于原生夕卡岩,镁的含量明显升高,属于钙铁辉石-透辉石Ca(Fe,Mg)[Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>]类质同像系列,成分明显靠近透辉石端元(图3A)。



A: 辉石分类图解, 据苏文超[25]; B: 角闪石分类图解, 据 Leake 等[26]  
 I: 深绿辉石; II: 透辉石; III: 次透辉石; IV: 低铁次辉石; V: 钙铁辉石; VI: 顽火透辉石

图3 辉石与角闪石分类图解

Fig. 3. Classification diagrams of pyroxene and hornblende.

表4 绿泥石、云母电子探针分析结果 ( $w_B/\%$ )

Table 4. The EPMA analyses of chlorite and mica (%)

样品	I类退蚀变夕卡岩				II类退蚀变夕卡岩									
	云母(8个点)				绿泥石		云母		绿泥石					
SiO <sub>2</sub>	53.87	40.29	39.66	40.29	44.72	43.86	42.86	41.96	41.85	42.67	41.59	30.7	30.6	26.25
TiO <sub>2</sub>	0.00	0.00	0.01	0.02	0.00	0.02	0.00	0.16	0.08	0.02	0.12	0.00	0.00	0.01
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.90	13.76	14.71	16.37	0.1	0.15	0.03	13.42	10.03	12.96	13.39	10.21	10.78	17.19
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-	-	0.03	0.03	0.06	-	-	-	-	0.27	0.00	0.03
FeO	1.43	4.82	4.66	5.85	2.4	2.25	2.35	1.13	0.49	1.77	0.82	24.11	32.54	27.27
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.52	1.01	1.21	1.47	-	-	-	0.12	0.2	0.31	0.07	-	-	-
MnO	0.02	0.07	0.05	0.09	0.2	0.17	0.16	0.07	0.05	0.08	0.05	0.19	0.22	1.97
MgO	28.93	24.79	22.25	21.56	41.13	41.15	41.02	28.54	28.78	28.33	28.28	17.09	12.77	13.44
CaO	-	-	-	-	0.02	0.03	0.04	-	-	-	-	1	0.07	0.08
Na <sub>2</sub> O	0.14	0.02	0.14	0.06	0.00	0.00	0.00	0.27	0.31	0.12	0.19	0.03	0.00	0.02
K <sub>2</sub> O	5.7	9.08	9.02	9.37	0.05	0.03	0.03	10.17	10.25	10.34	10.34	0.47	0.56	0.03
F	3.57	3.04	2.19	1.99	2.97	2.78	2.72	2.8	3.74	3.09	2.94	0.00	0.00	0.00
Cl	0.01	0.09	0.22	0.29	0.02	0.00	0.01	0.03	0.04	0.01	0.03	0.01	0.00	0.00
总和	99.09	96.96	94.12	97.34	91.64	90.47	89.28	98.67	95.83	99.68	97.81	84.08	87.54	86.29
Fe <sup>3+</sup> /Fe <sup>2+</sup>	0.32	0.19	0.23	0.22	-	-	-	0.10	0.37	0.16	0.08	-	-	-
Fe/(Fe + Mg)	0.03	0.10	0.11	0.13	0.03	0.03	0.03	0.02	0.01	0.03	0.02	0.44	0.59	0.53

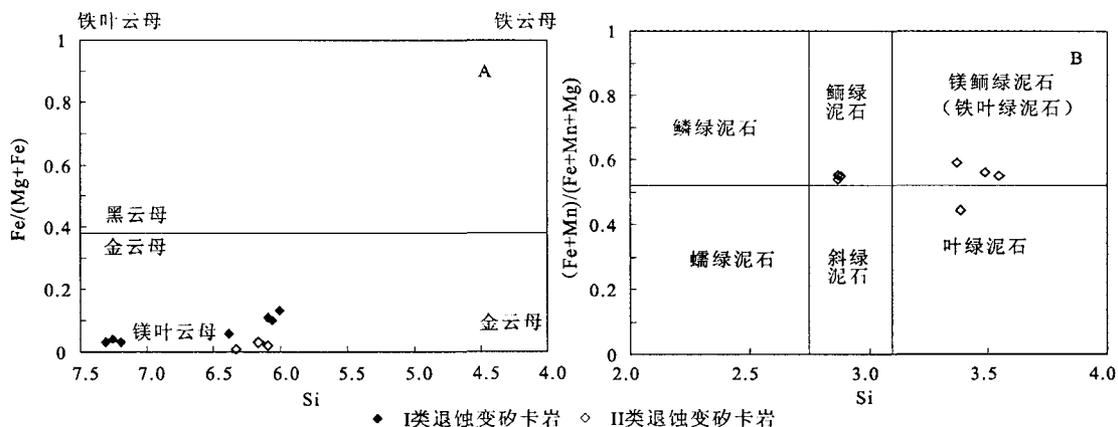
注:“-”表示未测。

角闪石在薄片呈无色,沿解理通常蚀变为绿泥石,并在角闪石晶体周围锡石沉淀。电子探针分析显示角闪石中  $(Ca + Na)_B \geq 1.0$ ,  $Na_B < 0.5$ ,  $Ca_B \geq 1.5$ , F 的含量较高,为 0.86% ~ 3.19%,表明流体具有富 F 的特征。相对于原生夕卡岩,退蚀变夕卡岩中的角闪石的铁含量急剧下降而镁的含量有所增加,属于透闪石系列(图 3B),其中锡含量一般低于 0.4%。

II类矿体中金云母含量较少,电子探针分析显示其成分具有富镁特征,  $Fe/(Fe + Mg)$  为 0.01

~0.03, Mg 含量明显高于 I 类矿体中得金云母。F 的含量较高,为 2.574% ~ 3.584% (表 4)。在分类图上显示为镁叶云母(图 4A)。

绿泥石主要沿透闪石和透辉石解理分布,表明形成于较晚阶段。电子探针分析显示,芙蓉锡矿夕卡岩中绿泥石成分主要为镁鲕绿泥石-鲕绿泥石(图 4B),  $Fe/(Fe + Mg)$  为 0.44 ~ 0.59, F、Cl 含量极低(表 4),暗示热液流体演化至晚期,体系中 F、Cl 含量急剧降低。



A. 云母的分类图解,据 Rieder 等<sup>[27]</sup>; B. II类矿体中绿泥石分类图解,据 Melka<sup>[28]</sup>

图4 云母和绿泥石分类图解

Fig. 4. Classification diagrams of mica and chlorite.

### 3.3 讨论

Einaudi 等<sup>[29,30]</sup>将夕卡岩分为2种类型:还原型夕卡岩和氧化型夕卡岩,还原条件下夕卡岩的矿物组合为钙铝榴石+钙铁辉石,石榴子石中铁铝榴石+锰铝榴石端元组合含量至少为20%;氧化环境下夕卡岩的矿物组合为钙铁榴石+透辉石,辉石中铁的含量相对较低,石榴子石中含有极少量的铁铝榴石端元,硫化物类型主要为黄铁矿。氧化还原状态和温度是控制锡在夕卡岩中地球化学行为的最重要的因素<sup>[31]</sup>。在较氧化的条件下,体系中的Fe、Sn分别以Fe<sup>3+</sup>、Sn<sup>4+</sup>的形式存在,形成的矿物组合为钙铁榴石+透辉石,根据Sn<sup>4+</sup>的六、八面体择位能来看,Sn<sup>4+</sup>应优先进入八面配位体,Fe<sup>3+</sup>在石榴子石中占据八面配位体,而具有十分接近的离子半径和负电性,因此,锡能够以Sn<sup>4+</sup>置换Fe<sup>3+</sup>而进入钙铁榴石和富铁的角闪石矿物晶格中。在较还原的条件下,夕卡岩的矿物组合为钙铁辉石+钙铝榴石,体系中的Fe、Sn分别以Fe<sup>2+</sup>、Sn<sup>2+</sup>的形式存在,Fe<sup>2+</sup>与Sn<sup>2+</sup>的离子半径、负电性相差较大,不具备类质同象置换的条件<sup>[30, 32-34]</sup>。

从图1可以看出,19号矿体夕卡岩主要分布于角闪石黑云母花岗岩与围岩的内外接触带上,热液成因的角闪石<sup>40</sup>Ar/<sup>39</sup>Ar坪年龄为(156.9 ± 1.1)Ma,等时线年龄为(156.2 ± 3.1)Ma,结合角闪石的产状不难发现,石榴子石和辉石的形成时间明显早于角闪石,因此,相对于黑云母花岗岩,原生夕卡岩应与角闪石黑云母花岗岩具有更密切

时空关系。李鸿莉等通过对骑田岭岩体花岗岩体中黑云母进行电子探针研究发现,早期侵入的角闪石黑云母花岗岩形成于较氧化的环境,晚期侵入的黑云母花岗岩形成于相对还原的环境<sup>[35,36]</sup>,角闪石黑云母花岗岩结晶分异出的岩浆热液应该具有相对较强的氧化性。芙蓉锡矿19号矿体夕卡岩矿物化学特征表明,原生夕卡岩的矿物组合为钙铝榴石-钙铁榴石+次透辉石-低铁辉石,石榴子石中铁铝榴石+锰铝榴石端元组合含量远低于20%,辉石中铁的含量相对较低,而石榴子石中锡含量较高,为0.22%~0.73%,明显高于形成于还原环境中石榴子石锡的含量<sup>[30]</sup>,表明导致原生夕卡岩形成的热液流体中锡主要以Sn<sup>4+</sup>的形式存在,并在石榴子石沉淀时以类质同象形式进入钙铁榴石矿物晶格中,因此可以认为原生夕卡岩应形成相对较氧化的环境。综上所述,芙蓉锡矿原生夕卡岩主要是由于角闪石黑云母花岗岩体结晶分异的相对氧化的高温热液沿裂隙对碳酸盐围岩进行渗滤交代作用及扩散作用形成的。

已有稀土元素、同位素证据表明,骑田岭花岗岩成岩过程中分异出的岩浆热液流体是芙蓉成矿流体的重要来源<sup>[8, 37-39]</sup>。一般而言,由于岩浆活动导致的热液流体循环只能持续较短的时间(<1 Ma)<sup>[40, 41]</sup>。彭建堂等利用<sup>40</sup>Ar/<sup>39</sup>Ar同位素定年的方法,精确厘定了金云母的形成时间为150~157 Ma<sup>[11]</sup>,明显晚于角闪石黑云母花岗岩,接近于黑云母花岗岩的侵入时间,因此,芙蓉锡矿成矿主要与黑云母花岗岩具有更密切的时间关系<sup>[9, 11]</sup>,导致原生夕卡岩金云母化、绿泥石化等

热液蚀变的成矿热液流体主要来源于黑云母花岗岩结晶分异出的岩浆热液。

从矿物组成来看,分布于黑云母花岗岩体附近的 I 类矿体主要为 K、Mg 的硅酸盐矿物、萤石和金属氧化物,而分布于围岩附近的 II 类矿体矿物组成主要为 Ca、Mg 的硅酸盐矿物和金属硫化物,可能暗示导致靠近花岗岩体的热液流体具有富 K 和 F、Cl 等挥发份的特征,而靠近围岩的成矿流体具富 Ca、Mg 的特征。已有资料显示,黑云母花岗岩具有高硅富碱贫铁镁质、富含挥发份地球化学特征<sup>[21, 22]</sup>,黑云母花岗岩浆分异结晶出的岩浆热液应贫铁镁质而富 Na、K、Ca 等碱(土)金属和挥发份。李鸿莉等也提出黑云母花岗岩分异流体具有富 Na、K、Ca、挥发份和成矿元素 Sn 的特征<sup>[35, 42]</sup>。从图 1 可看出该矿体的赋矿围岩主要为二叠系的碳酸盐岩。由此认为, I 类矿体的形成主要受到黑云母花岗岩结晶分异的岩浆热液流体控制,而 II 类矿体则受到来自围岩的流体的影响,可能与岩浆热液在从岩体相围岩扩散时吸收了大量经过围岩深循环的富钙、镁质组分大气降

水<sup>[37, 39]</sup>。因此,矿体矿物组成变化特征说明本区成矿作用与岩浆热液活动密切相关,矿物组成特征的差异与其形成的成矿流体地球化学组成有关。

## 4 结 论

芙蓉矿区夕卡岩矿物化学分析表明,原生夕卡岩矿物组成为钙铝榴石-钙铁榴石+次透辉石-低铁辉石,形成于相对较氧化的条件下,锡主要呈 Sn<sup>4+</sup> 而倾向于进入硅酸盐矿物晶格中,角闪石黑云母花岗岩体结晶分异的高温热液流体沿裂隙对碳酸盐围岩进行交代可能是其形成的主因。

原生夕卡岩的组成矿物富挥发份和成矿物质 Sn 的热液流体的作用下为热液成因的绿泥石、金云母所代替,形成金云母+萤石+磁铁矿+绿泥石+锡石矿体(I类)和透闪石±透辉石+绿泥石±萤石+锡石+硫化物矿体(II类), I 类矿体的形成主要受到黑云母花岗岩结晶分异的岩浆热液流体控制,而 II 类矿体则受到来自围岩的流体的影响。

## 参 考 文 献:

- [1] 赵一鸣. 夕卡岩矿床研究的某些重要新进展[J]. 矿床地质, 2002, 21(2): 113-120, 136.
- [2] Lu H Z, Liu Y M, Wang C L, et al. Mineralization and fluid inclusion study of the Shizhuyuan W-Sn-Bi-Mo-F skarn deposit, Hunan Province, China [J]. *Economic Geology*, 2003, 98(5): 955-974.
- [3] Yuan S D, Peng J T, Hu R Z, et al. A precise U-Pb age on cassiterite from the Xianghualing tin-polymetallic deposit (Hunan, South China) [J]. *Mineralium Deposita*, 2008, 43: 375-382.
- [4] 张欢, 高振敏, 马德云, 等. 个旧锡多金属硫化物矿床铅同位素组成特征及其成因意义[J]. 矿物学报, 2004, 24(2): 149-152.
- [5] 涂光炽. 地质学中的若干思维方法[J]. 地质与资源, 1981, (7): 1-5.
- [6] 凌其聪, 程惠兰. 岩浆夕卡岩的地质特征及其形成机理讨论——以铜陵地区为例[J]. 长春科技大学学报, 1998, 28(4): 366-372.
- [7] 赵斌, 李院生, 赵劲松. 岩浆成因夕卡岩的包裹体证据[J]. 地球化学, 1995, 24(2): 198-200.
- [8] Li Z L, Hu R Z, Peng J T, et al. Helium isotope geochemistry of ore-forming fluids from Furong tin orefield in Hunan Province, China [J]. *Resource Geology*, 2006, 56(1): 9-15.
- [9] 毛景文, 李晓峰, Lehmann B, 等. 湖南芙蓉锡矿床锡矿石和有关花岗岩的<sup>40</sup>Ar-<sup>39</sup>Ar 年龄及其地球动力学意义[J]. 矿床地质, 2004, 23(2): 164-175.
- [10] 黄革非, 曾钦旺, 魏绍六, 等. 湖南骑田岭芙蓉矿田锡矿地质特征及控矿因素初步分析[J]. 中国地质, 2001, 28(10): 30-34.
- [11] 彭建堂, 胡瑞忠, 毕献武, 等. 湖南芙蓉锡矿床<sup>40</sup>Ar/<sup>39</sup>Ar 同位素年龄及地质意义[J]. 矿床地质, 2007, 26(3): 237-248.
- [12] 李桃叶, 刘家齐. 湖南骑田岭芙蓉锡矿田流体包裹体特征和成分[J]. 华南地质与矿产, 2005, (3): 44-49.
- [13] 蔡锦辉, 韦昌山, 毛晓冬, 等. 湘南芙蓉锡矿田成矿地质特征及成矿模式[J]. 地质科技情报, 2004, 23(2): 69-76.
- [14] 王昌烈, 罗仁徽, 胥友志, 等. 柿竹园钨多金属矿床地质[M]. 北京: 地质出版社, 1987: 1-167.
- [15] 毛景文, 李红艳, 宋学性, 等. 湖南柿竹园钨锡钼铋多金属矿床地质与地球化学[M]. 北京: 地质出版社, 1998: 1-215.
- [16] 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.
- [17] 朱金初, 张辉, 谢才富, 等. 湘南骑田岭竹视水花岗岩的锆石 SHRIMP-Pb 年代学和岩石学[J]. 高校地质学报, 2005, 11(3): 335-342.
- [18] 蒋少涌, 赵葵东, 姜耀辉, 等. 华南与花岗岩有关的一种新类型的锡成矿作用: 矿物化学、元素和同位素地球化学证据[J]. 岩石学报, 2006, 22(10): 2509-2516.
- [19] 付建明, 马昌前, 谢才富, 等. 湖南骑田岭岩体东缘菜岭岩体的锆石 SHRIMP 定年及其意义[J]. 中国地质, 2004, 31(1): 96-100.

- [20] 朱金初,黄革非,张佩华,等. 湘南骑田岭岩体菜岭超单元花岗岩侵入年龄和物质来源研究[J]. 地质论评,2003,49(3):245-252.
- [21] 柏道远,陈建超,马铁球,等. 湘东南骑田岭岩体A型花岗岩的地球化学特征及其构造环境[J]. 岩石矿物学杂志,2005,24(4):255-272.
- [22] 郑基俭,贾宝华. 骑田岭岩体的基本特征及其与锡多金属成矿作用关系[J]. 华南地质与矿产,2001,(4):50-57.
- [23] 郑巧荣. 由电子探针分析值计算  $Fe^{3+}$  和  $Fe^{2+}$  [J]. 矿物学报,1983,1:55-62.
- [24] 林文蔚,彭丽君. 由电子探针分析数据估算角闪石,黑云母中的  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$  [J]. 长春地质学院学报,1994,24(2):155-162.
- [25] 苏文超. 扬子地块西南缘卡林型金矿床成矿流体地球化学研究[D]. 贵阳:中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室(Ph. D),2002:1-116.
- [26] Leake B E, Woolley A R, Arps C E S, et al. Nomenclature of amphiboles: Report of the subcommittee on amphiboles of the International Mineralogical Association, Commission on New Minerals and Mineral Names [J]. *The Canadian Mineralogist*, 1997, 35: 219-246.
- [27] Rieder M, Cavazzini G, Dyakonov Y, et al. Nomenclature of micas [J]. *Canadian Mineralogist*, 1998, 36: 905-912.
- [28] Melka K. Proposal of the chlorite classification [J]. *Věstník úst Geol*, 1965, 40: 23-29.
- [29] Einaudi M T, Meinert L D, Newbery R J. Skarn deposits [J]. *Economic Geology*, 1981, 75<sup>TH</sup> Anniv Vol: 317-391.
- [30] Chen J, Halls C, Stanley C J. Tin-bearing skarns of South China: Geological setting and mineralogy [J]. *Ore Geology Reviews*, 1992, 7(3): 225-248.
- [31] Eadington P J, Kinealy K. Some aspects of the hydrothermal reaction of tin during skarn formation [J]. *J Geol Soc Australia*, 1983, 30: 461-471.
- [32] Linnen R L, Pichavant M, Holtz F, et al. The effect of  $f_{O_2}$  on the solubility, diffusion, and speciation of tin in haplogranitic melt at 850 °C and 2 kbar [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59 (8): 1579-1588.
- [33] Linnen R L, Pichavant M, Holtz F. 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*, 1996, 60 (24): 4965-4976.
- [34] 赖来仁,李艺. 夕卡岩矿石中锡的赋存状态与锡物相[J]. 矿产与地质,1999,13(2):86-90.
- [35] 李鸿莉,毕献武,胡瑞忠,等. 芙蓉锡矿田骑田岭花岗岩黑云母矿物化学及其对锡成矿的指示意义[J]. 岩石学报,2007,23(10):2605-2614.
- [36] Zhao K D, Jiang S Y, Jiang Y H, et al. 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 [J]. *European Journal of Mineralogy*, 2005, 17 (4): 635-648.
- [37] 双燕,毕献武,胡瑞忠,等. 芙蓉锡矿方解石稀土元素地球化学特征及其对成矿流体来源的指示[J]. 矿物岩石,2006,26(2):57-65.
- [38] 李晓敏. 湘南地区与A型花岗岩有关的锡矿床成矿作用研究—以芙蓉锡矿田为例[D]. 贵阳:中国科学院地球化学研究所,2005:1-107.
- [39] Yuan S D, Peng J T, Hu R Z, et al. Characteristics of rare-earth elements (REE), strontium and neodymium isotopes in hydrothermal fluidities from the Bailashui tin deposit in the Furong ore field, southern Hunan Province, China [J]. *Chin J Geochem*, 2008, (27): 342-350.
- [40] Cathles L M. Fluid flow and genesis of hydrothermal ore deposits [J]. *Economic Geology*, 1981, 75<sup>th</sup> Anniv Vol: 424-457.
- [41] Criss R E, Taylor H P. Meteoric-hydrothermal systems [J]. *Reviews in Mineralogy*, 1986, 16(1): 373-424.
- [42] 汪雄武,王晓地,刘家齐,等. 湖南骑田岭花岗岩与锡成矿的关系[J]. 地质科技情报,2004,23(2):1-12.

## Mineral Chemistry of the Skarn-Type Ores from Furong Tin Polymetallic Deposit in South Hunan Province, China

SHUANG Yan<sup>1,2</sup>, BI Xian-wu<sup>1</sup>, HU Rui-zhong<sup>1</sup>, PENG Jian-tang<sup>1</sup>, ZHU Chang-sheng<sup>2</sup>, LI Da-hua<sup>2</sup>

(1. *The State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China;*

2. *Chongqing Institution of Geology and Mineral Resources, Chongqing 400042, China*)

**Abstract:** The Furong tin polymetallic deposit in central Nanling region, South China, is composed dominantly of skarn-type ores hosted in Carboniferous and Permian strata and Mesozoic granitic intrusions. In this study, mineral chemistry research has been carried out on skarn ores from the No. 19 ore lode using SEM and EPMA techniques, in order to constrain the tin mineralization conditions of skarn rocks in the Furong deposit. Primary skarns in the Furong deposit consist mainly of grossular-andradite, baicalite, ferro-edenite, malayaite, and minus idocrase, wollastonite, cassiterite formed under oxidizing conditions, and have genetic relationship to the hornblende-biotite monzogranite intruded earlier. In this case, tin dominantly occurred as  $\text{Sn}^{4+}$  and entered the crystal lattices of skarn minerals. Under the alteration of the  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  and Sn-rich ore-forming solution exsolved from biotite granite, the primary skarns were regressively metamorphosed to hydrothermal minerals and ores. During this stage, substantive cassiterites were precipitated together with phlogopite, fluorite, magnetite, i. e., type-I ores, which are mainly related to the hydrothermal fluids exsolved from biotite granite, or with tremolite, diopside, chlorite, sulphide, i. e. type-II ores, which were significantly influenced by the fluid from wallrocks.

**Key words:** skarn; regressively metamorphosed skarn; hydrothermal ore-forming fluid; mineral chemistry; Furong tin deposit