

湘西大溶溪钨矿床矽卡岩矿物的矿物学、地球化学特征及其形成机制

张龙升^{1 2)} 彭建堂^{2 3)} 林芳梅^{1 2 4)}

1) 华北地质勘查局综合普查大队 河北廊坊 065201;

2) 中南大学地球科学与信息物理学院 教育部有色金属成矿预测重点实验室 长沙 410083;

3) 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 贵阳 550002;

4) 河北华勘地质勘查有限公司 河北廊坊 065201

内容提要: 大溶溪钨矿床为湘西地区一层控型白钨矿矿床,白钨矿主要分布于矽卡岩和石英网脉中。在详细野外地质调查和室内镜下观察的基础上,利用 EPMA 和高精度 LA-ICP-MS 测试技术,对该矿主要矽卡岩矿物的矿物学和地球化学特征进行了研究,并初步揭示了其形成机制。研究表明,大溶溪矿区含钨矽卡岩为还原型类矽卡岩,矽卡岩矿物主要为辉石和石榴子石;辉石为透辉石—钙铁辉石—锰钙辉石系列;石榴子石以钙铝榴石为主,但锰铝榴石+铁铝榴石含量也较高。该区辉石 REE 具有总量较低、轻重稀土元素分馏不明显、正 Ce 和正 Eu 异常的特征;而石榴子石 REE 具有较高的稀土总量,呈现明显的重稀土元素富集、轻稀土元素亏损、负 Ce 异常、强烈正 Eu 异常的特点。辉石 Ce 和 Eu 异常可能与其形成时的水/岩反应及氧化还原条件有关。REE 进入石榴子石的方式以 REE³⁺ 等价置换 Al³⁺ 的形式为主,正 Eu 异常主要为 Eu²⁺ 等价置换钙铝榴石 Ca²⁺ 所致,而负 Ce 异常则反映出热液沉淀正 Ce 异常辉石之后热液体系中贫 Ce 元素。该区含钨矽卡岩主要为热液与含锰灰岩在平衡机制下发生扩散交代作用所形成;而含钨石英网脉内发育的辉石、石榴子石等钙硅酸盐矿物,则是热液沿裂隙、孔隙对富钙变质砂岩进行交代的产物。矽卡岩形成过程中,相对贫 Mn 的辉石和石榴子石主要受交交代流体作用控制,形成于一种相对高温、中等水/岩比的条件下;而相对富 Mn 的辉石和石榴子石,则可能是形成于靠近围岩一侧的相对低温、低水/岩比的环境中,部分锰质来自被交代的围岩。

关键词: 矿物学特征;地球化学特征;形成机制;矽卡岩矿物;大溶溪钨矿床;湘西

已有的资料显示,层控矽卡岩型钨矿床在世界广泛分布(Skaarup, 1974; Sato, 1980; Barnes, 1983; Beran et al., 1985; Raith, 1988; Larsen, 1991; Gaspar and Inverno, 2000; 石洪召等, 2011; 张志远等, 2016)。关于这类钨矿床的成因,主要有层控交代成因和层控复式成因两种观点。层控交代成因论者强调层控、层状含钨矽卡岩为与岩浆活动有关的热液沿远离接触带的碳酸盐岩层发生交代作用所致,如日本 Fujigatani 层状、层控矽卡岩型钨矿床(Sato, 1980)、葡萄牙东北部的 Riba de Alva 层控含钨矽卡岩(Gaspar and Inverno, 2000)、西班牙 Iberian 中部地区 Morille 矿床 Monterrubio 建造中的层控含钨矽卡岩(Tornos et al., 2008);而层控复式

成因论者则多强调,是由早期喷流沉积作用所形成的矿源层经后期强烈区域变质作用后发生矽卡岩化形成,如澳大利亚 Broken Hill Block(Barnes, 1983; Plimer, 1994)、挪威北部 Bindal and Bjellatind Area(Skaarup, 1974; Larsen, 1991)、奥地利 Bohemian Massif(Beran et al., 1985)和 Austroalpine Crystalline Complex(Raith, 1988, 1991)、中国云南南秧田钨矿床(石洪召等, 2011)。近年来,尽管随着研究的不断深入,不少学者对层控复式成因的观点持否定态度(如 Gaspar and Inverno, 2000; Raith and Stein, 2006; Tornos et al., 2008; Kozlik et al., 2016),但不可否认,世界上部分含钨矽卡岩确实存在产于高变质相区域变质岩带中。正如 Meinert 等(2005)所

注: 本文为国家自然科学基金资助项目(编号: 41972090、41473043)、国家重点研发计划项目(编号: 2016YFC0600207、2018YFC0603500)的成果。

收稿日期: 2019-08-06; 改回日期: 2019-12-12; 责任编辑: 章雨旭。Doi: 10.16509/j.georeview.2020.01.008

作者简介: 张龙升,男,1988年生,工程师,主要从事矿产普查与勘探工作; Email: zls2320@163.com。通讯作者: 彭建堂,男,1968年生,博士、教授,主要从事矿床地球化学研究; Email: jipeng@126.com。

Copyright © 2020. Geological Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

言,矿物学是认识和定义矽卡岩的关键,可为认识矽卡岩的成因以及如何识别有经济价值的矽卡岩提供至关重要的证据。辉石和石榴子石作为矽卡岩型矿床的典型矿物组合,其端元组成与矿物学特征是研究含钨矽卡岩的类型、含矿性及其形成环境的重要依据 (Einaudi et al., 1981; Newberry, 1983; Meinert, 1992; Nakano et al., 1994; Lu Huanzhang et al., 2003; Meinert et al., 2005; 赵苗等, 2015; 张志远等, 2016; 向君峰等, 2016; Orhan, 2017); 而借助 LA-ICP-MS 分析测定辉石、石榴子石的稀土元素组成,可在一定程度上揭示矽卡岩形成的物理化学条件和成矿流体特征,进而约束成矿物质来源及矿床成因 (Smith et al., 2004; Gaspar et al., 2008; 姚远等, 2013; 刘晓菲等, 2014; 王伟等, 2016)。

湘西是我国重要的金、锑、钨矿产区,区内钨矿

床分布广泛,主要为与岩浆活动无直接成因联系的层控石英脉型钨矿床 (黎盛斯, 1949; 涂光炽等, 1987; 刘英俊和马东升, 1987; 包正相, 1987), 其典型代表性矿床包括沃溪金锑钨矿床 (罗献林等, 1984; 彭建堂等, 2003, 2005)、西安钨矿床 (万嘉敏, 1986) 和渣滓溪钨矿床 (鲍振襄和鲍珏敏, 1991; 何江等, 1996; 彭建堂等, 2008, 2010)。位于该区的大溶溪钨矿床也具有层控特征,但成矿作用主要以含钨矽卡岩和石英网脉形式产出,因而明显有别于湘西其他钨矿床。尽管前人对该矿进行了少量研究 (包正相, 1986; 王峰, 1993; 鲍正襄等, 2000; 艾国栋等, 2011; 沈建伟等, 2011; 张龙升等, 2014), 但总体研究程度较低,矿区矽卡岩的主要矿物组成、矿物学和地球化学特征尚不清楚,矽卡岩的形成过程和形成机制缺乏研究,这严重制约了对该区矽卡岩成因的认

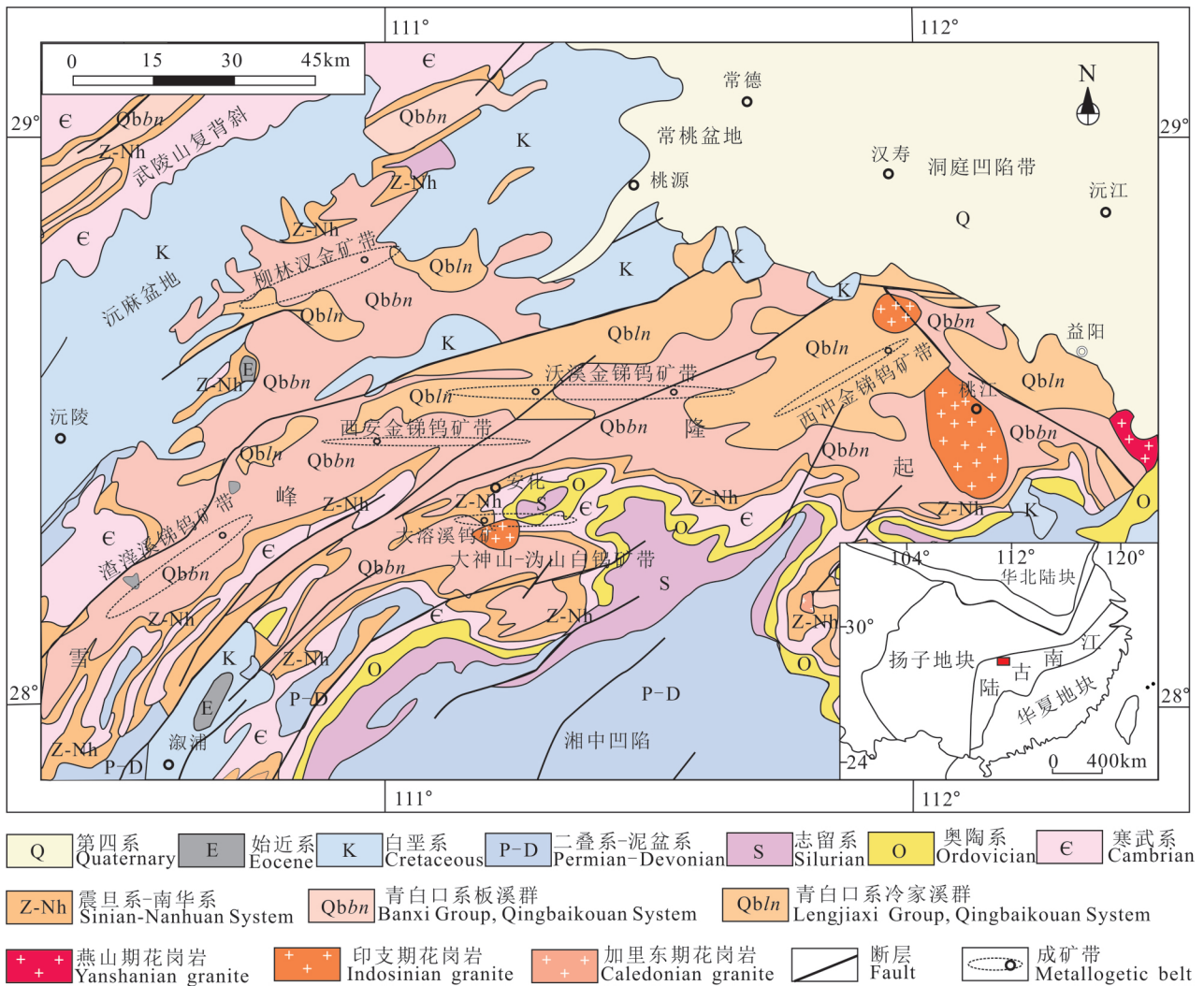


图 1 湘西金锑钨成矿带地质分布图 (据包正相, 1987 修改)

识及找矿潜力的准确评价。因此,本文试图在野外地质调查和室内岩矿鉴定的基础上,借助 EPMA 和 LA-ICP-MS 等方法手段,通过对大溶溪钨矿床中主要砂卡岩矿物开展矿物学和元素地球化学研究,来揭示该矿含钨砂卡岩的成因及形成机制,并为进一步认识层控砂卡岩型钨矿床提供依据。

1 区域地质背景

湘西地处扬子地块与华夏地块之间的江南古陆雪峰隆起地带,区内主要出露新元古界青白口系(包括冷家溪群、板溪群)、南华系、震旦系和下古生界寒武系,构造地质条件复杂,北东向褶皱和断裂构

造均较发育,但岩浆活动总体较弱(图 1)。该地区金、锑、钨矿床分布广泛,大体可分为柳林汉金矿带、西安金锑钨矿带、沃溪金锑钨矿带、西冲金锑钨矿带、渣滓溪锑钨矿带和大神山—沅山白钨矿带六个矿带,矿体层控特征明显,多呈层状、似层状、脉状赋存于青白口系板溪群中,少见于南华系、震旦系和寒武系,围岩蚀变以硅化、绢云母化和黄铁矿化为主,成矿与岩浆活动无直接关系(包正相,1987)。

2 矿床地质特征

大溶溪钨矿床为湘西大神山—沅山白钨矿带内的一个资源储量达 4 万吨、平均品位 $w(WO_3)$ 为

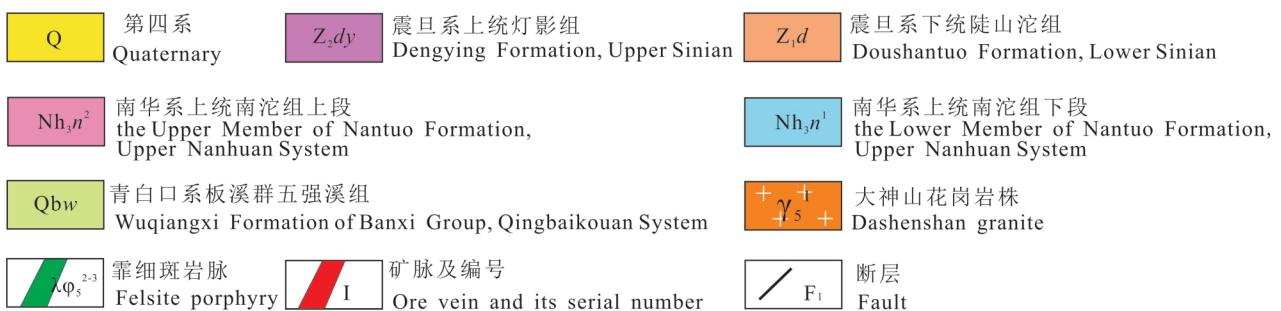
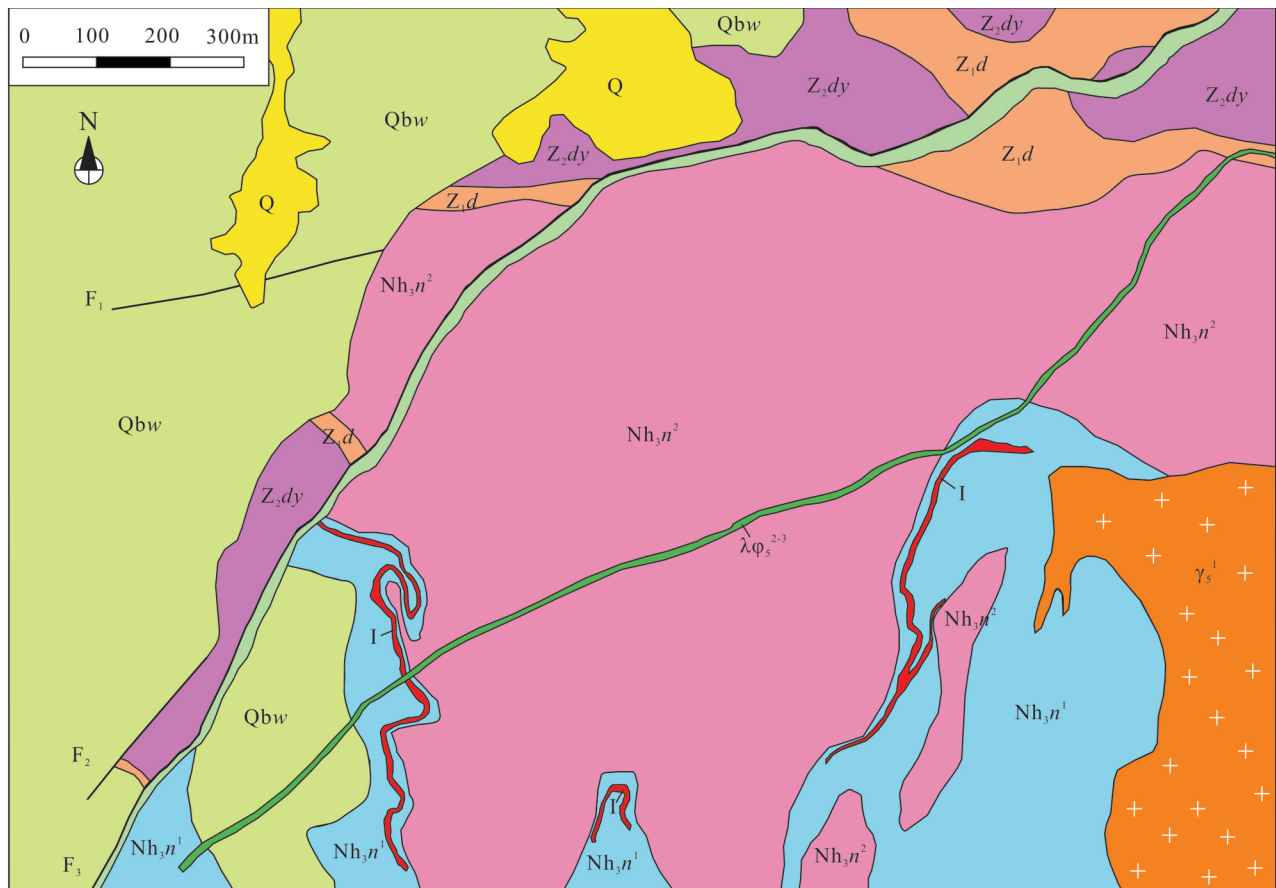


图 2 湘西大溶溪钨矿区地质图(据鲍正襄等 2000 修改)

0.49%的中型白钨矿矿床。该矿东南紧邻大神山花岗岩株,受近东西向大溶溪向斜构造控制,出露的地层主要为新元古界青白口系板溪群五强溪组(Qbw)、南华系上统南沱组下段(Nh₃n¹)和南沱组上段(Nh₃n²)、震旦系下统陡山沱组(Z₁d)和上统灯影组(Z₂dy)、第四系(Q)(图2)。其中,板溪群五强溪组岩性为深灰—灰黑色泥质板岩、灰绿色斑点板岩;南沱组下段岩性自下而上依次为灰绿—灰白色变质砂岩、灰白色含锰灰岩和灰黑—紫灰色硅质板岩;南沱组上段为灰黑色冰碛砾岩;陡山沱组为灰白色白云岩、灰黑色板岩;灯影组为灰黑色硅质岩。

矿区目前已探明钨矿脉四条,自上而下依次编号为I、II、III、IV,以I、IV矿脉为主。这些矿脉主要受不同岩性接触界面附近的层间裂隙、层内间隙控制,总体呈层状、似层状,产状为340°∠24°~38°(图3)。其中I矿脉为含钨砂卡岩,赋存于南沱组下段含锰灰岩中,地表断续出露,控制长度1300m,延深390~860m,厚度1.12~3.12m,平均2.58m,品位w(WO₃)介于0.33%~1.02%,平均品位0.74%;IV矿脉与II、III矿脉属同一类型,均以含钨石英网脉形式产于南沱组下段变质砂岩中,为隐伏矿体,控制长度520m,最大延深770m,厚度1.28~2.96m,平

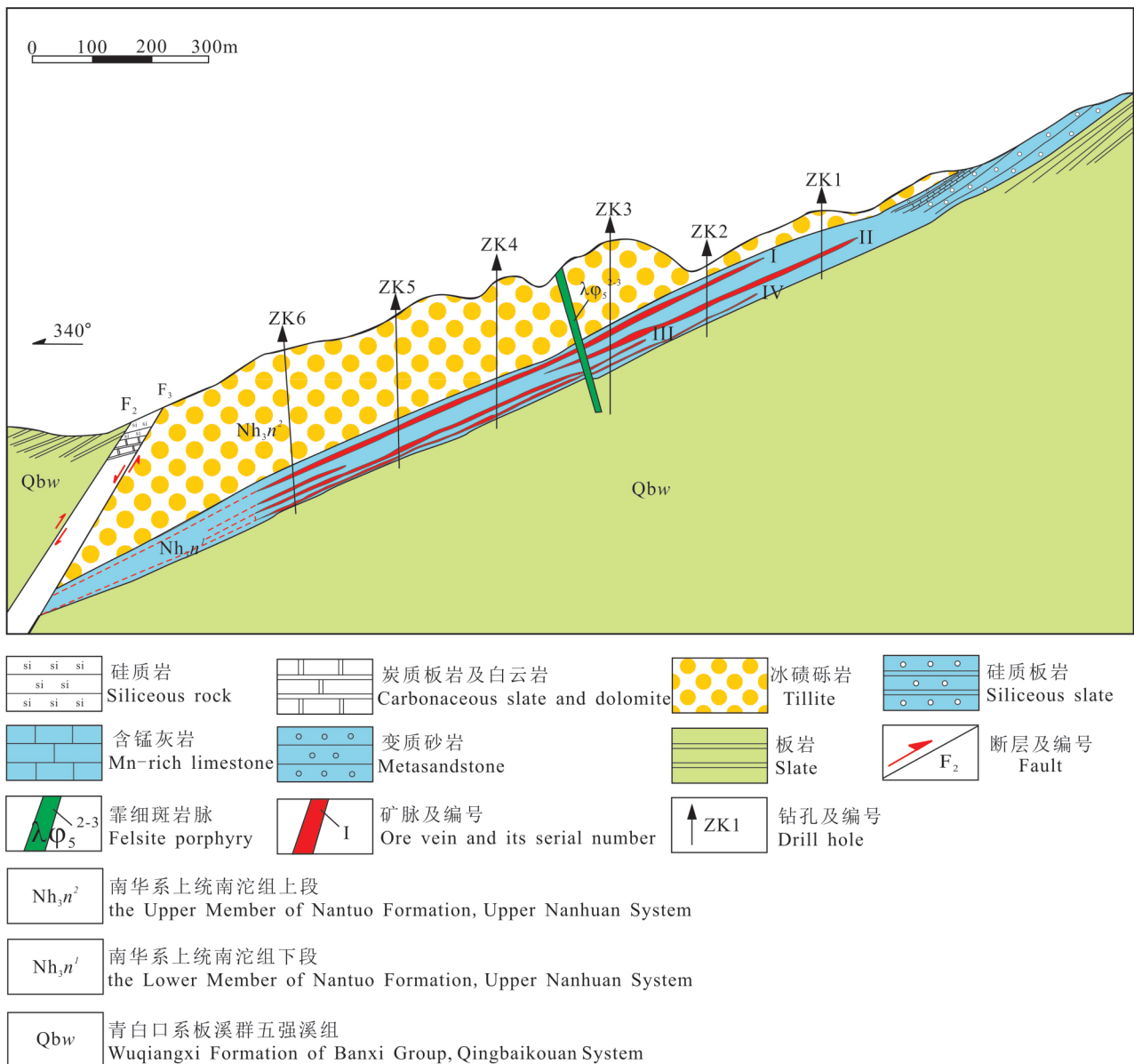


图3 湘西大溶溪钨矿床3号勘探线地质剖面图(据包正相,1986修改)

Fig. 3 No.3 geological section of the Darongxi tungsten deposit in western Hunan

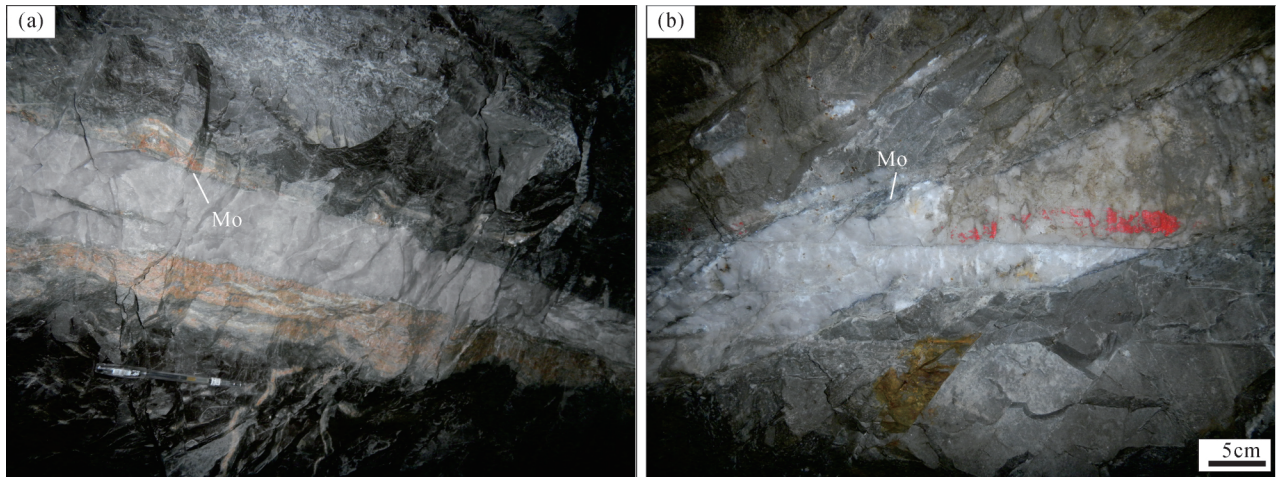


图 4 湘西大溶溪钨矿床中被含辉钼矿石英脉所截切的钨矿脉: (a) I 矿脉; (b) IV 矿脉

Fig. 4 Different tungsten veins cut by molybdenite-bearing quartz veins in the Darongxi tungsten deposit, western Hunan: (a) No. I ore vein; (b) No. IV ore vein

均厚度 2.52 m, 品位 $w(\text{WO}_3)$ 介于 0.35%~0.75%, 平均品位 0.55%。各钨矿脉均遭受后期宽大 (>10 cm) 含金属硫化物的石英脉穿插、截切(图 4a、b)。

矿区围岩蚀变有矽卡岩化、硅化、碳酸盐化、绿泥石化等, 蚀变分带性不明显, 以矽卡岩化、硅化与钨矿化的关系最为密切。矿石具自形—他形粒状结构、交代结构, 以浸染状、细脉状、网脉状构造为主; 金属矿物主要为白钨矿, 次为辉钼矿、黄铜矿、闪锌矿、毒砂、磁黄铁矿、黄铁矿等; 非金属矿物主要有辉石、石榴子石、阳起石、石英、斜长石、绿泥石、方解石等。

根据野外调查与室内镜下观察, 大溶溪钨矿床的成矿期次可划分为矽卡岩期和石英—硫化物期, 矽卡岩期又分为进变质阶段、退变质阶段和氧化物阶段, 石英—硫化物期包括早、晚两个阶段(表 1)。矽卡岩期进变质阶段的矿物主要为辉石、石榴子石, 二者呈共生关系(图 5a、b、c); 退变质阶段矿物主要为阳起石

(图 5d); 氧化物阶段是矿区钨成矿的主要时期, 白钨矿普遍呈浸染状交代辉石、石榴子石、阳起石等矽卡岩矿物产出(图 5a、b、d、e), 并被随后形成的石英所包围; 早期石英硫化物阶段发育大量的石英、辉钼

表 1 湘西大溶溪钨矿床矿物生成顺序表

Table 1 Paragenetic sequence of minerals for the Darongxi tungsten deposit in western Hunan

矿物组合	成矿期次	矽卡岩期			石英-硫化物期	
		进变质阶段	退变质阶段	氧化物阶段	早期硫化物阶段	晚期硫化物阶段
石榴子石		——				
辉石		——				
硅灰石		——				
阳起石			——			
斜长石				——		
楣石				——		
白钨矿				——	——	
石英				——	——	——
磷灰石					——	——
黄铁矿					——	——
黄铜矿					——	——
辉钼矿					——	
磁黄铁矿						——
闪锌矿						——
毒砂						——
方铅矿						——
绿泥石						——
方解石						——

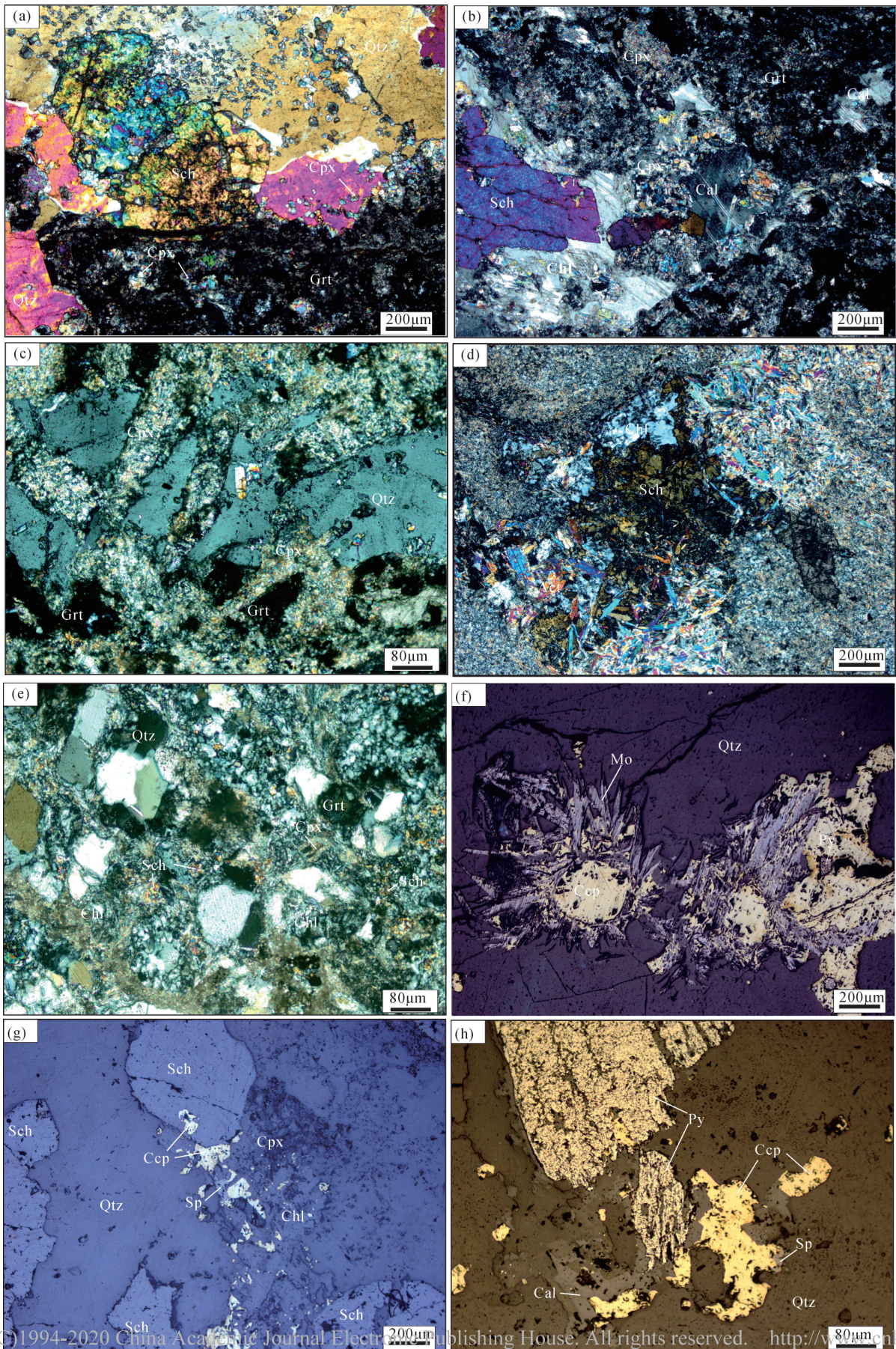


图 5 湘西大溶溪钨矿床发育的主要矿物组合: (a) 石榴子石矽卡岩中白钨矿 (Sch) 交代共生的自形粒状石榴子石 (Grt) 和半自形—他形粒状单斜辉石 (Cpx); (b) 石榴子石矽卡岩中白钨矿 (Sch) 交代绿泥石化 (Chl) 的半自形—他形粒状辉石 (Cpx), 石榴子石 (Grt) 被方解石 (Cal) 交代; (c) 辉石矽卡岩中发育的自形柱状辉石 (Cpx) 交代石榴子石 (Grt); (d) 矽卡岩中白钨矿 (Sch) 交代绿泥石化 (Chl) 的阳起石 (Act); (e) 变质石英砂岩中发育的石英网脉, 白钨矿 (Sch) 交代绿泥石化 (Chl) 的辉石 (Cpx)、石榴子石 (Grt); (f) 早期硫化物阶段发育的含辉钼矿 (Mo)、黄铜矿 (Ccp)、黄铁矿 (Py) 的石英脉; (g) 晚期硫化物阶段白钨矿 (Sch)、辉石 (Cpx) 被绿泥石 (Chl)、黄铜矿 (Ccp)、闪锌矿 (Sp) 交代; (h) 晚期硫化物阶段发育的黄铁矿 (Py)、黄铜矿 (Ccp)、闪锌矿 (Sp)、石英 (Qtz)、方解石 (Cal)

Fig. 5 Photographs for typical mineral assemblages in the Darongxi tungsten deposit, western Hunan: (a) Scheelite associated with garnet and clinopyroxene in garnet skarn; (b) Coexistence of scheelite, clinopyroxene, garnet, chlorite and calcite in garnet skarn; (c) Coexistence of clinopyroxene, garnet and quartz in pyroxene skarn; (d) Scheelite associated with actinolite and chlorite in skarn; (e) Coexistence of scheelite, clinopyroxene, garnet, and chlorite in quartz stockworks from metasandstone; (f) Coexistence of molybdenite, chalcopyrite and pyrite in quartz vein at the early sulfide stage; (g) Coexistence of scheelite, clinopyroxene, chlorite, quartz, chalcopyrite and sphalerite at the late sulfide stage; (h) Coexistence of pyrite, quartz, calcite, chalcopyrite and sphalerite at the late sulfide stage

矿、黄铁矿、黄铜矿 (图 5f); 晚期石英硫化物阶段主要矿物为黄铁矿、黄铜矿、磁黄铁矿、闪锌矿、绿泥石、方解石和石英等 (5g、h)。

3 矽卡岩矿物的矿物学特征

大溶溪钨矿床含钨矽卡岩和石英网脉均广泛发育有辉石和石榴子石。野外地质调查发现, 该区含钨矽卡岩以石榴子石矽卡岩为主, 呈层状、似层状、条带状产出 (图 6a、b、c), 矿物分带特征不明显, 但局部可见由中心向两侧依次发育辉石矽卡岩—石榴子石矽卡岩—大理岩的分带现象 (图 6c、d)。辉石矽卡岩与石榴子石矽卡岩普遍富含白钨矿 (图 6d、e、f); 而含钨石英网脉, 脉宽 1 mm 至几厘米 (图 6g), 发育大量细粒辉石、石榴子石和白钨矿, 辉石、石榴子石多沿脉体边部共生产出 (图 6h), 未见明显的矿物分带性。

3.1 辉石

我们的研究表明, 该矿区中辉石主要为单斜辉石, 且含钨矽卡岩与石英网脉中辉石的特征存在差异。在矽卡岩中, 辉石依其自形程度可分为两类: 一类为自形柱状辉石, 产于矽卡岩化中心部位的墨绿色辉石矽卡岩中 (图 6c、d), 总体含量较少, 粒度较粗 (0.1~2 mm), 简单双晶可见 (图 7a), 交代棕红色石榴子石 (图 5c), 并被粗粒、自形白钨矿交代 (图 7b); 另一类为半自形—他形粒状辉石, 与石榴子石共生, 普遍发育于石榴子石矽卡岩中, 粒度较细 (0.01~0.5 mm), 多数被白钨矿、石英交代或包裹 (图 5a、b); 二者应为同一期次的产物, 半自形—他形粒状辉石的形成略早于自形柱状辉石。相比之

下, 石英网脉中的辉石均呈他形粒状, 颗粒细小 (0.02~0.05 mm), 与石榴子石 (图 5e)、硅灰石 (图 7c) 共生, 沿石英网脉边部产出 (图 6h), 部分被细粒白钨矿、绿泥石交代 (图 5e)。背散射图像显示, 辉石的灰度略浅, 与石榴子石界线清晰 (图 7d); 但值得注意的是, 石榴子石矽卡岩中发育的、被白钨矿和石英所包裹的部分半自形—他形粒状辉石可见明显的环带 (图 7e、f)。

3.2 石榴子石

矿区石榴子石矽卡岩依颜色不同可分为肉红色、棕红色和土黄色三类 (图 6b、c), 以棕红色为主, 棕红色、肉红色石榴子石矽卡岩共生且富含白钨矿 (图 6b、d、f), 而靠近大理岩分布的土黄色石榴子石矽卡岩白钨矿含量较少; 三类矽卡岩中的石榴子石均呈自形四边形、六边形粒状, 颗粒较细 (0.01~1 mm), 显微镜下均具弱均质性、双晶常见而环带构造少见, 呈串珠状紧密排列 (图 7g、h), 且肉红色、棕红色石榴子石交代、包裹辉石的特征明显 (图 5a、7i), 并遭受后期白钨矿和方解石的交代形成残余结构 (图 5b、7i)。含钨石英网脉中, 石榴子石呈棕红色、他形粒状 (0.01~0.2 mm), 沿石英网脉边部产出 (图 6h), 部分被白钨矿交代 (图 5d、7j)。背散射电子图像特征显示, 矿区石榴子石未表现出明显的主量环带 (图 7k、l), 这与显微镜下所看到的双晶常见而环带构造少见的特征相吻合。

4 矽卡岩矿物主量、微量及稀土元素特征

本次研究对大溶溪钨矿床矽卡岩和石英网脉中

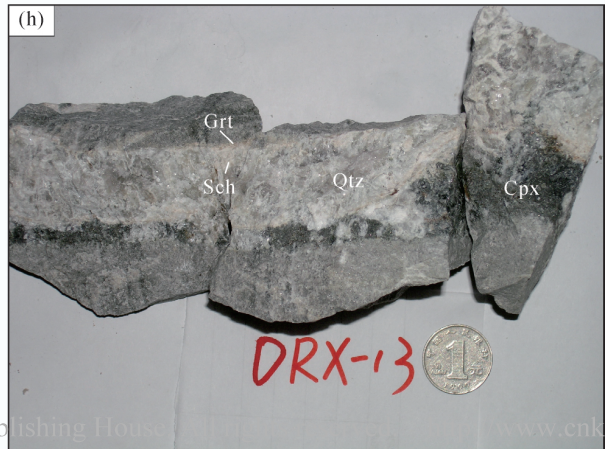
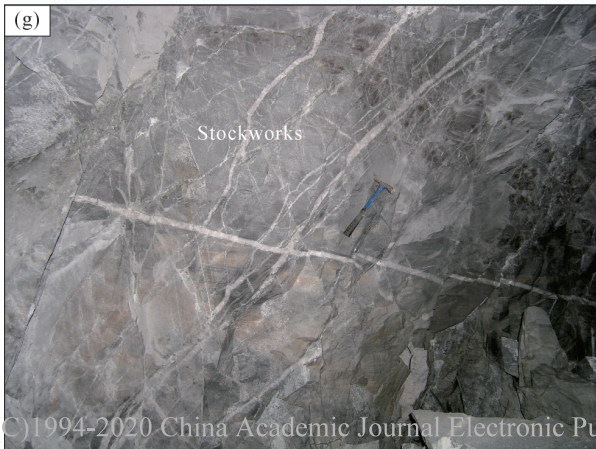
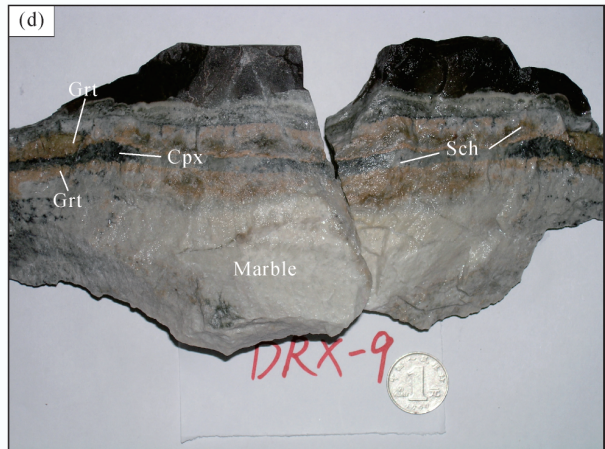
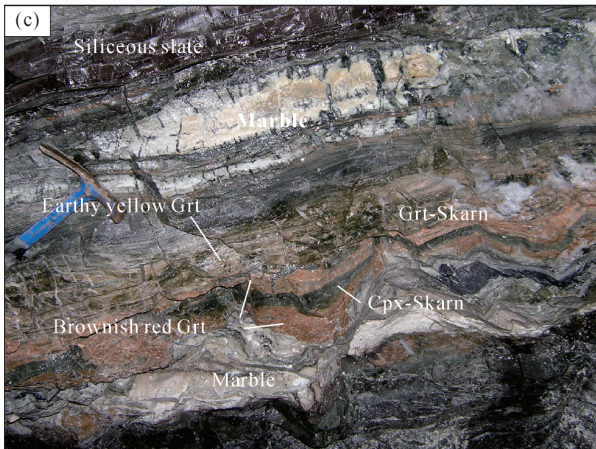


图 6 湘西大溶溪钨矿床中发育的含钨矽卡岩和石英网脉: (a) I 矿脉层状、似层状、条带状产出的石榴子石矽卡岩 (Grt-skarn); (b) I 矿脉石榴子石矽卡岩中棕红色石榴子石 (Brownish red Grt) 与肉红色石榴子石 (Pink Grt) 共生; (c) I 矿脉发育的石榴子石矽卡岩 (Grt-skarn) 和辉石矽卡岩 (Cpx-skarn), 自矽卡岩中心向两侧, 依次发育墨绿色辉石矽卡岩 (Cpx-skarn) → 棕红色石榴子石矽卡岩 (Brownish red garnet skarn) → 土黄色石榴子石矽卡岩 (Earthy yellow garnet skarn) → 大理岩 (Marble) → 硅质板岩 (Siliceous slate); (d) I 矿脉矽卡岩中发育的白钨矿 (Sch)、辉石 (Cpx)、石榴子石 (Grt); (e) I 矿脉辉石矽卡岩中发育大量粗粒白钨矿 (Sch) 和辉石 (Cpx); (f) I 矿脉石榴子石矽卡岩中发育石榴子石 (Grt)、白钨矿 (Sch)、辉石 (Cpx); (g) IV 矿脉发育的含辉石、石榴子石、白钨矿的石英网脉 (Stockworks); (h) IV 矿脉中含辉石 (Cpx)、白钨矿 (Sch)、石榴子石 (Grt) 的石英脉

Fig. 6 Tungsten-bearing skarn and quartz stockworks from the Darongxi tungsten deposit, western Hunan: (a) Stratiform garnet skarn of No. I ore vein; (b) Brownish red garnet and pink garnet skarn of No. I ore vein; (c) Garnet skarn and pyroxene skarn in No. I ore vein; (d) Coexistence of scheelite, clinopyroxene and garnet from skarn in No. I ore vein; (e) Coexistence of scheelite and clinopyroxene from pyroxene skarn in No. I ore vein; (f) Coexistence of scheelite, clinopyroxene and garnet from garnet skarn in No. I ore vein; (g) Stockworks within clinopyroxene, garnet and scheelite in No. IV ore vein; (h) Coexistence of clinopyroxene, scheelite and garnet from quartz vein in No. IV ore vein

的辉石和石榴子石进行了主量元素和微量、稀土元素测定, 其中矽卡岩采自 I 矿脉, 而石英网脉主要采自 IV 矿脉。测试工作均是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完成。其中, 辉石、石榴子石主量元素是采用岛津 EPMA-1600 型电子探针波谱分析技术测定, 工作条件为: 加速电压 25 kV, 电流为 10 nA, 电子束束斑直径为 10 μm , 以人工合成的硅酸盐和氧化物为标准, 单矿物的计算是利用软件 Geokit (2010) 实现; 微量及稀土元素组成则是借助 Perkin-Elmer Sciex ELAN DRC-e 型 ICP-MS 进行分析, 激光束束斑直径为 40 μm , 剥蚀次数为 120, 元素含量以 NIST SRM610 作为外标, 分别测定标样 BIG-1G、BHVO-2G、BCR-2G、GSE-1G、QC KL2 和 QC ML3B, 并以 ^{29}Si 和 ^{44}Ca 作为内标, 相对误差小于 5%, 微量、稀土元素数据的处理则是采用 Liu Yongsheng 等 (2008) 开发的 ICPMSDataCal (V8.4) 完成, 其中 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{\text{T}}$ 值采用 0.75。

4.1 主量元素特征

4.1.1 辉石

大溶溪矿区辉石主要为透辉石 (diopside, Di) — 钙铁辉石 (hedenbergite, Hd) — 锰钙辉石 (johannsenite, Jo) 系列的单斜辉石, 其 Mg/Fe 值变化较大, 介于 0.14 ~ 5.21 之间; Mn/Fe 值, 除半自形—他形粒状环带辉石的核部 (3.25) 外, 主要集中在 0.09 ~ 0.55 之间 (表 2)。矽卡岩中, 自形柱状辉石端元组成为 $\text{Di}_{63.9-67.1}\text{Hd}_{26.4-30.1}\text{Jo}_{6.00-6.75}$, 半自形—他形粒状无环带辉石为 $\text{Di}_{36.6-46.3}\text{Hd}_{37.3-43.4}\text{Jo}_{10.3-22.4}$, 半自形—他形粒状具环带构造的辉石—外环为 $\text{Di}_{17.8-44.7}\text{Hd}_{41.7-65.6}\text{Jo}_{13.6-16.9}$ 、核部为

$\text{Di}_{55.1}\text{Hd}_{10.6}\text{Jo}_{34.3}$; 相比之下, 石英网脉中辉石具有较高的钙铁辉石组分, 端元组成为 $\text{Di}_{11.5-42.7}\text{Hd}_{44.0-81.2}\text{Jo}_{7.28-13.3}$ (表 2)。从图 8a 可以清晰地看出, 该区矽卡岩中自形柱状辉石具有富透辉石、贫锰钙辉石的特点, 而半自形—他形辉石自有环带辉石的核部 → 无环带辉石 → 有环带辉石的边部, 透辉石和锰钙辉石端元组分含量明显降低, 而钙铁辉石含量显著增加; 同时, 含钨石英网脉中他形粒状辉石亦呈现出透辉石与锰钙辉石组分含量线性减少、钙铁辉石线性增加的趋势。

4.1.2 石榴子石

大溶溪矿区中的石榴子石具有极高的 Mn/Fe 值 (1.50 ~ 24.28), 端元组成主要为钙铝榴石 (grossular, Gro), 其次为锰铝榴石 (spessartine, Spe) 和铁铝榴石 (almandine, Alm), 而钙铁榴石 (andradite, And) 含量普遍较低, 且几乎不含钙铬榴石 (uvarovite, Uva) 和镁铝榴石 (pyrope, Pyr) (表 3)。该区矽卡岩中, 肉红色和棕红色石榴子石的组成相近, 为 $\text{Gro}_{66.3-78.1}\text{And}_{8.3-12.6}\text{Spe} + \text{Alm}_{10.7-25.0}$; 而土黄色石榴子石组成为 $\text{Gro}_{44.1-51.5}\text{And}_{5.4-6.6}\text{Spe} + \text{Alm}_{41.9-50.5}$, 表现出相对低钙铝榴石、贫钙铁榴石、而富锰铝榴石 + 铁铝榴石的特征; 自棕红色石榴子石 → 肉红色石榴子石 → 土黄色石榴子石, 伴随钙铝榴石端元组分的线性降低, 钙铁榴石略有减少, 而锰铝榴石 + 铁铝榴石组分显示明显线性增长的特点 (图 8b), 这在一定程度上暗示该区矽卡岩中石榴子石颜色的变化可能与各端元含量的高低有关。石英网脉中棕红色石榴子石组成为 $\text{Gro}_{57.8-61.6}\text{And}_{3.3-6.5}\text{Spe} + \text{Alm}_{32.6-38.9}$, 其端元组成介于矽卡岩中肉红色石榴子

石与土黄色石榴子石之间。

由上可以看出,大溶溪钨矿床砂卡岩和石英网脉中发育的石榴子石与辉石均为钙硅酸盐矿物,且均含有相对较高的锰质组分。

4.2 微量及稀土元素特征

4.2.1 辉石

在微量元素组成方面,大溶溪钨矿床砂卡岩和石英网脉中辉石具有较高的 Zn、U、W 含量,且半自

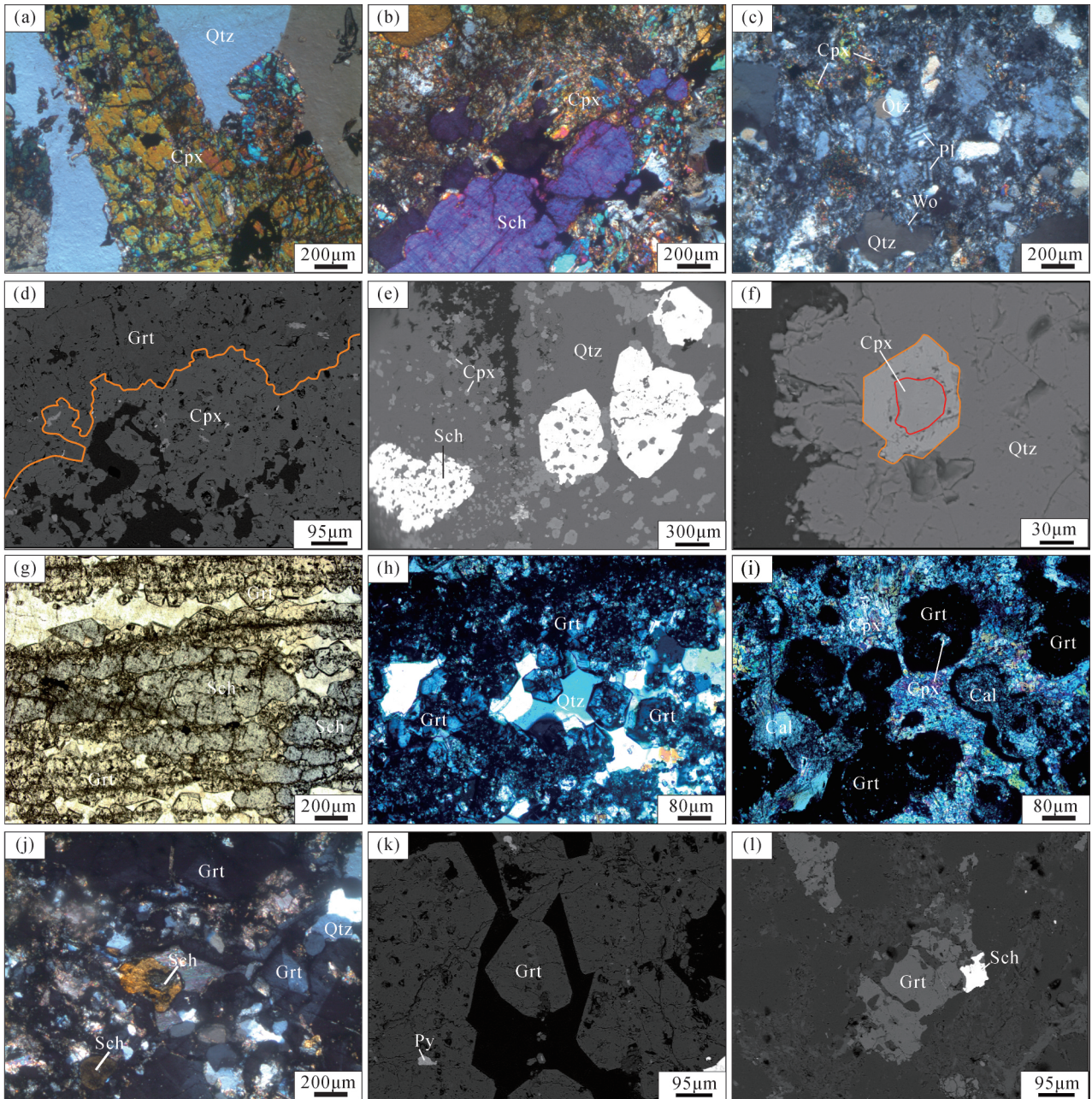


图7 湘西大溶溪钨矿床辉石、石榴子石的微观照片: (a) 辉石砂卡岩中发育的具简单双晶的自形柱状辉石(Cpx); (b) 辉石砂卡岩中白钨矿(Sch)交代辉石(Cpx); (c) 石英网脉中发育的辉石(Cpx)、石英(Qtz)、斜长石(Pl)、硅灰石(Wo); (d) 石榴子石砂卡岩中石榴子石(Grt)交代半自形—他形粒状辉石(Cpx)(背散射电子图像); (e) 石榴子石砂卡岩中散布在石英(Qtz)内部的具环带构造的辉石(Cpx)和对其交代并包裹的白钨矿(Sch)(背散射电子图像); (f) 石榴子石砂卡岩中发育的具环带构造的辉石(Cpx)(背散射电子图像); (g) 石榴子石砂卡岩中自形粒状石榴子石(Grt)被白钨矿(Sch)所交代,呈串珠状排列; (h) 石榴子石砂卡岩中普遍发育双晶的石榴子石(Grt); (i) 石榴子石(Grt)交代辉石(Cpx),方解石(Cal)交代石榴子石(Grt); (j) 沿石英网脉产出的石榴子石(Grt)和白钨矿(Sch); (k) 石榴子石砂卡岩中发育的自形粒状石榴子石(Grt)和黄铁矿(Py)(背散射图像); (l) 石英网脉中发育的他形粒状石榴子石(Grt)和白钨矿(Sch)(背散射图像)

Fig. 7 Microscopic photographs of pyroxene and garnet in the Darongxi tungsten deposit, western Hunan: (a) Simple twin and euhedral columnar clinopyroxene in pyroxene skarn; (b) Coexistence of scheelite and clinopyroxene in pyroxene skarn; (c) Coexistence of clinopyroxene, quartz, plagioclase and wollastonite in quartz stockworks; (d) Hypautomorphic and xenomorphic granular pyroxene replaced by garnet in skarn (BSE image); (e) Coexistence of zonal clinopyroxene, scheelite, and quartz in garnet skarn (BSE image); (f) Zonal pyroxene around by quartz in garnet skarn (BSE image); (g) Euhedral granular garnet replaced by scheelite in garnet skarn; (h) Garnet twin in garnet skarn; (i) Garnet enveloping pyroxene but replaced by calcite; (j) Garnet and scheelite in quartz stockworks; (k) Euhedral granular garnet and pyrite in garnet skarn (BSE image); (l) Xenomorphic granular garnet and scheelite in quartz stockworks (BSE image)

形—他形粒状辉石和他形粒状辉石中 Sr 元素含量较高, 而其他大离子亲石元素 (LILE) 和高场强元素 (HFSE) 含量普遍低于原始地幔 (表 4) 。

该区矽卡岩与石英网脉中辉石稀土元素特征相

似: Σ REE 含量总体偏低 ($1.45 \times 10^{-6} \sim 17.4 \times 10^{-6}$); LREE/HREE 值为 0.74 ~ 9.79, 且矽卡岩中半自形—他形粒状辉石 > 石英网脉中他形粒状辉石 > 矽卡岩中自形柱状辉石; δCe 值介于 0.49 ~ 1.47, 且多

表 2 湘西大溶溪钨矿床中辉石电子探针组成分析 (wt%) 及端元组成

Table 2 The composition of pyroxenes in the Darongxi tungsten deposit, western Hunan

编号	DRX-10-2				DRX-12			DRX-58				DRX-67			
	1	2	3	4	1	2	3	1	2	3	4	1	2	3	4
SiO ₂	52.0	53.0	53.0	52.8	50.8	49.3	48.4	50.4	51.4	51.3	50.7	48.5	49.3	51.1	51.1
TiO ₂	0.025	0.027	0.041	0.013	0.000	0.000	0.000	0.012	0.006	0.019	0.000	0.007	0.000	0.005	0.002
Al ₂ O ₃	0.275	0.156	0.279	0.282	0.301	0.180	0.222	0.210	0.733	0.219	0.289	0.251	0.257	0.232	0.298
Cr ₂ O ₃	0.008	0.013	0.002	0.026	0.001	0.024	0.020	0.000	0.023	0.000	0.012	0.000	0.000	0.015	0.029
FeO	10.4	8.79	9.24	9.50	13.3	22.2	23.8	13.6	13.5	12.1	13.4	19.4	18.8	13.4	4.75
MnO	1.80	1.89	2.03	1.90	3.88	2.27	1.91	6.40	3.10	5.57	5.08	4.58	4.60	3.89	10.71
MgO	10.9	11.8	11.4	11.3	7.09	2.84	1.71	5.94	7.90	7.43	7.11	2.76	3.25	7.23	9.77
CaO	24.7	24.8	25.4	25.0	24.0	24.0	23.9	24.2	23.8	24.1	24.2	23.1	24.0	25.1	22.8
Na ₂ O	0.053	0.038	0.109	0.064	0.092	0.121	0.129	0.059	0.097	0.081	0.094	0.124	0.113	0.009	0.036
K ₂ O	0.000	0.000	0.011	0.005	0.008	0.006	0.001	0.002	0.000	0.003	0.000	0.021	0.000	0.000	0.010
Σ	100.1	100.6	101.5	100.8	99.5	100.9	100.1	100.8	100.6	100.8	100.8	98.8	100.4	100.9	99.5
Si	1.98	1.99	1.98	1.99	1.99	1.98	1.98	1.98	1.98	1.99	1.98	1.96	1.98	1.98	1.98
Al ^{IV}	0.001	0.001	0.001	0.012	0.007	0.000	0.000	0.000	0.017	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Al ^{VI}	0.000	0.000	0.000	0.000	0.007	0.000	0.000	0.000	0.016	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ti	0.001	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Cr	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.001	0.001	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001
Fe ³⁺	0.038	0.012	0.037	0.023	0.011	0.066	0.072	0.055	0.010	0.027	0.064	0.040	0.053	0.043	0.045
Fe ²⁺	0.291	0.264	0.251	0.276	0.426	0.677	0.736	0.388	0.426	0.364	0.369	0.622	0.577	0.391	0.108
Mn	0.058	0.060	0.064	0.061	0.129	0.077	0.066	0.213	0.101	0.183	0.168	0.159	0.157	0.128	0.352
Mg	0.616	0.663	0.636	0.635	0.414	0.170	0.104	0.348	0.455	0.429	0.413	0.169	0.195	0.418	0.564
Ca	1.00	1.00	1.02	1.01	1.01	1.03	1.04	1.02	0.986	1.00	1.01	1.01	1.03	1.04	0.948
Na	0.004	0.003	0.008	0.005	0.007	0.009	0.010	0.005	0.007	0.006	0.007	0.010	0.009	0.001	0.003
K	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.001
Σ	4.00	4.00	4.00	4.01	4.00	4.01	4.01	4.01	4.00	4.00	4.01	4.00	4.00	4.00	4.00
Mg/Fe	2.12	2.51	2.54	2.31	0.97	0.25	0.14	0.90	1.07	1.18	1.12	0.27	0.34	1.07	5.21
Mn/Fe	0.20	0.23	0.26	0.22	0.30	0.11	0.09	0.55	0.24	0.50	0.45	0.26	0.27	0.33	3.25
Di	63.9	67.1	66.9	65.4	42.7	18.4	11.5	36.6	46.3	44.0	43.5	17.7	21.0	44.7	55.1
Hd	30.1	26.8	26.4	28.4	44.0	73.2	81.2	40.9	43.4	37.3	38.8	65.5	62.2	41.7	10.6
Jo	6.00	6.11	6.75	6.23	13.3	8.35	7.28	22.4	10.3	18.7	17.7	16.7	16.9	13.6	34.3

注: 分析样品 DRX-10-2 采自 290 中段 I 矿脉, DRX-12 采自 290 中段 IV 矿脉 46 穿脉东, DRX-58 采自 230 中段 I 矿脉东沿脉, DRX-67 采自 260 中段 I 矿脉 03 采场。I 矿脉样品中, DRX-10-2 为辉石矽卡岩中自形柱状辉石, DRX-58 为土黄色石榴子石矽卡岩中半自形—他形粒状辉石, DRX-67 为肉红色石榴子石矽卡岩中半自形—他形粒状辉石。DRX-67 辉石具环带构造。1、2、3 为边部, 4 为核部。Di—透辉石, Hd—钙铁辉石, Jo—钙钙辉石。

表3 湘西大溶溪钨矿床中石榴子石电子探针组成分析(%)及端元组成

Table 3 The composition of garnets (%) in the Darongxi tungsten deposit, western Hunan

编号	DRX-19			DRX-52			DRX-58		DRX-67		DRX-91		
	1	2	3	1	2	3	1	2	1	2	1	2	3
SiO ₂	37.0	36.8	37.2	38.9	38.3	38.2	37.7	36.7	38.7	38.0	38.6	38.8	38.1
TiO ₂	0.233	0.336	0.325	0.458	0.385	0.23	0.182	0.163	0.256	0.372	0.172	0.444	0.268
Al ₂ O ₃	19.9	19.8	19.8	20.2	19.6	19.7	20.5	20.2	20.9	20.2	19.9	19.9	20.5
Cr ₂ O ₃	0.000	0.008	0.081	0.005	0.017	0.001	0.024	0.000	0.04	0.000	0.000	0.003	0.008
FeO	7.37	7.21	7.97	4.53	4.88	4.28	7.63	5.29	4.84	3.07	5.07	5.53	5.09
MnO	10.3	8.91	8.94	4.09	4.50	6.85	16.8	15.6	9.81	9.63	4.85	5.04	6.61
MgO	0.141	0.000	0.081	0.036	0.04	0.008	0.105	0.086	0.079	0.046	0.031	0.004	0.021
CaO	20.6	23.4	23.1	33.4	32.2	31.5	17.6	20.7	28.3	28.4	32.1	31.8	30.4
Σ	95.4	96.6	97.5	101.6	99.9	100.7	100.5	98.8	103.0	99.7	100.7	101.7	101.0
Si	3.02	2.97	2.98	2.94	2.95	2.93	2.97	2.93	2.93	2.95	2.95	2.95	2.92
Ti	0.014	0.020	0.020	0.026	0.022	0.013	0.011	0.010	0.015	0.022	0.010	0.025	0.016
Al	1.91	1.89	1.87	1.80	1.78	1.78	1.90	1.90	1.86	1.85	1.80	1.78	1.85
Cr	0.000	0.001	0.005	0.000	0.001	0.000	0.002	0.000	0.002	0.000	0.000	0.000	0.001
Fe ³⁺	0.066	0.116	0.129	0.223	0.242	0.256	0.108	0.134	0.173	0.168	0.231	0.236	0.190
Fe ²⁺	0.438	0.370	0.405	0.064	0.072	0.018	0.395	0.220	0.133	0.032	0.093	0.115	0.136
Mn	0.710	0.609	0.606	0.262	0.293	0.445	1.12	1.06	0.628	0.633	0.314	0.324	0.429
Mg	0.017	0.000	0.010	0.004	0.005	0.010	0.012	0.010	0.010	0.005	0.004	0.001	0.002
Ca	1.80	2.03	1.98	2.70	2.66	2.59	1.49	1.77	2.29	2.36	2.63	2.59	2.50
Σ	7.98	8.00	8.00	8.02	8.02	8.03	8.01	8.04	8.04	8.02	8.03	8.02	8.04
Mn/Fe	1.62	1.65	1.50	4.12	4.05	24.28	2.84	4.81	4.71	20.07	3.38	2.81	3.15
Ura	0.00	0.03	0.26	0.01	0.05	0.00	0.07	0.00	0.12	0.00	0.00	0.01	0.02
And	3.3	5.8	6.4	11.0	12.0	12.6	5.4	6.6	8.5	8.3	11.4	11.7	9.3
Pyr	0.58	0.00	0.32	0.13	0.15	0.03	0.41	0.34	0.29	0.18	0.12	0.01	0.08
Spe	24.0	20.3	20.2	8.6	9.7	14.6	37.2	34.5	20.5	20.9	10.3	10.7	14.0
Gro	57.4	61.6	59.4	78.1	75.7	72.2	43.9	51.4	66.3	69.6	75.1	73.8	72.2
Alm	14.8	12.3	13.5	2.1	2.4	0.6	13.1	7.2	4.4	1.0	3.1	3.8	4.4

注:分析样品 DRX-19 采自 290 中段 IV 矿脉 44 穿脉, DRX-52 采自 230 中段 I 矿脉东沿脉, DRX-58 采自 230 中段 I 矿脉东沿脉, DRX-67 采自 260 中段 I 矿脉 03 采场, DRX-91 采自 360 中段 I 矿脉 05 采场。I 矿脉样品中, DRX-52 为棕红色石榴子石, DRX-58 显土黄色石榴子石, DRX-67、DRX-91 均呈肉红色石榴子石。Uva—钙铬榴石; And—钙铁榴石; Pyr—镁铝榴石; Spe—锰铝榴石; Gro—钙铝榴石; Alm—铁铝榴石。

数大于 1,特别是矽卡岩中的辉石尤其如此; δEu 值介于 0.37~2.58,多数大于 1(表 4)。矽卡岩和石英网脉中辉石稀土元素配分模式均表现为一系列相对平缓的曲线,轻、重稀土元素分馏不明显;矽卡岩中辉石正 Ce 异常明显,而石英网脉中辉石正 Eu 异常突出(图 9a、b)。

4.2.2 石榴子石

大溶溪矿区石榴子石具有强烈的 LILE 亏损、HFSE 富集的特征, Rb、Sr、Ba、LREE 的含量极低,而 U、Zr、Hf、Ga、Nb、HREE 富集明显(表 5)。LILE 的亏损可能是与这些元素的离子半径较石榴子石晶格结构中的八面体配位的晶体参数更大,从而不容易进入石榴子石晶格内部有关(Gaspar et al., 2008)。

该区矽卡岩和石英网脉中石榴子石的稀土元素特征总体一致: ΣREE 含量为 $8.45 \times 10^{-5} \sim 151 \times$

10^{-6} ; LREE/HREE 值为 0.08~2.18,多数小于 1,显示相对富重稀土元素的特征; δCe 值为 0.25~1.68,多数小于 1; δEu 值为 0.80~4.18,多数大于 1(表 5)。但值得注意的是,矽卡岩中不同颜色的石榴子石,其 REE 特征存在差异:土黄色石榴子石的 ΣREE 最高,而与白钨矿关系密切的肉红色与棕红色石榴子石 ΣREE 含量相对较低;不同石榴子石随 ΣREE 含量的不断减少, LREE/HREE 值逐渐增大(表 5)。稀土元素配分模式显示,矽卡岩和石英网脉中的石榴子石均呈现明显的左倾、“凸型”,表现为明显的轻稀土元素亏损、重稀土元素富集、负 Ce 异常、强烈正 Eu 异常的特征(图 10a、b)。

可以看出,大溶溪钨矿床矽卡岩和石英网脉中所含的辉石和石榴子石分别具有大致相似的稀土元素特征,这暗示该区不同类型钨矿脉中所发育的钙

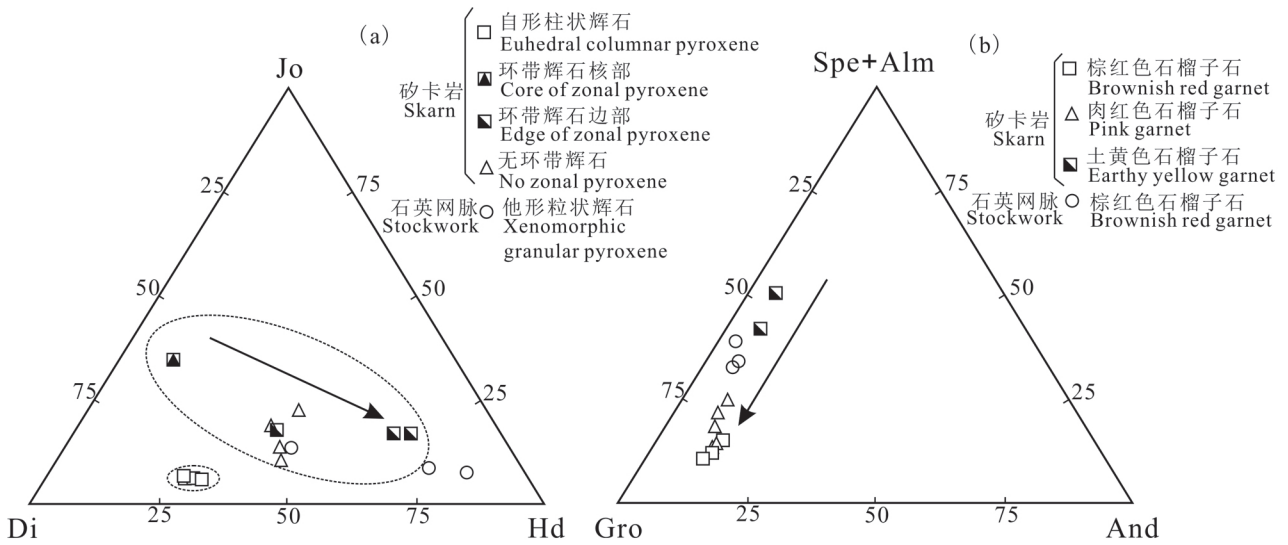


图 8 湘西大溶溪钨矿床辉石、石榴子石组成三角图解: (a) 透辉石(Di)—钙铁辉石(Hd)—锰钙辉石(Jo)为端元的辉石系列三角图; (b) 钙铝榴石(Gro)—钙铁榴石(And)—锰铝榴石(Spe)+铁铝榴石(Alm)为端元的石榴子石系列三角图
 Fig. 8 Triangular diagram for the composition of pyroxene and garnet in the Darongxi tungsten deposit, western Hunan: (a) Diopside—hedenbergite—johannsenite composition for pyroxenes; (b) Grossular—andradite—spessartine + almandine composition for garnets

硅酸盐矿物应具有相同成因。

5 讨论

5.1 含钨矽卡岩的成因

矽卡岩,通常是指在适宜的物理化学条件下形成的具有相对粗粒、且与某些金属矿共生特征的钙、镁、铁、锰硅酸盐及铝硅酸盐矿物的岩石(赵斌, 1989; Meinert, 1992; 赵一鸣等, 2012)。随着研究认识地不断深入,矽卡岩除在中酸性—中基性侵入

岩类与碳酸盐类岩石的接触带及其附近、由气水热液交代作用形成接触交代型矽卡岩(即“狭义矽卡岩”)外,也可以在区域变质、接触变质或由岩浆流体、变质流体、大气降水和海水引起的交代过程中形成(Meinert, 1992; Meinert et al., 2005)。

野外地质特征显示,大溶溪矿区发育的含钨矽卡岩赋存于南华系上统南沱组下段含锰灰岩层中,受层间裂隙、层内间隙控制,层控特征明显。由于该区既未见火山岩出露,也未见有片麻岩、斜长角闪岩

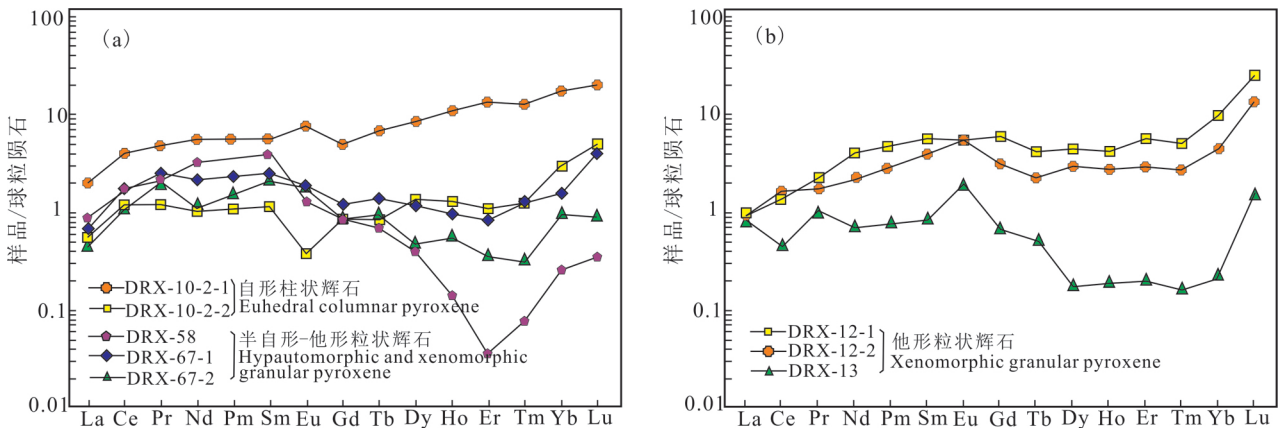


图 9 湘西大溶溪钨矿床辉石稀土元素球粒陨石标准化配分图: (a) 矽卡岩中的辉石; (b) 石英网脉中的辉石

Fig. 9 Chondrite-normalized REE patterns for pyroxenes from the Darongxi tungsten deposit in western Hunan

表4 湘西大溶溪钨矿床辉石微量及稀土元素组成 ($\times 10^{-6}$)
Table 4 The composition of trace elements and rare earth elements ($\times 10^{-6}$) for pyroxenes from the Darongxi tungsten deposit in western Hunan

编号	DRX-10-2-1	DRX-10-2-2	DRX-58	DRX-67-1	DRX-67-2	DRX-12-1	DRX-12-2	DRX-13
样品名称	矽卡岩 自形柱状辉石		矽卡岩半自形—他形 粒状辉石			石英网脉他形 粒状辉石		
Zn	457	420	1301	4211	4013	611	649	820
Ga	3.42	4.08	2.58	2.88	2.25	9.72	6.32	1.96
Rb	0.210	0.246	0.007	0.057	0.040	0.312	0.609	0.170
Sr	7.20	7.56	53.4	93.4	93.4	36.3	100.4	42.0
Zr	53.1	2.39	1.79	4.02	3.41	49.6	19.9	1.10
Nb	14.0	0.018	0.000	0.081	0.014	0.000	0.343	0.009
Mo	0.053	0.079	0.076	0.11	0.057	0.063	0.073	0.000
Ba	0.685	0.441	0.000	0.391	0.523	2.02	32.3	1.42
Hf	3.933	0.139	0.118	0.219	0.046	1.23	0.578	0.000
Ta	0.726	0.000	0.000	0.001	0.106	0.003	0.007	0.013
W	1.43	0.022	0.016	0.163	0.231	0.141	0.287	0.176
Th	0.897	0.132	0.009	0.046	0.004	1.04	1.18	0.01
U	1.96	0.226	0.028	0.254	0.045	0.359	0.425	0.046
La	0.461	0.13	0.155	0.211	0.102	0.247	0.241	0.196
Ce	2.51	0.722	1.056	1.042	0.662	0.908	1.00	0.277
Pr	0.459	0.112	0.203	0.24	0.19	0.215	0.177	0.098
Nd	2.626	0.495	1.535	1.000	0.505	1.817	1.035	0.329
Sm	0.877	0.178	0.608	0.38	0.317	0.833	0.581	0.127
Eu	0.457	0.022	0.074	0.107	0.103	0.306	0.311	0.111
Gd	1.021	0.182	0.175	0.248	0.174	1.168	0.627	0.136
Tb	0.254	0.032	0.026	0.052	0.035	0.155	0.083	0.019
Dy	2.177	0.342	0.101	0.299	0.120	1.100	0.749	0.044
Ho	0.618	0.063	0.008	0.054	0.031	0.233	0.157	0.000
Er	2.219	0.175	0.006	0.139	0.059	0.902	0.475	0.032
Tm	0.317	0.031	0.002	0.031	0.008	0.124	0.07	0.004
Yb	2.925	0.488	0.044	0.279	0.162	1.559	0.749	0.037
Lu	0.505	0.128	0.009	0.104	0.023	0.566	0.308	0.039
Y	14.6	1.55	0.175	0.866	0.56	7.22	5.69	0.18
Σ REE	17.4	3.67	4.00	4.19	2.49	10.1	6.56	1.45
LREE	0.74	1.15	9.79	2.47	3.07	0.74	1.04	3.66
HREE								
δ Ce	1.34	1.47	1.46	1.14	1.17	0.97	1.19	0.49
δ Eu	1.48	0.37	0.69	1.07	1.34	0.95	1.58	2.58

注: 分析样品 DRX-10-2 采自 290 中段 I 矿脉, DRX-58 采自 230 中段 I 矿脉东沿脉, DRX-67 采自 260 中段 I 矿脉 03 采场; DRX-12、DRX-13 均采自 290 中段 IV 矿脉 46 穿脉东。稀土元素的标准值采用 Sun and McDonough(1989) 测定的 C1-球粒陨石。

等高变质相岩石存在,因而有别于国外层控复式成因的含钨矽卡岩(Barnes, 1983; Appel, 1986; Plimer, 1987, 1994; Raith, 1991)。已有的研究成果显示,大神山花岗岩株在空间上与大溶溪钨矿区东南侧紧邻,且该岩株南侧相接触的易家湾地区新

元古界青白口系板溪群马底驿组亦发现了层状、似层状、条带状产出的含白钨矿的钙质矽卡岩(崔立峰等, 2012),据此推测大神山花岗岩株可能为大溶溪钨矿区和易家湾地区钨成矿提供了所需的物质和能量,指示其与钨成矿具有密切的成因联系;同时,张龙升等(2012)借助 LA-ICP-MS 技术测得大神山花岗岩锆石 U-Pb 谐和年龄为 224.3 ± 1.0 Ma,显示该岩株侵位时间为晚三叠世,这与大溶溪钨矿区石英—硫化物期发育的辉钼矿的 Re-Os 同位素等时线年龄 (223.3 ± 3.9 Ma, 张龙升等, 2014) 相当。因此,大溶溪钨矿区矽卡岩的形成应与晚三叠世大神山花岗岩株的侵入有关。

Einaudi 和 Burt(1982) 在研究矽卡岩时将岩浆岩侵入过程形成的钙硅酸盐矿物分为硅钙质角岩(calc silicate hornfels)、反应矽卡岩(reaction skarn)、类矽卡岩(skarnoid)和矽卡岩(skarn)四类。Meinert(1992)、Meinert等(2005)对这四类岩石的特征及成因机制进行了详细的描述,并指出除硅钙质角岩外,其他三类岩石均属广义的“矽卡岩”。其中,类矽卡岩和矽卡岩属热液交代型矽卡岩,而反应矽卡岩为变质成因型矽卡岩。大溶溪钨矿区的含钨矽卡岩,远离大神山花岗岩株与围岩接触带,沿南华系上统南沱组下段含锰灰岩呈层状、似层状产出,并与上部硅质板岩及下部变质砂岩层的界线清晰,具细粒变晶结构,层状、似层状、条带状构造,厚度介于 0.1~2 m,主要由石榴子石、辉石、阳起石、石英、斜长石、白钨矿等组成,未见有堇青石、红柱石、矽线石等变晶矿物,也不具有典型接触交代型矽卡岩的分带性,这与葡萄牙东北部的 Riba de Alva 矿床层控含钨矽卡岩(Gaspar and Inverno, 2000)和西班牙 Iberian 中部地区 Morille 矿床 Monterrubio 建造中的层控含钨矽卡岩(Tornos et al., 2008)相似,而明显不同于传统意义上的典型矽卡岩和热变质形成的硅钙质角岩。辉石,作为矽卡岩形成过程中的典型无水硅酸盐矿物,其端元组成可有效区分热变质成因形成的反应矽卡岩与早期热液交代成因形成的类矽卡岩(Gaspar and Inverno, 2000)。

热变质形成的辉石具有极低的 Fe 含量($Hd < 25$, Newberry, 1982),而交代成因辉石其 Hd 通常大于 20(Einaudi et al., 1981)。在大溶溪钨矿区,除一个样品点外,其余含钨矽卡岩中辉石 Hd 均大于 25,

指示其主要具有交代成因的特征,揭示大溶溪矿区的含钨砂卡岩成因上应属于类砂卡岩;另外,石英网脉中辉石的 Hd 值也大于 25,表明该区石英网脉中的辉石、石榴子石等钙硅酸盐矿物亦应为热液沿裂隙、孔隙对富钙变质砂岩交代作用的结果。

5.2 砂卡岩矿物的形成机制

5.2.1 形成的氧化还原条件

在砂卡岩形成过程中,氧化还原条件控制了其矿物组成和类型。Newberry 和 Einaudi (1981) 基于主岩组成(是含碳质还是铁质)、砂卡岩矿物(以 Fe³⁺ 还是 Fe²⁺ 为主)和成矿的相对深度,将含钨砂卡岩分为还原型和氧化型两类。富含透辉石和钙铁榴石是氧化型含钨砂卡岩的典型特征,而还原型含钨砂卡岩通常含有大量的铁铝榴石+锰铝榴石 (Lu Huanzhang et al., 2003)。大溶溪矿区砂卡岩中,自形柱状辉石以透辉石 (Hd_{26.4-30.1} Jo_{6.00-6.75})

为主,而半自形—他形粒状辉石富含锰钙辉石+钙铁辉石 (Hd_{10.6-65.5} Jo_{10.3-34.3}),石榴子石主要为钙铝榴石和锰铝榴石+铁铝榴石;而石英网脉中,辉石以钙铁辉石 (Hd_{44.0-81.2} Jo_{7.28-13.3}) 为主,石榴子石具有富锰铝榴石+铁铝榴石、而贫钙铁榴石的特点。与世界其他典型氧化/还原型含钨砂卡岩 (Kara, King

表 5 湘西大溶溪钨矿床石榴子石微量及稀土元素组成(×10⁻⁶)

Table 5 The compositions of trace elements and rare earth elements for garnets from the Darongxi tungsten deposit in western Hunan

编号	DRX-52-1	DRX-52-2	DRX-58	DRX-67-1	DRX-67-2	DRX-91	DRX-13	DRX-15	DRX-19-1	DRX-19-2	DRX-19-3
样品名称	砂卡岩棕红色石榴子石		砂卡岩土黄色石榴子石	砂卡岩肉红色石榴子石			石英网脉棕红色石榴子石				
Zn	54.4	47.6	27.0	45.5	54.7	35.4	14.3	18.9	24.0	25.8	19.0
Ga	40.6	39.0	34.7	46.1	46.0	28.1	33.1	38.6	35.3	36.6	35.9
Rb	0.124	0.522	0.000	0.058	0.011	7.015	0.000	6.7	0.059	0.385	0.232
Sr	0.025	4.27	0.035	0.15	0.044	0.641	0.266	7.68	0.000	0.125	0.055
Zr	16.5	36.2	2.75	3.18	5.15	5.80	31.1	12.3	1.77	1.91	1.95
Nb	13.0	24.7	1.71	0.59	2.20	12.3	8.65	1.17	0.331	0.396	0.473
Mo	0.000	0.078	0.298	0.041	0.000	0.241	0.000	0.000	0.212	0.328	0.161
Ba	0.000	0.172	0.212	0.347	0.046	0.257	0.000	0.866	0.113	0.45	0.057
Hf	0.261	0.568	0.188	0.595	0.164	0.052	1.36	1.59	0.603	0.432	0.378
Ta	0.219	0.331	0.114	0.008	0.007	0.241	0.259	0.044	0.008	0.000	0.000
W	2.33	10.2	0.497	0.408	0.16	8.792	3.563	0.779	0.295	0.33	0.12
Th	0.008	0.000	0.04	0.000	0.009	0.014	0.01	0.026	0.032	0.023	0.016
U	0.445	0.78	0.262	0.121	0.356	0.263	0.398	0.094	0.025	0.043	0.000
La	0.000	0.005	0.034	0.025	0.064	0.024	0.066	0.059	0.013	0.012	0.000
Ce	0.178	0.181	0.164	0.08	0.363	0.13	0.497	0.103	0.013	0.012	0.007
Pr	0.072	0.139	0.04	0.101	0.128	0.125	0.515	0.063	0.000	0.000	0.000
Nd	1.41	3.31	1.08	1.40	2.73	2.26	10.6	1.71	0.399	0.157	0.045
Sm	1.51	6.33	5.05	5.03	3.81	1.90	14.9	4.18	1.78	0.88	0.94
Eu	1.36	2.59	1.61	6.62	5.22	1.35	27.7	2.19	2.61	2.37	2.04
Gd	2.60	15.3	12.9	9.84	4.21	1.61	27.6	8.50	6.49	6.38	7.21
Tb	0.236	2.58	3.38	1.75	0.546	0.09	4.40	2.44	1.48	1.87	1.57
Dy	0.913	17.8	23.7	10.5	2.67	0.513	28.3	19.1	7.60	13.5	10.1
Ho	0.094	3.65	4.72	1.55	0.289	0.042	5.61	4.04	1.37	2.51	1.93
Er	0.141	11.0	14.9	3.768	0.583	0.214	16.1	11.6	3.37	8.12	4.71
Tm	0.022	1.53	1.99	0.331	0.058	0.004	1.83	1.59	0.444	1.04	0.562
Yb	0.163	9.06	14.9	1.77	0.436	0.122	11.6	11.9	2.98	7.62	4.52
Lu	0.02	1.38	1.79	0.162	0.021	0.06	1.44	1.54	0.409	1.04	0.571
Y	4.25	86.0	127	49.6	11.4	1.64	209	121	51.7	86.8	60.9
ΣREE	8.72	74.9	86.2	42.9	21.1	8.45	151	69.1	29.0	45.5	34.2
ΣREE ³⁺	7.36	72.3	84.6	36.3	15.9	7.09	123	67.0	26.4	43.1	32.1
LREE/HREE	1.08	0.20	0.10	0.45	1.40	2.18	0.56	0.14	0.20	0.08	0.10
δCe	0.91	1.68	1.09	0.39	0.98	0.58	0.66	0.41	0.25	0.31	0.25
δEu	2.1	0.8	0.61	2.88	3.98	2.36	4.18	1.13	1.34	3.06	2.40

注:分析样品 DRX-52 采自 230 中段 I 矿脉东沿脉,DRX-58 采自 230 中段 I 矿脉东沿脉,DRX-67 采自 260 中段 I 矿脉 03 采场,DRX-91 采自 360 中段 I 矿脉 05 采场;DRX-13、DRX-15 均采自 290 中段 IV 矿脉 46 穿脉东,DRX-19 采自 290 中段 IV 矿脉 44 穿脉。稀土元素的标准值采用 Sun and McDonough (1989) 测定的 C1-球粒隕石。ΣREE³⁺ = ΣREE-Eu。

Island 为氧化型,Cantung、Otjua、Mactung 为还原型,Zaw and Singoyi, 2000) 相比,大溶溪矿区辉石、石榴子石端元组成与 Cantung、Otjua 矿床中含钨砂卡岩相近(图 11a-l),表明该区砂卡岩属于还原型含钨砂卡岩。此外,作者未发表的数据显示,大溶溪矿区白钨矿中 Mo 含量极低(0.02%),这与还原条件下

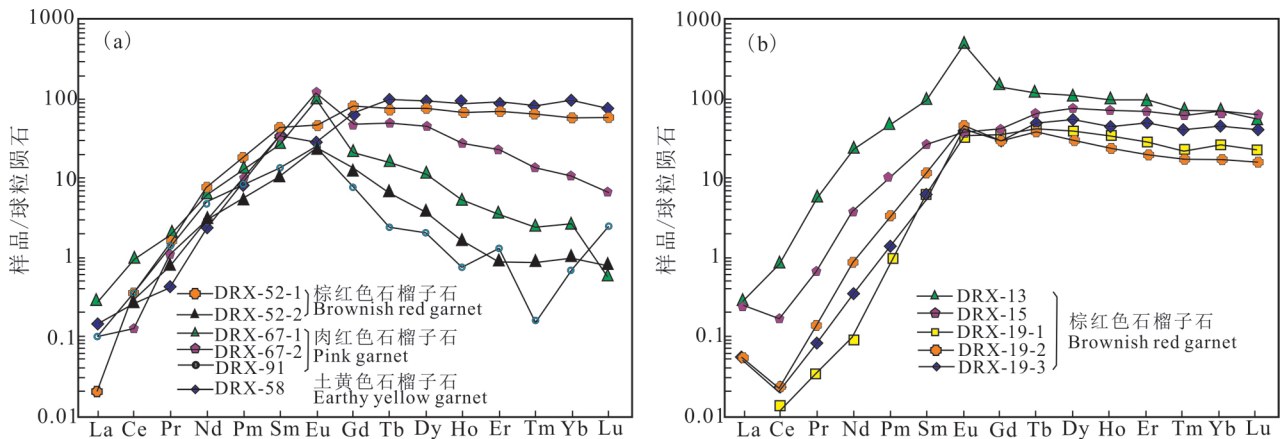


图 10 湘西大溶溪钨矿床石榴子石稀土元素球粒陨石标准化配分图:

(a) 矽卡岩中的石榴子石; (b) 石英网脉中的石榴子石

Fig. 10 Chondrite-normalized REE patterns of garnets from the Darongxi tungsten deposit in western Hunan

(a) Garnets in skarn; (b) Garnets in quartz stockworks

形成日本 Fujigatani 矽卡岩钨矿中的贫 Mo 白钨矿的特征相类似 (Sato, 1980), 进一步确定了该区矽卡岩矿物主要形成于还原环境。通常, 矽卡岩在形成过程中, 氧化环境时趋于产生富 Mg 辉石和钙铁榴石, 而还原环境下趋于富集钙铁辉石和钙铝榴石 (Zaw and Singoyi, 2000)。因此, 大溶溪钨矿床矽卡岩在形成过程中, 伴随透辉石、钙铁榴石含量的降低, 钙铁辉石、钙铝榴石含量的增加, 自墨绿色辉石矽卡岩→棕红色石榴子石矽卡岩→肉红色石榴子石矽卡岩→土黄色石榴子石矽卡岩, 还原环境呈现逐渐增强的趋势。

5.2.2 石榴子石 REE 分配行为及对矽卡岩形成机制的制约

石榴子石, 作为大溶溪矿区最主要的矽卡岩矿物, 其 REE 特征对示踪该区矽卡岩的形成机制具有很好的指示意义。

5.2.2.1 石榴子石形成过程中的 REE 分配机制

前人研究显示, 在矽卡岩形成过程中, REE 进入石榴子石晶体内部的方式主要为置换和表面吸附 (Smith et al., 2004; Gaspar et al., 2008; 刘晓菲等, 2014)。已有的研究表明, REE 进入富 Al 榴石时主要受石榴子石晶体化学结构的控制, 通常表现出 HREE 富集、LREE 亏损的特征 (Gaspar et al., 2008; 刘晓菲等, 2014); 而富 Fe³⁺ 榴石中 REE 配分显示 LREE 富集、HREE 亏损的特点, 其进入富 Fe³⁺ 榴石的方式以吸附作用为主 (Smith et al., 2004; Gaspar et al., 2008; 刘晓菲等, 2014)。大溶溪矿区, 石榴

子石主要为富 Al 榴石, 其稀土元素配分总体显示明显的 HREE 富集、LREE 亏损的特点, 且伴随石榴子石 Al 质组分的增加, ΣREE 不断增加, 特别是 HREE (图 12a), 并表现出 LREE/HREE 值不断减小 (图 12b) 的特征, 这说明该区 REE 进入石榴子石的方式以置换作用为主, 主要受晶体化学因素控制。

石榴子石的化学组成, 可以写成 [X²⁺]₃[Y³⁺]₂[SiO₄]₃。其中, X 位置为 Ca²⁺、Mn²⁺、Fe²⁺、Mg²⁺, 而 Y 位置主要为 Al³⁺ 和 Fe³⁺。REE 元素, 除 Ce⁴⁺ 和 Eu²⁺ 外, 均呈 +3 价形式存在。因此, REE³⁺ 进入石榴子石的方式, 既可以为 REE³⁺ 等价置换 Y 位置的 Al³⁺ 或 Fe³⁺, 亦可以不等价置换形式进入 X 位置 (如 REE³⁺+Na⁺↔2Ca²⁺)。在不等价置换过程中, 富 Al 榴石自 Pyr → Alm → Spe → Gro, 伴随 REE³⁺ 与 X 位置离子半径差的减小, REE³⁺ 最易于置换钙铝榴石中的 Ca²⁺ (van Westrenen et al., 2000), 因而 ΣREE 往往伴随钙铝榴石含量的增加而增大。但是, 大溶溪矿区, 石榴子石随着钙铝榴石含量的增加, 其 ΣREE 不断减少 (特别是 HREE, 图 12c)、LREE³⁺/HREE 值逐渐增大 (图 12d); 考虑到该区石榴子石中 Al 质含量与 HREE 呈明显的正相关性, 整体与北美 Crown Jewel 金矿床中富 Al 榴石中的 REE 特征 (Gaspar et al., 2008) 相似, 这表明大溶溪矿区矽卡岩形成过程中 REE 并非以不等价形式置换 Ca²⁺, 而主要以 REE³⁺ 等价置换 Al³⁺ 的形式进入石榴子石。

大溶溪矿区石榴子石矽卡岩形成于还原环境,

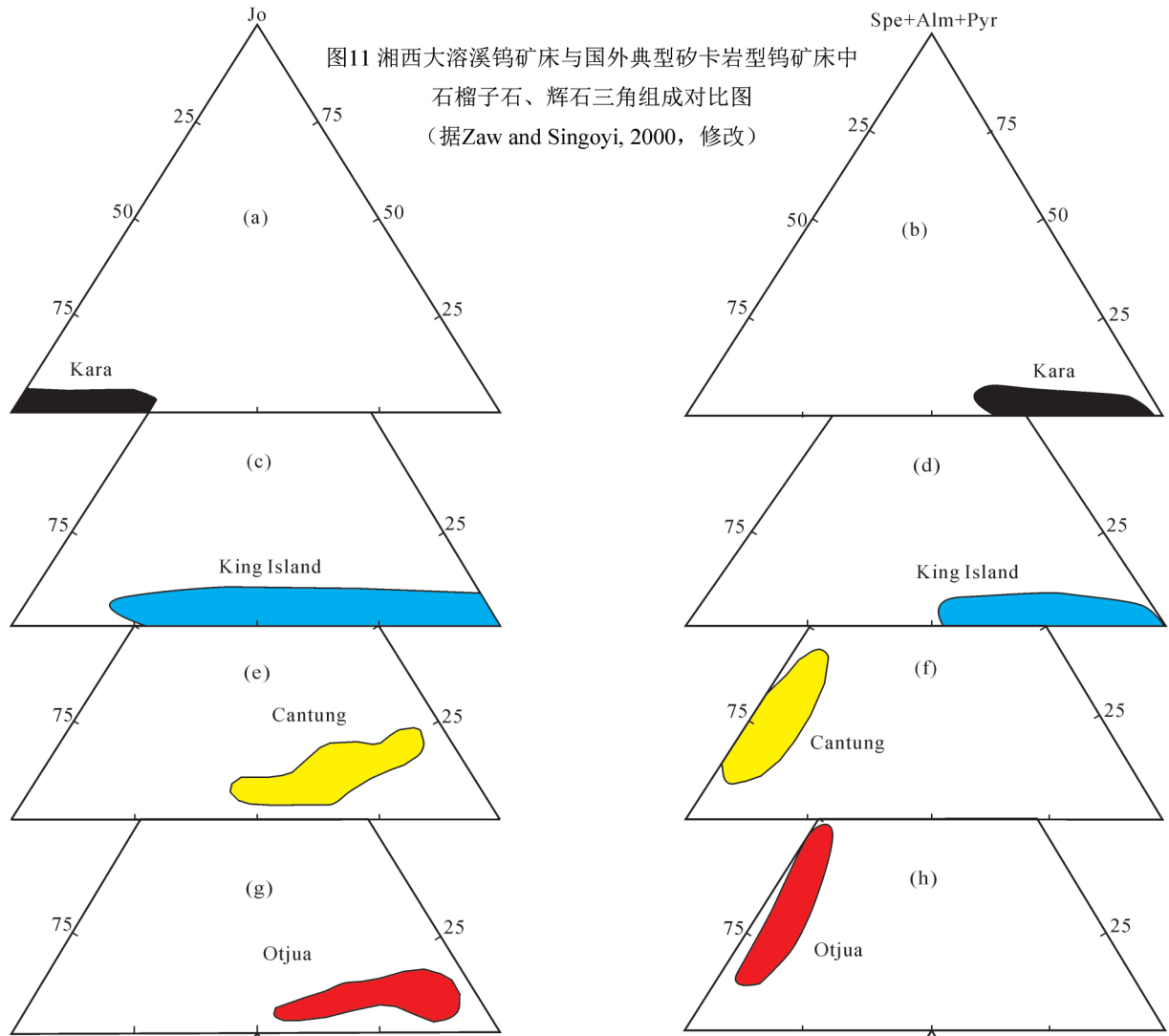


图11 湘西大溶溪钨矿床与国外典型矽卡岩型钨矿床中石榴子石、辉石三角组成对比图
(据Zaw and Singoyi, 2000, 修改)

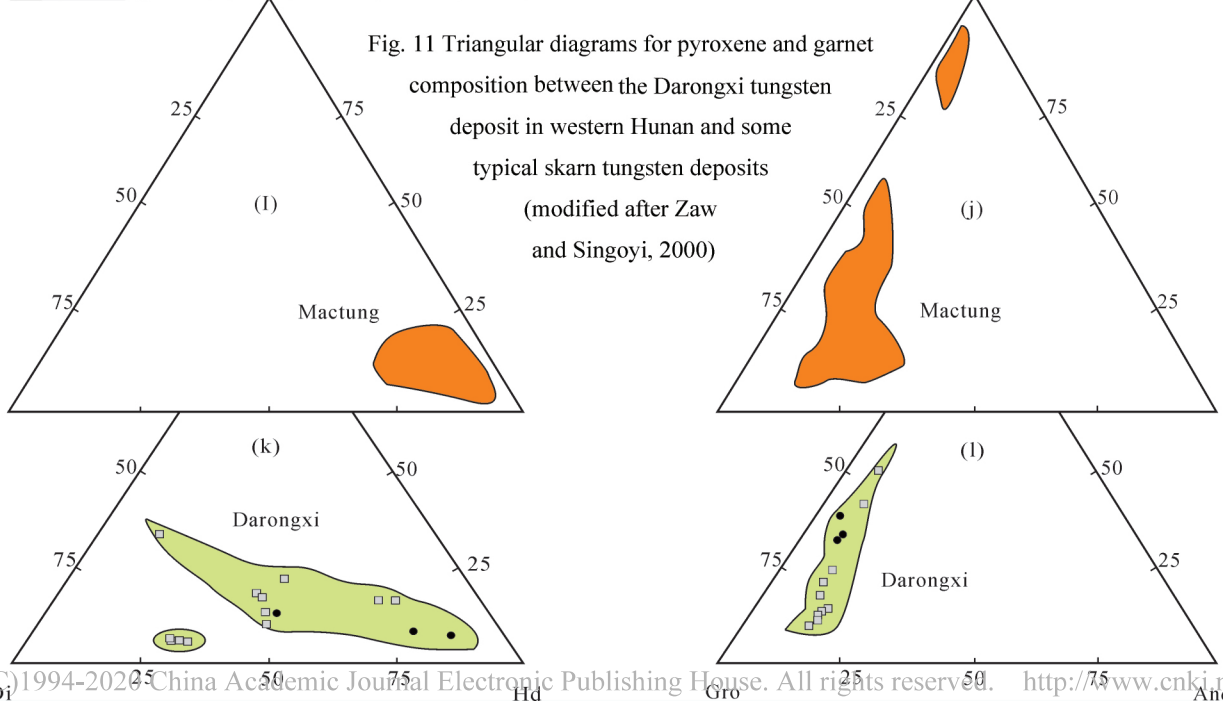


Fig. 11 Triangular diagrams for pyroxene and garnet composition between the Darongxi tungsten deposit in western Hunan and some typical skarn tungsten deposits (modified after Zaw and Singoyi, 2000)

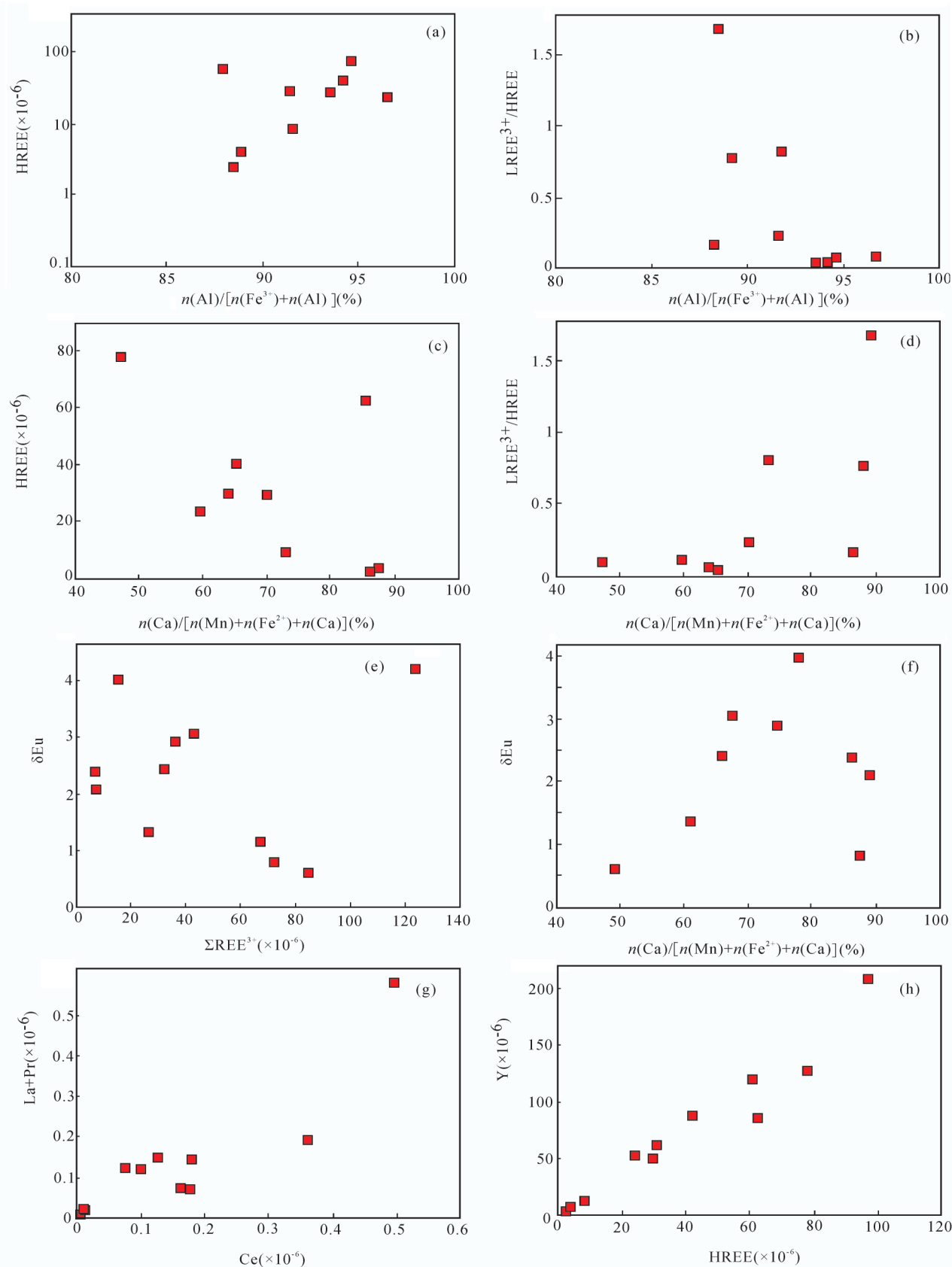


图 12 湘西大溶溪钨矿床石榴子石的 REE 元素特征图

(C)1994-2020 China Academic Electronic Journal Service. All rights reserved. http://www.cnki.net

热液中 Eu 主要以 Eu^{2+} 形式存在。该区与钨成矿有关的大神山花岗岩株、大理岩、板岩和变质砂岩均显示明显的负 Eu 异常(张龙升, 2013), 且在热变质作用过程中围岩的 REE 不发生明显的迁移和改变(Giuliani et al., 1987), 因此, 矿区石榴子石所具有的强烈正 Eu 异常并不是继承变质围岩作用的结果。该区石榴子石 δEu 值随 ΣREE^{3+} 的增加而呈现不断减小的特征(图 12e), 说明 Eu^{2+} 进入石榴子石的方式明显不同于其他 REE^{3+} 。众所周知, Eu 可以以 Eu^{2+} 等价置换 X 位置阳离子的形式进入石榴子石。van Westrenen 等(2000) 研究数据表明, Eu^{2+} 在石榴子石—热液流体中的分配系数 D 比其他 REE^{3+} 和 Eu^{3+} 高, 且伴随与 X 位置阳离子($\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Ca}^{2+}$) 半径差的减小, Eu^{2+} 最易以置换 Ca^{2+} 的形式进入石榴子石。因此, δEu 值随钙铝榴石含量增加而增大的趋势(图 12f), 表明该区石榴子石所具有的正 Eu 异常应为 Eu^{2+} 等价置换钙铝榴石 Ca^{2+} 作用的结果, 而部分石榴子石(DRX-52-2 和 DRX-58) 所呈现的负 Eu 异常则可能是对钙质原岩继承作用的产物。

除 DRX-52-1、DRX-58 为弱 Ce 正异常外, 大溶溪矿区石榴子石均呈现 Ce 的弱或中等亏损。该区石榴子石 Ce 含量与 La+Pr 含量具有明显的正相关性(图 12g), 这表明在形成石榴子石的热液中, Ce 主要以 Ce^{3+} 形式存在, 其在进入石榴子石的过程中并未与其他 REE^{3+} 发生明显的分馏作用。大神山花岗岩株及与形成石榴子石的热液相作用的含锰灰岩、板岩和变质砂岩均无 Ce 异常特征(张龙升, 2013), 显示石榴子石负 Ce 异常并非继承围岩。矿区石榴子石普遍与辉石共生, 且石榴子石交代辉石特征明显。该区多数辉石显示不同程度的正 Ce 异常, 揭示了热液在对围岩发生交代作用形成辉石的过程中可能存在一定程度的 Ce 亏损。因此, 石榴子石中的 Ce 亏损, 可能为热液在交代作用形成辉石过程中发生 Ce 元素亏损的结果。至于 DRX-52-1 与 DRX-58 石榴子石的正 Ce 异常, 则可能为交代并继承富 Ce 辉石的产物。

5.2.2.2 石榴子石 REE 配分对

砂卡岩形成环境的制约

研究表明, 石榴子石的 REE 配分与其形成环境和生长速率关系密切(McIntire, 1963; Smith et al., 2004; Gaspar et al., 2008; 刘晓菲等, 2014)。Gaspar 等(2008) 指出, 富 Fe^{3+} 榴石通常是在高水/岩比(W/R) 的渗滤交代作用条件下快速形成, 而富 Al

榴石则是由主岩在低 W/R 的扩散交代作用下缓慢结晶产生。快速生长是流体过饱和条件下的典型特征, 其有助于石榴子石振荡环带的出现(Ortoleva et al., 1987); 而缓慢的晶体生长速率, 则是形成双晶的重要前提(Gaspar et al., 2008)。大溶溪矿区石榴子石主要为富 Al 榴石, 其双晶常见而环带构造不甚发育, 表明该区石榴子石并非形成于一种快速生长的动力学环境。

众所周知, 微量元素 Y 与 HREE 的地球化学行为相近, 特别是元素 Ho。大溶溪矿区石榴子石的 HREE 与 Y 呈明显的线性正相关关系(图 12h); 同时, Y/Ho 值介于 24~45, 平均为 34, 与上地壳平均值(27.5, McLennan, 2001) 相近但又略有不同, 指示石榴子石中 Y 与 Ho 的分异可能主要是对钙质围岩继承。热液中 ΣREE 的溶解度极低(仅为 $10^{-6} \sim 10^{-2}$), 变质原岩的 REE 配分模式只有在高 W/R ($> 10^2$) 或高温条件下热液流经通道的附近才会发生有效的改变(Bau, 1991; Lottermoser, 1992; Campbell et al., 1995; Smith et al., 2004)。大溶溪矿区含钨砂卡岩和石英网脉均沿钙质围岩的岩性界面产出。其中, 石榴子石砂卡岩形成于南沱组下段硅质板岩—含锰灰岩和含锰灰岩—变质砂岩的岩性界面; 而含矿石英网脉则广泛产于靠近五强溪组板岩接触带的南沱组下段变质砂岩内。通常, 岩性界面的层间滑脱带, 是热液流经的重要通道; 同时, 热液在层间流动过程中可能受到了五强溪组板岩与南沱组硅质板岩的阻挡, 并在各围岩接触界面附近形成对流, 这在一定程度上增加了该区石榴子石形成时的水/岩反应强度。因此, 大溶溪矿区砂卡岩矿物总体是在中—低 W/R 的热液环境中由扩散交代作用形成, 部分石榴子石可能是在相对较高的 W/R 条件下产生。

石榴子石, 作为从流体中结晶的矿物, 其 REE 特征不仅取决于矿物晶体结构, 同时还与 REE 在流体中络合物的种类及相对稳定性有关(Bau, 1991)。流体中 REE 络合物的形成与稳定性受 pH 值、温度等物理化学条件影响。在酸性条件下, 流体中 REE 主要受吸附作用控制; 而在近中性—弱碱性条件时, 由于流体中存有大量的络合离子(如 F^- 、 Cl^- 、 OH^- 、 CO_3^{2-} 等), REE^{3+} 在热液中以络合作用为主, 且温度越高, REE^{3+} 在流体中的络合能力越强(Bau, 1991)。目前, 大多数理论模型和实验研究显示, 流体中 HREE 络合物的稳定性比 LREE 要强(Wood, 1990; Haas et al., 1995; Smith et al., 2004)。因此,

大溶溪矿区中石榴子石所表现出的随钙铝榴石含量增加, HREE 含量减少、LREE³⁺/HREE 值增大的形成机制(图 12c、d), 可能是在 W/R 逐渐增大的条件下, 伴随扩散交代作用的进行, 热液 pH 值逐渐增大, 当 pH 值接近中性—弱碱性时, 高温热液中 HREE 大量形成络合物, 从而导致流体 HREE³⁺ 置换 Al³⁺ 作用减弱的结果。由于 HREE 在石榴子石—流体间的分配系数随温度的降低而呈现逐渐增大的趋势(Cressey, 1987), 所以, 伴随距大理岩接触带距离的减小, 矿区含钨矽卡岩中石榴子石自棕红色—肉红色—土黄色的演变, 应为热液对钙质围岩的扩散交代作用随 W/R 与温度降低、pH 值增大而逐渐减弱的过程。

5.2.3 辉石微量、稀土元素分配对其形成环境的指示

其形成环境的指示

大溶溪钨矿床中辉石主要是由热液与钙质围岩发生交代作用形成的, 其微量和稀土元素特征在一定程度上反映了其形成时的环境条件。该区辉石 Zn 含量较高, 多数大于 500×10^{-6} , 这与 Kagata、Fujigatani 等还原型钨矿床中辉石特征相似(Nakano

et al., 1994), 再一次指示大溶溪钨矿床为还原型矽卡岩钨矿床; 而相对较高的 U、W 含量, 以及半自形—他形粒状、他形粒状辉石中较高的 Sr 含量, 可能与其形成过程中热液交代并继承钙质围岩有关; 其他大离子亲石元素(LILE) 与高场强元素(HFSE) 元素含量普遍低于原始地幔, 说明在辉石结晶形成过程中离子进入辉石的作用整体相对较弱。

矽卡岩中辉石通常可以表达为 $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe})\text{Si}_2\text{O}_6$, 其中 Ca 占据 M₂ 位, Mg、Mn、Fe 占据 M₁ 位(Nakano et al., 1994)。由于 REE 与八次配位 Ca²⁺ 的离子半径最为相近, 因而 REE 倾向于以置换 M₂ 位 Ca²⁺ 的形式进入单斜辉石(Wood and Blundy, 1997)。大溶溪矿区数据显示(表 2、表 4), 辉石 REE 总量较低, LREE 与 HREE 总体分馏不明显, ΣREE 、LREE/HREE 值与辉石主量组成之间未见有明显的相关性, 且其内 Na 含量极低, 说明 REE 可能主要以 $\text{REE}^{3+} + \text{Na}^+ \leftrightarrow 2\text{Ca}^{2+}$ 的方式进入辉石, 但置换作用较弱。

大溶溪矿区辉石具有明显的正 Ce 异常和正 Eu 异常。伴随辉石中 ΣREE 的增加, 辉石呈现出正 Ce

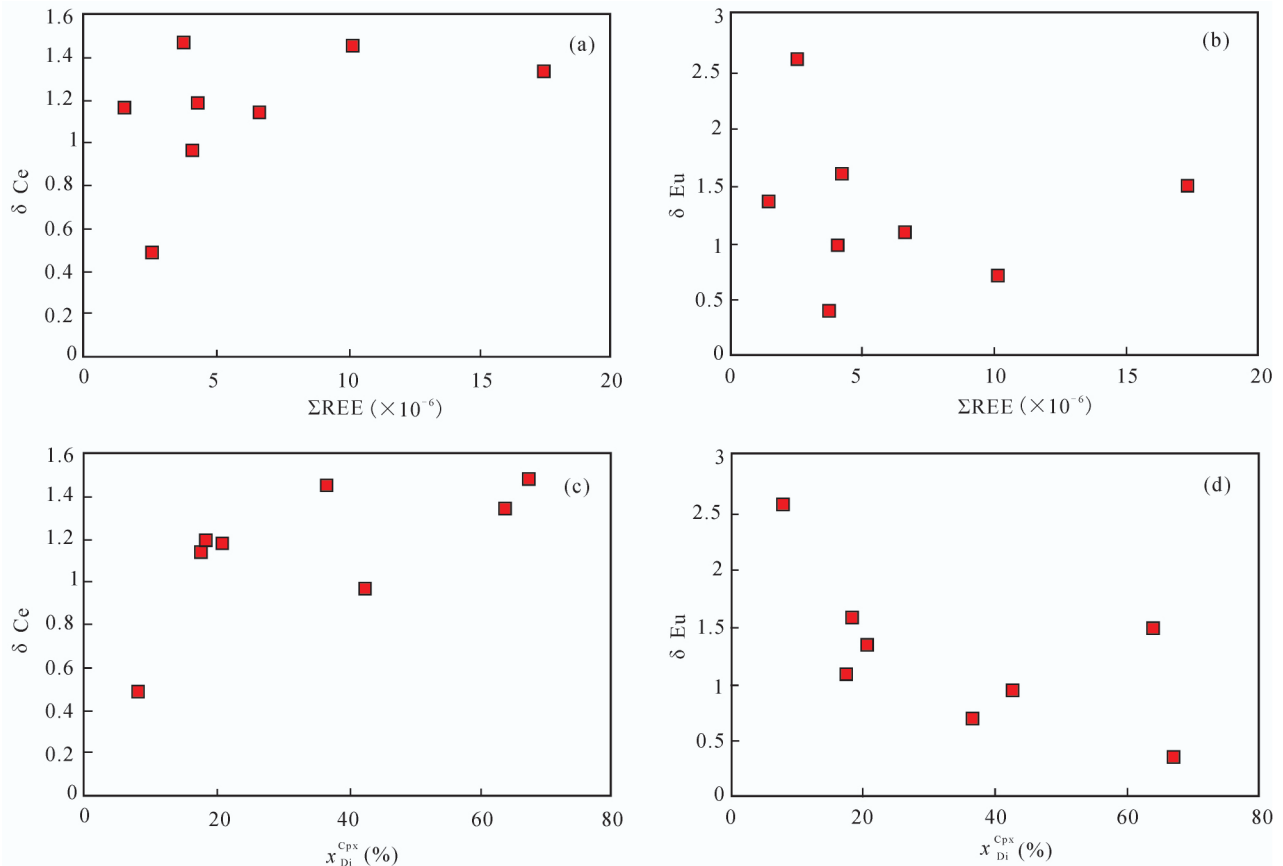


图 13 湘西大溶溪钨矿床辉石 REE 元素特征图

异常增强、正 Eu 异常减弱的趋势(图 13a、b), 这表明辉石形成过程中, Ce 与其他 REE 元素未发生明显的分馏, 而 Eu 与其他 REE 元素具有明显不同的地球化学行为。我们的研究发现, 该区辉石 Ce、Eu 异常与其透辉石端元含量之间存在一定的联系。从辉石 Ce、Eu 异常与其透辉石端元含量关系图(图 13c、d)中可以清晰地看出, 随着辉石中透辉石含量的不断增加, Ce 正异常逐渐增强、Eu 正异常逐渐减弱, 这暗示不同辉石所表现出的 Ce、Eu 异常可能与其形成时的水/岩反应与氧化还原条件有关。

大溶溪矿区砂卡岩矿物主要形成于还原环境, Ce 主要以 Ce^{3+} 形式, Eu 主要以 Eu^{2+} 形式存在。辉石形成过程中, Ce 元素与其他 REE^{3+} 未发生明显的分馏, 以相同的方式进入辉石。但该区辉石为什么会显示正 Ce 异常呢? Floss 和 Crozaz(1991) 研究发现, 辉石矿物本身会发生 REE 元素淋滤并残留 Ce 元素的现象。在大溶溪矿区砂卡岩形成过程中, 自土黄色石榴子砂卡岩→肉红色石榴子砂卡岩→棕红色石榴子砂卡岩→辉石砂卡岩, 不断远离大理岩接触带的同时, 砂卡岩形成过程中的 W/R 逐渐增大, 水/岩反应强度逐渐增强; 伴随水/岩反应的持续进行, 可能存在辉石发生矿物自身 REE 元素淋滤并残留 Ce 元素的事件, 从而造成辉石中 ΣREE 减少、残留的 Ce 元素相对其他 REE 元素富集, 进而表现为辉石普遍具有正 Ce 异常的特点。

在还原条件下的水/岩反应过程中, Eu^{2+} 通常与其他 REE^{3+} 发生明显分馏(Sverjensky, 1984; Bau, 1991)。相比于其他 REE^{3+} , Eu^{2+} 可能更易于置换八次配位的 Ca^{2+} 而进入辉石, 从而导致形成具有正 Eu 异常特征的辉石。尽管大溶溪矿区砂卡岩矿物主要形成于还原环境, 但透辉石含量较高的那些辉石可能是在相对氧化性的环境中产生。伴随透辉石含量不断增加, 自他形粒状辉石→半自形—他形粒状辉石→自形柱状辉石, 辉石形成时的热液流体的氧化性逐渐增强。热液流体相对氧化性的增强, 可能促使 Eu^{2+} 氧化变为 Eu^{3+} 的行为, 从而阻碍了 Eu^{2+} 置换 Ca^{2+} 进入辉石过程的进行, 导致辉石正 Eu 异常特征逐渐减弱。

因此, 大溶溪矿区热液与钙质围岩交代作用形成辉石的过程中, 自他形粒状辉石→半自形—他形粒状辉石→自形柱状辉石, 水/岩反应强度增强的同时, 可能存在由还原环境向相对氧化环境的转变。

5.2.4 辉石、石榴子石的形成演化过程

大溶溪矿区砂卡岩中辉石在空间上存在一定的分带性, 即自砂卡岩化中心向两侧依次发育辉石砂卡岩→石榴子石砂卡岩→大理岩, 辉石砂卡岩中发育自形柱状辉石, 而石榴子石砂卡岩中发育半自形—他形粒状辉石。Burt(1977)、Einaudi 和 Burt(1982) 提出发生交代作用的流体在形成辉石过程中具有先亏损 Mg、再亏损 Fe, 最后在未被交代的大理岩附近形成锰钙辉石的演化特征。因此, 该区形成砂卡岩的热液在演化过程中, 伴随距大理岩距离的减小、辉石中透辉石含量降低、钙铁辉石含量增加, 依次发育自形柱状辉石、半自形—他形粒状辉石, 并在大理岩附近形成相对富 Mn 的辉石。由于钙铁辉石的结晶温度明显高于锰钙辉石(Capitani and Mellini, 2000), 因此, 该区含钨砂卡岩中具环带构造辉石富 Mn 组分的核部($Di_{55.1}Hd_{10.6}Jo_{34.3}$) 为后期富 Fe 组分边部($Di_{17.8-44.7}Hd_{41.7-65.6}Jo_{13.6-16.9}$) 交代, 说明矿区辉石形成存在如下过程: 靠近大理岩接触带, 在低温、低 W/R 条件下形成富 Mn 辉石核部, 在随后 W/R 增大、温度升高的条件下, 发生交代形成富 Fe 辉石边部。含钨石英网脉中, 辉石的 Mg 含量极低, 主要形成钙铁辉石, 并随钙铁辉石含量的降低, 锰钙辉石组分逐渐增加。

该区石榴子石主要为富 Al 榴石, 以钙铝榴石为主, 并具有较高的锰铝榴石+铁铝榴石含量。相对富 Mn 的石榴子石通常形成于结晶早期或与大理岩的接触带(Einaudi et al., 1981)。因此, 矿区砂卡岩中石榴子石伴随距大理岩距离的减小、W/R 与温度降低、pH 值增大, 钙铝榴石含量逐渐减少、锰铝榴石含量逐渐增加, 并依次形成棕红色石榴子石→肉红色石榴子石→土黄色石榴子石; 而该区含钨石英网脉中棕红色石榴子石具有较高的锰铝榴石含量, 暗示其形成时的 W/R 相对较低。

大溶溪矿区辉石和石榴子石均为富锰的钙硅酸盐矿物。辉石中锰钙辉石组分介于 6.00%~34.3%, Mn/Fe 值为 0.09~3.25(平均值为 0.48), 明显高于其他含钨砂卡岩中辉石的相应值(0.1~0.3, Nakano et al., 1994); 石榴子石中锰铝榴石端元组分为 8.64%~37.2%, Mn/Fe 值为 1.50~24.3, 也显示较高的锰质组成。由于大神山花岗岩株 MnO 的含量很低, 仅为 0.036%~0.101%(张龙升等, 2012), 而矿区赋矿围岩南沱组含锰灰岩与变质砂岩分别含有 3.93%~4.47%和 0.126%~0.147%的 MnO(张龙升, 2013), 这表明该区辉石、石榴子石

中的部分 Mn 质组分可能来自富锰的钙质围岩。

综上所述,大溶溪钨矿床矽卡岩和石英网脉中发育的辉石、石榴子石等富锰的钙硅酸盐矿物应为热液与富 Mn 钙质围岩在平衡机制下发生缓慢扩散交代作用形成,应为同一期次热液对不同钙质围岩交代作用的结果。该区含钨矽卡岩主要为热液与含锰灰岩在平衡机制下发生扩散交代作用形成;而含钨石英网脉内发育的辉石、石榴子石等钙硅酸盐矿物,则是热液沿裂隙、孔隙对富钙变质砂岩进行交代作用的产物。相对贫 Mn 的辉石和石榴子石主要受交代流体作用控制,形成于相对高温、中等 W/R 条件下;而相对富 Mn 的辉石和石榴子石,则可能是在靠近围岩一侧的相对低温、低 W/R 条件下形成,部分锰质来自受交代的围岩。矿区白钨矿普遍交代辉石、石榴子石等矽卡岩矿物,显示钨成矿与矽卡岩矿物的生成关系密切。总体而言,大溶溪钨矿床应为晚三叠世大神山花岗岩株侵入过程中分泌的富钨热液与南华系上统南沱组下段含锰灰岩、富钙变质砂岩沿层间裂隙、层内间隙发生缓慢扩散交代作用的产物,其成因类型应为层控交代矽卡岩型钨矿床。

6 结论

(1) 大溶溪钨矿床发育的矽卡岩矿物主要为辉石和石榴子石,二者均为富锰的钙硅酸盐矿物。其中,辉石属透辉石—钙铁辉石—锰钙辉石系列;石榴子石主要为钙铝榴石,但锰铝榴石+铁铝榴石含量亦较高。

(2) 大溶溪钨矿区辉石富含 Zn、W 和 U,而其他大离子亲石元素和高场强元素含量较低,稀土元素具有总量较低、轻重稀土元素分馏不明显、正 Ce、正 Eu 异常的特征;石榴子石显示强烈的 Rb、Sr、Ba、LREE 亏损,而富集 U、Zr、Hf、Ga、Nb、HREE,其 REE 呈现明显的重稀土元素富集、轻稀土元素亏损,负 Ce 异常、强烈正 Eu 异常的特点。辉石的 Ce 和 Eu 异常与其形成时的水/岩反应及氧化还原条件有关。REE 进入石榴子石的方式以 REE³⁺ 等价置换 Al³⁺ 的形式为主,其正 Eu 异常主要为 Eu²⁺ 等价置换钙铝榴石 Ca²⁺ 作用的结果,负 Ce 异常则是由于正 Ce 异常辉石的沉淀导致热液中 Ce 亏损所致。

(3) 大溶溪矿区矽卡岩为类矽卡岩,属还原型含钨矽卡岩。该区矽卡岩与石英网脉中发育的钙硅酸盐矿物,均为缓慢扩散交代作用机制下形成的。该区贫 Mn 的辉石和石榴子石形成于相对高温、中等 W/R 条件下,主要受交代流体作用控制;而相对

富 Mn 的辉石和石榴子石,则可能是形成于靠近围岩一侧的相对低温、低 W/R 的环境中,部分锰质来自受交代的围岩。

(4) 大溶溪钨矿床为层控交代矽卡岩型钨矿床,应为晚三叠世大神山花岗岩株分泌的富钨热液与南华系上统南沱组下段含锰灰岩、富钙变质砂岩发生扩散交代作用的产物。

致谢:野外工作过程中得到湖南省辰州矿业股份有限公司地测科刘升友主任、辰州矿业下属湘安钨业储必权经理、吴勇工程师、龙国才工程师、成宇工程师的大力支持和协助,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周国富研究员、何德峰副研究员、郑文勤高工在测试分析工作过程中给予了指导和帮助,审稿专家及责任编辑章雨旭研究员对本文提出了宝贵的修改意见。在此一并表示衷心感谢!

附:本文图表及文中矿物代号说明/
Appendix: Explanation of the mineral codes in the figures and tables of this paper:

- Act—actinolite/阳起石
- Alm—almandine/铁铝榴石
- And—andradite/钙铁榴石
- Cal—calcite/方解石
- Ccp—chalcopyrite/黄铜矿
- Chl—chlorite/绿泥石
- Cpx—clinopyroxene/单斜辉石
- Di—diopside/透辉石
- Gro—grossular/钙铝榴石
- Grt—garnet/石榴子石
- Hd—hedenbergite/钙铁辉石
- Jo—johannsenite/锰钙辉石
- Mo—molybdenite/辉钼矿
- Pl—plagioclase/斜长石
- Py—pyrite/黄铁矿
- Pyr—pyrope/镁铝榴石
- Qtz—quartz/石英
- Sch—scheelite/白钨矿
- Sp—sphalerite/闪锌矿
- Spe—spessartine/锰铝榴石
- Uva—uvarovite/钙铬榴石
- Wo—wollastonite/硅灰石

参 考 文 献 / References

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>
(The literature whose publishing year followed by a "&" is in Chinese)

- with English abstract; The literature whose publishing year followed by a “#” is in Chinese without English abstract)
- 艾国栋 戴塔根 陈明辉 包振襄 包觉敏. 2011. 大溶溪层控矽卡岩型白钨矿床之成矿与控矿因素. 地质找矿论丛, 26(1): 12~17.
- 鲍振襄 鲍玉敏. 1991. 渣滓溪锑矿带地质特征及成矿条件探讨. 湖南地质, 10(1): 25~32.
- 包正相. 1986. 安化县大溶溪层控白钨矿床地质特征及富集规律的探讨. 湖南地质, 5(1): 44~50.
- 包正相. 1987. 湘西层控白钨矿床地质特征及其成矿作用. 矿床地质, 6(4): 33~41.
- 鲍正襄 万溶江 包觉敏. 2000. 湖南安化大溶溪白钨矿床成矿特征及富集条件. 江西地质, 14(4): 281~286.
- 崔立峰 何婷菊 孙际茂 鲍振襄 包觉敏. 2012. 安化县易家湾钨矿地质矿产简介. 湖南地质新进展, (9): 146~148.
- 何江 马东升 刘英俊. 1996. 江南古陆边缘渣滓溪锑矿带成矿作用地球化学. 矿床地质, 15(1): 41~52.
- 黎盛斯. 1949. 湘西白钨矿之发现. 地质论评, 14(1~3): 71~72.
- 刘晓菲 袁顺达 双燕 原垭斌 弥佳茹 杆一撒. 2014. 湖南金船塘钨矿床石榴子石原位 LA-ICP-MS 稀土元素分析及其意义. 岩石学报, 30(1): 163~177.
- 刘英俊 马东升. 1987. 钨的地球化学. 北京: 科学出版社: 1~232.
- 罗献林 易诗军 梁金城. 1984. 论湘西沃溪金锑钨矿床的成因. 地质与勘探, 20(3): 1~10.
- 彭建堂 胡瑞忠 赵军红 符亚洲 林源贤. 2003. 湘西沃溪 Au—Sb—W 矿床中白钨矿 Sm—Nd 和石英 Ar—Ar 定年体系. 科学通报, 48(18): 1976~1981.
- 彭建堂 胡瑞忠 赵军红 符亚洲 袁顺达. 2005. 湘西沃溪金锑钨矿床中白钨矿的稀土元素地球化学. 地球化学, 34(2): 115~122.
- 彭建堂 张东亮 胡瑞忠 吴梦君 林源贤. 2008. 湘西渣滓溪钨矿床白钨矿的 Sm—Nd 和 Sr 同位素地球化学. 地质学报, 82(11): 1514~1521.
- 彭建堂 张东亮 胡瑞忠 吴梦君 柳小明 漆亮 虞有光. 2010. 湘西渣滓溪钨矿床白钨矿中稀土元素的不均匀分布及其地质意义. 地质论评, 56(6): 810~819.
- 沈建伟 鲍振襄 包觉敏. 2011. 湖南大溶溪白钨矿床地质特征及成因新探. 矿产勘查, 2(4): 335~340.
- 石洪召 张林奎 任光明 刘书生 张彬 戴婕 陈敏华. 2011. 云南麻栗坡南秧田白钨矿床层控矽卡岩成因探讨. 中国地质, 38(3): 673~680.
- 涂光炽 王秀璋 陈先沛 张宝贵 杨蔚华 程景平 樊文苓 赵振华 喻茨玫. 1987. 层控钨矿床的地球化学 // 中国层控矿床地球化学 (第 2 卷). 北京: 科学出版社, 71~100.
- 万嘉敏. 1986. 湘西西安白钨矿床的地球化学研究. 地球化学, (2): 183~192.
- 王峰. 1993. 安化县大溶溪白钨矿床地质特征及成因. 湖南地质, 12(3): 182~184.
- 王伟 王敏芳 刘坤 郭晓南. 2016. 矽卡岩中石榴子石在示踪热液流体演化及矿化分带中的研究现状及其展望. 岩石矿物学杂志, 35(1): 147~161.
- 向君峰 裴荣富 邢波 王春毅 田志恒 陈晓丹 叶会寿 王浩琳. 2016. 南泥湖—三道庄钨(钨)矿床中矽卡岩的形成过程及其与钨钨矿化的关系. 中国地质, 43(6): 2131~2153.
- 姚远 陈骏 陆建军 章荣清 赵令浩. 2013. 华南三类含锡钨矽卡岩中石榴子石的成分、微量元素及红外光谱. 矿物学报, 33(3): 315~328.
- 张龙升 彭建堂 张东亮 胡阿香 阳杰华. 2012. 湘西印支期大神山花岗岩的岩石学与地球化学特征. 大地构造与成矿学, 36(1): 137~148.
- 张龙升. 2013. 湘西大溶溪钨矿床矽卡岩及矿床成因. 导师: 彭建堂. 长沙: 中南大学硕士学位论文: 1~118.
- 张龙升 彭建堂 胡阿香 林芳梅 张婷. 2014. 湘西大溶溪钨矿床中辉钼矿 Re—Os 同位素定年及其地质意义. 矿床地质, 33(1): 181~189.
- 张志远 谢桂青 朱乔乔 李伟 韩颖霄 王凤兰. 2016. 湘中曹家坝大型钨矿床的主要矽卡岩矿物学特征及其地质意义. 矿床地质, 35(2): 335~348.
- 赵斌. 1989. 中国主要夕卡岩及夕卡岩型矿床. 北京: 科学出版社, 1~339.
- 赵苗 潘小菲 李岩 陈国华 张诚 康川 魏锦 张天福 刘茜. 2015. 江西朱溪铜钨多金属矿床矽卡岩矿物学特征及其地质意义. 地质通报, 34(2~3): 548~568.
- 赵一鸣 林文蔚 毕承思 李大新 蒋崇俊. 2012. 中国矽卡岩矿床. 北京: 地质出版社: 1~411.
- Ai Guodong, Dai Tagen, Chen Minghui, Bao Zhenxiang and Bao Juemin. 2011. Metallogeny and ore-controlling factors of Darongxi stratabound skarn scheelite deposit. Contributions to Geology and Mineral Resources Research, 26(1): 12~17.
- Appel P W U. 1986. Strata bound scheelite in the Archean Malene supracrustal belt, West Greenland. Mineralium Deposita, 21: 207~215.
- Bao Zhenxiang and Bao Juemin. 1991. Geologic feature of Zhazixi antimony ore belt and discussion on its ore-forming condition. Hunan Geology, 10(1): 25~32.
- Bao Zhengxiang. 1986. An inquiry about the general pattern of concentration and geological characteristics of the Darongxi stratabound scheelite ore deposit of Anhua County, Hunan Province. Hunan Geology, 5(1): 44~50.
- Bao Zhengxiang. 1987. Geological features and mineralization of stratabound scheelite deposits in western Hunan. Mineral Deposits, 6(4): 33~41.
- Bao Zhengxiang, Wan Rongjiang and Bao Juemin. 2000. Metallogenic characteristics and concentration conditions of Darongxi scheelite deposit of Anhua County, Hunan. Jiangxi Geology, 14(4): 281~286.
- Barnes R G. 1983. Stratiform and stratabound tungsten mineralization in the Broken Hill Block, N. S. W. Journal of the Geological Society of Australia, 30: 225~239.
- Bau M. 1991. Rare-earth element mobility during hydrothermal and metamorphic fluid—rock interaction and the significance of the oxidation state of europium. Chemical Geology, 93: 219~230.
- Beran A, Göd R, Götzinger M and Zemann J. 1985. A scheelite mineralization in calc—silicate rocks of the Moldanubicum (Bohemian Massif) in Austria. Mineralium Deposita, 20: 16~22.
- Burt D M. 1977. Mineralogy and petrology of skarn deposits. Rendiconti della Societa Italiana di Mineralogia e Petrologia, 33: 859~873.
- Campbell A R, Banks D A, Phillips R S, and Yardley B W D. 1995. Geochemistry of Th—U—REE mineralising magmatic fluids, Capitan Mountains, New Mexico. Economic Geology, 90: 1271~1287.
- Capitani G C and Mellini M. 2000. The crystallisation sequence of the Campiglia Marittima skarn. Neues Jhr. Mineral., (3): 97~115.
- Cressey G. 1987. Skarn formation between metachalk and agglomerate in the Central Ring Complex, Isle of Arran, Scotland. Mineralogical Magazine, 51: 231~246.
- Cui Lifeng, He Tingju, Sun Jimao, Bao Zhenxiang and Bao Juemin. 2012. The introduction of geology and mineralization in the Yijiawan tungsten deposit, Anhua County. New Developments of

- Hunan in Earth Science, (9): 146~148.
- Einaudi M T, Meinert L D and Newberry R J. 1981. Skarn deposits. *Economic Geology*, 75th Anniversary Volume: 317~391.
- Einaudi M T and Burt D M. 1982. Introduction—terminology, classification, and composition of skarn deposits. *Economic Geology*, 77: 745~754.
- Floss C and Crozaz G. 1991. Ce anomalies in the LEW85300 eucrite: Evidence for REE mobilization during Antarctic weathering. *Earth and Planetary Science Letters*, 107: 13~24.
- Gaspar L M and Inverno C M C. 2000. Mineralogy and metasomatic evolution of distal strata-bound scheelite skarns in the Riba de Alva Mine, Northeastern Portugal. *Economic Geology*, 95: 1259~1275.
- Gaspar M, Knaack C, Meinert L D, and Moretti R. 2008. REE in skarn systems: A LA-ICP-MS study of garnets from the Crown Jewel gold deposit. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72: 185~205.
- Giuliani G, Cheilletz A and Mechiche M. 1987. Behaviour of REE during thermal metamorphism and hydrothermal infiltration associated with skarn and vein-type tungsten ore bodies in Central Morocco. *Chemical Geology*, 64: 279~294.
- Haas J R, Shock E L and Sansani D C. 1995. Rare earth elements in hydrothermal systems: Estimates of standard partial modal thermodynamic properties of aqueous complexes of the rare earth elements at high pressures and temperatures. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59: 4329~4350.
- He Jiang, Ma Dongsheng and Liu Yingjun. 1996. Geochemistry of mineralization in the Zhazixi antimony ore belt on the margin of the Jiangnan Old Land. *Mineral Deposits*, 15(1): 41~52.
- Kozlik M, Raith J G and Gerdes A. 2016. U-Pb, Lu-Hf and trace element characteristics of zircon from the Felbertal scheelite deposit (Austria): new constraints on timing and source of W mineralization. *Chemical Geology*, 421: 112~126.
- Larsen R B. 1991. Tungsten skarn mineralizations in a regional metamorphic terrain in northern Norway: A possible metamorphic ore deposit. *Mineralium Deposita*, 26: 281~289.
- Li Shengsi. 1949. The discovery of scheelite in western Hunan. *Geological Review*, 14(1~3): 71~72.
- Liu Xiaofei, Yuan Shunda, Shuang Yan, Yuan Yabin, Mi Jiaru and Xuan Yisa. 2014. In situ LA-ICP-MS REE analyses of the skarn garnets from the Jinchuantang tin-bismuth deposit in Hunan Province, and their significance. *Acta Petrologica Sinica*, 30(1): 163~177.
- Liu Yingjun and Ma Dongsheng. 1987. Geochemistry of Tungsten. Beijing: Science Press, 1~232.
- Liu Yongsheng, Hu Zhaochu, Gao Shan, Günther D, Xu Juan, Gao Changgui and Chen Haihong. 2008. In-situ analysis of major and trace elements of anhydrous minerals by LA-ICP-MS without applying an internal standard. *Chemical Geology*, 257(1~2): 34~43.
- Lottermoser B G. 1992. Rare earth elements and hydrothermal ore formation processes. *Ore Geology Review*, 7: 25~41.
- Lu Huanzhang, Liu Yimao, Wang Changlie, Xu Youzhi and Li Huaqin. 2003. Mineralization and fluid inclusion study of the Shizhuyuan W-Sn-Bi-Mo-F skarn deposit, Hunan Province, China. *Economic Geology*, 98: 955~974.
- Luo Xianlin, Yi Shijun and Liang Jincheng. 1984. Ore genesis of the Woxi gold-antimony-tungsten deposit in western Hunan. *Geology and Prospecting*, 20(3): 1~10.
- McIntire W L. 1963. Trace element partition coefficients: A review of (theory and applications to geology). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 27(12): 1209~1264.
- McLennan S M. 2001. Relationships between the trace element composition of sedimentary rocks and upper continental crust. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 2(4): 203~236.
- Meinert L D. 1992. Skarns and skarn deposits. *Geoscience Canada*, 19(4): 15~34.
- Meinert L D, Dipple G M and Nicolescu S. 2005. World skarn deposits. *Economic Geology*, 100th Anniversary Volume: 299~336.
- Nakano T, Yoshino T, Shimazaki H and Shimizu M. 1994. Pyroxene composition as an indicator in the classification of skarn deposits. *Economic Geology*, 89: 1567~1580.
- Newberry R J and Einaudi M T. 1981. Tectonic and geochemical setting of tungsten skarn mineralization in the Cordillera. *Arizona Geological Society Digest*, 14: 99~111.
- Newberry R J. 1982. Tungsten-bearing skarns of the Sierra Nevada: I. the Pine Creek mine, California. *Economic Geology*, 77: 823~844.
- Newberry R J. 1983. The formation of subcalcic garnet in scheelite-bearing skarns. *The Canadian Mineralogist*, 21: 529~544.
- Orhan A. 2017. Evolution of the Mo-rich scheelite skarn mineralization at Kozbudaklar, Western Anatolia, Turkey: Evidence from mineral chemistry and fluid inclusions. *Ore Geology Reviews*, 80: 141~165.
- Ortoleva P, Merino E, Moore C, and Chadam J. 1987. Geochemical self-organisation I: Reaction-transport feedbacks and modeling approach. *American Journal of Science*, 287: 979~1007.
- Peng Jiantang, Hu Ruizhong, Zhao Junhong, Fu Yazhou, Lin Yuanxian. 2003. Scheelite Sm-Nd dating and quartz Ar-Ar dating from the Woxi Au-Sb-W deposit, Western Hunan, China. *Chinese Science Bulletin*, 48(23): 2640~2646.
- Peng Jiantang, Hu Ruizhong, Zhao Junhong, Fu Yazhou, Yuan Shunda. 2005. REE geochemistry of scheelite from the Woxi Au-Sb-W deposit, western Hunan. *Geochimica*, 34(2): 115~122.
- Peng Jiantang, Zhang Dongliang, Hu Ruizhong, Wu Mengjun and Lin Yuanxian. 2008. Sm-Nd and Sr isotope geochemistry of hydrothermal scheelite from the Zhazixi W-Sb deposit, western Hunan. *Acta Geologica Sinica*, 82(11): 1514~1521.
- Peng Jiantang, Zhang Dongliang, Hu Ruizhong, Wu Mengjun, Liu Xiaoming, Qi Liang and Yu Youguang. 2010. Inhomogeneous distribution of rare earth elements (REEs) in scheelite from the Zhazixi W-Sb deposit, western Hunan and its geological implications. *Geological Review*, 56(6): 810~819.
- Plimer I R. 1987. The association of tourmalinite with stratiform scheelite deposits. *Mineralium Deposita*, 22: 282~291.
- Plimer I R. 1994. Strata-bound scheelite in meta-evaprites, Broken Hill, Australia. *Economic Geology*, 89(3): 423~437.
- Raith J G. 1988. Tourmaline rocks associated with stratabound scheelite mineralization in the Austroalpine Crystalline Complex, Austria. *Mineralogy and Petrology*, 39: 265~288.
- Raith J G. 1991. Stratabound tungsten mineralization in regional metamorphic calc-silicate rocks from the Austroalpine Crystalline Complex, Austria. *Mineralium Deposita*, 26: 72~80.
- Raith J G and Stein H J. 2006. Variscan ore formation and metamorphism at the Felbertal scheelite deposit (Austria): Constraining tungsten mineralization from Re-Os dating of molybdenite. *Contrib Mineral Petrol*, 152: 505~521.
- Sato K. 1980. Tungsten skarn deposit of the Fujigatani Mine, Southwest Japan. *Economic Geology*, 75: 1066~1082.
- Shen Jianwei, Bao Zhenxiang and Bao Juemin. 2011. New research on the geological characteristics and metallogenesis of Darongxi scheelite deposit. *Mineral Exploration*, 2(4): 335~340.
- Shi Hongzhao, Zhang Linkui, Ren Guangmin, Liu Shusheng, Zhang Bin, Dai Jie and Chen Minhua. 2011. The genesis of skarnoid from

- the Nanyangtian stratabound scheelite deposit in Malipo, Yunnan Province. *Geology in China*, 38(3): 673~680.
- Skaarup P. 1974. Stratabound scheelite mineralizations in skarn and gneisses from the Bindal area, Northern Norway. *Mineralium Deposita*, 9: 299~308.
- Smith M P, Henderson P, Jeffries T E R, Long J and Williams C T. 2004. The rare earth elements and Uranium in garnets from the Beinn an Dubhaich Aureole, Skye, Scotland, UK: Constraints on processes in a dynamic hydrothermal system. *Journal of Petrology*, 45(3): 457~484.
- Sun S S and McDonough W F. 1989. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: Implications for mantle composition and processes. In: Saunders A D, Norry M J. *Magmatism in the Ocean Basin*. Geol. Soc. Special Publ., 42: 313~345.
- Sverjensky D A. 1984. Europium redox equilibria in aqueous solution. *Earth and Planetary Science Letters*, 67: 70~78.
- Tornos F, Galindo C, Crespo J L, and Spiro B F. 2008. Geochemistry and origin of calcic tungsten-bearing skarns, Los Santos, Central Iberian zone, Spain. *The Canadian Mineralogist*, 46: 87~109.
- Tu Guangchi, Wang Xiuzhang, Chen Xianpei, Zhang Baogui, Yang Weihua, Chen Jingping, Fan Wenling, Zhao Zhenhua and Yu Cimei. 1987#. *Geochemistry of Stratabound tungsten deposit // Geochemistry of Stratabound deposit in China (the Part 2)*. Beijing: Science Press, 71~100.
- van Westernen W, Allan N L, Blundy J D, Purton J A and Wood B J. 2000. Atomistic simulation of trace element incorporation into garnets—comparison with experimental garnet—melt partitioning data. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(9): 1629~1639.
- Wan Jiamin. 1986#. *Geochemical studies of the Xi'an tungsten ore deposit, west Hunan, China*. *Geochimica*, (2): 183~192.
- Wang Feng. 1993#. *Genesis and geological characteristic of scheelite deposit in Darongxi, Anhua*. *Hunan Geology*, 12(3): 182~184.
- Wang Wei, Wang Minfang, Liu Kun and Guo Xiaonan. 2016#. *The current status and prospects of the study of garnet in skarn for hydrothermal fluid evolution tracing and mineralization zoning*. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 35(1): 147~161.
- Xiang Junfeng, Pei Rongfu, Xin Bo, Wang Chunyi, Tian Zhiheng, Chen Xiaodan, Ye Huishou and Wang Haolin. 2016#. *The formation process and Mo (W) mineralization of the skarn from the Nannihu—sandaozhuang Mo (W) deposit*. *Geology in China*, 43(6): 2131~2153.
- Wood B J and Blundy J D. 1997. A predictive model for rare earth elements partitioning between clinopyroxene and anhydrous silicate melt. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 129: 166~181.
- Wood S A. 1990. The aqueous geochemistry of the rare-earth elements and yttrium: 2. Theoretical predictions of speciation in hydrothermal solutions to 350 °C at saturation water vapour pressure. *Chemical Geology*, 88: 99~125.
- Yao Yuan, Chen Jun, Lu Jianjun, Zhang Rongqing and Zhao Linhao. 2013#. *Composition, trace element and infrared spectrum of garnet from three types of W—Sn bearing skarns in the south of China*. *Acta Mineralogica Sinica*, 33(3): 315~328.
- Zaw K and Singoyi B. 2000. Formation of magnetite—scheelite skarn mineralization at Kara, Northwestern Tasmania: Evidence from mineral chemistry and stable isotopes. *Economic Geology*, 95: 1215~1230.
- Zhang Longsheng, Peng Jiantang, Zhang Dongliang, Hu Axiang and Yang Jiehua. 2012#. *Geochemistry and Petrogenesis of the Indosinian Dashenshan granite, western Hunan, South China*. *Geotectonica et Metallogenia*, 36(1): 137~148.
- Zhang Longsheng. 2013#. *Skarn and ore genesis of the Darongxi tungsten deposit, western Hunan*. Supervisor: PENG Jiantang. Changsha: Dissertation for Master degree of Central South University, 1~118.
- Zhang Longsheng, Peng Jiantang, Hu Axiang, Lin Fangmei and Zhang Ting. 2014#. *Re-Os dating of molybdenite from the Darongxi tungsten deposit in western Hunan and its geological implications*. *Mineral Deposits*, 33(1): 181~189.
- Zhang Zhiyuan, Xie Guiqing, Zhu Qiaoqiao, Li Wei, Han Yingxiao and Wang Fenglan. 2016#. *Mineralogical characteristics of skarns of Caojiaba large tungsten deposit in central Hunan Province and their geological significance*. *Mineral Deposits*, 35(2): 335~348.
- Zhao Bin. 1989#. *Main Skarns and Skarn Deposits in China*. Beijing: Science Press, 1~339.
- Zhao Miao, Pan Xiaofei, Li Yan, Chen Guohua, Zhang Cheng, Kang Chuan, Wei Jin, Zhang Tianfu and Liu Qian. 2015#. *Mineralogical characteristics and geological significance of the Zhuxi Cu—W polymetallic ore deposit, Jiangxi Province*. *Geological Bulletin of China*, 34(2~3): 548~568.
- Zhao Yiming, Liu Wenwei, Bi Chengsi, Li Daxin and Jiang Chongjun. 2012#. *Skarn Deposits in China*. Beijing: Geological Publishing House: 1~411.

Mineralogical, geochemical characteristics and formation mechanism of skarn minerals in the Darongxi tungsten deposit, western Hunan

ZHANG Longsheng^{1,2)}, PENG Jiantang^{2,3)}, LIN Fangmei^{1,2,4)}

1) *Exploration Unit of North China Geological Exploration Bureau, Langfang, Hebei, 065201;*

2) *School of Geosciences and Info-physics & Key Laboratory of Non-ferrous Metals Metallogenic Prediction of Ministry of Education, Central South University, Changsha, 410083;*

3) *State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang, 550002;*

4) *Hebei Huakan Geological Exploration Co., Ltd. Langfang Hebei, 065201*

Objectives: The Darongxi tungsten deposit, situated in Xuefeng mountain of the Ghangnania terrain between the Yangtze and Cathaysian blocks, western Hunan, is a typical strata-bound scheelite deposit where the W mineralization is hosted by skarn and quartz stockworks along the contacts among metasediments, marble and slate

in the Lower Member of Nantuo Formation belonging to Nanhuan System. The strata-bound scheelite skarns and stockworks in this deposit contain amounts of garnets and pyroxenes which are generated by the diffusion metasomatism between host rocks and the fluid deriving from the intrusion of the Dashenshan granitic stock. This work tries to provide some advices and evidences for how to reveal the formation mechanism of stratiform and strata-bound tungsten skarn in the future.

Methods: As the major skarn minerals, garnet and clinopyroxene from the scheelite skarns and stockworks were studied. Based on the field investigation and the microscopic observation, the major elements and trace elements compositions of garnet and clinopyroxene were analysed by EPMA and LA-ICP-MS at the State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences (Guiyang).

Determination of the major element compositions of garnet and clinopyroxene was performed by wavelength-dispersive spectrometry using an EPMA-1600 electron probe microanalyser, at an accelerating voltage of 25 kV, a beam current of 10 nA, a beam diameter of 10 μm , and using artificial synthesized silicate and oxide minerals as standards. The calculations are based on the Geokit (2010) excel program.

Twenty eight trace elements of garnet and clinopyroxene were analysed by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) using Perkin-Elmer Sciex ELAN DRC-e ICP-MS. The laser was operated with a 40 μm diameter beam and ablating number frequency 120. Calibration was performed using NIST SRM610 glass as external standard, and BIG-1G, BHVO-2G, BCR-2G, GSE-1G, QC KL2 and QC ML3B standards, with ^{29}Si and ^{44}Ca , previously determined by electron microprobe analysis, as an internal standard. Detection limit for LA-ICP-MS is below 0.1 ppm for most elements, and in run precision is <5%. The calculations are based on the ICPMSDataCal (V8.4) excel program.

Results: In the Darongxi deposit, pyroxenes from tungsten-bearing skarns and stockworks belong to diopside-hedenbergite—johannsenite series ($\text{Di}_{11.5-67.1}\text{Hd}_{10.6-81.2}\text{Jo}_{6.00-34.3}$), and garnets are mainly grossularite ($\text{Gro}_{43.9-78.1}\text{And}_{3.3-12.6}\text{Spe} + \text{Alm}_{10.7-50.3}$) with the relatively high spessartine + almandite component. The pyroxene is characterized by enriched in Zn, W and U, with LILE and HFSE-depleted, low REE concentrations, no obvious fractionation between LREE and HREE, and positive Ce and Eu anomaly. Garnet exhibits strongly enriched in U, Zr, Ga, Nb, but depleted in Rb, Sr, Ba, which has higher REE concentrations, obvious HREE enrichment, negative Ce anomaly and strongly positive Eu anomaly. Incorporation of trace element and rare earth element into pyroxene and garnet are predominately controlled by their crystal chemistry. Positive Ce and Eu anomaly of pyroxene may be affected by the fluid-rock interaction and different redox conditions. Incorporation of REE into garnet follows along with REE³⁺ substituting for Al³⁺ and Eu²⁺ substituting for Ca²⁺, whereas the negative Ce anomaly may be related to the mineralization fluid which is depleted in Ce due to the early crystallization of pyroxene.

Conclusions: The tungsten-bearing skarn of the Darongxi deposit belongs to the reduced skarnoid which is generated by the diffusion metasomatism between the hydrothermal fluid and the Mn-rich limestone. However, the pyroxene and garnet from the stockwork orebody may be formed by the metasomatism between the fluid and the calc meta-sandstone. During the formation of skarn, Mn-depleted pyroxene and garnet resulted from the diffusive metasomatism under the condition of relatively high temperature and moderate W/R ratios, while Mn-rich pyroxene and garnet trended to be deposited near the wall rock under low temperature and W/R ratios condition, and partial Mn maybe be derived from the metasomated wall rocks.

Keywords: mineralogical characteristics, geochemical characteristics, formation mechanism, skarn minerals, Darongxi tungsten deposit, western Hunan

Acknowledgements: This work was financially supported by the National Natural Science Foundation Project of China (Nos. 41972090, 41473043) and the National Key R & D Program of China (Nos. 2016YFC0600207, 2018YFC0603500).

©1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

First author: ZHANG Longsheng, male, born in 1988, geologist, majoring in economic geology and ore

deposits geochemistry , Email: zls2320@ 163.com

Corresponding author: PENG Jiantang , male , born in 1968 , doctoral degree , majoring in economic geology and ore deposits geochemistry , Email: jtpeng@ 126.com

Manuscript received on: 2019-08-06; Accepted on: 2019-12-12; Edited by: ZHANG Yuxu

Doi: 10.16509/j.georeview.2020.01.008

(正文见第 112 页 / The text see in page 112)

