

湖南柿竹园钨多金属矿床中的锰质矽卡岩

毛景文 李红艳 王平安

(中国地质科学院)

B Guy

(法国圣太田高等矿业学院地质系)

M Perrin L Raimbault

(法国巴黎高等矿业学院地质和矿物中心)

提 要: 柿竹园钨多金属矿床中锰质矽卡岩由锰铝榴石、铁铝-锰铝质榴石、蔷薇辉石、锰橄榄石、日光榴石、硫锰矿、含锰次透辉石、富锰金云母和菱锰矿组成。其生成于钙质矽卡岩的退化蚀变之后, 与云英岩钨多金属矿化有着密切的时空关系。从近接触带到远接触带, 锰质矽卡岩矿物组合及各种锰质矿物中的锰含量均逐渐上升。

主题词: 锰质矽卡岩 钨多金属矿床 锰橄榄石 柿竹园

柿竹园 W-Sn-Mo-Bi(Be)超大型多金属矿床是世界上最大的稀有金属矿床, 并以矽卡岩化和云英岩化的强烈发育为特征。在该矿区, 矽卡岩以钙矽卡岩为主, 也有少量的镁矽卡岩。王昌烈等(1982, 1987)^[17,21]、杨超群(1982)^[18]、刘英俊等(1983)^[3]、王书凤等(1988)^[1]、陈骏等(1992)^[4]对矿区内的钙矽卡岩及镁矽卡岩曾作过比较详细的工作, 讨论了矽卡岩的矿物组合、分带、主要矿物组成和矽卡岩生成的物理化学条件。本文仅讨论新近发现的锰质矽卡岩的特点、锰质硅酸盐矿物组分和生成演化的方向性。

1 锰质矽卡岩的分布

在柿竹园矿区, 锰质矽卡岩在生成时序上晚于钙矽卡岩和镁矽卡岩以及有关的退化蚀变岩, 与云英岩化基本一致。按照其出现的时空特点, 锰质矽卡岩可分为近接触带锰质矽卡岩和远接触带锰质矽卡岩。

1.1 近接触带锰质矽卡岩

近接触带锰质矽卡岩出现于千里山黑云母花岗岩体接触带附近, 主要叠加于柿竹园 W-Sn-Mo-Bi(Be)主矿体所在的钙质矽卡岩之上。

王昌烈等(1987)^[17]根据地质勘探的需要, 曾把柿竹园 W-Sn-Mo-Bi(Be)矿床的矿化分

毛景文, 生于1956年, 博士、研究员, 从事有色金属矿床学研究。邮政编码: 100037
1992-12-28收稿, 1993-6-17修改回, 陶景连、刘浩龙编辑

带自下而上划分为: 块状云英岩型W-Mo-Bi矿带, 矽卡岩和云英岩型W-Sn-Mo-Bi矿带, 矽卡岩型W-Bi矿带, 大理岩型Sn-Be-Cu矿带。在第二和第三矿带, 锰质矽卡岩脉长1 mm至几米。常呈网脉状出现(图1)。锰质矽卡岩通常呈细小脉状产出, 也出现于云英岩脉与主岩(钙质矽卡岩或退化蚀变岩)之间的接触带抑或云英岩矿脉的前锋上。有时这些细小脉或网脉可以延伸到毗邻的原生钙质矽卡岩, 但很快尖灭。锰质矽卡岩主要含铁铝榴石-锰铝榴石石榴石、钙铁辉石-透辉石辉石和日光榴石, 时而可见石英、白钨矿和锡石。在该带中锰质矽卡岩脉的两侧往往发育有非闪石化或绿泥石化。在大理岩型Sn-Be-Cu矿带, 锰质矽卡岩可呈细微的锰铝榴石脉、锰铝榴石蔷薇辉石脉、锰铝榴石日光榴石脉产出, 并与细网状的云英岩脉、白云母脉、电气石萤石脉和绿泥石硫化物脉互交叉分布。

1.2 远接触带锰质矽卡岩

远接触带锰质矽卡岩主要发育于千里山

黑云母花岗岩接触带南西0.3~5 km的横山岭—蛇形坪地段。该锰质矽卡岩脉成群出现, 长几厘米至几十米, 宽几毫米到二十多厘米。按照主要矿物组合, 锰质矽卡岩可以分成两组:

(1) 深灰色辉石矽卡岩脉和灰色石榴石辉石矽卡岩脉。辉石矽卡岩脉以辉石的广泛发育为特征, 并伴随有少量的富锰黑云母、萤石、石英、钾长石、方解石; 石榴石辉石矽卡岩脉通常具有清楚的分带现象, 从中心到边部有石英带→辉石萤石带→石榴石萤石带。在这两种脉内还含有锆石、磷灰石、白钨矿、辉钼矿、辉铜矿、黄铁矿。局部可见在脉的边部有富辉石条带与富方解石条带组成的层纹状构造。抑或在锰质矽卡岩边部发育有菱锰矿化、电气石萤石化或金云母白钨矿化。

(2) 锰质矽卡岩包括日光榴石脉、蔷薇辉石锰橄榄石脉和锰铝榴石蔷薇辉石脉。日光榴石锰铝榴石脉, 由锰铝榴石和少量的日光榴石、硅铍石、硫锰矿、白钨矿、电气石和金云母组成。蔷薇辉石锰橄榄石脉, 绝大部分由蔷薇辉石和填隙状锰橄榄石及黄铁矿、磁黄铁矿、硫锰矿、硅铍石、毒砂、方铅矿、闪锌矿、萤石、绿泥石和富锰黑云母构成。锰铝榴石蔷薇辉石脉, 由粗粒锰铝榴石、中粒蔷薇辉石以及萤石、电气石、磁黄铁矿、黄铁矿和闪锌矿组成。

此外, 还有一些由锡石和锰铝榴石组成的矽卡岩微脉叠加于锰质矽卡岩之上, 最多见于日光榴石锰铝榴石脉内。

2 主要矿物成分和矿物组合演化

2.1 石榴石

在这套与热液活动有关的锰质矽卡岩中, 石榴石是一种最主要的矿物。根据时空分布特

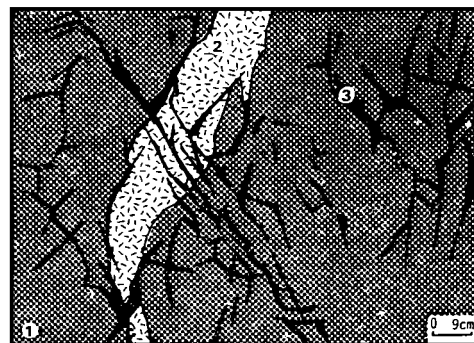


图1 近接触带锰质矽卡岩分布图

1—矽卡岩的退化蚀变岩; 2—云英岩脉; 3—锰质矽卡岩脉

Fig. 1. Distribution of proximal manganoan skarn.

1—Retrograde rock; 2—Greisen veins; 3—Manganoan skarn vein.

表 1 锰质砂卡岩中石榴子石的电子探针分析结果

Table 1. Electron microprobe analyses of garnets from manganoan skarn

序 号		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
成 分															
化 学 组 分 (%)	SiO ₂	36.61	36.44	36.75	36.40	36.05	35.88	36.10	36.18	34.88	35.53	35.42	36.14	35.77	35.54
	TiO ₂	—	—	—	—	—	—	—	0.02	0.05	—	—	—	0.06	0.04
	Al ₂ O ₃	21.40	21.11	21.18	21.43	21.77	21.55	21.94	21.46	21.51	21.04	21.11	21.15	21.18	21.27
	Fe ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	FeO	22.08	22.54	22.65	19.61	4.01	4.11	4.05	4.93	6.04	7.25	7.26	6.68	7.55	7.50
	MnO	19.17	17.82	18.77	21.10	29.48	30.81	29.58	35.79	33.36	31.03	31.43	32.66	29.04	29.41
	MgO	0.06	0.17	0.17	0.01	0.21	0.28	0.25	0.19	0.17	0.44	0.27	0.31	0.24	0.24
	CaO	1.55	2.77	1.32	2.23	9.08	7.64	8.40	1.50	3.25	5.15	4.89	3.75	4.81	5.13
	Na ₂ O	0.04	0.09	0.04	0.04	0.01	0.02	0.02	0.01	0.10	0.08	0.02	0.02	0.00	0.01
	K ₂ O	0.01	0.01	—	0.01	0.00	0.00	0.00	—	—	—	—	—	—	—
	总 和	100.92	100.95	100.88	100.83	100.61	100.29	100.34	100.13	99.36	100.52	100.40	100.71	98.65	99.14
原 子 数	Si	2.98	2.95	2.99	2.96	2.88	2.89	2.89	2.96	2.86	2.87	2.87	2.92	2.94	2.91
	Ti	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	Al	2.05	2.02	2.03	2.05	2.05	2.04	2.07	2.07	2.08	2.00	2.02	2.02	2.05	2.05
	Fe ³⁺	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	Fe ²⁺	1.50	1.44	1.54	1.29	0.08	0.09	0.13	0.32	0.21	0.22	0.25	0.32	0.47	0.39
	Mn	1.32	1.22	1.29	1.45	2.00	2.10	2.01	2.48	2.32	2.12	2.16	2.24	2.02	2.04
	Mg	0.01	0.02	0.02	0.01	0.03	0.03	0.03	0.02	0.02	0.05	0.03	0.04	0.03	0.03
	Ca	0.13	0.24	0.11	0.19	0.78	0.66	0.72	0.13	0.29	0.45	0.42	0.33	0.42	0.45
	Na	0.07	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.02	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
	K	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
端 员 组 分	锰铝榴石	44.11	44.56	43.55	49.32	69.31	72.89	69.54	83.82	81.79	74.63	75.32	76.73	68.68	70.06
	钙铁榴石	0.00	0.00	0.00	2.31	9.72	9.78	7.44	3.59	10.07	14.01	12.70	7.01	2.40	6.15
	钙铝榴石	4.43	4.54	3.87	4.28	17.28	13.08	17.54	0.85	0.00	1.65	2.11	4.15	11.86	9.22
	贵榴石	0.22	0.24	0.70	0.39	0.87	1.16	1.04	0.80	0.74	1.85	1.16	1.29	1.02	1.01
	铁铝榴石	51.24	50.66	51.88	43.70	2.82	3.09	4.44	10.94	7.39	7.86	8.71	10.82	15.93	13.47

测试单位：法国巴黎高等矿业学院地质和矿物中心；测试者：毛景文

点,石榴石可以有五种产出形式:①在砂卡岩和云英岩 W-Sn-Mo-Bi 矿带内的云英岩脉周围(或叠加其上)有石榴石脉;②在大理岩 Sn-Be-Cu 矿带内发育有锰铝榴石脉和日光榴石锰铝榴石脉;在远接触带云英岩化地段,有与③ W-Mo-Bi 矿化有关的和与④ Pb-Zn 矿化有关的锰铝榴石蔷薇辉石脉、锰铝榴石日光榴石和锰橄榄石锰铝榴石脉广泛产出;⑤叠加在远接触带锰质砂卡岩之上的锡石锰铝榴石脉。利用电子探针测试分析了 30 件石榴石样品(表 1),结果示于图 2。6 件测试数据表明:第一组石榴石为铁铝榴石-锰铝榴石过渡系列,其中含铁铝榴石分子(Ald) 43.65%~51.88%(平均 48.70%),含锰铝榴石分子(Mgn) 42.43%~49.53%(平均 45.08%),钙铝榴石(Gro)和钙铁榴石(Andr)分子 3.87%~8.23%(平均 5.76%)。第二组石榴石为锰铝榴石-钙铝榴石过渡系列,含 Mgn 分子 63.66%~81.99%,Gro 分子 10.55%~25.37%,Ald 分子 7.34%~9.01%,几乎不含 Andr 分子。第三组石榴石成分比较分散,四个测试点分布范围较大,或位于 Gro-Mgn 连线,或位于 Ald-Mgn 连线。总体上仍以含锰铝榴石分子(64%~95%)为主。第四组石榴石含锰铝榴石分子最高,其中石榴石蔷薇辉石脉中的石榴石含 Mgn 分子 81.80%~87.26%,而 Ald 分子、Gro 分子和 Andr 分子含量彼此相当接近,均小于 10%;日光榴石石榴石脉中的石榴石含 Mgn 分子 68.91%~80.63%(平均 74.77%),Ald 分子 9.98%~16.37%(平均 14.20%)及平均 12.80%

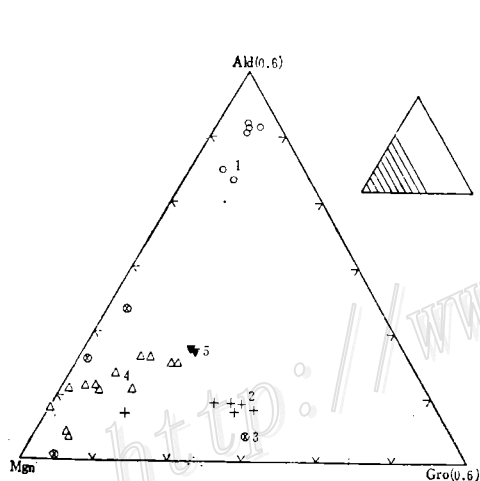


图 2 铁铝榴石 (Ald)-锰铝榴石 (Mgn)-钙铝榴石 (Gro) 图解

1—网脉状云英岩带内的锰质砂卡岩脉; 2—大理岩带内的锰质砂卡岩脉; 3—远接触带内的石榴石-蔷薇辉石脉; 4—远接触带内的石榴石-日光榴石脉; 5—叠加在石榴石-日光榴石脉之上的石榴石-锡石脉

Fig. 2. Almandine-spessartine-grossularite diagram.

1—Manganiferous skarn vein in stockwork greisen zone; 2—Manganiferous skarn vein in marble zone; 3—Garnet rhodolite vein in distal contact zone; 4—Garnet-helvite vein in distal contact zones; 5—Garnet-cassiterite vein superimposed on garnet helvite vein.

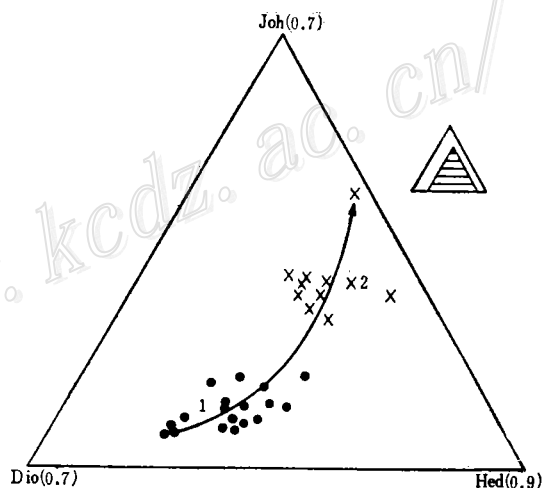


图 3 透辉石 (Dio)-钙铁辉石 (Hed)-锰钙辉石 (Jon) 图解

1—含锰次透辉石; 2—富锰钙铁辉石

Fig. 3. Diopside-hedenbergite-johannsenite diagram.

1—Manganiferous salite; 2—Mn-rich hedenbergite.

表 2 锰质砂卡岩中辉石

Table 2 Electron microprobe analyses of

序号		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
组分															
化学 组分 (%)	SiO ₂	50.42	49.81	50.04	50.23	48.65	48.99	48.76	49.00	49.34	50.17	50.59	51.19	51.58	51.07
	TiO ₂	—	—	—	—	0.02	0.05	—	0.04	—	—	—	—	—	0.18
	Al ₂ O ₃	0.22	0.16	0.24	0.26	0.25	0.51	0.29	0.27	0.28	0.15	0.18	0.20	0.16	0.12
	Fe ₂ O ₃	1.51	1.24	2.00	1.89	0.81	1.15	1.13	1.45	0.08	3.19	3.73	3.42	2.91	3.09
	FeO	13.19	15.52	13.18	13.73	17.24	18.10	17.83	16.96	18.27	12.65	12.27	9.43	9.41	10.17
	MnO	2.90	3.61	3.44	3.30	3.57	2.83	3.26	3.69	3.95	4.46	3.02	3.24	4.19	4.50
	MgO	7.36	5.50	6.71	6.66	4.68	4.70	4.55	4.87	4.33	5.78	6.70	8.30	8.31	7.47
	CaO	23.92	23.59	23.83	23.65	22.29	21.94	22.07	22.46	22.38	25.12	25.16	25.57	25.55	25.50
	Na ₂ O	0.08	0.07	0.14	0.17	0.08	0.23	0.17	0.07	0.05	0.07	0.21	0.21	0.10	0.11
	K ₂ O	0.01	0.01	0.01	0.01	—	0.01	0.01	0.02	—	—	0.01	—	—	0.01
	F ⁻	0.11	—	0.02	0.01	—	—	0.45	0.09	—	0.12	0.03	0.08	—	—
	Cl ⁻	0.01	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	—	—	0.03	0.02	—	—
	总和	99.73	99.53	99.63	99.93	97.60	98.52	98.53	98.93	98.68	101.72	101.93	101.66	102.21	102.22
原 子 数	Si	1.98	1.98	1.97	1.97	1.98	1.98	1.98	1.97	1.99	1.95	1.95	1.95	1.96	1.95
	Ti	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	Al	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
	Fe ³⁺	0.04	0.04	0.06	0.06	0.02	0.03	0.03	0.04	0.00	0.09	0.11	0.10	0.08	0.09
	Fe ²⁺	0.43	0.52	0.43	0.45	0.59	0.61	0.61	0.57	0.62	0.41	0.40	0.30	0.30	0.32
	Mn	0.10	0.12	0.11	0.11	0.12	0.10	0.11	0.13	0.14	0.15	0.10	0.10	0.13	0.15
	Mg	0.43	0.33	0.39	0.39	0.28	0.28	0.28	0.29	0.26	0.34	0.38	0.47	0.47	0.43
	Ca	1.00	1.01	1.01	1.00	0.97	0.95	0.96	0.97	0.97	1.05	1.04	1.05	1.04	1.04
	Na	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.00	0.01	0.02	0.02	0.01	0.01
	K	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	F	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00
	Cl	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	总和	4.01	4.02	3.99	4.00	3.98	3.99	4.05	4.00	3.99	4.02	4.01	4.01	4.00	4.01
端 员 组 分	CaMnSi ₂ O ₆	9.60	12.15	11.45	10.91	12.09	9.44	10.91	12.17	13.31	14.90	9.98	10.72	13.66	14.78
	CaMgSi ₂ O ₆	42.86	32.56	39.31	38.73	27.85	27.56	26.78	28.27	25.67	33.96	38.99	48.36	47.66	43.20
	CaFeSi ₂ O ₆	47.54	55.29	49.24	50.36	60.05	63.00	62.31	59.56	61.02	51.15	51.03	40.92	38.68	42.02

的 Gro 和 Andr 分子。第四组脉中的石榴石含 67.40% 的 Mg₂SiO₄ 分子、17.14% 的 Al₂SiO₅ 分子和 14.50% 的 Gro 分子。总的来讲,从黑云母花岗岩体接触带向外,石榴石成分变化从贫钙铁铝质-锰铝质榴石,经锰铝质-钙铝质榴石至锰铝榴石一角(图 2)。在生成时间上,从成岩成矿早阶段到晚阶段,石榴石富锰铝榴石端员越来越高。

对日光榴石石榴石脉中一颗较大石榴石的系统电子探针分析表明,从中心到边缘,锰铝榴石和铁铝榴石分子逐渐增高,钙铝榴石分子降低。

2.2 辉石

辉石同时出现于近接触带和远接触带的锰质砂卡岩中。在近接触带,辉石通常分布于辉石石榴石脉的边部。其特征为呈小柱状,深绿色,在显微镜下有时可见颜色环带,即中心为浅绿色,边部为深绿色。18件电子探针测试结果(表 2)表明,这些辉石属于富锰的次透辉石

的电子探针分析结果

pyroxenes from manganoan skarn

15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29
53.16	49.84	49.65	50.00	48.61	49.17	48.56	49.26	49.16	47.98	49.67	48.27	49.36	49.90	49.49
—	—	—	—	0.07	0.05	0.02	0.04	0.04	0.04	0.05	0.04	0.04	0.07	0.10
0.12	0.54	0.42	0.69	0.20	0.14	0.15	0.05	0.05	0.05	0.03	0.05	0.09	0.30	0.31
2.65	3.55	3.08	3.31	0.45	0.80	1.21	1.42	1.17	4.63	0.68	3.44	0.55	0.00	0.62
0.91	11.70	12.60	10.55	12.84	14.62	16.19	12.95	13.76	11.37	12.94	12.15	14.49	14.52	13.31
3.16	4.17	3.27	3.22	12.49	8.55	7.86	8.48	6.61	8.67	9.23	9.12	7.61	8.03	8.36
14.23	7.32	7.32	8.49	2.11	3.30	2.45	4.97	3.85	4.46	4.68	4.30	4.28	4.80	4.44
26.38	22.35	22.87	22.88	22.50	22.93	23.01	22.15	22.72	22.56	22.44	22.28	22.46	21.92	22.92
0.05	0.43	0.24	0.33	0.00	0.07	0.03	0.04	0.04	0.04	0.07	0.04	0.06	0.04	0.05
0.02	—	—	—	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
0.07	0.03	0.13	0.18	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
0.01	0.02	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
100.76	99.95	99.59	99.66	100.51	100.63	100.38	100.22	100.49	100.56	101.19	100.34	100.09	100.58	100.54
1.96	1.95	1.95	1.95	1.99	1.99	1.98	1.98	1.96	1.93	1.98	1.95	1.99	2.00	1.98
0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
0.01	0.02	0.02	0.03	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.01
0.07	0.10	0.09	0.10	0.01	0.02	0.04	0.04	0.04	0.14	0.02	0.10	0.02	0.00	0.02
0.03	0.38	0.41	0.34	0.44	0.49	0.55	0.43	0.46	0.38	0.43	0.41	0.49	0.49	0.45
0.10	0.14	0.11	0.11	0.43	0.29	0.27	0.29	0.30	0.30	0.31	0.31	0.27	0.27	0.28
0.78	0.43	0.43	0.49	0.13	0.20	0.15	0.30	0.23	0.27	0.28	0.26	0.26	0.29	0.27
1.04	0.94	0.96	0.96	0.96	0.99	1.00	0.95	0.98	0.97	0.96	0.96	0.97	0.94	0.98
0.00	0.03	0.02	0.02	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
0.01	0.00	0.02	0.02	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0.00	0.00	0.00	0.00	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4.00	3.99	4.01	4.02	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	3.99	4.00
10.05	13.13	10.44	10.22	43.25	29.69	27.92	28.25	30.20	30.70	30.53	31.00	26.34	26.06	28.51
79.60	40.56	41.11	47.40	12.86	20.17	15.31	29.14	23.22	28.18	27.24	26.39	25.40	27.41	26.65
10.36	46.30	48.45	42.39	43.90	50.14	56.76	42.60	46.58	40.12	42.23	41.81	48.25	46.53	44.83

测试单位：法国巴黎高等矿业学院地质和矿物中心；测试者：毛景文

类，含锰钙辉石端员组分5%~10%（图3）。在远接触带的辉石类表现为深绿色略带肉色色调，柱状，有时为长柱状，经常以集合体形式产出。11件电子探针分析结果（表2）在图3投影表明，该组辉石属于锰钙辉石-钙铁辉石过渡系列，含钙锰辉石端员26%~44%。根据赵一鸣的意见，这组辉石可以命名为富锰钙铁辉石。在图3中可以发现，在同一成矿阶段，即云英岩矿化阶段，从近接触带到远接触带，锰钙辉石端员逐渐增高，透辉石和钙铁辉石端员降低。

2.3 蔷薇辉石

Deer, Howie and Iussman (1963) 指出蔷薇辉石从未有纯的 MnSiO_3 ，总含有一定量的CaO和FeO。在柿竹园矿区，蔷薇辉石含72%~81% MnSiO_3 ，9%~17% CaSiO_3 和9%~

15% FeSiO_3 (图4)。从近接触带到远接触带, MnSiO_3 端员略有增高。与马坑锰质矽卡岩(赵一鸣等, 1983)^[5]和八家子锰质矽卡岩(董永观, 1986)^[7]中蔷薇辉石相比较, 柿竹园矿区的蔷薇辉石也更加富有 MnSiO_3 分子(图4)。

2.4 锰橄榄石

锰橄榄石是锰橄榄石-铁橄榄石系列的端员组分之一, 其中的 Mn^{2+} 通常被 Fe^{2+} 或 Mg^{2+} 离子置换。电子探针分析表明, 柿竹园矿区的锰橄榄石相当均一, 具有79%~80%的锰橄榄石分子, 13%~14%的铁橄榄石分子和6%~8%的镁橄榄石分子(图5)。锰橄榄石是一种比较少见的矿物, 多出现于变质锰矿床中。至于矽卡岩, 迄今锰橄榄石仅发现于Cornwall锰矿床(Russel, 1946), Brocken Hill Pb-Zn矿床(Mason, 1973)和Uchucchacua锰多金属矿床(Bussel et al., 1990)^[8]。另外, 富锰的橄榄石也先后报导于Bluebell Pb-Zn矿床(Mossman and Pawson, 1976), Primorye Pb-Zn矿床(Kazachenko et al., 1979), 八家子 Pb-Zn矿床(赵一鸣等, 1990)^[6]和Santa Eulalia Pb-Zn矿床(Megaw, 1990)。与其它矿床中的锰橄榄石相比较, 柿竹园W-Sn-Mo-Bi矿床中的锰橄榄石更加均一和富锰橄榄石分子(图5)。

2.5 日光榴石

日光榴石是一种富锰和铍的矿物, 经常出现于伟晶岩、云英岩、某些矽卡岩的退化蚀变岩和铍矿床中, 但很少见产于锰矽卡岩中。在柿竹园的锰矽卡岩中, 日光榴石呈半自形或他形晶, 并包含有一些微晶的不透明矿物, 与锰铝榴石、金云母等共生。电子探针分析表明区内的日光榴石具有较高的MnO含量(40.44%、42.34%), 含有90%日光榴石分子和10%铍榴石及铍日光榴石端员。

3 讨论和结论

自70年代以来, 一些学者已经注意到与钨矿床或钨多金属矿床有关的矽卡岩中锰的变化特点和富集规律。Shimazaki (1977)^[16], Guy (1979, 1980)^[13, 14], Dobson (1982), Newberry (1982, 1991)^[15], Dick和Hodgson (1982)^[10], Coelho, Garcia和Fonteilles (1985)^[9], Iahm (1988) 业已发现, 在矽卡岩形成的早阶段至晚阶段, 石榴石变化从富钙铁榴石质石榴石、富钙铝榴石质石榴石到富锰铝榴石质石榴石, 该演化规律甚至表现于同一颗石榴石晶体中。Guy (1988) 在Costabon钨矿床中注意到矽卡岩的晚阶段中辉石为锰钙辉石^[14]。Einaudi和Burt (1982)^[11]关于这一点已作了详尽的总结。但迄今, 只有在柿竹园W-Sn-Mo-Bi-Be矿区发育有矿物种类如此繁多, 时空演化清楚的锰质矽卡岩矿物组合。

在柿竹园矿区, 燕山期花岗质岩石多阶段侵位, 从早到晚有似斑状黑云母花岗岩($152 \times 10^6 \text{a}$)、中细粒黑云母花岗岩($141 \times 10^6 \text{a}$)、细粒黑云母花岗岩($137 \times 10^6 \text{a}$)、花岗斑岩($131 \times 10^6 \text{a}$)和辉绿岩。前三个阶段岩体与成矿有着清楚的联系, 在 1.4km^2 的似斑状黑云母花岗岩的隆起部位发育有块状云英岩型W-Sn-Mo-Bi矿体。主要的矿化作用则与中粗粒黑云母花岗岩体有关。该期矿化从时序上经历了原生钙矽卡岩型W-Bi矿化阶段、水化矽卡岩W-Sn-Bi矿化阶段、脉状云英岩型W-Sn-Mo-Bi-Be-Cu矿化阶段和Pb-Zn-Sb矿化阶段; 在空间上, 从接触带向外有矽卡岩-云英岩复合W-Sn-Mo-Bi矿化、细网脉状Be-Sn-Cu矿化和

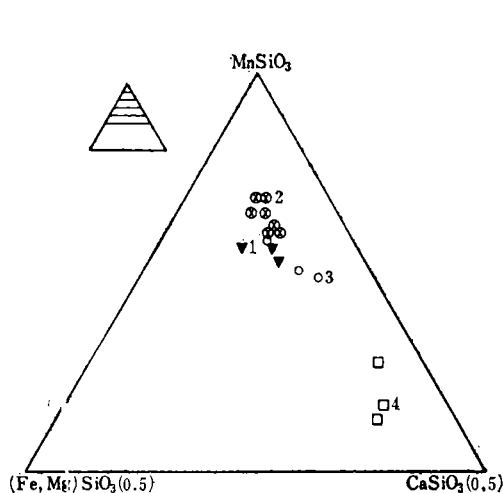


图4 蔷薇辉石 (MnSiO_3)-硅灰石 (CaSiO_3)-顽火辉石 [$(\text{Fe}, \text{Mg})\text{SiO}_3$]图解

1—近接触带蔷薇辉石脉; 2—远接触带蔷薇辉石锰橄榄石脉; 3—八家子Pb-Zn矿床中的蔷薇辉石(据董永观, 1985; 赵一鸣等, 1990); 4—马坑铁矿床中的蔷薇辉石(据赵一鸣等, 1983)

Fig. 4. Rhodonite-wollastonite-enstatite diagram.

1—Rhodonite vein in proximal contact zone; 2—Rhodonite-tephroite vein in distal contact zone; 3—Rhodonite in the Bajiazi lead-zinc deposit; 4—Rhodonite in the Makeng iron deposit.

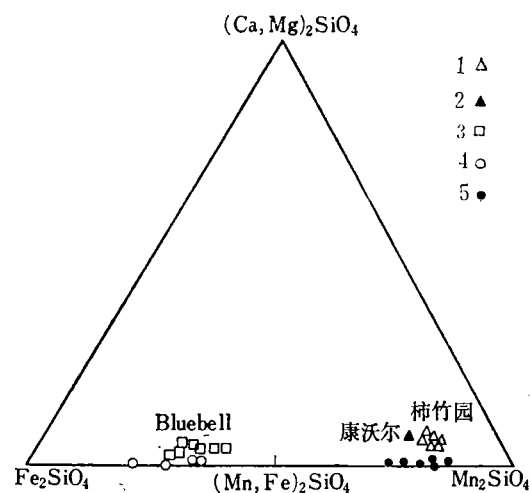


图5 锰橄榄石 (Mn_2SiO_4)-铁橄榄石 (Fe_2SiO_4)-钙镁橄榄石 [$(\text{Ca}, \text{Mg})_2\text{SiO}_4$]图解

1—柿竹园; 2—康沃尔锰矿床中的锰橄榄石 (Russell, 1946); 3—大英不列颠哥伦比亚Bluebell Pb-Zn矿床中的锰橄榄石 (Mossman and Pawson, 1976); 4—墨西哥Santa Eulalia Pb-Zn矿床中的锰橄榄石 (McGaw, 1990); 5—秘鲁Uchucchacua锰矿床中的锰橄榄石 (Russell et al., 1990)

Fig. 5. Tephroite-fayalite-monticellite diagram. 1—Shizhuyuan; 2—Tephroite in Cornwall manganese deposit; 3—Tephroite in Bluebell lead-zinc deposit, British Columbia; 4—Tephroite in Santa Eulalia deposit, Mexico; 5—Tephroite in Uchucchacua manganese deposit, Peru.

远接触带的贱金属硫化物矿化。云英岩化从近接触带到远接触带均有分布,但强度逐渐变弱。最晚期的石榴石萤石符山石钨矿化则与细粒黑云母花岗岩有清楚的成因联系,其岩性向外逐渐演变成矽卡岩矿脉。

锰质矽卡岩在第二期矿化作用的云英岩矿化阶段开始出现,并且从近接触带到远接触带,富锰程度逐渐增高,富锰矿物种类增多。至贱金属硫化物阶段,锰质矽卡岩数量、矿物种类及各种含锰矿物的富锰程度又普遍上升。

在锰质矽卡岩的形成过程中,锰元素来自何处?在柿竹园矿区及外围,成矿围岩的泥盆系畚田桥组和棋子桥组分别为灰岩、泥灰岩和白云质灰岩。这些碳酸盐岩中的MnO含量小于0.5%,因而从地层中提供锰质的可能性不大。胥有志等(1989)对柿竹园矿区矿脉的S、O、Pb同位素研究表明,从近接触带到远接触带, $\delta^{34}\text{S}$ 值高度集中于3‰~9‰,铅为正常铅,其Doe模式年龄与花岗岩侵位年龄一致;而 $\delta^{18}\text{O}$ 值变化明显,从近接触带的-0.16‰~+9‰,到远接触带的-7.77‰~-4.07‰,表明了成矿溶液除岩浆水外,尚有较多的大气降水的参与。由此可以引伸,锰矽卡岩作为热液成矿过程中的一种产物,其成岩物质与花岗岩活动有着密切的演化关系。成岩的热水溶液从接触带向外,大气降水参与的越来越多。

参考文献

- 1 王书凤, 张绮玲. 柿竹园矿床地质引论. 北京: 北京科学出版社, 1988. 134
- 2 王昌烈, 罗仕微, 胥友志等. 柿竹园钨多金属矿床地质. 北京: 地质出版社, 1987. 173
- 3 刘英俊, 张景荣, 陈骏. 柿竹园钨、钼、铋、锡(铍)矿床成矿作用的某些问题. 地质与勘探, 1983, (5): 8~14
- 4 陈骏, C Halls, C J Stanley. 湖南柿竹园钨-钼-铋-锡矿床中锡石的产状与成因. 地质论评, 1992, 38(2): 164~172
- 5 赵一鸣, 谭惠静, 许振南等. 闽西南地区马坑式钙矽卡岩型铁矿床. 中国地质科学院矿床地质研究所刊, 1983, (总第7号): 141
- 6 赵一鸣, 林文蔚, 毕承恩等. 中国矽卡岩矿床. 北京: 地质出版社, 1990. 354
- 7 董永观. 八家子铅锌矿矿化蚀变带特征. 矿床地质, 1986, 5(4): 82~93
- 8 Bussell M A, Alpers C N, Pertersen U, Shepherd T, Bermuder C, Bamxter A. The Ag-Mn-Pb-Zn vein, replacement and skarn deposits of Uchucbacua Peru: studies of sturcture, mineralogy, metal zoning, Sr isotopes, and fluid inclusions. Econ. Geol., 1990, 85: 1348~1383
- 9 Coelho J, Garcia D, Fontcilles M. Les skarns a scheelite de Covas (Minho, Nord Portugua pétrographie et mineralogie de paragenèses primaires. Comm. Serv. Geol. Portugal, 1985, 71: 123~138
- 10 Dick L A, Hodgson C J. The Mactung W-Cu(Zn) contact metasomatic and related deposits of North-eastern Caradian cordillera. Econ. Geol., 1982, 77: 845~867
- 11 Einaudi M T, Burt D M. A special issue devoted to skarn deposits: introduction, terminology, classification and composition of skarn deposits. Econ. Geol., 1982, 77: 745~754
- 12 Fontcilles M, Garcia D. Le grenat mixte grossulaire almandin (spessartine) comme indicateur d'une source magmatique proche dans les gits de skarn à tungstène. C. R. Acad. Sci. Paris, 300, II, 1985, 16: 807~810
- 13 Guy B. Pétrologie et géochimie isotopique (S, C, O) des skarns à scheelite de Costabonne (Pyénées Orientales, France). These d'Ingénieur Docteur, Ecole des Mines de Paris, 1 tome, 1979, 270
- 14 Guy B. Etude géologie et petrologique du gisement de Costabonne. Mémorie du BRGM., no99, ch., 1980, 5: 236~250
- 15 Newberry R J. Tungsten-bearing skarn of the Sierra Nevada, I. The Pine Creek Mine, California. Econ. Geol., 1982, 77: 823~844
- 16 Shimazaki H. Grossular-spessartine-almandine garnets from some Japanese scheelite skarns. Can. Mineral., 1977, 15: 74~80
- 17 Wang Changlie, Xu Youzhi, Xie Ciguo, Xu Wenguang. The geological characteristics of Shizhuyuan W-Sn-Mo-Bi deposit. Tungsten Geology Symposium, Jiangxi China, 1982, 413~425
- 18 Yang Chaoqun. Mineralization of the composite-greisen stockwork skarn type W (scheelite and wolframite) Bi-Mo deposit of Shizhuyuan, Dongpo, Southern Hunan, China. Tungsten Geology symposium, Jiangxi, China, 1982, 503~520

MANGANOAN SKARN IN THE SHIZHUYUAN POLYMETALLIC TUNGSTEN DEPOSIT, HUNAN PROVINCE

Mao Jingwen, Li Hongyan and Wang Pingan

(Institute of Mineral Deposits, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing)

B Guy

(Departement de Geologie, Ecole des Mines de Saint-Etienne)

M Perrin and L Raimbault

(Centre de Geologie Generale et Miniere, Ecole des Mines de Paris)

Key words: manganoan skarn, polymetallic tungsten deposit, tephroite, Shizhuyuan

Abstract

A manganoan skarn in the Shizhuyuan supergiant W-Sn-Mo-Bi-Be deposit is studied in the present paper. It consists of spessartine, almandinic-spessartine garnet, rhodonite, tephroite, helvite, alabandine, Mn-bearing salite, Mn-rich hedenbergite, Mn-rich phlogopite and rhodochrosite and spacio-temporally develops together with the greisenization and relevant mineralizations after calcic skarnization and retrograde alteration. From proximal to distal contact zones, its mineral assemblages become increasingly complicated and the manganese content of their various minerals is getting higher and higher. The complicated mineral assemblages of the manganoan skarn and their spacio-temporal distribution apparently prove the evolutionary direction of the skarn in the Shizhuyuan polymetallic tungsten deposit.