文章编号 10258-7106 (2008) 04-0425-24

内蒙古正蓝旗羊蹄子山-磨石山锐钛矿 矿床地质与地球化学^{*}

—— 勘查和研究工作小结

赵一鸣 李大新 ,吴良士 陈文明 ,丰成友 ,王佩华 ,高学东

(中国地质科学院矿产资源研究所,北京 100037)

摘要 锐钛矿及其同质异象金红石是钛矿资源中最具经济意义的,也是中国当前的紧缺矿种之一。前人把羊蹄子山矿床确定为铁矿床(点)通过近几年的研究和勘查 笔者认为这是一个以锐钛矿为主的沉积变质型矿床,是钛矿床的一个新的类型。矿体产于中元古代((1751±8)Ma)片岩、变质石英(粉)砂岩和斜长角闪岩中,呈似层状、透镜状产出。富矿石具有细纹状构造,表现为以石英为主(含浸染状锐钛矿)和锐钛矿条纹互层。矿石矿物主要为锐钛矿,次有金红石和钛铁矿(±赤铁矿)脉石矿物以石英为主,含一定量的直闪石和黑云母(±石榴子石)。锐钛矿、金红石和钛铁矿的粒度很细 粒径为 0.01~0.1 mm。富矿 TiO2 含量为 3.14%~15.46%,平均 6.91%,而贫矿的 TiO2 含量为 1.2%~2.97%,平均 1.76%。矿石含较高的 TFe和 V。电子探针分析表明锐钛矿和金红石的 Nb和 Cr 含量较低,说明矿物的源区来自变质基性岩。钛铁矿微量元素的特点是富锰贫镁和岩浆型钒钛磁铁矿中钛铁矿的微量元素正好相反。围岩斜长角闪岩恢复其原岩大致相当于玄武岩、苦橄玄武岩等。岩石化学揭示其生成构造环境为岛弧或岛弧和洋脊的过渡带。硅同位素组成结果显示,不同锐钛矿矿石、石英岩和片岩等的 δ³⁰Si 值为 0.1‰~-0.9‰,与海底热液喷气沉积矿床的数据相似。所有上述矿床的地质和地球化学特征表明,锐钛矿矿石和斜长角闪岩都是海底基性火山活动的产物,矿石具有化学沉积特征,而后来遭到中级(偏低)区域变质作用(1158 Ma)的影响,金红石主要形成于区域变质作用。该矿床在燕山晚期((118±3)Ma)由于花岗岩的侵位又局部受到热液改造。

关键词 地质学 地球化学 锐钛矿矿床 洋蹄子山-磨石山 ;正蓝旗 ;内蒙古 中图分类号 :P618.47 文献标志码 :A

Geology and geochemistry of Yangtizishan-Moshishan anatase ore deposit in Zhenglanqi County, Inner Mongolia: A summary of exploration and investigation work

ZHAO YiMing, LI DaXin, WU LiangShi, CHEN WenMing, FENG ChengYou, WANG PeiHua and GAO XueDong

(Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Science, Beijing 100037, China)

Abstract

Anatase and its isomeric mineral-rutile have the most prominent economic significance among titanium mineral resources, and constitute one of the badly needed mineral resources currently in China. The Yangtizishan-Moshishan anatase ore deposit was formerly referred to as an iron deposit. Based on the authors' investigation

收稿日期 2007-12-26;改回日期 2008-05-29。张绮玲编辑。

^{*} 本文得到国家自然科学基金(40773038),内蒙古自治区地勘项目(05-1-TK01)和中央级公益性科研院所基本业务费资助项目(K0714-1, K0714-3)的联合资助

第一作者简介 赵一鸣,男,1934年生,研究员,长期从事金属矿床地质和地球化学研究。参加部分野外或室内工作的还有孟芳、李霞和 黄路桥。

and exploration in recent years, it is held that it is actually a metamorphosed sedimentary anatase-predominated ore deposit belonging to a new genetic type. The ore bodies occur in the stratoid and lenticular forms in Middle Proterozoic (1 751 \pm 8 Ma) schist, metasandstone (metasiltstone), and amphibolite. The rich ores have perthitic structure comprising chiefly interbedded quartz perthite (with disseminated anatase, rutile) and anatase perthite. The ore minerals are mainly anatase, subordinately rutile and ilmenite (\pm hematite), while the nonmetallic minerals are chiefly quartz with a certain amount of anthophyllite and biotite (\pm garnet). The grain sizes of anatase, rutile and ilmenite are $0.01 \sim 0.1$ mm. The rich ores contain $3.14\% \sim 15.46\%$ TiO₂, averaging 6.91%, while the low grade ores have TiO₂ content about $1.2\% \sim 2.97\%$, averaging 1.76%. The ores have relatively high TFe and V contents. Trace elements in anatase and rutile such as Nb and Cr were measured by electron microprobe. According to their relatively low Nb and Cr contents, the provenance of anatase and rutile must have come from mafic rocks. Trace elements of the associated ilmenite show relatively high MnO and low MgO contents, just opposite to those of ilmenite in V-Ti-magnetite ores of magmatic origin. The recovering work reveals that the initial rocks of amphibolite wall rocks should be basalt, picrite-basalt etc. Petrochemical data suggest that the tectonic setting of these rocks belongs to island arc or the transitional belt between island arc and oceanic ridge. Investigation of silicon isotope compositions shows that 830Si values of different anatase ores, quartzite and schist in this deposit are $0.1\% \sim -0.9\%$, similar to those of marine hydrothermal exhalative sedimentary deposits. All these geological and geochemical characteristics of the ore deposit suggest that the anatase ores and amphibolite are products of oceanic basic volcanism. The ores had chemical precipitation features, but were later subjected to regional metamorphism (1 158 Ma) of the intermediate (or somewhat lower) degree. Rutile was formed mainly in the process of this metamorphism. The ore belt locally underwent hydrothermal reformation during the emplacement of Late Yanshanian granite $(118 \pm 3 \text{ Ma})$.

Key words: geology, geochemistry, anatase ore deposit, Yangtizishan-Moshishan, Zhenglanqi County, Inner Mongolia

锐钛矿及其同质异象金红石矿属于中国严重短 缺矿种,它可以生产高纯度钛白粉和提炼金属钛,国 内需求量很大。最新研究表明,锐钛矿在纳米光触 媒领域中优于金红石(高学东等,2008)。目前中国 的高档钛白粉几乎完全依赖进口,有关部门把金红 石(锐钛矿)列入中国严重依赖国外资源的14种战 略储备矿种之一。

羊蹄子山-磨石山锐钛矿矿床位于内蒙古正蓝 旗西 25 km ,在 1:20 万区域矿产图上是一个不起眼 的'铁矿点'[●]。从 1959 年到 2001 年至少有 3 个地 质队和 1 个科研单位先后对该矿点作过检查 ,一致 认为它属沉积变质型铁矿(赵一鸣等 ,2006)。2004 年 12 月 ,笔者应孙意同志的盛情邀请 ,对该矿点作 了短期考察 ,通过有关室内研究 ,发现这不是一个铁 矿 ,而是一个产于中元古代变质岩中的沉积变质型 钛矿床。在内蒙古自治区国土资源厅和中国地质科 学院矿产资源研究所的共同资助下 ,笔者从 2005~ 2007年对该矿区进行了预查评价、普查勘察及有关研究工作,新发现了北部的磨石山矿带,进一步确定该矿床属于一个以锐钛矿为主,伴有金红石和钛铁矿的新型有特色的大型锐钛矿矿床,其中的富矿占有相当比例。

本项研究是地质科研单位的一个课题组,对一 个新类型矿床从发现、预查评价到普查找矿和研究 进行亲身实践的有益探索。在此期间,研究工作始 终贯穿于矿产勘查的全过程中,使勘查工作不断有 新的进展,同时,勘查工作也促进了科研工作的不断 创新。下面把羊蹄子山-磨石山矿床的勘查、研究成 果作一初步总结。

1 区域地质概况

本区除出露零星的太古界外,主要为中元古界, 其分布较广,东自正蓝旗,向西经太扑寺旗、康保至 化德一带,由灰绿色、灰色绢云片岩、石英绢云片岩、 绢云石英片岩、灰褐色、灰黑色变质砂岩、变质粉砂 岩和黑色碳(泥)质片岩等组成,夹灰白色、白色大理 岩、石英岩透镜体,最大厚度可达3000m以上,变 质程度较浅,属于绿片岩相,部分达低角闪岩相,为 本区钛矿床赋矿层位。下二叠统于该区北部断续分 布,主要为黄褐色、灰黄色砂砾岩、长石石英砂岩、粉 砂质页岩,下部常夹条带状灰岩;上部夹灰黑色火山 岩,最大厚度1600m,为地槽型浅海相沉积。上侏 罗统分布广泛,主要为流纹岩、石英斑岩、粗面玄武 岩、安山质火山角砾岩和岩屑晶屑凝灰岩,厚度变化 较大,最大厚度可达3000m,为陆相火山岩地层。 第四系分布极其广泛,并以现代河流冲积相沉积为 主。

本区岩浆活动主要有中元古宙、华力西晚期与 燕山期等 3 期。中元古宙的岩浆活动规模不大,但 分布较广,以基性岩侵入作用为主,主要岩性为辉长 岩、辉石岩、角闪岩、斜长角闪岩以及辉石角闪岩等, 常呈脉状和透镜状,产出于中元古界层间构造带中, 与围岩界限清楚,长数十米至百余米,宽数米。华力 西晚期岩浆活动在该区规模最大,主要分布在南部, 呈近东西向展布,以花岗岩类侵入为主,主要岩性为 花岗岩、花岗闪长岩等,多呈岩基、岩株状产出。燕 山期的岩浆活动规模仅次于华力西晚期,主要分布 在本区中、北部,亦以花岗岩类侵入为主,主要岩性 有花岗岩、闪长岩、花岗闪长岩、花岗斑岩等,岩体多 呈岩株状产出。

本区大地构造位置比较特殊 处于以往所划分 的华北地台与内蒙古华力西褶皱带分界线的南侧, 阴山东西向构造带与大兴安岭北东向隆起带联合部 位,其北与西伯利亚板块连接,东与太平洋板块相 邻 前寒武系以东西向或近东西向为主 而中生界则 以 NE 向或 NNE 向为主 它们在空间上发生了不同 程度的叠加,构成了本区主要构造格局。由于中生 代 NE 向或 NNE 向构造多以断裂构造为主,并伴有 规模较大的岩浆侵入与火山喷发作用 因此前寒武 纪地层常被中生代岩体肢解或被大面积火山岩所覆 盖,呈孤立、零星状出露,并受到一定改造,使其原本 的近东西向构造在局部地方偏转为 NEE 向或 NWW 向。太古代—古元古代构造层以变质程度较 高的紧密褶皱与褶曲为特征 而中元古代构造层则 以变质程度较低的单斜层或较开阔的褶皱构造为标 志。

2 矿区地质

2.1 地层

矿区地层有两套,一套是中元古代原定的二道 凹群上部的变质岩地层,另一套是以角度不整合覆 盖于结晶基底之上的上侏罗统火山岩地层。根据对 矿区1:10000、1:2000地质草图的填制和4条地质 剖面(1:500~1:1000)的测定,并综合钻孔的有关 地层资料,初步建立了矿区变质地层柱状图(图1), 自下而上把变质地层划分为6个岩性组。

第一岩性组:下部片岩组,主要由绢云石英片岩和 两层大理岩(结晶灰岩)组成,夹1~2层角闪斜长(片) 岩,在羊蹄子山东部,探矿竖井揭露有一层含星散状磁 黄铁矿之碳质绢云石英片岩,估计厚度超过50m。

第二岩性组:下部(羊蹄子山)含矿岩组,底部 有一层(1~10 m)条纹状富含锐钛矿、金红石、钛铁 矿和赤铁矿的直闪石石英富矿层,常含石榴子石。 在部分地段,特别是西部近花岗岩处,该条纹状富矿 被改造成为块状、网脉状和细脉浸染状富矿。富矿 体上部的绢云(黑云)石英片岩中,有2层(4~12 m) 含锐钛矿、金红石和钛铁矿的变质粉砂岩,片岩本身 局部也含矿。在片岩上部有一层黑色碳质绢云石英 片岩,厚8~10 m。

第三岩性组:石英岩(变质石英砂岩)组,下部 为白色厚层石英岩,厚100~130m;石英岩的SiO₂ 含量很高,达95.20%~98.87%。在石英岩上部有 一层黄灰色变质石英砂岩,厚度超过80m。

第四岩性组:中部片岩组,该岩性组主要位于 羊蹄子山和磨石山之间的广阔草地上,但在矿区西 部有部分出露,厚约1000~1200m,主要由绢云石 英片岩组成,夹薄层变质粉砂岩。在其上部有一层 厚10~41m的石英岩。石英岩之上是一层斑点状 含石榴子石的石英绢云片岩。该层斑点状片岩是磨 石山矿带锐钛矿富矿体底板的标志层,局部夹斜长 角闪岩,总厚度为80~225m。

第五岩性组:上部(磨石山)含矿岩组,底部有 一层(2~16 m)条纹状以锐钛矿为主的富矿,伴有金 红石、钛铁矿,脉石矿物主要为石英,含一定量直闪 石和黑云母,局部有石榴子石。矿石的 TiO₂ 含量高 达3.19%~15.46%。富矿体上部是厚度较大的贫 矿层,由含浸染状、条痕状锐钛矿、金红石和钛铁矿 的变质石英(粉)砂岩和片岩互层,夹多层(6~10层)

时代	代号	岩性组	柱状图	厚度	岩性	
晚侏罗世	J ₃	火山岩组		>300 m	含岩屑、晶屑流纹岩 和英安质火山凝灰岩	
	Pt ₂ VI	上部 片岩组	$ = \frac{1}{2} \left[\frac{1}{2$	>150 m	片岩夹斜长角闪岩	
	Pt ₂ V	上部 (磨石山) 含矿岩组	$\begin{array}{c} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \end{array} \\ \begin{array}{c} \end{array} \\ \end{array} $	120∼180 m	含浸染状、条痕状锐钛矿、 金红石和钛铁矿的变质石英砂 岩和片岩互层,夹多层斜长角 闪岩;上部有一层黑色含碳质 片岩或变质粉砂岩	
			+	2~16 m	条纹状锐钛矿富矿层	
			+ + + + + + + + + + + + + + + + + + +	80∼225 m	斑点状含石榴子石(或红柱 石)之石英绢云片岩,局部夹 斜长角闪岩	
	Dŧ		+	_ 10~41 m	石英岩	
中元古代(回	IV	中部 片岩组	$\frac{1}{(1/1)} \frac{1}{(1/1)} \frac{1}$	1 000∼1 200 m	绢云石英片岩夹薄层变质 粉砂岩	
原二道凹	Pt ₂ III	石 英 砂 岩 石 変 砂 学 下 蹄 子 当 组 (美 砂 一) 単 示 蹄 奇 可 当 组	t ₂ (变质石 II 英砂岩)组		100~180 m	厚层石英岩,上部有一层变 质石英砂岩
群)	Pt ₂ II			150∼240 m	石英二云片岩夹2层(4~12 m) 含矿变质粉砂岩,在上部有一层 黑色碳质绢云石英片岩(8~10 m)	
				/ 1~10 m	赤铁矿-锐钛矿富矿层	
		4		105 m	绢云石英片岩夹薄层石英层	
	Pt.	下部		14~34 m	入理石以須皕伙石	
	I	片岩组		>100 m	用闪斜长(片)岩 片岩夹薄层大理岩	

图 1 羊蹄子山-磨石山锐钛矿矿床变质地层柱状图

Fig. 1 Stratigraphic column of metamorphic strata in the Yangtizishan-Moshishan anatase ore deposit

斜长角闪岩。矿石 TiO₂ 含量为 1.23% ~2.97%, 局部有富矿。本含矿岩组最上部有一层灰黑色含碳 质石英二云母片岩或变质粉砂岩,其下部也含矿,厚 度 66~100 m。

第六岩性组:上部片岩组,总体由片岩组成,夹多 层斜长角闪岩。片岩的种类较多,有石英绢云片岩、 黑云石英片岩、石英二云母片岩等,厚度超过150m。

应该指出,在大范围内,在矿区东北角马牙子山 一带,还出露厚度大于500m的厚层石英岩,其SiO₂ 含量高达96%~99%。根据本区变质地层属单斜层 推算,它应属于区内原二道凹群最顶部。但由于已 超出矿区范围,在矿区地层柱状图中未显示。

关于矿区原二道凹群变质地层的时代,内蒙古 区测队(1974)⁹所绘制的1:20万区域地质图(正蓝 旗幅)上,把它划归为新太古代(Ar₃),程裕淇(1994) 和马丽芳等(2002)则把它定为古元古代(Pt₁)。笔 者用磨石山锐钛矿富矿层中的锆石作了SHRIMP U-Pb 定年研究,确定年龄数据主要为(1751±8) Ma,同时,还获得继承性变质锆石年龄为1560 Ma 和1158 Ma,说明主要成岩成矿时代为中元古代(李 大新等 2008a)。

上侏罗统火山岩系不整合覆盖于中元古代变质 岩之上,其岩性有流纹岩、英安岩、含岩屑晶屑酸性 凝灰岩等,分布于矿区西北部、西部和南部。

2.2 构造

在大地构造上,矿区处于华北地台北缘内蒙地 轴的中东部。矿区内中元古代原二道凹群变质岩系 地层为一个单斜层,地层走向为 NEE 向,倾向 330~ 350°,倾角 40~80°,局部陡立,甚至向南倾;如在矿 区东北部马牙子山一带的厚层石英岩,倾向南南东 140~185°,倾角 45~70°,又如羊蹄子西部的矿体及 围岩(片岩)倾向 142~185°,倾角 55~68°。

在羊蹄子山一带,厚层石英岩、大理岩(结晶灰岩)和矿层常被北北东向或近南北向断层所错断(见李大新等,2008a图1)。在磨石山矿带西部7勘探线东侧的近南北向断层把锐钛矿富矿体错断,平距约80m左右,即西部MTC9槽控制的富矿体相对往南位移80m。矿体及其围岩(片岩)的产状也发生了变化,为倾向北东(30°),倾角80°左右(图2)。

磨石山矿带东段8线与12线之间,锐钛矿富矿 体可能由于韧性剪切作用而形成一个膝折带(图3)。



图 2 磨石山矿带地质图

1一第四系;2一上侏罗统火山岩;3一含石榴子石石英绢云片岩;4一碳质片岩;5一石英岩;6一含矿变质粉砂岩和片岩;7一绢云石英片岩; 8一花岗岩;9一锐钛矿富矿体;10一贫矿体;11一推测断层;12一勘探线;13一实测地质剖面;14一等高线;15一探槽;16一钻孔; 17一地层不整合界线

Fig. 2 Geological map of the Moshishan ore belt

1—Quaternary: 2—Upper Jurassic volcanic rocks: 3—Garnet-bearing quartz sericite schist: 4—Carbonaceous schist: 5—Quartzite: 6—Ore-bearing metasiltstone and schist: 7—Sericite quartz schist: 8—Granite: 9—Anatase enriched ore body: 10—Lean ore body: 11—Inferred fault: 12— Exploration line: 13—Measured geological section: 14—Contour line: 15—Prospecting trench: 16—Drill hole: 17—Unconformity

2.3 侵入岩

矿区的侵入岩主要为花岗岩。通过 SHRIMP 锆石 U-Pb 年代学研究,获得花岗岩岩浆结晶年龄为 (118±3)Ma,属燕山晚期产物(李大新等,2008a)。 它呈不规则岩株状侵入于中元古代变质岩中,主要 分布于矿区中部和羊蹄子山矿带西部。其中,矿区 中部的花岗岩出露面积较大。岩石呈中粒或中粗粒 结构,在岩体边缘则渐变为细粒结构。主要组成矿 物有石英、钾长石、酸性斜长石和黑云母,但黑云母 几乎全部蚀变为绢云母和绿泥石,并呈其假象,析出 部分铁质(赤铁矿)。副矿物为微量锆石、磷灰岩和 磁铁矿。钾长石有时和石英一起构成文象结构。无 论在地表或钻孔中的花岗岩都遭受不同程度的绢云 母化蚀变,表现为细小绢云母集合体呈细脉沿花岗 岩裂隙交代,或在斜长石晶体中呈细小鳞片出现。 在岩体内外接触带,局部可见萤石脉穿插。 矿区内的脉岩主要为闪长玢岩和细晶岩。

3 矿体

矿区内共有 2 个矿带,即北部的磨石山矿带和 南部的羊蹄子山矿带(图 2),以前者为主。因此,普 查工作重点主要放在磨石山矿带。按 200×100 m 的勘探网度共施工 17 个钻孔,其中磨石山 15 个,羊 蹄子山西矿段 2 个;施工探槽 30 条。上述工程大致 控制了矿区内的主要矿体。

矿体呈透镜状、似层状整合地产于中元古代原 二道凹群变质岩中,分富矿体和贫矿体两类。

3.1 富矿体

富矿体实际上是富含锐钛矿等钛矿物的条纹状



图 3 磨石山锐钛矿矿带 11 线地质剖面

Fig. 3 Geological section along No.11 exploration line in the Moshishan anatase ore belt





变质石英(粉)砂岩。共圈出主要富矿体6个,其中 磨石山3个,羊蹄子山3个。

在磨石山矿带,地表出露的富矿体层位相对较 稳定,已有10个探槽控制了东、西2个富矿体的延 伸(图2)。其中,东部矿体长500余米,厚2~8m, 向深部延深50~165m。由于花岗岩的侵位,使该矿 体向东延伸受到破坏。西部富矿体长约300m,厚 4.4~11m,向下延深未控制。

在磨石山矿带西部 11 线, ZK1101 孔在侏罗纪 火山岩之下的变质粉砂岩中打到一层较厚的隐伏富 矿体(图3), 视厚度达 32 m, 真厚度 11 m, TiO₂ 平均 品位 7.07%。另在西部的 W-W'实测地质剖面中, 还见到一层厚约 3 m 的富矿, TiO₂ 品位为 8.33 %, 说明 ZK1101 控制的隐伏富矿体可能向西延伸。

在羊蹄子山矿带,也已圈定3个富矿体,其中规 模较大的是西矿段的富矿体,长约150 m,厚8.5~ 9.5 m,向下延深大于50 m(图4)。中部和东部的富 矿体长150~300 m,厚度相对较小,为1~4 m,深部 无工程控制。

3.2 贫矿体

预查和普查期间的深部钻孔揭示,在磨石山矿带,贫矿体规模很大。在东部的8线至0线之间,有两个巨大的贫矿体产出,长约600m,累计厚度56~80m,向下延伸超过150~210m(图5、6)。在磨石山矿带西部,地表探槽和实测地质剖面证实,贫矿体规模较大的,虽然深部无钻孔控制,但已表明找矿有较大的潜力。

在羊蹄子山矿带富矿体上盘的片岩中,夹有二 层厚 4~12 m 的变质砂岩型贫矿体。目前工作程度 较低,无钻探工程控制。

4 矿石类型

/www.

根据矿石 TiO₂ 含量的不同,可分为锐钛矿富矿 石和锐钛矿矿石(贫矿)两大类。富矿是指 TiO₂ 含 量大于 3%的以锐钛矿为主的矿石,锐钛矿矿石(贫 矿)则是指矿石 TiO₂ 含量介于 1.2%~3%之间的矿 石。按照全国矿产储量委员会办公室 1986 年颁布 的关于金红石边界品位(TiO₂)要求是 1.0%,工业品 位是 1.5%。考虑到本矿区矿石含少量钛铁矿,所以 把边界品位提高到 1.2%。

富矿石又根据其生成方式、结构构造和矿物组 合的不同分为沉积变质型富矿和热液改造型富矿两 类 ;而贫矿石大多也属于沉积变质成因 ,但根据其赋 矿岩石岩性的不同 ,进一步分为变质(粉)砂岩型矿 石和片岩型矿石两类。

4.1 沉积变质型锐钛矿富矿

这类富矿主要产于磨石山矿带,在羊蹄子山矿 带也有产出。它是矿区内最重要的富矿。

矿石在地表一般为灰褐色略带红褐色,条纹状 构造(图 7a、7b、7c、7d、7e)。在薄片中观察,条纹状 构造主要表现为以锐钛矿为主的条纹和以石英为主 的条纹(伴有浸染状钛矿物)相间组成。以锐钛矿为 主的条纹的宽度大多为0.1~0.3 mm,少数达0.5~ 1 mm,但以石英为主的条纹宽度相对较大,一般为 0.5~1 mm。

钛矿物主要是锐钛矿,次为金红石和钛铁矿。 大量光薄片镜下统计结果,三者的体积比一般为3:1 :1,但在不同探矿工程矿石中三者的比例会有所变 化。钛矿物的粒度都很细,大多为0.01~0.1 mm, 少数小于0.01 mm或大于0.1 mm。因此,在手标 本中肉眼或放大镜都无法辨识,只有借助高倍偏光 显微镜(10×20 以上)才能识别。这就给以后的选矿 造成困难。

脉石矿物主要是石英,其含量大致是 60% ~ 75%,次为直闪石、黑云母、绢云母、石榴子石和绿泥 石。后者常交代黑云母而呈其假象。局部还含微量 锆石、电气石和磷灰石。

4.2 热液改造型锐钛矿富矿

该类富矿主要产于羊蹄子山矿带西矿段花岗岩 体旁侧,在中东部也有产出,但数量较少。

矿石构造为块状、细网脉状和细脉浸染状,其中 还保留有未被完全交代的条纹状沉积变质型富矿石 的残余。矿石组成矿物主要有石英、赤铁矿、锐钛 矿、金红石和褐铁矿,局部有较多的直闪石、石榴子 石或黑云母。赤铁矿的大量出现是这类富矿的主要 特征之一,它由小叶片状集合体组成网脉或球团。 锐钛矿与其紧密共生,但分布不均,局部较富集(赵 一鸣等,2008a)。

4.3 沉积变质型锐钛矿矿石(贫矿)

普查工作揭示,在羊蹄子山-磨石山矿区,以锐 钛矿为主的贫矿石资源量很大,已大大超过富矿石。 在磨石山矿带,贫矿石主要产于富矿体上盘的厚层 变质石英(粉)砂岩夹片岩中,呈大的透镜体产出;在 羊蹄子山富矿体上盘的片岩中,也至少有两层含锐 钛矿变质石英砂岩贫矿体。



图 5 磨石山锐钛矿矿带 8 线地质剖面



图 6 磨石山锐钛矿矿带 4 线地质剖面

Fig. 6 Geological section along No.4 exploration line in the Moshishan-anatase ore belt



图 7 矿石的显微照片

a. 条纹状石英锐钛矿富矿,单偏光; b. 条纹状石英锐钛矿富矿,单偏光; c. 条纹状石英锐钛矿富矿,正交偏光; d. 条纹状黑云(浅棕色)石 英锐钛矿富矿,单偏光; e. 条纹状石榴子石黑云石英锐钛矿富矿,黑色为钛铁矿,单偏光; f. 石英钛铁矿-金红石富矿,正交偏光; g. 直闪石 石英锐钛矿矿石(不均匀浸染状),单偏光; h. 不均匀浸染状石榴子石直闪石锐钛矿矿石,单偏光

Fig. 7 Photomicrographs of the ores from Yangtizishan-Moshishan anatase ore deposit

矿 床 地 质

a. Quartz-anatase rich ore of perthitic structure , plainlight ; b. Quartz-anatase rich ore of perthitic structure , plainlight ; c. Quartz-anatase rich ore of perthitic structure , crossed polars ; d. Biotite-quartz-anatase rich ore of perthitic structure , plainlight ; e. Garnet-biotite-quartz-anatase rich ore of perthitic structure , black-ilmenite , plainlight ; f. Quartz-ilmenite rutile rich ore , crossed polars ; g. Anthophyllite-quartz-anatase ore of uneven disseminated texture , plainlight ; h. Garnet-anthophyllite-anatase ore of uneven disseminated texture , plainlight ; h. Garnet-anthophyllite-anatase ore of uneven disseminated texture , plainlight ; h. Garnet-anthophyllite-anatase ore of uneven disseminated texture , plainlight ; h. Garnet-anthophyllite-anatase ore of uneven disseminated texture , plainlight ; h. Garnet-anthophyllite-anatase ore of uneven disseminated texture , plainlight ; h. Garnet-anthophyllite-anatase ore of uneven disseminated texture , plainlight ; h. Garnet-anthophyllite-anatase ore of uneven disseminated texture , plainlight ; h. Garnet-anthophyllite-anatase ore of uneven disseminated texture , plainlight ; h. Garnet-anthophyllite-anatase ore of uneven disseminated texture , plainlight ; h. Garnet-anthophyllite-anatase ore of uneven disseminated texture , plainlight ; h. Garnet-anthophyllite-anatase ore of uneven disseminated texture , plainlight ; h. Garnet-anthophyllite-anatase ore of uneven disseminated texture , plainlight ; h. Garnet-anthophyllite-anatase ore of uneven disseminated texture , plainlight ; h. Garnet-anthophyllite-anatase ore of uneven disseminated texture , plainlight ; h. Garnet-anthophyllite-anatase ore of uneven disseminated texture , plainlight ; h. Garnet-anthophyllite-anatase ore of uneven disseminated texture , plainlight ; h. Garnet-anthophyllite-anatase ore of uneven disseminated texture , plainlight ; h. Garnet-anthophyllite-anatase ore of uneven disseminated texture , plainlight ; h. Garnet-anthophyllite-anatase ore of uneven disseminated textur

根据含矿岩性的不同,锐钛矿贫矿可大致分为 两类:一类是含锐钛矿变质石英(粉)砂岩,另一类 是含锐钛矿片岩,以前者为主。

(1) 变质石英(粉)砂岩型矿石

这是指含锐钛矿的变质(粉)砂岩,其 TiO₂ 含量 介于 1.2%~3%之间者。矿石外表浅灰色或黄灰 色,块状构造,局部显条痕状构造,显微花岗变晶结 构。钛矿物以锐钛矿为主,次有金红石和钛铁矿。 脉石矿物主要由石英组成,次有直闪石、黑云母、石 榴子石和绿泥石;石英的粒径一般为 0.1~0.3 mm, 石榴子石的粒径稍大,达 0.3~1.0 mm。直闪石常 呈放射状针状集合体,而锐钛矿等钛矿物主要呈不 均匀分布的浸染状(图 7g、7h),少数呈条痕状、小透 镜状,其粒度和富矿中的相似。

(2) 片岩型矿石

片岩型矿石常和变质石英(粉)砂岩型矿石互层 产出,具有片状构造,显微花岗变晶结构和显微鳞片 变晶结构。钛矿物主要为锐钛矿,含少量金红石和 钛铁矿,多呈不均匀的浸染状或条痕状沿片理方向 分布。(锐钛矿+金红石)/钛铁矿的体积比值,从1: 1~10:1 不等。脉石矿物主要由石英、绢云母、直闪 石、石榴子石和黑云母组成。石榴子石的存在使岩 石显示斑点状结构。钛矿物的粒径与变质(粉)砂岩 型矿石中的相似。

5 矿石化学成分

5.1 常量元素特征

矿区矿石大量化学简项分析和化学全分析资料 (表1)表明,富矿的 TiO_2 含量可达 $3.17\% \sim$ 15.46%,平均6.91%;贫矿则为 $1.2\% \sim 2.97\%$,平 均1.76%;全矿区矿石平均品位为2.62%。矿石 SiO₂含量均较高,一般为 $60.0\% \sim 76.5\%$,反映大量 脉石矿物石英的存在;磨石山沉积变质型富矿石的 ($Fe_2O_3 + FeO$)含量比同类型贫矿的相对要高,但比羊 蹄子山热液改造型富矿的要低。这和后一类富矿中 有许多新生的叶片状赤铁矿存在的情况相符合。 矿石的 TiO₂ 含量和(Fe₂O₃ + FeO)含量之间呈 较好的正相关关系,即随着 TiO₂ 含量的增高, (Fe₂O₃ + FeO)含量便有相应升高的趋势(图8)。这 与富矿中富铁硅酸盐矿物——黑云母、直闪石以及 钛铁矿的增多有关。因此,锐钛矿矿石中含铁矿物 的多少是判别富矿和贫矿的重要标志之一。

矿石的 Al_2O_3 含量也相对较高,达 2.24% ~ 17.97%,平均为 9.35%。比世界上前寒武纪条带状 铁英岩的 Al_2O_3 含量(0.09% ~ 1.8%)要高得多 (Klein, 2005)。这是由于矿石(特别是 Ti O_2 含量低 于 4%的矿石)中常伴生一定量的黑云母、直闪石、绿 泥石和石榴子石等铝硅酸盐矿物之故。

所有矿石中的硫和磷含量均不高(表1)。

5.2 微量元素特征

在所有类型矿石中, V、Cr、Co等铁族元素的含量都偏高 Zr 的含量也较高,这与矿石中常见有锆石 有关。V 的含量高达(107~654)×10⁻⁶,其中富矿 的 V 含量大多为(232~654)×10⁻⁶,贫矿为(147~ 214)×10⁻⁶,热液改造型富矿则相对较低,为(107~ 379)×10⁻⁶(表 2)。

上述矿石中 V 和 Cr 的含量和东秦岭地区角闪 岩型金红石矿石的 V、Cr 含量(李博昀等,1998)比较 接近,从而也从一个侧面反映出本区变质(粉)砂岩 型锐钛矿矿床与基性火山岩有关。

5.3 稀土元素特征

无论是沉积变质型富矿石或贫矿石的稀土元素 总量(ΣREE)都较高,绝大多数为(218.6~272.95) ×10⁻⁶,少数样品高达(309.9~324.68)×10⁻⁶(表 3)。上述数据大致与欧洲古生代的页岩组合相近 (陈德潜等,1990)。沉积变质型锐钛矿富矿的轻稀 土元素稍有富集,而热液改造型富矿则相反,重稀土 元素较富集,而且有弱负铯异常(图 8)。

但本区稀土元素数据及其分配模式和前寒武纪 条带状铁建造的截然不同,后者的稀土元素总量很低,重稀土元素有富集现象,且表现有明显的 dEu 正 异常(Klein,2005)。

		h	Table 1	Chemical	analyses of	ores from	the Yangti	izishan-Mos	shishan ant	tase deposi	t(w(B)/%	(0			
样号	矿石名称	SiO2	TiO_2	Al_2O_3	$\mathrm{Fe_2O_3}$	FeO	MnO	MgO	CaO	Na_2O	$\rm K_2O$	P_2O_5	s	烧失量	总和
MS-27*	沉积变质型富矿	68.35	9.49	3.93	12.63	1.31	0.33	0.62	0.14	0.01	0.04	0.04	< 0.005	2.84	99.73
MS-28*	沉积变质型富矿	61.49	15.46	2.52	13.45	2.89	0.64	0.65	0.18	0.08	0.07	0.06	< 0.005	2.16	99.65
MS-33*	沉积变质型富矿	75.70	o 6.18	4.34	8.04	1.13	0.18	0.90	0.32	0.02	0.17	0.04	0.009	2.82	99.849
1101-1	沉积变质型富矿	57.42	13.66	7.91	10.26	4.04	0.40	1.57	0.37	0.13	0.35	0.08	0.031	2.84	99.061
1101-6	沉积变质型富矿	58.50	12.15	10.00	2.07	7.65	0.52	1.58	1.62	0.15	0.75	0.09	0.012	3.52	98.612
1101-10	沉积变质型富矿	71.13	8.88	4.43	1.93	6.42	0.44	1.07	1.97	0.05	0.18	0.11	0.034	2.16	98.804
201-36	沉积变质型富矿	58.20	5.92	17.97	3.98	3.54	0.11	1.85	0.32	0.22	3.09	0.07	0.021	3.00	98.291
YT-34*	热液改造型富矿	49.66	8.42	3.79	20.42	8.89	4.07	0.99	0.76	0.02	0.19	0.12	0.02	2.02	99.37
$\rm YT-39^{*}$	热液改造型富矿	65.25	10.97	2.24	15.85	0.38	1.79	0.25	0.24	0.09	0.30	0.07	0.01	2.76	100.20
$\rm YT-40^{*}$	热液改造型富矿	61.23	8.27	3.03	21.09	0.20	2.26	0.30	0.38	0.03	0.33	0.08	0.01	3.13	100.34
001-20	沉积变质型贫矿	59.18	2.63	15.52	7.33	4.02	0.21	2.19	0.69	0.19	2.12	0.15	0.003	4.72	98.953
001-36	沉积变质型贫矿	60.09	2.42	14.88	2.63	3.54	0.11	1.01	0.46	0.12	2.20	0.11	0.041	2.72	99.331
301-29	沉积变质型富矿	72.25	3.26	9.26	2.37	5.83	0.46	0.90	0.87	0.15	1.02	0.07	0.016	2.56	99.016
401-34	沉积变质型贫矿	62.33	1.83	17.89	3.00	5.20	0.14	1.53	0.40	0.32	2.52	0.06	0.005	3.84	99.065
401-37	沉积变质型富矿	61.11	3.74	14.58	3.74	4.08	0.18	2.47	2.26	0.16	2.13	0.09	0.04	4.40	98.98
901-26	沉积变质型富矿	76.50	3.17	6.87	2.36	2.68	0.18	1.01	2.44	0.14	1.03	0.10	0.009	2.64	98.129
901-33	沉积变质型富矿	69.36	3.18	12.47	1.90	4.44	0.12	1.64	0.78	0.22	2.03	0.10	0.021	2.88	99.141
K6-21	沉积变质型贫矿	74.58	2.02	10.49	2.82	3.75	0.15	0.57	0.36	0.17	1.74	0.08	0.003	2.60	99.333
$\rm YT-49^*$	沉积变质型贫矿	60.29	1.31	15.59	11.26	2.21	0.07	0.50	0.12	0.86	1.73	0.05	ı	5.69	99.68
T^{-T}	热液改造型富矿	65.25	11.56	3.49	12.72	2.50	1.72	0.64	0.38	0.04	0.47	0.06	0.01	1.00	99.84
分析单(位:国家地质实验测	试中心(*)利	1核工业北)	京地质研究院	言分析测试中	1心。硅酸盐	监告石化学分	户析用 X 射约	专荧光光谱系	专测定主、次	元素,仪器型	世号是飞利 》	甫 PW2404X	射线荧光光	谱仪。

表1 羊蹄子山-磨石山锐钛矿矿床矿石化学分析(w(B)/%)

表 2 羊蹄子山-磨石山锐钛矿矿石微量元素分析(w(B)/10 ⁻⁶)	Trace element contents of ores from the Yangtizishan-Moshishan titanium deposit($w(B)/10^{-6})$
1	Table 2

样品号	Li		Cr	Co	ïŻ	Cu	Zn	Cra	Rb	Sr	Zr	Nb	Mo	Ba
MS-27*		404	137	13.4	12.6	6.01	65.3	8.45	2.69	32.4	Ι	0.88	0.06	66.7
MS-28*	I	654	270	20.3	16.1	109	77.6	6.51	4.93	42.0	I	5.21	0.17	99.3
MS-33 *	I	297	109	15.7	16.2	71.4	50.5	7.20	12.5	60.3		1.36	0.07	121
1101-1	39.3	420	241	21.2	20.2	46.3	140	11.1	14.0	37.8	769	99.7	3.21	58.2
1101-6	63.2	506	275	19.5	18.5	42.6	109	14.9	24.5	28.9	758	93.4	2.72	92.6
1101-10	34.5	260	222	16.2	16.2	45.9	62.1	9.22	11.7	9.63	557	64.5	4.75	33.7
201-36	185	232	135	18.6	18.6	80.3	76.9	18.1	85.8	25.6	503	48.0	4.30	337
$\rm YT-34^*$	I	107	15.2	41	31.6	152	188	7.26	17.4	85.7	I	0.78	0.15	107
$\rm YT-39^{*}$	I	379	26.2	2.8	22.1	71.3	211	4.81	19.6	103	I	< 0.05	0.08	222
$\rm YT-40^{*}$	l	256	32.0	23.6	26.0	43.9	108	6.01	27.6	106		7.64	0.70	210
001-20	128	242	82.0	29.8	52.1	43.1	76.0	20.1	79.1	40.4	411	24.0	3.27	134
001-36	274	149	65.4	18.0	18.5	35.5	38.6	18.1	98.6	19.3	665	29.5	2.01	87.4
301-29	115	163	42.7	21.7	25.9	22.1	43.4	12.1	37.9	19.9	398	22.7	0.67	69.6
401-34	273	214	92.8	45.2	42.8	182	108	24.2	160	24.8	376	23.7	1.66	164
401-37	267	229	119	27.8	31.4	75.1	70.2	18.1	162	30.9	268	26.3	3.87	144
901-26	65.2	129	41.6	16.5	19.8	18.1	26.4	9.54	26.9	19.4	444	24.4	0.79	73.4
901-33	71.4	174	44.9	19.2	27.0	49.0	37.2	3.2	51.4	22.0	280	27.6	0.90	188
K6-21	74.9	172	48.8	14.1	30.2	22.3	47.8	14.3	67.7	17.8	363	21.0	3.01	108
YT-49*	Ι	175	79.3	15.8	47.4	59.7	151	22.8	226	38.1		18.3	3.44	132
分析单位:	国家地质实验	è测试中心(*)和核工业北	京地质研究图	完分析测试中	□心。微量元	素和稀土元	素测试用 DI/	TO223-2001	电感耦合等度	[子体质谱(]	JCP-M3)方法	:; 仪器型号:]	Tinnigan MAT
制造,HR-I	CP-MS(Eleme	ent I)。" -	"为未检出。]									

436

2008 年

		2	Table 3	Rare ea	rth element	contents	of ores fro	m the Yar	ıgtizishan-l	Moshishan	titanium e	leposit(w($B)/10^{-6})$			
样品号	La	Ce	Pr	ΡN	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Но	r	Tm	$_{\mathrm{Ab}}$	Lu	Υ	ZREE
MS-27*	50.4	105	C12.3	46.3	7.61	1.12	6.24	0.86	4.58	0.91	2.82	0.40	2.95	0.47	25.3	267.26
MS-28*	46.1	99.0	12.0	45.9	8.48	1.49	6.99	0.94	4.81	0.96	3.07	0.45	3.27	0.55	26.4	260.41
MS-33 *	43.3	85.2	10.8	41.9	7.97	1.56	6.91	1.04	5.90	1.14	3.40	0.46	2.98	0.45	32.5	246.51
1101-1	38.3	80.0	9.99	36.4	7.20	1.28	5.47	0.87	4.84	0.99	2.86	0.42	2.76	0.42	26.8	218.6
1101-6	44.2	91.7	11.5	42.0	8.16	1.58	6.43	1.00	5.54	1.15	3.34	0.49	3.31	0.50	29.8	250.7
1101-10	44.0	88.4	11.2	39.5	6.58	1.15	4.66	0.77	4.13	0.87	2.39	0.37	2.52	0.39	22.3	229.23
201-36	33.2	76.6	9.97	37.6	8.06	1.71	6.54	1.10	6.04	1.28	3.56	0.56	3.68	0.56	28.8	219.26
$\rm YT$ -34 *	23.7	35.9	4.99	19.9	4.17	0.90	4.23	0.75	4.82	1.02	3.27	0.48	3.45	0.52	30.4	138.5
$\rm YT-39^{*}$	24.0	43.2	5.64	21.9	4.46	0.87	4.51	0.75	4.35	0.88	2.67	0.39	2.79	0.45	24.6	141.46
$\rm YT-40$ *	27.2	55.3	7.20	29.7	6.49	1.27	5.70	0.89	4.95	0.96	2.91	0.42	2.88	0.44	26.9	173.21
001-20	34.1	71.8	8.97	35.6	7.91	1.96	7.32	1.34	7.73	1.75	4.94	0.74	4.73	0.73	44.1	233.72
001-36	50.1	115	13.0	48.3	9.86	1.86	8.28	1.43	7.91	1.64	4.58	0.69	4.55	0.70	42.0	309.9
301-29	25.4	48.8	6.89	27.0	5.97	1.36	5.66	1.08	6.45	1.43	3.85	0.58	3.71	0.57	36.7	175.45
401-34	43.3	96.3	11.8	43.1	8.83	1.89	7.29	1.28	7.52	1.59	4.39	0.66	4.16	0.64	40.2	272.95
401-37	44.9	90.3	11.0	40.7	7.73	1.55	6.43	1.12	6.35	1.38	3.83	0.58	3.57	0.51	34.6	254.55
901-26	37.5	71.6	9.43	36.3	07.53	1.56	6.66	1.13	6.53	1.43	3.93	0.60	3.76	0.58	39.8	228.34
901-33	39.7	77.2	10.0	38.2	7.79	1.73	6.75	1.16	6.55	1.44	3.95	0.60	3.85	0.58	37.1	236.6
K6-21	34.4	69.6	9.13	34.7	7.63	1.66	6.57	1.15	7.21	1.58	4.57	0.68	4.40	0.68	43.1	227.06
$\rm YT-49^*$	51.3	117	13.8	54.3		2.13	10.0	1.54	8.45	1.66	4.98	0.69	4.64	0.69	42.4	324.68
分析单位	:国家地质	实验测试	中心(*)和核	{工业北京#	也质研究院分	~桥测试中,	心。微量元	素和稀土疗	亡素测试用	DI/T0223-	2001 电感制	現合等离子.	体质谱(JCI	-M3)方法;	仪器型号:	Finnigan MAT
制造,HR-	ICP-MS(E	lement I)	٥		U.	21										
					<u> </u>											

第 27 卷 第4期

羊蹄子山-磨石山锐钛矿矿石稀土元素分析结果(w(B)/10-e)

表 3



图 8 磨石山矿石 TiO₂ 和(Fe₂O₃ + FeO)之间相关关系 Fig. 8 Relationship between TiO₂ and (Fe₂O₃ + FeO) of the anatase ores from the Yangtizishan-Moshishan ore deposit

6 矿石重要组成矿物分述

6.1 锐钛矿

438

锐钛矿的化学组成是 TiO₂,它是金红石的同质 异象,也是各类矿石中最重要的钛矿物。矿区内锐 钛矿由于矿物粒度太细(0.01~0.1 mm),只能在较 高倍的偏光显微镜下识别,开始误认为它是金红石, 因为电子探针分析的结果显示 TiO₂ 含量多大于 98%。随着研究工作的深入,该矿物的 X 光粉晶衍 射分析结果和拉曼光谱谱线均提示有大量锐钛矿的 存在。从而使笔者进一步对探针片中颗粒较大的 "金红石 "在高倍显微镜下作系统细致的光性(光率 体)测定,证实有相当部分颗粒为一轴晶负光性,属 锐钛矿。但还有一部分颗粒为一轴晶正光性,是金 红石。

锐钛矿在单偏光下为褐色、黄褐色或棕色,双折 射率高。绝大多数锐钛矿呈半自形粒状晶,且常组 成细纹状,小透镜状集合体(图7a、7b、7c、7d);少数 呈星散状晶体(图7h)分布于变质石英砂岩或片岩 中。只有极少数晶体自形程度较好,在高倍偏光显 微镜下依稀能看出其锥状晶的切面。

电子探针分析表明,锐钛矿的 TiO₂ 含量介于 98.14%~99.14%,但其 FeO 含量稍低于金红石。 X 光主要粉晶谱线为 3.518(100) 2.377(14), 1.667(11)。计算所得的晶胞参数为:*a*(Å)= 3.7859,*c*(Å)=9.5130。锐钛矿的拉曼光谱谱线 (cm⁻¹)主要为 516,395,195 和 143(赵一鸣等, 2008b)。

6.2 金红石

金红石和锐钛矿、板钛矿是同质异象,在单偏光 下矿物为褐色、棕色,甚至黑色,一轴晶正光性,柱状 晶(图 7f)和锐钛矿、钛铁矿伴生,粒度与锐钛矿相 似。电子探针分析结果,TiO₂含量为 97.27%~ 99.42%。与锐钛矿不同的是,金红的 FeO 含量稍 高。

X 光粉晶衍射分析结果,其主要粉晶谱线为: 3.2498(100),1.6878(40),2.4876(29),2.1876 (16)。计算所得的矿物晶胞参数为:a(Å) =4.59469,a(Å) = 2.96171。金红石拉曼光谱分析图 中的谱线 cm⁻¹)主要为 $508 \sim 611$ $A45 \sim 447$,138 \sim 146;与锐钛矿的谱线完全不同(赵一鸣等,2008b)。 6.3 钛铁矿

钛铁矿与锐钛矿和金红石经常伴生。它在矿石 矿物中的含量一般为 $1/6 \sim 1/3$,局部少于 1/10 或大 于 1/2。钛铁矿的晶形多为半自形粒状、厚板状 ,粒 径与锐钛矿、金红石的粒径相似 ,大多为 $0.01 \sim 0.1$ mm。 电子探针分析结果 : $w(TiO_2)52.22\% \sim$ 56.72% , $w(FeO)40.17\% \sim 45.87\%$,w(MnO) $1.36\% \sim 5.38\%$,MgO 的含量很低 ,只有 $0 \sim 0.5\%$ 。 钛铁矿富锰贫镁的特点和攀西地区岩浆型钒钛磁铁 矿矿床中的钛铁矿正好相反 ,后者是富镁贫锰 ,说明 它们的生成环境不同。

6.4 石英

石英是各类矿石和围岩中最重要的脉石矿物, 在矿石中的含量可高达 50%~76%,常呈等粒状显微花岗变晶集合体,组成条纹、条带,粒径大多为0.1 ~0.3 mm。在条纹状富矿石和片岩型矿石中,石英颗粒沿层(片)理方向有拉长趋势(图7c)。

6.5 直闪石

直闪石是矿石中除石英以外最重要的脉石矿 物,无论是在富矿还是在贫矿中,或多或少地与钛矿 物伴生。它常呈放射状球粒集合体(图 7g)沿条纹方 向分布,在单偏光下,矿物无色,针状,平行消光。电 子探针分析结果,成分多变,w(FeO)高达 34.00% \sim 47.23%, w(Al₂O₃)高达 12.06% \sim 25.49%。据原子系数的计算和按Leake等(1997)





Fig. 9 Comparison of North American shale composite (NASC) normalized REE patterns of anatase ores a. Rich ores of metamorphosed sedimentary type b. Rich ores of hydrothermal reformation type c and d. Lean ores of metasiltstone and schist type

的有关分类,可进一步划分为直闪石、铝直闪石、铁 直闪石和铁铝直闪石4类(表4)。羊蹄子山的热液 改造型富矿旁侧局部可形成直闪石交代岩,其中直 闪石晶体明显较粗,无定向排列现象。

6.6 黑云母

是各类矿石中常见的脉石矿物,常呈小叶片状 集合体沿条纹方向分布,并和锐钛矿等钛矿物共生, 有时被绿泥石交代而呈其假像。电子探针分析表 明 黑云母中 α(FeO)达18.51%~29.91%,属铁黑 云母(表5)。

6.7 绢云母

是锐钛铁贫矿石中的常见伴生矿物之一,往往 呈细小叶片状沿一定方向分布。其成分见表 5。

6.8 石榴子石

仅在部分矿石中出现,一般组成条纹或零星的 斑晶,以半自形粒状晶为特征。在正交偏光下无光 性异常。电子探针分析结果显示,矿物含铁铝榴石 和锰铝榴石分子较高,Fe³⁺Al₂Si₃O₁₂为38.5%~ 75.4% Mn₃Al₂Si₃O₁₂为14.0%~30.4%;钙铝榴石 和镁铝榴石分子含量多较低,只有个别样品的钙铝 榴石分子较高(表6)。因此,在总体上,石榴子石应 属锰铝-铁铝榴石。

在矿石中,特别是在条纹状沉积变质型富矿石中,往往有微量锆石存在,呈浑圆状。偶有电气石出现。

7 矿体重要围岩

7.1 斜长角闪岩

斜长角闪岩是矿体的重要围岩之一,在磨石山 矿带尤为发育,多呈似层状、透镜状产出,和矿体在 时空、成因上有密切关系。按矿物组合的不同,可分 为角闪岩、斜长角闪岩和角闪(黑云)斜长岩3类。 恢复其原岩,大致相当于苦橄玄武岩、玄武岩、玄武 安山岩和粗面质安山岩,而以玄武岩为主。岩石化 学和微量元素地球化学特征表明,它们主要属于活 动大陆边缘和洋脊过渡带的拉斑玄武岩类,而且岩 石分异演化较彻底(李大新等,2008b)。

岩石外表为绿灰色或浅绿灰色,致密块状或片 状构造,矿物成分主要有斜长石和角闪石,含少量黑 云母、石英及微量钛铁矿、榍石和磷灰石。常见晚期 方解石脉穿插其中。磨石山西部的斜长角闪岩大多

表 4	直闪石的电子探针分析结果	
表 4	直闪石的电子探针分析结果	

 Table 4
 Electron microprobe analyses of anthophyllite

	Ti-4	Ti-6-1	Ti-6-2	Ti-9-3	Ti-9-4	YT-3	MS-34	MS-29	MS-40
				u(B	У%				
SiO_2	41.35	39.65	42.62	50.80	50.55	48.75	29.24	27.72	30.00
TiO_2	0.04	0.05	0.04	0.18	0.03	0.02	0.22	1.31	0.04
Al_2O_3	0.44	12.72	12.06	0.95	1.34	0.31	25.49	20.64	25.51
FeO	47.23	36.98	32.46	34.00	36.46	43.75	35.79	45.42	35.70
MnO	4.11	0.22	0.21	2.24	2.08	2.24	0.14	0.06	0.04
MgO	3.18	5.77	5.53	8.37	6.48	2.21	5.77	1.94	5.16
CaO	0.29	1.02	1.68	0.22	0.12	0.03	0.24	0.38	0.60
Na ₂ O	0.01	0.13	0.12	0.16	0.13	0.02	0.02	0.15	0.06
K_2O	0.00	0.89	2.08	0.00	0.00	0.00	0.13	0.33	0.15
总和	96.65	97.43	96.80	96.92	97.19	97.33	97.04	97.95	97.26
				原子	系数				
Si	7.229	6.360	6.739	7.962	7.981	8.014	4.996	4.700	4.806
Al^{4+}	0.090	1.640	1.261	0.038	0.019	0.000	3.004	3.300	3.194
ΣΤ	7.319	8.000	8.000	8.000	8.000	8.014	8.000	8.000	8.000
Al^{6+}	0.000	0.766	0.673	0.137	0.230	0.059	2.129	0.825	1.622
Ti	0.005	0.006	0.005	0.022	0.004	0.003	0.029	0.167	0.005
Fe^{2+}	6.906	4.961	4.293	4.457	4.814	6.015	3.685	6.442	4.782
Mn	0.608	0.030	0.029	0.298	0.278	0.312	0.021	0.008	0.006
Mg	0.829	1.374	1.304	1.955	1.525	0.541	1.469	0.490	1.232
Ca	0.055	0.175	0.285	0.037	0.020	0.005	0.044	0.068	0.103
Na	0.000	0.000	0.036	0.049	0.040	0.006	0.000	0.000	0.000
X(B+C)	8.403	7.312	6.625	6.955	6.911	6.941	7.377	8.000	7.750
Na	0.004	0.019	0.000	0.000	0.000	0.000	0.006	0.049	0.019
Κ	0.000	0.031	0.420	0.000	0.000	0.000	0.029	0.071	0.031
ΣΑ	0.004	0.050	0.420	0.000	0.000	0.000	0.035	0.120	0.050
矿物名称	直闪石	铝直闪石	铝直闪石	直闪石	直闪石	铁直闪石	铝直闪石	铁铝直闪石	铝直闪石

分析者:中国地质科学院矿产资源研究所电子探针实验室余静。仪器型号: JEOL JXA8800R EPMA;实验条件:电压.20 kV , 电流 2×10⁻⁸A, 电子束斑直径1µm,测试精度0.0n%~0.n%。

- 衣 5 羔 云 写 礼 绢 云 写 的 电 丁 休 钊 万 州 结 未し ⋈ B J %	表 5	黑云母和绢云母的电子探针分析结果 $[w(B)/\%]$
--	-----	------------------------------

Table 5	Electron mi	croprobe a	nalyses of	biotite	and sericite	s n(вУ	′%]
---------	-------------	------------	------------	---------	--------------	------	----	----	---

				A		10.	
	Ti-2-3	Ti-7-1	Ti-9-5	Ti-10-1	YT-7	Ti-5	Ti-10
SiO_2	35.02	36.20	37.82	41.35	36.13	46.99	48.52
TiO_2	2.67	2.56	1.90	0.06	2.20	0.31	0.33
Al_2O_3	17.33	17.02	14.23	28.29	17.71	36.28	32.58
FeO	28.04	0 21.89	29.91	18.51	25.13	1.14	2.56
MnO	0.13	0.30	3.09	0.02	0.19	0.00	0.02
MgO	3,95	9.29	3.27	1.07	8.78	0.17	1.35
CaO	0.32	0.13	0.56	0.24	0.00	0.01	0.04
Na ₂ O	0.15	0.13	0.09	0.02	0.13	0.61	0.07
K_2O	8.80	8.94	5.74	6.89	6.62	10.90	10.44
Cr_2O_3	0.04	0.01	0.00	0.02	0.09	0.05	0.02
总和	96.45	96.47	96.61	96.47	96.98	96.46	95.93
矿物名称	黑云母	黑云母	黑云母	黑云母	黑云母	绢云母	绢云母

分析者 :中国地质科学院矿产资源研究所电子探针实验室余静。仪器型号 :JEOL JXA8800R EPMA ;实验条件 :电压 20 kV ,电流 2×10^{-8} A , 电子束斑直径 1μ m ,测试精度 $0.0n\% \sim 0.n\%$ 。

			Table 6 E	lectron micro	probe analys	es of garnet			
	Ti-2-1	Ti-2-2	Ti-5-1	Ti-5-2	Ti-6	Ti-9-1	Ti-9-2	YT-7	YT-44
				w(B	s y %				
SiO_2	36.69	36.84	36.77	36.21	37.66	37.13	37.04	37.06	36.10
TiO_2	0.11	0.39	0.11	0.07	0.22	0.15	0.23	0.39	0.07
Al_2O_3	19.84	20.08	20.55	19.93	20.20	20.19	20.02	20.87	20.92
FeO	29.19	32.62	31.88	35.05	17.75	26.76	29.59	25.02	28.17
MnO	10.28	7.64	8.22	5.80	11.78	11.23	10.12	12.67	11.87
MgO	0.06	0.79	0.72	0.53	0.64	0.85	0.78	1.36	0.53
CaO	1.40	0.86	0.64	0.89	10.44	2.01	1.22	2.84	2.34
Na ₂ O	0.00	0.00	0.04	0.03	0.00	0.04	0.01	0.00	0.04
K_2O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
总和	97.57	99.22	98.93	98.51	98.69	98.36	99.01	100.21	100.04
				分子组	1成/%				
Fe ₃ Al ₂ Si ₃ O ₁₂	70.3	75.4	74.9	81.1	38.5	62.6	73.2	55.3	63.2
Mn3Al2Si3O12	25.1	18.6	20.0	14.0	27.8	27.6	20.8	30.4	27.7
Ca ₃ Al ₂ Si ₃ O ₁₂	4.3	2.6	2.0	2.7	31.1	6.2	3.2	8.6	6.9
Mg2Al2Si2O12	0.3	3.4	3.1	2.2	2.6	3.6	2.8	5.7	2.2

表 6 石榴子石的电子探针分析结果

分析者:中国地质科学院矿产资源研究所电子探针实验室余静。仪器型号:JEOL JXA8800R EPMA 实验条件:电压 20 kV 电流 2×10^{-8} 电子束斑直径 1μ m 测试精度 0.0 n% $\sim 0.$ n%。

遭受后期蚀变 表现为碳酸盐化、绿泥石化和绢云母 化。斜长石的成分变化很大 ,从奥长石(An 22)→中 长石(An 37.6~46.5)→拉长石(An 57)至培长石 (An75.6),个别样品甚至为钠长石(Ab 98)。

7.2 斑点状含石榴子石石英绢云片岩

该层片岩是磨石山矿带锐钛矿富矿体底板的标 志层,厚度超过80m,以斑点状石榴子石斑晶为其特 点,显微鳞片变晶结构,主要组成矿物有:绢云母 40%~60%、石英30%~50%、锰铝-铁铝榴石约 10%,少量黑云母,微量钛铁矿、锐钛矿和电气石等。 石榴子石呈自形或半自形粒状晶,晶体大小0.5~1 mm,有时呈筛状结构,其中有不少石英小包裹体。 斑点状片岩的斑点在有些标本中可见红柱状变斑 晶,反映了这类片岩的原岩含泥质较高,生成温度也 较高。

7.3 碳质片岩和含碳质变质粉砂岩

这类岩石主要要见于羊蹄子山东部厚层石英岩 之下和磨石山矿带上部。其中羊蹄子山矿带东部的 碳质片岩含碳质较高,黑色染手,碳质物组成极细的 条纹,其岩性为碳质绢云石英片岩;磨石山矿带上部 为碳质片岩和含碳质变质粉砂岩互层,碳质含量较 低,多呈微细浸染状,但岩石中含有较多的黄铁矿, 且部分含一定量锐钛矿和钛铁矿,构成贫矿体。

7.4 绢云石英片岩

绢云石英片岩是羊蹄子山矿体最重要的围岩。

岩石一般为灰白色,片状构造发育,显微花岗变晶结 构和显微鳞片变晶结构。主要矿物组成是石英和绢 云母,常含一定量黑云母,或石榴子石,含微量钛铁 矿、锐钛矿和金红石。

8 锐钛矿和金红石微量元素地球化学

金红石和锐钛矿往往含有较高的 V、Cr、Fe、Al、 Nb、Zr 等微量元素(Deer et al.,1962; 汪濮等,1982; Haggerty,1991)。Zack 等(2002;2004b)的研究表 明 Cr 和 Nb 在金红石中的含量可以用来区别各类 变质岩中金红石的源岩是变质镁铁质岩(基性岩)还 是变质泥岩。他们认为:与变质镁铁质岩(基性岩)还 红石 Cr 和 Nb 的含量较低,而来自变质泥岩金红石 的 Cr 含量低,但 Nb 含量都相对较高。根据上述规 律(相关关系)绘制了两类不同源区的分布图。

矿区各类矿石中锐钛矿和金红石的 Nb 和 Cr 含 量都相对较低(表 7)。其中,Nb 的含量变化于 0~ 1 183×10⁻⁶,平均值 576×10⁻⁶;Cr 含量变化于 0~ 5 677×10⁻⁶之间,平均值 1 020×10⁻⁶。

如果把羊蹄子山-磨石山锐钛矿和金红石的上述 Nb 和 Cr 分析数据投到 Zack 等(2004b)的 Nb-Cr 相关图解上(图 10),可以看出 绝大部分点都落在变 质镁铁质岩(变基性岩)区范围内,少数含 Cr 较高的 点落在变质堆积岩区,只有个别点落在变质泥质岩 表 7 羊蹄子山-磨石山矿床锐钛矿和金红石的微量元素分析结果

Table 7 Trace element data of anatase and rutile for the Yangtizishan-Moshishan ore deposit

分析号	Ti*	V	Cr	Nh	Te	Zr
K1.6.1	50.14	270	547	532	1872	44
K162	50.43	54	137	180	1872	
C14.2.1	59.12	632	3078	880	12/8	200
C14-2-1	58.84	605	3215	1183	1404	126
C14-2-2	50.04	61	342	966	3510	22
C14-2-3	59.32	292	889	511	4680	7
19_1	59.18	442	1426	441	1482	28
19-1	59.24	68	479	882	1638	
VT41-1	59.65	163	137	518	2808	30
YT41-2	59.46	109	274	266	312	333
YT41-3	58,91	102	616	798	4056	15
YT-38	59.63	122	205	497	2028	81
YT26-1	59.38	41	68	280	2184	37
YT26-4	59.37	75	137	322	1872	_
K6-17	58.36	190	0	28	10920	148
C14-2-5	58.94	435	3488	637	637	_
C14-2-6	59.02	442	3215	560	560	_
K6-12	59.27	483	479	903	1326	_
C12-4-1	58.02	0	616	623	702	118
C12-4-2	58.50	0	547	882	1092	_
C9-1	59.27	265	5677	126	1482	_
C9-2-1	58.45	109	274	252	2792	_
C9-2-2	59.22	156	205	280	6084	296
YT26-2	59.26	0	410	560	2106	_
YT41-4	59.34	34	205	763	1794	111
YT26-4-1	59.33	102	137	0	1560	29
YT26-4-2	58.92	442	1231	539	4914	_
YT26-4-3	58.97	0	958	434	1950	384
YT26-4-4	59.22	204	753	483	1872	170
YT26-4-5	59.16	864	1231	889	2496	—
MS23-1	58.84		958	889	1560	_
MS23-2	59.43		616	385	1950	96
MS23-3	59.02		1464	882	936	22
MS23-4	59.00		1669	938	3588	—
MS23-5	59.19		2668	525	1560	
MS23-6	59.35		848	595	1482	0
MS23-7	59.19		1758	742	4602	_
MS27-1	59.43		657	700	936	44
MS27-2	59.45		937	721	468	22
MS27-3	59.31		1375	847	1560	_
MS27-4	59.48		89	903	702	
MS27-5	59.62		301	490	936	
MS27-6	59.41		233	973	780	—
MS27-7	59.60	W/	1259	672	936	—
MS29-1	58.99		233	266	390	
MS29-2	59.39		369	420	2106	15
MS29-3	59.55		862	497	936	—
MS29-4	59.12		1053	602	1014	141
W1-1	60.09		1395	203	1391	141
W1-2	59.32		821	0	1248	—
W2-1	59.07		1525	896	3510	_

注:Ti*的单位为%,其他元素的单位都是 10⁻⁶。分析者:中国地质科学院矿产资源研究所电子探针实验室陈振宇、余静。探针仪器型号: JEOL JXA 8800R EPMA 实验条件 电压 22 kV,电流 1×10⁻⁷A,光束直径 3 µm 微量元素 Cr、Nb 和 Zr 测定的计数时间(峰)分别为 150s、 240s 和 300s;上述 3 元素测试的标样分别是 Cr₂O, KNbO₃ 和 ZrSiO₄。空格为未测试;"—"为未检出。



图 10 羊蹄子山-磨石山矿区锐钛矿和金红石的 Nb-Cr 图解 (金红石的源岩分区据 Zack et al., 2004b)

Fig. 10 Nb-Cr diagram of anatase and rutile in the Yangtizishan-Moshishan deposit (source rock areas for rutile from Zack et al., 2004)

区边缘(图 10)。这说明,本区锐钛矿和金红石虽然 产于变质粉砂岩和片岩中,但在成因上却和基性岩 类有密切关系。

余金杰等(2006)曾对苏北小焦、许沟和演马厂 榴辉岩中金红石的微量元素作了较系统的研究,结 果是 Nb和Cr含量都很低,分别只有56×10⁻⁶~84 ×10⁻⁶(平均68×10⁻⁶)和48×10⁻⁶~794×10⁻⁶ (平均183×10⁻⁶)。上述数据也都落在变质镁铁质 岩区。但本矿区锐钛矿和金红石的Nb、Cr含量比苏 北的3处榴辉岩中金红石的稍高。这可能是两者的 容矿岩石不同之故,苏北地区含金红石榴辉岩的原 岩是基性岩(余金杰等,2006),但羊蹄子山-磨石山 锐钛矿和金红石的容矿岩石是变质(粉)砂岩和片 岩 尽管两地金红石(锐钛矿)的源岩都是基性岩。 另外,对本区矿体重要围岩之斜长角闪岩类恢复其 原岩,除基性岩外还有一部分超基性岩,源岩的基性 程度相对要高一些,因而与原岩在成因上有关的锐 钛矿和金红石的 Cr含量可能偏高。

从表 7 中还可以看出,锐钛矿和金红石的 Zr 含量甚低,而且有半数以上分析样品中 Zr 未能检测出来。这可能与所测矿物大多为锐钛矿有关,一般认为锐钛矿是在低温低压条件下生成(Винчелл et al., 1953 Doucet et al.,1967)。因此,Zack 等(2004a)为变质岩中金红石制定的金红石地质温度计,看来并不适用于本矿区。

9 硅(氧)同位素地球化学

硅是组成羊蹄子山-磨石山矿床岩石、矿石和矿

物的一个最主要元素。硅有 3 种稳定同位素 :²⁸ Si、 ²⁹ Si和³⁰ Si,它们在自然界存在一定变化。应用硅同 位素来示踪物质来源和形成条件,可为解决矿床成 因问题提供有用信息(丁悌平等,1994)。

笔者对矿区的石英岩、片岩、沉积变质型锐钛矿 富矿石、热液改造型富矿石、富矿中之石英、变质砂 岩型和片岩型锐钛矿贫矿石以及斜长角闪岩和花岗 岩样品,作了较系统的 8³⁰Si 和 8¹⁸O 同位素测定,其 结果见表 8。

从表中可以看出,厚层白色较纯石英岩的 δ^{30} Si 值为 $0.1\% \sim -0.6\%$,两类不同成因类型锐钛矿富 矿和富矿中石英的 δ^{30} Si 值绝大多数为 $-0.2\% \sim$ -0.7%;含锐钛矿变质石英砂岩的 δ^{30} Si 值为 $-0.1\% \sim -0.3\%$;含锐钛矿片岩的 δ^{30} Si 值较低, 为 $-0.7\% \sim -0.9\%$;围岩石英绢云片岩的 δ^{30} Si 值 为 $-0.1\% \sim -0.3\%$;而斜长角闪岩和和角闪岩的 δ^{30} Si值为 $-0.3\% \sim -0.6\%$ 。

总之,矿区内有关围岩和矿石的δ³⁰Si值为 0.1‰~-0.9‰,大多数介于-0.2‰~-0.7‰之 间。为便于对比,图中列出了与羊蹄子山-磨石山矿 区硅同位素相似的矿床和地区(图11)。

矿区内上述硅同位素数据和云南腾冲地热区硅 华、秦岭地区泥盆纪喷气沉积多金属矿床中的硅质 岩以及内蒙古白云鄂博铁-稀土元素矿床中铁矿石、 石英、硅化脉、钠闪石等的 δ³⁰ Si 值(0.1‰ ~ -0.8‰)十分相似,而后者不少人认为主要是元古 宙海底喷气作用形成的,但经历了多次热液叠加和



图 11 不同矿床(地区)³⁰S(‰)的对比

1、4、5、6—据丁悌平等(1994);2—据蒋少涌等(1992);
 3—据万德芳等(2002);7—据本文 活号内数字为统计样品数
 Fig. 11 Comparison of δ³⁰Si(‰) between different ore deposits(areas)

1,4,5,6—After Ding et al ,1994 2—After Jiang et al., 1992 3—After Wan et al ,2002 ,7—This paper

表 8 羊蹄子山-磨石山钛矿床岩矿石(矿物)的硅氧同位素组成

Table 8 Silicon and oxygen isotopic compositions of rocks and ores (minerals) in the Yangtizishan-Moshishan titanium ore deposit

样号	采样位置	岩矿石(矿物)名称	$\delta^{30} Si_{NBS-28}$ /‰	$\delta^{18} Si_{V-SNOW} / \%$
MY-1	马牙子山	石英岩	-0.4	11.6
YP-45	羊蹄子山 B-B 剖面	石英岩	-0.4	12.8
YP-46-1	羊蹄子山 B-B 剖面	石英岩	0.1	12.3
YP-14	羊蹄子山西北部	石英岩	-0.4	12.7
C11-16	磨石山 TC11 槽	石英岩	-0.6	13.8
K6-7	磨石山 ZK6 孔	斜长角闪岩	-0.5	6.6
104-17	磨石山 ZK401 孔	斜长角闪岩	-0.3	10.5
402-36	磨石山 ZK402 孔	角闪岩	-0.6	10.4
K6-64	磨石山 ZK6 孔	含石榴石片岩	-0.3	9.4
401-41	磨石山 ZK401 孔	含石榴石片岩	-0.1	11.6
Y2-2	羊蹄子山 ZK2 孔	片岩(矿体底板)	-0.4	11.2
Y2-11	羊蹄子山 ZK2 孔	片岩(矿体底板)	-0.5	11.1
MTC2	磨石山 MTC2 槽	锐钛矿富矿中之石英	-0.6	12.2
MTC9	磨石山 MTC9 槽	锐钛矿富矿中之石英	-0.6	13.2
MS-29	磨石山 MTC2 槽	石英-锐钛矿富矿	0.1	11.3
C9-2	磨石山 MCT9 槽	石英-锐钛矿富矿	-0.2	8.3
1101-1	磨石山 ZK1101 孔	石英-锐钛矿富矿	-0.3	9.8
1101-3	磨石山 ZK1101 孔	石英-锐钛矿富矿	-0.5	11.3
MS-27	磨石山 MTC2 槽	石英-锐钛矿富矿	-0.7	12.7
W-2	磨石山西部 W-W 剖面	石英-锐钛矿富矿	-0.6	10.5
YT-38	羊蹄子山 YTC7 槽	热液改造型富矿	-0.2	15.3
YT-39	羊蹄子山 YTC7 槽	热液改造型富矿	-0.5	13.8
YT-44	羊蹄子山 YTC2 槽	热液改造型富矿	-0.4	6.9
YT-50	羊蹄子山 YTC2+1 槽	热液改造型贫矿	-0.6	12.1
C10-10	磨石山 MTC10 槽	含锐钛矿变质石英砂岩(贫矿)	-0.1	12.1
K6-6	磨石山 ZK6 孔	含锐钛矿变质石英砂岩(贫矿)	-0.4	9.7
K6-7-1	磨石山 ZK6 孔	含锐钛矿变质石英砂岩(贫矿)	-0.2	8.5
301-15	磨石山 ZK301 孔	含锐钛矿片岩(贫矿)	-0.7	8.6
401-35	磨石山 ZK401 孔	含锐钛矿片岩(贫矿)	-0.9	11.9
MS-42	磨石山南坡	细粒花岗岩	-0.2	7.4

分析者:国土资源部同位素地质重点实验室万德芳。

改造(蒋少涌等 ,1992 ;丁悌平等 ,1994)。但羊蹄子 山-磨石山矿区的这组硅同位素数据比鞍山弓长岭 和冀东地区前寒武纪条带状磁铁石英岩的 δ³⁰Si 值 要高。这类沉积变质铁矿无论是矿石还是矿石中石 英的 δ³⁰Si 值都比较低 ,只有 - 0.8‰ ~ + 2.2‰(蒋 少涌等 ,1992 ;万德芳等 2002)。

矿区岩(矿)石的 δ^{18} 〇同位素值大多介于 8.5‰ ~13.8‰之间,和白云鄂博矿区岩(矿)石、矿物的 δ^{30} Si值(7.2‰~15.9‰)也大致可以对比(丁悌平 等,1994)。

10 成矿地质环境和矿床成因讨论

10.1 成矿构造背景

羊蹄子山-磨石山矿床目前所处的大地构造位

置是华北地台最北缘内蒙地轴的中东部(任纪舜等, 1980),中生代火山岩盆地的局部隆起区。在大地构 造图上(马丽芳等,2002),矿床恰恰位于近东西向和 北北东向重要断裂的交汇处。

根据矿体围岩之一斜长角闪岩的岩石地球化学特征,在构造判别图上它们大致落在岛弧或岛弧和 洋脊的过渡带中一个较小的海盆地(赵一鸣等, 2006 /李大新等,2008b)。这和该矿床目前所处的大 地构造位置基本是吻合的。

10.2 成岩成矿时代

对磨石山矿带沉积变质型锐钛矿富矿石中的锆 石进行 SHRIMP U-Pb 定年研究,结果显示:主要年 龄值为(1751±8)Ma,应代表本区中元古代海底火 山热液喷气沉积物形成的时间,同时也获得继承性 变质锆石年龄为1158 Ma,表明本区含矿层在中元

古代晚期曾遭受过变质作用。

花岗岩中锆石的 SHRIMP U-Pb 年龄为(118±3)Ma,属燕山晚期,代表矿区部分矿体遭受后期热液改造的时间(李大新等,2008a)。

10.3 矿床成因讨论

在自然界, TiO₂的3个同质多象变体(金红石、 锐钛矿和板钛矿)中,以金红石分布最广,而锐钛矿 和板钛矿却少见。锐钛矿在低温低压条件下形成 (Винчелл et al.,1953; Doucet et al.,1967);而金红 石则是高温高压环境下的产物(Goldsmith et al., 1978; Force,1991)。锐钛矿只在弱碱性介质中才能 形成,而板钛矿仅在 Na₂O 含量较高的碱质介质中才 处于稳定状态(陈武等,1985)。

在国内外已知的榴辉岩型、角闪岩型、与侵入岩 有关的金红石矿床以及第四纪砂矿中,未见有多量 锐钛矿出现的报导(Force,1991,徐少康,2001;夏学 惠等,2007,赵一鸣,2008c)。Turner(1986)介绍在巴 西 Japira 等地富含钙钛矿和榍石的碱性辉石岩经深 度风化后,形成了超大型锐钛矿矿床。Hebert 等 (2007)研究了一个在加拿大魁北克阿巴拉契亚山的 早寒武世沉积古砂矿床,其中含有较多的金红石和 锐钛矿,但他们强调锐钛矿是原来沉积的钛铁矿层 经古风化淋滤的结果,而金红石则是后期变质作用 的产物。

上述资料说明,锐钛矿的生成条件及范围较狭 窄,只有在TiO2供应充分、低温低压及弱碱性的环 境下才能形成;金红石主要形成于相对高温高压的 地质环境中,但在热液条件下也能生成。

羊蹄子山-磨石山沉积变质型锐钛矿矿床是在 中元古代〔(1751±8)Ma〕海底基性火山喷发热水 沉积时形成矿区,然后再经中(偏低)级区域变质作 用和燕山晚期(118±3Ma)的花岗岩侵位及局部热 液改造而成。伴生的金红石可能是后两个热事件形 成的产物。矿床的生成,基本符合上述锐钛矿较严 格的地质和温压条件。因为在中元古代,海水温度 比现代海水要高,但也只有70~80℃(Rebert et al., 2006)。现代洋中脊黑烟囱热液喷口上方海水的水 温也不过400℃左右(Rona et al.,1989),另据侯增 谦等(2003),冲绳海槽 Jade 区高温黑烟囱流体温度 范围为300~400℃,通常稳定在350℃长达数年之 久。羊蹄子山-磨石山细纹状石英锐钛矿富矿的沉 积地距黑烟囱热流体喷口较远,海水和热流体混合 后的水温必然大大小于350℃。这样的温压环境只 能形成锐钛矿。成岩后的区域变质作用和晚期花岗 的岩侵位 ,使部分锐钛矿转变为金红石。

以锐钛矿为主的沉积变质型钛矿床在国内外文 献中都未报导过,因此,羊蹄子山-磨石山锐钛矿床 是钛矿床的一个新的成因类型。

(1)矿石结构构造证据 磨石山和羊蹄子山矿 带存在大量细纹状石英锐钛矿富矿石,而矿石中的 石英颗粒既小(0.2~0.3 mm)又均匀,与前寒武纪 条带状磁铁石英岩的结构相似,说明富锐钛矿石英 岩是海底热水化学沉积的产物,成岩后又遭受中(偏低)级区域变质作用,形成部分金红石;海水的深度 至少要大于200 m,因为只有在这一深度以下,海底 沉积的细纹状构造矿石才免遭上部海浪的破坏 (Klein, 2005)。

(2)锐钛矿和金红石的微量元素证据 锐钛矿 矿体不但在生成时间上与斜长角闪岩相近,在空间 上两者关系密切,而且锐钛矿和金红石的 Cr、Nb 微 量元素特征也支持成矿与斜长角闪岩有地球化学联 系。电子探针分析获得的锐钛矿和金红石的 Cr、Nb 数据,投到 Zack(2004b)的 Cr-Nb 相关图解上,绝大 多数落在变质镁铁质岩区,而不是它的赋存岩石 ——变质粉砂岩区。这进一步证明,成矿与重要围 岩斜长角闪岩有成因联系。

(3)钛铁矿的微量元素证据 本区锐钛矿和金 红石的重要伴生矿物钛铁矿的微量元素特点是富锰 贫镁 MnO含量高达 1.36%~5.38% 而 MgO含量 只有 0~0.5% 攀西地区攀枝花、红格等岩浆型钒钛 磁铁矿矿石中钛铁矿的微量元素特点是富镁贫锰, 正好相反 MgO含量高达 1.15%~8.35% ,而 MnO 含量较低 ,只有 0.34%~1.21% ,大多数小于 1%。 这说明 ,本区钛铁矿是在海底条件下喷气或热液喷 流沉积后经变质而形成的 ,与产于基性(超基性)岩 浆岩中的钒钛磁铁矿有本质的区别(赵一鸣等 , 2006 2008b)。

(4) 硅同位素证据 矿区各类锐钛矿矿石、矿 石中的石英以及围岩片岩和石英岩的 δ³⁰ Si 值为 0.1‰~-0.9‰,且大多为-0.2‰~-0.7‰;与云 南腾冲地热区硅华、秦岭地区泥盆纪喷气沉积型多 金属矿硅质岩的 δ³⁰ Si 范围(0.1‰~-0.6‰)相似 (蒋少涌等,1992;丁悌平等,1994),也和白云鄂博铁 -稀土元素矿床中的铁矿石、石英、硅化脉、钠闪石等 的 δ³⁰ Si 值(-0.1‰~-0.8‰)十分一致(丁悌平 等,1994)。丁悌平等(1994)认为白云鄂博矿床可能 主要是元古宙海底喷气作用形成的 ,但经历了多次 热液叠加和改造。

硅同位素是探讨成矿物质来源和矿床成因的重要示踪剂之一,它从一个侧面提供了羊蹄子山-磨石 山矿床在变质前可能为海底喷气热水沉积形成的证 据。

11 成矿远景

通过对矿区的勘查评价和外围有关矿点的踏勘 和研究,提出以下一些远景区,值得进一步工作。

(1)磨石山西部覆盖区:该区主要被第四系和 上侏罗统火山岩所覆盖,但在11线,ZK1101孔在上 侏罗统覆盖层下的变质粉砂岩中打到视厚度达32m 的锐钛矿富矿层,其上盘的贫矿层尚未控制,估计这 层富矿向西有继续延伸的可能。

(2)羊蹄子山矿带中东段:这里仅有少数地表 探槽 尽管富矿厚度变薄,但富矿上盘片岩中的贫矿 至少有2层,值得进一步工作。

(3)矿区东北部 M38 航磁异常 在预查评价时, 笔者曾对该航磁异常作了1:1 万高精度磁法测量和 一条高精度重力剖面,进一步证实该异常的存在。 异常面积较大,曲线圆滑,形态规正,东西长约1.5 km,南北宽800 m。磁异常△T最大达500 nT,在其 北部出现明显的伴生负异常。该异常区被第四系覆 盖,但在其东部马牙子山一带出露有厚层白色石英 岩,走向近东西,倾向南,倾角60~70°。值得注意的 是在厚层石英岩中夹一层厚约4 m的赤铁矿贫矿 带,从而推断,上述磁异常有可能是这层赤铁矿的西 延部分,但在深部厚度加大,磁性增强,出现一定量 的磁铁矿;但也不排除是含磁黄铁矿碳质片岩引起 的可能性,因为这类片岩在羊蹄子山东部已有产出。 因此,建议尽快打钻验证。

(4)小河铁矿西部的无名航磁异常:正蓝旗东 部多伦地区的小河铁矿为一中小型矽卡岩型磁铁矿 矿床,矿体产于花岗岩接触带。在小河铁矿西部正 蓝旗境内有3个小规模航磁异常,虽然异常落在第 四系覆盖区,但周围的地质环境和小河铁矿相似。 因此推断,这些异常可能由矽卡岩型小矿体所引起。

(5)太仆寺旗铁山村金红石矿化点:该矿点在 1:20万区域矿产图上是一个褐铁矿矿点,产出的变 质岩岩性组合和羊蹄子山-磨石山矿区相似,但变质 程度比后者高。通过多次踏勘和研究,发现在西部 的变质石英砂岩内含 TiO₂ 较高,达 1.46% ~ 2.06% 岩石中含浸染状金红石。据此,认为这是一个具有一定远景的金红石矿化点。

志 谢 内蒙古自治区地勘项目办有关领导张 宏、胡凤翔、杨冲帅教授级高工和矿产资源研究所领 导王瑞江、张佳文、毛景文和王宗起研究员以及崔艳 合处长等为本项目的立项和科研资金的配备等方 面 给予大力支持,付出许多心血;严铁雄、曹佑功、 任丰寿等教授级高工和项目办有关专家刘国军、马 润、刘爱旺等在勘查工作的专业技术等方面曾提出 许多具体有益的建议,叶会寿和贾林柱两位高级工 程师曾对普查设计工作提出了不少好的意见,在此, 作者向他们表示衷心的感谢。

References

- Cheng Y Q. 1994. An outline of regional geology of China M J. Beijing : Geol. Pub. House. 1-485 (in Chinese).
- Cheng D Q and Cheng G. 1990. Practical REE geochemistry [M]. Beijing : Metallurgical Industry Pub. House. 1-268 in Chinese).
- Cheng W and Ji S Y. 1985. An Introduction to mineralogy [M]. Beijing : Geol. Pub. House. 1-298(in Chinese).
- Cheng Z X. 1990. Basic characteristics of The Donghai oclogite type rutile deposit in Jiangsu province J]. Mineral Deposits , 9(1):86-90 (in Chinese with English abstract).
- Deer W A, Howie R A and Zussman J. 1962. Rock-forming minerals [A]. Vol. 5. Non-silicates M]. Longmans. 1-371.
- Ding T P , Jiang S Y , Wan D F , Li Y H , Li J C , Song H B , Liu Z J and Yao X M. 1994. Geochemistry of silicon isotopes [M]. Beijing : Geol. Pub. House. 1-102 in Chinese).
- Doucet S and Synthese D L. 1967. Synthesis of wolframite , Cassiterite , and anatase at low temperature J]. Bulletin de la societe Francaise de Mineralogie et de Cristallographie , 90(1):111-112.
- Force E R. 1991. Geology of titanium-mineral deposits [A]. The geological society of America, special paper [C] 259:1-112.
- Goldsmith R and Force E R. 1978. Distribution of rutile in metamorphic rocks and implications for placer deposits J]. Mineralium Deposita , 13:329-343.
- Haggerty S E. 1991. Oxide mineralogy of the upper mantle[A]. In : Lindsley D H, ed. Oxide minerals : Petrological and magnetic significance[J]. Rev. Miner. , 25 : 355-416.
- Hebert E and Gauthier M. 2007. Unconventional rutile deposits in the Quebec Appalachians : Product of hypogene enrichment during lowgrade metamorphism[J]. Economic Geology and the Bulletin of the Society of Economic Geologists , 102(2):319-326.
- He T X , Lu L Z , Li S X and Lan Y Q. 1988. Metamorphic petrology [M]. Beijing : Geol. Pub. House. 1-236(in Chinese).

- Hou Z Q, Han F, Xia L Y, Zhang Q L, Qu X M, Li Z Q, Bie F L, Wang L Q, Yu J J and Tang S H. 2003. Hydrothermal systems and metallogery on the moder and ancient sea-floor-Case study on some VMS deposits [M]. Beijing : Geol. Pub. House. 1-423(in Chinese with English abstract).
- Jiang S Y , Ding T P , Wan D F and Li Y H. 1992. The silicon isotope composition of Archean BIF in the Gongchangling , Liaoning Province [J]. Science in China (Series B), (6): 626-631(in Chinese).
- Klein C. 2005. Some Precambrian banded iron-formations (BIFs) from around the world : Their age, geologic setting, mineralogy, metamorphism, geochemistry, and origin[J]. American Mineralogist, 90(10):1473-1499.
- Leake B E. 1997. Nomenclature of amphibold J J. The Canadian Mineralogist, 35:219-246.
- Li D X, Zhao Y M, Feng C Y, Wu L S and Cheng W M. 2008a. SHRIMP U-Pb zircon dating of Mesoproterozoic anatase-inriched ore beds and granite in the Yangtizishan-Moshishan anatase ore deposit, Inner Mongolia and its geological significance [J]. Mineral Deposits, 27(4):449-458(in Chinese with English abstract).
- Li D X , Zhao Y M , Wang P H and Feng C Y. 2008b. Petrology and geochemical characteristics of amphibolites in Yangtizishan-Moshishan anatase ore deposit , Inner Mongolia J . Mineral Deposits , 27 (4):474-482(in Chinese with English abstract).
- Li B Y, Qian Z Q, Zhou J M, Xu S K and Yang L P. 1998. Tectonic conditions necessary for rutile mineralization in the eastern segment of Qinling mountains J. Geology of Chemical Minerals, 20(1): 17-24 (in Chinese with English abstract).
- Ma L F , Qiao X F , Min L R , Fan B X and Ding X Z. 2002. Geological atlas of China[M]. Beijing : Geol. Pub. House. 1-348(in Chinese).
- Office of the National Mineral Reserves Committee. 1986. Consult handbook of the mineral resources [M]. Beijing: Geol. Pub. House. 1-672(in Chinese).
- Rebert F and Chaussidon M. 2006. A palaeotemperature curve for the Precambrian oceans based on silicon isotopes in cherts [J]. Nature , 443:969-972.
- Ren J S , Jiang C F , Zhang Z K and Qin D Y. 1980. Geotectonics of China and their evolution [M]. Beijing : Science Press. 1-124(in Chinese).
- Rona P A, Klinkhammer G, Nelsen T A, Trefry J H and Elderfield H. 1996. Black smokers, massive sulfides and vent biota at the Mid-Atlantic Ridge J. Nature, 321:33-37.
- Shen Y H. 1986. Geology and mineral resources of the Shanxi Province [M]. Beijing : Geol. Pub. House. 247p(in Chinese).
- Turner R. 1986. Brazilian titanium [J]. Engineering and Mining Journal, 187:40-42.
- Wan D F and Jiang S Y. 2002. Silicon isotope compositions of Precambrian banded iron ore deposits and its geological significance[J]. Mineral Deposits , 21(4): 346-348(in Chinese with English abstract).

- Wang P , Pan Z L and Weng L B. 1982. Systematic mineralogy (vol. 1) [M]. Beijing : Geol. Pub. House. 1-666 (in Chinese).
- Wetchakun N and Phanichphant S. 2008. Effect of temperature on the degree of aratase-rutile transformation in titanium dioxide nanoparticles synthesized by the modified sol-gel method [J]. Current Applied Physics , 8 : 343-346.
- Xia X H, Yan F and Zhao Y M. 2007. Genetic type and its deposit characters of rutile minerals in China [J]. Geology of Chemical Minerals, 29(3):185-192(in Chinese with English abstract).
- Xu S K. 2001. Genetic types of rutile deposits and metallogenic belts of China [J]. Geology of Chemical Minerals , 23(1): 11-18(in Chinese with English abstract).
- Yu J J , Chen Z Y , Wang P A , Li X F , Huang J P and Wang H. 2006. Trace elements geochemistry of eclogites in the northern Jiangsu Province, eastern China [J]. Acta Petrologica Sinica , 22(7): 1883-1890(in Chinese with English abstract).
- Zack T , Kronz A , Foley S F and Rivers T. 2002. Trace element abundances in rutiles from eclogites and associated garnet mica schists [J]. Chemical Geology , 184 :97-122.
- Zack T, Moraces R and Krone A. 2004a. Temperature dependence of Zr in rutile : Empirical calibration of a rutile thermometer [J]. Contributions to Mineralogy and Petrology, 148:471-488.
- Zack T , von Eynatten H and Kronz A. 2004b. Rutile geochemistry and its potential use in quatitative provenance studies [J]. Sedimentary Geology , 171:37-58.
- Zhao Y M and Wu L S. 2004. Metallogeny of the major ore deposits in China [M]. Beijing : Geol. Pub. House. 13-62 (in Chinese).
- Zhao Y M , Li D X , Chen W M , Feng C Y and Sun W H. 2006. Yangtizishan metamorphosed sedimentary titanium deposit : Discovery of new genetic type of titanium deposit andtheir metallogenic characteristic J]. Mineral Deposits , 25(2): 113-122(in Chinese with English abstract).
- Zhao Y M, Li D X, Wu L S, Ma R and Chen W M. 2008a. Two different genetic types of anatase-dominated rich ores in Yangtizishan-Moshishan titanium deposit and their metallogenic characteristics[J]. Mineral Deposits, 27(4):459-465(in Chinese with English abstract).
- Zhao Y M, Li D X, Han J Y and Yu J. 2008b. Mineralogical characteristics of anatase, rutile and ilmenite in Yangtizishan-Moshishan titanium ore deposit, Inner Mongolia[J]. Mineral Deposits, 27 (4):466-473(in Chinese with English abstract).
- Zhao Y M. 2008c. Genetic types, distribution, and main geological characteristics of rutile deposits [J]. Mineral Deposits, 27(4): 520-530(in Chinese with English abstract).
- Винчелл А Н, Винчёел Г. 1953. Оптическая минералогия [М]. Изд. Иностранной Литературы, Москва, стр. 1-530(in Russian).

附中文参考文献

程裕淇,1994. 中国区域地质概论[M]. 北京 地质出版社,1-485. 陈德潜 陈 刚,1990. 实用稀土元素地球化学[M]. 北京 冶金工业 出版社. 1-268.

- 陈 武 李寿元, 1985, 矿物学导论 M1, 北京 地质出版社, 1-298,
- 程振香. 1990. 江苏东海榴辉岩型金红石矿床基本特征[J] 矿床地 质(1):86-90.
- 丁悌平 蔣少涌,万德芳,李延河,李金城,宋鹤彬,刘志坚,姚晓梅. 1994. 硅同位素地球化学[M].北京地质出版社. 1-102.
- 高学东,王佩华. 2008. 锐钛矿和金红石的用途及市场价档[J]. 矿床 地质 27(4):539-540.
- 贺同兴,卢良兆,李树勋,兰玉琦. 1988. 变质岩岩石学[M]. 北京 地 质出版社. 1-236.
- 侯增谦 韩 发 夏林圻 ,张绮玲 ,曲晓明 ,李振清 ,别风雷 ,王立全 ,余 金杰 ,唐绍华. 2003. 现代与古代海底热水成矿作用——以若干 火山成因块状硫化物矿床为例 M1. 北京 地质出版社. 1-423.
- 蒋少涌,丁悌平,万德芳,李延河.1992.辽宁弓长岭太古代条带状硅 铁建造(BIF)的硅同位素组成特征[J].中国科学(B辑)(6): 626-631.
- 李大新 赵一鸣,丰成友,吴良士,陈文明. 2008a. 内蒙古羊蹄子山-磨 石山中元古界富矿层和花岗岩锆石 SHRIMP U-Pb 定年及其地 质意义[J]. 矿床地质 27(4):449-458.
- 李大新,赵一鸣,王佩华,丰成友.2008b.内蒙古羊蹄子山-磨石山锐 钛矿矿床斜长角闪岩类的岩石学和地球化学特征[J].矿床地 质 27(4):474-482.
- 李博昀, 浅自强,周建民,徐少康,杨流平. 1998. 秦岭东段金红石矿 床成矿构造环境分析[]]. 化工矿产地质 20(1):17-24.
- 马丽芳,乔秀夫, 闵隆瑞, 范本贤, 丁孝忠. 2002. 中国地质图集[M]. 北京 地质出版社. 1-348.
- 全国矿产储量委员会办公室. 1986. 矿产工业要求参考手册[M]. 北京:地质出版社. 1-672.

- 任纪舜,姜春发,张正坤,秦德余. 1980. 中国大地构造及其演化 [M]. 北京科学出版社. 1-124.
- 沈永和. 1986. 山西省地质矿产资源[M]. 北京:地质出版社. 247 页.
- 万德芳 蔣少涌. 2002. 前寒武纪条带状铁矿硅同位素特征及其地质 意义[J]. 矿床地质 21(增刊) 346-348.
- 王 濮 潘兆橹 翁玲宝. 1982. 系统矿物学(上册]M]. 北京 地质 出版社. 1-666.
- 夏学惠,闫 飞,赵玉梅. 2007. 中国金红石矿床地质及成因类型 [J]. 化工矿产地质, 29(3):185-192.
- 徐少康.2001.我国金红石矿床成因类型及成矿区带[J].化工矿产 地质,23(1):11-18.
- 余金杰,陈振宇,王平安,李晓峰,黄建平,王 辉. 2006. 苏北榴辉岩 中金红石的微量元素地球化学特征[J]. 岩石学报,22(7):1883-1890.
- 赵一鸣,吴良士. 2004. 中国主要金属矿床成矿规律[M]. 北京 地质 出版社. 13-62.
- 赵一鸣,李大新,陈文明,丰成友,孙文弘. 2006.内蒙古羊蹄子山沉 积变质型钛矿床——一个新的钛矿床类型的发现[]].矿床地 质 25(2):113-122.
- 赵一鸣,李大新,吴良士,马 润,陈文明. 2008a. 内蒙古正蓝旗羊蹄 子山-磨石山钛矿区两种不同成因类型的锐钛矿富矿[J]. 矿床 地质 27(4):459-465.
- 赵一鸣,李大新,韩景仪,余 静.2008b.内蒙古羊蹄子山.磨石山钛 矿床锐钛矿、金红石和钛铁矿的矿物学特征[J].矿床地质,27 (4):466-473.
- 赵一鸣. 2008c. 金红石矿床的类型、分布及其主要地质特征[J]. 矿 床地质 ,27(4):520-530.