

矽卡岩矿床中共生单斜辉石-石榴子石特征及其地质意义

林文蔚 赵一鸣 蒋崇俊

(中国地质科学院矿床地质研究所)

内容提要: 通过对我国与Fe, Cu, Mo, W, Sn等主要矿化类型有关的矽卡岩的研究, 揭示出不同矿化类型的矽卡岩有其特定的共生单斜辉石-石榴子石矿物对的成分特征、含铁率比值及其变化规律。依据Fe、Al等组分在共生单斜辉石-石榴子石间的分配, 估算各种矿化类型矽卡岩形成的氧逸度和酸度条件, 从而划分出我国含矿矽卡岩的氧逸度-酸度相。不同矿化类型的矽卡岩共生单斜辉石-石榴子石的成分特征、形成环境及其变化规律密切联系于其成矿母岩特征、成因类型和成岩条件。

主题词: 矽卡岩 单斜辉石 石榴子石 共生 氧逸度 酸度

单斜辉石、石榴子石是矽卡岩矿床中遍在矿物, 大量地质研究和单矿物成分测定表明不同矿化类型的矽卡岩矿床具有一定的辉石、石榴子石的成分特征^[2,5,13]。反映出矽卡岩矿床中辉石与石榴子石成分特征与金属矿化之间存在一定的内在联系, 这些联系对揭示矽卡岩矿床的形成机理和指导找寻不同矿化类型的矽卡岩矿床有着一定意义。

矽卡岩矿床中共生单斜辉石-石榴子石成分特征, 特别是铁在辉石-石榴子石间的分配关系能深刻反映出成矿溶液的性质和成岩、成矿的物化条件, Жариков^[14]指出共生辉石-石榴子石含铁率决定于温度、压力、氧逸度和溶液的酸碱条件, 并认为随共生辉石-石榴子石含铁率比值的增大, 与其伴生的金属矿化也出现规则变异。因此矽卡岩矿床中共生单斜辉石-石榴子石成分及其成岩条件的研究, 较之单纯研究矽卡岩矿床中辉石、石榴子石成分更能进一步揭示矽卡岩矿床的形成条件, 探查溶液性质的演化和金属矿化机理。

一、我国矽卡岩矿床中共生单斜辉石-石榴子石成分特征

表1列出了我国与Fe、Cu、Mo、W (Sn、Bi、Mo)、W、Fe-Sn、Sn有关矽卡岩矿床中部分共生单斜辉石、石榴子石的端员成分和辉石、石榴子石含铁率比值 ($\frac{N_{Fe}^{GPx}}{1-N_{Fe}^{GPx}}$;

$\frac{N_{Fe}^{Gr}}{1-N_{Fe}^{Gr}}$)。为进一步揭示不同矿化类型矽卡岩中共生辉石-石榴子石特征, 对上述44对样品以辉石、石榴子石的主要端员成分 (Gro, And, Sp, Di, Hed, Joh) 进行六变量的簇群分析和对应分析, 构筑这44对样品远端联结分群谱系 (图略) 及对应分析F₁-F₄因子载荷图解 (图1)。对应分析中前三个特征值的方差贡献分别为0.1379、0.1216、0.0173, 累积方差贡献分别为48.48%、91.20%和97.27%。因此选用三个因子已足以说明整体数据的变化和样品

表 1 我国矽卡岩矿床中共生单斜辉石-石榴子石端员组成

Table 1. End member composition of paragenetic clinopyroxene garnet pair in skarn deposits of China

序号	矿化类型	产 地	石 榴 子 石			辉 石			$\frac{N_{Fe}^{Grx}}{1-N_{Fe}^{Upx}} / \frac{N_{Fe}^{Gr}}{1-N_{Fe}^{Gr}}$
			Gro	And	Sp	Di	Hed	Joh	
1	Pc	湖北大冶	63.64	36.17	0.19	88.38	11.62	0	0.2320
2			1.37	97.84	0.80	63.50	35.08	1.44	0.0119
3			0	99.47	0.53	73.84	23.07	3.09	0.0016
4			14.94	84.96	0.10	72.33	26.80	0.88	0.0648
5			0	99.21	0.79	79.88	19.44	0.68	0.0019
6		福建阳山	24.53	74.11	1.36	87.10	11.83	1.08	0.0469
7			11.22	87.33	1.04	85.71	13.19	1.10	0.0220
8		谢尔塔拉	24.75	72.17	3.07	11.47	74.16	14.36	1.1067
9		芦 沟	8.06	91.23	0.71	85.02	4.60	0.38	0.0046
10		塔 儿 山	13.36	85.82	0.82	88.64	10.73	0.63	0.0199
11	Cu	寿王坟	47.41	47.95	4.64	92.02	6.20	1.78	0.0717
12		铜 绿 山	57.51	40.89	1.60	96.74	2.67	0.60	0.0397
13	Mo	辽西杨家杖子	64.63	32.50	2.87	79.71	16.71	3.58	0.4167
14			59.16	38.67	2.18	81.47	16.81	1.69	0.3212
15			59.79	41.55	2.66	83.47	13.91	2.62	0.2273
16			70.34	28.12	1.55	90.09	9.15	0.76	0.2574
17			56.49	41.53	1.98	81.91	12.55	2.54	0.2020
18			55.37	42.29	2.34	85.60	11.75	2.65	0.1817
19			58.29	39.35	2.36	85.40	11.71	2.83	0.2014
20			64.67	32.51	2.82	93.33	6.07	0.60	0.1342
21	W(Mo, Bi)	湖南新田岭	37.24	59.28	3.18	47.77	43.24	8.99	0.5233
22			24.08	71.93	3.99	53.42	37.35	9.23	0.2326
23			39.77	58.58	1.65	72.87	20.22	6.91	0.1792
24			42.84	53.12	4.04	45.94	43.68	10.38	0.6815
25			13.14	79.05	7.81	31.43	58.08	10.49	0.3672
26			33.21	62.93	3.86	55.59	34.65	9.76	0.3123
27	W, Sn, Mo, Bi	湖南柿竹园	57.58	38.61	3.81	41.31	51.25	7.44	1.6715
28			32.20	63.01	4.79	36.34	51.90	11.76	0.6334
29			24.32	70.27	5.41	83.06	14.21	2.73	0.070
30	W	湖南瑶岗仙	20.39	71.89	4.81	54.19	35.00	10.81	0.1814
31			77.88	6.97	15.15	63.86	28.70	7.44	5.3726
32			75.96	2.20	21.85	78.38	11.34	7.28	7.442
33			71.41	16.05	12.54	57.78	27.84	14.39	2.0180

续表1

序号	矿化类型	产地	石榴子石			辉石			$\frac{N_{Fe}^{Cpx}}{1 - N_{Fe}^{Cpx}} / \frac{N_{Fe}^{Grt}}{1 - N_{Fe}^{Grt}}$
			Gro	And	Sp	Di	Hed	Joh	
34	Fe-Sn, Sn	云南个旧马拉格	4.41	93.29	2.30	85.64	12.32	2.05	0.0101
35			15.59	80.93	3.48	34.11	58.11	7.78	0.3269
36			13.45	84.19	2.36	80.39	17.49	2.11	0.0398
37			24.66	71.66	3.68	79.32	16.42	4.26	0.0777
38			19.38	77.52	3.10	87.55	8.08	4.37	0.0255
39	Sn	云南个旧老厂、松树脚	65.72	24.40	9.88	12.54	82.18	5.27	14.2886
40			63.62	26.83	9.59	15.74	80.94	3.32	11.5812
41			67.96	39.97	2.07	66.23	32.06	1.71	1.1026
42			30.77	64.50	5.53	42.00	43.34	14.65	0.4210
43		广西拉么	60.41	37.86	1.73	78.10	17.91	3.98	0.3581
44			58.23	40.63	1.13	65.08	33.44	1.48	0.7341

注: ①表1中仅列出矽卡岩矿床中共生单斜辉石-石榴子石矿物对的部分测试资料, 矿物成分由单矿物化学分析或电子探针分析测定, 满足相应测试方法精度要求。参考约得、蒂勒(Yoder and Tilley, 1962)及久城育夫(Kushiro, 1962)方法以13个端员对辉石进行计算, 对石榴子石以里克沃德方案计算其各端员组成

②在仔细研究交代剖面的基础上, 确定其交代反应类型和交代带中辉石、石榴子石成分的变化规律, 再结合岩石结构构造研究, 以及同一交代带中各辉石-石榴子石对含铁率是否呈明显线性相关, 可以较好地确定其共生关系

③除进行矿物成分的化学分析或电子探针分析外, 对每一种矿化类型的样品还进行了较详细光性研究和折光率测定, 并与分析结果相互印证

分群关系。由表1及图1并参照点群分析结果, 可以看出:

①不同矿化类型的矽卡岩不仅有其一定的辉石、石榴子石成分特征, 而且有着特征的共生辉石-石榴子石矿物对的对比关系, 反映出金属矿化与矽卡岩的形成具有潜在的内在联系, 各种矿化类型的矽卡岩在 F_1 - F_2 图解中获得较好的簇分, 表明不同矿化类型矽卡岩中共生辉石-石榴子石有其各自的特点, 并基本上可分为Fe、Fe-Sn, Cu、Mo, W (Sn、Bi、Mo), Sn等群。点群分析的结果表明各群的群间距离均大于群内距离。这喻示出同群样品形成于相同或相似的地质环境, 具有不同矿化组合的样品生成的环境不同。在 F_1 - F_2 因子载荷图解中, 与Fe、Fe-Sn、Cu、Mo矿化有关样品较紧凑分布, 群内离差较小, 表明它们形成于相对变化不大的地质环境中, 而钨及锡矽卡岩却与之不同, 在钨矽卡岩中, 瑶岗仙与柿竹园, 新田岭样品被分为两群, 反映出这两者具有不同的成矿特征。具锡石-硫化物多金属矿化的矽卡岩也被分成两群, 一为具钙铁辉石($Hed_{80.9-82.2}$)和钙铝榴石($Gro_{63.6-65.7}$ And $_{24.4-26.8}$ Sp $_{9.6-9.9}$)组合, $K_p=12.9$, 这类矽卡岩见于云南个旧松树脚。另一组为次透辉石(Hed_{28-43})和过渡系列石榴子石(含And $_{17.5-34}$)共存, $K_p=1.01$ 。见于老厂和松树脚内接触带。

可见不同矿化类型的矽卡岩共生辉石-石榴子石具有不同的分群特征, 这些分群特征原因的查明必能进一步揭示矽卡岩的矿化机理。

②在Fe、Fe-Sn矿化的矽卡岩中, 辉石为透辉石、次透辉石。含钙铁辉石分子多在5—

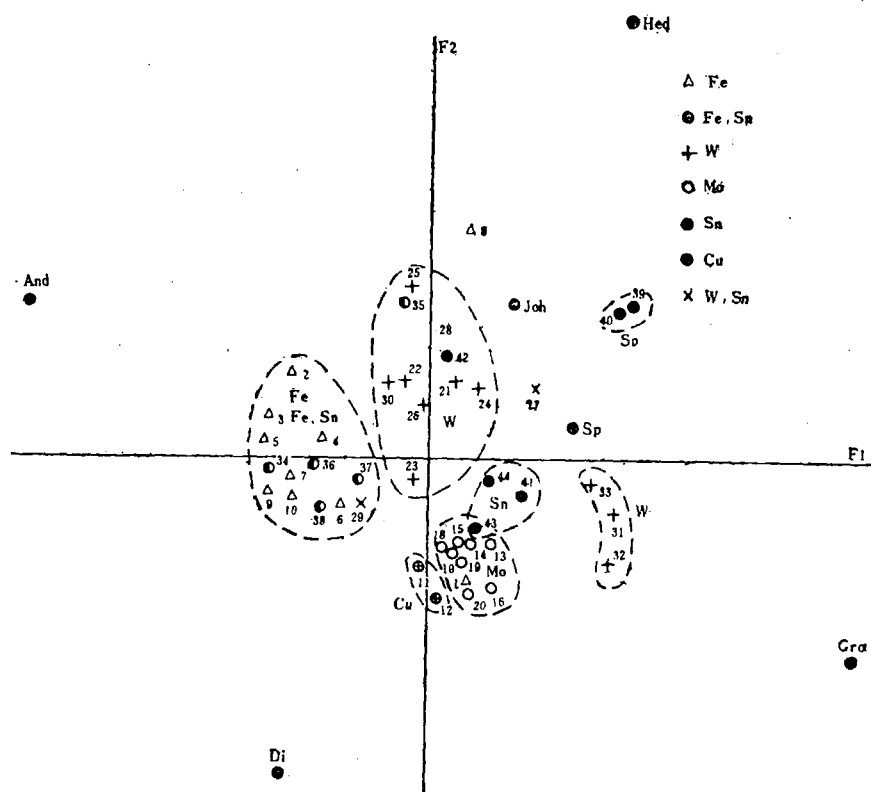


图 1 我国各类含矿矽卡岩共生辉石-石榴子石成分对应分析因子载荷图解

Fig. 1. Diagram showing correspondence analysis of the composition of paragenetic pyroxene-garnet pair in ore-bearing skarns of China.

20%之间,与之共生的石榴子石一般为钙铁榴石 (And_{70-90}),个别接近纯钙铁榴石。此组中通常含锰铝榴石分子不超过3%。共生辉石-石榴子石含铁率比值 $K_p < 0.07$ 。在Cu、Mo矿化的矽卡岩中,辉石主要为透辉石 ($\text{Di}_{80-96}\text{Hed}_{3-17}\text{Joh}_{0.6-4}$),高温硅灰石相中可见到次透辉石(杨家杖子),石榴子石为钙铝榴石与钙铁榴石过渡种属,通常含钙铝榴石分子47—70%, $K_p = 0.35-1.0$ 。矽卡岩白钨矿床中发育次透辉石、高铁次透辉石,仅少数样品为透辉石,其突出特点是含较多的钙锰辉石分子, Joh 介于7—14%之间,平均9.57,均高于与Fe、Fe-Sn, Mo、Cu矽卡岩中钙锰辉石含量,它们平均分别为1.03及1.97。钨矽卡岩中石榴子石分两组,一组包括湖南新田岭、柿竹园矿区样品,另一组是湖南瑶岗仙。前者主要为钙铁榴石 (And_{58-80}),后者为钙铝榴石 ($\text{Gr}_{071-78}\text{And}_{1-16}\text{Sp}_{12-22}$)。两者差异喻示出其成岩环境存在着不同。应该说明,钨矿化矽卡岩的重要特征是辉石、石榴子石中均含有较多的锰,在富铝的石榴子石中,锰铝榴石分子普遍较高(可达22%)。锡矿化矽卡岩中辉石、石榴子石成分变化较大。在锡石-硫化物矿化的矽卡岩中,辉石可为钙铁辉石、高铁次透辉石甚至次透辉石,石榴子石则为富铝榴石 (Gr_{058-68})。依其矿化组合和产出的地质环境可分为铁锡、钨锡及锡石-硫化物等矿化组合,每一种组合对应着不同的单斜辉石-石榴子石矿物对特征及成岩相环境。

由对应分析R因子载荷可以看出,我国主要矿化类型矽卡岩(Pb、Zn矿化矽卡岩除外),

其主要R因子为Gr、And、Di、Hed，其次为Sp，而Joh因子得分甚微。因此，我国与Fe、Cu、Mo、W、Sn有关的钙矽卡岩和钙锰质矽卡岩辉石、石榴子石成分可由Di-Hed，Gro-And-Sp图解表达。在一定程度上可由Di-Hed，Gro-And二元固溶体模型进行解析。但在W、Sn特别是Pb、Zn矿化的矽卡岩中可出现较多的Joh和Sp分子，且一般在辉石中随钙铁辉石分子的增加钙锰辉石分子增多。因此对富锰的矽卡岩的研究，应注意到多元固溶体混合热力学性质。

③仔细分析图1可知矽卡岩中共生单斜辉石-石榴子石成分大致显示两种变化趋势：由Fe、Fe-Sn矿化矽卡岩向Cu、Mo矿化矽卡岩过渡，其样品投影点基本沿And-Gro方向展布，辉石成分相对恒定。由Fe、Fe-Sn矿化矽卡岩向W(Sn)矽卡岩方向，样品点基本沿F₁、F₂合成矢量方向展布。为进一步阐释不同矿化类型矽卡岩共生辉石-石榴子石成分的变

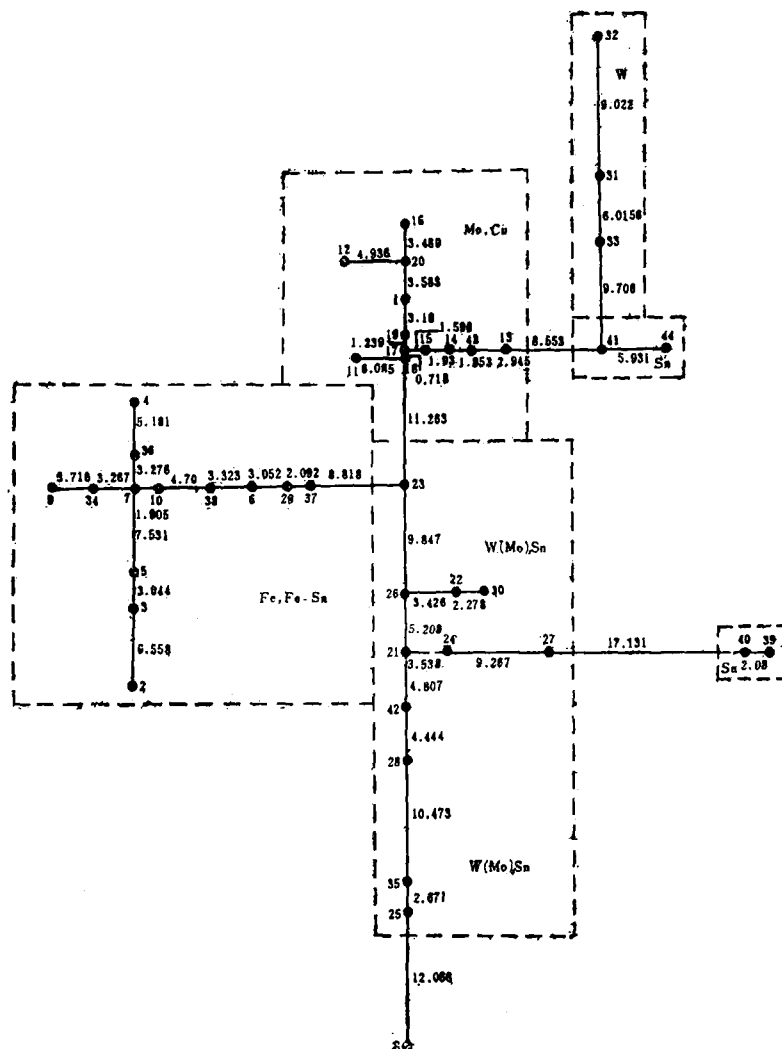


图2 我国矽卡岩矿床共生辉石-石榴子石成分的最优树

Fig. 2. Optimal tree of the composition of paragenetic clinopyroxene-garnet pair in skarn deposits of China.

化规律,在群分析的基础上,以各样品的距离系数按 Kruska 算法构筑44对样品的最优生成树(图2),以考察各样品间相似程度和变化规律,由图2可见:a)各种矿化类型的样品依其自身特征自然簇分成群,各群间均有很大的距离系数形成自然分割。W、Sn矿化矽卡岩又各自分成两个亚群(组),这表明W、Sn矽卡岩中共生辉石-石榴子石成分变化较大,反映出它们可能形成于差别较大的环境中;b)图2中由一悬挂点(9号样品)向树枝方向分成两枝,反映出共生辉石-石榴子石成分的不同变化特征,在Fe、Fe-Sn→Cu、Mo $\begin{matrix} \nearrow \text{Sn}(41, \\ \searrow \text{W}(31, \\ 44) \end{matrix}$ 序列中,辉石主要为透辉石、次透辉石,辉石成分变化很小,共生辉石-石榴子石含铁率的变化主要取决于石榴子石成分的变化,在Fe、Fe-Sn矿化矽卡岩中,石榴子石中含Gro<24%,Cu矿化矽卡岩中钙铝榴石含量可达47—58%^①,这种较富铝石榴子石常为Cu、Mo型矿化的特征,在Fe、Cu型矿化组合中,则多见透辉石或次透辉石与富铁的石榴子石共存。Mo矿化矽卡岩 Gro55—70,云南个旧老厂及广西拉么矽卡岩中,石榴子石含钙铝榴石58—68%,湖南瑶岗仙钨矿床中,石榴子石含Gro 70—80%。这一序列以石榴子石中渐次富集钙铝榴石为特征。从而随金属矿化类型的不同,分别形成透辉石-钙铁榴石;透辉石-中等铝度石榴子石;透辉石、次透辉石-钙铝榴石组合。第二序列为W(Sn、Mo、Bi)→Sn矽卡岩,这一序列中,共生单斜辉石-石榴子石成分发生协同变化,随着石榴子石中钙铁榴石分子的减少,辉石中钙铁辉石分子增高,从而形成透辉石-钙铁榴石组合向钙铁辉石-钙铝榴石组合方向变化。这种变化趋势决定成岩过程中温度、水压、氧逸度、二氧化碳分压和铁、镁、铝等组分的活度比。c)图2中具有较小距离系数相邻的组可形成过渡性矿化组合,如矽卡岩铁铜矿床、铁钨矿床(马坑、木龙沟等)、钨钼矿床(三道庄)、铜钼矿床、钨锡矿床等。但我国尚未发现具有一定规模的矽卡岩铁钨矿化。图2中相距较远的各组,它们形成于相差较大的成岩条件中,其矿化组合及其伴随的交代建造也往往不能相依并存。d)含Sn矽卡岩共生单斜辉石-石榴子石成分变化较大,以致被分成不同的组,但这两者尚有较大的相似系数(0.7668),两者间的共性在于它们中的石榴子石均为钙铝榴石,其差异表现在单斜辉石的成分不同,前者(41、43、44等样品)为次透辉石,后者(39、40号样品)为低铁次透辉石或钙铁辉石。这种变化反映出成矿溶液酸度的增高,氧逸度降低。钨矿化矽卡岩中,随与钨伴随的矿化种类不同,其共生辉石-石榴子石成分也发生相应变化,在W、Mo矿化组合中往往形成贫铁的辉石与中等铝度的石榴子石共生,在W、Sn矿化组合中则有较富铁的辉石与富铝石榴子石共生,并且这两种矿化组合的矽卡岩可联系于不同成因类型的成矿母岩。

图1、图2中,部分样品的分组与表1的分组不尽吻合,如29、1、42、43、35、8等,这是因为某些样品的特征介于两组之间,可形成过渡型或具有紧密关联的矿化组合,如29、42、43等样品。有些样品产出的地质条件或矿化组合与表1中同组样品具有很大差异,如1号样品形成于大冶铁矿的早期矽卡岩阶段,其共生单斜辉石-石榴子石的成分特征有异于中、晚期矽卡岩相应矿物的共生组合。8号样品的形成条件与表1中同组矿床有较大差别,在成因上,它属于火山气液作用有关的矽卡岩矿床。

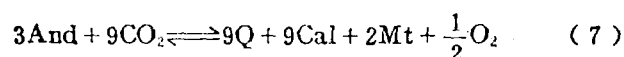
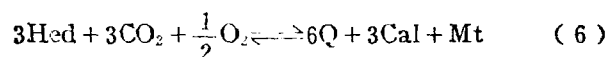
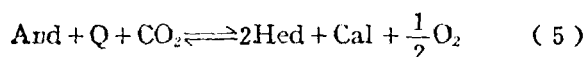
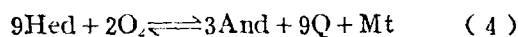
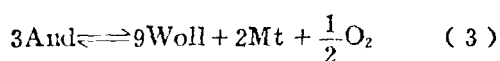
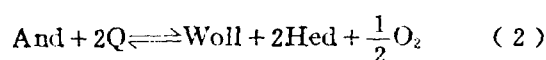
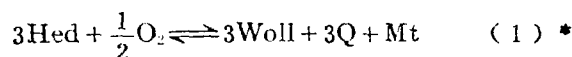
矽卡岩矿床中共生单斜辉石-石榴子石成分取决于矽卡岩赖以形成的地质环境和溶液的

① 参考了铜绿山、寿王坟等矿区辉石、石榴子石折光率测定结果

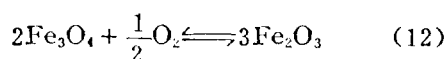
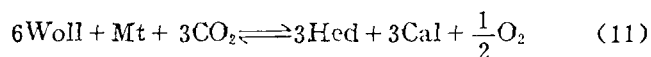
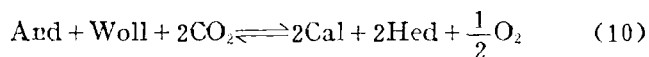
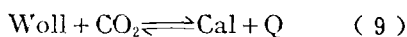
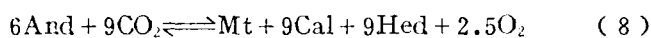
性质,不同性质的围岩(包括硅铝酸盐和各类碳酸盐岩石)不仅为矽卡岩的形成提供了相应组分,而且通过水-岩反应可以大大改变溶液的性质,制约着金属矿化的时空分布,因此不同产出条件的矽卡岩及矽卡岩形成的不同阶段其共生单斜辉石-石榴子石成分都会有各自的特点和时空变化规律。如对湖北大冶铁矿不同形成阶段矽卡岩中14个共生单斜辉石-石榴子石矿物对的研究表明(表1中仅列出5对),由矽卡岩形成的早期至晚期,共生单斜辉石-石榴子石成分发生规则变异,早期形成透辉石与钙铝榴石共生, $K_F=0.76$,中期阶段有透辉石、次透辉石与中等铁度石榴子石(And_{30-70})共存,近矿化期则形成富铁石榴子石。上述特征表明矽卡岩的成岩条件、含矿溶液的性质发生了规律性变化。杨家杖子钼矿田的样品反映出矽卡岩的形成以渗滤交代为主的特点,并辅以双交代作用,从总体上看辉石与石榴子石的成分变化不大,构成透辉石与中等铝度石榴子石组合。湖南瑶岗仙矿区的样品中,30号样品与其它样品有较大差别,这种差别决定于矽卡岩产出的地质条件,30号样品被交代的原岩为较纯的大理岩,而其余样品之原岩为泥质大理岩。由上可见,不同产出条件、不同生成阶段的矽卡岩确实具有不同的共生单斜辉石-石榴子石矿物对特征,这种共生矿物对特征的研究恰恰能揭示矽卡岩形成的地质环境和含矿溶液的演化历史。

二、共生单斜辉石-石榴子石矿物对生成的氧逸度条件

矽卡岩矿床中共生单斜辉石-石榴子石成分特征制约于它形成的相环境,铁在单斜辉石-石榴子石间的分配取决于温度、压力、 CO_2 分压、氧逸度,在高氧逸度的条件下,铁以三价状态赋存于石榴子石中,在低氧逸度的情况下,则形成富铁的辉石与富铝石榴子石组合。在对矽卡岩矿床的研究中,可以以辉石、石榴子石铁系端员($\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$ 、 $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$)来描述其相平衡关系,然后借助于固溶体热力学模型扩展到真实矿物组合。无水矽卡岩主要矿物组合可借助于Ca-Fe-Si体系予以研究,此体系中主要反应有:



• 矿物代号: Q—石英, Woll—硅灰石, Cal—方解石, Hed—钙铁辉石, And—钙铁榴石, Mt—磁铁矿



上述各反应方程, 在 $\log f_{\text{O}_2}$ - T 平面中可以确定每一反应曲线的位置, 其中(2)(3)(4)(7)(11)(12)等反应均已进行了实验研究^[1,7,8,9,10]。

上述各反应方程只是表达了辉石、石榴子石铁系端员的稳定条件, 为进一步揭示天然产出矽卡岩形成的环境, 可以将实际的辉石、石榴子石晶体化学式代入前述各式, 获得各种反应类型的新的平衡方程。在实际计算中, 当确定矿物共生组合和辉石、石榴子石成分之后, 建立化学反应基底, 以线性代数的方法可以解析出所有满足条件的方程。

上述各种反应基本可覆盖早期无水矽卡岩阶段的矿物组合类型, 在低温情况下, 随水解作用的进行, 可形成一系列含水矽卡岩矿物, 其中部分含水矽卡岩矿物组合的形成条件已由 Gustafson^[8], Taylor^[10]等进行了实验研究。

在地质观察的基础上, 建立能表达真实辉石、石榴子石成分的反应方程, 引入适当的固溶体模型, 就可以求算共生辉石-石榴子石生成的氧逸度了。这里就辉石和石榴子石混合热力学性质做一简要说明:

①辉石、石榴子石的生成自由能: 单斜辉石可视为 $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ 、 $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$ 、 $\text{CaMnSi}_2\text{O}_6$ 组成的理想混合固溶体, 其生成自由能表达为:

$$\Delta G_{f,T}^0 = \sum X_i \Delta G_{f,T,i}^0 + \sum RT X_i \ln X_i \quad (13)$$

式中 X_i , $\Delta G_{f,T,i}^0$ 分别为透辉石、钙铁辉石、钙锰辉石端员的摩尔分数及其标准生成自由能。文献中尚没有见到 $\text{CaMnSi}_2\text{O}_6$ 标准热力学数据, 为此, 笔者以硅酸盐标准自由能的估算方法^[3]估算了 $\text{CaMnSi}_2\text{O}_6$ 标准生成自由能值。对于石榴子石以二元正规溶液模型推演出生成自由能表达式:

$$\Delta G_{f,T}^0 = X_{\text{Gro}} \Delta G_{f,T,\text{Gro}}^0 + X_{\text{And}} \Delta G_{f,T,\text{And}}^0 + 2RT (X_{\text{Gro}} \ln X_{\text{Gro}} + X_{\text{And}} \ln X_{\text{And}}) + 2X_{\text{Gro}} X_{\text{And}} W_G \quad (14)$$

式中 X_{Gro} 、 X_{And} 、 $\Delta G_{f,T,\text{Gro}}^0$ 、 $\Delta G_{f,T,\text{And}}^0$ 分别为石榴子石中钙铝榴石、钙铁榴石的摩尔分数和标准生成自由能, W_G 为钙铝榴石、钙铁榴石两端员交换能或相互作用系数, 其值为 $-6.427 \text{ kJ}^{[6]}$ 。

②单斜辉石、石榴子石混合摩尔体积可分别以下式表达, 对辉石为:

$$V_{\text{Cpx}} = (437.8004 + 8.617X_{\text{Hed}} - 28.3775X_{\text{Hed}}^2 + 85.2686X_{\text{Hed}}^3 - 50.724X_{\text{Hed}}^4) \times 0.6023/4 \quad (15)$$

对石榴子石有:

$$V_{\text{Gr}} = 0.6023/8 [(X_{\text{And}} + 51.577)/4.361]^3 \quad (16)$$

(15)(16) 式中 X_{Hed} 、 X_{And} 分别为辉石、石榴子石中钙铁辉石、钙铁榴石摩尔分数。

③单斜辉石、石榴子石各端员活度系数的确定：单斜辉石各端员按理想混合处理，其活度系数为1，组分活度等于其摩尔分数，对石榴子石以二元正规溶液模型确定其活度系数与组成的关系：

$$RT \ln \gamma_{\text{Gro}} = W_G (1 - X_{\text{Gro}})^2 \quad (17)$$

$$RT \ln \gamma_{\text{And}} = W_G (1 - X_{\text{And}})^2 \quad (18)$$

化学式中所涉及的CO₂逸度系数，可按Булах^[12]给出的不同温度、压力下CO₂逸度系数值选取。

在上述各项说明的基础上，对我国与Fe、Cu、Mo、W、Sn、Fe-Sn等矿化有关的矽卡岩进行生成氧逸度计算，其结果见图3。

三、共生单斜辉石-石榴子石矿物对形成的酸度条件

Жариков^[13,14]指出：随溶液酸度的增高将引起共生辉石-石榴子石中辉石含铁率的增高，石榴子石含铁率的降低，碱度的增高导致相反的结果。笔者依据Жариков所建立的共生辉石-石榴子石间的交换反应，导出依据共生辉石-石榴子石矿物对估算介质酸度的表达式^[1]：

$$\begin{aligned} \text{pH} = & -0.43429 \left[\frac{\Delta_r G_T \cdot p}{R_T} + \ln \left(\frac{X_{\text{Hed}}}{1 - X_{\text{Hed}}} \right) + \frac{1}{2} \ln \left(\frac{1 - X_{\text{And}}}{X_{\text{And}}} \right) + \frac{W_G}{2R_T} (2X_{\text{And}} \right. \\ & \left. - 1) + \ln P \cdot \gamma_{\text{H}_2\text{O}} \right] - 0.43429 \ln \frac{a_{\text{Mg}(\text{OH})_2}^{\text{aq}}}{a_{\text{Al}(\text{OH})_3}^{\text{aq}}} + 0.43429 \ln a_{e^-} \quad (19) \end{aligned}$$

基于阳离子水解反应热力学及有关电子、质子的某些资料，推演出Al(OH)₃^{aq}、Mg(OH)₂^{aq}及同一参比状态下质子、电子生成自由能值，应用矿物有关热力学数据，得出依据共生单斜辉石-石榴子石矿物对估计介质酸度的简便表达式：

$$\begin{aligned} \text{pH} + 0.4329 \ln \frac{a_{\text{Mg}(\text{OH})_2}^{\text{aq}}}{a_{\text{Al}(\text{OH})_3}^{\text{aq}}} = & -0.43429 (Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 + Q_5) \\ & + 0.43429 \ln a_{e^-} \quad (20) \end{aligned}$$

其中：

$$Q_1 = \frac{-41263.2441}{T} - 1.3222 - 3.4054 \times 10^{-3} T'$$

$$Q_2 = \frac{46543.1781}{T} - 32.3282 + 0.01605 T'$$

$$Q_3 = \ln \left(\frac{X_{\text{Hed}}}{1 - X_{\text{Hed}}} \right) + \frac{1}{2} \ln \left(\frac{1 - X_{\text{And}}}{X_{\text{And}}} \right) - \frac{386.475}{T} (2X_{\text{And}} - 1)$$

$$Q_4:$$

当 $P = 0.5 \times 10^8 \text{ Pa}$ 时

$$Q_4 = 6.2014 + \ln (-2.47786 + 0.006327 T' - 3.03614 \times 10^{-6} T'^2 + 8.33329 \times 10^{-11} T'^3)$$

当 $P = 0.7 \times 10^8 \text{ Pa}$ 时

$$Q_4 = 6.5379 + \ln (-0.4332 - 0.001147 T' + 5.41945 \times 10^{-6} T'^2 - 2.99076 \times 10^{-9} T'^3)$$

当 $P = 10^8 \text{ Pa}$ 时

$$Q_4 = 6.8946 + \ln (0.2911 - 0.00347T + 7.4981 \times 10^{-6}T^2 - 3.52938 \times 10^{-9}T^3)$$

当 $P = 1.5 \times 10^8 \text{ Pa}$ 时

$$Q_4 = 7.3 + \ln (1.21911 - 0.00658T + 1.06155 \times 10^{-5}T^3 - 4.52147 \times 10^{-9}T^3)$$

$$Q_5 = -0.02425 (0.98692P - 1)/T$$

上式中 T 以绝对温度表示, Q_5 计算中 P 的单位为 10^5 Pa 。

结合上文中关于共生单斜辉石-石榴子石矿物对形成的氧逸度的研究结果, 构筑我国含矿矽卡岩形成的氧逸度-酸度图解 (图3), 由图可以看出:

1. 我国各类含矿矽卡岩形成于较宽的氧逸度范围, 其 $\log f_{\text{O}_2}$ 值多在 -17 — -26 之间,

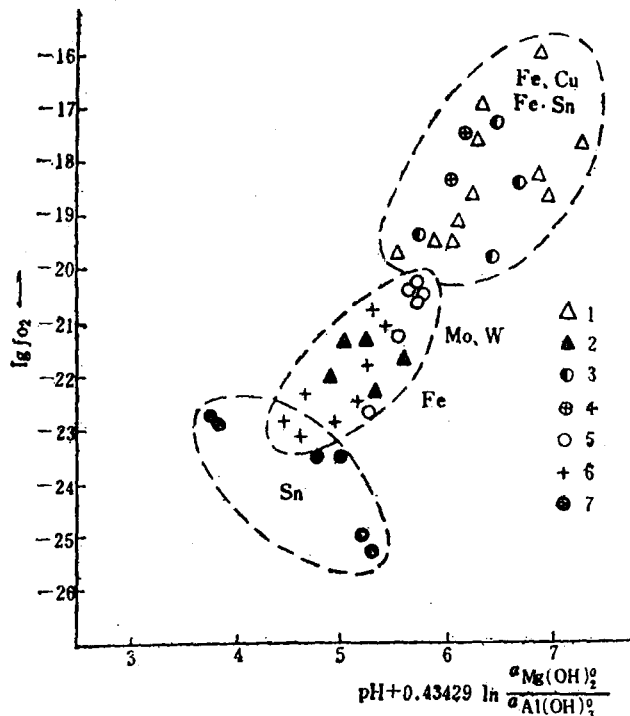


图3 我国各类含矿矽卡岩生成的氧逸度-酸度图解

1—矽卡岩铁矿床; 2—矽卡岩铁矿床中早—中期辉石、石榴子石组合; 3—矽卡岩铁锡矿床; 4—矽卡岩铜矿床; 5—矽卡岩钼矿床; 6—矽卡岩钨矿床; 7—矽卡岩锡矿床

Fig. 3. Diagram showing oxygen fugacity-acidity for the formation of various ore-bearing skarns in China. 1-Skarn type iron deposits; 2-Pyroxene garnet assemblage in early and middle skarn type iron deposits; 3-Skarn type iron and tin deposits; 4-Skarn type copper deposits; 5-Skarn type molybdenum deposits; 6-Skarn type tungsten deposits; 7-Skarn type tin deposit.

不同矿化类型的矽卡岩形成的氧逸度不同, 大致按 Fe 、 $\text{Fe-Sn} \rightarrow \text{Cu}$ 、 $\text{Mo} \rightarrow \text{W}$ (Mo 、 Sn 、 Bi) $\rightarrow \text{Sn}$ 方向, 其相关矽卡岩形成的氧逸度降低, 而其形成酸度则按这一序列增高。我国含矿矽卡岩形成的 pH 值大致在 3.5 — 7.5 之间。在总体上矽卡岩生成的氧逸度与酸度负向相关。各类矿化矽卡岩可划归不同的氧逸度-酸度相: 高氧逸度-低酸度相, 包括与 Fe 、 Cu 、 Fe-Sn 矿化有关的矽卡岩, 形成特征的透辉石与钙铁榴石组合, 这种富铁石榴子石通常是接近磁铁矿期的产物, 此时 $\log f_{\text{O}_2}$ 可在 -20 以上, 含矿溶液呈现碱性。中等氧逸度-正常酸度相, Mo 、 W 矿化的矽卡岩属之, 常见透辉石、次透辉石与中等铝度石榴子石共生, $K_F = 0.35$ — 1.0 。 pH 值多在 4.3 — 5.9 之间, $\log f_{\text{O}_2}$ 为 -23.5 — -20 。低氧逸度-高酸度相, 主要指含锡矽卡岩及部分含钨矽卡岩, 它们形成特征的钙铁辉石-钙铝榴石组合, 其 $\log f_{\text{O}_2}$ 可达 -23 以下, pH 估算值为 3.5 — 5.5 。

2. 不同矿化组合的矽卡岩具有不同的氧逸度、酸度的变化趋势, 不同成岩成矿的物理化学条件制约着金属元素的赋存状态。含矿矽卡岩的显著特征在于其形成过程的长期性和多阶段性, 促成共生辉石、石榴子石成分也发生规律的变化。在矽卡岩铁矿床中, 如湖北大冶铁山, 由矽卡岩的早期至晚期石榴子石由钙铝榴石 (And_{7-26}) 向钙铁榴石过渡, 而辉石成分变

表2 铁在石榴子石与溶液间的分配及其氧逸度、酸度计算结果(以湖北大冶铁矿为例)

Table 2. Distribution of iron between garnet and solution and calculated oxygen fugacity and acidity

$X_{Fe}^{Gt} ②$	0.18	0.26	0.34	0.60	0.80	0.90	0.95
$\log f_{O_2}$	-25.15	-22.44	-21.05	-18.86	-17.77	-17.24	-16.94
$pH + 0.43429 \ln \frac{a_{M_4(OH)_2^{2+}}}{a_{Al(OH)_3^{3+}}}$	5.24	5.38	5.50	5.84	6.15	6.36	6.55
$X_{Fe}^{aq} ①$	0.25	0.31	0.42	0.65	0.82	0.92	0.97

注: ①实验条件: 500℃, 10⁵Pa② X_{Fe}^{Gt} 为0.18、0.26者是早期阶段形成的矽灰石石榴石透辉石矽卡岩中的石榴子石, X_{Fe}^{Gt} 等于0.34及0.60者生成于矽卡岩的中期, X_{Fe}^{Gt} 为0.80、0.90、0.95为近磁铁矿矿化期产物。 X_{Fe}^{Gt} = 0.34者为表1中1号样品

化不大。反映出成矿溶液由酸性向碱性演化, 氧逸度增高。Аранович(1977)实验研究了氯化物溶液中石榴子石-溶液间铁的分配⁽¹¹⁾, 指出随石榴子石中 X_{Fe}^{Gt} 的增高溶液中 X_{Fe}^{aq} 也趋于增加, 援引Аранович的实验结果, 以前述方法和铁山矿区实存共生辉石-石榴子石成分计算了随 f_{O_2} 及pH值变化和含矿溶液铁的饱和程度(表2)。

尽管Аранович的实验条件未必与铁山矿区的情况完全吻合, 但由表2尚可明显看出, 由早期矽卡岩阶段向晚期过渡, 含矿溶液氧逸度增高, 酸度降低, 溶液中铁质也渐趋饱和。在高氧逸度的碱性条件下必然导致磁铁矿的大量沉积。应该指出, 由于钙铁榴石的大量发育袭夺了溶液中的铁质, 因此宽大的钙铁榴石单矿物带的发育并不利于大型磁铁矿矿体的形成, 除非溶液中含有极其充沛的铁质。据已有资料及锡矽卡岩后继的交代建造看来, 锡矽卡岩氧逸度、酸度的变化趋势可能与矽卡岩铁矿不同。随温度降低, 酸度增高。但这一认识尚待进一步研究。成岩成矿的物化条件能极大地制约着金属元素的赋存状态, Fe-Sn矿化矽卡岩形成于较高的氧逸度和碱性条件, 促成磁铁矿、锡石发育, 并可伴有硼钙锡矿化。在高氧逸度的环境中, Sn主要呈六次配位的 Sn^{4+} 代替石榴子石八面体位置中的 Fe^{3+} , 促使锡趋于分散, 如个旧打磨山、湖南柿竹园钙铁榴石中 SnO_2 可达0.5-2%, 石榴子石中锡含量与石榴子石中钙铁榴石分子含量呈明显正向相关。相反, 在低氧逸度条件下, 形成锡石-硫化物型矿化, 甚至锡可呈二价状态以黄锡矿的形式寓于钙铝榴石中。

3. 赵一鸣等(1982、1983、1985)对我国岩浆期、岩浆期后镁矽卡岩及钙锰质矽卡岩进行了详细研究, 揭示出岩浆期镁矽卡岩中的辉石为深绿辉石, 它主要与尖晶石、镁橄榄石、基性斜长石、紫苏辉石、钙镁橄榄石、方镁石、磁铁矿共生。岩浆期后镁矽卡岩中的辉石主要为较纯的透辉石, 它与镁橄榄石、金云母、透闪石、韭闪石、硅镁石族矿物共存。伴有Fe、Cu、Pb、Zn、W、Sn、Au、B等多种矿化。在这两种交代建造中缺乏钙质石榴子石。钙锰质矽卡岩具有较特殊的钙锰质硅酸盐矿物组合, 如钙锰辉石、锰次透辉石、锰铝榴石、蔷薇辉石等, 金属矿化主要为Pb、Zn(Ag、Cu)等。由于与Pb、Zn矿化有关的矽卡岩大多与钙锰质交代建造有关, 并具有较独特的矿物共生组合, 因此对其形成条件的分析也与上述情况不同, 本文不予详细讨论。由此可见, 在各种类型的矽卡岩建造中都有特定的金属矿化或金属矿化组合, 而每一种含矿交代建造有其一定的辉石、石榴子石成分特征和产出的相环境。

4. 矽卡岩矿床中的岩浆建造、岩浆期后早期碱质交代建造、矽卡岩建造、酸性淋滤阶

段的交代建造及金属矿化组合的形成之间有明显的继承性和成岩成矿物理化学条件演化的方向性,从岩浆建造、交代系列和金属矿化演化、链接的全程中深刻表现出矽卡岩成矿作用的专属性。但这一问题的详细讨论已超出本文的范围。

由上可见,矽卡岩矿床中共生单斜辉石-石榴子石的深入研究,无论对探查矽卡岩矿床的生成机理或是金属矿床预测都有着重要意义。

参 考 文 献

- [1] 林文蔚 1990 矽卡岩矿床中共生单斜辉石-石榴石酸度计及矽卡岩矿床的酸度相 地质学报 第1期
- [2] 赵一鸣、林文蔚、毕承思、李大新 1986 我国矽卡岩矿床基本地质特征 中国地质科学院院报 第十四号
- [3] Chao-Hsia Chen, 1975, A method of estimation of standard free energies of formation of silicate minerals at 298.15K, American Journal of Science, Vol. 275, No. 7, pp. 801—817.
- [4] Einaudi, M. T., Meinert, L. D. and Newberry, R. J., 1981, Skarn deposits. Economic Geology, 75th Anniversary Volume, pp. 317—381.
- [5] Einaudi, M. T. and Burt, D. M., 1982, Introduction—terminology, classification and composition of skarn deposits, Economic Geology, Vol. 77, No. 4, pp. 745—754.
- [6] Ganguly, J., 1976, The energetics of natural garnet solid solution 1. mixing of the calcium silicate end-members. Contrib. Mineral. Petrol. Vol. 55, No. 1, pp. 81—90.
- [7] Greenwood, H. J., 1967, wollastonite: Stability in H_2O - CO_2 mixtures and occurrence in a contact metamorphic aureole near Salmo, British Columbia, Canada; Am. Mineralogist, Vol. 52, No. 11—12, pp. 1669—1680.
- [8] Gustafson, W. I., 1974, The stability of andradite, hedenbergite, and related minerals in the system Ca-Fe-Si-O-H. Journal of Petrology, Vol. 15, No. 3, pp. 455—496.
- [9] Lou, J. G., 1974, Stability relations of andradite-quartz in the system Ca-Fe-Si-O-H. American Mineralogist, Vol. 59, No. 9—10, pp. 1016—1025.
- [10] Taylor, B. E., and Liou, J. G., 1978, The low-temperature stability of andradite in C-O-H fluids. American Mineralogist, Vol. 63, No. 3—4, pp. 378—393.
- [11] Аранович Л. Я., 1977, фазовое соответствие в системе эпидотгранат по экспериментальным данным. В кн. "Очерки физико-химической петрологии". Вып. "Наука", с. 14—33.
- [12] Булах А. Г., Булах К. Г. 1978, физико-химические свойства минералов и компонентов гидротермальных растворов. Л., "Недра". с. 168.
- [13] Жариков В. А., 1968, Скарновые месторождения. В кн. "Генезис эндогенных месторождений". М., "Наука", с. 220—300.
- [14] Жариков В. А., Аксюк А. М., Коржинский М. А., 1979, Влияния кислотности раствора на распределение железа между пироксеном и гранатом (по экспериментальным данным). В кн. "Проблемы физико-химической петрологии". М., 4 "Наука", с. 46—60.

CHARACTERISTICS OF PARAGENETIC CLINOPYROXENE-GARNET PAIRS IN SKARN DEPOSITS AND THEIR GEOLOGICAL SIGNIFICANCE

Lin Wenwei, Zhao Yiming and Jiang Chongjun

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

Abstract

Studies of skarns related to Fe, Cu, Mo, W and Sn mineralizations show that the paragenetic clinopyroxene-garnet pairs in skarns of different mineralization types each have their specific composition and ferriferous ratios. In the direction of Fe-Cu-Mo-W-Sn, the diopside-andradite pair in skarn grades progressively into hedenbergite-grossular pair, accompanied by the increase in K_p value. According to mineral assemblages in skarn and composition of paragenetic pyroxene-garnet pair, oxygen fugacities for the formation of various mineralized skarns have been calculated; the formulae for estimating formation acidities of skarns are given on the basis of the composition of paragenetic clinopyroxene-garnet pair (see formulae 19, 20 in the paper proper). In this way, several oxygen fugacity-acidity phases have been distinguished: high oxygen fugacity-low acidity phase, characterized by $\log f_{O_2} \geq -20$ and $pH \geq 5$ or 5.5; intermediate oxygen fugacity-normal acidity phase, with $\log f_{O_2} = -20 - -23$ and $pH = 4.5 - 5.9$; low oxygen fugacity-high acidity phase, with $\log f_{O_2} \leq -23$ and $pH = 3.5 - 5.5$. Various mineralized skarns were formed under the condition of $\log f_{O_2} = -26 - -17$ and $pH = 3.5 - 7.5$.

The variation trend of oxygen fugacity-acidity during the formation of various types of skarns is discussed; it is also pointed out that deep internal relations in rock-forming and ore-forming geologic-geochemical characteristics and metallogenic physicochemical conditions do exist among magmatism, skarnization, acidic leaching metasomatism and metallization in the process of the formation of skarn deposits.