

湖南柿竹园矽卡岩-云英岩型 W-Sn-Mo-Bi 矿床地质和成矿作用^{*}

毛景文 李红艳

B Guy

(中国地质科学院矿床地质研究所, 北京)

(法国圣太田高等矿业学院地质系, 圣太田)

L Raimbault

(法国巴黎高等矿业学院地质和矿物中心, 巴黎)

提 要: 柿竹园钨多金属矿床由三个阶段不同成矿作用复合叠加而形成。它们分别与似斑状黑云母花岗岩、等粒黑云母花岗岩和花岗斑岩脉有着成因联系。第一阶段矿化包括含矿块状钙质矽卡岩和含矿退化蚀变岩; 第二阶段为云英岩矿化, 在空间上叠加于块状矽卡岩及外部的大理岩; 第三阶段为与锰质矽卡岩相伴生的铅锌银矿化。本文详细地描述了前两阶段矿化的地质和成矿地球化学特征, 并探讨了其成矿过程。在此基础上, 建立了柿竹园矿床的多阶段成矿模式。

主题词: 矽卡岩 云英岩 钨多金属矿化 成矿模式 柿竹园

柿竹园是一个超大型钨多金属矿床, 享有“有色金属博物馆”之美誉, 其钨和铋金属储量均占世界第一。柿竹园矿床不仅富有钨、锡、钼、铋和铍多金属, 而且也是一个巨大型氟矿床, 还以广泛发育钙质矽卡岩和云英岩型矿化而著称^[7-9, 25]。近年来, 发现有与钨多金属矿化、铅锌银矿化有关的锰质矽卡岩^[4]。与柿竹园钨多金属矿床成矿有关的花岗质岩石不但具多阶段成矿特征性^[6, 9, 25], 而且是一种十分有益于成矿的 BELIF 和高热 (HHP) 花岗岩^[6]。通过对柿竹园矿床的进一步深入工作, 本文尝试以矽卡岩和云英岩为重点, 讨论该矿床地质、成矿作用及成矿的过程。

1 地质背景简介

柿竹园钨多金属矿床位于华南褶皱系湘南拗陷槽。该区出露有前寒武纪灰色变杂砂岩, 中泥盆统跳马涧组砂岩, 棋梓桥组白云质灰岩, 上泥盆统余田桥组泥灰岩、泥质条带灰岩、碳质条带灰岩, 锡矿山组白云质灰岩。泥盆系余田桥组和棋梓桥组为矿化的主要围岩。

出露于柿竹园矿区的燕山期千里山黑云母花岗岩株为一个复式岩体, 出露面积约 10km²。从早到晚有似斑状黑云母花岗岩 (152×10⁶a)、等粒黑云母花岗岩 (136×10⁶~137×10⁶a)、花岗斑岩 (131×10⁶a) 和辉绿岩脉。前两者与钨多金属矿化有着明显的成因联系, 花岗斑岩与铅

^{*}地质行业基金资助项目, 编号 90003

毛景文, 男, 39 岁, 研究员, 从事钨、锡、铋矿床和矿床地球化学研究。邮政编码: 100037

1995-7-19 收稿; 1995-11-13 修改回

锌银矿化密切相关。

矿区及周围的褶皱构造及北东向和南北向高角度断裂对千里山花岗岩体、花岗斑岩脉及煌斑岩脉的侵位起着积极作用。在花岗岩体多阶段侵位和冷凝期间于岩体隆起部位及周围地层中产生三组破裂(节理)系统。这些破裂系统为形成矽卡岩和云英岩矿脉之空间。

2 变质作用和交代作用

2.1 变质作用

早阶段接触变质作用引致纯灰岩变为大理岩,泥质灰岩和泥质岩薄层变成透辉石质大理岩及一系列钙质硅酸盐角岩。由于强烈的矽卡岩作用和分布广泛的矽卡岩,在柿竹园矿区角岩保存的比较少,也很少为大家所关注。在白色厚层块状大理岩中或多或少都会有填隙状透辉石,其 Hd 分子小于 5 % (图 1)。大理岩中的泥质岩薄层及泥岩变成诸多种类角岩,例如,钙铝榴石透辉石角岩、硅灰石角岩、透辉石角岩、硅灰石符山石角岩、白云母钾长石角岩及葡萄石蛭石绿泥石角岩。这些角岩的共同特点是矿物粒度细,分布依赖于原沉积岩。兹因不同的耐风化程度,角岩条带常凸出大理岩层。角岩类型及发育程度取决于灰岩中泥质组分及与花岗岩体的距离。一般来讲,钙铝榴石透辉石角岩、透辉石角岩和白云母钾长石角岩分布于近岩体接触带,而硅灰石角岩、硅灰石符山石角岩和葡萄石蛭石绿泥石绢云母角岩远离岩体。在角岩发育的局部可以见到分带现象。

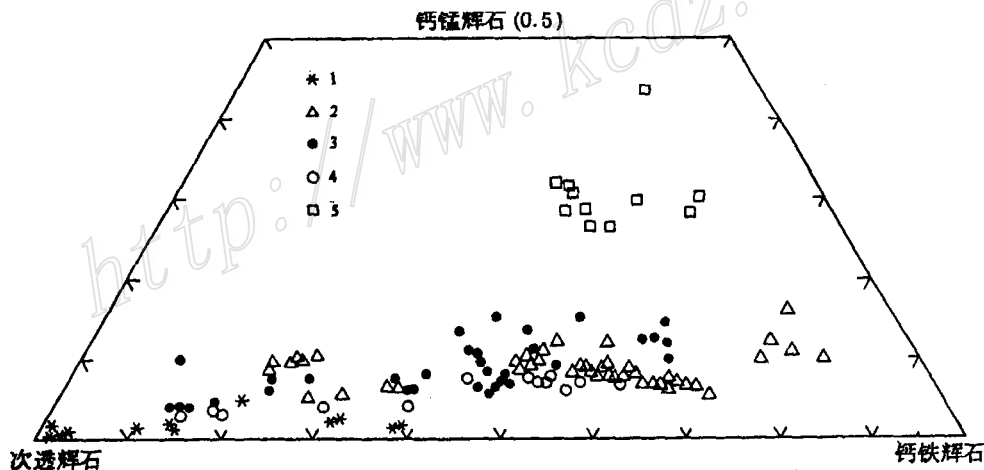


图 1 角岩和矽卡岩中辉石成分图

1—角岩;2—块状矽卡岩;3—退化蚀变岩;4—矽卡岩脉;5—锰质矽卡岩

Fig. 1. Composition of pyroxene in hornfels and skarn.

1—Hornfels; 2—Massive skarn; 3—Retrograde altered rock; 4—Skarn vein; 5—Manganese skarn.

角岩中的符山石通常呈短柱状,成分相对富镁贫铁(图 2),MgO 含量 1.72 %~3.40 %,FeO 含量 0.5 %~4.5 %,绝大部分测试样品的 FeO 含量低于 3.5 %。除填隙块状大理岩中方解石之间的透辉石外,角岩中透辉石的 Hd 分子变化在 15 %~30 %之间(图 1)。角岩中长

石类为钾长石($Or=90.74\sim98.13$)和钙长石($An>90$)两类,缺少钠长石。

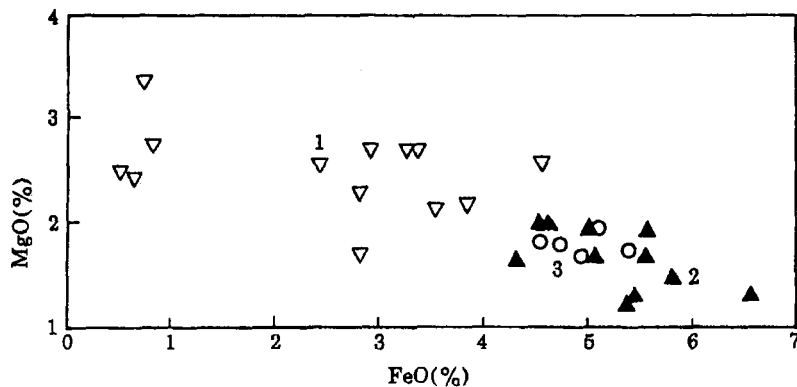


图2 角岩和矽卡岩中的符山石成分

1—角岩;2—块状矽卡岩;3—脉状矽卡岩

Fig. 2. Composition of vesuvianite from hornfels and skarn.

1—Hornfels; 2—Massive skarn; 3—Vein skarn.

2.2 块状矽卡岩

在千里山花岗岩体周围,块状矽卡岩广泛出露。仅柿竹园矿区的矽卡岩体长1200 m、宽1000 m,厚50~500 m^[7]。尽管王书凤等(1988)提及有内矽卡岩(endoskarn)的存在,但本次工作认为所有的块状矽卡岩基本上都是外矽卡岩(exoskarn)。由于原岩为大理岩,矽卡岩的矿物组成十分简单,主要有石榴石、辉石、符山石和硅灰石。石榴石含Ad分子16~84(图3),辉石含Hed分子22~89(图1),符山石相对富FeO(4.3%~6.6%),贫MgO(1.2%~1.9%)(图2)。

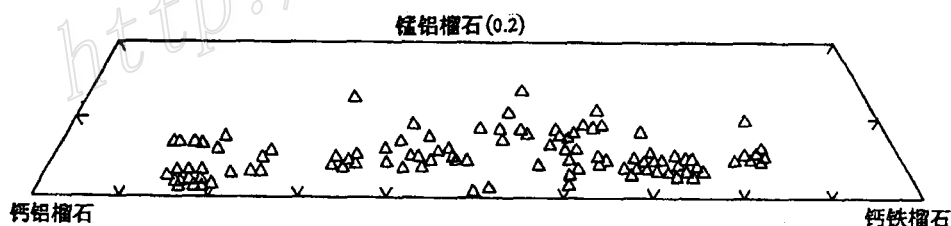


图3 块状矽卡岩的石榴石成分图解

Fig. 3. Composition of garnets from massive skarn.

千里山花岗岩体周围块状矽卡岩的形成很难用单纯化学组分扩散作用解释^[33,35,36]。来自岩体的高温热液沿裂隙进行渗浸交代作用及扩散作用可能是其形成之主因。在柿竹园矿区,简单的矽卡岩分带,例如在岩体与围岩的接触带附近或沿裂隙两侧的矿物分带比较常见^[10]。但就整个块状矽卡岩体来讲,也有着一定的分带现象。即从岩体向外有:退化蚀变岩、石榴石矽卡岩、辉石石榴石矽卡岩、榴石辉石矽卡岩、层纹状辉石榴石矽卡岩、含榴石硅灰石符山石矽卡岩、含符山石硅灰石大理岩、泥质条带大理岩和块状大理岩。石榴石矽卡岩几乎全部由粗晶深

褐色石榴石组成,在石榴石之间有填隙的阳起石集合体和无色萤石集合体。辉石石榴砂卡岩和石榴石辉石砂卡岩中的辉石与石榴石呈嵌晶构造,辉石呈长柱状,石榴石也为自形晶,个别晶体具环带构造。利用电子探针对一些具环带的石榴石晶体沿横切面进行系统分析表明,大多数成分变化不明显或无规律性,仅个别晶体表现出从中心到边缘,Ad 分子逐渐增加,Gross 分子和 Sp+Alm 分子降低。层纹状辉石石榴石砂卡岩虽然也是由石榴石和辉石组成,但具有明显的层纹状构造,即由辉石条纹与石榴石条纹相间产出。由于在周围大理岩中未见这种均匀的条纹构造,该层纹状岩石似乎是交代过程中的一种自组织现象(Self organization)^[18]。含石榴石硅灰石符山石砂卡岩呈脉状,由深绿色粗晶长柱状(0.5~15 cm)符山石呈放射状、束状自脉壁向内生长。在阳起石晶体之间有填隙的浅色石榴石(Ad 17~19)。在局部也可以见到该脉状砂卡岩的矿物分带,即在中间带(10~30 cm 宽)以浅色石榴石为主,过渡带(5~10 cm)以符山石为主,边部带(3~5 cm)以硅灰石为主。在含石榴石符山石硅灰石砂卡岩脉之外的大理岩中,有符山石硅灰石脉沿裂隙发育,在两组砂卡岩脉的交汇处,形成放射状硅灰石集合体。

利用电子探针对各砂卡岩分带的辉石和石榴石进行了系统地测试。其结果表明从接触带向外,辉石的 Hed 分子逐渐增高,相反,石榴石的 Ad 分子则渐次降低(图 4)。单矿物石榴石砂卡岩中石榴石的 Ad 分子低于辉石石榴石砂卡岩中的石榴石。

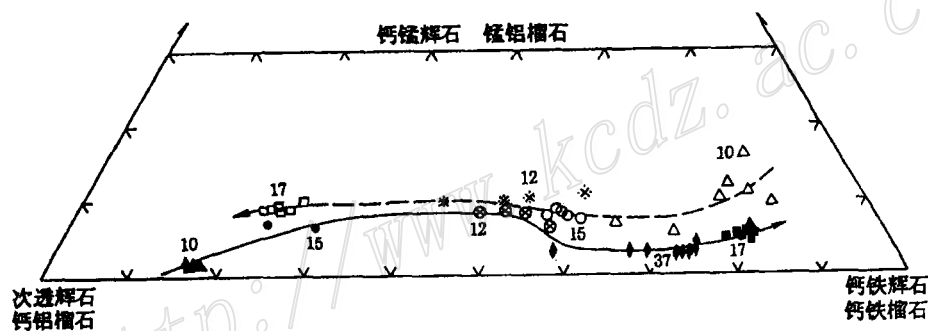


图 4 P-4 巷道砂卡岩分带中辉石和石榴石成分变化图

37—石榴石砂卡岩;17—辉石石榴石砂卡岩;15—石榴石辉石砂卡岩;12—层纹状辉石石榴石砂卡岩;10—含石榴石硅灰石符山石砂卡岩;实线为石榴石成分演化方向,虚线代表辉石成分演化方向(从围岩到岩体)

Fig. 4. Variations in pyroxene and garnet composition of skarn zoning along No. P-4 gallery.

37—Garnet skarn; 17—Pyroxene-garnet skarn; 15—Garnet-pyroxene skarn; 12—Lamellar pyroxene-garnet skarn; 10—Garnetiferous wollastonite-vesuvianite skarn. The solid line stands for compositional evolution direction of garnet whereas the dash line for compositional evolution direction of pyroxene (from wall rock to the rock body).

除上述的砂卡岩类型外,石榴石符山石砂卡岩也比较常见。块状砂卡岩普遍含锡,大部分岩石的锡含量在 0.05 % 以上。Chen Jun et al. (1992) 报道砂卡岩主要造岩矿物含 SnO_2 0.09 %~0.67 %^[13]。钨和铋在局部富集成矿体,例如,太平里东的符山石石榴石砂卡岩中含有品位高达 3.5 % 的 WO_3 和 5.1 % 的 BiO 。钨主要呈白钨矿出现,含铋的矿物为辉铋矿。值得指出的是在矿化部位萤石和绿帘石大量聚集。

2.3 退化蚀变岩(Retrograde altered rocks)

在块状砂卡岩形成之后,于岩体附近接触带广泛出现原生砂卡岩的退化蚀变作用,或沿张

裂隙及在晚生云英岩脉旁侧的矽卡岩中均可见程度不一的退化蚀变现象,形成了退化蚀变岩或称复杂矽卡岩^[7,8]。在退化蚀变过程中,随着蚀变程度的加剧,蚀变岩的矿物组合也在发生变化。在不少手标本上或镜下可见到退化蚀变分带现象,即从原生块状矽卡岩向外有萤石磁铁矿次透辉石岩、磁铁矿萤石闪石岩、磁铁矿萤石绿泥石岩。这种空间分带的排列顺序也反映了蚀变作用在时间上的演化及强度增加。

萤石磁铁矿次透辉石岩通常呈细网脉状叠加于块状矽卡岩之上,明显交代石榴石和辉石等矿物。在交代强烈地段形成块体,并含有石榴石残体或在石榴石消失后由磁铁矿沿晶体环带排列成其假象。该岩石由次透辉石(70%~90%)、磁铁矿(10%~30%)和萤石(5%~15%)组成。次透辉石呈鲜绿色,部分晶体为中间浅绿而边部深绿,他形细粒集合体,粒径0.01~0.05 mm,干涉色相当鲜艳。次透辉石中的FeO与MnO呈正相关性,与MgO呈负相关关系。

磁铁矿萤石闪石岩是一种最发育的退化蚀变岩,由角闪石(30%~70%)、萤石(20%~35%)、磁铁矿(10%~30%)及少量石英、绿泥石、方解石、白钨矿、辉铋矿、辉钼矿组成,偶见褐帘石、绿帘石和葡萄石。该蚀变岩呈块状产出,其内亦见石榴石及次透辉石残体。闪石呈绿色,粒度较粗(1~3.5 cm),板状。利用电子探针分析数据在Leake(1978)的闪石分类图上投影^[23],可将闪石分为阳起石类和韭闪石类两个类型,以富碱质组分和FeO为特征。

磁铁矿萤石绿泥石岩通常发育在块状蚀变岩的中心部位,由绿泥石(25%~40%)、萤石(25%~30%)、磁铁矿(25%~30%)、石英(5%~25%)以及少量的绿帘石、铁铝-锰铝榴石、葡萄石、白钨矿、黑钨矿、辉铋矿、锡石、辉钼矿、磁黄铁矿、黄铁矿组成。局部富含钾长石,达10%~20%。在不少地段,微晶磁铁矿有序排列成Kwak(1981)描述的曲卷构造(wrigglite structure)^[22]。绿泥石的成分在Hey(1954)分类图上投影表明为蠕绿泥石(铁绿泥石)^[19]。

此外,还见有一些含石膏磁铁矿岩、绿泥石磁铁矿萤石岩。后者含萤石达70%~85%。总的来讲,退化蚀变岩不仅是钨、锡、铋(钼)矿石,而且是一种重要的氟矿石。

2.4 脉状矽卡岩

矽卡岩脉呈大脉和细网脉两种形式。大脉长几十米至上百米,宽10~50 cm,主要由粗晶及巨晶石榴石、符山石和白色萤石组成,还有填隙矿物白钨矿、辉钼矿、锡石和绿柱石等。尽管脉中的石榴石呈红色,但仍为钙铁榴石-钙铝榴石过渡系列,其Ad 20%~73%(图5),Sp分子小于10%。符山石成分与块状矽卡岩中的符山石成分同,FeO 4.6%~5.4%,MgO 1.7%~1.9%(图2)。矽卡岩大脉中的矿物具有分带现象,中间以粗晶-巨晶石榴石为主,两侧为长柱状符山石及填隙状石榴石。部分脉则含微量符山石,以石榴石和萤石为主要组成。矽卡岩大脉在生成时间上既晚于块状矽卡岩,也晚于主要退化蚀变岩,与云英岩同步,可见矽卡岩脉与云英岩相互切割之现象。这类矽卡岩脉本身就是一种富矿石,WO₃含量在1%~6%。

细网脉状矽卡岩脉叠加于接触带附近的退化蚀变岩上,主要由石榴石及少量符山石组成,边侧偶见少量次透辉石。石榴石与符山石的成分与矽卡岩大脉中相应矿物类同。

在云英岩脉发育过程中还伴生有一些细微脉状或细网脉的石榴石脉和石榴石蔷薇辉石脉。该类脉亦可以分为两种产出状态:其一分布于云英岩大脉边侧,呈一系列细微脉,由石榴石、黑云母和白钨矿组成。石榴石属于铁铝榴石-锰铝榴石过渡系列,Sp+Alm大于90%。其中Alm 42.90%~51.88%,Sp 41.85%~49.53%;其二呈细网脉分布于Wang Changlie et al(1982)定义的大理岩矿化带^[32],与一系列Sn、Be矿化的云母脉(白云母和脆云母)、绿泥石-硫化物脉、电气石脉等共生。该类脉由石榴石、蔷薇辉石组成。石榴石为锰铝榴石,Sp 63.66%

~87.26 %, Gross 10.55 %~27.37 %。蔷薇辉石含 MnSiO_3 72.81 %, CaSiO_3 9 %~17 %, FeSiO_3 9 %~15 %。

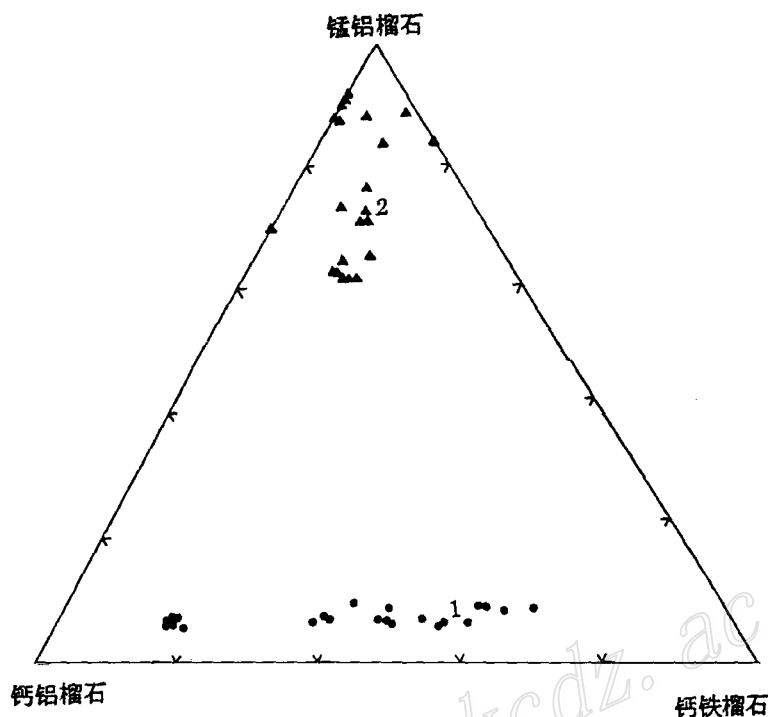


图5 矽卡岩脉中石榴石成分图解

1—矽卡岩大脉和叠加在退化蚀变岩上的细网脉; 2—与云英岩脉伴生或共生的矽卡岩细脉或细网脉

Fig. 5. Composition of garnet from skarn veins.

1—Large skarn veins and stockworks superimposed upon retrograde altered rock; 2—Veinlets or fine stockworks of skarn associated with greisen veins.

在柿竹园矿区及外围,除上述的几类矽卡岩外,还发育有与脉状 Pb-Zn 矿化有关的锰质矽卡岩。毛景文等(1994)已著文专门讨论^[4],此间不再重述。

2.5 矽卡岩及蚀变岩的形成过程

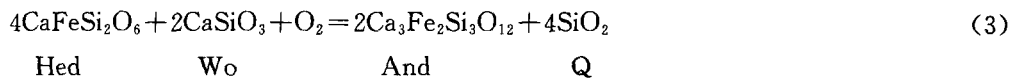
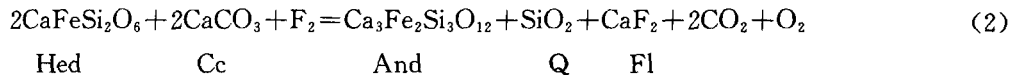
(1)块状矽卡岩的形成过程 对于矽卡岩的形成过程,许多学者曾作过详细地探讨^[10,15,16,20,21,26,36],Meinert(1993)在该方面进行了全面总结^[27]。越来越多的学者认识到在大多数矽卡岩、尤其是大的矽卡岩块体的生成过程中,渗滤交代作用与扩散交代作用并存,且以前者为主。柿竹园矿区的巨大块状矽卡岩正是由来自花岗岩体的热水溶液沿接触带附近通过渗滤交代作用及局部扩散作用而生成。从野外观察获知,硅灰石符山石脉代表着交代之前锋;随着交代作用增强,前锋不断向外移动,原矽卡岩脉被辉石石榴石矽卡岩或符山石石榴石矽卡岩所代替。交代作用开始沿几组断裂发育,渐次连成块体。

以石榴石辉石为主的矽卡岩的形成环境(氧逸度、硫逸度、温度及 X_{CO_2})相当类似^[27]。尽管在原生矽卡岩形成过程中, X_{CO_2} 小于 0.1^[29,30],但对成岩的影响则相当重要。在以往不少关于矽卡岩的成岩实验和成岩环境探讨中, CO_2 均被作为不可缺少的组分^[14,17,31]。在柿竹园矿区矽

卡岩形成过程中 CO_2 也是一种活动组分,但无处不存在的萤石似乎揭示出氟对矽卡岩的生成起到更重要的作用。兹提出一种可能存在的反应式:

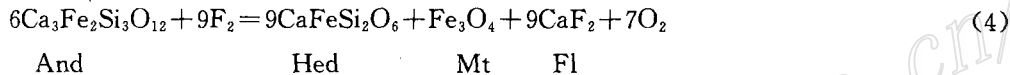


矽卡岩的形成首先沿裂隙发育,矿物生成顺序为硅灰石、符山石、辉石到石榴石。随着矽卡岩化不断发育,矽卡岩形成的前锋向外运移,在近接触带附近石榴石堆积越来越多,而且伴生萤石及少量石英。因此,矽卡岩的生成反应式可以写为:



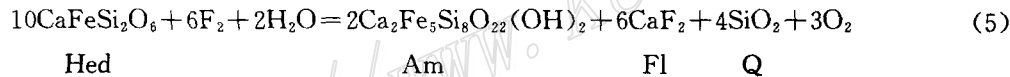
为了计算方便,石榴石和辉石分别选用钙铁榴石和钙铁辉石的分子式。

(2)退化蚀变岩形成过程 在柿竹园矿区,矽卡岩的退化蚀变过程是一个 F 、 H_2O 、 Na 和 K 组分的带入过程。细网脉状次透辉石发育标志着退化蚀变作用的伊始,其代表性蚀变反应式可以写为:

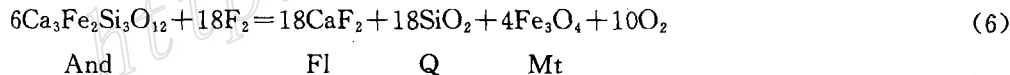


从反应式可以看出,随着温度降低和 f_{F_2} 增加,石榴石为辉石所交代,并伴随着磁铁矿和萤石的沉淀。

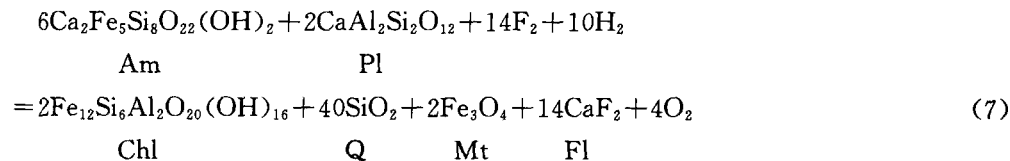
次透辉石化之后,水化作用开始。辉石被闪石所代替,反应式写为:



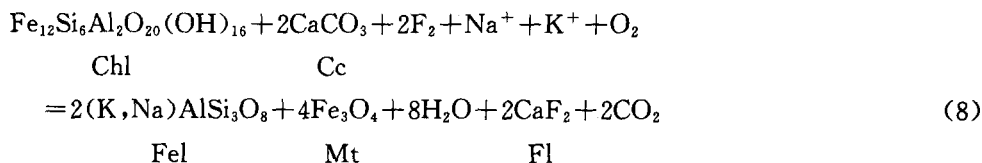
在该退化蚀变过程中,磁铁矿、萤石及石英总是伴随着角闪石出现。另外,还可见到石榴石直接蚀变为萤石、石英和磁铁矿集合体之现象,这一反应过程也可写成:



接着,随着蚀变强度增大,角闪石又为绿泥石所代替,其反应式为:



铝是形成绿泥石之必须,其来源推测为长石类的分解。随着退化蚀变作用的进一步加剧,碱质组分带入。绿泥石分解,碱性长石和磁铁矿生成,其反应过程写为:



在柿竹园矿区,碱性长石、磁铁矿和萤石组合代表着矽卡岩退化蚀变作用的终端。

3 云英岩及其矿化

在柿竹园矿区,云英岩及有关矿化同矽卡岩及有关矿化同样发育。云英岩矿化从时间上可分为两期,且以第二期为主。前一期云英岩出现于似斑状黑云母花岗岩体隆起上部,呈冠状和似层状。云英岩的主要组成矿物为黑云母和石英,还伴生有黄铁矿、黄铜矿、锡石、辉铋矿、黑钨矿、白钨矿和辉钼矿。由于云英岩是交代似斑状黑云母花岗岩所生成,原岩中的石英斑晶仍然保留。在局部还可见到由黑云母层纹与石英层纹交替出现的层纹状构造。在第二期的等粒黑云母花岗岩侵位期间,大量早期云英岩被熔化和切割,目前所见保存的部分均呈残体。

第二期云英岩广泛发育,一般出现在等粒黑云母花岗岩体隆起内外接触带的几百米范围内,但沿南西向断裂可延伸几公里。云英岩化叠加在原生块状矽卡岩、退化蚀变岩、角岩(包括大理岩)和第一期似斑状黑云母花岗岩(例如,野鸡尾岩枝)上。在柿竹园矿区,矿化分带比较明显。出于勘探工作的需要,Wang Changlie et al(1982)将其自下而上划分为^[32]:云英岩 W-Sn-Mo-Bi 矿体、云英岩-矽卡岩 W-Sn-Mo-Bi 矿体、矽卡岩 W-Bi 矿体和网脉状大理岩锡矿体。这一分带形式已被广泛地应用,例如 Kwak(1981)^[22],王书凤等(1988)^[8],陈毓川等(1993)^[1]。但这种分带不具成因意义,它把矽卡岩矿化和云英岩矿化两种矿化混在一起。事实上,矽卡岩中的矿化比较均一,且以 W、Bi、Sn 为主要成矿元素,支配矿化分带的主导因素是云英岩化。在云英岩化过程中,云英岩的产出状态和矿化元素在空间上具有分带,即岩体隆起部位的块状云英岩(W-Sn-Mo-Bi),叠加在矽卡岩之上的密集大脉状和稀疏脉状云英岩脉(W-Sn-Mo-Bi),叠加在大理岩之上的细网脉云英岩(Sn、Be、Cu),叠加于似斑状黑云母花岗岩之上细网脉云英岩(Sn、Cu)(图6)。

3.1 块状云英岩

云英岩以块状和不连续透镜状发育于花岗岩体的隆起部位,按照主要矿物组合,云英岩可分为白云母云英岩、黄玉云英岩、黑鳞云母云英岩和长石云母石英云英岩。这些云英岩的主要组成矿物有石英、白云母或黑鳞云母、黄玉、萤石、钾长石和钠长石(An_{0-10})及少量绿柱石、电气石、锆石、磷灰石、褐帘石、黑钨矿、白钨矿、锡石、辉铋矿、辉钼矿、钼矿、独居石、黄铁矿、黄铜矿、磁铁矿和钛铁矿。

3.2 云英岩脉

云英岩脉呈网脉状叠加于矽卡岩或退化蚀变岩之上(图7)。这些云英岩脉通常长几十米至上百米,宽几毫米至几十厘米。总的来讲,愈往下部,脉幅变宽,单位面积内脉数量越多。云英岩脉相互交叉,似乎在同一地点表现为多阶段成矿作用的先后叠加,但它们均为与等粒黑云母花岗岩浆侵位有关的热液成矿事件。云英岩同样可以分为黑鳞云母云英岩、白云母云英岩、碱性长石云英岩和黄玉云英岩。

在云英岩脉内,矿物总是以一定形式的排列组合。总体来讲有三种型式:①脉主要由石英组成,长石、云母、黄玉、萤石、白钨矿、辉钼矿、辉铋矿及锡石成条带状嵌于石英集合体之上;②从中间向两侧的矿物分带为:长石、黑鳞云母或白云母,石英或石英+萤石,白钨矿、黑钨矿、辉钼矿、辉铋矿、绿帘石、黄铁矿及石英、萤石。越靠近脉壁,矿石矿物及硫化物越富集;③从中间向两侧有:石英、萤石—石英、长石、黑鳞云母、脆云母、白云母—金属硫化物及绿帘石、褐帘石、绿泥石。柱状矿石矿物和帘石类自脉壁向内发育。

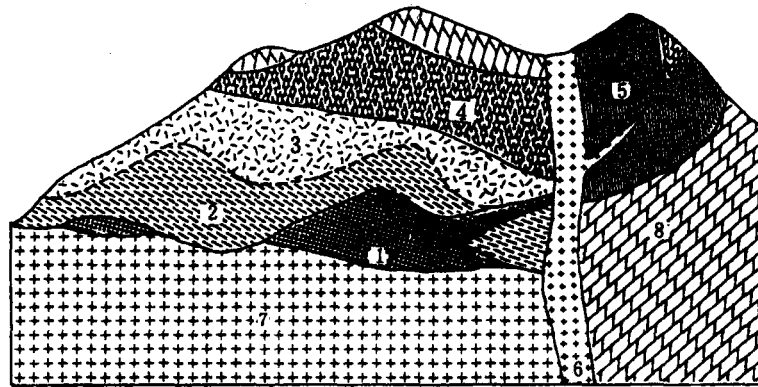


图6 柿竹园矿区云英岩矿化分带示意图

1—块状云英岩(W-Sn-Mo-Bi);2—密集大脉状云英岩(W-Sn-Mo-Bi);3—稀疏脉状云英岩(W-Sn-Mo-Bi);
4—细网脉状云英岩(Sn,Be,Cu);5—细网脉状云英岩(Sn,Cu);6—花岗斑岩;7—等粒黑云母花岗岩;8—大理岩

Fig. 6. Schematic diagram showing zonation of greisenization-mineralization in the Shizhuyuan ore district.

1—Massive greisen (W-Sn-Mo-Bi);2—Dense large vein greisen (W-Sn-Mo-Bi);3—Sparse vein greisen (W-Sn-Mo-Bi);4—Stockwork greisen (Sn,Be,Cu);5—Stockwork greisen (Sn,Cu);6—Granite porphyry;
7—Equigranular biotite granite;8—Marble.

在绝大部分云英岩脉两侧均有原生矽卡岩的退化蚀变作用发生。蚀变带的宽度往往是脉本身宽度的二分之一或三分之一。

在云英岩脉中,黑钨矿:白钨矿(平均)为4:6,范围3:7~8:2。从分布空间上,白钨矿与黑钨矿在含量上呈反比。黑钨矿相对富集在距岩体附近的几十米范围内,向外则白钨矿愈来愈富集。在云英岩大脉中,两种钨矿物含量比较接近,在细脉中以白钨矿为主。在局部可见碱性长石云英岩中的黑钨矿被白钨矿交代假象。

3.3 细网脉云英岩

细网脉状云英岩形似蜘蛛网,在单位平方米中数量可达几十到上百条细脉。其主岩为大理岩或似斑状黑云母花岗岩(或称石英斑岩)。该云英岩细网脉发育于块状矽卡岩及大脉或大网脉状云英岩之上。另一方面,该类云英岩十分复杂,实际上由诸多不同类型脉共生复合在一起,它们包括萤石白云母脉、萤石脆云母脉、绿泥石硫化物萤石脉、白云母石英脉、石英电气石脉、萤石锡石硫化物脉以及少量刚玉萤石脉和锰铝榴石蔷薇辉石脉。这些细网脉的特点是石英含量低,富铝矿物脆云母和刚玉多,萤石广泛发育;含钨矿物较少,且以白钨矿为主,锡石、硫化物和铍矿物高度聚集。迄今已鉴定出9种含铍矿物,即硅铍石、绿柱石、日光榴石、塔菲石、金绿宝石、铍榴石、硅铍钇矿、含水硅铍石和含铍脆云母^[7,24]。

3.4 远接触带云英岩化

前文已述及,在柿竹园矿区有一组NE向断裂发育,并在云英岩矿化之后有花岗斑岩沿该组断裂侵位及伴随有铅锌银矿化。本次工作在柿竹园矿区外围的七形坪和横山岭铅锌银矿区,见在花岗斑岩脉侵位之前也有云英岩矿化。以金云母石英为主的云英岩脉往往叠加在由萤石、

电气石组成的氟硼质交代岩之上。云英岩中的矿物组成除金云母和石英外,还有萤石、绿泥石、刚玉、电气石、白钨矿、日光榴石、锡石、黄铁矿、黄铜矿、闪锌矿、脆云母和绢云母。此外,还有与之相伴的锰质矽卡岩脉,组成矿物有锰铝榴石、蔷薇辉石、锰质辉石等^[4]。

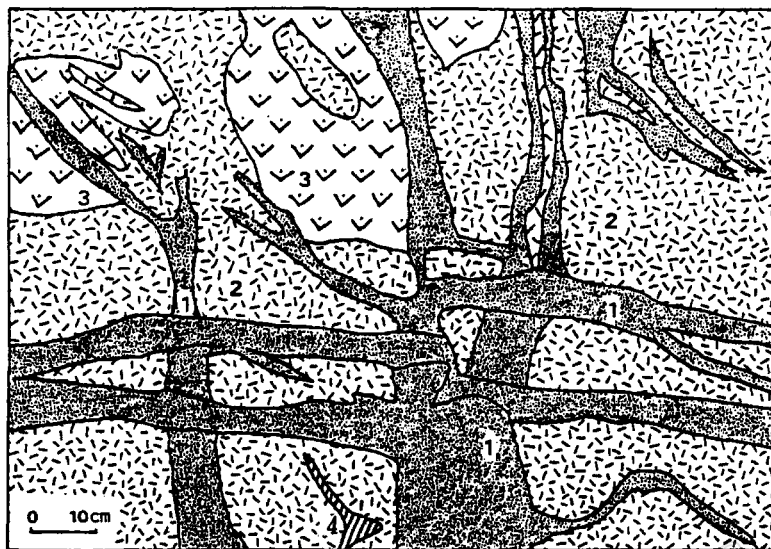


图 7 叠加在矽卡岩之上的网脉状云英岩

1—云英岩脉;2—退化蚀变岩;3—原生矽卡岩;4—锰质矽卡岩脉

Fig. 7. Stockwork greisen superimposed upon massive skarn.

1—Greisen vein; 2—Retrograde rock; 3—Primary skarn; 4—Manganese skarn vein.

3.5 云英岩化特点和形成过程

根据挥发组分种类和组合,中国与锡矿床有关的花岗岩可以划分为富氟花岗岩、富硼花岗岩和硼氟兼富花岗岩(陈毓川等,1995)^[2]。但与钨矿床或钨多金属矿床有关的花岗岩似乎主要为富氟花岗岩。在柿竹园矿区,尽管花岗岩中有副矿物黑电气石及退化蚀变岩和云英岩中的黑电气石-镁电气石过渡系列、硼镁钙矿、硼镁铁矿等,但矿区内 B/F 之比低于万分之一。事实上,柿竹园也是一个巨大氟矿床^[25]。

柿竹园矿区内的千里山复式花岗岩体是一个典型的高热(HHP)花岗岩。三个阶段花岗岩都曾经历过强烈分异作用,并以第二期的等粒黑云母花岗岩的分异演化程度最高^[25]。在与等粒黑云母花岗岩有关的矿化中也发育有含矿矽卡岩脉,但矿化的主体为云英岩。云英岩自下而上在空间上有分带现象,类似于 Scherba(1970)提出的云英岩矿化蚀变模型^[28]。除了在花岗岩隆起部位的块状云英岩外,在块状矽卡岩之上叠加有网脉状云英岩、和叠加在大理岩或似斑状黑云母花岗岩枝之上的细网脉状云英岩。对云英岩矿化而言,从矽卡岩到其它岩石(大理岩和似斑状黑云母花岗岩)是一个明显的构造-岩石界面。在花岗岩隆升过程中,大网状破裂系统发育于周围先期形成的矽卡岩中,这些破裂穿过该岩石界面后即变成细网状。随后,热水溶液沿这些裂隙沉淀成矿,并形成了自接触带向外的元素分带现象,即 W、Sn、Mo、Bi→Sn、Be、Cu、F。除了成矿元素外,从接触带向外表现出的分带特点为:Al 增高(由黑云母、白云母变为脆云

母、白云母、绢云母组合), Mn 增多(从铁锰铝榴石到锰铝榴石), 铁减少(黑钨矿变为白钨矿)和硅降低(石英和长石类骤然递减)。

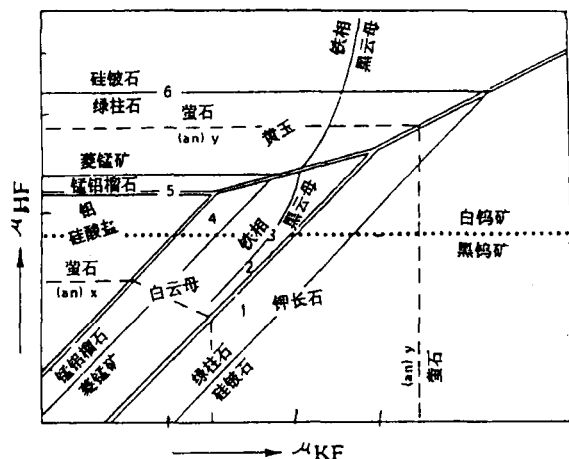


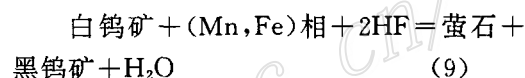
图 8 云英岩化地球化学演化图

(据 Burt, 1981)^[12]

图上的号码及说明见文中

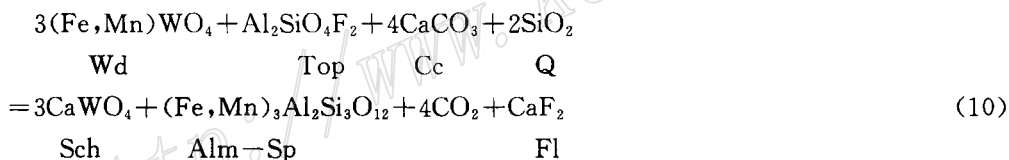
Fig. 8. Geochemical evolution of greisenization (after Burt 1981).

至于柿竹园矿区云英岩化的地球化学演化,可以与 Henderson 斑岩铜钼矿床(Burt, 1981)进行类比^[12]。虽然千里山花岗岩与 Hendersen 花岗岩分别属于 S 型和 I 型花岗岩,但两者同属富 F 花岗岩类。因而, F 可以用于指示云英岩演化过程(图 8)。图上标明的六个点代表着柿竹园矿区云英岩形成和演化过程:①钾长石区代表着含绿柱石花岗岩;②花岗岩被蚀变成黑云母云英岩,主要持钨矿物是黑钨矿;③黑云母云英岩和白云母云英岩呈大网脉状产出,但部分黑云母变化为白云母和(或)绿泥石磁铁矿。在原图上的虚线代表了一个可能的反应过程:



对比柿竹园矿区云英岩的矿物组合演变状况,该虚线也可以用一个新的方程所代替,

即：



从该方程可以发现黑钨矿为白钨矿所代替;黄玉变成萤石以及形成铁铝-锰铝榴石;④在细网脉云英岩中,云母是白云母,白钨矿和锰铝榴石含量骤然增多;⑤铝硅酸盐矿物,像脆云母、绢云母、刚玉广泛产出,并伴随萤石的大量堆积;⑥随着氟的增多,萤石与一组含铍矿物像硅铍石、金绿宝石、塔菲石、绿柱石、日光榴石等及一组含 Fe-Cu-Zn 金属硫化物沉淀。总之,随着 α_F 和 α_{H^+} 升高, α_K 降低,从接触界面向外出现云英岩化及矿化分带现象。时间上从早到晚也有类似的演化趋势。例如,在柿竹园矿区广泛发育呈黑钨矿假象的白钨矿。

4 讨论和结论

矽卡岩-云英岩复合型锡矿床是一种重要的锡矿床类型,大约占世界原生矿床锡储量的30%(Ulasov,1968)^[34]。Kwak(1987)曾对该类型矿床进行过总结^[22]。尽管也见报导一些矿化云英岩脉出现于一些矽卡岩钨矿床中^[16],但柿竹园是一个少见的矽卡岩-云英岩复合型钨锡钼铋多金属矿床。

柿竹园地区的成矿作用与燕山期千里山花岗岩体侵位具有密切联系。三个阶段花岗岩的

连续侵位,均伴随有多金属矿化。该成岩-成矿的全部过程可以模式化为图 9。

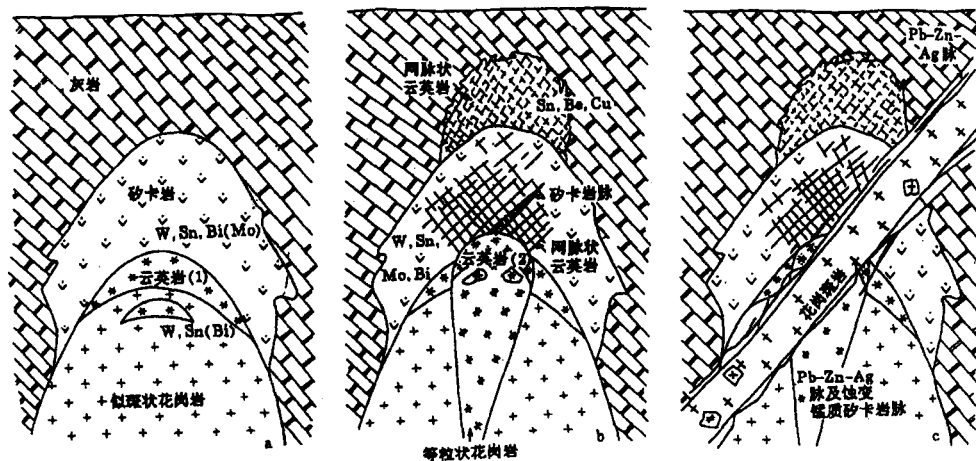


图 9 柿竹园多阶段成岩-成矿演化模式图

Fig. 9. Multi-stage rock-forming and ore-forming evolution model of the Shizhuyuan ore deposit.

似斑状黑云母花岗岩是千里山复式花岗岩体中的第一次和最大一次侵位事件,在其侵位过程中,伴随大面积角岩化和块状矽卡岩及在岩体隆起部位形成鸡冠状云英岩体(图 9a)。由于围岩为泥质灰岩类,所以形成的角岩以大理岩和钙质硅酸盐类为主,矽卡岩为钙质矽卡岩类。巨大的矽卡岩体似乎有分带现象,但并非由双交代作用所形成,而是由热水溶液沿裂隙渗透交代,逐渐连成整体。并且总体上产生了从接触带向外:石榴石—石榴石+辉石—辉石+石榴石+符山石—符山石+硅灰石的排布规律。与一般矽卡岩的退化蚀变作用不同,柿竹园矿区原生矽卡岩的退化蚀变作用以首先形成次透辉石和磁铁矿组合为特征。然后,经历了阳起石+磁铁矿+萤石,绿泥石+磁铁矿+萤石到碱性长石+萤石+绿泥石+磁铁矿(+黑云母+石英)几个变化阶段。整个退化蚀变作用向着水化作用增强、 f_F 增高、铁质元素不断析出的方向递变。最后以碱质、硅质组分富集而告终。在原生矽卡岩形成之同时,白钨矿和辉铋矿沉淀。在退化蚀变过程中原分散在石榴石等矿物中的锡活化并形成细晶锡石^[13],也有白钨矿、辉铋矿及辉钼矿生成。该阶段辉钼矿钼-钨同位素等时年龄为 151×10^6 a^[3]。

第二期的等粒黑云母花岗岩($136 \times 10^6 \sim 137 \times 10^6$ a)的侵位和冷凝引致在周围块状矽卡岩和大理岩中形成网状破裂系统。从矽卡岩过渡到大理岩,由于岩性的不同及与岩体距离之变化,该网状破裂系统在前者中比较宽大,在后者中细小密集。等粒黑云母花岗岩分异演化程度比较高,其分异指数平均 95.8。在演化之晚期,挥发组分(以 F 和 H₂O 为主, B 和 Cl 次之)、碱质元素和成矿元素高度聚集。在围岩网状破裂系统形成后,热水溶液向上运移及沉淀成矿(图 9b)。在网脉状云英岩形成之同时,也发育有少量大网脉和细网脉状钙质矽卡岩和锰质矽卡岩。张理刚(1989)研究表明与云英岩成矿有关的热水溶液以岩浆水为主^[11],向外有少量大气降水参与。受温度、 f_F 及围岩组分的影响,成矿元素在空间上具明显的分带性,即下部 W-Sn-Mo-Bi,上部 Sn-Be-Cu。白钨矿与黑钨矿之比从下到上降低,在成矿晚期及后期部分黑钨矿变成假象白钨矿。另外,由接触带向上,Fe、Si、Li、K、Na 组分减少,Al、Ca、Mn 组分增高。

花岗斑岩(131×10^6 a)在等粒黑云母花岗岩定位后不久沿 NE 向断裂成群产出,伴随着 Pb-Zn-Ag 矿化及锰铝榴石、蔷薇辉石、锰橄榄石、锰质辉石、日光榴石、菱锰矿组合的锰质矽

卡岩(图 9c)。

在约 20 百万年内,三次成岩成矿作用出现于柿竹园如此小的一个地区,这也是为什么在此形成超大型矿床的因素之一。

在本项研究过程中,曾得到王昌烈、胥友志的帮助。初稿完成后,得益于赵一鸣的指教,在此一并致谢。

参 考 文 献

- 1 陈毓川,朱裕生. 中国矿床成矿模式. 北京:地质出版社,1993,201~203
- 2 陈毓川,毛景文. 桂北地区矿床成矿系列和成矿历史演化轨迹. 南宁:广西科学技术出版社,1995,393~413
- 3 李红艳,毛景文,孙亚莉等. 柿竹园钨多金属矿床铼-钨同位素等时线年龄研究. 地质论评,1996,42(3)
- 4 毛景文,李红艳,王平安等. 湖南柿竹园钨多金属矿床中的锰质矽卡岩. 矿床地质,1994,13(1):38~48
- 5 毛景文,李红艳,裴荣富等. 千里山花岗岩体地质地球化学及与成矿关系. 矿床地质,1995,14(1):12~25
- 6 毛景文,李红艳,裴荣富. 千里山花岗岩体成岩时代和成岩物质来源. 矿床地质,1995,14(3):235~242
- 7 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,1987,66~141
- 8 王书凤,张绮玲. 柿竹园矿床地质引论. 北京:北京科学技术出版社,1988,46~117
- 9 杨超群,田焕章,杨世义. 湘南东坡网脉状云英岩-矽卡岩复合型钨钼铋矿床. 中国地质科学院宜昌地质矿产研究所分刊,1980,1(1):76~93
- 10 赵一鸣,林文蔚,毕承思等. 中国矽卡岩矿床. 北京:地质出版社,1990,354
- 11 张理刚. 湖南东坡地区千里山花岗岩和钨多金属矿床稳定同位素地球化学. 桂林地质学院学报,1989,9:259~267
- 12 Burt D M. Acidity-salinity diagrams, application to greisen and porphyry deposits. Econ. Geol., 1981,76:832~844
- 13 Chen Jun, Halls C, Stanley C J. REE Contents and patterns in major skarn minerals from Shizhuyuan deposits, S. China. Geochemical Journal., 1992,26(3):147~158
- 14 Einaudi M T. Graphical analysis of some skarn assemblages in the system Ca-Fe-Mg-Si-H₂O-CO₂-O₂ [abs.]; Ecos (Am. Geophys. Union Trans.), 1975,56:1081
- 15 Einaudi M T. Petrogenesis of the copper bearing skarn at the Mason Valley Mine, Yerington district, Nevada. Econ. Geol., 1977,72:769~795
- 16 Fontelles M, Soler P, Demange M, Derre C, Kerier-Schellen A D, Verkaeren J, Guy B, Zahm A. The scheelite skarn deposit of Salau (Arize, French Pyrenees). Econ. Geol., 1989,84:1172~1209
- 17 Greenwood H J. Mineral equilibria in the system MgO-SiO₂-H₂O-CO₂. In: Abelson P H, ed. Researches in Geochemistry I. New York: Wiley, 1967,542~547
- 18 Guy B. Contribution a l'etude des skarns de Costabonne (Pyrenees Orientales, France) et a la theorie de la zonation metasomatique. These de Doct. et Sciences, Universite P. and M. Curie, Paris, 1988,982p.
- 19 Hey M H. A new review of the chlorite. Mineral Mag., 1954,30:277
- 20 Kerrick D M. The genesis of zoned skarns in the Sierra Nevada, California. J. Petrol., 1977,18:144~181
- 21 Korzhinskii D S. Theory of metasomatic zoning (translation Jean Agrell). Oxford: Clarendon Press, 1969,162p.
- 22 Kwak T A P. Geology and genesis of the F-Sn-W-(Be-Zn) skarn (wrigglite) at Moina, Tasmania. Econ. Geol., 1981,76:439-467
- 23 Leake B E. Nomenclature of amphiboles. Am. Mineral., 1978,63:1023-1053
- 24 Mao Jingwen. Geological characteristics and geochemistry of Shizhuyuan skarn tungsten polymetallic deposit, China: Ecole des Mines de Paris et Ecole des Mines de Saint-Etienne, 1991,114p.
- 25 Mao Jingwen, Li Hongyan, Perrin M, Raimbault L, Guy B. Spacio-temporal relationship of multiple phase of granitic rock to multiple periods of mineralization in the Shizhuyuan W-polymetallic deposit, south Hunan, China. Current Research in Geology Applied to Ore Deposits, Fenoll Hach-Ali, Torres-Ruiz, Gervilla (eds), 1993,633~636

- 26 Meinert L D. Skarn, manto and breccia pipe formation in sedimentary rocks of the Cananea Mining District, Sonora, Mexico. *Econ. Geol.*, 1982, 77: 919~949
- 27 Meinert L D. Skarns and skarn deposits. In: Sheahan P A, Cherry M E, eds. *Ore Deposit Models*, II, 1993, 117~134
- 28 Scherba G N. Greisens; *Internat. Geol. Review*, 1968, 12: 114~150 and 230~255.
- 29 Shimizu M, Iiyama J T. Zinc-lead skarn deposits of the Nakatatsu mine, Central Japan. *Econ. Geol.*, 1982, 77: 1000~1012
- 30 Shoji T. Role of carbon dioxide in skarn formation; Japanese Assoc. Mineralogists, Petrologists, Econ. Geologists *Jour. Spec. Issue* 2, 1980, 165~178
- 31 Slaughter J, Kerrick D M, Wall W J. Experimental and thermodynamic study of equilibria in the system $\text{CaO-MgO-SiO}_2\text{-O-CO}_2$. *Am. Jour. Sci.*, 1975, 275: 143~162
- 32 Wang Changlie, Xu Youzhi, Xie Ciguo, Xu Wenguang. The geological characteristics of Shizhuyuan W-Sn-Mo-Bi deposit. *Tungsten Geology Symposium*, Jingxi, China, 1982, 413-425
- 33 Tompson A B. Calc-silicate diffusion zones between marble and pelitic schist. *Jour. Petrology*, 1975, 16: 314-346
- 34 Vlasov K A. Genetic types of rare-elements deposits. *Geochemistry and Mineralogy of Rare Elements and Genetic Types of Their Deposits*, II, Acad. of Science, U. S. S. R
- 35 Vidale R. Metasomatism in a chemical gradient and the formation of calc-silicate bands; *Am. Jour. Sci.*, 1969, 267: 857-874
- 36 Zharikov V A. Skarns; *Internat. Geol. Rev.*, 1970, 12: 541~559, 619~647, 760~775

GEOLOGY AND METALLOGENY OF THE SHIZHUYUAN SKARN-GREISEN W-Sn-Mo-Bi DEPOSIT, HUNAN PROVINCE

Mao Jingwen and Li Hongyan

(*Institute of Mineral Deposits, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037*)

Key words: skarn, greisen, polymetallic tungsten deposit, Shizhuyuan

Abstract

The Shizhuyuan deposit is the largest of the economically important polymetallic tungsten deposits in China. The deposit occurs within the thermal aureoles of the Yanshanian felsic intrusion which was emplaced into Devonian carbonate and marls. The mineralizations in the deposit can be divided into three stages, which are genetically associated with the three episodes of granitic rocks, i. e. pseudoporphyratic biotite granite, equigranular biotite granite, and granite porphyry.

During the emplacement of the pseudoporphyratic biotite granite, metamorphism and subsequent skarnization were developed around the stock. The pure limestone was transformed to marble, and marls and argillite interlayers to a series of hornfels. Due to the strong subsequent skarnization, most hornfels were transformed into skarns in the Shizhuyuan area. The skarn mainly consisting of calcic skarn is distributed around the granite stock. The

skarn exhibits massive structure and is mainly composed of garnet, pyroxene, vesuvianite, wollastonite and interstitial fluorite, scheelite, bismuthinite. The distribution, composition, mineralogy and relationships of alteration facies suggest that they were formed as a result of progressive reaction of an inflowing hydrothermal solution with a generally uniform limestone, and that the dominant effect of this interaction was the progressive removal of Ca and addition of other constituents to the altered rocks. Following the formation of primary skarn, skarn was destroyed by retrograde altered rocks including subsalite-magnetite-fluorite rock, magnetite-fluorite-actinolite rock, and chlorite-magnetite-fluorite rock. The retrograde alterations of the skarns are characterized by progressive addition of fluorine, alkaline components, silica, and tin, tungsten, molybdenum and bismuth. It should be emphasized that a subsalite-magnetite-fluorite rock would be extensively developed at the stage of the transformation from primary skarn to actinolite-magnetite-fluorite rock. A zoning from garnet-pyroxene skarn or garnet skarn, subsalite-magnetite-fluorite rock, actinolite-magnetite-fluorite rock, to chlorite-magnetite-fluorite rock can be frequently recognized in the Shizhuyuan mine. Furthermore, all retrograde altered rocks contain scheelite, cassiterite, molybdenite and bismuthinite.

During the emplacement of equigranular biotite granite, skarn veins several dozen millimeters wide were formed, comprising big grained garnet and vesuvianite, interstitial scheelite, wolframite, cassiterite, and molybdenite, but mineralization of this stage predominantly occurred as big or fine stockwork greisenization, which was superimposed on the primary massive skarn and surrounding marble. The W-Sn-Mo-Bi-bearing greisen can be divided into topaz greisen, protolithiolite greisen, muscovite greisen and margarite greisen. Meanwhile, a lot of calcic skarn veinlets, and manganese skarn veinlets consisting of rhodonite, spessartine-almandine solid solution, spessartine, and helvite were developed beside the greisen veins. The greisenization is responsible for mineralization zonation, i. e. W-Sn-Mo-Bi, and Sn-Be-Cu-F zones from the contact outward in the deposit.