

都龙锡锌矿床绿泥石特征及其成矿意义^{*}

廖震^{1,2}, 刘玉平^{1* * *}, 李朝阳³, 叶霖¹, 刘世荣¹, 郑文勤¹

(1 中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550002; 2 有色金属矿产地质调查中心, 北京 100012; 3 中国科学院广州地球化学研究所, 广东 广州 510640)

摘 要 都龙锡锌超大型矿床是中国第三大锡石硫化物矿床, 其中的绿泥石化相当普遍, 并与矿化关系密切。本文在岩矿鉴定基础上, 利用电子探针对绿泥石进行了微区化学成分研究。研究结果表明, 该矿床绿泥石为富铁种属的假鳞绿泥石、鲕绿泥石、蠕绿泥石(铁绿泥石)及铁镁绿泥石, 指示形成于还原环境; 绿泥石为泥质岩或铁镁质岩受热液交代蚀变的产物。绿泥石结构的离子置换主要体现为 Fe 对 Mg 的置换, 反映其形成与含铁建造有关。绿泥石的形成温度为 231~304 ℃, 平均为 269 ℃, 属于中-低温范围。绿泥石的形成机制主要表现为溶蚀-结晶、溶蚀-迁移-沉淀结晶 2 种。绿泥石可能与锡成矿同期形成, 其与矿石矿物的生成关系表明, 燕山期岩浆活动对都龙矿床的叠加改造作用显著。

关键词 地质学; 绿泥石; 组成特征; 形成环境; 成矿意义; 都龙锡锌矿床; 滇东南

中图分类号 P618.43; P618.44

文献标志码 A

Characteristics of chlorites from Dulong Sn-Zn deposit and their metallogenic implications

LIAO Zhen^{1,2}, LIU YuPing¹, LI ChaoYang³, YE Lin¹, LIU ShiRong¹ and ZHENG WenQin¹

(1 State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, Guizhou, China; 2 China Non-ferrous Metals Resource Geological Survey, Beijing 100012, China; 3 Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, Guangdong, China)

Abstract

The Dulong superlarge Sn-Zn deposit is the third largest cassiterite sulfide deposit in China. Chlorite is one of the main hydrothermal alteration minerals genetically related to tin mineralization in this ore deposit. By means of microscopic and electron microprobe analysis, the user investigated chemical composition and texture of the chlorite and concluded that chlorites in the Dulong Sn-Zn deposit have the following characteristics: ① they are mainly Fe-rich chlorites composed of pseudothuringite, chamosite, prochlorite and brunsvigite, indicating a reducing environment during their user; ② they were produced by hydrothermal alteration of pelitic or mafic rocks, and the phenomenon that Fe-Mg substitution dominates the octahedral substitution suggests that their formation had to do with the iron-rich formation; ③ they were formed at temperatures of 231~304 ℃ (averagely 269 ℃), in the range of low-moderate temperature; and ④ both chlorites and cassiterite were formed in the Late Yanshanian magmatic hydrothermal ore-forming user that occurred under the low-moderate temperature reducing condition.

Key words: geology, chlorite, composition and texture characteristics, user environment, ore-forming implication, Dulong Sn-Zn deposit, southeastern Yunnan

^{*} 本文得到国家自然科学基金项目(40302026)、973 项目(G2007BC04008)和“危机矿山接替资源”项目(20089933)的联合资助

第一作者简介 廖震, 男, 1982 年生, 硕士, 主要从事矿床学、矿物学、地球化学研究。

^{**}通讯作者 刘玉平, 男, 1971 年生, 博士, 副研究员, 主要从事矿床学、地球化学、构造地质学、前寒武纪地质学研究。Email: yuping71liu@sohu.com

收稿日期 2009-11-07; 改回日期 2009-12-24。李德先编辑。

绿泥石在自然界广泛分布,是沉积岩、低级变质岩以及热液蚀变岩石的常见矿物之一(Deer et al., 1966)。研究表明(Cathelineau et al., 1985; 1988; Walshe, 1986; Decaritat et al., 1993),可以利用绿泥石的成分和结构的变化来推算其形成时的物理化学条件。都龙锡锌矿区绿泥石化相当普遍,并与矿化关系密切。由于前人对该矿床的绿泥石尚未开展过比较系统的研究,在一定程度上制约了对矿床成因认识的深化。本文在岩矿鉴定基础上,利用电子探针绿泥石进行了微区化学成分和背散射图像(BSE)研究,进而探讨绿泥石的成岩成矿意义。

1 矿床地质概况及绿泥石的产出特点

都龙锡锌矿床位于滇东南马关县都龙镇,是中国已探明的第三大锡石硫化物矿床(《中国矿床发现史·云南卷》, 1996),从北向南主要包括铜街、曼家寨、辣子寨 3 个矿段(图 1)。矿区出露地层主要有新元古界—下寒武统新寨岩组片岩、大理岩夹似层状砂卡岩、寒武系碎屑岩、碳酸盐岩。其中,新寨岩组为主要赋矿地层。区内岩浆活动强烈,燕山晚期老君山花岗岩主体出露于矿区北侧,并向南倾伏于矿区地层之下,燕山晚期花岗岩斑岩脉在区内分布也十分广泛。此外,在矿区东南部还出露发生了变形、变质的加里东期花岗岩。

绿泥石作为该矿床最重要的热液蚀变产物之一,分布相当普遍,除了分布在矿区北部的隐伏花岗岩和脉岩附近外,在含矿层状砂卡岩及片岩中也大量产出。绿泥石化与矿化关系密切,一般绿泥石化强的地段,矿化强度也相对较高。

研究表明,该矿床的流体包裹体均一温度范围为 240~400 °C、平均值为 318 °C(刘玉平, 1996);TIMS 锡石 U-Pb 年龄约为 80 Ma,略晚于燕山晚期老君山花岗岩第三期岩相花岗岩、石英斑岩的形成年龄(约 85 Ma)(刘玉平等, 2007)。结合矿相学和电子探针背散射图像研究,锡石与黄铜矿、银矿物、铋矿物以及绿泥石等密切共生,并穿切交代鲕状黄铁矿、铁闪锌矿、磁黄铁矿、云母和阳起石等。上述现象表明,该矿床的形成具有多期性,绿泥石化和锡(铜-银-铋)矿化主要为岩浆期后热液成矿作用的产物(廖震, 2008)。

2 绿泥石显微特征

本研究分析的样品主要为砂卡岩型矿石。首先,把所采样品磨制成光薄片,然后,在光学显微镜观察鉴定的基础上,选用了绿泥石化比较明显的 7 个样品(5-1、TJ-19、2-1-3、2-3-2、DLG-118、6-1-2、LZ1-4)进行电子探针分析。其中,样品 5-1、TJ-19 采自铜街矿段,2-1-3、2-3-2 采自曼家寨矿段,DLG-118、6-1-2、LZ1-4 采自辣子寨矿段。镜下特征显示,绿泥石主要呈片状、磷片状,与锡石、石英、萤石等矿物共生关系密切,广泛交代黑云母、阳起石及各种硫化物,或沿其矿物裂隙分布、充填(图 2)。各样品的显微特征描述详见表 1。

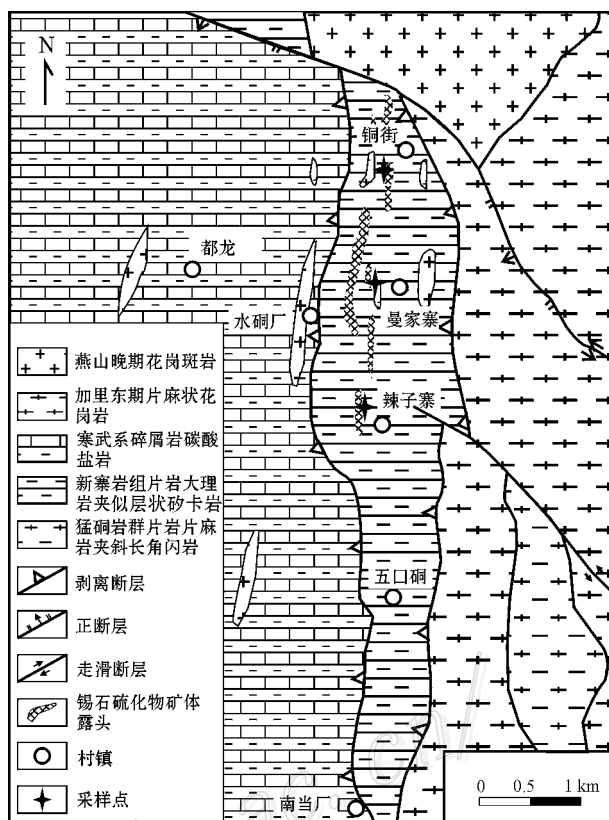


图 1 都龙锡锌矿床地质略图

Fig. 1 Geological sketch map of the Dulong Sn-Zn deposit

3 绿泥石的化学成分特征

绿泥石的化学成分分析在中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室完成。测试仪器日本产 EPMA-1600 型电子探针,测试条件:加速电压 15 kV,电子束流 1.0×10^{-8} A,采用美国国家标准局的矿物标样, Si、Fe、Mn 的标样分别为石英、赤铁矿、铁橄榄石,其他元素采用角闪石作标样。

电子探针分析结果见表 2,以 14 个氧原子为标准计算的结构式和特征值见表 3。由于绿泥石颗粒细小、结构复杂,特别是绿泥石中其他矿物的微细包裹体、混层结构以及矿物之间的复杂共生关系等,利用电子探针分析绿泥石成分时容易产生误差。绿泥石的 $\omega(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{CaO})$ 可以作为判别其成分是否存在混染的指标(Foster, 1962; Zang et al., 1995; Hiller et al., 1991)。因此,本文采用 $\omega(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{CaO}) < 0.5\%$ 作为绿泥石成分是否存在混染的判别标准(G2-3-2 的 C11 测点、2-1-3 的 A5 测点、DLG-118 的 C3 和 C4 测点不符合标准)。尽管 Fe^{2+} 含量不能直接通过电子探针分析获得,但根据绿泥石中 Fe^{3+} 含量一般小于铁总量的 5%(Deer et al., 1962; Shirozu, 1978),本文近似地用表 2 中的全铁来代表。

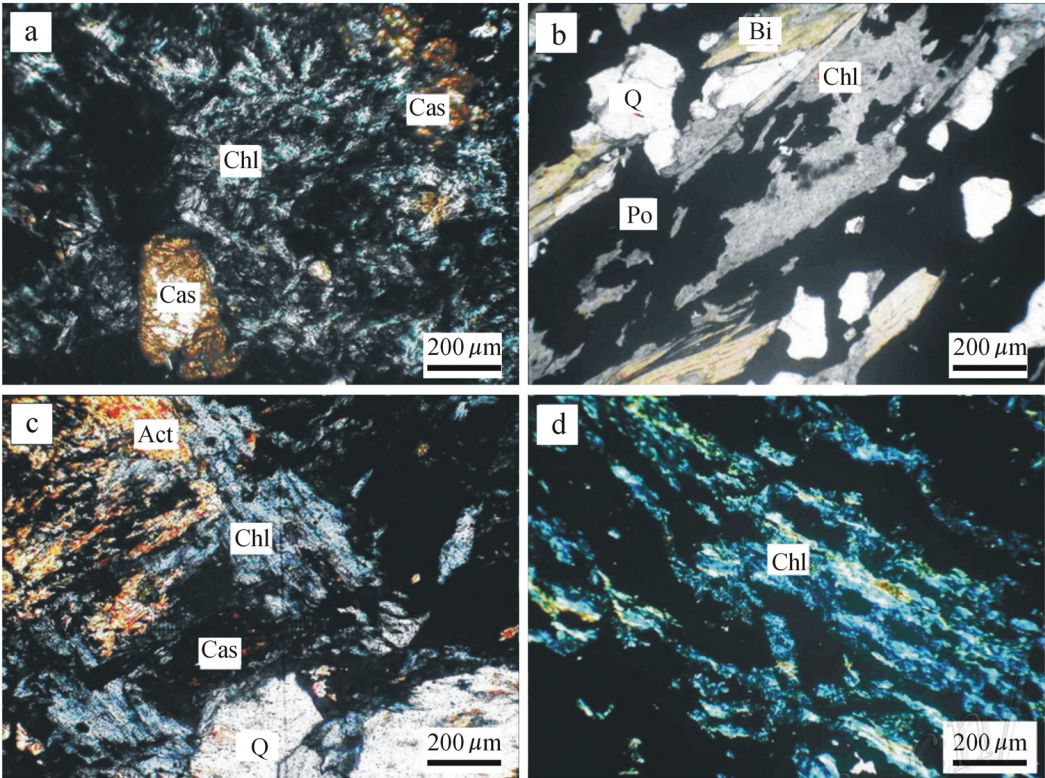


图 2 都龙锡锌矿床中绿泥石显微照片

a. 鳞片状绿泥石与锡石共生(正交偏光); b. 绿泥石溶蚀、交代黑云母(单偏光); c. 绿泥石与锡石共生,交代阳起石(正交偏光); d. 绿泥石呈细脉状沿硫化物矿物裂隙充填(正交偏光)。Act—阳起石; Bi—黑云母; Cas—锡石; Chl—绿泥石; Po—磁黄铁矿; Q—石英

Fig. 2 Microphotograph of chlorites from the Dulong Sn-Zn deposit

a. Scaly chlorite coexistent with cassiterite (crossed nicols); b. Biotite corroded and replaced by chlorite (plainlight); c. Chlorite coexistent with cassiterite and replacing actinolite (crossed nicols); d. Fine veins of chlorite filling crevices in sulfides (crossed nicols). Act—Actinolite;

Bi—Biotite; Cas—Cassiterite; Chl—Chlorite; Po—Pyrrhotite; Q—Quartz

表 1 都龙锡锌矿床绿泥石的矿相学特征

Table 1 Mineragraphic characteristics of chlorites from the Dulong Sn-Zn deposit

样品号	产地	主要矿物组合	绿泥石特征
5-1	铜街	绿泥石、阳起石、绿帘石、石英、方解石、闪锌矿、锡石	主要呈片状、鳞片状交代阳起石、绿帘石,或沿绿帘石、锡石的裂缝结晶生长
TJ-19	铜街	闪锌矿、磁黄铁矿、黄铜矿、绿泥石、石英、萤石及云母	主要呈显微鳞片状分布在硫化物附近或裂隙中,在电子探针下可见绿泥石与萤石伴生,并交代云母
2-1-3	曼家寨	绿泥石、石英、黑云母、锡石、磁黄铁矿及闪锌矿	主要呈片状、鳞片状,铁锈色异常干涉色,与锡石共生或沿锡石裂缝充填生长。可见少量的黑云母残留体,表现出一定的褪色性,可能为绿泥石交代的结果
2-3-2	曼家寨	阳起石、绿泥石、闪锌矿、磁黄铁矿、黄铜矿、毒砂	主要呈显微鳞片状交代蚀变阳起石
DLG-118	曼家寨	闪锌矿、磁黄铁矿、黄铜矿、绿泥石、黑云母、蛭石	主要呈显微鳞片状交代黑云母,蛭石为黑云母向绿泥石蚀变的中间产物,广泛分布于黑云母边缘及解理裂隙中。部分黑云母被交代比较彻底,仅见散晶结构
6-1-2	辣子寨	石英、绿泥石、锡石	主要呈鳞片状及束状集合体,与锡石共生,部分沿锡石裂缝充填生长,显示交代锡石的特征
LZ1-4	辣子寨	绿泥石、石英、云母、闪锌矿、鲕状黄铁矿、黄铁矿、磁黄铁矿及毒砂	主要呈片状、鳞片状分布于硫化物附近或裂缝中,少量云母类矿物可能为绿泥石交代残留体

表 2 都龙锡锌矿床绿泥石化学成分的电子探针分析结果($w_B/\%$)

Table 2 Electron microprobe analyses of chlorites from the Dulong Sn-Zn deposit($w_B/\%$)

样品号	测点号	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	MnO	FeO	P ₂ O ₅	F	Cl	总和
5-1	A11	0.02	9.85	17.02	24.83	0.01	0.01	0.04	0.02	1.60	30.41	0.00	0.00	0.01	83.82
5-1	A12	0.02	8.99	17.05	25.24	0.00	0.04	0.04	0.02	1.14	32.22	0.04	0.00	0.01	84.81
5-1	A13	0.02	9.70	17.25	25.60	0.01	0.01	0.00	0.01	1.21	31.62	0.00	0.00	0.00	85.43
5-1	A14	0.10	8.97	17.09	23.94	0.03	0.03	0.03	0.07	0.82	32.46	0.02	0.00	0.01	83.57
5-1	A15	0.04	9.27	16.55	24.41	0.02	0.01	0.02	0.04	1.10	32.70	0.00	0.00	0.02	84.18
5-1	A16	0.00	8.81	16.48	25.14	0.01	0.02	0.00	0.03	1.01	33.47	0.02	0.00	0.01	85.00
6-1-2	A2	0.00	9.04	18.30	23.75	0.00	0.01	0.01	0.01	1.17	29.69	0.02	0.00	0.01	82.01
6-1-2	A3	0.05	9.01	17.63	23.59	0.10	0.02	0.04	0.02	1.32	30.33	0.02	0.00	0.01	82.14
6-1-2	A4	0.06	9.51	18.57	23.77	0.00	0.02	0.02	0.02	1.17	29.56	0.02	0.00	0.00	82.72
6-1-2	A5	0.00	6.91	18.65	24.15	0.01	0.00	0.00	0.02	1.35	33.70	0.00	0.00	0.01	84.80
6-1-2	A6	0.02	9.48	18.25	24.21	0.07	0.00	0.03	0.03	1.40	30.58	0.02	0.00	0.01	84.10
6-1-2	A7	0.02	9.44	18.49	23.70	0.01	0.01	0.01	0.02	1.31	30.28	0.00	0.00	0.01	83.30
6-1-2	A8	0.15	9.09	18.78	24.43	0.20	0.04	0.02	0.10	1.24	29.81	0.03	0.00	0.01	83.90
6-1-2	A9	0.06	9.67	18.73	24.26	0.04	0.01	0.03	0.04	1.14	29.27	0.01	0.00	0.01	83.27
TJ-19	C1	0.00	3.61	21.46	22.55	0.01	0.07	0.02	0.00	1.04	41.14	0.05	0.00	0.03	89.98
TJ-19	C2	0.01	4.72	22.22	22.24	0.03	0.00	0.03	0.01	0.98	39.44	0.00	0.00	0.01	89.69
TJ-19	C3	0.00	4.34	21.38	22.83	0.01	0.22	0.03	0.00	1.03	40.41	0.00	0.00	0.02	90.27
TJ-19	C4	0.00	4.35	20.50	22.03	0.02	0.00	0.03	0.00	1.09	40.53	0.00	0.00	0.01	88.56
TJ-19	C5	0.00	4.88	22.07	22.74	0.01	0.00	0.02	0.02	1.00	39.59	0.04	0.00	0.01	90.38
TJ-19	C6	0.00	4.39	21.97	22.85	0.00	0.05	0.03	0.00	1.05	40.46	0.00	0.00	0.01	90.81
G2-3-2	C8*	0.60	4.46	12.77	26.59	0.26	0.86	0.03	0.01	0.43	38.94	0.00	0.00	0.20	85.15
G2-3-2	C9*	0.08	5.22	15.21	26.66	0.15	0.85	0.01	0.00	0.58	39.15	0.00	0.00	0.11	88.02
G2-3-2	C10*	0.11	5.68	13.87	27.99	0.21	1.27	0.03	0.02	0.59	39.92	0.00	0.00	0.09	89.78
G2-3-2	C11*	0.11	4.18	8.83	26.74	0.13	0.67	0.02	0.00	0.56	39.88	0.00	0.00	0.10	81.22
G2-3-2	C12*	0.11	5.46	13.71	29.76	0.21	1.43	0.02	0.01	0.62	38.98	0.00	0.00	0.09	90.40
G2-3-2	C13*	0.43	5.08	16.35	28.46	0.24	1.63	0.01	0.00	0.56	38.48	0.00	0.00	0.16	91.40
2-1-3	A1	0.21	1.57	20.36	21.22	0.02	0.01	0.06	0.12	0.79	40.24	0.00	0.00	0.02	84.62
2-1-3	A3	0.15	1.34	20.77	21.17	0.01	0.01	0.04	0.09	0.76	40.61	0.00	0.00	0.01	84.96
2-1-3	A4	0.10	3.68	19.41	22.12	0.01	0.05	0.04	0.08	0.58	39.15	0.03	0.00	0.01	85.26
2-1-3	A5*	0.18	3.40	20.20	22.40	0.01	0.53	0.02	0.12	0.85	38.29	0.01	0.00	0.01	86.02
2-1-3	A6	0.16	1.10	21.32	21.49	0.05	0.00	0.06	0.06	0.68	41.46	0.00	0.00	0.01	86.39
2-1-3	A7	0.12	3.51	19.81	22.26	0.03	0.01	0.03	0.10	0.91	39.00	0.01	0.00	0.00	85.79
2-1-3	A8	0.17	2.69	20.57	22.72	0.01	0.04	0.04	0.10	0.89	39.09	0.05	0.00	0.02	86.39
2-1-3	A9	0.00	2.87	18.74	22.03	0.01	0.05	0.05	0.02	0.93	38.21	0.06	0.00	0.00	82.97
LZ1-4	c1	0.00	6.70	19.81	23.38	0.00	0.03	0.04	0.00	1.30	37.05	0.01	0.00	0.01	88.33
LZ1-4	c2	0.00	6.71	20.01	23.43	0.01	0.00	0.06	0.03	1.09	36.33	0.00	0.00	0.01	87.68
LZ1-4	c3	0.00	6.76	22.44	23.57	0.01	0.00	0.05	0.03	0.87	37.45	0.00	0.00	0.02	91.20
LZ1-4	c4	0.00	7.26	22.66	24.21	0.10	0.03	0.06	0.02	1.18	36.38	0.01	0.00	0.02	91.93
LZ1-4	c5	0.00	6.92	22.43	23.96	0.01	0.04	0.05	0.02	1.34	36.72	0.03	0.00	0.03	91.55
LZ1-4	c6	0.00	6.72	20.03	23.86	0.00	0.04	0.07	0.01	1.25	35.86	0.00	0.00	0.02	87.86
LZ1-4	c7	0.00	7.01	22.43	23.43	0.00	0.02	0.06	0.05	1.25	36.66	0.09	0.00	0.02	91.02
LZ1-4	c8	0.02	7.67	23.40	24.36	0.03	0.02	0.06	0.01	0.94	35.96	0.00	0.00	0.01	92.48
DLG-118	C1	0.00	8.56	19.28	27.74	0.20	0.01	0.03	0.01	1.26	36.72	0.00	0.00	0.00	93.81
DLG-118	C2	0.02	8.44	18.70	28.20	0.39	0.06	0.09	0.00	1.03	36.11	0.00	0.00	0.01	93.05
DLG-118	C3*	0.00	9.52	16.95	29.98	0.79	0.19	0.14	0.01	0.66	34.30	0.00	0.00	0.02	92.56
DLG-118	C4*	0.00	9.86	15.27	29.05	0.80	0.04	0.19	0.01	0.61	33.48	0.00	0.00	0.02	89.33
DLG-118	C5	0.00	7.68	17.01	27.70	0.09	0.28	0.05	0.02	1.15	36.91	0.00	0.00	0.03	90.92
DLG-118	C6	0.00	8.33	16.18	27.05	0.14	0.05	0.02	0.00	1.19	35.90	0.00	0.00	0.00	88.86
DLG-118	C7	0.00	8.26	16.66	27.31	0.15	0.07	0.04	0.02	1.16	36.47	0.00	0.00	0.02	90.16
DLG-118	C8	0.00	8.29	16.69	28.01	0.20	0.17	0.00	0.03	1.14	35.94	0.00	0.00	0.01	90.48

* 为异常测点。

表 3 都龙锡锌矿床中绿泥石结构式及特征值计算(以 14 个 O 原子为基准)

Table 3 Estimation of structural formulae and characteristic values of chlorites from the Dulong Sn-Zn deposit(based on 14 oxygen atoms)

样品号	原子数												Fe/ (Fe+Mg)	Mg/(Fe +Mg)	Al/(Fe+ Mg+Al)	Al ^{VI} + (<i>d</i> ₀₀₁ / <i>d</i> ₀₀₁ ^R) (0.1nm)	<i>t</i> /℃	
	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Al ^{IV}	Al ^{VI}						
5-1	0.00	1.74	2.37	2.76	0.00	0.00	0.00	0.00	0.16	3.01	1.24	1.13	0.63	0.37	0.33	4.14	14.135	243.95
5-1	0.01	1.57	2.36	2.79	0.00	0.00	0.00	0.00	0.11	3.17	1.21	1.15	0.67	0.33	0.33	4.32	14.135	243.89
5-1	0.01	1.68	2.36	2.79	0.00	0.00	0.00	0.00	0.12	3.07	1.21	1.15	0.65	0.35	0.33	4.22	14.138	241.37
5-1	0.02	1.60	2.42	2.70	0.00	0.00	0.00	0.01	0.08	3.26	1.30	1.11	0.67	0.33	0.33	4.37	14.123	255.95
5-1	0.01	1.65	2.33	2.73	0.00	0.00	0.00	0.00	0.11	3.26	1.27	1.06	0.66	0.34	0.32	4.32	14.127	251.80
5-1	0.00	1.55	2.30	2.79	0.00	0.00	0.00	0.00	0.10	3.31	1.21	1.09	0.68	0.32	0.32	4.40	14.133	246.15
6-1-2	0.00	1.62	2.60	2.68	0.00	0.00	0.00	0.00	0.12	2.99	1.32	1.28	0.65	0.35	0.36	4.27	14.127	252.06
6-1-2	0.01	1.63	2.52	2.68	0.01	0.00	0.00	0.00	0.14	3.07	1.32	1.20	0.65	0.35	0.35	4.27	14.125	253.96
6-1-2	0.01	1.69	2.61	2.66	0.00	0.00	0.00	0.00	0.12	2.95	1.34	1.27	0.64	0.36	0.36	4.21	14.125	254.08
6-1-2	0.00	1.22	2.61	2.69	0.00	0.00	0.00	0.00	0.14	3.35	1.31	1.30	0.73	0.27	0.36	4.64	14.121	258.43
6-1-2	0.00	1.66	2.53	2.68	0.01	0.00	0.00	0.00	0.14	3.01	1.32	1.21	0.64	0.36	0.35	4.23	14.126	253.27
6-1-2	0.01	1.67	2.59	2.64	0.00	0.00	0.00	0.00	0.13	3.01	1.36	1.24	0.64	0.36	0.36	4.25	14.122	257.01
6-1-2	0.04	1.59	2.60	2.69	0.03	0.01	0.00	0.01	0.12	2.93	1.31	1.30	0.65	0.35	0.37	4.22	14.129	249.60
6-1-2	0.01	1.70	2.60	2.69	0.01	0.00	0.00	0.00	0.11	2.89	1.31	1.29	0.63	0.37	0.36	4.18	14.129	249.79
TJ-19	0.00	0.62	2.92	2.45	0.00	0.01	0.00	0.00	0.10	3.98	1.55	1.37	0.86	0.14	0.39	5.34	14.080	299.39
TJ-19	0.00	0.81	3.01	2.40	0.00	0.00	0.00	0.00	0.10	3.79	1.60	1.40	0.82	0.18	0.40	5.19	14.078	301.36
TJ-19	0.00	0.74	2.89	2.46	0.00	0.03	0.00	0.00	0.10	3.88	1.54	1.35	0.84	0.16	0.38	5.22	14.083	296.00
TJ-19	0.00	0.76	2.84	2.43	0.00	0.00	0.00	0.00	0.11	3.99	1.57	1.28	0.84	0.16	0.37	5.27	14.078	301.04
TJ-19	0.00	0.83	2.96	2.43	0.00	0.00	0.00	0.00	0.10	3.77	1.57	1.39	0.82	0.18	0.39	5.15	14.082	297.26
TJ-19	0.00	0.74	2.94	2.44	0.00	0.01	0.00	0.00	0.10	3.85	1.56	1.38	0.84	0.16	0.39	5.23	14.081	297.63
2-1-3	0.05	0.29	2.97	2.47	0.00	0.00	0.01	0.01	0.08	4.17	1.53	1.44	0.93	0.07	0.40	5.62	14.078	300.67
2-1-3	0.03	0.25	3.02	2.45	0.00	0.00	0.00	0.01	0.08	4.19	1.55	1.48	0.94	0.06	0.41	5.67	14.076	302.85
2-1-3	0.02	0.67	2.79	2.53	0.00	0.01	0.00	0.01	0.06	3.99	1.47	1.32	0.86	0.14	0.37	5.30	14.089	290.06
2-1-3	0.04	0.20	3.05	2.45	0.01	0.00	0.01	0.01	0.07	4.21	1.55	1.50	0.95	0.05	0.41	5.71	14.075	303.55
2-1-3	0.03	0.63	2.82	2.53	0.00	0.00	0.00	0.01	0.09	3.95	1.47	1.35	0.86	0.14	0.38	5.30	14.090	289.43
2-1-3	0.04	0.48	2.90	2.55	0.00	0.01	0.00	0.01	0.09	3.91	1.45	1.45	0.89	0.11	0.40	5.37	14.093	285.88
2-1-3	0.00	0.54	2.77	2.59	0.00	0.01	0.00	0.00	0.10	4.00	1.41	1.36	0.88	0.12	0.38	5.36	14.096	283.41
LZ1-4	0.00	1.15	2.70	2.54	0.00	0.00	0.00	0.00	0.13	3.58	1.46	1.24	0.76	0.24	0.36	4.82	14.098	280.86
LZ1-4	0.00	1.16	2.73	2.55	0.00	0.00	0.01	0.00	0.11	3.52	1.45	1.28	0.75	0.25	0.37	4.80	14.101	278.36
LZ1-4	0.00	1.12	2.93	2.46	0.00	0.00	0.00	0.00	0.08	3.48	1.55	1.39	0.76	0.24	0.39	4.87	14.091	288.30
LZ1-4	0.00	1.18	2.92	2.49	0.01	0.00	0.00	0.00	0.11	3.33	1.51	1.41	0.74	0.26	0.39	4.73	14.097	281.75
LZ1-4	0.00	1.14	2.91	2.48	0.00	0.00	0.00	0.00	0.13	3.38	1.52	1.39	0.75	0.25	0.39	4.78	14.095	283.71
LZ1-4	0.00	1.16	2.72	2.58	0.00	0.00	0.01	0.00	0.12	3.46	1.42	1.30	0.75	0.25	0.37	4.76	14.106	273.15
LZ1-4	0.00	1.16	2.93	2.44	0.00	0.00	0.00	0.00	0.12	3.40	1.56	1.37	0.75	0.25	0.39	4.78	14.091	288.46
LZ1-4	0.00	1.24	2.98	2.47	0.00	0.00	0.00	0.00	0.09	3.25	1.53	1.45	0.72	0.28	0.40	4.70	14.097	281.91
DLG-118	0.00	1.36	2.43	2.79	0.03	0.00	0.00	0.00	0.11	3.29	1.22	1.22	0.71	0.29	0.34	4.50	14.133	246.36
DLG-118	0.01	1.35	2.37	2.85	0.05	0.01	0.01	0.00	0.09	3.25	1.15	1.22	0.71	0.29	0.34	4.47	14.141	238.37
DLG-118	0.00	1.27	2.23	2.89	0.01	0.03	0.00	0.00	0.11	3.43	1.11	1.12	0.73	0.27	0.32	4.56	14.142	236.90
DLG-118	0.00	1.41	2.17	2.89	0.02	0.01	0.00	0.00	0.11	3.42	1.11	1.06	0.71	0.29	0.31	4.48	14.142	236.77
DLG-118	0.00	1.38	2.20	2.88	0.02	0.01	0.00	0.00	0.11	3.42	1.12	1.08	0.71	0.29	0.31	4.50	14.141	238.48
DLG-118	0.00	1.38	2.19	2.93	0.03	0.02	0.00	0.00	0.11	3.34	1.07	1.12	0.71	0.29	0.32	4.46	14.148	231.26

剔除成分存在混染的测点数据后,都龙矿区绿泥石的化学成分具有如下特点: $w(\text{SiO}_2)$ 为 21.17%~29.76%,平均值为 24.46%; $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 为 12.77%~23.40%,平均值为 18.89%; $w(\text{FeO})$ 为 29.27%~41.46%,平均值为 36.12%; $w(\text{MgO})$ 为 1.10%~9.85%,平均值为 6.57%。其中,铁、镁含量变化较大,且此消彼长,反映了它们在绿泥石中的相互置换比较普遍;另外,钾、钠、钙的含量变化可能指示了绿泥石化程度。在绿泥石的 Fe-Si(原子数)图解中(图 3 Fe、

Si 原子数以 28 个氧原子为标准换算),所测绿泥石主要为富铁种属的假鳞绿泥石、鲕绿泥石、蠕绿泥石(铁绿泥石)及铁镁绿泥石。
3.1 绿泥石的 $\text{Mg}/(\text{Fe}+\text{Mg})$ 和 $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Mg}+\text{Fe})$ 比值
Laird(1988)提出的 $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Mg}+\text{Fe})$ - $\text{Mg}/(\text{Fe}+\text{Mg})$ 图解,被广泛地用于识别绿泥石与其母岩的关系。一般认为,由泥质岩蚀变形成的绿泥石,比由镁铁质岩石转化而成的绿泥石具有较高的 $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Mg}+\text{Fe})$ 比值(>0.35)。由表 3 可知,

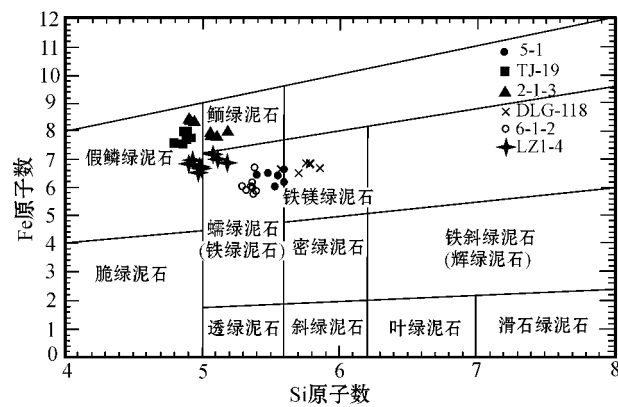


图 3 都龙锡锌矿床绿泥石的分类图解(据 Deer et al. ,1962)
Fig. 3 Classification of chlorites from the Dulong Sn-Zn deposit
(after Deer et al. ,1962)

2-1-3、TJ-19、LZ1-4、6-1-2 等 4 个样品的 $Al/(Al + Mg + Fe)$ 比值为 0.35~0.41 ,反映绿泥石的化学成分主要来源于泥质岩 ;而样品 5-1、DLG-118 的 $Al/(Al + Mg + Fe)$ 比值为 0.31~0.34 ,平均值为 0.33 ,反映绿泥石的化学成分主要来源于镁铁质岩。总体来说 ,该矿床绿泥石的 $Al/(Al + Mg + Fe)$ 值为 0.31~0.41 ,平均值为 0.33 (接近 0.35) ,反映绿泥石化学成分主要受泥质与铁镁质 2 类原岩控制 ,且两者的比例接近。

高 $Mg/(Fe + Mg)$ 比值的绿泥石一般产于基性岩中 ,而低 $Mg/(Fe + Mg)$ 比值的绿泥石产于含铁建造中(Laird ,1988 ; Zang et al. ,1995)。该矿床绿泥石的 $Mg/(Fe + Mg)$ 比值为 0.05~0.37 ,平均值为 0.25 ,相对偏低 ,指示绿泥石的形成环境应为含铁建造。

在 $Al/(Al + Mg + Fe)$ - $Mg/(Fe + Mg)$ 图解中(图 4a) ,绿泥石样品的投影点比较分散 ,总体上显示一定的负相关关系 ,

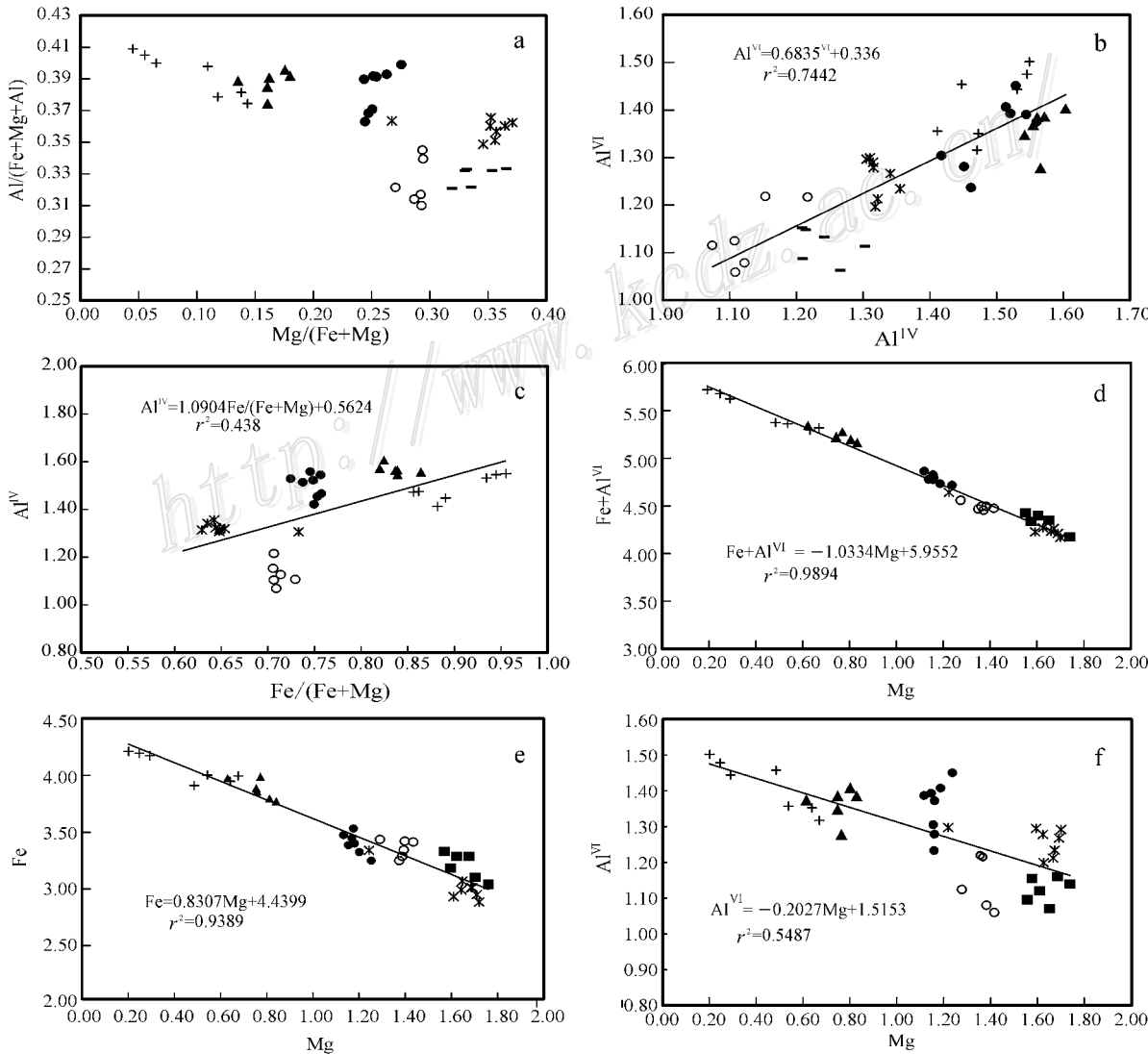


图 4 绿泥石中主要阳离子间的相关关系图解
Fig. 4 Correlation of main cations in chlorites from the Dulong Sn-Zn deposit

这与绿泥石部分来自于泥质岩,部分来自于铁镁质岩或富镁铁质流体有关,负相关性可能反映了混合比例的变化。

3.2 绿泥石的 Al^{IV} 、 Al^{VI} 值及 $\text{Fe}/(\text{Fe} + \text{Mg})$ 比值

该矿床绿泥石的 Al^{IV} 值为 1.07~1.60, Al^{VI} 值为 1.06~1.50, Al^{IV} 值大多数大于 Al^{VI} 值(仅一个分析点除外),这可能与八面体位置上少量 Fe 对 Al 的置换有关。 Al^{IV} - Al^{VI} 关系图(图 4b)显示, Al^{IV} 与 Al^{VI} 存在一定的正相关性,说明在 Al^{IV} 对 Si 的替换过程中,伴随着 Al^{VI} 在八面体位置上对 Fe 或 Mg 的置换。该矿床绿泥石 Al^{IV} 与 Al^{VI} 之间的相关关系为 $\text{Al}^{\text{IV}} = 0.6835 \text{Al}^{\text{VI}} + 0.336$ ($R^2 = 0.7442$)。因此,本区绿泥石的 Al 与 Si 置换不属于 Al^{IV} 与 Al^{VI} 间接近于 1:1 的钙镁闪石型替代(Xie, 1997), Al^{IV} 对 Fe 或 Mg 的置换比例高于 Al^{IV} 对 Si 的置换。当 Al^{IV} 在四面体上置换 Si 时,产生的负电荷完全能够被更多的 Al^{IV} 在八面体上置换 Fe 或 Mg 来补偿,这也在一定程度上反映了绿泥石中 Fe^{3+} 含量很少。

Al^{IV} - $\text{Fe}/(\text{Fe} + \text{Mg})$ 图解显示(图 4c),随着 $\text{Fe}/(\text{Fe} + \text{Mg})$ 值的增加, Al^{IV} 值也增加,这表明在 Fe 置换 Mg 的过程中,由于绿泥石结构的调整,允许更多的 Al^{IV} 置换 Si(Xie, 1997; Kranidiotis et al., 1987)。在铁镁质岩石的低级变质作用和活动地热体系中,粘土矿物、云母等向绿泥石的转换,常伴随着 Al 对 Si 的置换(Hillier, 1993)。所以,该矿床绿泥石中 Fe 对 Mg 的置换有助于绿泥石的成熟化。

3.3 绿泥石的 $\text{Fe} + \text{Al}^{\text{IV}}$ -Mg、 Fe -Mg、 Al^{IV} -Mg 关系

该矿床绿泥石 $\text{Fe} + \text{Al}^{\text{IV}}$ 与 Mg 的相关关系为: $\text{Fe} + \text{Al}^{\text{IV}} = -1.0334 \text{Mg} + 5.9552$ ($r^2 = 0.9894$)(图 4d),呈近 1:1 的负相关关系,表明绿泥石的八面体位置主要被 Fe、Al、Mg 等 3 种元素占据,主要发生 $\text{Fe} + \text{Al}^{\text{IV}}$ 对 Mg 的置换。结合 Fe 与 Mg 的关系(图 4e): $\text{Fe} = -0.8307 \text{Mg} + 4.4399$ ($r^2 = 0.9389$),以及 Al^{IV} 与 Mg 的关系(图 4f): $\text{Al}^{\text{IV}} = -0.2027 \text{Mg} + 1.5153$ ($r^2 = 0.5487$),表明 Fe 对 Mg 的置换反应是绿泥石八面体位置上最重要的反应,即绿泥石八面体位置上以 Fe 置换 Mg 为主, Al^{IV} 置换 Mg 为辅,反映了绿泥石可能产于含铁高的背景中,即前文提到的含铁建造。

4 绿泥石的形成环境、机制及其与成矿的关系

4.1 绿泥石的形成温度及环境

绿泥石是一种中-低温压环境下的常见矿物,由于其结构与成分上的可变性和非计量性,绿泥石成分和结构的变化,与其形成温度之间的关系一直受到研究者的关注(Cathelin-eau et al., 1985; 1988; Walshe, 1986; Decaritat et al., 1993; Stefano, 1999)。

Stefano(1999)提出了运用 X 射线衍射(XRD)数据探讨绿泥石地质温度计的新方法,并用该方法分析了来自不同地热场的绿泥石样品,通过验证墨西哥的 Los Azufres 和美国 Gulf of California 的 Salton Sea 两个典型地热体系的绿泥石数据,证明具有较好的适用性。其拟合的绿泥石形成温度与

(001)面网间距 d_{001} 之间等式为:

$$d_{001}(0.1 \text{ nm}) = 14.339 - 0.001t(^\circ\text{C}) \quad r = 0.95 \quad (1)$$

按照 Stefano 分析,在缺少 XRD 数据的情况下,可运用 Rausell-Colom 等(1991)提出的、并经过 Nieto(1997)修正完善的绿泥石成分与 d_{001} 之间的关系式(等式 2)计算 d_{001} :

$$d_{001}(0.1 \text{ nm}) = 14.339 - 0.1155\text{Al}^{\text{IV}} - 0.0201\text{Fe}^{2+} \quad (2)$$

根据等式(1)(2)计算,都龙锡锌矿床绿泥石 d_{001} 和形成温度(表 3)结果表明,绿泥石的形成温度范围为 231~304 $^\circ\text{C}$, 平均为 269 $^\circ\text{C}$, 属于中-低温热液蚀变范围,与流体包裹体测温获得矽卡岩型锡锌矿石的成矿温度范围(240~400 $^\circ\text{C}$, 刘玉平, 1996)基本一致。绿泥石的形成温度变化范围较大,可能主要与该区热液活动的复杂多变有关。在空间上,绿泥石形成温度大致具有由北向南降低的趋势,这可能与矿体与花岗岩或隐伏花岗岩的距离有关。

绿泥石的形成过程,是一个由水-岩反应控制的动力学过程,受温度、压力、水/岩比、流体和岩石化学成分等因素的制约。Inoue(1995)认为,在脉状矿床的热液蚀变中,在低氧化、低 pH 值的条件下,有利于形成富镁绿泥石,而还原环境则有利于形成富铁绿泥石。铁绿泥石的形成,还可能与流体的沸腾作用有关。都龙锡锌矿床的绿泥石,主要为富铁种属的假鳞绿泥石、鲕绿泥石、蠕绿泥石(铁绿泥石)及铁镁绿泥石,指示形成于还原环境。绿泥石中的离子反应主要表现为 Fe 和 Mg 的置换反应,指示了绿泥石产于含铁建造背景中。

4.2 绿泥石形成机制及与成矿的关系

矿物组构特征显示,绿泥石的形成与热液流体密切相关。其形成机制可能主要有 2 种:一种是溶蚀-结晶,即流体溶蚀矿物并原地重结晶形成绿泥石,这种机制往往表现为绿泥石交代其他矿物的特征,如绿泥石交代黑云母、角闪石,表现出明显的交代蚀变特征,甚至出现交代假象(图 2b、2c);另一种是溶蚀-迁移-沉淀结晶,与第一种的区别是流体溶蚀矿物后经过了一定距离的搬运,再沉淀、结晶形成绿泥石。这种机制下形成的绿泥石多沿各矿物裂隙生长,并显示细脉状分布特征,如在显微镜下常见绿泥石沿闪锌矿、磁黄铁矿等矿物裂隙充填生长,有时甚至形成绿泥石细脉(图 2d)。

已有研究表明(刘玉平等, 2007; 廖震, 2008),该矿床铍-铜-银-铋矿化主要与燕山晚期的岩浆热液活动有关,与本文研究的绿泥石同属岩浆热液作用的产物。当含铍-铜-银-铋热液流体遇到铁镁矿物,如黑云母、角闪石时,可交代铁镁矿物形成绿泥石,同时伴有锡石等矿物的沉淀,绿泥石表现为与锡石密切共生,也可萃取铁镁矿物中的 Fe、Mg 元素迁移到适当的位置,如矿物裂隙中,再沉淀结晶形成绿泥石,并伴随成矿作用的发生。可见,Fe、Mg 元素,特别是 Fe 元素的加入,对绿泥石的形成具有关键作用。绿泥石的形成,与岩浆热液矿化过程紧密相关,可以作为成矿流体发生沉淀的一种标志,具有一定的找矿意义。

综合前文分析,该矿床绿泥石的广泛分布及其与矿化的密切关系,表明燕山晚期岩浆活动对该矿床的叠加改造作用

显著。绿泥石的形成温度(231~304℃)及环境(还原环境、含铁建造)指示岩浆热液成矿(即锡-铜-银-铋)矿化温度和环境中-低温的还原环境。

5 结 论

(1) 都龙锡锌矿床的绿泥石,主要为富铁种属的假鳞绿泥石、鲕绿泥石、蠕绿泥石(铁绿泥石)及铁镁绿泥石,指示其形成于还原环境。

(2) 该矿床绿泥石的化学成分主要受泥质岩或铁镁质岩等原岩控制。绿泥石结构的离子置换主要体现为 Fe 对 Mg 的置换,反映其形成与含铁建造有关。

(3) 该矿床绿泥石的形成温度为 231~304℃,平均为 269℃,属于中-低温热液蚀变范围。绿泥石的形成机制主要表现为溶蚀-结晶、溶蚀-迁移-沉淀结晶 2 种。

(4) 该矿床绿泥石化与锡-铜-银-铋矿化同为燕山晚期岩浆热液作用的产物。绿泥石的形成温度(231~304℃)及环境(还原环境、含铁建造)指示该矿床由岩浆热液叠加改造成矿,即锡-铜-银-铋矿化属于中-低温的还原环境。

志 谢 谨以此文祝贺翟裕生先生 80 寿辰,并对评审专家的认真审阅和中肯意见致以衷心的感谢。

References

Cathelineau M and Nieva D A. 1985. Chlorite solid solution geothermometer: The Los Azufres (Mexico) geothermal system[J]. Contrib. Mineral. Petrol., 91: 235-244.

Cathelineau M and Nieva D. 1988. Cation site occupancy in chlorites and illites as a function of temperature[J]. Clay Minerals, 23: 471-485.

Decaritat P, Hutchion I and Walshe J L. 1993. Chlorite geothermometry: A review[J]. Clays and Clay Minerals, 40: 470-479.

Deer W A, Howie R A and Iussman J. 1962. Rock-forming minerals: Sheet silicates[M]. London: Longman. 270p.

Deer W A, Howie R A and Zussman J. 1966. An introduction to the rock-forming mineral[M]. London: Longman. 528p.

Edit Committee of 《The Discovery History of Mineral Deposits of China》. 1996. The discovery history of mineral deposits of China: Volume of Yunnan Province[M]. Beijing: Geol. Pub. House (in Chinese).

Foster M D. 1962. Interpretation of the composition and classification for the chlorite[J]. US Geology Survey Prof. Paper, 414A: 33.

Hillier S and Velde B. 1991. Octahedral occupancy and the chemical composition of diagenetic (low-temperature) chlorite[J]. Clay Minerals, 26: 149-168.

Hillier S. 1993. Oring diagenesis, and mineralogy of chlorite minerals in Devonian lacustrine mudrocks Orcadian basin, Scotland[J]. Clays and Clay Minerals, 41: 240-259.

Inoue A. 1995. Formation of clay minerals in hydrothermal environments [A]. Veide. Origin and Mineralogy of Clays[M]. Berlin: Springer.

268-330.

Kranidiotis P and MacLean W H. 1987. Systematics of chlorite alteration at the Phelps Dodge massive sulfide deposit, Matagami, Quebec[J]. Econ. Geol., 82: 1898-1991.

Laird J. 1988. Chlorites: Metamorphic petrology [J]. Reviews in Mineralogy, 19: 405-453.

Liao Z. 2008. Mineralogy and geochronology of the Dulong tin-zinc polymetallic deposit, southeastern Yunnan Province, China (dissertation for Master degree) [D]. Supervisor: Liu Y P. Guiyang: Institute of geochemistry, Chinese Academy of Sciences (in Chinese with English abstract).

Liu Y P. 1996. A massive sulfide deposit which reformed and superimposed by metamorphism and magmatism: Dulong tin-zinc polymetallic deposit (dissertation for Master degree) [D]. Supervisor: Li C Y. Guiyang: Institute of geochemistry, Chinese Academy of Sciences (in Chinese with English abstract).

Liu Y P, Li Z X, Li H M, Guo L G, Xu W, Ye L, Li C Y and Pi D H. 2007. U-Pb geochronology of cassiterite and zircon from the Dulong Sn-Zn deposit: Evidence for Cretaceous large-scale granitic magmatism and mineralization events in southeastern Yunnan Province, China[J]. Acta Petrologica Sinica, 23(5): 967-976 (in Chinese with English abstract).

Nieto F. 1997. Chemical composition of matapelitic chlorites: X-ray diffraction and optical property approach[J]. Eur. J. Mineral., 829-841.

Rausell-Colom J A, Wiewiora A and Matesanz E. 1991. Relation between composition and d_{001} for chlorite[J]. Am. Mineral., 76: 1373-1379.

Shirozu H. 1978. Developments in sedimentology (chlorite minerals) [M]. New York: Elsevier. 243-246.

Stefano B. 1999. Applying X-ray geothermometer diffraction to a chlorite[J]. Clays and Clay Minerals, 47: 54-63.

Walshe J L. 1986. A six-component chlorite solid solution model and the conditions of chlorite formation in hydrothermal and geothermal system[J]. Econ. Geol., 81: 681-703.

Xie X G. 1997. Ilb trioctahedral chlorite from the Barberton greenstone belt: Crystal structure and rock composition constraints with implications to geothermometry[J]. Contrib. Mineral. Petrol., 126: 275-291.

Zang W and Fyfe W S. 1995. Chloritization of the hydrothermally altered bedrock at the Igarape Bahia gold deposit, Carajas, Brazil[J]. Mineralium Deposita, 30: 30-38.

附中文参考文献

廖 震. 2008. 滇东南都龙锡锌多金属矿床矿物学及年代学(硕士学位论文) [D]. 导师: 刘玉平. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所.

刘玉平. 1996. 一个受变质改造和热液叠加的块状硫化物矿床——都龙锡锌多金属矿床(硕士学位论文) [D]. 导师: 李朝阳. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所.

刘玉平, 李正祥, 李惠民, 郭利果, 徐 伟, 叶 霖, 皮道会. 2007. 都龙锡锌矿床锡石和锆石 U-Pb 年代学: 滇东南晚白垩纪大规模花岗岩成岩成矿事件[J]. 岩石学报, 23: 967-976.

《中国矿床发现史·云南卷》编委会. 1996. 中国矿床发现史·云南卷 [M]. 北京: 地质出版社.