

湖南省柿竹园矽卡岩矿床中石榴石特征

尹京武 李铨具 崔庆国 金尚中

(韩国大田忠南大学校自然科学大学地质学科)

摘要: 通过野外与显微镜观察和电子探针分析,对柿竹园多金属矿床矽卡岩中石榴石的特征进行了研究.根据石榴石的产出状态、矿物的共生组合,矽卡岩可分为4个带:磁铁矿-辉石-石榴石带、辉石-石榴石带、符山石-石榴石带、矽卡岩化大理岩带.从成分上的变化,探讨了石榴石在各矽卡岩带中的特征.柿竹园矿床矽卡岩中的石榴石可分为早、晚两期,早期形成的石榴石颜色为暗棕色,并且在垂直和水平方向上有明显的变化规律.从磁铁矿-辉石-石榴石带到矽卡岩化大理岩带,随着石榴石中 Fe_2O_3 含量的减少, Al_2O_3 含量的增加,由钙铁石榴石向钙铝石榴石变化;石榴石晶体具有从核部向边缘由均质性向非均质性变化的规律.早期石榴石形成于较氧化的条件下,温度为 $520\sim 620\text{ }^\circ\text{C}$,压力为 $1000\times 10^5\text{ Pa}$,由富含 Si, Al, Fe, Cl, F 组分的热液和泥盆纪余田桥组灰岩反应交代形成.当温度降至 $450\sim 540\text{ }^\circ\text{C}$, pH, Eh 值降低时,晚期石榴石形成的同时使白钨矿沉淀.晚期石榴石颜色比早期形成的石榴石浅,为红色.结晶颗粒较大,并且,普遍可以观察到石榴石环带结构.

关键词: 矽卡岩;石榴石;环带结构;柿竹园矿床.

中图分类号: P578.94⁺7; P588.31⁺2 文献标识码: A

文章编号: 1000-2383(2000)02-0163-09

作者简介: 尹京武,男,讲师,1958年生,1985年毕业于武汉地质学院地质系,1997年于韩国忠南大学地质系硕士研究生毕业,现主要从事矿床学及地球化学等研究.

柿竹园矿床是以钨为主的矽卡岩-云英岩复合型钨、锡、钼、铋、铍等多金属矿床.自20世纪50年代以来,许多地质研究人员对该矿床的地质构造、与成矿有关的花岗岩体、造岩矿物、地球化学、岩体形成的物质来源、生成演化以及矿床形成进行了大量研究^[1-3].石榴石是柿竹园矿床矽卡岩的主要造岩矿物之一,它与白钨矿、黑钨矿^[4]和锡石^[5]有着密切的成因关系,所以对石榴石的研究显得十分重要.前人虽从实验岩石学、矿物学角度对柿竹园矿床矽卡岩中的石榴石进行了研究^[6,7],但对于石榴石在各矽卡岩带中的产出状态和石榴石组成元素变化的研究尚显不足,本文基于这点,开展了探讨研究.

1 地质与矿床概况

柿竹园矿床主要由震旦纪沉积变质岩、泥盆纪灰岩、碎屑碳酸盐岩、侏罗纪花岗岩、白垩纪石英斑

岩、辉绿岩、煌斑岩和第四纪沉积岩组成(图1).千里山复合型花岗岩体位于柿竹园矿化带的中央,分布面积约 10 km^2 .复合型花岗岩体侵入于泥盆纪余田桥组含泥质条带状灰岩中.在花岗岩与灰岩接触部形成巨厚层的矽卡岩,其矽卡岩体本身就是含矿矿体.前人研究结果表明花岗岩分5期侵入,依次为细粒斑状黑云母花岗岩、中-粗粒黑云母花岗岩、细粒黑云母花岗岩、石英-花岗斑岩和基性岩脉.其中成矿与第二期中-细粒黑云母花岗岩有着密切的关系.石英-花岗斑岩的产状与第三期侵入花岗岩呈切割关系.基性岩脉主要为辉绿岩和煌斑岩,规模不大,它与千里山花岗岩和石英-花岗斑岩都是呈切割关系,其侵入时间最晚.以千里山复式花岗岩体为中心,在平面上呈同心环状分布,依次形成铁矿床,铁-钨-锡矿床,钨-锡-钼-铋矿床,铅-锌硫化物矿床,铁-锰-锌矿床带^[1].柿竹园矿床是其中最大的钨-锡-钼-铋矿床.矿体似透镜状,长度约 1200 m ,厚度约 600 m ,宽度 $200\sim 300\text{ m}$.矽卡岩体主要由石榴石、辉石、符山石、角闪石、硅灰石等矽卡岩矿物和白钨矿、黑钨矿、辉钼矿、锡石、辉铋矿、自

图 1 湖南省郴州柿竹园矿床

Fig. 1 Geological map of the Shizhuyuan deposits in Chenzhou, Hunan Province

1. 第四纪; 2. 石英脉; 3. 煌斑岩; 4. 石英斑岩; 5. 细粒黑云母花岗岩; 6. 中粗粒黑云母花岗岩; 7. 细粒斑状黑云母花岗岩; 8. 上泥盆统碳酸盐岩; 9. 中泥盆统碳酸盐岩; 10. 震旦系变质岩; 11. 矽卡岩; 12. 断层

然铋、磁铁矿、黄铁矿、黄铜矿、赤铁矿等金属矿物组成。根据矽卡岩产出状态和矿物的集合体,可划分为磁铁矿-辉石-石榴石带、辉石-石榴石带、符山石-石榴石带、矽卡岩化大理岩带。野外地质调查和样品采集主要在海拔 490 m 平面巷道内进行(图 2)。

2 石榴石的产出状态

在野外,根据矿物共生组合和产出状态,石榴石生成期可分为早晚两期。早期石榴石分布面广,石榴石基本上呈块状、粒状产出,在部分地段,石榴石呈自形产出。石榴石在空间分布上有一定的规律性,在垂直方向上,矽卡岩下部石榴石的产出量多而上部少,石榴石的颜色下部深而上部浅。水平方向上由接触带向外依次为磁铁矿-辉石-石榴石带→辉石-石榴石带→符山石-石榴石带→矽卡岩化大理石带。磁铁矿-辉石-石榴石带主要是石榴石、辉石、磁铁矿,少量方解石、石英、萤石、白钨矿、黑钨矿、磁铁矿、辉铋矿、自然铋、辉钼矿。该带与辉石-石榴石带的界限不是十分明显。石榴石为粒状,暗棕色。石榴石占 80% 左右,其他矿物约占 20%。辉石-石榴

石带中石榴石的产出量与磁铁矿-辉石-石榴石带相比有所减少,辉石的产出量有所增加,主要为石榴石、辉石,少量角闪石、符山石、方解石、硅灰石、萤石、石英、白钨矿、黑钨矿、磁铁矿、赤铁矿、黄铁矿、黄铜矿。石榴石颜色比磁铁矿-辉石-石榴石带中的浅。石榴石约占 60%~70%,其他矿物约占 30%~40%。符山石-石榴石带主要为石榴石、符山石,少量辉石、角闪石、方解石、石英、萤石、黄铁矿、黄铜矿。此带符山石的单体为长柱状,粒径 1 mm 至 2 cm 不等,颜色为深绿色;石榴石晶粒较粗,其颜色为黄棕色,石榴石约占 50%~60%,其他矿物 40%~50%。矽卡岩化大理岩带主要为方解石、萤石,少量黄铁矿、锡石、符山石、石英等。矽卡岩化大理岩带中,细网脉十分发育,其中石榴石脉的形成早于其他网脉状地质体。晚期石榴石呈脉状产出于大理岩和早期矽卡岩界面附近,并向界面两侧扩散,形成规模不等的脉状地质体,脉状宽度几 cm,长度也很有限。晚期石榴石脉中的石榴石与早期各矽卡岩中石榴石相比较,其颜色没有早期矽卡岩中的石榴石的颜色深,为鲜红色,晶体较大,一般中到粗粒,晶体轮廓分明(图 3a)。

3 石榴石的晶体光学性质

柿竹园矿床各矽卡岩带中产出的石榴石晶体大部分以菱形十二面体 $\{110\}$ 与四角三八面体 $\{211\}$ 和二者聚形为主,一般形成顺序是 $\{110\} \rightarrow \{211\} \rightarrow \{110\} + \{211\} \rightarrow \{210\}$ 。显微镜下,均质性和非均质性的石榴石均可观察到,干涉色灰色→暗灰色,弱非均质性光性异常,一般为二轴正晶光性,不均匀消光。各矽卡岩带中,无论石榴石有无环带,由核部向边缘非均质性逐渐增强。当石榴石由均质性向非均质性过渡时,其突起、折光率和颜色均具有由高到低,由深到浅的变化规律。此外,各矽卡岩带的石榴石环带结构普遍出现,在辉石-石榴石带中的石榴石环带最为发育、最完整,磁铁矿-辉石-石榴石带次之。此外,在其他矽卡岩带中,由于石榴石被其他矿物交代、分解,石榴石的面貌全非,仅仅保留了其外形轮廓,在残余的石榴石部分仍可观察到环带结构。从显微镜照片上可明显看出环带的差异(图 4)。X 射线线晶分析结果也表明,随着石榴石由钙铁榴石向钙铝榴石过渡转变时,其面间距及相对衍射强度均有所降低,同时晶胞参数也随 Fe_2O_3 含量的增



图 2 柿竹园矿床 490 m 水平中段坑道及采样位置

Fig. 2 Underground geological map and sampling site of 490 m level in the Shizhuyuan deposits

1. 中粗粒黑云母花岗岩(2 期); 2. 细粒黑云母花岗岩(3 期); 3. 花岗斑岩(4 期); 4. 石英脉; 5. 巷道; 6. 采空区; 7. 断层; 8. 矽卡岩的分带界线; 9. 采样位置及编号



图 3 石榴石脉的产出照片(a)和不同矿物的电子显微照片(b)

Fig. 3 Photograph of occurrence of garnet vein (a) and SEM photograph of cassiterite, fluorite, pyrite and garnet (b)

加而增加^[1]. 此外, 在薄片观察时, 可见到白钨矿、黑钨矿呈细粒状晶体交代石榴石, 在磁铁矿-辉石-石榴石带和辉石-石榴石带中, 这种现象较为明显. 锡石在磁铁矿-辉石-石榴石带和矽卡岩化大理岩带中, 可见到锡石呈细粒状、短柱状分布在黄铁矿、萤石和石榴石的颗粒之间; 在矽卡岩化大理岩带



图 4 辉石-石榴石带中石榴石环带显微照片

Fig. 4 Micrographs of zonal garnet in pyroxene-garnet zone

a. 单偏光, 比例尺 100 μm ; b. 背散射电子像

步了解石榴石成分的变化规律, 笔者利用石榴石的理想晶体结构式 $A_3B_2[\text{SiO}_4]$, $A = \text{Ca}, \text{Mg}, \text{Fe}, \text{Mn}$; $B = \text{Al}, \text{Fe}, \text{Cr}$, 以 $\text{O} = 12$ 为基准, 计算得到石榴石的结构式(表 1~4).

柿竹园矿床产出的矽卡岩带中石榴石主要为钙铁榴石和钙铝榴石, 磁铁矿-辉石-石榴石带中石榴石基本上以钙铁榴石为主, 钙铝榴石次之, 钙铁榴石和钙铝榴石端元分子的质量分数平均为 66.4% 和 28.1%, 钙铝榴石的端元分子比不到钙铁榴石端元分子比的一半, 其他石榴石端元分子不超过 9.9%. 而在辉石-石榴石带中的石榴石, 与磁铁矿-辉石-石榴石带相比较, 钙铝榴石组分明显增加, 其质量分数为 53.6%. 另外, 从没有环带结构的同一颗粒石榴石电子探针分析结果上看, 由核部向边缘 Al_2O_3 质量分数逐渐增加, 而 Fe_2O_3 质量分数逐渐减少, 这说明在此带石榴石的组成元素之间进行了相当范围的替换. 在符山石-石榴石带和矽卡岩化大理岩带的石榴石, 基本上以钙铝榴石为主, 钙铁榴石次之, 同时其他石榴石端元分子的质量分数也略有增加. 另外, 由磁铁矿-辉石-石榴石带向矽卡岩化大理岩带变化时, Mn 总体上有增加的趋势.

为了进一步了解各矽卡岩带中石榴石环带的元素组成变化, 在辉石-石榴石带中, 对具有环带结构的石榴石从环带的核部向边缘进行电子探针分析(见表 5). 以分析数据为基础计算得石榴石晶体化学式和端元分子质量分数. 具有环带结构的石榴石的端元分子钙铝榴石平均为 64.05%, 钙铁榴石为 32.5%, 其他石榴石端元分子的质量分数仅为 3.5%. 环带从核部向边缘 Si, Ti, Cr 和 Mg 元素的含量变化不明显, 而 Ca 和 Mn, Fe 及 Al 之间的替代关系十分明显(图 6), 铁的含量由高到低. 这不仅在具有环



图 5 柿竹园矿床中各矽卡岩带的石榴石成分

Fig. 5 Compositions of garnets in different skarnized zones from the Shizhuyuan deposits

● 磁铁矿-辉石-石榴石带中的石榴石组成; ■ 辉石-石榴石带中的石榴石组成; ▲ 符山石-石榴石带中的石榴石组成; ◆ 矽卡岩化大理岩带中的石榴石组成

中还可观察到锡石存在于黄铁矿之中(图 3b).

4 石榴石化学成分

根据 Winchell^[8]的石榴石分类方法, 石榴石可分为铝榴石和铬钙铁榴石两大系列. 铝榴石系列为镁铝榴石、铁铝榴石和锰铝榴石; 铬钙铁榴石系列为钙铬榴石和钙铁榴石. 在本研究中, 以各矽卡岩带的石榴石电子探针分析结果为依据, 投入图 5, 结果全部落在钙铝榴石-钙铁榴石端元范围内. 为了进一

表 1 柿竹园矿床磁铁矿-辉石-石榴石带的石榴石电子探针分析

Table 1 Electron microprobe analysis of garnet in magnetite-pyroxene-garnet zone of the Shizhuyuan deposits %

样品号	811-1		812-21		812-23		813-26		811-9		%
	核部	边缘	核部	核部	核部	边缘	核部	边缘	核部	边缘	
SiO ₂	35.32	35.88	35.89	36.29	36.40	36.81	36.21	36.56	36.40	36.03	36.21
TiO ₂	-	-	0.30	-	-	0.10	-	0.05	0.12	-	-
Al ₂ O ₃	7.26	8.05	6.55	6.98	8.04	9.41	9.37	8.46	7.97	7.66	8.45
Fe ₂ O ₃	23.18	22.47	23.13	23.03	21.36	18.56	21.26	21.98	23.54	23.11	22.63
Cr ₂ O ₃	-	-	-	-	-	0.06	3.76	3.26	0.86	0.92	0.89
MnO	2.82	3.34	2.77	1.37	1.67	2.96	-	-	0.13	0.39	0.09
MgO	-	-	-	0.14	-	-	0.17	-	-	0.02	-
CaO	30.44	30.50	31.38	32.17	33.26	32.24	28.72	29.81	31.17	31.83	31.53
Σ	99.02	100.24	100.02	99.98	100.73	100.14	99.49	100.12	100.19	99.96	99.80
Si	2.930	2.932	2.952	2.968	2.948	2.975	2.953	2.971	2.952	2.938	2.945
Al(T)	0.070	0.068	0.048	0.032	0.052	0.025	0.047	0.029	0.048	0.062	0.055
Al(O)	0.640	0.707	0.587	0.640	0.715	0.871	0.854	0.781	0.714	0.674	0.754
Ti	0.000	0.000	0.019	0.000	0.000	0.006	0.000	0.003	0.007	0.000	0.000
Fe ³⁺	1.447	1.382	1.432	1.417	1.302	1.129	1.305	1.344	1.437	1.418	1.385
Cr	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.004	0.260	0.224	0.059	0.064	0.061
Mn	0.198	0.231	0.193	0.095	0.115	0.203	0.000	0.000	0.016	0.047	0.011
Mg	0.000	0.000	0.000	0.017	0.000	0.000	0.011	0.000	0.000	0.001	0.000
Ca	2.706	2.670	2.765	2.818	2.886	2.792	2.509	2.595	2.708	2.780	2.747
Σ	7.991	7.990	7.996	7.988	8.017	8.004	7.939	7.949	7.941	7.985	7.958
And	69.327	66.148	70.913	68.880	64.534	56.324	60.139	63.234	66.798	67.742	64.734
Gro	23.849	25.885	22.564	27.300	31.649	36.718	29.977	28.808	30.515	28.360	32.705
Sp+Pyr	6.824	7.967	6.523	3.820	3.818	6.958	9.884	7.957	2.687	3.898	2.561

And. 钙铁榴石; Gro. 钙铝榴石; Sp+Pyr. 锰铝榴石和镁铝榴石.

5 讨论

柿竹园多金属矿床矽卡岩中石榴石的晶出, 取决于热流体的成分和物理化学条件. 整体而言, 矽卡岩矿物形成的早期阶段, 热流体为高温碱性. 由于温度较高, 流体处于临界状态, 与围岩发生交代作用时, 水的分解作用非常微弱, 因此不出现氧交代. 这个阶段主要形成石榴石、辉石、符山石等无水硅酸盐矿物. 随着流体温度的下降, 铁质进入硅酸盐的量逐渐减少, 这与本工作分析结果一致. 从接触带的磁铁矿-辉石-石榴石带向矽卡岩化大理岩带, 石榴石从钙铁榴石向钙铝榴石转换. 这种转化在辉石-石榴石矽卡岩带石榴石的分析结果中得到了很好的证明.

前人实验研究资料表明, 碱性条件下易形成钙铁石榴石, 中-酸性条件下易形成钙铝榴石^[9]. 由此可见, 石榴石中钙铁榴石端元分子含量的多少能反映介质的 pH 值的变化. 柿竹园矿床矽卡岩中石榴石的形成和分布规律, 取决于成岩成矿热液和被交代的岩石中的铁、铝的含量及来源. 从花岗岩和灰岩的成分上看, 铁和铝的含量并不高, 一般低于南岭花岗岩的平均值, 所以可以推断是从深部而来的富

图 6 辉石-石榴石带中环带状石榴石的成分变化

Fig.6 Composition profiles of zonal garnet in the pyroxene-garnet zone along the traverse from core to rim

$$x(\text{Al}) = n(\text{Al}) / n(\text{Fe}^{3+} + \text{Al} + \text{Ti} + \text{Cr}), x(\text{Fe}^{3+}) = n(\text{Fe}^{3+}) / n(\text{Fe}^{3+} + \text{Al} + \text{Ti} + \text{Cr}), x(\text{Mn}) = n(\text{Mn}) / n(\text{Ca}, \text{Mn}, \text{Mg}), x(\text{Ca}) = n(\text{Ca}) / n(\text{Ca}, \text{Mn}, \text{Mg})$$

带结构的石榴石中出现, 而且在没有环带结构的石榴石中也有类似的现象.

表 2 柿竹园矿床辉石-石榴石带的石榴石电子探针分析

Table 2 Electron microprobe analysis of garnet in pyroxene-garnet zone of the Shizhuyuan deposits

样品号	814-27				814-28				814-29				110-16			
	核部		边缘		核部		边缘		核部		边缘		核部			
SiO ₂	35.97	36.05	38.29	38.78	36.74	36.07	38.68	39.39	37.68	37.03	38.31	39.36	36.29	36.62		
TiO ₂	-	-	-	0.38	0.25	0.55	-	-	-	0.24	0.43	0.11	0.15	0.05		
Al ₂ O ₃	6.80	7.93	18.12	17.50	8.16	9.00	18.44	17.79	8.78	8.78	18.38	17.75	8.87	6.70		
Fe ₂ O ₃	23.67	23.12	6.62	6.77	20.56	20.25	6.84	6.53	18.96	18.58	6.33	6.20	20.35	21.08		
Cr ₂ O ₃	1.63	1.79	1.78	1.33	1.37	4.25	0.75	1.59	3.36	3.15	1.32	0.38	1.58	1.33		
MnO	0.18	0.05	-	-	0.03	0.61	-	-	-	0.08	-	-	-	-		
MgO	0.04	-	-	-	0.09	-	-	-	0.04	0.14	-	-	-	0.16		
CaO	31.59	31.73	34.85	35.15	33.14	29.63	35.40	34.51	31.60	31.93	35.40	35.85	33.02	33.47		
∑	99.88	100.67	99.66	99.91	100.34	100.36	100.11	99.81	100.42	99.93	100.17	99.65	100.26	99.41		
Si	2.952	2.927	2.966	2.993	2.973	2.925	2.971	3.032	3.034	3.001	2.948	3.028	2.939	3.007		
Al(T)	0.048	0.073	0.034	0.007	0.027	0.075	0.029	0.000	0.000	0.000	0.052	0.000	0.061	0.000		
Al(O)	0.610	0.686	1.620	1.584	0.751	0.785	1.640	1.614	0.833	0.839	1.615	1.609	0.786	0.648		
Ti	0.000	0.000	0.000	0.022	0.015	0.034	0.000	0.000	0.000	0.015	0.025	0.006	0.009	0.003		
Fe ³⁺	1.462	1.412	0.386	0.393	1.252	1.236	0.395	0.378	1.149	1.133	0.367	0.359	1.240	1.303		
Cr	0.113	0.123	0.117	0.087	0.094	0.292	0.049	0.104	0.229	0.216	0.086	0.025	0.108	0.093		
Mn	0.022	0.006	0.000	0.000	0.004	0.074	0.000	0.000	0.000	0.010	0.000	0.000	0.000	0.000		
Mg	0.003	0.000	0.000	0.000	0.006	0.000	0.000	0.000	0.003	0.009	0.000	0.000	0.000	0.010		
Ca	2.778	2.760	2.892	2.906	2.873	2.574	2.913	2.845	2.726	2.772	2.918	2.955	2.865	2.945		
∑	7.987	7.987	8.014	7.993	7.994	7.994	7.997	7.973	7.974	7.994	8.011	7.982	8.008	8.009		
And	70.476	67.317	19.237	19.880	62.324	61.151	19.423	18.987	57.887	57.207	18.499	18.235	61.216	66.411		
Gro	24.754	28.213	76.882	77.216	34.107	26.412	78.930	77.499	34.231	34.806	78.638	80.934	35.139	30.014		
Sp+Pyr	4.771	4.470	3.881	2.904	3.569	12.437	1.647	3.514	7.882	7.987	2.863	0.831	3.645	3.575		
样品号	110-16				115-10				813-1				812-12			
	边缘		1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4		
SiO ₂	38.54	38.63	36.16	36.65	37.83	38.44	34.45	36.44	38.32	37.33	36.67	36.03	38.18	38.02		
TiO ₂	0.28	-	0.22	0.03	0.15	0.14	0.17	0.35	0.12	0.59	-	0.06	0.10	-		
Al ₂ O ₃	18.85	18.47	8.40	8.28	18.55	18.56	13.62	11.67	15.93	16.53	8.10	9.82	18.56	17.33		
Fe ₂ O ₃	6.06	6.44	20.63	20.75	6.67	6.72	17.32	17.35	9.14	8.71	20.17	19.93	6.24	8.33		
Cr ₂ O ₃	1.38	1.28	1.24	1.43	1.31	1.88	6.80	6.29	4.94	5.74	4.06	3.95	1.08	2.29		
MnO	0.02	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
MgO	0.12	-	0.50	0.09	0.25	-	-	-	0.01	-	0.21	0.19	0.30	-		
CaO	35.24	34.90	32.61	32.62	34.65	34.42	27.34	27.52	31.85	30.85	30.99	29.96	34.78	33.65		
∑	100.49	99.72	99.76	99.85	99.41	100.16	99.70	99.62	100.31	99.75	100.20	99.94	99.24	99.62		
Si	2.950	2.978	2.945	2.978	2.934	2.958	2.796	2.946	2.993	2.937	2.987	2.928	2.958	2.961		
Al(T)	0.050	0.022	0.055	0.022	0.066	0.042	0.204	0.054	0.007	0.063	0.013	0.072	0.042	0.039		
Al(O)	1.651	1.656	0.751	0.771	1.629	1.641	1.099	1.058	1.460	1.470	0.763	0.868	1.652	1.552		
Ti	0.016	0.000	0.013	0.002	0.009	0.008	0.010	0.021	0.007	0.035	0.000	0.004	0.006	0.000		
Fe ³⁺	0.349	0.374	1.264	1.269	0.389	0.389	1.058	1.055	0.537	0.516	1.236	1.219	0.364	0.488		
Cr	0.089	0.084	0.086	0.098	0.086	0.123	0.467	0.431	0.327	0.382	0.280	0.272	0.071	0.151		
Mn	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000		
Mg	0.007	0.000	0.032	0.006	0.015	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.014	0.012	0.018	0.000		
Ca	2.890	2.883	2.845	2.840	2.879	2.837	2.378	2.384	2.666	2.601	2.704	2.608	2.887	2.808		
∑	8.005	7.996	7.991	7.986	8.007	7.998	8.013	7.949	7.997	8.004	7.999	7.983	7.998	7.999		
And	17.391	18.404	61.755	62.018	19.138	19.167	49.039	49.941	26.891	25.970	61.369	58.055	17.879	23.928		
Gro	79.170	78.778	33.755	34.350	77.206	76.694	34.530	34.756	62.156	61.208	28.575	31.925	78.822	70.966		
Sp+Pyr	3.439	2.818	4.491	3.632	3.656	4.139	16.431	15.303	10.953	12.823	10.056	10.020	3.299	5.105		

含铁铝的热液自下而上与灰岩反应交代的结果. 随着石榴石、辉石等矿物的结晶, 溶液中钙、镁和铁的减少, 钨、锡、钼、铋的增加使溶液的 pH 值降低, 溶液由碱性变成中-酸性. 此时, 矿液中大量的钨、锡、钼、铋等金属元素及早期矽卡岩残留的钙、镁、铁等元素形成较多的磁铁矿、白钨矿、锡石. 流体包体测

表 3 柿竹园矿床符山石-石榴石带的石榴石电子探针分析

Table 3 Electron microprobe analysis of vesuvianite-garnet zone in the Shizhuyuan deposits

%

样品号	115-13			819-35			111-1			
	核部	边缘	核部	边缘	核部	边缘	核部	边缘		
SiO ₂	38.76	38.64	39.05	37.46	37.59	38.68	38.17	38.32	35.87	37.14
TiO ₂	0.20	0.12	0.25	0.52	0.36	0.24	-	0.05	1.28	1.13
Al ₂ O ₃	17.60	18.19	18.40	18.31	18.69	17.75	18.22	18.36	16.44	15.28
Fe ₂ O ₃	6.99	6.80	6.42	7.36	6.94	7.60	7.46	7.09	11.06	11.17
MnO	0.54	0.15	0.39	3.33	3.49	3.98	2.05	1.20	3.26	3.18
MgO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cr ₂ O ₃	-	-	-	0.32	0.11	-	-	-	-	-
CaO	35.76	35.90	35.03	32.05	32.66	32.51	33.94	34.89	32.21	32.34
∑	99.85	99.80	99.54	99.35	99.84	100.76	99.84	99.91	100.12	100.24
Si	2.989	2.975	3.002	2.921	2.916	2.978	2.954	2.956	2.823	2.914
Al(T)	0.011	0.025	0.000	0.079	0.084	0.022	0.046	0.044	0.177	0.086
Al(O)	1.589	1.625	1.667	1.603	1.625	1.588	1.616	1.625	1.348	1.327
Ti	0.012	0.007	0.014	0.030	0.021	0.014	0.000	0.003	0.076	0.067
Fe ³⁺	0.406	0.394	0.371	0.432	0.405	0.440	0.434	0.412	0.655	0.659
Mn	0.035	0.010	0.025	0.220	0.229	0.259	0.134	0.178	0.217	0.211
Mg	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Cr	0.000	0.000	0.000	0.020	0.007	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ca	2.955	2.961	2.885	2.677	2.715	2.681	2.814	2.883	2.716	2.718
∑	7.996	7.996	7.965	7.982	8.002	7.983	7.998	8.001	8.011	7.983
And	20.336	19.512	18.219	21.016	19.888	21.704	21.191	20.208	32.704	33.198
Gro	78.484	80.159	80.909	70.433	71.992	69.472	74.252	77.145	59.888	59.590
Sp+Pyr	1.180	0.329	0.872	8.550	8.121	8.824	4.557	2.647	7.408	7.213
样品号	819-40			110-8			810-12			
	核部	边缘	核部	边缘	核部	边缘	核部	边缘		
SiO ₂	38.69	38.27	38.75	38.71	38.26	36.63	36.90	38.67	37.77	38.79
TiO ₂	0.15	0.18	0.16	0.07	-	1.04	0.64	0.05	0.05	0.14
Al ₂ O ₃	17.57	17.92	18.69	17.63	18.17	14.68	15.09	18.95	18.83	17.57
Fe ²⁺ O ³	6.55	6.39	6.59	6.82	7.69	11.86	11.47	5.77	6.12	6.35
MnO	0.47	0.72	0.32	2.52	1.87	4.29	4.83	3.19	3.02	3.16
MgO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CrO ₃	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CaO	36.19	35.53	35.22	34.33	34.31	31.47	30.98	33.17	33.53	33.60
∑	99.62	99.01	99.73	100.08	100.30	99.97	99.91	99.80	99.32	99.61
Si	2.991	2.975	2.977	2.991	2.949	2.901	2.920	2.981	2.938	3.009
Al(T)	0.009	0.025	0.023	0.009	0.051	0.099	0.080	0.019	0.062	0.000
Al(O)	1.592	1.616	1.668	1.597	1.600	1.271	1.327	1.703	1.664	1.606
Ti	0.009	0.011	0.009	0.004	0.000	0.062	0.038	0.003	0.003	0.008
Fe ³⁺	0.381	0.374	0.381	0.397	0.446	0.707	0.683	0.335	0.358	0.371
Mn	0.031	0.047	0.021	0.165	0.122	0.288	0.324	0.208	0.199	0.208
Mg	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Cr	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ca	2.997	2.959	2.898	2.842	2.834	2.670	2.626	2.739	2.794	2.792
∑	8.009	8.007	7.978	8.004	8.002	7.998	7.997	7.988	8.017	7.994
And	19.314	18.780	18.586	19.896	21.799	35.729	33.982	16.428	17.716	18.749
Gro	79.670	79.644	80.701	74.620	74.071	54.543	55.046	76.506	75.637	74.331
Sp+Pyr	1.016	1.577	0.713	5.485	4.131	9.728	10.973	7.065	6.647	6.920

温实验资料表明^[6],在 520~620 ℃,压力为 1 000×10⁵ Pa 左右,较强的氧化条件下,早期石榴石由 Si, Al, Fe, Cl, F 等组分的热液和周围灰岩反应交代形

成.本次研究结果亦证明,水平方向从接触带的磁铁矿-辉石-石榴石带向矽卡岩化大理岩带及垂直方向上,Fe₂O₃含量逐渐减少,Al₂O₃含量逐渐增加,石

表 5 柿竹园矿床辉石-石榴石带的环带石榴石电子探针分析

Table 5 Electron microprobe analysis of zonal garnet from pyroxene-garnet zone in the Shizhuyuan deposits %

样品号	814-27											
	核部										边缘	
SiO ₂	35.25	35.81	35.02	35.72	36.08	36.58	37.23	37.12	37.14	36.57	36.79	35.87
TiO ₂	-	0.01	0.02	-	0.13	0.06	-	0.03	-	-	0.01	0.14
Al ₂ O ₃	8.99	6.76	8.73	8.28	8.29	6.76	8.04	7.98	7.19	9.14	7.76	9.35
Fe ₂ O ₃	21.86	22.22	21.80	21.34	20.89	21.47	20.73	21.03	21.05	19.61	20.98	19.97
Cr ₂ O ₃	0.09	0.39	0.06	-	-	-	-	-	-	-	-	-
MnO	1.06	1.25	1.84	1.26	1.41	1.07	1.32	1.26	1.17	1.18	1.06	1.35
MgO	-	0.26	0.12	0.20	0.20	-	0.14	-	0.10	0.06	0.18	0.07
CaO	32.69	33.39	32.55	33.34	33.06	32.75	32.41	32.51	33.00	33.66	33.15	33.30
∑	99.97	100.09	100.14	100.14	100.06	98.69	99.87	99.93	99.65	100.22	99.93	100.05
Si	2.875	2.936	2.863	2.911	2.935	3.018	3.016	3.009	3.027	2.954	2.990	2.910
Al(T)	0.125	0.064	0.137	0.089	0.065	0.000	0.000	0.000	0.000	0.046	0.010	0.090
Al(O)	0.739	0.590	0.704	0.706	0.730	0.657	0.768	0.762	0.691	0.824	0.733	0.803
Ti	0.000	0.001	0.001	0.000	0.008	0.004	0.000	0.002	0.000	0.000	0.001	0.009
Fe ³⁺	1.342	1.371	1.341	1.309	1.279	1.333	1.264	1.283	1.291	1.192	1.283	1.219
Cr	0.006	0.025	0.004	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Mn	0.075	0.087	0.127	0.087	0.097	0.075	0.091	0.087	0.081	0.081	0.073	0.093
Mg	0.000	0.032	0.015	0.024	0.024	0.000	0.017	0.000	0.012	0.007	0.022	0.008
Ca	2.857	2.933	2.851	2.911	2.881	2.895	2.813	2.824	2.881	2.912	2.886	2.894
∑	8.019	8.038	8.043	8.037	8.020	7.983	7.968	7.966	7.982	8.016	7.997	8.026
And	64.289	69.037	65.451	64.947	63.655	66.973	62.211	62.723	65.148	59.136	63.647	60.275
Gro	32.864	25.804	29.614	31.371	32.302	30.509	34.109	34.304	31.728	37.933	33.174	36.346
Sp+Pyr	2.846	5.159	4.935	3.682	4.043	2.518	3.680	2.973	3.124	2.931	3.179	3.379

表 4 柿竹园矽卡岩化大理岩带的石榴石电子探针分析

Table 4 Electron microprobe analysis of garnet in skarnized marble zone of the Shizhuyuan deposits %

样品号	814-19			平均
	核部		边缘	
SiO ₂	37.56	38.75	38.46	38.26
TiO ₂	0.16	0.05	-	0.07
Al ₂ O ₃	18.18	18.83	17.49	18.17
Fe ₂ O ₃	8.33	6.16	8.27	7.59
MnO	3.65	2.78	2.26	2.90
MgO	-	-	-	-
Cr ₂ O ₃	0.01	-	-	-
CaO	31.80	33.61	33.53	32.98
∑	99.69	100.18	100.01	99.96
Si	2.925	2.977	2.977	2.960
Al(T)	0.075	0.023	0.023	0.040
Al(O)	1.594	1.682	1.573	1.617
Ti	0.009	0.003	0.000	0.004
Fe ³⁺	0.488	0.356	0.482	0.442
Mn	0.241	0.181	0.148	0.190
Mg	0.000	0.000	0.000	0.000
Cr	0.001	0.000	0.000	0.000
Ca	2.653	2.767	2.781	2.734
∑	7.986	7.989	7.984	7.986
And	23.438	17.470	23.444	21.451
Gro	68.214	76.393	71.497	72.034
Sp+Pyr	8.348	6.137	5.059	6.515

石榴石的颜色具有由深到浅的变化规律,并且,镜下常可观察到的石榴石被白钨矿、黑钨矿和锡石交代的现象.石榴石是钨矿化的有利条件之一.黑钨矿的形成除了决定于含钨络阴离子的氧和氟以外,随着流体中钾、钠、铁、铝、钙离子浓度的变化而变化.流体迁移过程中先通过围岩空隙产生渗透交代作用,使钨的络合物分解形成黑钨矿.另外,由于流体的粘度增加,在物理化学条件急剧变化时使黑钨矿富集沉淀.白钨矿的形成与石榴石也有着密切的关系.当萤石交代石榴石时,石榴石常发生重结晶,即矽卡岩中萤石交代石榴石使钙、钨的矿物产生分解, Ca, Fe, Mn, 和 [WO₄]²⁻ 结合,使得钨以白钨矿和黑钨矿的形式存在于矽卡岩中.因此,可推测柿竹园矿床矽卡岩中形成的白钨矿,一部分钙质来源于早期矽卡岩化形成的石榴石,但生成量不多.晚期的石榴石形成温度下降到 450~540℃,由于 pH, Eh 值的继续下降,水分解作用明显活跃,早期矽卡岩矿物遭受分解,析出部分钨金属,同时因钨的络合物稳定性下降,使得白钨矿沉淀,这时白钨矿生成量比早期矽卡岩的量要多得多.

根据锡石的产状特征推测,锡石可能具有的成因类型一种为锡石与硫化物矿物共生形式出现;一

种是成矿溶液中的锡分散在石榴石晶体的八面体的空隙中,随着温度的下降,使得石榴石变为不稳定矿物,在其分解过程中,原来赋存在石榴石晶格中的锡被释放到溶液中,以锡石的形式沉淀下来,因此产生锡石和磁铁矿、萤石在空间上共生的现象^[5]。综上所述,白钨矿,黑钨矿,锡石等矿物的形成与石榴石有着密切的关系。

本项目的野外地质调查工作,受到了中国地质大学(武汉)赵永鑫教授的大力协助,在此表示感谢。

参考文献:

- [1] 王昌烈,罗仕徽,胥友志,等. 柿竹园多金属矿床地质[M]. 北京:地质出版社,1987. 100~103.
 [2] 王书凤,张绮玲. 柿竹园矿床地质引论[M]. 北京:科学技术出版社,1988. 48~61.
 [3] 毛景文,李红艳,裴荣富. 湖南千里山花岗岩体的 Nd-Sr

- 同位素及岩石成因研究[J]. 矿床地质,1995, 14(3): 135~242.
 [4] 孙一虹,任湘眉. 柿竹园钨锡钼铋矿床主要矿石矿物研究[J]. 矿物学报,1986, 6(2): 179~187.
 [5] 陈骏, Halls C, Stanley J. 湖南柿竹园钨-锡-钼-铋矿床中锡石的产状与成因[J]. 地质论评,1992, 38(2): 164~172.
 [6] 郭吉保. 柿竹园矽卡岩中钙铝榴石-钙铁榴石系列石榴石形成条件的实验研究[J]. 矿物学报,1987, 7(4): 372~380.
 [7] 陈图华. 湖南柿竹园钨锡钼铋(铍)矿床中石榴石的研究[J]. 岩石矿物及测试,1987, 4: 123~132.
 [8] Winchell H. The composition and physical properties of garnet [J]. Amer Min, 1958, 43: 595.
 [9] 赵斌,李维显,蔡元吉,等. 黑钨矿锡石铋铁矿细晶石铋钽铁矿生成条件及黑钨矿和锡石中铋钽含量变化的实验研究[J]. 地球化学,1977, (2): 123~135.

CHARACTERISTICS OF GARNET IN SHIZHUYUAN SKARN DEPOSIT, HUNAN PROVINCE

J. W. Yin H. K. Lee K. K. Chio S. J. Kim

(Department of Geology, College of Nature Science, Chungnam National University, South Korea)

Abstract: In the Shizhuyuan polymetallic skarn deposit in Hunan Province, China, the research for garnet is made by means of the field survey, the microscopic observation and EPMA. This skarn is classified into four zonal distributions in terms of the occurrence of the garnet and the mineral assemblages: magnetite-pyroxene-garnet zone, pyroxene-garnet zone, vesuvianite-garnet zone and skarnized marble zone. The features of the garnet in various skarnized zones are discussed with changes of chemical composition and mode of occurrence. The garnet is divided into two stages: early and late stages. During the early stage, the color of the garnet is dark brown, and shows a distinctive zonal pattern with various chemical compositions. In addition, the magnetite-pyroxene-garnet zone to skarnized marble zone has transformed from andradite to grossular as the content of Fe_2O_3 decreases and that of Al_2O_3 increases. The garnet crystal is characterized by the pattern of compositional changes from core to rim. During the early stage, the garnet occurred in the relatively oxidizing environment at the temperature ranging between 520 and 620 °C and at the pressure of $1\ 000 \times 10^5$ Pa. In addition, this garnet resulted from the metasomatic reaction between the thermal liquids of Si, Al, Fe, Cl, F components and the Devonian limestone of the Shetianqiao Formation. When the temperature falls to 450–540 °C and the pH and *Eh* values decrease in the late stage, the garnet occurred with sheelite. The color of the garnet crystal in the late stage is red, and is lighter than that of the early stage. Furthermore, the crystal grain size is larger, and the zonal structure can be universally observed in the late stage.

Key words: skarn; garnet; zonal structure; Shizhuyuan deposit.