

# 湖南金船塘锡铋矿床矿物化学特征及其地质意义

刘晓菲<sup>1</sup> 袁顺达<sup>2</sup> 吴胜华<sup>2</sup> 郭 硕<sup>1</sup> 原垭斌<sup>1</sup>

(1. 中国地质大学地球科学与资源学院, 北京 100083; 2. 中国地质科学院矿产资源研究所, 北京 100037)

**摘要:**金船塘锡铋矿床是东坡矿田内一以锡铋为主的大型矽卡岩型多金属矿床, 迄今为止对其矽卡岩矿物学特征的系统研究较少。本文以金船塘锡铋矿床主要矽卡岩矿物为研究对象, 利用电子探针技术对该矿矽卡岩矿物学特征进行了研究。电子探针分析结果表明: 金船塘锡铋矿床的矽卡岩中的石榴子石主要为钙铝榴石-钙铁榴石系列, 含少量的锰铝榴石, 辉石为透辉石-钙铁辉石系列, 角闪石主要为铁镁钙闪石, 其次为钙镁闪石、阳起石和透闪石, 表明该区的矽卡岩为钙质矽卡岩, 含少量的锰质矽卡岩。同时, 根据矽卡岩矿物学特征的研究, 笔者进一步探讨了该矿床锡石的沉淀机制: 早期矽卡岩阶段的氧逸度较高, Sn 主要以  $\text{Sn}^{4+}$  的形式替代  $\text{Fe}^{3+}$  存在于石榴子石中, 而在晚期矽卡岩阶段由于氧逸度的降低, Sn 主要以  $\text{Sn}^{2+}$  的形式呈氯的络合物在流体中迁移, 由于流体的温度、盐度、pH 和氧逸度的变化,  $\text{Sn}^{2+}$  被氧化成  $\text{Sn}^{4+}$ , 导致锡石沉淀。

**关键词:**矽卡岩; 矿物学; 金船塘; 湖南

**中图分类号:** P618.44; P618.69 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3657(2012)06-1759-19

## 1 引言

华南尤其是南岭地区是中国重要的有色、稀有和贵金属资源产地, 发育一系列大型、超大型矿床, 是中国东部中生代大规模成矿作用或“成矿大爆发”<sup>[1,2]</sup>的重要组成部分。湖南东坡矿田位于南岭成矿带西段, 金属资源量巨大, 成矿元素组合复杂, 矿化期次多, 成矿分带明显, 是研究华南中生代成岩成矿作用理想场所。长期以来, 许多学者对千里山花岗岩体和柿竹园超大型钨锡钼铋矿床的地质地球化学特征<sup>[3-12]</sup>、成岩成矿时代<sup>[13,14]</sup>、成矿流体演化<sup>[15-17]</sup>等方面进行过大量的研究, 取得了一系列重要的研究成果, 但对矿田内其他矿床的研究相对较少。

金船塘锡铋矿床位于千里山花岗岩体西南侧, 是该区代表性矿床之一, 其成矿元素组合与相邻的柿竹园存在一定的差异, 矿床规模亦较大, 不但 Bi

储量达到 10 万 t, Sn 储量也达到 12 万 t, 并且由于其矿石中的 Sn 相对容易回收, 因而是该区重要的产 Sn 矿床。然而以往该区的研究多集中于千里山岩体和柿竹园矿床, 而对金船塘锡铋矿床的研究较少, 陈荣华等<sup>[18]</sup>对矿床地质特征及成矿规律进行了初步研究; 在成矿年代学方面, 肖红全等<sup>[19]</sup>获得辉铋矿-黄铁矿矿石和长石的 Pb-Pb 等时线年龄为  $(164 \pm 12)$  Ma, 马丽艳等<sup>[20]</sup>获得石英 Rb-Sr 等时线年龄为  $(133.4 \pm 5.9)$  Ma 以及矽卡岩蚀变矿物的 Sm-Nd 等时线年龄为  $(141 \pm 11)$  Ma, 刘晓菲等<sup>[21]</sup>获得辉铋矿 Re-Os 等时线年龄为  $(158.8 \pm 6.6)$  Ma; 此外, 刘惠芳和陆琦<sup>[22]</sup>初步分析了该矿床的矽卡岩矿物组合特征。但对该矿床矽卡岩矿物学方面还缺乏比较系统的研究工作, 这很大程度上制约了对该矿床成因的理解。众所周知, 对于矽卡岩型矿床, 矽卡岩矿物化学成分的研究对矿床成因的理解具有十分重要的意义<sup>[23,24]</sup>。

收稿日期: 2012-11-20; 改回日期: 2012-11-26

基金项目: 国家重点基础研究课题(2012CB416704)、中央级公益性科研院所基本业务费专项资金(K1204)、国家自然科学基金项目(40903020, 41173052)及公益性行业基金“柿竹园钨锡钼铋多金属矿科研基地研究”(200911007-11)联合资助。

作者简介: 刘晓菲, 女, 1986 年生, 硕士生, 矿物学、岩石学、矿床学专业, E-mail: liuxiaofei5272@126.com

通讯作者: 袁顺达, 男, 1980 年生, 博士, 副研究员, 从事矿床地球化学研究, E-mail: sdyuan011981@yahoo.com.cn。

因此,本文在已有研究的基础上,系统研究了金船塘锡铋矿床的矿物学特征,进而初步揭示了矽卡岩的形成过程和成矿机制。

## 2 区域地质概况

湘南钨锡多金属矿集区位于南岭成矿带的西段,扬子板块与华夏板块的对接地带(图1),沿资兴—郴州—临武深大断裂及其两侧展布<sup>[25]</sup>。矿集区内分布有东坡、芙蓉、新田岭、香花岭、黄沙坪、瑶岗仙及白云仙等一系列大型—超大型矿田(图1),构成

了华南中生代大规模成矿的重要组成部分。湖南东坡矿田是矿集区内一超大型 W-Sn-Mo-Bi 多金属矿田,区内出露的岩浆岩主要为千里山岩体,出露面积约 10 km<sup>2</sup>,沿千里山岩体与古生代地层的接触带发育一系列超大型、大型和中型钨锡钼铋多金属矿床,是研究华南中生代钨锡多金属成岩成矿作用的代表性矿田。

## 3 矿床地质特征

金船塘锡铋矿床位于千里山花岗岩体西南侧

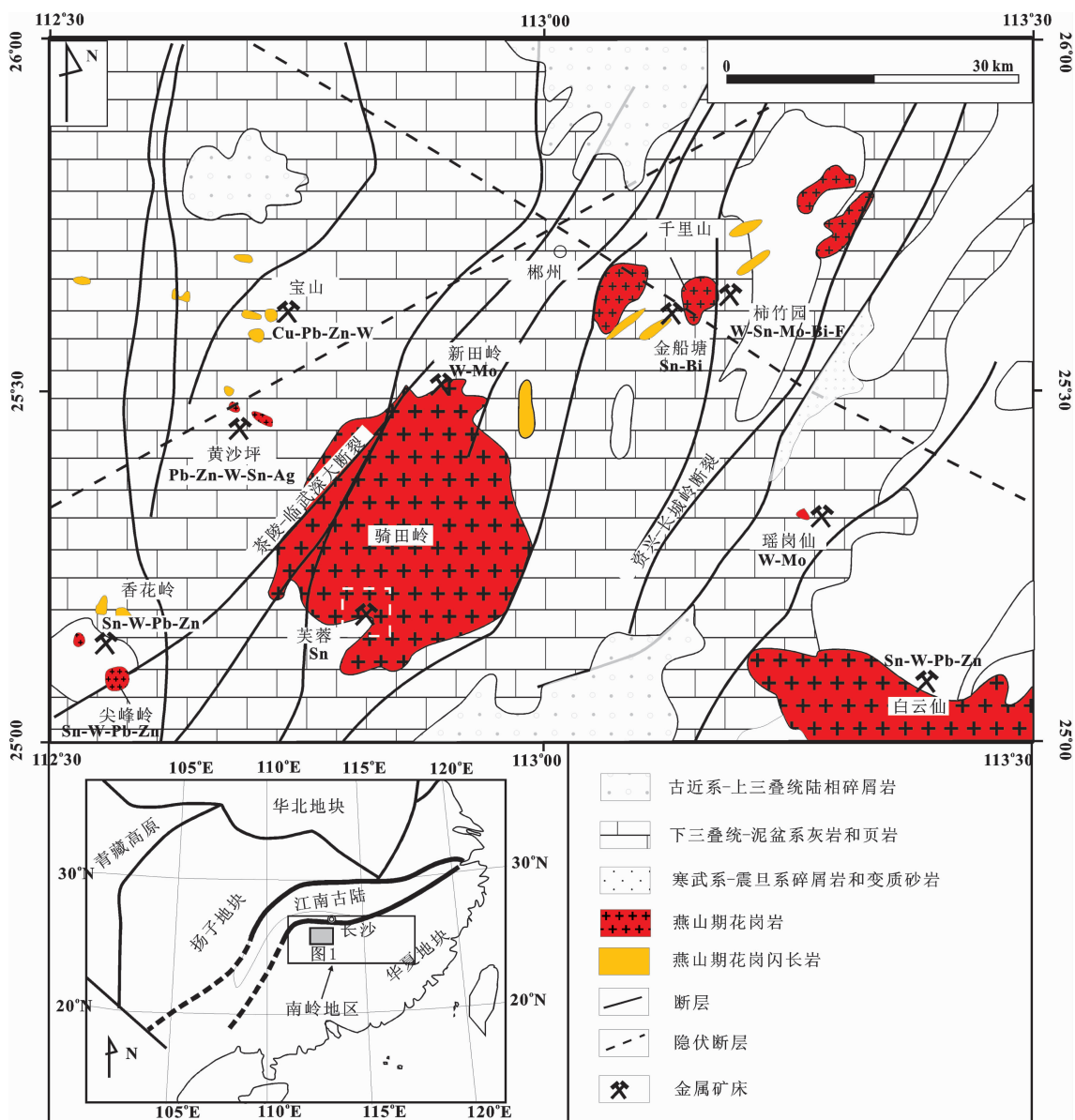


图1 湘南地区地质矿产略图(据 Yuan et al.<sup>[26]</sup>改编)

Fig.1 Geological sketch map of southern Hunan, showing distribution of nonferrous metal deposits

(图 2), 是该区一个以锡铋为主的大型矽卡岩型矿床。矿区出露地层依次为中上泥盆统棋梓桥组、余田桥组、锡矿山组(图 3)。其中,棋梓桥组分布于矿区北西部,为灰白色含白云质灰岩,局部见薄层泥质灰岩;余田桥组由下往上可分为 4 个岩性段,矿区仅出露 3 和 4 两个岩性段,第 3 段为深灰色厚层泥质条带灰岩,第 4 段为深灰色灰岩以及深灰色泥质条带灰岩;锡矿山组在矿区内分布最广,岩性为灰色含泥

质白云质条带灰岩,含燧石结核灰岩,白云质团块灰岩互层<sup>[18]</sup>,赋矿层位主要为余田桥组和锡矿山组。矿床位于东坡—月枚复式向斜北部仰起端之西翼,发育有次级褶皱—金船塘向斜,向斜两翼由余田桥组、棋梓桥组地层组成。区内断裂主要有北东至北北东向和北西向两组<sup>[18]</sup>,其中北东至北北东向的断裂构造是主要控岩控矿构造。区内岩浆活动频繁,出露有千里山花岗岩体和许多花岗斑岩脉、石英斑岩脉,局

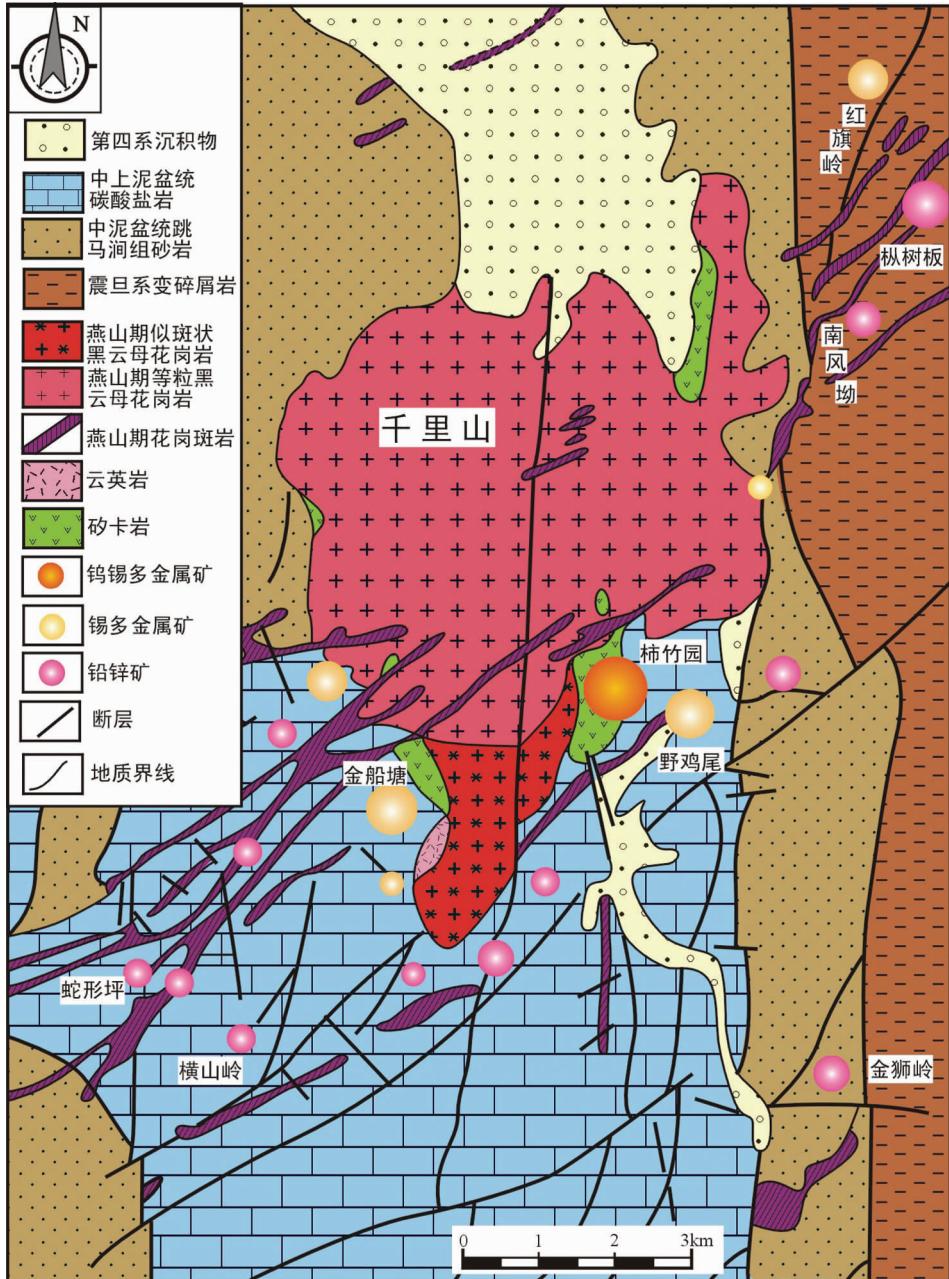


图 2 千里山花岗岩体及周围矿床地质略图(据毛景文等<sup>[7]</sup>)

Fig.2 Geological sketch map of Qianlishan granite stock and associated ore deposits, Hunan Province



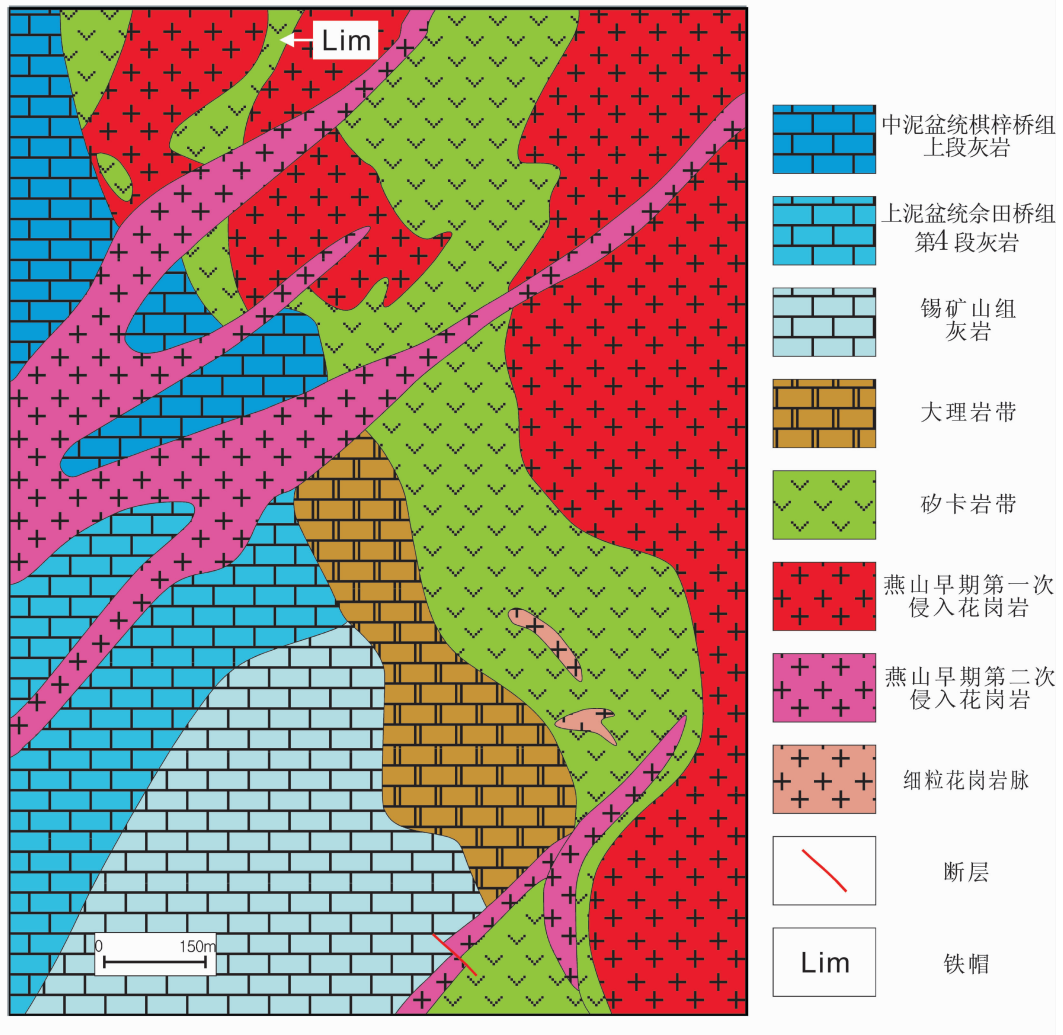
图 3 金船塘锡铋矿床地质略图<sup>[18]</sup>

Fig.3 Geological sketch map of the Jinchuantang deposit, Hunan Province

部钻孔中见辉绿岩脉<sup>[18]</sup>,其中千里山复式花岗岩体为该矿床的主要成矿母岩。已探明矿体 11 个,其中主矿体 3 个,主要产于千里山岩体的外接触带,呈层状(图 4)<sup>[18,19]</sup>。该区主要矿石类型为矽卡岩型矿石,包括锡铋矿石、锡铋磁黄铁矿矿石和锡铋磁铁矿矿石。矿石常见自形晶结构、半自形粒状结构、他形粒状结构、填隙结构、鳞片状结构。矿石构造主要有块状构造、浸染状构造、条带状构造和网脉状构造。矿石中主要金属矿物有锡石、磁黄铁矿、黄铁矿、磁铁矿、黄铜矿、白钨矿、辉铋矿、方铅矿、闪锌矿,主要非金属矿物为透辉石、石榴子石、符山石、角闪石、石英、萤石、方解石、长石等(图 5~6)。热液蚀变作用主要为矽卡岩化、硅化、碳酸盐化和萤石化,其中,矽卡岩化作用与该区的成矿作用关系密切。

## 4 样品特征和分析结果

### 4.1 样品特征

根据野外地质调查及室内显微镜下观察,金船塘锡铋矿床的成矿演化过程主要经历了矽卡岩阶段、云英岩阶段以及锡石硫化物阶段(图 7)。其中,矽卡岩阶段又包括原生矽卡岩阶段及其退化蚀变阶段,原生矽卡岩主要含石榴子石和辉石,矿化不明显,而退化蚀变矽卡岩主要含角闪石、绿帘石、绿泥石,并有石英、萤石、方解石脉穿插于矽卡岩内,矿石矿物呈浸染状或团块状分布,该矿化主要与退化蚀变的矽卡岩有关,是区内主要的矿化类型;云英岩阶段也是该区分布较普遍的矿化类型,矿石矿物主要为黄铁矿、黄铜矿、磁黄铁矿、方铅矿以及闪锌矿,脉



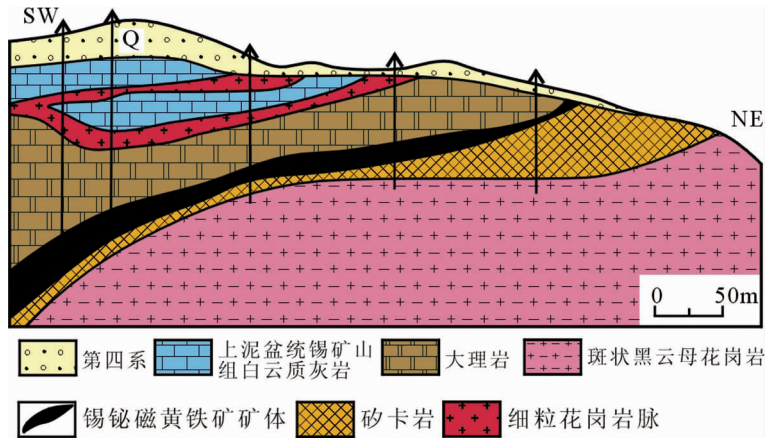
图 4 金船塘矿区 50 勘探线地质剖面图(据陈荣华等<sup>[18]</sup>)

Fig.4 Geological section along No.50 exploration line of the Jinchuantang deposit, Hunan Province

石矿物主要为石英、白云母,其中白云母的含量较高,约 40%;锡石硫化物型矿物的金属矿物主要为锡石、黄铁矿、黄铜矿、方铅矿以及闪锌矿,脉石矿物主要为石英以及萤石。

#### 4.2 测试方法

本文对金船塘锡铋矿床矽卡岩阶段矿石、云英岩阶段矿石、锡石硫化物阶段矿石以及后期无矿石英方解石脉阶段进行了系统的采样,在详细的野外和镜下观察的基础上,对矽卡岩阶段的石榴子石、辉石、角闪石和绿泥石进行了电子探针分析,其中石榴子石和辉石发育于原生矽卡岩阶段,角闪石和绿泥石则形成于退化蚀变阶段。

矿物的电子探针测试在中国地质科学院矿产资源研究所电子探针室进行。仪器为 JXA-8800 型电子探针,测试加速电压 20 kV,束电流 20 nA,束斑直径  $5\mu\text{m}$ 。标样采用天然矿物或合成金属国家标准,分析精度为 0.0n%。

#### 4.3 分析结果

金船塘锡铋矿床的矽卡岩矿化阶段中石榴子石、辉石、角闪石、绿帘石、绿泥石等矽卡岩矿物广泛发育,在空间上和成因上与成矿有着密切联系。通过对其进行显微镜下观察以及电子探针分析,得出结果如表 1~4。

## 5 矿物化学特征

### 5.1 石榴子石

金船塘锡铋矿床矽卡岩中石榴子石含量的范围为 15%~80%,多数约为 50%,可分为两期:(1)早期

矽卡岩阶段的石榴子石颜色为褐色至浅褐色,大部分为半自形-自形粒状结构,粒径一般在 0.4~0.8 mm,最小者约 0.2 mm,最大者达 1.6 mm,单偏光下为浅褐色,正高突起,正交偏光下多有异常干涉色,可达到 I 级灰,环带结构比较发育(图 6-g),这可能是石榴子石形成时物理化学条件的改变造成的<sup>[28]</sup>。其多与透辉石、硅灰石、符山石等矽卡岩矿物共生(图 6-d)。(2)晚期矽卡岩阶段的石榴子石颜色为浅褐色,较早阶段的颜色浅,他形结构,发育较多的裂纹,单偏光下为正高突起,表面较粗糙,边部蚀变强烈,正交偏光下局部可看到异常干涉色现象,该期石榴子石多与绿泥石、绿帘石、角闪石等矿物共生。

电子探针分析结果见表 1。计算得出的端员组分以钙铝榴石(Gro)和钙铁榴石(And)为主,其中,钙铝榴石的变化范围为 0.73%~79.26%,钙铁榴石的变化范围为 1.46%~98.25%,其中有 2 个样品中锰铝榴石含量较高,高达 80.52%,其余端员组分含量均较少。通过分析得出,早期矽卡岩中的石榴子石以钙铁榴石为主,而晚期矽卡岩阶段则以钙铝榴石为主,其较大的成分变化特征反映出石榴子石不是在一个完全封闭的平衡条件下形成的<sup>[29]</sup>。石榴子石端员组分图解(图 8)显示其端员组分为钙铝榴石-钙铁榴石系列,与柿竹园矽卡岩中的石榴子石在种属上是一致的<sup>[11]</sup>。此外,在对具有环带结构的石榴子石进行从核部向边缘的电子探针分析(表 1)时发现,环带从核部向边缘 Si、Ti、Cr 和 Mg 4 种元素的含量变化不明显,而 Ca 和 Mn、Fe 和 Al 两组元素的含量此消彼长,它们之间的替代关系很明显,其中 Fe 主要为

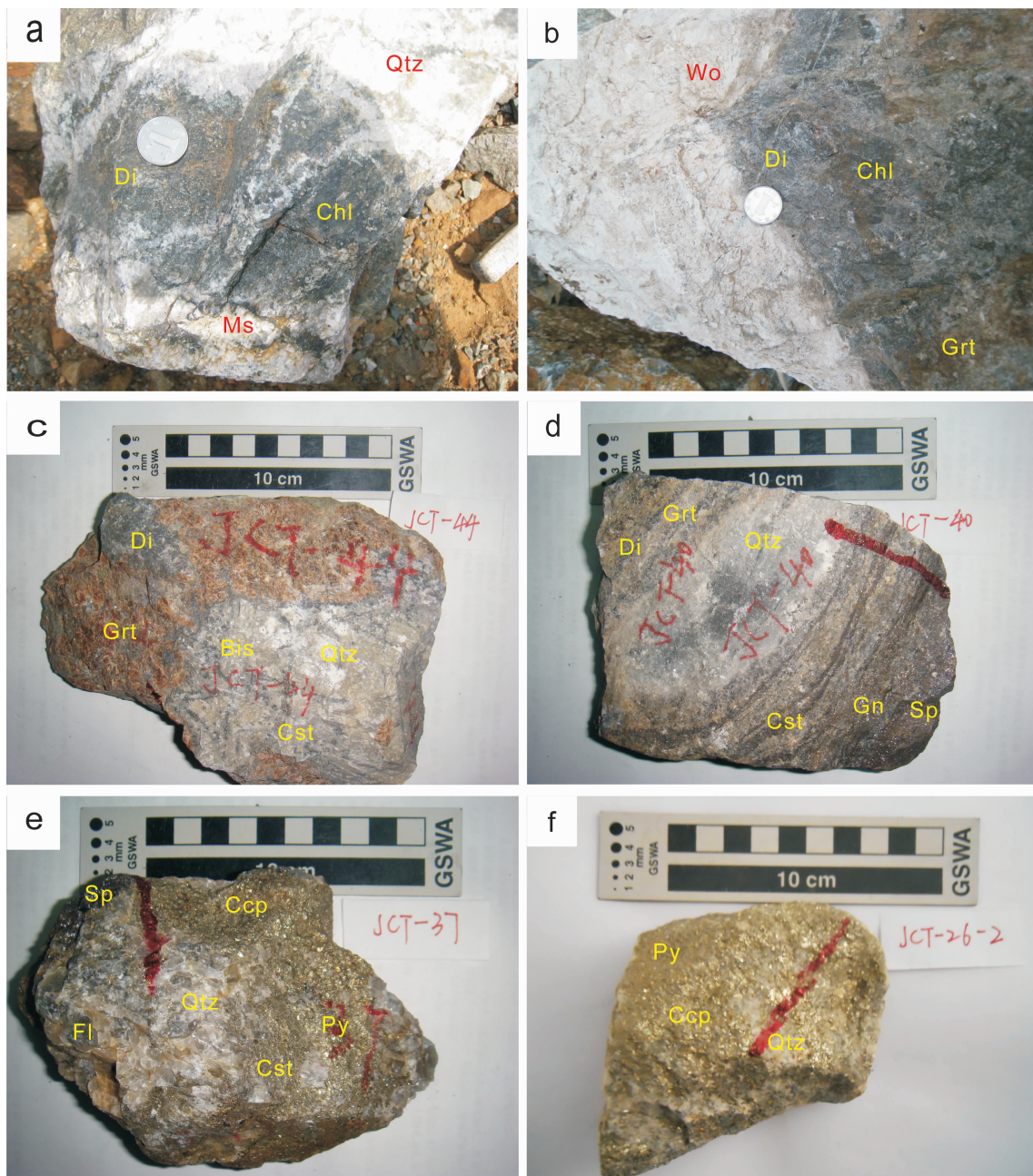


图5 金船塘锡铋矿床典型矿石照片

a—矽卡岩中的透辉石(Di)、绿泥石(Chl)及云英岩脉中的白云母(Ms)和石英(Qtz);b—矽卡岩中发育石榴子石(Grt)、透辉石(Di)、硅灰石(Wo)、绿泥石(Chl);c—矽卡岩中网脉状云英岩矿化(石榴子石(Grt)、透辉石(Di)、石英(Qtz)、锡石(Cst)、辉铋矿(Bis));d—矽卡岩中脉状云英岩矿化(石榴子石(Grt)、透辉石(Di)、石英(Qtz)、锡石(Cst)、方铅矿(Gn)、闪锌矿(Sp));e—锡石硫化物矿石(石英(Qtz)、萤石(Fl)、闪锌矿(Sp)、黄铜矿(Ccp)、黄铁矿(Py)、锡石(Cst));f—锡石硫化物矿石(石英(Qtz)、黄铁矿(Py)、黄铜矿(Ccp))

Fig.5 Photographs of typical ores in the Jinchuantang tin-bismuth deposit

a—Diopside (Di), chlorite (Chl) in skarn and muscovite (Ms), quartz (Qtz) in greisen veins; b—Garnet (Grt), diopside (Di), wollastonite (Wo), chlorite (Chl) in skarn; c—Stockwork greisen in skarn (garnet (Grt), diopside (Di), quartz (Qtz), cassiterite (Cst), bismuth (Bis)); d—Greisen veins in skarn (garnet (Grt), diopside (Di), quartz (Qtz), cassiterite (Cst), galena (Gn), sphalerite (Sp)); e—Cassiterite sulfide ore (quartz (Qtz), fluorite (Fl), sphalerite (Sp), chalcopyrite (Ccp), pyrite (Py), cassiterite (Cst)); f—Cassiterite sulfide ore (quartz (Qtz), pyrite (Py), chalcopyrite (Ccp))



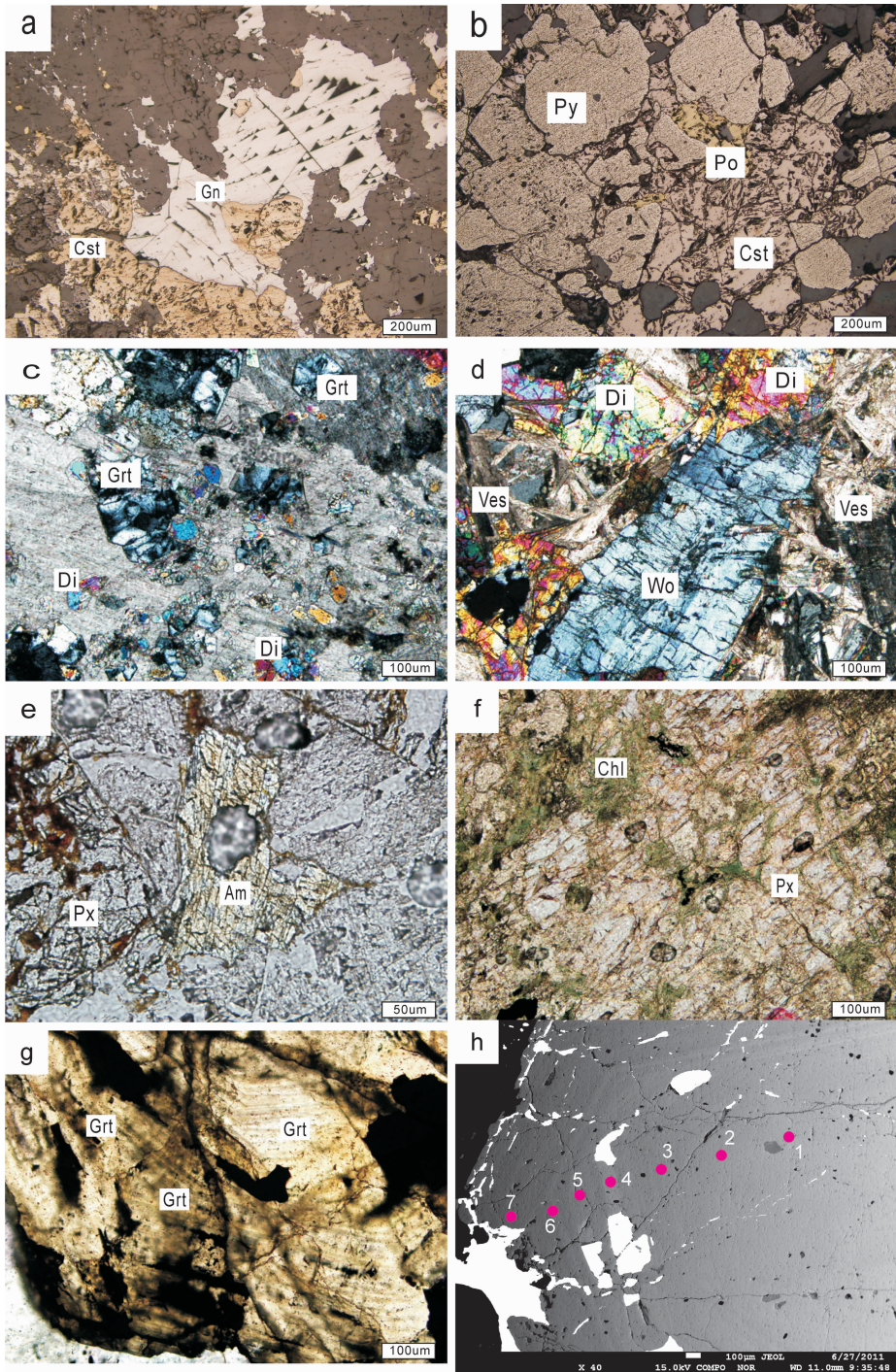


图 6 金船塘锡铋矿床典型矽卡岩矿物及其金属矿物

a—方铅矿 (Gn)与锡石 (Cst)共生 (反射光); b—黄铁矿 (Py)、磁黄铁矿 (Po)与锡石 (Cst)共生 (反射光); c—矽卡岩内石榴子石 (Grt)与透辉石 (Di)共生 (正交偏光); d—矽卡岩内的透辉石 (Di)、硅灰石 (Wo)和符山石 (Ves)共生 (正交偏光); e—矽卡岩内的角闪石 (Am)与辉石 (Px)共生 (单偏光); f—矽卡岩内发育的辉石 (Px)与绿泥石 (Chl) (单偏光); g—矽卡岩内的自形环带状的石榴子石 (Grt) (单偏光); h—矽卡岩内自形环带状石榴子石的电子背散射图像 (与 g 对应)

Fig.6 Typical skarn minerals and metallic minerals of the Jinchuantang tin-bismuth deposit

a—Galena (Gn) associated with cassiterite (Cst) (under reflective light); b—Pyrite (Py), pyrrhotite (Po) associated with cassiterite (Cst) (under reflective light); c—Garnet (Grt) associated with diopside (Di) in skarn (crossed nicols); d—Diopside (Di), wollastonite (Wo) associated with vesuvianite (Ves) in skarn (crossed nicols); e: Amphibole (Am) associated with pyroxene (Px) in skarn (plainlight); f—Pyroxene (Px) and chlorite (Chl) in skarn (plainlight); g—Euhedral girdle garnet (Grt) in skarn (plainlight); h—Backscattered electron image of euhedral girdle garnet in skarn (corresponding to g)



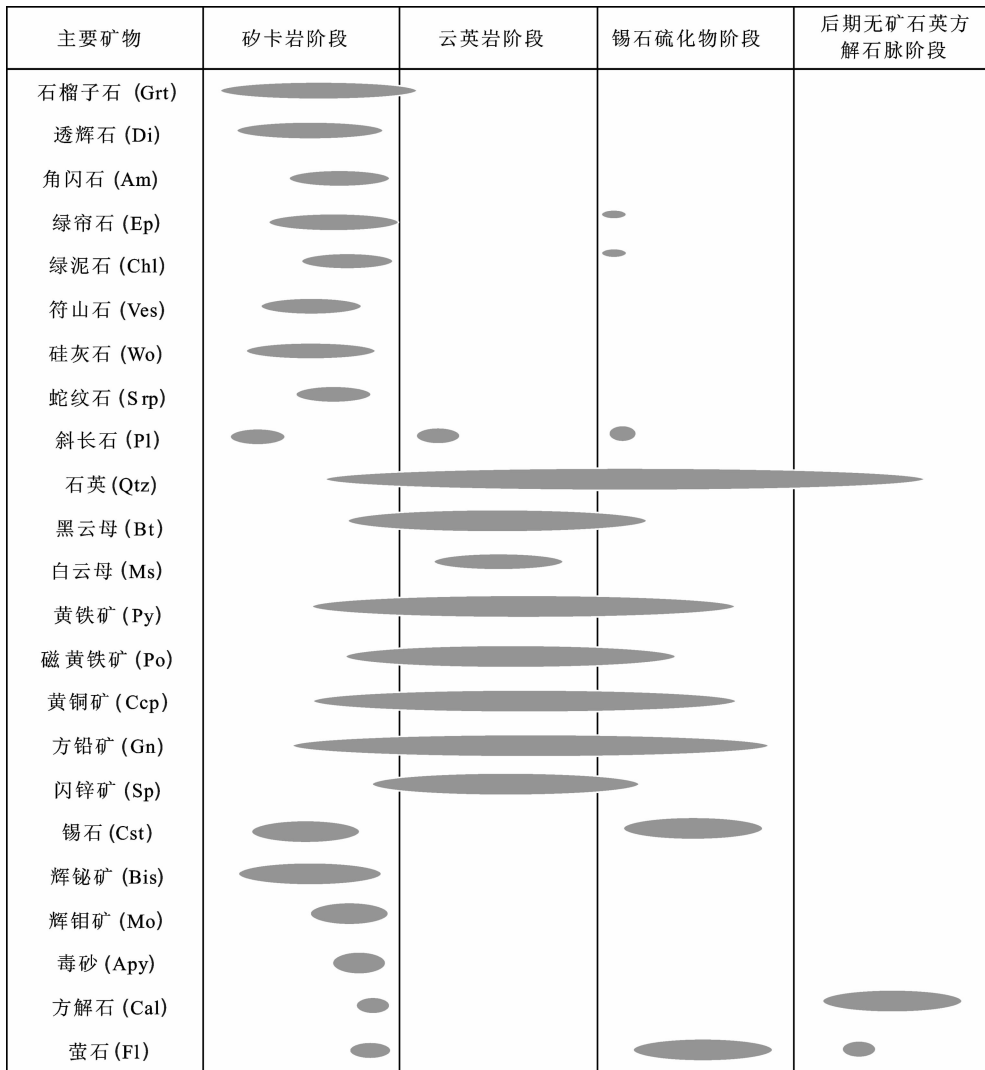


图 7 金船塘锡铋矿床成矿期次划分及矿物生成顺序

Fig.7 Mineral sequence and ore-forming stages of the Jinchuantang tin-bismuth deposit

Fe<sup>3+</sup>(图 9),这与柿竹园也是相类似的<sup>[30]</sup>。

## 5.2 辉石

金船塘锡铋矿床矽卡岩中辉石大量发育,含量范围 10%~60%,多数集中在 40%~50%,可分为两期:(1)早期矽卡岩阶段的辉石单偏光下为无色至浅黄褐色,短柱状或他形粒状,正中-正高突起,少数可见两组解理,夹角 90°,正交偏光下干涉色为二级蓝绿,其多与石榴子石共生(图 6-c,d)。(2)晚期矽卡岩阶段的辉石光性特征与早期相似,但是其边部已发生绿泥石、绿帘石化蚀变。

电子探针分析结果见表 2 和图 10,从图中可以看出其以透辉石为主,含少量的钙铁辉石,属于透辉

石-钙铁辉石系列。其中,透辉石的组分变化范围:Wo 为 49.20%~50.62%,En 为 25.54%~34.02%,Fs 为 15.36%~24.43%,钙铁辉石的变化范围较小:Wo 为 49.58%~50.09%,En 为 19.72%~22.97%,Fs 为 26.67%~30.29%。通过总结归纳得出,早期矽卡岩阶段的辉石主要为透辉石,而钙铁辉石则发育于晚期矽卡岩阶段。

## 5.3 角闪石

角闪石在退化蚀变矽卡岩中发育较多,颜色为浅绿色-绿色,多为他形,有的可明显看到其两组解理,夹角约为 56°,其电子探针分析结果见表 3 和图 11,根据 Leake 等(1997)的分类,金船塘锡铋矿床矽

表 1 石榴子石电子探针分析结果(%)及端员组分

Table 1 Electron microprobe analyses (%) and end members of garnet

样品	测试部位	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO <sup>1</sup>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	MnO	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NiO	Cl	总和
4-21	核部	36.512	16.762	4.370	1.779	35.163	0.026	0.004	0.342	0.160	0.026	0.000	0.011		95.155
	核部	37.173	16.450	6.541	0.062	32.873	0.011	0.007	1.648	0.292	0.014	0.000	0.000	0.004	95.075
5-41	核部	38.445	15.985	7.765	0.089	33.712	0.000	0.001	1.682	0.494	0.023	0.031	0.000	0.004	98.231
	核部	36.993	14.565	8.755	0.010	33.689	0.006	0.000	1.976	0.160	0.009	0.018	0.028	0.009	96.218
9-2	核部	35.824	8.134	17.358	0.084	33.525	0.000	0.002	0.498	0.260	0.023	0.000	0.066		95.774
	核部	36.482	11.051	13.604	0.031	33.630	0.000	0.000	1.436	0.366	0.017	0.043	0.000	0.017	96.677
11-22	核部	35.696	6.370	19.013	0.083	33.170	0.012	0.033	0.915	0.339	0.011	0.041	0.007		95.690
	核部	35.715	5.519	20.482	0.096	33.358	0.271	0.107	0.896	0.119	0.000	0.000	0.000		96.363
14-3	内环 2	37.253	8.712	17.192	0.000	33.154	0.076	0.000	1.209	0.061	0.000	0.000	0.016		97.673
	中部	36.758	5.024	21.705	0.024	32.600	0.000	0.010	0.836	0.088	0.037	0.009	0.000		97.091
15-2	外环 1	36.298	7.482	18.843	0.080	33.050	0.001	0.000	1.085	0.137	0.017	0.000	0.000		96.993
	外环 2	36.750	8.490	18.057	0.031	32.808	0.013	0.000	1.656	0.111	0.006	0.001	0.074		97.997
16-2	边部	52.421	0.181	7.965	11.708	24.211	0.097	0.000	1.505	0.009	0.000	0.000	0.023		98.120
	核部	37.453	9.841	16.089	0.000	33.091	0.017	0.000	1.302	0.196	0.034	0.000	0.013		98.036
17-11	内环 1	34.824	0.225	27.674	0.096	32.641	0.000	0.003	0.256	0.037	0.003	0.000	0.000		95.759
	内环 2	36.142	6.818	19.265	0.008	32.926	0.009	0.000	1.194	0.144	0.003	0.000	0.000		96.509
21-2	中部	36.493	7.128	19.037	0.046	32.971	0.000	0.000	1.344	0.104	0.011	0.000	0.063		97.197
	外环 1	36.974	9.934	15.662	0.010	32.874	0.002	0.002	1.399	0.059	0.000	0.000	0.000		96.916
16-2	外环 2	36.084	9.442	17.006	0.049	33.294	0.000	0.000	0.947	0.038	0.014	0.014	0.000		96.914
	边部	37.162	7.475	19.208	0.045	32.847	0.061	0.000	1.116	0.042	0.006	0.000	0.000		97.962
17-11	核部	37.723	15.675	8.881	0.013	33.582	0.000	0.003	2.026	0.245	0.006	0.000	0.000		98.154
	边部	37.580	15.747	8.263	0.015	33.375	0.065	0.000	1.904	0.287	0.026	0.000	0.031		97.293
21-2	核部	37.610	13.154	11.711	0.037	33.485	0.023	0.000	2.069	0.074	0.014	0.000	0.005		98.182
	核部	35.973	3.196	24.692	0.060	32.479	0.176	0.000	0.533	0.008	0.048	0.000	0.000		97.165
22-3	内环	36.924	6.310	20.548	0.005	33.182	0.024	0.000	0.916	0.000	0.020	0.000	0.021		97.950
	中部	35.103	3.228	24.428	0.062	31.234	0.183	0.002	1.546	0.175	0.000	0.000	0.000		95.961
23-11	外环	35.957	2.329	26.172	0.013	32.350	0.005	0.018	0.797	0.000	0.011	0.024	0.011		97.687
	边部	36.117	6.628	20.142	0.048	32.353	0.169	0.000	1.040	0.060	0.017	0.006	0.009		96.589
29-1	核部	35.679	2.279	24.408	0.154	32.571	0.000	0.000	0.810	0.033	0.000	0.009	0.000		95.943
	内环	35.786	3.028	24.934	0.047	32.840	0.000	0.000	0.745	0.000	0.031	0.000	0.000		97.411
32-11	中部	35.595	2.663	25.753	0.016	33.342	0.000	0.000	0.391	0.052	0.000	0.000	0.000		97.812
	边部	36.290	3.404	24.369	0.084	32.807	0.000	0.000	0.652	0.000	0.000	0.000	0.000		97.606
33-2	核部	36.570	10.382	15.150	0.052	33.487	0.047	0.000	1.488	0.031	0.023	0.000	0.009		97.239
	核部	38.254	17.587	6.164	0.066	32.872	0.028	0.000	2.328	0.011	0.009	0.010	0.000	0.000	97.329
42-11	核部	35.408	19.438	2.037	0.123	9.825	0.002	0.000	29.844	0.409	0.013	0.000	0.013		97.099
	核部	36.823	20.159	1.862	0.104	6.411	0.000	0.000	33.017	0.071	0.000	0.022	0.019		98.488
43-11	内环 1	36.010	17.835	3.948	0.110	5.953	0.016	0.000	34.098	0.352	0.000	0.042	0.000		98.364
	内环 2	36.901	18.766	2.558	0.150	6.581	0.000	0.000	33.647	0.360	0.000	0.019	0.000		98.982
44-21	外环 1	35.802	17.562	4.393	0.150	5.737	0.000	0.001	33.111	0.294	0.000	0.000	0.009		97.059
	外环 2	35.789	17.848	3.205	0.134	6.951	0.041	0.000	30.799	0.418	0.000	0.023	0.013		95.221
45-21	边部	35.931	17.640	3.088	0.132	5.493	0.013	0.016	31.765	0.331	0.000	0.000	0.000		94.409
	核部	38.642	17.492	6.603	0.123	33.657	0.011	0.000	1.664	0.046	0.020	0.009	0.018		98.285
46-11	核部	37.617	15.775	10.046	0.017	30.793	0.000	0.000	3.439	0.040	0.009	0.000	0.000		97.736
	核部	38.325	16.147	7.707	0.098	33.594	0.000	0.018	0.880	0.076	0.000	0.026	0.000		96.880
46-21	核部	97.334	0.001	0.000	0.000	0.011	0.000	0.000	0.014	0.000	0.000	0.004	0.012		97.376
	核部	37.910	24.390	10.426	0.013	23.238	0.008	0.009	0.279	0.015	0.012	0.000	0.000		96.300
47-11	核部	37.669	16.714	7.746	0.086	33.592	0.000	0.000	1.838	0.025	0.000	0.000	0.000		97.670
	核部	37.827	16.841	7.275	0.129	33.577	0.016	0.000	1.484	0.027	0.000	0.003	0.000		97.359
49-21	核部	38.771	16.645	7.331	0.062	33.589	0.000	0.000	1.716	0.029	0.023	0.056	0.000		98.222
	核部	37.472	16.759	7.388	0.142	33.939	0.000	0.007	1.797	0.000	0.000	0.008	0.000		97.512
50-11	核部	38.284	15.797	8.515	0.104	34.134	0.000	0.000	1.465	0.000	0.009	0.000	0.034		98.342

续表 1

样品	测试部位	Si	Ti	Al	Cr	Fe <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Mn	Mg	Ca	Ura	And	Pyr	Spe	Gro	Alm	Other
4-21	核部	2.941	0.010	1.591	0.000	0.294	0.000	0.023	0.214	3.034	0.000	13.500	6.530	0.710	79.260	0.000	0.000
	核部	3.001	0.018	1.565	0.000	0.423	0.019	0.113	0.007	2.843	0.000	21.280	0.250	3.780	74.070	0.620	0.000
	核部	3.010	0.029	1.475	0.002	0.497	0.011	0.112	0.010	2.828	0.100	25.190	0.350	3.770	70.220	0.380	0.000
	核部	2.984	0.010	1.385	0.001	0.591	0.000	0.135	0.010	2.912	0.060	29.070	0.040	4.430	66.410	0.000	0.000
9-2	核部	2.972	0.016	1.795	0.000	1.204	0.000	0.035	0.001	2.980	0.000	59.710	0.340	1.160	38.790	0.000	0.000
	核部	2.969	0.022	1.060	0.003	0.926	0.000	0.099	0.004	2.932	0.140	45.760	0.120	3.260	50.720	0.000	0.000
11-22	核部	2.985	0.021	0.628	0.003	1.330	0.000	0.065	0.010	2.972	0.130	65.460	0.340	2.130	31.940	0.000	0.000
	内环 1	2.982	0.007	0.543	0.000	1.430	0.000	0.063	0.012	2.985	0.000	70.120	0.390	2.070	27.420	0.000	0.000
	内环 2	3.020	0.004	0.832	0.000	1.152	0.014	0.083	0.000	2.880	0.000	58.050	0.000	2.790	38.700	0.460	0.000
	中部	3.035	0.005	0.489	0.001	1.484	0.015	0.058	0.003	2.884	0.030	75.200	0.100	1.980	22.200	0.500	0.000
14-3	内环 1	2.983	0.008	0.725	0.000	1.281	0.014	0.076	0.010	2.910	0.000	63.880	0.330	2.510	32.830	0.450	0.000
	外环 1	2.985	0.007	0.813	0.000	1.192	0.034	0.114	0.004	2.856	0.000	59.460	0.120	3.790	35.480	1.150	0.000
	外环 2	2.985	0.001	0.016	0.000	0.500	0.000	0.096	1.310	1.948	0.000	22.370	39.070	2.850	35.700	0.000	0.000
	核部	3.014	0.012	0.933	0.000	1.050	0.033	0.089	0.002	2.853	0.000	52.940	0.050	2.980	42.970	1.110	0.000
15-2	内环 1	2.982	0.002	0.023	0.000	1.982	0.000	0.019	0.012	2.994	0.000	98.250	0.410	0.610	0.730	0.000	0.000
	内环 2	2.991	0.009	0.665	0.000	1.333	0.000	0.084	0.001	2.919	0.000	66.570	0.030	2.790	30.610	0.000	0.000
	中部	2.996	0.006	0.690	0.000	1.307	0.000	0.093	0.006	2.900	0.000	65.370	0.190	3.120	31.330	0.000	0.000
	外环 1	3.008	0.004	0.952	0.000	1.040	0.026	0.096	0.001	2.865	0.000	52.200	0.040	3.230	43.680	0.860	0.000
16-2	外环 2	2.955	0.002	0.911	0.001	1.116	0.049	0.066	0.006	2.922	0.040	55.020	0.200	2.160	40.970	1.610	0.000
	核部	3.020	0.003	0.716	0.000	1.261	0.036	0.077	0.005	2.860	0.000	63.940	0.180	2.580	32.090	1.210	0.000
	核部	2.975	0.015	1.457	0.000	0.550	0.036	0.135	0.002	2.838	0.000	27.400	0.050	4.500	66.860	1.190	0.000
	核部	2.986	0.017	1.475	0.000	0.323	0.026	0.128	0.002	2.841	0.000	26.190	0.060	4.280	68.610	0.860	0.000
17-11	核部	2.991	0.004	1.233	0.000	0.771	0.008	0.139	0.004	2.853	0.000	38.460	0.150	4.640	56.480	0.280	0.000
	核部	3.005	0.001	0.315	0.000	1.682	0.043	0.038	0.007	2.907	0.000	84.240	0.250	1.260	12.820	1.430	0.000
	内环	3.014	0.000	0.607	0.000	1.383	0.019	0.063	0.001	2.902	0.000	69.500	0.020	2.120	27.710	0.650	0.000
	中部	2.979	0.011	0.323	0.000	1.684	0.050	0.111	0.008	2.840	0.000	83.910	0.260	3.690	10.470	1.670	0.000
21-2	外环	2.998	0.000	0.229	0.002	1.771	0.054	0.056	0.002	2.890	0.080	88.490	0.050	1.870	7.710	1.800	0.000
	外环 2	2.955	0.002	0.911	0.001	1.116	0.049	0.066	0.006	2.922	0.040	55.020	0.200	2.160	40.970	1.610	0.000
	核部	3.020	0.003	0.716	0.000	1.352	0.046	0.073	0.005	2.876	0.020	67.580	0.200	2.440	28.240	1.520	0.000
	核部	3.018	0.002	0.227	0.001	1.726	0.000	0.058	0.019	2.952	0.030	85.490	0.640	1.920	11.920	0.000	0.000
22-3	内环	2.983	0.000	0.298	0.000	1.714	0.025	0.053	0.006	2.933	0.000	85.210	0.190	1.740	12.030	0.820	0.000
	中部	2.963	0.003	0.261	0.000	1.762	0.031	0.028	0.002	2.973	0.000	87.090	0.070	0.910	10.920	1.030	0.000
	核部	3.007	0.000	0.332	0.000	1.663	0.025	0.046	0.010	2.912	0.000	83.350	0.350	1.530	13.940	0.840	0.000
	核部	2.970	0.002	0.994	0.000	1.025	0.005	0.102	0.008	2.914	0.000	50.760	0.210	3.380	45.500	0.150	0.000
23-11	核部	3.013	0.001	1.633	0.001	0.357	0.049	0.155	0.006	2.774	0.030	17.950	0.260	5.200	74.920	1.630	0.000
	核部	2.947	0.026	1.907	0.001	1.110	0.032	2.104	0.015	0.876	0.040	5.470	0.500	69.510	23.440	1.040	0.000
	核部	3.024	0.004	1.951	0.001	0.029	0.099	2.296	0.013	0.564	0.070	1.460	0.430	77.270	17.440	3.330	0.000
	核部	2.995	0.022	1.748	0.003	0.238	0.037	0.240	0.014	0.140	0.140	11.950	0.460	80.520	5.690	1.240	0.000
33-2	内环 1	3.025	0.022	1.813	0.001	0.155	0.021	2.336	0.018	0.578	0.060	7.850	0.620	79.100	11.660	0.700	0.000
	内环 2	3.013	0.019	1.742	0.000	0.237	0.072	2.360	0.019	0.517	0.000	11.980	0.630	79.510	5.450	2.430	0.000
	外环 1	3.042	0.027	1.788	0.002	0.164	0.063	2.218	0.017	0.633	0.080	8.410	0.580	75.660	13.110	2.160	0.000
	外环 2	3.080	0.021	1.782	0.000	0.150	0.071	2.306	0.017	0.505	0.000	7.780	0.580	79.560	9.620	2.450	0.000
42-11	核部	3.013	0.003	1.607	0.001	0.382	0.049	0.110	0.014	2.812	0.030	19.190	0.480	3.680	74.990	1.630	0.000
	核部	2.993	0.002	1.479	0.000	0.523	0.145	0.232	0.002	2.625	0.000	26.130	0.070	7.720	61.250	4.830	0.000
	核部	3.033	0.005	1.506	0.002	0.467	0.043	0.059	0.012	2.849	0.080	23.650	0.390	1.990	72.430	1.450	0.000
	核部	5.999	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	20.060	0.001	20.060	0.000	0.000	50.150	29.780	0.000	0.000
46-12	核部	2.977	0.001	2.257	0.000	0.000	0.685	0.019	0.002	1.955	0.000	0.000	0.040	0.550	57.740	20.220	21.440
	核部	2.974	0.001	1.555	0.000	0.461	0.050	0.123	0.010	2.841	0.000	22.880	0.330	4.060	71.070	1.660	0.000
	核部	2.987	0.002	1.567	0.000	0.440	0.041	0.099	0.015	2.856	0.010	21.910	0.500	3.300	72.930	1.350	0.000
	核部	3.029	0.002	1.533	0.003	0.443	0.036	0.114	0.007	2.812	0.170	22.380	0.240	3.830	72.160	1.210	0.000
49-21	核部	2.963	0.000	1.562	0.001	0.463	0.026	0.120	0.017	2.875	0.020	22.860	0.550	3.960	71.760	0.840	0.000
	核部	3.002	0.000	1.460	0.000	0.458	0.020	0.097	0.012	2.868	0.000	26.940	0.410	3.250	68.740	0.670	0.000

注: FeO<sub>T</sub>-全铁; Ura-钙榴石; And-钙铁榴石; Pyr-镁铝榴石; Spe-锰铝榴石; Gro-钙铝榴石; Alm-铁铝榴石。



表 2 辉石电子探针分析结果(%)、阳离子数及端员组分

Table 2 Electron microprobe analyses (%), cation proportions and end members of pyroxene

样品	5-32	5-42	6-12	6-21	6-31	10-31	14-11	22-11	63-3
SiO <sub>2</sub>	52.762	51.811	50.679	51.834	51.027	52.668	52.399	52.043	52.797
TiO <sub>2</sub>	0.027	0.002	0.000	0.000	0.000	0.004	0.015	0.000	0.008
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.544	0.437	0.181	0.145	0.195	1.151	0.295	0.321	0.446
FeO <sup>T</sup>	7.768	10.104	13.946	12.791	12.765	9.242	10.140	9.875	12.865
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.046	0.013	0.000	0.058	0.014	0.170	0.000	0.000	0.000
MnO	1.828	1.325	4.208	2.171	3.376	1.152	1.829	1.478	0.319
MgO	11.956	10.451	6.652	8.802	7.822	11.526	10.404	11.170	10.252
CaO	24.563	24.226	23.271	23.968	23.729	23.848	24.230	24.568	24.122
Na <sub>2</sub> O	0.106	0.083	0.107	0.012	0.071	0.254	0.144	0.000	0.088
K <sub>2</sub> O	0.001	0.000	0.000	0.024	0.009	0.000	0.004	0.000	0.003
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.021	0.038	0.009	0.000
NiO	0.003	0.000	0.060	0.003	0.000	0.000	0.000	0.043	0.000
Cl	0.006	0.010	0.003	0.000	0.000	0.010			
总和	99.610	98.462	99.107	99.808	99.008	100.046	99.498	99.507	100.900
Si	1.993	1.998	2.002	2.002	2.000	1.984	2.003	1.987	1.997
Al(IV)	0.007	0.002	0.000	0.000	0.000	0.016	0.000	0.013	0.003
Al(VI)	0.017	0.018	0.008	0.007	0.009	0.035	0.013	0.002	0.017
Ti	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Cr	0.001	0.000	0.000	0.002	0.000	0.005	0.000	0.000	0.000
Fe <sup>3+</sup>	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.017	0.000
Fe <sup>2+</sup>	0.245	0.326	0.461	0.414	0.418	0.291	0.324	0.298	0.407
Mn	0.058	0.043	0.141	0.071	0.112	0.037	0.059	0.048	0.010
Mg	0.673	0.601	0.392	0.507	0.457	0.647	0.593	0.636	0.578
Ca	0.994	1.001	0.985	0.992	0.996	0.963	0.992	1.005	0.978
Na	0.008	0.006	0.008	0.001	0.005	0.019	0.011	0.000	0.006
K	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Wo	50.23	50.62	49.58	49.99	50.09	49.20	50.13	50.16	49.38
En	34.02	30.38	19.72	25.54	22.97	33.08	29.95	31.73	29.20
Fs	15.36	18.69	30.29	24.43	26.67	16.77	19.38	18.10	21.09
Ac	0.39	0.31	0.41	0.05	0.27	0.95	0.54	0.00	0.33

注:以 6 个氧原子和 4 个阳离子为基准计算,FeO<sup>T</sup>-全铁;Wo-硅灰石;En-顽火辉石;Fs-铁辉石;Ac-阳起石。

卡岩中的角闪石主要为铁镁钙闪石,其次为钙镁闪石、阳起石和透闪石,其中有 1 个样品(JCT-33-11)中 Mn 的含量较高。铁镁钙闪石的化学成分为 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 3.303% ~ 23.807% , FeO<sup>T</sup> = 7.567% ~ 28.308% , MgO = 0.004% ~ 0.98% , CaO = 12.205% ~ 32.828% , Na<sub>2</sub>O = 0.009% ~ 6.027%。2 个钙镁闪石的化学成分为 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 15.170% ~ 15.719% , FeO<sup>T</sup> = 3.582% ~ 3.861% , MgO = 1.874% ~ 2.139% , CaO = 34.927% ~ 35.632% , Na<sub>2</sub>O 约为 0.016%。2 个阳起石的化学成分为 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 0.178% ~ 0.241% , FeO<sup>T</sup> = 8.551% ~ 9.476% , MgO = 11.525% ~ 11.579% , CaO = 24.479% ~ 24.772% , Na<sub>2</sub>O = 0% ~ 0.108%。所测的 1 个透闪石样品的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为 0.125% , FeO<sup>T</sup> 为 3.206% , MgO 为 0.789% , CaO 为 6.108% , Na<sub>2</sub>O 为 0.012%。

### 5.4 绿泥石

绿泥石主要发育于退化蚀变矽卡岩中,单偏光下颜色为浅绿色至绿色(图 6-f),他形,正交偏光下为墨水蓝异常干涉色,多发育于石榴子石、辉石以及矿石矿物的边部,为其退化蚀变产物,表明形成于较晚阶段。电子探针分析如表 4 显示,金船塘锡铋矿床的绿泥石成分主要为鲕绿泥石,含少量的蠕绿泥石

(图 12), Fe/(Fe+Mg) 为 0.43~0.97, F、Cl 的含量很低,暗示热液流体演化至晚期,体系中 F、Cl 的含量明显降低。

## 6 讨论

### 6.1 矽卡岩成因及其与成矿关系

矽卡岩中的矿物组成受岩石的形成过程、流体的组成以及形成环境的物理化学条件的影响<sup>[34,35]</sup>,因此,对于矽卡岩矿物的化学成分、结构构造、共生组合以及交代关系的研究可以获得其形成环境的重要信息<sup>[36]</sup>。本次对金船塘矿床矽卡岩矿物学的研究表明,该区的石榴子石主要为钙铝榴石-钙铁榴石系列,含少量的锰铝榴石,辉石为透辉石-钙铁辉石系列,角闪石主要为铁镁钙闪石,其次为钙镁闪石、阳起石和透闪石,表明该区的矽卡岩主要为钙质矽卡岩,并含少量的锰质矽卡岩<sup>[37]</sup>。这与前人研究的该区不仅经历了矽卡岩阶段,还受锰质矽卡岩矿化作用<sup>[23]</sup>的认识相一致。另外,金船塘锡铋矿床除了发育有大规模的 Sn、Bi 矿化之外,还发育有方铅矿和闪锌矿,这种 Pb、Zn 矿化与锰质矽卡岩矿化作用关系密切。

早期矽卡岩阶段的流体在与灰岩等围岩发生交

表 3 角闪石电子探针分析结果(%)、阳离子数及端员组分  
Table 3 Electron microprobe analyses (%), cation proportions and end members of amphiboles

样品	5-31	9-1	10-11	15-31	21-41	22-12	23-21	27-11	28-1-11	45-11	47-12	48-11	50-22	11-11	14-21	22-21	33-11
SiO <sub>2</sub>	35.872	35.261	36.867	36.991	37.766	36.130	37.391	38.292	36.857	37.607	36.033	36.509	37.808	50.743	52.638	52.086	46.990
TiO <sub>2</sub>	1.284	0.000	0.964	0.097	0.000	0.035	0.119	0.000	0.012	0.017	0.295	0.116	0.000	0.000	0.000	0.000	0.006
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.170	0.000	15.719	9.136	20.461	3.303	23.807	23.256	21.151	22.581	18.890	23.081	23.493	22.713	0.178	0.241	0.125
FeO <sup>T</sup>	3.861	28.308	3.852	16.215	12.912	24.520	10.197	11.039	13.986	12.494	7.567	10.554	11.135	0.000	8.551	9.476	3.206
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.009	0.000	0.030	0.017	0.029	0.021	0.000	0.006	0.000	0.000	0.043	0.013	0.032	0.000	0.000	0.000	0.010
MnO	3.344	0.163	3.488	1.388	0.000	0.755	0.295	1.046	0.207	1.000	0.987	0.604	0.682	0.000	1.207	1.120	41.751
MgO	1.874	0.000	2.139	0.000	0.063	0.051	0.109	0.016	0.000	0.000	0.980	0.169	0.010	0.000	11.525	11.579	0.789
CaO	34.927	32.521	35.632	32.531	22.564	32.828	23.262	21.668	22.724	22.153	28.726	22.483	22.578	12.205	24.479	24.772	6.108
Na <sub>2</sub> O	0.016	0.040	0.016	0.000	0.000	0.000	0.017	0.035	0.000	0.009	0.021	0.039	0.012	6.027	0.108	0.000	0.012
K <sub>2</sub> O	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.044	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.667	0.013	0.000	0.001
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.029	0.014	0.012	0.058	0.018	0.014	0.000	0.012	0.000	0.015	0.041	0.041	0.035	0.030	0.000	0.030	0.000
NiO	0.023	0.005	0.071	0.000	0.020	0.000	0.038	0.000	0.000	0.000	0.000	0.023	0.001	0.000	0.000	0.018	0.000
Cl	0.496		0.398														
总和	93.905	96.312	95.707	96.433	93.833	97.657	95.130	95.418	94.956	95.876	93.584	93.632	95.786	94.107	98.699	99.412	98.998
Si	5.720	6.276	5.745	6.083	5.918	6.176	5.704	5.828	5.752	5.759	5.703	5.685	5.749	7.250	7.697	7.613	7.720
Al <sup>IV</sup>	2.280	0.000	2.255	1.771	2.082	0.665	2.296	2.172	2.248	2.241	2.297	2.315	2.251	0.750	0.031	0.042	0.024
Al <sup>VI</sup>	0.571	0.000	0.633	0.000	1.697	0.000	1.984	2.000	1.643	1.834	1.226	1.920	1.959	3.074	0.000	0.000	0.000
Ti	0.154	0.000	0.113	0.012	0.000	0.005	0.014	0.000	0.000	0.002	0.035	0.014	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001
Fe <sup>3+</sup>	0.297	0.000	0.300	0.000	0.808	0.000	0.855	0.904	0.699	0.797	0.496	0.810	0.852	0.000	0.696	0.634	0.441
Fe <sup>2+</sup>	0.218	4.214	0.167	2.230	0.885	3.505	0.446	0.501	1.127	0.803	0.505	0.564	0.564	0.000	0.350	0.524	0.000
Mn	0.046	0.025	0.037	0.193	0.000	0.109	0.038	0.135	0.027	0.130	0.132	0.080	0.088	0.000	0.149	0.150	5.810
Mg	0.445	0.000	0.497	0.000	0.015	0.013	0.001	0.004	0.004	0.000	0.231	0.039	0.002	0.000	2.512	2.523	0.193
Ca	5.967	6.202	5.950	5.732	3.789	6.013	3.802	3.534	3.800	3.635	4.871	3.751	3.679	1.868	3.835	3.880	1.075
Na	0.005	0.014	0.005	0.000	0.000	0.000	0.005	0.010	0.000	0.003	0.006	0.012	0.004	1.670	0.031	0.000	0.004
K	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.009	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.122	0.002	0.000	0.000
阳离子总量	15.703	16.731	15.700	16.020	15.192	16.487	15.145	15.096	15.301	15.203	15.504	15.190	15.148	14.734	15.304	15.366	15.269
Si <sup>*</sup>	5.720	6.276	5.745	6.083	5.918	6.176	5.704	5.828	5.752	5.759	5.703	5.685	5.749	7.250	7.697	7.613	7.720
Al <sup>T</sup>	2.280	0.000	2.255	1.771	2.082	0.665	2.296	2.172	2.248	2.241	2.297	2.315	2.251	0.750	0.031	0.042	0.024
Al <sup>C</sup>	0.571	0.000	0.633	0.000	1.697	0.000	1.984	2.000	1.643	1.834	1.226	1.920	1.959	3.074	0.000	0.000	0.000
Fe <sup>3+</sup> C	0.297	0.000	0.300	0.000	0.808	0.000	0.855	0.904	0.699	0.797	0.496	0.810	0.852	0.000	0.696	0.634	0.441
Ti <sup>C</sup>	0.154	0.000	0.113	0.012	0.000	0.005	0.014	0.000	0.000	0.002	0.035	0.014	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001
Mg <sup>C</sup>	0.445	0.000	0.497	0.000	0.015	0.013	0.001	0.004	0.004	0.000	0.231	0.039	0.002	0.000	2.512	2.523	0.193
Fe <sup>2+</sup> C	0.218	4.214	0.167	2.230	0.885	3.505	0.446	0.501	1.127	0.803	0.505	0.564	0.564	0.000	0.350	0.524	0.000
Mn <sup>C</sup>	0.046	0.025	0.037	0.193	0.000	0.109	0.038	0.135	0.027	0.130	0.132	0.080	0.088	0.000	0.149	0.150	4.365
Fe <sup>2+</sup> B	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	0.000	0.000	0.000	0.000
Mn <sup>B</sup>	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	0.000	0.000	0.000	0.000
Ca <sup>B</sup>	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	1.445
Na <sup>B</sup>																	
Ca <sup>A</sup>	3.967	4.202	3.950	3.732	1.789	4.013	1.802	1.534	1.800	1.635	2.871	1.751	1.679	0.000	1.835	1.880	0.520
Na <sup>A</sup>	0.005	0.014	0.005	0.000	0.000	0.000	0.005	0.010	0.000	0.003	0.006	0.012	0.004	1.538	0.031	0.000	0.004
K <sup>A</sup>	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.009	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.122	0.002	0.000	0.000

注: 基于 23 个氧原子计算, FeO<sup>T</sup> 为全铁, T 表示 Si, Al, Cr<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Ti<sup>4+</sup>, C 表示 T 中多余的 Al, Cr<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Ti<sup>4+</sup> 和 Mg, Fe<sup>3+</sup>, Mn, B 表示 C 中多余的 Fe<sup>3+</sup>, Mn, Mg, Ca, Na, A 表示 B 中多余的 Na 和全部的 K。

表 4 绿泥石电子探针分析结果(%)  
Table 4 Electron microprobe analyses (%) of chlorite

Table with 12 columns (sample, 8-1, 8-2, 16-31, 16-32, 21-12, 23-12, 26-1-11, 26-1-21, 28-1-12, 50-21, 63-2) and 30 rows of chemical analysis data including SiO2, TiO2, Al2O3, FeO, Cr2O3, MnO, MgO, CaO, Na2O, K2O, P2O5, NiO, Cl, total, Si, Al(iv), Al(vi), Ti, Fe3+, Fe2+, Cr, Mn, Mg, Ca, Na, K, Fe/Fe+Mg, Mg/Fe+Mg.

注:基于 18 个氧原子计算,FeO<sup>T</sup> 为全铁。

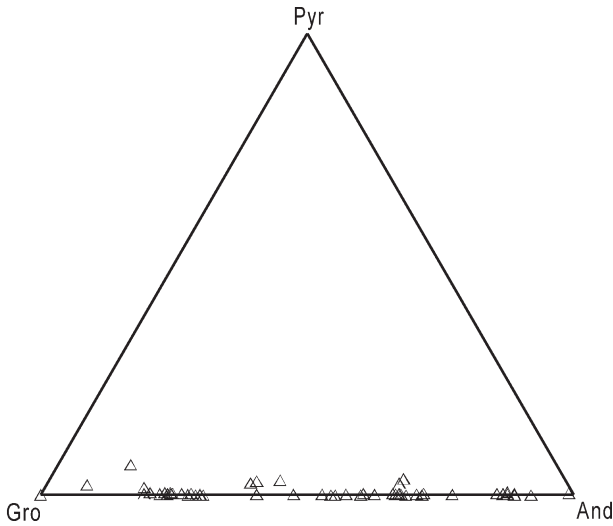


图 8 金船塘锡铋矿床石榴子石端员组分图解  
Pyr-镁铝榴石;Gro-钙铝榴石;And-钙铁榴石  
Fig.8 End members of garnet from the Jinchuantang tin-bismuth deposit  
Pyr-Pyrope; Gro-Grossularite; And-Andradite

度的特点<sup>[38]</sup>,晚期矽卡岩阶段中石榴子石主要为钙铝榴石,表明其形成环境的氧逸度低于早期矽卡岩阶段。

退化蚀变阶段是金船塘锡铋矿床主要的矿化阶段,该阶段发育的矿石矿物有黄铁矿、磁黄铁矿、黄铜矿、方铅矿、闪锌矿、锡石、毒砂、辉铋矿等。随着流体温度的降低,该阶段大量的矽卡岩矿物(石榴子石、透辉石、硅灰石等)开始被一系列退化蚀变矿物(角闪石、绿帘石、绿泥石等)交代(图 6-e,f)。

6.2 矽卡岩矿物对成矿的指示意义

石榴子石和辉石成分与矽卡岩矿床金属矿化类型之间有一定联系<sup>[39]</sup>,这些联系对揭示矽卡岩矿床的形成机理和指导寻找不同矿化类型的矽卡岩矿床有着一定意义<sup>[40]</sup>。并且,石榴子石的成分环带变化是揭示与石榴子石生长相关的地质过程特征的重要依据之一<sup>[41]</sup>。金船塘锡铋矿床的石榴子石环带结构发育,反映出其形成时的物化条件和成分有所变化<sup>[42-44]</sup>,环带从核部向边缘 Ca 和 Mn、Fe 和 Al 两组元素的含量此消彼长,Ca 和 Mn 在石榴子石中为 Ca<sup>2+</sup>和 Mn<sup>2+</sup>,二者的价态一致,且二者的离子半径(Ca<sup>2+</sup>为 0.112 nm,Mn<sup>2+</sup>为 0.096 nm)相近,因此二者之间易发生替代;同样,Fe<sup>3+</sup>和 Al<sup>3+</sup>的离子半径分别为 0.078

代作用的过程中往往形成石榴子石、透辉石、硅灰石以及符山石等矽卡岩矿物,金船塘锡铋矿床早期矽卡岩阶段中钙铁榴石与透辉石共生(图 6-c)的现象表明:早期矽卡岩阶段的流体具有低酸度和高氧逸



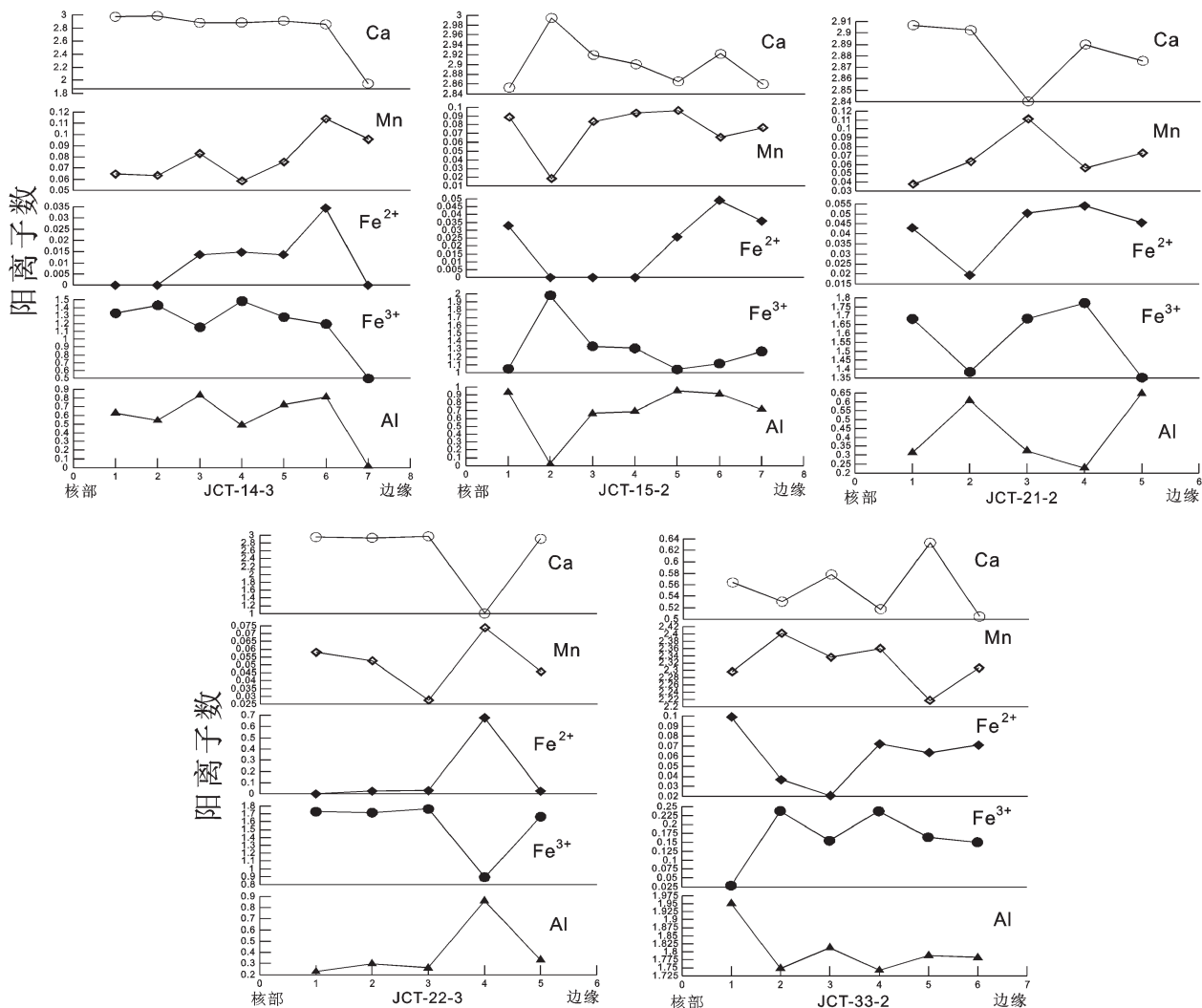


图9 金船塘锡铋矿床环带状石榴子石的成分变化

Fig.9 Composition profiles of girdle garnet from the Jinchuantang tin-bismuth deposit

nm 和 0.054 nm,也较容易发生元素间的替代,而且从图 9 中我们可以看到两组元素间明显的替代关系。此外,Fe<sup>3+</sup>和 Al<sup>3+</sup>两个元素的含量变化较 Ca<sup>2+</sup>和 Mn<sup>2+</sup>更大,说明钙铁榴石和钙铝榴石两个端员成分中 Fe<sup>3+</sup>、Al<sup>3+</sup>相对含量的变化是造成环带结构的主要因素,化学成分环带完全与结构环带相吻合,反映了这些石榴子石的结构环带是其内部化学成分差异的外在表现<sup>[45]</sup>。

石榴子石生长过程中的成分变化受 P-T 条件变化制约<sup>[41,42,46,47]</sup>,成分环带变化可以定性的提供 P-T 信息。钙铝-钙铁系列石榴子石形成的物理化学条件实验研究表明<sup>[48]</sup>,钙铁榴石一般形成于 450~600℃,pH=4.0~11.0 的氧化-弱氧化环境中,而钙铝

榴石则在 550~700℃、中-酸性溶液的弱氧化-弱还原条件下晶出。从图 9 可以看出金船塘锡铋矿床矽卡岩中的石榴子石环带从核部至边部阳离子数 Ca、Mn、Fe、Al 变化较大,且没有明显的上升或下降趋势,说明该区的矽卡岩形成于动荡的环境中,而 Fe 和 Al 之间的替代变化,亦即钙铁榴石和钙铝榴石的此消彼长揭示其流体温度、pH 值、氧逸度和盐度的不断变化,暗示流体的多期多阶段性。

此外,角闪石对判别矽卡岩矿床的含矿性起着重要作用,钙质闪石伴生的金属矿化主要有 Fe、Cu、Mo、W、Au 等<sup>[49]</sup>。Nakano 等<sup>[50]</sup>指出辉石的 Mn/Fe 比值变化可以指示矽卡岩金属矿化的类型,矽卡岩型铁、金矿床和部分铜矿床中辉石的 Mn/Fe 比值较

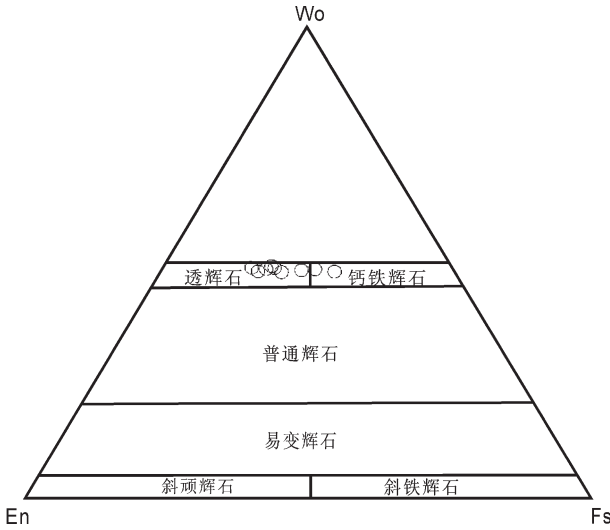


图 10 金船塘锡铋矿床辉石端员组分图解(底图据 Morimoto et al.<sup>[31]</sup>)  
Wo-硅灰石;En-顽火辉石;Fs-铁辉石

Fig.10 End members of pyroxene from the Jinchuantang tin-bismuth deposit  
Wo-Wollastonite; En - Enstatite; Fs-Ferrosilite

低,大多小于 0.1;而矽卡岩型铅锌矿床中的锰钙铁辉石的 Mn/Fe 比值大多高于 0.1,其 Mg/Fe 比值小于 1;矽卡岩型钨矿床中辉石的 Mn/Fe 比值大多介于 0.1~0.3,比铅锌矿床中的稍低;矽卡岩型铜、钼矿床中的透辉石的 Mn/Fe 比值比矽卡岩型铁、金矿床中的透辉石要稍高一些<sup>[38]</sup>。金船塘锡铋矿床的矽卡岩中的辉石的 Mn/Fe 比值变化范围为 0.03~0.3,说明本区存在多金属矿化,这与该矿床的矿化特征相一致。

### 6.3 锡石的形成过程

氧化还原状态和温度是控制 Sn 在矽卡岩中地球化学行为的最重要的因素<sup>[52]</sup>,在较氧化的条件下,体系中的 Fe、Sn 分别以 Fe<sup>3+</sup>、Sn<sup>4+</sup>的形式存在,形成的矿物组合为钙铁榴石 + 透辉石,根据 Sn<sup>4+</sup>的六、八面体择位能来看,Sn<sup>4+</sup>应优先进入八面配位体,Fe<sup>3+</sup>在石榴子石中占据八面配位体,二者具有十分接近的离子半径和负电性,从氧化还原电位看,Sn<sup>2+</sup>-2e=Sn<sup>4+</sup>,E=0.15V,Fe<sup>2+</sup>-e=Fe<sup>3+</sup>,E=-0.777,由此看出 Sn<sup>2+</sup>比 Fe<sup>2+</sup>有更强的还原性,Sn<sup>4+</sup>也比 Fe<sup>3+</sup>更稳定,这亦有利于 Sn<sup>4+</sup>置换 Fe<sup>3+</sup>,因此,Sn 能够以 Sn<sup>4+</sup>置换 Fe<sup>3+</sup>而进入钙铁榴石和富铁的角闪石矿物晶格中;而在较还原的条件下,矽卡岩的矿物组合为钙铝榴石 + 钙铁辉石,体系中的 Fe、Sn 分别以

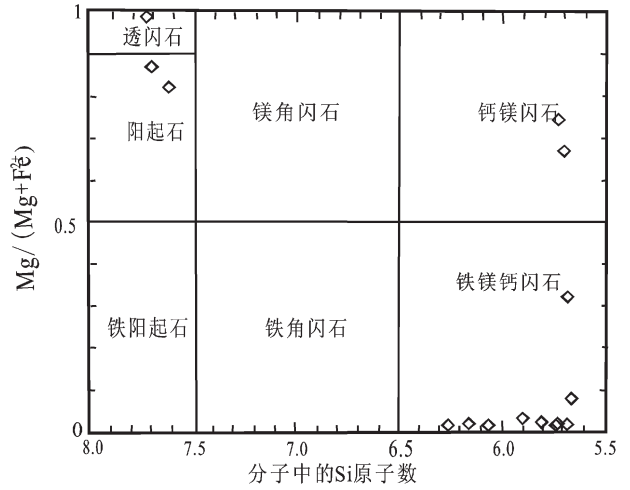


图 11 金船塘锡铋矿床角闪石分类图解(底图据 Leake et al.<sup>[32]</sup>)

Fig.11 Classification of amphibole from the Jinchuantang tin-bismuth deposit

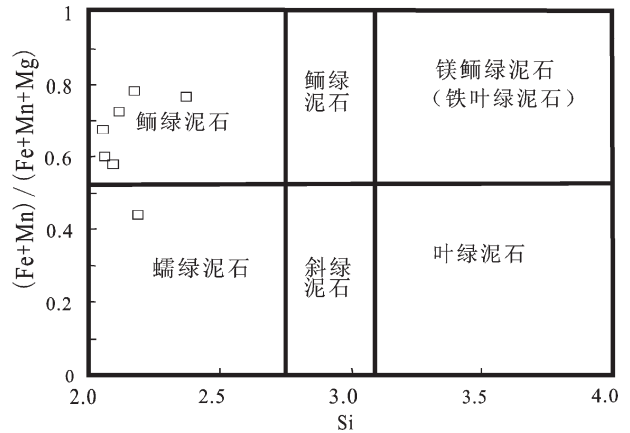


图 12 金船塘锡铋矿床绿泥石分类图解(底图据 Melka K<sup>[33]</sup>)  
Fig.12 Classification of chlorite from the Jinchuantang tin-bismuth deposit

Fe<sup>2+</sup>、Sn<sup>2+</sup>的形式存在,Fe<sup>2+</sup>与 Sn<sup>2+</sup>的离子半径、负电性相差较大,不具备类质同象置换的条件<sup>[51,53,54,55]</sup>。金船塘锡铋矿床的早期矽卡岩中的石榴子石主要为钙铁榴石,说明其氧逸度较高,此时 Sn 主要以 Sn<sup>4+</sup>的形式存在于石榴子石中,而在晚期矽卡岩阶段的石榴子石则主要为钙铝榴石,说明其氧逸度降低,在此较还原的条件下,原来赋存在石榴子石晶格中的 Sn 被释放到溶液中,主要以 Sn<sup>2+</sup>的形式存在于氯的络合物的流体中,Sn 的络合物在搬运过程中,由于流体的温度、盐度、pH 和氧逸度的变化,Sn<sup>2+</sup>被氧化成

$\text{Sn}^{4+}$ ,生成锡石( $\text{SnO}_2$ )而沉淀成矿<sup>[56,57]</sup>。

## 7 结 论

(1)金船塘锡铋矿床的成矿阶段可以划分为矽卡岩阶段、云英岩阶段以及锡石硫化物阶段,其中矽卡岩阶段又包括原生矽卡岩阶段和退化蚀变阶段。

(2)金船塘锡铋矿床的矽卡岩中的石榴子石主要为钙铝榴石-钙铁榴石系列,含少量的锰铝榴石,辉石为透辉石-钙铁辉石系列,角闪石主要为铁镁钙闪石,其次为钙镁闪石、阳起石和透闪石,指示该区的矽卡岩属于钙质矽卡岩,含少量的锰质矽卡岩。

(3)金船塘锡铋矿床的早期矽卡岩阶段的氧逸度较高, $\text{Sn}$ 主要以 $\text{Sn}^{4+}$ 的形式替代 $\text{Fe}^{3+}$ 存在于石榴子石中,而在晚期矽卡岩阶段由于氧逸度的降低, $\text{Sn}$ 主要以 $\text{Sn}^{2+}$ 的形式呈氯的络合物在流体中迁移,由于流体的温度、盐度、pH和氧逸度的变化, $\text{Sn}^{2+}$ 被氧化成 $\text{Sn}^{4+}$ ,导致锡石沉淀。

**致谢:**本文完成过程中得到了毛景文教授、郭春丽副研究员、乐国良助理研究员的指导;野外地质工作期间,得到了柿竹园有色金属有限责任公司和湘南地质勘察院的大力支持和帮助;在论文实验过程中得到了中国地质科学院矿产资源研究所电子探针实验室陈振宇老师和陈小丹、王枫的热情指导和帮助;资料收集过程中得到了中国地质大学(北京)张东阳、于森、辛秀、朱维娜、黄华、李铁刚的帮助,此外审稿专家给论文提出了许多建设性的意见,在此一并致谢!

## 参考文献(References):

- [1] 毛景文, 华仁民, 李晓波. 浅议大规模成矿作用与大型矿集区[J]. 矿床地质, 1999, 18(4):291-299.  
Mao Jingwen, Hua Renmin, Li Xiaobo. A preliminary study of large-scale metallogenesis and large clusters of mineral deposits[J]. Mineral Deposits, 1999, 18 (4):291-299 (in Chinese with English abstract).
- [2] 华仁民, 毛景文. 试论中国东部中生代成矿大爆发[J]. 矿床地质, 1999, 18(4):300-308.  
Hua Renmin, Mao Jingwen. A preliminary discussion on the Mesozoic metallogenic explosion in east China[J]. Mineral Deposits, 1999, 18(4):300-308(in Chinese with English abstract).
- [3] 王昌烈, 罗仕徽, 胥有志, 等. 柿竹园钨多金属矿床地质[M]. 北京:地质出版社, 1987.  
Wang Changlie, Luo Shihui, Xu Youzhi, et al. Geology of the Shizhuyuan Tungsten Polymetallic Deposits [M]. Beijing:Geological Publishing House, 1987 (in Chinese).
- [4] 王书凤, 张绮玲. 柿竹园矿床地质引论[M]. 北京:北京科学技术

出版社, 1988.

- Wang Shufeng, Zhang Qiling. Introduction to Ore Geology of the Shizhuyuan Deposit [M]. Beijing:Beijing Science and Technology Publishing House, 1988 (in Chinese).
- [5] 张理刚. 湖南东坡地区花岗岩和钨多金属矿床稳定同位素地球化学[J]. 桂林冶金地质学院学报, 1989, 9:259-267.  
Zhang Ligang. Stable isotope geochemistry of the Dongpo granites and tungsten polymetallic deposits, Hunan [J]. Journal of Guilin College of Metallurgy Geology, 1989, 9:259-267 (in Chinese with English abstract).
  - [6] 邓铁股. 东坡矿田花岗岩与内生锡矿关系 [J]. 矿产与地质, 1988, 2(增刊):82-88.  
Deng Tieyin. Relationship between granites and endogenic tin deposit in Dongpo ore field [J]. Minerals and Geology, 1988, 2 (supp.):82-88 (in Chinese with English abstract).
  - [7] 毛景文, 李红艳, 裴荣富. 千里山花岗岩体地质地球化学及与成矿关系[J]. 矿床地质, 1995, 14(1):12-25.  
Mao Jingwen, Li Hongyan, Pei Rongfu. Geology and geochemistry of the Qianlishan Granite stock and its relationship to polymetallic tungsten mineralization[J]. Mineral Deposits, 1995, 14(1):12-25 (in Chinese with English abstract).
  - [8] Mao Jingwen, Li Hongyan. Evolution of the Qianlishan granite stock and its relation to the Shizhuyuan polymetallic tungsten deposit[J]. International Geology Review, 1995b, 37(1):63-80.
  - [9] Mao Jingwen, Guy G, Raimbault L, et al. Manganese skarn in the Shizhuyuan polymetallic deposit, Hunan, China [J]. Resource Geology, 1996, 46: 1-11.
  - [10] 毛景文. 超大型钨多金属矿床成矿特殊性——以湖南柿竹园矿床为例[J]. 地质科学, 1997, 32(3):351-363.  
Mao Jingwen. The ore-forming particularities of the super-large tungsten polymetallic deposits——give an example of the Shizhuyuan deposit, Hunan Province [J]. Scientia Geologica Sinica, 1997, 32(3):351-363 (in Chinese with English abstract).
  - [11] 毛景文, 李红艳, 宋学信, 等. 湖南柿竹园钨锡钼多金属矿床地质与地球化学[M]. 北京:地质出版社, 1998.  
Mao Jingwen, Li Hongyan, Song Xuexin, et al. Geology and Geochemistry of the Shizhuyuan W, Sn, Mo, Bi Polymetallic Deposits, Hunan Province [M]. Beijing:Geological Publishing House, 1998 (in Chinese).
  - [12] 沈渭洲, 王德滋, 谢永林, 等. 湖南千里山复式花岗岩体的地球化学特征和物质来源[J]. 岩石矿物学杂志, 1995, 14(3):193-202.  
Shen Weizhou, Wang Dezi, Xie Yonglin, et al. Geochemical characteristics and material sources of the Qianlishan composite granite body, Hunan Province[J]. Acta Petrologica et Mineralogical, 1995, 14(3):193-202 (in Chinese with English abstract).
  - [13] 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):235-242.  
Mao Jingwen, Li Hongyan, Pei Rongfu. Nd-Sr isotopic and petrogenetic studies of the Qianlishan Granite stock, Hunan Province [J]. Mineral Deposits, 1995, 14(3):235-242 (in Chinese



with English abstract).

- [14] 刘义茂, 戴植谟, 卢焕章, 等. 千里山花岗岩成岩成矿的  $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$  和 Sm-Nd 同位素年龄 [J]. 中国科学 (D 辑), 1997, 27(5): 425-430.
- Liu Yimao, Dai Tongmo, Lu Huanzhang, et al.  $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$  and Sm-Nd isotope dating of rock-forming, ore-forming of the Qianlishan granites [J]. Science in China (Series D), 1997, 27(5): 425-430 (in Chinese).
- [15] 龚庆杰, 於崇文, 张荣华. 柿竹园钨多金属矿床形成机制的物理化学分析 [J]. 地学前缘, 2004, 11(4): 617-625.
- Gong Qingjie, Yu Chongwen, Zhang Ronghua. Physical chemistry study on the ore-forming process of Shizhuyuan tungsten-polymetallic deposit [J]. Earth Science Frontiers, 2004, 11(4): 617-625 (in Chinese with English abstract).
- [16] Lu Huanzhang, Liu Yimao, Wang Changlie, et al. Mineralization and fluid inclusion study of the Shizhuyuan W-Sn-Bi-Mo-F skarn deposit, Hunan Province, China [J]. Economic Geology, 2003, (98): 955-974.
- [17] Wu Liyan, Hu Ruizhong, Peng Jiantang, et al. He and Ar isotopic compositions and genetic implications for the giant Shizhuyuan W-Sn-Bi-Mo deposit, Hunan Province, South China [J]. International Geology Review, 2011, 53(5-6): 677-690.
- [18] 陈荣华, 刘昌新, 许世广. 郴州市金船塘锡铋矿床地质特征及成矿规律探讨 [J]. 湖南地质, 1997, 16(2): 101-105.
- Chen Ronghua, Liu Changxin, Xu Shiguang. Jinchuantang Sn-Bi deposit in Chenzhou city and its metallogeny [J]. Hunan Geology, 1997, 16(2): 101-105 (in Chinese with English abstract).
- [19] 肖红全, 赵葵东, 蒋少涌, 等. 湖南东坡矿田金船塘锡铋矿床铅同位素地球化学及成矿年龄 [J]. 矿床地质, 2003, 22(3): 264-270.
- Xiao Hongquan, Zhao Kuidong, Jiang Shaoyong, et al. Lead isotope geochemistry and ore-forming age of Jinchuantang Sn-Bi deposit in Dongpo Ore field, Hunan Province [J]. Mineral Deposits, 2003, 22(3): 264-270 (in Chinese with English abstract).
- [20] 马丽艳, 路远发, 付建明, 等. 湖南东坡矿田金船塘、红旗岭锡多金属矿床 Rb-Sr、Sm-Nd 同位素年代学研究 [J]. 华南地质与矿产, 2010, 4: 23-29.
- Ma Liyan, Lu Yuanfa, Fu Jianming, et al. The Rb-Sr and Sm-Nd geochronology constraints on the formation age of Jinchuantang and Hongqiling tin-polymetallic deposits in Dongpo orefield, Hunan Province [J]. Geology and Mineral Resources of South China, 2010, 4: 23-29 (in Chinese with English abstract).
- [21] 刘晓菲, 袁顺达, 吴胜华. 湖南金船塘锡铋矿床辉钼矿 Re-Os 同位素测年及其地质意义 [J]. 岩石学报, 2012, 28(1): 39-51.
- Liu Xiaofei, Yuan Shunda, Wu Shenghua. Re-Os dating of the molybdenite from the Jinchuantang tin-bismuth deposit in Hunan Province and its geological significance [J]. Acta Petrologica Sinica, 2012, 28(1): 39-51 (in Chinese with English abstract).
- [22] 刘惠芳, 陆琦. 湖南金船塘矿区矽卡岩矿物及 Sn 元素在绿帘石中的分布特征 [J]. 地球科学——中国地质大学学报, 2008, 33(2): 210-218.
- Liu Huifang, Lu Qi. Distribution of skarn minerals and Sn in the epidote in Jinchuantang mining area, Hunan [J]. Earth Science - Journal of China University of Geosciences, 2008, 33(2): 210-218 (in Chinese with English abstract).
- [23] Einaudi M T, Meinert L D, Newberry R J. Skarn deposits [J]. Economic Geology, 1981, 75th Anniversary Volume, 317-391.
- [24] Einaudi M T, Burt D M. Introduction——terminology, classification and composition of skarn deposit [J]. Economic Geology, 1982, 77: 745-754.
- [25] 童潜明, 李荣清, 张建新. 郴州深大断裂带及其两侧的矿床成矿系列 [J]. 华南地质与矿产, 2000, (3): 34-41.
- Tong Qianming, Li Rongqing, Zhang Jianxin. The large rupture belt and the ore-forming series of the around deposits, Chenzhou [J]. Geology and Mineral Resources of South China, 2000, (3): 34-41 (in Chinese with English abstract).
- [26] Yuan Shunda, Peng Jiantang, Hu Ruizhong, et al. A precise U-Pb age on cassiterite from the Xianghualing tin-polymetallic deposit (Hunan, South China) [J]. Miner Deposita, 2008, 43: 375-382.
- [27] 毛景文, 陈懋弘, 袁顺达, 等. 华南地区钦杭成矿带地质特征和矿床时空分布规律 [J]. 地质学报, 2011, 85(5): 636-658.
- Mao Jingwen, Chen Maohong, Yuan Shunda, et al. South China and spatial-temporal distribution regularity of mineral deposits [J]. Acta Geologica Sinica, 2011, 85(5): 636-658 (in Chinese with English abstract).
- [28] 徐林刚, 毛景文, 杨富全, 等. 新疆蒙库铁矿床矽卡岩矿物学特征及其意义 [J]. 矿床地质, 2007, 26(4): 455-463.
- Xu Lingang, Mao Jingwen, Yang Fuquan, et al. Skarn mineral characteristics of Menku iron deposit in Xinjiang and their geological significance [J]. Mineral Deposits, 2007, 26(4): 455-463 (in Chinese with English abstract).
- [29] 赵劲松, R J. Newberry. 对柿竹园矽卡岩成因及其成矿作用的新认识 [J]. 矿物学报, 1996, 16(4): 442-449.
- Zhao Jinsong, R J. Newberry. Novel knowledge on the origin and mineralization of skarns from Shizhuyuan [J]. Acta Mineralogica Sinica, 1996, 16(4): 442-449 (in Chinese with English abstract).
- [30] 尹京武, 李铨基, 崔庆国, 等. 湖南省柿竹园矽卡岩矿床中石榴石特征 [J]. 地球科学——中国地质大学学报, 2000, 25(2): 163-171.
- Yin Jingwu, Li Xuanju, Cui Qingguo, et al. Characteristics of garnet in Shizhuyuan skarn deposit, Hunan Province [J]. Earth Science——Journal of China University of Geoscience, 2000, 25(2): 163-171 (in Chinese with English abstract).
- [31] Morimoto N, Fabries J, Ferguson A K. Nomenclature of pyroxenes [J]. Mineralogical Magazine, 1988, 52: 535-550.
- [32] Leake B E, Woolley A R, Arps C E S. Nomenclature of amphiboles: report of the Subcommittee on Amphiboles of the International Mineralogical Association, Commission on New Mineral and Mineral Names [J]. American Mineralogist, 1997, 82: 1019-1037.
- [33] Melka K. Proposal of the chlorite classification [J]. Vestnik ust Geol, 1965, 40: 23-29.

- [34] Tittle S R. Pyrometasmatism——an alteration type [J]. *Economic Geology*, 1973, 68:1326–1328.
- [35] Guilbert J M, Lowell J D. Variations in zoning patterns in porphyry copper deposits [J]. *Canadian Institute of Mining and Metallurgy Bulletin*, 1974, 67:99–109.
- [36] Meinert L D, Dipple G M, Nicolescu S. World skarn deposits [J]. *Economic Geology*, 2005, 100th Anniversary Volume:299–336.
- [37] 赵一鸣, 林文蔚, 毕承思, 等. 中国矽卡岩矿床[M]. 北京:地质出版社, 2012.  
Zhao Yiming, Lin Wenwei, Bi Chengsi, et al. Skarn Deposits of China [M]. Beijing:Geological Publishing House, 2012 (in Chinese).
- [38] 赵一鸣, 张轶男, 林文蔚. 我国矽卡岩矿床中的辉石和似辉石特征及其与金属矿化的关系[J]. *矿床地质*, 1997, 16(4):318–329.  
Zhao Yiming, Zhang Yinan, Lin Wenwei. Characteristics of pyroxenes and pyroxenoids in skarn deposits of China and their relationship with metallization [J]. *Mineral Deposits*, 1997, 16(4):318–329 (in Chinese with English abstract).
- [39] 赵斌, Barton M D. 接触交代矽卡岩型矿床中石榴子石和辉石成分特点及其与矿化的关系[J]. *矿物学报*, 1987, 7(1):1–8.  
Zhao Bin, Barton M D. Compositional characteristics of garnets and pyroxenes in contact metamorphic skarn deposits and their relations to mineralization [J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 1987, 7(1):1–8 (in Chinese with English abstract).
- [40] 林文蔚, 赵一鸣, 蒋崇俊. 矽卡岩矿床中共生单斜辉石-石榴子石特征及其地质意义[J]. *矿床地质*, 1990, 9(3):195–207.  
Lin Wenwei, Zhao Yiming, Jiang Chongjun. Characteristics of paragenetic clinopyroxene-garnet pairs in skarn deposits and their geological significance [J]. *Mineral Deposits*, 1990, 9 (3):195–207 (in Chinese with English abstract).
- [41] 陈能松, 孙敏, 杨勇, 等. 变质石榴石的成分环带与变质过程[J]. *地质学前沿*, 2003, 10(3):315–320.  
Chen Nengsong, Sun Min, Yang Yong, et al. Major- and trace - element zoning in metamorphic garnets and their metamorphic process implications [J]. *Earth Science Frontiers*, 2003, 10(3):315–320 (in Chinese with English abstract).
- [42] Hickmott D D, Spear F S. Major and trace element zoning in garnets from calcareous pelites in the NW Shelburne Falls Quadrangle, Massachusetts; Garnet growth histories in retrograded rocks [J]. *Journal of Petrology*, 1992, (33):965–1005.
- [43] 张泽明, 肖益林, 沈昆, 等. 苏鲁超高压榴辉岩的石榴石生长成分环带及变质作用 P-T 轨迹 [J]. *岩石学报*, 2005, 21 (3):809–818.  
Zhang Zeming, Xiao Yilin, Shen Kun, et al. Garnet growth compositional zonation and metamorphic P-T path of the ultrahigh -pressure eclogites from the Sulu orogenic belt, eastern Central China [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2005, 21(3):809–818 (in Chinese with English abstract).
- [44] Cheng Suhua, Lai Xingyun. P-T taths deribed from garnet growth zoning in Danba Domal Metamorphic Terrain, Sichuan Probince, West China [J]. *Journal of Earth Science*, 2009, 20(2):219–240.
- [45] 胡利芳. 安徽繁昌滨江矽卡岩特征及其成因探讨 [D]. 中国地质大学(北京)硕士学位论文, 2010:1–53.  
Hu Lifang. Characteristics and Petrogenesis of the Binjiang Skarn in Fanchang, Anhui Province [D]. M.D. Thesis, China University of Geosciences (Beijing), 2010:1–53 (in Chinese with English abstract).
- [46] Spear F S. Metamorphic Phase Equilibria and Pressure - temperature -time Paths [M]. Washington D C:Mineralogical Society of America, 1993.
- [47] Spear F S, Kohn M J. Trace element zoning in garnet as a monitor of crustal melting [J]. *Geology*, 1996, (24):1099–1102.
- [48] 梁祥济. 钙铝-钙铁系列石榴子石的特征及其交代机理 [J]. *岩石矿物学杂志*, 1994, 13(4):342–351.  
Liang Xiangji. Garnets of grossular -andradite series: their characteristics and metasomatic mechanism [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 1994, 13 (4):342–351 (in Chinese with English abstract).
- [49] 赵一鸣, 李大新. 中国矽卡岩矿床中的角闪石 [J]. *矿床地质*, 2003, 22(4):345–359.  
Zhao Yiming, Li Daxin. Amphiboles in skarn deposits of China [J]. *Mineral Deposits*, 2003, 22 (4):345–359 (in Chinese with English abstract).
- [50] Nakano T, Yoshino T, Shimazaki H, et al. Pyroxene composition as an indicator in the classification of skarn deposits [J]. *Economic Geology*, 1994, 89(7):1567–1580.
- [51] Chen J, Halls C, Stanley C J. Tin-bearing skarns of South China: Geological setting and mineralogy [J]. *Ore Geology Review*, 1992, 7(3):225–248.
- [52] Eadington P J, Kinealy K. Some aspects of the hydrothermal reation of tin during skarn formation [J]. *Geol. Soc. Australia*, 1983, 30:461–471.
- [53] Linnen R L, Pichavant M, Holtz F, et al. The effect of  $f_{O_2}$  on the solubility, diffusion, and speciation of tin in haplogranitic melt at 850 °C and 2 kbar [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59 (8):1579–1588.
- [54] Linnen R L, Pichavant M, Holtz F. The combined effects of  $f_{O_2}$  and melt composition on  $SnO_2$  solubility and tin diffusivity in haplogranitic melts [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1996, 60 (24):4965–4976.
- [55] 赖来仁, 李艺. 矽卡岩锡矿石中锡的赋存状态与锡物相 [J]. *矿产与地质*, 1999, 13(2):86–90.  
Lai Lairen, Li Yi. Ocurrance and phase of tin (Sn) contained in tin minerals of skarn [J]. *Mineral Resources and Geology*, 1999, 13(2):86–90 (in Chinese with English abstract).
- [56] Wilson G. A. Cassiterite Solubility and Metal-chloride Speciation in Supercritical Solution [D]. Ph.D Thesis, John Hopkins University, Baltimore Maryland, 1986.
- [57] 陈骏, Halls C, Stanley J. 湖南柿竹园钨-钼-铋-锡矿床中锡石的产状与成因 [J]. *地质论评*, 1992, 38(2):164–172.

Chen Jun, Halls C, Stanley J. Mode of occurrence and origin of cassiterite in the Shizhuyuan skarn W-Mo-Bi-Sn deposit, Hunan

Province[J]. Geological Review, 1992, 38(2):164-172 (in Chinese with English abstract).

## Mineralogical chemistry of the Jinchuantang tin-bismuth deposit in Hunan Province and its geological significance

LIU Xiao-fei<sup>1</sup>, YUAN Shun-da<sup>2</sup>, WU Sheng-hua<sup>2</sup>, GUO Shuo<sup>1</sup>, YUAN Ya-bin<sup>1</sup>

(1. School of Earth Sciences and Mineral Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China; 2. Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China)

**Abstract:** The Jinchuantang deposit is a large-size skarn-type tin-bismuth deposit in the Dongpo ore field. Little is known about the mineralogical characteristics of the skarn in the Jinchuantang deposit. Based on microscopic observations and electron microprobe analyses, the authors investigated in detail compositional characteristics of skarn minerals in the Jinchuantang tin-bismuth deposit. The results show that the end member of the garnet is composed mainly of grossularite and andradite, followed by spessartite. The composition of pyroxene is dominated by diopside, with minor hedenbergite. The amphibole comprises mainly ferrotschermakite, followed by tschermakite, actinolite and tremolite. Based on the above data, the authors hold that skarn in the Jinchuantang tin-bismuth deposit is mainly calcareous skarn, with minor manganoan skarn. According to the characteristics of skarn minerals, this paper has further discussed the mechanism of cassiterite precipitation, and considered that tin probably replaced  $\text{Fe}^{3+}$  in the form of  $\text{Sn}^{4+}$  in the octahedron of crystal structure of andradite at the early skarn stage due to the relatively high oxygen fugacity. At the late skarn stage, however, tin dominantly existent as Sn(II) chloro-complex species was transported in fluid with the decrease of the oxygen fugacity. In the process of fluid evolution, the changes of the temperature, salinity, pH and oxygen fugacity were responsible for cassiterite precipitation because the  $\text{Sn}^{2+}$  was oxidized to  $\text{Sn}^{4+}$ .

**Key words:** skarn; mineralogy; Jinchuantang; Hunan

---

**About the first author:** LIU Xiao-fei, female, born in 1986, master candidate, majors in mineralogy, petrology and mineral deposits; E-mail: liuxiaofei5272@126.com.

**About the corresponding author:** YUAN Shun-da, male, born in 1980, doctor, associate researcher, mainly engages in the study of mineral deposit geochemistry; E-mail: sdyuan011981@yahoo.com.cn.