

doi: 10.12029/gc20160622

向君峰, 裴荣富, 王春毅, 等. 南泥湖—三道庄钼(钨)矿床中矽卡岩的形成过程及其与钼钨矿化的关系[J]. 中国地质, 2016, 43(6): 2131–2153.
Xiang Junfeng, Pei Rongfu, Wang Chunyi, et al. The formation process and Mo (W) mineralization of the skarn from the Nannihu–sandaozhuang Mo (W) deposit[J]. Geology in China, 2016, 43(6):2131–2153 (in Chinese with English abstract).

南泥湖—三道庄钼(钨)矿床中矽卡岩的形成过程及其与钼钨矿化的关系

向君峰¹ 裴荣富¹ 邢波² 王春毅³ 田志恒⁴ 陈晓丹¹ 叶会寿¹ 王浩琳¹

(1. 中国地质科学院矿产资源研究所, 国土资源部成矿作用与资源评价重点实验室, 北京 100037; 2. 内蒙古自治区地质调查院, 内蒙古自治区岩浆活动与找矿重点实验室, 内蒙古呼和浩特 010020; 3. 洛阳栾川钼业集团矿山公司, 河南 洛阳 471542; 4. 栾川龙宇钼业有限公司, 河南 洛阳 471500)

摘要: 通过野外地质、光学显微镜以及背散射(BSE)电子图像的观察, 南泥湖—三道庄钼(钨)矿床中矽卡岩的形成过程为: 第一期流体首先与靠近岩体的大理岩发生反应生成硅灰石、钙铁榴石、钙铝榴石、钙铁辉石和透辉石, 当流体继续向外运移遇到灰岩时, 直接将其交代形成透辉石矽卡岩或曲卷纹层状透辉石矽卡岩; 第二期流体则沿裂隙向围岩中呈面型分布, 叠加交代第一期矽卡岩化过程。据此, 石榴子石和辉石可以划分为两个世代, 第一世代石榴子石($\text{Gro}_{3-82}\text{And}_{15-96}$)呈斑点状, 第一世代辉石($\text{Di}_{18-86}\text{Hd}_{13-70}\text{Jo}_{0-13}$)可与斑点状石榴子石共生, 也可与斜长石($\text{Ab}_{55-70}\text{An}_{30-44}$)共生; 第二世代石榴子石($\text{Gro}_{23-58}\text{And}_{37-74}$)呈面型分布, 第二世代辉石($\text{Di}_{0-68}\text{Hd}_{28-84}\text{Jo}_{3-16}$)沿裂隙呈面型向围岩中展布。第一世代石榴子石和辉石在空间上分布范围较第二世代广。钼钨矿化在矽卡岩的最早阶段即已开始, 贯穿整个矽卡岩的形成过程, 引起钼钨沉淀的原因可能是具有较高钼钨含量的流体与围岩发生反应时引起的局部还原性环境。

关键词: 东秦岭; 豫西; 三道庄; 矽卡岩; 辉钼矿

中图分类号: P588.31²; P618.65; P618.67 文献标志码: A 文章编号: 1000-3657(2016)06-2131-23

The formation process and Mo (W) mineralization of the skarn in the Nannihu–Sandaozhuang Mo (W) deposit

XIANG Jun-feng¹, PEI Rong-fu¹, XING Bo², WANG Chun-yi³, TIAN Zhi-heng⁴,
CHEN Xiao-dan¹, YE Hui-shou¹, WANG Hao-lin¹

(1. MRL Key Laboratory of Metallogeny and Mineral Assessment, Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China; 2. Geological Survey Institute of Inner Mongolia Autonomous Region / Key Laboratory of Magmatic–Mineralization and Ore–prospecting of Inner Mongolia Autonomous Region, Huhhot 010020, Inner Mongolia, China; 3. China Molybdenum Co., Ltd., Luoyang, 471542, Henan, China; 4. Luanchuan Longyu Molybdenum Ltd., Luoyang, 471500, Henan China)

收稿日期: 2015-12-07; 改回日期: 2016-11-15

基金项目: 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金(K1018)、国土资源部公益性行业科研专项课题(200911007-08)、国家科技支撑计划项目课题(2010BAB04B06)和全国危机矿山接替资源找矿项目(20089949和200841019) 联合资助。

作者简介: 向君峰, 男, 1982年生, 博士, 助理研究员, 矿产普查与勘探专业; E-mail: xjf2929@163.com。

Abstract: Based on field observation and microscopic and backscattered electron (BSE) images, the authors recognized a two-stage formation process of the skarn in the Nannihu – Sandaozhuang Mo (W) deposit. At the first stage, the fluid reacted with marble to form wollastonite, andradite, grossularite, hedenbergite and diopside. As the fluid migrated outward, the dark limestone was replaced by diopside skarn or wriggilite diopside skarn. At the second stage, the fluid spread into the wall rock along fractures to form new skarn which was superimposed on the earlier skarn. According to these observations, the skarn minerals such as garnet and pyroxene could be divided into two generations. The first generation of garnet (Grt_I) (Gro₃₋₈₂And₁₅₋₉₆) is spot-like in wollastonite marble or skarn, and the first generation of pyroxene (Px_I) (Di₁₈₋₈₆Hd₁₃₋₇₀Jo₀₋₁₃) could intergrow with Grt_I in wollastonite marble or skarn and with plagioclase (Ab₅₅₋₇₀An₃₀₋₄₄) in wriggilite diopside skarn. The second generation of garnet (Grt_{II}) (Gro₂₃₋₅₈And₃₇₋₇₄) and the second generation of pyroxene (Px_{II}) (Di₀₋₆₈Hd₂₈₋₈₄Jo₃₋₁₆) were superimposed on Grt_I and Px_I with smaller space area. The mineralization of molybdenite and scheelite commenced at the very beginning of skarnization and covered the whole skarn formation process. The local reducing environment, induced by the reaction between the fluid with adequate concentration of Mo and W elements and the wall rocks might have triggered metal precipitation.

Key words: eastern Qinling; western Henan Province; Sandaozhuang; skarn; molybdenite

About the first author: XIANG Jun-feng, born in 1982, doctor, assistant researcher, mainly engages in the study of mineral deposits; E-mail: xjf2929@163.com.

Fund support: Supported by the Special Fund for Basic Scientific Research Business of Central Public Research Institutes (K1018), the Public Welfare Industry Scientific Research Projects of Ministry of Land and Resources (No. 200911007-08), National Science and Technology Support Program (No. 2010BAB04B06).

位于中国东秦岭豫西栾川县境内的南泥湖—三道庄钼(钨)矿床属于超大型斑岩-矽卡岩型矿床^[1-3],包括南泥湖和三道庄两个矿区,矽卡岩在三道庄矿区采场分布广泛。刘孝善等^[4]和徐兆文等^[5]曾对三道庄矿区的矽卡岩开展过岩石化学和矿物化学研究,认为矿区内矽卡岩属于钙矽卡岩,是岩浆热液交代围岩碳酸盐地层的结果。刘孝善等^[4]曾提出了矿区内矽卡岩可能的形成过程,并讨论了其形成条件,但是没有给出相应证据。

本文针对三道庄矿区矽卡岩及其围岩地层开展了详细的野外地质观察及显微镜和背散射图像观察,并针对主要的矽卡岩矿物开展了电子探针矿物化学成分分析,以期能够揭示矿区内矽卡岩的形成过程及其与钼钨矿化的关系。

1 区域地质背景

南泥湖—三道庄钼(钨)矿床位于东秦岭钼多金属成矿带中部,大地构造属于华北地台南缘(图1)。区内地层有新太古代(2.6~2.9 Ga)片麻岩、麻粒岩和混合岩结晶基底^[6],中元古代(1780~1770 Ma)熊耳群火山岩不整合上覆于基底岩石之上,覆盖面积达60000 km²^[7],熊耳群又被中元古代变碎屑岩和新元古代滨海相碳酸盐岩所覆盖。寒武纪—早奥陶世碎屑岩和碳酸盐岩广泛发育,构成华北地台沉积盖

层的一部分。晚奥陶世—早石炭世地层在该区缺失。中—晚石炭世夹海相碳酸盐岩和含煤线的陆源碎屑岩不整合覆盖在太古宙和元古宙地层上,二叠纪含煤线的陆源碎屑岩覆盖在中晚石炭系之上。随后依次出现三叠纪冲积相碎屑岩地层、侏罗纪陆相地层以及白垩纪陆相火山沉积岩^[8]。

秦岭造山带及邻区自三叠纪进入陆内造山演化阶段以来^[6],最引人瞩目的是在华北地台南缘及北秦岭一带发育大量晚中生代岩浆岩。已有的精确年龄数据显示,区内花岗岩的侵位从160 Ma持续到110 Ma,岩石类型具有从S型到I型、再到A型的演化趋势^[10-14];在128 Ma左右,华北地台南缘发育大量基性岩墙^[15-16];火山岩则主要沿三门峡—宝丰断裂带发育,并向东一直延伸到北淮阳构造带,其中宝丰盆地内大营组钾玄质火山岩的SHRIMP锆石U-Pb年龄为(117±2) Ma^[17]。

区域性断裂构造以北西西—北西向组最为发育,控制了东秦岭地区钼钨矿带的展布,北东向组次之,其与北西西—北西向断裂的交汇部位控制了多数岩体的侵位^[1-2]。矿区南部的栾川断裂带分隔了华北地台南缘和北秦岭,北部的马超营断裂带则是华北地台南缘内重要的断裂带,两断裂带之间控制着中元古界官道口群滨海—浅海相碎屑岩—碳酸盐岩和新元古界栾川群陆源—浅海相碎屑岩—碳酸

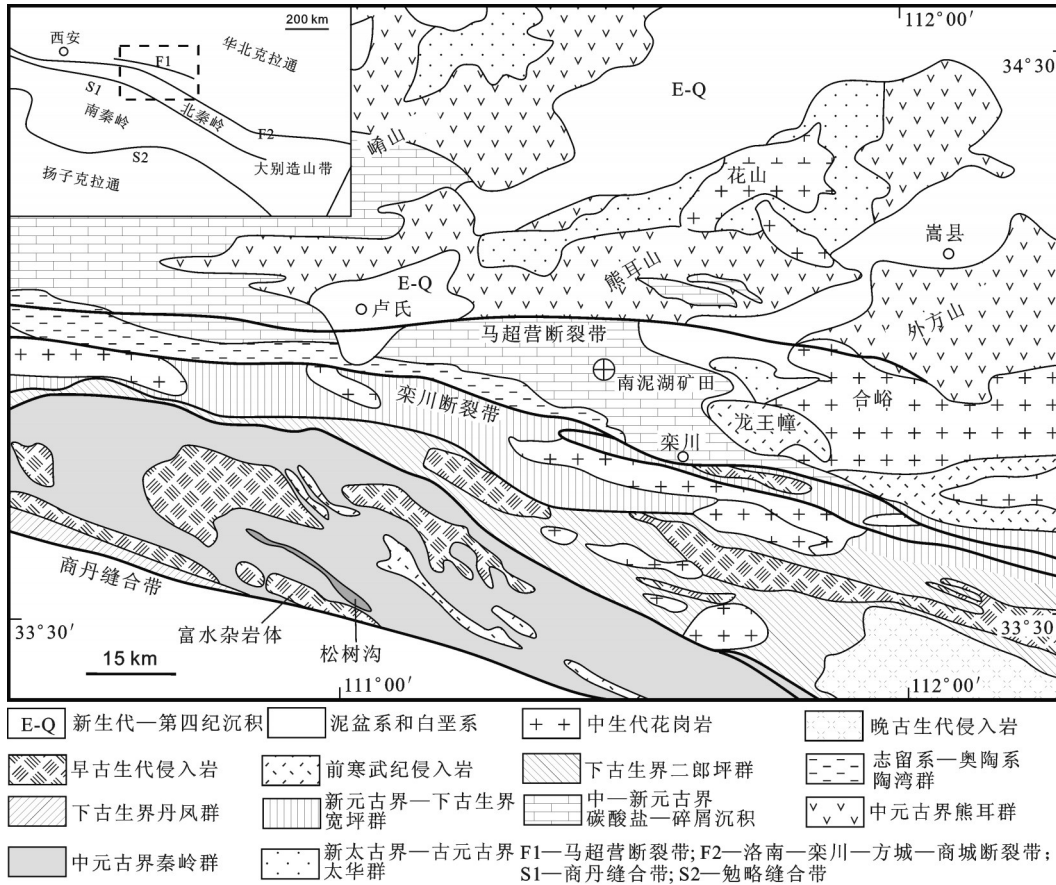


图1 华北地台南缘豫西地区地质简图^[9]

Fig. 1 Simplified geological map of western Henan area on the southern margin of the North China Craton^[9]

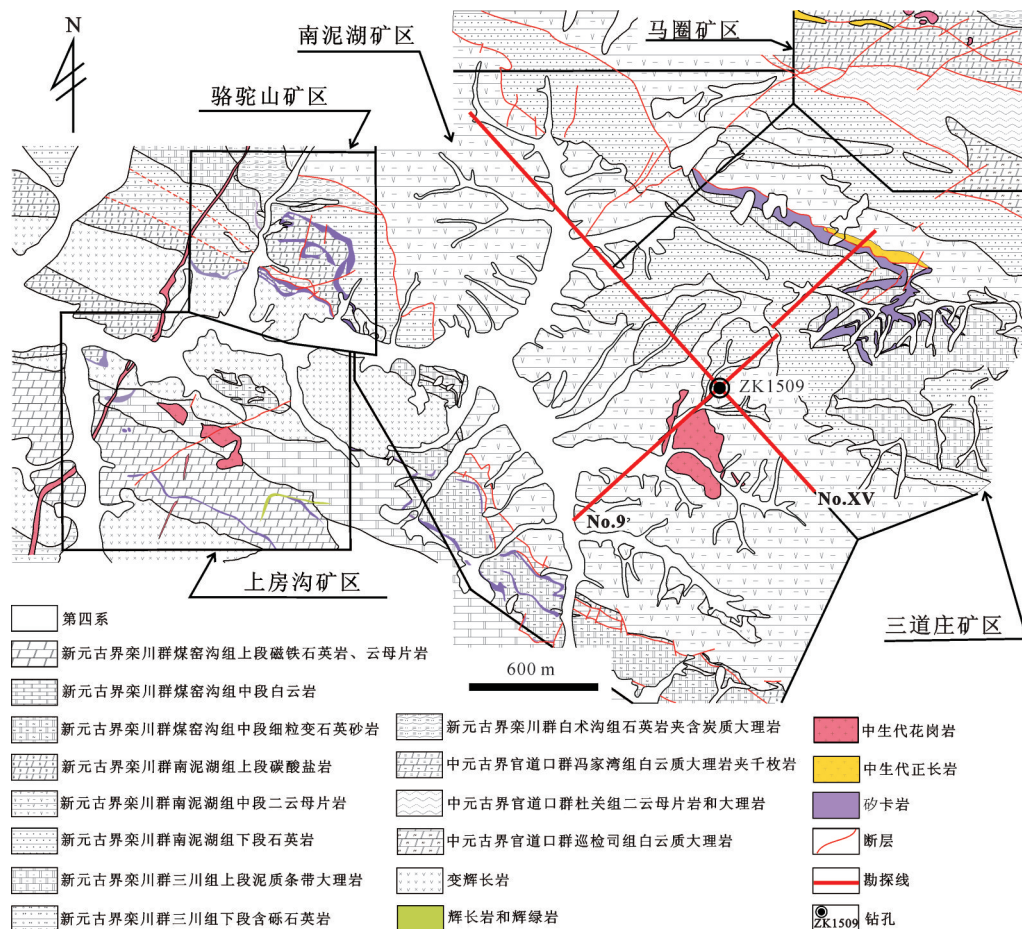
盐岩地层的分布(图1)。

2 矿床地质特征

矿区内出露地层主要有中元古界官道口群、新元古界栾川群(图2)。官道口群分布于矿田北部,为一套浅海相含燧石条带碳酸盐岩沉积,岩性主要为含燧石条带白云质大理岩。栾川群分布于矿田中部,为一套碎屑岩-碳酸盐岩-粗面质火山岩夹基性火山岩,自下而上分别为白术沟组、三川组、南泥湖组和煤窑沟组。白术沟组为黑板状炭质千枚岩夹含炭大理岩透镜体。三川组下段以含石英细砾变质砂岩为主夹千枚岩,经热接触变质作用形成长英角岩、黑云母长英角岩夹石英岩;三川组上段以大理岩为主夹薄层钙质片岩,经热接触变质作用形成各种钙硅酸角岩。南泥湖组原岩由一套砂泥质、火山质和碳酸盐的浅海相沉积岩组成,其中下段以石英岩为主夹绢云母黑云母片岩,中段以角岩为主

夹石英岩,上段为不纯的大理岩和钙硅酸角岩。煤窑沟组原岩为一套浅海陆源碎屑沉积到富含生物礁及有机质的钙镁碳酸盐沉积。陶湾群分布于矿田以南,为一套陆源碎屑-碳酸盐沉积,岩性以含砾灰岩、大理岩、千枚岩、变砂岩和石英岩为主。其中主要赋矿层位为栾川群三川组上段以及南泥湖组中段和下段。

南泥湖—三道庄钼(钨)矿床产于南泥湖花岗斑岩体内外接触带上,赋矿围岩包括新元古界栾川群三川组上段以及南泥湖组中段和下段。最近,在三道庄矿区深部发现了赋存于白术沟组上段的下层矿^[18]。该矿床在勘探时因规模巨大,被人为地划分为南泥湖和三道庄两个矿区,其中南泥湖矿区内矿石主要赋存于花岗斑岩体和角岩化的南泥湖组中,矿石类型以黑云母长英角岩型为主,矿石结构以细脉状为主,而三道庄矿区内矿石则主要赋存于矽卡岩化和角岩化的三川组中,矿石类型以矽卡岩型为

图2南泥湖矿田地质图^①Fig. 2 Geological map of the Nannihu ore district^①

主, 矿石结构以浸染状为主^[3]。两个矿区的Mo金属量总计约 1.40×10^6 t, WO_3 总量约 64×10^4 t, 其中南泥湖矿区的Mo金属量约为 65×10^4 t, 平均品位约0.060%; WO_3 总量约 8.7×10^4 t, 平均品位0.081%。三道庄矿区钼金属量约为 75×10^4 t, 平均品位约0.109%; WO_3 总量为 55.5×10^4 t, 平均品位约0.112%。

矿区内构造线方向主要呈北西西—北西向展布, 以褶皱和断裂为主, 叠加有北东—北北东向构造形迹。南泥湖—三道庄钼(钨)矿受北西向庄科—青和堂背斜西北倾伏端的次级构造南庄口—三道庄岭箱状背斜和包头砦—南泥湖向斜以及北北东向黄背岭—南泥湖—马圈断裂带的联合控制^[1-2](图3), 其中南泥湖矿区矿体主要赋存于南庄口—三道庄岭箱状背斜南翼及其向西的倾伏端和包头砦—南泥湖向斜的东端翘起部分, 三道庄矿区矿体主要

赋存于该箱状背斜轴部及其两翼(图4)。

矿区内砂卡岩产于南泥湖岩体东北方向的三川组上段地层中, 其顶、底板分别为南泥湖组与三川组的石英岩, 钻孔揭露其深部顺层延伸与南泥湖岩体呈高角度相接(图4)。

3 样品采集与研究方法

本文从宏观到微观逐步深入地开展研究。首先, 通过仔细观察矿区内野外地质现象, 开展细致的岩性地质填图, 掌握不同岩性的空间分布, 并采集能够反映砂卡岩形成过程的岩石样品; 然后, 将砂卡岩进变质作用阶段的典型样品磨制成不加盖玻片的光薄片, 在室内详细显微镜观察基础上, 选择硅灰石、透辉石、石榴子石以及斜长石等矿物开展较为细致的电子探针分析。背散射电子图像采

①河南省地矿局地调一队. 河南省栾川县南泥湖钼(钨)矿区详细普查地质报告[R]. 1985: 172.

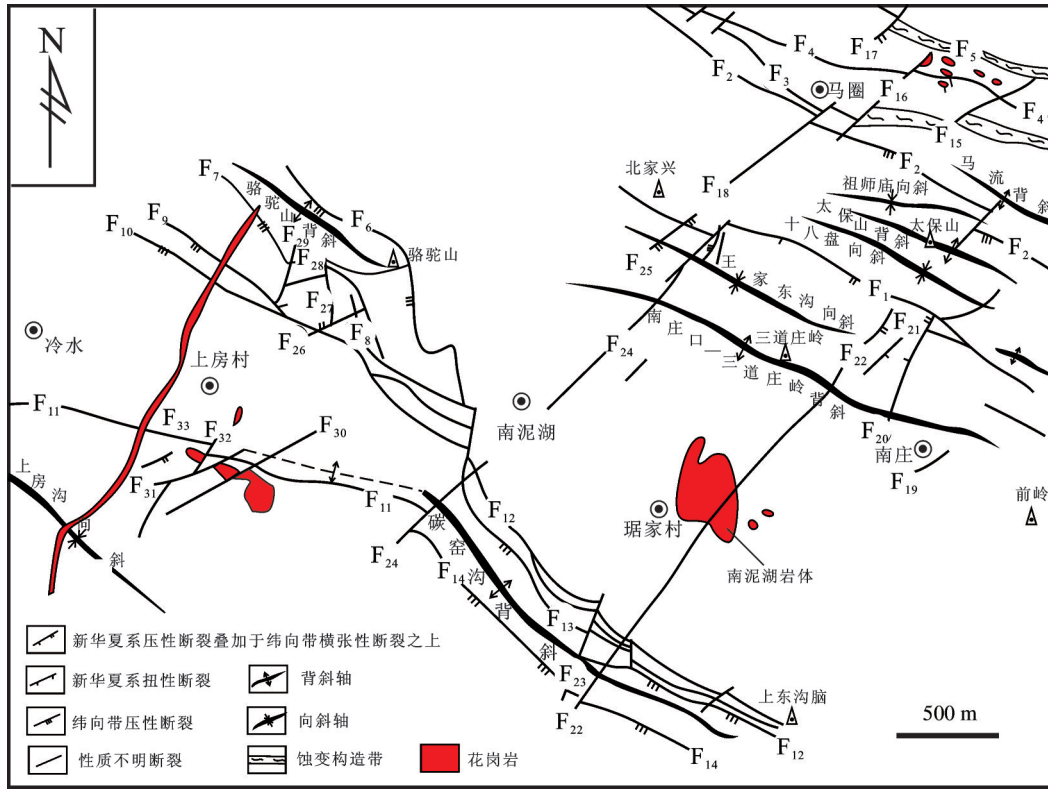


图3 南泥湖矿田构造简图^①

Fig.3 Simplified tectonic map of the Nannihu ore district^①

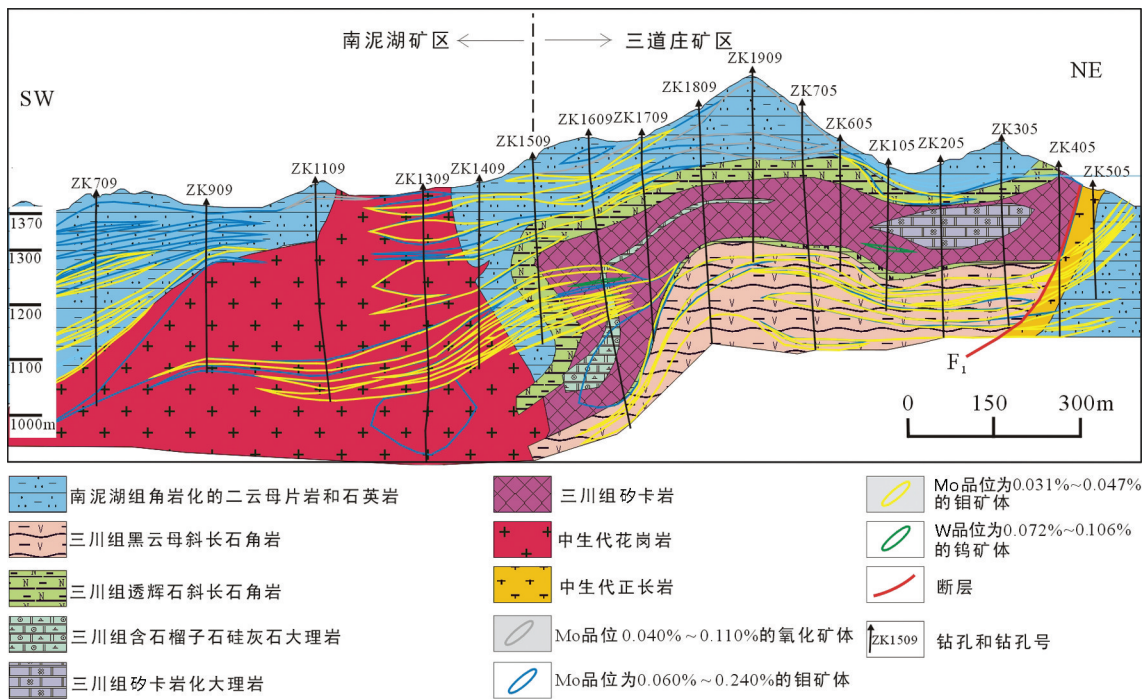


图4 南泥湖—三道庄矿床横9勘探线剖面图^①

Fig.4 Geological section along No. 9 exploration line^①

①河南省地矿局地调一队. 河南省栾川县南泥湖钨(钨)矿区详细普查地质报告[R]. 1985: 172.

集和矿物电子探针分析在中国地质科学院矿产资源研究所完成, 仪器型号为JXA-8800, 测试加速电压20 kV, 束电流20 nA, 束斑直径5 μm 。

文中涉及的样品编号或电子探针分析点编号采用如下方法编制。以样品100721-3为例, 首先将光薄片需要做电子探针分析的区域画上圆圈并编号(图5, 编号3), 在实际测试时, 每个圈中进行分析的点都有一个顺序号(图5, 编号2), 那么针对100721-3这个样品光薄片第3个圈中第2个分析点的编号即为100721-3-3-2。文中各图左下角的编号为样品编号, 其与图中标出的编号连起来即为各表格中对应的分析点号。

4 递进矽卡岩产出特征

4.1 递进矽卡岩形成过程的宏观和微观证据

4.1.1 宏观证据

笔者于2009年7月针对三道庄矿区采场开展了详细的矽卡岩化蚀变填图工作, 完成了图6。三道庄矿区出露的主要岩性包括大理岩、矽卡岩、透辉石斜长石角岩、黑云母长英角岩及石英岩。在开展填图的野外地质工作中笔者发现以下宏观现象:

(1)形成过程一: 灰岩→大理岩→硅灰石大理岩→透辉石矽卡岩→钙铁辉石矽卡岩。

①灰黑色的灰岩发生大理岩化, 并呈残留体出现在大理岩中(图7-a, b); ②大理岩与矽卡岩之间存在硅灰石大理岩(图6, 图7-c), 结晶方解石呈团块状残留体被包裹, 其中可见斑点状的石榴子石(图7-c); ③在

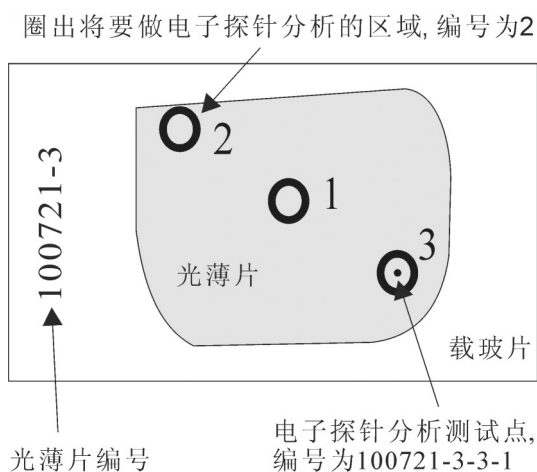


图5 电子探针分析测试点编号方法图示

Fig.5 Schematic numbering for the EPMA analytical spot

离岩体露头较远的矿区采场最东端(图6中未出现), 可见硅灰石大理岩呈残留体出现在透辉石矽卡岩中(图7-d), 硅灰石大理岩中网状裂隙发育, 而矽卡岩中裂隙数量明显减少, 两者都被充填有方解石-黄铁矿脉的共轭节理切割; ④钙铁辉石矽卡岩沿裂隙向两侧呈波状伸入含有斑点状石榴子石的硅灰石大理岩中(图7-e); ⑤硅灰石岩和灰岩呈残留体出现在纹层状透辉石矽卡岩中, 石榴子石呈脉状切割两者(图7-f)。

(2)形成过程二: 灰岩→曲卷纹层状透辉石矽卡岩→钙铁辉石矽卡岩。

①透辉石矽卡岩呈枝杈状或沿裂隙两侧伸入灰岩中(图8-a, b), 钙铁辉石矽卡岩呈树枝状伸入透辉石矽卡岩中(7-b); ②透辉石矽卡岩沿裂隙延伸入灰岩, 其曲卷纹层状结构与其和灰岩的接触面近平行(图8-c), 曲卷纹层状矽卡岩中可见灰岩的残留体(图8-c, d), 钙铁辉石矽卡岩也可呈火焰状或沿裂隙

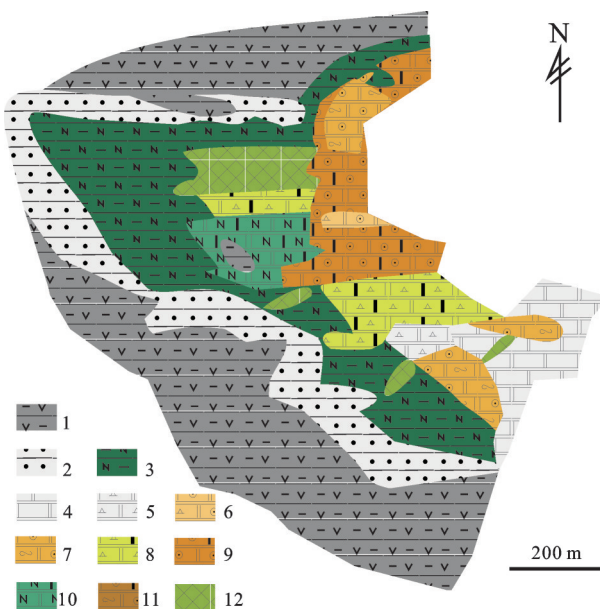


图6 三道庄矿区2009年7月采场斜坡面地质图

1—黑云母长英角岩; 2—石英岩; 3—透辉石斜长石角岩; 4—大理岩; 5—硅灰石大理岩; 6—斑点状石榴子石硅灰石大理岩; 7—条带状石榴子石硅灰石大理岩; 8—硅灰石矽卡岩; 9—石榴子石矽卡岩; 10—辉石矽卡岩; 11—条带状石榴子石矽卡岩; 12—矽卡岩

Fig. 6 Geological map of slope surface in the Sandaozhuang mining pit in July 2009

1— Biotite felsic hornfels; 2— Quartzite; 3— Diopside plagioclase hornfels; 4— Marble; 5— Wollastonite marble; 6— Wollastonite marble with dotted garnet; 7— Wollastonite marble with banded garnet; 8— Wollastonite skarn; 9— Garnet skarn; 10— Pyroxene skarn; 11— Garnet skarn with banded pyroxene; 12— skarn

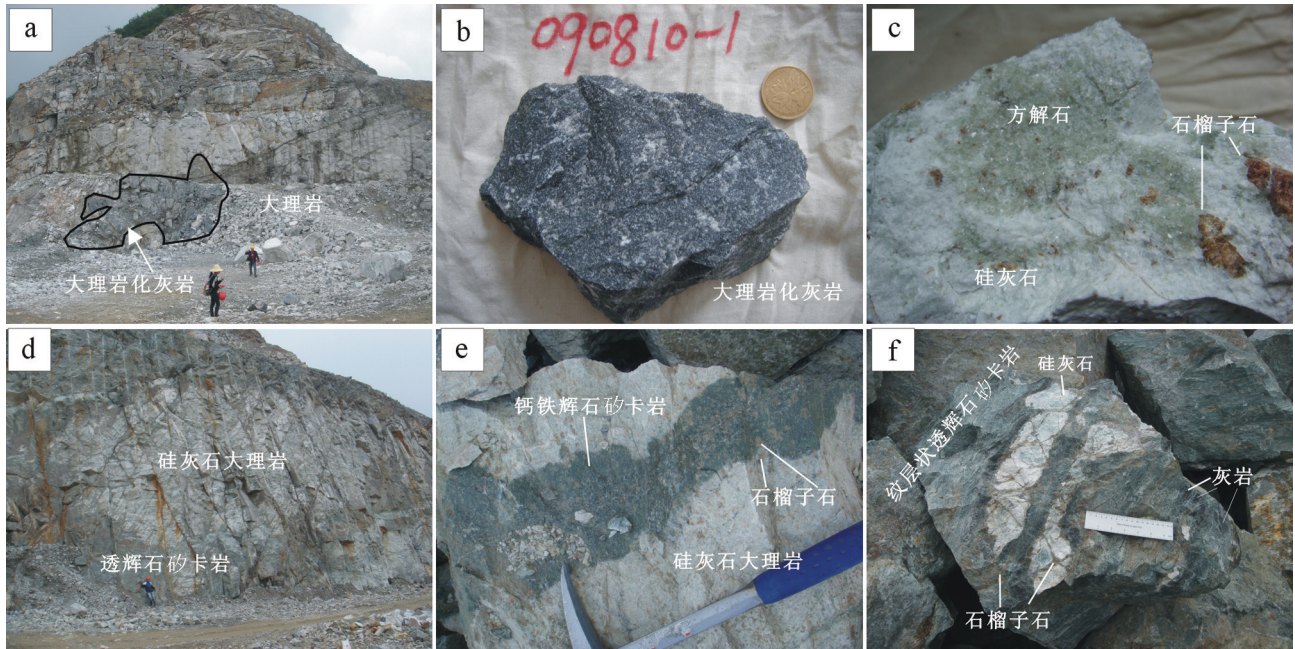


图7 反映灰岩—大理岩—矽卡岩形成过程的手标本和野外照片

a—灰黑色的大理岩化灰岩发生大理岩化呈残留体出现在大理岩中; b—灰黑色的灰岩发生大理岩化; c—结晶方解石呈团块状残留体被硅灰石包裹, 其中可见斑点状的石榴子石; d—在离岩体露头较远的矿区采场最东端, 可见硅灰石大理岩呈残留体出现在透辉石矽卡岩中, 硅灰石大理岩中网状裂隙发育, 而矽卡岩中裂隙数量明显要少, 两者都被充填有方解石—黄铁矿脉的共轭节理切割; e—钙铁辉石矽卡岩沿裂隙向两侧呈波状伸入含有斑点状石榴子石的硅灰石大理岩中; f—硅灰石岩和灰岩呈残留体出现在纹层状透辉石矽卡岩中, 石榴子石呈面状或脉状切割前两者

Fig. Photographs of hand specimen and the field illustrating the evolution process from limestone to marble and then to skarn
 a—Marbleized grayish black limestone relics in white marble; b—Marbleized grayish black limestone; c—wollastonite marble as relics in diopside skarn; d— The density of netted fractures in skarn is much smaller than that in wollastonite marble, but both are cut by conjugated joint filled with calcite and pyrite; e—Hedenbergitic pyroxene spreads along fractures and laterally extends into wollastonite marble with dotted garnet; f—Wollastonite and limestone as relic in wrigglyite skarn. Garnet as veinlet does not emerge in wrigglyite skarn

分布于纹层状矽卡岩中(图8-d), 钙铁辉石矽卡岩的形成则破坏这种纹层状构造, 形成块状构造; ③经肉眼观察, 在透辉石矽卡岩中未见辉钼矿化, 钙铁辉石矽卡岩中可见明显的辉钼矿矿化(图8-b, d)。

(3) 矿区内存在有两种斑点状石榴子石, 即钙铁榴石和钙铝榴石。

①钙铁榴石(图9-a), 矿物颜色呈褐棕色, 矿物粒度较小, 比较均一, 但单位体积内的颗粒数较多, 当这种钙铁榴石颗粒增多到一定程度时, 便直接形成块状钙铁榴石矽卡岩(图9-b); ②钙铝榴石(图9-d), 矿物呈棕红色, 矿物粒度从小到大变化明显, 当这些矿物颗粒逐渐增大长成一片时或在交代过程中继承原岩结构构造, 可呈块状构造(图9-g)或条带状构造(图9-j); ③与斑点状石榴子石共生的硅灰石或碳酸盐矿物逐渐被钙铁榴石所取代(图9-c, e),

斑点状钙铝榴石同时转变成钙铁榴石(图9-e, f), 最终形成钙铁榴石钙铁辉石矽卡岩(图9-f); ④辉钼矿可以取代硅灰石和碳酸盐矿物的位置与斑点状钙铝榴石共生(图9-h), 辉钼矿粒度极细; ⑤对于条带状石榴子石硅灰石大理岩(图9-j), 钙铁辉石可沿裂隙取代硅灰石和碳酸盐矿物与石榴子石共生, 形成纹层状钙铁辉石矽卡岩(图9-k), 石榴子石矽卡岩可呈舌状伸入纹层状钙铁辉石矽卡岩(图9-l), 纹层状构造被破坏成为块状构造。

(4) 石英辉钼矿脉在切过硅灰石角岩时, 有时可见在离脉较近的裂隙两侧会生成石榴子石, 在远离石英辉钼矿脉的裂隙两侧则出现钙铁辉石(图9-m); 随着石榴子石逐渐取代硅灰石和碳酸盐矿物(图9-n), 最终形成块状石榴子石矽卡岩, 片状或菊花状辉钼矿呈浸染状分布其中(图9-o)。图9-i表明钙铁榴石矽卡岩的形成伴随有钙铁辉石取代透辉石的过程。

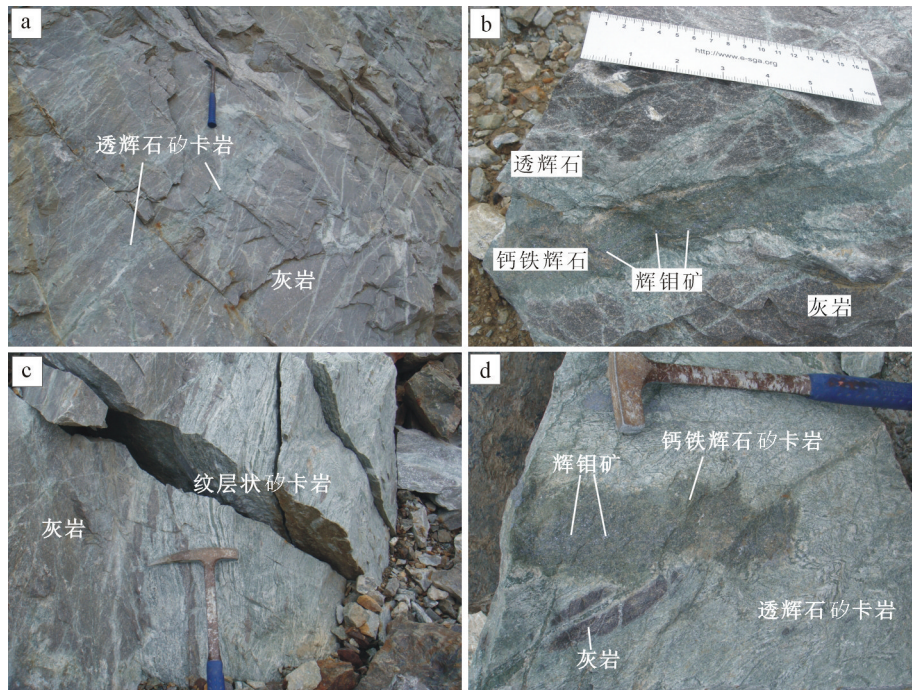


图8 反映灰岩-曲卷纹层状矽卡岩-钙铁辉石矽卡岩形成过程的野外照片

a-透辉石矽卡岩沿裂隙向灰岩内部延伸; b-透辉石矽卡岩呈枝杈状沿裂隙向灰岩内部延伸, 含有浸染状辉钼矿化的深色钙铁辉石矽卡岩呈枝杈状伸入浅色透辉石矽卡岩中; c-透辉石矽卡岩沿裂隙延伸入灰岩, 其曲卷纹层与其和灰岩的接触面近平行, 卷曲纹层由透辉石与斜长石呈韵律互层而成; d-曲卷纹层状矽卡岩中可见灰岩的残留体出现, 而钙铁辉石矽卡岩的形成则破坏了这种曲卷纹层状构造, 形成块状构造

Fig. 8 Photographs of the field illustrating the evolution process from limestone to wigglyite skarn and then to pyroxene skarn
a-Light colored diopside skarn extends into limestone along fractures; b-Light colored diopside skarn into which dark colored hedenbergite skarn with disseminated molybdenite dendritically extends into limestone along fractures. c-Light colored diopside skarn extends into limestone along fractures. The rhythmic band which is composed of diopside layer and plagioclase layer of wigglyite skarn is nearly parallel to its contact surface with limestone. d-Limestone as relics exists in the wigglyite skarn whose rhythmic band structure is destroyed by massive structure of the hedenbergite skarn which contains disseminated molybdenite

4.1.2 微观证据

在野外观察的基础上, 本文做了相应的光学显微镜和背散射电子成像观察, 以期能够揭示出宏观地质现象的微观特征。现将观察到的镜下现象描述如下:

(1) 矿物生成顺序一: 方解石→硅灰石→钙铝榴石+透辉石

在光学显微镜下, 钙铝榴石与硅灰石、方解石紧密共生(图10-a)。图11-b中可见钙铝榴石边缘呈参差状伸入硅灰石, 图11-c中则可见钙铝榴石边缘呈火焰状伸入方解石中, 透辉石被钙铝榴石包裹, 表现为硅灰石的形成消耗了方解石, 钙铝榴石则是在消耗硅灰石和方解石的基础上形成的, 透辉石的形成消耗了硅灰石(图10-b, 图12-a)。

(2) 矿物生成顺序二: 方解石→硅灰石→钙铁榴石+钙铁辉石

钙铁辉石可直接交代方解石(图10-c, 图12-b), 也可在钙铁榴石的形成过程中消耗硅灰石而成(图10-d)。与钙铁榴石和钙铁辉石共生的矿物除了硅灰石和方解石, 一个突出的特点是石英的出现(图11-a, 图12-b)。

(3) 矿物生成顺序三: 透辉石→钙铁辉石、钙铝榴石→钙铁榴石

背散射图12-c表明透辉石中钙铁辉石分子的含量随着交代作用的进行而显著增高, 图11-c则显示钙铝榴石中的钙铁榴石分子的含量则在交代作用过程中显著增高, 在背散射图像下, 由于矿物中Fe含量的变化而形成明暗相间的环带(图11-d, 12-d), 反映了物理化学条件的波动。

4.2 矽卡岩矿物世代及其化学特征

4.2.1 矽卡岩矿物世代

经过野外和手标本的宏观尺度与光学显微镜

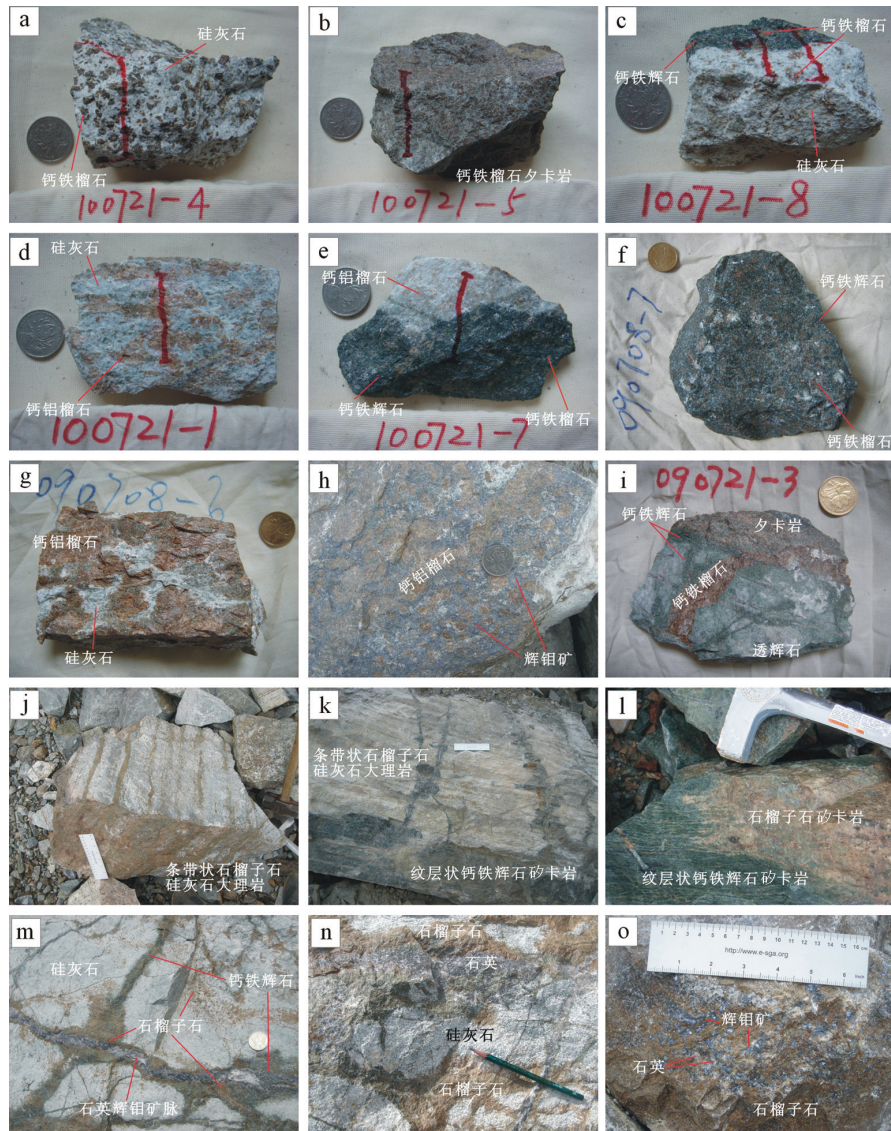


图9 反映石榴子石矽卡岩形成过程的手标本及露头照片

a—斑点状石榴子石硅灰石大理岩,石榴子石为钙铁榴石,黄褐色,呈斑点状,颗粒大小(<5 mm)和分布都较均匀;b—当硅灰石和方解石全部被钙铁榴石交代后,就形成了钙铁榴石矽卡岩;c—斑点状钙铁榴石硅灰石大理岩中的硅灰石和方解石被钙铁辉石交代;d—斑点状石榴子石硅灰石大理岩,石榴子石为钙铝榴石,肉红色,斑点大于10 mm,分布不均,当这些斑点逐渐长大连在一起时,可形成条带状构造;e—斑点状石榴子石硅灰石大理岩中的硅灰石和方解石被钙铁辉石交代,钙铝榴石则被钙铁榴石交代;f—当Fig.8e中的硅灰石和大理岩被钙铁辉石完全交代时,形成矽卡岩,钙铁榴石呈斑点状;g—当斑点状钙铝榴石逐渐扩大,可以形成块状石榴子石矽卡岩;h—硅灰石和方解石被辉钼矿取代,辉钼矿充填斑点状或条带状石榴子石间隙;i—当钙铁榴石呈脉状交代围岩时,伴随着灰白色透辉石被钙铁辉石交代;j—一条带状石榴子石硅灰石大理岩;k—一条带状石榴子石硅灰石大理岩中的硅灰石和方解石沿裂隙被钙铁辉石交代,形成纹层状钙铁辉石矽卡岩;l—纹层状钙铁辉石矽卡岩被交代形成块状石榴子石矽卡岩;m—斑点状石榴子石在硅灰石大理岩中不均匀分布,含辉钼矿石英脉两侧发育有石榴子石,石榴子石与硅灰石之间存在一层钙铁辉石;n—伴随着石英脉的侵入,石榴子石向两侧呈火焰状伸入硅灰石大理岩中;o—若含辉钼矿石英脉侵入,石榴子石完全交代硅灰石大理岩,则形成具浸染状辉钼矿化的石榴子石矽卡岩

Fig. 9 Photographs of hand specimen and outcrop features illustrating the garnet skarn formation process

a— Andraditic garnet in yellowish brown color, mostly smaller than 5mm is evenly scattered as spots in the wollastonite marble. b— assive garnet skarn is formed when wollastonite and calcite are largely replaced by dotted andraditic garnet; c— Wollastonite marble with dotted andraditic garnet is replaced by hedenbergitic pyroxene, and garnet changes little. d— Grossularitic garnet, of flesh-red color, is uneven in grain size or distributed as spots in the wollastonite marble. When some grains become bigger and join together, the banded structure is formed; e— In wollastonite marble with dotted grossularitic garnet, wollastonite and calcite is replaced by hedenbergitic pyroxene and grossularitic garnet changes to andraditic; f— When wollastonite and calcite in wollastonite marble are completely replaced by hedenbergitic pyroxene, skarn with dotted andraditic garnet is formed; g— When the dotted grossularitic garnet grains become bigger and join together, massive garnet skarn would form; h— Wollastonite and calcite in wollastonite marble are replaced by molybdenite, which is the interstitial filling between garnet grains; i— As andraditic garnet veinlet occurs, diopsidic pyroxene with light color is replaced by dark hedenbergitic pyroxene; j— Wollastonite marble with garnet band;k— Wollastonite and calcite in wollastonite marble with garnet band is replaced by hedenbergitic pyroxene, forming banded skarn; l— Massive garnet skarn replaces banded skarn. m— Dotted garnet grains are scattered unevenly in wollastonite marble. Hedenbergitic pyroxene exists between wollastonite of wall rock and newly formed garnet which develops along the molybdenite-bearing quartz vein within a centimeter; n— As quartz vein cuts into wollastonite marble, garnet develops along the quartz vein and extends into wollastonite marble in flame-like form; o— When wollastonite marble reacts with molybdenite-bearing quartz vein completely, garnet skarn with disseminated molybdenite is formed

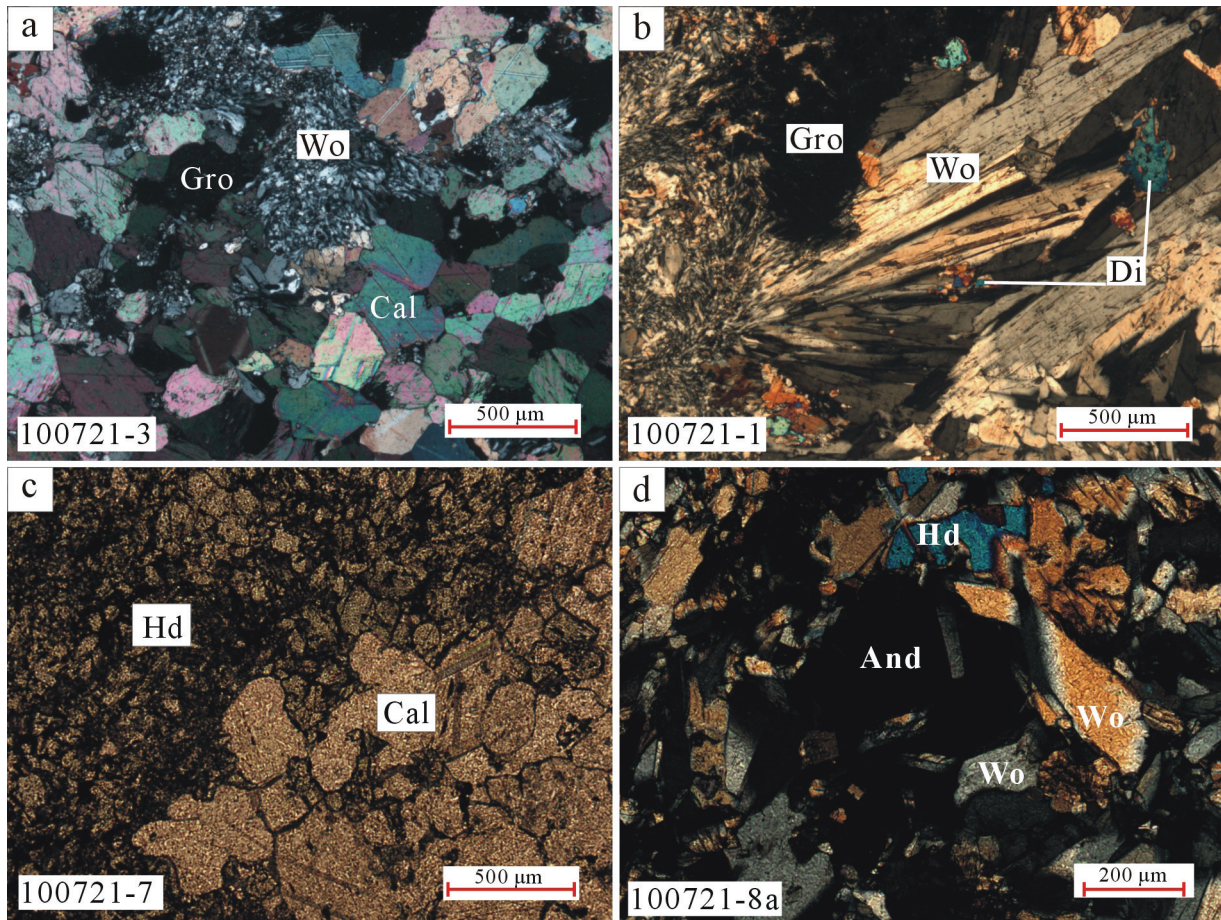


图 10 反映矽卡岩矿物形成过程的透射光下显微照片

a—(正交光下) 硅灰石与钙铝榴石、方解石共生, 细粒纤维状硅灰石向各个方向生长并交代方解石, 钙铝榴石具均质性, 其边缘呈圆齿状伸入硅灰石、方解石中。指示如下化学反应的存在: $\text{CaCO}_3[\text{方解石}] + \text{SiO}_2[\text{流体}] = \text{CaSiO}_3[\text{硅灰石}] + \text{CO}_2[\text{流体}]$, $3\text{CaCO}_3[\text{方解石}] + \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2[\text{流体}] = \text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{12}[\text{钙铝榴石}] + 3\text{CO}_2[\text{流体}]$; b—(正交光下) 放射状硅灰石与钙铝榴石和透辉石共生, 辉石边缘锯齿状被硅灰石包裹, 含有硅灰石矿物残留体的石榴子石呈圆齿状与硅灰石接触。指示如下化学反应的存在: $3\text{CaSiO}_3[\text{硅灰石}] + \text{Al}_2\text{O}_3[\text{流体}] = \text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{12}[\text{钙铝榴石}]$, $\text{CaSiO}_3[\text{硅灰石}] + \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2[\text{流体}] = \text{CaMgSi}_2\text{O}_6[\text{透辉石}]$; c—(单偏光下) 钙铁辉石交代大理岩的前缘, 方解石与钙铁辉石共生, 方解石晶粒可大于 $500 \mu\text{m}$, 而辉石颗粒多小于 $50 \mu\text{m}$, 与辉石直接接触的方解石边缘呈圆齿状。指示如下化学反应的存在: $\text{CaCO}_3[\text{方解石}] + \text{FeO} \cdot 2\text{SiO}_2[\text{流体}] = \text{CaFeSi}_2\text{O}_6[\text{钙铁辉石}] + \text{CO}_2[\text{流体}]$; d—(正交光下) 硅灰石与钙铁辉石和钙铁榴石共生, 辉石和石榴子石交代硅灰石。指示如下化学反应的存在: $\text{CaSiO}_3[\text{硅灰石}] + \text{FeO} \cdot \text{SiO}_2[\text{流体}] = \text{CaFeSi}_2\text{O}_6[\text{钙铁辉石}]$; $3\text{CaSiO}_3[\text{硅灰石}] + \text{Fe}_2\text{O}_3[\text{流体}] = \text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_{12}[\text{钙铁榴石}]$. Cal=方解石, Wo=硅灰石, Gro=钙铝榴石, And=钙铁榴石, Di=透辉石, Hd=钙铁辉石

Fig. 10 Photomicrographs in transmitted light showing the skarn mineral formation process

a—(crossed nicols) Wollastonite intergrows with calcite and grossularitic garnet. Fine grained wollastonite grows in different directions and replaces calcite. Grossularitic garnet is homogeneous and its margin is of scalloped shape extending into calcite and wollastonite. The reaction is as follows: $\text{CaCO}_3[\text{calcite}] + \text{SiO}_2[\text{fluid}] = \text{CaSiO}_3[\text{wollastonite}] + \text{CO}_2[\text{fluid}]$, $3\text{CaCO}_3[\text{calcite}] + \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2[\text{fluid}] = \text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{12}[\text{grossularite}] + 3\text{CO}_2[\text{fluid}]$. b—(crossed nicols) Radial wollastonite coexists with grossularitic garnet and hedenbergitic pyroxene. Pyroxene with serrate margin is wrapped by wollastonite, and garnet with minor wollastonite relics is of scalloped margin contacting with wollastonite. The reaction is as follows: $3\text{CaSiO}_3[\text{wollastonite}] + \text{Al}_2\text{O}_3[\text{fluid}] = \text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{12}[\text{grossularite}]$, $\text{CaSiO}_3[\text{wollastonite}] + \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2[\text{fluid}] = \text{CaMgSi}_2\text{O}_6[\text{hedenbergite}]$. c—(plain light transmitted light) The replacing front of hedenbergitic pyroxene in which calcite co-exists with pyroxene. Calcite grain is mostly larger than $500 \mu\text{m}$, whereas pyroxene grain is mostly smaller than $50 \mu\text{m}$. Calcite at the front is of scalloped margin. The reaction is as follows: $\text{CaCO}_3[\text{calcite}] + \text{FeO} \cdot 2\text{SiO}_2[\text{fluid}] = \text{CaFeSi}_2\text{O}_6[\text{hedenbergite}] + \text{CO}_2[\text{fluid}]$. d—(crossed nicols) Wollastonite coexists with and is replaced by hedenbergitic pyroxene and andraditic garnet. The reaction is as follows: $\text{CaSiO}_3[\text{wollastonite}] + \text{FeO} \cdot \text{SiO}_2[\text{fluid}] = \text{CaFeSi}_2\text{O}_6[\text{hedenbergite}]$; $3\text{CaSiO}_3[\text{wollastonite}] + \text{Fe}_2\text{O}_3[\text{fluid}] = \text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_{12}[\text{andradite}]$

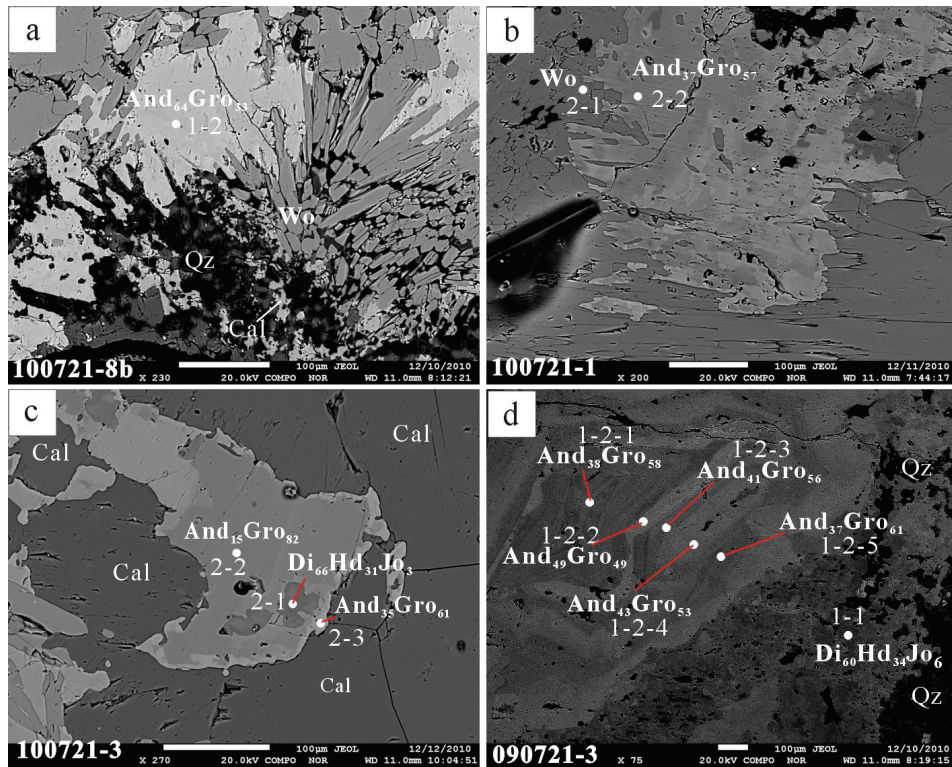


图 11 反映石榴子石形成过程的背散射电子图像(矿物名称缩写同图 10)

a—自形硅灰石与他形钙铁榴石、方解石和石英共生, 指示了如下化学反应的存在: $\text{CaCO}_3[\text{方解石}] + \text{SiO}_2[\text{流体}] \rightarrow \text{CaSiO}_3[\text{硅灰石}] + \text{CO}_2[\text{流体}]$; $3\text{CaCO}_3[\text{方解石}] + (\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2[\text{流体}] \rightarrow \text{Ca}_3(\text{Al}, \text{Fe})_2\text{Si}_3\text{O}_{12}[\text{钙铝-钙铁榴石固溶体系列}] + 3\text{CO}_2[\text{流体}]$; b—钙铝榴石边缘呈锯齿状伸入硅灰石中, 硅灰石也呈残留体出现在石榴子石中, 指示了如下化学反应的存在: $3\text{CaSiO}_3[\text{硅灰石}] + (\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_3[\text{流体}] \rightarrow \text{Ca}_3(\text{Al}, \text{Fe})_2\text{Si}_3\text{O}_{12}[\text{钙铝-钙铁榴石固溶体系列}]$; c—石榴子石边缘呈锯齿状伸入方解石中, 石榴子石外层钙铁榴石分子含量较其内部要明显增多, 钙铝榴石中包裹有透辉石, 指示了如下化学反应的存在: $3\text{CaCO}_3[\text{方解石}] + (\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2[\text{流体}] \rightarrow \text{Ca}_3(\text{Al}, \text{Fe})_2\text{Si}_3\text{O}_{12}[\text{钙铝-钙铁榴石固溶体系列}]$; d—钙铝榴石具环带结构, 与透辉石共生

Fig. 11 BSE images revealing the garnet formation process (mineral name abbreviations as for Fig. 10)

a—Intergrowth of euhedral wollastonite and anhedral grossularitic garnet, calcite and quartz. The reactions are as follows: $\text{CaCO}_3[\text{calcite}] + \text{SiO}_2[\text{fluid}] \rightarrow \text{CaSiO}_3[\text{wollastonite}] + \text{CO}_2[\text{fluid}]$, $3\text{CaCO}_3[\text{calcite}] + (\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2[\text{fluid}] \rightarrow \text{Ca}_3(\text{Al}, \text{Fe})_2\text{Si}_3\text{O}_{12}[\text{grossular- andradite solid solution}] + 3\text{CO}_2[\text{fluid}]$; b—Grossularitic garnet with dentate margin extends into wollastonite which is also included in garnet as relics. The reaction is as follows: $3\text{CaSiO}_3[\text{wollastonite}] + (\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_3[\text{fluid}] \rightarrow \text{Ca}_3(\text{Al}, \text{Fe})_2\text{Si}_3\text{O}_{12}[\text{grossular- andradite solid solution}]$. c—Grossularitic garnet with dentate margin extends into calcite, and the andradite composition is much more enriched in the outer zone of garnet than that in the inner zone. The reaction is as follows: $3\text{CaCO}_3[\text{calcite}] + (\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2[\text{fluid}] \rightarrow \text{Ca}_3(\text{Al}, \text{Fe})_2\text{Si}_3\text{O}_{12}[\text{grossular- andradite solid solution}]$. d—Grossularitic garnet with zone texture intergrows with diopside pyroxene

和背散射成像的微观尺度上的观察发现, 在矽卡岩的形成过程中, 新生矿物包括方解石、硅灰石、石榴子石、辉石和斜长石。

方解石形成于碳酸盐岩的受热变质过程中。硅灰石在矽卡岩的形成过程中出现较早, 与方解石、斑点状石榴子石和辉石共生(图 7-c), 交代方解石而形成(图 10-a), 石榴子石和辉石主要形成晚于硅灰石。

石榴子石可以划分为 2 个世代。第一世代石榴子石(Grt_1)包括斑点状钙铁榴石(Grt_{1a})、钙铝榴石(Grt_{1b}) (图 9-a, b, d), 肉眼可分清矿物或集合体边

界, 该世代石榴子石交代方解石或硅灰石。在空间上, Grt_{1a} 离岩体相对较近, 而 Grt_{1b} 离大理岩更近。第二世代石榴子石(Grt_2)呈面型分布(图 9-1, m, n), 肉眼无法看出矿物颗粒, 该世代石榴子石交代硅灰石或辉石。

辉石也可以分为 2 个世代。第一世代辉石(Px_1)交代方解石或硅灰石, 根据其在矿床内部的产出位置不同及不同的矿物组合形式可以区分出两类。一是(Px_{1a})产于离岩体较近的硅灰石大理岩中, 与 Grt_1 同时形成; 二是(Px_{1b})产于离岩体较远的灰岩中, 与 Px_{1a} 的区别在于其与斜长石共生, 无石榴子石出

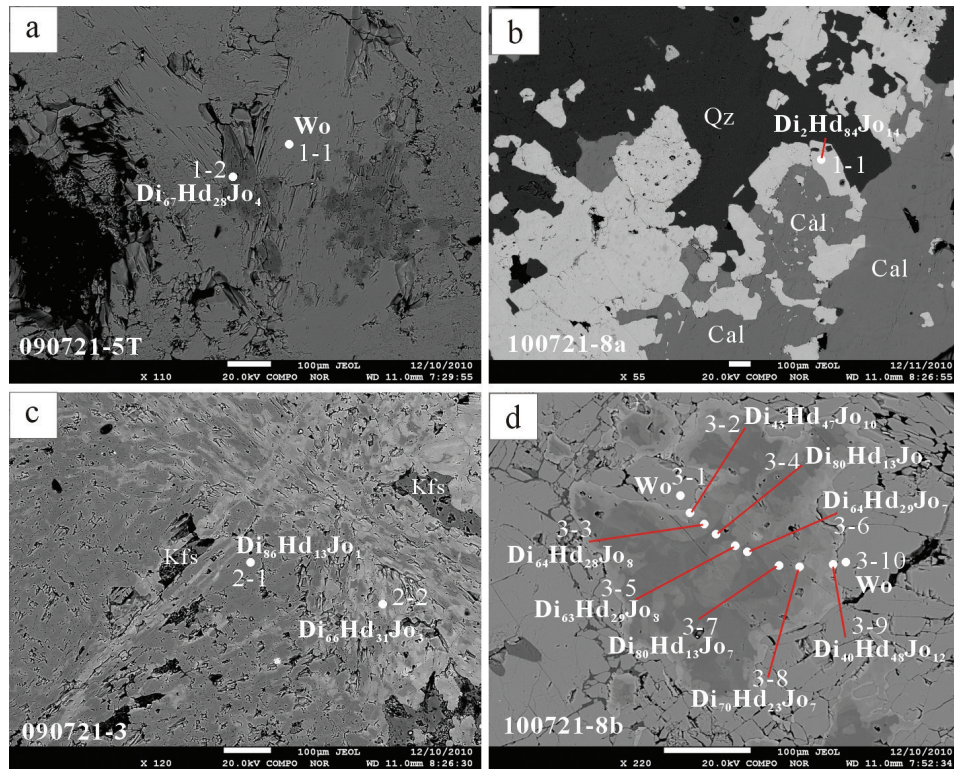


图 12 反映辉石形成过程的背散射电子图像(矿物名称缩写同图 10)

a—透辉石呈树枝状向硅灰石内部生长, 暗示了化学反应 $\text{CaSiO}_3[\text{硅灰石}] + (\text{Fe, Mg})\text{O} \cdot \text{SiO}_2[\text{流体}] = \text{Ca}(\text{Fe, Mg})\text{Si}_2\text{O}_6[\text{透辉石-钙铁辉石固溶体系列}]$ 的存在; b—钙铁辉石与石英、方解石共生, 暗示了化学反应 $\text{CaCO}_3[\text{方解石}] + (\text{Mg, Fe, Mn})\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2[\text{流体}] = \text{Ca}(\text{Mg, Fe, Mn})\text{Si}_2\text{O}_6[\text{透辉石-钙铁辉石-锰钙辉石固溶体系列}] + \text{CO}_2[\text{流体}]$ 的存在; c—钙铁辉石分子含量较高的透辉石呈树枝状向较纯的透辉石中生长并与钾长石紧密共生, 暗示了 $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6[\text{透辉石}] + \text{FeO}[\text{流体}] = \text{CaFeSi}_2\text{O}_6[\text{钙铁辉石}] + \text{MgO}[\text{流体}]$ 的存在, 钾长石的出现说明流体富钾; d—辉石边缘呈锯齿状伸入与之共生的硅灰石中, 辉石具有环带结构, 随着颜色从深灰色向浅灰色转变, 透辉石中的钙铁辉石分子含量和锰钙辉石分子含量逐渐增加, 指示了化学反应 $\text{CaSiO}_3[\text{硅灰石}] + (\text{Mg, Fe, Mn})\text{O} \cdot \text{SiO}_2[\text{流体}] = \text{Ca}(\text{Mg, Fe, Mn})\text{Si}_2\text{O}_6[\text{透辉石-钙铁辉石-锰钙辉石固溶体系列}]$ 的存在

Fig. 12 BSE images revealing the pyroxene formation process

a— Wollastonite is changing to be diopside pyroxene indicating the reaction of $\text{CaSiO}_3[\text{wollastonite}] + (\text{Fe, Mg})\text{O} \cdot \text{SiO}_2[\text{fluid}] = \text{Ca}(\text{Fe, Mg})\text{Si}_2\text{O}_6[\text{diopside-hedenbergite solid solution}]$; b— Strongly hedenbergitic pyroxene intergrows with quartz and calcite indicating the reaction process $\text{CaCO}_3[\text{calcite}] + (\text{Mg, Fe, Mn})\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2[\text{quartz}] = \text{Ca}(\text{Mg, Fe, Mn})\text{Si}_2\text{O}_6[\text{diopside-hedenbergite solid solution}] + \text{CO}_2[\text{fluid}]$; c— Diopside pyroxene of more hedenbergitic composition dendritically intergrows into strongly diopside pyroxene indicating the reaction $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6[\text{diopside}] + \text{FeO}[\text{fluid}] = \text{CaFeSi}_2\text{O}_6[\text{hedenbergite}] + \text{MgO}[\text{fluid}]$. K-feldspar is the indicative of K-rich fluid; d— Pyroxene with indented margin intergrows with wollastonite, and the pyroxene is of zone texture in which diopside composition is changing to hedenbergitic composition with increase of johannsenitic composition, gradually, as color changing from dark gray to light gray. The reaction $\text{CaSiO}_3[\text{wollastonite}] + (\text{Mg, Fe, Mn})\text{O} \cdot \text{SiO}_2[\text{fluid}] = \text{Ca}(\text{Mg, Fe, Mn})\text{Si}_2\text{O}_6[\text{diopside-hedenbergite-johannsenite solid solution}]$ is used to explain this image

现, 以曲卷纹层状矽卡岩(图 8-a)中的透辉石最为典型。第二世代辉石(Px_{II})沿裂隙向两侧呈面型分布(图 9-e, 图 10-c), 可以交代方解石或硅灰石, 也可以交代 Px_{I} , 在局部范围内未见与之同时形成的石榴子石出现, 但图 9-i 和图 9-m 暗示 Px_{II} 与 Grt_{II} 为同一流体与围岩先后作用的结果。

斜长石主要分布在矽卡岩与围岩的接触部位, 与 Px_{II} 同时形成, 应为流体交代方解石的产物(图 14-b、c), 也可被钙铁辉石交代(图 8-b、d)。

4.2.2 矽卡岩矿物化学特征

本文针对矽卡岩形成过程中的硅灰石、辉石、石榴子石和斜长石开展了电子探针分析。

硅灰石矿物化学成分分析结果列于表 1, 除了测点 090721-4T-3-2 中含有较高的 FeO 含量 (5.49%) 和 MnO (6.83%) 含量以及较低的 CaO (36.18%) 含量, 其他测点均为较纯的硅灰石。硅灰石中普遍含有少量的 P_2O_5 (0.01%~1.11%)。

石榴子石的矿物成分分析结果列于表 2, 端元

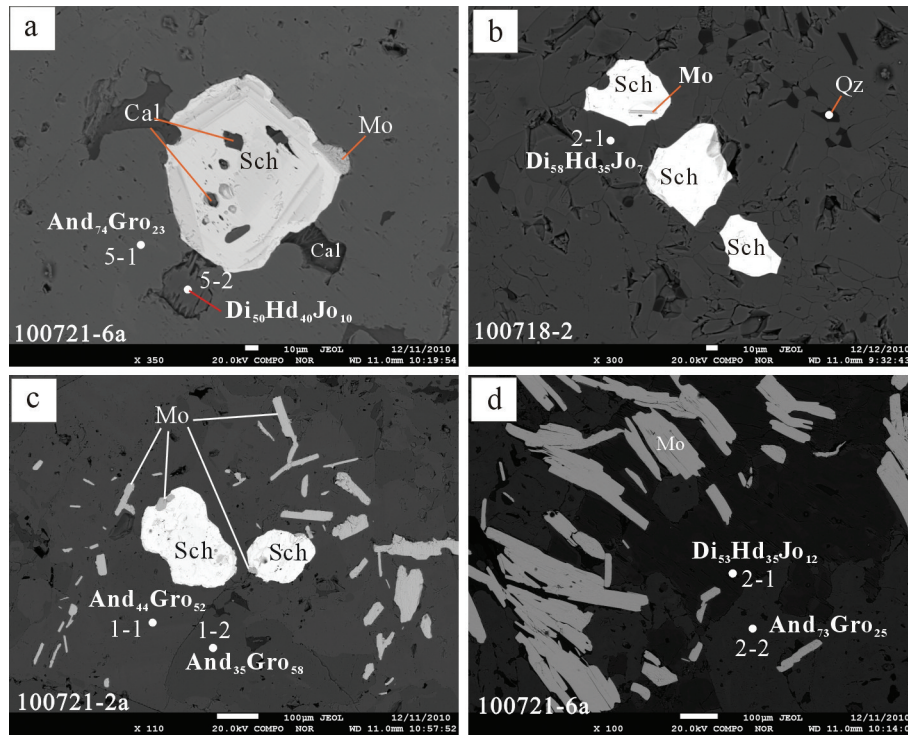


图 13 反映白钨矿和辉钼矿与进变质阶段矽卡岩矿物共生关系的背散射电子图像(矿物名称缩写同图 10)
 a—白钨矿与方解石、透辉石和钙铁榴石紧密共生,白钨矿中可见方解石矿物包裹体,辉钼矿呈环带分布于白钨矿的白钨矿颗粒边缘;
 b—白钨矿与透辉石紧密共生,白钨矿中可见辉钼矿矿物包裹体,石英呈他形充填于透辉石晶粒之间;
 c—辉钼矿和白钨矿与钙铝榴石紧密共生;d—辉钼矿与钙铁榴石和透辉石共生

Fig. 13 BSE images revealing the relationship between scheelite (Sch) – molybdenite (Mo) and prograde skarn minerals
 a—Intergrowth of scheelite, calcite, diopside pyroxene and andraditic garnet. Some calcites are included in scheelite, in which the gray zones represent molybdenite; b—Intergrowth of scheelite and diopside pyroxene. Molybdenite is included in scheelite and quartz fills the diopside pyroxene interstitial; c—Molybdenite and scheelite intergrow with grossularic garnet; d—Molybdenite intergrows with andraditic garnet and diopside pyroxene

成份投图见图 15-a, 为钙铝榴石-钙铁榴石系列。Grt_i成份变化较广(Gro₃₋₈₂And₁₅₋₉₆), 全铁 FeO 的含量为 4.7%~26.9%, P₂O₅ 含量可达 0.77%。Grt_{ii} 成分变化相对要小(Gro₂₃₋₆₁And₃₆₋₇₄), 全铁 FeO 的含量为 11.5%~21.7%, P₂O₅ 含量可达 0.83%。

辉石的矿物成分分析结果列于表 3, 端元组分投图见图 15-b, 属于透辉石-钙铁辉石系列。Px_{ia} 成分为 Di₁₈₋₈₀Hd₁₃₋₇₀Jo₅₋₁₃, 全铁 FeO 的含量为 4.2%~15.0%, P₂O₅ 含量可达 0.62%。Px_{ib} 成分为 Di₃₇₋₈₆Hd₁₃₋₅₂Jo₀₋₁₁, 全铁 FeO 的含量为 2.7%~15.6%, P₂O₅ 含量可达 0.57%。Px_{iii} 成分为 Di_{0.7-67.6}Hd_{27.9-84.3}Jo_{3.2-15.7}, 全铁 FeO 的含量为 4.2%~15.0%, P₂O₅ 含量可达 0.67%。Px_{iv} 只测得了一个点, 端元成分为 Di_{60.3}Hd_{33.7}Jo_{6.0}, 全铁 FeO 的含量为 10.3%, P₂O₅ 含量为 0.57%。

斜长石的矿物成分分析结果列于表 4, 4 个分析

点均为中长石(图 15-c)。

4.3 矽卡岩与矿化的关系

宏观上, 矽卡岩与辉钼矿化在空间上共生。辉钼矿可呈浸染状分布于辉石矽卡岩(图 8-b、d)和石榴子石矽卡岩中(图 9-o), 也可呈石英辉钼矿脉切割矽卡岩(图 9-m), 而沿裂隙分布的薄膜状辉钼矿在矽卡岩中分布少见。肉眼在野外无法观察到矽卡岩与白钨矿化的关系。

微观上, 在石榴子石矽卡岩中, 白钨矿呈自形, 其中包裹有方解石, 辉钼矿呈灰色条带分布于白钨矿边部(图 13-a), 辉钼矿则呈板状, 粒径可达 >300 μm。与之共生的辉石中钙铁辉石分子含量为 35%~40%, 且含有一定量锰钙辉石分子(10%~12%), 石榴子石中钙铁榴石分子含量高达 73%~74%。

在含斑点状石榴子石的硅灰石矽卡岩中(图 13-

表1 硅灰石电子探针分析数据(wt%)、离子数(以6个氧原子为基准)及端元组分(mol.%)
Table 1 Electron microprobe analyses (wt%), ion proportions (on the basis of 6 atoms of oxygen) of the wollastonite from different generations in the Sandaozhuang mining area

测点号	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Total
090721-4T-1-2	50.45	0	0.01	0.35	1.05	0.03	45.83	0	0	0.93	98.65
090721-4T-3-2	48.31	0.02	0.01	5.49	6.83	0.01	36.18	0	0.01	0.76	97.62
090721-5T-1-1	52.34	0.03	0.02	0.29	0.65	0.03	46.31	0	0	1.1	100.77
090721-5T-2-2	52.66	0.05	0	0.31	0.88	0.01	46.48	0.01	0	0.01	100.41
100718-2-2-2	52.96	0	0	0.31	1.39	0.02	46.12	0	0	0.59	101.39
100721-1-2-1	52.34	0	0.01	0.26	1.24	0.04	45.74	0.01	0	1.05	100.69
100721-4-2-2	52.49	0.09	0	0.35	2.26	0.06	45.27	0	0	0.03	100.55
100721-4-3-2	52.52	0	0.01	0.43	2.41	0.07	44.91	0.02	0	0.03	100.40
100721-4-4-3	52.4	0	0	0.38	2.44	0.02	44.9	0.01	0	0.92	101.07
100721-8b-1	53.13	0.05	0	0.4	1.14	0.04	45.75	0	0	1.11	101.62
100721-8b-10	51.67	0.04	0.01	0.43	1.33	0.01	45.74	0	0	1.06	100.29
100721-8b-2-4	52.8	0.04	0	0.38	1.4	0	45.88	0	0.03	1.1	101.63
测点号	Si	Ti	Al	Fe	Mn	Mg	Ca	Na	K	P	Total
090721-4T-1-2	1.98	0.00	0.00	0.01	0.03	0.00	1.92	0.00	0.00	0.03	3.98
090721-4T-3-2	1.97	0.00	0.00	0.19	0.24	0.00	1.58	0.00	0.00	0.03	3.99
090721-5T-1-1	1.99	0.00	0.00	0.01	0.02	0.00	1.89	0.00	0.00	0.04	3.95
090721-5T-2-2	2.02	0.00	0.00	0.01	0.03	0.00	1.91	0.00	0.00	0.00	3.98
100718-2-2-2	2.01	0.00	0.00	0.01	0.04	0.00	1.88	0.00	0.00	0.02	3.96
100721-1-2-1	2.00	0.00	0.00	0.01	0.04	0.00	1.87	0.00	0.00	0.03	3.95
100721-4-2-2	2.02	0.00	0.00	0.01	0.07	0.00	1.87	0.00	0.00	0.00	3.98
100721-4-3-2	2.02	0.00	0.00	0.01	0.08	0.00	1.85	0.00	0.00	0.00	3.98
100721-4-4-3	2.00	0.00	0.00	0.01	0.08	0.00	1.84	0.00	0.00	0.03	3.96
100721-8b-1	2.00	0.00	0.00	0.01	0.04	0.00	1.85	0.00	0.00	0.04	3.94
100721-8b-10	1.99	0.00	0.00	0.01	0.04	0.00	1.88	0.00	0.00	0.03	3.96
100721-8b-2-4	2.00	0.00	0.00	0.01	0.04	0.00	1.86	0.00	0.00	0.04	3.95

b), 具有溶蚀特征的白钨矿与透辉石(Di₅₅Hd₃₄Jo₈)紧密共生, 偶见自形板状辉钼矿晶体被白钨矿晶体包裹, 透辉石晶粒间有石英呈他形充填。

在含条带状石榴子石的硅灰石矽卡岩中(图13-c), 白钨矿(>100 μm)晶体具溶蚀特征, 并与微粒(绝大部分<100 μm)辉钼矿同时沉淀, 与之共生的石榴子石为钙铝榴石(And₃₅₋₄₄Gro₅₂₋₅₈)。

在曲卷纹层状矽卡岩中(图14), 偶见微粒白钨矿与钙铁辉石(Di₃₇₋₃₈Hd₅₂Jo₁₀₋₁₁)共生, 薄片可见黄铁矿(图14-b), 辉钼矿多被斜长石矿物包裹, 且粒径多小于100 μm。薄片中的斜长石成分为

Ab₅₅₋₆₈An₃₁₋₄₄, 属于中长石。从矿物之间的接触关系来看, 缺少热接触变质作用下形成的三联点结构, 因此曲卷纹层状矽卡岩应该是交代作用的产物。

5 讨 论

5.1 矽卡岩的形成过程

Meinert et al.^[19]曾对矽卡岩的形成过程做过经典研究, 本文试图对南泥湖—三道庄钨矿床中递进矽卡岩的形成过程作精细刻画, 根据前文所述, 从宏观方面来看, 三川组上段灰岩转变为矽卡岩的途径由以下两种方式: (1) 灰岩直接被流体交代形成

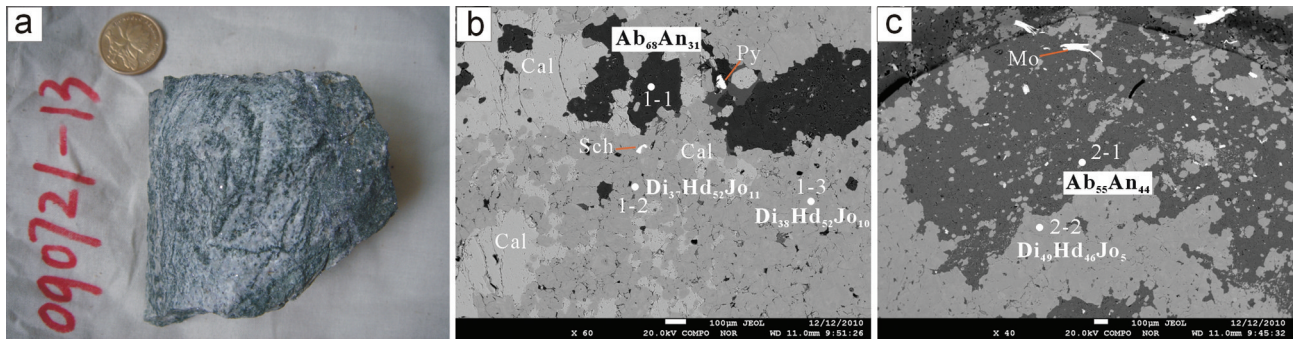


图14 曲卷纹层状矽卡岩样品及其背散射电子图像(矿物名称缩写同图10)

a—曲卷纹层状矽卡岩手标本, 纹层由透辉石—钙铁辉石和斜长石呈韵律互层构成; b—背散射电子图像, 方解石、斜长石和辉石共生, 白钨矿被钙铁辉石包裹, 斜长石与方解石之间还可见黄铁矿出现; c—背散射电子图像, 辉石与斜长石共生, 辉石和斜长石呈乳滴状互相镶嵌于对方, 辉钼矿多分布于斜长石中

Fig. 14 Wrigglite skarn and its BSE images

a—Wrigglite skarn hand specimen; the rhythmic layers are dominantly composed of plagioclases and diopside (Di)—hedenbergite (Hd) solid solution, respectively; b— BSE image showing the intergrowth of calcite (Cal), plagioclase (Ab68An33) and pyroxene. Pyrite is present between calcite and plagioclase, while sheelite is included in pyroxene; c— BSE image showing the plagioclase and pyroxene are mosaically scattered in each other. Molybdenite (Mo) is mainly present in plagioclase

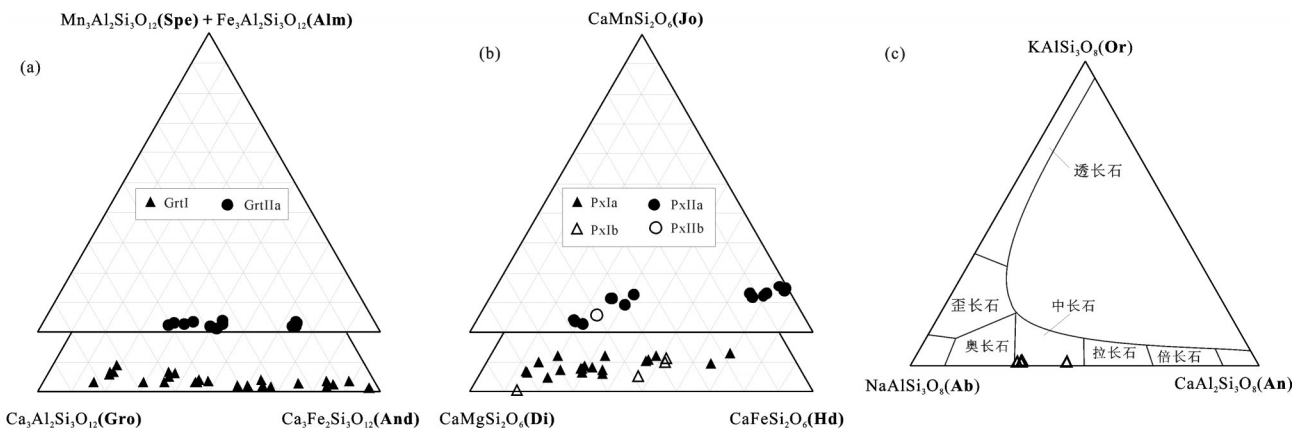


图15 矽卡岩中矿物化学成分投图

a—石榴子石; b—辉石; c—斜长石

Fig. 15 Ternary plots of the skarn mineral compositions

a—Garnet; b— Pyroxene; c—Plagioclase

透辉石矽卡岩或曲卷纹层状矽卡岩, 再进一步被交代形成钙铁辉石矽卡岩; (2) 灰岩首先经历热变质作用形成大理岩, 在此基础上被流体交代, 依次生成硅灰石、钙铝榴石、透辉石以及钙铁榴石和钙铁辉石等矿物, 从而形成斑点状石榴子石硅灰石大理岩、条带状钙铝榴石大理岩、硅灰石矽卡岩及石榴子石矽卡岩。

微观方面, 通过宏观地质观察和对光学显微镜下和背散射电子成像的观察, 基本可以确认三道庄矿区内矽卡岩形成过程中涉及的反应过程包括:

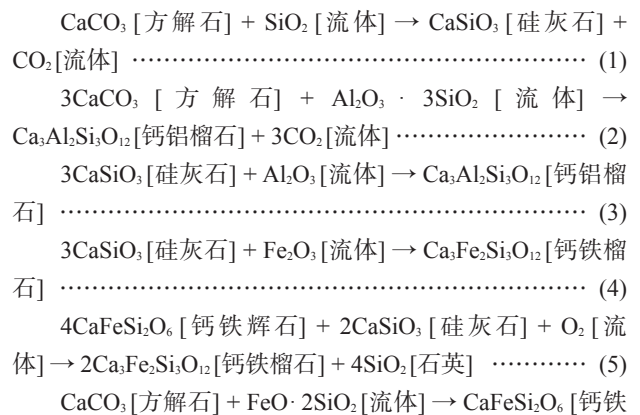
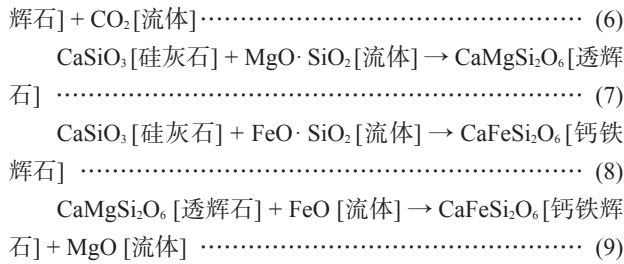


表2 三道庄矿区不同世代石榴子石电子探针分析数据(wt%)、离子数(以12个氧原子为基准)及端元组分(mol.%)
 Table 2 Electron microprobe analyses (wt%), ion proportions (on the basis of 12 atoms of oxygen) and end members (mole fraction, %) of the garnet from different generations in the Sandaozhuang mining area

测点号	世代	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Total
090721-4T-1-1	I	35.35	0.35	9.73	16.87	1.02	0	32.92	0	0	0.64	96.88
090721-4T-2-1	I	36.09	0.31	8.33	17.31	0.59	0.2	33.68	0.15	0	0.77	97.43
100718-2-1-3	I	38.27	0.21	10.96	14.11	1.55	0.06	32.89	0	0	0.42	98.47
100718-2-2-3	I	37.68	0.03	0.83	26.91	0.54	0.01	32.3	0.02	0	0	98.32
100721-1-1-1	I	39.88	0.15	15.79	9.14	1.42	0.06	33.32	0.01	0	0.32	100.09
100721-1-1-2	I	37.38	1.43	15.67	4.81	0.52	1.3	34.43	0.03	0.02	0.05	95.64
100721-1-2-2	I	38.14	0.4	13.48	11.12	2.67	0.05	32.53	0	0	0.38	98.77
100721-2a-1-1	I	37.8	0.39	11.86	13.27	1.3	0.08	33.45	0	0	0.04	98.19
100721-2a-1-2	I	39.19	0.14	14.32	10.84	2.91	0.02	32.3	0.01	0	0.05	99.78
100721-2a-2-1	I	38.84	0.36	11.46	13.2	1.29	0.06	33.19	0	0	0.17	98.57
100721-2a-2-2	I	37.84	1	16.1	4.87	0.47	1.54	34.49	0.01	0	0.03	96.35
100721-2a-2-3	I	38.15	0.77	15.28	4.88	0.46	1.58	34.26	0	0	0.38	95.76
100721-2a-3-1	I	38.72	0.2	14	10.91	2.33	0.04	32.87	0.01	0	0.02	99.1
100721-3-2-2	I	40.28	0.05	19.2	4.7	1.4	0.09	34.18	0.01	0	0.02	99.93
100721-3-2-3	I	39.79	0.65	14.02	10.75	1.27	0.14	33.72	0.01	0	0.43	100.78
100721-3-3-1	I	39.17	0.19	11.76	13.51	1.42	0.23	33.24	0.01	0	0.01	99.54
100721-3-3-2	I	38.14	0.97	15.14	4.85	0.49	2.15	34.44	0	0	0.02	96.2
100721-4-2-1	I	37.37	2.21	7.37	17.59	1.37	0.23	32.94	0	0	0.77	99.85
100721-4-3-1	I	38.37	0	5.19	21.3	1.06	0.09	32.45	0	0	0	98.46
100721-4-4-1	I	37.7	0	2.33	26.06	1.58	0	31.68	0.02	0	0.77	100.14
100721-5-1-1	I	37.29	0.22	3.71	24.17	1.57	0.02	31.46	0.02	0	0	98.46
100721-5-3-1	I	37.48	0.12	3.14	24.65	1.05	0.03	32.33	0	0	0.73	99.53
100721-5-4-1	I	37.57	0.08	3.4	23.76	0.82	0	32.54	0	0	0.73	98.9
100721-8b-1-2	I	37.37	0.6	7.34	18.79	0.82	0.08	33.27	0	0	0.77	99.04
100721-8b-2-2	I	37.84	0.3	6.98	20	0.62	0.09	33.29	0	0	0.01	99.13
100721-7-2-2	IIa	38.58	0.07	10.15	15.73	1.17	0.04	33.4	0	0.01	0.79	99.94
090721-3-1-2-1	IIa	38.57	0.27	13.56	11.75	1.55	0	33.47	0	0	0.75	99.92
090721-3-1-2-2	IIa	38.74	0.1	11.03	14.93	0.97	0	33.87	0.01	0	0.65	100.3
090721-3-1-2-3	IIa	38.48	0.25	13.14	12.86	1.36	0	33.18	0.01	0	0.83	100.11
090721-3-1-2-4	IIa	38.28	0.39	12.44	13.39	1.56	0.01	32.94	0	0	0.66	99.67
090721-3-1-2-5	IIa	39.65	0.31	14.13	11.5	1.08	0.04	33.56	0	0	0.03	100.3
090721-5T-2-1	IIa	39.02	0.2	10.55	15.6	0.55	0.06	34.1	0.01	0	0.68	100.77
090721-T-1	IIa	37.67	0.34	10.3	15.61	1.74	0.02	32.9	0	0.01	0	98.59
100721-6a-1-1	IIa	38.23	0.11	5.68	21.63	1.03	0.33	32.72	0.09	0	0.71	100.53
100721-6a-2-2	IIa	38.77	0.07	5.68	21.56	0.86	0.01	32.74	0	0	0.72	100.41
100721-6a-4-2	IIa	38.5	0.17	5.43	21.66	0.95	0.04	33.02	0	0	0.55	100.32
100721-6a-5-1	IIa	38.68	0.07	5.55	21.74	1.36	0.04	32.46	0.03	0	0.05	99.98

续表2

测点号	Si	P	Al	Ti	Fe ³⁺	Mn	Mg	Ca	Total	Gro	And	Sp+Al+Py
090721-4T-1-1	2.88	0.04	0.94	0.02	1.15	0.07	0.00	2.88	7.98	40.5	57.1	2.4
090721-4T-2-1	2.93	0.05	0.80	0.02	1.18	0.04	0.02	2.93	7.97	37.7	60.1	2.2
100718-2-1-3	3.03	0.03	1.02	0.01	0.93	0.10	0.01	2.79	7.93	48.4	47.8	3.8
100718-2-2-3	3.10	0.00	0.08	0.00	1.85	0.04	0.00	2.85	7.93	2.8	95.9	1.3
100721-1-1-1	3.05	0.02	1.42	0.01	0.58	0.09	0.01	2.73	7.91	67.4	29.1	3.5
100721-1-1-2	2.99	0.00	1.48	0.09	0.32	0.04	0.15	2.95	8.02	75.8	18.1	6.1
100721-1-2-2	3.00	0.03	1.25	0.02	0.73	0.18	0.01	2.74	7.95	56.8	36.9	6.3
100721-2a-1-1	3.01	0.00	1.11	0.02	0.88	0.09	0.01	2.85	7.97	52.4	44.3	3.3
100721-2a-1-2	3.04	0.00	1.31	0.01	0.70	0.19	0.00	2.68	7.94	58.3	34.9	6.7
100721-2a-2-1	3.06	0.01	1.07	0.02	0.87	0.09	0.01	2.80	7.93	51.8	45.0	3.2
100721-2a-2-2	3.00	0.00	1.50	0.06	0.32	0.03	0.18	2.93	8.03	75.4	17.8	6.8
100721-2a-2-3	3.03	0.03	1.43	0.05	0.32	0.03	0.19	2.92	8.00	74.4	18.7	7.0
100721-2a-3-1	3.03	0.00	1.29	0.01	0.71	0.15	0.00	2.75	7.96	58.9	35.6	5.5
100721-3-2-2	3.05	0.00	1.71	0.00	0.30	0.09	0.01	2.77	7.94	81.7	14.8	3.5
100721-3-2-3	3.04	0.03	1.26	0.04	0.69	0.08	0.02	2.76	7.91	61.3	35.3	3.4
100721-3-3-1	3.06	0.00	1.08	0.01	0.88	0.09	0.03	2.78	7.94	50.9	44.9	4.2
100721-3-3-2	3.03	0.00	1.42	0.06	0.32	0.03	0.25	2.93	8.04	72.3	18.8	8.9
100721-4-2-1	2.96	0.05	0.69	0.13	1.16	0.09	0.03	2.79	7.91	32.8	63.1	4.1
100721-4-3-1	3.10	0.00	0.49	0.00	1.44	0.07	0.01	2.81	7.93	22.6	74.5	2.9
100721-4-4-1	3.03	0.05	0.22	0.00	1.75	0.11	0.00	2.73	7.90	7.4	88.9	3.8
100721-5-1-1	3.05	0.00	0.36	0.01	1.65	0.11	0.00	2.75	7.93	13.9	82.2	3.9
100721-5-3-1	3.02	0.05	0.30	0.01	1.66	0.07	0.00	2.79	7.91	12.6	84.8	2.6
100721-5-4-1	3.04	0.05	0.32	0.00	1.61	0.06	0.00	2.82	7.91	14.8	83.3	2.0
100721-8b-1-2	2.98	0.05	0.69	0.04	1.25	0.06	0.01	2.85	7.93	33.2	64.5	2.2
100721-8b-2-2	3.03	0.00	0.66	0.02	1.34	0.04	0.01	2.86	7.95	31.2	67.0	1.8
100721-7-2-2	3.02	0.05	0.94	0.00	1.03	0.08	0.00	2.80	7.92	44.7	52.4	2.9
090721-3-1-2-1	2.99	0.05	1.24	0.02	0.76	0.10	0.00	2.78	7.93	58.4	38.1	3.5
090721-3-1-2-2	3.01	0.04	1.01	0.01	0.97	0.06	0.00	2.82	7.93	48.8	49.0	2.2
090721-3-1-2-3	2.98	0.05	1.20	0.01	0.83	0.09	0.00	2.75	7.91	55.9	41.0	3.1
090721-3-1-2-4	2.98	0.04	1.14	0.02	0.87	0.10	0.00	2.75	7.92	53.1	43.3	3.6
090721-3-1-2-5	3.05	0.00	1.28	0.02	0.74	0.07	0.00	2.76	7.92	60.8	36.6	2.6
090721-5T-2-1	3.02	0.04	0.96	0.01	1.01	0.04	0.01	2.83	7.92	47.3	51.2	1.5
090721-6T-1	3.01	0.00	0.97	0.02	1.04	0.12	0.00	2.81	7.97	44.1	51.8	4.1
100721-6a-1-1	3.02	0.05	0.53	0.01	1.43	0.07	0.04	2.77	7.91	23.2	73.0	3.7
100721-6a-2-2	3.06	0.05	0.53	0.00	1.42	0.06	0.00	2.77	7.89	25.0	73.0	2.1
100721-6a-4-2	3.05	0.04	0.51	0.01	1.44	0.06	0.00	2.80	7.91	23.7	73.9	2.4
100721-6a-5-1	3.08	0.00	0.52	0.00	1.45	0.09	0.00	2.77	7.92	23.1	73.6	3.4



在矽卡岩中, 细粒纤维状硅灰石交代方解石(图10-a), 暗示反应(1)的完成消耗了流体中的SiO₂^[20]。理论上, 要使反应(1)能够顺利向右进行, 需要保持体系中较低的X_{CO₂}, 即反应生成的大量CO₂需要及时地从体系中移除。而三道庄矿区内石榴子石和透辉石中缺少液相CO₂包裹体^[21], 表明矽卡岩的形成过程中流体富水且X_{CO₂} < 0.1^[22]。Grammatikopoulos & Clark^[23]认为矽卡岩中大量硅灰石的存在很可能指示了大量岩浆成因流体的参与。Heinrich^[24]曾指出, 在1 kbar条件下, 反应(1)所产生的CO₂与体系不混溶而倾向于从系统中移除^[25]。

第一代斑点状石榴子石(Grt_I)是以方解石或硅灰石和流体为反应物, 通过反应(2)、(3)和(4)形成。与之伴生的第一代辉石(Px_I)以方解石或硅灰石和流体为反应物, 通过反应(6)、(7)和(8)形成。实验表明, 钙铝榴石在相对低温、中-酸性溶液、弱氧化-弱还原环境中容易晶出, 而钙铁榴石则在较高温、弱酸-强碱性溶液、氧化-弱氧化环境中较容易形成^[26-27]。温度条件对生成两种石榴子石的影响可以从两者的空间分布得到很好说明。同时, 不同组分石榴子石的发育, 也表明物质组分在三道庄矿区矽卡岩的形成过程中起了决定作用^[28]。在样品100721-4(图9-a)中, 钙铁榴石(Gro₇₋₃₃And₆₃₋₈₉) (表2)和透辉石(Di₆₂₋₆₈Hd₁₉₋₂₉Jo₈₋₁₂) (表3)共生, 而在样品100721-1(图9-d)中, 则为钙铝榴石(Gro₅₇₋₇₆And₁₈₋₃₇) (表2)和透辉石(Di₆₁Hd₃₁Jo₈) (表3)共生, 指示前者形成时体系为弱酸性(pH值=5.4~7.5)、高氧逸度(lgf_{O₂}= -20 ~ -15.6), 后者形成时体系为酸性(pH值=4.26~5.86)、较低氧逸度(lgf_{O₂}= -23.5 ~ -20)^[29-30]。在这一过程中, 流体首先与硅灰石大理岩发生反应, 消耗其中的Fe³⁺和Mg²⁺分别生成钙铁榴石和透辉石, 剩余流体不断富集Al并且在继续向外运移的过程中温度不断降低, 氧化性也逐渐减弱, Fe³⁺转变为Fe²⁺, 继续与硅灰石大理岩发生反应时就会生成钙铝榴石分子含量较高的石榴子石和钙铁含量较

高的辉石。当流体继续向外迁移遇到灰岩时, 大量的流体与围岩反应生成由透辉石和斜长石组成的曲卷纹层状透辉石矽卡岩, 此时流体的还原性进一步增强, 这可由曲卷纹层状透辉石矽卡岩中缺少石榴子石并出现黄铁矿和辉钼矿得到说明。

第二世代面型分布的石榴子石(Grt_{II})以硅灰石和流体为反应物, 通过反应(4)形成, 或是以钙铁辉石和流体为反应物, 通过反应(5)形成。第二世代辉石(Px_{II})通过反应(6)和(8)形成或者通过反应(9)交代第一世代的透辉石形成。如前所述, Px_{II}与Grt_{II}应该是同一次流体先后与围岩发生反应的结果。虽然此次没有针对图9-1中的石榴子石开展电子探针成份分析, 但是清楚地表现了通过反应(5)交代钙铁辉石的过程。从化学反应式可知, 若该交代过程持续进行, 体系需要具有很高的氧逸度, 表明体系为氧化环境。石英脉两侧石榴子石(图9-m, 对应表2中测点090721-6T-1)为钙铁榴石(Gro₄₄And₅₂), 图9-i中对应呈面型分布的石榴子石(Gro₄₉₋₆₁And₃₇₋₄₉)具环带结构(图11-d), 且与透辉石(Di₆₀Hd₃₄Jo₆)共生, 与第一代斑点状钙铝榴石和透辉石端元组分相似。但是石榴子石中钙铁榴石分子含量较第一代斑点状钙铝榴石有明显增高, 辉石中钙铁辉石分子含量较第一代辉石也有所增高(最高可达84 mol.%), 反映了流体由氧化条件向还原条件的转变和Fe含量的增高。实验研究表明, 碱性的弱还原-氧化环境有利于钙铁榴石的形成, 而酸性的还原环境有利于钙铁辉石的形成, 这可能是引起第二世代的石榴子石和辉石在空间上这种分布特征的原因。当碱性的氧化性流体与围岩反应生成呈面型分布的钙铁榴石后, 流体逐渐向酸性和还原性转变。在矿区内离岩体较近处未见辉石伴生, 可能暗示流体的氧化性较强。

5.2 金属沉淀过程与矽卡岩的关系

与白钨矿共生的辉石中钙铁辉石分子含量为35%~52%, 且含有一定量锰钙辉石分子(10%~12%), 这与中国矽卡岩白钨矿中的辉石成分特征一致^[30]。在斑点状石榴子石矽卡岩(图13-b)和含条带状石榴子石的硅灰石矽卡岩(图13-c)中, 白钨矿具溶蚀特征表明白钨矿很可能在硅灰石化的过程中就已开始沉淀。关于这一点, 刘孝善等^[4]曾指出硅灰石化蚀变与钨矿化关系密切。白钨矿(CaWO₄)在

表3 辉石电子探针分析数据(wt%)、离子数(以6个氧原子为基准)及端元组分(mol.%)
 Table 3 Electron microprobe analyses (wt%), ion proportions (on the basis of 6 atoms of oxygen) and end members (mole fraction, %) of the pyroxene from different generations in the Sandaozhuang mining area

测点号	世代	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Total
090721-8T-1	Ia	52.98	0	0.2	14.14	3.28	7.67	23.06	0.14	0	0	101.47
090721-8T-2	Ia	50.85	0	0.23	20.4	3.79	2.95	22.4	0.17	0	0	100.79
100718-2-1-4	Ia	53.32	0.03	0.42	10.78	2.01	10.44	23.65	0.15	0	0.03	100.83
100718-2-2-1	Ia	54.1	0	0.26	10.48	2.25	10.09	23.6	0.11	0	0	100.89
100721-1-1-3	Ia	53.76	0	0.2	9.66	2.58	10.72	23.63	0.13	0	0.52	101.20
100721-3-2-1	Ia	54.62	0.02	0.24	6.1	1.47	13.42	24.46	0.07	0	0.01	100.41
100721-3-3-3	Ia	54.24	0.08	0.21	4.6	3.14	13.67	24.38	0.04	0	0.32	100.68
100721-4-2-3	Ia	53.79	0	0.14	9.17	2.69	11.12	23.98	0.13	0	0.6	101.62
100721-4-4-2	Ia	53.72	0	0.07	6	3.79	12.05	24.45	0	0	0.56	100.64
100721-5-4-2	Ia	53.56	0	0.11	10.39	3.82	9.73	23.83	0.09	0	0.58	102.11
100721-5-4-3	Ia	50.91	0.02	0.27	19.7	2.91	4.28	22.82	0.08	0	0.48	101.47
100721-8b-2	Ia	53.76	0.02	0.07	14.49	3.29	7.5	23.68	0.1	0	0.02	102.93
100721-8b-3	Ia	52.34	0	0.07	8.85	2.48	11.36	23.98	0	0.05	0.53	99.66
100721-8b-4	Ia	54.78	0.01	0.12	3.98	2.2	14.54	24.6	0.01	0.01	0	100.25
100721-8b-5	Ia	54.01	0	0.1	9.07	2.54	11.46	24.15	0	0	0.54	101.87
100721-8b-6	Ia	53.09	0	0.16	9.15	2.1	11.42	24.1	0.08	0	0.62	100.72
100721-8b-7	Ia	54.39	0.02	0.08	4.2	2.15	14.58	24.72	0	0	0.55	100.69
100721-8b-8	Ia	54.01	0	0.08	7.17	2.34	12.65	24.42	0	0	0.6	101.27
100721-8b-9	Ia	52.46	0.01	0.12	14.98	3.71	7.02	23.37	0.08	0	0.01	101.76
090721-13T-1-2	Ib	53.36	0.00	0.38	15.46	3.48	6.44	22.82	0.14	0.01	0.40	102.49
090721-13T-1-3	Ib	52.45	0.06	0.40	15.63	3.03	6.72	22.89	0.29	0.00	0.00	101.47
090721-13T-2-2	Ib	53.02	0.07	0.20	14.10	1.56	8.50	23.48	0.00	0.00	0.28	101.21
090721-3-2-1	Ib	54.79	0.01	1.4	2.72	0.12	16.14	24.79	0.09	0	0.57	100.63
090721-3-2-2	IIa	54.10	0.00	0.32	9.60	1.03	11.94	24.16	0.06	0.00	0.67	101.88
090721-4T-2-2	IIa	44.75	0.00	5.91	23.10	4.66	0.12	21.17	0.10	0.02	0.43	100.26
090721-4T-3-1	IIa	47.78	0.06	0.11	24.08	4.5	0.36	22.38	0.02	0	0	99.29
090721-5T-1-2	IIa	53.95	0.04	0.24	8.66	1.23	12.03	24.36	0.03	0.00	0.01	100.55
090721-5T-2-3	IIa	54.34	0.04	0.21	8.72	1.48	12.27	24.32	0.09	0.00	0.00	101.47
100721-6a-1-2	IIa	52.83	0	0.18	12.6	4.08	8.07	23.3	0.29	0	0.46	101.81
100721-6a-2-1	IIa	53.06	0	0.15	10.97	3.67	9.6	23.62	0.15	0	0.52	101.74
100721-6a-4-1	IIa	53.38	0.07	0.1	10.88	3.64	9.3	23.42	0.12	0	0.55	101.46
100721-6a-5-2	IIa	52.91	0.01	0.18	12.57	3.03	9.07	23.5	0.19	0	0	101.46
100721-7-1-1	IIa	47.28	0	0.36	23.73	3.9	1.15	22.36	0.13	0	0.56	99.47
100721-7-2-1	IIa	48.51	0.03	0.13	23.67	3.66	1.44	22.2	0.07	0	0.43	100.14
100721-7-2-3	IIa	47.87	0.07	0.19	23.19	3.57	1.97	22.35	0.1	0	0.45	99.76
100721-8a-1-1	IIa	50.51	0	0.19	24.68	4.15	0.25	22.08	0.03	0	0	101.89
100721-8b-2-3	IIa	50.62	0.05	0.22	22.2	3.99	2.02	22.63	0.06	0	0.53	102.32
090721-3-2-1-1	IIb	54.46	0.00	0.26	10.30	1.87	10.69	23.79	0.15	0.00	0.57	102.09

续表3

测点号	Si	Ti	Al	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Mn	Mg	Ca	Na	P	Total	Di	Hd	Jo
090721-8T-1	2.02	0.00	0.01	0.00	0.45	0.11	0.44	0.94	0.01	0.00	3.98	43.5	45.9	10.6
090721-8T-2	2.02	0.00	0.01	0.00	0.68	0.13	0.17	0.95	0.01	0.00	3.98	17.6	69.5	12.9
100718-2-1-4	2.01	0.00	0.02	0.00	0.34	0.06	0.59	0.95	0.01	0.00	3.99	58.1	35.6	6.4
100718-2-2-1	2.03	0.00	0.01	0.00	0.33	0.07	0.56	0.95	0.01	0.00	3.97	57.8	34.9	7.3
100721-1-1-3	2.01	0.00	0.01	0.00	0.30	0.08	0.60	0.95	0.01	0.02	3.97	60.3	31.4	8.3
100721-3-2-1	2.02	0.00	0.01	0.00	0.19	0.05	0.74	0.97	0.01	0.00	3.98	75.1	20.3	4.7
100721-3-3-3	2.00	0.00	0.01	0.00	0.14	0.10	0.75	0.96	0.00	0.01	3.98	74.9	15.3	9.8
100721-4-2-3	2.00	0.00	0.01	0.00	0.29	0.08	0.62	0.95	0.01	0.02	3.97	62.1	29.4	8.5
100721-4-4-2	2.00	0.00	0.00	0.00	0.19	0.12	0.67	0.98	0.00	0.02	3.97	68.4	19.4	12.2
100721-5-4-2	2.00	0.00	0.00	0.00	0.32	0.12	0.54	0.95	0.01	0.02	3.97	54.6	33.2	12.2
100721-5-4-3	1.99	0.00	0.01	0.00	0.65	0.10	0.25	0.96	0.01	0.02	3.98	24.9	65.5	9.6
100721-8b-2	2.03	0.00	0.00	0.00	0.46	0.10	0.42	0.96	0.01	0.00	3.98	42.7	46.7	10.6
100721-8b-3	1.99	0.00	0.00	0.00	0.28	0.08	0.64	0.98	0.00	0.02	3.99	63.9	28.2	7.9
100721-8b-4	2.02	0.00	0.01	0.00	0.12	0.07	0.80	0.97	0.00	0.00	3.98	80.2	12.9	6.9
100721-8b-5	2.00	0.00	0.00	0.00	0.28	0.08	0.63	0.96	0.00	0.02	3.97	63.4	28.6	8.0
100721-8b-6	1.99	0.00	0.01	0.00	0.29	0.07	0.64	0.97	0.01	0.02	3.98	63.9	29.4	6.7
100721-8b-7	1.99	0.00	0.00	0.00	0.13	0.07	0.80	0.97	0.00	0.02	3.98	80.0	13.3	6.7
100721-8b-8	2.00	0.00	0.00	0.00	0.22	0.07	0.70	0.97	0.00	0.02	3.98	70.0	22.6	7.4
100721-8b-9	2.01	0.00	0.01	0.00	0.48	0.12	0.40	0.96	0.01	0.00	3.99	39.8	48.2	12.0
090721-13T-1-2	2.02	0.00	0.02	0.00	0.49	0.11	0.36	0.93	0.01	0.01	3.95	37.0	51.6	11.4
090721-13T-1-3	2.02	0.00	0.02	0.00	0.50	0.10	0.38	0.94	0.02	0.00	3.98	38.3	51.9	9.8
090721-13T-2-2	2.01	0.00	0.01	0.00	0.45	0.05	0.48	0.96	0.00	0.01	3.97	48.6	46.3	5.1
090721-3-2-1	1.98	0.00	0.06	0.00	0.08	0.00	0.87	0.96	0.01	0.02	3.97	86.2	13.4	0.4
090721-3-2-2	1.99	0.00	0.01	0.00	0.30	0.03	0.66	0.95	0.00	0.02	3.97	65.7	31.0	3.2
090721-4T-2-2	1.83	0.00	0.28	0.04	0.74	0.16	0.01	0.93	0.01	0.01	4.01	0.7	84.3	15.0
090721-4T-3-1	1.99	0.00	0.01	0.03	0.81	0.16	0.02	1.00	0.00	0.00	4.01	2.2	82.0	15.7
090721-5T-1-2	2.01	0.00	0.01	0.00	0.27	0.04	0.67	0.97	0.00	0.00	3.98	67.6	28.5	3.9
090721-5T-2-3	2.01	0.00	0.01	0.00	0.27	0.05	0.68	0.96	0.01	0.00	3.99	67.5	27.9	4.6
100721-6a-1-2	2.00	0.00	0.01	0.00	0.40	0.13	0.46	0.95	0.02	0.01	3.98	45.8	41.0	13.2
100721-6a-2-1	2.00	0.00	0.01	0.00	0.35	0.12	0.54	0.95	0.01	0.02	3.98	53.5	34.9	11.6
100721-6a-4-1	2.01	0.00	0.00	0.00	0.34	0.12	0.52	0.94	0.01	0.02	3.97	52.9	35.4	11.8
100721-6a-5-2	2.01	0.00	0.01	0.00	0.40	0.10	0.51	0.96	0.01	0.00	3.99	50.4	40.0	9.6
100721-7-1-1	1.95	0.00	0.02	0.05	0.77	0.14	0.07	0.99	0.01	0.02	4.02	7.0	79.5	13.5
100721-7-2-1	1.98	0.00	0.01	0.00	0.81	0.13	0.09	0.97	0.01	0.01	4.00	8.6	79.1	12.4
100721-7-2-3	1.96	0.00	0.01	0.04	0.75	0.12	0.12	0.98	0.01	0.02	4.01	11.8	76.0	12.2
100721-8a-1-1	2.03	0.00	0.01	0.00	0.83	0.14	0.01	0.95	0.00	0.00	3.97	1.5	84.3	14.2
100721-8b-2-3	2.00	0.00	0.01	0.00	0.73	0.13	0.12	0.96	0.00	0.02	3.97	11.9	74.7	13.4
090721-3-1-1	2.01	0.00	0.01	0.00	0.32	0.06	0.59	0.94	0.01	0.02	3.96	60.3	33.7	6.0

表4 矽卡岩中斜长石电子探针分析数据(wt%)、离子数(以8个氧原子为基准)和端员组分(mol.%)
Table 4 Electron microprobe analyses (wt%), ion proportions (on the basis of 8 atoms of oxygen) and end members (mole fraction, %) of the plagioclase from the skarn in the Sandaozhuang mining area

测点号	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	MgO	Cr ₂ O ₃	Total			
090721-13T-1-1	61.89	0.08	24.83	0.1	0.01	6.71	8.05	0.21	0.03	0	0	101.91			
090721-13T-2-1	56.84	0.01	26.26	0.07	0	9.01	6.18	0.1	0.04	0.01	0.17	98.69			
100718-2-1-1	64.8	0	19.38	0.23	0.02	6.99	9.01	0.13	0.02	0.06	0.01	100.65			
100718-2-1-2	64.51	0.01	19.16	0.25	0.03	6.69	8.11	0.15	0.02	0.05	0.03	99.01			
测点号	Si	Ti	Al	Fe	Mn	Ca	Na	K	P	Mg	Cr	Total	Ab	An	Or
090721-13T-1-1	2.70	0.00	1.28	0.00	0.00	0.31	0.68	0.01	0.00	0.00	0.00	5.00	67.7	31.2	1.2
090721-13T-2-1	2.58	0.00	1.41	0.00	0.00	0.44	0.54	0.01	0.00	0.00	0.01	4.99	55.1	44.4	0.6
100718-2-1-1	2.87	0.00	1.01	0.01	0.00	0.33	0.77	0.01	0.00	0.00	0.00	5.01	69.5	29.8	0.7
100718-2-1-2	2.89	0.00	1.01	0.01	0.00	0.32	0.71	0.01	0.00	0.00	0.00	4.96	68.1	31.1	0.8

矽卡岩形成过程的早期阶段即已开始沉淀,但未见钼钙矿(CaMoO₄),而有辉钼矿被包裹于白钨矿中,表明钼钨初始矿化时处于还原环境。

与辉钼矿共生石榴子石的钙铁榴石分子含量变化较大(35%~74%)。辉钼矿在含条带状石榴子石的硅灰石矽卡岩和石榴子石矽卡岩中的粒径大小明显不同,很可能是因为形成前者时流体的温度变化快,而形成后者时流体能够在较长时间内保持一定的温度,使辉钼矿有足够的时间生长。这也与升高温度有利于石榴子石中钙铁榴石分子含量增加的实验认识是一致的^[26]。实验表明,钙铝榴石在酸-中性溶液、弱氧化-弱还原环境中容易晶出;而钙铁榴石可在酸-强碱性溶液、氧化-弱氧化环境中形成^[27],而辉钼矿的存在清楚地指示当时流体呈还原性。辉钼矿与不同成分石榴子石的共生很可能是由于流体与方解石、硅灰石等矿物发生反应时,消耗了其中的H⁺,从而有利于硫化物的沉淀。钙铁榴石的形成需要氧化-弱氧化条件,而辉钼矿的沉淀需要还原条件,两者共生貌似有矛盾之处,其实是可以解释的,在弱氧化的流体与围岩反应生成钙铁榴石的过程中,流体在局部会转变为还原状态,当其中Mo⁴⁺和S²⁺的浓度足量时便可以辉钼矿沉淀。从这个角度来说,如果在钙铁榴石的形成过程中出现辉钼矿化,可以说明流体中有相当浓度的Mo元素。

在矽卡岩的形成过程中,流体与方解石发生反应势必会生成大量CO₂,而石榴子石和辉石流体包裹体中缺少富气相CO₂包裹体^[21],这可能是因为大

量流体的参与将CO₂带出体系外造成的,也可能由于CO₂在水溶液中电离生成H⁺和HCO₃⁻。当流体与灰岩中的方解石反应(H⁺+CaCO₃→Ca²⁺+HCO₃⁻),释放大量的Ca²⁺,消耗H⁺,使流体局部的pH值增大。同时,虽然石榴子石和辉石矿物中流体包裹体的盐度较高(>20 wt% NaCl. eqv),属于NaCl-H₂O型流体^[21],但Salvi^[31]总结前人研究成果认为,Cl的络合物对Mo的运移可能不起主要作用,而沸腾作用可以将H₂分异进入气相使得交代流体pH值增大呈碱性。在这种情况下,Mo更可能以含氧酸盐(如NaHMoO₄ and KHMoO₄)的形式被大量运移^[32-34]。当流体提供足量的Na、Al和SiO₂时,pH值的增加会直接导致钠长石(NaAlSi₃O₈)的沉淀^[35]。本次针对斜长石的探针分析数量有限,虽然没有直接出现钠长石,但Px₁在曲卷纹层状矽卡岩中与富钠的斜长石共生,应该能证明了这一点。同时,流体pH值的增大也有利于硫化物的沉淀。

6 结 论

(1)矽卡岩的形成过程可以划分为2个阶段:①灰岩直接被流体交代形成透辉石矽卡岩或曲卷纹层状矽卡岩,再进一步被交代形成钙铁辉石矽卡岩;②灰岩首先经历接触热变质作用形成大理岩,在此基础上被流体交代,依次生成硅灰石、钙铝榴石、透辉石以及钙铁榴石和钙铁辉石等矿物,从而形成斑点状石榴子石硅灰石大理岩、条带状钙铝榴石大理岩、硅灰石矽卡岩及石榴子石矽卡岩。

(2)石榴子石和辉石可以划分为2个世代:第一世代石榴子石($\text{Gro}_{3-82}\text{And}_{15-96}$)呈斑点状,第一世代辉石($\text{Di}_{18-86}\text{Hd}_{13-70}\text{Jo}_{0-13}$)可与斑点状石榴子石共生,也可与斜长石($\text{Ab}_{55-70}\text{An}_{30-44}$)共生;第二世代石榴子石($\text{Gro}_{23-58}\text{And}_{37-74}$)呈面型分布,第二世代辉石($\text{Di}_{0-68}\text{Hd}_{28-84}\text{Jo}_{3-16}$)沿裂隙呈面型向围岩中展布。第一世代石榴子石和辉石在空间上分布范围较第二世代的分布范围广。

(3)钼钨矿化在矽卡岩的最早阶段即已开始,贯穿整个矽卡岩的形成过程,引起钼钨沉淀的原因可能是具有较高钼钨含量的流体与围岩发生反应时引起的局部还原性环境。

致谢:野外工作得到洛钼集团矿山公司孔海涛、王迪、李亮、徐森民、黄超、杨敬国、王文坤和王洛峰等同志的大力支持与协助,审稿专家及责任编辑老师对论文提出了宝贵修改意见,在此表示衷心感谢!

参考文献(References):

- [1] 胡受奚,林潜龙,等. 华北与华南古板块拼合带地质和成矿[M]. 南京: 南京大学出版社, 1988, 489.
Hu Shouxi, Lin Qianlong, et al. The Geology and Metallogeny of the Amalgamation Zone between Ancient North China and South China Plate (Taking Qinling - Tongbai as an example) [M]. Nanjing: Nanjing University Press, 1988: 1-489(in Chinese with English abstract).
- [2] 罗铭玖,张辅民,董群英,等. 中国钼矿床[M]. 郑州: 河南科学技术出版社, 1991, 408.
Luo Mingjiu, Zhang Fumin, Dong Quying, et al. Molybdenum Deposits in China [M]. Zhengzhou: Henan Science and Technology Press, 1991: 1-408(in Chinese).
- [3] Mao J W, Pirajno F, Xiang J F, et al. Mesozoic molybdenum Deposits in the east Qinling-Dabie orogenic belt: Characteristics and tectonic settings [J]. Ore Geology Reviews, 2011, 43(1): 264-293.
- [4] 刘孝善,吴澄宇,严正富,等. 河南栾川南泥湖—三道庄钼(钨)矿床围岩蚀变的地质地球化学研究[J]. 地质找矿论丛, 1986, 1(4): 27-39.
Liu Xiaoshan, Wu Chengyu, Yan Zhengfu, et al. Studies on geological geochemistry of wall-rock alteration of molybdenum (Tungsten) deposit from Nannihu-Sandaozhuang, Luanchuan County, Henan Province, China [J]. Contributions to Geology and Mineral Resources Research, 1986, 1(4): 27-39.
- [5] 徐兆文,任启江,邱检生. 河南省栾川三道庄和黄背岭矿区含矿矽卡岩的对比研究[J]. 矿物学报, 1995, 15(1): 88-97.
Xu Zhaowen, Ren Qijiang, Qiu Jiansheng. A comparative investigation of ore-bearing skarns in Sandaozhuang and Huangbeiling, Luanchuan County, Henan Province [J]. Acta Mineralogical Sinica, 1995, 15(1): 88-97(in Chinese with English abstract).
- [6] 张国伟,张本仁,袁学诚,等. 秦岭造山带与大陆动力学[M]. 北京: 科学出版社, 2001, 855
Zhang Guowei, Zhang Benren, Yuan Xuecheng, et al. Qinling Orogenic Belt and Continental Dynamics [M]. Beijing: Science Press, 2001: 1-855(in Chinese with English abstract).
- [7] Peng P, Zhai M G, Ernst R E, et al. A 1.78 Ga large igneous province in the North China Craton: the Xiong'er Volcanic Province and the North China Dyke Swarm [J]. Lithos, 2008, 101: 260-280.
- [8] Mao J W, Xie G Q, Bierlein F, et al. Tectonic implications from Re-Os dating of Mesozoic molybdenum deposits in the East Qinling-Dabie orogenic belt [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2008, 72: 4607-4626.
- [9] Han Yigui, Zhang Shihong, Pirajno F, et al. New ^{40}Ar - ^{39}Ar age constraints on the deformation along the Machaoying fault zone: Implications for Early Cambrian tectonism in the North China Craton [J]. Gondwana Research, 2009, 16(2): 255-263.
- [10] 毛景文,李晓峰,张荣华,等. 深部流体成矿系统[M]. 北京: 中国大地出版社, 2005, 365.
Mao Jingwen, Li Xiaofeng, Zhang Ronghua, et al. Mantle-Derived Fluid-Related Ore-forming System [M]. Beijing: China Land Publishing House, 2005: 1-365(in Chinese with English abstract).
- [11] 李永峰. 豫西熊耳山地区中生代花岗岩类时空演化与钼(金)成矿作用(博士论文)[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2005, 135.
Li Yongfeng. The Temporal-spatial Evolution of Mesozoic Granitoids in the Xiong'er Area and their Relationships to Molybdenum-gold Mineralization [D]. Beijing: China University of Geosciences, 2005, 135(in Chinese with English abstract).
- [12] 叶会寿. 华北陆块南缘中生代构造演化与铅锌银成矿作用(博士论文)[D]. 北京: 中国地质科学院, 2006, 217.
Ye Huishou. Mesozoic Tectonic Evolution and Pb-Zn-Ag Metallogeny in the South Margin of North China Craton [D]. Beijing: Ph. D Thesis, Chinese Academy of Geological Sciences, 2006, 217(in Chinese with English abstract).
- [13] 朱赖民,张国伟,郭波,等. 东秦岭金堆城大型斑岩钼矿床LA-ICP-MS锆石U-Pb定年及成矿动力学背景[J].地质学报, 2008, 82(2): 204-220.
Zhu Laimin, Zhang Guowei, Guo Bo, et al. U-Pb (LA-ICP-MS) zircon dating for the large Jinduicheng porphyry Mo deposit in the East Qinling, China, and its metallogenetic geodynamical setting [J]. Acta Geologica Sinica, 2008, 82(2): 204-218(in Chinese with English abstract).
- [14] Mao J W, Xie G Q, Pirajno F, et al. Late Jurassic-Early Cretaceous granitoid magmatism in East Qinling, central-eastern China: SHRIMP zircon U-Pb ages and tectonic implications [J]. Australian Journal of Earth Sciences, 2010, 57: 51-78.
- [15] 韩以贵. 豫西地区构造、岩浆作用与金成矿的关系——同位素

- 年代学的新证据(博士学位论文)[D].北京:中国地质大学(北京), 2007, 119.
- Han Yigui. Structural and Magmatic Evolution in Western Henan Province and their Implications to Gold Mineralization: New Geochronological Evidence [D] Ph. D Thesis, Beijing: China University of Geosciences, Beijing, 2007, 119(in Chinese with English abstract).
- [16] 王团华, 毛景文, 王彦斌. 小秦岭—熊耳山地区岩墙锆石 SHRIMP 年代学研究—秦岭造山带岩石圈拆沉的证据[J]. 岩石学报, 2008, 24(6): 1273–1287.
- Wang Tuanhua, Mao Jingwen, Wang Yanbin. Research on SHRIMP U–Pb chronology in Xiaoqinling–Xionger'shan area: The evidence of delamination of lithosphere in Qinling orogenic belt [J]. Acta Petrologica Sinica, 24(6): 1273–1287(in Chinese with English abstract).
- [17] 谢桂青, 毛景文, 李瑞玲, 等. 东秦岭宝丰盆地大营组火山岩 SHRIMP 定年及其意义[J]. 岩石学报, 2007, 23(10): 2387–2396.
- Xie Guiqing, Mao Jingwen, Li Ruiling, et al. SHRIMP zircon U–Pb dating for volcanic rocks of the Daying Formation from Baofeng basin in eastern Qinling, China and its implications [J]. Acta Petrologica Sinica, 2007, 23(10): 2387–2396(in Chinese with English abstract).
- [18] 汪江河. 河南三道庄钼钨矿区深部下层矿的找矿意义[J]. 地质调查与研究, 2009, 32(4): 291–296.
- Wang Jianghe. Significance of the deep ore prospecting in Henan Sandaozhuang W–Mo deposit [J]. Geological Survey and Research, 2009, 32(4): 291–296(in Chinese with English abstract).
- [19] Meinert L D, Dipple G M, Nicolescu S. World skarn deposits[J]. Economic Geology, 2005, 100: 299–336.
- [20] Ferry J M, Sorensen S S, Rumble III D. Structurally controlled fluid flow during contact metamorphism in the Ritter Range pendant, California, USA [J]. Contributions to Mineralogy and Petrology, 1998, 130: 358–375.
- [21] 石英霞, 李诺, 杨艳. 河南省栾川县三道庄钼钨矿床地质和流体包裹体研究[J]. 岩石学报, 2009, 25(10): 2575–2587.
- Shi Yingxia, Li Nuo, Yang Yan. Ore geology and fluid inclusion geochemistry of the Sandaozhuang Mo–W deposit in Luanchuan county, Henan Province [J]. Acta Petrologica Sinica, 2009, 25(10): 2575–2587(in Chinese with English abstract).
- [22] Kerrick D M. The genesis of zoned skarns in the Sierra Nevada, California [J]. Journal of Petrology, 1971, 18: 144–181.
- [23] Grammatikopoulos T A, Clark A H A comparative study of wollastonite skarn genesis in the Central Metasedimentary Belt, southeastern Ontario, Canada [J]. Ore Geology Reviews, 2006, 29: 146–161
- [24] Heinrich W. Fluid infiltration through metachert layers at the contact aureole of the Bufa del Diente intrusion, northeast Mexico: Implications for wollastonite formation and fluid immiscibility [J]. American Mineralogist, 1993, 78: 804–818
- [25] Trommsdorff V, Skippen G. Vapour loss (“boiling”) as a mechanism for fluid evolution in metamorphic rocks [J]. Contributions to Mineralogy and Petrology, 1986, 94: 316–322.
- [26] 赵斌, 李统锦, 李昭平. 矽卡岩形成的物理化学条件实验研究[J]. 地球化学, 1983, (3): 256–268.
- Zhao Bin, Li Tongjin, Li Zhaoping. Experimental study of physico–chemical conditions of the formation of skarns [J]. Geochimica, (3): 256–268(in Chinese with English abstract).
- [27] 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): 342–352.
- Liang Xiangji. Garnets of grossular–andradite series: Their characteristics and metasomatic mechanism [J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 1994, 13(4): 342–352(in Chinese with English abstract).
- [28] 郭吉保. 柿竹园矽卡岩中钙铝—钙铁石榴石系列石榴子石形成条件的实验研究[J]. 矿物学报, 1987, 7(4): 372–380.
- Guo Jibao. An experimental study of the formation conditions of grossular–andradite series garnets in Shizhuyuan skarn [J]. Acta Mineralogica Sinica, 1987, 7(4): 372–380(in Chinese with English abstract).
- [29] 林文蔚. 矽卡岩矿床中共生单斜辉石—石榴子石酸度计及矽卡岩矿床的酸度相[J]. 地质学报, 1990, (1): 53–61.
- Lin Wenwei. The acidometer of paragenetic clinopyroxene–garnet in skarn deposits and acidity facies of skarn deposits [J]. Acta Geologica Sinica, 1990, (1): 53–61 (in Chinese with English abstract).
- [30] 赵一鸣, 张铁男, 林文蔚. 中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 Tienan, 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).
- [31] Salvi S. Mineral and fluid equilibria in Mo–bearing skarn at the Zenith deposit, Southwestern Grenville Province, Renfrew area, Ontario, Canada [J]. The Canadian Mineralogist, 2000, 38: 937–950
- [32] Kudrin A V. The solubility of tugarinovite MoO₂ in aqueous solutions at elevated temperatures [J]. Geochemistry International, 1986, 23(9): 126–138.
- [33] Kudrin A V. Behavior of Mo in aqueous NaCl and KCl solutions at 300–450°C [J]. Geochemistry International, 1989, 28: 87–99.
- [34] Wood S A, Crerar D A, Borcsik M P. Solubility of the assemblage pyrite – pyrrhotite – magnetite – sphalerite – galena – gold – stibnite – bismuthinite – argentite – molybdenite in H₂O–NaCl–CO₂ solutions from 200°C to 350°C [J]. Economic Geology, 1987, 82: 1864–1887.
- [35] Lu Changsheng, Reed M H, Misra K C. Zinc–lead skarn mineralization at Tin Creek, Alaska: Fluid inclusions and skarn–forming reactions [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1992, 56: 109–119.