

## 云南个旧锡多金属矿床石榴石地球化学 特征及其指示意义

贾润幸<sup>1,2</sup>, 方维萱<sup>1,2</sup>

(1. 有色金属矿产地质调查中心, 北京 100012; 2. 北京矿产地质研究院, 北京 100012)

**摘要:**云南个旧锡多金属矿床接触带中的石榴石通过电子探针分析主要为钙铝榴石和钙铁榴石, 含少量的镁铝榴石和锰铝榴石。从接触带内侧到外侧, 石榴石中的 Fe 元素总体上具降低趋势, 而 Al 和 Mn 元素具明显的增大趋势, Sn 元素具弱的增大趋势, 这主要与钙铁榴石成分的逐渐降低和锰铝榴石成分的逐渐增加有关。在接触带内侧的石榴石可见环状生长纹, Sn 含量小于 0.03%; 在接触带外侧的石榴石可见环状分带构造, Sn 含量为 0.50%~0.55%。石榴石环状成分分带反映出成矿流体化学成分波动性, 这主要与岩浆期后热液在对围岩进行渗滤交代的过程中物理化学条件发生周期变化有关, 在接触带外侧比内侧更有利于 Sn 的富集和沉淀。

**关键词:**石榴石; 环带构造; 矿物地球化学; 电子探针分析; 矽卡岩; 渗滤交代; 锡矿; 云南

中图分类号: P59; P618.44

文献标志码: A

## Geochemical Characteristics and Their Significance of Garnets from Gejiu Sn Polymetallic Deposit of Yunnan

JIA Run-xing<sup>1,2</sup>, FANG Wei-xuan<sup>1,2</sup>

(1. China Non-ferrous Metals Resource Geological Survey, Beijing 100012, China;

2. Beijing Institute of Geology for Mineral Resources, Beijing 100012, China)

**Abstract:** The electron microprobe analysis results show that the garnets in the contact zones between granite and carbonate from Gejiu Sn polymetallic deposit of Yunnan are mainly grossularite, andradite and a few of pyrope and spessartite. From the inner to outer contact zones, the content of Fe of garnet has the decreasing trend, but the contents of Al and Mn have the obviously increasing trend, and the content of Sn has the weakly increasing trend. The trend is mainly related to the decrease of andradite in the inner side and the increase of spessartite in the outer side. The content of Sn of garnet with ring growth lines in the inner contact zone is less than 0.03%; the content of Sn of garnet with zonal structure in the outer contact zone is 0.50%-0.55%. The ring growth lines and zonal structure of garnet imply the chemical composition volatility of metallogenic fluid. It is related to the periodicity change of physical and chemical conditions in post-magmatic hydrothermal infiltration metasomatism between granite and surrounding rocks. Compared with the inner contact zone, the outer contact zone is more favorable to the enrichment and precipitation of Sn.

**Key words:** garnet; zonal structure; mineral geochemistry; electron microprobe analysis; skarn; infiltration metasomatism; Sn deposit; Yunnan

收稿日期: 2016-05-25

基金项目: 科技部科研院所技术开发研究专项资金项目(2008EG15074, 2011EG15022)

作者简介: 贾润幸(1969-), 男, 陕西西安人, 教授级高级工程师, 理学博士, E-mail: chookdog@163.com。

## 0 引言

石榴石在不同类型的变质岩、花岗岩、伟晶岩、酸性火山岩、金伯利岩和一些交代岩中较为常见。钙铝榴石主要产于不纯的钙质岩受热液变质或区域变质的岩石中,也可产于钙质交代的岩石中;钙铁榴石通常产于接触带或不纯的钙质岩受热液变质后的岩石中,特别是在与这种变质作用有关的交代矽卡岩矿床中<sup>[1]</sup>。梁祥济在实验室合成出了钙铝-钙铁榴石及它们之间的过渡性矿物<sup>[2]</sup>。前人对不同产状中的石榴石及其成分环带已进行了大量的研究<sup>[3-17]</sup>。在云南个旧锡多金属矿床花岗岩与碳酸盐围岩的接触带中,石榴石矿物为一种较为常见的硅酸盐矿物。本文对该区石榴石及其环带进行了研究,以期揭示成矿过程中岩浆期后热液与盆地流体的耦合关系。

## 1 样品采集和分析方法

为了研究云南个旧锡多金属矿床矽卡岩中石榴石的水平分带规律,重点在老厂矿田塘子凹矿区 1 750 m 深处中段选取 33 号矿体 3 线剖面进行研究。剖面全长约 77 m,起始位置为背阴山花岗岩突起,终点为粗晶大理岩围岩(产状为  $45^{\circ} \angle 12^{\circ}$ ),在该剖面共采集 16 件样品(图 1)。从接触带矿物的组合变化来看,接触带矽卡岩可划分为 3 个韵律带 8 个岩相分带。TZ-11、TZ-12、TZ-13 代表第 I 韵律带,从内向外岩相分带为透辉石矽卡岩、含萤石绿泥石化石榴石矽卡岩;TZ-9、TZ-10 代表第 II 韵律带,从内向外分带为透辉石矽卡岩、含萤石绿泥石化石榴石矽卡岩;TZ-6、TZ-7、TZ-8 代表第 III 韵律带,从内向外依次为透辉石石榴石矽卡岩、阳起石石榴石矽卡岩和透辉石硅灰石石榴石矽卡岩。这种透辉石矽卡岩带与石榴石矽卡岩带交替出现的现象主要与岩浆期后气成热液对围岩中灰质白云岩和大理岩的互层带进行渗滤交代作用有关<sup>[18]</sup>。TZ-6、TZ-7、

TZ-8、TZ-10、TZ-12、TZ-13 中可见石榴石,采样点位置见图 1。其他剖面接触带采集 1 件含锡石榴石矽卡岩样品(TSK-23)。剖面采样间距 3~10 m,样品质量一般约为 500 g,切片后磨制电子探针。首先在中国地质科学院矿产资源研究所采用电子探针对于(矿)石中的单矿物进行散射电子图像照相,然后在 JXA-8800 型电子探针仪上进行定量分析。其工作条件为:加速电压为 20 kV,电流为  $2 \times 10^{-8}$  A,束斑直径为 2  $\mu\text{m}$ 。以钾长石( $w(\text{K}_2\text{O}) = 16.91\%$ ,  $w(\text{Al}_2\text{O}_3) = 16.98\%$ ,  $w(\text{SiO}_2) = 65.03\%$ )为标样测定矿物中的  $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$  含量(质量分数,下同);以钠长石( $w(\text{Na}_2\text{O}) = 11.48\%$ )测定  $\text{Na}_2\text{O}$  含量;以硅灰石( $w(\text{CaO}) = 47.46\%$ )测定  $\text{CaO}$  含量;以镁橄榄石( $w(\text{MgO}) = 50.41\%$ )测定  $\text{MgO}$  含量;以磷灰石(含量为 3.53%)测定 F 含量;以食盐(含量为 60.66%)测定 Cl 含量; $\text{FeO}$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、NiO 含量的测定均选择其相应的端元氧化物( $w(\text{FeO}) = 89.98\%$ ,  $w(\text{MnO}_2) = 100\%$ ,  $w(\text{TiO}_2) = 100\%$ ,  $w(\text{Cr}_2\text{O}_3) = 100\%$ ,  $w(\text{SnO}_2) = 100\%$ ,  $w(\text{V}_2\text{O}_5) = 100\%$ ,  $w(\text{NiO}) = 100\%$ )为标样。在测定过程中,主量元素( $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{FeO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ )的测量时间为 20 s,微量元素(F、Cl、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、NiO)的测量时间为 50 s。

## 2 石榴石产出特征

石榴石及其环带电子探针分析结果见表 1,背散射电子图像见图 2。从表 1 和图 2 可以看出,云南个旧锡多金属矿床石榴石可分为两类,一类具有环状构造,另一类无环状构造。具环状构造的石榴石可进一步分为具环状分带的石榴石和具环状生长纹的石榴石。从其产状来看,具环状分带的石榴石产于矽卡岩接触带的外侧(如样品 TZ-13),具环状生长纹的石榴石产于矽卡岩接触带的内侧(如样品 TZ-7)。而无环状构造的石榴石则在矽卡岩接触带

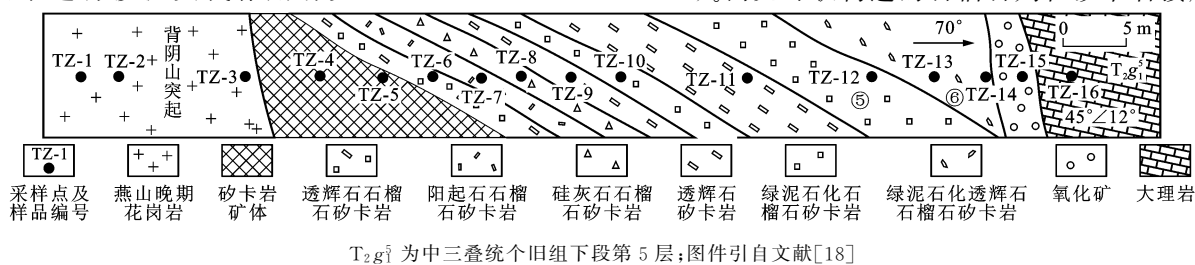


图 1 云南个旧地区塘子凹矿区 1 750 m 深处中段矽卡岩分带剖面

Fig. 1 Zoning Profile of Skarn from the Middle Section of Tangziwa Mining Area at the Depth of 1 750 m in Gejiu Area of Yunnan

表 1 石榴石及其环带电子探针分析结果

Tab. 1 Electron Microprobe Analysis Results of Garnet and Its Zonation

石榴石类型	具环状分带的石榴石(样品 TSK-23)						具环状生长纹的石榴石(样品 TZ-7)					无环状构造的石榴石			
分析点	A1	A2	A3	A4	A5	A6	B1	B2	B3	B4	B5	TZ-6	TZ-8	TZ-10	TZ-12
$w(\text{SiO}_2)/\%$	37.80	36.20	36.61	37.51	37.23	36.46	38.04	38.34	37.93	38.07	38.12	37.68	37.85	37.54	38.67
$w(\text{TiO}_2)/\%$	0.43	0.03	0.05	0.00	0.01	0.02	0.11	0.13	0.09	0.09	0.17	0.73	0.03	0.02	0.05
$w(\text{Al}_2\text{O}_3)/\%$	6.46	2.41	6.06	4.19	3.22	4.34	18.75	18.48	17.84	18.07	18.99	8.99	18.22	16.97	13.28
$w(\text{Fe}_2\text{O}_3^*)/\%$	20.66	25.29	22.16	24.76	25.27	23.58	8.00	8.21	9.20	8.66	7.27	18.17	8.74	10.57	12.32
$w(\text{Cr}_2\text{O}_3)/\%$	0.00	0.00	0.00	0.02	0.01	0.04	0.01	0.01	0.03	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00
$w(\text{MnO})/\%$	0.68	0.78	1.14	0.93	0.89	0.82	0.72	0.77	0.79	0.86	0.79	0.59	1.69	2.35	2.03
$w(\text{MgO})/\%$	0.29	0.38	0.11	0.22	0.21	0.36	0.13	0.13	0.12	0.11	0.13	0.19	0.05	0.04	0.06
$w(\text{CaO})/\%$	33.34	32.60	32.73	32.47	32.53	32.23	34.37	34.47	34.24	33.93	34.29	33.47	32.17	32.40	32.68
$w(\text{Na}_2\text{O})/\%$	0.05	0.06	0.12	0.12	0.04	0.77	0.03	0.02	0.03	0.01	0.00	0.00	0.03	0.01	0.01
$w(\text{K}_2\text{O})/\%$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
$w(\text{SnO}_2)/\%$	0.33	2.18	0.80	1.02	0.82	1.21	0.03	0.02	0.00	0.00	0.03	0.01	0.00	0.32	0.38
$w(\text{F})/\%$	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.33	0.00	0.00	0.00
$w_{\text{total}}/\%$	100.08	99.91	99.78	101.25	100.20	99.84	100.19	100.57	100.27	99.80	99.79	100.16	98.78	100.21	99.47
Si 原子数	3.064	3.034	3.009	3.057	3.075	3.022	2.924	2.937	2.927	2.943	2.934	3.024	2.952	2.924	3.054
Al(tot)原子数	0.617	0.238	0.588	0.403	0.313	0.424	1.699	1.668	1.622	1.646	1.723	0.850	1.675	1.558	1.236
Al(T)原子数	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.076	0.063	0.073	0.057	0.066	0.000	0.048	0.076	0.054
Al(O)原子数	0.617	0.238	0.588	0.403	0.313	0.424	1.623	1.606	1.549	1.588	1.657	0.850	1.628	1.482	1.182
Ti 原子数	0.026	0.002	0.003	0.000	0.000	0.001	0.007	0.007	0.005	0.005	0.010	0.044	0.002	0.001	0.003
$\text{Fe}^{3+}$ 原子数	1.261	1.595	1.371	1.519	1.571	1.471	0.463	0.473	0.534	0.504	0.421	1.097	0.513	0.619	0.733
Cr 原子数	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.003	0.000	0.000	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Mn 原子数	0.046	0.055	0.079	0.064	0.062	0.058	0.047	0.050	0.052	0.056	0.051	0.040	0.112	0.155	0.136
Mg 原子数	0.035	0.048	0.013	0.026	0.025	0.044	0.015	0.015	0.014	0.013	0.015	0.023	0.006	0.004	0.006
Ca 原子数	2.896	2.927	2.883	2.835	2.879	2.862	2.830	2.829	2.831	2.810	2.828	2.878	2.689	2.704	2.766
Na 原子数	0.008	0.010	0.020	0.018	0.006	0.123	0.005	0.003	0.004	0.002	0.000	0.001	0.004	0.001	0.001
K 原子数	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Sn 原子数	0.011	0.073	0.026	0.033	0.027	0.040	0.001	0.001	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.010	0.012
F 原子数	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	
$n(\text{Fe}^{3+})/(n(\text{Fe}^{3+})+n(\text{Mg}))$	0.973	0.971	0.990	0.983	0.984	0.971	0.969	0.969	0.974	0.975	0.965	0.980	0.988	0.993	0.991
$n(\text{Ca})/(n(\text{Ca})+n(\text{Mg}))$	0.988	0.984	0.995	0.991	0.991	0.985	0.995	0.995	0.995	0.995	0.995	0.992	0.998	0.998	0.998
$n(\text{Fe}^{3+})/(n(\text{Fe}^{3+})+n(\text{Al}))$	0.671	0.870	0.700	0.790	0.834	0.776	0.214	0.221	0.248	0.234	0.197	0.563	0.235	0.285	0.372
钙铁榴石含量	0.671	0.870	0.700	0.790	0.834	0.776	0.240	0.245	0.277	0.263	0.218	0.563	0.274	0.324	0.383
钙铝榴石含量	0.329	0.130	0.281	0.193	0.166	0.224	0.739	0.732	0.701	0.713	0.759	0.422	0.684	0.620	0.581
锰铝榴石与镁铝榴石含量之和	0.000	0.000	0.019	0.016	0.000	0.000	0.021	0.023	0.023	0.024	0.023	0.015	0.042	0.056	0.037

注: $w(\cdot)$ 为元素或化合物含量; $w_{\text{total}}$ 为主量元素总含量; $n(\cdot)$ 为元素原子数; $\text{Fe}_2\text{O}_3^*$ 含量是根据 FeO 含量换算来的;原子数基于石榴石结构式 12 个 O 原子计算的。

的内、外侧都有产出(如样品 TZ-6、TZ-12 等)。

2.1 具环状分带的石榴石

具环状分带的石榴石以样品 TSK-23 和样品 TZ-13 为代表。

钙铁榴石矽卡岩(样品 TSK-23):钙铁石榴石

呈自形一半自形晶,多为菱形十二面体与四角三八面体的聚形,颗粒粗大,粒径为 0.5~5.0 mm,甚至更大,薄片上可见 4 个晶面较为发育。

石榴石的环带从内向外可分为 5 个环带,环带界线平直清楚,但每条环带的宽度并不均匀。同一环

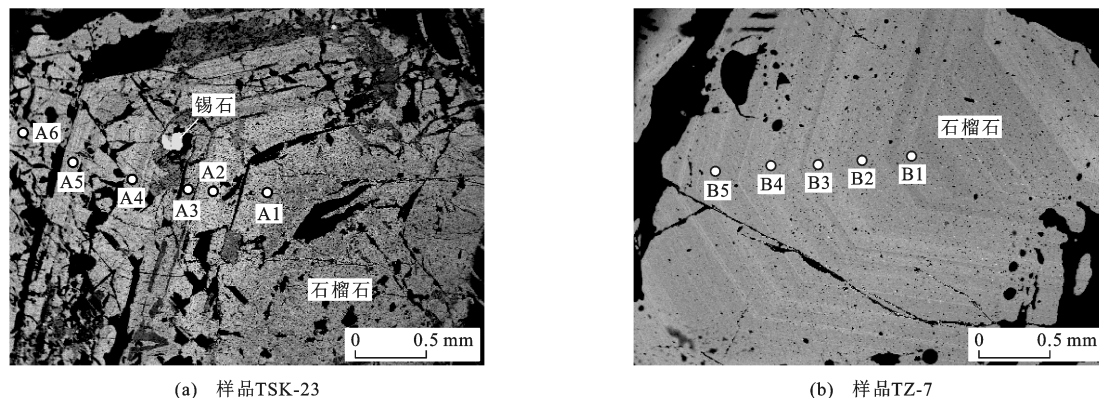


图2 石榴石环带背散射电子图像

Fig. 2 Back-scattered Electron Images of Garnet Zonation

带的每个生长方向厚度不同,表现为沿环带的每个边其生长速率具有一定差异。第一环带宽约 0.4 mm,第二环带宽约 0.35 mm,第三环带宽约 0.5 mm,第四环带宽约 0.4 mm,第五环带宽约 0.5 mm。在单环上有时可见环状生长纹(如第三环带)。具环状分带的石榴石中的矿物包体较多,主要以碳酸盐岩矿物、绿泥石、透辉石和锡石等为主:①碳酸盐矿物可分为两类,一种分布于石榴石环带内的裂理中,呈他形粒状,粒径为 0.03~0.25 mm,另一种分布于环带间隙,多呈长条状,宽为 0.02~0.05 mm,长为 0.1~0.7 mm;②绿泥石的多色性明显,呈墨绿色—黄绿色,具叶片状和集合体状,在环带间隙和晶体的裂隙都有分布,粒径一般为 0.02~0.30 mm;③透辉石在石榴石环带间隙和晶体的裂隙都有分布,环带内部的透辉石粒径一般为他形粒状,粒径为 0.05~0.20 mm,环带间的透辉石常为他形粒状集合体长条状分布,粒径为 0.15~0.50 mm。

绿泥石化石榴石砂卡岩(样品 TZ-13):石榴石呈半自形,环带状结构明显,可明显划分出两个以上的环带,外环与方解石界线明显而平直,环带宽约 0.1 mm,环带上裂理发育,内环带存在部分缺陷而发育不完整。环带之间可见粒状集合体碳酸盐矿物被包裹,粒径为 0.2~0.8 mm。

## 2.2 具环状生长纹的石榴石

阳起石石榴石砂卡岩(样品 TZ-7):石榴石多为菱形十二面体和四角三八面体的聚形,颗粒粗大,呈浅肉红色,裂理发育,镜下可见密集、彼此平行的环状生长纹,粒径一般为 5~15 mm。

## 3 石榴石矿物化学特征

石榴石为一种岛状硅酸盐,其结构式通常写成  $A_3B_2[SiO_4]_3$ 。A 为  $Mg^{2+}$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$  等阳

离子,B 为  $Al^{3+}$ 、 $Fe^{3+}$ 、 $Cr^{3+}$  等三价阳离子。按阳离子间的类质同象关系,可将本族矿物分为两系列:①铝榴石系列,包括镁铝榴石、铁铝榴石和锰铝榴石,化学通式为  $(Mg^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+})_3Al_2[SiO_4]_3$ ,共同特点是三价阳离子为半径较小的  $Al^{3+}$ ,在  $Mg^{2+}$ 、 $Fe^{2+}$  和  $Mn^{2+}$  间为完全类质同象;②钙榴石系列,包括钙铝榴石、钙铁榴石和钙铬榴石,化学通式为  $Ca_3(Al^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+})_2[SiO_4]_3$ ,共同特点为二价阳离子为半径较大的  $Ca^{2+}$ ,在  $Al^{3+}$ 、 $Fe^{3+}$  和  $Cr^{3+}$  间为完全类质同象。

本区石榴石环带的背散射电子图像见图 2。图 2(a)所标明的空心点及编号 A1~A6 为样品 TSK-23 中石榴石环带的电子探针分析点;图 2(b)所标明的空心点及编号 B1~B5 为样品 TZ-7 中石榴石环状生长纹的电子探针分析点。石榴石及其环带中的化学分析结果见表 1。

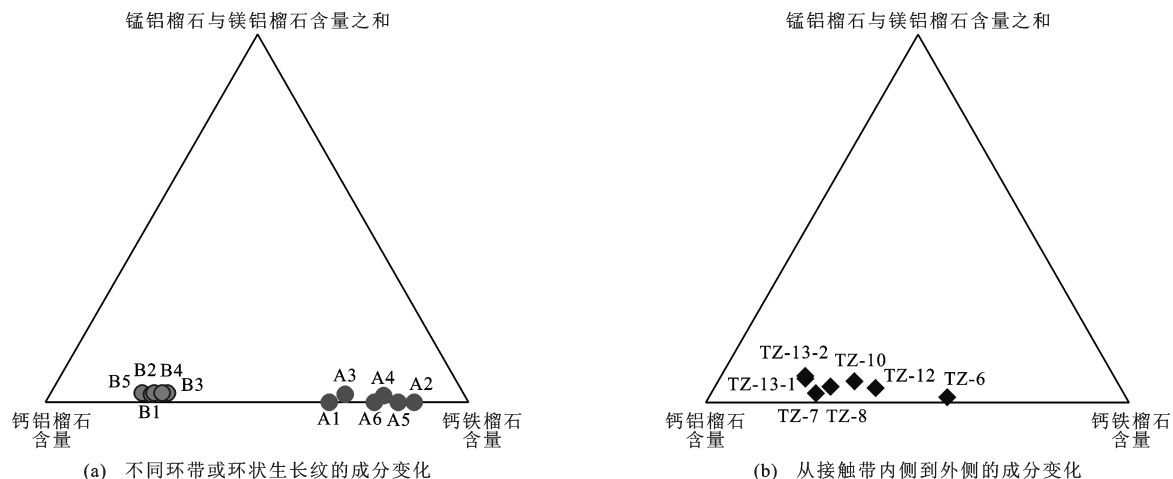
### 3.1 光学环带中化学成分的变化

云南个旧锡多金属矿床含锡石榴石的穆斯堡尔谱资料表明,铁全部为  $Fe^{3+}$ [19-20]。通过对石榴石成分的计算(表 1),石榴石主要为钙铁榴石和钙铝榴石。

具环状分带的石榴石各环带成分主要为钙铁榴石,钙铝榴石次之。钙铁榴石含量平均为 77.4%,钙铝榴石含量平均为 22.1%,其他石榴石(锰铝榴石和镁铝榴石)含量平均为 0.6%左右。具环状生长纹的石榴石各环带成分主要为钙铝榴石,钙铁榴石次之。钙铝榴石含量平均为 72.9%,钙铁榴石含量平均为 24.8%,其他石榴石(锰铝榴石和镁铝榴石)含量平均为 2.3%左右。

从图 3(a)可以看出,具环状分带的石榴石各环带成分投影点主要集中在钙铁榴石端元一侧,具环状生长纹的石榴石各环带成分投影点主要集





分析点 A1~A6 和 B1~B5 见图 2; 样品 TZ-6、TZ-7、TZ-8、TZ-10、TZ-12、TZ-13-1、TZ-13-2 采集位置见图 1

图 3 石榴石中不同成分含量三角图解

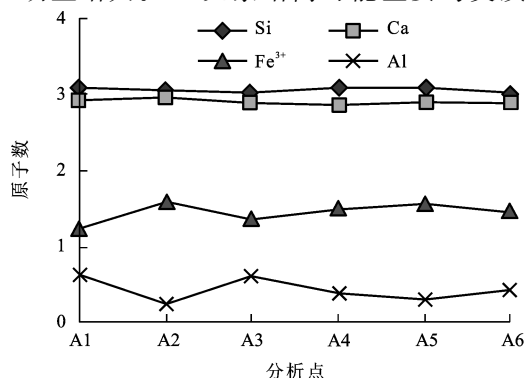
Fig. 3 Triangular Diagrams of Contents of Different Compositions of Garnet

中在钙铝榴石一侧。

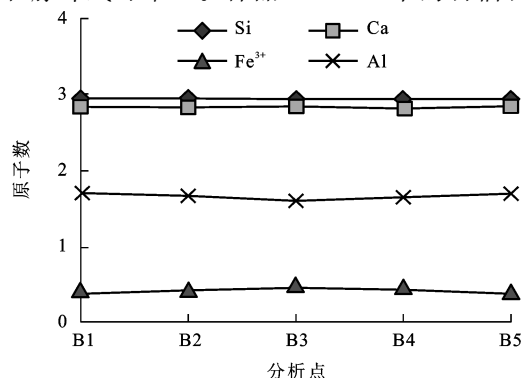
图 4 显示具环状分带的石榴石 Si、Ca、Ti、Cr、K、F 等元素的含量变化较小,而 Fe、Al、Mn、Mg 等元素则在不同环带中发生明显的波状变化,其中 Fe 和 Al 两者呈负消长关系,Mn 和 Mg 两者呈负消长关系。此外,Sn 和 Na 元素分别在分析点 A2 和 A6 明显增大。Sn 元素增高可能主要与类质同

象或含有锡石包裹体有关,而 Na 元素的增高出现在最外环带,可能主要与钙铁榴石发生蚀变有关。具环状生长纹的石榴石除 Mn 元素从内核到边部总体具增大的趋势外,其余元素变化不大。

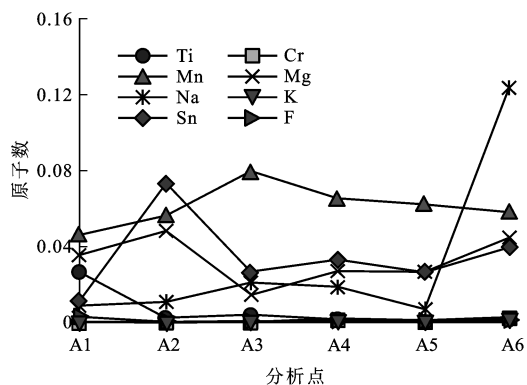
陈能松等把石榴石成分环带划分为连续匀变型环带和间断突变型环带,后者可进一步划分为台阶式和脉冲式环带<sup>[7]</sup>。样品 TSK-23 中的石榴石环带



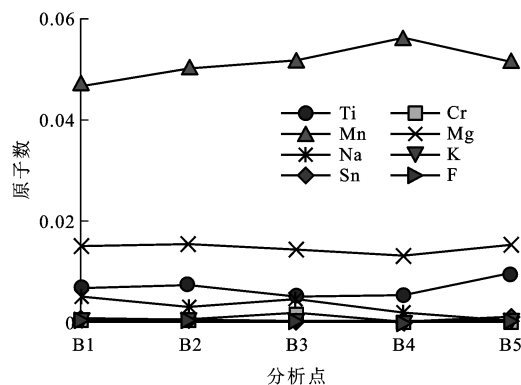
(a) 样品 TSK-23 环带 Si、Ca、Fe<sup>3+</sup> 和 Al



(b) 样品 TZ-7 生长纹 Si、Ca、Fe<sup>3+</sup> 和 Al



(c) 样品 TSK-23 环带 Ti、Cr、Mn、Mg、Na、K、Sn 和 F



(d) 样品 TZ-7 生长纹 Ti、Cr、Mn、Mg、Na、K、Sn 和 F

图 4 石榴石中不同环带和生长纹成分的变化

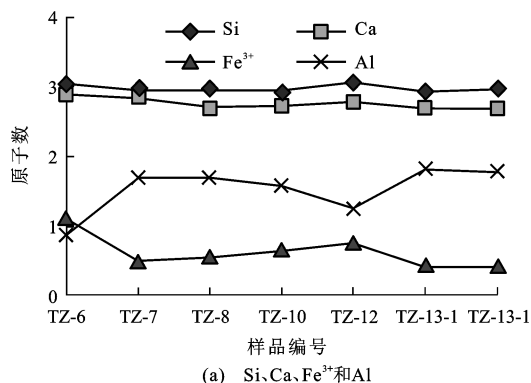
Fig. 4 Changes of Compositions of Different Zonations and Growth Lines of Garnet

属于间断突变型中的脉冲式环带,而样品 TZ-7 中的石榴石环带则属于连续匀变型环带。

### 3.2 化学成分在接触带水平方向上的变化

从图 1 可以看出,在塘子凹矿区 1 750 m 深处中段接触带,矽卡岩石榴石主要为钙铝榴石和钙铁榴石,此外含少量的镁铝榴石和锰铝榴石。从石榴石成分三角图解(图 3)来看,石榴石成分投影点相对靠近钙铝榴石端元一侧。

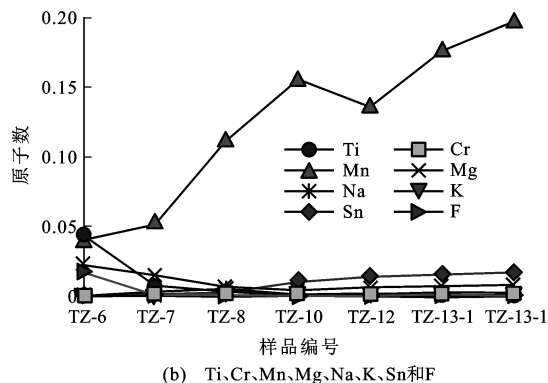
从图 5 可以看出,从接触带内侧到外侧,石榴石除 Fe、Al、Mn 元素外,其余元素(Si、Ca、Mg、Na、K 等)含量变化不大,Sn 元素具弱的增大趋势。石榴



(a) Si、Ca、Fe<sup>3+</sup>和Al

石 Fe<sup>3+</sup> 和 Al 呈负消长关系,Fe<sup>3+</sup> 总体上具降低趋势,而 Al<sup>3+</sup> 具增大趋势。从内侧到外侧,石榴石 Mn 元素则呈明显的增大趋势,与岩石化学分析结果中 Mn 含量的变化趋势相一致<sup>[18]</sup>。

从接触带内侧具环状生长纹的石榴石到外侧具环状分带的石榴石,石榴石结构上的这种变化反映出岩浆热液在渗滤交代过程中物理化学条件上的一种变化轨迹。同时,从表 1 可以看出,内侧具环状生长纹的石榴石 Sn 含量为 0.00%~0.03%,外侧具环状分带的石榴石为 0.50%~0.55%,后者远高于前者,表明具环状分带的石榴石有利于 Sn 富集。



(b) Ti、Cr、Mn、Mg、Na、K、Sn和F

样品编号从左往右表示从接触带内侧往外侧

图 5 接触带矽卡岩中石榴石成分的变化

Fig. 5 Changes of Compositions of Garnet in Skarn from Contact Zones

### 3.3 锡的赋存状态及其变化

从表 1 可以看出:在以钙铁榴石为主的矽卡岩矿石中,具环状分带的石榴石各环带 Sn 含量为 0.33%~2.18%,平均为 1.06%,Sn 含量总体上随  $n(\text{Fe}^{3+})/(n(\text{Fe}^{3+})+n(\text{Al}))$  值的增大而增大;而在以钙铝榴石为主的矽卡岩中,具环状生长纹的石榴石各环带 Sn 含量为 0.00%~0.03%,平均为 0.016%;矽卡岩矿石中石榴石 Sn 含量比矽卡岩中石榴石明显要高,在矽卡岩矿石中的石榴石环带间隙[图 2(a)]还可见到微小的锡石颗粒(粒径为 0.12~0.13 mm),这与於崇文等的研究结果<sup>[21-22]</sup>较为相似。

选取 Sn、Al、Fe 原子数作散点图(图 6、7)。从图 6、7 可以看出:Sn 与 Al 呈负相关关系,相关系数为 0.750 3;Sn 与 Fe 则呈正相关关系,相关系数为 0.752 1,与许志华对钙铁榴石中 Sn 与 Fe 的相关性结果<sup>[23]</sup>相似。赵一鸣等研究发现,石榴石含 Fe<sup>3+</sup> 愈高,其 Sn 含量总体上相应增高,表明钙铝榴石分子不利于 Sn 元素发生类质同象置换,而钙铁榴石分子则利于 Sn 元素发生类质同象置换<sup>[19-20]</sup>。於崇文等认为钙铁榴石中的 Sn 元素全部为 Sn<sup>4+</sup> 的形

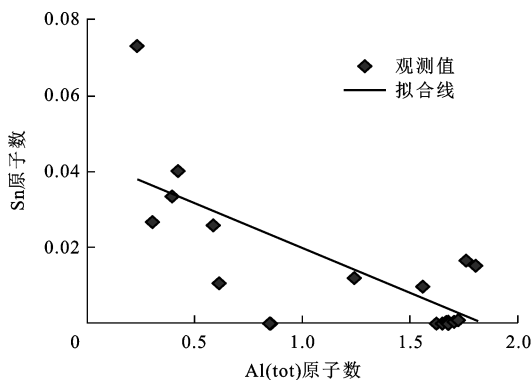


图 6 石榴石中 Sn 和 Al(tot)原子数的相关关系

Fig. 6 Correlation of Atomicity of Sn and Al(tot) of Garnet

式<sup>[21]</sup>。钙铁榴石中 Sn 含量较高有两方面的原因:①Sn<sup>4+</sup> 呈类质同像混入物置换钙铁榴石晶格八面体位上的 Fe<sup>3+</sup> 或以 SnO<sub>4</sub><sup>4-</sup> 置换四面体位中的 SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup>;②Sn 元素呈独立矿物(锡石、硼钙锡矿)显微包裹体存在于钙铁榴石中。Sn<sup>4+</sup> 与 Fe<sup>3+</sup> 之间在理论上有一种可逆性关系。赖来仁等研究发现,在石榴石中除发现少量微晶锡石包裹体外,也均匀分布有较高含量的 Sn,尤其是钙铁榴石中 Sn 含量可高达 2.91%,Sn 元素能呈类质同象分布于钙铁榴石

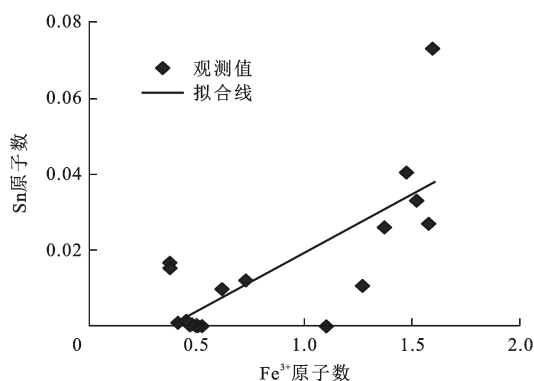


图7 石榴石中 Sn 和  $\text{Fe}^{3+}$  原子数的相关关系

Fig. 7 Correlation of Atomicity of Sn and  $\text{Fe}^{3+}$  of Garnet

中是由其晶体结构所决定的<sup>[22]</sup>。以上分析表明, Sn 元素与钙铁榴石的关系较为密切, 且主要以类质同象的方式存在, 少量以包裹体形式存在。

## 4 讨论

### 4.1 矿物环带成因

目前, 对矿物环带结构的研究已涉及许多矿物<sup>[24-28]</sup>。关于石榴石矿物环带成因, 前人已进行了大量研究<sup>[6, 9-11, 29-30]</sup>。Lasaga 等对变质成因石榴石成分环带的形成机理进行研究, 认为矿物在地质体中的发生、生长与变化始终与周围环境保持着能量和物质的交换, 属于开放体系, 当变质作用强度增大, 温度升高时, 矿物体系内的平衡状态就会被打破, 致使组分浓度随时间的变化而出现振荡, 形成环带结构<sup>[9-10]</sup>。Takeuchi 在对日本 Kitakami Terrane 南部地区三叠纪—侏罗纪砂岩中的石榴石碎屑矿物进行研究时发现, 砂岩中的钙铝-钙铁榴石与含铁钙质砂卡岩有关, 石榴石多具有环状分带构造, 表明含石榴石的岩石在形成时的物理化学条件变化很大; 这种环状分带波动可解释为热水溶液组分的周期性变化或氧逸度在一定范围内的变化, 这种波动的环境通常在区域变质中不常见, 而在交代砂卡岩中较为普遍<sup>[11]</sup>。陆琦等对湖南柿竹园多金属矿床中石榴石矿物环带结构进行研究, 认为无论是光性环带或是成分环带均可认为是一种有序结构, 反映了空间上的有序性<sup>[6]</sup>。这种空间上的有序性暗示了成岩成矿过程中矿化作用在时间上的有序性。形成环带的影响因素十分复杂: 从热液流体考虑, 包括其成分及梯度、化合物形式、挥发分含量、温度、压力等; 从围岩考虑, 包括表面积(粒度、裂隙的形态和量)、温度、流体速度及停顿时间、 $\text{Ca}^{2+}$  离子溶解度、溶解速度、pH 值、反应累计时间等。邱瑞龙认为安徽贵池

铜山砂卡岩铜矿石榴石环带与晶体的间断生长有关<sup>[31]</sup>。从本区接触带内侧具环状生长纹的石榴石到外侧具环状分带的石榴石, 均表现出成矿流体化学成分波动性, 这主要与岩浆期后热液在演化过程中自身的物理化学条件发生周期变化有关。接触带内侧温度相对较高, 矿物结晶时间相对较短, 表现为内侧石榴石的生长环带较为密集; 而接触带外侧温度相对较低, 矿物结晶时间相对较长, 表现为外侧石榴石的生长环带相对较宽。

### 4.2 矿物地球化学特征及其指示意义

石榴石矿物环带是矿物结晶过程的物质记录, 也是岩浆期后热液对围岩进行交代过程中物理化学条件发生变化的反映。在塘子凹矿区 1 750 m 深处中段水平剖面(图 1)上, 接触带的石榴石主要为钙铝-钙铁榴石, 此外含少量的镁铝榴石和锰铝榴石。从石榴石成分三角图解(图 3)来看, 石榴石的成分投影点相对靠近钙铝榴石端元一侧。赵一鸣等通过对云南个旧锡多金属矿床交代柱中辉石和石榴石成分的研究, 发现这两个矿物的成分在交代柱的同一个交代带中变化不大, 而在不同的交代带中变化较突然, 从而认为其属于渗滤交代成因<sup>[19-20]</sup>。从图 5 可以看出, 从接触带内侧到外侧, 石榴石除 Fe、Al、Mn 元素外, 其余元素(Si、Ca、Mg、Na、K 等)含量变化不大。石榴石  $\text{Fe}^{3+}$  和 Al 呈负消长关系,  $\text{Fe}^{3+}$  总体上具降低趋势, 而  $\text{Al}^{3+}$  具增大趋势。从接触带内侧到外侧, 石榴石 Mn 元素则呈明显的增大趋势, 这表明 Mn 元素在石榴石中主要以锰铝榴石(锰质砂卡岩)的形式存在<sup>[25]</sup>, Mn 元素的增加主要与锰铝榴石成分的逐渐增加有关。Mn 元素含量的这种变化趋势与湖南柿竹园砂卡岩矿床中石榴石的特征<sup>[5-6]</sup>较为相似。南京大学地质学系认为 Mn 元素的高含量常见于相对低温的砂卡岩(主要是渗滤交代成因)中, 其在砂卡岩形成过程的结束阶段有聚积的倾向。

## 5 结 语

(1) 云南个旧锡多金属矿床接触带中的石榴石主要为钙铝榴石和钙铁榴石, 含少量的镁铝榴石和锰铝榴石。

(2) 从接触带内侧到外侧, 钙铁榴石成分逐渐降低, 锰铝榴石成分逐渐增加, Sn 元素主要富集和沉淀在接触带外侧。

(3) 接触带中石榴石的环状生长纹和环状分带构造既是矿物结晶过程的物质记录, 也是岩浆期后

热液对围岩进行渗滤交代过程中物理化学条件发生周期变化的反映。

野外调研期间,云南锡业集团(控股)有限责任公司和云南省西南有色地质勘查局308队矿山技术人员提供了大量帮助,在此一并致谢。

## 参考文献:

## References:

- [1] DEER A, HOWIE R A, ZUSSMAN J. Rock Forming Minerals; Volume 1A, Orthosilicates[R]. 2nd ed. London: Geological Society of London, 1982.
- [2] 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 Xiang-ji. Garnets of Grossular-andradite Series: Their Characteristics and Metasomatic Mechanism [J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 1994, 13(4): 342-351.
- [3] 张宏福, MENZIES M A, 周新华, 等. 石榴石的成分环带与地幔交代及变形作用[J]. 科学通报, 1999, 44(22): 2437-2444.  
ZHANG Hong-fu, MENZIES M A, ZHOU Xin-hua, et al. Textural and Chemical Zoning in Garnets Related to Mantle Metasomatism and Deformation Processes[J]. Chinese Science Bulletin, 1999, 44(22): 2437-2444.
- [4] 张泽明, 杨 勇, 张建新. 阿尔金西段榴辉岩中石榴石的成分环带及其动力学意义[J]. 科学通报, 1999, 44(16): 1769-1773.  
ZHANG Ze-ming, YANG Yong, ZHANG Jian-xin. The Compositional Zoning of Garnet in Eclogite from Western Segment of Altyn Tagh, Northwestern China and Its Dynamic Significance[J]. Chinese Science Bulletin, 1999, 44(16): 1769-1773.
- [5] 尹京武, 李铨具, 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, 2000, 25(2): 163-171.  
YI Jing-wu, LI Xuan-ju, CUI Qing-guo, et al. Characteristics of Garnet in Shizhuyuan Skarn Deposit, Hunan Province[J]. Earth Science, 2000, 25(2): 163-171.
- [6] 陆 琦, 刘惠芳. 柿竹园多金属矿床的分形时空结构: 以矽卡岩矿物中 Sn 等成矿元素分布特征为例[J]. 地球科学, 2001, 26(2): 123-128.  
LU Qi, LIU Hui-fang. Fraction-dimensional Time-spatial Structure of Multi-metallic Deposit in Shizhuyuan: Mineralized Sn and Other Elements in Garnet as an Example[J]. Earth Science, 2001, 26(2): 123-128.
- [7] 陈能松, 孙 敏, 杨 勇, 等. 变质石榴石的成分环带与变质过程[J]. 地学前缘, 2003, 10(3): 315-320.  
CHEN Neng-song, 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.
- [8] 王汝成, 胡 欢, 张爱斌, 等. 西华山花岗岩中石榴子石的钇环带构造及其岩石学意义[J]. 科学通报, 2003, 48(8): 869-873.  
WANG Ru-cheng, HU Huan, ZHANG Ai-cheng, et al. Yttrium Zoning in Garnet from the Xihuashan Granitic Complex and Its Petrological Implications [J]. Chinese Science Bulletin, 2003, 48(8): 869-873.
- [9] LASAGA A C, RICHARDSON S M, HOLLAND H D. The Mathematics of Cation Diffusion and Exchange Between Silicate Minerals During Retrograde Metamorphism[M]// SAXENA S K, BHATTACHARJI S, ANNERSTEN H, et al. Energetics of Geological Processes. Berlin: Verlag, 1977: 353-386.
- [10] LASAGA A C. The Treatment of Multi-component Diffusion and Ion-pairs in Diagenetic Fluxes[J]. American Journal of Science, 1979, 279(3): 324-346.
- [11] TAKEUCHI M. Changes in Garnet Chemistry Show a Progressive Denudation of the Source Areas for Permian-Jurassic Sandstones, Southern Kitakami Terrane, Japan [J]. Sedimentary Geology, 1994, 93(1/2): 85-105.
- [12] O'BRIEN P J. Garnet Zoning and Reaction Textures in Overprinted Eclogites, Bohemian Massif, European Variscides: A Record of Their Thermal History During Exhumation[J]. Lithos, 1997, 41(1/2/3): 119-133.
- [13] MARCO R, ALESSANDRO B, ROBERTO C. Thermodynamic Analysis of Garnet Growth Zoning in Eclogite Facies Granodiorite from M. Mucrone, Sesia Zone, Western Italian Alps[J]. Contributions to Mineralogy and Petrology, 1999, 137(4): 289-303.
- [14] BORGHI A, COSSIO R, MAZZOLI C. A Mineralogical Application of Micro-PIXE Technique: Yttrium Zoning in Garnet from Metamorphic Rocks and Its Petrologic Meaning[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2001, 189(1/2/3/4): 412-417.
- [15] THONI M. Sm-Nd Isotope Systematics in Garnet from Different Lithologies (Eastern Alps): Age Results, and an Evaluation of Potential Problems for Garnet Sm-Nd Chronometry[J]. Chemical Geology, 2002, 185(3/4): 255-281.
- [16] SOMARIN A K. Garnet Composition as an Indicator of Cu Mineralization: Evidence from Skarn Deposits of NW Iran [J]. Journal of Geochemical Exploration, 2004, 81(1/2/3): 47-57.
- [17] 陈 鑫, 郑有业, 许荣科, 等. 柴北缘超高压变质带折返过程对金红石成矿的制约: 来自鱼卡和铁石观西地区石榴石成分环带的证据[J]. 地球科学与环境学报,



- 2016, 38(2):143-159.
- CHEN Xin, ZHENG You-ye, XU Rong-ke, et al. Exhumation Processes of UHP Metamorphic Belt in the Northern Qaidam and Their Constraints to Rutile Mineralization: Evidences from Compositional Zoning of Garnets in Yuqia and West Tieshiguan Areas[J]. Journal of Earth Sciences and Environment, 2016, 38(2):143-159.
- [18] 贾润幸, 方维萱, 胡瑞忠, 等. 云南个旧塘子凹锡多金属矿床矽卡岩地质地球化学特征[J]. 地质论评, 2007, 53(2):281-288.
- JIA Run-xing, FANG Wei-xuan, HU Rui-zhong, et al. Geological and Geochemical Characteristics of Skarns from the Tangziwa Tin-polymetallic Deposit, Gejiu District, Yunnan Province, China[J]. Geological Review, 2007, 53(2):281-288.
- [19] 赵一鸣, 李大新. 云南个旧锡矿床花岗岩接触带的交代现象[J]. 中国地质科学院院报, 1987, 9(2):237-252.
- ZHAO Yi-ming, LI Da-xin. Metasomatic Phenomena in the Granite Contact Zones of the Gejiu Tin Deposit, Yunnan Province, China[J]. Bulletin of the Chinese Academy of Geological Sciences, 1987, 9(2):237-252.
- [20] ZHAO Y M, LI D X. Mineralization and Alteration Zoning in the Gejiu Tin Orefield, Yunnan, China[J]. Scientia Geologica Sinica, 1995, 4(2):179-192.
- [21] 於崇文, 唐元骏, 石平方, 等. 云南个旧锡-多金属成矿区内生成矿作用的动力学体系[M]. 武汉: 中国地质大学出版社, 1988.
- YU Chong-wen, TANG Yuan-jun, SHI Ping-fang, et al. Geodynamic System for Endogenic Mineralization of Sn-polymetallic Metallogenic Province in Gejiu of Yunnan [M]. Wuhan: China University of Geosciences Press, 1988.
- [22] 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 Lai-ren, LI Yi. Occurrence and Phase of Tin in Tin Minerals of Skarn[J]. Mineral Resources and Geology, 1999, 13(2):86-90.
- [23] 许志华. 锡工艺矿物学[J]. 广东有色金属学报, 1999, 9(2):79-85.
- XU Zhi-hua. Tin Technological Mineralogy[J]. Journal of Guangdong Nonferrous Metals, 1999, 9(2):79-85.
- [24] 吴春明, 耿元生. 变质作用精细过程研究进展[J]. 地球科学进展, 2001, 16(6):785-794.
- WU Chun-ming, GENG Yuan-sheng. Some Research Advances on Detailed Metamorphic Process in the Last Five Years[J]. Advance in Earth Sciences, 2001, 16(6):785-794.
- [25] JIA R X, FANG W X, HU R Z. Mineral Geochemical Compositions of Tourmalines and Their Significance in the Gejiu Tin Polymetallic Deposits, Yunnan, China [J]. Acta Geologica Sinica: English Edition, 2010, 84(1):155-166.
- [26] 赵一鸣, 李大新, 毕承思, 等. 我国含银矽卡岩矿床的分布和地质特征[J]. 矿床地质, 2001, 20(2):153-162.
- ZHAO Yi-ming, LI Da-xin, BI Cheng-si, et al. Distribution and Geological Characteristics of Silver Skarn Deposits in China[J]. Mineral Deposit, 2001, 20(2):153-162.
- [27] 杨 蔚, 胡 森, 张建超, 等. 纳米离子探针分析技术及其在地球科学中的应用[J]. 中国科学: 地球科学, 2015, 45(9):1335-1346.
- YANG Wei, HU Sen, ZHANG Jian-chao, et al. Nano-SIMS Analytical Technique and Its Applications in Earth Sciences [J]. Science China: Earth Sciences, 2015, 45(9):1335-1346.
- [28] 李厚民, 刘明军, 李立兴, 等. 弓长岭铁矿二矿区蚀变岩中锆石 SHRIMP U-Pb 年龄及地质意义[J]. 岩石学报, 2014, 30(5):1205-1217.
- LI Hou-min, LIU Ming-jun, LI Li-xing, et al. SHRIMP U-Pb Geochronology of Zircon from the Garnet-rich Altered Rocks in the Mining Area II of the Gongchangling Iron Deposit and Its Geological Significance[J]. Acta Petrologica Sinica, 2014, 30(5):1205-1217.
- [29] 赵 飞, 尹京武, 王梦亚, 等. 黄沙坪铅锌多金属矿床中含锡石榴石的研究[J]. 电子显微学报, 2016, 35(2):118-125.
- ZHAO Fei, YIN Jing-wu, WANG Meng-ya, et al. Tin-bearing Garnets in the Huangshaping Lead-zinc Polymetallic Deposit[J]. Journal of Chinese Electron Microscopy Society, 2016, 35(2):118-125.
- [30] 费详惠, 张招崇, 韩 鏊. 山东张家洼矽卡岩型铁矿矿物学特征及其对成矿环境的指示意义[J]. 中国地质, 2014, 41(6):1873-1896.
- FEI Xiang-hui, ZHANG Zhao-chong, HAN Liu. Mineralogy of the Zhangjiawa Skarn Iron Deposit in Shandong Province and Its Implications for Metallogenic Environment[J]. Geology in China, 2014, 41(6):1873-1896.
- [31] 邱瑞龙. 安徽贵池铜山矽卡岩铜矿石榴石及其环带研究[J]. 岩石矿物学杂志, 1988, 7(3):244-252.
- QIU Rui-long. A Study of Garnets and Their Zonal Structure in the Tongshan Type Copper Ore Deposit, Guichi, Anhui[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 1988, 7(3):244-252.