

# 柿竹园矽卡岩型钨锡钼铋矿床 成矿实验研究

陈 骏

吴厚泽

(南京大学地质系)

(有色金属工业总公司矿产地质研究院)

**内容提要:** 在世界各地锡矿区中普遍存在矽卡岩型锡矿床和锡石硫化物矿床共生的现象,且前者靠近花岗岩接触带,后者出于矽卡岩之外的大理岩或大理岩化灰岩中。为探讨这一成矿机制,笔者模拟了柿竹园锡矿的形成条件,进行了实验研究。实验表明,在高温矽卡岩阶段成矿溶液中的锡大部分被石榴石等造岩矿物所捕获,或生成锡的钙硅酸盐矿物马来亚石,只有在相当于晚期矽卡岩阶段或石英硫化物阶段的温度条件下,溶液中的锡才以锡石形式晶出,出现锡石-石英-硫化物组合。由此,笔者认为温度是控制这类矿床的主要因素。

**主题词:** 含锡矽卡岩 成矿实验 赋存状态 马来亚石 含锡石榴石 合成矿物 柿竹园

矽卡岩型锡矿床普遍具有含锡品位低、矿石储量大、酸溶锡比例高而锡石回收率低的特点。在世界许多知名锡矿区中都有它的分布<sup>[1,4-7]</sup>。这些含锡矽卡岩常与其它类型的锡矿床,如锡石-硫化物型矿床共生。因此,研究矽卡岩型锡矿床的成矿规律对于指导找矿具有重要的意义。本文研究了湖南省柿竹园矽卡岩型钨锡钼铋矿床中锡的赋存形式并进行了成矿模拟实验。

## 一、矿床简要地质特征及锡的分配

柿竹园矿区位于湘桂粤北海西-印支拗陷区的东部边缘,与赣南后加里东隆起区相邻。与成矿有关的,侵入于中、上泥盆统碳酸盐岩中的燕山早期千里山二云母花岗岩具有含锡花岗岩的特点<sup>①</sup>,与成矿有关的围岩蚀变主要为云英岩化、矽卡岩化和大理岩化。

含锡矽卡岩产在花岗岩的东南缘和泥盆系上统余田桥组含砂泥质条带状灰岩的接触带上。矿体长1000多米,宽700多米,厚100—200m,呈层状、似层状展布。在含锡矽卡岩之外的大理岩中产出有含电气石-锡石-硫化物网脉状锡矿体(见图1)。显然含锡矽卡岩是千里山花岗岩和余田桥组灰岩接触交代作用之产物。

含锡矽卡岩主要由早期无水矽卡岩矿物——钙铁-钙铝榴石、低铁透辉石、符山石和硅灰石所组成,并叠加有晚期矽卡岩矿物——韭闪石、绿帘石等<sup>[2]</sup>。矿石中SnO<sub>2</sub>平均含量约为0.12%,然而,显微镜鉴定和人工重砂大样检查却难以找到锡石和锡的其它独立矿物。含锡矽卡岩中锡的分配研究结果(表1、图2)表明,矿石中绝大部分锡分布在矽卡岩造岩矿物中,

①刘英俊等(1983)关于“柿竹园钨锡钼铋(铍)矿床的成矿作用若干问题的探讨”

表 1 柿竹园含锡砂卡岩矿体中锡的分配  
Table 1. Distribution of tin in tin-bearing skarns of Shizhuyuan

矿物名称	矿物量	百分数	矿物中锡含量 <sup>①</sup>	分配量 <sup>②</sup>	分配率 <sup>③</sup>
	(g)	(%)	(ppm)	(mg)	(%)
蓝晶石	1185.180	39.506	1525	1807.400	64.781
电气石	340.117	11.337	0.4	0.136	0.005
碧山石	57.344	1.911	318.5	18.264	0.655
透闪石	85.579	2.853	13.3	1.138	0.041
绿帘石	59.691	1.990	305	18.206	0.653
角闪石	69.440	2.315	6577	456.707	16.369
辉石	35.757	1.192	92	3.289	0.118
磁铁矿	48.927	1.631	224	10.959	0.365
锡石	0.499	0.017	787839	393.132	14.091
其它矿物	1117.856	37.257		73.689	2.677
合计	3000.39	100.000		2782.920	100.000

①由江苏省地矿局中心实验室用定量光谱法分析;

②分配量 (mg) =  $\frac{\text{矿物量(g)} \times \text{矿物中锡含量(ppm)}}{1000}$ ; ③分配率 =  $\frac{\text{分配量(mg)}}{\text{样品中元素总量(mg)}} \times 100\%$

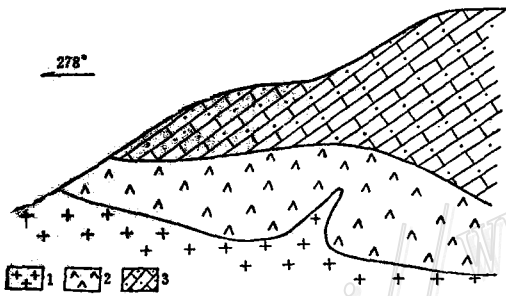


图 1 柿竹园矿床剖面示意图

1—千里山燕山期二云母花岗岩; 2—砂卡岩型钨锡钼铋矿体; 3—含锡石电气石网脉大理岩

Fig. 1. Diagrammatic geological section of the Shizhuyuan tin deposit.

1. Yanshanian Qianlishan two-mica granite; 2. Skarn type W-Sn-Mo-Bi orebody; 3. Marble containing cassiterite and tourmaline stockworks.

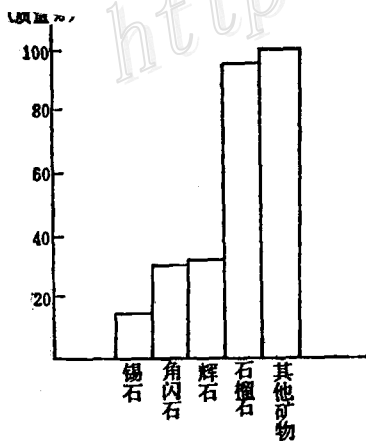
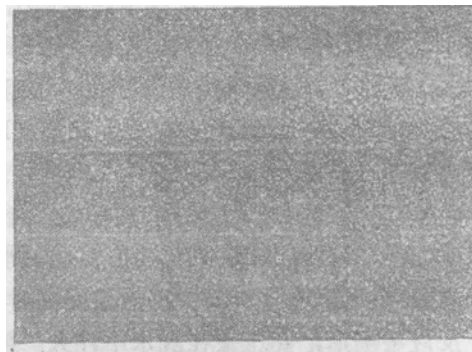


图 2. Cumulative histogram of tin distribution in stanniferous skarn.



照片 1 天然含锡石榴石 SnX 射线面分布图 (柿竹园 M0007)

其中石榴石占有矿石中全部锡含量的64.78%，而以锡石状态存在的锡只占总储量的14.09%。从图2中可以清楚地看出矿石中锡的这一分配特点。矿石中两个石榴石样品的化学物相分析结果(表2)揭示锡在石榴石中主要以分散状态存在。用HCl+KClO<sub>3</sub>混合溶液浸取石榴石粉末样，从样品中溶解到溶液中的锡分别为80.4%和92.5%，而残存在残渣中的锡(一般认为是锡石状态的锡)仅为19.6%和7.5%。这表明锡主要分散在石榴石的矿物晶格中，随着矿物溶解而进入溶液。对这两个样品所进行的电子探针面扫描分析以及拍摄到的锡的面分布图(照片1)进一步证实了锡在石榴石中是以类质同象分散状态存在的。

表2 含锡石榴石中锡的化学物相分析结果  
Table 2. Chemical analyses showing occurrence mode of tin in tin-bearing garnet

样号	锡总量 (%)	锡 石 锡		酸 溶 锡	
		含 量 (%)	百分比 (%)	含 量 (%)	百分比 (%)
M <sub>0007</sub>	0.394	0.026	7.5	0.316	92.5
M <sub>0101</sub>	0.265	0.048	19.6	0.197	80.4

(江苏省地矿局中心实验室分析)

## 二、成矿模拟实验

如前所述，锡以分散状态存在于矽卡岩矿物尤其是石榴石之中而很少形成锡石，是本区含锡矽卡岩的一个显著特点。为了探索这一成矿特点的形成机制，我们进行了模拟实验。

### 1. 实验方案的拟定和实验方法

对本区含锡矽卡岩成矿物理化学条件的研究<sup>①</sup>表明，早期矽卡岩阶段形成的石榴石的爆裂温度一般大于400℃，最高为460℃，其均匀化温度平均约为450℃。因此，这一阶段矿物的形成温度应在400℃以上。晚期矽卡岩阶段形成的绿帘石的爆裂温度和萤石的均匀化温度显示这一阶段的成矿温度在400—300℃范围内。如此，我们选择实验温度为500—350℃。

矿体中矿物包裹体成分的研究<sup>②</sup>表明，成矿溶液中阴离子以Cl<sup>-</sup>、F<sup>-</sup>、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>为主。其中Cl<sup>-</sup>、F<sup>-</sup>的浓度相近，[Cl<sup>-</sup>]/[F<sup>-</sup>]平均比值为1.09。阳离子以Si<sup>4+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>为主，且[Na<sup>+</sup>]稍大于[K<sup>+</sup>]，[Ca<sup>2+</sup>]显著大于[Fe<sup>2+</sup>]。据此，我们选择H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>、FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O和SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O(均为化学纯)以及余田桥组不纯灰岩(化学成分见表3)为试料，并配制浓度为6.6%的KCl+NaCl混合溶液为试剂([KCl]/[NaCl]=1)，然后把试剂和试料密封在高压釜中进行反应。

实验在体积为45ml左右的Tc<sub>9</sub>号钛基合金高压釜中进行。高压釜置于电阻炉的无梯度区，采用DWT-702型和XCT-101型控温仪控制温度，控温精度为±10℃。釜内压力按充填度计算，实验时间为87—280h，反应温度高时实验时间短，反应温度低时实验时间长。

反应平衡后，高压釜在流水中淬火。淬火液由有色金属总公司矿产地质研究院用催化极谱方法作锡的定量测定。淬火后的固样被烘干并磨制成光片和薄片进行显微镜鉴定以及电子

①陈骏1982年资料

表3 余田桥组灰岩化学成分

Table 3. Chemical composition of limestone from Shetianqiao Formation

氧化物	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	CaO	MgO	F <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	烧失	总量
含量(%)	1.59	0.01	0.33	0.76	0.16	44.48	7.50	0.02	45.62	100.47

(有色金属总公司矿产地质研究院分析)

表4 合成含锡矽卡岩的实验结果

Table 4. Results of imitation experiment on tin-bearing skarns

实验号	反应物(mg) ①					反应条件			平衡溶液		反应产物 ②
	SnCl <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O	FeCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	CaCO <sub>3</sub>	灰岩	温度(°C)	压力(10 <sup>7</sup> Pa)	时间(h)	pH	Sn浓度(ppm)	
H007	540	164	39	450		500	5	120	6.0	1.3	An + Mt + Hd
112-1	700	463	156		1967	500	5	87	7.0		Malay + Mt + An
12-2	78	463	156		2717	500	5	87	7.0	0.8	An + Mt + Malay
14-2	518	463	156		2853	450	4	158	6.5		Hd + Mt + Malay + An
12-3	528	463	156		3039	400	3	216	6.8		Hd + Mt + Cal
H004	105	200	58	163		400	3.5	168	6.0	0.35	Hd + Mt + Cal
H009	536	154	39	450		450	5	200	7.0	0.56	Hd + An + Mt
112-2	525	198	234		2408	350	4	280	7.0	0.39	Q + Cal

①以浓度为6.6%、KCl:NaCl=1:1的氯化物溶液为介质

②An——钙铁榴石; Hd——钙铁辉石; Mt——磁铁矿; Malay——马来亚石; Q——石英; Cal——方解石

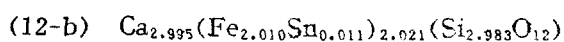
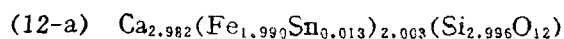
探针成分分析和X射线粉晶衍射分析。实验条件和结果详见表4。

## 2. 实验结果和讨论

从表4中可以看出,本实验获得了以钙铁榴石、马来亚石和钙铁辉石为特征的矽卡岩矿物组合。实验结果表明温度是影响矽卡岩矿物组合的主导因素。500℃时生成物以钙铁榴石为主,矿物组合为钙铁榴石+马来亚石+磁铁矿+钙铁辉石。450℃时,产物中石榴石含量减少,钙铁辉石含量相对增加,矿物组合为钙铁辉石+钙铁榴石+马来亚石+磁铁矿。400℃时,钙铁榴石和马来亚石都难以生成。温度降低到350℃时,典型的矽卡岩矿物已不出现,实验产物中以石英和方解石为主。如前所述,本区的含锡矽卡岩主要由石榴石和钙铁辉石所组成,因此,其成岩温度应大于450℃。

合成的钙铁榴石呈暗绿色,粒状自形晶体,粒径为0.01—0.1mm,其X光粉晶分析数据与标准钙铁榴石的粉晶数据吻合,与该区天然产出的钙铁-钙铝榴石的粉晶数据接近(表5)。

三个合成石榴石的电子探针成分分析结果列于表6中。化学分子式的计算证明这些石榴石均为钙铁榴石:



合成的马来亚石无色透明,呈他形粒状晶体,粒径0.01—0.03mm(照片2),正高突起,

表 5 含锡石榴石X射线粉晶分析数据  
Table 5. X-ray diffraction analyses of tin-bearing garnet

标准钙铁榴石		合成钙铁榴石		天然石榴石	
$I/I_0$	$d(10^{-10}\text{m})$	$I/I_0$	$d(10^{-10}\text{m})$	$I/I_0$	$d(10^{-10}\text{m})$
2	4.25			2	4.18
7	3.02			8	2.96
10	2.701	10	2.6952	10	2.63
6	2.457	5	2.4518	4	2.44
2	2.192	2	2.1956	3	2.17
4	1.950	3	1.9500	7	1.93
5	1.669			5	1.648
8	1.608	8	1.6068	9	1.594
3	1.504	2	1.5045	1	1.486
4	1.347	1	1.3472	2	1.328
3	1.284	1	1.2856	6	1.298
4	1.119	3	1.1186	4	1.1143
4	1.101	2	1.1044	6	1.103
2	0.9909	1	0.9911	1	0.989
4	0.9778	4	0.9784	2	0.976

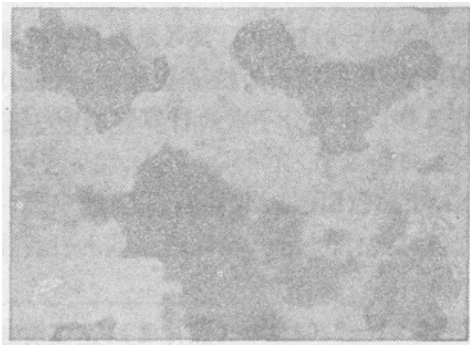
南京大学地质系X光室分析; 实验条件: 相机直径57.3mm; Co靶; 工作电压39kV; 管电流15mA; 曝光时间5h

表 6 合成矿物的电子探针成分分析结果  
Table 6. Electron microprobe analyses of synthetic minerals

实验号	矿 物	成 分 及 含 量 (%)							总 量
		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO*	CaO	MgO	SnO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	
112-1	马来亚石	23.87		0.26	22.05		50.72	2.69	99.62
112-1	钙铁榴石	35.60	4.34	22.11	31.78	1.00	5.14		99.97
112-1	钙铁辉石	47.78	1.59	23.80	20.50	3.48	1.99		99.14
12-2a	钙铁榴石	35.60		31.59	33.07		0.39		100.65
12-2b	钙铁榴石	35.53		31.82	33.30		0.33		100.98

有色金属总公司矿产地质研究院电子探针室分析, 工作条件: 加速电压20kV, 样品电流0.03μA, 计数时间20s

\* Fe的价态未作区别



照片2 合成的马来亚石(实验样112-1)(-) × 150

具鲜艳干涉色。电子探针分析(表6)证明其化学组成与标准马来亚石相似。其分子式为  $Ca_{1.026}(Sn_{0.878}Ti_{0.069})_{0.947}Si_{1.036}O_5$ 。X射线粉晶分析结果(表7)与JCPDS卡片提供的马来亚石标准谱线对比吻合性极好,表明本实验合成的马来亚石和天然产出的马来亚石的结构、组成完全相同。

表7 马来亚石X射线粉晶分析数据  
Table 7. X-ray diffraction analyses of synthetic malayaite

标准	$1/l_0$	50	15	100	35	30	5	20	20	8	10	7	8
矿物	$d(10^{-10}m)$	5.05	4.45	3.28	3.06	2.665	2.52	2.412	2.099	1.840	1.680	1.588	1.519
合成	$1/l_0$	9	1	10	6	10	1	4	5	2	3	2	3
矿物	$d(10^{-10}m)$	5.00	4.41	3.26	3.06	2.65	2.52	2.42	2.09	1.845	1.679	1.583	1.518

分析者: 有色金属总公司矿产地质研究院X光室  
工作条件:  $Co$ 靶, 35kV, 14mA; 相机直径57.3mm, 曝光时间2h

合成的钙铁辉石呈短柱状和长条状,晶体一般长0.01—0.05mm,正交偏光下倾斜消光,消光角 $45^\circ \pm$ 。据电子探针分析结果计算的化学式为  $Ca_{0.896}(Fe_{0.812}Mg_{0.213}Sn_{0.032}Al_{0.027})_{1.084}[(Si_{1.950}Al_{0.050})_{2.000}O_6]$ ,表明其化学成分以钙铁辉石分子为主。

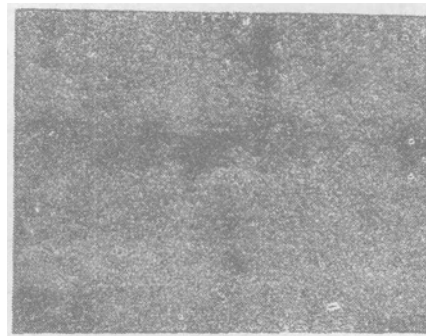
有意义的是这些合成的石榴石和钙铁辉石都是含锡的,而且矿物中锡含量和含锡溶液中锡浓度有关。从表4、6中可见,12-2号实验加入的氯化锡较少,生成的石榴石含锡为0.33—0.39%,这一含量范围和柿竹园矿区天然产出的钙铁石榴石中的锡丰度一致。而112-1号实验加入的氯化锡较多,生成的石榴石含锡高达5.14%,与之共生的钙铁辉石含锡也达1.99%,还有大量马来亚石生成。这一实验结果说明,在砂卡岩化过程中,锡在造岩矿物中的分配和成矿溶液中锡的浓度成正比关系。

然而在实验产物中基本上未发现锡石。即使在反应物中加入过量的  $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ ,如实验12-1,也只生成锡的钙硅酸盐矿物马来亚石。这表明砂卡岩化条件不利于锡石的生成。

为了确定合成的石榴石中锡的赋存形式,我们对112-1号实验产物中的石榴石作了电子探针面扫描分析(照片3、4),证实锡在石榴石中以均匀分散状态存在,与天然石榴石中锡的赋存形式(照片1)一致。在石榴石晶格中  $Sn^{4+}$  置换了哪个金属离子的问题,看法并不统一。从石榴石的一般化学式  $R_2^{3+}R_3^{2+}[SiO_4]_3$  来看,晶体中存在有三种构造位置,即  $R^{2+}$  (八



照片3 合成含锡石榴石晶体背反射二次电子图象



照片4 合成石榴石SnX射线面分布图

次配位,立方体),  $R^{3+}$  (六次配位,八面体),  $Si^{4+}$  (四次配位,四面体)。最初, K. Rankama 等根据仅钙系列石榴石才含锡的特点推测在石榴石中存在有  $Sn^{2+}$  对八次配位的  $Ca^{2+}$  的置换。然而, V. Dadák 等 (1965) 则根据在含锡石榴石中硅含量往往不足的事实, 认为锡进入石榴石中可能是通过  $[SnO_4^{4-}]$  对  $[SiO_4^{4-}]$  基团的置换<sup>[5]</sup>。B. C. M. Butler (1978) 根据 1100 °C 时炼锡炉渣中石榴石含  $SnO_2$  26%, 辉石含  $SnO_2$  12%, 尖晶石含  $SnO_2$  10%, 而共存的黄长石中却不含锡的事实, 指出  $Sn^{4+}$  只能进入六次配位的八面体位置, 最可能置换  $Fe^{3+}$  而存在<sup>[6]</sup>。

通过对比矿区中天然产出的以及本次实验合成的石榴石中锡的含量和矿物化学成分以及晶胞参数的关系 (表 8), 我们认为  $Sn^{4+}$  置换六次配位的  $Fe^{3+}$  是最有可能的。从表 8 中可见,

表 8 天然的和合成的石榴石的锡铁含量与晶胞参数值

Table 8. Unit cell dimension and concentrations of tin and iron oxides in natural and synthetic garnets

样品号	$SnO_2$ 含量 (%)	$Fe_2O_3$ 含量 (%)	$\frac{Fe^{(VI)}}{Fe^{(VI)} + Al^{(VI)}}$	晶胞参数 $a_0$ ( $10^{-10}m$ )	说明
M <sub>0007</sub>	0.394	20.44	0.685	12.0026	天然块状石榴石
M <sub>0101</sub>	0.265	14.26	0.455	11.9600	天然粒状石榴石
M <sub>0009</sub>	0.100	7.63	0.219	11.8597	天然脉状石榴石
112-1	5.14*	22.11*	0.836	12.0715	合成钙铁榴石

\* 电子探针分析结果, 余为化学分析结果

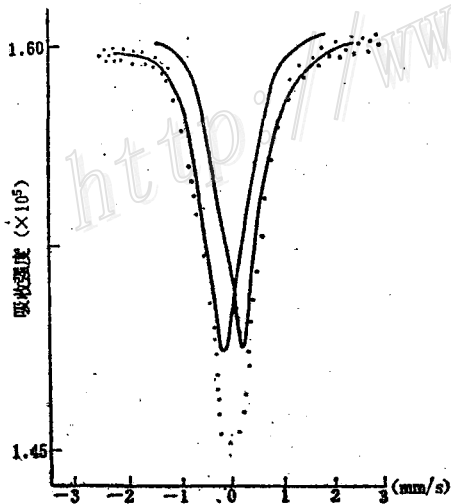


图 3 柿竹园钙铁榴石中锡的穆斯堡尔实验谱 (点线) 和拟合双峰 (实线)

Fig. 3. Mössbauer effect of tin garnet from the Shizhuyuan tin deposit, experiment spectrum (dotted line), fitting spectra (solid line).

天然的和合成的石榴石中  $Sn^{4+}$  和  $Fe^{3+}$  的含量以及钙铁榴石分子所占的比重均呈正消长关系, 这说明六次配位的  $Fe^{3+}$  的存在有利于  $Sn^{4+}$  的置换。从这两个离子在八面体配位位置上的离子半径 ( $Sn^{4+}$  为 77Pm,  $Fe^{3+}$  为 73Pm) 来看, 类质同象置换在能量上应是十分有利的。

有趣的是,  $Sn^{4+}$  进入石榴石晶格会使其晶胞参数  $a_0$  值增大。如表 8 所示, 石榴石中  $SnO_2$  含量和  $a_0$  值呈正相关关系。其中实验合成的含  $SnO_2$  5.14% 的石榴石其  $a_0$  值为  $12.0715 \times 10^{-10}m$ , 显著大于标准钙铁榴石的晶胞参数值 ( $a_0 = 12.048 \times 10^{-10}m$ <sup>[9]</sup>)。石榴石晶胞参数受锡含量影响的现象具有普遍性。V. Dadák 等 (1965)<sup>[5]</sup> 发现捷克斯洛伐克含  $SnO_2$  1.36% 的钙铁榴石其  $a_0$  值为  $(12.079 \pm 0.002) \times 10^{-10}m$ 。J. R. McIver 等 (1965)<sup>[7]</sup> 曾报道西南非洲含锡矽卡岩中石榴石的锡量和晶胞参数呈正消长关系, 含  $SnO_2$  5.82% 的钙铁榴石其  $a_0$  值可达  $12.086 \times 10^{-10}m$ 。分

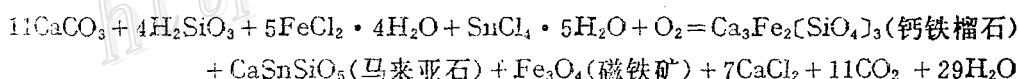
析石榴石的晶体构造可以看出,只有八面体配位基中 $\text{Fe}^{3+}$ 被离子半径较大的 $\text{Sn}^{4+}$ 置换以后才会造成 $\alpha_0$ 值增大。陈图华(1986)<sup>[3]</sup>用六次配位的 $^{119}\text{Sn}$ 放射源对本矿区的石榴石样品进行了穆斯堡尔谱的研究,结果(图3)证实锡是位于石榴石的八面体配位基中的。他通过对谱图的四极分裂值和化学位移值的计算得出这些锡主要以四价离子态存在并最可能和 $\text{Fe}^{3+}$ 之间形成类质同象置换。这一结论和我们的研究结果一致。

### 三、实验的地质意义

国内外的含锡矽卡岩基本上都是以含锡石榴石为特征的。因此,含锡矽卡岩中锡的分散问题可归结为对石榴石中锡的存在形式的研究。通过模拟实验和对本矿区天然产出的以及实验合成的石榴石中锡的存在形式的探讨,我们对矽卡岩型锡矿床的矿化过程有了进一步的认识。

在早期高温矽卡岩阶段( $\geq 450^\circ\text{C}$ ),由花岗岩浆衍生的富硅、钠、钾的含锡溶液和碳酸盐岩作用,由于溶液中的硅和围岩中的钙、镁、铁都是活性组分,极易相互结合生成石榴石等矽卡岩矿物,由于锡离子极容易分配到石榴石的八面体配位基中,从而造成了成矿溶液中锡的广泛分散。很明显,只要有足够的石榴石存在,这一阶段要形成锡石独立矿物是很难的。事实上,在本矿区以及其他地区的含锡矽卡岩中,锡主要都分配在石榴石之中。比如云南个旧锡矿石榴石含锡1.12—1.65%<sup>①</sup>;广西平桂地区石榴石含锡0.21—1.61%,平均为0.69%(15个样平均)<sup>②</sup>;广西德保钦甲锡矿中的石榴石含锡0.40—2.25%<sup>③</sup>。在国外,英国康沃尔地区的石榴石含锡大于0.2%<sup>[4]</sup>;捷克斯洛伐克普拉夫罗(Plavno)矿山的钙铁榴石含 $\text{SnO}_2$ 1.07—1.36%<sup>[5]</sup>;西南非洲的戴维奥斯特(Davib Ost)地区的钙铁榴石含 $\text{SnO}_3$ 高达0.40—5.82%,平均为2.74%(9个样平均)<sup>[7]</sup>。毋庸置疑,在早期矽卡岩阶段锡被石榴石所分散是明显的。

如果成矿溶液中锡浓度较高,在高温矽卡岩阶段也难生成锡石,这是因为此时 $\text{SiO}_2$ 和 $\text{CaO}$ 处于活泼状态,能够和溶液中的过量锡结合而成马来亚石,其反应式为:



结果形成含锡石榴石+马来亚石+磁铁矿的矿物组合。这一矿物组合在我国江西曾家垅锡矿1号矿体中可以见到。

在晚期矽卡岩阶段或石英硫化物阶段( $450-400^\circ\text{C}$ ), $\text{SiO}_2$ 转化为惰性组分呈石英晶出,石榴石和马来亚石均不能生成,在这种情况下溶液中的锡才会结晶成锡石,反应式可表示为: $\text{SnCl}_4 + \text{H}_2\text{SiO}_3 + 2\text{CaCO}_3 = \text{SnO}_2$ (锡石) +  $\text{SiO}_2$ (石英) +  $2\text{CaCl}_2 + 2\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ,形成锡石+石英组合。本矿区含锡矽卡岩之外的大理岩中分布的众多的锡石石英电气石网脉,就是在这种较低的温度条件下形成的。

有时,在一些含锡矽卡岩中也能见到锡石。事实上这些锡石都是在晚期矽卡岩阶段或石

①西南冶金地质勘探公司308队1982年资料

②赖来仁等1982年资料

③梁有彬和吴成柳1984年资料



英硫化物阶段形成并叠加在早期矽卡岩之上的。我国云南都龙锡矿即为极好的例证。该矿区锡矿化和绿泥石化相关,有时锡石出现在黄铜矿、闪锌矿团块或细脉中。在石榴石、辉石矽卡岩中却难以找到锡石。

由此可见,在本矿区以及在华南许多重要的锡矿区(如广西大厂、云南个旧)常见到的含锡矽卡岩(靠近花岗岩接触带)和锡石石英硫化物脉(在矽卡岩之外的大理岩或大理岩化灰岩中)的矿床组合现象,其本质应该是受温度控制的。

因此,在含锡矽卡岩外围的大理岩或大理岩化灰岩中应注意寻找锡石石英硫化物型脉状矿床。

本文是在导师徐克勤教授和刘英俊教授指导下完成的。成矿实验以及对实验产物的鉴定测试在有色金属总公司矿产地质研究院进行,承蒙该院曾骥良工程师和其他同志的热情关怀和帮助,笔者在此深表谢意。

### 参 考 文 献

- [1] 任治机 1982 含锡磁铁矿-矽卡岩的地球化学特征 地球化学 第3期
- [2] 刘英俊 张景荣 陈 骏 1983 柿竹园钨锡钼铋(铍)矿床的矿物学和成矿元素的赋存形式 矿物学报 第4期
- [3] 陈图华 1986 石榴石中锡的赋存状态的研究 矿物学报 第4期
- [4] Alderton, D. H. M. and Jackson, N. J., 1978, Discordant calc-silicate bodies from the St. Just aureole, Cornwall. *Miner. Mag.*, Vol. 42, pp. 427-434.
- [5] Dadák, V. and Novák, F., 1965, Tin-containing andradite from Plavno mine in the Krušné Hory Mts., Czechoslovakia. *Mineral. Mag.*, Vol. 35, No. 270, pp. 379-384.
- [6] El Sharkawi, M. A. H. and Dearman, W. R., 1966, Tin-bearing skarns from the northwest border of the Dartmoor granite, Devonshire, England. *Econ. Geol.*, Vol. 61, pp. 362-369.
- [7] McIver, J. R. and Mihalik, P., 1957, Stannian andradite from "Davibost", South West Africa. *Canadian Mineral.*, Vol. 13, pp. 217-221.
- [8] Butler, B. C. M., 1978, Tin-rich garnet, pyroxene, and spinel from a slag. *Miner. Mag.*, Vol. 42, pp. 487-492.
- [9] Skinner, B. J., 1956, Physical properties of the end-members of the garnet group. *Amer. Mineral.* Vol. 41, pp. 428-436.

## IMITATION EXPERIMENTATION ON THE SHIZHUYUAN TUNGSTEN, TIN, MOLYBDENUM AND BISMUTH SKARN DEPOSIT IN SOUTHEASTERN HUNAN PROVINCE

Chen Jun

(Department of Geology, Nanjing University, Nanjing, China)

Wu Houze

(Research Institute of Geology for Mineral Resources, CNNC, Guilin)

### Abstract

Located at the contact of Qianlishan Yanshanian granite with Devonian

limestone (Fig. 1), the Shizhuyan tungsten, tin, molybdenum and bismuth skarn deposit is composed mainly of andradite, hedenbergite, hornblende, vesuvianite, wolframite, scheelite and some sulfides, with no cassiterite visible in thin sections.

Distribution-equilibrium calculations of tin in ores show that about 65 per cent of tin is dispersed in garnet which has a tin concentration range from 0.1% to 0.394%, whereas only less than 15 per cent of tin is present in cassiterite (Table 1, Fig.2). Electron probe and chemical analyses reveal that isomorph is the main occurrence mode of tin in garnet.

Results of experimentation imitating the formation conditions of the skarn in this ore district are given in Table 4. Some skarn minerals such as andradite, hedenbergite, malayaite and magnetite were synthesized in these experiments. The synthetic andradite may contain up to 5.14 %  $\text{SnO}_2$ , a component which is evenly distributed in their lattice (Photos 3-4). The experiments show that, at the high temperature skarnization stage, silicon oxide, as an active component, tends to combine with calcium and iron to form andradites which will capture tin ions in ore-forming solutions. In solutions with high tin concentrations, excessive tin will prefer to form malayaite, a silicate of tin and calcium, rather than form cassiterite. At the late-skarn stage or the quartz-sulfide stage, however, silicon oxide will become an inert component, and garnet and malayaite will not be formed, thus resulting in the possible appearance of cassiterite-quartz assemblage.