

矽卡岩矿床共生单斜辉石-石榴石氧逸度计 及主要金属矿化类型矽卡岩 生成的氧逸度条件

林文蔚

(中国地质科学院矿床地质研究所)

关键词: 矽卡岩; 石榴石; 单斜辉石; 固溶体; 氧逸度

摘要: 基于我国主要类型矽卡岩矿床的研究, 结合 Ca-Fe-Si-C-O 体系的实验成果, 以共生矿物固溶体热力学分析为手段, 建立了共生单斜辉石-石榴石氧逸度计。对我国主要类型矽卡岩的研究表明: 不同金属矿化及不同产出条件的矽卡岩形成于不同的氧逸度环境, 具有不同的氧逸度变化趋势和温度-氧逸度效应。共生单斜辉石-石榴石矿物对是形成介质的良好氧逸度计、酸度计。它有助于判别矽卡岩的金属矿化类型。

大量的地质研究佐证了在不同矿化类型的矽卡岩中, 常具有一定的共生单斜辉石、石榴石的成分特征, 反映出金属矿化与矽卡岩的形成具有密切的成因联系^[1,2]。因此, 深入研究不同类型矽卡岩生成的物理化学条件, 含矿流体体系的演化趋势, 有助于揭示金属矿化机理。

辉石与石榴石的共生关系早已引起中外学者的关注, Saxena^[3,4]、Ganguly^[5]从固溶体热力学的角度做了大量工作, 但他们的工作对矽卡岩矿床中透辉石-钙铁榴石系的混合热力学性质涉及不多。Liou^[6]、Greenwood^[7]、Gustafson^[8]、Taylor^[9]、Einaudi^[10]、Burton^[11]对 Ca-Fe-Si-C-O 系及 Ca-Fe-Si-C-O-H 系中主要铁系列矽卡岩矿物的稳定性进行了实验研究, Einaudi^[10]等在 $\log f_{O_2}$ -T 图解中绘出了不同铁度辉石的稳定范围。但这些研究都没有讨论矽卡岩矿床中真实单斜辉石和石榴石共生的物化条件及其对金属矿化的指示意义。本文在前人工作的基础上, 基于对我国各类矽卡岩的研究, 结合固溶体热力学分析, 对共生单斜辉石-石榴石氧逸度计及有关问题进行探讨。

一、共生单斜辉石-石榴石氧逸度计

(一) Ca-Fe-Si-C-O 系中主要矽卡岩矿物相关系

大量矿物成分分析表明, 矽卡岩矿床中的单斜辉石主要是透辉石($CaMgSi_2O_6$)、钙铁辉石($CaFeSi_2O_6$)、钙锰辉石($CaMnSi_2O_6$)所构成的固溶体, 石榴石属钙铝榴石-钙铁榴石系列。因此, 对共生辉石-石榴石的热力学分析必须考虑上述矿物的固溶体性质。为此笔者首先在 Ca-Fe-Si-C-O 系中以辉石、石榴石铁系端员来确定主要矿物的相关系, 然后引入固溶体热力学性质扩充到真实共生关系的计算。图1在有效惰性组分 Ca-Fe-Si 三元系中绘出主要

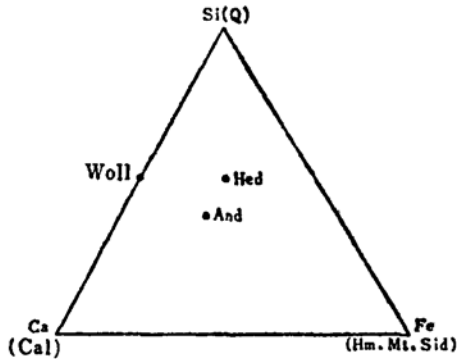
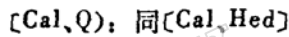
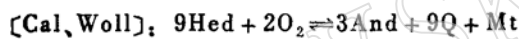
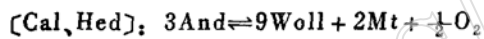
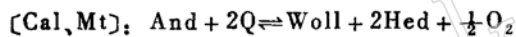
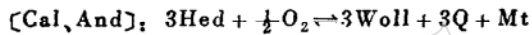


图 1 Ca-Fe-Si系中主要矿物成分点
Fig. 1 Chemical composition points of major minerals in Ca-Fe-Si system

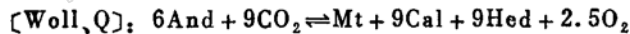
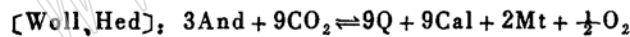
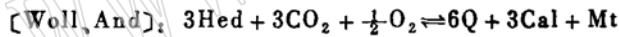
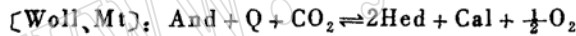
Q—石英; Woll—硅灰石; Cal—方解石; Hed—钙铁辉石; And—钙铁榴石; Mt—磁铁矿; Hm—赤铁矿; Sid—菱铁矿

矿物的成分点,借助三元六相多体系的拼合网可以表征出这三元八相多体系的拓扑关系,其中Hm、Sid缺失的三元六相子多体系(含Q、Woll、Cal、And、Hed、Mt等矿物相)对矽卡岩矿物关系的研究有重要意义^①,在化学成分图解中(参见图1)存在两条三相共线线,构成T构型退化系统。在此子系统中围绕各零变点的反应方程为:

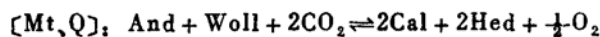
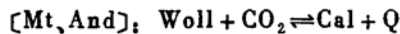
围绕[Cal]零变点的反应方程:



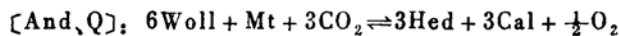
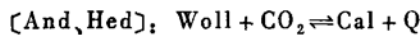
围绕[Woll]零变点的反应方程:



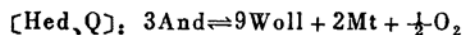
围绕零变点[Mt]的反应方程:



围绕[And]零变点的反应方程:



围绕[Hed]零变点的反应方程:



依据上述各零变点的反应方程,结合各矿物热力学参数或下文的计算,可以绘出Ca-Fe-Si-C-O系中各矿物的拓扑关系(图2),在此基础上构筑相应相图。

① 该三元六相多体系是三元八相多体系之一子集, Hm、Sid两相缺失通常是较低氧逸度或相对较高温度条件下矽卡岩矿物组合的特征,在此子多体系研究的基础上,结合实验资料可进一步构筑包含有Hm、Sid在内的可行相图。

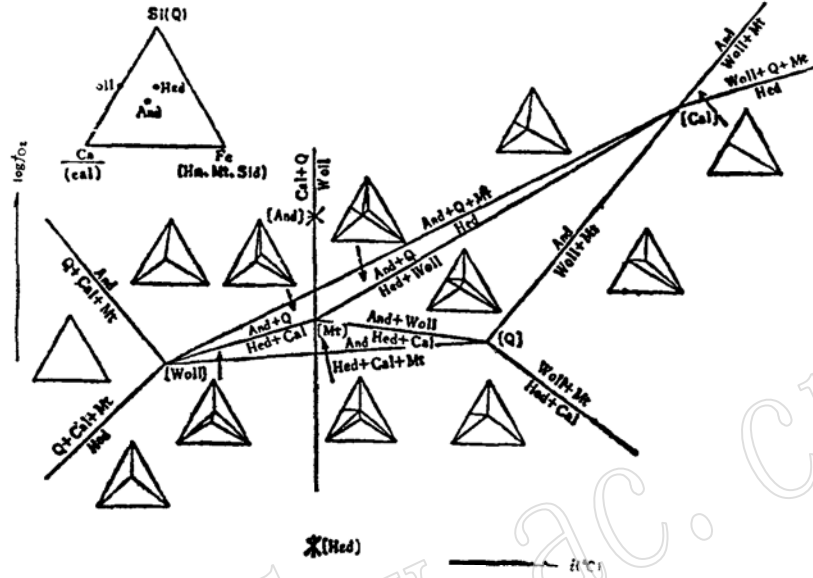


图2 Ca-Fe-Si-C-O系中主要矿物拓扑关系

Fig. 2 Topological relations of major minerals in Ca-Fe-Si-C-O system

(二) 固溶体矿物混合热力学性质及其计算

对于简单体系热力学计算，反应自由能可由下式表达^[12]：

$$\Delta_r G = \Delta_r H_{298.15}^0 - T \Delta_r S_{298.15}^0 + \int_{298.15}^T \Delta_r C_p dT - T \int_{298.15}^T \frac{\Delta_r C_p dT}{T} + \int_1^P \Delta_r V dP \quad (1)$$

式中，0代表标准态，r代表反应，式中忽略了焓值随压力变化的影响，当参与反应物质热容已知情况下，可由(1)式直接计算，但在许多情况下可从热力学表格中查到不同温度下各矿物标准生成自由能值^[13]，此时(1)式简化为：

$$\Delta_r G_{T,P} = \sum \Delta G_{j,T}^0 + \int_1^P \Delta_r V dP \quad (2)$$

式中 $\sum \Delta G_{j,T}^0 = \sum v_i \Delta G_{j,T}^0$ 生成物 - $\sum v_j \Delta G_{j,T}^0$ 反应物。v_iv_j 分别为生成物、反应物的化学计量系数。(1)、(2)式中均没有顾及到固溶体的混合问题，应用于本文的计算尚需做如下的补充：

1. 单斜辉石、石榴石的生成自由能：矽卡岩矿床中的单斜辉石的端员组分主要是CaMg-Si₂O₆、CaFeSi₂O₆、CaMnSi₂O₆，其它组分很少，可以忽略，且大量的分析表明CaMnSi₂O₆分子一般不超过5%。Saxena^[14]Ganguly^[15]指出单斜辉石各端员基本可按理想混合处理，应用理想混合公式，其生成自由能为：

$$\Delta G_{j,T}^0 = \sum X_i \Delta G_{j,T}^0 + \sum RT X_i \ln X_i \quad (3)$$

X_i—分别为辉石中透辉石、钙铁辉石、钙锰辉石端员的摩尔分数，ΔG_{j,T}⁰—透辉石、钙铁辉石、钙锰辉石标准生成自由能。

对钙锰辉石目前尚未见到有关数据的实验结果，笔者采用陈肇夏关于硅酸盐矿物标准生成自由能的估算方法^[14]，估算了298.15-1300K的标准生成自由能值，对绝大多数的硅酸盐

矿物, 该法的估算结果与实验结果的误差不逾1%, 而且通常矽卡岩中钙锰辉石端员含量很少(钙锰质矽卡岩除外), 因此, 上述方法的估算误差对整个单斜辉石固溶体生成自由能的影响甚小(参见(3)式), 而这种计算又明显优于通常把钙锰辉石分子纳入钙铁辉石中去的做法。

矽卡岩中的石榴石可视为 $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 与 $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 的二元正规溶液⁽⁵⁾, 其生成自由能由下式表达:

$$\Delta G_{f, T}^{\circ} = X_{\text{Ca}} \Delta G_{f, T, \text{Ca}}^{\circ} + X_{\text{Al}} \Delta G_{f, T, \text{Al}}^{\circ} + 2RT(X_{\text{Ca}} \ln X_{\text{Ca}} + X_{\text{Al}} \ln X_{\text{Al}}) + 2X_{\text{Ca}} X_{\text{Al}} W_c \quad (4)$$

式中, X_{Ca} 、 X_{Al} 、 $\Delta G_{f, T, \text{Ca}}^{\circ}$ 、 $\Delta G_{f, T, \text{Al}}^{\circ}$ 分别为石榴石中钙铝榴石、钙铁榴石端员的摩尔分数及标准生成自由能。 W_c 为钙铝榴石和钙铁榴石两端员交换能或相互作用系数 Ganguly 确定比值为-6.427KJ⁽⁵⁾, 且随温度压力的变化是很微弱的。

2. 单斜辉石、石榴石混合摩尔体积: Маслеников研究了透辉石-钙铁辉石系列晶胞体积和端员组成的关系, 笔者在此基础上获得了单斜辉石摩尔体积与组成间的拟合方程:

$$V_{\text{Cpx}} = (437.8004 + 8.617 X_{\text{Hed}} - 28.3775 X_{\text{Hed}}^2 + 85.2686 X_{\text{Hed}}^3 - 50.724 X_{\text{Hed}}^4) \times 0.6023/4 \quad (5)$$

计算中把少量钙锰辉石合并于钙铁辉石中。对石榴石则为:

$$V_{\text{Gr}} = (0.6023/8) \times [(X_{\text{Al}} + 51.577)/4.361]^3 \quad (6)$$

除辉石、石榴石外, 其余矿物纯相体积一律用标准状态下摩尔体积, 计算中忽略固相的体积随温度、压力的变化, 于是得出:

$$\int_1^P \Delta_i V_{\text{固}} dP = \Delta_i V_{298.15}^{\circ} (P - 1) \quad (7)$$

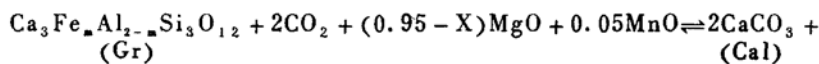
3. CO_2 逸度、逸度系数的确定: CO_2 为非理想气体, 其体积积分项 $\int_1^P V_{\text{CO}_2} dP = RT \ln f_{\text{CO}_2}$, 按流体项的压力等于总压计, 则为

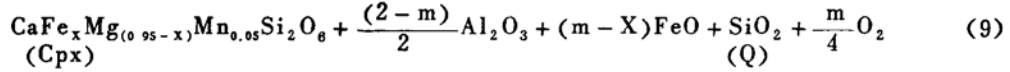
$$\int_1^P V_{\text{CO}_2} dP = RT \ln P \cdot r_{\text{CO}_2} X_{\text{CO}_2} \quad (8)$$

CO_2 的体积积分项可采用两种办法求得, 一是按Булах给出的不同温度、压力下 CO_2 的逸度系数计算⁽¹⁵⁾, 另一是采用关于 CO_2 的Redlich-Kwong状态方程求出。 CO 按理想气体处理。

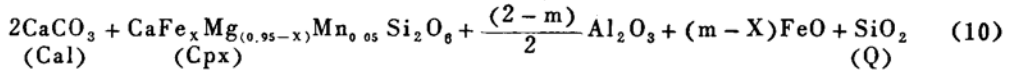
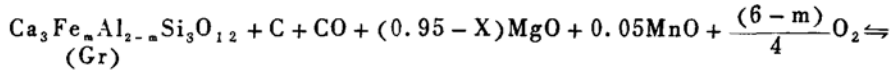
4. 主要反应类型的确定: 包含单斜辉石和石榴石的反应方程有多组, 在地质研究的基础上笔者对包含有Cpx、Gr、Cal、Q; Cpx、Gr、Mt、Q以及纯铁系中包含有Hed、And、Woll、Cal、Q、Mt等各反应进行了计算。图2中围绕各零变点的反应方程中只是表达了辉石、石榴石铁系端员的稳定条件, 为进一步揭示天然产出的矽卡岩形成的相环境, 可以将实际的辉石、石榴石晶体化学式代入前述各式, 获得了各种反应类型新的平衡方程, 这些方程是厘定共生单斜辉石-石榴石生成氧逸度条件的基础。

正如Жариков所指出⁽¹⁶⁾, 大部分矽卡岩矿床的金属矿化是属迭加型的, 而包含辉石、石榴石的组合也未必都有磁铁矿的存在(参见前述各反应式)。笔者在对我国矽卡岩研究的基础上, 认为在无磁铁矿的矽卡岩中, 包含有Cpx、Gr、Cal、Q的反应对确定矽卡岩形成的氧逸度条件有一定意义, 以线性代数方法获知其反应方程为:





应该说明, 这组反应当氧逸度低于石墨的缓冲线时, CO₂可能分解, 此时反应方程可发生下述变化, 并在其组合中以出现石墨(碳质)为标志:



对比(9)、(10)两式, 在石墨缓冲线上下两侧, 化学反应的机理有很大的不同, 前者石榴石的生成是由于Cpx + Cal + Q的组合中发生氧化反应的结果, 而(10)式主要是由于碳(原子及化合物)发生价态变化的缘故。这种组合往往是较高温度条件下钙铁辉石与钙铝榴石共生的特征。

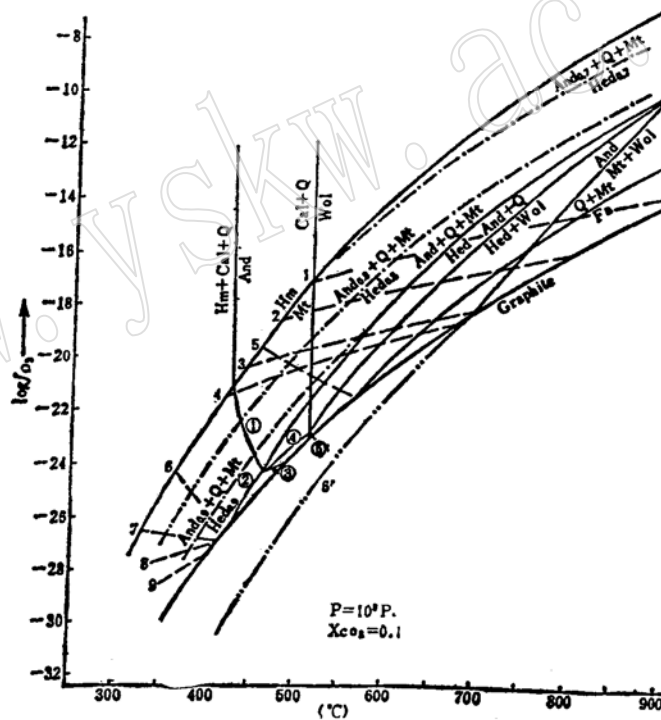


图3 共生辉石-石榴石矿物对形成的氧逸度-温度图解
Fig. 3 Oxygen fugacity-temperature diagram showing formation conditions of pyroxene-garnet pair

注: 图中①②③④⑤表示下述反应类型:
①And \rightleftharpoons Q+Cal+Mt; ②Hed \rightleftharpoons Q+Cal+Mt; ③And \rightleftharpoons Hed+Cal+Mt; ④And+Q \rightleftharpoons Hed+Cal;
⑤And+Wol \rightleftharpoons Hed+Cal(相应反应式见前面正文的叙述)
图中虚线以石榴石、辉石、方解石、石英共生类型为例(参见(9)式)表明共生辉石、石榴石成分与生成条件的关系, 它们分别为:
1 Hed_{0.1}-And_{0.9}; 2 Hed_{0.15}-And_{0.85}; 3 Hed_{0.25}-And_{0.75}; 4 Hed_{0.35}-And_{0.65}; 5 Hed_{0.4}-And_{0.6};
6 Hed_{0.55}-And_{0.45}; 7 Hed_{0.6}-And_{0.4}; 8 Hed_{0.65}-And_{0.35}; 9 Hed_{0.7}-And_{0.3};
6'示正文中(10)式的反应。

在确定反应类型之后,依照上述说明,求出反应自由能,依据反应自由能与平衡常数间的关系: $\Delta_r G_{T,P} = RT \ln K$ 就可以解析 fO_2 了。在计算中,辉石各端员按理想混合处理,依据二元正规溶液模型获得石榴石各端员的活度与组成的关系:

$$RT \ln r_{c..} = W_c (1 - X_{c..})^2 = W_c X_{A..}^2 \quad (11)$$

$$RT \ln r_{A..} = W_c (1 - X_{A..})^2 \quad (12)$$

在上述说明的基础上,对我国主要矿化类型矽卡岩中共生辉石-石榴石对氧逸度进行了计算(参见图3、图4)。在图3中 $Woll \rightleftharpoons Cal + Q$; $Hed \rightleftharpoons And + Q + Mt$; $And \rightleftharpoons Woll + Mt$; $And + Q \rightleftharpoons Hed + Woll$ 等反应分别参考了文献[7][8][10][6]的实验资料,低温条件下石榴石的稳定性则参考了文献[9]的资料。上述各反应及图中所有单变线本文都进行了计算,对各实验之间或与热力学计算间的某些不一致性,依据各矿物间拓扑关系(参见图2)进行了修正。

应该指出,图3中各反应曲线是在假定给定的温度区间矿物组合类型及参与反应的各矿物组成不变的情况下得到的,如果在某一温度条件下发生了相转变或反应类型的转变,则应重新取合适的反应类型,从该温度点开始再进行计算。

二、我国主要类型矽卡岩形成的氧逸度条件及其地质意义

图4展示了我国某些与Fe、Cu、Fe-Sn、Mo、W、Sn矿化有关的矽卡岩共生辉石-石榴石形成的氧逸度条件。从图4可以看出:

1. 我国各类矽卡岩形成于较宽的氧逸度范围,其 $\log fO_2$ 值多在-17~-26之间,随矿化类型的不同,矽卡岩形成的氧逸度呈现出规律的变化,其氧逸度值得大致按 Fe、Cu \rightarrow Fe-Sn \rightarrow Mo \rightarrow W \rightarrow Sn 方向降低,反映出各类矽卡岩矿床在矽卡岩化到金属矿化的整个过程中,其形成的物理化学条件都是存在差异的。这种差异决定了不同类型的矽卡岩具有不同的矿化组合。矽卡岩的含矿性并非单纯决定于矽卡岩的物理机械性质,更主要的是决定于形成矽卡岩流体的性质、状态、物理化学条件的变化趋势和矿质沉淀机理。

2. 各类矽卡岩矿床形成的氧逸度由早期向晚期可能存在着不同的变化趋势,矽卡岩铁矿床早期高温阶段多形成钙铝榴石与次透辉石的组合,其 $\log fO_2$ 值多在-21~-22以,向晚期则主要形成次透辉石-钙铁榴石组合,反映出氧逸度值由低至高的变化,在高氧逸度偏碱性条件下导致磁铁矿的大量沉积,但锡矽卡岩氧逸度的变化趋势看来与此不同,随温度的降低氧

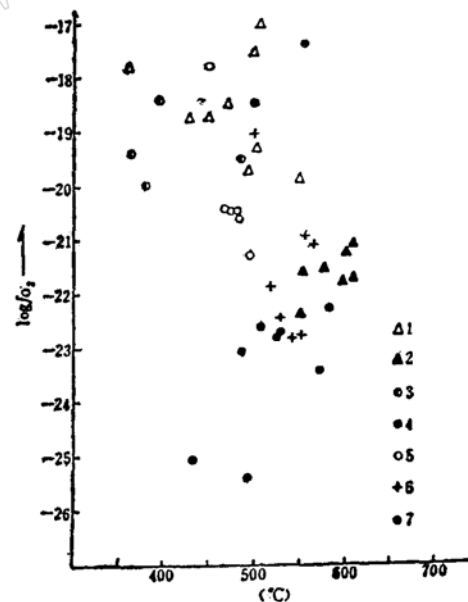


图4 我国某些矿化类型矽卡岩生成的氧逸度条件

Fig. 4 Oxygen fugacity conditions for the formation of some ore-bearing skarns in China

1—矽卡岩铁矿床; 2—矽卡岩铁矿床中早期阶段形成的辉石、石榴石; 3—矽卡岩铁、锡矿床; 4—矽卡岩铜矿床; 5—矽卡岩钼矿床; 6—矽卡岩钨矿床; 7—矽卡岩锡矿床

逸度降低(Fe-Sn型矿化矽卡岩例外)。

单斜辉石、石榴石及其共生的矽卡岩矿物的组合特征,并非只决定于它形成的氧逸度值,还必须综合考虑它所形成的温度以及在 fO_2-T 图解中该投影点与各氧缓冲反应的相对位置。

3.同一矿床中矽卡岩形成的氧逸度条件可以存在较大的差异,这种差异反映出矽卡岩矿物组合、矽卡岩矿物的成分特征及矿化类型的不同。如个旧打磨山矿段低铁次透辉石($Hed_{1,2}-Hed_{2,7}$)与钙铁石榴石共生,形成于高氧逸度条件,广泛伴生磁铁矿化和硼钙锡矿化,并见有赤铁矿产出。这种较高的氧逸度环境,促使铁主要以三价状态进入石榴石中,并在石榴石中有较高的锡(含Sn 0.66-1.97)^①,而松树脚和老厂的矽卡岩通常是钙铁辉石与钙铝榴石共生,它们生成于较低的氧逸度环境,伴有锡石型或锡石硫化物型矿化。马坑铁矿区铅、锌矿化矽卡岩较单一磁铁矿化矽卡岩形成于低得多的氧逸度环境。

4.各类金属矿化的矽卡岩形成的氧逸度与酸度在总体上呈反向相关,随着由Fe、Cu→Fe-Sn→Mo、W-Sn矿化类型的变化,矽卡岩形成的氧逸度降低,溶液的酸度呈有规律地增加,因此,与铁矿化有关的矽卡岩总体上是生成于高氧逸度中—碱性环境,与锡矿化有关的矽卡岩具有低氧逸度相对高酸度的特征,钼、钨矿化的矽卡岩介于这两者之间^[7]。

通过我国主要类型矽卡岩中共生单斜辉石—石榴石氧逸度的研究,对各种不同成分的辉石—石榴石对的大量计算,说明共生单斜辉石—石榴石对的成分特征可以做为矽卡岩矿床形成条件的良好氧逸度计。

本文较多地引用了赵一鸣等关于各类矽卡岩矿物成分的分析资料,谨致谢意。

参 考 文 献

- [1] 赵一鸣、林文蔚、毕承恩、李大新, 1986, 中国矽卡岩矿床基本地质特征. 中国地质科学院院报, 第14号。
- [2] 赵 斌、M. D. Barton, 1987, 接触交代型矽卡岩矿床中石榴石和辉石成分特点及其与矿化的关系. 矿物学报, 第7卷, 第1期。
- [3] Saxena, S. K., 1973. Thermodynamics of rock-forming crystalline solutions. Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York.
- [4] Saxena, S. K., 1979. Garnet-clinopyroxene geothermometer. Contribution to Mineralogy and Petrology, vol. 70, no.3, pp.229-235.
- [5] Ganguly, J., 1976. The energetics of natural garnet solid solution 1. mixing of the calcium silicate end-members. Contrib. Mineral. Petrol., vol.55, no.1. pp.81-90.
- [6] Liou, J. G., 1974. Stability relations of andradite-quartz in the system Ca-Fe-Si-O-H. American Mineralogist vol.59, no.9-10, pp.1016-1025.
- [7] Greenwood, H. J., 1967. Wollastonite: Stability in H_2O-CO_2 mixtures and occurrence in a contact metamorphic aureole near Salmo. British Columbia, Canada. Am. Mineralogist vol.52, no. 11-12, pp.1669-1680.
- [8] Gustafson, W. I., 1974. The stability of andradite, hedenbergite, and related minerals in the system Ca-Fe-Si-O-H. Journal of petrology, vol.15, no.3, pp.455-496.
- [9] Taylor, B. E., and Lou, J. D. 1978, The low-temperature stability of andradite in C-O-H fluids. American Mineralogist, vol.63, no.3-4, pp.378-393.
- [10] Einaudi, M. T., Meinert, L. D. and Newberry, R. J., 1981. Skarn deposits. Economic Geology, 75 Th Anniversary volume, pp.317-381.

① 赵一鸣等, 1990, 中国矽卡岩矿床, 地质出版社. 出版中。

- [11] Burton, J. C., Lawrence, A. Taylor 1982. The f_{O_2} -T stability relations of hedenbergite-johannsenite solid solutions. *Economic geology*, vol. 77, no.4, pp. 764-783.
- [12] Holland, T. J. B., 1981, Thermodynamic analysis of simple mineral systems. in Newton, R. C. et al. *Thermodynamics of minerals and melts*. Springer-Verlag, New York, pp. 19-34.
- [13] 林传仙、白正华、张哲儒, 1985, 矿物及有关化合物热力学数据手册. 科学出版社.
- [14] Chao-Hsia Chen, 1975. A method of estimation of standard free energies of formation of silicate minerals at 298. 15K. *American journal of science*, vol, 275, no.7, pp. 801-817.
- [15] Булах, А. Г., Булах, К. Г., 1978, Физико-химические свойства минералов и компонентов гидротермальных растворов. Л., "Недра".
- [16] Жариков, В. А., 1968. Скарновые месторождения. В кн. "Генезис эндогенных месторождений. М., "Наука", с. 220-300.
- [17] 林文蔚, 1990, 矽卡岩矿床中共生单斜辉石-石榴石酸度计及矽卡岩矿床的酸度相. *地质学报*, 第1期, pp.53-61.

The Oxygen Fugacity Indicator of the Paragenetic Clinopyroxene-Garnet Pair in Skarn Deposits and the Formation Conditions of Skarns Related to Major Metallization Types

Lin Wenwei

(Institute of Mineral Deposits, Chinese Academy of Geological Sciences)

Key words: Skarn; garnet; clinopyroxene; solid solution; oxygen fugacity

Abstract

A calculating method for oxygen fugacity of paragenetic clinopyroxene-garnet pair is established on the basis of data obtained from the major types of skarn ore deposits in combination with experimental results of Ca-Fe-Si-C-O system and by means of thermodynamic calculation for solid solution of the paragenetic minerals. A study of major types of skarns in China suggests that different metallizations and skarns occur in different environments of oxygen fugacity and show different variation trends of oxygen fugacity and diverse effects of temperature-oxygen fugacity. The paragenetic clinopyroxene-garnet pair is an effective indicator for the oxygen fugacity and acidity of ore-forming fluids and helps to discriminating between metallization types of skarns.