

辽东硼矿床中电气石的矿物学 特征及成因意义

黄作良

莫珉 祖恩东

(长春地质学院地质系, 长春 130061)

(化工部化学矿产地质研究院, 涿州 072754)

主题词 辽东地区 早元古代 硼矿床 电气石

提 要 辽东硼矿床产于早元古代的一套变质岩内, 硼矿体赋存于镁质大理岩中。电气石就产在含电气石变(浅)粒岩、电英岩及硼矿体中。电气石的矿物学研究表明: 电气石中有 Mg-Fe 和 Na-Ca 两个系列; 电气石以富镁和钙为特征, $FeO/(FeO+MgO)$ 和 $Na_2O/(Na_2O+CaO)$ 比值均小于 0.5。不同岩石中的电气石, 其矿物学特征明显不同, 这些差异反映了它们形成环境的不同, 这对成岩成矿有重要的指示意义。经成因分析, 电气石是由角闪岩相区域变质作用形成的。

电气石是一种硼硅酸盐矿物。部分电气石因其色彩鲜艳、晶体硕大作为一种宝石自古以来就受到人们的珍爱。地质学家最早注意到的电气石类矿物通常产于酸性程度较高的花岗岩、伟晶岩和细晶岩中。在变质岩中, 电气石产出于不同的变质岩带中。由于该矿物的耐磨性, 也以碎屑形式出现于沉积岩内。近十多年来, 不少地质学家逐渐注意到电气石对于成岩成矿环境的重要指示意义, 特别是对多金属硫化物矿床成岩成矿的指示意义。然而, 对硼矿床内电气石的研究则显不足。笔者对辽东硼矿床中的电气石做了较系统的矿物学研究, 探讨了电气石的成因及其对成岩成矿的指示意义, 为阐明硼矿床的成因提供了一些较为可靠的依据。

1 区域地质背景

辽东地区的硼矿床分布于西起营口、经凤城、宽甸、东至集安长约 300km 宽近 100km 的狭长地带内。这些硼矿床构成一个硼矿带, 位于中朝准地台的东北部, 赋存于早元古代宽甸群^[1](相当于下辽河群)的变质岩系中。该岩系中变质岩的原岩为海相火山沉积建造的岩石。硼矿床明显受地层层位和岩性的控制, 矿体就产于宽甸群高小岭组(Pt_1Kn_4)、老营沟组(Pt_1Kn_6)和砖庙组(Pt_1Kn_7)层位内变粒岩段所夹的镁质大理岩中。

2 电气石的产状及矿物组合特征

硼矿床中的电气石主要赋存于各种变(浅)粒岩以及电英岩和电气石岩中。在矿体内,

也有少量电气石与遂安石等共生^[2]。另外,在伟晶状石英长石脉中,也有粗大的电气石晶体,它们交代各种变粒岩以及硼矿体。

按电气石所在岩石距硼矿体的远近,其矿物共生组合特征为:(1)电气石变粒岩,离硼矿体较远。电气石与钠长石、微斜长石、石英、黑云母等共生,电气石含量为8%—15%;(2)电英岩和电气石岩,离硼矿体较近,岩石具纹层状、薄层状和条带状构造。电气石与石英(少量透辉石)共生,电气石含量为40%—80%,最高可达90%以上;(3)在硼矿体内,电气石与遂安石、硬石膏、镁橄榄石和金云母等共生,主要分布在遂安石晶粒间。电气石的含量为1%—2%。

上述特征表现为:电气石具不同产状,与电气石共生的矿物不同,电气石的含量(除矿体外)从远矿围岩到近矿围岩逐渐增加。

3 电气石的形态和光性特征

不同产状的电气石的晶体大小和光性特征均表现出规律性的变化(表1)。变粒岩中的电气石一般为细粒,大小为0.2—0.3mm;电气石岩及电英岩中电气石的晶体显著增大,一般为0.5—1.0mm;矿体中的电气石一般粗大,呈他形,大小为3—10mm,最大可达2cm以上。变粒岩与电英岩中的电气石多呈半自形,偶见自形晶体,短柱状,长宽比为2:1—3:1。晶体主要由三方柱{1010}和三方锥{1011}构成,而六方柱{1120}不发育。

表1 电气石的形态和光性特征

Table 1 Shapes and optical properties of tourmalines

样品号	赋存岩石	主要共生矿物	晶体大小(mm)	自形程度	晶体形态	颜色	多色性	折射率*
409-54	伟晶状石英长石脉岩	石英、斜长石	5-20	自形	柱状、针状	深绿	N_o —深绿 N_e —浅绿	$N_o=1.6628$
HV-5-1		微斜长石	或更大		{1010}	绿	N_o —绿 N_e —黄	$N_o=1.656$
HV-4-3					{1011} {1120}	浅绿	N_o —浅绿 N_e —黄	$N_o=1.641$
408-5	电气石变粒岩	石英、微斜长石 钠长石 黑云母	0.2-0.3	半自形 他形	粒状 {1010} {1011}	深褐	N_o —深绿 N_e —玫瑰	$N_o=1.671$
408-24	电英岩	石英 透辉石	0.5-1.0	半自形 他形	粒状 {1010} {1011}	浅褐	N_o —浅褐 N_e —玫瑰	$N_o=1.668$
Hay-4	硼矿体	遂安石 镁橄榄石 硬石膏	3-10	他形	粒状 {1010} {1011}	浅蓝绿	N_o —浅蓝绿 N_e —近于无色	$N_o=1.646$

* 测定者: 化工部化学矿产地质研究院 莫珉

注: 409-54为交代变粒岩的电气石(花园沟硼矿); HV-5-1为交代金云母岩的电气石; HV-4-3为交代矿体的电气石(后仙峪硼矿); 408-5、408-24、Hay-4为花园沟硼矿的电气石

伟晶状石英长石脉岩中的电气石,其晶体粗大,以自形晶为主,由{1010}、{1011}和{1120}构成。晶体的长宽比为5:1—6:1。这些特征明显不同于变粒岩、电英岩及硼矿体中

的电气石。

从围岩到矿体, 电气石的颜色(单偏光下)、折射率和多色性的变化为: 电气石的颜色逐渐变浅, 从深褐到浅蓝绿; 多色性由明显到弱; 折射率由大到小。另外, 伟晶状石英长石脉岩中的电气石有明显的颜色环带, 从而有别于其它产状的电气石。

4 电气石的化学成分特征

电气石的晶体化学式通常为: $XY_3Z_6(BO_3)_3Si_6O_{18}(OH)_4$ 。其结构中存在着两类八面体位置, 分别为 Z 和稍大一点但有些扭曲的 Y 八面体位置^[3,4]。Z 位通常由 Al 占据, 但 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Mg^{2+} 、 Cr^{3+} 及 V^{3+} 均可替代 Al^{3+} ; Y 位置由 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 及 Fe^{3+} 和 Ti^{4+} 占据, 它们之间存在类质同象替代。X 位置通常由 Na^+ 占据, 也可有 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 伴随, 或形成空位^[5]。B 为三次配位, 没有明显的替代。Si 处于四面体位置, 可有部分 Al^{3+} 替代 Si。在羟基的位置上, F 或 O^{2-} 可替代 $(OH)^{1-}$ 。这种结构复杂的离子替代导致在不同环境下形成不同种类的电气石, 使电气石的总体成分变得复杂, 因此, 电气石成分上的差异体现了其形成环境的不同。这些差异可提供其成岩成矿条件的信息。

电气石的化学成分如表 2 所示。由表 2 可见, 其 MgO 的含量为 8.43%—22.64% (电气石含 MgO 达 22.64% 是目前世界上最富镁的电气石^[6]); FeO 为 3.18%—5.94%; CaO 1.60%—4.22%; Na_2O 0.35%—1.77%。由 $FeO/(FeO+MgO)$ 对 $Na_2O/(Na_2O+CaO)$ 图解(图 1)可以看出, 辽东硼矿床中的电气石与山西中条山铜矿区的电气石及世界其它产地某些硫化物矿床、花岗岩中的电气石相比, 相对富 Ca 而贫 Na。其 $FeO/(FeO+MgO)$ 比值为 0.21—0.677, 平均为 0.48; $Na_2O/(Na_2O+CaO)$ 的比值为 0.195—0.59, 平均为 0.42。

表 2 电气石的化学成分(wt%)

Table 2 Chemical of tourmalines(wt%)

	Hav- 4	408- 24	408- 5	HY- 9	HC- 31	1	2	3
SiO ₂	36.28	36.75	35.68	35.92	35.64	35.88	34.65	32.79
Al ₂ O ₃	26.73	25.54	25.20	27.06	25.65	22.43	26.73	23.34
Fe ₂ O ₃	1.69	3.32	6.33	3.93	6.71	14.31	9.72	3.81
FeO	3.19	4.34	5.94	5.05	3.88			
MgO	12.87	10.55	8.43	9.36	9.74	8.50	9.71	22.64
CaO	3.37	2.85	1.69	1.73	2.95	4.22	2.25	2.30
Na ₂ O	0.98	1.36	1.75	1.77	1.50	1.50	1.75	0.35
K ₂ O	0.045	0.047	0.083	0.046	0.06	0.55	0.25	痕量
TiO ₂	0.16	1.18	1.13	0.73	0.99	0.12	1.12	0.12
MnO	0.0039	0.030	0.036	0.026	0.014	0.03	—	nd
B ₂ O ₃	12.19	11.56	11.97	11.74	9.73	9.66	11.21	9.34
P ₂ O ₅	0.0053	0.038	0.011	0.0088	0.25	0.04	0.07	0.05
H ₂ O ⁺	2.63	2.64	1.80	2.31	2.56	1.63	0.84	3.66
H ₂ O ⁻	0.00	0.014	0.039	0.0098	0.00	0.05	0.01	0.69
F	0.10	0.10	0.096	0.10	0.70	0.40	1.00	0.06
Cl ⁻	0.00	0.033	0.00	0.023	nd	nd	nd	nd
F- O	- 0.042	- 0.042	- 0.040	- 0.042	- 0.23	- 0.17	- 0.42	- 0.03
Σ	100.20	100.28	100.15	99.77	100.14	99.15	98.89	99.12

注: HY- 9—电英岩中的电气石(后仙峪); HC- 31—电气石岩中的电气石(后仙峪); 1, 2, 3—杨木杆硼矿床(引自参考文献[6]和[10]: 1—电气石变粒岩中的电气石; 2—交代角闪岩中的电气石; 3—交代大理岩中的电气石; nd—未检测。Hav- 4, 408- 24, 408- 5、HY- 9 和 HC- 31 样品由中国地质大学(北京)龙梅测试

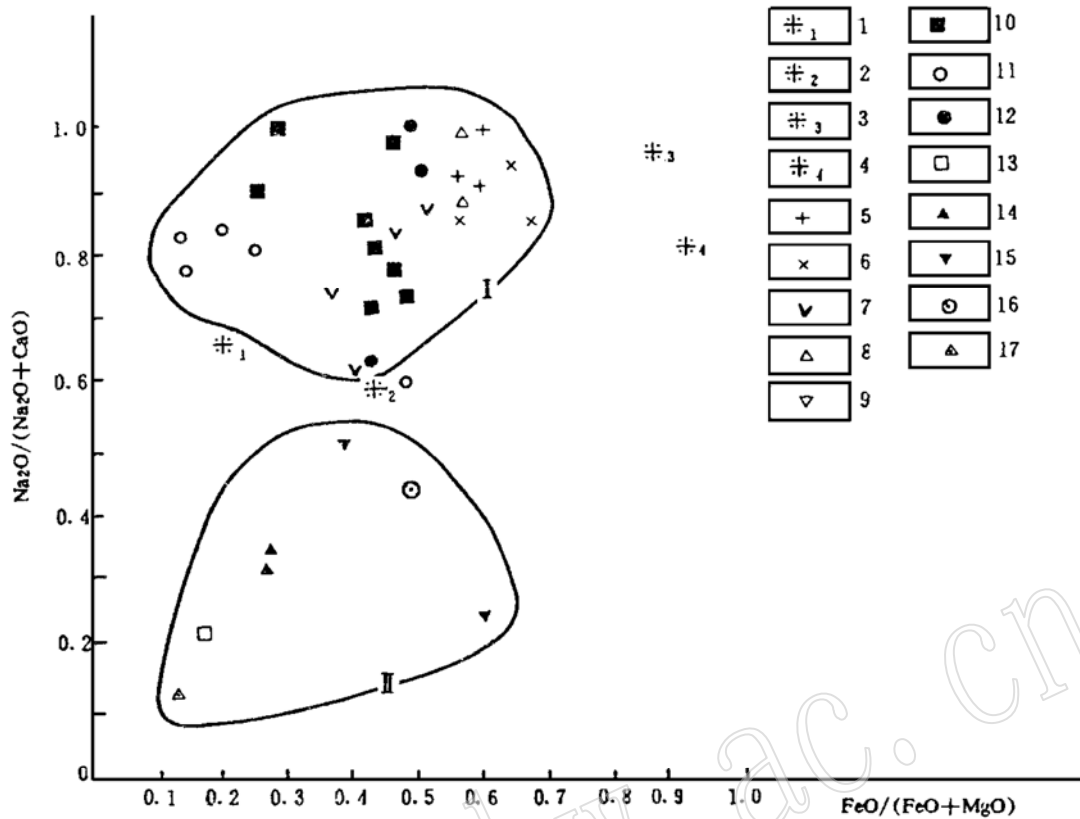


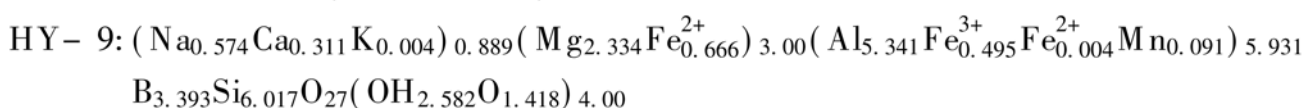
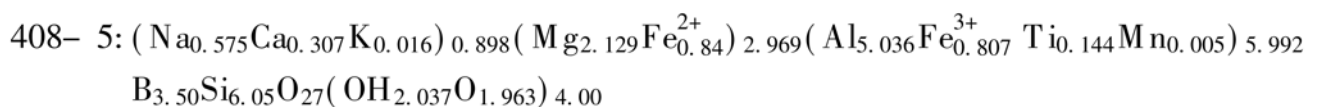
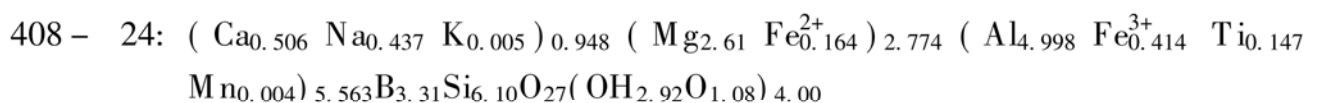
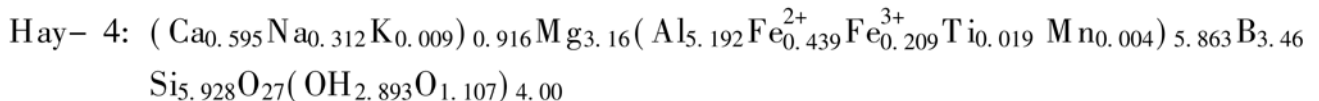
图1 电气石的 $\text{FeO}/(\text{FeO} + \text{MgO}) - \text{Na}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O} + \text{CaO})$ 图解

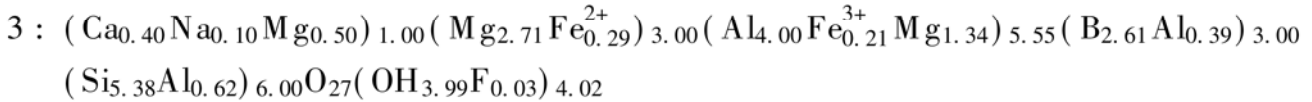
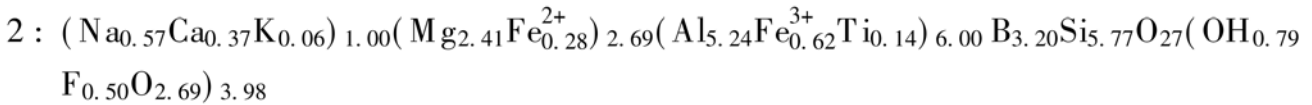
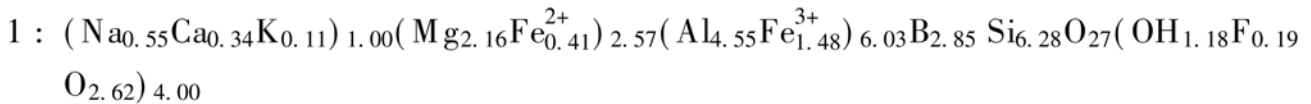
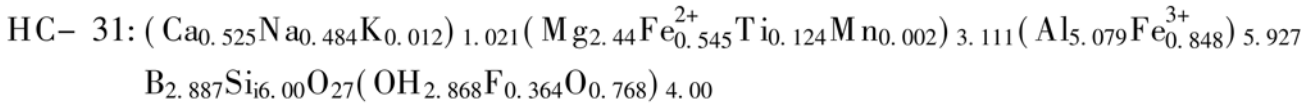
Fig. 1 $\text{FeO}/(\text{FeO} + \text{MgO}) - \text{Na}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O} + \text{CaO})$ diagram of tourmalines

1—阿巴拉契亚—加里东造山带块状硫化物矿床；2—澳大利亚 Godden Dyke Dome 沉积岩中块状硫化物矿床；3—葡萄牙花岗岩^[7]；4—英国花岗岩^[8]；5—12—中条山铜矿区^[9]；5—北峪变钠奥长花岗岩中的黑云片岩捕虏体；6—变钾质酸性火山岩；7—变钾质基性火山岩；8—一条纹状电气石岩；9—一条带状石英钠长石岩；10—角砾岩胶结物；11—容矿金云母石英大理岩；12—铜矿峪矿区电气石岩；13—硼矿体中电气石；14—硼矿床电英岩；15—硼矿床变粒岩；16—交代角闪岩；17—交代大理岩；I—山西中条山铜矿区；II—辽东硼矿区

辽东硼矿床中电气石的 SiO_2 含量为 32.79%—36.75%； Al_2O_3 含量为 22.43%—27.06%，与理论值及美国阿巴拉契亚块状硫化物矿床中电气石的 Al_2O_3 含量(32.33%—36.8%)^[11] 相比，明显偏低；F 的含量较低，为 0.1%—1.0%；个别样品含 Cl，含量为 0.023%—0.033%；F/Cl 平均值为 3.67。

根据表 2 数据，采用 31 个氧计算的电气石的晶体化学式如下：





由晶体化学式可看出,所有样品除富 Mg 外还具有富 Ca 的特征。类质同象替代主要是 Y 位置上的 Mg—Fe²⁺ 替代和 X 位置上的 Na—Ca 替代,这些替代形成了不同种属的电气石。其中 Hay-4、408-24 和 HC-31 样品为钙镁电气石,408-5、HY-9、1 和 2 号样品为镁电气石,3 号样品为富镁电气石。因此,硼矿床中的电气石有两个系列,即 Mg—Fe 系列和 Na—Ca 系列。

上述电气石的种类和成分的差异与其产状有着密切的关系。在花园沟硼矿床,随着电气石与硼矿体距离的不同,电气石中 Mg 和 Fe 及 Na 和 Ca 的数量有明显差异。远矿围岩(变粒岩)中的电气石(408-5)为镁电气石(MgO 8.43%, TFe 12.27%),近矿围岩(电英岩)中的电气石(408-24)为钙镁电气石(MgO 10.55%, TFe 7.66%),矿体中的电气石(Hay-4)为钙镁电气石(MgO 12.87%, TFe 4.88%)。从变粒岩到电英岩到硼矿体,电气石的 Mg 含量增加,Fe 含量减少;Ca、Na 的变化特征与 Mg、Fe 相同。对上述三种产状的电气石而言,FeO/(FeO+MgO) 值分别为 0.61、0.42 和 0.27; Na₂O/(Na₂O+CaO) 值分别为 0.50、0.32 和 0.23。这些特征对阐明硼矿的形成环境及其找矿均具指示意义。

5 伟晶状石英长石脉岩中电气石的电子探针分析

为了对比,笔者对石英长石脉岩中的电气石进行了电子探针成分分析,结果见表 3。从该种电气石的中心到边缘,不同环带主要成分的变化特征如图 2 所示。其总的特征是,从中心带到边缘带 Mg 和 Ca 呈增加趋势,而 Fe 和 Na 则呈下降趋势。

根据表 3 的分析数据,假设 B 为 3,用 29 个氧对该种电气石进行了晶体化学式计算(见表 3),结果表明它们均为镁电气石。

6 电气石的微量元素特征

运用等离子光谱测定了电气石的微量元素含量,结果见表 4。在电气石所含的微量元素中,Sr、V、Mn 的含量较高,其中 Sr 的含量最高,平均值为 348.82×10^{-6} 。Li 的含量很低,大多数低于 20×10^{-6} 。电气石中微量元素的平均值与花岗岩及美国阿巴拉契亚硫化物矿床电气石中相同元素平均值的对比列于表 5,同时也列出了 FeO/(FeO+MgO) 和 Na₂O/(Na₂O+CaO) 以及 F/Cl 的平均值。由该表可见,硼矿床中电气石微量元素和某些常量元素的比值与花岗岩及硫化物矿床中电气石的微量元素等差异较大。与硫化物矿床中的电气石

相比, 硼矿床中电气石明显富 Ni、Sr 和 Co, 相对贫 Pb、Zn、Sc 和 Ga; 与花岗岩中的电气石相比, 则富 Ni、Cr、Sr 和 V, 而贫 Li、Ga、Zn、Co 和 Mn。这说明硼矿床中电气石的形成环境既不同于硫化物矿床中的电气石, 也不同于花岗岩中的电气石。

表3 伟晶状石英长石脉岩中电气石的电子探针分析
Table 3 Electron microprobe analyses of tourmalines
from pegmatoidal quartz feldspar veins

矿床 样号	后仙峪硼矿床				花园沟硼矿床			
	HV-5-1				H450-1			
	中心 绿	过渡 褐 黑绿		边缘 绿褐	中心 褐	过渡 绿褐 褐绿		边缘 浅褐
SiO ₂	37.40	37.36	35.85	36.96	36.82	36.56	36.45	36.93
TiO ₂	0.41	1.54	0.55	0.56	0.15	0.55	1.77	0.99
Al ₂ O ₃	27.12	25.33	25.05	24.99	25.92	26.90	24.52	26.06
FeO	8.17	8.12	9.79	7.23	7.28	9.40	8.50	7.69
MgO	8.48	8.99	8.61	10.67	10.50	8.20	9.58	10.35
CaO	1.48	2.05	1.87	2.18	1.67	1.48	1.98	2.27
Na ₂ O	2.27	1.75	2.08	2.02	2.25	2.20	1.84	1.99
K ₂ O	0.06	0.11	0.10	0.04	0.00	0.00	0.13	0.02
Cr ₂ O ₃	0.07	0.10	0.02	0.10	0.08	0.05	0.10	0.00
NiO	0.00	0.22	0.02	0.07	0.22	0.07	0.00	0.00
MnO	0.14	0.09	0.09	0.00	0.02	0.16	0.00	0.00
Si(T)	6.172	6.164	6.153	6.22	6.14	6.184	6.13	6.11
Al(Z)	5.32	5.033	5.065	4.962	5.32	5.131	4.858	5.087
Fe(Z)	0.68	0.967	0.935	1.038	0.571	0.809	1.14	0.913
Ti	0.114	0.199	0.07	0.07	0.068	0.018	0.223	0.123
Cr	0.010	0.018	0.001	0.012	0.006	0.010	0.021	
Fe ²⁺	0.456	0.188	0.467	0.070	0.648	0.152	0.051	0.15
Mn	0.019	0.012	0.012		0.023	0.003		
Mg	2.10	2.258	2.201	2.678	2.054	2.627	2.394	2.554
(Y)								
Ni	0.029	0.003	0.009	0.009		0.029		
Ca	0.264	0.370	0.344	0.393	0.266	0.301	0.357	0.403
Na(X)	0.732	0.571	0.691	0.659	0.716	0.732	0.599	0.53
K	0.012	0.023	0.01	0.012			0.14	0.002
产状	交代金云母岩				交代硼矿体			

测试仪器型号: JCXA-733 型电子探针仪和 Link-860 II 型能谱仪; 测试条件: 加速电压 15kV, 工作电流 0.2×10^{-7} A, 计算时间 100s; 测试单位及测试者: 中国地质大学(北京) 毕先梅

表4 电气石的微量元素(10^{-6})
Table 4 Minor elements of tourmalines (10^{-6})

矿床 样号	花园沟矿床				H450-1	后仙峪矿床		平均值
	408-5	408-24	$\Delta 12$	$\Delta 31$		HY-9	HV-4-11	
Mn	164.80	455.80	121.80	88.87	241.90	152.30	153.70	197
Co	13.63	11.71	21.25	13.85	11.38	11.09	4.16	12.44
Cr	119.50	102.70	227.80	87.24	9.82	51.86	18.07	88.14
Cu	8.30	5.89	24.86	11.09	171.60	6.66	306.70	76.44
Ga	29.30	17.44	27.69	24.83	25.95	28.59	30.09	26.27
Li	7.79	8.50	3.89	2.46	6.77	11.47	26.85	9.67
Ni	42.97	19.74	60.03	23.07	4.85	9.34	9.20	22.83
Pb	213	< 13	< 13	< 13	16.34	< 13	34.93	45.18
Sc	26.11	3.64	36.80	14.34	6.85	7.45	8.22	14.77
Sr	123.30	320.70	926.70	255.90	182.80	270.20	362.20	348.82
V	180.00	81.71	488.70	123.70	55.87	82.87	253.40	180.86
Zn	53.42	62.31	44.88	25.67	125.10	29.74	131.40	67.50
Zr	22.00	9.60	1.44	8.23	< 1.00	27.46	54.22	17.70

$\Delta 12$, $\Delta 31$ —电气石岩中的电气石; H450-1, HV-4-11—伟晶岩脉中的电气石。
测试单位及测试者: 中国地质科学院岩矿测试技术研究所 陈晓晴

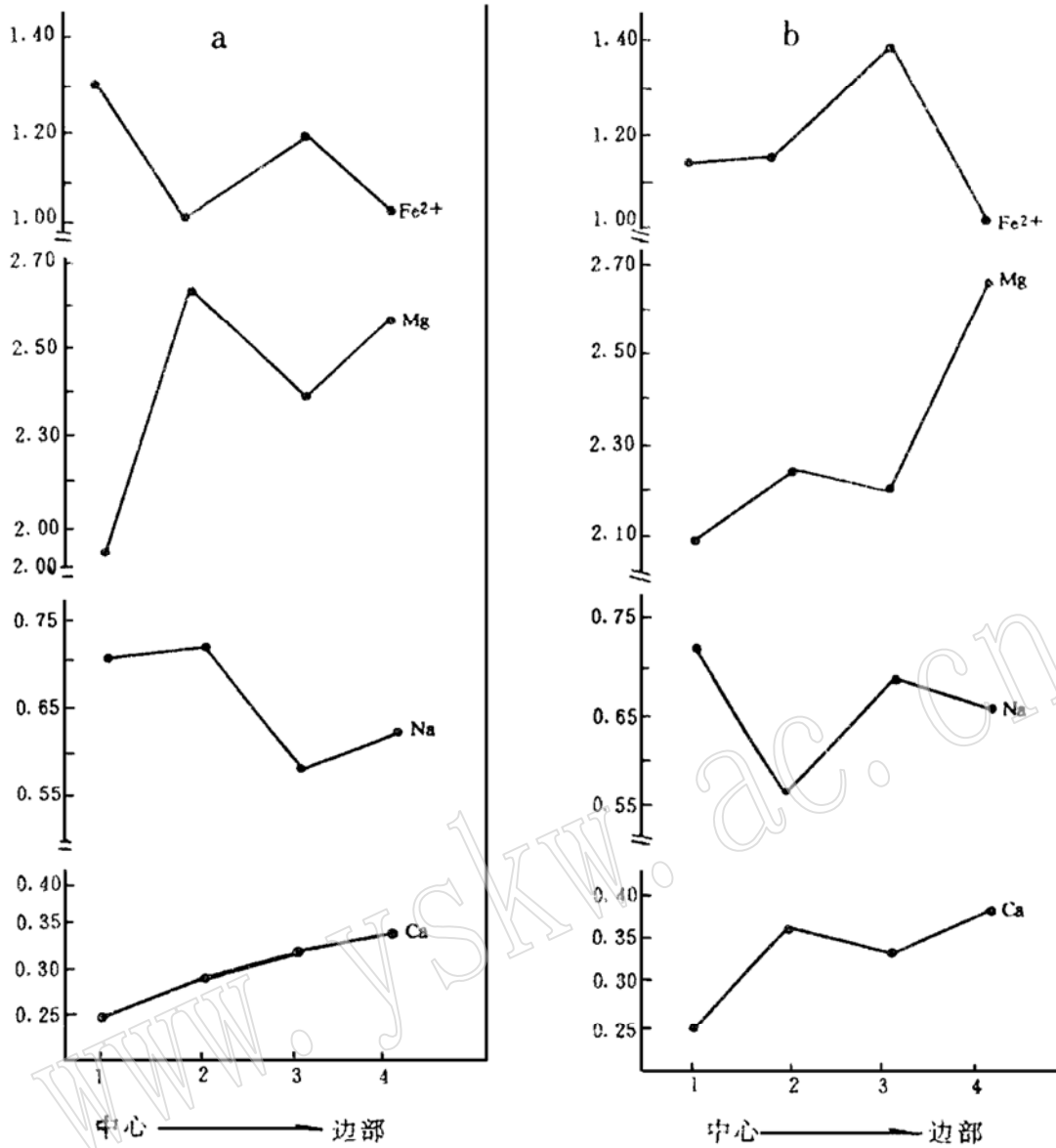


图 2 伟晶状石英长石脉岩中电气石环带的主要成分变化
 Fig. 2 Variation in main compositions of zones for tourmalines from pegmatoidal quartz-feldspar veins
 a —H 450- 1 样品; b —HV-5- 1 样品

7 X 射线衍射特征

对花园沟硼矿床中的电气石进行了 X 射线衍射分析(见表 6)。结果表明,从变粒岩、电英岩到硼矿体,电气石的面网间距值从大到小,晶胞参数由大到小, a 值分别为 15.998Å、15.985Å 和 15.957Å。电气石的这种结构变化特征与其化学成分密切相关。图 3 和图 4 给出了 d_{101} 、 a 值与 $FeO/(FeO+MgO)$ 、 $Na_2O/(Na_2O+CaO)$ 之间的关系。不难看出,随着 Mg 和 Ca 的增加,电气石的 a 和 d_{101} 减小,反之则增大。同样,电气石的 c 值也随 Mg、Ca 的增加而减小。上述电气石的 a 、 c 同时减小的特征与镁-铁系列电气石的特征不一样^[12],反映了所分析的电气石成因的特殊性。

表5 硼矿床及不同成因的电气石的化学参数

Table 5 Chemical parameters of tourmalines from boron deposits or with different geneses

化学参数	辽东硼矿床	阿巴拉契亚 ^① 块状硫化物矿床	葡萄牙花岗岩 ^②	英国花岗岩 ^③
FeO/(FeO+ MgO)	0.35	0.21	0.86	0.91
Na ₂ O/(Na ₂ O+ CaO)	0.34	0.66	0.97	0.82
F/Cl	3.67	33	2	21
Co	12.44	< 5	12	22
Cr	88.14	78	10	17
Cu	76.44	77	22	7
Ga	26.27	56	75	70
Li	9.67	7	96	100
Mn	197	382	1579	2535
Ni	22.83	< 5	4	23
Pb	45.18	114	6	NA
Sc	14.77	47	5	41
Sn	NA	21	3	21
Sr	348.82	98	6	18
V	180.86	195	6	25
Zn	67.50	387	517	NA

NA—未分析; ①、②、③据 Talor, 1986^[11]; 从 Co 至 Zn 为 10⁻⁶

表6 电气石的 X 射线衍射分析数据

Table 6 X-ray diffraction data of tourmalines

hkl	408- 5		408- 24		Hay- 4		hkl	408- 5		408- 24		Hay- 4	
	$d(A)$	I/I_0	$d(A)$	I/I_0	$d(A)$	I/I_0		$d(A)$	I/I_0	$d(A)$	I/I_0	$d(A)$	I/I_0
101	6.421	39	6.411	16	6.393	23	152	2.051	35	2.049	42	2.044	37
021	5.006	21	5.001	12	4.984	33	440	1.999	4	1.996	4	1.995	8
301	4.618	13	4.629	5	4.599	20	342	1.927	37	1.926	30	1.923	42
211	4.242	49	4.238	29	4.226	97	413	1.885	7	1.884	6	1.882	8
220	4.001	48	3.997	24	3.983	60	621	1.857	4	1.855	5	1.851	9
012	3.501	79	3.498	79	3.492	84	104	1.793	3	1.791	5	1.791	7
131	3.393	10	3.391	7	3.38	18	024	1.751	3	1.749	6	1.749	4
410	3.023	9	3.021	8	3.013	19	262	1.696	5	1.694	4	1.692	10
122	2.976	100	2.974	100	2.968	100	603	1.668	18	1.666	24	1.664	17
321	2.909	8	2.908	7	2.902	8	271	1.647	11	1.646	7	1.644	15
312	2.636	7	2.631	8	2.627	14	550	1.599	11	1.597	12	1.595	36
051	2.587	57	2.585	57	2.580	65	461	1.552	3			1.548	4
042	2.502	5	2.499	4	2.496	7	900	1.539	5	1.538	4	1.535	8
241	2.463	6	2.458	4	2.454	7	820	1.514	14	1.513	20	1.512	19
003	2.412	12	2.411	22	2.408	17	514	1.463	14	1.461	16	1.461	30
232	2.386	13	2.386	13	2.381		205	1.416	8	1.415	13	1.414	20
511	2.354	12	2.351	9	2.347	16	1001	1.361	9	1.359	7	1.357	4
600	2.309	4	2.308	3	2.304	5	505	1.282	14	1.281	14	1.281	17
502	2.199	10	2.197	10	2.194	14	<i>a</i>	15.9982 ±0.0008		15.9847 ±0.0009		15.957 ±0.002	
431	2.173	10	2.171	9	2.166	20							
303	2.137	14	2.135	19	2.115	8							
422	2.121	5	2.118	6	2.109	4	<i>c</i>	7.2337 ±0.0006		7.2304 ±0.0005		7.2271 ±0.0009	
223	2.065	18	2.064	17	2.061	25							

测试仪器: DMAX- RC 型 X 射线衍射仪; 测试条件: CuK α , 管电压 50kV, 管电流 80mA, 扫描速度 8°/分钟;
测试单位及测试者: 中国地质大学(北京) 张建设

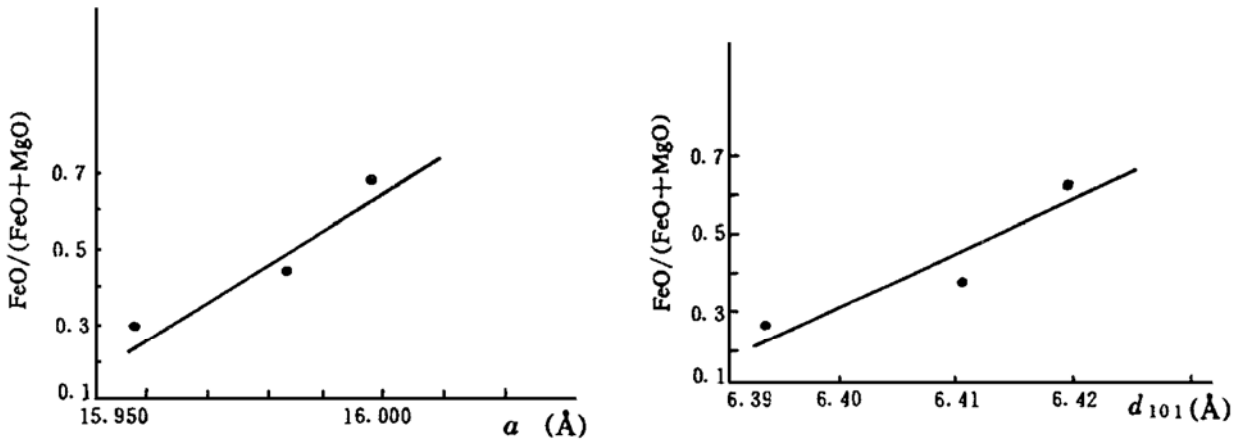


图3 a 和 d₁₀₁ 与 FeO/(FeO+MgO) 的关系图解

Fig. 3 Diagrams of a and d₁₀₁ against FeO/(FeO+MgO)

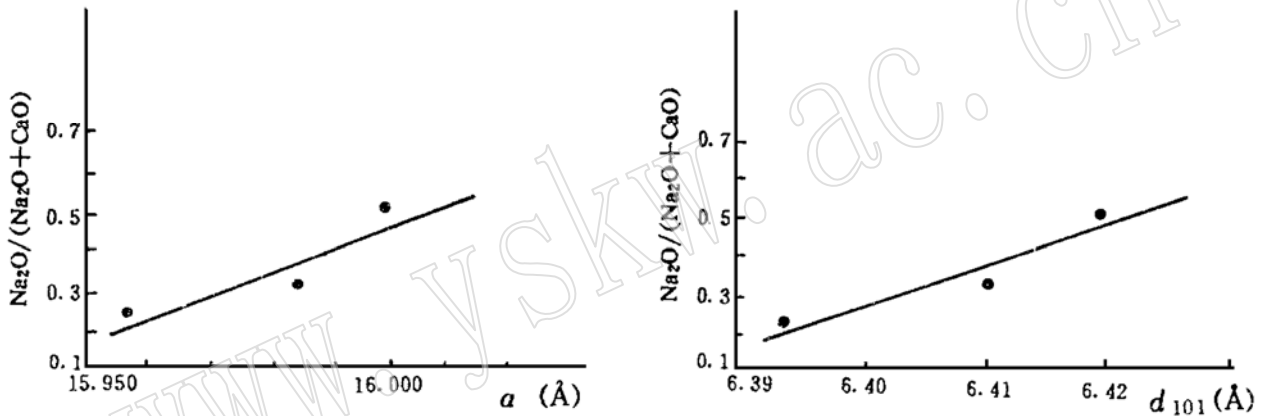


图4 a 和 d₁₀₁ 与 Na₂O/(Na₂O+CaO) 的关系图解

Fig. 4 Diagram of a and d₁₀₁ against Na₂O/(Na₂O+CaO)

8 穆斯堡尔谱特征

迄今未见对辽东硼矿床电气石的研究报道。因此,笔者对其进行了穆斯堡尔谱分析,其穆斯堡尔谱见图5,参数列于表7。

由图5和表7可以看出,电气石具有5个四极分裂双峰,其中AA'双峰是Y八面体位置上Fe²⁺的吸收;BB'双峰是Z八面体位置上Fe²⁺的吸收;DD'双峰为Z位置上Fe³⁺的吸收,而EE'则为Y位置上Fe³⁺的吸收。CC'双峰的中心位移值处在Fe²⁺和Fe³⁺之间,它是由近邻的Fe²⁺-Fe³⁺离子对形成的,在Fe²⁺和Fe³⁺之间有很快的电子交换。这种现象称之为电子非局域化现象,它是Y位置和Z位置之间Fe²⁺-Fe³⁺相互作用的结果^[13]。因此,电子非局域化不仅在黑色电气石中出现^[14],而且在钙镁电气石中也出现。这是硼矿床电气石中Fe²⁺和Fe³⁺在Y、Z八面体位置上均存在的缘故。

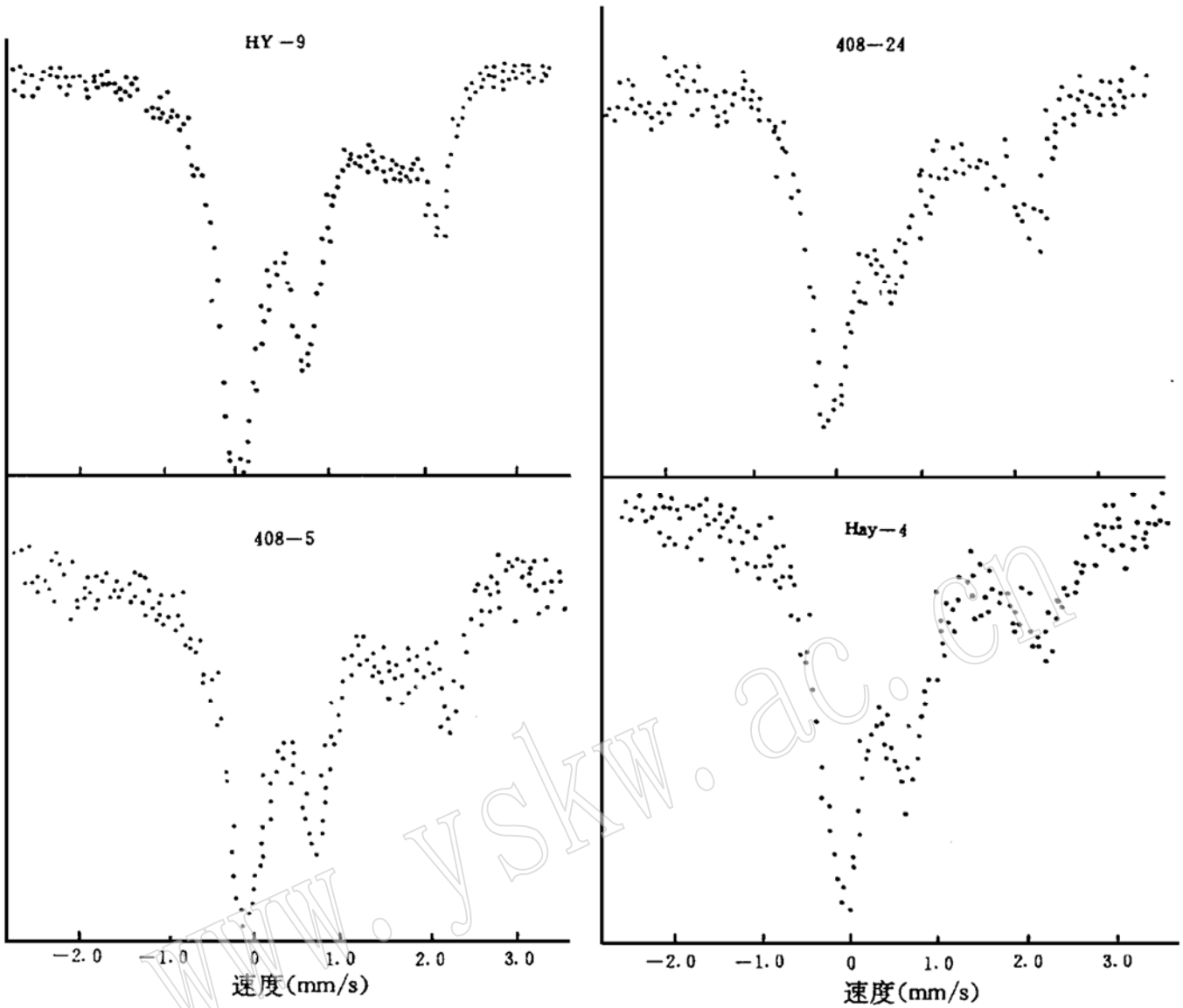


图5 电气石的穆斯堡尔谱

Fig. 5 Mössbauer spectra of tourmaline

测试仪器: FH-1918型匀加速穆斯堡尔谱仪; 测试条件: 室温, ^{57}Co 放射源(Pd基体), 强度为3毫居里, 记录道数为512; 测试单位及测试者: 中国地质大学(北京) 江嘉济

由穆斯堡尔谱参数可以看出, 硼矿床中电气石形成环境的氧化程度较高, Fe^{3+} 的含量大于 Fe^{2+} . $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的比值为1.4—2.7。不同产状电气石的 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 比值不一, 反映它们形成时的氧化还原条件不一。另外值得注意的是, 在Y、Z八面体中, Fe^{3+} 多于 Fe^{2+} , 特别是在Y位置, $\text{Fe}^{3+} > \text{Fe}^{2+}$, 这也说明电气石形成时的氧化程度较高。

考察 Fe^{2+} (Y) 的同质异能位移 ($I \cdot S$) (或中心位移) 值和四极分裂值 ($Q \cdot S$) 发现, 从围岩(408-5, 408-24)到硼矿体(Hay-4), Fe^{2+} 的 $I \cdot S$ 和 $Q \cdot S$ 值逐渐增大。这种特征对硼矿床具有指示意义。

表7 电气石的穆斯堡尔谱参数

Table 7 Mössbaure spectral parameters of tourmalines

样品号	$I \cdot S$ (mm/s)	$Q \cdot S$ (mm/s)	Γ (mm/s)	A (%)	峰位	归属	X^2	Fe^{3+} / Fe^{2+}
HY-9	1.09	2.481	0.250	13.5	AA'	Fe^{2+} (Y)	2.8	2.18
	1.009	2.195	0.442	13.7	BB'	Fe^{2+} (Z)		
	0.849	1.654	0.557	13.3	CC'	$Fe^{2+} - Fe^{3+}$ (Y-Z)		
	0.395	0.812	0.416	30.8	DD'	Fe^{3+} (Z)		
	0.421	0.614	0.470	28.6	EE'	Fe^{3+} (Y)		
408-5	1.081	2.494	0.245	14.8	AA'	Fe^{2+} (Y)	1.9	2.7
	0.962	2.219	0.249	8.8	BB'	Fe^{2+} (Z)		
	0.772	1.717	0.320	12.3	CC'	$Fe^{2+} - Fe^{3+}$ (Y-Z)		
	0.395	0.722	0.372	37.7	DD'	Fe^{3+} (Z)		
	0.348	0.538	0.353	26.4	EE'	Fe^{3+} (Y)		
408-24	1.093	2.506	0.272	16.9	AA'	Fe^{2+} (Y)	1.4	1.41
	1.002	2.229	0.999	19.7	BB'	Fe^{2+} (Z)		
	0.729	1.704	0.507	10.8	CC'	$Fe^{2+} - Fe^{3+}$ (Y-Z)		
	0.397	0.729	0.406	24.7	DD'	Fe^{3+} (Z)		
	0.354	0.532	0.392	27.9	EE'	Fe^{3+} (Y)		
Hay-4	1.101	2.509	0.342	14.2	AA'	Fe^{2+} (Y)	1.4	2.47
	0.999	2.190	0.432	12.3	BB'	Fe^{2+} (Z)		
	0.757	1.753	0.381	7.9	CC'	$Fe^{2+} - Fe^{3+}$ (Y-Z)		
	0.372	0.720	0.462	37.3	DD'	Fe^{3+} (Z)		
	0.348	0.595	0.495	28.3	EE'	Fe^{3+} (Y)		

$I \cdot S$ - 中心位移; $Q \cdot S$ - 四极分裂; Γ - 线宽

9 电气石的成因探讨

就目前已有资料^[15], 可将自然界中电气石的成因归纳为如下几种: (1) 花岗岩成因(包括伟晶岩中的电气石); (2) 与花岗岩有关的热液交代成因; (3) 变质成因; (4) 热水沉积成因; (5) 蒸发沉积成因; (6) 碎屑沉积成因。

据上述电气石的矿物学研究, 辽东硼矿床中电气石的成因与花岗岩、某些国外块状硫化物矿床以及我国中条山铜矿区的电气石的成因都不同, 其形成环境有其特殊性。

辽东硼矿床在早元古代(约 2000Ma) 经历了区域变质和变形作用, 在角闪岩相变质作用下形成了一套变质程度较深的变质岩。含硼岩系是其中的重要组成部分。在含硼层或含硼岩系中出现的电气石赋存于不同的岩石中。在变粒岩及电英岩中, 与电气石共生的矿物主要是长石、石英和黑云母, 它们相互包裹, 彼此镶嵌, 电气石在岩石中具一定的方向性, 电气石晶体之间的晶体界面夹角为 120° 。这些均表现出明显的变质特征。矿体中的电气石, 除与遂安石共生外, 还与金云母、镁橄榄石、透辉石、菱镁矿和硬石膏等共生, 它们同产于镁质大理岩中。近年来的研究证明, 这种大理岩由海相沉积碳酸盐岩经区域变质而形成^[16], 与菱镁矿、白云石共生的镁橄榄石并非交代成因^[17], 而是含硅质的镁质碳酸盐经角闪岩相区域变质作用形成的; 遂安石也是原始含水硼酸盐矿物经区域变质作用形成的^[18]。这说明

与遂安石共生的电气石也是经区域变质作用形成的,而不是由热液交代作用形成的。因此推测,硼矿床中的电气石是 Bi、Si、Al 及 Na、Ca、Mg 和 Fe 等物质在区域变质条件下变质作用的产物。

同位素年龄测定表明,矿体中与电气石共生的金云母的年龄为 1985Ma,与围岩(变粒岩)中黑云母(与电气石共生)的年龄(1896Ma)基本一致,因此,无论围岩还是矿体中的电气石都是早元古代区域变质作用的产物。变质作用研究结果表明,围岩和矿体均经历了角闪岩相变质作用,由此推测,电气石的形成温度为 650℃,压力为 5×10^8 Pa 左右。

电气石的矿物学特征对成岩成矿具指示意义。电气石因产状不同而表现出的成分特征和种属不同,一方面说明电气石的成分和种属特征与其所赋存的岩石类型有关,另一方面反映出含电气石的岩石其原岩的差异。据电气石的 Al- $Al_{50}Fe_{50}$ - $Al_{50}Mg_{50}$ 和 Fe- Mg - Ca 三元成分图解(图6)可知,硼矿床中电气石的成分分布范围主要位于变泥质岩及富 Ca 变质泥岩分布区。这反映出赋存电气石的岩石的原岩是沉积岩。

据原岩恢复^[20]和图6可见,含电气石变粒岩的原岩为泥质岩,经变质形成的电气石为 Mg-Fe 系列的镁电气石,虽含有较多的 Fe^{2+} ,但仍以富镁为特征, Fe^{3+}/Fe^{2+} 比值为 2.71,表明其形成时的氧化程度较高。

电英岩则表现出明显的纹层状、薄层状和条带状构造,反映出该类岩石的原岩为沉积岩,更可能是泥质岩(见图6)。但近年的研究表明,该类岩石的原岩是典型的热水沉积岩,具同生成因特征^[21],但无论如何,该岩石的原岩是沉积岩,是成分上较富镁和钙的泥质岩。因此,变质后形成电气石、石英和透辉石的矿物组合,电气石为 Mg-Fe 系列和 Na-Ca 系列中的镁电气石及钙镁电气石,其 Fe^{3+}/Fe^{2+} 为 1.4,其形成时的氧化程度明显低于变粒岩中的电气石。

矿体中的电气石具有特殊的共生矿物,如遂安石、硬石膏、镁橄榄石、菱镁矿等。电气石形成时的物质条件显然是更加富镁和钙。根据矿体中的矿物共生组合不难看出,形成电气石的原始物质或原岩以及原岩的形成环境应与电英岩、变粒岩不一样。矿体中镁质大理岩-硬石膏-镁硼酸盐的组合代表了一种硫酸镁型卤水阶段蒸发岩的矿物组合,这种组合在现代蒸发岩内普遍存在^[22]。因此可以认为,硼矿体的原岩是由

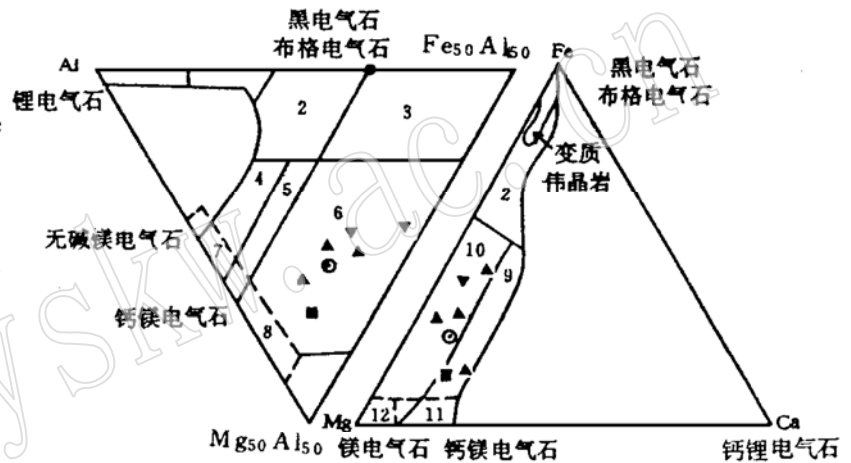


图6 电气石的成分分布范围

Fig. 6 Range of chemical composition of tourmalines in Al- $Al_{50}Mg_{50}$ - $Al_{50}Fe_{50}$ and Fe- Mg - Ca diagram (after Plimer, 1986)^[19]

图例同图1。1—富钾花岗岩、伟晶岩和细晶岩中的电气石; 2—贫锂花岗岩、伟晶岩和细晶岩中的电气石; 3—热液蚀变花岗岩中的电气石; 4—含铝饱和矿物的变泥质岩和变砂屑岩中的电气石; 5—变泥质岩和变砂屑岩中的电气石; 6—富 Fe^{3+} 的石英-电气石岩、钙-硅质岩和变泥质岩中的电气石; 7—低钙超基性岩及富铬和钒的沉积变质岩中的电气石; 8—变质碳酸岩类和变质辉石岩中的电气石; 9—富钙变泥质岩中的电气石; 10—贫钙变泥质岩、变质砂岩及石英-电气石岩中的电气石; 11—变质碳酸岩类中的电气石; 12—变质超基性岩中的电气石

蒸发沉积作用形成的。

矿体中与电气石共生的硬石膏的硫同位素组成为 $\delta S^{34} = 20\% - 24.9\%$, 高于海相硫酸盐的硫同位素组成 ($\delta S^{34} = 20\%$), 其分布范围正好落在蒸发岩的范围内 ($\delta S^{34} = 10\% - 30\%$), 这也说明形成电气石及硼矿体的原岩应是蒸发岩。经区域变质后, 原岩中的石膏或硬石膏因脱水重结晶而形成硬石膏。其中的电气石属 Na- Ca 系列的钙镁电气石, 其 Fe^{3+} / Fe^{2+} 比值为 2.41, 表明其形成时的氧化程度较高, 但低于变粒岩中的电气石, 而高于电英岩中的电气石。

综上所述, 硼矿床中的电气石是角闪岩相区域变质作用的产物。不同产状电气石的成分和种属与所赋存的岩石有关, 它们的特征反映了其所赋存的岩石原岩的差异, 因而经区域变质后形成了不同的岩石和电气石, 所以说, 电气石的特征对成岩成矿作用具有重要的指示意义。

10 结论

通过对辽东硼矿床中电气石的研究, 归纳出电气石的如下特征:

- (1) 电气石因产状不同, 与其共生的矿物及组合不同。
- (2) 电气石的颜色和折射率具规律性变化, 即从围岩到矿体, 颜色逐渐变浅, 折射率逐渐变小。
- (3) 在化学成分上, 电气石存在着两个系列, 即 Mg- Fe 系列和 Na- Ca 系列。这两个系列的电气石总的特征是富镁和富钙, $FeO / (FeO + MgO) < 0.5$, $Na_2O / (Na_2O + CaO) < 0.5$ 。基性组份的微量元素含量较高, 不同于花岗岩成因的电气石, 与国外的某些硫化物矿床(阿巴拉契亚)的电气石差别也较大。
- (4) 不同产状的电气石的成分和种属不同, 这种特征与电气石所赋存的岩石类型有关。
- (5) 电气石是角闪岩相区域变质作用的产物, 它们的原岩为沉积岩, 在变粒岩、电英岩中, 它们的原岩为泥质和富钙的泥质岩, 而在矿体中, 形成电气石等的原岩为蒸发岩。因此, 不同产状的电气石其成分和种属不同, 其成分特征对成岩成矿作用有着重要的指示意义。
- (6) 电气石的矿物学特征及其变化的特征对寻找硼矿具有明显的指示意义。

本文在完成过程中, 得到了中国地质大学王濮教授和长春地质学院冯本智教授的热心指导, 化工部地质研究院的纪雅芬同志帮助清绘了全部图件, 笔者在此一并致谢。

参 考 文 献

- 1 姜春潮等. 辽吉东部前寒武纪地质. 沈阳: 辽宁科学技术出版社, 1987.
- 2 黄作良. 与遂安石共生的电气石矿物学特征及其地质意义. 现代地质, 1993, No. 2, 192—199.
- 3 Donnay G, Barton R Jr. Refinement of the crystal structure of elbaite and the mechanism of tourmaline solid solution. *Tschermaks Mineralogische und Petrographische Mitteilungen*, 1972, 18: 273—286.
- 4 Rosenberg P E, Foit F F Jr. Synthesis and characterization of alkali-free tourmaline. *Am. Min.*, 1979, 64: 180—186.
- 5 Foit F F Jr, Rosenberg P E. Coupled substitutions in the tourmaline group. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 1977, 62: 109—127.

- 6 王秀璋等. 镁电气石新种的发现及其在矿物学上的意义. 科学通报, 1964, 1008-1012.
- 7 Neiva A M R. Geochemistry of tourmaline (scholite) from granite, aplites, and pegmatites from Northern Portugal. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1974, 38: 1307-1317.
- 8 Power G M. Chemical variations in tourmalines from southwest England. *Min. Mag.*, 1968, 36: 1078-1089.
- 9 孙海田等. 中条山铜矿区电气石特征对成岩成矿作用的示踪意义. 岩石矿物学杂志, 1989, 8(3): 232-241.
- 10 中国科学院贵阳地球化学研究所等. 东北内生硼矿床的矿物组成和矿床成因研究. 北京: 科学出版社, 1974, 37-40.
- 11 Taylor B E, Slack J F. Tourmalines from Appalachian-Caledonin massive sulfide deposits: textural, chemical, and isotopic relationships. *Econ. Geol.*, 1984, 79: 1703-1726.
- 12 中国科学院贵阳地球化学研究所等. 矿物X射线粉晶鉴定手册. 北京: 科学出版社, 1978.
- 13 李哲等. 黑电气石电子非局域化和次邻近效应. 科学通报, 1987, No. 3, 204-207.
- 14 李秀云. 西藏南部花岗岩及其有关岩石中的电气石. 地质科学, 1983, No. 1, 70-77.
- 15 毛景文. 电气石对成岩成矿环境的示踪性及应用条件. 地质论评, 1993, No. 6, 497-507.
- 16 张秋生等. 中国早前寒武纪地质及成矿作用. 长春: 吉林人民出版社, 1984, 217-219.
- 17 张秋生等. 辽东半岛早期地壳与地质. 北京: 地质出版社, 1987, 344-345.
- 18 刘玉山等. 遂安石的人工合成及地质意义. 岩矿测试, 1982, 1(4): 30-36.
- 19 Plimer I R. Tourmalinite from the Golden Dyke Dome, Northern Australia. *Min. Dep.*, 1986, 21(4): 263-270.
- 20 姜春潮等. 辽吉东部前寒武纪地质, 沈阳: 辽宁科学技术出版社, 1987, 190-191.
- 21 邹日等. 辽吉地区早元古代含硼建造中的电英岩特征及成因. 长春地质学院院报, 1993, No. 4, 374-379.
- 22 郑绵平等. 青藏高原盐湖. 北京: 北京科技出版社, 1989.

Mineralogical Features and Genetic Significance of Tourmalines from Boron Deposits in Eastern Liaoning

Huang Zuoliang

(Department of Geology, Changchun College of Geology, Changchun 130061)

Mo Min, Zu Endong

(Institute of Geology for Chemical Minerals, Ministry of Chemical Industry, Zhuozhou 072754)

Key words: eastern Liaoning area; Early Proterozoic; boron deposit; tourmaline

Abstract

Boron deposits of eastern Liaoning occur in a suite of Early Proterozoic metamorphic rocks, with boron orebodies existent in magnesian marble. Tourmalines occur in metaleucogranulite, tourmalite and boron orebodies. Mineralogical study of tourmalines shows that there exist Mg-Fe series and Na-Ca series of tourmalines, that tourmalines are characterized by rich Mg and Ca, and that their $FeO/(FeO + MgO)$ and $Na_2O/(Na_2O + CaO)$ are all lower than 0.5. Tourmalines from different rocks exhibit different mineralogical features, which reflect different formation environments and hence have important significance in indicating rock-forming and ore-forming process. Genetic analysis suggests that tourmalines were formed during regional metamorphism of amphibole facies.