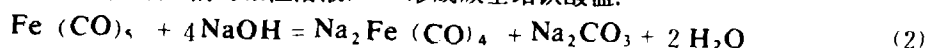
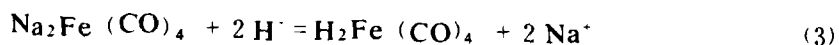


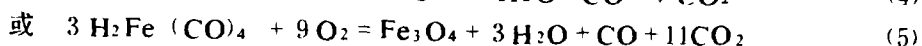
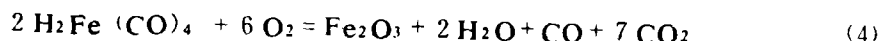
$\text{Fe}(\text{CO})_5$ 能溶于富含钾、钠的碱性溶液, 形成羰基络铁酸盐:



伴随钠长石化萃取的铁, 便可以 $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ 增大, 羰基络铁酸盐便可转变成羰基络铁酸等形式进行迁移。随着钠化过程溶液中酸度不断



羰基络铁酸在富氧环境下很不稳定, 容易生成氧化铁沉淀:



从反应式(4)、(5)可以看出, 若在富氧条件下, 又能从系统中不断取走 CO_2 , 必然会促使反应不断地向右进行, 并促使羰基络铁酸的不断分解和导致磁铁矿的沉淀。成矿前的碳酸盐化便起着这样的重要作用; 而羰基络铁酸分解所释放的大量 CO_2 , 又导致成矿期和成矿后的强烈碳酸盐化。为此, 如果说钠长石化同铁的萃取有关, 那么碳酸盐化则同铁的沉淀有关。这也较合理地解释了为什么活化转移的铁质常常沉淀在破碎带(如宁芜姑山、其林山)和与石灰岩的接触带附近(如大冶铁门坎)。

最后必须指出, 本文所强调的羰基络合物迁移形式的重要性及其成矿意义, 丝毫没有排斥其他铁的可能迁移形式之意。鉴于成矿地质条件的差异性, 在不同地区、个别地段或个别成矿阶段内, 很可能铁的氯化物、氯基络合物、甚至铁的

重碳酸盐等形式, 都能起其应有的作用。

本研究曾获得许多地质队的大力支持, 南京大学化学系沈孟长、蒋凤生等同志提出了许多宝贵意见, 在此一并致谢。

主要参考文献

[1] 阮惠础, 顾连兴等, 1982, 长江中下游中三迭统层状—层控型铁矿的成因, 南京大学学报(自然科学版), No 3

[2] 王守仁, 1978, 其林山铁矿地质特征, 江苏冶金地质, 1978年集刊

[3] 胡受奚, 1980, 交代蚀变岩岩相学, 地质出版社

Андреева Г.А. 1977, Проблемы дифференциации вещества в магматических и рудоразующих процессах. Отв. ред. Новосибирск «Наука»

栖霞山铅锌多金属矿床物质成分与矿床成因

江苏冶金地质勘探公司地质研究所 蔡彩雯

矿床地质简介

矿区位于下扬子拗陷带东部。出露地层有志留系中、上统坟头群, 泥盆系五通石英砂岩, 石炭二迭系海相碳酸盐岩和碎屑岩, 二迭系上统海陆交替相沉积岩层与上覆的侏罗系象山群碎屑沉积岩层成不整合接触(表1)。除在矿区北部边缘见到少量安山质火山碎屑岩外, 区内至今尚未发现火成岩体侵入。围岩蚀变弱, 仅局部有硅化。

区内褶皱、断裂构造很发育。自印支运动下古生代地层褶皱、倒转、断裂之后, 燕山运动加剧和发展了以前的构造形迹, 形成了纵贯全区的北北东向压扭性纵断裂和北西向张扭性横断裂, 象山群也发生了褶皱、断裂。

矿体形态、主矿体呈层状、似层状或透镜状赋存于中、上石炭统地层及其不整合面和 F_2 为主的断裂间。小矿体见于北西向断裂或灰岩的古岩溶中(图1), 矿体形态、产状虽受构造所控制,

矿区地层简表

表 1

系	统	组(群)	地层代号	岩性	厚度(米)
侏罗系	上统	黄石坝组	J ₃	上部为角砾熔凝灰岩、凝灰岩,下部为紫红色砾岩、细砂岩	151
		红花桥组			
	中上统	象山群	J ₁	由一套陆相碎屑岩、砂岩、含砾砂岩、粉砂岩、粘土岩组成	~1000
二迭系	上统	龙潭组	P ₃	灰黑色炭质页岩、粉砂岩,中部为长石石英砂岩,上部夹煤线	114
	下统	孤峰组	P ₂	硅质页岩及燧石层,含磷质结核	35
		栖霞组	P ₁	上部为含燧石灰岩,中部为硅质岩,下部为富含生物沥青质灰岩	185
石炭系	上统	船山组	C ₄	黑白相间亮晶灰岩及含球状藻类灰岩,夹含锰灰岩透镜体	40
	中统	黄龙组	C ₂	中上部浅灰色致密灰岩,底部白云岩、白云质灰岩和含锰灰岩。本层为浅海相,富含生物碎屑	61~87
	下统	和州组	C ₁	钙质页岩、泥灰岩、白云岩及粉砂岩,含细粒黄铁矿	4.4
		高丽山组	C ₃	杂色粉砂岩、泥岩、细粒岩、含黄铁矿及铁菱锰矿	13~25
		金陵组	C ₅	灰黑色结晶灰岩及粉砂岩,含薄层菱铁矿	0~10
泥盆系	上统	五通组	D ₃	顶部深灰色粉砂岩,上部粉砂岩与细砂岩互层,含黄铁矿,中部石英砂岩夹粉砂岩	180
志留系	中上统	坟头群	S ₃	粉砂岩及细砂岩	未见底

但层位稳定。

矿石矿物组份

矿石矿物主要为黄铁矿、闪锌矿、方铅矿、菱锰矿(钙菱锰矿),次为黝铜矿(含银黝铜矿)、黄铜矿和少量磁铁矿、磁黄铁矿、毒砂、白铁矿、辉银矿、深红银矿等20多种;次生矿物有软锰矿、白铅矿、菱锌矿;脉石矿物有石英、方解石(锰方解石)、白云石、重晶石和少量石膏、萤石、滑石。有益组分除Pb、Zn、S、Mn外,Au、Ag、Cd、Ga、In、Se、Te等伴生组分也可综合利用,尤以Ag含量最高。

黄铁矿是矿石中主要矿物之一,约占总矿重量45%以上。有沉积、热液改造等多种成因。沉积成因的黄铁矿呈细粒状、草莓状、筛孔胶结状,并有藻类等各种生物的假象。在炭质、泥灰质或粉砂

质岩石中组成层纹状、结核状小矿体。后生热液改造的黄铁矿呈自形一半自形粒状,粒度大于0.04mm,常被方铅矿、闪锌矿交代熔蚀。中晚阶段晶出的黄铁矿常包含方铅矿、黝铜矿、毒砂和脉石等,或与白铁矿连生。受力碎裂后被碳酸盐胶结。

闪锌矿是重要的矿石矿物,有同生沉积和热液叠加等成因。同生沉积的在炭质粉砂岩中呈藻类(红藻)生物假象,或嵌在草莓状黄铁矿的球粒间隙中,含量甚微。具工业意义的为热液叠加的闪锌矿,它可划分为早、中、晚三个亚阶段。早亚阶段的呈深红色,粒度小,晶粒内普遍含乳浊状黄铜矿,被方铅矿交代嵌结;中亚阶段的呈黄棕色;晚亚阶段的呈蜜黄、桔红色,粒粗,常交代方铅矿、黄铁矿等矿物,组成稠密浸染一块状矿石。

方铅矿也是重要的工业矿物之一。同生沉积者呈尘状(粒度30μ),散布于含锰灰岩、炭质

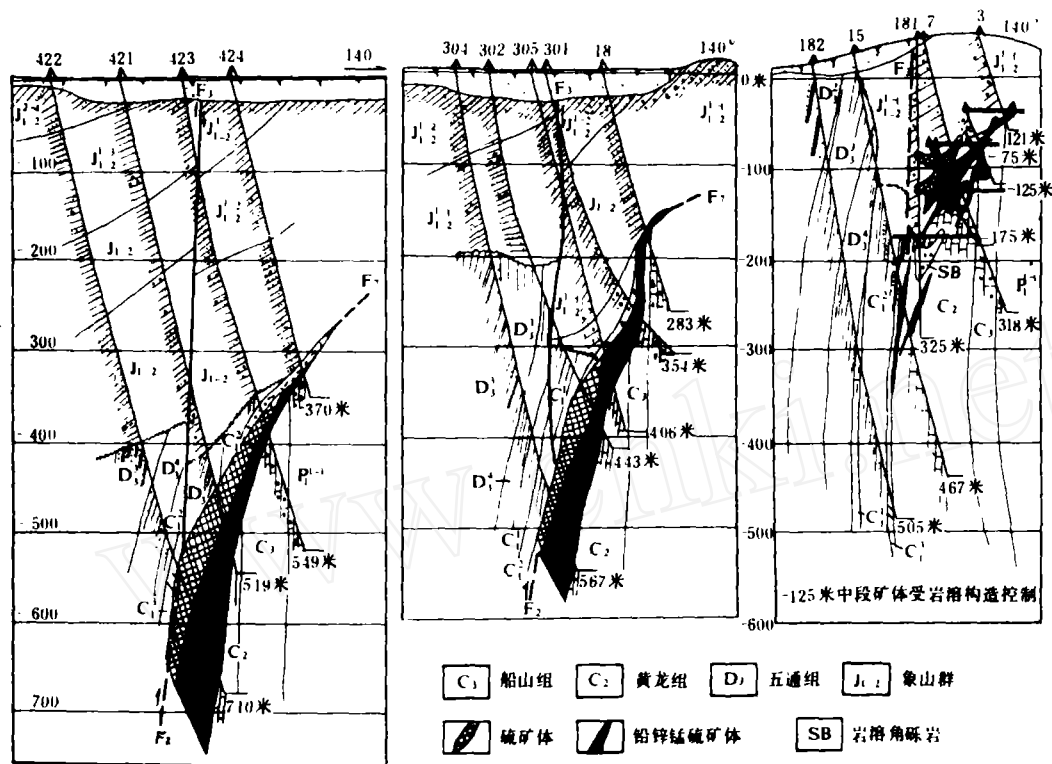


图1 矿区地质剖面图
(左—42线; 中—30线; 右—18线)

粉砂岩中, 偶而也见到嵌在藻类生物假象的黄铁矿间隙中, 这些虽不具工业意义, 但根据围岩光谱分析, 自上泥盆统五通组及中石炭统黄龙组灰岩中含铅可达430~270ppm, 高出克拉克值12倍以上, 说明铅高并非矿化产物, 而是同生成因。后期热液叠加的铅含量仅次于闪锌矿, 同样具有早、中、晚三个亚阶段, 常与闪锌矿紧密共生。中晚亚阶段的方铅矿常包含银黝铜矿、黄铁矿、深红银矿等矿物, 并交代蚕食早亚阶段的黄铁矿。深红银矿与脉状方铅矿的出现, 意味着它们是在含矿溶液温度偏低、碱度增高的还原环境中沉淀的。

菱锰矿成分复杂, 以钙菱锰矿为主, 少量由于铁、锰类质同象替换而产生铁菱锰矿、锰菱铁矿。锰矿形成经历了同生沉积—热液—氧化等三个时期。中、上石炭统含锰灰岩中生物化石丰富, 层位稳定。经重结晶使灰岩中的锰方解石形成钙菱锰矿, 充填于断裂带中, 富集成块状、脉状单锰型矿体。在地表氧化成软锰矿、锰帽等。

矿石结构构造及类型

一、结构构造 矿石中常见镶嵌结构、交代熔蚀—交代残余结构, 微包含结构、乳浊状固溶体分解结构、斑杂结构、显微压碎结构, 以及砂粒状、胶结状、胶体变晶结构等。主要为角砾状、块状构造, 次为浸染状、层纹状、脉状、缝合线状、藻球状、皮壳状构造等。

应该指出下列几种具有典型的沉积成岩同生结构特征:

砂粒结构 呈微粒状黄铁矿晶体均匀分散在含炭质、钙质粉砂岩中, 局部聚集成层纹状与粉砂质相间以及保留与层理同褶皱的特征(照片1)。

草莓状结构 由1~2μm的三角四八面体、五角十二面体的黄铁矿有序聚集成草莓状球粒结构。球粒粒径为4~24μm, 个别大至60μm。笔者继南京大学地质系老师之后, 又在下石炭统几个层位中发现种类繁多的黄铁矿、褐铁矿、黄铜矿

以及闪锌矿的显微球粒,经藻类专家鉴定有:蓝绿藻、真枝藻、红藻、色球藻、管孔藻等生物细胞结构。其群体排列方向与岩层层理相同,具典型的沉积成岩标志(照片2)。

筛状胶结—胶状变晶结构 由胶黄铁矿胶结石英砂屑呈筛状,在成岩过程中胶黄铁矿转变为黄铁矿时中心收缩成空心花环状排列,但依旧见到被包裹的砂屑残余。

生物残余结构 在含锰灰岩或炭质泥灰岩、砂页岩中均可见到由黄铁矿、锰方解石交代的藻类、腕足类、有孔虫等生物的残余(照片3)。

二、矿石类型 有以黄铁矿为主的黄铁矿矿石;以菱锰矿为主的菱锰矿矿石;以方铅矿、闪锌矿、黄铁矿组成的铅锌硫矿石;以方铅矿、闪锌矿为主的铅锌矿矿石等。矿石工业类型简单,角砾状、块状矿石占80%以上。矿石有空间分带现象,角砾状黄铁矿矿石在矿体之上盘,块状铅锌矿矿石在矿体中部,块状菱锰矿矿石在其下部。

矿床成因分析

上述资料说明,矿床是由同生沉积、热液叠加、次生氧化等多阶段形成的(表2)。

沉积环境 矿区及邻区的下古生代地层是处在还原、半还原的浅海、滨海、泻湖相等环境(表1),藻类及珊瑚类造礁生物较丰富。尤其是藻类低等浮游生物在密闭缺氧的沉积环境中,腐烂繁殖生成大量硫细菌,分解 H_2S 、 CO_2 与沉积物中的 $Fe(OH)_2$ 形成 FeS_2 ,停留于生物遗体中形成多种生物的假象(照片2、3)。或与亲硫力强的Cu、Pb、Zn阳离子置换,成多金属矿物质与碎屑物同时沉积下来,成为矿源层或局部富集成小矿体。在宁镇地区常可见到结核状、薄层状黄铁矿矿体,以及菱铁矿、含锰灰岩层,这是原生沉积的例证。

地层层位控制 从180件地层样品光谱半定量分析来看,区内中、上石炭统含锰灰岩中Mn平均5.5‰,Pb270ppm,同时镜下可以见到粉

成岩—成矿作用阶段划分表

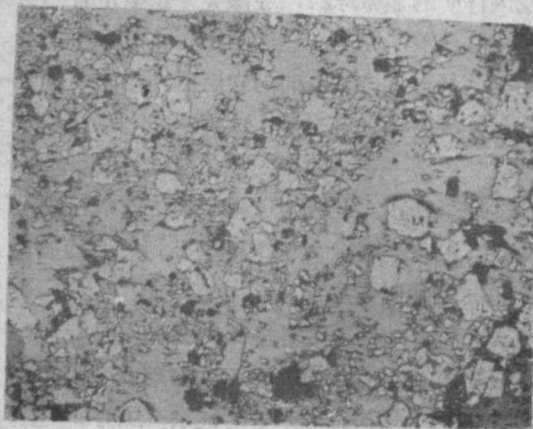
表2

矿化阶段	沉积—成岩阶段 (第一次成矿)	后生阶段 (第二次成矿)		表生阶段 (第三次成矿)
		构造作用	热液作用	
介质条件	弱酸—弱碱性还原	弱碱—碱性		中性—弱酸性氧化
作用特点	富含二氧化碳与硫化氢,生物化学作用(无外来物质加入)	部分外来物质加入,围岩重熔、重结晶	外来物质加入,多金属硫化物以充填为主,交代次之	淋滤、水解、氧化
温度压力	低温低压,温度150℃,影响范围小	温度压力加大,张、扭力,断陷等,温度150~380℃	温度大,中偏高—低,波动式(约380℃)	常温常压,温度范围150℃,影响范围小
矿石结构	隐晶—微晶结构、砂粒结构、草莓状结构、生物残余结构、胶状变晶结构	压碎结构、充填胶结结构、同心环状结构、再生生长结构、花岗变晶结构	交代熔蚀结构、固溶体分解结构、显微包含结构、镶嵌结构、交代残余结构等	胶状、环带状结构、蜂窝状结构、豆状结构
矿石构造	层纹状、扁豆状、结核状、缝合线构造	角砾状糜棱状构造、晶簇状晶洞构造、环带状构造	浸染状构造、块状构造、条带状构造、脉状构造	岩溶构造、骨架状构造、结核状、皮壳状、土状构造
特征矿物	胶黄铁矿、黄铁矿、白铁矿、胶闪锌矿、方解石、白云石、含锰方解石、菱铁矿	黄铁矿、钙菱锰矿、菱锰矿、锰白云石、石英、磁铁矿、硬质类石墨*	方铅矿、闪锌矿、黄铜矿、黝铜矿、毒砂、黄铁矿、菱锰矿、重晶石、石英、白云石、萤石	软锰矿、水锰矿、白铅矿、菱锌矿、铅矾、锌矾等
矿化时代	上泥盆统一石炭纪	印支—燕山运动	印支—燕山期后	第三纪以后

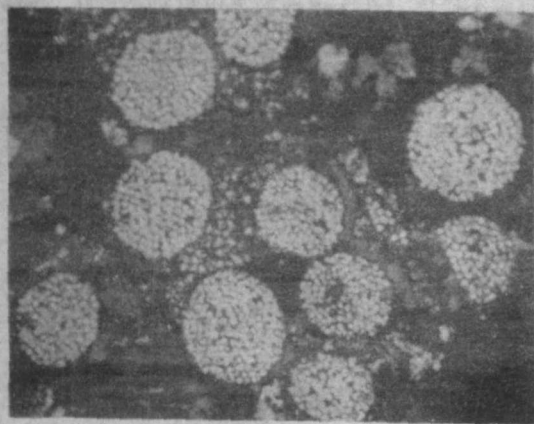
*“硬质类石墨”是由有机炭质变质而来的,分布于构造带中。



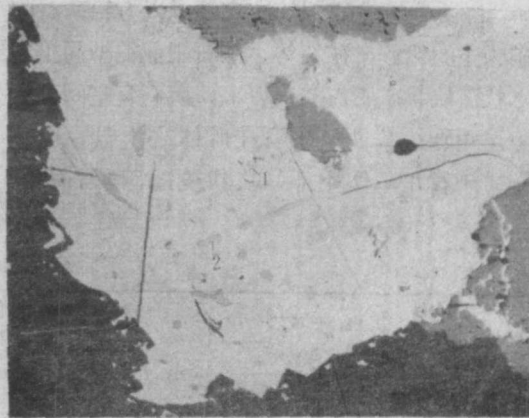
照片1 褶皱构造
具沉积韵律的黄铁矿受力与层理同时褶皱



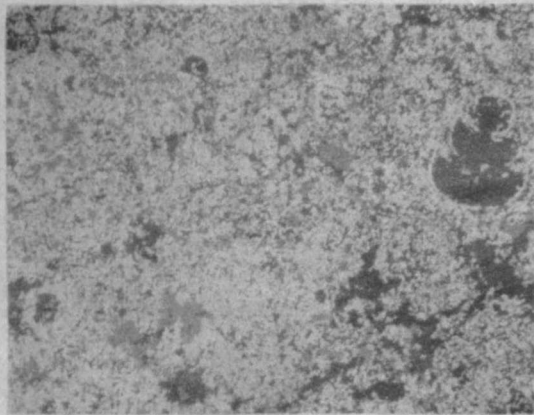
照片4 交代熔蚀结构 $\times 102$
黄铁矿(白色)被方铅矿(灰色)交代熔蚀



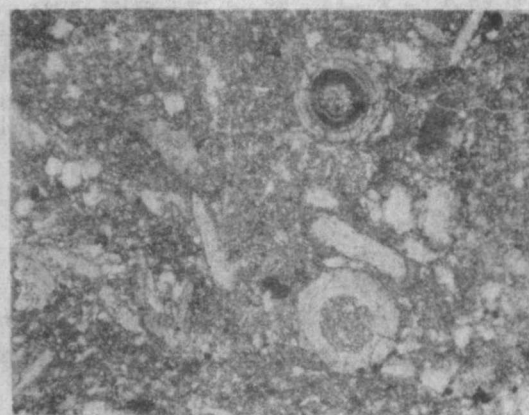
照片2 草莓状结构 $\times 714$
由黄铁矿(白色)置换藻类生物而成草莓状球粒, 间隙中有闪锌矿(深灰)和炭质有机物(黑色)



照片5 微包含结构 $\times 140$
被方铅矿(灰色)包含之微细滴状
深红银矿(1)和银黝铜矿(2)



照片3 生物残余结构 $\times 36$
黄铁矿(白色)交代生物, 显示生物的残余



照片6 生物灰岩 $\times 23$
具生物碎屑的含锰灰岩

尘状星散分布的黄铁矿和方铅矿。资料证实,远离矿区8公里龙潭等地的石炭系除含锰高外,含Pb、Zn 300~700ppm。上石炭统高丽山组薄层粉砂岩及下泥盆统五通组上部炭质黄铁矿石英砂岩、含炭质粉砂岩中铅锌亦偏高。银在泥灰岩、灰岩中的含量平均值为1.5ppm,高出克拉克值15倍。这些岩层中的Pb、Zn、Ag虽无工业价值,但是构成成矿物质的来源是无疑的。它们都稳定在特定的层位中。

构造控制 与成矿有关的构造除断裂、地层不整合面外,尚有灰岩中之古岩溶。它们是导矿和储矿的理想空间。

热液对矿源层的改造富集 在矿体中热液作用较明显,矿物的交代熔蚀,固溶体分解等现象极普遍。根据43件爆裂法和部分均一法包裹体测温结果,说明矿物形成温度偏高,变化范围大。方铅矿、闪锌矿在110~280℃,黄铁矿120~290℃,菱锰矿120~310℃,均一法校正温度在110~150℃和210~310℃两个区间。表明热液作用叠加改造至少有两个成矿阶段。成矿温度属中—低温。

成矿热液来源 区内虽未见火成岩侵入,但纵横交错的褶皱与断裂,为地表水与下部碳酸盐层中的封存水提供了交流通道,使含有 SO_4^{2-} 、 CO_2 的表生水同沉积来源的盐类微生物分解产生含碱金属的 $\text{Cu}(\text{Cl})_4^{2-}$ 、 $\text{Pb}(\text{Cl})_4^{2-}$ 络阴离子团成为卤水,若与深源或邻区岩浆活动提供的热液沟通即成为溶解度极高的环流热卤水。这种含矿热液对矿源层进行改造,一方面使锰、硫再造富集,另一方面在较大范围内使矿源层中蕴存的Pb、Zn、Cu、Ag金属离子交换成氯化物活化转移,在有利的构造部位沉淀成矿。据赫格迹实验进行的热力学计算证明,方铅矿在中温的 $\text{NaCl-HCl-H}_2\text{O}$ 溶液中的溶解量相当大,可达600ppm,足以形成热液矿床。

硫同位素分析 据57个硫同位素资料,黄铁矿的硫以富含轻硫为特点,说明有来自硫酸盐的生物硫存在。硫同位素值主要是负值, $\text{S}^{32}/\text{S}^{34}$ —

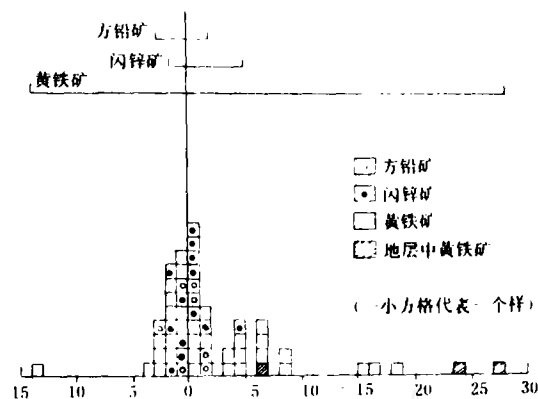


图2 栖霞山硫同位素 $\delta\text{S}^{34}\text{‰}$ 组成图

22.30, 变化范围较大, $\delta\text{S}^{34} + 14.1 \sim -27.4\text{‰}$ 属于正常的沉积型硫(图2)。方铅矿 $\delta\text{S}^{34} + 2.6 \sim -1.72\text{‰}$,闪锌矿 $\delta\text{S}^{34} + 2.1 \sim -5.2\text{‰}$,变化范围窄小,塔形图较集中,主要为热液作用所形成。矿石建造中的重晶石,也是热卤水作用的标型矿物。

结 论

含矿物来自上泥盆统一石炭系黄龙组灰岩为主的矿源层。区内断裂构造、破碎不整合面、碳酸盐岩中的古岩溶等,为矿液提供有利的通道与储矿空间。矿液来源是邻区或深源隐伏岩体提供热源与渗流卤水形成环流热卤水的作用有关,为层控矿化。矿物成分、结构构造,尤其是草莓状生物细胞结构、生物残余结构,层纹状、蜂窝状构造等,具有同生和热液叠加、表生氧化等不同成因标志。

硫同位素组成说明黄铁矿的硫以轻硫为特点,方铅矿、闪锌矿有部分重硫,主要形成于热液,两者有明显差别。又据数理统计因子分析判别,Pb、Zn、Ag为单一峰值,而Mn有两个峰值,所以再次证明该矿床成因:硫、锰物质来源以沉积为主,热液为辅;铅、锌、银则以热液为主的多成因特点。本矿床应为“层控、沉积—热液叠加”成因的多金属矿床。