

辽宁青城子铅锌矿田成矿机理研究

王 郁 金成洙 关广岳

(东北工学院)

青城子铅锌矿开采历史悠久,是我国北方重要的铅锌矿产地之一。矿田由榛子沟、甸南、南山、本山、喜鹊沟等十几个中小型矿床组成。1983~1984年,笔者对矿田进行了矿床地质方面的研究。本文在野外及室内工作的基础上,着重对该矿的成矿机理进行探讨。

区域及矿床地质概况

青城子铅锌矿田在大地构造位置上,处于中朝准地台辽东地盾的营口—宽甸古隆起。矿区内出露的地

层主要有上太古界鞍山群、下元古界辽河群、震旦系及第四系等(图1)。鞍山群由混合岩化变粒岩、斜长角闪岩、斜长角闪片麻岩、磁铁变粒岩、电气石变粒岩、混合花岗岩等组成。辽河群由下而上分为浪子山组、大石桥组和盖县组。其岩性为斜长角闪岩、角闪片岩、浅粒岩、石墨大理岩、白云石大理岩、云母条带大理岩、透闪石大理岩、云母片岩、石榴石云母片岩等,是一套以陆源海相沉积为主,夹有中基性—酸性火山岩、火山碎屑岩的地槽型沉积建造。下部以粘

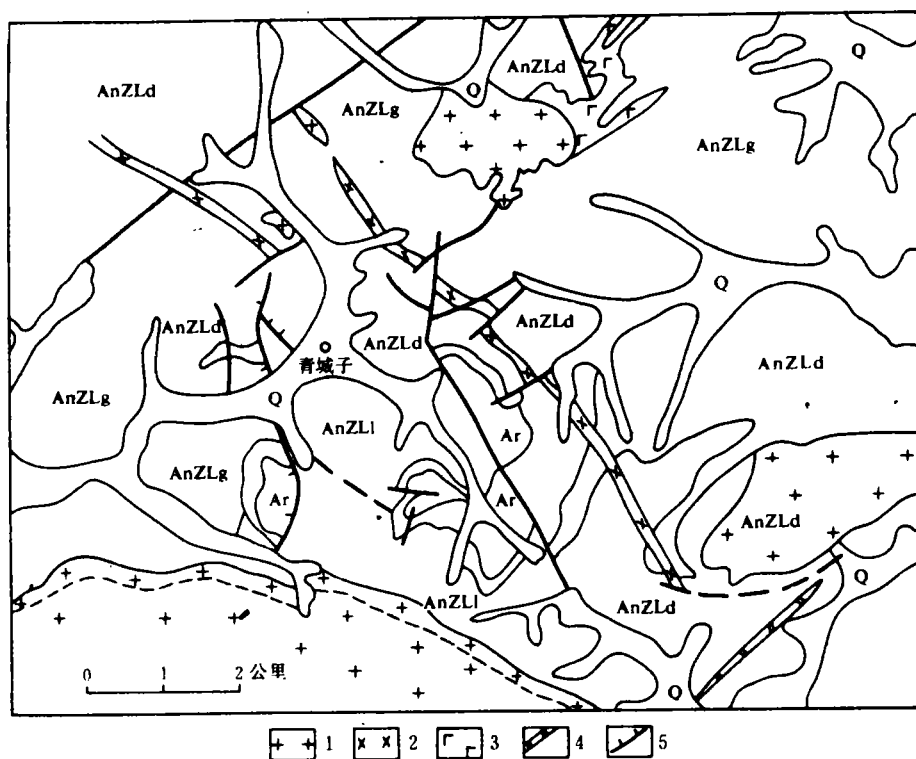


图1 青城子矿区地质图

Q—第四系; AnZLg—辽河群盖县组; AnZLd—辽河群大石桥组; AnZLi—辽河群浪子山组; Ar—太古界鞍山群; 1—黑云母斑状花岗岩; 2—闪长岩; 3—花岗斑岩; 4—破碎带; 5—断层

* 本项研究成果系科学基金项目。

土质、半粘土质碎屑岩沉积为主,中部为碳酸盐岩,上部主要为粘土质的碎屑沉积,从下到上构成一个完整的大型沉积旋回。铅锌矿床主要赋存于辽河群地层。震旦系只有零星出露,主要是一些石英岩、石英砂岩、泥灰岩、页岩等。

由于经历了多期构造运动的影响,矿区内的构造表现出错综复杂的地质景观。经过元古代及变质作用同期的构造运动,形成了本区近东西向以褶皱构造为主的构造骨架,主要表现为一系列轴向近东西的宽缓的背斜和向斜。吕梁运动晚期,本区又叠加了独特的翻卷褶曲构造。印支—燕山运动则以发育北东、北北东向和北北向断裂构造为主,这些晚期断裂构造对脉状铅锌矿体的形成起重要作用。

区内岩浆活动发育,三个较大的花岗岩体按其岩石特征及同位素年龄可以分为两期,其一为具片麻状构造、同位素钾—氩年龄为16.21~17.40亿年的大顶子花岗岩,属吕梁期产物。另外两个岩体为S型壳源花岗岩,其中双顶沟斑状黑云母花岗岩锆石铀—铅年龄2.0亿年;新岭花岗岩钾—氩年龄2.17~2.26亿年,均为印支期岩体。此外,还发育一些派生岩脉。

铅锌矿体主要产在辽河群中下部的浪子山组和大石桥组地层。野外地质资料证实,铅锌矿床受一定的地层层位和岩性控制。区内矿床均产在辽河群地层中,并集中在大石桥组和浪子山组。另据区域矿产资料,产在辽河群地层中的铅锌矿床和矿化点有近百处,其中有80%赋存在大石桥组内。同时,铅锌矿体的产出常与一定的岩性有关,矿体的直接围岩有角闪片岩、黑云母片岩、石榴石云母片岩、变粒岩、白云石大理岩、云母条带大理岩等,尤其是夹有云母片岩、变粒岩的不纯大理岩,是主要的含矿岩石。

按矿体产出形态,可以分为与围岩基本整合的层状、似层状矿体,以及穿切围岩层理的、与断裂构造有关的脉状矿体。从矿体产状上看,层状、似层状矿体一般产状平缓,与地层产状一致,而脉状矿体产状变化较大,乃是由于矿体受构造的制约。

根据金属硫化物的组合特征,本区的矿石类型可分为:方铅矿—闪锌矿—黄铁矿矿石;闪锌矿—黄铁矿矿石;方铅矿—黄铁矿矿石;方铅矿—黄铁矿—磁黄铁矿矿石等。矿石矿物成分简单,原生矿石矿物多由硫化物构成,主要金属矿物有方铅矿、闪锌矿、黄

铁矿,次为磁黄铁矿、毒砂、黄铜矿、白铁矿、黝铜矿等。脉石矿物有石英、方解石、白云石、云母等。

矿石以块状、浸染状和条带状构造为主,还有网脉状、角砾状、层纹状构造等。矿石结构比较复杂,主要为自形粒状、半自形—他形粒状结构、填隙结构、微莓球结构、乳浊状结构、交代残余结构、揉皱结构、碎裂结构等。

近矿围岩蚀变不发育,蚀变范围比较小,主要有硅化、白云石化、绢云母化、黄铁矿化等,蚀变矿物组合较简单。围岩蚀变表现为蚀变类型受原岩性质制约的特点,而且分布不均匀。大理岩以硅化、白云石化为主;黑云母片岩则以绢云母化为主。总的来看,脉状断裂充填矿体比层状矿体蚀变程度稍强。

稳定同位素组成

(一) 硫同位素 整个矿田中,无论是层状矿体还是脉状矿体,其硫同位素组成基本接近。本次研究测试的样品连同收集到的资料共58件硫同位素,矿石硫化物 δS^{34} 值变化范围 $+0.8 \sim +8.2\text{‰}$,极差 7.4‰ ,以富集重硫(S^{34})为特征。不同硫化物矿物的硫同位素组成有一定差别,方铅矿 δS^{34} 的值为 $+0.8 \sim +7.5\text{‰}$,平均 $+4.09\text{‰}$;闪锌矿 δS^{34} 值为 $+3.6 \sim +7.6\text{‰}$,平均值 $+5.48\text{‰}$;黄铁矿 δS^{34} 值变化于 $+3.8 \sim +8.2\text{‰}$ 之间,平均值 $+5.50\text{‰}$ 。三种主要硫化物方铅矿、闪锌矿、黄铁矿的 δS^{34} 组成直方图(图2)的共同特征是:基坐较窄,与陨硫硫有一定偏离, δS^{34} 值主要分布在 $+5 \sim +6\text{‰}$ 区间。

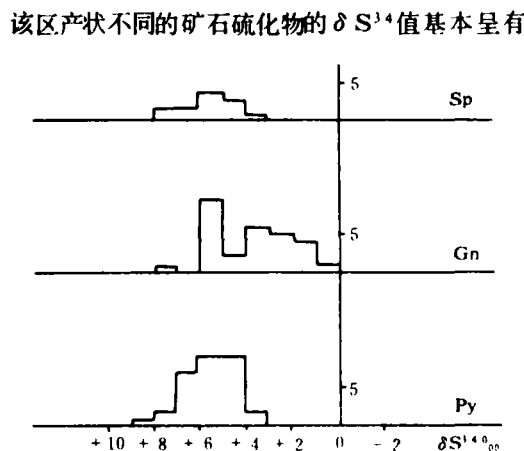


图2 矿石矿物硫同位素 $\delta S^{34}\text{‰}$ 组成频率图

Sp—闪锌矿; Gn—方铅矿; Py—黄铁矿

规律的顺序排列: 黄铁矿>闪锌矿>方铅矿, 表明不同矿物的硫同位素分馏已基本达到平衡状态。结合成矿地质条件分析, 矿石硫同位素组成不随距离岩浆岩体的远近而发生变化, 因此, 硫同位素的特点反映了在成矿作用中硫的来源具有混源硫的性质。

(二) 铅同位素 采于各个矿床的22个矿石铅、3个地层岩石铅及两个岩浆岩体铅的同位素组成特征具有较大的差异。矿石铅 Pb^{206}/Pb^{204} 17.35~18.37, Pb^{207}/Pb^{204} 15.17~16.21, Pb^{208}/Pb^{204} 37.24~38.94, 其变化幅度超过一般的正常铅, 但又明显不同于异常铅。在 Pb^{207}/Pb^{204} — Pb^{206}/Pb^{204} 坐标图(图3)上, 矿石铅多集中在 $\mu = 8$ 和 $\mu = 9$ 两条增长曲线之间, 辽河群地层岩石铅与矿石铅比较接近, 而岩体铅则与矿石铅的组成明显不同, 岩体铅显示出来自地幔的深源铅特征。上述特点说明矿石铅与地层铅存在某种近缘关系, 两者中的铅具有相似的历史, 也就是说, 在地质历史发展过程中, 矿石铅和地层铅在一个U—Th—Pb系统中演化, 而岩体铅则在另一个U—Th—Pb系统中演化。显然, 矿石铅的来源主要依赖于地层。

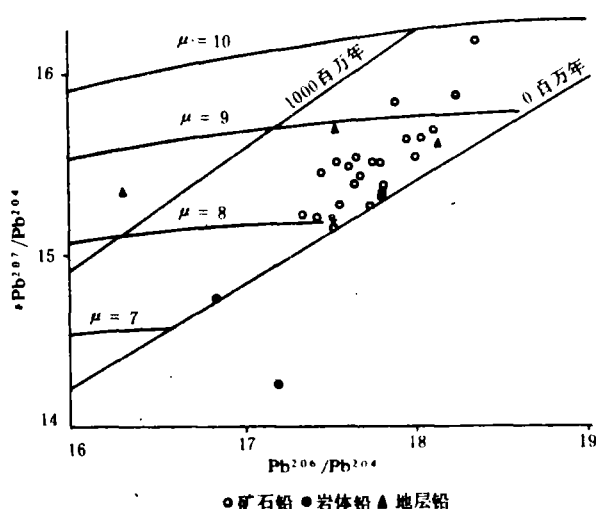


图3 青城子铅锌矿铅同位素组成坐标图

(三) 氢氧同位素 我们精选了与铅锌矿化有关的石英样品, 测定其包裹体水的氢氧同位素, 并收集了地质三队的测试结果, 综合这些氢氧同位素资料可以看到, 石英包裹体水的 δO^{18} 为 $-87.5 \sim -93.0\%$, δD 为 -4.2% 。围岩方解石包裹体水的 δO^{18} 为 -71.9% , δD -3.0% , 二者具有一定的相似性。

从氢氧同位素组成分布图上(图4), 可以看出, 该区矿物包裹体流体的 δO^{18} , δD 靠近大气降水线, 并大体类似于原生水, 表明成矿溶液为原生水与雨水的混合。

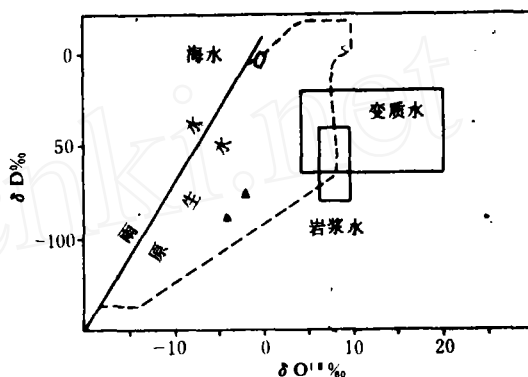


图4 青城子矿田包裹体水的同位素组成

成矿机理

包括成岩成矿实验在内的成矿机理研究, 是本次工作的重要内容。

(一) 成矿物质来源 青城子铅锌矿田的成矿物质具有多来源的特征。

金属物质铅锌主要来源于地层, 即辽河群浪子山组和大石桥组地层。根据区域地质资料统计, 浪子山组地层中铅锌的丰度: 铅28ppm, 锌128ppm, 大石桥组主要含矿岩性段的一段和三段大理岩平均含铅49.32 ppm, 锌25.85 ppm, 相当于沉积碳酸盐平均含量^[1](据南京大学地质系, 铅9 ppm, 锌20ppm)的1.3至数倍。很明显, 浪子山组和大石桥组是铅锌的矿源层。区域矿产地质资料表明, 辽东南部产于辽河群中的铅锌成矿带具有层控与时控的特点。如前所述, 铅同位素的特征同样提供了矿石铅与地层铅具有同一性的证据。

辽河群地层中铅锌的来源有两种, 一是地层沉积时的海底火山喷发带来大量的铅锌等成矿金属物质, 因为经变质岩原岩恢复后证实, 辽河群地层中有一定量的酸性—中基性火山岩。另一是来自元古代断陷沉积盆地周边的古陆风化剥蚀。

(二) 成矿流体性质 通过与矿石矿物紧密共生的石英包裹体的研究, 可以推断成矿流体的化学成分、酸碱性、含盐度及密度等(据陈银汉, 1981)。

两个石英包裹体成分列于下表。从表中可以看出,

矿物包裹体成分分析表

测定 矿物	分 析 项 目 (mg/g)														
	CH ₄	CO ₂	H ₂ O	H ₂	N ₂	CO	O ₂	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	SO ₄ ²⁻	F ⁻	Cl ⁻	pH
石英	0.0125	1.210	18.5	0.0155	0.0140	痕	—	0.210	0.330	0.10	0.015	<0.15	0.075	0.655	6.35
石英	0.044	1.055	50.5	0.00625	0.0485	痕	—	0.135	0.205	0.18	0.015	<0.15	0.070	0.480	6.31

成矿热液的最主要组分为 H₂O。气相成分以 CO₂ 为主,其次有 CH₄、N₂、H₂、CO 等,CO 仅测出痕量,O₂ 的含量低于仪器的灵敏度而未检出。液相成分中 Na⁺ 离子含量高于 K⁺,K⁺/Na⁺ 比值约 0.64,且含有较多的 Ca²⁺ 离子。阴离子和阴离子团显然以 Cl⁻ 离子为主。

包裹体气体成分里的还原性气体 (H₂, CO, CH₄) 的含量与 CO₂ 含量之比称为还原参数,该参数越大,环境的还原性越强。本区包裹体的还原参数分别是 0.012 和 0.048,表明成矿流体处于弱还原环境。

根据上述分析,研究区成矿溶液属于具有一定弱还原性的 Na⁺—Ca²⁺—Cl⁻ 型。

在分析包裹体成分的同时,测得其流体的 pH 值分别为 6.35 和 6.31,说明成矿流体的 pH 值为 6.3 左右。

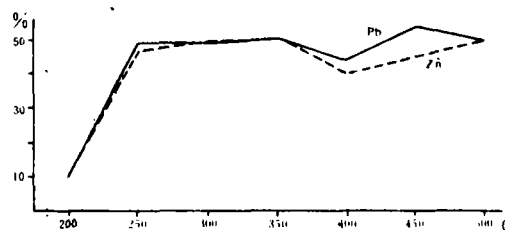
对于大量出现的气液包裹体,运用冷冻法测得含盐度平均为 10.4% (重量,相对 NaCl,下同)。此外还有极少量的含 NaCl 子晶的包裹体,利用加热溶解法测得其含盐度为 28~38%。与国内外其他铅锌矿相比,我国兰坪铅锌矿矿液含盐度 14.6%,凡口铅锌矿含盐度 2.8~4.1%,密西西比铅锌矿的含盐度为 15~30%,由此看来,青城子矿田成矿溶液的含盐度是比较高的。

成矿流体的密度与介质的盐度和温度有密切关系,当测出包裹体的盐度和均一温度后,便可求得气液包裹体的密度为 0.9~1.0 克/厘米³,含子晶多相包裹体的密度 1.1 克/厘米³,因此该矿田成矿流体的密度为 0.9~1.1 克/厘米³。

(三) 铅锌的迁移和富集 我们试图通过高温高压实验,阐明铅锌在成矿过程中的迁移和富集规律。国内外很多学者在实验研究的基础上,经过热力学计算,对铅锌的活化和运移机制进行研究。目前,基本上有两种不同的观点,一种观点以 Helgeson 等为代表,认为铅锌在溶液中是以氯的络合物形式运移的;

另一种观点以 Barnes 为代表,主张成矿溶液是富硫的,在热液中铅锌是呈多硫络合物形式迁移的。此外还有人强调有机质的络合对铅锌迁移起重要作用。据青城子矿田矿物包裹体成分分析结果,Cl⁻ 离子在所有阴离子中占优势,因此认为成矿流体是富氯的,铅锌主要以氯化物络合物形式存在。

1. 铅锌的迁移: 利用高压釜进行铅锌在气水热液中迁移能力的实验研究,对于了解成矿过程中铅锌的运移规律很有意义。实验是在 π 型高压釜中进行的,实验条件及物理化学参数的选择以青城子矿田的地质条件为依据,在实验装置允许的情况下,选择实验温度 200~500℃,压力 250 大气压,实验溶液用化学分析纯的 NaCl、ZnCl₂、PbCl₂ 试剂和蒸馏水配制,实验结果如图 5 所示。

图 5 不同温度下铅锌在 NaCl—H₂O 溶液迁移的百分数

实验证明,铅锌能够以气相形式进行迁移,并且在压力、介质浓度不变的情况下,其迁移量随温度的升高而增加。特别是在温度大于 250℃ 时,迁移量接近 50%,说明高温时铅锌的气相搬运作用占重要地位。

据此可以推论,当成矿气水热液温度相当高时,铅锌的迁移能力很大,以致不易产生金属硫化物的沉淀,在这种情况下有利于铅锌的活化和运移。随着矿液的演化,当温度逐渐降低时,铅锌的迁移能力迅速下降,最终从热液中结晶析出,沉淀成矿。

2. 铅锌的溶解活化: 铅锌溶解活化的实验条件仍以成矿的物理化学环境为基础。实验装置采用的是单孔钛钢高压釜,所用的方铅矿和闪锌矿是经过严格挑

选的青城子矿田的样品。在不同的物理化学条件下实验所得结果如下:

1) 在压力、溶液的 pH 值、介质溶液浓度不变的情况下, 改变温度参数, 则方铅矿和闪锌矿的溶解度随着温度的升高而增加 (图 6)。

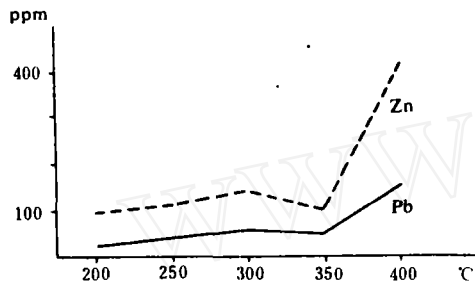


图 6 不同温度下方铅矿、闪锌矿在 NaCl + KCl—H₂O 溶液中的溶解度

2) 温度、压力、溶液的 pH 值保持不变, 改变介质溶液的浓度, 方铅矿和闪锌矿的溶解度依介质溶液浓度的增加而增大 (图 7)。

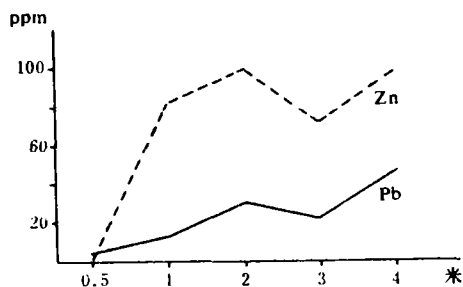


图 7 方铅矿、闪锌矿在不同浓度 NaCl 溶液中的溶解度

3) 当温度、压力、介质溶液的浓度恒定时, 改变溶液的酸碱性, 方铅矿和闪锌矿的溶解度随着溶液酸度增高而增大 (图 8)。

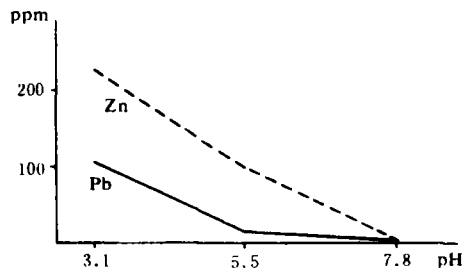


图 8 溶液的酸性对方铅矿、闪锌矿溶解度的影响

从上述实验结果不难看出, 影响青城子矿田金属硫化物方铅矿、闪锌矿溶解活化的主要因素有成矿溶液的温度、酸碱性、含盐度等。具体来讲, 矿液温度较高、pH 值低、高盐度, 是铅锌活化迁移的有利条件; 反之, 则有利于铅锌的沉淀富集。

理论和实验已证明, 铅锌的溶解活化与运移均以络合物的形式进行。该矿田则主要形成铅锌的氯的络合物, 成矿溶液中的络合物有 $[\text{PbCl}]^+$, $[\text{PbCl}_2]$, $[\text{PbCl}_3]^-$, $[\text{PbCl}_4]^{2-}$, $[\text{ZnCl}]^+$, $[\text{ZnCl}_2]$, $[\text{ZnCl}_3]^-$, $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ 。据 Helgeson 资料^[2], 铅、锌络合物的不稳定常数随温度的升高而变小, 理论计算与上述实验结果相符。至于氢离子浓度及介质溶液的浓度均能够影响络离子的稳定性。

(四) 成矿作用分析 元古代初期, 围绕太古代克拉通边缘的沉积盆地半封闭的海湾—浅海。伴随海相沉积, 以基性—中酸性为主的海底火山喷发比较频繁, 成矿物质分别来自古陆风化和火山活动。经成岩作用, 特别是成岩分异作用, 使分散在地层中的金属物质发生初步浓集, 形成作为后期成矿物质基础的矿源层。

辽河群地层沉积之后, 达到角闪岩相的区域变质作用使地层中的成矿物质进行重新分配, 铅锌等相对集中于某些特定的层位, 如浪子山组, 大石桥组一段、三段等。应当指出, 变质作用还促使某些层状贫矿体的形成。

印支运动期间, 包括青城子矿田在内的辽东南部发生了大规模的构造岩浆活动。岩浆活动提供了金属成矿物质活化迁移所需要的热量, 纵横交错的断裂为地下水的活动打开了通道, 并提供了矿液运移和沉淀的场所。主要由大气降水组成的地表水通过断裂下渗, 并与地层深部的原生水掺合在一起, 这种温度较高的偏酸性流体不断从地层中淋滤, 溶解铅锌及盐类物质, 成为含矿热水溶液, 由于物理化学环境的影响, 矿液本身的性质不断发生变化, 温度逐渐降低, pH 值由酸性向弱酸性至中性过渡, 铅锌络合物的稳定性下降。同时温度降低也有利于 H_2S 的溶解, 矿液中含硫原子团浓度增加, 在适当的容矿空间, 方铅矿、闪锌矿等金属硫化物从溶液中沉淀成矿, 一部分形成受构造控制的不整合矿体; 一部分含矿热液叠加在原层状贫矿之上, 使矿体进一步富化。