

闪锌矿中杂质元素的特征及地质意义

李 徽

(西北有色金属地质研究所)



岩矿工作

闪锌矿是分布最广的锌矿物，常见于铅锌及多金属等矿床中。它伴有多种类质同象混入物，其中某些元素不仅可供综合利用，而且可作为判别矿床成因的地球化学标志，对某些矿产的普查找矿有一定的指示意义。

本文搜集了国内外500余件闪锌矿样品的化学分析资料，对其中某些杂质元素间的关系用图解法和比值法进行了研究，并总结出地球化学标志特征，建议作为判别矿床成因的一种标志。

1. Fe^{2+} 和 Mn^{2+}

由于 Zn^{2+} 与 Fe^{2+} 同具四次配位，两者离子半径相近（前者 $0.68\text{\AA}$ ，后者 $0.71\text{\AA}$ ），故 Fe^{2+} 在闪锌矿中较其他元素有更强的置换 Zn^{2+} 的能力，致使该矿物普遍含 Fe^{2+} 。一般认为闪锌矿中 Fe^{2+} 的含量与其形成温度有一定的函数关系，与该矿物的颜色、硬度、晶胞参数和生成压力等也有一定的内在联系。

热液作用中， Mn^{2+} 具亲硫性，其离子半径（ $0.75\text{\AA}$ ）与 Zn^{2+} 相近，因此闪锌矿中也常含有 Mn^{2+} 。层控型矿床中闪锌矿含Fe小于6%，含Mn小于0.15%（表1、图1）；岩浆热液型、斑岩型矿床闪锌矿中Fe含量变化范围大，除个别样品外，含Mn皆大于0.15%。前者闪锌矿贫Fe，Mn；后者闪锌矿富Fe，Mn。

2. Fe^{2+} 和 Cd^{2+}

Cd^{2+} 属亲硫元素，四次配位时离子半径为 $0.88\text{\AA}$ ，常赋存于闪锌矿中。通常认为浅色贫Fe的闪锌矿富Cd，深色富Fe的闪锌矿贫Cd。

从不同成因类型的铅锌和多金属矿床闪锌矿Fe—Cd图解（图2）得知，两者并非呈线性关系，而是呈“U”字形变化。当该矿物含Fe<6%

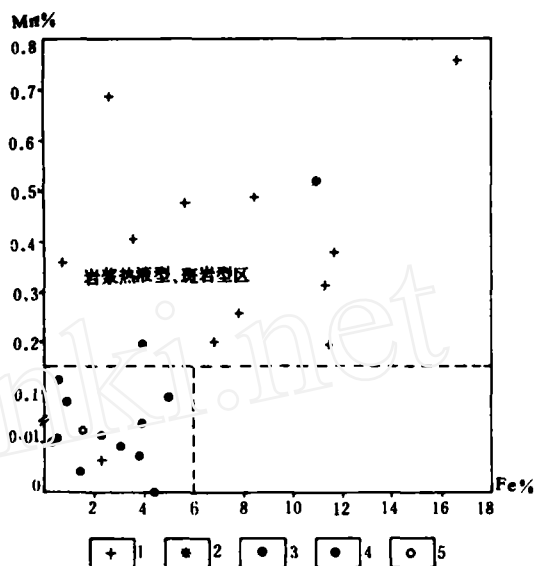


图1 闪锌矿Fe—Mn关系图

1—岩浆热液型； 2—斑岩型； 3—层控型；
4—火山型； 5—变质热液型

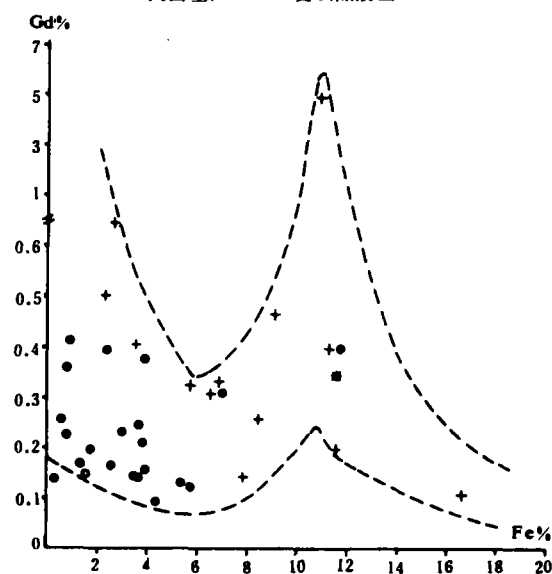


图2 闪锌矿Fe—Cd关系图

时，Fe—Cd呈反消长关系；当 $6\% < \text{Fe} < 11\%$ 时，两者呈正消长关系；当 $\text{Fe} > 11\%$ 时，又呈反

消长关系。故简单地认为贫铁闪锌矿富Cd, 富Fe闪锌矿贫Cd就不妥当了。

一般中—低温条件下形成的层控型矿床闪锌矿中Fe—Cd呈反消长关系; 而岩浆热液型矿床闪锌矿中Fe含量一般大于6%, 少数小于6%, 随着Fe含量的增加, Fe—Cd为反—正—反消长关系; 火山型、斑岩型矿床闪锌矿中Fe的变化区间亦大(0.79~11.68%), 但Cd的变化范围小(0.2~0.4%)。

因此, 闪锌矿中Cd含量不但与成矿温度、颜色、Fe含量有关, 而且与成矿物质来源及原始岩浆中Cd的丰度和区域地球化学背景等因素休戚相关。

3. Cd²⁺和In³⁺

In³⁺是典型的分散元素, 具亲硫性, 四次配位时离子半径为0.88Å, 其共价半径(1.44Å)与Zn²⁺(1.25Å)相近, 故常赋存于闪锌矿等硫化物中。

从不同成因类型铅锌和多金属矿床闪锌矿Cd—In图解(图3)得知: 层控型矿床中的闪锌矿贫In, 且变化幅度小(0~20ppm); 岩浆热液型、火山型、斑岩型矿床中的闪锌矿一般富In, 且变化幅度大(30~800ppm), 前者与后者有明显的分区性。这与闪锌矿中In³⁺含量随温度增高而增加, 与矿床成因类型有明显的依存性有关。

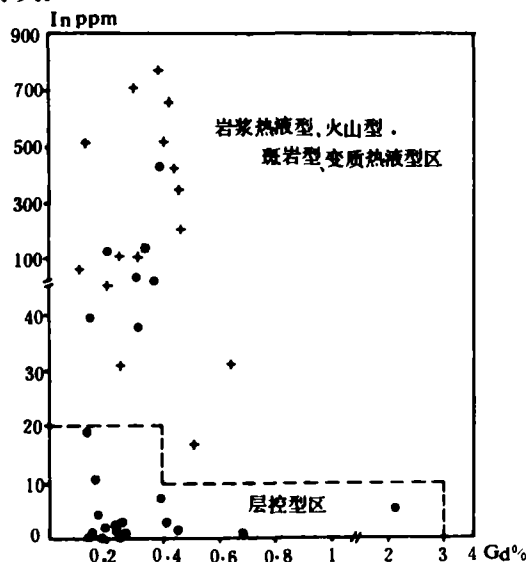


图3 闪锌矿Cd—In关系图

4. In³⁺和Ag¹⁺

四次配位时, Ag¹⁺的离子半径为1.10Å, 与Zn²⁺的离子半径相差较大。自然界中Ag¹⁺常呈六次配位(Ag¹⁺为1.23Å, Pb²⁺是1.26Å)赋存于方铅矿中。闪锌矿中亦常含Ag, 可能是Ag¹⁺+In³⁺→2Zn²⁺或2Ag¹⁺→Zn²⁺之故。

层控型铅锌矿床闪锌矿中贫Ag, In; 岩浆热液型、火山型和斑岩型矿床闪锌矿中一般富In(Ag), 它们的分区性显著(图4)。

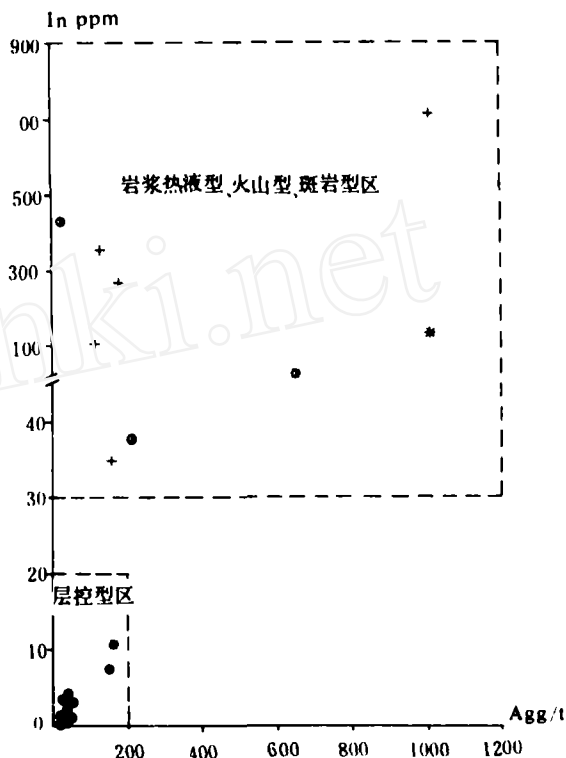
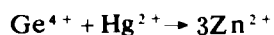
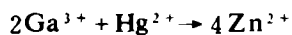


图4 闪锌矿Ag—In关系图

5. Ga³⁺和Ge⁴⁺

Ga³⁺, Ge⁴⁺属分散元素, 四次配位时两者的离子半径分别为0.55Å和0.48Å。从铅洞山铅锌矿床37件方铅矿、闪锌矿、黄铁矿元素相关系数得知: $r_{Zn-Ga} = 0.8046$, $r_{Zn-Ge} = 0.7461$, $r_{Zn-Hg} = 0.6439$, $r_{Hg-Ga} = 0.6234$, $r_{Hg-Ge} = 0.4179$, $r_{Pb-Hg} = -0.4031$, $r_{Pb-Ga} = -0.5227$, $r_{Pb-Ge} = -0.4063$, 故Zn—Hg—Ga(Ge)密切相关。为达到电价平衡, 闪锌矿中可能出现:



从不同成因类型铅锌和多金属矿床闪锌矿

Ga + Ge—In—Se + Te图解得知 (图5),层控型矿床闪锌矿中相对富Ga, Ge; 岩浆热液型、火山型和斑岩型矿床闪锌矿则相反。

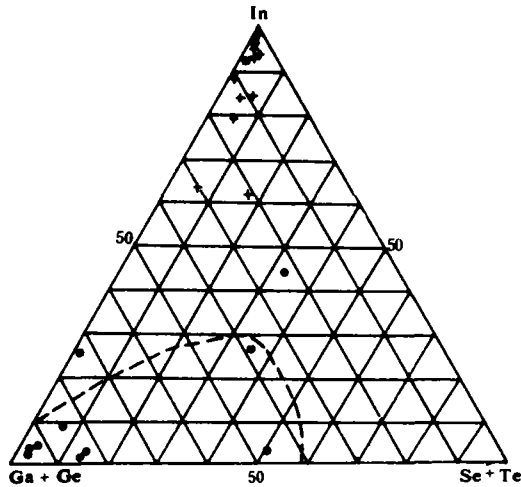


图5 闪锌矿的Ga + Ge—In + Te图解

曾永超等 (1985) 提出 Ga/In , Ge/In 比值是判别层控型和岩浆热液型铅锌矿床的地球化学参数。笔者同样认为, 该两比值确具判别意义 (表1), 但并非唯一标志。

据谢文安 (1982) 有关岩浆热液型水口山、七宝山、层控型七宝坑和余琼华等 (1983) 南岭地区火山型铅锌矿床闪锌矿资料 (表2), 若只按 Ga/In , Ge/In 比值, 将错判其矿床成因类型。

而上述矿床根据闪锌矿Fe—Mn, Cd—In, Ag—In图解 (图1, 3, 4) 判别其成因类型则不会有误。因此, 图解法与 Ga/In , Ge/In 比值法相结合, 再考虑具体矿床的地质特征, 对判别矿床成因将会收到事半功倍的效果。

6. Sn^{4+} 和 Hg^{2+}

热液作用时, 在硫逸度大的还原环境中, Sn^{4+} 具亲硫性。由于其四面体共价半径 ($1.41\text{\AA}$) 与 Zn^{2+} ($1.25\text{\AA}$) 相近, 它能呈类质同象赋存于闪锌矿中。层控型铅锌矿床闪锌矿中贫Sn ($28.7 \sim 101\text{ppm}$), 而岩浆热液型、火山型、斑岩型矿床闪锌矿中富Sn ($202 \sim 3245\text{ppm}$)。Sn含量不但可作为鉴别矿床成因的地球化学标志, 而且也是寻找伴生或内生锡铅锌 (如香花岭、锡铁山), 锡铜锌 (如大厂) 等矿床的一种指示元素 (姚金炎等)。

闪锌矿中Hg的存在形式, 目前有两种看法: 一是象Au一样呈原子状态分布; 二是呈 Hg^{2+} 状态赋存。铅洞山铅锌矿床闪锌矿中Hg的扫描电镜分析结果表明, 绝大多数Hg呈散点状均匀分布于载体矿物内, 个别闪锌矿中发现Hg的密集区和异常点, 粒度数微米, 以辰砂形式出现。闪锌矿中呈散点状分布的Hg, 不象呈原子状态赋存于方铅矿或其他矿物中的Au有沿矿物解理、裂隙或晶面作定向产出的现象。另外, 从硫化物元素相关系

水口山、七宝山和七宝坑等铅锌矿床闪锌矿杂质元素含量表

表2

矿床成因类型	样数	Fe, %	Mn, %	Cd	Ga	Ge	In	Ag, $\frac{g}{t}$	Ga/In	Ge/In
岩浆热液型										
水口山	6	3.58	0.403	2400	310	29.5	35	159	8.86	0.85
七宝山	3	11.42	0.194	2000	530	79	268	179	1.98	0.29
层控型										
七宝坑	6	0.52	0.127	2300		< 1	9.3	37		< 0.11
火山型										
南岭地区	7	3.89	0.191	3734	179	49	79	647.9	2.27	0.62

注: Cd, Ga, Ge, In为ppm

数可知, Zn—Hg—Ga (Ge) 密切相关。故认为可能是 $Hg^{2+} + 2Ga^{3+} \rightarrow 4Zn^{2+}$ 而赋存于闪锌矿中。

铅洞山、李家沟、凡口等层控型铅锌矿床闪锌矿中Hg含量分别为395, 147和439.5ppm, 湘西酒店塘、茶田汞铅锌矿床闪锌矿中Hg含量分别

为320和6418ppm。由于铅锌和汞锑矿床常成带分层产出 (如秦岭和湘黔地区), 故含Hg闪锌矿将预示着Hg, Sd, Pb, Zn为同一成矿系列之产物。

此外, 据铅洞山铅锌矿床沉积成岩期和后生改造期闪锌矿中Hg的分析资料, 前者为270ppm,

不同成因类型矿床闪锌矿特征元素含量 (ppm) 及比值表

表 1

成因类型	矿床	样数	Fe, %	Cd	Ga	Ge	In	Sn	Mn	Ag ^g /I	Ga/In	Ge/In	资料来源
层 控 型 铅 锌 矿	铅洞山	20	3.09	2333	26.4	35.3	3	28.7	98.5	44.4	8.80	11.77	本 文
	银母寺	3	3.50	1443	22	5.7	1			44.1	22.00	5.70	西北有色金属717队
	峰 崖	5	3.62	2450	46.2	47.2	2			17.1	23.10	23.60	"
	八方山	13	4.39	969	4	11			痕	125			西北冶金地质一队
	厂 坝	16	3.54	1420	3.4	1.4	3.2			35	1.06	0.44	甘肃有色金属106队
	李家沟	4	5.81	1225			0.3			29.2			"
	页水河	2		2420	11	36	0.6				18.33	60.00	李 实
	向阳山	6		21300	86	< 5	< 10				> 8.60		"
	毕家山	14	2.53	1667	36.6	10.1	5				7.32	2.02	甘肃有色金属公司检验室
	邓家山	4	1.70	1943	50.8	55.5	2.6				19.54	21.35	"
	兰 坪	7		6810		20.9	1.6			29.1		13.06	云南省地质局实验室
	南 岭	6	2.38	3932	25.4	41.4	7.7	44	160	144.8	3.30	5.35	余琼华等
	湖南地区	28	0.86	4185	< 90		3.4		800	46.0	< 26.47		谢 文 安
	凡 口	40	3.95	1582	156.4	215.5	11	101	391.4	164.5	14.22	19.59	据932队等资料计算
	杨柳塘	16	5.04	1342	534		19.4		888		27.53		郑庆年等
	荒山沟	10		2642	67.8	2.2	1.8		143		37.67	1.22	吉林有色金属地研所
	高板河			2390	48	184	2				24.00	92.00	河北地质五队
	密西西比河(美国)	6	1.41	1678	95	102	痕		48	21	极大	极大	Hall等
岩 浆 热 液 型	阿尔卑斯型(意大利)		0.35	1140	222	105			123	25			Sangster 等
	塞尔古扎(伊拉克)		0.55	2560	203	73			150				据Al-Bassam数据平均
	铅 锌 及 多 金 属 矿 床 等	水口山	10		2100	8.4	痕	69			0.12	极小	湖南有色金属217队
		黄沙坪	7	16.67	1086	2.34	0.6	90.5	7528		0.03	0.007	曾永超等
		大宝山	11	7.87	1405	31.7	2.1	518	2591		0.06	0.004	"
		宝 山	15	5.65	3223	30.3	1.25	102	4770		0.30	0.01	湖南有色金属238队
		南 岭	12	8.49	2546	44	3.7	101	4870	110.8	0.44	0.04	余琼华等
		道岔沟	9	9.11	4620	7	0.44	348		127.6	0.02	0.0013	本 所
		东 坡	7	2.65	6443	11.7	2	31	6871		0.38	0.06	叶庆桐、王市枫等
		大吉山	4	10.94	48400				5125				"
		东 乡	2	11.25	3950				3100				"
		洋 背	1	6.88	3300				2000				"
		大兴安岭中段	58	6.60	3097			709	3245	1146			据《吉林地质》数据计算
		拉 么	31		5020	6		17			0.35		李锡林等
		美国某铅银矿		2.33	5000				62	454			Hall等
	锡 石 硫 化 物 矿 床	巴 力	17		4670	22		204			0.11		李锡林等
		大福楼	15		4380	5		660			0.008		"
		芒 场	3		2500	6		31			0.19		"
		长 坡	67		4100	24		520			0.05		"
		大 厂	41		3971	39.9	0.7	777	5442		0.05	0.0009	桂林矿产地质研究院
		香花岭	4		4450	3.45	0	420	>421		0.008	0.00	姚金炎等
火 山 型 铅 锌 及 多 金 属 矿 床	多 金 属 矿 床	贵 溪	4	6.92	3100	17.5	4	82			0.21	0.05	有关专题报告
		五 部	8	0.79	3600				3600				"
		小铁山	4		3113	19.5	0	38.3		202	0.51	0.00	本所
		银 山	10	3.80	2080	51.5	5.5	128	725		0.25	0.03	叶庆桐
		锡铁山	15	11.68	3920	9	0.2	431	207	13.4	0.02	0.0005	罗世清等
斑岩型铅锌矿	南 岭	2	11.67	3451	9	0	139	279	3740	1143.6	0.06	0.00	余琼华等
变质热液型	桃 林	10	1.58	1440	207	4	39.7		225		5.21	0.10	叶庆桐

后者为497ppm,成矿晚期汞有富集的现象。矿床浅部闪锌矿汞平均513ppm,深部闪锌矿Hg平均390ppm,说明后生改造期矿液的运移是由下而上进行的。

综上所述,不同成因类型铅锌和多金属矿床闪锌矿中杂质元素特征及地质意义在于:

1.层控型铅锌矿床闪锌矿中以贫Fe, Mn, In, 相对富Ga, Ge为特征;岩浆热液型、火山型、斑岩型铅锌、多金属矿床闪锌矿中一般富Mn, Fe, In, Ag, 贫Ga, Ge。用闪锌矿Fe—Mn, Cd—In, Ag—In图解和Ga/In, Ge/In比值相结合,并综合考虑具体矿床的地质特征,将对矿床成因具有判别作用。

2.层控型铅锌矿床闪锌矿中贫Sn,岩浆热液型、火山型和斑岩型铅锌及多金属等矿床富Sn。Sn含量不但具有判别矿床成因的意义,也是寻找伴生或内生锡铅锌、锡铜锌等锡石硫化物型矿床的一种指示元素。

3.不同成因类型铅锌、多金属矿床闪锌矿中Fe—Cd并非呈线性关系,而是呈“U”字形变化,故简单地认为闪锌矿浅色贫铁者富Cd,深色富铁者贫Cd是不妥当的。Cd含量不但与成矿温度、Fe含量和颜色有关,还与成矿物质来源、区域地球化学背景和原始岩浆中Cd的丰度等因素有关。

参 考 文 献

- [1] 南京大学地质系编:《地球化学》,科学出版社,1979年
- [2] 刘英俊等:《元素地球化学》,科学出版社,1984年
- [3] 中国科学院贵阳地球化学研究所:《简明地球化学手册》,科学出版社,1977年
- [4] 曾永超等:《地质与勘探》,1985,第8期
- [5] 叶庆桐:《中国地质科学院地质研究所所刊》,1982,第2期
- [6] 谢文安:《地质地球化学》,1982,第2期

我国海相火山岩中斜长石的有序度

王 雅 芬

(中国有色金属工业总公司矿产地质研究院)

近20年来,不少岩矿工作者对火成岩中斜长石的有序度做了大量工作,发表了不少文章,但很少涉及海相火山岩的斜长石有序度。笔者测定了四川省拉拉厂铁铜矿区、云南省大红山铁铜矿区、甘肃省白银厂多金属矿区、黑龙江省谢尔塔拉铁矿区 and 新疆维吾尔自治区雅满苏铁矿区海相火山岩的斜长石有序度。测定的岩石包括细碧岩、磁铁角斑岩、石英角斑岩、石英钠长斑岩、钠长斑岩、钠长变粒岩和角闪钠长片岩。所测岩层的时代从早元古代到石炭—二叠纪。共测定了40个样品、253个斜长石晶体。测定结果列于表1。为了表示各种岩石的区域变质程度,表中还列出了相应的变质相。变质相的划分采用了程裕淇先生的分类方案。

表1中所列的斜长石牌号和有序度,都是用费式旋转台测定的。方法是:选择单体较大而且具有大体垂直(010)双晶结合面(或解理)的晶体,或者大体垂直 a 轴的切面,用消光法测定

斜长石的光率体方位,在吴氏网上求 $\perp(010)$ 与各光率体主轴夹角,并在A. C. 马富宁“酸性及中性斜长石的成分、有序度、光性方位图”和D. C. 诺布尔“斜长石的 $\perp(010) \wedge NP$ 与 $\perp(010) \wedge Nm$ 关系图”上查得斜长石牌号和有序度。

由表1可见,海相火山岩的斜长石有序度有以下几个显著的特点:

(1) 古老海相火山岩的斜长石有序度(平均值)均大于0.40,熔岩也不例外。这种现象无疑与海相火山岩遭受不同程度的变质作用有关。

(2) 如果把海相火山岩的斜长石有序度测定数据按岩石形成时代新老整理,就不难看出:岩石形成时代越老,斜长石有序度就越大(表2)。早元古代海相火山岩的斜长石有序度总平均值为0.67,寒武—奥陶纪为0.55,石炭—二叠纪为0.48。

(3) 如果比较同一时代不同岩石类型的斜