

凤县铅洞山铅锌矿床 硫化矿物标型特征及其成因探讨

李 微

(西北有色金属地质研究所)



矿床位于柞水—礼县海西冒地槽风(县)太(白)矿田南部之铅洞山—水泊沟背斜西部倾伏端。

矿床地质概况

区内出露的地层为中泥盆世浅海—滨海沉积的碳酸盐岩—泥质碎屑岩建造。含碳生物灰岩和千枚岩的23件岩石化学资料,经尼格里数法计算,分别投入其四面体对称展开平面图 of 的化学沉积石灰岩区、残余沉积粘土质和粘土质沉积物区,故含矿围岩系沉积岩经浅变质而成。

据弗吕格尔(1967)、切斯特(1965)等研究,礁相与非礁相灰岩的Sr, Ba, Cr, V, Co等元素含量(ppm)有较大区别,前者 Sr 67~200、Ba<100、Cr, V, Co均小于10;后者 Sr—500~3000、Ba>100、Cr, V, Co均大于10。本区含碳生物灰岩平均 Sr 455、Ba 289、Cr 32、V 46、Co 10,属非礁相的盆地灰岩,其 Sr/Ba 大于1,为海相产物,这与古生物资料相一致。

矿区及其外围20 km²范围内岩浆岩不甚发育。

矿床构造简单。矿体赋存在铅洞山背斜的两翼及鞍部,受层位、岩相和构造控制,呈似层状、透镜状向西倾伏,产状与围岩一致。围岩蚀变有硅化、铁白云石化、石墨化等,唯强度不大。

混合矿石及原生矿石具沉积成岩期和后生改造期形成的两种组构。前者以斑点状、层纹状、条带状和缝合线构造为主,以闪锌矿、黄铁矿顺层排列为特征,以黄铁矿、闪锌矿、方铅矿具草莓结构为标志;矿石质贫、粒细、量少,仅局部见及。后生改造期的矿石

组构以浸染状、脉状为代表,以广泛发育各种交代结构为特征;矿石质佳、粒粗、量多。此外,常见两种组构的叠加现象,即脉状铅锌矿石中残留有缝合线或草莓结构等沉积成岩期的矿石组构。

矿石矿物成分简单,主要金属矿物是白铅矿、菱锌矿、闪锌矿、方铅矿、黄铁矿及菱铁矿,脉石矿物主要是石英、方解石、白云石等,但缺乏重晶石和萤石。Zn/Pb为5。矿石硫量较低,系黄铁矿量少所致。Ag, Cd, Hg, Ga, Ge等伴生组份可综合利用,铜不够工业要求。矿石普遍含有机碳(0.2~0.7%)、K₂O(0.17~0.41%)>Na₂O(0.08~0.15%)。

硫化矿物的标型特征

(一) 闪锌矿

通常为黄、棕、褐色,深色者罕见。薄片呈淡黄棕色,半透明,均质性。反射光下呈微蓝灰色。矿体厚大部分其粒度稍粗。

1. 反射率及颜色指数 本区闪锌矿的反射率色散值经 Orthoplan 型显微镜 MPV-2 光电倍增管测定,计算其视觉反射率为16.45~17.77%,颜色主波长(λ_d)为478~481 nm,颜色纯度(P_e)0.05~0.08,故反射色为灰微带蓝色。

2. 晶胞参数 闪锌矿的晶胞参数由X射线粉晶法测得, a_0 为5.411~5.414 Å,大于纯闪锌矿的理论值(5.4093 Å),而与凡口铅锌矿床该矿物的 a_0 值(5.4037~5.4159 Å)相近。其颜色从黄棕—棕—暗褐—红棕色, a_0 由5.411—5.412—5.413—5.414 Å递增。

本矿床闪锌矿含锰甚微,平均98.5 ppm,其颜

色、晶胞参数与铁含量呈正相关，但随着铁含量的增加 a_0 的变化幅度较小。

3. 硬度 闪锌矿的显微硬度用Orthoplan型显微镜测定为242.6 ~ 264.9 kg/mm²，且不同类型矿石其硬度差别甚微，与其他铅锌矿床相比^[1]，并不遵循硬度与FeS + CdS + MnS含量呈反消长关系的“规律”。

据徐国风（1977）闪锌矿硬度与铁含量关系的资料，取其硬度变化的中值连线成图（图1），表明两者并非线性反消长关系，而是当铁含量在2 ~ 4 %时，硬度急剧增大，此后随着Fe增加，硬度则缓慢降低。本区闪锌矿含铁2.40 ~ 3.24 %，处于该矿物硬度急剧增大区，其数值比凡口、水口山、桃林等矿床（172 ~ 230 kg/mm²）稍大。

4. 比重 用比重瓶法实测其比重为3.8 ~ 4.0 g/cm³，因样品重量不够，数值偏低。由晶胞参数计算的闪锌矿比重为4.06 ~ 4.10 g/cm³，与其他铅锌矿床相仿^[1]，比重与FeS + CdS + MnS含量呈反消长关系。

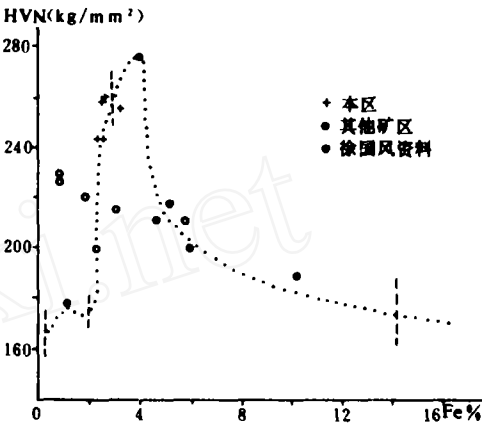


图1 闪锌矿的显微硬度与Fe %的关系

5. 化学特征 闪锌矿的化学成分是重要的标型特征之一。

①从该矿区硫化矿物微量元素的相关系数可知(表1)，Zn与Cd，Ga，Ge，Hg，Cu等元素密切相关。有趣的是 $r_{Hg-Cd} = 0.6234$ ， $r_{Hg-Ge} = 0.4179$ ，这与 Hg^{2+} ， Ga^{3+} （或 Ge^{4+} ）以补偿类质同象置换 Zn^{2+} 有关。

闪锌矿、方铅矿、黄铁矿元素相关系数表 表1

	Zn	Pb	Fe	S	Cd	Ga	Ge	Hg	Ag	Au	Se	Sb	As	Cu
Zn	1.0000	-0.6375	-0.4371	0.1229	0.9891	0.8046	0.7461	0.6439	-0.5912	-0.4636	-0.2712	-0.5167	-0.3908	0.5563
Pb		1.0000	-0.4136	-0.8418	-0.6258	-0.5227	-0.4063	-0.4031	0.9633	-0.2442	0.3706	0.7921	-0.2918	-0.4622
Fe			1.0000	0.8383	-0.4388	-0.3441	-0.4057	-0.2858	-0.4238	0.8357	-0.1085	-0.3062	0.7980	-0.1165
S				1.0000	0.1140	0.1092	0.0106	0.0828	-0.8223	0.6351	-0.3004	-0.6540	0.6432	0.2127

$d_f = 28; d_{0.05} = 0.3620.$

不同成因类型矿床闪锌矿微量元素含量 (ppm) 表2

成因类型	矿床	Ag	Se	Te	In	Ga	Ge	资料来源
沉积— 改造型	本区	44.4	0.8	1.4	3	26	35	本所（1985） 广东932队等 谢文安
	凡口	164.5	3	3	11	156	216	
	湖南地区	46	0.9	0.8	3	90		
密西西比河流域型	美国	21			痕	95	102	Hall等（1968）
海相火山岩型	甘肃小铁山	202	23	4.5	38	20	0	本所（1965）
岩浆热液型	湖南康家湾	143	9.4	4.3	3	15		湖南有色金属地质研究所 江苏冶金地质研究所
	长江中下游	97	29	22	88	38	29	

②本区沉积成岩期和后生改造期形成的闪锌矿，在微量元素含量上有些差异，前者Hg, Sb, As, Mn含量 (ppm) 分别是270、59、88、76，低于后者 (分别为497、120、295、116)，而Ni, Co则相反 (前者11、79，后者8、66)。

③从不同成因矿床闪锌矿Ag—Se+Te+In—Ga+Ge图解获知 (图2、表2)，本矿床与凡口、湖南等层控铅锌矿床类似，唯Ga, Ge含量稍低，这可能与地球化学背景有关，而与火山岩型、岩浆热液型等矿床有本质上的区别。因此，闪锌矿Ag, Se, Te, In, Ga, Ge含量是区分不同成因类型矿床的地球化学标志之一。

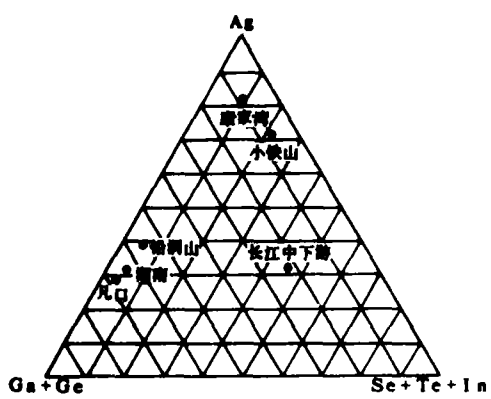


图2 不同成因类型矿床闪锌矿微量元素图解

(二) 方铅矿

铅灰色。他形粒状及细脉状，受构造影响偶呈片状。一般矿体厚，大部分粒度稍粗。

反射率36.0~40.7% (589 及585 nm)，细粒者低，粗者高。比重7.3 g/cm³。显微硬度69.3~84.3

kg/mm²，在一般方铅矿64~110 kg/mm²的低值区，其原因是该矿物随Ag, Sb含量增加硬度变大^[2]，当Ag+Sb为0.27%时，硬度为86.71 kg/mm²，本区方铅矿平均Ag+Sb=0.154%，故其硬度较低。

方铅矿的晶胞参数a₀为5.9326~5.9350 Å，低于人工合成方铅矿之a₀值 (5.9362 Å)，而与凡口铅锌矿床该矿物相当 (5.9274~5.9358 Å)。

硫化矿物中Pb, Ag, Sb密切相关，γ_{Pb-Ag} = 0.9633、γ_{Pb-Sb} = 0.7921、γ_{Sb-Ag} = 0.7828。Pb, Ag的地球化学参数十分相近，在沉积成岩期和后生改造期的闪锌矿—方铅矿阶段，Ag¹⁺以异价类质同象 (2 Ag¹⁺→Pb²⁺) 进入方铅矿晶格。而在后生改造期的晚期黄铜矿—黝铜矿阶段，Ag, Sb, S或 (Ag), Cu, Sb, S结合，组成深红银矿、含银黝铜矿、含银硫锑铜矿等矿物，并主要分布在方铅矿的边部或沿裂隙呈微细脉状交代铅、锌等硫化物。

本区沉积成岩期与后生改造期形成之方铅矿的微量元素含量也有一些差异，前者的Sb, As, Mn, Sn, Ni, Co, Au分别是793、323、24、39、20、21、0.23ppm，高于后者 (分别是444、129、20、34、11、11、0.10ppm)，而Ag, Hg, Cu反之 (前者807、0.96、26；后者824、2.03、121 ppm)。

据不同成因类型矿床方铅矿微量元素资料，Ag, Sb, Bi, Se+Te含量可作为判别其成因的地球化学标志之一。海相火山岩型多金属矿床的方铅矿富Se，贫Ag；岩浆热液型矿床该矿物Ag, Sb, Bi, Se含量较高；本矿床与凡口、湖南等沉积—改造型铅锌矿床之方铅矿具有贫Sb, Bi, Se+Te的共同特点 (表3)。

不同成因矿床方铅矿微量元素比较表 (ppm)

表3

成因类型	矿床	Ag	Sb	Bi	Se	Te	资料来源
沉积—改造型	本区	819.6	721	<10	6	2	本所 (1985) 广东932队等 15个数据平均
	凡口	706.5	835	33	1	9.6	
	湖南地区	338.1	6	2	0		
海相火山岩型	甘肃小铁山	567			484	3	本所 (1985)
岩浆热液型	湖南水口山	1076	1580	860	60	129	湖南冶金217队 江苏冶金地质研究所 Hall等 (1972)
	长江中下游	860		7500	16	6	
	美国	3683	3783	21	37		

(三) 黄铁矿

黄白色。五角十二面体及立方体，常见显微单体无序之草莓状者。矿石中粒度大于0.074 mm占87%，含量6~7%。

反射率46.9~49.4% (589 nm)，细者低、粗者高。比重4.85g/cm³。晶胞参数 a_0 为5.4177~5.4182 Å。后两数值与凡口铅锌矿床该矿物相仿。

本区黄铁矿硬度为1107.4~1184.3kg/mm²，与一般沉积矿床的数据(1122.2kg/mm²)^[3]相近。

沉积成岩期比后生改造期黄铁矿稍富Cu, Ni, Co, Sb, 前者分别为319、88、85、170 ppm, 后者分别是57、36、46、70 ppm; 而Ag, Hg, Mn, As则相反(前者33、3、40、8962, 后者44、10、71、20075 ppm)。

本矿床黄铁矿微量元素含量及Se/Te、S/Se比值与凡口等沉积—改造型矿床类同，而和海相火山岩型矿床截然不同(表4)。

综上所述，本区硫化矿物的标型特征与沉积—改

不同成因矿床黄铁矿微量元素含量(ppm)

表4

成因	矿床	Ga	Ge	In	Tl	Se	Te	Co	Ni	Se/Te	S/Se	资料来源
沉积—改造型	铅洞山	1.7	1.9	10	1	1.2	2	66.7	57.3	0.6	41万	本所(1985) 广东932队等
	凡口	6.4	6.4	42.8		2.2	5	158		0.4	42万	
海相火山岩型	青海红沟	<1	0.6	2	6	131	13	670		10.1	0.4万	本所(1970)
	甘肃小铁山	1.4	0.9	1.9	7.5	62.6	5.4	60.9	15.6	11.6	0.9万	本所(1965)

造型铅锌矿床相一致，沉积成岩期与后生改造期形成的硫化物在微量元素含量上有某些地球化学差异，这对不同成矿期的划分将有所裨益。

从闪锌矿、方铅矿微量元素含量空间变化分析，矿床浅部比深部，东部比西部富Ag, Hg, 推测后生改造期矿液是从西向东、自下而上运移就位，这对探原生晕的解释与找矿工作提供了有价值的信息。

硫铅同位素特征

(一) 硫同位素特征

本区闪锌矿、方铅矿、黄铁矿和黄铜矿共分析硫同位素36件， δS^{34} 变化于-1.1~+10.5‰，平均6.87‰。其中方铅矿(12件)、闪锌矿(9件)的 δS^{34} 分别变化于4.3~7.6‰和5.4~10.1‰，平均分别为5.52‰和8.66‰。黄铁矿(14件)的 δS^{34} 有两个不连续的变化区间-1.1~-1.5‰和5.0~10.5‰，以后者为主，平均6.74‰，这与其生成的多期性有关。总之，本区硫化物 δS^{34} 的变化范围狭窄，且不具FeS₂>ZnS>PbS的硫同位素平衡关系。

该区硫同位素组成偏离年代曲线较远(图3)，具有受陆源淡水影响的半封闭海湾海水硫同位素的特点。闪锌矿—方铅矿硫同位素矿物对的 $\delta S^{34}_{\text{Zn}}$ =6.2‰，

与矿区硫同位素平均值6.87‰相近，亦与上述形成条件相符。

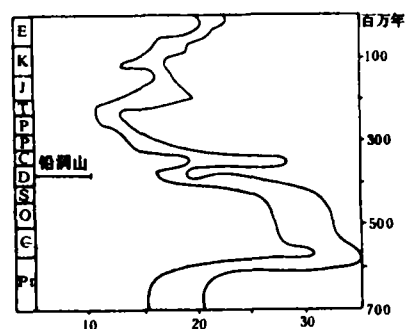


图3 δS^{34} 与海水硫酸盐年代曲线对比

(据Holser, 1977)

沉积—改造型铅锌矿床的沉积型硫同位素分为三种，一为重硫型，以广东凡口、湖南渔塘、董家河和甘肃西城矿田为代表(图4)，其硫同位素组成与蒸发硫酸盐(重晶石、石膏)和厌氧细菌有关，属还原局限海水硫酸盐产物；二为轻硫型，以湖南禾青、周山、铺头和广西泗顶、古丹等铅锌矿床为典型，反映其生物成因，属开放或半局限海盆硫同位素的特点，从生物礁的发育得以佐证；三为过渡型，铅洞山矿床属此，

其沉积环境为非礁相、浅海—滨海的沉积盆地，蒸发硫酸盐矿物不发育，其硫源有两类，一为细菌，这从硫化物的草莓结构得以证明，二为受陆源淡水影响的海水，并以淡化海水为其主要硫源。

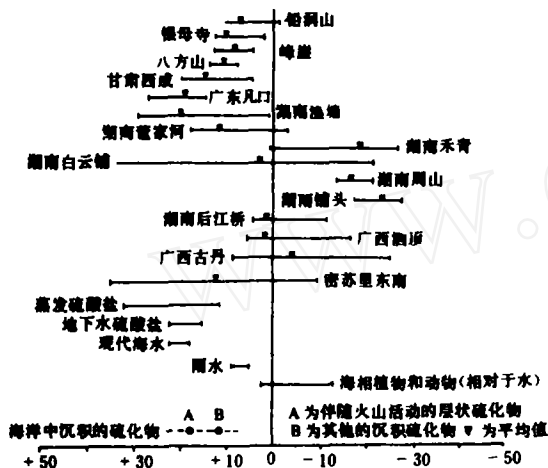


图4 铅洞山等层控铅锌矿床 $\delta S^{\circ}\%$ 变化图

据铅、锌硫化物对硫同位素分馏平衡温度计算，本区闪锌矿的生成温度为 $83.7 \sim 264^{\circ}\text{C}$ ，平均 181°C ，与X光库路德法获得的 152°C 基本一致，并和我国其他层控铅锌矿床闪锌矿的均一法测温 $105 \sim 185^{\circ}\text{C}$ 大体相当^[4]，而同火山岩型矿床（甘肃小铁山、江西银山等）闪锌矿在 $220 \sim 330^{\circ}\text{C}$ 形成有显著差别。

此外，从本区毒砂之细微针柱状晶形，硫酸盐矿物（深红银矿、硫锑铅矿、硫锑铜矿、黝铜矿等）的出现，恰同闪锌矿的形成温度相对应，表明其成矿温度为中低温条件。

(二) 铅同位素特征

本区7件方铅矿铅同位素测定数据， $\text{Pb}^{206}/\text{Pb}^{204}$ 为 $18.0349 \sim 18.1899$ ， $\text{Pb}^{207}/\text{Pb}^{204}$ 为 $15.5829 \sim 15.7750$ ， $\text{Pb}^{208}/\text{Pb}^{204}$ 由 $38.0739 \sim 38.7216$ 变化，其变动范围窄小，反映组成比较单一，近似于单阶段演化铅，且陕西凤太矿田诸矿床（银母寺、峰崖、银洞梁等）均具此特点。

铅洞山矿床和凤太矿田其他矿床的铅同位素数据，投在卡农模式图上均为正常铅（图5），这是该矿田铅锌矿床的特点之一。

本矿床与湖南、广东、广西的一些层控铅锌矿床也不尽相同，后者以正常铅为主，但含有一定数量的弱异常铅，并类似于澳大利亚的布罗肯希尔矿床（谢

文安，1984）。

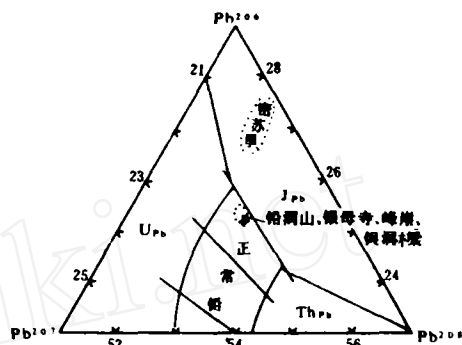


图5 卡农模式图

同时，铅洞山矿床与以放射性J铅为主的密西西比河流域型矿床在铅同位素组成上也有很大区别（图6），表明它们的物质来源不同。本矿床铅可能来源于沉积作用，而并非取自地壳深处。

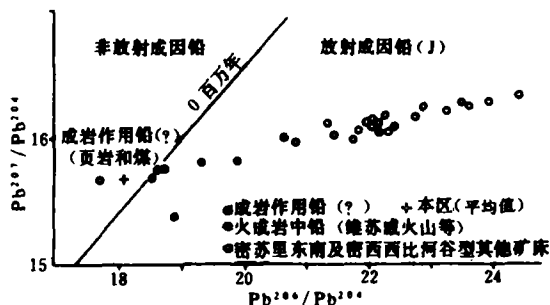


图6 不同成因铅的同位素坐标图

（据A·V·海耳等）

铅同位素地质年龄，据E·R·卡纳谢维奇（1968）的意见，用 ϕ 值求出的最大年龄。本区模式年龄为326.5百万年；此外，矿石和围岩铀钍等时线年龄为384百万年，矿与地层时代（3.45~3.8亿年）大体相当。

矿床成因初探

铅洞山铅锌矿床以往有中温热液、火山沉积、渗流卤水和沉积—改造等多种认识。近年来，在层控理论的推动下，经西北有色金属717队的工作，该区已有重大突破，矿量急剧增长。

通过对矿床的基本地质特征，矿石结构，尤其是硫化物标型特征的初步研究，看来其成因属沉积—改造型铅锌矿床更符合实际。

在碳酸盐沉积盆地形成的同时，铅锌等元素由于

有机质、碳质、钙镁质及粘土质的吸附作用而沉淀下来。这从石墨中有显微草莓状黄铁矿、闪锌矿和方铅矿包体,矿石的沉积组构及生物化石中偶有铅、锌等硫化物充填而得以阐明。为查明脉石碳酸盐矿物和石英中铅、锌的存在形式,我所龚美菱高级工程师等曾用化学物相分析的“赋存状态分析法”进行研究^①,在铁白云石(及方解石)中 Zn^{2+} 与 Fe^{2+} 、 Pb^{2+} 与 Ca^{2+} 具同步溶解现象,表明有一定量(0.0 n~0. n%)的 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 以非硫化物状态,高度分散而寓于其中。菱铁矿中Pb、Zn、Fe不具同步溶解现象,说明 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 不是以类质同象形式赋存。笔者认为,在沉积盆地中,当 CO_2 浓度及活动性较高时,由于铅、锌与硫的亲合力较强,致使 Fe^{2+} 常以菱铁矿先期分散沉积。其后由于六次配位的 Mg^{2+} (0.80 Å), Zn^{2+} (0.83 Å), Fe^{2+} (0.86 Å); Ca^{2+} (1.08 Å), Pb^{2+} (1.26 Å)的离子半径相近,使 Zn^{2+} 和 Pb^{2+} 以等价类质同象置换 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 或 Ca^{2+} ,而主要赋存于铁白云石之中,由此而形成了矿源层。

随后,原始沉积的矿源层在后生改造中,由于地热流的驱动,使粒间水、层间水参与、溶解并滤取围岩中的重金属,造成铅、锌的活化、迁移。成矿热液的成分据脉石石英和碳酸盐矿物的包体成分分析,属于低盐度的 Ca^{2+} — Mg^{2+} — K^+ — HCO_3^- 型水(表5),而与密西西比河谷型铅锌矿床的高盐度、高密度之 Na^+ — Ca^{2+} — Cl^- 型卤水不同。

本区石英和碳酸盐矿物包体成分表(ppm) 表5

矿物	样品数	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	F ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻
石英	2	470	~10	~10	90	20	250	380	120	74
		590			20	10	350			317
白云石		1540	630	20750	4130	60	1300		28980	391
方解石	2	2460	250	26630	5730	100	2510	380	38290	298

测定者:吉林冶金地质研究所黄建。

在中低温富 CO_2 和O的条件下、弱碱性环境中(pH 6~8), Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 能以重碳酸盐及碳酸络合物形式迁移^[5]。在构造挤压作用下,当这些矿液自下而上、由西向东被运至铅洞山背斜鞍部及其两翼的层间虚脱部位后,由于压力降低,引起 CO_2 的逸散,造成金属的重碳酸盐和碳酸络合物的解体。随着成矿温度和压力下降,矿液碱性增强, S^{2-} 的富集而导致铅、

锌硫化物的聚积、沉淀。这从后生改造期矿石中方铅矿、闪锌矿交代、并常与铁白云石相伴而得以解释。

初步认为,沉积(成岩)作用是本区成矿物质来源的基础,后生改造作用是形成矿床的主导因素。矿质、矿液都是“就地取材”、“自生自储”,近地迁移至构造有利部位聚集成矿。因此,深入研究成岩作用和成矿的岩相古地理环境是找矿工作中重要的课题之一。

目前,对产于碳酸盐岩中层控型铅锌矿床的成因有三种看法,一是低温热液(卤水)后生矿床(以密西西比河谷型为代表);二为同生沉积矿床(以爱尔兰的Tynash矿床为典型);三属既有同生沉积的特点,又具后生热液特征的沉积—改造型矿床(以阿尔卑斯的Trissic矿床为标志)。国内外对于这类矿床成因的争论,必将推动成矿理论的发展,并将为找矿实践所检验。本文只是从硫化矿物的标型特征这一侧面,并结合有关资料对铅洞山铅锌矿床的成因作一浅析,实为引玉之砖,不妥之处,敬请指正。

工作中承蒙717队1分队,712队重砂组和本所岩矿、化验,吉林冶金地质研究所等单位大力协助。向虹、陈杰同志参加内外业工作;王相、李明霞高级工程师对本文初稿提出宝贵意见;李淑慧、刘文慧同志清绘图件,在此一并致谢。

主要参考文献

- [1] 叶庆桐:中国地质科学院矿床地质研究所刊,1982,第2期,第1~14页
- [2] 徐国风等:地质地球化学,1979,第2期,第37~42页
- [3] 徐国风等:地质论评,1980,26卷,第6期,第541~546页
- [4] 谢文安:地质与勘探,1983,第10期,第21~29页
- [5] 南京大学地质系编:《地球化学》,北京,科学出版社,1979年
- [6] Maynard, J. B.: Geochemistry of sedimentary ore deposits, 1983, p. 181~201
- [7] 李生元译:地质地球化学,1984,第1期,第5~12页

①龚美菱等:陕西省凤县铅洞山铅锌矿床矿石氧化率的初步研究,1985年。