地质找矿论丛

1993.9

浙江大岭口银铅锌矿床 成矿物理化学条件的研究[®]

魏元柏陈武

(南京大学地球科学系 210008)

提要 本文在大岭口银铅锌矿床矿物共生组合特征讨论的基础上,利用包裹体测温及其成分分析、矿物共生组合的相平衡分析、物理化学计算等方法,求得该矿床从成矿早期到晚期的成矿温度 变化为 298.5→267.0→217.6→167.3C、成矿压力变化为 40915.04→13020.26kPa,pH 变化为 3.0 ~5.8→6.1→6.7→5.0~7.3(均为相应温度下的 pH 值),lgfs₂变化为-9.9→-11.2→<-15, lgfo₂变化为<-44→-45.6~-42.6→>-44.4,lgfco₂为-1.55 左右。结合矿床地质实际及有关 研究资料,作者认为该矿床为中低温陆相火山-次火山期后热液型矿床,导致矿物形成的主要因素 是温度的降低和 pH 值的增高。

关键词 成矿物理化学条件 银铅锌矿床

浙江天台大岭口银铅锌矿床,是浙东地区与中生代陆相火山作用有关的典型矿床之一。本 文在该矿床矿物共生组合特征讨论的基础上,分析其成矿物理化学条件,进而探讨其成矿机 理。

1 矿床地质概况

大岭口银铅锌矿床产于中生代钙碱性火山岩系组成的破火山口中,由大小不等的二十余 条脉状矿体组成,多分布在流纹斑岩东侧及隐爆角砾岩附近(图1)。各矿体皆明显受到火山基 底断裂和火山构造的双重控制,其矿化时间主要为早白垩世(陈克荣等,1989)。

矿区内围岩蚀变强烈,主要表现为硅化、绢云母化、绿泥石化及碳酸盐化,尤以硅化和绢云 母化最为强烈,它们与矿化之关系十分密切,是其良好的找矿标志。

从储量来看,本矿床之银可达大型、铅锌为中型、并含有一定数量的金。银(金)矿化主要发 生于浅部,而铅锌则相对较深,Ag/Pb比值浅部远大于深部。

① 国家自然科学基金资助课题,编号 49202019



图1. 大岭口银铅锌4 床地质图(据封益城等,1983)

1. 第四系 2. 晚白垩世塘上旋回 早白垩世朝川旋回 3. 第四亚旋回 4. 第三亚旋回 5. 第二亚旋回 6. 第一亚 旋回 7. 末分 8. 晚侏罗世山头郑旋回 9. 石英斑岩 10. 霏细斑岩 11. 流纹斑岩 12. 断层 13. 不整合面 14. 地层产状 15. 寄生火山通道 16. 矿体及编号

图 1 大岭口银铅锌矿床地质图(据封益城等,1983)

Fig. 1 Geological sketch-map of Dailingkou Ag-Pb-Zn ore deposit

2 矿物共生组合特征

大岭口银铅锌矿床的矿化作用,根据矿床地质特征及其矿物共生组合的不同,可以分为以 下六个成矿阶段:

2.1 面型黄铁矿化阶段

火山-次火山残余热液对围岩发生作用,形成了大面积分布的浸染状黄铁矿。该阶段虽未 形成工业矿体,但它揭开了铅锌银矿化之序幕。

2.2 铅锌铜矿化阶段

该阶段主要发育在 I 号矿体及 IX 号矿体之深部,以铅锌尤其是铜矿物的出现为特征,主要 形成了 Py+Cp+Sp+Gn^①的矿物共生组合。对该组合中方铅矿的扫描分析表明,其中含有一 定量的以类质同象形式存在的银。

2.3 铅锌矿化阶段

该阶段在本矿床之形成过程中,占有十分重要的地位。以铅锌矿物的大量出现及少量含银 矿物的产出为特征,主要形成了 Sp+Gn+Py+Asp+Q 的共生组合。组合中出现了少量银的独 立矿物,主要为银黝铜矿和辉银矿,它们多以包体形式存在于硫化物及石英脉中。

2.4 菱锰矿-银矿化阶段

它主要发育在矿体之浅部、以菱锰矿及大量银独立矿物的出现为特征,形成了 R₀+Sp+ Gn+银矿物+Q的共生组合,其银的独立矿物主要为辉银矿、浓红银矿及螺硫银矿。扫描分析 表明,本组合中的方铅矿,基本不含以类质同象形式出现的银。

2.5 重晶石-玉髓矿化阶段

该阶段主要发育在 V 号和 W 号矿体及其它诸矿体之浅部,以少量重晶石,赤铁矿及大量灰紫色玉髓的出现为特征,形成了 Bar+Chal+Ht+自然银(金)的共生组合。

2.6 萤石-石英阶段

该阶段形成了大量的萤石及梳状石英,极少金属矿物,它标志着银铅锌矿化之结束。

这六个矿化阶段的矿物生成顺序见表 1。就本矿床的形成而言,第 2~5 这四个矿化阶段 起着十分重要的作用,其不同的矿物共生组合,反映了成矿物理化学条件的变化。因此,下面的 讨论将结合这四个矿化阶段所形成的矿物共生组合进行,即 I、Py+Cp+Sp+Gn, I、Sp+Gn +Py+Asp+Q, II、Ro+Sp+Gn+银矿物+Q, N、Bar+Chal+Ht+自然银(金),分别称之为第 I、I、II、II、N组合。

① 本文所用之矿物代号为:Cp黄铜矿、Py黄铁矿、Gn方铅矿、Sp闪锌矿、Q石英、Bar重晶石、Asp毒矿、Ro菱锰矿、 Chal玉髓,Ht赤铁矿

表 1 大岭口银铅锌矿床矿物生成顺序表

Table 1 Formation sequence of minerals

t do Was	热液期								
全成顺序 "财段	面型黄	铅锌	 铅 锌	菱锰矿-	重晶石-玉髓	萤石-	表生		
6° \$5	铁矿化	铜矿化	矿化	银矿化	-银(金)矿化	石英化	作用		
黄铁矿									
黄铜矿									
闪锌矿				[-				
方铅矿					-				
毒砂						·			
							1		
浓红银矿									
辉银矿									
自然银(金)									
螺硫银矿									
赤铁矿									
石英									
玉髓									
菱锰矿					_		_		
重晶石									
萤石									
褐铁矿									
硬锰矿									
留 矾							_		
铜 蓝									

3 成矿物理化学条件

3.1 温度

,"

笔者在 T1350 型热台上,分别测得不同共生组合中石英、浅色闪锌矿、菱锰矿等矿物的气 液包裹体均一温度(表 2),其数值与共生矿物对硫同位素平衡温度(表 3)基本吻合,从表 2 可 知:本矿床之形成温度变化于 167.3~298.5℃,属中低温矿床。其中铅锌之主要矿化温度为 217.6~267.0℃,金银之矿化温度为167.3~217.6℃。由于该矿床之成矿压力较低,△t 很小 (李兆麟,1988)故未进行压力校正。

样 号	被测矿物	均一温度(C)			成矿阶段之	产结 业业加入	
		n	范围	平均值	平均温度(℃)	9 物共生组合	
 TI—1	石英	4	276.0~310.0	298.5	298.5	Py+Cp+Sp+Gn(1)	
TI—S	石英	3	265. 0~284. 0	281.0			
1	石英	4	238. 0~263. 0	254. 5	007.0	Sp+Gn+Py+Asp+Q (I)	
TI(3)-18	石英	4	228. 0~280. 0	271.0	267.0		
TI—17	石英	5	232. 0~271. 0	261.5			
	闪锌矿(浅)	2	194. 5~242. 5	218.5		Ro+Sp+Gn+Q +银矿物(Ⅱ)	
TM1	菱锰矿	2	203. 0~237. 0	220.0	017.0		
TM2	菱锰矿	2	167. 5~235. 5	201.0	217.6		
T1(3)—17	石英	1	231.0	231.0			
TB —1	重晶石	2	165. 0~236. 0	200.5		Bar+Chal+Ht +自然银(金)(Ⅳ)	
TI(3)-22	重晶石	1	206.0	206. 0	167.9		
	石英	4	107. 0~175. 0	160.0	107.3		
TVI-1	石英	2	84. 0~121. 0	102.5			

表 2 大岭口银铅锌矿床中包裹体均一温度

Table 2 Homogenization temperatures of fluid inclusions

n 为所测包裹体数

表 3 大岭口矿床共生矿物对硫同位素平衡温度

Table 3 Temperatures of interchangeable equilibrium of sulfur isotope

	δ ³⁴ S (‰)(Sp)	δ ³⁴ S (‰)(Gn)	∆δ ³⁴ S (‰)	形成温度 (C)	平均温度	矿物共生组合
 TI(3)—7	5.92	3.84	2.08	339. 22	221.44	Py+Cp+Sp+Gn (1)
TI1-31	5.86	3.61	2.25	323.65	331.44	
TI—S	5.64	3. 01	2.63	271.44	271.44	Sp+Gn+Py+Asp+Q (1)
Tld	5.98	3, 09	2.89	246. 37	221.00	Ro+Sp+Gn+Q +银矿物(Ⅱ)
т і —2	6.09	2. 57	3. 52	197.58	221. 38	
T I 1-29	6.37	2.80	3. 57	194.28		Bar+Chal+Ht +自然银(金) (N)
TI(3)-22	6.74	2. 70	4.04	166.25	172.10	
T I PD2—1	6.64	2.40	4.24	155.76	1	

平衡系数 A=0.78×106(据 D. I. Groves 等,1970)

3.2 压力

本矿床中,未出现磁黄铁矿,因而不能使用闪锌矿地质压力计。Гелетий等(1979)指出:共 生方铅矿、闪锌矿中 Cd 含量是温度与压力的函数,其关系式为:

$$\lg K_{cd} = \frac{1663 - 26.4(P-1)}{77} - 0.702$$

这里 $K_{ed} = Cd(Sp)/Cd(Gn)$. P 单位为 kPa, T单位为K。

计算结果表明:从成矿早期到晚期,其 压力变化为 40915.04→13020.26kPa。根 据石英、菱锰矿等矿物的包裹体成分分析 中,CO,之浓度及其相应的均一化温度,在 CO₂-H₂O 体系的相图中,求得其压力的平 均值为 20265.00kPa 与之较为接近。

3.3 pH

前已述及,本矿床之近矿围岩蚀变以 硅化、绢云母化为主,高岭石化仅在成矿晚 期有所表现。绢云母化历时长、分布广,形 成了较多的绢英岩、绢云母化熔结凝灰岩 等。大量的薄片观察表明,被绢云母化之矿 Fig. 2 pH-T diagram of or-Se-Ka in Dalingkou ore deposit 物主要为钾长石,少量酸性斜长石、酸性玻



图 2 大岭口矿床中 Or-Se-Ka 之 pH- 7 相图

璃等。绢云母化与矿化之关系十分密切,绢云母化强烈之地段,一般矿化作用增强,矿体厚度较 大,据 Barnes(1979)观点,绢云母与矿石是近于同时或稍早形成的,这样,我们就可以借助对有 关绢云母化反应的热力学计算,来估计成矿热液的酸碱度。

有关的反应方程式是:

 $3K(AlSi_3O_8) + 2H^+ \underset{KAl_2}{(AlSi_3O_{10})}(OH)_2 + 2K^+ + 6SiO_2$ 2KAl₂(AlSi₃O₁₀)(OH)₂+2H⁺+3H₂O3Al₂(Si₂O₅)(OH)₄+2K⁺

依据 $\triangle C$ (T) = $-RT \ln K$,经过简单变换,即得适用于上述反应方程式之 pH-T 关系式:

$$pH = \frac{-\triangle G(T)}{2 \times 2.303 RT(K)} - \lg a_k^+$$

在有关手册上可以查到不同温度下,各有关组分的 Gibbs 自由能 G^①,根据石英及菱锰矿、 重晶石等矿物的包裹体成分分析值,结合缔合度计算得到第Ⅰ到第Ⅳ组合之 a+ 值分别为 0.0166、0.0189、0.0223和0.0281m。据此即可绘制成钾长石(Or)-绢云母(Se)-高岭石(Ka)的 .pH-T图(图2)。

根据各矿物共生组合的形成温度,在图中即可求得其相应的 pH。第 I 组合之绢云母化十 分强烈,钾长石蚀变殆尽,故其3.0<pH<5.8,第Ⅰ、Ⅱ组合之绢云母化较为强烈,但仍保留有 钾长石的残余,故其 pH 值分别为6.1和6.7,第 N 组合中,除大量的组云母化外,还出现了少量

① 本文所用之热力学参数,皆取自林传仙等矿物及有关化合物的热力学数据手册,科学出版社,1985

的高岭石,其 pH 应在0.5~7.3之间。

石英及菱锰矿的包裹体酸碱度测定结果表明,其第 I、I 和 N 组合之 pH 分别为6.9、7.8 和7.6(分析者:南京大学地球科学系中心实验室赵梅芳),结合不同温度下,水的 Kw 值可知, 理论计算和实验测定所显示的酸碱度基本一致。

一般认为,当 pH 缓慢增大时,则 Mn²⁺、Ca²⁺得到充分分离;若 pH 迅速增大,则 Mn²⁺、Ca²⁺ 能同时析出,形成钙菱锰矿或含锰方解石(许遵立,1980)。本矿床中仅出现菱锰矿、且其中 Ca²⁺含量很低,这与本矿床从成矿早期到晚期 pH 缓慢增加的结论是一致的。此外,根据 Мелъник,Ю. Л. (1973)资料在 pH 为6~8时,SiO₂的溶解度最小,最有利于 SiO₂的沉淀析出。本 矿区硅化十分强烈,这在某种程度上亦反映了 pH 值的变化范围。

3.4 fs2、fo2及 fco2

3.4.1 fs2和 fo2 愈来愈多的事实(实验和实际)表明,硫化物矿物共生组合之种类及组合中某些矿物成分的变化,不仅是温度和压力的函数,也是硫活度 fs2和氧逸度 fo2的函数。

本矿床之第 I 组合,即 Py+Cp+Sp+Gn 组合中,闪锌矿的 FeS%平均为7.31%^①,据之在 图3中求得该组合之 lgfs2为-9.9±。图4为 Fe-Pb-Zn-O-S 体系在573.15K 时 lgfo2-lgfs2的相关 关系图,本组合在图中的投影表明,

lgfo₂为<-44。

第 I 组合即 Sp+Gn+Py+Asp+ Q中,闪锌矿的 FeS%平均为3.96%, 根据 Ckorr(1984)关于 Fe-Zn-As-S 体 系的研究资料,求得其 lgfs₂为-11.2 士。

第 Ⅱ 组合即 Ro+Sp+Gn+银矿 物(辉银矿)+Q中,其总硫活度 SS 为 10⁻²~10⁻⁴m(刘慧芳等,1988),pH 为 6.8,据之在图5中求得其 lgfo₂ 为一 45.6~-42.6(以自然银和辉银矿的 稳定界线求得)。

第 № 组合即 Bar + Chal + Ht + 自 然银(金)组合,其 pH 为6.3,在图6中 求得其 lgfo₂为>-44.4。I、N二个 组合中,不出现双硫化物(Py),仅出



图3 Fe-Zn-S 体系 T-lgfs₂关系图(据 Ckorr. 1984) Fig. 3 T-lgfs₂ diagram of system Fe-Zn-S

现单硫化物,并进而出现铁的氧化物和硫酸盐,表明其 lgfs2不断减小。研究表明,当 lgfs2在-5 ~-15范围内时,即可形成黄铁矿²,由此可知,这二个组合之 lgfs2应<-15。

Ohmoto(1972)指出,硫化物的硫同位素组成,受矿液总硫、pH、lgfo2等控制。经研究,本矿床

① 本文中有关矿物化学成分的数据皆引自魏元柏等,矿物学报,1992,(3):251~260

② 蔡元吉等,岩金矿床黄铁矿标型特征实验研究.全国第四届矿物岩石地球化学学术交流会会议资料,(1992,合肥)



- 图4 Fe-Pb-Zn-O-S 体系在573.15K 时 lgfoglgfs2之关系图
- Fig. 4 lgf₂-lgfs₂ diagram of system Fe-Pb-Zn-O-S in 573. 15K

CO≫CO₂,皆反映以还原环境为主。

 3.4.2 fco₂ 笔者根据下面的反应方程式 Mn²⁺(aq)+H₂O₍₁₎+CO₂₍₈)与MnCO_{3(s)}+2H⁺ 经过物理化学计算,求得在一定温度下,MnCO₃ 稳定存在的 lgfco₂-pH 之关系式。

之矿液总硫的平均同位素组成,即 δ³⁴S₂₅为 4.83‰(魏元柏等,1988),根据不同组合中 Py、 Sp、Gn 及 Bar 等的硫同位素组成和相应的 pH 值,求得其相应组合的 lgfo₂,其值与前述值基 本一致。

从上面的分析可知,本矿床之 $lgfs_2 和 lgfo_2$ 变化皆不大,从成矿早期到晚期, $lgfs_2 \end{pmatrix} - 9.9$ ±→-11.2→<-15,而 $lgfo_2$ 则从<-44→-45.6~-42.6→>-44.4, $lgfs_2$ 远大于 $lgfo_2$,包 裹体气相分析 CO/CO₂变化为17.45~22.54,即



图5 Ag-Fe-Cu-S-O 体系常见矿物的 lgfog-pH 关系 图(据 Robinson 等1973简化)

Fig. 5 lgf_{o_2} -pH diagram of common minerals for Ag-Fe-Cu-S-O system

$$\lg fco_2 - 2pH - \lg a_{Mn^{2+}} + \frac{\triangle G(T)}{2.303RT}$$

矿物成因分析 4

稳定同位素研究表明,本矿床的成矿热液 乃岩浆水和大气降水的混合所致,但早期热液 以岩浆水为主(约占2/3),晚期则以大气降水为 主,成矿物质来源与矿床之围岩——中生代火 山岩系的成岩物质来源基本一致(魏元柏等, 1988),成矿作用在时间上,空间上均与火山-次 火山活动有着密切的联系(陈克荣等,1989)。

Burns. R. G(1970)根据离子的八面体择位 能(Site preference energy)、温元凯等(1985)根 据离子极化理论,提出了岩浆中离子进入晶体 的次序,指出 Cu、Zn 等元素往往被分留在残余 岩浆中,随着岩浆分异作用的不断进行,这些元 素将逐渐富集。本区各类岩石中 Cu、Pb、Zn 及 Ag 的元素分析表明, Pb、Zn、Ag 远高于酸性岩 的平均值,而 Cu 则基本相近或略高于平均值 (陈克荣等,1989),这意味着原始岩浆中 Pb、 Zn、Ag的含量就较高,研究表明,本区岩浆的分 (据 Robinson 等1973简化。BaSo,之曲线据 Ohmoto 1972) 异作用较完全(陈克荣等,1989),因此,其岩浆 Fig.6 Stability of some minerals in lgfo2-pH diagram 期后热液就势必富含 Pb、Zn、Ag。





从成矿热液的酸碱度分析可知,这种残余岩浆热液为酸性(pH<5.5、T>300°C),它有利 于成矿元素以稳定的络合物形式存在并迁移(Баранова, 1971), 当其运移到断裂带或爆破角砾 岩附近时,压力骤然释放,使热液发生沸腾,挥发份迅速逸出,加之与围岩发生绢云母化、消耗 了一部分〔H+〕,同时又向热液中输送了一定的碱金属元素,使热液的 pH 值增高(pH≤5.8), 出现弱酸性至中性环境、金属络合物的稳定性下降,而被部分地解离,从而形成 Cu、Pb、Zn 等 金属硫化物,即第1矿物共生组合,此阶段由于成矿组分之浓度相对较高,亦即过饱和度相对 较大,故矿物颗粒相对较细。此后,由于绢云母化的广泛发育,进一步消耗〔H+〕,使热液 pH 值 进一步升高(pH=6.1、T=267C),金属络合物进一步解离,加之从围岩中浸出一部分成矿组 分,从而形成第 I 矿物共生组合,由于岩浆期后热液中 Cu 含量相对较低,故本组合中基本不 出现黄铜矿。其后由于温度的下降,lgfs2的降低和 lgfo2的升高,绢云母化的进一步发育,pH 值 进一步增大(pH=6.7),出现了菱锰矿及银的硫化物,而使方铅矿中几乎无均匀分布的银,从 而形成第Ⅲ矿物共生组合。最后,由于大气降水的加入,温度降低,使得以气体状态存在的 SO₂,SO₃等进入热液,这在一定程度上使热液的 pH 值略有下降(pH=5.0~7.3, T = 167℃), 加上 lgfo2相对较高和 lgfs2相对较低,从而出现重晶石和自然银等矿物,即第N矿物共生组合。

综上所述,导致络合物分解而形成矿物的主要原因是压力的下降,pH升高和温度的降低。 其矿床成因类型为中、低温陆相火山-次火山期后热液型矿床。

工作中·得到了浙江冶金地质二队陈伯森、王仲辉二同志的大力协助、作者谨致衷心的感谢。

参考文献

- 1 陈克荣等, 南东南沿海地区中生代火山作用与铅锌银的成矿关系, 地质找矿论从, 1989, 4(2): 18~27.
- 2 李兆麟, 实验地球化学, 北京:地质出版社, 1988, 238
- 3 刘慧芳,等。浙东脉状铅锌矿地球化学热力学研究。矿床地质。1988,7(1):52~65
- 1 魏元柏,等,浙江天台大岭口银铅锌矿床稳定同位素研究、南京大学学报(地球科学版),1988,203~213
- 5 温元凯,等,离子极化导论,合肥:安徽教育出版社,1985,368~370
- 6 Robinson B W, and Ohmoto H. Mineralogy fluid inclusions and stable isotopes on the Echo Bay U-Ni-Ag-Cu deposits, Northwest Ferritories, Canada. Econ. Geol., 1973,68,635~656
- 7 Ohmoto H. Systematics of Sulfur and Carbon isotopes in Hydrothermal ore deposits. Econ. Gcol. , 1972, 67, 551 ~ 578
- 8 Скотт С. д. Ислолъование сфалерита и ариссиолрита для оценки темлератур и активностен серы в гидротермальных месторождениях, в кн. «физико-химические модели летрогснеза и рудообразавания» изд. «наука», повосибирск, 1984, 11~ 19

THE STUDY ON ORE-FORMING PHYSICHEMICAL CONDITIONS OF DALINGKOU SILVER-LEAD-ZINC ORE

DEPOSIT, ZHEJIANG PROVINCE

Wei Yuanbai Chen Wu

(Department of Earth Sciences, Nonjing University)

Abstract

A set of ore-forming conditions of Dalingkou silver-lead-zinc ore deposit are determined by analyzing the composition of fluid inclusions and measuring their homogenization temperatures, studying the phase equilibria of mineral paragenesis and calculating the physichemical parameters based on the typical mineral intergrowth. The temperatures decrease gradually from 298.5°C in the earliest stage to 267.0°C and 217°C, then to 167.3°C in the latest stage; the pressures range from 40915.04KPa to 13020. 26 KPa; pH increases from 3.0 \sim 3.58 to 6.1 \sim 6.7 and finally varies between 5.0 \sim 7.3°C corresponding to the ore-forming temperatures); lgf S₂ decreases from-9.9 Via 11.2 to-15; lgf O₂ is initially less than-44, then varies from-45.6 to-42.6 and ends with-44.4; lgf CO₂ is about-1.55.

A comprehensive study of geological setting and mineral information suggested that Dalingkou silver-lead-zinc ore deposit is a late terrestrial volcano-subvolcanic middle-low temperature hydrothermal ore deposit. The controling factors lead to the precipitation of ore minerals are decrease of temperature and increase of pH.