

经济地质

81 卷 第一期

美国

ECONOMIC GEOLOGY

and

the Bulletin of the Society of Economic Geologists

1986

(二月)

地 质 出 版 社

目 录

长江中下游火山岩盆地热液系统的硫同位素和黄铁矿-硬石膏平衡	张荣华 (1)
瑞典Laisvall Pb-Zn矿床的结构和流体包裹体成矿证据	Sten Lindblom (13)
摩洛哥Imini锰矿(白垩纪)地下水混合成因模型	Eric R. Force, William Back, Elliott C. Spiker和L. Paul Knauth (28)
关于尚未发现的矿产资源的定量估算——太平洋山系中美国自然林保护片区的实例研究	L. J. Drew, J. D. Bliss, R. W. Bowen, N. J. Bridges, D. P. Cox, J. H. DeYoung, Jr., J. C. Houghton, S. Ludington, W. D. Menzie, N. J. Page, D. H. Root, and D. A. Singer (40)
魁北克西南部Maniwaki-Gracefield矿区锌和铁的成矿作用	M. Gauthier和A. C. Brown (48)
内华达阿利盖特山脊金矿床原生有机质的热液熟化	Robert Paul Ilchik, George H. Brimhall, and H. Walter Schull (70)
南非(阿扎尼亚)Palabora火成杂岩体附属侵入体Guide铜矿辉石中的富铜流体包裹体	Richard T. H. Aldous (86)
以碳酸盐为容矿岩石的贱金属矿床: 它们的成因和勘探有关的铅同位素资料	Matti Vaasjoki和Brian L. Gulson (97)

长江中下游火山岩盆地热液系统的硫同位素和黄铁矿-硬石膏平衡

张 荣 华

摘 要

对长江中下游火山岩地区热液系统的黄铁矿-硬石膏矿物对,以取自同样矿物组合的硫同位素和热力学数据为基础,给以定量的研究。矿床的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{py}}$ 数据变化在-11至10‰, $\delta^{34}\text{S}_{\text{anh}}$ 变化在14至20‰。在共生的黄铁矿与硬石膏之间的同位素分馏因子,变化在9—25‰。假如,同位素交换反应,在黄铁矿与硬石膏之间是处于平衡的,则可以根据分馏因子计算矿化温度,这温度是550℃至310℃。这些数值大致高于同样硬石膏样品的气液包体均一温度100度,由此看来,在共生的黄铁矿和硬石膏之间未达到同位素平衡。成矿溶液的化学性质可以从热力学数据和对矿化作用的观察得到确定。例如,早期矿化阶段pH值为6.4至5,溶液的总硫离子重量摩尔浓度 Σm_s 大致为0.02,并且 $m_{\text{Ca}^{+2}} = 0.17$ 。而晚期阶段,相应的数值分别为: $\Sigma m_s = 0.02$ 至0.01, pH值为6.4至5.0, $m_{\text{Ca}^{+2}} = 0.17$ 至0.1。从早期至晚期,矿化溶液的 $\delta^{34}\text{S}_s$ 维持在15.5至16.0‰。矿化溶液内重硫同位素含量高,是由于来自岩浆的热水溶液(多轻同位素)经过火山岩盆地基底的三叠系沉积岩(包括硬石膏层),与其反应之后获得的。从蚀变作用早期至晚期, $\delta^{34}\text{S}_{\text{py}}$ 从大到10‰逐步降在-10‰。整个矿化过程氧逸度增加而温度降低,同时,与黄铁矿共生的硬石膏的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{anh}}$ 值大致由15增至20‰。显然,这说明,重硫同位素连续地分馏进入晚期硫酸盐内,造成其沉淀的硫化物的 $\delta^{34}\text{S}$ 值减低。

引 言

这次研究重点在于长江中下游玢岩铁矿床的黄铁矿和硬石膏的硫同位素组成。它提供了这些特殊矿床的来源和导至在热液内黄铁矿和硬石膏矿物共沉淀的新信息。

在水溶液内硫的化学个体(Species)及共生的硫化物和硫酸盐之间硫同位素的分布,长时间为人们所讨论着(Sakai, 1968, Ohmoto, 1972, Rye和Ohmoto, 1974; Feild和Gustafson, 1976a, b; Ohmoto和Rye, 1979; Shelton和Rye, 1982)。一系列的研究表明:在热液系统内,硫化物和硫酸盐之间同位素的交换要比硫化物与 H_2S 之间慢得多(Igumnor等, 1977; Sakai和Dickson 1978; Ohmoto和Lasaga 1982; Eastoe 1983)。在同位素不平衡条件下的黄铁矿和硬石膏的共沉淀研究表明: $\Delta^{34}\text{S}_{\text{anh-py}}$ 的改变可以由于流体混合、含有 H_2S 和硫酸根的流体氧化还原反应以及包括有岩浆硫的非平衡反应等造成(Ohmoto和Rye 1979; Ohmoto和Lasaga 1982; Shelton和Rye 1982)。这些和另一些可能的硫同位素分馏作用可以对照长江中下游玢岩铁矿床的黄铁矿和硬石膏的数值加以检验。

矿床地质

长江中下游火山岩地区有许多磁铁矿和黄铁矿床。称为玢岩铁矿,形成于中生代陆相断陷盆地。在长江中下游河谷,从震旦系至古生界前火山的海相沉积地层以碳酸盐岩为主。三迭系地层也广泛分布着沉积硬石膏,与火山岩层相邻。这些盆地基底(前火山沉积岩)为早中三迭系灰岩和晚三迭系砂页岩,早、中侏罗系砂岩。

长江中下游河谷的火山盆地内,主要火山岩系列包括碱性玄武岩、粗安岩和粗面岩,他们构成一个陆相碱性岩石组合。晚侏罗至早白垩纪的火山作用发育了互层安山质熔岩与凝灰岩,伴随之后是辉长岩和闪长岩侵入作用。表1列出四个火山旋回。每个火山岩旋回之末都有潜火山岩系列他们在化学成分上相当于同一火山旋回的岩石。铁的矿化作用是某一火山阶段的岩浆演化产物。主要的磁铁矿床发现于潜火山岩体之顶或者在潜火山岩中体和周围沉积岩的接触带(图1和图2)。

的玢岩铁矿由几种成因相近而各包括磁铁矿床和外围块状硫化物

表1 长江中下游的火山岩旋回

旋 回	地质年龄	厚度(m)	岩 性 特 征	同位素年龄(百万年)
娘 娘 山	K ₂	882	玢方石响岩、粗面岩	91—105
姑 山	K ₁	287	角闪安山岩和火山碎屑岩	114—115
大 王 山	J-K ₁	967	黑云母辉石安山岩和火山碎屑岩 (形成玢岩铁矿床)	120—121
龙 王 山	J ₃ -K ₁	513	角闪安山岩和火山碎屑岩	126—136

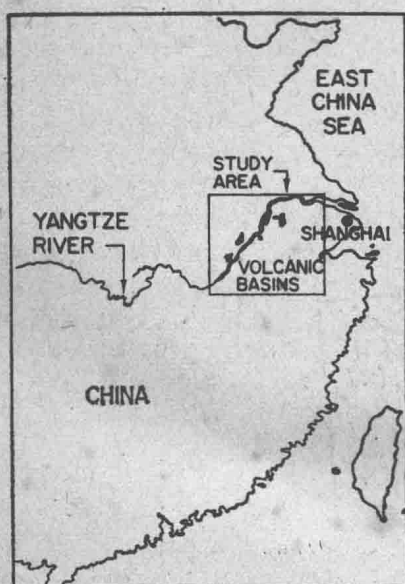


图 1 产在长江中下游中生代盆地陆相火山岩的磁铁矿-黄铁矿床。黑点是火山盆地，图内方框是本文研究范围

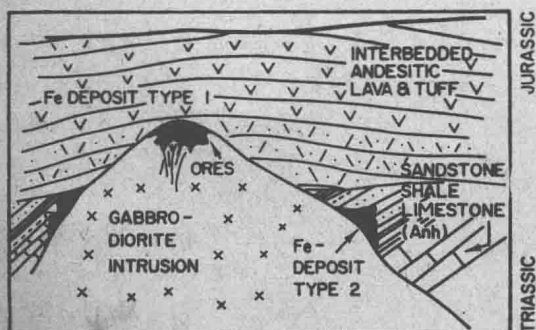


图 2 磁铁矿床的理想剖面

下部是三叠系页岩和灰岩与辉长闪长玢岩的接触带，其顶部有铁矿床，上部是侏罗系互层的安山岩和凝灰岩

矿床，这些矿床分布于断陷盆地之内，作者(张，1974)，长江中下游玢岩铁矿研究组(1977)，作者(1979，1980)和陈毓川等同志(1980)在一系列文章中给予了描述。

在这些矿床内的矿化与蚀变带的共同特征的详细研究表明：这些矿床存在着广泛的蚀变分带，矿石矿物共生顺序为：磁铁矿—赤铁矿—黄铁矿。矿化蚀变可分为两个阶段：早期暗色蚀变和磁铁矿石；晚期浅色蚀变和黄铁矿石。在暗色蚀变带和浅色蚀变带之间，通常发育混合蚀变，是暗色蚀变带受浅色蚀变叠加而形成的。这个过渡带很难与浅色蚀变带区别，常称为迭加蚀变带。矿床产在蚀变带的中心，与各种蚀变带共生。

暗色蚀变是以辉石，阳起石、碱性长石（主要是钠长石）的交代作用为主，在这个阶段的晚期或接近晚期，发育了最后的交代相，即磁铁矿矿化。图3可以说明暗色蚀变情况。

由于降温产生的后退蚀变，也可在这些矿床内找到。这种蚀变岩石经常是由绿泥石、绿帘石、金云母、第二世代的长石组成。在后退蚀变矿物组合中，也可发现磁铁矿，尽管并不经常。

浅色蚀变主要是石英，粘土矿物，碳酸盐和硬石膏，其次有钠长石-绿帘石-绿泥石组合，有时出现明矾石。因岩石是白色，浅绿至灰色，而取名浅色蚀变。浅色蚀变典型的产状是发育在整个蚀变带的上部，以粗安岩为背景。见于图3。

暗色蚀变和浅色蚀变带特征是其矿物组合不同，并且暗色蚀变带发育在整个地质剖面深部，而浅色蚀变带在浅部（见图3）。蚀变作用包括着：粗安岩转变为硬石膏-辉石-钠长石组合（暗色蚀变），跟着是进一步被高岭石-石英-绢云母组合交代（浅色蚀变）。硬石膏在两个岩带之带非常发育（图3）。黄铁矿-硬石膏平衡组合贯穿发育于这些蚀变带内。一般的共生顺序列于图4。

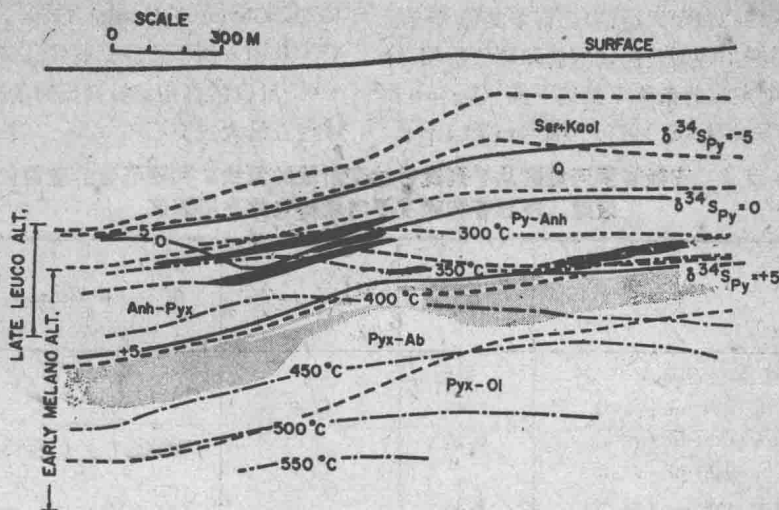


图 3 长江中下游火山岩区的磁铁矿床的剖面, $Pyx-Ol$ 辉更长石岩带; $Pyx-Ab$ 辉石-钠长石岩带; $Anh-Pyx$ 硬石膏-辉石岩带; $Py-Anh$ 黄铁矿-硬石膏岩带; Q 硅化岩带; $Ser+Kaol$ 绢云母高岭石岩带; 蚀变带界线用虚线表示; 浅灰色图案表示磁铁矿石; 深灰色表示赤铁矿石; 黑色是黄铁矿石; 粗虚线表示 $\delta^{34}S_{Py}$ 等值线; 索线表示流体包体在硬石膏内充填温度等值线

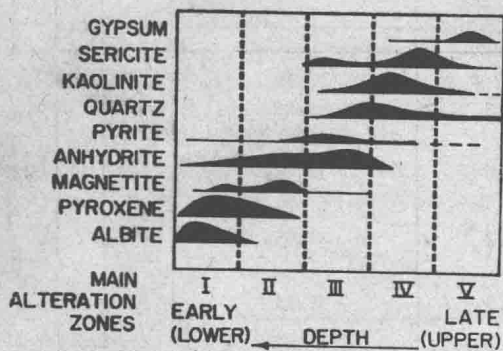


图 4 理想的共生顺序
I 至 V 为主要蚀变带, 顺序是早期至晚期; 同时, 由蚀变带的下部至上部

硫同位素组成

早期和晚期阶段样品取自长江中下游河谷典型磁铁矿床 (张 1974, 主要数据来自罗河)。从这些样品中的硬石膏测得流体包体充填温度, 从黄铁矿和硬石膏测得硫同位素成分。硫同位素分析结果列于表 2。在地质剖面中的 $\delta^{34}S_{Py}$ 值和流体包体充填温度的等值线绘于图 3 内。黄铁矿和硬石膏矿物对的硫同位素数值比较绘于图 5 和 6。从图 3 和图 5 可以看出: 几乎全部早期阶段的黄铁矿 (位于剖面的下部) 具有高 $\delta^{34}S$ 数值, 而晚期的黄铁矿 $\delta^{34}S$ 低。相反, 硬石膏的 $\delta^{34}S$ 值, 从早期到晚期逐步升高。

用 $\Delta^{34}S_{anh-py} = \delta^{34}S_{anh} - \delta^{34}S_{py}$ 表示在黄铁矿和硬

石膏之间相对硫同位素分馏因子, 表示在图 6 内。在最初沉淀后, 两个相之间同位素完全平衡。如没有进一步同位素交换, 则这个分馏因子可以估算沉淀温度。对黄铁矿-硬石膏间硫同位素分馏的回归方程, 已由 Ohmoto 和 Rye (1979), Ohmoto 和 Lasaga (1982) 提出。根据该方程估算的温度列于表 3。

硬石膏的流体包体

根据冷热台技术, 从硬石膏的流体包体确定流体包体充填温度和含盐度 ($NaCl$ Wt%)。由于硬石膏内包体趋向于在高温和压力增长的情况下捕获, 故流体充填温度被认为是个极大值。结果列入表 3 及图 7。应注意这一点: 含盐度随温度增高而增高, 以致于位于剖面较深的早期流体包体显然比晚期的形成温度更高, 含盐度也更高。

含矿流体和同位素的不平衡

表 3 数据, 显然表示出流体包体均一温度法得到的温度普遍低于用 $\Delta^{34}S_{anh-py}$ 所推断的温度约 $100^\circ C$ 。这一事实强烈表明在这两个矿物之间的硫同位素没有达到平衡。可以结构方面获得黄铁矿和硬石膏同时沉淀的证据: 例如黄铁矿-硬石膏-石英组合常常交代这类矿床中的辉石, 或者, 黄铁矿-硬石膏交代磁铁矿。

Shelton 和 Rye (1982) 已经说明, 在一个硬石膏-硫化物系统内, 近 $350^\circ C$ 温度时, 硫同位素可能达不到平衡, 他们发现: 硬石膏-黄铁矿组合沉淀 (用 10 周时间) 比硫同位素获得平衡 (25 周) 所需时间短

(Shelton和Rye, 1982和个人通信)。许多其他研究结果发现同位素平衡, 特别是在硫酸盐和硫化物相之间很难在低于350℃左右的条件下抵达平衡 (Lgnum-nor等1977; Sakai和Dickson 1978; Ohmoto 和 Rye,

1979; Ohmoto和Lasaga 1982)。

从图 6 两个直线延长线 (到Y轴交点时 $\Delta^{34}\text{S}_{\text{anh-py}} = 0$) 可以估算在足够高温时的成矿溶液的 $\delta^{34}\text{S}$ 数值。这些直线大致交汇在 $\delta^{34}\text{S} = 16\text{‰}$ 点上。更确切说, 早

表 2 安徽省罗河地区从早到晚各蚀变阶段的黄铁矿和硬石膏的硫同位素数据, 硬石膏和磷灰石内流体包体充填温度

样 号	矿物组合	$\delta^{34}\text{S}_{\text{pyrite}}$ (‰)	$\delta^{34}\text{S}_{\text{anhydrite}}$ (‰)	$\Delta^{34}\text{S}_{\text{pyrite-anhydrite}}$	T ₁	T ₂	T ₃ ¹
A. 早阶段, 辉石-钠长石带							
61-781	py-anh-mt-pyx-fl	7.45	17.6	10.15	548		
21-714	py-anh-mt-pyx-fl	6.15					
14-803	py-anh-mt-pyx-fl		16.8	10.65	527		
22-774, 776	py-anh-mt-pyx-fl	7.35					
22-790	py-anh-mt-pyx-fl		17.54	10.19	546	400	
22-788, 791	py-anh-mt-pyx-fl	7.15		10.39	538		
94-794	py-anh-mt-pyx-ab	7.05	17.7	10.65	527	468	425, 600
17-749	py-anh-mt-pyx-ab	6.65					
17-785	py-anh-mt-ch-ab	7.45					
16-703	py-anh-mt-phlog-ab	7.85				410	
22-1000	py-anh-pyx-fl		16.0			440	
B. 早阶段, 硬石膏-辉石带							
13-628	py-ap-anh-(he)	7.45	17.3	9.85	561		
13-605	py-anh-(pyx)	6.15					
14-622	py-anh-(pyx)		17.0	10.85	520	400	486 ²
15-659	py-anh-pyx	5.85					
14-673	py-anh-pyx		18.2	12.35	467		
21-708	py-anh-pyx	7.75					
22-683	py-anh-pyx	0.36	17.9	17.54	344	400	
22-667, 670	py-anh-pyx	6.35					
22-753	py-anh-pyx	7.65					
24-595	py-anh-mt	2.6	19.1	15.94	364		
24-543, 552	py-anh-pyx	3.4	17.3	13.34	423		
			19.5	15.54	371.7		
C. 混合蚀变带(叠加蚀变)							
13-690	qtz-py-anh	7.05					
17-575	ap-he-py	5.85					
15-667	py	6.15	18.5		467		
		5.85		12.35	458		
16-537	py-anh	0.58		12.65 (py-bar)		360	
52-515	py-ser-anh	1.75				300	
61-759	py-anh	5.95	18.2	12.25	470		
62-611	py-anh-qtz	7.45					
94-494	py-anh	7.05	17.01	10.05 ³			
94-509	py-anh-ser	6.95					
173-509	py-anh	6.04					
132-537	py-anh					350	
24-531, 538	py-anh	1.8	16.8	14.44	396		

续表2

样号	矿物组合	$\delta^{34}\text{S}_{\text{pyrite}}$ (‰)	$\delta^{34}\text{S}_{\text{anhydrite}}$ (‰)	$\Delta^{34}\text{S}_{\text{pyrite-anhydrite}}$	T_1	T_2	T_3^1
D. 晚阶段, 硬石膏带和硅化岩带							
22-435	qtz-py	3.05					
16-387	qtz-kaol-py	-5.25					
16-405	qtz-py-anh	-4.95					
16-416	anh-py-qtz	-3.75					
16-436	anh-py	-4.65	19.3	23.95	253		
93-438	qtz-py-anh	0.75					
92-307	qtz-py-anh		18.9	18.15	333	280 ²	
93-489	qtz-py-anh	1.05					
E. 晚阶段, 高岭石-绢云母带							
15-370	qtz-ser-py	-7.25					
15-384	qtz-ser-py-kaol	-8.25					
22-412	py-ser	-5.55					
93-233	qtz-ser-py	-9.45					
134-213	qtz-ser-py	-7.35					
134-237	qtz-mont-kaol-py	-5.75					
134-245	qtz-mont-kaol-py	4.05					
134-314	mont-kaol-py	-0.34					

1. T_1 是根据 $\Delta^{34}\text{S}_{\text{anh-py}}$ 推算的温度(°C), T_2 是硬石膏流体包体的充填温度, T_3 是磷灰石流体包体的充填温度

2. 硫同位素数据和流体包体样品若不取自同一样品, 则取自同一矿物组合

3. $\delta^{34}\text{S}_{\text{py}}$ 来自 py-anh-he 组合者, 其数值高于来自 py-anh 组合的数值, 一般为7.05—8.85‰, 可能与含 H_2S 或含硫酸根的溶液氧化还原作用有关

表内: ab 钠长石, anh 硬石膏 ap 磷灰石, ch 绿泥石, fl 长石, he 赤铁矿 kaol 高岭石, mont 蒙脱石, mt 磁铁矿, phlog 金云母, py 黄铁矿 pyx 辉石, Ser 绢云母, qtz 石英

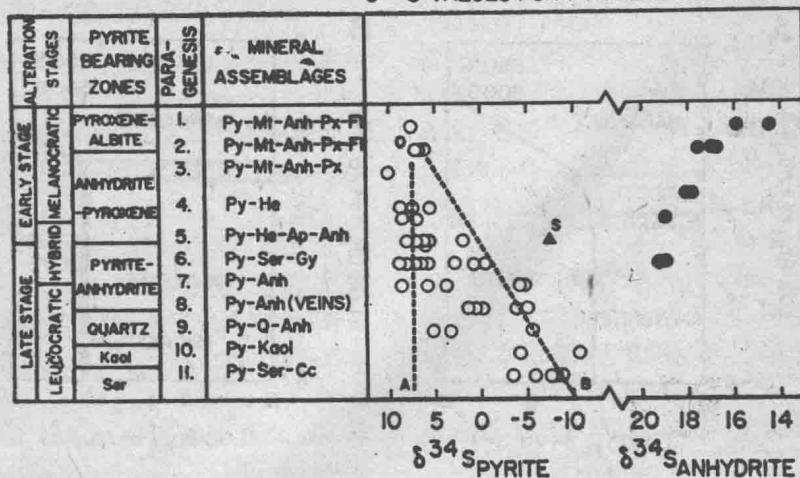
MINERAL ZONES AND CORRESPONDING
 $\delta^{34}\text{S}$ VALUES FOR PYRITE & ANHYDRITE

图 5 黄铁矿和硬石膏的 $\delta^{34}\text{S}$ 值矿物共生顺序是由矿物组合和 1 至 11 代号表示由早到晚顺序的。O-A 线连接早期黄铁矿样点; O-B 线连接早期黄铁矿和晚期黄铁矿样点。注意: 由矿化早期至晚期黄铁矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 逐步减低而硬石膏的 $\delta^{34}\text{S}$ 逐步增加。Anh 硬石膏 Ap 磷灰石, Cc 方解石, Fl 长石, Gy 石膏, He 赤铁矿, kaol 高岭石, Mt 磁铁矿, Py 黄铁矿, Px 辉石, Q 石英, Ser 绢云母

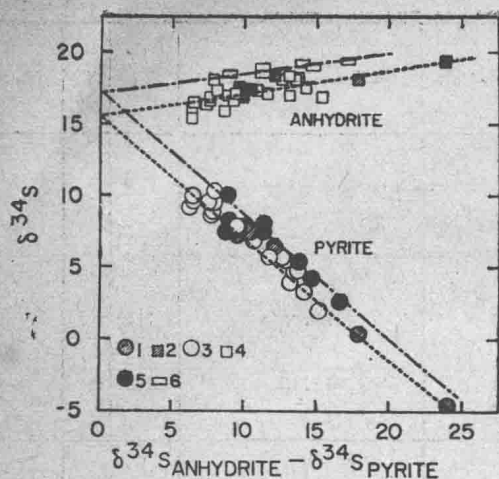


图 6 硬石膏—黄铁矿对的 $\delta^{34}\text{S}$ 和分馏因子 $\Delta^{34}\text{S}_{\text{anh-py}}$ ，对比它们从早到晚阶段的变化趋势。样品符号 1, 2, 3, 4 表示早阶段，样品符号 5, 6 表示晚期。1, 2, 3, 4 是作者研究结果，5, 6 是陈的研究数据。早期黄铁矿和硬石膏样品的两条直线 交汇在 Y 轴 15.5‰，晚期两条直线交汇 Y 轴为 16‰

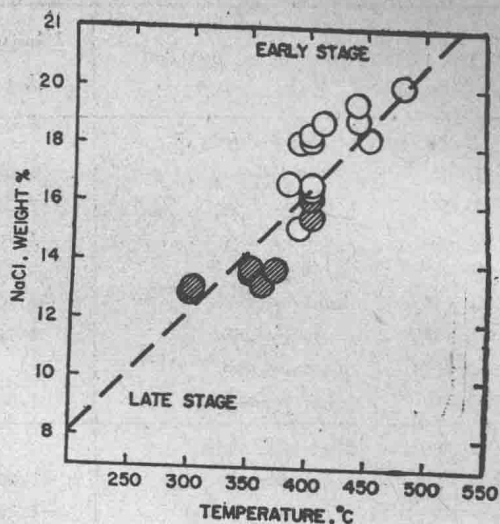


图 7 硬石膏的流体包体均一温度和它们的含盐度 (NaCl 重量百分数)

表 3 流体包体和同位素数据推断的形成温度

位 置 (带)	含盐度 Wt% NaCl	流体包体均一温度 (°C)	$\delta^{34}\text{S}_{\text{anh}}$	由分馏因子计算的温度 (°C)
辉石-钠长石-硬石膏-(磁铁矿)	21.1—18.25	500—400	16.0—17.85	580—490 ± 30
硬石膏-辉石-磁铁矿	19.5—12.5	400—300	17.0—18.2	570—350 ± 30
透闪蚀变	15.25—10.0	370—300 或更少	17.0—19.0	480—350 ± 30
浅色蚀变	13.7—8.1	300—180	18.0—19.3	310—230 ± 15
晚期石膏脉	8.1	180	18.2	

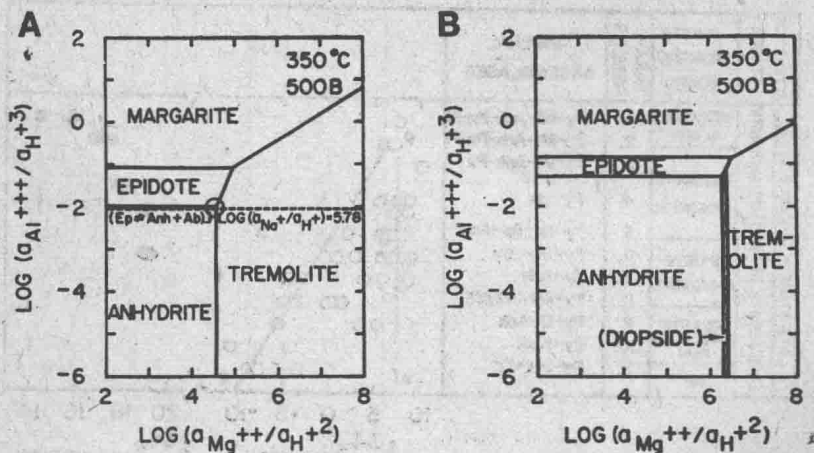


图 8 A. $\log(a_{\text{Mg}^{++}}/a_{\text{H}^{+}}^2) - \log(a_{\text{Al}^{+++}}/a_{\text{H}^{+}}^3)$ 图解表示早期

矿化阶段的矿物稳定区域。条件是 350°C，500 巴，液相成分 $\log a_{\text{SiO}_2 \cdot \text{aq}} = -2.0$ (近于钠长石-钠沸石平衡)， $\log a_{\text{Fe}^{++}}/a_{\text{H}^{+}} = -0.45$ (近于硬石膏-钙铁榴石平衡)，虚线表示硬石膏 + 钠长石 → 绿帘石反应平衡，这里 $\log a_{\text{Na}^{+}}/a_{\text{H}^{+}} = 5.8$ 。

图 8 B. $\log(a_{\text{Mg}^{++}}/a_{\text{H}^{+}}^2) - \log(a_{\text{Al}^{+++}}/a_{\text{H}^{+}}^3)$ 图解

表示早期矿化蚀变的矿物稳定相区： $\log a_{\text{SiO}_2 \cdot \text{aq}} = -3.5$ ， $\log a_{\text{Fe}^{++}}/a_{\text{H}^{+}} = -0.319$

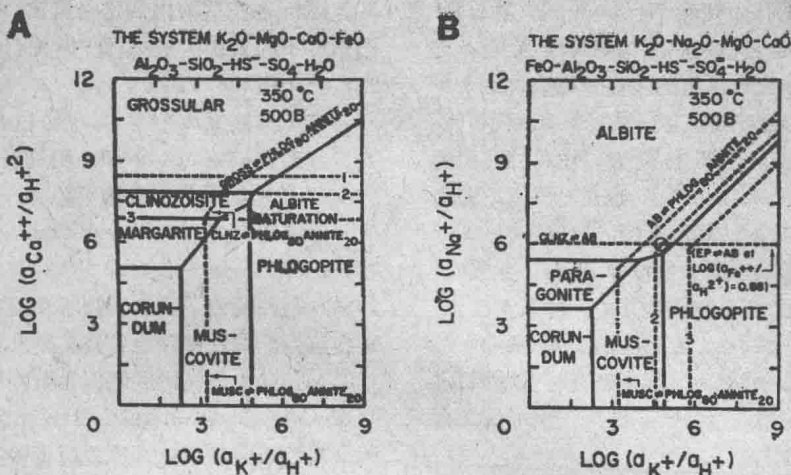


图 9 A. 在 $\log a_{K^+}/a_{H^+} - \log a_{Ca^{2+}}/a_{H^+}^2$ 图解内矿物稳定区, 虚线表示 Phlogopite₈₀annite₂₀ 固溶体与钙铝榴石斜黧帘石或白云母处于平衡的条件。虚线 I 的液相化学限制同于图 9.B. 的 I。图 9.B. 在 $\log a_{K^+}/a_{H^+} - \log a_{Na^+}/a_{H^+}$ 图解内的矿物稳定区。Phlogopite₈₀annite₂₀ 在早期阶段, 特别在它的晚期广泛分布, 这里用虚线表示, 其共生液相的化学限是 $\log a_{SiO_2 \cdot aq} = -2.1$ 和不同的 $\log a_{Fe^{2+}}/a_{H^+}^2$, $\log a_{Mg^{2+}}/a_{H^+}^2$ 值等。Phlogopite₈₀annite₂₀ - ab 平衡线位置是由这些条件确定: $\log a_{K^+}/a_{H^+} = -1.43$, $\log a_{Na^+} = -0.262$, $\log a_{Fe^{2+}}/a_{H^+}^2 = 0.88$, 后者为钾长石-羟铁云母平衡所约束。图中环表示钠长石-斜黧帘石-phlogopite₈₀annite₂₀ 平衡或者钠长石-绿帘石-phlogopite₈₀annite₂₀ 平衡, 共生液相为 $\log a_{Fe^{2+}}/a_{H^+}^2 = 0.88$ 。图 1.3 虚线表示与这些矿物平衡共存的液相分别由绿帘石-葡萄石和硬石膏-钙铁榴石平衡规定

期硬石膏-黄铁矿矿物对交汇在 15.5, 晚期的交汇在 16。这说明成矿溶液的硫同位素组成在整个矿化作用各阶段内保持相对稳定不变的。

图 6 的线性趋势不能完全表明同位素的平衡, 因为这里对 $\delta - \Delta$ 之间图解有一个诱导的相对关系, 请看 Shelton 和 Rye 1982 讨论。

黄铁矿-硬石膏平衡的物理化学限制

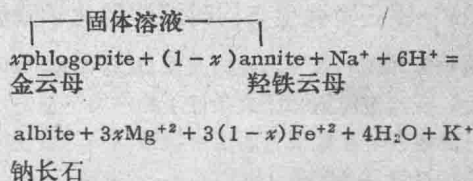
氧化物、硫化物、硫酸盐和碳酸盐的热力学数据 (Helgeson, 1969; Helgeson 和 Kirkham, 1974; Helgeson 等 1978) 可用于描绘主要矿石和共生矿物组合的稳定区域。这种信息能增加关于流体组成和参数的认识, 如成矿系统的 pH 和 f_{O_2} 。

流体包体数据证实 350°C 时与围岩作用的流体具有含盐度为 15% (指 NaCl 重量百分比)。使用这些数据, 并以对蚀变矿物组合观察和矿化溶液的成分数据为基础, 可把硬石膏、透辉石、绿帘石、透闪石和钠长石的相关系表示在活度图内 (图 8)。钠长石-金云母 (phlogopite₈₀ annite₂₀) 平衡的计算结果, 绘在 $Na_2O-K_2O-CaO-MgO-FeO-Fe_2O_3-Al_2O_3-SiO_2-H_2S-H_2SO_4-HCl-H_2O$ 系统的活度图内。

各种水溶液的离子和其它化学个体 (aqueous species) 的活度系数按照 Helgeson 和 Kirkham (1974) 和 Helgeson 等 (1978) 方法进行计算。热力学分析可

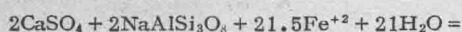
以勾绘出包括黄铁矿-硬石膏平衡的主要矿物组合的平衡的化学限制, 并且确定硫同位素的分馏条件。这一点表示在 $\log (a_{Mg^{2+}}/a_{H^+}^2) - \log (a_{Al^{3+}}/a_{H^+}^3)$ 图解内。例如, 在早期蚀变阶段的晚期的矿物平衡, 其中斜黧帘石和绿帘石出现在硬石膏-钠长石-金云母-辉石组合内。交代带的顺序是: 绿帘石 + 透闪石 + 硬石膏 + 钠长石 - 透闪石 + 钠长石 + 硬石膏 - 透闪石 + 硬石膏 - 硬石膏, 是按照这样一个途径发展, 由透闪石-绿帘石-硬石膏三相点 (如钠长石饱和和水溶液相, 则是包括钠长石的固相出现条件) 到透闪石-硬石膏平衡界线, 然后再进一步发展硬石膏原矿物相区。如钠长石饱和和线绘在图内 Na^+/H^+ 比可以确定 (图 8A)。图 8B 表现的是在缺石英的条件下交代柱: 平衡矿物组合按照绿帘石-透闪石, 透闪石-绿帘石-透辉石-硬石膏-透闪石, 至硬石膏顺序分布。

不仅金云母-钠长石平衡, 还有白云母-金云母平衡均可在活度图内绘制出来。假如 Fe^{2+} 和 Mg^{+1} 在金云母内是按理想固体溶液来分布的, 下列反应可以表现金云母-羟铁云母固体溶液与钠长石的平衡:

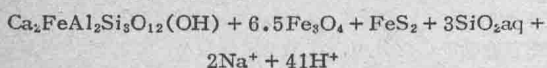


进一步说, 钠长石-phlogopite₃₀annite₂₀-硬石膏-透辉石-磁铁矿组合也可以在早期蚀变阶段发现。许多用于测定流体包体充填温度的硬石膏都取自这个矿物组合。 K^+ 和 Na^+ 的浓度数值可以从计算phlogopite₃₀annite₂₀和钠长石之反应界限来确定。图8, 图9内的几条虚线表示phlogopite₃₀annite₂₀-钠长石平衡, 是由规定 Fe^{+2} 、 Mg^{+2} 活度后而计算出来的。这些 Fe^{+2} 、 Mg^{+2} 活度值可依矿物平衡的不同条件推导出来, 如图8、图9内的绿帘石-葡萄石平衡就是其中一种条件。

假如液相内的 $\log a_{SiO_2 \cdot aq}$ 值可从钠长石-钠沸石缓冲反应来计算, $\log a_{Fe^{+2}}/a_{H^+}^2$ 值按硬石膏-钙铁榴石之间缓冲反应规定, 在出现磁铁矿环境里, Na^+ 活度可以由下列化学平衡确定:



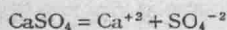
硬石膏 钠长石



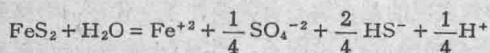
当斜黝帘石-钠长石平衡出现, Fe^{+2} 活度还可以由缓冲反应: 葡萄石 $\rightleftharpoons$ 绿帘石来解决。继而 Na^+ 活度就可以确定出来。

同理, $a_{Ca^{+2}}$ 值可以从 $ANH-EP-AB$ 平衡或者 $EP-AB$ 平衡规定。 K^+ 与 Na^+ 活度比可以从 $AB-phlogopite_{30}annite_{20}$ 平衡来确定, 液相内的 Fe^{+2} 和 $SiO_2 \cdot aq$ 的活度也影响这个比值。到了早期蚀变阶段之末, 硬石膏-辉石-钠长石-phlogopite₃₀annite₂₀组合发育在 $m_{Na^+} = 3$, $m_{K^+} = 0.167$ 和 $pH = 6.23$, $T = 350^\circ C$, 压力 = 500巴的化学环境里。根据 CO_2 -一体积法确定压力, K^+ 活度可以由钠长石-phlogopite₃₀annite₂₀平衡来确定。

根据以上热力学分析, 总硫重量克分子浓度 m_{Ss} ($m_{HS^-} + m_{SO_4^{2-}}$) (假定以这两种形式为主), 可以由以下化学反应得到:



和



假定, 溶液内仅有 HS^- 和 SO_4^{2-} 两种化学个体 (Species), 从这一系统矿物组合可以估算的全硫重量克分子浓度 ($m_{Ss} = 0.02$), 因已经知道这系统的 pH 和温度。

黄铁矿-硬石膏共生与同时沉淀的化学限制

黄铁矿和硬石膏与含硫的离子 (化学个体species) 的共生, 在给定温度和压力条件下的热力学稳定性可以由计算黄铁矿和硬石膏的活度积来估算。黄铁矿和硬石膏的活度积理论值, 用 $a_{H^+}^2 \cdot a_{SO_4^{2-}}$ 表示。而 $a_{Fe^{+2}}$ 、

$a_{Ca^{+2}}$ 和 m_{Ss} 在溶液内规定是常数, 并且由 $350^\circ C$ 和500巴条件下的黄铁矿-硬石膏-钠长石-绿帘石平衡来确定, 见于图10。

在水溶液里 $a_{Ca^{+2}}$ 和 $a_{Fe^{+2}}$ 数值是常数时, 关于硬石膏或黄铁矿的 $a_{SO_4^{2-}} \cdot a_{H^+}^2$ 积可表现出任意给定 pH 和 m_{NaCl} 数值的条件下的溶解趋势。

许多研究者 (Barnes 和 Cramanske, 1967, Barnes 1979, Barton 和 Skinner 1979, Holland 和 Malinin, 1979) 已经发表了关于黄铁矿和硬石膏在热液内的溶解度数据。黄铁矿和硬石膏在纯水和 $NaCl$ 溶液内, 在 $100^\circ C$ 至 $350^\circ C$, 在1000巴压力条件下溶解度作过测量 (Blount和Dickson, 1969; Blount 和 Skinner, 1973)。两个实验研究和理论计算说明黄铁矿和硬石膏在溶液内温度下降时有完全不同的行为。

在 $500^\circ C$ 至几乎 $300^\circ C$ 的范围, 黄铁矿和硬石膏的溶解度随温度下降而增加。在低于 $300^\circ C$ 时, 硬石膏继续因降温而增加溶解度, 但是, 降温要促使黄铁矿沉淀。

液相内 m_{NaCl} 增加时, 强烈地加大了黄铁矿和硬石膏的溶解度。硬石膏溶解度随温度下降而增加发生在溶液有各种各样 m_{NaCl} 值的条件下, 而黄铁矿溶解度随温度上升而增加, 在温度大于 $300^\circ C$ 时, 要求溶液的 $m_{NaCl} > 3.3$ 。反之, 在低 m_{NaCl} 溶液内, 黄铁矿的溶解作用近似在纯水里情况, 见图11和图12。

在溶液内 m_{NaCl} 、 $m_{Ca^{+2}}$ 和 $m_{Fe^{+2}}$ 为常数时, 黄铁矿和硬石膏的溶解作用受到温度与 pH 值的影响, 增加 pH 的过程强烈地促使黄铁矿溶解, 但是造成硬石膏在温、压不变时逐渐沉淀。

上面列出的流体包体数据说明热液系统的温度下降时它的 m_{NaCl} 也同时下降。Blount和Skinner实验工作证明了在这些条件下硬石膏变得不太稳定。我发现: 在这一自然过程内, 硬石膏和黄铁矿与钠长石、绿帘石和磁铁矿共生于温度和 pH 、 m_{NaCl} 同时下降的溶液内, 直到 $350^\circ C$ 。如果温度低于 $350^\circ C$ 或在更低温度条件下, m_{NaCl} 减低至3至 ≤ 1 , 硬石膏和黄铁矿将与一个有固定 pH 值的溶液相共存 ($pH = 6$)。

这就证实了许多在液相内黄铁矿和硬石膏间平衡的化学限制。如上所述, 在这系统有黄铁矿与硬石膏同时沉淀的可靠的构造证据。例如, 光薄片观察看到黄铁矿和硬石膏交代磁铁矿和辉石。黄铁矿, 硬石膏, 钙铁辉石和磁铁矿稳定区域, 有硫离子, Fe^{+2} , Ca^{+2} 和 $SiO_2 \cdot aq$ 与他们共存, 绘在 $400^\circ C$ 和500巴的 $\log (a_{H^+} \cdot a_{HS^-}) - \log (a_{Ca^{+2}}/a_{H^+}^2)$ 图内 (图13)。这个图可以预测黄铁矿与硬石膏同时沉淀的化学限制。这是一个依赖于在溶液里同时存在温度梯度和 m_{NaCl} 梯度的

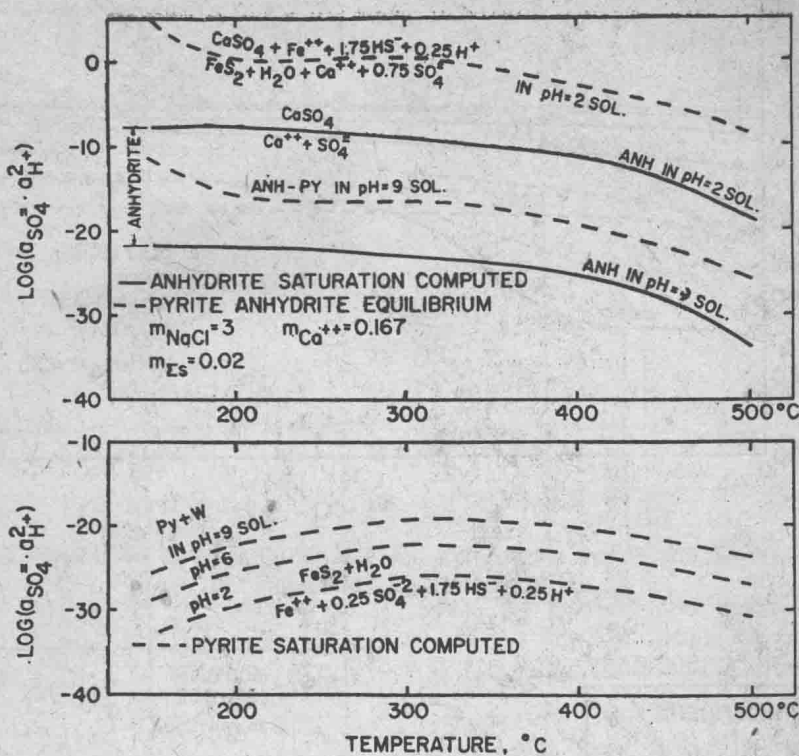


图 10 硬石膏、黄铁矿的饱和溶液和黄铁矿硬石膏共生条件：温度范围由100℃至500℃， $m_{\text{NaCl}} = 3$ ， $m_{\text{Ca}^{++}} = 0.167$ ， $m_{\Sigma S} = 0.02$ ， $\log m_{\text{Fe}^{++}} = -4.55$ 这些参数是由硬石膏-黄铁矿-磁铁矿-Phlogopite₈₀annite₂₀-绿帘石平衡的热力学分析得到的， $\log a_{\text{Fe}^{++}}/a_{\text{H}^+}^2$ 为钾长石-轻铁云母平衡规定， $a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ 。sol表示溶液，W表示水

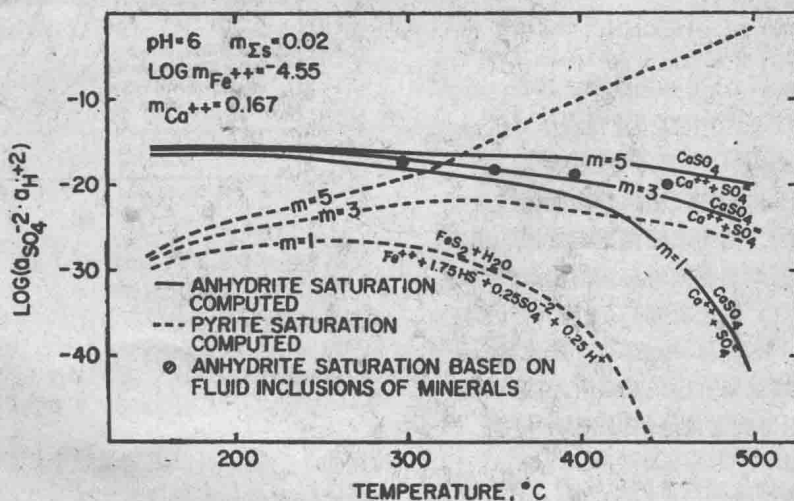


图 11 硬石膏和黄铁矿的饱和溶液条件与温度 m_{NaCl} 关系。 m_{NaCl} 为1、3、5表示图内三组曲线。液相的 $\text{pH} = 6$ ， $m_{\text{Ca}^{++}} = 0.167$ ， $m_{\Sigma S} = 0.02$ ， $\log m_{\text{Fe}^{++}} = -4.55$ 和压力固定为500巴

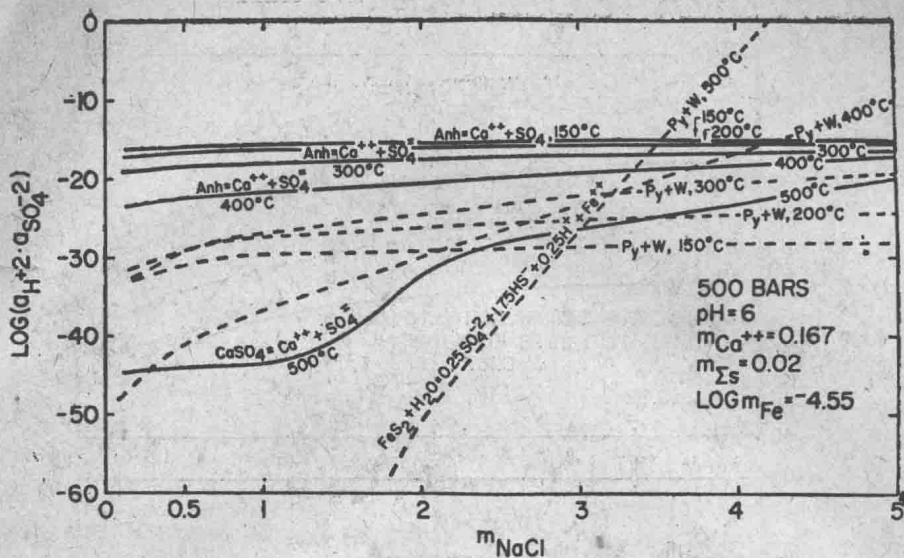


图 12 硬石膏和黄铁矿的饱和溶液条件与 m_{NaCl} 关系。不同的曲线，按不同温度条件绘出，但是，压力固定为 500 巴，其它限制条件同于图 11

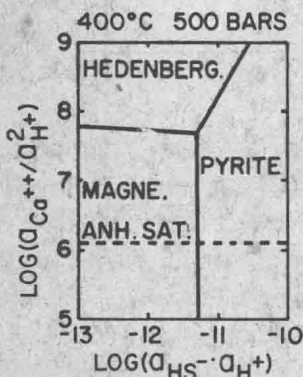


图 13 $\text{CaO-FeO-SiO}_2\text{-H}_2\text{S-H}_2\text{SO}_4\text{-HCl-H}_2\text{O}$ 系统的相关系，缺失石英，用 $\log(a_{\text{HS}^-} \cdot a_{\text{H}^+}) - \log a_{\text{Ca}^{2+}} / a_{\text{H}^+}^2$ 坐标表示， $a_{\text{H}_2\text{O}}=1$ ， $T=400^\circ\text{C}$ ， $P=500$ 巴， $\log a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}} = -20$ ， $\log a_{\text{SiO}_2} \cdot a_{\text{q}} = -2.1$

自然过程。

可以看到，在 pH-温度图（图 14）内的曲线是按图 13 化学反应作出来的，因为该图提出当黄铁矿和硬石膏取代磁铁矿和钙铁辉石而同时沉淀的溶液特点。且把该过程归结为：（1）温度由 500°C 下降到 350°C ；（2）pH 从 10 下降到 6； m_{NaCl} 从 3 减至 ≤ 1 。因此，成矿溶液性质和无论在早期蚀变阶段或晚期阶段的黄铁矿-硬石膏平衡条件都能得到定量地估值（表 4）。

m_{Ss} 、 T 、 f_{O_2} 和 pH 对硫同位素成分的影响

水溶液内硫离子和沉淀矿物之间的硫同位素分馏因子是受热液内同位素总成分 $\delta^{34}\text{S}_{\text{Ss}}$ 、 T 、 f_{O_2} 和溶液 pH

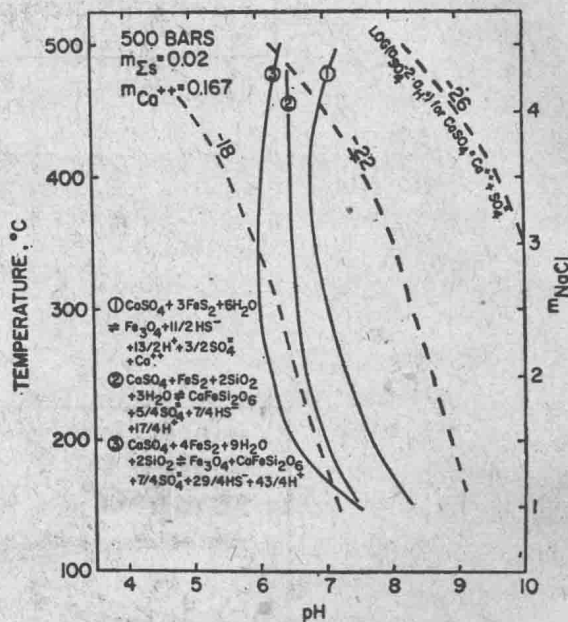


图 14 pH-温度图，表示（1）硬石膏-黄铁矿-磁铁矿，（2）硬石膏-黄铁矿-钙铁辉石和（3）硬石膏-黄铁矿-石英-钙铁辉石组合的在水溶液内稳定条件： $m_{\text{Ss}}=0.02$ ， $m_{\text{Ca}^{2+}}=0.167$ ， $P=500$ 巴， $\log a_{\text{Fe}^{2+}} + 2/a_{\text{H}^+}$ 由硬石膏-钙铁辉石矿物对所缓冲，且出现磁铁矿和黄铁矿

控制的。于是，可以用测量整个矿物共生顺序含硫矿物的同位素成分去估计当矿石沉淀时，成矿溶液的化学变化。这些方法，长久以来由 Ohmoto (1972) Rye 和 Ohmoto (1974) 等叙述过，以处不再多说。

表 4 成矿溶液的特征推断

(包括计算与实测)

	早 期	晚 期
T °C	500—350	400—180
流体包体含盐度 Wt% NaCl	21—15	15—8
pH	6.4—5.0	6.0—3.0
$m_{\Sigma S}$	0.02	0.02—0.01 (推断)
$m_{Ca^{+2}}$	0.17	0.17—0.1 (推断)
$\log f_{O_2}$	-27—-29.5	-32—-37
$\delta^{34}S_{SS}$ (‰)	15.5	16.5
$\delta^{18}O_Q$ (‰)	12—9.5	13—5
$\delta^{18}O_{H_2O}$ (‰)	8.5—5	3.8—2.3

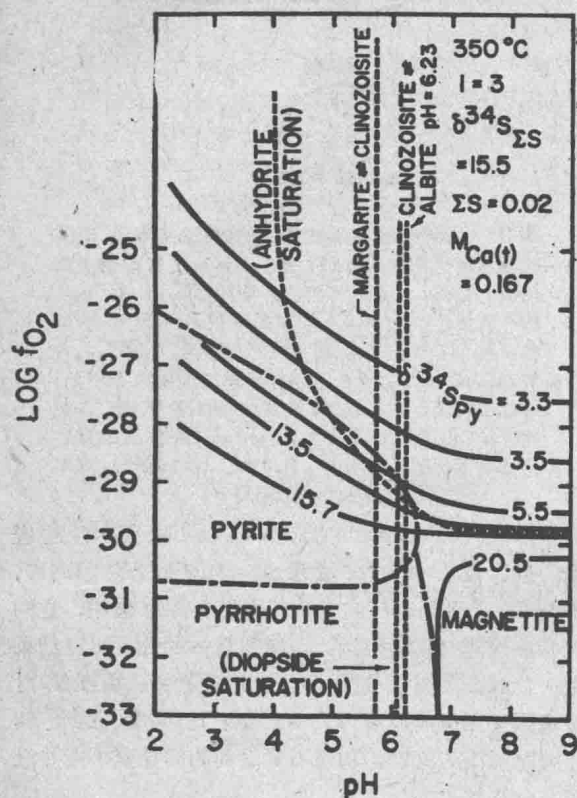


图 15 pH-log f_{O_2} 图解。T = 350°C, 离子强度I = 3, $\delta^{34}S_{SS} = 15.5\%$, $\Sigma S = 0.02$, $m_{Ca^{+2}} = 0.167$, 虚线是矿物饱和线及矿物平衡, anhydrite = 硬石膏, diopside = 透辉石, margarite = 珍珠云母, clinzoisite = 斜黧帘石, albite = 钠长石, 索线是铁的硫化物和氧化物稳定相区。实线是 $\delta^{34}S_{py}$ 等值线(用%表示)

按照Ohmoto的方法, 在图15、图16 pH-log f_{O_2} 图上绘上 $\delta^{34}S$ 等值线, 根据是 $\delta^{34}S = 15.5\%$ (按黄铁矿-硬石膏对的数据得出)。注意: 在黄铁矿-硬石膏稳定

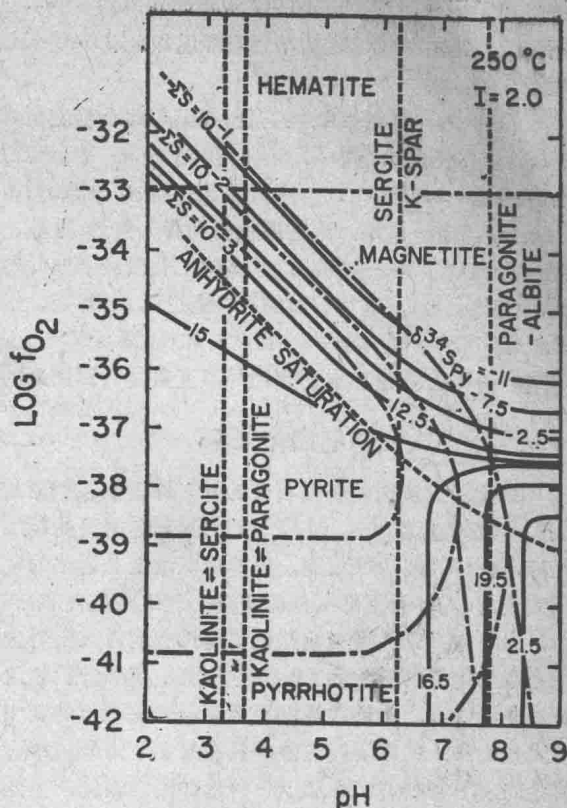


图 16 pH-log f_{O_2} 图解, T = 350°C, 离子强度I = 2, $\delta^{34}S_{SS} = 15.5\%$, $m_{Ca^{+2}} = 0.1$ 实线是 $\delta^{34}S_{py}$ 等值线(用%表示), 索线是Fe-O-S系统矿物平衡。虚线是矿物饱和线及反应线, Kaolinite = 高岭石, Sercite = 绢云母, Paragonite = 钠云母, K-spar = 钾长石, 垂直虚线表示晚期主要矿物的平衡, 其中 $\log a_{Na^+} = 0.2$, $\log a_{K^+} = -1.32$

区内 $\delta^{34}S_{py}$ 的数值大致是从4至10, 这个值与表2里所列的和图5内O-A线所标出的, 早期黄铁矿和硬石膏对的实际测量值是相同的, 因此, 图15内预测的理论值与从实际矿床研究中所获得数值是一致的。

图15还表明: 在恒温过程中, $\delta^{34}S_{py}$ 变化是与pH和(或者) f_{O_2} 值有关。根据上面热力学计算, 图15也再次说明从蚀变带内带到外带的 $\delta^{34}S_{py}$ 值与pH减低和 f_{O_2} 值上升一致(当黄铁矿+硬石膏取代磁铁矿时)。

图16指250°C时情况, 表明在晚阶段pH和 f_{O_2} 的影响。使用上面列在表里的流体包体数值和热力学分析, 各种离子活度均可计算得出。应注意: 在低温时, $\delta^{34}S_{py}$ 等值线数值范围低得多, 可低至-11‰。同时, 图15也列出350°C条件下同位素组成, 他们完全一致于由早期(大致 $\delta^{34}S_{py} = 9\%$)到晚期最后

($\delta^{34}\text{S}_{\text{py}} = -11\%$)的观察趋势。这种趋势在图5内用O-B线标出。因此,该矿床中通常从底部到顶部 $\delta^{34}\text{S}_{\text{py}}$ 逐渐减低,是由矿化过程从早到晚降温 and (或) f_{O_2} 增长过程造成的。

图16中,在黄铁矿-硬石膏-绢云母组合稳定区内 $\delta^{34}\text{S}_{\text{py}}$ 值范围是3.0到-2.5‰,在高岭石-绢云母组合范围是-2.5至-7.5;在黄铁矿-赤铁矿-绢云母范围是-7.5至-11‰。这些理论值同样与野外观察、测量的值是非常一致的。由早到晚矿化阶段的 f_{O_2} 预测范围列于表4,水和石英的 $\delta^{18}\text{O}$ 值也列入该表,这是根据Clayton和Mayeda (1972)和Becker和Clayton (1976)给出的方程和本文列出的温度数据计算出来的

矿石流体来源

如上讨论黄铁矿和硬石膏的 $\delta^{34}\text{S}$ 测量值表明原始成矿溶液的全硫 $\delta^{34}\text{S}_{\text{ZS}}$ 在整个矿化过程各阶段的范围是15.5到16.0‰。很可能,原始成矿溶液是岩浆的硫(大致为0‰)和下部沉积硫酸盐的重硫相结合而成的,但不完全是凭现有数据证明这论点的。火山岩盆地基底的斑岩的硫化物 $\delta^{34}\text{S}$ 几乎为0‰,为此假定这是岩浆源的硫。盆地基地三迭系硬石膏沉积层的 $\delta^{34}\text{S}$ 值大致为27‰,早阶段黄铁矿具有 $\delta^{34}\text{S}_{\text{py}}$ 为9至11‰,共生的硬石膏具有 $\delta^{34}\text{S}_{\text{ann}}$ 为14至16‰。因此,上升的火山流体带有0‰值的岩浆信号。重硫积累到15.5‰值是依赖于矿带之下伏硬石膏层的同位素交换或简单溶解作用。进一步同位素分馏作用发生于成矿流体进入上覆的含轻同位素的火山岩的时候,且当黄铁矿(轻同位素S)和硬石膏(重S)沉淀时改变着轻重同位素比值。晚期的过程可能不完全适应于此模型,但是证明某种平衡保持了成矿流体的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{ZS}}$ 值大致为16‰。成矿流体的假想的途径用图17加以说明。

结 论

本文提出的重要证据和结论

1. 长江中下游火山岩盆地铁矿床的黄铁矿和硬石膏的硫同位素数据表明, $\delta^{34}\text{S}_{\text{py}}$ 递减和 $\delta^{34}\text{S}_{\text{ann}}$ 递增的趋势与时间上矿化阶段的从早到晚空间上从蚀变带的下部到上部的变化有关。

2. 流体包体数据表明与矿化和蚀变作用有关的流体随时间进展而温度下降。流体包体的充填温度(T_2)由550℃递降到180℃,同时NaCl盐度由 $m = 3.6$ 逐步减到1.3。

3. 根据地质观察和热力学分析,可以认为在某种热液系统内黄铁矿与硬石膏处于平衡并同时沉淀。理论分析证明:硬石膏与黄铁矿同时沉淀发生于液相

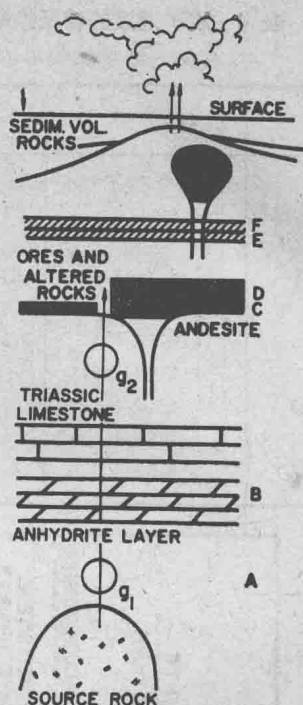


图 17 成矿溶液演化,由火山岩盆地经三迭系沉积岩、沉积硬石膏到上覆矿石,火山岩的蚀变岩的演化过程。 g_1 表示来自源岩浆的原始流体; g_2 =成矿流体;A. $\delta^{34}\text{S}_{\text{py}} = 0$,样品取自火山岩和源原岩,富 ^{32}S ;B. 三迭系沉积硬石膏层的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{ann}} = 27.8\%$;C. $\delta^{34}\text{S}_{\text{py}} = 8-10\%$ 样品取自蚀变岩带下部;D. $\delta^{34}\text{S}_{\text{ann}} = 14-16\%$,取自蚀变岩带下部,与黄铁矿样C位置相同E. $\delta^{34}\text{S}_{\text{py}} = -9$ 至 -11 ,样品取自矿化蚀变顶部和阶段末;F. $\delta^{34}\text{S}_{\text{ann}} = 19$ 至 20 ,样品位置与E相同

处于降温(500℃到100℃), m_{NaCl} 由4降到1的过程中。且,当 $T > 350^\circ\text{C}$,要求 $\text{pH} = 10$ 至6;若 $T \leq 350^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 6$ 。关于同时沉淀黄铁矿和硬石膏的液相,它的理论和预测的化学限制,与流体包体的性质研究结果是一致的,见图7。进一步说,用硬石膏—黄铁矿对分馏因子预测的温度(T_1)大致高于 T_2 100度,这证明在同时沉淀的黄铁矿和硬石膏之间的同位素平衡并没有完全达到。

4. 在蚀变早阶段的晚期和混合蚀变带内可能包含局部硫同位素平衡,因为这些蚀变作用中的温度(T_1)近似于 T_2 (见表2),这就提供了使用 $\text{pH}-f_{\text{O}_2}$ 图和其它方法,如按Ohmoto方法预测 $\delta^{34}\text{S}_{\text{py}}$ 可能性。这些数值,如图15和图16列出的那样,与实际矿床内获得的观察数值一致。无论如何,基于矿物和流体包体数据和应用活度图所作的热力学分析,作为一种研究途径,加深理解和检验硬石膏—黄铁矿之间的平衡和硫同位素的平衡。

瑞典Laisvall Pb-Zn矿床的结构和流体包裹体成矿证据

Sten Lindblom

摘 要

Laisvall是斯堪的纳维亚加里东造山带东缘的一个赋存于砂岩中的铅锌矿床。它是一个从挪威南部到瑞典北部延伸达1000公里的巨大矿田的一部分。矿石在砂粒之间以填隙状产出,但结构和液相包裹体的资料表明,矿石是由砂岩中开放微孔隙的充填而形成的。胶结矿物的结构也表明成矿后的变形和变质作用仅限于方解石中的一些双晶和裂隙,并未发生明显的重结晶作用。

结构特征包括闪锌矿的生长环带和系统的色彩变化,在矿床的一个很大的范围内这种变化可作为闪锌矿分层的一个标志。闪锌矿和方解石都显示有若干矿物生长阶段,包括溶蚀间断和浸蚀面等。液相包裹体的均一化温度表明在一总的温度下降的趋势下每一阶段都是在一定的温度范围内沉淀的。成矿环境的温度是120—180℃,总盐度为24个NaCl百分当量。这是由热的高盐度的注入溶液与当地冷的地下水混合而造成的。主要矿物的沉淀次序为:方解石、重晶石、萤石、闪锌矿和方铅矿。这一过程重复若干次,在硫化物沉淀的同时伴随有方解石的溶解。

矿物的沉淀受混合过程中不同机理的影响:1)从地下水中沉淀的方解石的加热;2)从卤水中沉淀的重晶石的冷却;3)使硫化物和萤石沉淀的混合作用。它是双扩散作用的结果,即盐分沿多孔砂岩中冷的地下水和热卤水之间的界面扩散导致密度平衡。

引 言

Laisvall位于瑞典西北部,自1946年投产以来它即为欧洲主要的铅产地之一。原储量估计为8亿吨,矿石品位为4%。虽然以铅为主,也还有相当数量的锌,在部分矿石中闪锌矿可为主要的经济矿物。

本文主要研究Laisvall闪锌矿的资料,而并不涉及可能是较含混的脉石矿物的数据,因这可产生关于成矿环境的第一手资料。

但是,为了最大限度地利用液相包裹体的数据,对液态包裹体的结构关系,和有关颜色和分带等特征进行分类是很重要的。我们认识到闪锌矿的生长有若干阶段。在本文的第一部分提出了对液相包裹体进行测量的详细情况。

闪锌矿的数据得到了方解石和萤石资料的验证,它在本文第二部分被用来建立Laisvall的成矿模型。

地 质

Laisvall位于瑞典加里东造山带的东部边缘,为一从北到南长达1000公里的铅锌矿田的一部分。在整个矿田内有若干矿床产出,但Laisvall是其中最大者,

并是目前唯一开采的矿床。

矿石赋存于原地生成的一套砂岩地层内:一个前寒武纪火成岩基底,一原地生成的沉积序列,和一个从西移入本区的外来推复体单元。该区的地层如图2所示。

矿石产于一个原地生成的砂岩相内。它由三个层位组成:下部砂岩(以铅为主),中部砂岩(无矿)和上部砂岩(部分以锌为主)。含矿层几乎由纯石英质砂岩组成,有时伴有薄的粘土夹层。目前覆盖层最厚处达575m,但过去可能厚达1000m。

赋存岩砂岩受构造扰动甚微,虽然它靠近一主要的加里东上冲断层。该断层来自西或西—西北方向。矿区所受的构造扰动仅限于一些次要的冲断层、断层和节理。

Laisvall可看作由两个以薄层状产出的独立矿体组成。按边界品位的标准,矿体的轮廓有所不同,因含矿层和无经济价值矿化层之间的差异较小,品位也较低,但矿区的大致范围为6公里长,1公里宽(图3)。实际上在本研究中对严格无矿化的砂岩从矿区向外进行了微观搜索达3公里,但结果证明是失败的。甚至对一些离矿体最远的样品来说,微量矿化(特别

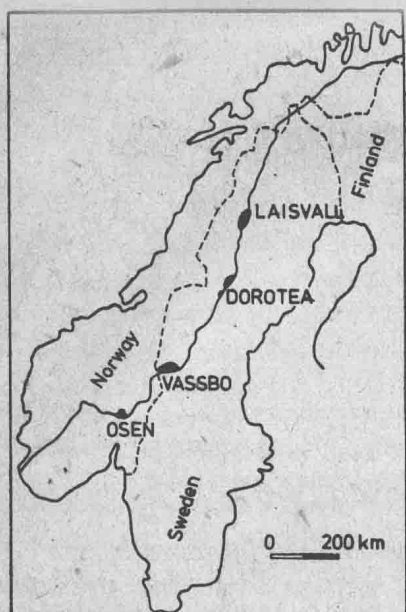


图 1 砂岩型铅锌矿床沿加里东造山带边缘地带的分布

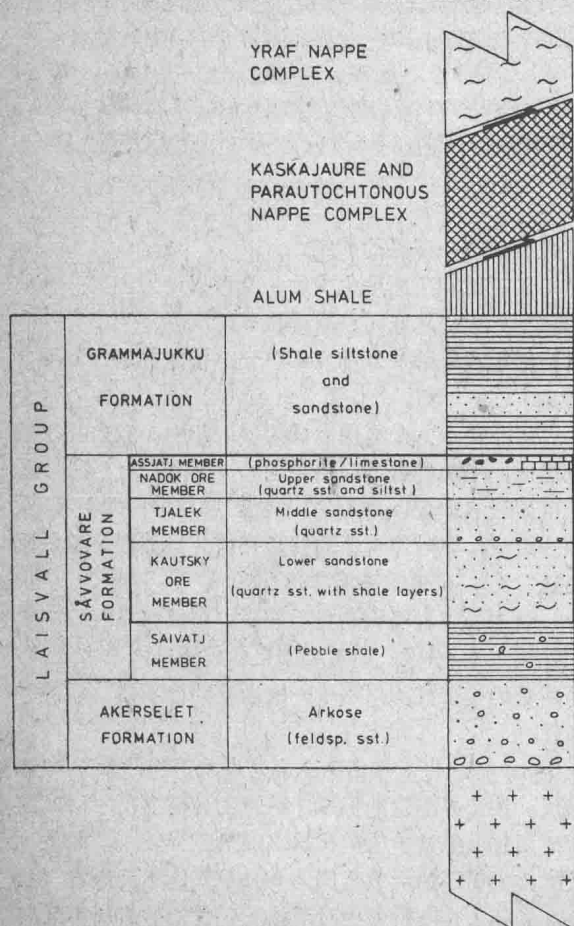


图 2 Laisvall地区的地层柱状剖面图 Sst = 砂岩, Siltst = 粉砂岩 feldsp = 长石

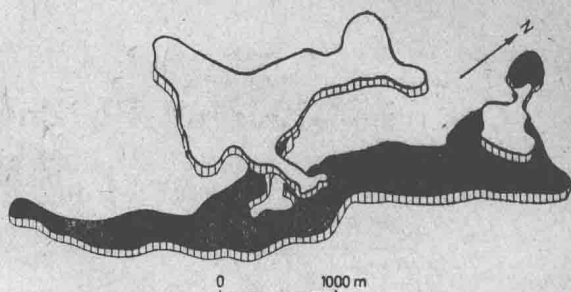


图 3 Laisvall上部砂岩和下部砂岩矿体的轮廓

是闪锌矿)是一共同的特征。

方铅矿和闪锌矿是唯一有经济价值的矿物。在整个矿区有少量黄铁矿产出。脉石矿物方解石、重晶石、萤石和石英与矿石矿物的产状相同——在砂粒间以填隙状产出。胶结前的孔隙度估计为25—30% (体积), 次生石英为主要的胶结矿物。全部胶结矿物(石英除外)约占6%的体积 (表1)。关于胶结矿物和矿石矿物的组合已由Grip 和 Rickard 在若干文章中作了介绍。

表 1 砂岩中胶结矿物的相对量

A. 不包括石英胶结物的量 (% 体积)		
方铅矿	1.7	28.8
闪锌矿	0.7	11.9
方解石	1.3	22.0
重晶石	1.4	23.7
萤石	0.6	10.2
黄铁矿	0.2	3.4
总计	5.9	100.0

B. 包括石英胶结物的量 (% 体积)		
石英胶结物	19.1	76.4
方铅矿	1.7	6.8
闪锌矿	0.7	2.8
方解石	1.3	5.2
重晶石	1.4	5.6
萤石	0.6	2.4
黄铁矿	0.2	0.8
总计	25.0	100.0

左列指砂岩中的总百分数; 右列仅指胶结矿物组合的百分数。

1 设砂岩中的孔隙度为25%。

因暗色硫化铅受到白色砂岩背景衬托, 矿石和赋存沉积物之间的结构关系表现得很明显。在均匀砂岩中斑点状的外观是众所周知和非常普通的。在出现沉

积结构处这种鲜明的对比是矿化的指示, 由于暗色方铅矿和白色石英砂粒互相衬托, 它们很容易就可观察到。在本研究中发现闪锌矿在较均匀的砂岩中也以斑点状产出, 但它们与赋存岩之间的对比较不明显有时易被忽略。

下部砂岩矿带以方铅矿矿化为主, 矿层最厚处达26m, 并延伸至矿体中央的底部页岩。上部砂岩矿层的东南方向也以方铅矿为主。在上部砂岩中Pb/Zn比值为2.3:1, 而在下部砂岩中为19:1。

上部砂岩矿带的西北方向主要是富锌, 但在一段短的距离内从ZnS为主骤变为以PbS为主。过渡带显示有明显的闪锌矿和方铅矿的交替, 在宏观上即可见到二种矿物的相互穿插。

矿物学和结构

概述

于砂岩间隙中的矿物组合称为胶结矿物组合, 包括矿石矿物方铅矿和闪锌矿以及脉石矿物方解石、萤石、重晶石和石英等。胶结矿物是彼此孤立的, 很难见到有共生结构。石英虽是主要的胶结矿物, 但这里我们并不研究它, 因为很难区分碎屑石英和次生石英。重晶石也不适合于液相包裹体的研究。方解石广泛出现在上部和下部砂岩矿层中。为获得成矿过程液态包裹体方面的认识, 方解石对本研究中闪锌矿的资料做了很好的补充。

闪锌矿和方解石中的结构使我们有可能划分成矿的若干阶段。闪锌矿中的彩色结构反映了成矿环境的变化, 可以作为闪锌矿的分期基础。

微晶洞

胶结矿物一般都充满砂岩中碎屑颗粒间的孔隙。从几个分散地点取得的若干钻孔样品表明, 在整个矿层内普遍存在一些开放的孔隙, 其大小在0.1—2mm的范围内。Laisvall砂岩中的开放孔隙在外观上类似于在碳酸盐中赋存的Pb—Zn成矿环境中普遍可见的晶洞。

在微晶洞中见有微小而完整的闪锌矿、方铅矿、方解石和石英晶体从周围砂粒的壁上生长。可见闪锌矿超覆于方铅矿。偶而见微小的方铅矿晶体长在闪锌矿的晶面上, 有时同时见有方解石和石英晶体。

在另一些仅含方铅矿和方解石的微晶洞中, 常见方铅矿以不规则扁平斑点状出现在晶洞壁上, 表面坑坑凹凹, 好象方铅矿曾被部分浸蚀掉一样。

在某些微晶洞中, 一些发育相当好的闪锌矿晶体

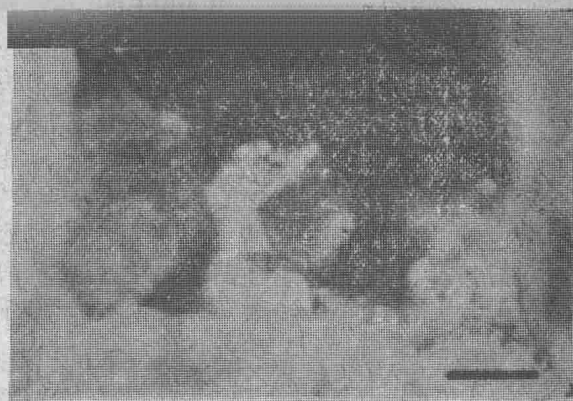


图4 微晶洞中的闪锌矿晶体。标尺(黑杠)=400 μ m



图5 闪锌矿微晶洞晶体表面的细节。
标尺(左上方白杠)=10 μ m

呈具波纹状阶梯表面的双金字塔状习性(图4)。曾用扫描电镜研究了图4所示的阶梯晶面的细节。这些阶梯约5 μ m高, 它们被解释为生长阶(图5)。

闪锌矿

分带: 不同类型的分带现象见于上部砂岩的闪锌矿中, 但在下部砂岩中未发现。看来闪锌矿常常以细微的环带开始生长, 这种环带可能在颜色上有或无变化, 它被解释为一种波动分带。这种带状生长常常以象黄铁矿一类的不透明相为核心。这种闪锌矿称之为闪锌矿I。闪锌矿I之后跟随出现呈米色的闪锌矿II, 它包含若干从米色到棕色的色调, 并包括若干生长阶段, 在某些条带内可见大量的暗色包裹体。在闪锌矿II沉淀之后出现浸蚀阶段, 它在不少地方都发生。晶体表面显示有明显的浸蚀坑, 并有一种暗色相(可能是有机物质)的包覆层。这种覆层可能是不规则的, 出现在晶体生长方向上。

米色闪锌矿阶段之后是黄色至无色的闪锌矿III, 它比闪锌矿II更透明。这种条带平行于米色条带连续