

凡口铅锌矿床矿石退火结构研究*

邱小平

(中国地质科学院成矿远景区划室, 北京)

摘要: 矿石退火结构常见于具有多期成矿特点的硫化物多金属矿床, 早期矿石受后来构造-热事件作用而升温, 在封闭-半封闭状态缓慢冷却, 形成特殊的矿石结构——退火结构。燕山晚期(白垩纪)强烈的构造与岩浆活动, 在凡口矿区范围内形成温度大于 200℃的热事件($100 \times 10^6 \text{ a} \pm$), 由于碳泥质碳酸盐岩围岩的屏蔽, 造成缓慢冷却的退火环境, 产生球状闪锌矿和{210}、{111}黄铁矿等退火重结晶产物。早期贫矿石经退火作用后, 锌铅组分再次富集, 矿石矿物颗粒度增大, 扩大矿床规模并提高矿石品位和可选性。研究凡口矿床矿石退火结构, 有助于了解超大型矿床的特殊成矿环境, 并指导找矿勘探。

关键词: 退火双晶 球状闪锌矿 重结晶作用 凡口铅锌矿床

退火是冶金学上常用的热处理工艺之一, 是将金属材料及其制品或玻璃加热升温, 然后在保温状态下缓慢冷却的过程。在退火过程中, 金属晶粒发生重结晶加大, 并产生退火双晶(是一种宽片状聚合双晶)(图版1)^[1,4]。地质学上常见的退火结构, 例如深成岩岩中的基性斜长石的聚片双晶, 就是典型的宽片状退火双晶, 形成于深部保温条件下缓慢冷却重结晶作用; 而浅成侵入岩或喷出岩的斜长石斑晶则不具有这种退火双晶。以科西嘉岛为著名产地的球状辉长岩及球状闪长岩(orbicular gabbro and orbicular diorite), 又名科西嘉岩(Corsite)^[1,15], 常被加工成精美的工艺装饰品; 具有观赏价值的大球晶, 就是在深成环境下经退火重结晶而形成的斜长石和辉石的球状晶体, 这种在深成环境下形成的球状构造, 也属退火构造。另外, 深成岩的辉长结构、花岗结构等岩浆共结结构, 从冶金学角度也可认为是退火结构。

矿石的退火结构、构造在铅锌多金属矿床中也较为常见。美国华盛顿州北东部的铅锌矿床^[16]、广东凡口铅锌矿床、福建连城铅锌矿床^①等许多矿床都具有丰富多彩的矿石退火结构构造, 为我们深入研究铅锌矿床的成矿环境, 特别是超大型矿床的成矿背景, 提供了可贵的素材。

1 球状闪锌矿的特殊成因

广东凡口铅锌矿床是著名的特大型铅锌矿床, 分金星岭、狮岭、狮岭西三个矿段, 分别依附近南北向断层F₂、F₃、F₄产出。矿体总的形态是沿弧形断裂系^[11]的南北向和北东向断层带厚度最大, 进入层间构造后迅速尖灭; 埋深较大的狮岭西矿段的矿体顺着层间构造延伸较远, 呈似层状矿体。这些主矿体, 包括Sh 4 a、Sh 5 a、Sh 6 a、Sh 10 a、Sh 23 a、Jb 2 a、Jb 10 a、Sh 209、Sh 214、Sh 215等, 均包含具有退火结构和构造的矿石; 而顶板矿(Sh 22 a、Sh 25 a、Sh 27 a、Sh 28 a等)由于呈脉状, 不易保存热量, 几乎没有退火结构的矿石。围岩蚀变类型简单, 主要是黄铁矿化、碳酸盐化、硅化和绢云母化, 围岩与矿体的界限截然清楚, 没有明显的矿化过渡带(图1)。

凡口矿床的成矿作用有显著的特殊性, 其成因争论一直十分激烈, 相当一部分专家持同生成矿观

* 本研究属国家自然科学基金青年基金资助项目, 编号 48900027

邱小平, 男, 1959年9月生, 理学博士, 副研究员, 矿田构造与金属成矿学专业。邮政编码 100037

1991-09-16 收稿, 1992-08-22 修改回

① 邱小平 1987.3 推覆体与岩管构造——福建省连城铅锌矿床构造初步研究 全国矿床构造学术交流会论文广东韶关

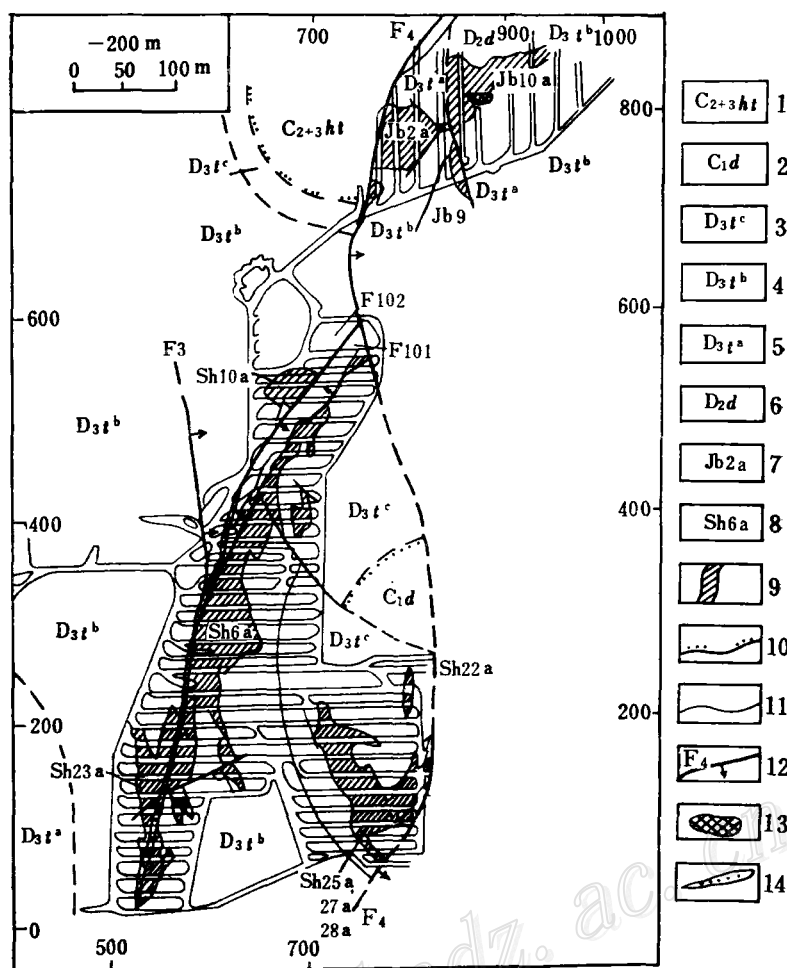


图 1 凡口矿区 -200m 坑道平面地质图

1—中上石炭统壶天群白云岩; 2—下石炭统白云质灰岩; 3—上泥盆统天子岭组 c 段花斑状灰岩; 4—天子岭组 b 段层纹状灰岩; 5—天子岭组 a 段鲕状灰岩; 6—中泥盆统东岗岭组灰岩; 7—金星岭矿段铅锌矿体及编号; 8—狮岭矿段铅锌矿体及编号; 9—铅锌矿体; 10—不整合面; 11—地质界线; 12—断层及编号; 13—硫铁矿体; 14—断层角砾岩

Fig. 1. Geological plan of the gallery at -200 m level of the Fankou mining area.

1—Dolomite of Middle-Upper Carboniferous Hutian Group; 2—Lower Carboniferous dolomitic limestone; 3—Mottled limestone of c Member of Upper Devonian Tianziling Formation; 4—Laminated limestone of b Member of Tianziling Formation; 5—Oolitic limestone of a Member of Tianziling Formation; 6—Limestone of Middle Devonian Donggangling Formation; 7—Lead-zinc orebody in Jinxingling ore block and its serial number; 8—Lead-zinc orebody in Shiling ore block and its serial number; 9—Lead-zinc orebody; 10—Unconformity; 11—Geological boundary; 12—Fault and its serial number; 13—Pyrite orebody; 14—Fault breccia.

点^(2,3,4)。有趣的是,凡口矿床主矿体均可见到一种奇特而醒目的矿石构造,即闪锌矿呈孤岛状的大球颗粒,被微细的黄铁矿、石英颗粒或它形方铅矿所包围(图版5),对此奇特构造的解释也是众说纷纭,许多专家倾向于是同沉积产物,如沉积内碎屑⁽⁴⁾或软砾石⁽²⁾。然而,笔者对球状闪锌矿的内部结构详细观察鉴定之后,识别出这正是具有典型退火结构的球状闪锌矿,经王水熏蚀后显示清晰的退火双晶(图版6、7),与美国华盛顿州东北部 Van Stone 和 Deep Creek⁽¹⁶⁾铅锌矿床中具有退火双晶的球状闪锌矿的特征相似(图

版2、3)。

凡口矿床具有退火结构的闪锌矿, 外形呈球状, 有的因构造挤压而呈扁球状, 偶而也发育有环带现象, 其颗粒粒径一般1~8 mm, 大者常达10 mm以上, 比周围的黄铁矿粒径大20~60倍, 十分引人注目。这种现象似乎与大多数铅锌矿床的金属硫化物结晶顺序或自形程度排序正相反。在闪锌矿退火重结晶过程中, 同时又受构造应力作用产生韧性剪切滑移(图版5)和由退火双晶所组成的砂钟构造(图版4)及围绕压扁球状闪锌矿的梳状石英压力影。球状闪锌矿是由按同一双晶律结合并多次重复、彼此平行的多个片状单晶所组成(图版5), 中心部位较为洁净, 边部常有成群出现的黄铜矿出溶乳滴, 这种核幔结构显然是较高温度下重结晶形成的, 即使重结晶加大边中出现黄铜矿乳滴, 也表明形成温度不太低。这些特征是难以用沉积碎屑来解释的, 尤其是晶体内部的退火双晶。

凡口铅锌矿床另一特殊地质现象即黄铁矿的标型: 矿体中黄铁矿除细粒它形者外, 重结晶粗粒黄铁矿均呈五角十二面体{210}晶形; 围岩中黄铁矿绝大部分为立方体{100}晶形, 仅断裂带附近围岩中局部出现{100}与{210}的聚形; 辉绿岩墙中的黄铁矿则既有五角十二面体{210}, 又有八面体{111}晶形。根据陈光远教授^[5]和砂川一郎^[17](Sunagawa, 1957)对黄铁矿晶形的系统研究后提出的结论是: 立方体{100}黄铁矿是在低饱和度、低硫逸度、快速冷却、太低或太高温度条件下形成的; 五角十二面体{210}和八面体{111}黄铁矿则出现在中等温度、缓慢冷却、高饱和度、高硫逸度环境。显然, 在中温条件下缓慢冷却的过程就是物理冶金学上的退火过程。所以, 凡口矿区的{210}与{111}黄铁矿, 和球状闪锌矿一样, 都是退火作用的产物, 并可作为鉴别退火构造的标志。矿体与围岩的黄铁矿晶形截然不同, 说明二者的形成机理或生成环境有明显差异。

另外, 铅锌矿体中的脉状方解石, 由于退火作用的影响, 也出现典型的退火双晶(图版8)。凡口硫化物矿石和围岩白云岩中大量发育的花岗变晶结构(具有120°交角三联点边界), 则是最基本的退火结构^[18]。

根据凡口矿区泥盆系碳酸盐岩中提取的干酪根研究^[11], 其镜质体和孢子体已受变质呈棕红色。镜质体反射率 R_o 高达4.0%, 已具有弱非均质光性, 对应的古地温度为215~220℃。干酪根的两项比值, 如氯仿沥青“A”/有机碳=0.76%, 总烃/有机碳=0.26%, 均小于生油岩标准(分别为5%和1%)。为过成熟的受变质样品^[11]。另外, 据凡口矿区辉绿岩墙中构造-热变质矿物硬绿泥石测得K-Ar年龄值为 97×10^6 a, 矿区大量退火矿石的异常铅混合模式年龄为 96×10^6 a^[12]。

因此, 在凡口矿区范围, 燕山晚期(大约 100×10^6 a $\pm$)曾经历了古温度大于200℃的热事件, 并产生退火作用过程, 其热源可能是来自矿区北部和深部的燕山期多次侵位形成的诸广山花岗岩岩基。凡口铅锌矿床位于花岗岩基热变质晕中的特殊构造部位, 由于碳泥质岩层的覆盖屏蔽, 使中低温热事件也产生明显的退火作用, 并在成矿过程中起到重要作用。

2 球状闪锌矿的地球化学特征

球状闪锌矿通常是由按同一双晶律结合的许多单晶所组成的球状晶体, 其粒径和自形程度远大于与之共生的黄铁矿晶体, 而且晶体内部还具有退火双晶、砂钟构造和剪切滑移等显微构造现象引起人们的注重; 然而, 更重要的是研究退火过程中产生的同步地球化学分异作用。因此, 笔者从以下四个方面研究对比主矿体退火矿石与顶板矿体或脉状矿体中快速冷却形成的矿石之间的地球化学特征的差异。

2.1 球状闪锌矿的化学成分

凡口矿区狮岭矿段-240 m坑道4*穿脉, Sh 6 a主矿体中心的铅锌矿石, 具有典型的退火构造——球状闪锌矿, 其物质成分与脉状铅锌矿体(狮岭-200 m坑道北5穿脉)中的闪锌矿有较显著的差异(表1)。经过退火作用的球状闪锌矿, 其中S、Cd、Au、Se、Te、Cu、Sn、Ag等元素含量明显增高, 而Zn、Fe等元素含量则减少。这很可能是由于退火重结晶过程中的温度效应, 使闪锌矿的晶胞常数增大, a_0 值达5.4063 Å(正常闪锌矿 $a_0 = 5.3985$ Å), 使得高温元素Cu、Sn、Au、Ag等易于进入闪锌矿晶格, 含量增加。

● 李建平, 1985, 广东凡口铅锌矿床矿石矿物学、矿化作用与蚀变作用及矿床成因的初步分析, 中国地质大学(北京)硕士论文

表 1 球状闪锌矿与细脉状闪锌矿的

Table 1. Comparison of chemical composition between

样 品 号	产 状	颜色	S	Zn	Gc	Cd
LS21-4-17(2)	球状闪锌矿里环带	黄褐	34.254	63.479	0.000	0.2498
LS21-4-17(2)	球状闪锌矿外环带	浅黄	33.695	63.328	0.000	0.1775
BS20-N5-828	脉状矿石中闪锌矿	褐黄	32.781	63.559	—	0.0865
BS20-N5-828	脉状矿石中闪锌矿	黄褐	32.396	64.913	—	0.1686

注: 1. 本表为电子探针分析数据, 资料来源①; 2. 单位为重量 (%); 3. 表中一代表未作分析。元素Cu、Sn、

2.2 铅同位素

凡口矿区外围大规模的燕山期岩浆活动和强烈的构造运动, 在矿区内部形成明显的构造热事件, 使得早期(前燕山期)形成的矿石产生退火作用^[11]。在构造退火过程中, 矿石物质在高能环境中, 发生同步的物质分异和铅同位素组成的变化。对比狮岭矿段 Sh 6 a 主矿体退火矿石与顶板矿体或脉状矿体的铅同位素组成(表 2), 不难发现: 球状闪锌矿和退火黄铁铅锌矿石具有较高的 ^{206}Pb 与 ^{207}Pb 含量, ^{208}Pb 含量则较

表 2 退火矿石与脉状矿石的铅同位素组成

Table 2. Lead isotope compositions of annealing ores and veined ores

样品号	采样位置及产状	$\frac{^{206}\text{Pb}}{^{207}\text{Pb}}$	$\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}$	$\frac{^{208}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}$	μ	Th/U	ϕ (Doc)	年龄 (10 ⁶ a)	备注
885-3	狮岭-200 m 一号采场 Sh6a 主矿体中的球状闪 锌矿及退火黄铁铅锌矿石	18.355	15.686	38.760	9.63	3.91	0.595891	311	I
887-I-3		18.416	15.740	38.916	9.73	3.95	0.597899	333	
887-II-5		18.367	15.667	38.712	9.60	3.88	0.593074	281	
868-5		18.420	15.710	38.890	9.67	3.93	0.594319	294	
73005 V76	狮岭-200 m N5 穿脉黄 铁矿-方铅矿脉	18.38	15.59	40.23	9.44	4.49	0.583710	172	II
73003 V121	狮岭-160 m 9 穿脉 Sh 27 a 矿体铅锌矿脉	18.42	15.51	39.99	9.31	4.54	0.591853	263	
-120M7#-5	狮岭-120 m 7 穿脉 Sh 27a 似层状矿体	18.23	15.63	38.84	9.53	3.95	0.591378	258	III

注: 资料来源: I—赖应钱 1981; II—陈好寿 1982, III—冶金部桂林地质研究所, 1983, 均为内部资料

低, μ 值 ($^{238}\text{U}/^{234}\text{Pb}$) 较高而 Th/U 比值较低 (<3.95); 而顶板矿体 (Sh 27 a) 和脉状矿体则含有较高的 ^{203}Pb 和高 Th/U 比值。显然, 经过退火重结晶的矿石相对富铀-铅, 而在低能环境快速冷却的矿石则相对富钍-铅, 显示出“铅构造”^[13]效应。在退火过程中, 有较多的上地壳物质混入到退火矿石中。

2.3 硫同位素

在凡口矿区, 主矿体退火矿石硫化物的 $\delta^{34}\text{S}$ 值与脉状矿体硫化物相比明显偏高, 而且呈狭窄的塔式分布, 方差较小。就闪锌矿而言, 球状闪锌矿 $\delta^{34}\text{S}$ 值都大于 +17‰, 同一矿体中极差一般不超过 1.0‰ (表

① 李建平, 1985, 广东凡口铅锌矿床矿石矿物学、矿化作用与蚀变作用及矿床成因的初步分析(中国地质大学(北京) 硕士论文)

化学成分对比

orbicular sphalerite and veined sphalerite

Au	Se	Tc	Cu	Sn	Fe	Ag	Co	Sb	Ni	总和
0.1512	0.0070	0.0416	0.0334	0.0379	1.7821	0.0064	0.000	0.000	0.000	100.04
0.000	0.000	0.000	0.0915	0.0525	1.5628	0.0107	0.000	0.000	0.0098	98.93
0.000	0.000	0.0120	—	0.000	2.3837	0.000	—	—	—	98.82
0.0718	0.000	0.000	—	0.0302	1.9134	0.000	—	—	—	99.16

Au、Ag 等易于进入闪锌矿晶格，含量增加

3)，而脉状矿体中闪锌矿， $\delta^{34}\text{S}$ 值往往小于 +13‰，在同一矿体中离散较大。这说明硫同位素组成在退火过程中发生过同位素分馏和高温均一化作用^[12]。从表 3 可以看出，退火矿石中大多数黄铁矿-闪锌矿矿物对都没有达到硫同位素交换平衡^[12]，暗示着反常的结晶顺序（即闪锌矿早于黄铁矿晶出），而闪锌矿-方铅矿矿物对则大多数达到硫同位素交换的平衡状态，二者符合正常结晶顺序（闪锌矿早于方铅矿晶出）。根据大本模式（Ohmoto, 1979）^[18]的硫同位素温度计经验公式：

$$T^{\circ}(\text{K}) = \frac{(0.85 \pm 0.03) \times 10^3}{\Delta^{3/2} \text{Sp} - \text{Gn}} \quad (1)$$

$$T^{\circ}(\text{K}) = \frac{(0.67 \pm 0.04) \times 10^3}{\Delta^{3/2} \text{Py} - \text{Cp}} \quad (2)$$

（式中 Sp—闪锌矿；Gn—方铅矿；Py—黄铁矿；Cp—黄铜矿）计算出退火矿石的重结晶温度范围为 200~350℃，这与球状闪锌矿中众多黄铜矿乳滴状出溶体所体现的 Cp-Sp 固溶体分解温度 350~400℃（Buerger, 1934^[7]）相当，证实了凡口矿床属于中温热液矿床为主体的沉积-改造型铅锌矿床^[11]的成因推论。

2.4 包裹体成分特征

与硫、铅同位素一样，凡口矿区主矿体退火矿石中包体水与脉状矿石的包体水也有显著的差别（表 4）。退火矿石中球状闪锌矿的包体水成分以富 K^+ 离子为特征，平均含 K^+ 为 3.346%，最高可达 10.817%，具有较大 K^+/Na^+ 比值（平均为 6.328）和较高的含盐度（平均值为 7.392%），而且 $(\text{K} + \text{Na}) \gg (\text{Ca} + \text{Mg})$ ；而脉状矿体中闪锌矿的包体水 K^+ 含量甚低，平均值为 0.335%， K^+/Na^+ 比值平均值为 1.11，盐度也较低，仅为 3.62%， $\text{K}^+ \approx \text{Na}^+$ ， $(\text{K} + \text{Na}) \approx (\text{Ca} + \text{Mg})$ 。因此，从成分来说，球状闪锌矿的包体水接近于岩浆热液。

发生在燕山期的岩浆活动和构造-热事件所产生的退火作用，使岩浆水-大气水混成热液浓缩成盐度较高的成矿热液^[10,11]，促进晚期铅锌富矿体的形成。

3 退火结构的研究意义及初步结论

3.1 退火重结晶顺序的物理化学判据

在大多数多金属硫化物矿床中，金属硫化物的结晶顺序通常是黄铁矿早于闪锌矿、闪锌矿早于方铅矿晶出，而且早结晶的矿物自形程度高，粒径也较粗大，凡口铅锌矿床的大部分矿石也符合这个一般规律。但是，在主矿体的某些部位为什么会出现晶粒比共生黄铁矿大得多的球状闪锌矿？应用生成热数据能够较真实地反映矿物结晶过程中的热力学规律。表 5 列出三种主要硫化物的生成热（ ΔH° ）和晶格能（ U ）参数值，显示了在相同组分浓度条件下重结晶能力递降的次序是：闪锌矿、黄铁矿、方铅矿。

表 3 退火矿石中共生硫化物的硫同位素组成
Table 3. Sulfur isotopic compositions of coexisting sulfides
in annealing ores

样品编号	采样位置	产 状	$\delta^{34}\text{S}$ (‰)				$\Delta\text{Sp-Gn}$ (‰)	硫同位素 平衡温度 (°C)	资料来源
			Py	Cp	Sp	Gn			
56	-207/ZK1 -596m	Sh214 矿体中具有退火 结构、构造的黄铁铅锌矿 石(闪锌矿多为球状)	20.6		19.3	17.8	1.5	421 ± 25	(1)
62	-599m		19.6		19.6	16.2	3.4	188 ± 16	(1)
63	-601m		21.6		19.7	16.0	3.7	169 ± 16	(1)
65	-605m		20.8		19.9	17.6	2.3	287 ± 20	(1)
101	-655m		23.9			17.4			(1)
99	-671m		20.6		21.8	19.1	2.7	244 ± 18	(1)
96	-698m	Sh209 矿体中具有退火 结构、构造的铅锌矿石(闪 锌矿多为球状)	26.3		24.4	18.8	5.6	86 ± 14	(1)
90	-713m		20.2		19.8	17.3	2.5	265 ± 20	(1)
88	-719m		21.5	19.8			(1.7)	(240 ± 31)	(1)
83	-736m		19.7		20.7	18.3	2.4	276 ± 19	(1)
888	狮-200m I号采场测 点1-61	Sh 6 a 主矿体中球状闪 锌矿矿石			18.0	16.1	1.9	344 ± 22	(2)
836-I	1-9	Sh 6 a, 球状闪锌 矿具 环带			18.2	15.2	3.0	218 ± 17	(2)
855	1-28	Sh 6 a, 条带状铅锌矿 石	20.2		17.5	17.6			(2)
868	1-41	Sh 6 a, 球状闪锌矿			18.2	15.2	3.0	218 ± 17	(2)
874	1-47	Sh 6 a, 球状闪锌矿			18.4	16.3	2.1	313 ± 21	(2)
880	1-53	Sh 6 a, 球状闪锌矿	18.4		18.3				(2)
885	1-58	Sh 6 a, 球状闪锌矿			17.0	15.0	2.0	328 ± 21	(2)

硫同位资料来源: (1) 赵瑞等, 1985^[6]; (2) 赖应钱等, 1984, 粤北泥盆系中主要金属矿床成矿地质条件研究(南岭地区有色、稀有金属矿床的控矿条件、成矿机理、分布规律及成矿预测的研究, 科研报告, 编号: 65041)

由生成热和晶格能参数可知, 闪锌矿的重结晶能力强于黄铁矿, 但为什么在多数情况下黄铁矿的重结晶程度又高于闪锌矿? 因为除了晶格能或生成热之外, 矿物重结晶程度还与其组分浓度有关。就凡口全矿区的矿石而言, Fe:Zn:Pb 的原子数比率是 16.32:6.66:1, 铁离子浓度远高于铅锌。因而在多金属硫化物矿床中, 包括凡口铅锌矿, 黄铁矿一般早于闪锌矿晶出, 晶体自形程度也较高, 粒径较大; 球状闪锌矿仅出现在主矿体中锌离子浓度最高的部位, 即锌离子浓度高于或近等于铁离子浓度、具备退火条件的环境中。具有球状闪锌矿的退火矿石, 闪锌矿含量都大于黄铁矿, 一般超过 40%, Pb+Zn 含量常大于 30%, 是凡

表4 退火矿石与脉状矿石的包裹体成分特征

Table 4. Chemical composition of inclusions in annealing ores and in veined ores

样品号	采样位置与产状	测定矿物	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	F ⁻	Cl ⁻	CO ₂	H ₂	CH ₄	K ⁺ /Na ⁺	Mg ²⁺ / Ca ²⁺	Cl ⁻ /F ⁻	盐度 (%)
坑68	J-160m 8 穿脉Jb 2 a	Sp	10.817	1.133		0.362	0.101	0.940	8.608	Tr	Tr	9.559		9.670	13.40
坑159	J-40m 2 穿脉Jb 2 a, OSp	Sp	3.695	0.446	0.728	0.185	0.053	0.685	7.824	Tr	Tr	8.285	0.254	12.955	5.80
坑162	Sh-40m 9 穿脉 Sh 6 a, OSp	Sp	5.285	0.509	0.193	0.966	0.033	5.048	3.599	Tr	Tr	10.383	5.005	125.970	11.10
坑7-1	Sh-200m 20 穿脉Sh 23a, OSp	Sp	2.093	0.585		0.481	0.028		2.702	0.3517	0.0157	3.589			
坑30-1/2	Sh-200m 8 穿脉 Sh 6 a	Sp	2.632	0.428	0.295	0.177	0.012	0.921	6.634	0.5411	0.0004	6.150	0.600	76.750	4.50
坑43	Sh-200m 8 穿脉 Sh 6 a	Sp	2.171	0.397	1.294	0.073	0.024	1.075	11.688	Tr	Tr	5.469	0.056	44.790	5.00
坑87	Sh-160m 0 穿脉 Sh 5 a	Sp	2.738	0.446	1.075	0.142	0.039	3.802	29.201	Tr	0.0087	6.139	0.132	97.487	8.20
坑95	Sh-160m 9 穿脉 Sh 6 a	Sp	2.594	0.564	0.751	0.135	0.051	0.717	6.484	Tr	0.0273	4.750	0.166	14.059	4.80
坑135	Sh-80m 4 采场 Sh 4 a	Sp	2.550	0.416	0.633	0.116	0.027	0.758	3.299	Tr	0.0093	6.220	0.183	28.074	4.50
坑125-2	Sh-120m 11 穿脉 Sh 4 a, OSp	Sp	2.877	0.601	0.670	0.162	0.019	0.578	4.044	Tr	Tr	4.787	0.242	30.421	4.99
坑106	Sh-160m 22 穿脉 Sh 23a, OSp	Sp	3.524	0.473		0.348	0.058	0.121	5.020	0.1738	0.0018	7.450		2.086	4.50
ZK1-33	-207/ZK1-714m Sh 209, OSp	Sp	1.510	0.296	1.070	0.423	0.060	0.719	2.636	Tr	0.0037	5.101	0.395	11.983	4.10
ZK1-23	-207/ZK1-645m Sh 214	Py	1.012	0.230	0.464	0.386	0.027	13.240	4.434	0.0939	0.0010	4.400	0.832	490.37	17.89
平均值	以上为退火矿石		3.346	0.502		0.304	0.042	2.384	7.399		0.0454	6.328			7.392
坑119	J-120m 11 穿脉Jb 2 b 脉矿体	Sp	0.093	0.443		0.023	0.017	0.479	7.115	Tr	Tr	0.210		28.176	1.00
坑171	J-0m 9 穿脉Jb 2 a 旁矿脉	Sp	0.416	0.152	0.182	0.085	0.008	0.382	3.378	Tr	Tr	2.737	0.467	47.750	1.20
坑46-1/2	Sh-200m 1 穿脉脉状矿体	Sp	0.048	0.484	0.513	0.179	0.010	0.498	6.145	0.1732	0.0040	0.099	0.349	49.800	1.70
坑23	Sh-200m 8 穿脉 Sh 22a	Sp	0.844	0.412	1.477	0.089	0.055	8.309	7.570	0.3324	0.0107	2.049	0.060	151.073	11.20
坑24	Sh-200m 8 穿脉 Sh 22a	Sp	0.273	0.607	0.585	0.052	0.027	1.430	8.186	0.1965	0.0037	0.450	0.089	52.963	3.09
平均值	以上为脉状矿石		0.335	0.420		0.086	0.023	2.220	6.479		0.0053	1.109			3.62

注: 原始数据来源于: 冶金工业部地质研究所矿床室包裹体组 (1982) 内部资料; OSp—球状闪锌矿; Tr—痕量

表 5 三种硫化物矿物的生成热和晶格能
Table 5. Heat of formation and lattice energy of sphalerite,
pyrite and galena

硫化物	晶体形态	离子半径①		晶格能 kcal/mol	生成热 ⁽²⁾ - ΔH (kcal/mol)
		阳离子	阴离子		
闪锌矿	四面体	0.68 (4)	1.56 (4)	914.6	48.50
黄铁矿	五角十二面体	0.69 (6)	2×1.02 (6)	750.5②	42.52
方铅矿	立方体	1.37 (8)	1.78 (8)	650.4	22.54

注: ① 离子半径数据引自 Shannon & Prewitt (1970), 单位: 10^{-10} m

② 黄铁矿属对硫化物, 共价键成分比例较大, 在计算中 $(S_2)^{2-}$ 作为一个阴离子团, 半径取二倍的硫原子共价半径。所计算的晶格能数据仅供参考

口矿区最富的铅锌矿石类型。在铁离子浓度高的退火环境, 黄铁矿优先结晶, 形成{210}或{111}自形晶, 闪锌矿后晶出呈它形细粒状。方铅矿重结晶能力最差, 铅离子浓度又最低, 所以总是以它形晶出现。闪锌矿的退火双晶, 则是退火重结晶黄铁矿所不具备的特征, 球状外形可能与退火高能环境下闪锌矿内聚力增强有关, 具有单位体积最小的表面积, 有利于热能的保持。

3.2 研究退火结构构造的意义

退火作用是变质矿床与内生矿床中常见的一种地质热动力作用。从理论上说, 在退火环境中重结晶形成的所有矿物都应当有相应的退火结构构造, 最显著的代表有{210}、{111}黄铁矿、球状辉石、角闪石、斜长石、闪锌矿和斜长石、方解石、闪锌矿等矿物的退火双晶。研究矿石的退火结构构造有助于了解矿床形成的物理化学环境和地球化学过程, 应给予足够的重视。

研究矿石退火结构构造可以粗略划分成矿阶段, 因为退火矿石是在早期贫矿石细粒铅锌矿物的基础上经重结晶加大而成^[11]。根据退火结构出现与否, 可分出早、晚两个成矿阶段。

退火矿石通常是在原有固相矿石基础上, 由于热事件出现而处在中温、中深成环境下(深度一般为1.5~3 km)缓慢冷却形成, 其形成温度一般在200~400 °C, 有较大埋深(3 km±)或矿层顶部有良好隔热层。因此, 根据退火矿石现在的出现深度, 可以大致判断矿床的剥蚀程度, 如退火矿石直接出露在地表说明剥蚀程度较大, 找矿潜力减小。

球状闪锌矿石作为一种特殊的退火矿石类型, 它的出现意味着矿体含锌浓度特高, 高于常量元素铁离子浓度, 是锌铅矿化最强的中心部位, 而且锌能富集到这种程度, 其矿体必定具有相当大规模。实际上, 凡口矿区全部工业矿体平均含Pb 5.51%, Zn 11.57%, Fe 23.67%, 球状闪矿石中含Zn一般大于20%, 最高可达40%, 均超过铁元素的含量。在找矿勘探中, 揭露出球状闪锌矿就说明找到锌铅矿化中心, 根据球状闪锌矿的出现深度和重结晶程度, 估算矿体剥蚀程度和矿化强度, 评价矿体规模和找矿远景, 具有重要的实用意义。例如凡口矿区球状闪锌矿现在的出露标高均在-200 m以下, 最深可达-700 m(地表标高为+120~+140 m), 浅部并未出露, 说明铅锌矿床剥蚀深度浅, 尚有较大的找矿远景, 近年来勘探结果表明深部还不断有新矿体被发现。又如福建连城(珠地)铅锌矿床, 具有退火双晶的锌铅矿石直接出露在山顶(+690~+786 m), 因此判断该矿床剥蚀深度较大, 找矿远景差, 实际上该矿床仅属小型。矿区+590 m标高以下基本上没有工业矿体, 矿山即将采空而闭坑。

锌铅矿石经过退火作用, 矿石矿物颗粒加大, 锌铅品位提高, 增大了矿石的可选性, 提高矿山的经济效益。

在退火高能环境下的热动力变质作用, 使得闪锌矿晶胞常数增大, 高温元素易于混入闪锌矿晶格, 同时硫同位素产生高温均一化作用, 成矿溶液中 K^+ 离子因水分逃逸而浓缩富集, 增大成矿溶液的碱性, 使

得两性元素铀相对于碱性元素钍而言,容易进入硫化物晶格,这可能就是退火矿石相对富铀-铅的原因之一。

燕山期构造-岩浆活动,在凡口矿区形成的热事件,造成一种异常的退火环境。这种异常,对于矿床由贫到富,由较小规模到大型、超大型矿床的后生成矿作用过程,应当有一定的作用和贡献,其详细的机理有待于进一步研究完善。

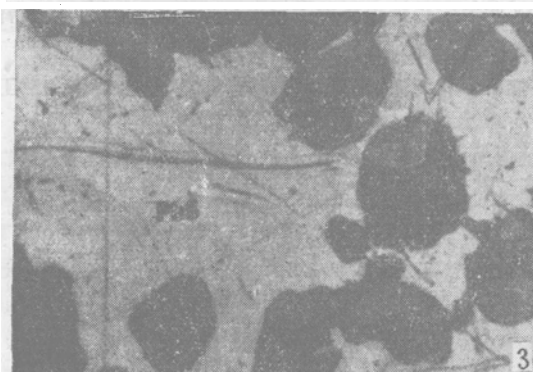
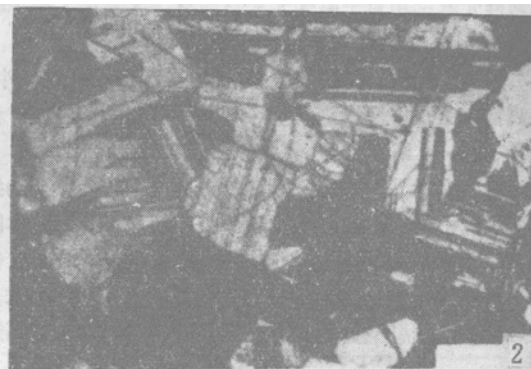
总而言之,广东凡口铅锌矿床是一个较为典型的经受退火变质作用的中温热液矿床,矿床主体部分并非同生沉积成因。凡口矿床除顶板矿体和小脉状矿体以外,主矿体的硫化物矿石均具有退火结构和构造,在 Fe^{2+} 浓度较高的多数部位,黄铁矿优先重结晶形成 $\{210\}$ 、 $\{111\}$ 自形晶; Zn^{2+} 浓度高于 Fe^{2+} 浓度的部位则出现球状闪锌矿;方铅矿由于重结晶能力差, Pb^{2+} 浓度低,在退火过程中始终呈它形晶出现。围岩中黄铁矿属早世代低温型黄铁矿,由于碳泥质围岩的良好隔热性,受退火作用影响小,总是以立方体 $\{100\}$ 晶形出现。

矿石的退火结构是矿床学研究中的一个复杂问题,一些专家用动力变质或同生沉积观点解释球状闪锌矿的成因,裴荣富研究员和本文作者倾向于用退火结构来解释更为合理,文中不妥之处欢迎批评指正!

本文是在杨开庆研究员指导下完成的博士论文的一部分。有关人员提供了许多珍贵的基础资料和对工作的帮助,在此谨致以由衷的感谢!

参 考 文 献

- 1 南京大学地质系矿物岩石教研室.火成岩岩石学.北京:地质出版社,1980.
- 2 涂光炽等.中国层控矿床地球化学.第一卷.北京:科学出版社,1984.
- 3 赖应箴.凡口铅锌矿区成矿地质条件的某些特殊性及其控矿意义.南岭地质矿产文集.第二辑.北京:地质出版社,1986.
- 4 陈学明.粤北凡口铅锌矿床的成因探讨.南岭地质矿产文集.第二辑.北京:地质出版社,1986.
- 5 陈光远,孙岱生,殷辉安.成因矿物学与找矿矿物学.重庆:重庆出版社,1987.
- 6 赵瑞等.凡口铅锌矿床的硫同位素研究.岩石学研究(第六辑).北京:地质出版社,1985.
- 7 Anthony M, Evans. 金属矿床学导论(冯钟燕译).北京:北京大学出版社,1980.
- 8 武汉地质学院地球化学教研室.地球化学.北京:地质出版社,1979.
- 9 武汉地质学院,长春地质学院,成都地质学院.物理化学(岩矿分析专业).北京:地质出版社,1980.
- 10 邱小平等.江西省九江-瑞昌地区铜矿床成矿地质特征.矿床地质,1988, 7(3)
- 11 邱小平.广东凡口铅锌矿床成矿构造动力研究.中国地质科学院院报.第23号.北京:地质出版社,1991.
- 12 格里年科.硫同位素地球化学.北京:科学出版社,1980.
- 13 Doc B, Zartman R E. Plumbotectonics, the Phanerozoic. In: Barnes H L, ed. Geochemistry of hydrothermal ore deposits. 1979. 22~70
- 14 Avner S H. Introduction to physical metallurgy. McGraw-Hill Book Company, 1974
- 15 Philippe R. Organisation et genèse D'un grand batholite orogénique le batholite calco-alcalin de la corse. B. R. G. M. 1986, 107
- 16 Mills J W. Metamorphism of the zinc-lead sulfide ores of the Yellowhead Horizon, Metalline Limestone Formation, Northeastern Washington. Econ. Geol., 1976, 71: 1601~1609
- 17 Sunagawa I. Variation in crystal habit of pyrite. Rept. Geol. Surv. Japan, 1957, 175
- 18 Ohmoto H. Isotopes of sulfur and carbon. In: Barnes H L, ed. Geochemistry of hydrothermal ore deposits. 1979. 509~561



图版说明

- 照片1 冷加工黄铜合金在 1075°F 恒温下退火后的重结晶发展情况及晶粒长大的一组显微照片, 显示出典型的退火双晶 反光 $\times 40$
- 照片2 发育退火双晶的亚等粒闪锌矿, 盐酸-硫脲试剂浸蚀 45 秒, 美国 Van Sten 锌铅矿区 反光 $\times 80$
- 照片3 由球状闪锌矿与它形方铅矿组成典型的退火构造矿石, 未经浸蚀, 美国 Deep Creek 锌铅矿区 反光
- 照片4 球状闪锌矿内部的退火双晶与砂钟构造, 压应力 σ_1 平行双晶结合面指向砂钟顶角。凡口矿区金星岭-200 m 7号穿脉 Jb 10 a 矿体。反光 $\times 40$
- 照片5 球状闪锌矿内部由退火双晶显示的韧性剪切滑移, 注意闪锌矿(深灰色)比黄铁矿(白色)大得多。凡口矿区-207/ZK 2-689 m Sh 209 矿体中部。反光 $\times 40$
- 照片6 闪锌矿的退火双晶与环带结构凡口矿区金星岭-200 m 7号穿脉 Jb 10 a 矿体 反光 $\times 40$
- 照片7 闪锌矿退火双晶结构, 凡口矿区金星岭-200 m 7号穿脉 Jb 10 a 矿体 反光 $\times 40$
- 照片8 F_4 断层角砾岩带脉方解石角砾岩中具有退火双晶的方解石晶粒, 狮岭-120 m 北 10号穿脉北采场 正交光 $\times 100$

A STUDY OF ANNEALING TEXTURE OF ORES IN THE FANKOU LEAD-ZINC DEPOSIT

Qiu Xiaoping

(Section of Regionalization, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing)

Abstract

The annealing texture of ores is frequently observed in polymetallic Sulfide deposits characterized by multiphase ore-forming process. The early ore was heated under the influence of late structural-thermal event and then gradually cooled in an enclosed to semi-enclosed environment, forming a special ore texture—annealing texture. The spherical sphalerite and the pentagonal-dodecahedral and octahedral pyrite in the Fankou lead-zinc deposit are all products of annealing recrystallization. The annealed ore composed of spherical and fine-grained pyrite and quartz, after being fumigated and eroded by aqua regia, exhibits annealing twin crystals of sphalerite. In the late period of Yanshanian orogeny, intense tectonism and large-scale granitic magmatism gave rise to a thermal event with a paleotemperature of some 220°C in the Fankou ore district. Due to the adiabatic shielding action of the overlying carbonaceous-argillaceous limestone bed, the metallogenic materials in the ore-forming rocks were long in a high-energy and annealing environment and hence underwent large-scale mobilization, migration and enrichment, eventually forming the Fankou gigantic lead-zinc deposit.

After annealing, the early-formed lean lead-zinc ore might be converted to rich ore, and the grains of lead and zinc minerals might grow in size through recrystallization, thus raising the washability of ores and the utilization ratio of ore resources. The study of annealing texture of ores helps to understand the physicochemical environment for the formation of ore deposits and guides the ore-prospecting work.