

福建梅仙铅锌矿区闪锌矿中黄铜矿 疾病的成因及其成矿意义*

顾连兴 周 兵 张文兰

(南京大学内生金属矿床国家重点实验室, 南京)

提 要: 矿石结构和电子探针成分研究表明, 福建梅仙铅锌矿区闪锌矿中的黄铜矿产生体, 除了形成高度分散的乳滴外, 还呈棒条状、蠕虫状和叶片状沿闪锌矿的解理和双晶界面分布。这种交生体除了部分可能是出溶产物外, 主要应是黄铜矿交代闪锌矿的产物。交代过程中由溶液带入的不仅有铜, 而且还有铁。当交代热液前锋在硫化物矿床中不断向前推进时, 锌和铅不断溶解而铜不断沉淀, 于是先存的硫化物矿体便不断受到带状提炼。因带状提炼而发生再活化转移的锌和铅, 在环境物理化学条件发生改变时便重新沉淀, 从而在梅仙矿区上方形成了贫铜的锌-铅矿体。

关键词: 闪锌矿 黄铜矿 块状硫化物矿床 交生 交代作用

含有大量乳滴状、棒条状、蠕虫状和叶片状黄铜矿交体生的闪锌矿普遍见于不同成因类型的硫化物矿石中, 并是数十年来矿床学家热烈讨论的课题之一 (Buerger, 1934)^[5~7]。

以往的研究者曾长期地认为, 上述微细的黄铜矿交生体多为闪锌矿在降温过程中固溶体出溶的产物, 最近十多年来, Wiggan 等 (1980)^[8]、Hutchinson 和 Scott (1981)^[9], 以及 Kojima 和 Sugaki^[10,11]等对于 Fe-Cu-Zn-S 体系的实验结果表明, CuS 在闪锌矿中的溶解度十分有限, 其值在 500~300℃ 时仅为 2.4 mol%。如此低的值无法解释黄铜矿交生体的数量之多, 于是交代成因说便被近年来的研究者广泛接受 Halbach et al, 1993^[12~14]。由于这种微细交生体在闪锌矿中呈弥散状分布, 并考虑到其交代成因, 有人^[7,1,12,14]便形象地称之为黄铜矿病毒 (virus), 并将这类结构喻为闪锌矿的黄铜矿疾病 (chalcopyrite disease)。至于交代作用的机制, Barton 等^[15]根据闪锌矿的铁含量在黄铜矿交生体附近趋于降低的特征, 认为外来热液带来了铜, 而黄铜矿中的铁则来自旁侧闪锌矿晶格中铁的固体扩散。然而, 上述交代机制无法解释梅仙矿区黄铜矿疾病的成因。在矿石结构研究和闪锌矿中铁含量测定的基础上, 本文旨在探讨梅仙矿区黄铜矿疾病的形成机制以及与此相关的带状提炼对于成矿物质活化转移的重要意义。

1 矿床地质特征

新近发现的福建省尤溪县梅仙大型铅锌矿床是产于新元古代闽中大陆裂谷带南段绿片岩内的海底喷气块状硫化物矿床^[1,2]。作者等的新近研究表明, 赋矿绿片岩的原岩为一套细碧岩和泥质碳酸盐建造。

矿床的有用金属主要是铅和锌, 仅含少量铜。矿石矿物以磁黄铁矿、闪锌矿和方铅矿为主, 含少量黄铁矿、磁铁矿和黄铜矿, 偶见黝铜矿、赤铁矿和银金矿。矿石多呈块状、条带状, 亦常见硫化物的细脉、浸染和团块状构造。

自下部位往上, 矿床中粗略地具有磁黄铁矿型硫矿石—含黄铜矿和磁铁矿的铅锌矿石—铅锌矿石这样的垂直分带现象。

* 本文得到国家自然科学基金 (49773194) 和有色金属总公司行业基金的联合资助

顾连兴, 男, 1944 年生, 博士, 教授, 长期从事矿床地球化学研究。邮政编码: 210093

2 矿石结构特征

不同自形程度的镶嵌结构和交代结构是矿石的主要结构类型。

磁黄铁矿主要呈半自形粒状, 部分自形板状。磁性胶体法^[16,17]研究表明, 磁黄铁矿主要为六方变体, 并富含单斜出溶体^[3]。

闪锌矿和方铅矿常密切相伴, 并可明显地分为两个世代。第一世代的闪锌矿常和黄铁矿共生, 呈团块状广泛地交代磁黄铁矿, 反射率高, 内反射不显著。第二世代的闪锌矿沿边缘交代第一世代的颗粒或集合体, 或呈填隙产出和脉状穿插, 并可与赤铁矿共生, 反射率较低, 内反射强烈。

黄铜矿广泛地、以不同的方式交代磁黄铁矿、黄铁矿和第一世代的闪锌矿和方铅矿, 并充填其空隙。

3 黄铜矿与闪锌矿交生体特征

病毒状黄铜矿交生体大量地赋存于第一世代闪锌矿中, 而在第二世代闪锌矿中十分少见。黄铜矿交生体宽度从不足 1 μm 至数十微米不等, 多为数微米, 可呈浑圆状、乳滴状、蠕虫状、棒条状、叶片状和串珠状 (照片 1~6 略)。据交生体的体积估算, 第一世代闪锌矿中 CuS 的含量多半在 5% 以上, 高者可达 15%。假如这些黄铜矿是闪锌矿的出溶产物, 则闪锌矿的原始 CuS 含量应在 3.3 mol% 以上, 高者可达 10 mol%, 显著高于其 500℃ 时在闪锌矿中的溶解度。

前人在观察闪锌矿中的黄铜矿交生体时, 多用新鲜光片或光薄片在镜下观察^[15,16], 这时交生体与主晶闪锌矿内部结构之间的关系未能充分揭示。这次研究中, 我们用 50% 硝酸浸蚀光片后, 闪锌矿的颗粒边界及颗粒内部的解理、双晶等特征便被揭露得十分清楚。结果表明, 梅仙矿区绝大部分闪锌矿颗粒都发育着清晰的聚片双晶。这些双晶叶片间距相近, 界面平直, 无分叉和尖灭再现现象。相互平行的一组双晶叶片仅局于同一个颗粒之间, 通常不穿越颗粒边界, 致使不同颗粒中的双晶各不连续。因而, 这些双晶是闪锌矿结晶过程中形成的生长双晶, 而非结晶之后的变形所致^[16] (参见 Stanton, 1972; Spry, 1969)。从照片 1~6 可以看出, 病毒状黄铜矿交生体除了在闪锌矿中形成高度分散的乳滴外, 还呈棒条状、蠕虫状和叶片状沿闪锌矿的颗粒边界 (照片 1, 2) 和粒内解理 (照片 3) 分布, 而且更重要的是沿双晶的界面分布 (照片 1~5)。散布于双晶单体内部的黄铜矿通常近乎等轴状, 而受双晶界面控制者多呈具有明显延长方向的棒条状或叶片状, 有时, 一个叶片几乎贯通整个双晶界面 (照片 4)。通常, 矿石中后期黄铜矿的交代团块或脉越发育, 闪锌矿中的黄铜矿交生体含量也越高, 有些交生体可与交代或切割闪锌矿的黄铜矿团块或脉相连 (照片 6)。然而, 也有些交生体与热液特征显著的黄铜矿缺乏直接联系 (照片 3)。

4 闪锌矿的铁含量

电子探针测得闪锌矿 9 个点的铁含量介于 1.41%~2.78% 之间, 平均 1.82%。笔者同时测量了穿越黄铜矿乳滴的两条电子探针剖面 (剖面 a 和 b), 其结果列于表 1 并示于图 1。这些结果表明, 梅仙矿区闪锌矿的铁含量在黄铜矿交生体附近并无显著降低, 相反的, 在闪锌矿与黄铜矿之间存在着成分上介于两种成矿之间的测点 (如 A10、B3 和 B6)。这些测点可能代表闪锌矿向黄铜矿转变时的过渡产物。

5 结论和讨论

正如黄铜矿中可以出现星状的闪锌矿出溶产物^[11]那样, 闪锌矿中病毒状黄铜矿的一小部分也可能是闪锌矿的出溶产物。然而如前所述, 梅仙矿区闪锌矿中黄铜矿交生体的含量远远超过 500℃ 时 CuS 在闪锌矿中的溶解度, 交生体的多寡与光片中黄铜矿脉和交代团块的是否存在密切相关, 同时, 有些交生体可与黄铜矿脉和交代团块相连。这些特征表明, 梅仙矿区闪锌矿中的大量黄铜矿交生体, 主要应为闪锌矿形成之后受含铜热液的交代所致。

关于闪锌矿被黄铜矿交代的机制, Barton et al. (1978)^[12]提出过如下的化学反应:

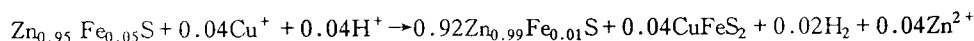


表 1 横切闪锌矿内黄铜矿乳滴的电子探针剖面 A 和 B 分析结果 (%)

剖面 A

点号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
矿物	Sp	Sp	Sp	Cp	Cp	Cp	Cp	Cp	Cp	Cp	Sp	Sp
Fe	1.55	2.04	1.63	30.11	30.04	29.13	30.37	28.42	28.52	20.46	1.40	1.80
S	33.12	33.32	33.01	33.90	33.75	35.19	34.74	33.79	34.74	35.35	35.51	32.26
Cu	1.19	2.37	0.44	36.69	37.16	37.44	35.36	36.29	36.66	29.40	0.38	0.29
Zn	65.43	62.59	64.15	0.02	0.10	0.06	0.14	0.08	0.78	14.92	65.46	64.83

剖面 B

点号	1	2	3	4	5	6	7	8
矿物	Sp	Sp	Sp	Cp	Sp	Sp	Sp	Sp
Fe	1.69	1.46	3.43	27.74	28.62	11.10	1.80	1.46
S	32.76	32.68	32.84	32.71	33.05	33.22	32.26	33.59
Cu	0.28	5.23	2.93	35.31	35.84	12.24	0.29	0.09
Zn	66.66	59.13	61.71	3.56	3.44	45.21	64.84	66.71

注：矿物代号：Sp—闪锌矿；Cp—黄铜矿

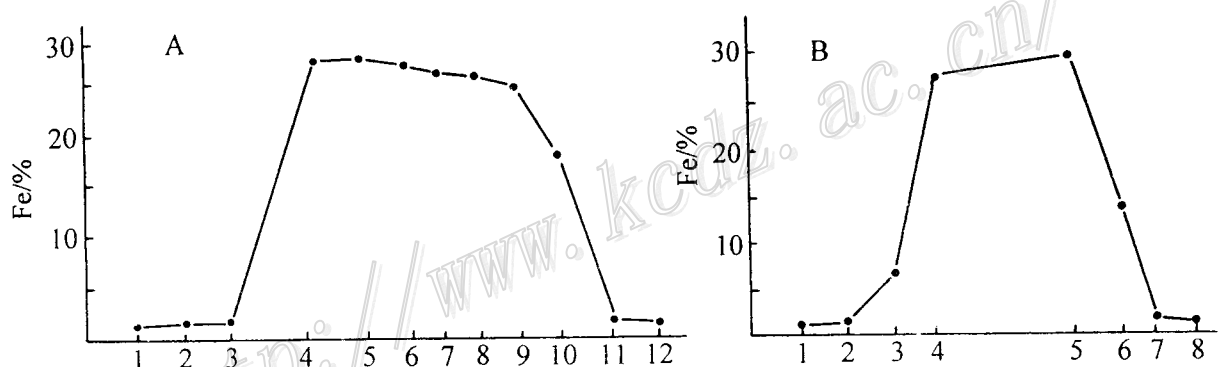
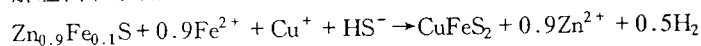


图 1 横切闪锌矿内黄铜矿交生体的铁含量变化图

A—剖面 A 的铁含量 (剖面长 20 μm)；B—剖面 B 的铁含量 (剖面长 14 μm)

此交代反应要求闪锌矿的原始铁含量较高，交代结果往往使闪锌矿在紧邻黄铜矿病毒之处铁含量降低^[15]。然而事实上，梅仙矿床中闪锌矿的铁含量却很低，并且在紧邻病毒之处铁含量不但未曾降低，相反地却增高，所以上式未能解释梅仙矿床中闪锌矿中黄铜矿病毒的成因。因此，作者等虽赞同 Barton 等关于黄铜矿交代闪锌矿的假说，但认为，在梅仙矿区的具体情况下，交代过程中由溶液带入的似乎不仅仅是铜，而且还有铁。最合理的解释应当是，在第一世代闪锌矿形成之后，含 Fe、Cu、S 的热液沿其颗粒边界、晶内裂隙、解理面和双晶面进行交代，形成黄铜矿，同时带出 Zn。其反应方程式应为：



此反应过程中带出的 Zn，在成矿作用晚期形成了不含或仅含很少黄铜矿交生体的第二世代闪锌矿。

黄铜矿在不同类型的矿床中可以交代各种早期矿物，尤其是交代磁黄铁矿、毒砂、黄铁矿、闪锌矿和方铅矿等各种硫化物 (Gi Lian xing and McClay, 1992)^[16]，但是病毒状的交代仅见于闪锌矿中。迄今为止的研究者均只从黄铜矿和闪锌矿具有相似的面网这一点对其进行解释 (Vaughan and Craig, 1978)^[16]。然而

依本文作者之见,闪锌矿中的黄铜矿交代产物之所以如此弥散,是因为闪锌矿中本来就可能存在高度分散的、极微细的,甚至可能是超显微的、连贯性的^[18]出溶产物。这些产物总量虽少,却在后期交代叠加过程中为黄铜矿病毒在其上的再生长提供了无数的晶芽。

顾连兴和阮惠础^[4]曾探讨过矿胚层中的磁铁矿晶芽对于后期铁的热液叠加和层控铁矿床的形成所起的重要作用。从梅仙矿区闪锌矿中黄铜矿交生体的形成机制又可以得到启示:当后期热液(无论是变质的还是岩浆的)透过成分复杂的先存硫化物矿石时,一方面由于闪锌矿与黄铜矿具有相似的面网,容易形成共面网定向附生(epitaxial growth, 1981; Stanton, 1972; 南京大学地质学系岩矿教研室, 1978)^[16],另一方面闪锌矿中出溶的大量黄铜矿晶芽很容易从溶液中汲取铜而进一步生长,因而热液中的铜极易在富含闪锌矿的地段选择性地交代沉淀。

在闪锌矿被交代的同时,方铅矿也同样被交代。梅仙矿区的矿石中也同样存在着大量方铅矿被黄铜矿交代的结构。交代热液前锋在不断向前推进的过程中,锌和铅不断溶解而铜不断沉淀,先存的硫化物矿体便不断受到带状提炼。因带状提炼而发生再活化转移(remobilization, Marshall and Gilligan, 1987)的锌和铅,在环境物理化学条件发生改变时重新沉淀,从而为梅仙矿区含铜矿体之上贫铜的锌-铅矿体的形成作出了贡献。

参 考 文 献

- 1 张立功,李盛汉.梅仙大型铅锌银矿床成矿地质与物化探异常特征.物探与化探,1995,19(6):449~445.
- 2 徐克勤,王鹤年,周建平等.论华南喷流-沉积块状硫化物矿床.高校地质学报,1996,2(3):241~256.
- 3 周兵,顾连兴,李玉荷.福建梅仙和前锋块状硫化物矿床磁黄铁矿结构的对比研究.岩石学矿物学杂志,1998.
- 4 顾连兴,阮惠础.宁芜地区两种主要类型铁矿床中铁的富集机制探讨.矿床地质,1990,(2):21~30.
- 5 Ramdohr P. The ore minerals and Their Intergrowths. 2nd ed. Oxford, Pergamon Press, 1980, 2005.
- 6 Craig J R and Vokes F M. Ore mineralogy of the appalachian-Caledonian stratabound sulfide deposits. Ore Geology Review, 1992, 7: 77~123.
- 7 Bortnikov N S, Genkin A D, Dobrovolskaya M G, Muravitskaya G N and Filimonova A A. The nature of chalcopyrite inclusions in sphalerite: exsolution coprecipitation, or "disease"? Econ. Geol., 1991, 86: 1070~1082.
- 8 Wiggins L B and Craig J R. Reconnaissance of the Cu-Fe-Zn-S system: sphalerite phase relationships. Econ. Geol., 1980, 75: 742~751.
- 9 Hutchinson M N and Scott S D. Sphalerite geobarometry in the Cu-Fe-Zn-S system. Econ. Geol., 1981, 76: 143~153.
- 10 Kojima S and Sugaki A. Phase relations in the central portion of the Cu-Fe-Zn-S system between 800° and 500°C. Mineral. Jour., 1984, 12: 15~28.
- 11 Kojima S and Sugaki A. Phase relations in the Cu-Fe-Zn-S system between 500° and 300°C under hydrothermal conditions. Econ. Geol., 1985, 80: 158~171.
- 12 Barton P B. Jr. Some ore textures involving sphalerite from the Furutobe mine, Akita Prefecture, Japan. Mining Geology, 1978, 28: 293~300.
- 13 Eldridge C S, Barton P B and Ohmoto H. Mineral textures and Their bearing on formation of the Kuroko orebodies. Econ. Geol., Monograph, 1983, 5: 241~281.
- 14 Craig J R. Textures of the ore minerals. In: Jambor J L and Vaughan D J (eds.), Advanced Microscopic Studies of ore Minerals, short course handbook, Mineral Association of Canada, 1990, 17: 213~262.
- 15 Barton P B. Jr. Philip M and Bethke P M. Chalcopyrite disease in sphalerite: Pathology and epidemiology. Am. Mineral., 1987, 72: 451~467.
- 16 Craig J R and Vaughan D J. Ore Microscopy and ore Petrology: John Wiley & Sons. 1981, 406.
- 17 Gu Lianxing and Vokes F M. Intergrowth of hexagonal and monoclinic pyrrhotites in some sulphide ores from Norway. Mineralogical Magazine, 1996, 60: 304~316.
- 18 Vaughan D J and Craig J R. Mineral Chemistry of Metal Sulfides. Cambridge University Press, 1978, 492.