

文章编号:1000-4734(2002)01-0062-05

吉林集安铅锌矿地球化学与分散元素

张宝贵 张 忠 胡 静

(中国科学院,地球化学研究所,贵州贵阳 550002)

摘要:吉林集安铅锌矿床是我国最早报导的少数几个典型低温铅锌矿床之一。矿化具有多期次特点,高矿体都是多期次矿化叠加的产物。根据矿化先后和矿物生成顺序将矿化分为五个阶段:①石英-黄铁矿矿化阶段;②重晶石-闪锌矿矿化阶段;③石英-方铅矿矿化阶段;④石英-黄铁矿矿化阶段;⑤碳酸盐-氧化矿物矿化阶段。用均一法和爆裂法测得石英、重晶石、闪锌矿包裹体成矿温度变化在 110℃~197℃之间。矿床中除含铅锌矿外,还有微量的 Pt 和 Pd,并普遍含分散元素 Cd、Ga、Tl、In、Se、Ge、Te,其中以 Cd 含量最高,闪锌矿中 Cd 含量最高可达 7155×10^{-6} 。分散元素主要呈类质同象形式赋存在各种矿物之中,未发现独立矿物。通过矿床地质和硫铅同位素研究表明该铅锌矿床属低温沉积-改造型层控矿床。

关键词:铅锌矿床;低温成矿;分散元素;地球化学;吉林集安

中图分类号:P618.4 **文献标识码:**A

作者简介:张宝贵,1935年生,研究员,矿床地球化学专业。

1 地质概况

吉林集安铅锌矿床包括矿洞子和郭家岭二个矿区,西距集安火车站 15 km。区域上位于辽东台背斜太子河台凸通化东延长部之南西边缘。出露地层有前寒武纪变质岩系,寒武系和中生代火山岩系等。寒武-奥陶系为主要赋矿地层,侵入岩以花岗岩为主,可能为燕山期产物。断裂构造比较发育,多为北东向,往往与矿化空间分布有密切关系。

矿区位于临江、荒沟山、银子沟、桓仁、青城子等铅锌矿床所构成的 NE—SW 向铅锌矿带上,受鸭绿江断裂带所控制。矿化分带在矿洞子和郭家岭都比较明显,上部方铅矿、石英、方解石大量出现,围岩蚀变微弱;下部则闪锌矿、重晶石大量出现,在硅化较强烈的蚀变岩中,黄铜矿含量增加,浅黄色闪锌矿普遍。在个别矿体中见有紫红色萤石。

矿石为块状、晶簇状构造,中粗粒结构,偶尔可见到交代结构和固溶体分解现象。矿石物质组成比较简单,主要由方铅矿、闪锌矿、石英、重晶石

组成,亦可见到少量的黄铜矿、黄铁矿、白云石和萤石等。矿床围岩种类较多,有灰岩、闪长斑岩、流纹岩和安山岩等,但以灰岩含矿程度最好。矿床成矿时代一般推测为中生代。

2 矿化阶段和矿物生成顺序

铅锌矿体规模较小,但多成群成带分布。根据矿化特征、矿物共生组合和矿物生成顺序,将矿化阶段分为五个:①石英-黄铁矿矿化阶段;②重晶石-闪锌矿矿化阶段;③石英-方铅矿矿化阶段;④石英-黄铁矿矿化阶段;⑤碳酸盐-氧化矿物矿化阶段(表 1)。

中期重晶石-闪锌矿矿化阶段(矿洞子)和中期石英-方铅矿矿化阶段(郭家岭)是铅锌矿主要成矿阶段,其它矿化均占极次要地位。矿体中单一矿化阶段少见,往往几个矿化阶段迭加出现。坑道掌子面上见到富矿体至少有两个矿化阶段重迭,反映出矿化多期性。在晚期石英-黄铁矿矿化阶段,石英可呈 10~20 μm 的双锥体(水晶)出现在中期矿化阶段矿石的孔洞和裂隙中。晚期矿化阶段的石英微晶又往往与中期矿化阶段的方铅矿相伴产出,而方铅矿多为小立方晶体,比石英晶体略大。在晚期石英-黄铁矿矿化阶段闪锌矿虽有出现,但较方铅矿数量少。

收稿日期:2001-10-14

基金项目:国家自然科学基金资助项目(批准号:49633110)

表 1. 矿化阶段和矿物生成顺序

Table 1. Mineralization stage and mineral paragenesis

矿化阶段	早期石英-黄	中期重晶石-闪	中期石英-方	晚期石英-黄	碳酸盐-氧化
	铁矿矿化阶段	锌矿矿化阶段	铅矿矿化阶段	铁矿矿化阶段	物矿化阶段
方铅矿					
闪锌矿					
黄铜矿					
黄铁矿					
重晶石					
萤石					
石英					
方解石					
白云石					
赤铁矿					
针铁矿					
菱锌矿					
硅锌矿					
白铅矿					

表 2 集安铅锌矿床流体包裹体特征及测温结果

Table 2. Characteristics and thermometric data of fluid inclusions from the Jian Pb-Zn deposit

矿区	样品号	矿物	成矿温度/℃		包裹体特征		包裹体类型
			均一法	爆裂法	大	小/ μm	
郭家岭	G4-1	闪锌矿		149	1.4 × 1.4	25	气液包裹体极少
	G4-2	闪锌矿		177			见到液态包裹体呈绿色
	G6-2	石英	187	197	3.3 × 3.3	7	液态包裹体较多,有时为黄绿色
	G6-1	石英	190	197	< 2.8 × 2.8	10	主要液态包裹体
矿洞子	G8-1	重晶石	121	121	1.8 × 1.8 ~ 2.4 × 2.4	12	气液包裹体稍多
	G8-2	重晶石	121	129	< 1 × 1	无法估算	气液包裹体多,但非常小
	G9-1	闪锌矿		125	< 1 × 1.5	无法估算	气液包裹体多,但非常小
	G13-1	重晶石	110	122	1 × 2.4	个别为 10	大部分看不清气相
	G13-2	重晶石	115	129	< 1.4	个别为 10	大部分看不清气相

注:温度未经压力校正,中国科学院地球化学研究所卢焕章、方根保测定。

3 矿床成矿温度

为了解集安铅锌矿床成矿温度,对矿洞子和郭家岭的重晶石和石英分别进行了均一温度测定,闪锌矿的成矿温度为爆裂法测得,两种方法测定的成矿温度比较一致。测温结果和包裹体特征列于表 2。

包裹体测温样品选自矿化中期阶段的闪锌矿,重晶石和矿化早期阶段的石英。二个矿区矿物的流体包裹体共同点是小而少,但略有差别。郭家岭矿区气液包裹体极少,液态包裹体稍多。包裹体无色透明,形状浑圆,个别液态包裹体呈绿色或黄绿色;矿洞子气液包裹体稍多,但很小,大部分看不清气相。气液包裹体无色透明至稍暗,

形状椭圆和浑圆。重晶石中个别气液包裹体液相发红,可能是由于包裹体中含有铁离子由低价至高价,故液相发绿,气相发红。

4 分散元素和铂族元素

表 3 列出了矿床中分散元素、铂族元素及成矿元素的含量和赋存状态,Pt、Pd 用火试金分析,检出限均为 0.01 $\mu\text{g}/\text{ml}$; Cd 用原子吸收(火焰法),检出限为 0.002 $\mu\text{g}/\text{ml}$; In、Tl 用原子吸收(无火焰法),检出限均为 0.01 $\mu\text{g}/\text{ml}$; Se、Te 原子吸收(氢化物法),检出限分别为 0.001 和 0.005 $\mu\text{g}/\text{ml}$; Ge、Ga 用等离子体质谱分析,检出限均为 0.05 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 。可以看出,矿床中除铅和锌外,尚含有 Cd、Tl、Ga、Ge、In、Se、Te、Pt、Pd 等。分散元素以镉含量最高,

在锌精矿中可高达 5249×10^{-6} 。铂和钯含量很低,变化在 $0 \sim 0.03 \times 10^{-6}$ 之间。分散元素除镉外,含量均比较低:镓 $4 \times 10^{-6} \sim 9.4 \times 10^{-6}$, 铟 $1 \times 10^{-6} \sim 1.7 \times 10^{-6}$, 硒 $7 \times 10^{-6} \sim 10 \times 10^{-6}$, 碲 $0.6 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-6}$, 锗 $0.35 \times 10^{-6} \sim 1.1 \times 10^{-6}$ 。

表3 各种试样多项元素分析结果($\times 10^{-6}$)

Table 3. Element analyses of various samples

样品	样品性质	Cd	Tl	Ga	Ge	In	Se	Te	Pb	Zn	Cu	Pt	Pd
G-1	铅锌原矿	187	0.465	6.6	0.35	1.00	8.00	1.00	大量	大量	200	0.03	0.012
G-2	铅锌尾矿	59	0.620	6.1	0.40	1.50	7.00	0.60	大量	大量	100	0.00	0.010
G-3	铅精矿	1218	0.695	4.0	0.35	1.60	10.00	0.70	大量	大量	300	0.03	0.003
G-4	锌精矿	5249	0.775	9.4	1.10	1.70	10.00	0.60	大量	大量	800	0.00	0.000
G-11	方铅矿(矿洞子)	57	6.300	0.73	0.16	0.66	6.00	0.40	大量	大量	100		
G-13	闪锌矿(矿洞子)	6077	2.870	3.70	0.36	-	6.00	0.50	大量	大量	150		
G-14	闪锌矿(郭家岭)	7155	7.700	10.00	2.20	1.70	5.30	0.40	大量	大量	170		
G-12	方铅矿(郭家岭)	139	1.230	0.86	1.60	0.22	4.30	0.40	大量	大量	300		
G-19	方解石	9	0.560										
G-21	重晶石	9	6.600										
G-5	闪长斑岩	13	1.780						100	300			
G-20	流纹岩	3	5.350						100				
G-8	黑色灰岩	0.01	2.785										
G-9	白色灰岩	0.02	1.935										
G-10	厚层灰岩	0.01	3.245										
G-6	黑色断层泥	209	2.090						8000	3000	100		
G-7	白色断层泥	129	2.475						1000	1000	20		

注:大量指 Pb、Zn 含量大于 0.1%;由中国科学院地球化学研究所中心分析室分析。

方铅矿和闪锌矿单矿物中镉和铟含量较高,尤其是镉在郭家岭闪锌矿中含量可高达 7155×10^{-6} ,明显看出镉和铟的密切关系。镉在锡、铜、铅、锌等矿床中与锌呈类质同象是镉的主要赋存形式,如辽宁关门山铅锌矿、贵州牛角塘富镉锌矿床^[1]和云南都龙超大型锡锌多金属矿床^[2]就是例子。在绝大多数矿床中,镉都无例外地与锌呈类质同象富集在闪锌矿之中。

在开采坑道中常见断层被黑色和白色的断层泥充填,黑色断层泥较白色断层泥含铅锌高几倍,故为铅锌矿体的指示标志。分析表明,断层泥中含的元素与近矿闪长斑岩和流纹岩相近,镜下观察断层泥中风化残留碎块亦说明为闪长斑岩和流纹岩风化残余物。白色断层泥中钙、镁、硅、铝含量较黑色断层泥高,加之铅锌矿化弱,更接近闪长斑岩和流纹岩的成分。断层泥由于含铅锌较高,故与铅锌密切的分散元素含量亦高,镉含量高出于原岩闪长斑岩和流纹岩的几倍到几十倍。铟与镉明显不同,在断层泥、闪长斑岩、灰岩、方解石中相差不大,但在重晶石和流纹岩中相对富集。铟矿

化较镉普遍,不受围岩种类和铅锌含量制约,较镉更有找矿指示意义。作者在中国层控矿床、低温地球化学、分散元素等研究中多次提到铟是找矿的指示元素^[3-5],尤其对 Hg、As、Sb、Tl、Au 等中低温矿床找矿的指示效果更佳。

5 闪锌矿物化性质测定

矿物结晶受物理化学条件制约,其中包括温度、压力、pH 值、Eh 值、主要化学成分和微量元素含量等的影响。这些制约条件影响闪锌矿的物理化学性质,如晶胞参数、光学性质、硬度和比重等。故根据闪锌矿的物化性质可推断成矿物化条件,如温度和压力等。

比较同一成矿带上不同成矿温度的银子沟、桓仁和青城子铅锌矿的闪锌矿与集安铅锌矿的闪锌矿,测定了它们的成矿温度、晶胞参数、比重、硬度和硫化亚铁(FeS)的含量(表4)。结果表明,闪锌矿随成矿温度增高,晶胞参数、硬度和硫化亚铁含量有明显增大趋势,颜色由浅变深,比重有变小的趋势。

表 4 不同成矿温度的闪锌矿物化性质对比

Table 4. Comparison of physical and chemical properties of sphalerite formed at different ore-forming temperatures

矿床名称	颜色	类型	成矿温度/℃	晶胞参数/ μm	比重	硬度	FeS/%
集安	黄色	低温	110~197	5.4114±0.0001	3.8~4.2	3.0~3.5	<1
银子沟	黄色	低温	100~200	5.4130±0.0001	3.9~4.3	3.0~3.2	1~3
桓仁	褐色	中温	200~300	5.4173±0.0003	3.0~3.7	3.5~4.0	3~10
青城子	黑色	高温	300~500	5.4320±0.0003	2.3~3.1	4.0~4.5	10~20

注:晶胞参数由中国科学院广州地球化学研究所王冠鑫测定。

6 硫同位素组成

集安铅锌矿床硫同位素组成见表 5,郭家岭和矿甸子两矿区平均硫同位素组成($\delta^{34}\text{S}$)分别为 +4.95‰ 和 -0.95‰,两矿区 $\delta^{34}\text{S}$ 的平均值为 +2.0‰,具明显的低温热液改造型矿床的硫同位素组成特点,与吉林山门银矿和广西庞西洞银矿的硫同位素组成类似^[6]。硫来源于地层,在燕山期成矿时,地层中硫与铅、锌、镉、铊等成矿物质一道被岩浆活动和构造热动力的驱动使之活化,迁移和富集形成含多种分散元素的低温热液改造型铅锌矿床。

表 5 集安铅锌矿床硫同位素组成

Table 5. Sulfur isotopic composition of the Ji'an

Pb-Zn deposit

矿区	样品编号	名称	$\delta^{34}\text{S}(\text{‰})$
郭家岭	G-12	方铅矿	2.48±0.2
	G-22	方铅矿	4.46±0.2
	G-14	闪锌矿	5.98±0.2
	G-24	闪锌矿	6.90±0.2
矿甸子	G-11	方铅矿	-3.42±0.2
	G-23	方铅矿	-0.23±0.2
	G-13	闪锌矿	-4.18±0.2
	G-15	闪锌矿	4.02±0.2

注:由中国科学院地球化学研究所同位素室(原一室)测定。

7 结论与讨论

(1)吉林集安铅锌矿床产于寒武-奥陶系灰岩和中生代火山岩中。主要赋矿围岩为灰岩,次为火山岩。铅同位素组成属正常铅,与寒武-奥陶系围岩地层一致,说明铅和锌主要来源于地层。硫同位素组成也说明成矿物质硫来源于地层^[7],矿床具有沉积-改造型层控矿床特点。

(2)矿床规模较小,矿体多成群成带分布。矿石矿物组成简单,工业矿物为方铅矿和闪锌矿。矿化具有多期次特点,富矿体都是多期次矿化叠加的产物。根据成矿先后次序和矿物共生次序,

依次将矿化分为五个阶段即石英-黄铁矿矿化阶段、重晶石-闪锌矿矿化阶段、石英-方铅矿矿化阶段、石英-黄铁矿矿化阶段和方解石-铅锌氧化物矿物矿化阶段。

(3)集安铅锌矿成矿温度用均一法和爆裂法测得结果比较一致,变化在 110℃~197℃ 范围。矿床中普遍含分散元素,相对富集镉、硒、铊。镉在闪锌矿中可高达 7155×10^{-6} ,但未发现镉矿物。矿床中含少量的铂和钯,在铅锌选矿产品中最高含铂 0.03×10^{-6} 。闪锌晶晶胞较中高温闪锌矿的晶胞略小为 $0.54114 \mu\text{m}$ 。这些特点均说明矿床属于低温热液改造型铅锌矿床。

(4)铅锌矿床中镉无例外地富集在闪锌矿及其选冶产品中,集安铅锌矿也不例外。沈阳冶炼厂从铅锌精矿中回收 10 多种有益伴生组分,其中就包括镉等分散元素,故矿区迄今未见有镉污染的报道。由于锌和镉地球化学性质相近,在大多数铅锌矿中镉都是呈类质同象形式替代锌,在极少数情况下才形成镉矿物。分散元素在通常的情况下是低温矿床中的共伴生微量元素,呈类质同象和杂质充填在矿物晶格和晶格缺陷之中,呈矿物形式极少,仅在少数矿床中发现分散元素矿物。关于分散元素矿物,我国在 1972 年就报导了赣江矿(ganite)、羟钼石(dzhalindite)和硫镉矿(greenockite)^[8]。分散元素在极少数情况下超常富集形成矿床,如四川省石棉县大水沟碲矿床^[9,10]、贵州滥木厂铊矿床^[11]、云南临沧锗矿床^[12]、四川拉尔玛硒金矿床^[13]和贵州牛角塘富镉锌矿床^[1]等。

(5)我国发现的分散元素矿物和矿床(含分散元素)多位于涂光炽定义的“中国西南低温热液改造矿床成矿域”之中^[14]。分散元素在这一地域不仅超常富集形成几十种分散元素独立矿物,而且也形成了数个大型、超大型分散元素矿床和含分散元素的矿床,仅云南金顶含铊铅锌矿,铊金属储量就有 8166 t,如按大型铊矿床 500 t 计算,相当于

16个大型铊矿床。这些分散元素成矿是由于西南低温热液改造矿床成矿域具有得天独厚的有利成矿条件。在我国东北,虽然在一些铅锌矿床,特别是中低温铅锌矿床中普遍含有不同程度的分散元素,但由于其成矿环境与我国西南截然不同,赋矿地层多为变质岩系和火山岩地层,加之区域岩

浆和构造活动频繁,不利于分散元素成矿。在低温高硫环境的集安铅锌矿床中,虽有不同程度的分散元素富集,但尚未发现分散元素独立矿物,也未形成分散元素矿床,不具分散元素成矿条件。简言之,区域成矿条件和地质背景是控制分散元素成矿的大前提。

参 考 文 献

- [1] 叶霖,刘铁庚. 贵州牛角塘富镉锌矿中镉的赋存状态和矿床成因初探研究[A]. 中国科学院地球化学研究所,等. 资源环境与可持续发展[C]. 北京: 科学出版社,1999. 113~115.
- [2] 刘玉平. 镉的成矿机制初步研究——以都龙超大型锡铜多金属矿床为例[D]. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所[博士学位论文], 1999.
- [3] 张忠,龙江平,张宝贵. 砷、汞、镉、金矿床铊的赋存状态、成矿模式与找矿标志[J]. 地质论评,1995,14(1):363~369.
- [4] 张宝贵. 中国主要层控汞镉砷(雌黄、雌黄)矿床分类成矿模式与找矿[J]. 地球化学,1989,(2):131~138.
- [5] 张宝贵,等. 西南贵州金矿带中铊的地球化学[A]. 涂光炽,等. 低温地球化学[M]. 北京: 科学出版社,1998. 6~15.
- [6] 涂光炽,等. 低温地球化学[M]. 北京: 科学出版社,1998. 28~52.
- [7] 涂光炽,等. 中国层控矿床地球化学(第一卷)[M]. 北京: 科学出版社,1984. 189~218.
- [8] 矿床研究组电子探针分析组. 我国发现的几种分散元素矿物[J]. 地球化学,1972,(3):289~294.
- [9] 毛景文,等. 四川省石棉县大水沟碲矿床成因的初步研究[J]. 矿物岩石地球化学通讯,1994,(3):153~155.
- [10] 陈毓川,等. 四川大水沟碲(金)矿床地质和地球化学[M]. 北京: 原子能出版社,1996.
- [11] Zhang Zhong, et al. The Lanmchang Tl deposit and its environmental geochemistry[J]. *Science in China (Series D)*, 2000, 43(1): 50~62.
- [12] 庄汉平. 银、锗、金大型超大型矿床的有机地球化学研究[D]. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所[博士学位论文],1996.
- [13] 温汉捷. 碲的矿物学、地球化学及成矿机制——以拉尔玛碲-金矿床和若干含碲建造为例[D]. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所[博士学位论文],1999.
- [14] 涂光炽,张宝贵. 西南低温热液改造矿床成矿域[A]. 地球化学进展(30届国际地质大会文集)[C]. 贵阳: 贵州科技出版社,1996. 1~4.

DISPERSE ELEMENT GEOCHEMISTRY OF JI'AN Pb-Zn DEPOSIT, JILIN PROVINCE, CHINA

Zhang Baogui Zhang Zhong Hu Jing

(Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002)

Abstract: On the basis of previous studies this paper further deals with the Ji'an low-temperature Pb-Zn deposit from the following seven aspects: regional geology; mineralization stage and mineral paragenesis order, metallogenetic temperature, disperse elements and platinum group elements, physico-chemical characters of sphalerite, sulfur isotopic composition, and results and discussion. The formation of the Ji'an Pb-Zn deposit and its element association are due to both the special metallogenic conditions and geochemical properties of Pb, Zn, Cd, Tl, etc. The Jian Pb-Zn deposit is a strata-bound deposit of the low-temperature sedimentary-reworking type.

Key words: Pb-Zn deposit; low-temperature ore-forming; disperse element; geochemistry; Ji'an County, Jilin Province