

# 闪锌矿 Cd、Fe 含量与矿化阶段的关系

刘铁庚, 叶霖, 周家喜, 邵树勋

中国科学院地球化学研究所 矿床地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002

**摘要:** 闪锌矿是在许多矿床中最常见的矿物。闪锌矿的 Cd、Fe 含量与矿化阶段关系的研究, 可以推断矿液演化史和矿床形成环境变化史。对矿床评价及勘查有一定的指示意义。分析国内外 200 多个矿床闪锌矿 Cd、Fe 含量数据, 有 8 个矿床注明了闪锌矿形成的矿化阶段。其中 4 个矿床早阶段产生的闪锌矿比晚阶段形成的闪锌矿富 Fe、贫 Cd, 4 个矿床早阶段结晶的闪锌矿比晚阶段形成的闪锌矿既富 Fe, 又富 Cd。反映矿床形成的地质构造和物理化学环境, 矿液来源及演化史截然不同。

**关键词:** 闪锌矿; Cd、Fe 含量; 矿化阶段; 相关关系

**中图分类号:** P578.2<sup>+</sup>3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-2802(2012)01-0078-04

## The Correlativity of Mineralization Stages and Cd, Fe Contents in the Sphalerite

LIU Tie-geng, YE Lin, ZHOU Jia-xi, SHAO Shu-xun

Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry Chinese Academy of Sciences, Guiyang, 550002

**Abstract:** Sphalerite is the most common mineral in many deposits. The relationship studies between Cd, Fe contents and mineralization stages of sphalerite can infer the fluid evolution history and the history of environmental change during the mineral deposit formation, and have some implications in evaluation and exploration of deposits. Analyzing more than 200 deposits worldwide, there have 8 deposits whose sphalerite mineralization stages have been marked out. In 4 deposits, sphalerite generated in the early deposit stage contains more Fe and less Cd than those of sphalerite generated in the late deposit stage; in other 4 deposits, sphalerite generated in the early deposit stage contains more Fe and more Cd than those of sphalerite generated in the late deposit stage. It suggests that geologic structures, physicochemical environments, fluid sources and evolution history of these deposits are totally different.

**Key words:** sphalerite; Cd and Fe content; period of time of mineralization; relationship

闪锌矿是自然界最常见的最重要金属矿物之一。在许多矿床,特别是硫化物矿床中普遍存在。同时,又是冶炼金属锌的唯一资源。许多地质工作者进行了多方面的深入研究,发现闪锌矿经常含微量的 Cd、Fe 等微量元素,并认为 Cd、Fe 是类质同象置换 Zn,而且,早期形成的闪锌矿富 Fe,贫 Cd、Zn,晚期晶出的闪锌矿相对贫 Fe,富 Zn、Cd<sup>[1~4]</sup>。他们说的闪锌矿结晶先后基本是指同期矿化阶段而言。刘铁庚等<sup>[5]</sup>提出,闪锌矿的 Cd 主要是类质同象替换 Fe,而不是 Zn 的新认识,说明 Fe、Cd 关系更密切,近来又发现闪锌矿的 Cd、Fe 含量与矿化阶段有

密切联系。了解闪锌矿的 Cd、Fe 和 Zn 含量随矿化阶段的变化趋势,对矿床评价及矿床勘探有一定的指示意义。

## 1 闪锌矿的 Cd 和 Fe 含量与矿化阶段的关系

### 1.1 Cd 含量与矿化阶段的关系

在标明闪锌矿形成阶段的 8 个矿床中,随矿化阶段的年青化,有 4 个矿床闪锌矿 Cd 含量是递减的,4 个矿床是增加的。属于前一种矿床有云南会泽铅锌矿、广西老厂铅锌矿和乐梅锰锌矿,四川底苏

收稿日期:2010-12-27 收到,2011-04-26 改回

基金项目:国家重点基础研究发展规划项目(2009CB421003);中国科学院知识创新工程重要方向项目(KZCX2-YW-136-2,KZCX2-YW-111-03)

第一作者简介:刘铁庚(1941—),男,研究员,研究方向:矿床地球化学。E-mail: yelin@vip. gyig. ac. cn.

铅锌矿。如云南会泽铅锌矿有早、中、晚三个矿化阶段,早期闪锌矿平均含 Cd 为  $2627 \times 10^{-6}$ , 中期为  $4733 \times 10^{-6}$ , 晚期为  $9554.22 \times 10^{-6}$ , 晚期闪锌矿的 Cd 含量是中期的 1.8 倍, 早期的 3.6 倍多。广西老厂铅锌矿的矿化分为加里东期和华里西期两个矿化阶段, 加里东期闪锌矿平均含 Cd 为  $4638 \times 10^{-6}$ , 华里西期为  $6250 \times 10^{-6}$ , 华里西期是加里东期的 1.35 倍。四川底苏铅锌矿床分早、晚两个矿化阶段, 早期闪锌矿平均含 Cd 是  $2015 \times 10^{-6}$ , 晚期  $2080 \times 10^{-6}$ , 早期是晚期的 1.03 倍。广西乐梅锰锌矿也分为早、晚两期矿化, 早期闪锌矿含 Cd 为  $63 \times 10^{-6}$ , 晚期为  $95 \times 10^{-6}$ , 晚期是早期的 1.51 倍; 属于后一种情况的矿床有新疆阿希金矿, 四川大梁子铅锌矿和天宝山铅锌矿和湖南省姚林铅锌矿。四川大梁子铅锌矿

主矿化阶段有两期, 第一期闪锌矿平均含 Cd 为  $5616 \times 10^{-6}$ , 第二期为  $3956 \times 10^{-6}$ , 第二期仅为第一期的 70%。湖南姚林铅锌矿有三个矿化阶段, 各个阶段闪锌矿的 Cd 含量依次为  $(1570, 1500, 1280) \times 10^{-6}$  或  $(1750, 1500, 1220) \times 10^{-6}$ , 第二期是第一期的近 96% 或 85%; 第三期为第二期的 85% 或 81%, 第三期为第一期的 82% 或 70%。新疆阿希金矿虽说有多个阶段矿化, 其中第二和三期是主要矿化阶段, 第二和第三期闪锌矿的 Cd 含量依次是  $1671 \times 10^{-6}$  和  $75 \times 10^{-6}$ , 第三期仅占第二期的 4%。四川天宝山铅锌矿有两个矿化阶段。两个矿化阶段闪锌矿 Cd 的平均含量分别为  $843 \times 10^{-6}$  和  $768 \times 10^{-6}$ , 第一矿化阶段闪锌矿 Cd 含量比第二阶段的高 10%(表 1)。

表 1 矿床不同成矿阶段闪锌矿的 Cd、Fe、Zn 含量及其比值  
Table 1 Cd, Fe and Zn contents in sphalerite and their ratios in different stages of mineralization

| 矿床         | 阶段次 | 样数 | Cd( $\times 10^{-6}$ ) |      | Zn(%) | Fe(%) | Zn/Cd | Fe/Cd                | 资料来源                |
|------------|-----|----|------------------------|------|-------|-------|-------|----------------------|---------------------|
|            |     |    | 含量范围                   | 均值   |       |       |       |                      |                     |
| 乐梅<br>锰锌矿  | 早   | 均值 |                        | 63   | 1.86  |       | 295.2 | 范德廉等 <sup>[6]</sup>  |                     |
|            | 晚   | 均值 |                        | 95   | 0.47  |       | 49.5  |                      |                     |
| 会泽<br>铅锌矿  | 早   | 均值 |                        | 2628 | 2.06  |       | 7.84  | 王乾等 <sup>[7]</sup>   |                     |
|            | 中   | 均值 |                        | 4733 | 1.43  |       | 3.02  |                      |                     |
|            | 晚   | 均值 |                        | 9554 | 0.61  |       | 0.64  |                      |                     |
| 底苏<br>铅锌矿  | I   | 5  | 1920~2140              | 2015 | 1.26  |       | 6.3   | 朱赖民等 <sup>[8]</sup>  |                     |
|            | II  | 1  | 2080                   | 2080 | 1.09  |       | 5.2   |                      |                     |
| 老厂<br>铅锌矿  | 加里东 | 8  | 3000~9800              | 4638 | 63.67 | 1.46  | 137   | 张湘川 <sup>[9]</sup>   |                     |
|            | 华里西 | 4  | 3300~8800              | 6250 | 61.87 | 1.35  | 99    |                      | 2.16                |
| 阿希<br>金矿   | II  | 7  | 500~2400               | 1671 | 66.25 | 0.18  | 397   | 安芳等 <sup>[10]</sup>  |                     |
|            | III | 4  | 0~300                  | 75   | 61.54 | 4.47  | 820   |                      | 574.7               |
| 姚林<br>铅锌矿  | I   | 2  | 1700~1800              | 1570 | 62.87 | 0.31  | 400   | 王育民等 <sup>[11]</sup> |                     |
|            | II  | 3  | 1400~1600              | 1500 | 63.93 | 0.09  | 426   |                      | 0.6                 |
|            | III | 5  | 1100~1400              | 1280 | 65.71 | 0.05  | 513   |                      | 0.39                |
|            | I   | 2  | 1700~1800              | 1750 | 62.87 | 2.80  | 359   | 16.00                | 邹正光 <sup>[12]</sup> |
|            | II  | 3  | 1400~1600              | 1500 | 64.60 | 1.92  | 431   | 12.80                |                     |
|            | III | 5  | 1100~1300              | 1220 | 65.71 | 0.87  | 539   | 7.13                 |                     |
| 大梁子<br>铅锌矿 | II  | 9  | 660~10300              | 5616 | 2.79  |       | 4.97  | 朱赖民等 <sup>[13]</sup> |                     |
|            | III | 6  | 1371~7200              | 3956 | 1.74  |       | 4.40  |                      |                     |
| 天宝山<br>铅锌矿 | I   | 3  | 734~991                | 843  |       |       |       | 张裴培 <sup>[14]</sup>  |                     |
|            | II  | 2  | 702~834                | 768  |       |       |       |                      |                     |

注:均值为收集数据,样品数的为笔者计算值

### 1.2 Fe 含量随矿化阶段渐新而减少

在注明闪锌矿形成矿化阶段的 7 个矿床中, 6 个矿床(广西乐梅锰锌矿和老厂铅锌矿, 云南会泽铅锌矿、湖南姚林铅锌矿、四川大梁子和底苏铅锌矿) 闪锌矿 Fe 含量随闪锌矿形成矿化阶段的渐新而减少, 只有 1 个矿床(新疆阿希金矿) 是升高的。四川大梁子铅锌矿第一矿化阶段产生的闪锌矿含 Fe 为 2.75%, 第二矿化阶段形成闪锌矿含 Fe 是 1.74%, 第二阶段是第一阶段的 63%。湖南姚林铅锌矿有

三个矿化阶段, 从早到晚闪锌矿平均含 Fe 为 2.80% 或 0.31%; 1.92% 或 0.09%; 0.87% 或 0.05%(见表 1)。第二期闪锌矿的 Fe 含量是第一期的 69% 或 29%, 第三期是第二期的 45% 或 56%, 第三期是第一期的 31% 或 16%。云南会泽 3 个矿化阶段闪锌矿的平均 Fe 含量分别为 2.06%、1.43% 和 0.61%, 第一期矿化阶段闪锌矿的 Fe 含量是第二期的 1.4 倍以上, 是第三期的近 3.4 倍。其它矿床各个阶段闪锌矿的 Fe 含量见表 1。新疆

阿希金矿闪锌矿情况相反,第二期矿化阶段的 Fe 含量为 0.18%,第三矿化阶段为 4.77%,第二矿化阶段闪锌矿的 Fe 含量不到第三矿化阶段的 4%。

闪锌矿的 Fe/Cd 比值随矿化阶段的年青化呈现减少趋势。广西乐梅锰锌矿闪锌矿的 Fe/Cd 比值早期矿化阶段为 295,晚期是 50,早期是晚期的 59 倍。老厂铅锌矿,加里东期为 3.11,华里西期为 2.16,加里东期是华里西期的近 1.5 倍。湖南姚林铅锌矿 1、2、3 期矿化阶段分别是 1.77、0.60 和 0.39 或为 16.00、12.00 和 7.13,第 1 期是第 2 期的近 3 或 1.3 倍,是第 3 期的 1.3 或 2.2 倍。只有阿希金矿闪锌矿的 Fe/Cd 比值是增大的,第二期矿化阶段闪锌矿 Fe/Cd 为 1.08,第三期为 574.7,第二期闪锌矿的 Fe/Cd 比值只有第三期的 1.9%。其余矿床闪锌矿 Fe/Cd 见表 1。

由表 1 可知,闪锌矿的 Cd 与 Fe 含量主要成反消长关系,暗示闪锌矿的 Cd、Fe 可能成类质同象置换关系。与笔者先前提出的闪锌矿中 Cd 主要是置换 Fe 的认识相一致<sup>[5]</sup>。

### 1.3 Zn 含量与矿化阶段的关系

由于注明闪锌矿矿化阶段中只有 3 个矿床的闪锌矿有 Zn 含量数据,所以,很难厘定闪锌矿的 Zn 含量与矿化阶段的关系。两个矿床闪锌矿 Zn 的含量是减少的,即广西老厂铅锌矿加里东期闪锌矿平均含 63.7%的 Zn,华里期 61.87%。新疆阿希金矿第 2 期闪锌矿含 66.25%,第 3 期含 61.54%。1 个矿床是增加的,即湖南姚林铅锌矿。矿化的 1、2、3 期闪锌矿的 Zn 含量分别为 62.87 或 62.87、63.93 或 64.60 和 65.71 或 65.71。

## 2 闪锌矿 Cd 含量随矿化阶段变化机理的探讨

闪锌矿的 Cd 含量与成矿阶段成两种相反的趋势,是由于矿床产出的地质构造环境,结晶时的物理化学条件不同所致。闪锌矿 Cd 含量随成矿阶段增加的矿床,构造-热液活动比较简单,矿体多为层状、透镜状,矿石结构构造一般为浸染状或块状,矿物成分变化不大,稳定同位素组成变化范围小。广西乐梅锰锌矿产于层间破碎带中,为层状矿体<sup>[6]</sup>。四川底苏铅锌矿产于一条层间破碎带中,似层状矿体<sup>[8]</sup>。云南会泽铅锌矿产于 NE 向断裂带中,主要为层状或似层状矿体等<sup>[7]</sup>。表明形成闪锌矿热液的化学成分来源简单、变化不大,结晶环境稳定。闪锌矿 Cd 含量随成矿阶段渐减的矿床,构造-热液活动频繁又强烈,矿体常是复杂脉状,矿石结构构造除块

状和浸染状外,还见网脉状和角砾状构造,矿物组成多变,稳定同位素组成的变化范围宽,如新疆阿希金矿矿体产于环形和放射状断裂带中,主要呈脉状矿体,主要三次热液活动<sup>[10]</sup>;四川大梁子铅锌矿矿体赋存于大小 10 余条破碎带中,矿体脉状,多次矿液活动,具网脉状构造角砾状构造<sup>[8]</sup>;湖南姚林铅锌矿位于冷家溪群变质岩与幕阜山花岗岩之间断裂带中,矿体为脉状、透镜状,有角砾矿石和脉状矿石<sup>[12]</sup>等。说明形成闪锌矿的热液可能是多源,结晶期间化学成分和物理化学条件多变。

四川大梁子铅锌矿与底苏铅锌矿是非常典型的例子。它们在地理位置上相距不远,地质构造环境相似,都产于扬子板块的西南边缘的康滇地轴东缘凹陷中,矿体均主要赋于上震旦统灯影组白云岩中,围岩蚀变类型和蚀变程度均比较弱(以弱硅化、碳酸盐化、黄铁矿化为主)。不同的是:①底苏铅锌矿床地质构造比较简单,矿体仅赋于一条层间破碎带中,而大梁子铅锌矿床断裂构造非常发育,矿体赋存于“地堑”式断块中,大小脉体四十余条,还有三条角砾岩化带,二条黑色破碎带;②底苏矿床矿体呈似层或透镜状,矿石结构构造主要为条带状;而大梁子矿体主要呈近于直立的柱状、筒状、脉状和网脉状,矿石结构构造有块状、浸染状、网脉状和角砾状;③底苏矿床铅同位素组成稳定,变化不大( $^{205}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 18.102 \sim 18.684$ ,  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 15.597 \sim 16.532$ ,  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 38.070 \sim 39.39$ )。大梁子铅锌矿床铅同位素组成变化较大( $^{205}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 18.035 \sim 18.970$ ,  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 15.271 \sim 15.882$ ,  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 37.274 \sim 39.586$ )<sup>[13]</sup>;④硫同位素组成,底苏矿主成矿阶段  $\delta^{34}\text{S} = 13.50\% \sim 13.70\%$ ,均值为 13.6%,大梁子铅锌矿  $\delta^{34}\text{S} = 14.66\% \sim 16.27\%$ ,均值为 15.22%<sup>[13]</sup>;⑤氢氧同位素组成,底苏铅锌矿石英的  $\delta^{18}\text{O}$  等于 17.02%,大梁子铅锌矿为 11.58%。底苏矿床石英包裹体水的  $\delta\text{D}$  值为  $-96.3\%$ ,大梁子矿床为  $-74.6\%$ <sup>[13]</sup>。又如新疆阿希金矿矿体赋存于成群产出的放射状和环形的断裂带中,至少有四次矿液活动。每次矿液成分、稀土配分、氧逸度和硫逸度均不相同,从第一阶段到第二阶段成矿流体向较还原状态演化,从第二到第四阶段,成矿流体的氧化性增强,第一阶段脉体为轻稀土富集型,第二和第四阶段属于平坦型<sup>[9]</sup>。

闪锌矿物 Fe 含量随矿化阶段的年青化变化不大,是因为其与闪锌矿形成时的温度和压力密切相关<sup>[15]</sup>。矿床形成过程中通常形成时间的渐晚,压力减少,温度降低。

## 参考文献 (References):

- [1] 王濮, 潘兆枢, 翁玲宝. 系统矿物学(上)[M]. 北京: 地质出版社, 1982:1-263.  
Wang Pu, Pan Zhaolu, Weng Lingbao. System of mineralogy (The First Volume) [M]. Beijing: Geological Publishing House, 1982:1-263. (in Chinese)
- [2] 刘英俊, 曹励明, 李兆麟, 王鹤年, 储同庆, 张景荣. 元素地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1984: 1-357.  
Liu Yingjun, Cao Liming, Li Zhaolin, Wang Henian, Chu Tongqing, Zhang Jingrong. Elements Geochemistry[M]. Beijing: Science Press, 1984:1-357. (in Chinese)
- [3] 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: 1-357.  
Tu Guangzhi, *et al.* Geochemical stratabound deposits in China (The First Volume)[M]. Beijing: Science Press, 1984:1-357. (in Chinese)
- [4] 中国矿床编委会. 中国矿床(上)[M]. 北京: 地质出版社, 1989: 1-191.  
Deposits of China Editorial Board. Deposits of China[M]. Beijing: Science Press, 1989: 1-191.
- [5] 刘铁庚, 叶霖, 周家喜, 王兴理. 闪锌矿中的 Cd 主要类质同象置换 Fe 而不是 Zn[J]. 矿物学报, 2010, 30(2): 179-184.  
Liu Tiegeng, Ye Lin, Zhou Jiayi, Wang Xingli. Cd Primarily replaces Fe but not Zn in sphalerite[J]. Acta Mineralogica Sinica, 2010, 30(2): 179-184. (in Chinese with English abstract)
- [6] 范德廉, 张涛, 叶杰, 等. 中国黑色岩系及有关矿床[M]. 北京: 科学出版社, 2004:1-256.  
Fan Delian, Zhang Tao, Ye Jie, *et al.* Chinese black shales and related deposit[M]. Beijing: Science Press, 2004:1-256. (in Chinese)
- [7] 王乾, 顾雪祥, 付少洪, 章明, 李发源. 云南会泽铅锌矿床分散元素镉锗镓的富集规律[J]. 沉积与特提斯地质, 2008, 28(4): 69-73.  
Wang Qian, Gu Xuexiang, Fu Shaohong, Zhang Ming, Li Fayuan. Enrichment of the dispersed elements Cd, Ge and Ga in the Huize leadzinc deposit[J]. Yunnan Sedimentary Geology and Tethyan Geology, 2008, 28(4): 69-73. (in Chinese with English abstract)
- [8] 朱赖民, 袁海华, 栾世伟. 四川底苏、会东大梁子铅锌矿微量元素标型特征及其研究意义[J]. 四川地质学报, 1995, 15(1): 49-55.  
Zhu Laimin, Yuan Haihua, Luan Shiwei. Typomorphic characteristic and their significance of minor elements of sphalerite from Disu and Daliangzi Pb-Zn deposits, Sichuan[J]. Acta Geologica Sichuan, 1995, 15(1): 49-55. (in Chinese with English abstract)
- [9] 张相川. 广西老厂铅锌矿田方铅矿和闪锌矿微量元素特征及其成因探讨[J]. 广西地质, 1995, 8(1): 15-22.  
Zhang Xiangchuan. Features of trace elements of galena and sphalerite in Laochang Pb-Zn orefield of Guangxi discussion on its genesis[J]. Guangxi Geology, 1995, 8(1): 15-22. (in Chinese with English abstract)
- [10] 安芳, 朱永峰. 新疆阿希金矿矿床地质和地球化学研究[J]. 矿床地质, 2009, 28(2): 143-156.  
An Fang, Zhu Yongfeng. Geology and geochemistry of Axi gold deposit, Xinjiang[J]. Mineral Deposits, 2009, 28(2): 143-156. (in Chinese with English abstract)
- [11] 王育民, 朱家鳌, 余琼华. 湖南铅锌矿地质[M]. 北京: 地质出版社, 1988: 1-172.  
Wang Yumin, Zhu Jiaao, Yu Qionghua. Geology of Lead-Zinc deposits in Hunan, China[M]. Beijing: Science Press, 1988:1-172. (in Chinese)
- [12] 邹正光. 姚林闪锌矿的矿物学特征[J]. 湖南地质, 1993, 12(2): 102-106.  
Zou Zhengguang. Study of mineralogical characteristics of sphalerite from Taolin Hunan[J]. Hunan Geology, 1993, 12(2): 102-106. (in Chinese with English abstract)
- [13] 朱赖民, 袁海华, 栾世伟. 四川底苏、大梁子铅锌矿床同位素地球化学特征及成矿物质来源探讨[J]. 矿物岩石, 1995, 15(3): 72-79.  
Zhu Laimin, Yuan Haihua, Luan Shiwei. A study of isotopic geochemical features and mineralogical material source of the Disu and Daliangzi Pb-Zn deposits, Sichuan[J]. 1995, 15(2): 72-79. (in Chinese with English abstract)
- [14] 张裴培. 康滇地轴超大型铅锌矿床微量元素地球化学特征对比[J]. 湖南有色金属, 2009, 25(2): 2-7.  
Zhang Peipei. A comparison of geochemistry of Microelement characters among superhuge Pb-Zn deposits in Kangdian area[J]. Hunan Nonferrous Metals, 2009, 25(2): 2-7. (in Chinese with English abstract)
- [15] John L, Steven D, Sco T, Ford C E. Phase relations in the Fe-Zn-S system to 5 kbars and temperatures between 325°C and 150°C[J]. Economic Geology, 1993, 88: 1880-1903.