

(25) 717-721

浙东地区银铅锌矿床菱锰矿的形成 与银的矿化关系初探^{*}

魏元柏 赵宇

(南京大学地球科学系, 210093, 南京)

P 618.205

摘 要 通过对浙东地区银铅锌矿床的地质特征、菱锰矿的矿物学特征及锰、银的成矿地球化学特征的分析, 结合该区矿床中成矿物理化学条件的研究成果, 指出: 尽管菱锰矿与银矿物紧密伴(共)生, 但菱锰矿并非银的载体矿物, 菱锰矿与银矿物的相伴产出主要是作为银多金属矿床中的锰和银在成矿时间和空间上具有很好的相关性, 菱锰矿和银矿物在成矿物理化学条件方面的相似性及菱锰矿的形成加速了自然银的析出等因素所造成的。

关键词 银多金属矿床, 锰与银的关系, 浙江东部

分类号 P5.59

锰,
银铅锌矿床、菱锰矿、银、矿化

0 引言

Boyle, R. W. (1968) 曾经指出, 含 锰碳酸盐与银存在着平行的富集关系。Кривова, В. В (1983) 指出, 多金属矿床中常可见到锰和银的组合。Сахарова, М. С (1983) 指出, 锰矿物可以作为银多金属矿床的一种找矿标志。Берман, Б. С (1981)、刘守贵 (1988)、王寒竹 (1991) 都指出, 锰氧化物或锰帽是寻找银多金属矿床的良好标志。李静东等 (1981) 对河北涿鹿相广 锰银矿床中 Mn—Ag 含量进行了数量统计分析, 结果表明 Mn 和 Ag 之间存在着很好的正相关关系。由此可知, 国内外大量的矿床地质实际表明, 在银多金属矿床中, 锰矿物的形成与银的矿化存在着十分密切的联系, 锰矿物与银矿物在空间上紧密伴(或共)生。然而 Mn 和 Ag 是两个地球化学性质相差较大的元素, 它们在银多金属矿床中为何能有机地联系起来? 尽管国内外许多学者注意到了这种现象, 但其原因至今未搞清楚。本文作者试图以浙东地区银铅锌矿床为例, 对锰和银热液矿化的伴(共)生机制作一初步探讨。

1 浙东地区银铅锌矿床的一般特征

1.1 矿床地质特征 浙东地区银铅锌矿床均产于中生代火山岩系中, 与多旋回火山作用晚

^{*} 收稿日期: 1995-11-20

第一作者简介: 魏元柏, 男, 1957 年 2 月出生, 副教授, 矿物学专业, 已发表“浙江大岭口银铅锌矿床主要硫化物的标型特征”等论文

期富硅高钾贫钠的酸性次火山岩类的火山期后热液活动有关。矿床明显受到火山基底断裂和火山构造的双重控制,其矿体形态多为脉状、透镜状,其主要金属矿物为方铅矿、闪锌矿、黄铁矿、黄铜矿及自然银、辉银矿、砷硫银矿等。此外,在矿体之浅部均可见到较多的菱锰矿,其含量多少与矿石含银量的高低呈正相关关系,矿石常见有半自形晶粒结构、交代结构及固熔体分离结构。矿石构造为浸染状、脉状、细脉浸染状、团块状、角砾状等,矿区内围岩蚀变强烈,主要为硅化、绢云母化、绿泥石化、碳酸盐化等。

1.2 菱锰矿的矿物学特征 浙东地区银铅锌矿床中的菱锰矿主要分布于矿床之浅部,与晚期之银铅锌矿石相伴生。表 1 为浙东地区银铅锌矿床中菱锰矿的组成特征。它表明,不同矿床中的菱锰矿,其 MnCO_3 、 FeCO_3 、 MgCO_3 和 CaCO_3 平均分子比分别为 0.936、0.035、0.007 和 0.022,显然均属狭义的菱锰矿。在微量元素方面表现为富 Ni 贫 Co (Co/Ni 比值为 0.307~0.594)、富 Ba 贫 Sr (Ba/Sr 比值为 10.472~21.197)。全部样品均未检出 Ag (电子探针分析),说明菱锰矿基本不含银。从菱锰矿的成分特征来看,与沉积成因者不同 (魏元柏等, 1995)

表 1 浙东地区银铅锌矿床中菱锰矿的组成
Table 1 Composition of rhodochrosite from silver-lead-zinc
ore deposit in the East Zhejiang Province

矿床名称	样号	MnCO_3	FeCO_3	MgCO_3	CaCO_3
五部	HW-02	0.949	0.029	0.002	0.020
	HW-05	0.947	0.035	0.002	0.016
	HW-10	0.921	0.047	0.005	0.027
大岭口	TD-04	0.943	0.047	0.002	0.008
	TD-08	0.935	0.049	0.004	0.013
	TD-15	0.935	0.048	0.004	0.013
	TD-17	0.935	0.052	0.002	0.011
	T-3	0.952	0.019	0.005	0.25
	T-5	0.947	0.013	0.007	0.033
	T-1	0.916	0.044	0.002	0.037
拔茅	B-33*	0.917	0.002	0.042	0.039

(*据董平 1989 南京地质矿产研究所硕士研究生毕业论文)

1.3 银的赋存状态特征 浙东地区银多金属矿床中,一般在成矿早期阶段,银主要呈分散状态分布于硫化物中,而晚期则主要以银的独立矿物形式产出,故而一般具有上(浅部)高下(深部)低的特点(表 2)。从银的主要载体矿物方铅矿、闪锌矿、黄铁矿中银的配分率来看则正好相反(表 3),即硫化物中银的占有率下部高上部低,与矿床中含银量上部高下部低的特征正好相反。这充分说明,在相对较浅部位的高含量的银主要以银的独立矿物形式出现,即银的独立矿物主要出现在较浅部位,为成矿作用晚期的产物。

表2 五部矿床中矿体不同标高间 Ag 的平均相对量
Table 2 Relative average content for Ag in different orebody elevation

标高间距 (m)	工程数(个)	Ag 的 相对量	标高间距 (m)	工程数(个)	Ag 的 相对量
700~600	9	375.20	300~200	19	35.60
600~500	33	153.6	200~100	11	44.0
500~400	24	78.0	100~0	6	27.2
400~300	25	46.4			

(据郑人杰、谢从智,1984)

表3 五部矿床中不同标高主要金属硫化物中 Ag 的配分率

Table 3 Distribution ratio of Ag in major metal-sulphides
from different elevation

取样标高 (m)	样品件数	硫化物中 Ag 占矿物中银量比例(%)			
		方铅矿	交锌矿	黄铁矿	合计
500m 以上	3	17.16	10.42	17.79	45.37
400~500	6	29.51	24.48	4.98	58.97
300~400	4	42.53	32.36	6.01	80.90
200~300	1	32.20	29.25	14.90	76.35
100~200	2	76.52	18.80	2.59	97.91
0~100	3	46.62	26.71	13.64	86.97
全矿体平均		32.32	23.06	10.17	65.55

(据郑人杰、谢从智,1984)

2 锰银矿化共生机制探讨

2.1 锰和银在成矿时间和空间上的相关性 锰是亲氧元素,易与 O^2 、 CO_3^{2-} 结合,在热液作用早期氧的浓度很低,热液中 H_2S 对矿物的形成起主要作用,由于热液中 Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 等的存在, S^{2-} 首先与这些离子结合成硫化物。从 Mn^{2+} 的地球化学性质来看(刘英俊等,1984),它只能留到晚期的热液中,因为在热液早期阶段,温度较高,且热液呈偏酸性, Mn^{2+} 除了形成络合物外,还能与 HCO_3^- 构成易溶的重碳酸盐进行迁移。随着温度的降低,热液由酸性向碱性演化,各种碳酸盐的配合物稳定性降低而发生解离,使得热液中出现相对较多的 CO_3^{2-} 自由基。同时,锰的络合物发生解离,热液中 Mn^{2+} 离子浓度变大,则 Mn^{2+} 与 CO_3^{2-} 结合成难溶的锰碳酸盐(菱锰矿)沉淀。此外,从浙东地区矿床地质特征来看,在热液作用晚期,热液上升至裂隙发育地段,由于外压力的降低,还会引起 CO_2 的逸失,使得易溶的重碳酸盐化合物发生分解而形成难溶的菱锰矿沉淀:。



前已述及,作为多金属矿床中之银的独立矿物主要形成于成矿作用晚期。从前面讨论的浙东地区银铅锌矿床中银的赋存状态来看,只有到晚期热液阶段,且在近地表附近才出现大量的银矿物沉淀。由于银矿物和锰矿物均为成矿晚期作用的产物,这使得它们在成矿时间和空间上具有很好的相关性。

2.2 菱锰矿和银矿物之成矿物理化学条件的一致性 研究表明,浙东地区银铅锌矿床

中主要银矿物与菱锰矿属同一成矿阶段之产物,其成矿温度为 200°C , pH 值为 6.7(相应温度下的 pH 值), $\lg f_{\text{O}_2}$ 为 $-4.5 \sim -42.6$, 菱锰矿包裹体液相之 pH 值为 $7.8 \sim 8.4$ (Wei Yuan-bo 等, 1993)。从图 1 和图 2 来看, 菱锰矿稳定存在的 pH 区域与 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}$ 的稳定区域具有较好的重迭性, 亦即菱锰矿沉淀的条件正是有利于银矿物析出的条件。因此二者能够紧密共生。

2.3 菱锰矿的形成加速了银矿物的析出 实验研究表明, 在 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 和 $[\text{HCO}_3]^-$ 存在于含银的溶液时, 降低了银的沉淀速度, 且 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 的影响比 $[\text{HCO}_3]^-$ 要大, 这是因为在含银溶液中加入 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 提高了金属还原反应过程的电动势达 $30 \sim 40$ 毫伏 (Сахарова, М. С. 1980), 当 Mn^{2+} 与 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 形成难溶的 MnCO_3 时, 消耗了大量的 $[\text{CO}_3]^{2-}$, 这加速了银的沉淀速度, 促进了银矿物(主要是自然银)的析出, 故在菱锰矿富集地段, 除有银的硫化物外, 还有大量的自然银产出。

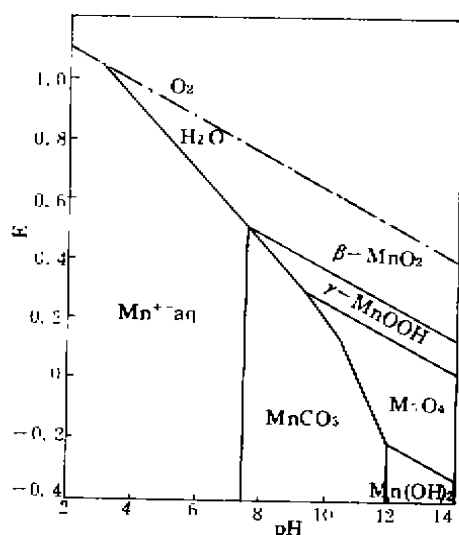


图 1 Mn 的氧化物、碳酸盐的 Eh—pH 图解
(据 Briker, O. 1965)

Fig. 1 Eh—pH diagram for some manganese oxides and manganese carbonate

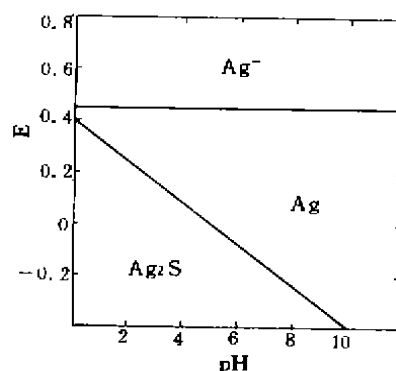


图 2 银的 Eh—pH 图(据 Maynard, J. B. 1983)

Fig. 2 Eh—pH diagram for Ag

3 结论

综上所述, 尽管菱锰矿与银矿物紧密伴生(或共生), 但菱锰矿并非银的载体矿物, 菱锰矿与银矿物的相伴产出主要是作为银多金属矿床中的锰和银在成矿时间和空间上的相关性及菱锰矿和银矿物在成矿物理化学条件方面的相似性, 加之菱锰矿的形成加速了自然银的析出所造成的。

参 考 文 献

- 1 Крикова В. В. Марганцевая Минерализация Как поисковый признак золото — серебряных Руд. Москва: Наука. 1983, 48~59
- 2 Сахарова М. С. Электрохимические Методы Исследования природного Минерообразования. Москва: МГУ. 1983, 88~104

- 3 魏元柏,赵宇.浙东地区银多金属矿床中菱锰矿的矿物学特征.地质找矿论丛,1995,10(4):40~47
- 4 郑人杰,谢从智.浙江五部铅锌矿床中银分布规律的初步探讨.矿床地质,1984,3(1):19~25
- 5 刘英俊,曹励明,李兆麟等.元素地球化学,北京:科学出版社,1984.77~85
- 6 Bricker O. Some stability relations in the system $Mn-O_2-H_2O$ at 35° and one atmosphere total pressure. Amer. Mineral, 1965, 50(9): 1296~1353
- 7 Maynard J B. Geochemistry of Sedimentary Ore Deposits. New York, Heidelberg, Berlin, 1983, 63~88, 121~145
- 8 Wei Yuanbo, Chen Wu. Physicochemical Conditions during the Formation of Dalingkou Ag—Pb—Zn Deposit in Zhejiang Province. Chinese Journal of Geochemistry, 1993, 12(3): 252~260
- 9 Сахарова М. С. Особенности процесса Осаждения СаМорожного Серебра в зависимости от состава растворов. геохимия, 1980, 5: 680~687

PRELIMINARY STUDIES ON THE RELATIONSHIP OF THE SILVER MINERALIZATION AND THE FORMING OF RHODOCHROSITE FROM THE Ag—Pb—Zn ORE DEPOSIT IN EAST ZHEJIANG PROVINCE

Wei Yuanbo Zhao Yu

(Department of Earth Sciences, Nanjing University, 210093, Nanjing, PRC)

Abstract In combination with the studies on the physiochemical condition of mineralization of Ag-Pb-Zn ore deposits in Zhejiang Province, the authors examined their geological characteristics and the mineralogical characteristics of the rhodochrosite from these ore deposits. Also the geochemical characteristics of Mn-Ag mineralization are analyzed. The authors come to the conclusions that the rhodochrosite is not the carrier of Ag although it is immediately paragenetic with Ag-bearing minerals. This paragenesis is mainly attributed to the perfect time-space correlation of Mn and Ag ore mineralization in silver-polymetal deposit, and the similarities of physiochemical mineralization conditions for rhodochrosite and Ag-bearing minerals. In addition the forming of rhodochrosite facilitates the separation of native silver.

Keywords silver-polymetal deposit, the correlation of Mn and Ag, East Zhejiang province