

<http://www.geojournals.cn/dzxb/ch/index.aspx>

锡铁山铅锌矿床氧化带形成的 物理化学条件

叶庆同

(中国地质科学院矿床地质研究所)

锡铁山铅锌矿床氧化带发育得很完善,是我国西北干旱地区铅锌矿氧化带的一个典型代表。在 1958 年矿床勘探过程中,原西北地质局锡铁山地质队的同志和中国科学院地球化学研究所涂光炽、李锡林等同志曾做过研究^[1-4],在氧化带的矿物、分带和发育特征等方面取得了大量的实际资料和认识。现在,由于露天和地下开采,矿床氧化带几乎全部被揭露出来,这为深入研究提供了有利条件。1980 年我们在青海省地质局、青海省地质研究所和锡铁山铅锌矿等单位的支持和帮助下,在前人工作基础上,对矿床氧化带进行了较系统的观察和研究。本文主要论述该铅锌矿氧化带形成的物理化学条件和成矿机理。

一、矿床地质概况

锡铁山铅锌矿床位于祁连山最南侧,柴达木盆地东北缘的一个北西向大断裂带上。这里,地形高峻,切割较厉害;气候干燥,降雨量稀少。

矿床产于奥陶系(?)锡铁山群绿色变质火山沉积岩系中。锡铁山群的岩石组成主要为石英绢云绿泥片岩、绢云绿泥片岩、石墨片岩、钙质片岩、大理岩、绿泥石板岩、石英长石玢岩和角闪石英玢岩等。地层走向北西,倾向北东,倾角 60° — 80° 。矿区内构造复杂,褶皱和断裂发育,其中以矿床中部的锡铁山倒转背斜最为重要。在该背斜两翼,分布有三个大致相互平行的含矿带(图 1)。

铅锌矿体在含矿带内主要呈似层状和透镜状,其次是似脉状和囊状。它们多产在大理岩和片岩接触部位,有的产在大理岩中或绢云绿泥片岩中。矿体的产状和围岩产状基本上一致。产于大理岩中的矿体主要由致密块状、斑点状、条带状方铅矿闪锌矿矿石和方铅矿矿石组成;在矿体边部和尖灭部分黄铁矿含量增多,变为方铅矿闪锌矿黄铁矿矿石。产在片岩中的矿体主要由浸染状和细脉浸染状黄铁矿闪锌矿矿石构成,局部夹有致密块状矿石的小透镜体。矿体的围岩蚀变弱,有黄铁矿化、重晶石化等。

矿石的矿物成分复杂,主要有方铅矿、闪锌矿、黄铁矿、胶状黄铁矿、白铁矿、方解石、菱铁矿、石英、绿泥石和绢云母等,少量磁黄铁矿、黄铜矿、重晶石、菱铁矿等,微量硫盐矿物、金银矿物和黄锡矿等。矿物的粒度粗大,铅锌品位高, $Pb:Zn$ 为 $1:1.0$ — $1:1.4$ 。

注:我所李学山同志参加了部分野外工作,孙淑琼同志参加了部分矿物鉴定工作。

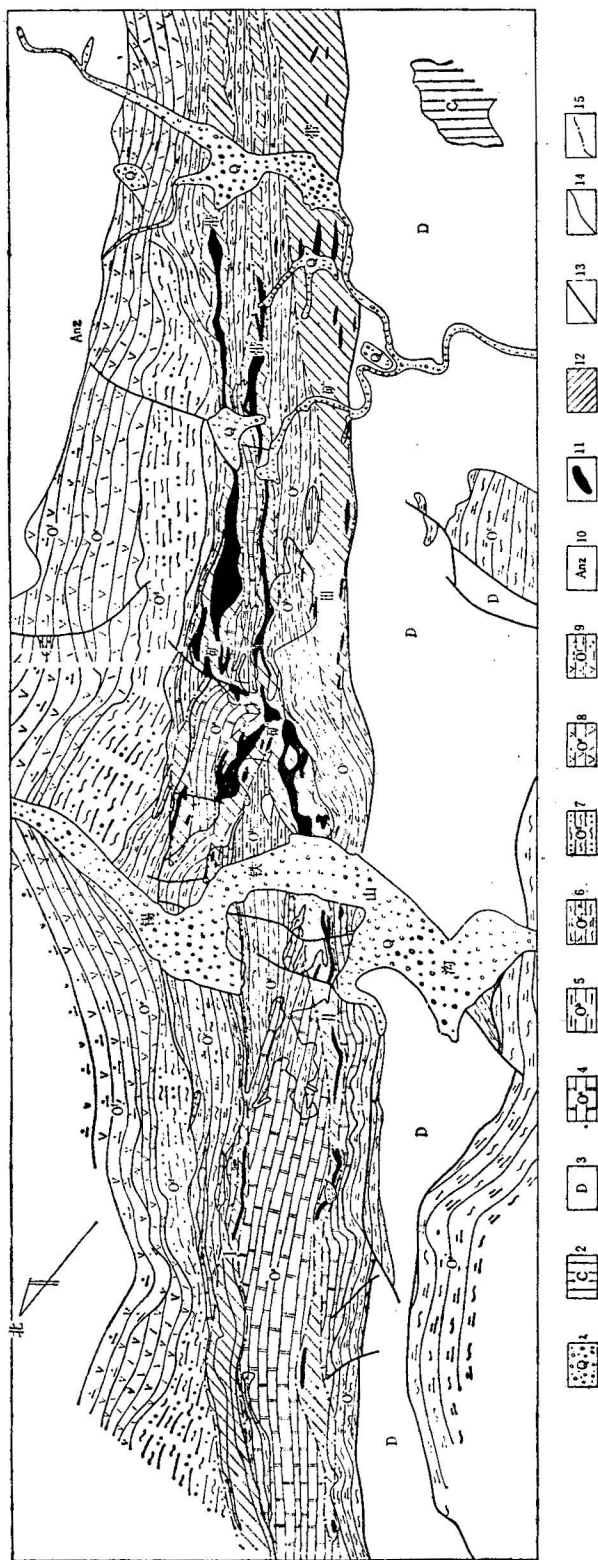


图 1 锡铁山铅锌矿床地质略图

(据原西北地质局锡铁山地质队和锡铁山铅锌矿山资料编)

1. 第四纪冲积、坡积层; 2. 石炭纪砂页岩层; 3. 泥盆纪紫色砂砾岩层; 4-9. 奥陶系(?)锡铁山群; 4. 大理岩; 5. 石墨片岩; 6. 绢云绿泥片岩; 7. 绿泥石板岩;
8. 石英长石玢岩; 9. 角闪石英英玢岩; 10. 前震旦系片麻岩-片岩系; 11. 铅锌矿体; 12. 含矿带; 13. 断层; 14. 地质界线; 15. 矿带界线

铅锌矿体多出露地表,或者埋藏很浅,氧化带很发育。在矿体露头上呈现一片黄色、褐黄色、淡绿黄色土状风化物。

二、氧化带的形态和深度

锡铁山氧化矿体的形态和产状,与原生矿体的形态和产状基本上一致,没有明显的膨胀变形现象。由于降雨量很少和地下水位很深,矿体的石英绢云绿泥片岩围岩在酸性溶液作用下不能被大量淋失,从而阻碍了矿体氧化带的扩散;大理岩围岩在酸性溶液作用下发生石膏化,使它处于较稳定的状态,有时沿矿体与大理岩接触处或者大理岩的裂隙处形成小溶洞,但是溶洞壁石膏化,或者被石膏晶簇和自然硫所充填,使大理岩围岩保持稳定和坚固的状态,未引起围岩塌陷。所以,锡铁山氧化矿体发育在原生矿体范围内,在地表保持着正常的地形和地貌。

矿体氧化带的深度,受地形、断裂、矿体规模、围岩性质和剥蚀情况等因素控制,一般在 10—30 米左右,最深处 60 米左右。

三、氧化带的分带特征

1. 垂直分带

由于矿床各地段地质构造情况的差异,氧化带的发育情况不完全相同(表 1)。在矿床西北段,以 29 号浅井为代表,氧化带的特点是深度小,分带较简单,以铁帽为主,其它亚带不很发育。在矿床中段,以 17 号竖井为代表,氧化带的特点是深度大,分带较复杂,以铁矾类矿物大量堆积为主,褐铁矿亚带很不发育,钠铁矾(Natrojarosite)常常直接出露在地表。在矿床总体上,氧化带的垂直分带(从上往下)如下:

褐铁矿亚带 它在地表或近地表不连续发育,垂直厚度为 0.0—5.0 米。在厚度较大的地段,如矿床西北段,按主要矿物组成,又可分为两层:上部为硬锰矿-褐铁矿层,下部为菱锌矿¹⁾-褐铁矿层。

钠铁矾亚带 它的垂直厚度为 2.0—23.0 米,是矿床中段氧化带的重要组成部分。在该亚带顶部常伴有少量褐铁矿产出,在其底部伴有石膏和自然硫产出。

松散的石膏-自然硫-石英亚带(以下简称石英亚带) 它发育普遍,垂直厚度为 0.5—8.0 米。在该亚带中石膏、自然硫和石英的含量,沿走向和垂直方向都有很大的变化,甚至在一个浅井的相对两壁上都可以见到这种变化。尽管如此,该亚带的矿物组成总是以石英为主。此外,该亚带还经常夹有铅矾团块和薄层,它们在不少块段中具有一定的规模,是重要的开采对象之一。

纤铁矾(Fibroferrite)亚带或赤铁矾(Botryogen)-叶绿矾(Copiapite)亚带

它们的垂直厚度为 0.0—7.0 米。纤铁矾亚带在 17 号竖井处发育得最好,沿走向向两端过渡为赤铁矾-叶绿矾亚带。

1) 菱锌矿和水锌矿的电子探针分析由矿床地质研究所王文瑛同志完成;X 光粉晶分析由陕西省地质局实验室薛立先同志完成。

水绿矾-次生黄铁矿亚带(以下简称水绿矾(Melanterite)亚带) 它的垂直厚度为0.1—17.0米。

在水绿矾亚带之下为半氧化矿,没有次生富集带。氧化矿石渐变为半氧化矿石,而后者比较快地过渡为原生矿带。

各氧化亚带之间的界限比较清晰,但是很不平整,波浪起伏;有时在不同氧化亚带接触处有互层现象,或者呈较迅速的渐变过渡。各亚带的垂直厚度的变化均很大,常常突然增厚或者变薄、尖灭,因而沿走向是断断续续的。

2. 主要化学成分变化

从表1和图1中可以看出,氧化带各亚带的化学成分和它们的主要矿物组合一样,作有规律的变化。

硅 与原生矿石的 SiO_2 含量相比较,硅在石英亚带和纤铁矾亚带中显著富集,主要呈石英产出。在铁帽中除了石英外,还有少量多水高岭石产出。

铁 铁在石英亚带以上明显富集,主要呈褐铁矿和钠铁矾产出。在石英亚带,铁被大量淋滤,含量显著减少。在石英亚带以下的各亚带中,铁变化的特点是,向深部高价铁含量逐渐减少,而低价铁含量逐渐增加,相应地在矿物组成上也发生变化,高价铁矾类矿物逐渐被低价铁矾类矿物所代替,最终出现次生黄铁矿。

锰 氧化矿中锰含量,普遍比原生矿中锰含量要低,只是在褐铁矿亚带上部有所富集,呈硬锰矿和软锰矿等产出。锰在原生矿中主要呈类质同象杂质赋存于闪锌矿中(MnO 0.11—0.17%)¹⁾。在闪锌矿氧化时,锌和锰发生分离,大部分锰被酸性溶液带走。铁帽中的锰,可能部分来源于闪锌矿,部分来源于风化了围岩。

钙 钙是原生矿石的主要组分之一,在氧化矿石中它的含量降低了,只是在石英亚带中有所富集,主要呈石膏产出,有时有微量一水石膏和半水石膏等产出。

铅和锌 它们在原生硫化矿石中按1:1.0—1:1.4(Pb:Zn)紧密共生。由于铅和锌的地球化学性质差异,在氧化过程中相当一部分锌被淋失,而铅相对较稳定,因而使铅锌比值发生很大变化。铅在锡铁山氧化带中的变化,与该地段原生矿石中方铅矿含量变化有关,通常在石英亚带中明显富集,主要呈铅矾产出。与原生硫化矿石相比较,锌只是在褐铁矿亚带中,特别是在该亚带的下部含量较高,主要呈菱锌矿和少量水锌矿产出。这说明在褐铁矿亚带形成以后,这里不仅不再有游离酸,而且出现了弱碱性溶液。在处于硫酸盐阶段的亚带中,锌很难从矿水中沉淀出来,其中一部分类质同象交代铁,形成含锌的钠铁矾、锌水绿矾、锌赤铁矾等^[3,4],另一部分被带出矿体范围。由于含 ZnSO_4 的溶液与矿体旁的大理岩发生作用,使锌沿裂隙呈菱锌矿细脉沉淀下来。

钠和钾 它们主要富集在钠铁矾亚带和褐铁矿亚带中,而且 $\text{Na}_2\text{O} \gg \text{K}_2\text{O}$ 。钠和钾在原生矿中含量并不高(Na_2O 0.07—0.22%, K_2O 0.04—0.20%)²⁾,主要由绢云母、绿泥石等引起。在近矿的绿泥石绢云母片岩中,它们的含量较高(Na_2O 3.34—4.38%, K_2O 0.92—2.01%);但是在岩石风化后,它们的含量显著减少(Na_2O 0.20—0.58%, K_2O 0.10—0.34%)。这说明,钠和钾主要是从风化围岩带入的,并在氧化带上部富集。

1) 据锡铁山地质队的单矿物化学分析资料。

2) 由中国地质科学院岩矿测试技术研究所吴增淑、邵济馨同志完成,以下均同。

表 1 锡铁山铅锌矿床氧化

工程号	氧化分带		厚度(M)	矿 物 成 分		
	带	亚 带		主 要	次 要	微 量
井底号 29	氧化带	褐铁矿	5	褐铁矿、针铁矿、水赤铁矿、硬锰矿、菱铁矿	软锰矿、水锌矿、铅矾、石英	多水高岭石、石膏
		钠铁矾	2	钠铁矾、铅矾	石膏、石英、针铁矿、水赤铁矿	菱锌矿、白铅矿
		石膏-自然硫-石英	1	铅矾、自然硫、石膏、石英	钠铁矾、叶绿矾	纤铁矾、粒铁矾 (Roemerite)
		纤铁矾-水绿矾	0.5	纤铁矾、叶绿矾、水绿矾	铅矾、黄铁矿、石膏、石英	粒铁矾、赤铁矾、方铅矿
	原生带	半氧化矿	3	方铅矿、黄铁矿	铅矾、水绿矾、石膏、石英	闪锌矿、方解石
				方铅矿、闪锌矿、黄铁矿、方解石	胶状黄铁矿、石英、白铁矿	磁黄铁矿、黝铜矿、黄铜矿、辉银矿
井底号 17	氧化带	褐铁矿	0.5	褐铁矿、针铁矿、石膏	硬锰矿、软锰矿、菱锌矿、铅矾	多水高岭石
		钠铁矾	23	钠铁矾	铅矾、石膏	针铁矿、水赤铁矿、自然硫、石英
		石膏-自然硫-石英	8	石膏、自然硫、石英、铅矾	粒铁矾、钠铁矾	纤铁矾、叶绿矾
		纤铁矾	7	纤铁矾、叶绿矾、赤铁矾、石英	粒铁矾、石膏、铅矾	纤钠铁矾 (Sideronatriite)*、单斜钠铁矾*
		水绿矾-次生黄铁矿	17	水绿矾、次生黄铁矿	纤铁矾、叶绿矾、粒铁矾、胆矾、石英	石膏、铅矾、方铅矿、一水石膏*、半水石膏*、毛矾石、铁明矾 (Halotrichite)
	原生带	半氧化矿	5	黄铁矿、方铅矿	铅矾、水绿矾、石膏、石英	粒铁矾、胆矾、白铁矿、闪锌矿、方解石
				黄铁矿、闪锌矿、方铅矿、方解石	胶状黄铁矿、石英、绿泥石、绢云母、菱铁矿	磁黄铁矿、白铁矿、黄铜矿、黝铜矿、重晶石、黄锡矿、自然金、辉银矿

注：样品化学全分析由中国地质科学院岩矿测试技术研究所吴增淑、邵济馨同志完成。Au 和 Ag 单位为 g/T。

金和银 硫化矿床氧化带的含金性受到了特别重视。据锡铁山地质队分析资料，锡铁山原生硫化矿石含金量比较高，但是含量变化较大。矿相研究表明，金主要呈自然金产出，与黄铁矿、黄铜矿共生，粒径多在 70 微米以下。黄铁矿单矿物分析结果表明，金含量变化较大，在 3—17 克/吨¹⁾，可能与金在黄铁矿中分布不均匀有关。两个氧化带剖面较系统分析表明(表 1)，金在铁帽下部、石英亚带和半氧化矿石中有所富集。阿尔波夫^[5]认为，金在氧化带中迁移情况与自然金粒大小有关，大的金粒进行重力迁移，而小的金粒呈胶体

1) 单矿物分析由曾祥灿、史世云、刘兰芳同志完成，以下均同。

带的矿物成分和化学成分

平 均 化 学 成 分 (重 量 %)																			
样品数	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	MnO	Pb	Cu	Zn	Na ₂ O	K ₂ O	S	CO ₂	H ₂ O ⁺	H ₂ O ⁻	Au	Ag	总计
4	2.80	0.00	62.97	—	0.48	0.13	3.52	3.09	0.014	3.61	—	—	1.37	—	18.46	1.94	0.8	70	99.38
3	2.09	1.51	31.60	—	0.64	0.37	0.33	5.74	0.218	20.53	0.31	0.00	2.08	16.57	16.56	1.29	6.4	750	99.84
2	0.50	0.01	41.75	—	0.39	0.13	0.05	31.80	0.09	0.87	2.18	0.04	9.76	0.70	10.12	0.76	1.0	100	99.15
2	4.80	—	0.14	0.03	1.24	0.024	0.004	66.93	0.01	0.05	0.05	0.01	26.38	—	0.78	0.16	2.8	240	100.61
2	1.64	—	8.50	37.95	0.81	0.023	0.037	6.48	0.06	1.48	0.03	0.01	35.41	—	6.71	0.66	0.4	50	99.80
2	2.83	0.20	1.24	28.98	8.67	0.35	0.07	6.80	0.14	4.32	0.10	0.05	25.12	17.10	3.21	0.96	2.9	160	100.14
2	3.01	0.31	—	28.10	10.24	0.45	0.21	6.76	0.04	8.10	0.10	0.07	28.15	14.21	0.80	0.12	2.0	270	100.67
1	0.08	2.25	25.05	—	15.15	0.99	1.13	0.26	0.008	9.54	0.89	0.03	16.52	15.03	11.48	1.42	1.4	30	99.83
6	0.90	—	39.25	—	5.30	0.08	0.00	1.25	0.005	1.01	4.91	0.17	33.42	0.00	13.47	0.30	1.8	30	100.07
5	16.06	—	0.55	—	10.58	0.07	0.004	26.54	0.02	0.05	0.05	—	38.63	0.00	7.16	0.44	4.5	350	100.15
4	21.42	—	11.04	2.57	5.63	0.68	0.01	1.07	0.02	0.07	0.15	0.04	37.70	0.00	10.99	8.66	0.4	15	100.05
5	8.74	0.26	20.68	3.58	5.19	0.41	0.10	3.37	0.15	2.25	0.15	0.10	30.92	0.33	20.01	3.75	1.2	140	99.99
3	7.12	0.84	3.13	17.54	7.38	0.41	0.12	6.84	0.04	3.89	0.20	0.16	35.12	12.66	3.41	0.98	4.5	100	99.84
2	6.76	1.03	1.35	18.82	7.14	0.44	0.24	8.20	0.06	13.64	0.16	0.13	26.14	14.42	0.60	0.10	2.0	250	100.23

* 据文献[3]资料。

溶液和真溶液状态迁移。在铁帽下部的样品人工重砂中可以见到 0.1—0.5 毫米大小的自然金粒,可能和大粒金重力迁移或者微粒金再结晶生长有关。但是,在石英亚带和半氧化矿石中却没有见到较大的自然金粒。在这些地段,特别是在石英亚带中,由于酸性溶液的淋滤,大量较活泼的元素被带走,可能使金相对变富了。

银在原生硫化矿石中主要呈辉银矿产出,在方铅矿中也含有许多银(120—470 克/吨)。在氧化带中银没有金稳定,易被矿水迁移。因此,在氧化矿石中银品位显著降低,只是在矿床西北段的褐铁矿亚带下部和矿床中段的石英亚带中银含量稍高,这可能与铅的富集有关。

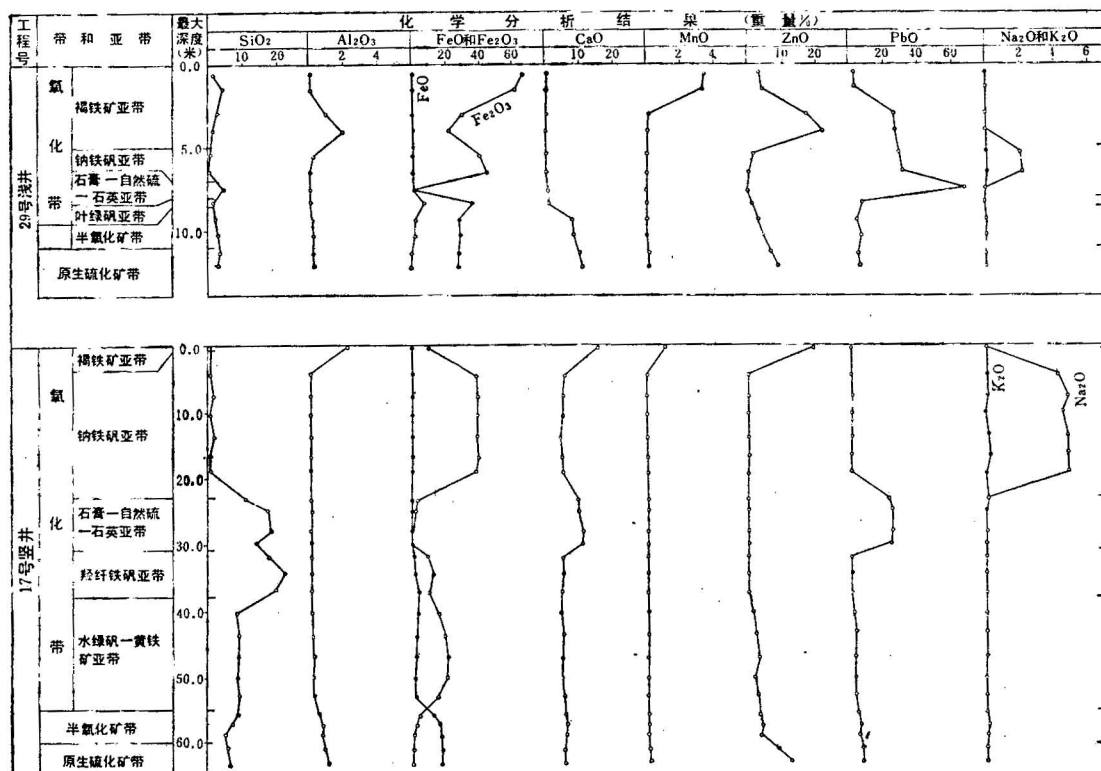


图2 29号浅井和17号竖井氧化带的化学成分变化图
(化学分析单位和分析者同表1)

四、一些主要矿物形成的物理化学条件

1. 铁和锰的氢氧化物

铁的氢氧化物是矿床西北段铁帽的主要组成矿物,为皮壳状和胶状褐铁矿、针铁矿和水赤铁矿等,常伴有少量胶状和变胶状硬锰矿、软锰矿等。

硫化矿石氧化时,黄铁矿转变为铁的硫酸盐和硫酸,即 $2\text{FeS}_2 + 7\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{FeSO}_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$ 。 FeSO_4 进一步氧化和水解,形成褐铁矿: $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2^+$, $2\text{Fe}(\text{OH})_2^+ \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+$; $\text{Eh} = 1.191 - 0.1182\text{pH}^{[6]}$ 。从现今与褐铁矿相平衡的矿水 pH 值为 7.6 来看,褐铁矿形成时可能 $\text{Eh} \geq 0.293$ 。因此,褐铁矿亚带的形成,标志着这里的酸性风化作用已经结束,介质转变为弱碱性。

硬锰矿等与褐铁矿共生,也说明了褐铁矿大量形成时的介质呈弱碱性,因为只有弱碱性溶液中, $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{4+}$ 才比较容易。这时,氧化还原电位值比较低,可以由 $(\text{OH})^-$ 分解来达到: $\text{Mn}^{2+} + 4(\text{OH})^- \rightarrow \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$, $\text{E}^\circ = -0.38$; $4(\text{OH})^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$, $\text{E}^\circ = -0.401^{[7]}$ 。铁和锰的氢氧化物共生,是由它们的胶体所带电荷决定的。铁的氢氧化物胶体常带正电荷,而锰的氢氧化物胶体带负电荷,相互吸引使它们共生在一起^[6]。

2. 铁的硫酸盐矿物

在锡铁山, 铁的硫酸盐矿物不仅种类多、数量多, 而且分布也很广。它们的产出和分带反映了整个氧化带的基本特征。

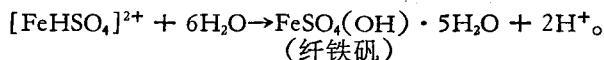
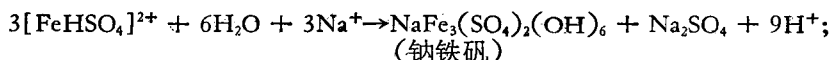
在褐铁矿亚带以下, 向深部相继产出钠铁矾、纤铁矾、叶绿矾和赤铁矾, 以及水绿矾等, 与它们相伴出现的还有少量粒铁矾、针绿矾、铁明矾等。主要的铁矾类矿物依次产出, 一方面和氧化程度有关, 另一方面和矿水中 SO_4^{2-} 浓度有关。从 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 相图上可知, 随着溶液中 SO_3 浓度增大, 矿物从黄钾铁矾向叶绿矾、水绿矾等依次转变^[8]。

希塔洛夫等实验研究表明, 黄钾铁矾是硫酸铁未完全水解的产物^[9]。它只能从酸性矿水中 (pH 在 1—3 之间) 形成^[10]。在锡铁山, 矿水富含钠, 钾含量低, 因而钠代替了钾, 形成钠铁矾。近年, 雅洪多娃等^[11]从电化学角度实验研究了黄铁矿的氧化过程, 证明在 $\text{pH} < 4$ 的浓溶液中, 黄铁矿氧化形成 $[\text{FeHSO}_4]^{2+}$ 离子团, 其反应如下:

对高电导的黄铁矿: $\text{FeS}_2 + 3.5\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{FeHSO}_4]^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ + \text{e}^-$;

对低电导的黄铁矿: $\text{FeS}_2 + 4.75\text{O}_2 + 2.5\text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{FeHSO}_4]^{2+} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{e}^-$ 。

$[\text{FeHSO}_4]^{2+}$ 水解可以形成钠铁矾或其它铁矾类矿物:



叶绿矾和纤铁矾产于同一亚带的不同部位, 说明它们是在酸度不同的溶液中形成的。在叶绿矾形成后, 矿水中 Mg^{2+} 浓度可能相对增大, 导致 Mg^{2+} 置换 Fe^{2+} , 形成赤铁矾, 沿裂隙两侧交代叶绿矾产出。

在厚度较大的氧化带下部, 几乎为一个还原环境, 出现水绿矾和次生黄铁矿共生:



在石英亚带以下产出的铁矾类矿物都是易溶于水的。实验表明, 从纤铁矾、叶绿矾到水绿矾, 在 25°C 时的溶解度逐渐增大 (表 2), 这说明, 它们形成后只能在矿水量小、酸度大的情况下保存下来。

从上述可知, 黄铁矿等二硫化物氧化后发生了一系列转变, 以形成在该条件下最稳定的化合物: 黄铁矿 $[\text{FeS}_2] \rightarrow$ 水绿矾 $[\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}] \rightarrow$ 叶绿矾 $[\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_3^{3+}(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2] \rightarrow$ 纤铁矾 $[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}] \rightarrow$ 钠铁矾 $[\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6] \rightarrow$ 褐铁矿 $[2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ 。

3. 菱锌矿和水锌矿

菱锌矿不均匀地分布在矿床西北段的褐铁矿亚带中, 沿裂隙和孔洞壁生长, 有时呈细

表 2 锡铁山一些铁矾类矿物在 25°C 时的溶解度和饱和溶液的 pH 值

矿 物	纤 铁 矾	叶 绿 矾	赤 铁 矾	水 绿 矾
溶 解 度	5.9	10.6	14.4	37.3
pH 值	2.13	4.92	4.01	2.80

注: 矿物溶解度为三次实验的平均值。饱和溶液的 pH 值在 PHS-2 型酸度计上测定, 精度 ± 0.02 , 测定者李玉珍。

脉产于氧化矿体边缘的大理岩裂隙中。它们的形成比褐铁矿要晚。铁帽中水样分析结果¹⁾为(毫克/立升): K^+114 , Na^+1265 , $Ca^{2+}768$, $Mg^{2+}113$, $Fe^{2+}50$, $Mn^{2+}350$, $Zn^{2+}460$, $Pb^{2+}1.0$, $Fe^{3+}397$, Cl^-1390 , $NO_3^-0.1$, HCO_3^-1301 , $SO_4^{2-}2280$, $pH7.6$ 。离子力 $\mu = 0.1822$, 离子浓度 $m_{HCO_3^-} = 10^{-1.66}$, 离子活度系数: $\gamma_{Zn^{2+}} = 10^{-1.65}$, $\gamma_{HCO_3^-} = 10^{-0.14}$, $\gamma_{CO_3^{2-}} = 10^{-0.54}$ 。 α_{H^+} 为氢离子活度。根据如下关系式^[12]:

$$\frac{\alpha_{H^+} \cdot m_{CO_3^{2-}}}{m_{HCO_3^-}} = \frac{10^{-10.3} \cdot \gamma_{HCO_3^-}}{\gamma_{CO_3^{2-}}},$$

$$m_{Zn^{2+}} \cdot m_{CO_3^{2-}} = \frac{10^{-8.3}}{\gamma_{Zn^{2+}} \cdot \gamma_{CO_3^{2-}}},$$

可以求出菱锌矿与矿水平衡时的 $m_{CO_3^{2-}} = 10^{-3.96}$, $m_{Zn^{2+}} = 10^{-2.15}$ 。现在矿水中 Zn^{2+} 和 CO_3^{2-} 的实际浓度要比菱锌矿形成所需要的浓度大, 可以推断, 菱锌矿形成时矿水是呈碱性的, 这个成矿作用可能现今还在进行。

菱锌矿被水锌矿交代, 在很大程度上取决于 CO_2 分压, 其反应如下:



根据高桥^[13]的实验, 在 $pH=7.6$, $\Sigma CO_2=10^{-2.5}$ 克分子/立升时, 水锌矿的生成自由能 $\Delta F^\circ = -1.8$ 千卡/克分子。由此可以计算出, 该反应的平衡常数 $\log K = \Delta F^\circ / -1.364 = 1.32$ 。

当 $\alpha_{ZnCO_3} / \alpha_{Zn_5(CO_3)_2(OH)_6} = 1$ 时, $\log P_{CO_2} = \frac{1}{3} (\log K + 3 \log P_{H_2O})$ 。在 $25^\circ C$ 时, $P_{H_2O} = 10^{-1.51}$, $P_{CO_2} = 10^{-1.07}$ 大气压。在 P_{CO_2} 低于此数值时, 上述的反应向右进行, 出现水锌矿。在锡铁山, 水锌矿主要见于褐铁矿亚带的中间部位, 向两侧很少见, 而菱锌矿则相反, 主要产在两侧和与大理岩接触部位。这说明, P_{CO_2} 是由褐铁矿亚带的中部向两侧增大。

4. 铅矾和白铅矿

铅矾在锡铁山氧化带中广泛分布, 在石英亚带中尤为富集。我们知道, 方铅矿氧化形成铅矾: $PbS + 2O_2 = PbSO_4$ 。铅矾的溶解度很小, 其溶度积为 $1.6 \cdot 10^{-8} (25^\circ C)^{[14]}$; 在矿水中含大量 Fe^{3+} 、 Zn^{2+} 和 SO_4^{2-} 等离子时, 铅矾的溶解度就更小了。因此, 铅矾主要以交代方铅矿方式出现, 很少直接从矿水中沉淀形成。

在矿床西北段的氧化带下部, 常见白铅矿交代铅矾。这表明, 在铅矾形成以后这里出现过碳酸盐溶液的作用: $PbSO_4 + Ca(HCO_3)_2 \rightarrow PbCO_3 + CaSO_4 + H_2O + CO_2$ 。白铅矿的溶度积为 $1.5 \cdot 10^{-13.15}$, 比铅矾的溶度积小, 它们的溶度积比值为 $9 \cdot 10^4$ 。因为 $[SO_4^{2-}] = 9 \cdot 10^4 [CO_3^{2-}]$, 所以白铅矿交代铅矾的反应进行得很迅速。根据 $Pb-H_2O-H_2S-CO_2$ 体系的 $Eh-pH$ 图^[15], 白铅矿-铅矾-方铅矿共存时介质的 pH 值为 6.5, 相应的 Eh 值为 +0.05 伏; 在白铅矿与方铅矿共存时, 介质的 $pH > 6.5$, $Eh = 0.05-0.2$ 伏。

5. 石膏

石膏在锡铁山氧化带中的分布是很广泛的。在氧化矿体与大理岩接触部位, 大理岩石膏化, 形成致密块状细粒石膏。在细粒石膏块段中, 常有粗大板状石膏集合体; 有时在细粒石膏团块外围有纤维状石膏产出, 纤维一般自中心向外呈放射状排列。在褐铁矿亚带

1) 据原西北地质局锡铁山地质队资料。

中, 常见有板状和燕尾状石膏双晶集合体。在褐铁矿亚带以下产出的石膏多呈柱状和粒状。石膏的产出说明氧化带中矿水量小, 而石膏的结晶习性反映了成矿溶液的特征: 从酸性溶液中析出的石膏呈长柱状, 沿 (001) 方向延长; 从中性或弱碱性溶液中析出的石膏呈片状和燕尾状双晶, (010) 面发育^[46]。

在石英亚带中, 石膏与自然硫共生, 或者被自然硫交代。这表明自然硫的形成与石膏同时或稍晚, 是 H_2S 氧化的产物, 或者是 H_2S 与石膏作用的产物。在矿床中段氧化带下部见有微量一水石膏和半水石膏^[3], 它们可能是由于硫酸的吸水性使已形成的石膏脱水而成的。

五、主要矿物组合形成的物理化学条件

根据氧化矿石的化学全分析资料和矿物 X 光衍射分析¹⁾资料, 在镜下对各样品的主要矿物进行定量, 同时测定各样品在蒸馏水 ($pH = 7.06$) 中制成的饱和悬浮液的 pH 值。

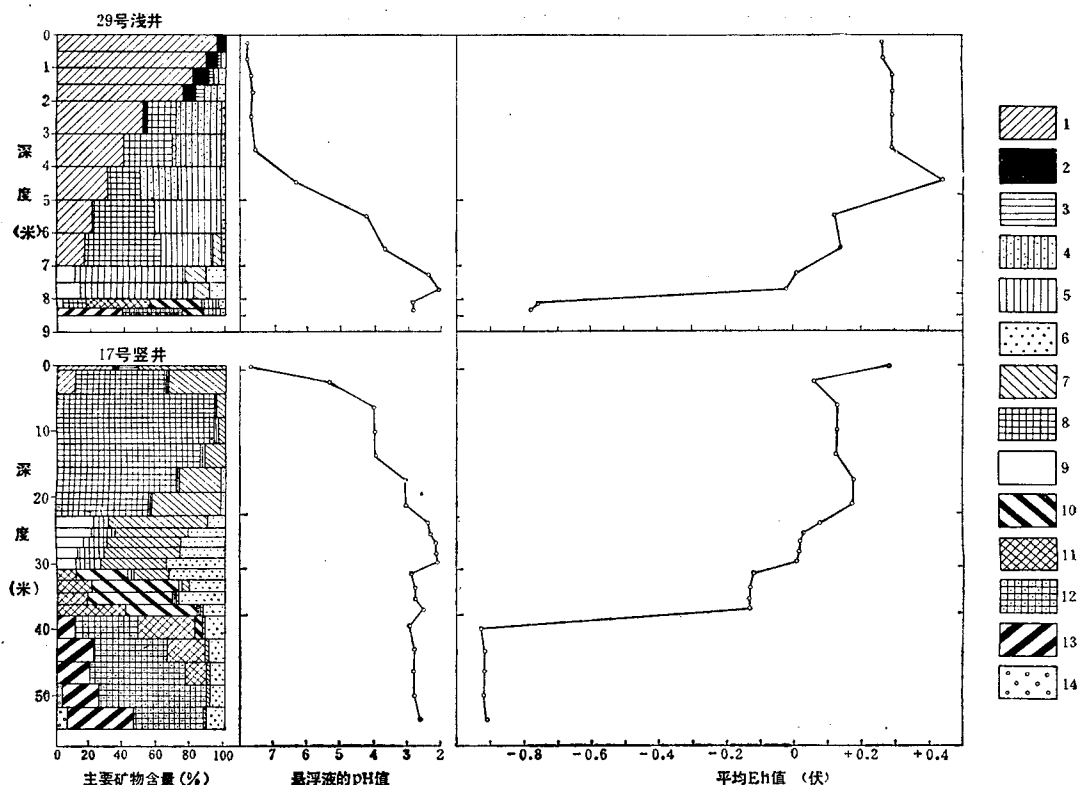


图 3 29 号浅井和 17 号竖井西北壁矿物成分、 pH 值和 Eh 值变化

1. 褐铁矿; 2. 软锰矿和硬锰矿; 3. 菱锌矿和水锌矿; 4. 白铅矿; 5. 铅矾; 6. 石英; 7. 石膏;
8. 钠铁矾; 9. 自然硫; 10. 纤铁矿; 11. 叶绿矿、赤铁矿和粒铁矿; 12. 水绿矿; 13. 黄铁矿; 14. 方铅矿

1) 由化学工业部化学矿山地质研究所黄祖超同志完成。

根据样品的平均电位值 (Eh_c) 与组成矿物的电位值 (Eh) 和它们的含量关系:

$$Eh_c = \frac{Eh_A \cdot \%A + Eh_B \cdot \%B + \dots}{\%A + \%B + \dots},$$

计算得各样品的平均电位值。这些结果列于图 3。

从图 3 中可以看出,硬锰矿-菱锌矿-褐铁矿组合悬浮液的 pH 值较大,呈弱碱性;其余各矿物组合悬浮液的 pH 值都较小,呈酸性到强酸性。 Eh 值由浅部向深部随着主要组成矿物的更替而做阶梯状降低。

矿床中段和西北段氧化带形成的物理化学条件有着明显的不同。产生这种差异的主要原因,是西北段的矿体主要产在大理岩中,而且成矿后断裂发育。由于断裂发育,裂隙水流量相对较大,有利于氧化产物的进一步水解。矿石和围岩中的大量方解石,不断与矿水发生置换反应,改变着矿水的 pH 值,使硫酸盐型矿水向碳酸盐型矿水转变,最终使氧化带保持在中性到碱性环境里。因此,在矿床西北段氧化带中,稳定于中性和弱碱性介质中的矿物,如褐铁矿、硬锰矿、菱锌矿、白铅矿、板状石膏等最为发育,而典型的酸性氧化亚带保留较少。在矿床中段的氧化带中,情况相反,几乎所有矿物组合都处在酸性氧化阶段。

六、氧化带形成的阶段性

锡铁山铅锌矿氧化带是经历了长时期风化作用形成的,直到现今还在发育^[2]。它的形成大体上可以分为酸性风化和碱性风化两个期,其中包括四个阶段:

第一阶段是石膏化阶段,即从矿石中方解石分解开始到硫化物强烈氧化的阶段。在这个阶段中,硫酸盐溶液与方解石发生中和作用,形成糖粒状石膏。但是,片岩中细脉浸染状矿石的氧化开始,具有另一特征。绢云母、绿泥石等矿物的碱、铁、镁等组分被弱酸矿水淋滤,留下白色硅质物质和似硅藻土状岩石,或者形成多水高岭石。

第二阶段是铁的硫酸盐阶段,即从硫化物强烈氧化开始,一直到铁的氢氧化物开始形成为止的阶段。在这个阶段中,矿水呈酸性 ($pH < 4$),含大量铁、锌、锰等金属离子和硫酸根离子团。随着时间推移,氧化的深度不断增大,已形成的铁的硫酸盐不断水解,发生了黄铁矿—水绿矾—叶绿矾或赤铁矾—纤铁矾—钠铁矾—褐铁矿等相转变,在垂直向上形成各种氧化亚带。与此同时,方铅矿被铅矾交代,从矿水中析出纤维状石膏。在石英亚带中,由于 H_2S 氧化或与石膏作用形成自然硫。

第三阶段是铁的氢氧化物阶段,即褐铁矿亚带形成阶段。它主要出现在矿床西北段。这时,矿水呈弱碱性 ($pH \geq 7.6$),硬锰矿和软锰矿伴随褐铁矿产出。在褐铁矿亚带的下部,常常还形成一些大的板状石膏晶体和燕尾状石膏双晶。

第四阶段是碳酸盐阶段,即硫化物氧化以后的氧化带发育阶段。这时,溶液呈弱碱性,析出一些碳酸盐类矿物,叠加在已形成的氧化带中。最早形成的是菱锌矿和白铅矿,前者充填在褐铁矿亚带和大理岩的裂隙中,后者以交代铅矾方式产出;较晚形成水锌矿,交代菱锌矿产出。局部还形成了一些方解石细脉,充填在褐铁矿亚带的裂隙中。

结 语

锡铁山铅锌矿氧化带很发育,垂直分带清晰,从上往下为:褐铁矿亚带、钠铁矾亚带、石英亚带、纤铁矾亚带和水绿矾亚带,基本上没有次生富集带。

氧化带中的矿物和矿物组合,反映了氧化带形成的物理化学条件。黄铁矿氧化形成游离酸,并引起围岩酸性蚀变。黄铁矿的转变:黄铁矿—水绿矾—纤铁矾或赤铁矾—纤铁矾—钠铁矾—褐铁矿,反映了氧化带的基本特征。褐铁矿是铁的硫酸盐完全水解的标志,而钠铁矾是铁的硫酸盐未完全水解,并有碱带人的标志。硬锰矿和褐铁矿共生,表明矿水呈中性到弱碱性。铁矾类矿物只能在矿水量小、酸度大的情况下形成。菱锌矿和白铅矿等产出,反映后来又有碳酸盐溶液作用。

锡铁山氧化带的形成,可以分为酸性风化和碱性风化两个期,包括四个成矿阶段:石膏阶段、铁的硫酸盐阶段、铁的氢氧化物阶段和碳酸盐阶段。矿床中段氧化带处在酸性风化期,西北段氧化带已由酸性风化期转到碱性风化期。这种发育不平衡,主要是由原生矿矿物成分和裂隙构造所决定的。

在南祁连山范围内,有许多类似的氧化矿露头,它们具有和锡铁山矿床相似的成矿地质条件。因此,锡铁山氧化带的特征和形成条件,对研究区域内氧化矿露头,评价深部矿化是有意义的。

参 考 文 献

- [1] 李锡林, 1960, 西北干旱地区多金属矿床氧化带研究. 地质科学, 第 1 期。
- [2] 涂光炽、李锡林, 1963, 干旱和极干旱气候条件下硫化物矿床氧化带发育特征(以西北五个矿床为例说明). 地质学报, 43 卷 4 期。
- [3] 李锡林, 1966, 西北干旱地区若干硫化矿床氧化带的矿物学研究. 硫化矿床氧化带研究论文集, 科学出版社。
- [4] 涂光炽、李锡林、谢先德、尹树森, 1963, 锌赤铁矾和锌纤铁矾——两种新的硫酸盐变种矿物. 地质学报, 44 卷 1 期。
- [5] Крейтер, В. М. и др., 1955, Поведение золота в зоне окисления золотосульфидных месторождений. Госгеолтехиздат, М.
- [6] Pourbaix, M. N., 1963, Atlas d'Equilibres electrochimiques a 25°C. Paris.
- [7] Латимир, В., 1954, Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. И. Л., М.
- [8] Posnjak, E., Merwin, H. E., 1922, The system $Fe_2O_3-SO_3-H_2O$. Jour. Amer. Chem. Soc., Vol. 44, No. 8.
- [9] Хитаров, Н. И., Муликовская, Е. П., 1940, Некоторые данные о генезисе ярозита. Тр. Ин-та геол. наук АН СССР, вып. 10, № 2.
- [10] Schwertmann, N., 1961, Über das Vorkommen und die Entstehung von Jarosite in Marschbogen. Naturwissenschaften, Vol. 48, No. 6.
- [11] Яхонтова, Л. К. и др., 1979, Механизм окисления пирита. Геол. рудн. месторожд., № 2.
- [12] Garrels, R. M., 1960, Mineral equilibria at low temperature and pressure. New York.
- [13] Toro Takahashi, 1960, Supergene alteration of zinc and lead deposits in limestone. Econ. Geol., Vol. 55, No. 6.
- [14] Яхонтова, Л. К., Грудов, А. П., 1978, Зона гипергенеза рудных месторождений. Изд.-во Московского университета.
- [15] Перельман, А. И., 1972, Геохимия элементов в зоне гипергенеза. М., Недра.
- [16] Щербина, В. В., 1955, К геохимии зоны окисления рудных месторождений. Сов. геол., сб. 43.

PHYSIC-CHEMICAL CONDITIONS OF THE FORMATION OF THE OXIDATION ZONE OF THE XITIESHAN LEAD-ZINC DEPOSIT

Ye Qingtong

(*Institute of Mineral Deposits, Chinese Academy of Geological Sciences*)

Abstract

The Xitieshan Pb-Zn deposit occurs as stratiform and lenticular ore bodies in the marble and graphitic and chloritic schists of the metamorphosed volcano-sedimentary series of the Ordovician Xitieshan Group. Their oxidation zone of the sulphide deposit is well developed, and it was usually formed at a depth of about 10—30 m, maximum 60 m. It can be subdivided from top downward into five vertical subzones: the limonite subzone; the natrojarosite subzone; the subzone of gypsum-native sulfur-quartz; the fibroferrite or botryogen-copiapite subzone; the melanterite-epigenetic pyrite subzone. No secondary enriched sulphide zone is observed. The physical and chemical conditions of some major minerals and their assemblages are discussed on the basis of comprehensive study on mineralogical and chemical components of the oxidation zone of the Pb-Zn deposit in this article. The sequential change of pyrite, i.e. pyrite→melanterite→botryogen or copiapite→fibroferrite→natrojarosite→limonite, displays the basic characteristics of the oxidation processes within the Pb-Zn deposit. Limonite shows feature of complete decomposition of ferric sulphates, and natrojarosite bears the characters of incomplete decomposition of ferric sulphates with alkali introduced into it. Iron hat shows a slightly alkalic condition for its formation. Ferric sulphates of other subzones were probably formed in an acid medium. The pH and Eh values in relation with the formation of major mineral assemblages decrease gradually from the top to the lower part of the vertical section of the oxidation zone of the sulphide deposit. The formation of oxidized zone can be divided into two weathering periods: acidic and alkaline, which consist of four stages of mineralization: (1) the gypsum stage; (2) the ferric sulphate stage; (3) the ferric hydroxide stage; (4) the carbonate stage. The oxidation of central part of the Xitieshan deposit is still in acid weathering period, while the northwestern part of the deposit has already changed from the acid weathering to the alkaline. This unbalance of the development of the oxidation zone in the deposit depends mainly on the faults and the mineralogical composition of the primary sulphide ore.

本刊 Vol. 57 勘误表

期	页	位 置	误	正
2	110	倒数第 9、10 行	ppm	ppb