陕西柞水银硐子银铅多金属矿床成因矿物学研究

王 焰 白学让
（西北大学地质系）

提 要 秦岭泥盆系是我国一个重要的多金属矿床成矿带。本文主要研究了位于该成矿带中的柞水银硐子银铅多金属矿床中的黄铁矿、方铅矿、重晶石和石英的成因矿物学特征。通过对上述矿物的微量元素组成，硫、铅及氢氧同位素组成和包裹体气、液相成分组成特征的分析，认为该矿床具有沉积和热液成矿的双重特征，属海底喷流沉积矿床。其成矿物质源于下伏的寒武—奥陶系基底岩层，而中泥盆统特别是大西沟组地层对该矿床只具时控和层控作用。硫源为细菌还原海水硫酸盐而生成的硫化氢硫。成矿介质为 Na-Ca-Cl 型水化学类型，成矿温度均在 200～250℃之间，成矿压力为 20MPa 左右。

关键词 银铅多金属矿床 成因矿物学 海底喷流沉积矿床 陕西柞水

在秦岭泥盆系多金属成矿带中，分布着一系列在成因上有联系的铅锌银、铁、汞锑和金矿床。这些矿床自西向东分别赋存于岷礼、西成、凤太、板沙、山柞、镇旬等六个矿田中。本文主要研究了位于山柞矿田内的银硐子银铅多金属矿床中黄铁矿、方铅矿等矿物的成因矿物学特征。

1 矿床地质概况

山柞矿田位于秦岭褶皱系礼县—柞水华力西褶皱带东段，其北侧以杨斜—营盘断裂为界与北秦岭加里东褶皱带相接，南侧以山阳—凤镇断裂为界与南秦岭印支褶皱带相接，具有明显的断陷特征。

银硐子矿区处于黑山街—红岩寺复向斜南翼西端的次级褶皱——文公庙向斜南翼。矿区内分布着两个矿床，以车房沟为界，其西为大西沟菱铁矿床，伴生重晶石和铜矿化；其东为银硐子银铅多金属矿床，伴生铜锌矿化。

矿区地层属中泥盆统大西沟组，为一套巨厚的浅海相复理石碎屑泥砂-碳酸盐沉积建造。自老而新可划分为 4 个岩性段，矿床均分布于大西沟组第二岩性段的上部（$D_2 d^{3-1b}_{2}$）。矿体赋

存在地层厚度相对增大，砂质相对减少，且由千枚岩向碳酸盐岩转化的部位①。

银硐子银铅多金属矿床共圈出工业矿体（或矿体组）18个，此外尚有8个小铅矿体，6个铜矿体及3个菱铁矿体。其中13号矿体为主矿体。矿体均呈层状、似层状平行排列，与围岩产状一致，界线清楚，且同步发生褶曲②。

2　主要矿床矿物的成因矿物学特征

本矿床的矿石矿物主要有方铅矿、闪锌矿、黄铁矿、菱铁矿、黄铜矿、穆磁铁矿、毒砂和一些含银矿物（如辉银矿等）；脉石矿物主要有重晶石、铁白云石、钠长石和石英等。笔者着重研究了其中黄铁矿、方铅矿、重晶石和石英的成因矿物学特征。

2.1　微量元素标型特征

2.1.1　黄铁矿

表1　黄铁矿的Co/Ni比值

Table 1　Co/Ni ratio of Pyrite

样　品	含量　(%)		Co/Ni	资料来源
	Co	Ni		
Pb_1	0.138	0.015	9.20	张本仁(1989)
Pb_2	0.063	0.032	2.13	
Pb_4	0.271	0.042	6.45	
Zn_1	0.087	0.039	2.23	
Py_6	0.126	0.068	1.85	
Py_9	0.232	0.042	5.40	
Ba_2	0.248	0.036	6.89	
T_2ZL03	0.002	0.002	1	本文
T_3ZK05	0.05	0.03	1.67	
ZA04	0.3	0.07	4.29	
1170-61-4	0.3	0.07	4.29	

注：本文数据由地矿部西安地质矿产研究所测试

经对矿体中11个黄铁矿样品Co/Ni比值的统计（表1），其比值在1～9.20之间，平均值为

① ② 陕西省冶金地质勘探公司714队．陕西省柞水县大西沟菱铁、多金属矿床地质特征、形成条件及找矿标志．《西北冶金地质科技情报》，1977，(2)：15～38

4.13。此种 Co/Ni 比值特点,反映了该黄铁矿属热液成因[1]。而赋存于矿区沉积地层中的黄铁矿 Co/Ni 比值却在 0.25～0.5 之间,均小于 1,这种 Co/Ni 比值特点反映出该黄铁矿属于典型的正常沉积成因[2]。

同时,矿床中 6 个黄铁矿样品的 S/Se 比值在 3.09×10^4～49.1×10^4 之间,均大于 3×10^4。同样反映出黄铁矿具有沉积成因的特征。[2]

由矿床中存在上述两种不同成因的黄铁矿可以看出,银硐子矿床具有沉积和热液作用的双重特征。反映了该矿床是在有热水溶液参与的情况下通过同生沉积作用形成的。

2.1.2 重晶石

4 个重晶石样品中的 Sr 含量均较高,约为 1%。据 H·普切尔特(1967)研究,海底喷气(液)形成的重晶石中含 Sr 为 0.3%～1.5%①。与此相比,说明本矿床的重晶石具有海底喷流成因的特点。

2.1.3 方铅矿

根据方铅矿中 Ag、Sb、Bi 的含量做出相应的 Ag-Sb-Bi 摩尔百分数三角图解(图 1)。从中显而易见,矿床东部铅矿段(样品 1,2,3)与西部银矿段(样品 4)的方铅矿中的 Sb、Bi 含量存在着明显差异。在这两个矿段中的 Sb/Bi 比值亦存在差异,如样品 1,2 和样品 4 的 Sb/Bi 比值分别为 20、5、<0.2,因此,西部银矿段相对于东部铅矿段,其高温元素 Bi 含量很高,而低温元素 Sb 含量却较低。根据方铅矿样品 4 富含元素 Bi 和 Ag,我们认为西部银矿段可能存在硫铋银矿($AgBiS_2$,matildite),$AgBiS_2$ 系与 PbS 高温同熔的产物。因此,从元素 Sb、Bi 在不同矿段方铅矿中含量上的差异,可说明西部银矿段方铅矿的形成温度比东部铅矿段的稍高一些。

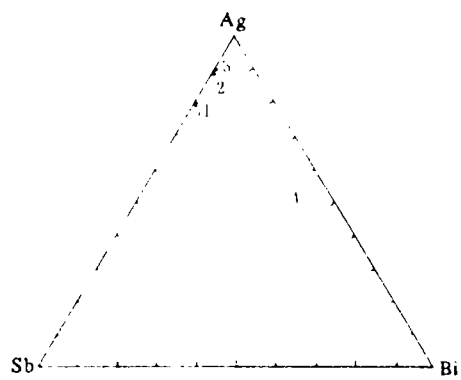


图 1 方铅矿中 Ag-Sb-Bi 摩尔百分数三角图解

Fig. 1 Plot of Ag-Sb-Bi molar percentage in galena

2.2 稳定同位素标型特征

2.2.1 硫同位素

从矿体中黄铁矿、方铅矿及重晶石的硫同位素组成频率直方图上(图 2)可以看出,它们的硫同位素组成属富^{34}S 的重硫,其 $\delta^{34}S‰$ 值变化范围较大,在 +4.00‰～+32.7‰之间,平均为 +17.32‰。矿物中^{34}S 的富集顺序为:重晶石≫黄铁矿>方铅矿,说明了矿物之间的硫同位素交换达到了平衡。

桑斯特(1985)指出:块状硫化物矿床中与火山岩及沉积岩有关的硫化物矿物的 $\delta^{34}S‰$ 值和同期硫酸盐矿物的 $\delta^{34}S‰$ 值的平均差值分别为 +17.4‰和 +13.9‰。本矿床中重晶石的 $\delta^{34}S‰$ 平均值(+26.56‰)与硫化物矿物的 $\delta^{34}S‰$ 平均值(+14.24‰)之差为 +12.32‰,十分接

① 转引自周圣华,胡祖桂. 陕西银硐子海底喷气(液)沉积-弱改造型矿床的成矿物质来源.《第四届全国矿床会议论文摘要汇编》(上),1989,138～139

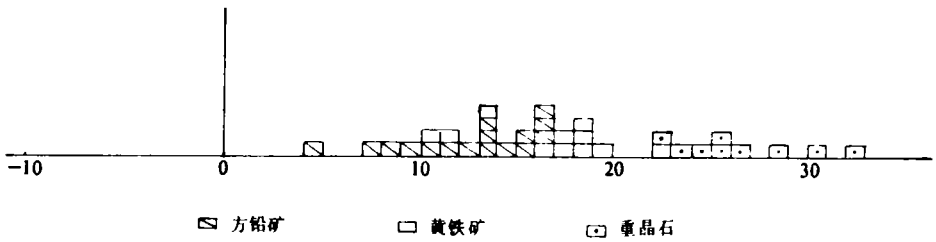


图 2　银硐子银铅多金属矿床矿物硫同位素组成频率直方图

Fig. 2　S—isotope composition plot of minerals

近与沉积岩有关者的情况。这说明银硐子银铅多金属矿床的成因与火山岩的关系不密切。另外，中泥盆世海水硫酸盐的 $\delta^{34}S‰$ 值为＋16.7‰，同期层状硫化物矿物 $\delta^{34}S‰$ 的平均值为＋13.5‰，二者之差为＋3.2‰①。本矿床硫化物矿物的 $\delta^{34}S‰$ 平均值为＋14.24‰，与中泥盆统层状硫化物矿物 $\delta^{34}S‰$ 的平均值基本接近，说明本矿床硫化物矿物的硫源于中泥盆世海水硫酸盐。而且从硫同位素组成呈弥散式分布上（图 2）进一步说明了此种硫为细菌还原海水硫酸盐而生成的硫化氢硫[3]。此外，从层状矿体中硫化物和同期海水中硫酸盐二者的 $\delta^{34}S‰$ 值非常接近的情况看，这种硫是在较高温度（大于 250℃）和沉积速率很高的封闭环境中沉积的②。

2.2.2　铅同位素

将 8 个方铅矿样品的铅同位素组成投影到 $^{207}Pb/^{204}Pb$-$^{206}Pb/^{204}Pb$ 图（图 3）上，可看出，大部分点都落在 $\mu>9.58$ 的范围内。一般上地壳铅的 μ 值为 11.3，而上地幔或下地壳铅的 μ 值为 7.8。依据 B. R. Doe 模式（1974），μ 值小于 9.58 者，铅是来自地幔—下地壳的。据此分析，本矿床中的铅源应以上地壳铅为主，混有少量幔源铅。

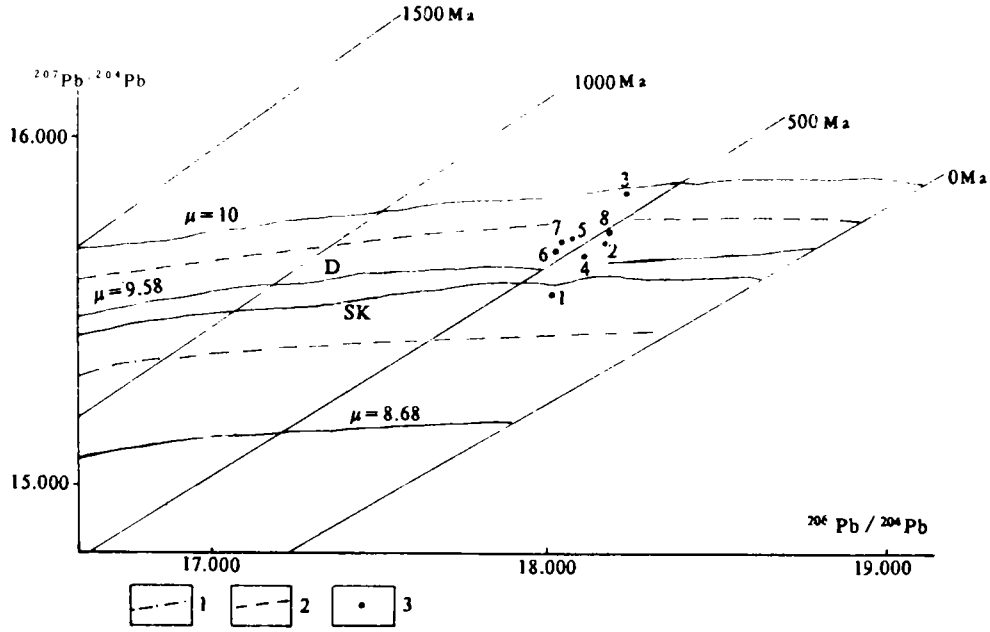
据张本仁（1989）计算，本矿床成矿热卤水中 Pb 的平均浓度为 25×10^{-6}，而现代海水中 Pb 的浓度仅为 3×10^{-11}，且其它金属元素如 Zn、Cu 等的浓度也是很低的[2]。又据 J. P. Riley（1982）③ 研究，自 15 亿年以来，海水组成没有再发生很大的变化。由此可以认为中泥盆世的海水成分与现代海水的成分及其浓度基本上是一致的，所以，要从正常海水中直接沉淀出具一定规模的 Pb、Zn、Cu 等硫化物聚积体是难以实现的。但是，在银硐子矿区中泥盆统下伏的寒武、奥陶系白云质灰岩中，Pb、Zn、Cu 等金属元素的背景值均很高，一般达 $600\times10^{-6}\sim800\times10^{-6}$，最高达 1000×10^{-6}。再结合前述的铅同位素组成特征以及采用正常铅单阶段演化模式所计算的年龄值大部分在 457～576Ma 之间的时限（王亚力，1992），都说明了本矿床的成矿金属元素是来自下伏的寒武、奥陶系基底岩层。而中泥盆统特别是大西沟组地层只对其具有时控和层控作用，却不是矿源层。

---

① 赵兴元．我国一个泥质岩容矿的多金属层控矿床的硫铅同位素地球化学．《第四届全国矿床会议论文摘要汇编》（上），1989，141～142

② 赵兴元．我国一个泥质岩容矿的多金属层控矿床的硫铅同位素地球化学．《第四届全国矿床会议论文摘要汇编》（上），1989，141～142

③ J. P. Riley 主编．化学海洋学（第一卷）．1982，407



1. 地幔铅平均演化曲线 2. 上地壳铅平均演化曲线 3. 矿石铅 D. Doe 正常铅单阶段演化曲线 SK. Stacar 正常铅两阶段演化曲线

图 3 银硐子银铅多金属矿床$^{207}Pb/^{204}Pb$-$^{206}Pb/^{204}Pb$ 座标图[4]

Fig. 3 The coordinate plot of $^{207}Pb/^{204}Pb$-$^{206}Pb/^{204}Pb$

2.2.3 氢、氧同位素组成

根据 5 个石英样品的氢、氧同位素组成所计算出的沉积成岩成矿期的介质水中氧同位素组成介于－1.17‰～＋0.17‰之间，很靠近零值，其氢同位素组成(δD‰)在－8.5‰～－76.8‰之间，显著贫 D，它不仅大大低于泥盆纪海水的 δD‰值，甚至还低于本区中生代大气降水(δD＝－85‰～－80‰)和现代大气降水(δD＝－65‰～－60‰)的 δD‰值。这种情况在颇大程度上是含矿沉积物在埋藏、压实、成岩过程中脱水作用引起氢同位素分馏所导致的结果。

兹将介质水的氢、氧同位素组成投影到 $\delta^{18}O‰$-δD‰分布图上(图 4)，其投影点位于变质水和岩浆水范围之外。反映出本矿床沉积成岩成矿期成矿介质水为海水(本文视泥盆纪海水与现代海水的同位素组成一致，即 $\delta^{18}O‰$ 和 δD‰值均为 0‰左右)，只是由于受氢同位素分馏的影响，其投影点落在了 SMOW 的正下方。

2.3 包裹体成分标型特征

2.3.1 气相成分

本矿床中黄铁矿、方铅矿、重晶石及石英气液包裹体的气相成分如表 2 所列。其中 H_2O 和 CO_2 为主要成分，二者总量占 90%以上，而 N_2、H_2、CH_4、CO 及 C_2H_6 含量均微量，不含 O_2。显示出银硐子多金属矿床矿物的包裹体气相成分组成特点是：$H_2O \gg CO_2 > N_2 > (CO+H_2+CH_4)$。

应当指出的是，方铅矿的包裹体中 CO_2 含量远大于其它矿物的相应数值，其 CO_2/H_2O 比值高达 1.49，而方铅矿又是本矿床中最重要的矿床矿物，其包裹体中的 CO_2 含量往往具有随着远离矿体而减少的趋势，因此，方铅矿的包裹体中 CO_2 含量的高低可作为寻找富矿体的标

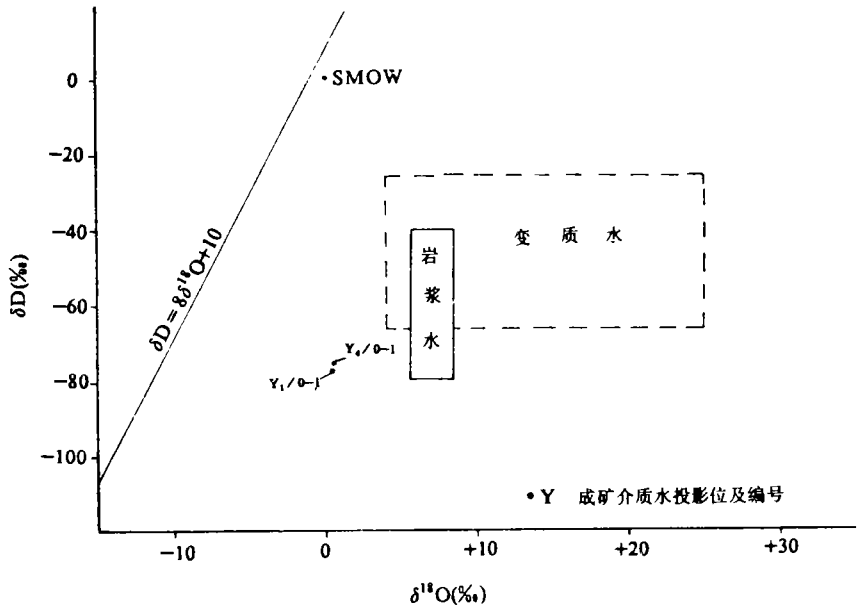


图 4　银硐子矿床成矿介质水 $\delta^{18}O$-δD 分布图

（据 S. M. F. Sheppard，1977）[5]

Fig. 4　$\delta^{18}O$-δD plot of minerogenic medium

志，即其 CO_2 含量越高，则矿体越富集。

表 2　矿物包裹体的气相成分

Table 2　Gas—phase compositions of mineral inclusions

样品及样品数	气相成分·									CO_2/H_2O
	H_2	O_2	N_2	CH_4	C_2H_6	CO	CO_2	H_2O	总量	
黄铁矿(4)	0.02/0.55	0.00/0	2.69/7.02	0.02/0.08	0.46/0.58	0.29/0.55	6.14/7.23	41.72/84.00	51.34	0.05
方铅矿(3)	0.17/3.26	0.00/0	3.25/4.85	0.00/0	0.20/0.39	0.19/0.30	50.87/40.09	21.1/51.11	76.08	1.49
重晶石(2)	0.11/2.0	0.00/0	5.77/5.8	0.03/0.25	0.00/0	0.32/0.75	3.93/3	36.7/88.0	46.85	0.35
石　英(3)	0.07/0.6	0.00/0	4.23/2.22	0.19/0.17	0.00/0	0.55/0.25	8.79/1.52	148.27/94.39	162.75	0.02

单位：横线之上为 10^{-6}，横线之下为摩尔百分数

本文数据由陕西省地矿局综合研究队测试

2.3.2　液相成分

据对产于 6 号矿体顶部的重晶石中包裹体液相成分的测定（单位：μg/10g）：Na^+ 2.95，K^+ 1.05，Ca^{2+} 1.50，Mg^{2+} 0.12，F^- 0.66，Cl^- 10.44[2]，其 Na^+/K^+ 比值为 21.86，F^-/Cl^- 比值为

0.06。又据对13号矿体中石英的包裹体中的液相成分测定(单位:μg/10g):Na^+ 68.80,K^+ 15.20,Ca^{2+} 12.40 Mg^{2+} 0.40,F^- 0.13,Cl^- 160.00(陕西省地矿局综合研究队,1991),其Na^+/K^+比值为4.53,F^-/Cl^-比值为0.125×10^{-4}。显然,本矿床成矿流体的阳离子成分以富Na^+为特征,呈$Na^+>Ca^{2+}(k^+)>Mg^{2+}$的顺序;阴离子成分则以$Cl^-$为主。这表明成矿热卤水的性质属于Na-Ca-Cl型体系。

一般岩浆热液的Na^+/K^+比值小于1,与沉积或地下热卤水有关的矿床其Na^+/K^+比值却明显大于1,此外,当F^-/Cl^-比值小于1时,矿床为原生沉积或地下热卤水成因[6]。根据上述数据对比本矿床中矿物的包裹体液相成分的相应比值,显然本矿床的形成与岩浆热液无关,应属地下热卤水成因。

3 成矿的物理化学条件

3.1 温度条件

表3 银硐子银铅多金属矿床硫化物矿物对硫同位素测温结果

Table. 3 The thermometric results of sulfide mineral pairs

样 号	矿物对 $\delta^{34}S‰$值及差值			计算温度 (℃)	参数A	资料来源
	矿物对	$\delta^{34}S(‰)$	差值△(‰)			
Y_3/S-1	方铅矿	9.92	5.64	79	0.7*	陕西地矿局综合研究队(1991)
	闪锌矿	15.56				
Y_4/S-1	方铅矿	15.03	1.54	502	0.93**	
	黄铁矿	16.57				
Y_5/S-5	方铅矿	13.52	4.50	254	0.93	
	黄铁矿	18.02				
Y_5/S-1	方铅矿	13.42	4.19	201	0.93	
	黄铁矿	17.61				
Y_9/S-1	黄铁矿	18.15	3.30	96	0.45***	
	黄铜矿	21.45				
AT-34	方铅矿	16.4	5.30	146	0.93	张本仁(1989)
	黄铁矿	21.7				
AT-7	方铅矿	14.8	4.2	196	0.93	
	黄铁矿	19.0				
AT-40	方铅矿	18.50	1.8	350	0.7	
	闪锌矿	20.3				
T_2ZL03	方铅矿	10.03	7.25	85	0.93	本文
	黄铁矿	17.28				

* 据Czamansnke(1974);** 据张理刚(1985);*** 据Kajiwara(1971)

将本矿床中硫化物矿物对的硫同位素差值代入经验公式$10^3\ln\alpha=Ax10^6\times T^{-2}$[7],计算出的成矿温度值列于表3。可认看出其温度变化范围很大,这正反映出银硐子多金属矿床是在冷海水与含矿热卤水逐渐混合的过程中形成的。3个较低的温度值(79℃、96℃、85℃)代表沉积

成岩成矿阶段的初始温度；2 个较高的温度(201℃、254℃)代表沉积成矿期的温度；很高的温度值(502℃、350℃)则代表含矿层变质重结晶的温度。

3.2　压力条件

在盐度和温度已知的情况下，利用矿物流体包裹体的 NaCl-H_2O 体系的压力(P)和温度(T)图解(图 5)可以求得流体包裹体的捕获压力。图 5 中 Y_1 为矿体中硅质条带中的石英的包裹体均一温度下限值(181℃)，其盐度值为 26.3wt%(NaCl)，查得该包裹体的捕获压力为

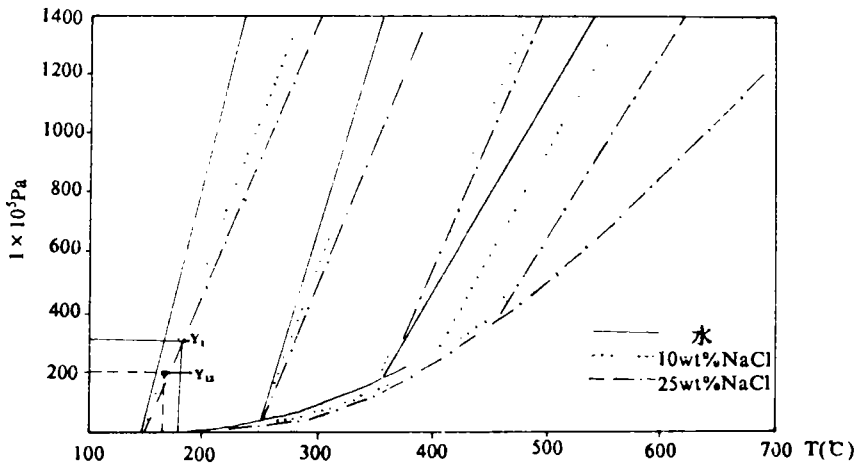


图 5　银硐子矿床 P—T 图解

(E. Roldder，1984)[4]

Fig. 5　Plot of P—T

30MPa 左右；Y_{12} 为矿体中硅质透镜体中的石英的包裹体均一温度下限值(173℃)，其盐度实测值为 12.7wt%(NaCl)，查得包裹体的捕获压力为 20MPa 左右，以此最低压力值作为沉积成岩成矿阶段的静水压力，估算出水深大致在 2000m 左右，这一深度基本上代表了矿床形成的部位，因此，其成矿压力大致为 20MPa 左右。

3.3　成矿介质的 PH、Eh、fo_2、fco_2 等条件

表 4 列出了根据本矿床中同生沉积的黄铁矿、方铅矿和重晶石的包裹体气相成分计算出的 PH、Eh、fo_2、fco_2 值。从中可以看出，方铅矿的 fco_2 平均值较高，而 PH 值较小，主要矿物形成时的介质 Eh 值为−0.39～−0.52。这既反映出其成矿介质是偏酸性的，又反映出成矿介质为较强的还原环境。

4　矿床成矿模式

国内外的矿床实例表明，地质历史时期的热水沉积成矿作用主要发生在大陆边缘，尤其是裂谷系统发育阶段。秦岭地区从古生代开始即在华北地块和扬子地块之间形成了裂陷地槽带

及陆间裂谷带,在其裂谷演化过程中,伴随有同生断裂活动,中泥盆世时期表现特别强烈①。山柞海盆南北两侧的山阳—凤镇断裂及杨斜——营盘断裂即是这一时期产生的同生断裂。

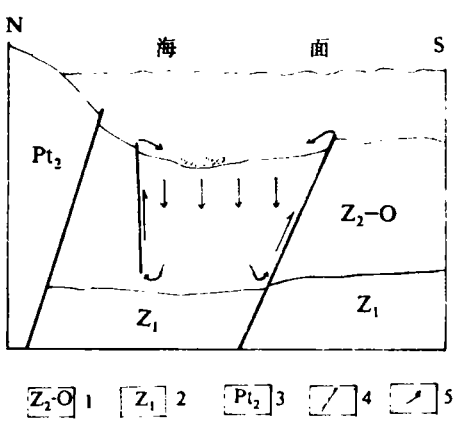
表 4 银硐子银铅多金属矿床成矿介质的物理化学参数

Table 4 Physical—chemical parameters of minerogenic medium

样品及样品数	pH 值	Eh 值	fo_2	fco_2
黄铁矿(4)	5.43～5.73 / 5.56 *	−0.38～−0.40 / −0.39	−39.41～−36.59 / −37.53	0.91～1.35 / 1.16
方铅矿(3)	4.83～5.76 / 5.20	−0.36～−0.54 / −0.45	−28.63～−23.59 / −26.64	0.89～2.29 / 1.80
重晶石(1)	5.84	−0.52	−31.49	−0.78

* 横线之上为变化范围,横线之下为平均值

同生断裂活动对于海底喷流沉积矿床的形成有着重要的作用,一方面它为深部含矿热液上涌提供通道,另一方面它控制着含矿热液聚积沉积的古地理环境。由于同生断裂的活动,在山柞海盆内形成了一些大小不等的次一级海盆,银硐子矿区即是其中的一个次一级海盆。这些次一级的海盆实际上就是一些规模大小不等的海底洼地,由于海底喷流热液参与了这些洼地内的沉积作用,导致水体既高盐度化,又具有弱还原—还原性质,从而有利于成矿金属元素的沉淀聚集以形成矿床。



1. 上震旦统—奥陶系沉积层 2. 下震旦统变中基性及变酸性火山-沉积岩系 3. 中元古界变质岩系 4. 断裂带 5. 流体移动方向

图 6 银硐子矿床形成模式示意图

Fig. 6 Sketch map of mineralizing pattern

银硐子银铅多金属矿床的成矿作用可总结为如图 6 所示的模式:即正常海水沿海底岩石裂隙和孔隙下渗至地壳深部,在地热梯度和热异常区的双重作用下,使水体增温至 200～250℃,并从围岩中萃取金属元素及溶解盐类矿物,这样一来,水体便成为富含 Pb、Zn、Cu、Ba、Ag 等元素的 Na-Ca-Cl 型热水溶液。与之同时,海水中的硫酸盐亦在厌氧细菌的作用下发生无机还原反应,所生成的 H_2S 与金属阳离子存在于同一热液体系中。此种高盐度的含矿热液受同生断裂活动期间的压力差及其间歇性活动的驱使,从而沿断裂系统上升并间歇性地趋向海底,随着海底水体温度、压力及 PH、Eh、fo_2 等物理化学条件的改变,含矿热液中的金属阳离子与 H_2S 发生化学反应而形成硫化物,并在适宜的洼地中聚集成矿。

① 隗合明. 海底喷流-沉积成矿说及其找矿意义.《地质科技情报》,1987,(4):87～93

参考文献

1 王奎仁．地球与宇宙成因矿物学．安徽教育出版社，1989
2. 张本仁，等．陕西柞水-山阳成矿带区域地球化学．中国地质大学出版社，1989
3 杨竟红，等．硫同位素组成特征、成因分类及在找矿评价中的应用．矿产与勘查，1992，(2)：118～124
4 王亚力．柞水县银硐子银铅多金属矿床稳定同位素及其矿床成因探讨．陕西地质，1992，(1)：42～51
5 沈渭洲．稳定同位素地质．原子能出版社，1987
6 卢焕章，等．包裹体地球化学．地质出版社，1990
7 魏菊英，王关玉．同位素地球化学．地质出版社，1988

STUDY OF GENETIC MINERALOGY IN YINDONGZI SILVER—LEAD POLYMETALLIC DE—POSIT IN ZHASHUI COUNTY, SHANXI PROVINCE

Wangyan Bai Xuerang

(*Department of Geology, Northwest Universuty, Xi'an*, 710069)

Abstract

In Qinling Devonian rocks is one of the most important polymetallic minerogenic belt in China. This paper mainly deals with characteristics of the genetic mineralogy for pyrite, galena, barite and quantz of the Yindongzi silver—lead polymetallic deposit which is one of the deposits in Qinling polymetallic minerogenic belt. Based on the study of the features about microelement compositions, stable isotope compositions and compositions of gas—phase and liquid—phase of inclusions for the minerals mentioned above, it has been found that this deposit has the symbols of both sedimentary and hydrothermal mineralization, thus can be regared as a submarine exhalation deposit. Its minerogenic elements are from underlying $\in$—O foundation bed while the strata of middle Devonian series, espically that of Daxigou Group, only have time—bound and strata—bound function to this deposit. Its sulfur source is hydrogen—sulfide sulfur which are formed by the bacteria reducing sulfate in the sea. The kind of minerogenic medium is Na—Ca—Cl hydrochemical type and its minerogenic temperature is about 200—250℃ and pressure is about 200×10^5 Pa±