

# 粤北凡口铅锌矿床方解石矿物学特征及其与成矿作用的关系

李荣清

(湖南省地质研究所)

主题词：方解石，铅锌矿床，广东

提 要：本文将凡口铅锌矿床中的方解石分为成矿前、成矿期间和成矿后三个阶段。根据化学成分、晶胞参数、物理性质、碳氧同位素、流体包裹体和热发光等方面的研究，得知成矿期间形成的方解石中含有较多的锰；晶轴较短；比重、硬度和折射率略高； $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}(\%)$ 为 $-5.25$ — $-8.15$ ；均一温度为 $163$ — $219^\circ\text{C}$ ；人工热发光强度对自然热发光强度比值明显地增大。结果表明，凡口铅锌矿床的成矿与热液作用有关。

方解石是凡口铅锌矿床中主要的脉石矿物，与成矿作用关系极为密切。作者在矿床地质研究的基础上，对方解石的矿物学特征及其与成矿作用的关系作了初步探讨。

## 一、产 状

根据方解石与矿化的关系，将其分为三个阶段，它们具有不同的产状特征（表1）：

铁铅锌硫化物成矿期之前形成的方解（Ⅰ），一般为瓷白色，中细粒集合体，呈羽状脉或细脉，比较破碎，常被黄铁矿方解石脉或闪锌矿方铅矿方解石脉切割交代。

铁铅锌硫化物成矿期形成的方解石（Ⅱ）、有多种产状。与石英黄铁矿等矿物共生者呈细粒（粒径小于 $0.5\text{mm}$ ）分布于石英、黄铁矿粒间；与闪锌矿方铅矿共生者有的呈细粒浸染状分布，有的呈粗粒团块状分布，它们常呈灰白—暗灰色，聚片双晶发育。

铁铅锌硫化物成矿期后形成的方解石（Ⅲ），组成单一的方解石脉或方解石晶簇，广泛分布于近矿围岩中。脉状方解石多呈淡红色，晶簇状方解石一般呈白色或无色透明，常见 $\{01\bar{1}2\}+$

表 1 凡口铅锌矿床方解石样品产状特征一览表

Table 1 Occurrence models of calcite samples from the Fankou lead-zinc deposit

形成阶段	样号	产状特征
铁铅锌硫化物成矿期之前形成的方解石(I)	416	生物碎屑灰岩中的块状方解石脉
	517	同上
铁铅锌硫化物成矿期间形成的方解石(II)	278	黄铁矿石中的方解石, 包裹有少量毒砂
	206	条带瘤状灰岩中的层间闪锌矿, 方解石脉, 包裹有毒砂和硫锑铅矿
	254	含黄铁矿、闪锌矿的方解石脉
	401	迭加于黄铁矿之上的闪锌矿、方铅矿、方解石团块
	419	方铅矿方解石脉
	468	条带状灰岩中的层间闪锌矿、方铅矿、方解石脉
	511	铅锌矿脉末梢的方解石(206同一脉)
	586	闪锌矿、方铅矿、方解石团块
	852	闪锌矿、方铅矿、方解石团块, 硫锑铅矿
	17	黄铁铅锌矿石中的方解石脉, 含石英、方铅矿、黄铜矿、斑铜矿等
	546	黄铁矿中的铁白云石、菱铁矿、方解石脉, 含黄铜矿
	879	辉锑矿方解石脉
	8202	黄铁矿体中的菱铁矿、方解石脉, 含黄铜矿
铁铅锌硫化物成矿期之后形成的方解石(III)	22	壶天群灰岩中的方解石晶洞
	27	东西向断层中方解石晶洞
	276	细脉状方解石, 呈淡红色
	504	同上
	509	淡红色方解石脉, 切割含方铅矿、闪锌矿的方解石脉
	671	条带瘤状灰岩中方解石晶洞
	823	黄铁矿中的方解石脉

{21 $\bar{3}$ 1}或者{10 $\bar{1}$ 0} + {01 $\bar{1}$ 2}聚形。

## 二、矿物学特征

### (一) 化学成分

方解石的化学分析结果见表2, 计算的晶体化学式见表3, 各世代方解石的平均组成见表4。分析结果表明, 各阶段方解石的成分特征是:

1. 方解石(I)中的微量元素总量较少, 这些元素从多到少依次为镁、铁、锰、锶、钡, 说明它们主要与围岩成分(白云质灰岩或含白云石灰岩)有关。

2. 方解石(II)中的CaCO<sub>3</sub>分子数最少, 其它元素含量相应的增多, 尤其是锰含量明显地高于另外两阶段方解石。

3. 方解石(III)中的锰含量低于方解石(II), 但除壶天群灰岩溶洞内方解石含锰极低外, 多数比方解石(I)略高, 尤其是那些淡红色方解石含锰更高(含MnO可达0.67%)。从产状特征分析, 淡红色方解石是本阶段方解石中晶出较早者, 可能与成矿后的残余热液活动有关。蔡秀成等研究了白云鄂博和广西某矿田的方解石后, 也曾得出这样的结论, 即与变质作用和矿化作用有关的方解石中含锰量明显的高于与矿化无关的方解石<sup>[1][2]</sup>。

热液作用形成的方解石含锰增高的原因有两方面: 一是成矿热液中富锰; 二是成矿时温

表 2 方解石的化学分析(重量%)

Table 2 Chemical analyses of calcite (wt%)

阶段	样号	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MgO	CaO	MnO	CO <sub>2</sub>	SrO	BaO	总计
I	517	0.02	0.03	0.00	0.14	0.43	55.57	0.12	43.94	0.031	0.002	100.28
	416*				0.22	0.01	55.50	0.05				
II	278*				0.48	痕	55.00	0.84				
	852				0.16	0.79	54.15	1.22	43.78	0.063	0.003	100.17
	586	0.04	0.00	0.00	0.12	0.54	54.91	0.81	43.52	0.071	0.002	100.01
	419	1.62	0.11	0.00	0.39	0.38	53.87	0.70	42.80	0.049	0.002	99.92
	206				0.31	0.41	54.58	1.29	43.60	0.053	0.008	100.31
	511*				0.48	痕	55.30	0.41				
	546	0.00	0.07	0.00	2.12	0.60	53.11	0.85	43.58	0.031	0.002	100.36
	17	0.21	0.00	0.24	0.83	0.00	54.33	0.42	43.16	0.014		99.20
	879*				0.22	0.01	55.40	0.20				
	8202*				1.35	痕	53.50	0.74				
III	504	0.00	0.00	0.00	0.43	0.27	55.46	0.14	43.76	0.008	0.002	100.07
	276				0.37	0.88	55.19	0.14	43.77	0.018	0.002	100.37
	27**	0.03	0.04	0.00	0.48	0.22	55.48	0.17	43.74	0.016	0.002	100.18
	22**	0.01	0.00	0.02		0.19	55.55	0.03	43.59	0.093	0.000	99.48
	509*				0.42	0.02	54.80	0.67				

注：由武汉地院北京研究生部化分室杨凤华、王军玲和中科院地质研究所化分室李德春测定。

\*为原子吸收光谱分析。\*\*由武汉地院北京研究生部蚀变矿物组提供。

表 3 方解石的晶体化学式

Table 3 Crystal chemical formulae of calcite

阶段	样号	化 学 式
I	517	(Ca <sub>0.9810</sub> Mg <sub>0.0107</sub> Fe <sub>0.0020</sub> Mn <sub>0.0017</sub> Sr <sub>0.0003</sub> ) <sub>0.9957</sub> [C <sub>0.9958</sub> O <sub>3</sub> ]
	416	(Ca <sub>0.9980</sub> Mg <sub>0.0002</sub> Fe <sub>0.0031</sub> Mn <sub>0.0007</sub> ) <sub>1.0000</sub> [CO <sub>3</sub> ]
II	278	(Ca <sub>0.9809</sub> Fe <sub>0.0037</sub> Mn <sub>0.0123</sub> ) <sub>0.9909</sub> [CO <sub>3</sub> ]
	419	(Ca <sub>0.9883</sub> Mg <sub>0.0097</sub> Fe <sub>0.0057</sub> Mn <sub>0.0101</sub> Sr <sub>0.0005</sub> ) <sub>1.0023</sub> [C <sub>0.9955</sub> O <sub>3</sub> ]
	852	(Ca <sub>0.9871</sub> Mg <sub>0.0107</sub> Fe <sub>0.0022</sub> Mn <sub>0.0173</sub> Sr <sub>0.0009</sub> ) <sub>1.0069</sub> [C <sub>0.9960</sub> O <sub>3</sub> ]
	586	(Ca <sub>0.9843</sub> Mg <sub>0.0135</sub> Fe <sub>0.0017</sub> Mn <sub>0.0118</sub> Sr <sub>0.0007</sub> ) <sub>1.0120</sub> [C <sub>0.9941</sub> O <sub>3</sub> ]
	206	(Ca <sub>0.9763</sub> Mg <sub>0.0117</sub> Fe <sub>0.0045</sub> Mn <sub>0.0135</sub> Sr <sub>0.0005</sub> ) <sub>1.0116</sub> [C <sub>0.9942</sub> O <sub>3</sub> ]
	511	(Ca <sub>0.9870</sub> Fe <sub>0.0088</sub> Mn <sub>0.0058</sub> ) <sub>1.0088</sub> [CO <sub>3</sub> ]
	546	(Ca <sub>0.9820</sub> Mg <sub>0.0150</sub> Fe <sub>0.0208</sub> Mn <sub>0.0121</sub> Sr <sub>0.0003</sub> ) <sub>1.0092</sub> [C <sub>0.9954</sub> O <sub>3</sub> ]
	17	(Ca <sub>0.9801</sub> Fe <sub>0.0118</sub> Mn <sub>0.0081</sub> Sr <sub>0.0001</sub> ) <sub>1.0041</sub> [C <sub>0.9930</sub> O <sub>3</sub> ]
	879	(Ca <sub>0.9838</sub> Mg <sub>0.0003</sub> Fe <sub>0.0030</sub> Mn <sub>0.0028</sub> ) <sub>0.9999</sub> [CO <sub>3</sub> ]
	8202	(Ca <sub>0.9703</sub> Fe <sub>0.0191</sub> Mn <sub>0.0100</sub> ) <sub>1.0000</sub> [CO <sub>3</sub> ]
III	504	(Ca <sub>0.9918</sub> Mg <sub>0.0087</sub> Fe <sub>0.0060</sub> Mn <sub>0.0020</sub> Sr <sub>0.0001</sub> ) <sub>1.0083</sub> [C <sub>0.9981</sub> O <sub>3</sub> ]
	276	(Ca <sub>0.9882</sub> Mg <sub>0.0210</sub> Fe <sub>0.0052</sub> Mn <sub>0.0020</sub> Sr <sub>0.0002</sub> ) <sub>1.0125</sub> [C <sub>0.9948</sub> O <sub>3</sub> ]
	27	(Ca <sub>0.9921</sub> Mg <sub>0.0024</sub> Fe <sub>0.0087</sub> Mn <sub>0.0024</sub> Sr <sub>0.0002</sub> ) <sub>1.0033</sub> [C <sub>0.9980</sub> O <sub>3</sub> ]
	22	(Ca <sub>0.9900</sub> Mg <sub>0.0047</sub> Mn <sub>0.0004</sub> Sr <sub>0.0002</sub> ) <sub>1.0050</sub> [C <sub>0.9975</sub> O <sub>3</sub> ]
	509	(Ca <sub>0.9841</sub> Mg <sub>0.0005</sub> Fe <sub>0.0059</sub> Mn <sub>0.0035</sub> ) <sub>1.0000</sub> [CO <sub>3</sub> ]

表4 不同时期方解石中端员分子比及各期端员的平均组成

Table 4 Percentage and average components of end-member molecules of calcite formed in different stages

阶段	CaCO <sub>3</sub>	MgCO <sub>3</sub>	FeCO <sub>3</sub>	MnCO <sub>3</sub>	SrCO <sub>3</sub>
I	0.9885	0.0055	0.0026	0.0012	0.0003
II	0.9785	0.0070	0.0091	0.0110	0.0004
III	0.9900	0.0072	0.0048	0.0033	0.0003
平均	0.9831	0.0069	0.0070	0.0075	0.00036

200ppm。凡口矿区方解石流体包裹体成分分析：方解石(I)仅含锰0.01微克/克矿物(下同)，方解石(II)为0.178—0.549，平均为0.28，即升高约28倍。可见成矿溶液中确实富锰。许多研究者认为，富含锰是岩浆期后热液的特征之一。因为Mn<sup>2+</sup>的八面体场稳定能等于零，在与Co<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup>、Fe<sup>2+</sup>等争夺八面体位置中处于不利地位，所以它难以进入造岩矿物，而趋向于富集在残余溶液中<sup>①</sup>。虽然目前在矿区内尚未见到岩浆岩，但曲仁盆地边缘中生代岩浆活动强烈，岩浆期后热液可能加入了本矿区的成矿热液系统。

### (二) 晶胞参数和物理性质

不同阶段方解石的晶胞参数、比重、硬度和折射率(No)测定结果(表5)表明：相比之下，方解石(II)的轴长略有减少，尤其是c轴较明显；菱面体晶胞轴角略增大，比重、硬度和折射率略有增高。这种变化趋势与方解石中镁、铁、锰的替代量是一致的。

### (三) 热发光

方解石的热发光是指方解石在加热过程中产生的发光现象。发光强度和发光波长是晶格中发光元素和晶格缺陷的函数。本次工作仅研究了不同阶段方解石的发光强度特征。方法是选取纯单矿物样，轻压碎至0.05—0.075mm。分别测定它的自然热发光(NTL)和人工热发光(ATL)强度。所谓人工热发光是先将样品置于恒温炉中，在400℃的恒温条件下烘烤两小时后置室温下冷却，用<sup>60</sup>Co照射(剂量为10<sup>5</sup>毫微居里)后再测定它的发光强度。测定时的加热区间为50—400℃，测定结果见表6。

方解石(I)：NTL强度为3.44(单位为10<sup>-9</sup>毫微居里，下同)；ATL强度为3390；ATL对NTL的比值为985。

方解石(II)：NTL强度为1.47—10.58；除含铁量较高的546号样以外，ATL强度一般为1150—46100，ATL/NTL一般大于1000，仅个别为数百。

方解石(III)的特征是NTL和ATL强度变化大；ATL/NTL比值低，除个别达数百外，其余均小于10。

上述说明，不同世代方解石的热发光具有明显的差异，尤其是ATL/NTL比值最特征。据A.C、马尔富宁研究<sup>(3)</sup>，矿物发光是由于矿物晶格中存在作为发光中心的杂质离子和晶格

度较高，有利于锰等元素以类质同象进入方解石晶格，前者应是主要因素，后者只是客观条件。据怀特1963年的调查，一般泉水中含锰小于0.1 ppm，而许多与浅成矿床有关的热水中含锰为0.1—2 ppm。一些热液型铜铅锌矿床的气液包裹体成分分析中都发现有较高的含锰量，如墨西哥的普罗维登夏矿床中石英的流体包裹体成分分析发现含锰量高达

① 克里勒、B、A、(杨树人译)，1982，锰的地球化学概述，国外锰矿床，地质部情报研究所编，第1—26页。

表 5 方解石的晶胞参数和物理性质

Table 5 Unit cell parameters and physical properties of calcite

阶段	样号	晶胞参数					比重 (D)				硬度 (H) (kg/mm <sup>2</sup> )			折射率 (No)	
		a <sub>h</sub>	c <sub>h</sub>	a <sub>R</sub>	α <sub>R</sub>	V <sub>h</sub>	范围	平均值	测定次数	计算值	范围	平均值	测定次数	测定值	计算值
I	517	4.985	17.039	6.367	46°5.6'	366.8	2.70—2.71	2.707	5	2.716	89.9—110	98.4	11	1.660	1.6591
	416													1.661	
	平均													1.6605	
II	278													1.660	1.6607
	419	4.982	17.029	6.364	46°5.4'	366.1	2.69—2.71	2.700	10	2.727	93.2—106	99.2	13	1.661	1.6612
	852	4.983	17.011	6.358	46°8.4'	365.8	2.72—2.73	2.726	5	2.726	100—125	109	13	1.663	1.6620
	586	4.987	17.016	6.361	46°9.6'	366.5	2.72—2.72	2.720	5	2.721	94—113	104	10	1.662	1.6607
	206	4.981	17.016	6.359	46°6.8'	365.6	2.72—2.73	2.723	5	2.732	103—115	109	12	1.662	1.6623
	401										84.6—103	96.5	10	1.663	
	468										102—113	108	11	1.662	
	254						2.71—2.73	2.723	5					1.660	
	511													1.661	1.6603
	546	4.983	16.990	6.354	46°10.3'	365.4	2.72—2.74	2.732	9	2.740	98.5—110	104	11	1.666	1.6669
	17	4.980	17.016	6.359	46°6.3'	365.5	2.71—2.72	2.714	6	2.726	92.4—110	105	9	1.662	1.6615
	8202													1.664	1.6618
	879													1.661	1.6588
平均	4.983	17.013	6.359	46°7.8'	365.8		2.720		2.729		104.3		1.6621	1.6616	
III	504	4.986	17.028	6.364	46°7.4'	366.6	2.71—2.72	2.718	7	2.720	94—107	99.4	12	1.662	1.6599
	276	4.986	17.024	6.363	46°7.8'	366.4	2.70—2.71	2.702	8	2.715	98.5—121	108	14	1.660	1.6603
	27	4.985	17.030	6.364	46°6.6'	366.5	2.71—2.72	2.718	7	2.724	91.6—110	104	14	1.659	1.6599
	22	4.987	17.034	6.366	46°6.8'	366.8	2.71—2.72	2.712	8	2.717	89.1—105	97.2	15	1.659	1.6583
	671										95.8—116	104	16	1.662	
	823										96.7—123	107	15	1.660	
平均	4.986	17.029	6.364	46°7.2'	366.6		2.713		2.719		103.3		1.6603	1.6596	

注：1. 粉晶照相由北京建材地质研究所张光荣完成，相机直径 57.3mm，铁靶，电压 32 千伏，电流 3 毫安。比长仪（精度 0.001mm）量算 θ 值，选取 θ 值大于 40° 的 10 条线在 TR-19 台式计算机上按六方晶系计算出 a<sub>h</sub>, c<sub>h</sub> (精度 0.001 Å ±)，再换算为 α<sub>R</sub>, a<sub>R</sub>, V<sub>h</sub> (a<sub>h</sub>—六方晶轴 a 轴长 (Å), c<sub>h</sub>—六方晶胞 c 轴轴长 (Å), a<sub>R</sub>—菱面体晶胞轴长 (Å), α<sub>R</sub>—菱面体晶胞轴角, V<sub>h</sub>—六方晶胞体积 (Å<sup>3</sup>))。

2. 硬度是在解理面 {10 $\bar{1}$ 1} 上测定的，负荷 25 克。由北京铀矿地质研究所齐同军测定。

3. 折射率测定采用环形屏蔽法。比重测定采用有机介质称量法。

缺陷。对于方解石而言，混入晶格对发光起活化作用的有 Mn<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup> 和稀土元素，尤以 Mn<sup>2+</sup> 为最重要。不过，Mn<sup>2+</sup> 在矿物中的含量为 0.00n% 时矿物的发光性最强。高于 0.00n% 时，随含量增加发光强度反而降低，即产生浓度淬灭效应；对发光起淬灭作用的有 Fe<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup>、Co<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup> 等，以 Fe<sup>2+</sup> 为最重要。笔者计算了 Mg、Fe、Mn、Sr、Ba 等元素含量与 NTL、ATL 及 ATL/NTL 的相关系数（表 7），得出锰与 NTL 的负相关性最大。这正是 Mn<sup>2+</sup> 浓度淬灭效应的结果。因为本矿区方解石的 Mn<sup>2+</sup> 含量远高于 0.00n%，所以只含有 Mn<sup>2+</sup> 较低的方解石（III）中的少数样才表现出了较强的自然热发光，其余样品的 NTL 强度均很低。经人工处理后，以 Mn<sup>2+</sup> 为主的发光中心被激化，ATL 强度大为增加，ATL/NTL 比值也就随之升高。

表6 方解石的热发光参数

Table 6 Thermoluminescence data of calcite

阶段	样号	自然热发光强度 NTL	人工热发光强度 ATL	ATL/NTL
I	517	3.44	3390	985
	586	10.58	46100	4357
II	468	7.06	34000	4816
	401	5.84	21800	3733
	254	5.03	2190	435
	852	4.96	11700	2359
	206	3.02	8590	2844
	419	2.99	3150	1054
	546	1.57	5.4	3.4
	17	1.47	1150	782
	III	276	1815	5330
22		959	5860	6.1
27		6.6	2100	318.2
823		2.44	3.98	1.6
504		1.44	3.66	2.6
671		1.22	3.5	2.9

注：由中科院地质研究所热发光室裴静娴测定，发光强度单位： $10^{-9}$ 毫微居里。

体为主，且较大，均一温度为 $155-248^{\circ}\text{C}$ ，液体包裹体成分分析含 $\text{F}^{-}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 较高，盐度及 $\text{Cl}^{-}/\text{F}^{-}$ 、 $\text{Na}^{+}/\text{K}^{+}$ 比值较低，仍为Na—Ca—Cl型。桂林有色地质研究院包裹体组分析了本矿区黄铁矿、闪锌矿和方铅矿的流体包裹体成分，其中的 $\text{K}^{+}$ 浓度大于 $\text{Na}^{+}$ 浓度， $\text{Na}^{+}/\text{K}^{+}$ 比值仅为 $0.2-0.3$ ，为K—Ca—Cl型<sup>①</sup>。据矿相研究，成矿阶段几种主要矿物的沉淀顺序为黄铁矿、闪锌矿、方铅矿、方解石和硫酸盐矿物。由此推之，从硫化物沉淀到方解石沉淀，热液成分发生了变化，在硫化物沉淀时以钾为主，到方解石沉淀时转为以钠为主。根据薄片观察，硫化物粒间有许多绢云母。可能正是由于这些绢云母的生成，消耗了大量的钾，使成矿溶液向贫钾方向演化。

方解石(III)以液相包裹体为主，与方解石(I)相比，气液包裹体略多，也略大些，均一温度小于 $150^{\circ}\text{C}$ ，盐度极低。这些特征也说明成矿期后形成的方解石与残余热液活动有一定关系。

从表7中的相关系数看，Sr、Ba对方解石的发光性似乎与 $\text{Mn}^{2+}$ 有相似的作用。Fe对NTL和ATL都是淬灭剂，方解石(II)中的546号样就是因含Fe高，所以，ATL强度是本阶段方解石中最低的。

#### (四) 流体包裹体

对不同阶段方解石中的流体包裹体进行了均一温度测定和成分分析。结果见表8和表9。

方解石(I)以液相包裹体为主，较细小，均一温度较低(平均 $110^{\circ}\text{C}$ )。包裹体成分中的 $\text{N}_2$ 、 $\text{Na}^{+}$ 、 $\text{Cl}^{-}$ 、 $\text{CH}_2$ 含量以及盐度和 $\text{Cl}^{-}/\text{F}^{-}$ 、 $\text{N}^{+}/\text{K}^{+}$ 值高，为Na—Ca—Cl型，具有沉积成岩后期地层水的特征。

方解石(II)以气液两相包裹

表7 方解石中微量元素与热发光相关系数

Table 7 Correlation coefficients between thermoluminescence values and trace element contents of calcite

	NTL	ATL	ATL/NTL
Mg	0.356	0.210	0.241
Fe	-0.174	-0.325	-0.351
Mn	-0.475	0.326	0.677
Sr	0.012	0.496	0.483
Ba	-0.291	0.027	0.480

① 桂林冶金地质研究院包裹体组，1982，粤北凡口—大宝山地区铅锌矿床气液包裹体研究。

表8 凡口矿区方解石流体包裹体特征

Table 8 Characteristics of fluid inclusions in calcites from the Fankou ore district

阶段	类型	形态	大小( $\mu$ )	气液比(%)	均一温度( $^{\circ}$ C)			
					样号	测定次数	温度范围	平均温度
I	液相包裹体为主	条形 椭圆形	大部分 $\leq 1$ 少量2-4	$\leq 10$	517	7	100-125	110
II	矿体内以气-液两相包裹体为主, 矿脉中的液相包裹体为主	菱形	3-5	矿体内 0-15	401	8	193-248	219
					852	4	160-198	181
		椭圆形	可达10以上	矿脉 5-15	586	5	166-176	172
					468	4	203-214	207
III	液相包裹体为主	菱形 椭圆形	1-4 可达5-8	5-10	504	2	125-149	137
					276	1		98

注: 由中南工大地质系王卿铎、武汉地院北京研究生部刘瑾璇测定。

(五) 碳氧同位素

五个方解石样品的碳氧同位素分析结果见表10。

从表10中可以看出, I、III两阶段方解石的 $\delta^{13}C_{PDB}$  (‰) 分别为-0.29和-0.38, 与围岩的碳同位素组成接近, 说明它们的碳主要来自围岩。方解石(II)的 $\delta^{13}C_{PDB}$  (‰) 为-5.25--8.15; 显然与热液碳酸盐矿物的碳同位素组成是一致的。

五个方解石的 $\delta^{18}O_{SMOW}$  (‰) 为15.5-20.65, 差异不明显, 但据形成温度计算出水的氧同位素组成后却有了明显的差异, I、III两阶段的方解石为3.94-1.69; 方解石(II)为5.98-10, 与岩浆水的氧同位素组成大致吻合。

表9 方解石的流体包裹体成分分析(微克/克矿物)

Table 9 Composition of fluid inclusions in calcite ( $\mu$ g/g sample)

阶段 样号 成分	I		II		III	
	517	852	586	206	504	276
H <sub>2</sub> O	460	317	320	520	660	340
CO <sub>2</sub>	14.4	12.1	16.3	18.4	17.3	15.5
CH <sub>4</sub>	0.5	0.26	0.14	0.46	0.22	0.20
H <sub>2</sub>	0.026	0.044	0.021	0.048	0.043	0.046
N <sub>2</sub>	3.0	/	0.34	痕	/	/
K <sup>+</sup>	0.4	痕	痕	0.7	痕	0.5
Na <sup>+</sup>	6.6	0.6	1.7	2.2	0.2	1.2
Ca <sup>2+</sup>	44.3	66.5	34.2	58.0	72.8	57
Mg <sup>2+</sup>	1.2	1.1	1.1	1.1	0.9	1.1
F <sup>-</sup>	0.9	1.6	1.0	0.8	0.9	1.0
Cl <sup>-</sup>	21.4	1.3	7.7	8.5	0.6	4.5
Mn <sup>2+</sup>	0.01	0.549	0.178	0.435	0.119	0.207
Pb <sup>2+</sup>	0.052	0.034	0.079	0.031	0.040	0.041
Cu <sup>2+</sup>	0.041	0.034	<0.01	0.021	0.020	0.010
盐度(wt %)	13.6	2.4	7.9	4.8	0.6	3.3
Cl <sup>-</sup> /F <sup>-</sup>	23.8	0.8	7.7	10.6	0.7	4.5
Na <sup>+</sup> /K <sup>+</sup>	16.5			3.1		2.4

注: 1. 分析者: 中南工业大学地质系丁碧英。

2. 分析了Cd、Sb、Fe、Zn、Cr、Sn、Be、As、Co、In、Ni、Mo、Bi等金属离子。其中Sb、As<1.0, Cd、Zn<0.1, 其余<0.01, (单位微克/克矿物)。

3. 用K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>总量的重量百分比近似地代表盐度(wt %), 其中扣除了与F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>平衡后多余的Ca<sup>2+</sup>。

4. 分析方法: 气相成分采用热爆裂真空提取, 气相色谱测定。液相成分采用超声波提取, 原子吸收测定。

三、结 论

凡口铅锌矿区三个不同阶段中形成的方解石的矿物学特征有较明显的差异。成矿前的方解石含锰低(平均含MnCO<sub>3</sub>为

表 10 凡口矿区方解石的碳氧同位素组成

Table 10 Carbon and oxygen isotope composition of calcite from the Fankou ore district

阶段	样号	$\delta^{13}\text{C}(\text{‰})$	$\delta^{18}\text{O}(\text{‰})$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}(\text{‰})$	均一温度 ℃
		PDB	SMOW	SMOW	
I	517	-0.29	19.50	3.94	110
	586	-8.15	20.65	10.55	
II	852	-6.79	16.86	6.76	181
	206	-5.25	16.63	5.98	
III	276	-0.38	15.12	-1.69	98
泥晶灰岩	凡-坑-4	0.06	10.91		

注: 1. 北京大学地质系同位素室陈成业分析。

2.  $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}(\text{‰})$  是根据奥尼尔(O、Neil)的公式  $\Delta = 2.78(10^6/T^2) - 3.39$  计算的。

3. 586号样品的形成温度采用产状相似的852号样的均一温度。

4. 泥晶灰岩的同位素资料引自陈耀钦、曾波, 1981, 凡口铅锌矿主要地质特征、沉积相及成矿有关问题讨论。

0.12‰);  $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}(\text{‰})$  接近零值 (-0.29); 形成温度低 (110℃); ATL/NTL比值中等; 气液包裹体成分中Cl和Na的含量较高。反映出它的形成与围岩侧分泌作用有关。

成矿期的方解石含锰较高 (平均含  $\text{MnCO}_3$  为 1.10%);  $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}(\text{‰})$  为 -5.25—-8.15, 均一温度为 163℃—219℃; ATL/NTL 比值较高; 气液包裹体成分与成矿前方解石相比, Cl和Na降低, F和K增高, 反映出岩浆期后热液的特征, 或者有岩浆热液加入。

成矿后的方解石含锰量一般较低 (含  $\text{MnCO}_3$  为 0.04—0.24%), 但该阶段形成的淡红色方解石含锰略高 (可达 0.95%  $\text{MnCO}_3$ );  $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}(\text{‰})$  接近零值。均一温度小于 150℃; 气液包裹体成分中  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Na}^+$  含量比前两阶段的方解石都低, 说明它是成矿后残余热液与地下水共同作用下形成的。

因此, 方解石的含锰量、碳同位素、气液包裹体特征、热发光等是较好的标型特征。晶胞参数、折射率、比重等也具有一定的标型意义。

另外, 成矿期后形成的含锰较高的淡红色方解石在近矿围岩中广泛分布。如前所述, 这种方解石与矿化作用存在一定的关系。所以, 它对于同类矿床的找矿勘探可能有一定的指示意义。

本文是作者硕士论文中的一部分。论文是在导师王濮教授、翁玲宝副教授的亲切指导下完成的, 工作中还得到了陈代璋老师、刘淑贞老师的热情帮助, 在此谨致以衷心的感谢。

### 参 考 文 献

- [1] 蔡秀成、富毓德、唐荣炳, 1984, 白云鄂博地区方解石的类型和成因意义。《矿物学报》, 第2期, 第160—165页。
- [2] 中科院贵阳地化所电子顺磁共振实验室, 1978, 广西某矿田  $\text{Mn}^{2+}$  离子分配特点及其初步讨论。《地球化学》, 第4期, 第294—301页。
- [3] 马尔富宁A.C.著, 蔡秀成等译, 1984, 矿物的谱学、发光和辐射中心。科学出版社。第106—179页。



**Mineralogy of Calcite from the Fankou Lead-Zinc  
Deposit of Northern Guangdong and Its  
Relationship with Mineralization**

Li Rongqing

(Hunan Institute of Geology)

**Key words:** calcite; lead-zinc deposit; Guangdong

**Abstract**

Calcites are dominant gangue minerals in the Fankou lead-zinc deposit and were formed at three stages. The studies in such aspects as chemical composition, cell parameters, physical characters, carbon-oxygen isotopes, fluid inclusions and thermoluminescences demonstrate that the calcite formed during the iron-lead-zinc sulfide stage is different from that formed in pre- or post-mineralization periods in that the former contains more manganese and has shorter axes and slightly higher specific gravity, hardness, and refractive indices. In addition,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}(\text{‰})$  of the former calcite varies from -5.25 to -8.15, homogeneous temperatures range from 163°C to 219°C, and ATL/NTL ratios are distinctly greater. It is obvious from these results that the mineralization in the Fankou lead-zinc deposit is related to the hydrothermal process.