

湖南祁东清水塘铅锌矿床主要金属矿物成因矿物学特征研究

刘纯波¹,李凯林²,郑慕婷³,雷丰林⁴

(1. 遵义师范学院工学院; 2. 湖南省建设工程勘察院有限公司会同分公司;

3. 中南大学地球科学与信息物理学院; 4. 广东氢发新材料科技有限公司)

摘要:清水塘铅锌矿床位于扬子陆块东缘中段,耒阳—临武南北向褶皱断带北缘,为中型铅锌矿床。为了探讨该矿床的成矿过程和矿床成因,采用光学显微镜、立体显微镜、X射线衍射、电子探针对主要金属矿物开展了成因矿物学研究。结果表明,根据颜色,清水塘铅锌矿床闪锌矿可分为黑褐色、褐红色、棕黄色、黄绿色等4种;随着颜色由深到浅,闪锌矿在晶体形貌方面,四面体形态减少而菱形十二面体形态增多,表明成矿温度从高到低变化。闪锌矿 $w(\text{Fe})$ 为0.107%~1.458%、 $w(\text{Zn})$ 为64.240%~66.443%,闪锌矿 $w(\text{Zn})/w(\text{Cd})$ 平均值为184.56,表明成矿温度为中低温。闪锌矿、方铅矿、车轮矿成分显示,成矿物质主要来自岩浆热液,后期有少量地层中的流体加入,流体存在富硫向贫硫转变的周期性变化特征。清水塘铅锌矿床成因为与岩浆热液有关的中低温热液矿床,后期加入了大气降水的流体。

关键词:成因矿物学;闪锌矿;方铅矿;车轮矿;矿床地质特征;铅锌矿床;清水塘

中图分类号:TD11 618.51

文章编号:1001-1277(2025)05-0071-08

文献标志码:A

doi:10.11792/hj20250514

引言

清水塘铅锌矿床位于湖南省祁东县北东部与邵东市交界处,处于扬子陆块东缘中段,耒阳—临武南北向褶皱断带北缘,湘南成矿带北端,为中型铅锌矿床,已有上百年开采历史。前人已对清水塘铅锌矿床的矿床成因^[1]、找矿方向^[2]、成矿规律^[3]、成矿物质来源^[4]、成矿流体^[5-6]、斑点板岩^[7]、成矿时代^[8]等方面开展了大量的工作,提出了一些成因类型,包括构造-热卤水再造型^[1]、岩浆热液型^[4-5]、类密西西比河谷(MVT)型^[9]等,但对该矿床的成因问题始终存在争议,严重制约了矿山的生产和后续找矿工作。

近年来,随着各种高精度测试设备的使用,使得矿石矿物的成因矿物学研究能够反映成矿物理化学条件、成矿物质来源,以及刻画成矿过程、判定矿床成因类型等^[10-17]。但是,截至目前,关于该矿床矿物的成因矿物学研究鲜有报道。因此,本文在详细矿相学研究的基础上,主要研究了清水塘铅锌矿床主要金属矿物(闪锌矿、方铅矿、车轮矿)的成因矿物学特征,以期指示其成矿物理化学条件和物质来源,从而刻画成矿过程和判定成因类型,为矿床成因的认识和深部部找矿工作提供相应参考依据。

1 成矿地质背景

清水塘铅锌矿床大地构造位置处于紫云山—牛头寨—四明山—关帝庙早期华夏系隆起地带与祁阳山字形构造北弧复合地段。区域地层出露齐全,震旦系—奥陶系地层分布于关帝庙岩体及塔山岩体周边,以海相浅变质碎屑岩为主,夹少量不纯碳酸盐岩,组成区域基底地层;泥盆系—三叠系地层分布于区域内的广大地区,以浅海相碳酸盐岩为主,夹滨海相碎屑岩,为区域第一盖层;侏罗系—白垩系地层主要分布于区域内东部衡阳盆地,西部有零星分布,为山间盆地陆相碎屑岩,与铅锌成矿关系不大;第四系地层主要分布于现代河谷两岸,以冲积物为主。区域经历多次构造运动的叠加复合作用,导致构造较为复杂,主要受祁阳弧构造及关帝庙穹隆构造控制。区域断裂较发育,主要有3组,即北北东向—北东向断裂、北西向断裂和近东西向断裂。其中,北北东向—北东向断裂最发育,对成矿具有一定的控制作用。区域内岩浆活动较强烈,东部有关帝庙岩体,中部有周家岭岩墙,红旗坑东部有长石斑岩脉。此外,中基性岩脉也广泛发育。区域内有色金属矿产资源丰富,成矿地质条件较好,具有良好找矿前景。

收稿日期:2024-10-27; 修回日期:2024-12-26

基金项目:贵州省科技厅科技计划项目(黔科合基础-ZK[2021]一般204);遵义师范学院博士基金项目(遵师BS[2019]09号);佛山市科技创新项目(1920001004360)

作者简介:刘纯波(1979—),男,讲师,博士,从事成因矿物学、矿产资源勘查及无机功能材料研究工作;E-mail:l_c_b@163.com

2 矿区及矿床地质特征

矿区位于区域构造关帝庙穹窿西部、祁阳弧顶内侧偏东北部。矿区出露地层主要有寒武系、奥陶系、中泥盆统等(见图1),其中,寒武系地层岩性主要为

黑色板岩,主要分布于矿区中部金矿岩、东北部观音岩、丫口岭一带;奥陶系地层岩性主要为灰绿色板岩;中泥盆统主要发育跳马涧组地层,岩性主要为黄绿色、灰白色、紫红色(细)粉砂岩、石英砂砾岩,分布于矿区东部红旗坑一带。

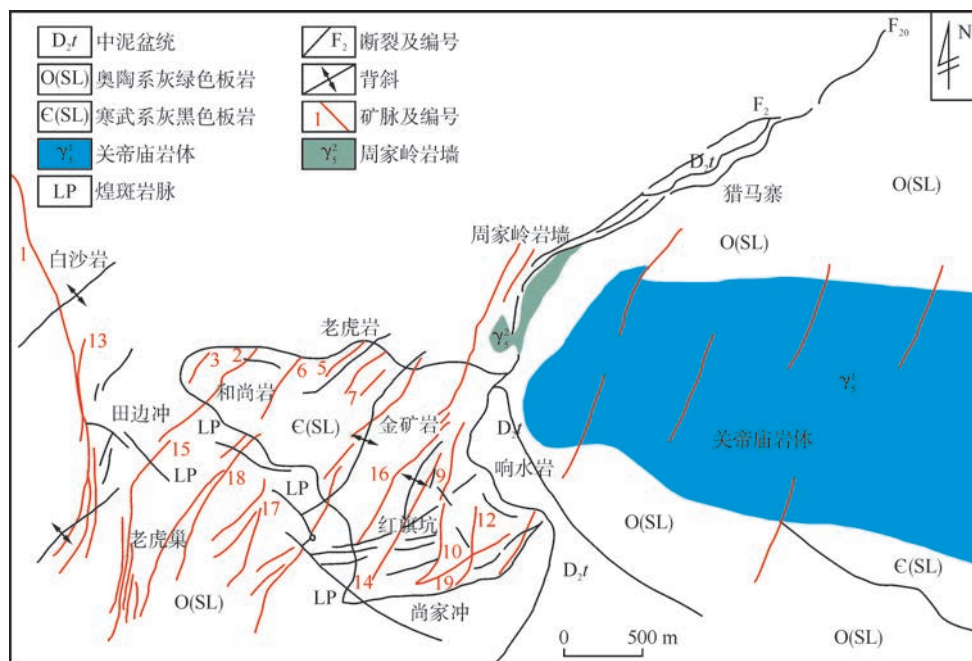


图1 清水塘铅锌矿区地质简图

Fig. 1 Geological sketch of the Qingshitang Pb-Zn mining district

矿区经过加里东期、印支期和燕山期等多期次构造活动,早期构造形迹以近东西向或北西西向为主,晚期构造形迹以北东向为主。其中,褶皱为清水塘复式背斜,走向北西西,横亘于矿区中部。矿区东部金矿岩、红旗坑、猴子石等地段次级背斜轴走向以北东向为主,主要次级褶皱有红旗坑背斜、金矿岩背斜、老虎岩背斜和猴子石背斜。西部当头冲、肖家冲等地段的次级背斜轴走向以北西西向为主,主要次级褶皱有杨家岭背斜、罗家排背斜和当头冲背斜。矿区断裂极为发育,按其成矿的关系分为成矿前、成矿期和成矿后断裂。成矿期断裂大多含矿,按走向可大致分成4组:10°~40°断裂、170°断裂、北北东向—东西向断裂、110°断裂。矿区内岩浆岩主要为辉绿岩、闪长岩等,出露在矿区东北部周家岭一带,为侏罗系晚期—白垩系早期的燕山期产物,其中,辉绿岩和闪长岩与成矿关系密切。矿区历经了区域变质和热接触变质作用,其中,热接触变质作用产生的热液与成矿关系较为密切。

矿脉均产于硅化破碎带中,产状、形态与硅化破碎带基本一致,主要呈脉状,个别呈透镜状(桶状),沿走向或倾向常呈雁形或“多”字形、“S”形或反“S”形排列。矿脉多呈北北东向、北北西向、北东东向展布,互

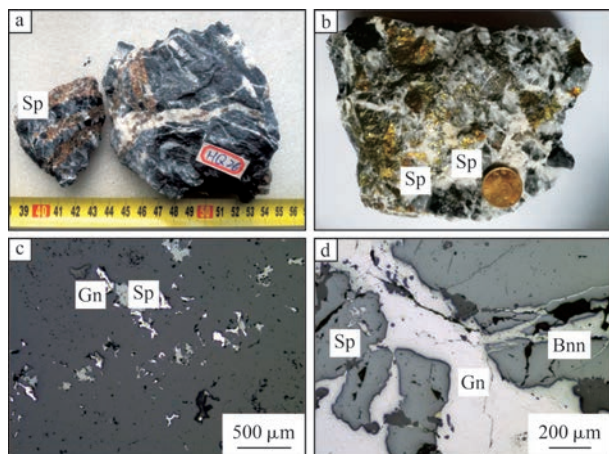
相交替产出,且以北北东向为主,其次为北北西向。硅化破碎带沿走向最长为3 200 m,短的仅为几十米,一般在1 000 m以上。矿脉厚度变化很大,由几厘米到几米,一般在一米左右。沿走向或倾向,矿脉均表现出分支、复合、尖灭、侧现、膨胀、狭缩等现象。矿脉铅锌品位较高,一般铅品位为3.5%、锌品位为6%~7%,矿化富集于矿脉交叉、复合部位。其中,9号矿脉、15号矿脉、11号矿脉、10号主矿脉、1号矿脉组为矿区的重点矿脉。

金属矿物主要为闪锌矿、方铅矿,其次为黄铜矿、黄铁矿,含少量毒砂、车轮矿。非金属矿物主要为石英和方解石,含少量白云母、绿泥石等。矿石结构主要包括晶粒结构、交代溶蚀结构、交代残余结构、细脉—网脉交代结构、骸晶结构等。矿石构造主要包括脉状构造、(负)角砾状构造、斑杂状构造、浸染状构造、晶洞构造、(团)块状构造等。围岩蚀变主要有硅化、重晶石化、碳酸盐化、角岩化、黄铁矿化、绢云母化、绿泥石化、大理岩化、矽卡岩化等。其中,硅化、重晶石化、绿泥石化与成矿关系最为密切。清水塘铅锌矿床成矿期为单一的热液成矿期。根据矿物组成和结构构造特征,确定清水塘铅锌矿床的矿物组合类型主要为石英—早期黄铁矿—毒砂组合、石英—闪锌矿—晚期黄

铁矿-黄铜矿-方铅矿-车轮矿-绿泥石-方解石(重晶石)组合,主要组成矿物为闪锌矿、方铅矿、黄铜矿和石英。

3 主要金属矿物产出特征

根据手标本观察和显微镜下鉴定结果,可将闪锌矿划分为4种,产出特征如下:黑褐色闪锌矿呈粒径0.5~1.5 mm的半自形—他形粒状,沿岩石裂隙断续充填,少部分呈粒径0.2~1.0 mm的半自形—他形粒状,沿矿脉旁围岩浸染。偶见其溶蚀交代黄铁矿,被方铅矿溶蚀交代,并在方铅矿内呈孤岛状残留体。褐红色闪锌矿(见图2-a)呈他形粒状,粒径2~4 mm,极少数呈半自形粒状,沿石英重晶石集合体裂隙呈脉状分布,可被黄铁矿沿边缘溶蚀及裂隙穿插交代,也可见闪锌矿溶蚀包裹黄铁矿,被黄铜矿溶蚀交代。棕黄色闪锌矿呈半自形—他形粒状,大部分粒径3~6 mm,少数0.5~2 mm,多呈他形粒状充填在深褐色—褐红色闪锌矿粒间,少量可见在围岩角砾与石英硫化物胶结界面附近集中分布,还可见沿角砾胶结物的孔隙裂隙分布,可溶蚀交代黄铁矿,被黄铜矿、方铅矿、车轮矿等溶蚀交代。黄绿色闪锌矿(见图2-b)呈他形粒状充填在深褐色—褐红色闪锌矿粒间,集合体主要呈块径2~5 cm的团块状在角砾间胶结物及角砾边缘分布,部分呈粒径2~5 mm的斑点状在石英重晶石集合体粒间、裂隙分布。



a—褐红色闪锌矿沿裂隙充填呈脉状
b—棕黄色、黄绿色闪锌矿沿裂隙、粒间分布
c—方铅矿、闪锌矿沿石英脉中孔隙裂隙充填
d—穿插闪锌矿的方铅矿边缘及旁侧裂隙被车轮矿充填交代
Sp—闪锌矿 Gn—方铅矿 Bnn—车轮矿

图2 主要金属矿物产出特征

Fig. 2 Occurrence characteristics of major metallic minerals

方铅矿(见图2-c)形成于铅锌硫化物阶段,多与闪锌矿一同沿石英脉中裂隙分布,并交代闪锌矿,局部可见与车轮矿紧密伴生,并被车轮矿充填交代(见

图2-d)。车轮矿形成于铅锌硫化物阶段,主要与方铅矿紧密伴生,多沿方铅矿—黄铜矿、方铅矿—闪锌矿界面溶蚀交代,部分沿方铅矿颗粒边缘溶蚀交代,少数沿方铅矿裂隙呈微脉状穿插。因此,车轮矿反映了铅锌硫化物阶段的信息。

4 样品采集及测试分析

闪锌矿、方铅矿、车轮矿的代表性样品主要采自矿区红旗坑9中段、10中段、11中段、12中段的9号、15号矿脉。代表性样品形貌观察采用光学显微镜、立体显微镜和电子探针完成。样品经立体显微镜观察后,将不同颜色的闪锌矿碾磨至200目,送到长沙矿冶研究院有限责任公司分析测试中心进行单矿物结构测试,其试验条件为:日本理学Dmax/2200- γ AlO型衍射仪,Cu靶K α 射线,石墨单色器,4°/min,100 mA,50 kV。利用JADE软件即可进行背景扣除、寻峰及物相匹配处理,进而计算晶胞参数。电子探针测试在中南大学地球科学与信息物理学院测试中心电子探针实验室完成,仪器为Shimadzu EPMA-1720H型电子探针。波谱定性分析试验条件:加速电压15 kV,电流60 nA。面扫描试验条件:加速电压15 kV,电流50 nA。微区波谱定量分析试验条件:加速电压15 kV,束斑直径1~2 μ m,电流10 nA,修正方法为ZAF4。闪锌矿分析的标样为美国SPI公司的矿物,如Fe-ZJX3 CuFeS₂、S-SPI42 ZnS、Zn-SPI42 ZnS、Cu-ZJX3 CuFeS₂、Mn-Mn-std、Cd-ZJX5 CdS、Sb-SPI44 Sb₂S₃、As-SPI48 GaAs、Pb-SPI24 PbS、Sb-SPI44 Sb₂S₃;方铅矿分析的标样为美国SPI公司的矿物,如Se-SPI50 Bi₂Se₃、Fe-SPI30 FeS₂、S-ZJX3 CuFeS₂、Cu-ZJX3 CuFeS₂、Pb-SPI24 PbS;车轮矿分析的标样为美国SPI公司的矿物,如S-SPI42 ZnS、Cu-ZJX3 CuFeS₂、Sn-ZJX1 SnS、Sb-SPI44 Sb₂S₃、Pb-SPI24 PbS。

5 分析结果

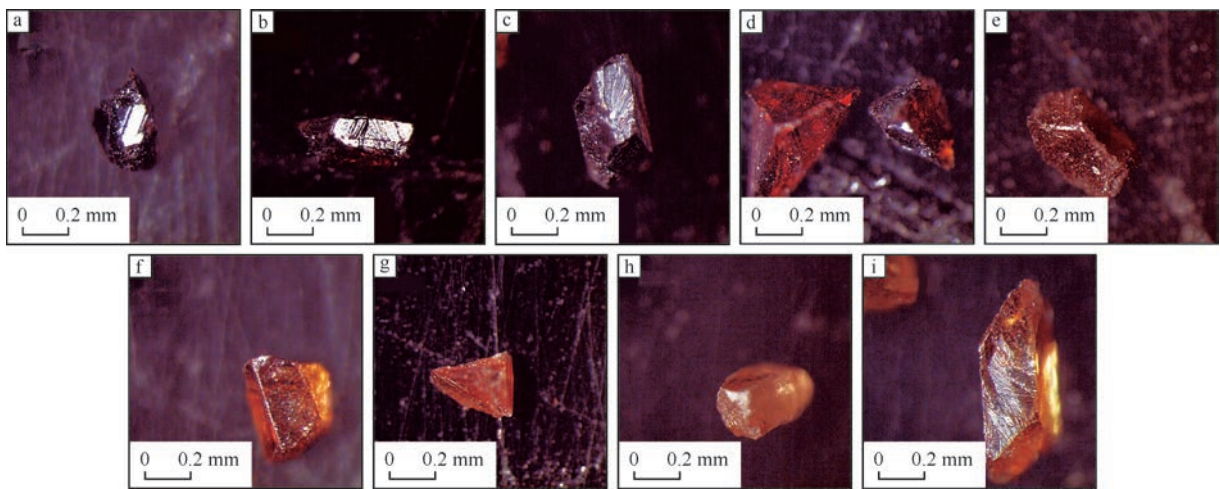
5.1 闪锌矿

5.1.1 形貌特征

通过镜下观察,统计大量颗粒,4种闪锌矿晶体形貌具有以下规律:黑褐色闪锌矿颗粒常为四面体或四面体聚形,也可见菱形十二面体;褐红色闪锌矿颗粒可见四面体,也可见菱形十二面体;棕黄色、黄绿色闪锌矿颗粒常为菱形十二面体,偶尔可见四面体(见图3),本次研究未见立方体形态。

5.1.2 结构特征

黑褐色与棕黄色闪锌矿X射线衍射峰原始面网间距及晶胞参数见表1。由表1可知,各代表性样品中闪锌矿晶胞常数为0.541 1~0.541 3 nm,均大于理



a—黑褐色四面体聚形(有聚形纹) b—褐红色四面体聚形(有聚形纹) c—黑褐色菱形十二面体 d、e—褐红色四面体
f—褐红色菱形十二面体 g—棕黄色四面体 h、i—黄绿色菱形十二面体

图3 闪锌矿晶体形貌

Fig. 3 Crystal morphology of sphalerite

论值。此外,棕黄色闪锌矿晶胞参数大于黑褐色闪锌矿晶胞参数。

表1 黑褐色与棕黄色闪锌矿X射线衍射峰原始面网间距及晶胞参数

Table 1 Original lattice spacing and unit cell parameters of black-brown and brown-yellow sphalerite from XRD analysis							nm
样品	(111)	(200)	(220)	(311)	(222)	(400)	晶胞常数
黑褐色	3.123 7	2.704 7	1.913 2	1.631 8	1.562 3	1.349 7	0.541 1
棕黄色	3.125 5	2.705 9	1.913 1	1.631 8	1.562 9	1.352 9	0.541 3
理论值	3.123 1	2.704 6	1.912 5	1.631 0	1.561 5	1.352 3	0.541 0

注:2θ为20°~80°。

前人研究表明,闪锌矿晶胞参数主要与其类质同象混入物含量有关,Fe、Cd、Mn及Hg使其晶胞参数增大,而Co使其减小^[18]。根据电子探针数据,本次研究仅需考虑Fe和Cd,其余阳离子元素可忽略不计。通常闪锌矿颜色越深,含Fe越高,晶胞参数越大。但是,表1中棕黄色闪锌矿晶胞参数大于黑褐色闪锌矿晶胞参数,究其原因,Fe含量虽降低,但Cd含量增加,使棕黄色晶胞参数略大于黑褐色晶胞参数,也反映了闪锌矿形成温度逐步降低的过程。

5.1.3 成分特征

闪锌矿化学成分分析结果见表2。由表2可知:除主元素Zn、S外,Mn、Fe、Cd、Cu大部分高于检测限。黑褐色闪锌矿 $w(\text{Fe})$ 为0.800%~1.458%、 $w(\text{Cd})$ 为0.261%~0.520%、 $w(\text{Zn})$ 为64.240%~65.940%;褐红色闪锌矿 $w(\text{Fe})$ 为0.354%~0.860%、 $w(\text{Cd})$ 为0.229%~0.563%、 $w(\text{Zn})$ 为64.415%~65.933%;棕黄色闪锌矿 $w(\text{Fe})$ 为0.197%~0.492%、 $w(\text{Cd})$ 为

0.272%~0.443%、 $w(\text{Zn})$ 为65.125%~66.443%;黄绿色闪锌矿 $w(\text{Fe})$ 为0.107%~0.305%、 $w(\text{Cd})$ 为0.202%~0.731%、 $w(\text{Zn})$ 为64.988%~66.424%。Mn、Sb、Cu在闪锌矿中含量较低,部分颗粒中的含量低于检测限,个别颗粒 $w(\text{Cu})$ 可达0.180%。黑褐色闪锌矿 $w(\text{Cd})/w(\text{Fe})$ 值为0.212~0.355,褐红色闪锌矿 $w(\text{Cd})/w(\text{Fe})$ 值0.568~0.814,棕黄色闪锌矿 $w(\text{Cd})/w(\text{Fe})$ 值为0.969~1.524,黄绿色闪锌矿 $w(\text{Cd})/w(\text{Fe})$ 值为1.996~2.119,所有闪锌矿 $w(\text{Cd})/w(\text{Fe})$ 平均值为0.620。黑褐色闪锌矿 $w(\text{Zn})/w(\text{Cd})$ 值为165.97~216.08,褐红色闪锌矿 $w(\text{Zn})/w(\text{Cd})$ 值为155.57~196.16,棕黄色闪锌矿 $w(\text{Zn})/w(\text{Cd})$ 值为172.46~200.08,黄绿色闪锌矿 $w(\text{Zn})/w(\text{Cd})$ 值为129.12~219.45,所有闪锌矿 $w(\text{Zn})/w(\text{Cd})$ 平均值为184.56。此外,根据晶体化学式,不难发现,黑褐色闪锌矿和褐红色闪锌矿相对富S,并相对富Fe贫Zn;棕黄色闪锌矿和黄绿色闪锌矿相对贫S,并相对贫Fe富Zn。

5.2 方铅矿

方铅矿化学成分分析结果见表3。由表3可知:除主元素Pb、S外,微量元素有Fe、Cu和Se。不难发现,15-4号方铅矿较15-1号方铅矿形成时相对富S。方铅矿形成在闪锌矿之后,而在二者形成过程中还有黄铁矿形成。因此,可以推断流体在闪锌矿形成后获得了S的补充。

5.3 车轮矿

车轮矿化学成分分析结果见表4。由表4可知:除主元素Cu、Pb、Sb、S外,微量元素有Sn。 $w(\text{S})$ 平均值为20.014%, $w(\text{Cu})$ 平均值为13.901%, $w(\text{Sb})$ 为24.914%, $w(\text{Pb})$ 平均值为39.422%, $w(\text{Sn})$ 平均值为

表2 闪锌矿化学成分分析结果
Table 2 Chemical composition analysis results of sphalerite %

颜色	样号	点号	S	Mn	Sb	Fe	Cd	Cu	Zn	w(Cd)/(Fe)	w(Zn)/(Cd)	晶体化学式
深褐色	15-2	15-2a1	32.950	0	—	1.020	0.270	0.080	64.930	0.355	165.97	$(\text{Zn}_{0.961}\text{Fe}_{0.019}\text{Cd}_{0.003}\text{Cu}_{0.001})_{0.984}\text{S}$
		15-2a2	33.210	0.020	—	1.190	0.520	0.090	64.380			
		15-2a3	32.970	0	—	1.090	0.370	0.070	64.890			
		平均值	33.040	0.010	—	1.100	0.390	0.080	64.730			
	HQ02	02SpB1	32.749	0	—	1.610	0.292	0.094	64.499	0.212	216.08	$(\text{Zn}_{0.972}\text{Fe}_{0.025}\text{Cd}_{0.003})_{1.000}\text{S}$
		02SpB2	32.583	0.019	0.025	1.458	0.346	0	64.563			
		02SpB3	32.722	0.026	0	1.173	0.261	0	65.406			
		平均值	32.685	0.015	0.008	1.414	0.300	0.031	64.823			
	15-1	15-1a1	32.900	0	—	0.800	0.280	0.050	65.940	0.355	203.13	$(\text{Zn}_{0.964}\text{Fe}_{0.016}\text{Cd}_{0.003}\text{Cu}_{0.001})_{0.984}\text{S}$
		15-1a2	33.080	0.010	—	0.960	0.330	0.140	64.830			
		15-1a3	33.230	0	—	0.940	0.340	0	64.240			
		平均值	33.070	0	—	0.900	0.320	0.060	65.000			
褐红色	15-4	15-4C1	33.130	0.040	—	0.860	0.470	0.080	64.670	0.568	155.57	$(\text{Zn}_{0.966}\text{Fe}_{0.013}\text{Cd}_{0.003}\text{Cu}_{0.001})_{0.984}\text{S}$
		15-4C2	33.280	0.020	—	0.720	0.360	0	65.820			
		15-4C3	33.090	0	—	0.640	0.420	0.040	65.540			
		平均值	33.170	0.020	—	0.740	0.420	0.040	65.340			
	HQ29	29SpB1	33.065	0	0.001	0.520	0.563	0.139	64.415	0.814	187.74	$(\text{Zn}_{0.971}\text{Fe}_{0.007}\text{Cd}_{0.003}\text{Cu}_{0.002})_{0.983}\text{S}$
		29SpB2	32.934	0.013	0.011	0.405	0.250	0.165	65.382			
		29SpB3	32.669	0	0.070	0.354	0.229	0.180	65.640			
		平均值	32.889	0.004	0.027	0.426	0.347	0.161	65.146			
	HQ20	20SpC1	32.405	0.003	0.006	0.505	0.357	0.066	65.372	0.685	196.16	$(\text{Zn}_{0.977}\text{Fe}_{0.007}\text{Cd}_{0.003}\text{Cu}_{0.001})_{0.981}\text{S}$
		20SpC2	32.364	0	0.004	0.466	0.282	0.007	65.835			
		20SpC3	33.318	0	0	0.497	0.367	0.039	65.933			
		平均值	32.696	0.001	0.003	0.489	0.335	0.037	65.713			
棕黄色	HQ20	20SpB1	32.308	0.008	0	0.287	0.272	0.083	65.837	1.524	172.46	$(\text{Zn}_{0.991}\text{Fe}_{0.007}\text{Cd}_{0.003})_{1.001}\text{S}$
		20SpB2	32.550	0	0.004	0.492	0.425	0	65.639			
		20SpB3	32.457	0.017	0	0.398	0.443	0.062	65.125			
		平均值	32.438	0.008	0.001	0.392	0.380	0.048	65.534			
	HQ08	08SpC1	32.472	0.006	0.025	0.197	0.284	0.081	66.443	0.969	200.08	$(\text{Zn}_{0.997}\text{Fe}_{0.004}\text{Cd}_{0.003}\text{Cu}_{0.001})_{1.005}\text{S}$
		08SPC2	32.519	0.028	0	0.224	0.298	0.049	66.223			
		08SPC3	32.703	0	0.022	0.231	0.412	0.021	66.018			
		平均值	32.565	0.011	0.016	0.217	0.331	0.050	66.228			
	HQ20	20SpD1	32.675	0.006	0	0.107	0.302	0.095	66.256	2.000	184.41	$(\text{Zn}_{0.998}\text{Fe}_{0.003}\text{Cd}_{0.003}\text{Cu}_{0.001})_{1.005}\text{S}$
		20SpD2	32.319	0.029	0	0.218	0.350	0.042	66.381			
		20SpD3	32.308	0.025	0	0.212	0.422	0.031	65.423			
		平均值	32.434	0.020	0	0.179	0.358	0.056	66.020			
黄绿色	HQ26	26SpD1	32.712	0	0	0.237	0.442	0	64.988	1.996	129.12	$(\text{Zn}_{0.981}\text{Fe}_{0.004}\text{Cd}_{0.004})_{0.989}\text{S}$
		26SpD2	32.235	0	0	0.305	0.731	0.036	65.069			
		26SpD3	32.796	0	0.011	0.217	0.343	0.031	65.567			
		平均值	32.581	0	0.004	0.253	0.505	0.022	65.208			
	HQ08	SP0801	32.131	—	0	0.114	0.356	0.096	65.734	2.119	219.45	$(\text{Zn}_{1.006}\text{Fe}_{0.003}\text{Cd}_{0.003})_{1.012}\text{S}$
		SP0802	31.745	—	0	0.139	0.202	0	66.004			
		SP0803	32.728	—	0.032	0.174	0.346	0.088	66.424			
		平均值	32.201	—	0.011	0.142	0.301	0.061	66.054			

注:闪锌矿晶体化学式以S为摩尔数计算; $w(\text{Cd})/w(\text{Fe})$ 、 $w(\text{Zn})w(\text{Cd})$ 为无量纲量。

表 3 方铅矿化学成分分析结果

Table 3 Chemical composition analysis results of galena %

样号	点号	Se	Fe	S	Cu	Pb	晶体化学式
15-1	15-1b1	0	0.02	14.36	0.12	84.93	$(\text{Pb}_{0.916}\text{Cu}_{0.002}\text{Fe}_{0.001})_{0.919}\text{SSe}_{0.001}$
	15-1b2	0.04	0	14.48	0.01	85.57	
	15-1b3	0.01	0	14.21	0	84.56	
	平均值	0.02	0.01	14.35	0.04	85.02	
15-4	15-4d1	0	0.02	14.38	0.14	85.25	$(\text{Pb}_{0.903}\text{Cu}_{0.002}\text{Fe}_{0.001})_{0.906}\text{S}$
	15-4d2	0.03	0.01	14.51	0.02	84.03	
	15-4d3	0	0.05	14.58	0.04	84.52	
	平均值	0.01	0.03	14.49	0.07	84.60	

注：方铅矿晶体化学式以 S 为摩尔数计算。

0.067 %，其晶体化学式为 $\text{Cu}_{1.051}\text{Pb}_{0.914}\text{Sb}_{0.983}\text{Sn}_{0.03}\text{S}_3$ ，说明车轮矿形成时期的流体相对富 S，较方铅矿形成时流体相对贫 S。车轮矿形成于方铅矿之后，由此推

断，在闪锌矿形成之后，流体获得 S 源补充，自黄铁矿形成到方铅矿形成乃至车轮矿形成，流体再次存在富硫向贫硫的变化。

表 4 车轮矿化学成分分析结果

Table 4 Chemical composition analysis results of bournonite %

点号	S	Cu	Sb	Sn	Pb	晶体化学式
Bnn01	20.134	14.292	24.767	0.026	39.270	$\text{Cu}_{1.051}\text{Pb}_{0.914}\text{Sb}_{0.983}\text{Sn}_{0.03}\text{S}_3$
Bnn02	19.942	13.785	24.773	0.096	39.792	
Bnn03	19.966	13.626	25.201	0.080	39.204	
平均值	20.014	13.901	24.914	0.067	39.422	

注：方铅矿晶体化学式以 S 为摩尔数计算。

6 讨 论

6.1 成矿温度及变化规律

闪锌矿的结晶形态是其形成温度的标型特征。在高温条件下闪锌矿为四面体，中低温时为菱形十二面体^[18]。清水塘铅锌矿床中，随着颜色由深到浅，闪锌矿在晶体形貌方面，四面体形态减少而菱形十二面体形态增多，表明成矿温度从高到低变化。此外，由早期生成的深色闪锌矿中相对富 Fe 发展到后期生成的浅色闪锌矿中相对贫 Fe，同样说明随着成矿作用的持续，流体温度不断变低。闪锌矿化学成分对成矿温度同样具有指示意义，闪锌矿中 Fe、Zn 元素含量可以用来判断闪锌矿的形成温度。其中， $w(\text{Fe})$ 为 10 % ~ 20 %、 $w(\text{Zn})$ 为 40 % ~ 50 %，指示成矿温度 300 ℃ ~ 500 ℃； $w(\text{Fe})$ 为 3 % ~ 10 %、 $w(\text{Zn})$ 为 50 % ~ 60 %，指示成矿温度 200 ℃ ~ 300 ℃； $w(\text{Fe})$ 为 1 % ~ 3 %、 $w(\text{Zn})$ 为 60 % ~ 67 %，指示成矿温度 100 ℃ ~ 200 ℃^[19]；清水塘铅锌矿床闪锌矿 $w(\text{Fe})$ 为 0.107 % ~ 1.458 %、 $w(\text{Zn})$ 为 64.240 % ~ 66.443 %，属于低温热液范围。研究表明，闪锌矿形成温度与矿物 $w(\text{Zn})/w(\text{Cd})$ 值也有关，一般认为 $w(\text{Zn})/w(\text{Cd})$ 值 > 500 指示高温， $w(\text{Zn})/w(\text{Cd})$ 值为 100 ~ 500 指示中温， $w(\text{Zn})/w(\text{Cd})$ 值 < 100 指示低温^[20]。本文黑褐色闪锌矿 $w(\text{Zn})/w(\text{Cd})$ 值为 165.97 ~ 216.08，褐红色

闪锌矿 $w(\text{Zn})/w(\text{Cd})$ 值为 155.57 ~ 196.16，棕黄色闪锌矿 $w(\text{Zn})/w(\text{Cd})$ 值为 172.46 ~ 200.08，黄绿色闪锌矿 $w(\text{Zn})/w(\text{Cd})$ 值为 129.12 ~ 219.45，所有闪锌矿 $w(\text{Zn})/w(\text{Cd})$ 平均值为 184.56，指示清水塘铅锌矿床闪锌矿属于中低温条件下的产物。前人包裹体研究表明，清水塘铅锌矿床铅锌硫化物主阶段包裹体完全均一温度为 109 ℃ ~ 326 ℃，最佳成矿温度 135 ℃^[5,8]，本次测试结果与前人流体包裹体数据所得结论基本一致。综上所述，清水塘铅锌矿床的成矿温度应为中低温，且成矿温度随着成矿作用的进行逐步降低。

6.2 成矿物质来源

闪锌矿微量元素特征研究，不仅能揭示铅锌矿床元素地球化学特征，也是判别成矿物质来源和矿床成因的一种重要依据，与岩浆活动有关铅锌矿床的闪锌矿 $w(\text{Cd})/w(\text{Fe})$ 值、 $w(\text{Zn})/w(\text{Cd})$ 值分别小于 0.1，250，而沉积型或层控型铅锌矿床闪锌矿 $w(\text{Cd})/w(\text{Fe})$ 值、 $w(\text{Zn})/w(\text{Cd})$ 值分别大于 1，400^[21]。清水塘铅锌矿床的闪锌矿 $w(\text{Fe})$ 为 0.107 % ~ 1.458 %，小于 2 %， $w(\text{Cd})$ 为 0.202 % ~ 0.731 %， $w(\text{Cd})/w(\text{Fe})$ 值为 0.212 ~ 2.119，平均值为 0.620 %； $w(\text{Zn})/w(\text{Cd})$ 值 129.12 ~ 219.45，平均值为 184.56。因此，清水塘铅锌矿床成矿物质主要来源于岩浆岩，但仍具少量其他来源。矿石中闪锌矿、方铅矿、黄铁矿 $\delta^{34}\text{S} = -16.6 ‰ \sim$

2.97‰,重晶石 $\delta^{34}\text{S}=11.49\text{‰}\sim 12.34\text{‰}$,围岩黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}=11.6\text{‰}$,硫同位素数据分析显示,该矿床硫主要来自深部岩浆,并受到地壳物质混染^[22]。铅同位素特征表明,清水塘铅锌矿床的成矿物质主要来自地壳,并可能有地幔铅的混入。类似于湖南栗山铅锌铜多金属矿床,闪锌矿 $w(\text{Fe})$ 为0.72%~2.20%,平均值为1.43%,为贫铁闪锌矿,其 $w(\text{Cd})/w(\text{Fe})$ 值为0.03~0.14,平均值为0.06,方铅矿、闪锌矿的硫同位素 $\delta^{34}\text{S}$ 值为-4.7‰~1.5‰,变化较小且接近零,得出矿床成因为与幕阜山岩体密切相关的中低温热液脉状矿床^[23]。依据闪锌矿、方铅矿和车轮矿的电子探针数据,流体的富S性存在周期性变化,随着成矿作用的进行,流体从相对富S向相对贫S转化,随着外界流体中S的补充重复经历相对富S向相对贫S的变化趋势。这一变化估计与后期地层中的流体加入有关。前人流体包裹体测试结果表明,气相成分以 H_2O 、 CO_2 为主, $w(\text{Na}^+)/w(\text{K}^+)=2.31\sim 4.24(<10)$, $w(\text{F}^-)/w(\text{Cl}^-)=0.23\sim 0.25(<1)$,具有较高的 $w(\text{CO}_2)/w(\text{CO}+\text{CH}_4)$ 值。 $\text{H}-\text{O}$ 同位素表明,含矿石英的 $\delta\text{D}_{\text{V-SMOW}}$ 值和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 值超出岩浆水范围,投影落在岩浆水左下侧和大气降水之间,并存在向大气降水曲线靠近的趋势^[5,8],进一步证明这一推测。因此,综合来看,清水塘铅锌矿床的成矿物质来源主要是岩浆热液,后期有少量地层中的流体加入。

6.3 对成矿过程的指示

综合矿床地质特征、地球化学、成因矿物学研究结果和大地构造演化特点,清水塘铅锌矿床的成矿过程大致为:经历印支运动、燕山运动后,区域内形成了以北东向、北北东向、北西向为主的构造格局,在挤压造山后的伸展环境中,燕山期地壳重熔型花岗岩侵入寒武系、奥陶系板岩,释放出富含铜、铅、锌等成矿物质的岩浆热液,在岩浆热液和侵入挤压力作用下,淋滤寒武系、奥陶系板岩地层中的成矿物质,与岩浆释放出的铜、铅、锌成矿物质一道以氯络合物的形式进入岩浆晚期富S高盐度热液中,形成成矿流体。在热力驱动下,成矿流体进入主要为北东向、北北东向的硅化破碎带中,沿岩石裂隙形成了黑褐色闪锌矿;随着温度降低在裂隙中形成褐红色闪锌矿,成矿流体经历2次结晶后逐步形成了贫硫的棕黄色、黄绿色闪锌矿,成矿流体沿岩层破裂面上升并不断萃取岩层中的S,当上升至水岩界面时,与浅部循环水混合,此时成矿流体又转变为富硫流体,环境由封闭变为开放,温度降低,压力下降,系统物理化学条件发生根本性变化,导致矿质沿着先期已经破碎的裂隙孔洞继续充填胶结沉淀,进一步形成方铅矿、车轮矿等铅锌硫化物组合,至此,流体再次转为贫硫流体,成矿过程基本结

束。部分矿液通过围岩渗透,沿微裂隙继续充填,使裂隙增大,于一些短轴小背斜与断裂,以及2组断裂斜接相交部位等有利位置进一步沉淀富集。因此,清水塘铅锌矿床成因为与岩浆热液有关的中低温热液矿床,后期加入了大气降水的流体。

7 结论

1)清水塘铅锌矿床闪锌矿根据颜色可分为黑褐色、褐红色、棕黄色、黄绿色等4种,随着颜色由深到浅,闪锌矿在晶体形貌方面,四面体形态减少而菱形十二面体形态增多,表明成矿温度从高到低变化。

2)清水塘铅锌矿床闪锌矿 $w(\text{Fe})$ 为0.107%~1.458%、 $w(\text{Zn})$ 为64.240%~66.443%,黑褐色闪锌矿 $w(\text{Zn})/w(\text{Cd})$ 值为165.97~216.08,褐红色闪锌矿 $w(\text{Zn})/w(\text{Cd})$ 值为155.57~196.16,棕黄色闪锌矿 $w(\text{Zn})/w(\text{Cd})$ 值为172.46~200.08,黄绿色闪锌矿 $w(\text{Zn})/w(\text{Cd})$ 值为129.12~219.45,所有闪锌矿 $w(\text{Zn})/w(\text{Cd})$ 平均值为184.56,表明成矿温度为中低温,且成矿温度随着成矿作用的进行逐步降低。

3)闪锌矿、方铅矿、车轮矿成分特征表明,成矿物质来源主要是岩浆热液,并有少量地层中的流体加入,流体存在富硫向贫硫转变的周期性变化特征;在闪锌矿形成之后,流体获S源补充,自黄铁矿形成到方铅矿形成乃至车轮矿形成,流体再次存在富硫向贫硫变化的特征。

4)清水塘铅锌矿床成因为与岩浆热液有关的中低温热液矿床,后期加入了大气降水的流体。

[参考文献]

- [1] 宋宏邦.湖南祁东清水塘铅锌矿床成因研究[J].湖南有色金属,1991,7(5):261-265.
- [2] 李石锦.清水塘铅锌矿床的成因及其找矿方向[J].湖南地质,1993,12(1):35-40.
- [3] 史国伟,邵拥军.湖南祁东清水塘铅锌矿地质特征与成矿规律[J].矿产与地质,2015,29(5):624-629.
- [4] 路睿,缪柏虎,徐兆文,等.湖南祁东清水塘铅锌矿床成矿物质来源同位素示踪[J].地质学报,2017,91(6):1285-1298.
- [5] 徐兆文,缪柏虎,左昌虎,等.湖南祁东清水塘铅锌矿床流体包裹体研究[J].地质论评,2017,63(1):207-218.
- [6] 张晓平,张涛,吴志华.湖南清水塘铅锌矿床成矿特征及找矿方向[J].现代矿业,2017,33(10):1-8.
- [7] 艾国梁,薛喜林,龙森腾,等.湖南清水塘铅锌矿斑点板岩的成因[J].矿产勘查,2019,10(3):537-546.
- [8] 夏杰,程顺波,薛喜林,等.湖南清水塘铅锌矿床成因——来自流体包裹体和石英Rb-Sr定年证据[J].中国地质,2022,49(6):1-14.
- [9] 刘珊.湖南清水塘脉状铅锌矿床成因机制研究[D].长沙:中南大学,2023.
- [10] 马天祺,黄睿,刘效孔,等.四川丹巴金矿床金矿物学特征及黑钨矿的指示意义[J].黄金,2024,45(2):75-79.

- [11] 郝建瑞,王义天,刘俊辰,等.小秦岭金矿田桐沟金矿床黄铁矿微量元素组成及其成因意义[J].黄金,2021,42(8):8-16.
- [12] 阿卜杜萨拉木·喀迪尔,陆继龙,范玉超,等.胶东地区笏山金矿床黄铁矿微量元素特征及其成矿指示意义[J].黄金,2023,44(4):57-62.
- [13] 王卓,杨文鹏,符安宗,等.多宝山铜钼金成矿带永新金矿床黄铁矿微量元素地球化学特征研究[J].黄金,2024,45(10):32-39.
- [14] 俞军真,郑有业,王永才,等.柴北缘青龙沟金矿床闪长玢岩锆石年代学、黄铁矿原位硫同位素和微量元素特征及找矿启示[J].黄金,2024,45(11):9-18.
- [15] 任云生,李京谋,郝宇杰,等.吉黑东部砂卡岩型钨矿床白钨矿原位微量元素特征及其指示意义[J].吉林大学学报(地球科学版),2023,53(6):1 706-1 721.
- [16] 何军成,刘军,李小伟,等.黑龙江省团结沟浅成低温热液金矿床成因——锆石 U-Pb 定年、元素地球化学和 Hf-S-Pb-He 同位素证据[J].吉林大学学报(地球科学版),2023,53(5):1 437-1 462.
- [17] 明添学,唐忠,李蓉,等.滇西那俄花岗岩伟晶岩型铍矿床矿石矿物的元素组成特征及其成矿意义[J].吉林大学学报(地球科学版),2024,54(2):479-496.
- [18] 徐接标,张术根,左亚飞,等.湘南粤北铅锌矿床闪锌矿的标型特征及指示意义[J].岩石矿物学杂志,2016,35(2):283-296.
- [19] 崔苗,胡煜昭,程涌,等.黔东南松铅锌矿床闪锌矿 LA-ICP-MS 微量元素组成特征及其地质意义[J].地球化学,2023,52(5):625-636.
- [20] 曹华文,张寿庭,郑谔,等.河南栾川矿集区中鱼库(铅)锌矿床闪锌矿微量元素地球化学特征[J].矿物岩石,2014,34(3):50-59.
- [21] 赵文皓,陈翠华,康许浩,等.四川乌斯河铅锌矿床闪锌矿微量元素特征及其指示意义[J].矿物岩石,2024,44(2):62-73.
- [22] 吴荔,匡文龙,张志辉,等.江西德兴银山铜铅锌多金属矿床稳定同位素地球化学研究[J].黄金,2024,45(2):68-74.
- [23] 郭飞,王智琳,许德如,等.湖南栗山铅锌铜多金属矿床闪锌矿微量元素特征及成矿指示意义[J].地学前缘,2020,27(4):1-19.

Genetic mineralogical characteristics of major metallic minerals in the Qingshuitang Pb-Zn Deposit, Qidong, Hunan

Liu Chunbo¹, Li Kailin², Zheng Muting³, Lei Fenglin⁴

(1. College of Engineering and Technology, Zunyi Normal College;

2. Huitong Branch of Hunan Construction Engineering Survey Institute Co., Ltd.;

3. School of Geoscience and Info-physics, Central South University;

4. Guangdong Hydrogen Development New Material Co., Ltd.)

Abstract: The Qingshuitang Pb-Zn Deposit, a medium-sized Pb-Zn deposit, is located in the middle section of the eastern margin of the Yangtze Block, at the northern edge of the SN-trending Leiyang-Linwu fold-thrust belt. To investigate the metallogenic process and genesis of the deposit, genetic mineralogical studies were conducted on the main metallic minerals using optical microscopy, stereomicroscopy, X-ray diffraction, and electron probe. The results show that sphalerite in the Qingshuitang Pb-Zn Deposit can be classified into 4 color types: black-brown, reddish-brown, brown-yellow, and yellowish-green. As the color transitions from dark to light, the occurrence of tetrahedral crystal forms decreases while rhombic dodecahedral forms increase, indicating a decrease in mineralization temperature. The $w(\text{Fe})$ in sphalerite ranges from 0.107 % to 1.458 %, while $w(\text{Zn})$ varies between 64.240 % and 66.443 %, with an average $w(\text{Zn})/w(\text{Cd})$ of 184.56, suggesting that the mineralization temperature is medium-low temperature. The compositions of sphalerite, galena, and bournonite indicate that the metallogenic materials were primarily derived from magmatic hydrothermal fluids, with minor contributions from strata fluids in later stages. The fluid exhibits periodic changes from sulfur-rich to sulfur-poor conditions. The Qingshuitang Pb-Zn Deposit is classified as a medium-low temperature hydrothermal deposit related to magmatic hydrothermal activity, with later-stage involvement of meteoric water.

Keywords: genetic mineralogy; sphalerite; galena; bournonite; geological characteristics of deposit; Pb-Zn deposit; Qingshuitang