

文章编号: D258-7106(2007)03-0330-11

湘西北铅锌矿床碳氢氧同位素特征及成矿环境分析*

杨绍祥, 劳可通

(湖南省地质调查院吉首矿产地质调查所, 湖南 吉首 416007)

摘要 文章简要介绍了湘西北铅锌矿床的成矿地质背景、铅锌元素在地层中的分布规律和岩石中的分布情况, 并通过研究湘西北铅锌矿床中的洛塔、花垣、凤凰 3 个铅锌汞矿床稳定同位素组成特征, 阐明了未蚀变的围岩(正常灰岩)碳、氧同位素组成特征、轻微蚀变灰岩的碳、氧同位素组成特征及方解石脉的碳、氧同位素组成特征。根据流体包裹体氢、氧同位素组成特征、流体包裹体的一般特征进一步探讨了成矿物理化学条件如成矿过程中的成矿温度、成矿压力、盐度、成矿流体的化学性质、成矿流体的 pH 值和 E_h 值, 并试提出了湘西北铅锌矿床的成矿模式。认为湘西北铅锌矿床属于密西西比型矿床。

关键词 地质学, 铅锌矿, 成矿机理, 湘西北

中图分类号: P618.42; P618.43

文献标识码: A

A tentative discussion on genesis of lead-zinc deposits in northwest Hunan

YANG ShaoXiang and LAO KeTong

(Jishou Institute of Geology for Mineral Resources, Hunan Academy of Geological Survey, Jishou 416007, Hunan, China)

Abstract

This paper describes in brief the metallogenic geological background of lead-zinc deposits in northwest Hunan. Based on a study of stable isotope composition of the Luota, Huayuan and Fenghuang lead-zinc-mercury deposits, the authors analyzed the characteristic values of the source area, studied sulfur isotope compositions, made a sulfur source analysis, and recounted carbon and oxygen isotope compositions of unaltered wall rock (normal limestone), slightly altered limestone and calcite. In the light of hydrogen and oxygen isotopic compositions and general characteristics of mineral inclusions, the paper further probed into such metallogenic physical and chemical conditions as ore-forming temperature, pressure, salinity and methane concentration, and chemical properties and pH and E_h values of ore-forming fluids. On such a basis, a metallogenic model for lead-zinc deposits in northwest Hunan is tentatively put forward. The lead-zinc deposits in northwest Hunan are typical Mississippi Valley-Type lead-zinc deposits.

Key words: geology, lead-zinc deposit, metallogenic model, northwest Hunan

湘西北铅锌矿包含了以大储量、品位低而著名的洛塔、花垣和凤凰 3 个大型铅锌汞矿床, 均属于赋存于碳酸盐岩中的层控矿床。目前大规模开发利用

证明了该矿的矿石品位只要达到 3% 即为富矿, 选矿时品位达到 1% 就有良好的经济效益。对湘西北铅锌矿的调查评价工作、地质勘查时间均较早, 但从 20

* 本文受中国地质调查局地质大调查项目(编号 200110200022)资助

第一作者简介: 杨绍祥, 男, 1956 年生, 高级工程师, 长期从事地质矿产调查工作。

收稿日期: 2006-02-13; 改回日期: 2007-01-05。张绮玲、许德煊编辑。

世纪 50 年代起一直到 20 世纪末,都仅局限于对花垣渔塘铅锌矿和凤凰茶田汞矿的勘查评价。这些勘查评价地质报告和为数不多的专题研究报告均为内部资料,从未发表过。仅王云华等(1989)、刘文均等(2000a, 2006b)发表过有关花垣渔塘铅锌矿的文章,但对该矿床的成矿环境涉及甚少。对于该矿床的成因认识不一致,有认为是沉积-改造型的,有认为是海底喷流型的。从 2001 年起一直到现在,中国地质调查局^①在湘西北地区开展了国土资源大调查铅锌矿评价项目,并将该地区的铅锌矿列为中国 16 个成矿区带之一的湘西-鄂西成矿带。基于笔者对湘西北地区铅锌矿的调查评价工作,本文从成矿地质特征和稳定同位素特征研究入手,探讨其成矿环境,为指导进一步开展铅锌矿产资源调查工作奠定基础。

1 成矿地质特征

1.1 成矿地质背景

湘西北铅锌矿床所在的上扬子地块东南缘在地质构造上是一块较为稳定的大陆地块,地块内的地壳构造运动虽然经历了武陵、加里东、海西、印支、燕山、喜马拉雅发展阶段,发育了一系列规模较大的褶皱和断裂,但地层之间没有形成明显的角度不整合接触关系,仅局部分布有小规模的基性岩床,岩浆活动不明显。构造线方向由北北东向北东-北东东-近东西向逐步偏转,构成北东朝保靖、张家界收敛,南西向黔境撒开的帚状弧形构造形态。区内广泛分布元古界板溪群、震旦系、古生界寒武系、奥陶系、志留系、泥盆系地层,尤以下古生界最为发育,构成一系列北北东至北东向褶皱。

1.2 矿床地质特征

湘西北铅锌矿床中的洛塔、花垣铅锌矿床和凤凰铅锌汞矿床的共同特征是地层控矿特征明显,矿体形态以层状、似层状、透镜状为主,含矿围岩岩性均为碳酸盐类岩石,矿化与热液作用形成的硅化、白云石化、方解石化的关系十分密切。但它们的控矿层位是有差异的,洛塔矿床的含矿层位为奥陶系下统南津关组生物碎屑灰岩,含有铅锌矿体的地段,生物碎屑灰岩几乎全部蚀变为含矿硅化体(局部可见生物碎屑灰岩的残留块与硅化体接触),背斜构造控矿较为明显。花垣矿床的含矿层位为寒武系下统清

虚洞组下段藻灰岩,与成矿关系密切的围岩蚀变为白云石化、方解石化。岩相与断裂联合控矿占主导因素。凤凰矿床的含矿层位为寒武系中统敖溪组上段具滑动变形层理的白云岩,铅锌矿与汞矿共生。3 个矿层的共同特点是化学性质纯净、物性刚脆易碎,原生孔隙或构造孔隙发育,利于矿液运移、交代和聚集。其上含泥质的岩石,尤其是页岩,在化学成分上属富硅铝质,透水性很差,因此,它不仅具有对成矿流体的隔挡作用,而且可以构成明显的地球化学场差。

1.3 区域地层中铅锌元素的丰度

锌元素的含量在区域地层中变化,4 个峰值中 3 个集中分布在 $Z_1d-ε_1s$ 之间,3 个峰值分别出现在下震旦统大塘坡组-南沱组、上震旦统陡山沱组、下寒武统牛蹄塘组、石牌组,最高峰值在大塘坡组,达 147.8×10^{-6} ;第 4 个峰值区在 O_3-S_1 之间,最高峰值见于上奥陶统的五峰组,锌含量为 190×10^{-6} ,变化曲线形态为陡然上升的弧峰状。

铅元素的高峰值分别出现在下震旦统古城组;上震旦统陡山沱组、灯影组及下寒武统牛蹄塘组;中寒武统敖溪组下段。其中以灯影组含量最高,达 101.8×10^{-6} 。

铅锌元素在本区地层中的分布反映出了一个规律性的现象:本区主要成矿元素含量变化曲线中所出现的峰值区,基本上都分布在震旦纪—早寒武世早期的地层内,尤以前者较高。这恰好与区内地壳拉张裂陷作用发育和火山活动强烈的地质时期相一致。由此可知,本区地层中主要成矿元素丰度的变化与地壳活动的强弱程度息息相关。据此推测,铅、锌元素在晚古生代地层中显示的峰值可能与加里东运动有关。

1.4 主要岩石中铅、锌元素的分布

本区地层中的岩性以碳酸盐岩为主,次为陆源碎屑岩,并以泥岩类占优势。概括起来可分为灰岩、白云岩和页岩(泥岩)3 大类。成矿元素的丰度在 3 大类岩石中有如下 5 个比较明显的特点:①无论地层时代,铅、锌、汞等主要成矿元素在以页岩为代表的泥质岩石中的丰度均普遍比碳酸盐岩中高。钛、铜等元素也类似(见表 1);②在页岩类岩石中,成矿元素的丰度往往在黑色页岩尤其是炭质页岩中最高,炭质页岩中的含汞量一般都在 0.5×10^{-6} 以上,

① 中国地质调查局发展研究中心, 2004 年 5 月。国内外铅锌矿床成矿理论与找矿方法(内部资料)。

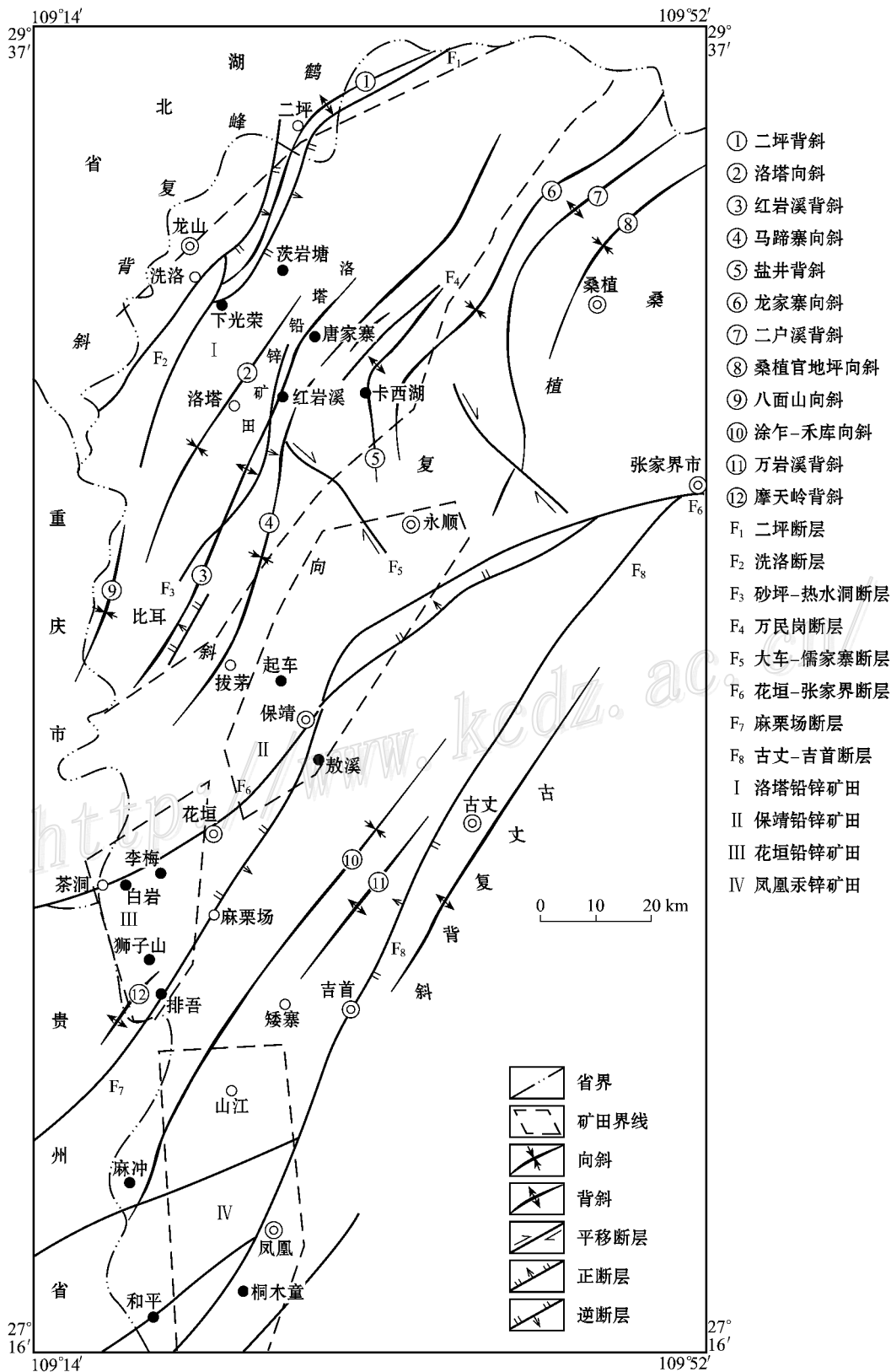


图 1 湘西北铅锌矿带区域构造略图

Fig. 1 Regional tectonic sketch map of the lead-zinc deposits in northwest Hunan

表 1 灰岩、白云岩、页岩中元素含量对比表($w_B/10^{-6}$)Table 1 Element concentrations in limestone, dolomite and shale($w_B/10^{-6}$)

	Hg	Pb	Zn	Ba	B	Ti	Mn	Cu
白云岩	0.16	7.03	52.4	58.5	10.7	62	112.9	5.89
页岩	0.42	9.68	89.5	127.0	8.33	536.6	100.0	18.36
灰岩	0.15	3.19	59.5	252.0	5.75	111.2	139.6	5.49

注 表中数据见 1:5 万复兴场等幅区调报告。

有的甚至可高达 $n \times 10^{-6}$ 。因此,在剖面中岩性为炭质页岩或黑色页岩(有时夹硅质岩)的层位,往往就是成矿元素含量最高的部位;③对于碳酸盐岩来说,如果无矿化影响,其成矿元素的丰度普遍很低,如汞元素通常在 0.1×10^{-6} , 锌为 $10 \times 10^{-6} \sim 20 \times 10^{-6}$, 铅为 $2 \times 10^{-6} \sim 6 \times 10^{-6}$, 砷为 $2 \times 10^{-6} \sim 6 \times 10^{-6}$ 。在剖面中的岩性主要为碳酸盐岩的层位,主要成矿元素的含量值都处在变化曲线的低谷或在背景值区附近波动;④白云岩中的元素丰度也有一定的差异,从总体上说,铅、锌、汞、砷、钡、铜等与热液作用关系密切的元素,一般在过渡区白云岩中的丰度较扬子区高,主要原因是前者所处的海域水体相对较深,水动力条件低,环境较为安静,元素易于聚集;⑤主要成矿元素在富含泥质的碳酸盐岩中的丰度比不含或少含泥质的碳酸盐岩高。碳酸盐岩受热液活动影响,岩石中成矿元素的丰度往往显著增高。所以,矿带内的碳酸盐岩的元素丰度通常比矿带外的同种岩石高,近矿围岩又比远矿围岩高。

2 稳定同位素特征

2.1 样品采集与分析

在花垣矿床采集碳、氧同位素样品 9 件(岩石 1 件、白云石 1 件、方解石 7 件),氢同位素样 2 件;在凤凰矿床采集碳同位素样品 11 件,氢同位素样品 7 件、氧同位素样品 13 件;在龙山洛塔矿床共采集岩石碳、氧同位素样品 4 件。由国土资源部中南矿产资源监测中心测定。测试矿物为白云石、方解石和石英。分析方法为:碳酸盐试样在真空条件下与 100%磷酸进行恒温反应,用冷冻法分离生成的水,收集纯净的二氧化碳气体,采用德国生产的 MAT-251 质谱计进行质谱同位素分析,采用 GBW-04416 和 GBW-04417 标准,分析精度 0.02‰。分析结果分别列于表 2、表 3、表 4 和表 5 中。

2.2 围岩的碳、氧同位素特征

花垣矿床的容矿层为藻灰岩,该岩石的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 0.46‰; $\delta^{18}\text{O}$ 值为 21.49‰。在无蚀变的藻灰岩中,其同位素数据可作为本区的背景值,有如下特点。①G·福尔据大量资料^①对比研究,认为从寒武纪到第三纪海相碳酸盐的 $\delta^{13}\text{C}$ 恒定不变,并接近于 0‰;基恩和韦伯(1964)^②对 321 个精选海相碳酸盐岩样品统计结果 $\delta^{13}\text{C}$ 平均为 0.56‰;韦伯在 1967 年^③又统计了 401 件从前寒武纪到第四纪海相碳酸盐样品,其 $\delta^{13}\text{C}$ 值平均为 0.49‰。这些统计数据均

表 2 花垣矿床的碳、氢、氧同位素组成

Table 2 Carbon, hydrogen and oxygen isotopic compositions of the Huayuan deposit

产地及样号	矿物	$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}/\text{‰}$	$\delta\text{D}_{\text{水}}/\text{‰}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}/\text{‰}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}/\text{‰}$
耐子堡					
H1-2	含矿围岩中的脉状方解石	-0.99		18.03	-12.45
H2-3	矿石中的斑块状方解石	-0.97		21.30	-9.27
H5-7	石中的宽脉状方解石	-0.73		21.10	-8.06
H1-1	矿石中的网脉状方解石	-0.57		23.05	-7.58
H3-5	浸染状矿石中的斑块方解石	-0.30		22.81	-7.81
K3a-1-1	球粒状矿石中的方解石	-0.05		21.95	-8.64
角弄坪					
L16-4	无矿化藻灰岩中斑块方解石	0.29		22.06	-8.54
L16-6	无蚀变藻灰岩	0.46		21.49	-9.09
耐子堡					
K3a-1-2	球粒状矿石中的白云石	1.35		25.05	-5.625
H1-33	与闪锌矿共生的方解石		-51.29		
H1-34	与闪锌矿共生的方解石		-38.40		

① 湖南省地勘局 405 队. 1991. 湖南省花垣、渔塘矿田铅锌矿富矿成矿规律及其预测. 1~147(科研报告).

表3 凤凰矿床碳、氧同位素组成

Table 3 Carbon and oxygen isotopic compositions of the Fenghuang deposit

样号	产地	矿物	$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}/\text{‰}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}/\text{‰}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ (换算) ‰	$\delta^{18}\text{O}_{\text{水}}$ (计算) ‰
TZC1	头坡脑	白云石	-0.43	-13.27	17.18	-0.37
TZC2	白崖壁	白云石	-1.56	-13.82	16.61	1.54
TZC6	和平镇	白云石	0.04	-12.38	18.10	1.93
TZC6	和平镇	方解石	-3.51	-15.55	14.83	2.43
TZC6	和平镇	方解石	-3.47	-15.45	14.93	2.53
TZC7	和平镇	方解石	-9.98	-7.10	23.54	11.14
TZC7	和平镇	白云石	-1.01	-13.70	16.74	0.57
TZC8	和平镇	白云石	-1.29	-14.83	15.57	-0.61
TZC9	茶树喇	白云石	-1.14	-13.65	16.79	1.72
TZO'5	和平镇	方解石	-3.11	-15.45	14.93	2.53
TZO'5	和平镇	白云石	0.18	-12.42	18.06	1.89
TZO'6	茨岩	白云石	-1.32	-14.83	15.57	0.74
TZO21	头坡脑	石英			18.23	0.254
TZO22	白崖壁	石英			18.83	0.567

注: 1、温度采用茶田矿区各矿段石英包体的平均温度(146.6℃) 2、 $\delta^{18}\text{O}_{\text{水}}$ 计算公式: $1000\ln\alpha(\text{石英-水}) = 3.38 \times 10^6 T^{-2} - 3.4$; $1000\ln\alpha(\text{白云石-水}) = 3.2 \times 10^6 T^{-2} - 2.0$; $1000\ln\alpha(\text{方解石-水}) = 2.78 \times 10^6 T^{-2} - 3.39$

表4 凤凰矿床氢同位素组成

Table 4 hydrogen isotopic composition of the Fenghuang deposit

样号	矿物	产地	$\delta\text{D}_{\text{SMOW}}/\text{‰}$
BC-1	白云石	头坡脑	-22.6
BC-3	石英	白崖壁	-75.7
BC-4	白云石	白崖壁	-40.4
BC-5-1	白云石	和平镇	-15.0
BC-5-2	方解石	和平镇	-45.8
BC-9	白云石	茶树喇	-33.4
BC-11	石英	茨岩	-75.3

表5 龙山路塔矿床矿层石灰岩中的碳、氧同位素组成

Table 5 Carbon and oxygen isotopic compositions of carbonates in the Longshan Luota deposit

样号	岩石名称	采样位置	$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}/\text{‰}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}/\text{‰}$
Ht5	微弱硅化网纹状粉细晶灰岩	矿层顶板	-0.13	-10.31
Ht3	含矿硅化灰岩	矿层	-0.48	-11.93
Ht2	灰色粗晶灰岩	矿层	+0.02	-9.51
Ht1	深灰色粉晶灰岩	矿层底板	-0.02	-9.57

与本区的数据十分近似,表明本区未蚀变的海相碳酸盐岩的 $\delta^{13}\text{C}$ 值基本上无变化,即大体上未发生同位素交换。②海相石灰岩 $\delta^{18}\text{O}$ 值(SMOW)可由10‰变化到30‰,德吉斯等指出海相灰岩的 $\delta^{18}\text{O}$ 值随时间变老而逐渐降低(丁梯平,1980)。石炭纪海相石灰岩 $\delta^{18}\text{O}$ 平均为24‰;本区凤凰一带中寒武统敖溪组上部碳酸盐岩 $\delta^{18}\text{O}$ 平均为22.47‰(王云华等,1989),而花垣矿床的无蚀变灰岩样品为21.49‰,该值与石炭纪和中寒武世碳酸盐岩氧同位素数据的差值不大,并符合随年代变老而逐渐降低

的特点,表明无蚀变(正常)灰岩中的 $\delta^{18}\text{O}$ 基本上无变化,其值可代表早寒武世清虚洞期海相灰岩的背景值。

轻微蚀变灰岩的碳、氧同位素特征, L16-4样采自无矿化藻灰岩中藻腐孔内充填原生方解石。岩石仅有轻微的退色现象,其 $\delta^{18}\text{O}$ 值为22.05‰。由于蚀变程度较低,与未蚀变的藻灰岩相比, $\delta^{18}\text{O}$ 值只增高了0.06‰。碳同位素组成的变化与之类似,经较微蚀变后 $\delta^{13}\text{C}$ 值降低了0.17‰。

2.3 方解石脉碳、氧同位素特征与成矿流体

花垣矿床的矿体中方解石脉碳、氧同位素组成特征为:①方解石脉中的 $\delta^{13}\text{C}$ 平均为-0.47‰,变化范围为0.29‰~-0.99‰, $\delta^{18}\text{O}$ 平均为21.60‰,变化范围为18.03‰~23.05‰,除个别数值较低外,绝大部分都在21.30‰~23.05‰之间。与正常灰岩比较, $\delta^{13}\text{C}$ 平均值降低略较明显,而 $\delta^{18}\text{O}$ 平均值则十分接近(稍微升高)。然而全部碳、氧同位素数据都落在正常海相碳酸盐范围内,表明成矿流体中的碳和氧主要来自围岩。②方解石脉碳、氧同位素组成在总体上具有组成稳定及变化范围小的特点,而且 $\delta^{18}\text{O}$ 值绝大多数都比正常灰岩大,它们可能反映了成矿阶段无大气降水加入,同时也暗示了成矿流体可能主要来自深部。③矿石中的方解石脉的碳同位素组成与矿化强度存在一定的联系,如矿化强度高的矿石中的粗晶方解石,其 $\delta^{13}\text{C}$ 值普遍较低,矿化强度较低的浸染状矿石、球粒状矿石中方解石的 $\delta^{13}\text{C}$ 值则相对较高,而无明显矿化的方解石的 $\delta^{13}\text{C}$ 值最

高。这些矿石中的 $\delta^{13}\text{C}$ 值虽然变化不大,但比较有规律,其原因可能是由于矿化不同所致。矿石中的方解石的 $\delta^{18}\text{O}$ 平均值为 22.22‰, $\delta^{13}\text{C}$ 平均值为 -0.52‰, $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 之间不呈正相关关系。这种组成特征可能与沸腾作用引起围岩 H_2O 的蒸发、脱碳和有机炭的氧化,从而改变了热液的碳、氧同位素组成有关。④含矿围岩方解石脉比较特殊,其 $\delta^{13}\text{C}$ 值和 $\delta^{18}\text{O}$ 值均低。该脉宽 5~10 cm,局部为晶出稍晚的含矿方解石细脉所切,很有可能是形成最早,温度最高的方解石脉。所以,其碳、氧同位素组成与矿石中的方解石有较明显的差别。

早阶段矿化白云石中的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 1.35‰, $\delta^{18}\text{O}$ 值为 25.05‰。白云石的形成温度(均一法)为 148℃,形成温度较低。早阶段矿化白云石主要为第 I 矿化阶段的产物,矿化强度和成矿温度都较第 II 矿化阶段(主矿化阶段)低。

凤凰矿床的 $\delta^{13}\text{C}$ 的变化范围为 -9.98‰ ~ 0.18‰,其中,白云石为 -1.56‰ ~ 0.18‰;方解石为 -9.98‰ ~ -3.11‰。白云石的 $\delta^{13}\text{C}$ 均值为 -0.82‰,接近于海相沉积碳酸盐的值($\delta^{13}\text{C} = 0‰$)。从图 2 也可看出,白云石中的 $\delta^{13}\text{C}$ 与 $\delta^{18}\text{O}$ 呈正相关关系。这种碳、氧同位素的正相关性为海相沉积碳酸盐岩所具的特征,表明成矿期的白云石是来自含矿层(围岩)或蒸发岩相的且具发育滑动变形层理的粉晶云岩。而方解石仅有一个 $\delta^{13}\text{C}$ 值,为 -5.02‰。由于矿液中所含的幔源物质在数量上与其所含的围岩物质差异悬殊,因此,在矿质沉淀时伴之析出的脉石矿物中,就出现了白云石的数量远多于方解石的现象。

龙山洛塔矿床中矿层岩石为台地潮坪相沉积,如表 5 所示,灰岩中的碳、氧同位素值均呈正消长关系,故大体上仍保持了海相碳酸盐的基本特征。若采用上述“中值”为准作对比,灰岩中的 $\delta^{13}\text{C}$ 值降低了 2.98‰~3.48‰, $\delta^{18}\text{O}$ 值降低了 10.01‰~12.43‰。显然与其受成矿流体改造密切相关。众所周知,自然界中,天然水富集 ^{12}C 、 ^{16}O 等轻同位素而贫重同位素,尤其是 ^{18}O 的含量特别低。沉积碳酸盐(石灰岩等)则富含 ^{13}C 、 ^{18}O 等重同位素。由于矿床的成矿流体是以下渗的大气降水为主要成分的低温流体,故就先天性地相对集中较多的轻同位素,而且低温流体同位素交换的分馏系数较高温流体大,所以分馏

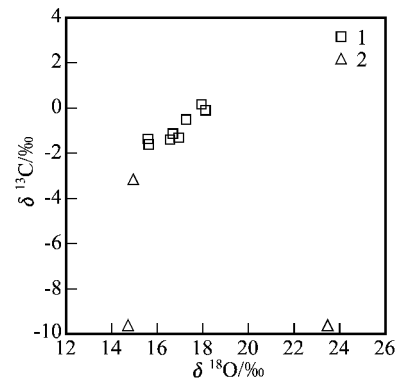


图 2 凤凰矿床碳、氧同位素相关关系
1—白云石 2—方解石

Fig. 2 Correlogram between carbon and oxygen isotopes in the Fenghuang deposit
1—Dolomite ; 2—Calcite

作用较为强烈。长期低温而缓慢进行的水-岩同位素交换,结果导致了石灰岩中的 ^{13}C 和 ^{18}O 逐渐降低而 ^{12}C 和 ^{16}O 的含量增高,即轻同位素的富集。这就造成了灰岩中的碳、氧同位素值不断向负值偏离。此外,在水-岩同位素交换反应引起同位素组成重新分配的过程中,硅化作用又使灰岩中的碳、氧同位素值进一步降低。如样品 Ht1、Ht2,它们经矿化作用改造后, $\delta^{13}\text{C}$ 值降至零值附近($\pm 0.02‰$),极差小, $\delta^{18}\text{O}$ 为 -9.51 ~ -9.57‰,极差 0.06‰。然而,如样品 Ht3 和 Ht5 所示,岩石经硅化后, $\delta^{13}\text{C}$ 降至 -0.13‰ ~ -0.48‰, $\delta^{18}\text{O}$ 则降至 -10.31‰ ~ -11.93‰。由此可见,上述灰岩的碳、氧同位素组成出现高负值,主要是成矿流体与灰岩之间长期而缓慢地进行同位素交换的结果。

2.4 矿物包裹体的氢、氧同位素特征与成矿流体

花垣矿床 2 件与闪锌矿共生方解石的 $\delta_{\text{D}_2\text{O}}$ (SMOW) 分别为 -51.29‰ 和 -38.40‰,平均为 44.85‰。由于包裹体水无直接 $\delta^{18}\text{O}$ 测定数据,但可根据 Onail 等(1969)用在 0~500℃ 范围内方解石与水溶液之间同位素平衡方程式,按每个样品形成的温度范围计算出有关方解石的平衡溶液水的 $\delta^{18}\text{O}$ 。计算公式如下(T 为绝对温度):

$$10001n_{\alpha_{\text{方解石-水}}} = \Delta\delta^{18}\text{O}_{\text{方解石-水}} = (B \times 10^6) / (T^2 - A)$$

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{方解石-水}} = \delta^{18}\text{O}_{\text{方解石}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{水}}$$

① 王剑, 1988. 湘西花垣地区早寒武世清虚洞期沉积相特征及李梅铅锌矿成因研究(硕士生毕业论文). 导师: 刘宝瑞.

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{方解石}} - (B \times 10^6) (T^2 - A) \dots \textcircled{1}$$

选用不同的经验常数 A、B, 将 8 件实测的方解石 $\delta^{18}\text{O}$ 值及其实测的温度值(花垣矿床平均为 220°C)代入 $\textcircled{1}$ 式中, 求出各样品的数据如表 6。

从表 6 中可以看出 8 件方解石样品的 $\delta^{18}\text{O}$ 值大多数接近。在成矿流体 $\delta\text{D}-\delta^{18}\text{O}$ 图解中其投影主要在变质水区, 小部分在原生岩浆水区。据湘西北地区内无岩体的区域地质特征, 矿物包裹体含盐度和石油成分高(见后述)以及 δD 值与 $\delta^{18}\text{O}$ 值(尤为后者)均较高且变化范围小的特点分析, 可确定矿床的成矿流体不具岩浆水的性质, 也不可能主要为变质水, 而是与热卤水相似。所以, 矿床成矿流体的初始来源可能主要是沿深断裂下渗的古海水及地层封存水(即建造水)。此外, 考虑到矿床成矿金属物质有部分是来自前寒武纪地层的事实, 故不能完全排除有部分变质水混入深循环的热卤水中的可能性。因此, 认为矿床成矿流体是以热卤水为主体的混合流体, 主要来源于深部。

凤凰矿床成矿期的石英、白云石、方解石 3 种矿物中的 $\delta^{18}\text{O}$ 值变化范围为 $14.83\text{‰} \sim 18.83\text{‰}$, 个别达 23.54‰ , 均值为 17.14‰ 。其中, 石英为 $18.23\text{‰} \sim 18.83\text{‰}$; 方解石除 TZC7 号为 23.54‰ , 其余为 $14.83\text{‰} \sim 14.93\text{‰}$; 白云石为 $15.57\text{‰} \sim 18.10\text{‰}$ 。明显地反映了矿床成矿流体与大气降水之间的氧同位素交换。

矿物包裹体中的氢同位素 δD 变化范围以石英最低, 为 $-75.7\text{‰} \sim -75.3\text{‰}$; 方解石为 -45.8‰ ; 白云石为 $-15.0\text{‰} \sim -33.4\text{‰}$ 。由于矿物包裹体的氧同位素无直接测定数据, 只能通过包裹体温度计

算间接获得。现根据矿物包体均一温度计算的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{水}}$ 值的主要变化范围为 $-0.61\text{‰} \sim 2.53\text{‰}$, 仅 TZC7 一个样品达到了 11.14‰ 。

本文采用凤凰矿床的平均温度(146.6°C)进行 $\delta^{18}\text{O}_{\text{水}}$ 值计算, 由计算得出(表 3)的白云石、方解石、石英平衡溶液水的 $\delta^{18}\text{O}$ 各数值接近, 属于大气降水。结合 δD 测定值, 其投影落在大气降水区, 并独立分布在雨水线右侧, 靠近变质水区。表明本区汞锌矿床的成矿流体主要是来源于雨水的热卤水, 但可能有少量变质水混入。

通过各种渠道下渗的雨水受地热加温后在地层中进行循环流动, 水中的氧与流经地层岩石中的氧发生同位素交换, 致使其 $\delta^{18}\text{O}_{\text{水}}$ 值升高。样品 TZC7 的氢、氧同位素出现在变质水溶液区内的原因, 可能是由于循环的地下热水中有少量变质水的加入。

由矿物包裹体氢、氧同位素特征明显地反映了矿床成矿流体与大气降水之间的氧同位素交换, 可以认为矿床成矿流体是主要来源于深部的热卤水, 也有大气降水加入的混合流体, 但可能有少量变质水混入。

3 流体包裹体特征及成矿物理化学条件

三个矿床的流体包裹体样品共计 22 件, 其中花垣矿床 14 件, 洛塔矿床 1 件, 凤凰矿床 6 件。由国土资源部中南矿产资源监测中心测定。测试矿物主要为石英、方解石和闪锌矿, 少量重晶石及萤石。分析方法: 首先将岩石磨制成 $0.07 \sim 0.08 \text{ mm}$ 的包裹体测温片, 然后进行流体包裹体岩相学、均-冷冻法测温研究。流体包裹体均一法仪器为英国艾迪科

表 6 花垣矿床方解石的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{水}}$ 及计算的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{水}}$ 一览表

Table 6 $\delta^{18}\text{O}$ values and calculated $\delta^{18}\text{O}$ values of calcites from the Huayuan deposit

样品号	$t/^\circ\text{C}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{方解石}}/\text{‰}$	计算的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{水}}/\text{‰}$			平均
			①	②	③	
			A = -3.39 B = 2.78	A = -1.84 B = 2.70	A = -2.89 B = 2.78	
H ₁₋₁		23.05	14.10	13.78	14.50	14.42
H ₂₋₂		21.30	13.26	12.04	12.76	12.68
H ₁₋₂		18.03	9.98	8.76	9.48	9.40
H ₃₋₅		22.81	14.76	13.54	14.26	14.19
H ₅₋₇	220	22.00	13.95	12.73	13.45	13.37
t ₁₆₋₄		22.06	14.01	12.79	13.51	13.43
t ₁₆₋₆		21.49	13.44	12.22	12.94	12.87
K3a-1-1		21.95	13.90	12.68	13.40	13.32
K3a-1-2(白云石)	48	25.05	12.76	11.66	12.26	12.22

注: 计算公式来源①、③Onai(1969)②Ryd(1969)

(Linkan)生产的 THMS-600 冷热台,测试前用国际标样进行系统校正,误差为 $\pm 0.2^{\circ}\text{C}$ 。分析结果列于表 7 中。

3.1 矿物包裹体的一般特征

3 个矿床的流体包裹体类型基本相同,按其相态可分为液相、气相、多相 3 种。其中,液相(原生)包裹体占 90% 以上,且基本上均为盐水溶液;气体包裹体约占 2%~3%;多相包裹体约占 3%~5%,其内含 NaCl、KCl 及难溶盐,各类型包裹体常同时出现并紧密共生。此外,在部分样品中,尚有不少不混溶包裹体存在。

原生液相包裹体气相百分数一般为 5%~15%,但多集中在 8%~10% 之间,原生气包裹体气相百分数在 85%~95% 之间变化。

在富矿石中,与辰砂共生的脉石矿物内的包裹体很丰富,但个体通常很小,常在 $2 \times 4 \mu\text{m}^2$ 以下,部分石英中的包裹体较大,达 $2 \times 4 \sim 10 \times 16 \mu\text{m}^2$,少数甚至有 $20 \sim 40 \mu\text{m}^2$ 。

包裹体的形态以半规则状者为主,少数呈不规则状。断面一般为不对称的六边形、四边形或三角形等。也有少数呈长方形、纺锤形或较规则的负晶形。

原生包裹体在矿物中的分布无规律,但偶尔亦成群成带出现,次生包裹体则明显地沿微裂隙呈线状分布。

3.2 成矿温度

花垣矿床闪锌矿的均一温度平均值最高为 190°C ,最低为 99°C ,但此温度并不代表矿床几种主要硫化物的成矿温度,因闪锌矿既非晶出最早,亦非晶出最晚。根据矿物共生组合和生成顺序以及矿石

表 7 湘西北铅、汞、锌矿床流体包裹体测试结果

Table 7 Fluid inclusions characteristics of the minerals from the lead-zinc-mercury deposits in northwest Hunan

矿床及产地	样品号	测定矿物	包裹体特征				
			气相百分数/%	形状	大小/ μm	均一温度/ $^{\circ}\text{C}$	采用温度/ $^{\circ}\text{C}$
花垣铅锌矿床							
角弄坪	G-1	方解石	13~15	半规则状为主	3~5	231	
角弄坪	G-2	闪锌矿	15	半规则状	2	190	
角弄坪	G-3	重晶石	13~15	半规则状	6~8	210	
耐子堡	HF-1	方解石	15~18		4~10	207	
耐子堡	HT-2	闪锌矿	13	半规则状	4~8	190	
耐子堡	HT-3	紫色萤石	15~18		4~10	155	
耐子堡	HT-4	无色-淡紫色萤石	5~15			152	
耐子堡	HT-4	无色-淡紫色萤石	8~15	半规则状,负形晶	8~20	240	
耐子堡	HT-4	无色-淡紫色萤石	79~85			215	
帮科寨	BT-1	闪锌矿	13~15		8~12	187	
帮科寨	BT-2	重晶石	15	半规则状	6	180	
柔仙山	柔 T-1	闪锌矿	15	半规则状	8	185	
柔仙山	柔 T-2	方解石	13~15	半规则状	6~12	180	
柔仙山	柔 T-3	方解石	15~20	不规则,少量规则	4~5	237	
长登坡	长-1	方解石	15~20	不规则,少量规则	3~5	230	
长登坡	长-2	闪锌矿	10	半规则	3~5	99	
龙山铅锌矿床							
唐家寨	T ₂	石英		半规则状,负晶		102~115	
唐家寨	T ₂	闪锌矿		半规则状,负晶		115~135	
凤凰汞锌矿床							
茶树喇	BW ₉	石英	8~12		4×2~8×2	129~147	141
茶树喇	BW ₁₁	石英	5~10		4×3~12×8	92~130	109
樟坡	BW ₁₃	石英	10, 90	半规则状	4×3~16×10	130~143~270	136
头坡脑	BY ₁	石英	5~8		8×4~10×4	112~127	120
头坡脑	BY ₂	石英	10~12		4×4~6×4	116~127	127
白崖壁	BY ₃	石英	8~10		8×6~12×8	112~132	122

组构特征,可以估算出本区铅锌矿成矿阶段的金属硫化物的成矿温度大致上限为 $195\sim 200^{\circ}\text{C}$,下限为 $94\sim 89^{\circ}\text{C}$ 。

按共生矿物组合的生成顺序规律,黄铁矿晶出稍早于闪锌矿,而方铅矿则稍晚于闪锌矿。

在同一矿石中,同阶段的黄铁矿和闪锌矿有时会构成在花垣矿床中常见的环带状构造;有时呈固溶体分离结构(如蠕虫状结构、乳浊状结构),说明两者成矿温度接近。

方铅矿普遍交代同阶段的黄铁矿和闪锌矿。但有时也可以见到粗晶方铅矿和闪锌矿晶粒呈镶嵌接触关系,两者的接触界线平直,前者仅局部插入后者的微缝隙内,但无交代现象,表明方铅矿生成时间与结晶终止时间虽稍晚于闪锌矿。说明部分方铅矿与闪锌矿的晶出时间和结晶温度是十分近似的。

综上所述,对本区成矿阶段金属硫化物的成矿温度估计,上限以黄铁矿晶出的估算温度为准,约为 200°C ;闪锌矿为 $190\sim 99^{\circ}\text{C}$;下限以方铅矿的估算温度为界,约为 89°C 。也就是说,本区成矿阶段的金属硫化物的成矿作用是大致在 $200\sim 89^{\circ}\text{C}$ 温度范围内进行的。

凤凰矿床仅有石英包裹体的均一温度数据,温度范围主要集中在 $173\sim 109^{\circ}\text{C}$ 之间,平均为 132.6°C 。根据矿物生成顺序,闪锌矿形成时间晚于自形石英而早于辰砂,故推测其成矿温度大致为 $160\sim 110^{\circ}\text{C}$ 左右。

洛塔矿床石英的均一温度为 $102\sim 115^{\circ}\text{C}$,平均 108.5°C ;闪锌矿均一温度为 $115\sim 135^{\circ}\text{C}$,平均 125°C 。石英温度较闪锌矿低。

3.3 成矿压力

洛塔矿床成矿压力的变化范围为 $227\times 10^5\sim 415\times 10^5\text{ Pa}$,平均为 $348\times 10^5\text{ Pa}$,反映了矿床形成深度为 $0.9\sim 1.38\text{ km}$,平均为 $1.15\sim 1.20\text{ km}$ 左右^①。凤凰矿床为 $161.7\times 10^5\sim 658\times 10^5\text{ Pa}$,平均 $338\times 10^5\text{ Pa}$,形成深度大致为 1.3 km ,比洛塔矿床成矿压力稍大。估计其形成深度不会超过 1.5 km 。因此可以认为本区铅锌、铅锌汞矿床均属浅成矿床。

3.4 盐度

本区的矿物包裹体多为液相,其液体则基本上

均为盐水。从花垣矿床的方解石、重晶石、方铅矿包裹体成分中计算其盐度 $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 分别为 39.2% 、 23.92% 和 14.89% 。这些数据表明了该矿床的成矿流体为高盐度热卤水。先晶出矿物的包裹体盐度较后晶出者高。

据测定,凤凰矿床矿物包裹体的盐度 $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 主要在 $1.5\%\sim 13.2\%$ 范围内波动,个别则 26% 。样品的盐度平均值集中在 $5.3\%\sim 12.8\%$ 区间,属于卤水,与花垣矿床的含盐度($15\%\sim 39\%$)相对比较低。但是在表6所列的数据中,仍有一部分样品的盐度均值在 10% 以上,个别包裹体中不仅含盐度高,而且盐度离散度大,子矿物发育,有些还有难溶盐出现。根据这些事实推测,本区锌矿成矿流体中的原始盐度可能比目前测定的盐度高,甚至还可能出现过盐水溶液的过饱和现象,而现今所见的情况,可能与矿液在成矿过程中,因不断有大气降水的加入而被稀释有关。

洛塔矿床石英液态包裹体的盐度 $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 为 $6.2\%\sim 7.0\%$,平均 6.6% ,闪锌矿为 $9.2\%\sim 10.08\%$,平均 9.64% 。所以也属于热卤水范畴。在一些单相包裹体中含有甲烷成分,烷类在室温时由液态烷组成,在透射光中呈灰色-灰黑色,这种有机包裹体占包裹体总量的 5% ,可见成矿流体中确实含有一定量的甲烷。

3.5 成矿流体的化学性质

成矿流体的化学性质主要是通过矿物包裹体的成分反映出来的。根据湖南省地质矿产局405队^{②③}对花垣、凤凰两矿床18件样品的液、气相包裹体的化学分析数据,矿物包裹体的成分具有如下特点:①在液相成分中,各盐类的阳离子浓度以 Mg^{2+} 最高,其次是 Ca^{2+} 、 Na^{+} ,最低是 K^{+} 。变化趋势可表示为: $\text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^{+} > \text{K}^{+}$;阴离子以 Cl^{-} 为主,变化趋势为: $\text{Cl}^{-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{F}$;微量气体变化趋势为: $\text{CO}_2 > \text{CH}_4 > \text{N}_2 > \text{CO} > \text{H}_2$ 。从矿物液体包裹体的成分和变化趋势中可以看出,成矿溶液的化学成分与围岩的化学成分有许多相似之处,表明矿液中的许多成分来自围岩。凤凰矿床的含矿围岩为白云岩, Mg^{2+} 平均 $75\mu\text{g/g}$,最高可达 $177.83\mu\text{g/g}$,而

① 文中数据直接由2005年10月12日国土资源部中南矿产资源监督检测中心分析报告提供。

② 湖南省地质矿产局405队,1993年12月.湘西凤凰地区富汞矿成矿规律及远景预测。

③ 湖南省地质矿产局405队,1991年12月.湖南省花垣鱼塘矿床铅锌矿富矿成矿规律及其预测(专题研究报告)。

Ca^{2+} 平均仅为 $29.65 \mu\text{g/g}$, 最高也只有 $57.4 \mu\text{g/g}$, Ca/Mg 平均为 0.35。花垣矿床的含矿围岩为灰岩, 其 Mg^{2+} 平均含量仅为 $12.98 \mu\text{g/g}$, 而 Ca^{2+} 的平均含量达 $545.6 \mu\text{g/g}$, Ca/Mg 为 42。可见 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 主要来自围岩成分, 而且不同的围岩其 Ca/Mg 值相差甚大。②阴离子以 Cl^- 为主, 可能暗示了成矿流体中的有用组成主要是以氯的络合物方式进行搬运的特点。③在气体包裹体成分中以 CO_2 和 H_2O 占绝对优势。凤凰矿床总体表现为 $\text{H}_2\text{O} > \text{CO}_2 > \text{CH}_4 > \text{N}_2 > \text{H}_2$ 的顺序; 花垣矿床则表现为 $\text{CO}_2 > \text{H}_2\text{O} > \text{N}_2 > \text{CO} > \text{CH}_4 > \text{O}_2 > \text{H}_2$ 的顺序。 H_2O 主要存在于脉石矿物中, 反映了成矿时期的幔源水与围岩的水-岩交换作用。 CO_2 则多存在于白云石、石英和闪锌矿中, 而在方解石中的含量则显著偏低。烷类有机化合物 (CH_4) 在所有矿物中都普遍存在, 但含量变化无规律。它表明了成矿流体中有石油物质混入, 成矿时可能有“油田热卤水”的参与, 证据主要有: ①容矿层及其围岩中发育的各期压溶缝合线内, 普遍充填有暗色的油气氧化分解残余物; ②各类裂隙中都常见有已硬化的变质沥青; ③围岩蚀变类型中均有沥青化; ④矿物包裹体中均含油气物质。正因为处在控矿构造内的容矿层储集有油气物质, 致使矿床中的硫酸盐硫得以还原为还原硫, 促使成矿流体中的铅、锌等组分从结合物中分离、沉淀, 继之大量堆积而形成了矿床。

综上所述, 本区的铅锌、铅锌汞矿床成矿流体具有低温、中-高盐度及含烷类化合物的特点。

3.6 成矿流体的 pH 值和 E_h 值

花垣矿床三件样品方解石、重晶石和方铅矿的 pH 值分别为 6.88、6.69 和 5.75。pH 值明显地随矿物由早到晚晶出的先后顺序逐步降低。

凤凰矿床二件石英样品的 pH 值为 6.82 和 6.51。从以上数据可以看出, 本区成矿流体的性质属弱中酸-弱酸性介质。

对花垣矿床上述三个矿物的 E_h 值作了计算, 方解石、重晶石和方铅矿的 E_h 值分别为 -0.8699 、 -0.8561 和 -0.3019 均为负值, 说明矿床的成矿流体是一种还原介质, 并随着成矿作用的演化其还原性质减弱。

4 结 论

在湘西北地区的岩石地层中, 较高的 Pb、Zn 丰度值均出现在寒武系下统石牌组 (ϵ_{1s}) 以下的地

层, 而其之上的地层中的 Pb、Zn 丰度仅相当于本区的背景值或低于背景值。原因就在于早寒武世石牌期以前, 本区是处在裂隙(谷)作用发育时期, 海底火山活动频繁, 由火山喷溢出来的金属元素积聚在沉积盆地中而导致了地层 Pb、Zn 等元素丰度增高。矿床的地质特征也反映了铅锌矿层控性明显, 矿体形态以层状、似层状为主, 透镜状、脉状次之, 均产于容矿层内。矿石构造均为与浅色脉石密切相关浸染状、斑块状、脉状-细脉状、致密块状构造。浅色脉石矿物主要为方解石、石英以及白云石、重晶石。该地区寒武系下统清虚洞组下段 (ϵ_{1q^1})、寒武系中统敖溪组上段 (ϵ_{2a^3})、奥陶系下统南津关组 (O_{1n}) 3 个主要的含矿层均不是矿源层, 故与它们有关的矿床不存在“沉积改造”成因之说。本区矿床的壳源成矿物质主要依靠 ϵ_{1s} 以下的一大套厚度可观的如震旦系—寒武系的黑色泥岩(陡山沱组、牛蹄塘组等)之类的“矿源岩系”提供。铅锌元素在这套地层中的原始积聚, 是本区铅锌矿床形成的先决条件之一。

通过对湘西北铅锌矿床(包括铅锌汞矿床)的成矿作用分析, 结合各矿床的地质特点, 认为湘西北铅锌矿床为密西西比型铅锌矿床。矿床综合模式可表述为:

(1) 作为重要矿源的含矿岩系是震旦纪(包括部分前震旦纪)地壳拉张裂隙(裂谷)时期的沉积产物。其主要部分是震旦系至寒武系下统牛蹄塘组。

(2) 古海水、地层水或大气降水沿深断裂下渗到深部地层的过程中使成矿流体的盐度不断增高, 并受地热梯度加热增温而变为中-高盐度热卤水, 酸度增强。

(3) 热卤水在深部地层(主要指含矿碎屑岩系)进行反复循环期间, 沿途溶解、吸收地层中的铅、锌等成矿物质而演化为含矿热卤水, 即成矿流体。

(4) 加里东运动产生的构造综合热力传播到成矿溶液中, 导致成矿流体的温度在原有的基础上大幅度增高, 驱动矿液沿深断裂上升迁移。同时, 地壳运动又将幔源汞矿质沿深断裂排泄, 加入成矿流体中迁移, 大大提高了流体的矿化度。

(5) 当矿液运移至储盖层条件好, 即环境相对较封闭的容矿空间时, 矿液中的金属氯络合物与容矿层内的还原硫发生反应, 沉淀出 PbS 、 ZnS 等金属硫化物而成矿。最后因大量积聚就形成了矿床。

References

- Beijing : Geol. Pub. House. 113p(in Chinese).
- Liu W J and Zheng R C. 2000a. characteristics and movement of ore-forming fluids in the Huayuan lead-zinc deposit[J]. Mineral Deposits , 19(2): 173~181(in Chinese with English abstract).
- Liu W J and Zheng R C. 2000b. Thermochemical sulphate reaction and Huayuan lead-zinc deposit[J]. Science in China(Series D), 30(5): 456~464(in Chinese).
- Tong C M and Jiang S Z. 1984. Geological characteristics of Huangshaping lead-zinc deposit , Hunan Province and study of metallogenic regularity[J]. Hunan Geology , (Supp.): 14p(in Chinese).
- Tu G C , et al. 1984. Geochemistry of stratiform deposits in China[M]. Beijing : Science press. 15~34(in Chinese)
- Wang Y H , et al. 1989. The mercury deposits in Guizhou : genesis of the stratiform mercury deposits in the border area of Hunan and Guizhou[M]. Beijing : Geol. Pub. House.
- Zhu B Q , et al. 1998. Isotopic system theory and application in geology [M]. Beijing : Geol. Pub. House. 225p(in Chinese with English abstract).
- 附中文参考文献
- 丁悌平. 1980. 氢氧同位素地球化学[M]. 北京 :地质出版社. 113页.
- 刘文均,郑荣才. 2000a. 花垣铅锌矿床成矿流体特征及动态[J]. 矿床地质, 19(2): 173~181.
- 刘文均,郑荣才. 2000b. 硫酸盐热化学还原反应与花垣铅锌矿床[J]. 中国科学(D辑), 30(5): 456~464.
- 童潜明,姜胜章. 1984. 湖南黄沙坪铅锌矿地质特征及成矿规律研究[J]. 湖南地质(增刊第2号):14页.
- 涂光炽,等. 1984. 中国层控矿床地球化学(第一卷)[M]. 北京 :科学出版社. 15~34.
- 王云华,等. 1989. 湘黔边境地区层控汞矿的成因研究,贵州汞矿地质[M]. 北京 :地质出版社.
- 朱炳泉,等. 1998. 地球科学中同位素体系理论与应用[M]. 北京 :地质出版社. 225页.

<http://www.kcdz.ac.cn/>