

Micro Area Composition Characteristics of Metal Minerals in the Laoyachao Pb-Zn Deposit in Hunan Province

Yulong Feng^{1,2}, Yongjun Shao^{1,2*}, Mengtong Jiang^{1,2}, Yuzhou Feng^{1,2}, Zeyou Song³

¹Key Laboratory of Metallogenic Prediction of Non ferrous Metals, School of Geoscience and Info-Physics, Central South University, Changsha Hunan

²School of Geoscience and Info-Physics, Central South University, Changsha Hunan

³Institute of Hunan Academy of Geological Science, Changsha Hunan

Email: 996637294@qq.com, *shaoyongjun@126.com

Received: Jul. 30th, 2017; accepted: Aug. 13th, 2017; published: Aug. 21st, 2017

Abstract

Objective: Through petrography and electron probe analysis on pyrite and sphalerite in Laoyachao Pb-Zn deposit, it can be known from the mineral microscopy observation that it is concluded that the pyrite and sphalerite in this area is mainly euhedral or Hypautomorphic granular distribution, pyrite particle size of 0.5 - 3 mm, crystal shape is pentagonal dodecahedron, with a small amount being cube, spherical, strawberry and gelatinous. Sphalerite particle size is of 0.5 - 1 mm, from early to late its color gradually becomes shallow, and the degree of self-shape becomes worse. The late sphalerite is filled with fissures and cavities, and the grape-like sphalerite aggregates are symbiosis with octahedral galena. The pyrite is slightly depleted with S in this area, the Co/Ni changes greatly, the average value is more than 1, and the content of As is higher, which shows the characteristics of medium and low temperature hydrothermal genesis. The sphalerite is rich Sulphur and loss of zinc, and $w(\text{Mn}) < 0.15\%$, $w(\text{Fe}) < 6\%$, $\text{Ga/In} < 1$, Zn/Cd between 114 and 140, Cd and Zn/Cd are negatively correlated. And the corresponding temperature of FeS molecule is 170°C - 220°C, which indicates the origin of low temperature magmatic hydrothermal in sphalerite.

Keywords

Pyrite, Sphalerite, Electron Probe, Laoyachao Pb-Zn Deposit

湖南省老鸦巢铅锌矿床金属硫化物微区成分特征

冯玉龙^{1,2}, 邵拥军^{1,2*}, 蒋梦同^{1,2}, 冯雨周^{1,2}, 宋泽友³

*通讯作者。

文章引用: 冯玉龙, 邵拥军, 蒋梦同, 冯雨周, 宋泽友. 湖南省老鸦巢铅锌矿床金属硫化物微区成分特征[J]. 地球科学前沿, 2017, 7(4): 574-585. DOI: 10.12677/ag.2017.74059

¹中南大学有色金属成矿预测与地质环境监测教育部重点实验室, 湖南 长沙

²中南大学地球科学与信息物理学院, 湖南 长沙

³湖南省地质科学院, 湖南 长沙

Email: 996637294@qq.com, shaoyongjun@126.com

收稿日期: 2017年7月30日; 录用日期: 2017年8月13日; 发布日期: 2017年8月21日

摘要

文章对老鸦巢铅锌矿床的黄铁矿和闪锌矿进行了矿相学及电子探针分析, 认为黄铁矿和闪锌矿主要以自形-半自形粒状分布, 黄铁矿粒径0.5~3 mm, 晶形多呈五角十二面体, 少量为立方体、球状、草莓状、胶状; 闪锌矿粒径0.5~1 mm, 从早到晚其颜色逐渐变浅, 自形程度变差, 晚期闪锌矿沿裂隙、空洞充填, 呈葡萄状的集合体与八面体方铅矿共生; 区内黄铁矿弱亏硫不亏铁, Co/Ni变化大, 平均值大于1, As含量较高, 显示具有中低温热液成因特征; 闪锌矿富硫亏锌, 且 $w(\text{Mn}) < 0.15\%$ 、 $w(\text{Fe}) < 6\%$ 、 $\text{Ga/In} < 1$ 、 Zn/Cd 在114~140之间, Cd与Zn/Cd呈明显负相关性, 同时FeS分子投图对应温度为170°C~220°C, 指示闪锌矿中低温岩浆热液成因的特征。

关键词

黄铁矿, 闪锌矿, 电子探针, 老鸦巢铅锌矿床

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

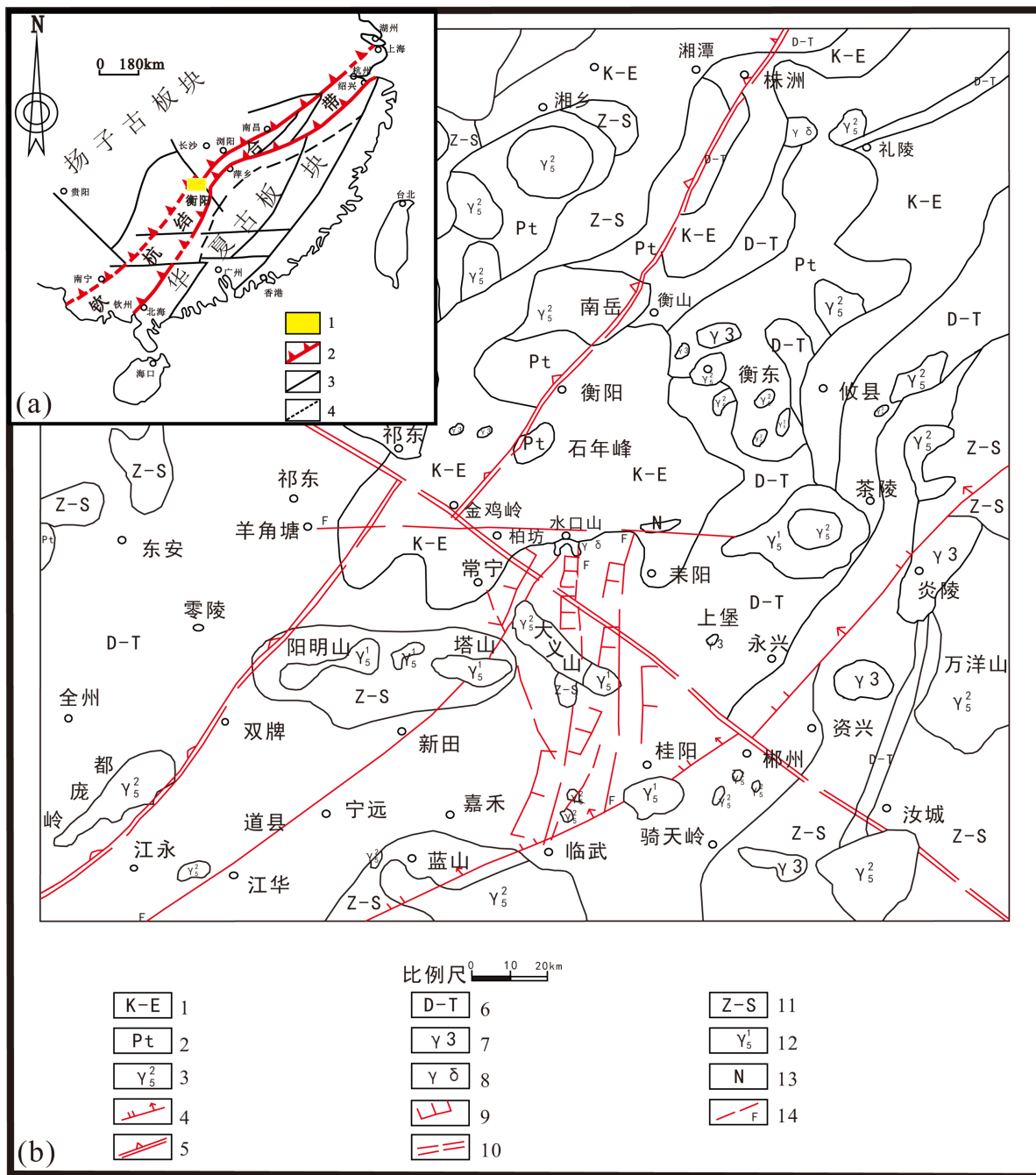
1. 引言

湖南省常宁市松柏镇水口山铅锌多金属矿田已经有上百年的开发历史, 以铅锌为主要矿产产出, 其次是铜、金、银等, 被誉为“世界铅都”, 而区域内老鸦巢 Pb-Zn 矿床位于矿田中部, 是矿田内铅锌矿床的典型代表。水口山铅锌矿田从发现开始, 就吸引了大批学者的关注, 目前前人对于矿田的成矿地质特征[1] [2] [3] [4]、矿床成因[5]-[10]、成矿规律[11] [12] [13]、成矿物质来源[14] [15] [16]、成矿年龄[17] [18] [19]以及与矿床相关的岩体地球化学特征[20] [21] [22]等研究较多, 认为老鸦巢铅锌矿床成因与矿区的花岗闪长岩体密切相关, 成矿流体为岩浆水和大气降水混合流体, 并且岩体提供了部分成矿物质, 矿床属于低温热液矿床。关于矿床的具体成因存在较大的争议, 一种认为老鸦巢矿床是矽卡岩型矿床, 一种认为是中高温热液交代矿床或受破碎带控制的中高温热液矿床[1] [9], 但是对于老鸦巢铅锌矿床金属硫化物微区成分特征的研究鲜有论述, 所以笔者以老鸦巢矿床金属硫化物黄铁矿和闪锌矿为研究对象, 在详细的野外地质调查基础上, 结合岩矿鉴定、电子探针分析(EPMA)等手段, 对该区闪锌矿和黄铁矿进行了较系统的矿相学和微区成分分析, 判断它们的成因, 并对老鸦巢铅锌矿床成因进行探讨, 为进一步找矿勘查工作提供有效的指导。

2. 成矿地质背景

水口山矿田位于华夏古板块西北缘和扬子古板块东南缘交界处的钦杭成矿结合带中部, 邵阳-郴州

北西向深断裂带北侧、株洲 - 衡阳 - 宁远大断层东侧、耒阳 - 临武南北褶皱带北部(图 1), 是一个大型多金属矿田, 矿田以产出多种金属矿产为特征, 包括康家湾铅锌金矿、龙王山金矿以及水口山铅锌金多金属矿等。矿田内地层归属于湘南地层, 出露地层自上泥盆统至新生界, 其中上泥盆世晚期到三叠世早期,



(a) 1. 研究区; 2. 古板块结合带(断线为推测部分); 3. 断层及构造分区界线; 4. 过渡性构造带界线; (b) 1. 白垩系 - 第三系; 2. 元古代基底; 3. 燕山期花岗岩; 4. 新元古代 - 震旦系大洋型岩石圈俯冲带; 5. 壳断层; 6. 泥盆系 - 三叠系; 7. 加里东花岗岩; 8. 花岗闪长岩; 9. 背斜轴; 10. B 型俯冲带; 11. 震旦系 - 志留系; 12. 印支期花岗岩; 13. 玄武岩; 14. 转换断层。

Figure 1. (a) Schematic structural provinces of Qinzhou Bay-Hangzhou Bay juncture; (b) Regional tectonic geological diagram of Shuikoushanorefield

图 1. (a) 钦杭结合带构造分区略图(据杨明桂等[24], 1997 修改); (b) 水口山矿田区域构造地质简图

不间断连续沉积上千米的浅海相碳酸盐岩夹滨海相含煤砂页岩，晚三叠 - 白垩纪出露地层主要为陆源碎屑磨拉石建造。在石炭系壶天群(C₂₊₃)的白云质灰岩内发现规模不大的高品位铜铅锌矿脉，大量的铅锌金银矿赋存于 100 米厚的二叠系下统栖霞组(P_{1q})灰岩中，而二叠系上统斗岭组(P_{2dl}) 300 多米厚的炭质页岩、夹煤层的粉砂岩，是矿田成矿主要的屏蔽层。

在中生代，由于印支运动造成了中国大陆发生大规模的碰撞和拼合，使得矿田在东西向区域应力挤压作用下，形成了一系列大小不一的南北向褶皱与不同方向的断裂。矿田内断裂构造主要为南北向展布，其次为北东至北北东向展布，为区域岩浆的侵入活动提供了通道。燕山运动继承发展了印支构造，使早期沉积并固结的白垩系红层产状发生改变，倒转偏向东，与此同时褶皱的逐渐倒转，致使大规模的叠瓦式双层结构推覆断层形成。这类断层与成岩、成矿和矿田中众多的金矿体有着密切的关系。

矿田内主要出露燕山期岩浆，具有壳、幔混源的特征，为 I 型岩浆岩，多数沿断裂构造侵入，定位于区域内的倒转背斜的核部和推覆构造带等部位，岩性为钙碱系列英安岩类中酸性岩石，出露区常见花岗闪长斑岩、花岗闪长岩、英安流纹斑岩、花岗斑岩等。而花岗闪长岩的浅成侵入系列多沿倒转背斜轴部侵入，与矿田早期铅锌铜硫金矿床关系密切[23]。

3. 矿相学特征

老鸦巢矿区内铅锌矿物多与金属硫化物共生，并且在岩石、矿石或矿物裂隙中常充填有石英、方解石等。金属硫化物常以单矿物脉或条带状、不规则状多金属组合脉出现，本次实验主要以黄铁矿和闪锌矿为观察对象。

3.1. 黄铁矿特征

本区黄铁矿发育有早、中、晚三个阶段，在矿石中的分布主要呈自形或半自形粒状分布。早期生成的黄铁矿其颗粒较大，1~3 mm，晶形多呈五角十二面体，少量为立方体。中期生成的黄铁矿颗粒较细，0.5~1.5 mm，晶形多呈半自形或它形。晚期生成少量黄铁矿呈球状、草莓状、胶状，分布在裂隙中。根据野外调查和室内矿相学显微镜下观察分析，认为本区黄铁矿的结构类型主要为(图 2)：①自形粒状结构、②半自形 - 他形粒状结构、③裂隙充填结构、④包含结构、⑤交代残余结构、⑥骸晶结构、⑦交错结构；而其组合类型可分为如下四种：以黄铁矿 - 黄铜矿 - 磁铁矿、黄铁矿 - 方解石、黄铁矿 - 闪锌矿 - 黄铜矿、黄铁矿 - 方铅矿。

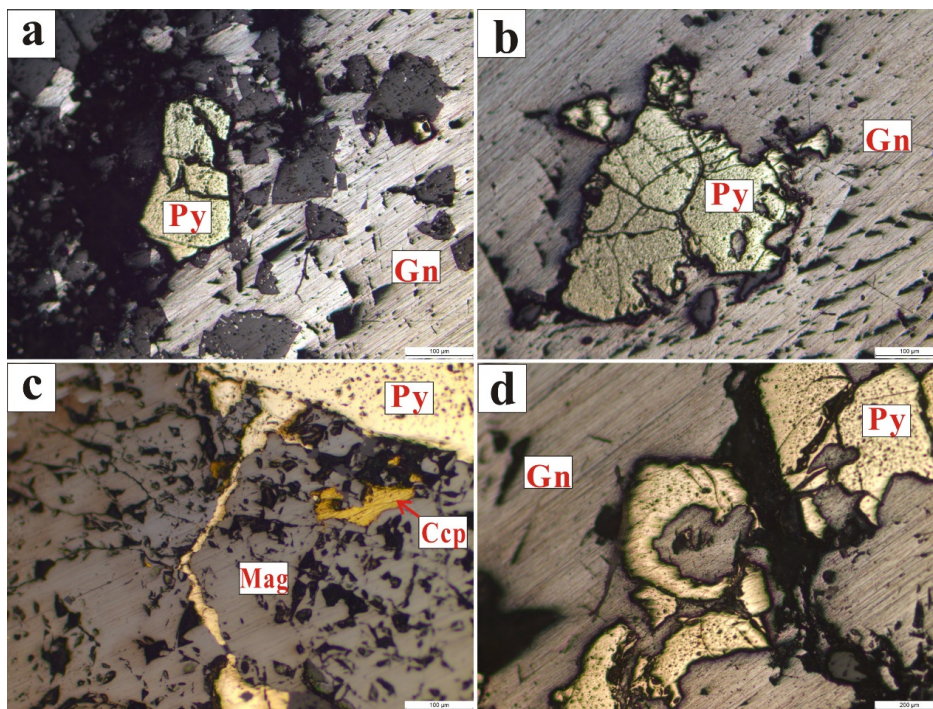
3.2. 闪锌矿特征

矿区的闪锌矿同样可分为早、中、晚三个时期，在矿石中主要呈自形或半自形 - 它形粒状分布，粒径 0.5~1 mm。早期生成的闪锌矿颜色较深，为褐黑色，颗粒较粗，自形程度高；中期生成颜色较深，棕褐色，颗粒较细的闪锌矿；晚期生成的闪锌矿颜色浅，松香色或浅棕色，少部分为深红色，沿裂隙、空洞充填，呈葡萄状的集合体与八面体方铅矿共生。根据野外调查和室内矿相学显微镜下观察分析，认为本区闪锌矿的共生组合可分为：闪锌矿 - 黄铁矿、闪锌矿 - 黄铜矿 - 黄铁矿两种组合类型；其结构类型可分为如下 5 种(图 3)：①自形粒状结构、②半自形 - 他形粒状结构、③乳滴状结构、④叶片状结构、⑤交代结构。

4. 金属矿物微区特征

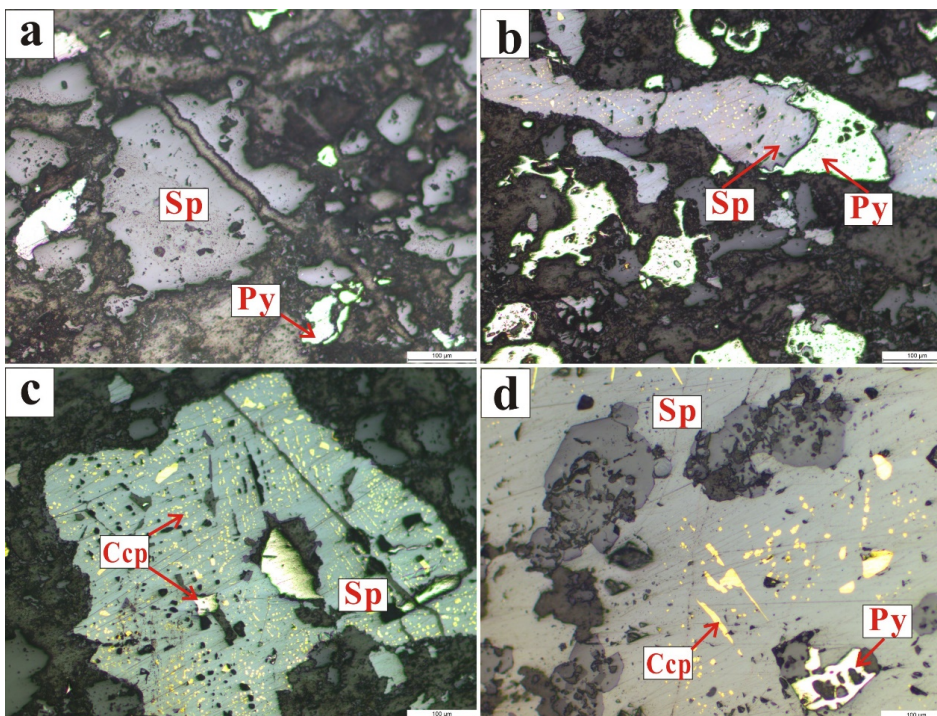
4.1. 测试方法

矿石样品矿石样品采自老鸦巢矿区 9 中段、13 中段，多为块状矿石。电子探针原位微区元素定量分



(a) 黄铁矿自形粒状结构; (b) 黄铁矿骸晶结构; (c) 黄铁矿裂隙充填结构; (d) 黄铁矿交代残余结构

Figure 2. Schematic diagram of the mineral structure of the Laoyachao lead-zinc deposit
图 2. 老鸦巢铅锌矿床矿物结构示意图



(a) 闪锌矿半自形 - 他形粒状结构; (b) 闪锌矿与黄铁矿交代结构; (c) 闪锌矿中黄铜矿呈乳滴状结构; (d) 闪锌矿中黄铜矿呈叶片状结构

Figure 3. Schematic diagram of the mineral structure of the Laoyachao lead-zinc deposit
图 3. 老鸦巢铅锌矿床矿物结构示意图

析测试工作是在中南大学地球科学与信息物理学院的电子探针微区分析实验室(教育部有色金属成矿预测重点实验室)完成。应用日本岛津公司生产的 EPMA-1720 型电子探针(EPMA), 加速电压(acc.voltage)选择为 15 kV, 电子束流(probe current)大小为 10 nA, 束斑大小为 1 μm , 检出限 0.01%, 校正方法为 ZAF 校正。本次实验对黄铁矿测试元素有 As、S、Fe、Co、Pb、Ni、Cu、Zn 8 种元素; 闪锌矿测试元素有 Ga、S、Mn、Ge、Cd、Fe、Se、In 和 Zn 共 9 种元素。

4.2. 测试结果

4.2.1. 黄铁矿测试结果

老鸦巢矿区黄铁矿电子探针原位微区元素定量分析测试结果见表 1。测试结果显示, 黄铁矿测试的元素中, Pb、Co、Ni、Cu 和 Zn 等部分含量低于检测限, S、Fe、As 等含量均高于超过检测限。矿区黄铁矿的 S 元素含量范围为 51.29%~53.61%, 平均为 52.56%, Fe 元素含量范围为 44.78%~48.16%, 平均为 46.51%, Pb 元素含量范围为 0%~1.18%, As 元素含量范围为 0.11%~0.30%, 平均为 0.19%。Co 的含量为 0.01%~0.21%, 平均为 0.06%, Ni 的含量比较低, 只在样品局部可以检测到, 其含量范围变化为 0.00%~0.14%。

4.2.2. 闪锌矿测试结果

矿区闪锌矿电子探针原位微区元素定量分析测试结果见表 2。测试结果显示, 除了 Zn、S 元素外, 还有 Fe 以及微量的 Mn、Ge、Cd、Se、In 等元素。所有测量点的 Ga 含量均低于检测限, 一部分测量点的 Ge、Se、In 的含量也低于检测限, 其他元素 Zn、S、Mn、Cd 含量均高于检测限。老鸦巢铅锌矿床闪锌矿的 S 元素的含量范围为 31.84%~32.49%, 平均值 32.21%, Zn 的含量变化范围为 62.82%~64.66%, 平均值为 63.54%, Cd 的含量变化范围为 0.46%~0.55%, 平均值为 0.50%, Fe 元素的变化范围是 2.41%~3.34%, 平均值为 2.75%。

4.3. 讨论

4.3.1. 黄铁矿

黄铁矿理论上 Fe、S 的含量分别为 46.55%、53.45%, S/Fe 的值为 2 (原子量比)。徐国风等(1980) [25] 研究指出, 不同成因形成的黄铁矿中的 Fe、S 与黄铁矿的理论标准值存在着不同程度的差异。因此黄铁矿中 Fe、S 含量及其比值的变化, 通常指示不同成因类型的黄铁矿。沉积作用形成的黄铁矿, Fe、S 的含量与理论值接近, 其 S/Fe 的比值稍大于标准值或接近标准值; 由于热液活动的过程中 S 的来源较少, 所以, 热液形成的黄铁矿与标准值相比较一般表现为 S 亏损, 而且 S/Fe 的比值小于 2。总的来说, 内生黄铁矿表现为多 S, 外生黄铁矿表现为少 S [26]。从老鸦巢铅锌多金属矿床采集不同类型组合矿石矿物中的黄铁矿电子探针的数据分析可见, 黄铁矿的 S/Fe 主要集中在 1.89~2.03 之间, 平均值为 1.97, 亏铁、亏硫都有所出现, 大多数都介于 1.90~2.00, 表明黄铁矿弱亏损 S, 而少部分略高于标准值 2, 表明其亏铁程度不明显, 暗示黄铁矿为热液成因。其中 S、Fe 之间的规律性不明显。

黄铁矿中的一些微量元素, 也有各自的标型意义。其 Co、Ni 的比值就有指示成因的作用。比如与中基性岩浆热液和火山作用有关的高温岩浆热液矿床形成的黄铁矿, 其 Co/Ni 大于 1; 沉积成因形成的黄铁矿中, 其 Co/Ni 小于 1; 由于热液改造程度的不同, 与火山作用有关的层控矿床 Co/Ni 的比值有大有小 [27]。从本次黄铁矿电子探针的数据(表 1)分析看, 黄铁矿中 Co 的含量明显比 Ni 的含量偏高, 而且, 大多地方 Ni 的含量低于检测限, 未测出来。对比有效数据, 可知黄铁矿中 Co 含量的变化范围为 0.01%~0.21%, 平均值 0.07%, Ni 含量的变化范围为 0.01%~0.14%, 平均值为 0.05%, Co/Ni 的变化范围 0.17~6.00, 平均值为 1.84。老鸦巢铅锌多金属矿床不同类型的黄铁矿中 Co、Ni 含量变化范围较大, 其 Co/Ni 值大于 1

Table 1. Laoyachao lead-zinc deposit pyrite electron probe micro-component analysis results (%)
表 1. 老鸦巢铅锌矿床黄铁矿电子探针微区成分分析结果(%)

样号	序号	As	S	Fe	Pb	Co	Ni	Cu	Zn	Total	S/Fe	Co/Ni
SKS-1	1	0.11	51.98	44.78	1.18	0.09	-	0.03	0.05	98.23	2.02	
	2	0.24	52.63	45.79	1.00	0.06	-	0.08	-	99.80	2.00	
	3	0.23	52.85	46.21	0.65	0.02	-	-	-	99.96	1.99	
	4	0.16	52.62	45.13	0.67	0.06	0.01	0.03	0.09	98.75	2.03	6.00
	5	0.17	52.97	46.22	0.23	0.07	-	-	-	99.66	2.00	
	6	0.21	52.51	45.45	0.84	0.05	-	0.01	0.01	99.08	2.01	
	7	0.16	52.26	45.76	0.64	0.03	0.01	-	0.08	98.93	1.99	3.00
	8	0.22	52.36	45.79	0.49	0.09	0.02	0.02	0.04	99.02	1.99	4.50
	9	0.18	52.93	45.77	0.53	0.01	0.06	0.02	0.02	99.53	2.01	0.17
	10	0.23	52.09	45.67	0.50	0.04	0.04	0.03	0.01	98.61	1.99	1.00
	11	0.16	52.40	45.31	1.05	0.06	-	-	0.02	99.01	2.01	
	12	0.15	51.92	44.86	1.10	0.03	-	0.01	-	98.07	2.02	
SKS-2	13	0.15	53.09	46.95	-	0.04	-	-	-	100.23	1.97	
	14	0.13	52.96	47.19	-	0.04	0.07	0.09	-	100.47	1.95	0.57
	15	0.20	52.80	47.62	-	0.10	-	0.08	0.09	100.89	1.93	
	16	0.11	53.61	46.82	-	0.02	0.04	-	-	100.60	1.99	0.50
	17	0.19	53.11	46.75	-	0.12	-	0.08	0.01	100.26	1.98	
	18	0.21	53.25	46.98	-	0.03	-	0.04	-	100.50	1.97	
	19	0.12	52.43	48.16	-	0.06	0.02	-	-	100.79	1.90	3.00
	20	0.18	53.22	46.89	-	0.05	0.04	0.01	0.12	100.51	1.98	1.25
	21	0.20	53.37	47.37	-	0.07	0.06	0.02	0.08	101.18	1.96	1.17
	22	0.21	53.39	47.00	-	0.05	-	0.04	0.06	100.74	1.98	
SKS-10	23	0.16	52.77	47.03	-	0.02	-	-	0.06	100.03	1.95	
	24	0.17	52.99	47.35	-	-	0.01	0.02	-	100.54	1.95	
	25	0.19	52.09	47.13	-	0.07	0.14	0.09	0.08	99.79	1.93	0.50
	26	0.14	52.34	46.56	-	0.08	-	-	0.09	99.20	1.96	
	27	0.16	52.98	47.02	-	0.02	0.07	0.06	0.03	100.34	1.96	0.29
	28	0.25	52.76	47.30	-	0.08	-	-	0.08	100.47	1.94	
	29	0.22	53.04	47.15	-	0.09	0.06	0.02	0.10	100.67	1.96	1.50
ZK2071-5	30	0.25	51.41	46.34	0.21	0.10	-	-	0.01	98.32	1.93	
	31	0.30	52.20	46.48	0.41	0.12	-	0.04	-	99.55	1.96	
	32	0.21	51.29	45.91	0.42	0.21	0.09	0.07	-	98.20	1.95	2.33
	33	0.17	52.19	46.46	0.05	0.03	-	0.11	0.01	99.02	1.96	
	34	0.26	52.05	48.03	0.04	0.12	-	0.11	0.01	100.62	1.89	
	35	0.21	51.35	46.77	0.33	0.13	0.04	-	0.03	98.86	1.91	3.25
	36	0.26	51.98	46.36	0.01	0.06	0.14	-	-	98.80	1.95	0.43

测试单位：中南大学有色金属成矿预测与地质环境监测教育部重点实验室电子探针分析实验室；“-”表示元素的含量低于检测限。

Table 2. Laoyachao lead-zinc deposit sphalerite electron probe micro-component analysis results (%)
表 2. 老鸦巢铅锌矿床闪锌矿电子探针微区成分分析结果(%)

样号	序号	Ga	S	Mn	Ge	Cd	Fe	Se	In	Zn	Total	S/Zn	FeS 分子数(%)
SKS-10	1	-	32.49	0.15	-	0.50	3.34	0.01	0.02	63.06	99.56	1.05	5.84
	2	-	32.35	0.13	-	0.49	2.41	0.01	0.05	63.80	99.23	1.03	4.24
	3	-	32.43	0.10	0.02	0.55	2.74	-	0.03	63.64	99.50	1.04	4.80
	4	-	31.97	0.12	0.03	0.46	2.61	0.03	0.02	64.66	99.90	1.01	4.51
	5	-	32.02	0.06	0.03	0.46	2.74	0.02	0.01	63.50	98.82	1.03	4.81
	6	-	32.26	0.09	0.01	0.50	2.77	0.04	0.01	63.42	99.11	1.04	4.87
	7	-	32.29	0.09	0.04	0.51	2.66	-	0.03	64.15	99.76	1.03	4.62
	8	-	32.07	0.10	-	0.55	2.75	-	-	63.32	98.79	1.03	4.83
	9	-	31.84	0.10	-	0.46	2.80	0.02	0.01	62.82	98.03	1.03	4.95
	10	-	32.34	0.09	-	0.52	2.65	0.03	-	62.99	98.63	1.05	4.70

测试单位：中南大学有色金属成矿预测与地质环境监测教育部重点实验室电子探针分析实验室；“-”表示元素的含量低于检测限。

与小于 1 的类型都存在，其成因类型就难以做出较为准确的判断。但是，Bralia *et al.* (1979) [28] 通过研究不同类型黄铁矿中 Co、Ni 含量，以及 Co/Ni 比值对成矿成因的影响中表示，黄铁矿的 Co、Ni 含量及 Co/Ni 比值变化较大时往往与热液成因有密切的联系，而本矿区的黄铁矿特征与其相似，所以可以认为老鸦巢矿区的黄铁矿基本为热液成因。

As 的晶体化学性质和 S 相似，一般会在黄铁矿中以类质同象替换 S，所以黄铁矿中 As 的含量往往对其成因也具有一定指示意义。鲍正襄等(2002) [29] 在研究黄铁矿的特征时，指出由于 S/Fe 受砷影响较大，砷易以类质同象置换硫，故含砷高的黄铁矿硫相对亏损。本次检测样品中，As 含量变化范围为 0.11%~0.30%，平均值 0.19%，相对于其他微量元素来说，含量较高。高温情况下，砷易于挥发，中低温热液情况下可以以类质同象替代硫，因此，砷含量较高，表明黄铁矿形成于中低温环境中[27]。从黄铁矿各微量元素关系图中(图 4)，可以看出 Co 与 As 和 Ni 含量变化有较为明显正相关性，而 As 与 S 含量变化成明显的负相关，表明 Co、As、Ni 是以类质同象的形式进入黄铁矿内；Pb 与 Fe 含量变化为十分明显负相关关系，随着 Fe 含量的增加，Pb 含量明显减少，表明 Pb 是以类质同象替换 Fe 元素赋存黄铁矿内部。

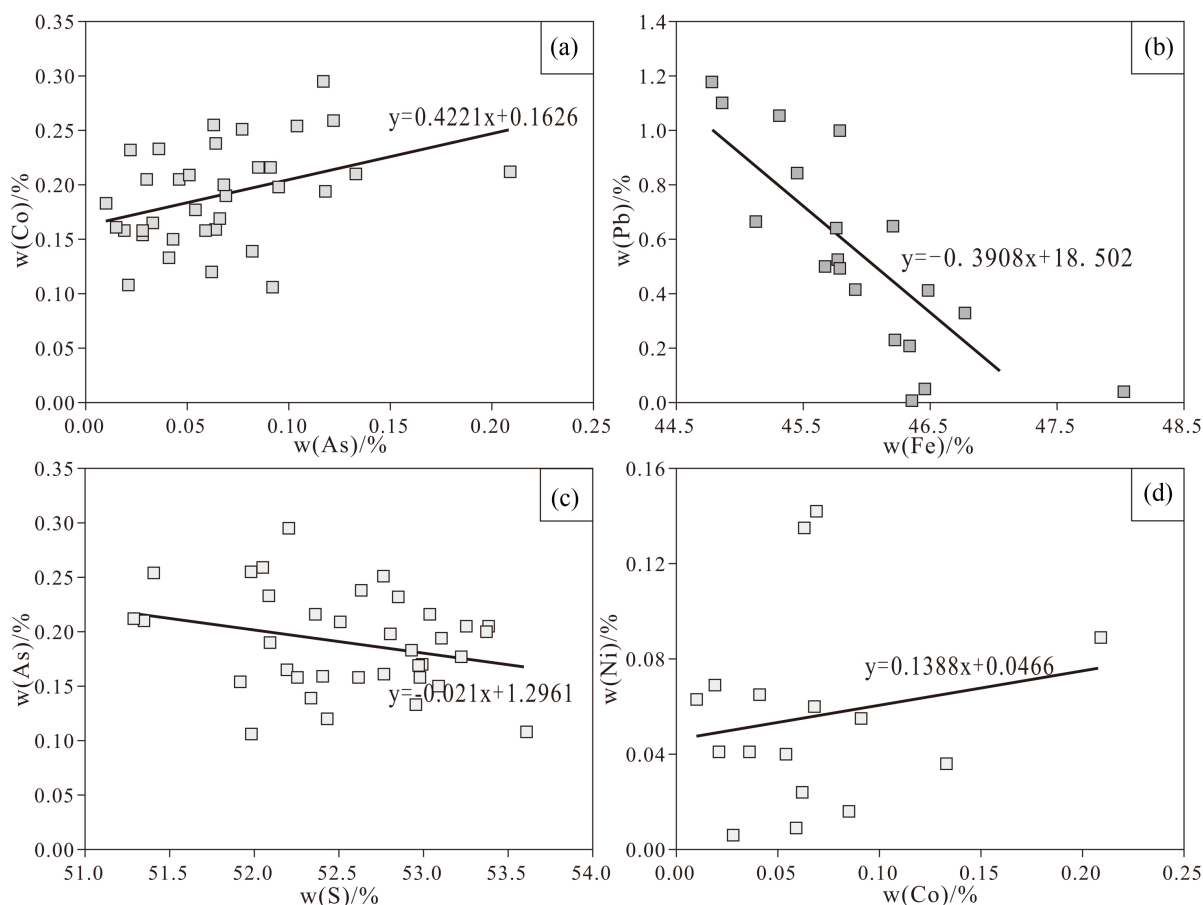
严育通等(2012) [30] 研究不同类型的金矿中黄铁矿的特征中指出，在类质同象替代硫中的元素里，As 是低温元素，Co、Ni 是中高温元素。而本次测试数据中，Co、Ni 的含量偏少，并且有些超出检测限，而 As 的含量相对偏高，共同指示老鸦巢矿床黄铁矿形成于中低温热液环境下。

综上所述，认为老鸦巢铅锌矿床黄铁矿的 Fe/S 取值范围为 0.858~0.923，平均值为 0.885，大于黄铁矿 Fe/S 的理论值(0.875)。因此，认为本区的黄铁矿是具富铁贫硫特征，且形成于中低温热液环境。

4.3.2. 闪锌矿

闪锌矿在理论上 Zn 的含量 67.10%，S 的含量为 32.90%，S/Zn = 1(原子量比)。S、Zn 含量的变化，和其比值的程度，对闪锌矿的成因类型都有重要的指示意义。本次检测的样品中 S/Zn 的比值变化范围为 1.01~1.05，平均值为 1.03，均大于闪锌矿中 S/Zn 的理论原子比，表明了老鸦巢矿区闪锌矿形成于硫逸度较高的热液环境[31]。同时也说明该闪锌矿富硫亏锌。

研究表明，共生的闪锌矿与黄铁矿，可利用 FeS 含量来估算成矿温度范围[32]。通过下述公式计算出老鸦巢铅锌矿床闪锌矿中 FeS 分子数，其中闪锌矿 FeS 分子数为 4.23%~5.84%。



(a) Co 与 As 的关系图; (b) Pb 与 Fe 的关系图; (c) As 与 S 的关系图; (d) Ni 与 Co 的关系图

Figure 4. Diagram of Laoyachao lead-zinc deposit of pyrite mine and trace elements

图 4. 老鸦巢铅锌矿床黄铁矿主、微量元素关系图

$$\text{FeS} = \frac{w(\text{Fe})}{\text{Ar}(\text{Fe})} \bigg/ \left[\frac{w(\text{Fe})}{\text{Ar}(\text{Fe})} + \frac{w(\text{Zn})}{\text{Ar}(\text{Zn})} \right]$$

式中 $w(\text{Fe})$, $w(\text{Zn})$ 分别表示闪锌矿中 Fe 和 Zn 的含量(%); $\text{Ar}(\text{Fe})$, $\text{Ar}(\text{Zn})$ 表示 Fe 和 Zn 的相对原子量。

从图 5 中可以看出, 老鸦巢铅锌矿床闪锌矿 10 个点落入有效位置上, 对应温度为 $170^{\circ}\text{C}\sim 220^{\circ}\text{C}$, 指示闪锌矿的成矿温度属于中温。

闪锌矿中的微量元素对判别矿床成因有重要的指示意义。张乾(1987) [33] 研究闪锌矿微量元素时指出, 大多数的岩浆型、斑岩型矿床中的闪锌矿 $w(\text{Fe}) > 6\%$, $w(\text{Mn}) > 0.15\%$, 而层控矿床中闪锌矿 $w(\text{Fe}) < 6\%$, $w(\text{Mn}) < 0.15\%$, 老鸦巢铅锌矿床中闪锌矿 $w(\text{Mn}) < 0.15\%$, $w(\text{Fe}) < 6\%$, 符合层控矿床中闪锌矿的特点。在图 6 中, 看出 Fe 的含量与 Zn 的含量呈负相关, 表明 Fe 以类质同象替代 Zn 进入闪锌矿中。而闪锌矿中 $\text{Fe} < 5\%$, $\text{Mn} < 0.1\%$, $\text{Ga}/\text{In} > 1$, 为沉积改造型铅锌矿床, 反之, 则为岩浆热液型铅锌矿床[34]。老鸦巢矿床的铅锌矿中 Ga 的含量明显低于 In 的含量, 所以 $\text{Ga}/\text{In} < 1$, 再从 Fe、Mn、的值来看, 可以认为老鸦巢矿床应该归属于岩浆热液型铅锌矿床。

老鸦巢铅锌矿床闪锌矿中 Cd 的含量范围为 $0.46\%\sim 0.55\%$, 平均值为 0.50% 。元素 Cd 与 Zn 有相似的地球化学性质, 一般以类质同像替代 Zn, 保持一定的含量存于闪锌矿中[35]。由图 6 可知, 闪锌矿中 Cd 元素的含量与 Zn 元素的含量呈负相关性。而在图 6 中, Cd 的含量与 Zn/Cd 的值呈很明显的负相关性,

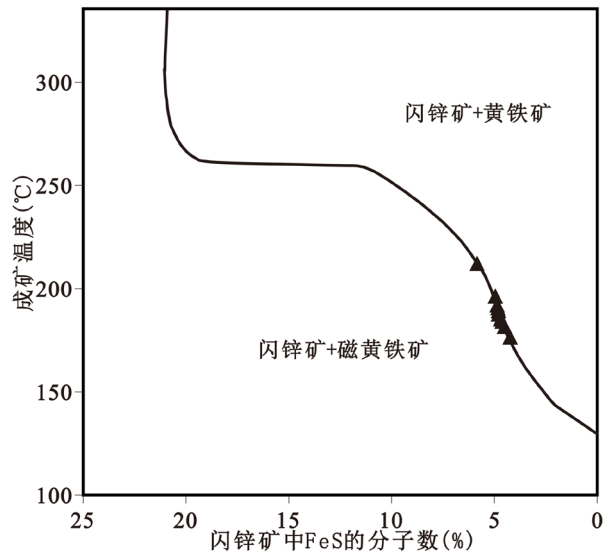
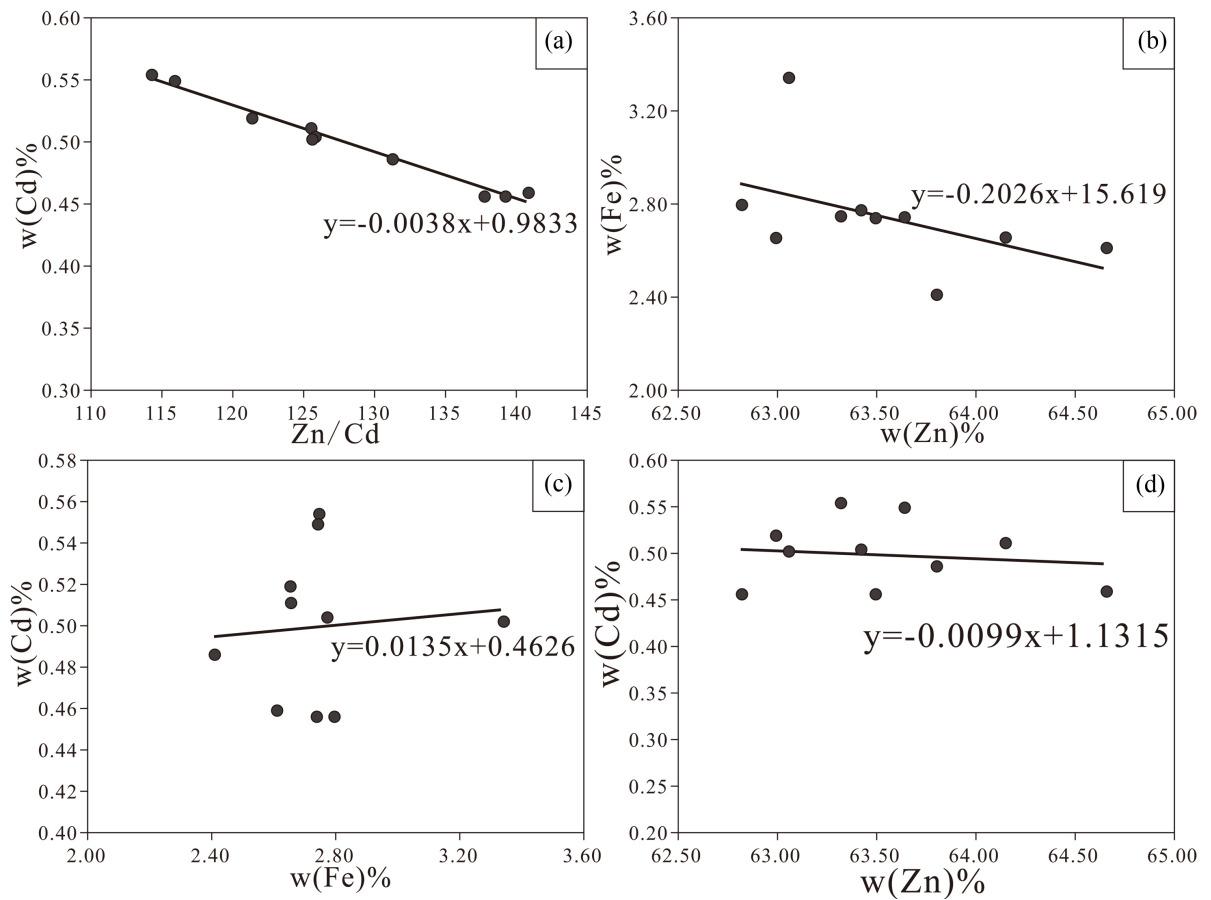


Figure 5. The dependence between FeS in sphalerite and formation temperature
图 5. 老鸦巢闪锌矿中 FeS 含量与温度关系[33]



(1) Cd 与 Zn/Cd 的关系图; (2) Fe 与 Zn 的关系图; (3) Cd 与 Fe 的关系图; (4) Cd 与 Zn 的关系图

Figure 6. Diagram of Laoyachao lead-zinc deposit of sphalerite mine and trace elements
图 6. 老鸦巢铅锌矿床闪锌矿主、微量元素关系图

该特征和典型的岩浆热液矿床中矽卡岩的闪锌矿特征比较类似[36]。其次 Cd 与 Fe 呈不明显的正相关性, Cd 与 Zn 呈负相关性, Fe 与 Zn 呈负相关性, 表明本区 Cd、Fe 进入闪锌矿的主要方式为类质同象替代 Zn。

刘英俊(1984) [34]等通过研究地球化学元素特征中指出, 闪锌矿中 Zn/Cd 值介于 100~500 时, 表明闪锌矿是在中温条件下形成的。而本区的 Zn/Cd 比值变化的范围是 114~140, 平均值为 127.77, 符合闪锌矿在中温条件形成的范围值。前人的研究指出, 闪锌矿中 Zn/Cd 的比值, 通常可以用于判别矿床成因类型。Zn/Cd 介于 417~531 之间, 可以认为是火山沉积矿床形成的闪锌矿; Zn/Cd 介于 252~330 之间, 认为是沉积变质矿床和以碳酸盐岩中的层状矿床中形成的闪锌矿; Zn/Cd 介于 104~214 之间, 认为是热液矿床中的闪锌矿, 其中包括火山热液矿床、矽卡岩型矿床、岩浆热液矿床[37]。老鸦巢矿区的闪锌矿 Zn/Cd 比值与热液矿床接近, 反映其具有热液矿床的特点。

5. 结论

1) 本区黄铁矿从早到晚阶段自形程度变差, 由自形粒状到半自形-他形粒状分布, 粒径 0.5~3 mm, 晶形多呈五角十二面体, 少量为立方体, 局部矿物裂隙中生成球状、草莓状、胶状等黄铁矿颗粒。闪锌矿主要呈自形或半自形-它形粒状分布, 粒径 0.5~1 mm, 从早到晚其颜色逐渐变浅, 自形程度变差, 晚期闪锌矿沿裂隙、空洞充填, 呈葡萄状的集合体与八面体方铅矿共生。

2) 黄铁矿中 Co 与 As 呈正相关性, Co 与 Ni 含量变化有较为明显正相关性, 而 As 与 S 含量变化成明显的负相关, 表明 Co、As、Ni 是以类质同象替换 S 进入黄铁矿内; Pb 与 Fe 含量变化为十分明显负相关关系, 表明 Pb 是以类质同象替换 Fe 元素赋存黄铁矿内部。

3) 闪锌矿中 Cd 与 Fe 呈不明显的正相关性, Cd 与 Zn 呈负相关性, Fe 与 Zn 呈负相关性, 表明本区 Cd、Fe 进入闪锌矿的主要方式为类质同象替代 Zn。

4) 经过黄铁矿和闪锌矿电子探针成分分析, 认为区内黄铁矿具弱亏硫不亏铁特征, Co/Ni 比值变化大, 平均值大于 1, As 含量高于其他微量元素, 综合认为其形成于中低温热液环境下; 区内闪锌矿富硫亏锌, 且 $w(\text{Mn}) < 0.15\%$ 、 $w(\text{Fe}) < 6\%$ 、 $\text{Ga/In} < 1$ 、Zn/Cd 在 114~140 之间, Cd 的含量与 Zn/Cd 的值呈很明显的负相关性, 同时 FeS 分子投图对应温度为 170°C~220°C, 共同显示了闪锌矿具有中低温岩浆热液成因的特征。

致 谢

本次研究工作得到了中南大学“创新驱动项目”的资助, 野外工作得到了刘忠法老师及刘清泉博士帮助和指导, 测试工作得到了中南大学有色金属成矿预测与地质环境监测教育部重点实验室电子探针分析实验室大力支持, 在此一并表示感谢。论文撰写期间程路平、言奇等人提供有益的建议, 在此予以致谢。

基金项目

中南大学“创新驱动项目”(2015CX008)。

参考文献 (References)

- [1] 张有正. 湖南水口山铅锌矿床[J]. 地质论评, 1957, 17(3): 310-323.
- [2] 高学兑. 湖南水口山金矿床地质特征[J]. 矿产与地质, 1989(2): 20-25.
- [3] 巩小栋, 李永胜, 公凡影, 等. 湖南水口山老鸭巢铅锌金矿床地质特征[J]. 矿物学报, 2011(s1): 20-21.
- [4] 曹琼, 庞绪成, 宛克勇, 等. 湖南老鸦巢隐爆角砾岩型金矿床地质特征及找矿标志[J]. 黄金科学技术, 2014, 22(1): 15-21.
- [5] 李仕能. 水口山矿田成因机制新探——介绍水口山浅成低温热液金矿成矿模式[J]. 矿产与地质, 1989(2): 18-21.

- [6] 许德如, 刘静, 陈广浩. 湖南常宁县康家湾铅锌金矿硅化角砾岩岩石地球化学特征[J]. 地质科学, 2002, 37(3): 356-364.
- [7] 谭建湘, 宛克勇. 湖南水口山铅锌金银矿床地球化学特征[J]. 矿产与地质, 2008, 22(2): 22-27.
- [8] 程雄卫, 汤静如, 杜金亮, 等. 湖南水口山矿田老鸭巢爆破角砾岩特征及成因初探[J]. 地质与资源, 2012, 21(2): 239-243.
- [9] 路睿, 徐兆文, 陆建军, 等. 水口山铅锌矿成因探讨[J]. 南京大学学报(自然科学), 2013, 49(6): 732-746.
- [10] 赵增霞, 路睿, 左昌虎, 等. 湖南省常宁市水口山铅锌矿床成因探讨[J]. 矿物学报, 2013(s2): 540-541.
- [11] 刘省三. 湖南水口山铅-锌多金属矿田硅化角砾岩体(带)地质特征与成矿关系[J]. 矿产与地质, 2007, 21(2): 186-191.
- [12] 胡志坚, 吴永芳. 水口山矿田矿床定位模式及找矿远景区评价[J]. 地质与勘探, 2005, 41(5): 17-21.
- [13] 张庆华. 湖南水口山铅锌矿田地质特征及找矿思路[J]. 矿产勘查, 1999(3): 141-146.
- [14] 吴永芳. 湖南康家湾隐伏铅锌金银矿床地质地球化学特征[J]. 矿产勘查, 1995(2): 96-99.
- [15] 刘伟. 水口山 Pb-Zn-Au 矿田含矿流体的性质, 来源及其环流历程[J]. 大地构造与成矿学, 1994(3): 209-218.
- [16] 王岳军, 范蔚茗, 郭锋, 李旭. 湘东南中生代花岗闪长质小岩体的岩石地球化学特征[J]. 岩石学报, 2001, 17(1): 169-175.
- [17] 喻亨祥, 刘家远. 水口山矿田花岗质潜火山杂岩与多金属成矿[J]. 地质找矿论丛, 1997(4): 35-44.
- [18] 马丽艳, 路远发, 梅玉萍, 陈希清. 湖南水口山矿区花岗闪长岩中的锆石 SHRIMP-U-Pb 定年及其地质意义[J]. 岩石学报, 2006, 22(10): 2475-2482.
- [19] 王岳军, 李惠民, 范蔚茗, 等. U-Pb Dating of Early Mesozoic Granodioritic Intrusions in Southeastern Hunan Province, South China and Its Petrogenetic Implications[J]. 中国科学: 地球科学, 2002, 45(3): 280-288.
- [20] 左昌虎, 路睿, 赵增霞, 等. 湖南常宁水口山 Pb-Zn 矿区花岗闪长岩元素地球化学, LA-ICP-MS 锆石 U-Pb 年龄和 Hf 同位素特征[J]. 地质论评, 2014, 60(4): 811-823.
- [21] 黄金川, 彭建堂, 阳杰华, 等. 湖南水口山老鸭巢铅锌金矿床碳, 氧同位素特征[C]//中国矿物岩石地球化学学会. 中国矿物岩石地球化学学会第 14 届学术年会论文集. 高校地质学报, 2013: 211.
- [22] 黄金川, 彭建堂, 阳杰华, 等. 湘南水口山老鸭巢 Pb-Zn 矿床成岩成矿年代学研究[J]. 吉林大学学报: 地球科学版, 2015(S1): 142.
- [23] 全铁军, 曾维平. 水口山矿田找矿历史回顾及新一轮老矿山找矿方向[J]. 国土资源导刊, 2006, (03): 70-74.
- [24] 杨明桂, 梅勇文. 钦-杭古板块结合带与成矿带的主要特征[J]. 华南地质与矿产, 1997, 3(3): 52-59.
- [25] 徐国风, 邵洁涟. 黄铁矿的标型特征及其实际意义[J]. 地质论评, 1980, 26(6): 541-546.
- [26] 靳是琴, 李鸿超. 成因矿物学概论. 上册, 成因矿物学基本问题[M]. 长春: 吉林大学出版社, 1984.
- [27] 蒙义峰, 翟裕生, 崔彬, 黄方方, 树皋, 刘家华. 广西大瑶山-西大明山地区寒武纪黄铁矿成分标型特征[J]. 矿床地质, 2002(S1): 910-913.
- [28] Bralía, A., Sabatini, G. and Troja, F. (1979) A Reevaluation of the Co/Ni Ratio in Pyrite as Geochemical Tool in Ore Genesis Problems. *Mineralium Deposita*, 14, 353-374. <https://doi.org/10.1007/BF00206365>
- [29] 鲍正襄, 万榕江, 包觉敏. 湘西钨铋金矿床黄铁矿标型特征及其找矿意义[J]. 湖南冶金, 2002(1): 3-7+18.
- [30] 严育通, 李胜荣, 张娜, 蒋亮, 贾宝剑, 李斌凯, 闫丽娜. 不同成因类型金矿床成矿期黄铁矿成分成因标型特征[J]. 黄金, 2012, 33(3): 11-16.
- [31] 刘英超, 杨竹森, 侯增谦, 田世洪, 宋玉财, 张洪瑞, 于玉帅, 薛万文, 王富春, 张玉宝, 康继祖. 青海玉树东莫扎扎铅锌矿床围岩蚀变和黄铁矿-闪锌矿矿物学特征及意义[J]. 岩石矿物学杂志, 2011, 30(3): 490-506.
- [32] 卢焕章. 闪锌矿地质温度计和压力计[J]. 地球与环境, 1975(2): 8-11.
- [33] 张乾. 利用方铅矿, 闪锌矿的微量元素图解法区分铅锌矿床的成因类型[J]. 地球与环境, 1987(9): 66-68.
- [34] 刘英俊. 元素地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1984.
- [35] 郭承基. 稀有元素矿物化学[M]. 北京: 科学出版社, 1965.
- [36] 司荣军, 顾雪祥, 肖淳, 于海涛, 王中伟, 陈彦交, 邱宁. 云南省富乐铅锌矿床闪锌矿中微量元素地球化学特征——兼论深色闪锌矿富集 Cd 的原因[J]. 矿物岩石, 2011, 31(3): 34-40.
- [37] 代鸿章, 程文斌, 李关清, 陈翠华, 张兴国, 朱黎宽. 藏南扎西康 Pb-Zn-Sb-Ag 多金属矿床典型矿物标型研究[J]. 矿物学报, 2014, 34(1): 72-82.

期刊投稿者将享受如下服务：

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：ag@hanspub.org