

湖南祁东清水塘铅锌矿床流体包裹体研究

徐兆文¹⁾, 缪柏虎²⁾, 左昌虎³⁾, 屈金宝³⁾, 赵增霞¹⁾, 路睿¹⁾, 王少华²⁾

1) 内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室, 南京大学地球科学与工程学院, 南京, 210093;

2) 江苏省地质调查研究院, 南京, 210018;

3) 湖南水口山有色金属有限责任公司, 湖南衡阳, 421513

内容提要:在野外地质调查基础上, 本文通过湖南祁东清水塘铅锌矿床流体包裹体显微测温 and 激光拉曼探针成分, 以及氢、氧同位素等综合研究, 并参照前人研究成果, 探讨清水塘铅锌矿床形成的物理化学条件。流体包裹体显微观察表明, 不同矿物载体中流体包裹体发育程度不一, 但以富液相两相水溶液包裹体为主。其中闪锌矿和方解石载体中的流体包裹体相对比较发育, 数量较多; 石英载体中包裹体不太发育, 数量较少。流体包裹体显微测温显示闪锌矿、石英和方解石的均一温度分别为 109 ~ 188℃、122 ~ 239℃ 和 144 ~ 326℃, 盐度分别为 9.47% ~ 20.97%, NaCl_{eq.} 0.18% ~ 16.62%, NaCl_{eq.} 和 0.18% ~ 7.31%, NaCl_{eq.}。闪锌矿的均一温度和盐度相对比较集中, 其中富气相两相水溶液包裹体的气相成分主要为水蒸汽。含矿石英的氢、氧同位素的 $\delta D(H_2O, V-SMOW)$ 值为 -98.9‰ ~ -79.3‰, $\delta^{18}O(H_2O, V-SMOW)$ 值为 -8.10‰ ~ 0.63‰, 表明成矿流体以岩浆水为主, 混有大气降水。以上研究表明清水塘铅锌矿床的成矿流体演化相对比较单一, 成矿主要以混合作用为主。

关键词:流体包裹体; 同位素地质; 矿床成因; 清水塘铅锌矿床; 湖南省祁东县

清水塘铅锌矿床位于湖南省祁东县北东部与邵东县交界处, 处于扬子陆块东缘中段, 耒阳—临武南北向褶皱带北缘, 湘南成矿带北端(图 1b), 是一个中型铅锌矿床。迄今已有上百年开采历史, 由于自然环境差交通不便, 及矿山分属两个地市管辖, 到目前为止仅对铅锌矿床的地质特征开展了一些研究工作, 如矿床地质特征(宋宏邦, 1991; 黄满湘等, 1994; 赖健清等, 1997; 黄如清, 2000; 张爱华, 2007; 湖南省地质矿产勘查开发局 417 队^①), 构造环境(李石锦和彭恩生, 1999); 此外, 李石锦(1993)、宋宏邦(1993)对矿石硫同位素组成, 含矿石英的氢、氧同位素组成, 以及含矿石英流体包裹体开展了少量研究工作。尽管缪柏虎等(2014)对区内周家岭花岗岩形成时代和成岩物质来源开展了较为系统的研究, 但仅凭这些资料还不足以讨论清水塘铅锌矿床成因。在详细的野外地质工作基础上, 本文通过不同载体中流体包裹体显微测温和含矿石英的氢、氧同位素的综合研究, 探讨清水塘铅锌矿床形成的物理化学条件和形成机制。

1 矿区地质概况和矿床地质特征

1.1 矿区地质概况

矿区内出露地层主要有上寒武统、下奥陶统、志留系、中泥盆统及第四系(图 1a)。其中上寒武统(ϵ_3)地层由灰黑色板岩、硅质板岩夹白云质灰岩透镜体组成, 分布于矿区中部。下奥陶统(O_1)地层由灰绿色至灰黑色绢云母粉砂质板岩、含绢云母粉砂岩组成, 主要分布于矿区北部、南部和西部, 还有少量分布于东部, 与下伏地层整合接触(进一步可分为白水溪组 O_{1bs} 和桥亭子组 O_{1q})。志留系(S)地层由灰—深灰色绢云母板岩夹石英长石砂岩、杂砂岩等组成, 分布于矿区东北部, 与下伏地层呈断层接触。中泥盆统(D_2)地层可分为跳马涧组(D_{2t})和棋梓桥组(D_{2q}); 跳马涧组地层由灰白、紫红色细砂岩、粉砂岩组成, 分布于矿区东部, 与下伏地层不整合接触; 棋梓桥组地层由灰黑色泥质灰岩组成, 分布于矿区东部, 与下伏地层整合接触。第四系(Q)由风化板岩碎屑、泥土等组成, 分布于矿部及低洼部位。区内构造较发育, 褶皱构造主要为 NWW 向复

注: 本文为国家自然科学基金项目(编号:41173050)和中国地质调查局调查项目(编号:1212011085407)的成果。

收稿日期:2015-12-08; 改回日期:2016-11-05; 责任编辑:章雨旭。Doi:10.16509/j.georeview.2017.01.018

作者简介:徐兆文,男,1950年生,教授,博士生导师。主要从事矿床学研究。Email:xzwen@nju.edu.cn。

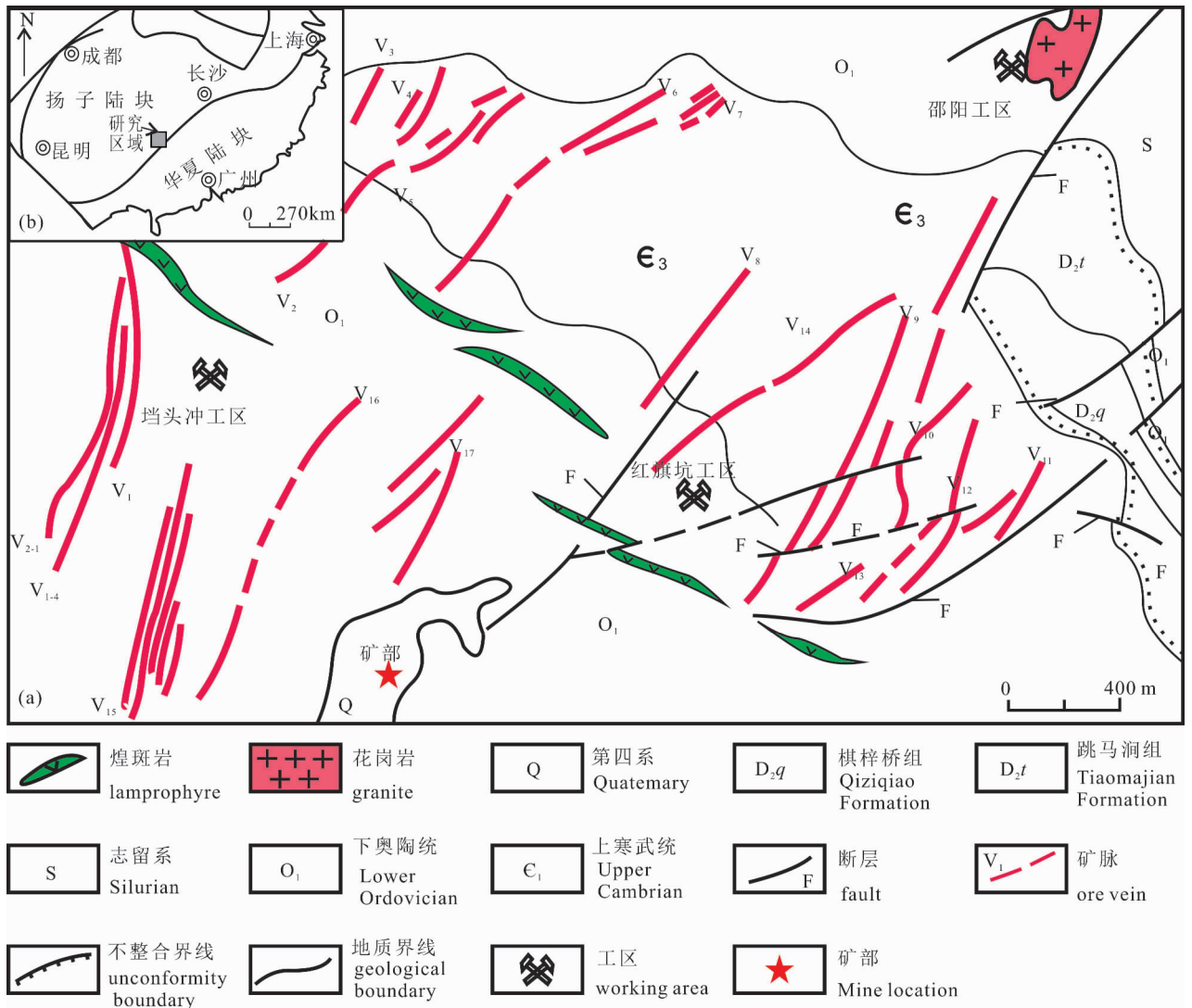


图1 祁东清水塘矿区地质简图(a)和构造位置图(b) (据李石锦和彭恩生,1999 修改)

Fig. 1 Geological sketch map(a) and tectonic location(b) of the Qingshitang orefield, Qidong County (after Li Shijin and Peng Ensheng, 1999&)

式背斜,其次为NW向和NE向次级背斜和向斜(李石锦和彭恩生,1999);断裂构造造成矿期前主要为NW—NWW向,多由煌斑岩脉所充填;成矿期为NNE—NE向,发育密集,主要为矿脉充填;成矿期后主要为NNE—NE向,沿矿脉壁产出,少数斜切矿脉。矿区出露的岩浆岩主要为周家岭花岗岩,以及少量NW向展布的煌斑岩脉;据缪柏虎等(2014)运用LA-ICP-MS锆石U-Pb法定年,获得周家岭花岗岩形成时代为203Ma。矿体主要呈脉状沿NNE—NE向展布,赋矿地层为上寒武统和下奥陶统(湖南省地质矿产勘查开发局417队^①)。

1.2 清水塘铅锌矿床地质特征

到目前为止,清水塘铅锌矿床已发现铅锌矿体

共计20个,主要赋存于上寒武统和下奥陶统地层的硅化破碎带中,集中分布于矿区东南部红旗坑工区的响水岩—金矿岩一带(如V₈、V₉、V₁₀、V₁₁、V₁₂、V₁₆号矿体)和矿区西至西北部挡头冲工区的挡头冲—白沙岩—田边冲一带(如V₁、V₁₋₄、V₁₋₅、V₂₋₁、V₁₃、V₁₅号矿体)(图2)。单个矿体长一般为40~200m,最长达421m,短者仅十余米。厚一般1~2m,最厚达11m,自上而下矿体厚度有逐渐变厚之势。矿石储量总计约7.635Mt。其中Pb金属量为0.148Mt,Zn金属量为0.278Mt;Pb平均品位为1.94%,Zn平均品位为3.65%;矿床已达中型规模。此外,清水塘铅锌矿床伴生元素Cu、Cd、Ag也达到一定规模,其中Cu平均品位为0.28%,Cd平均品位为

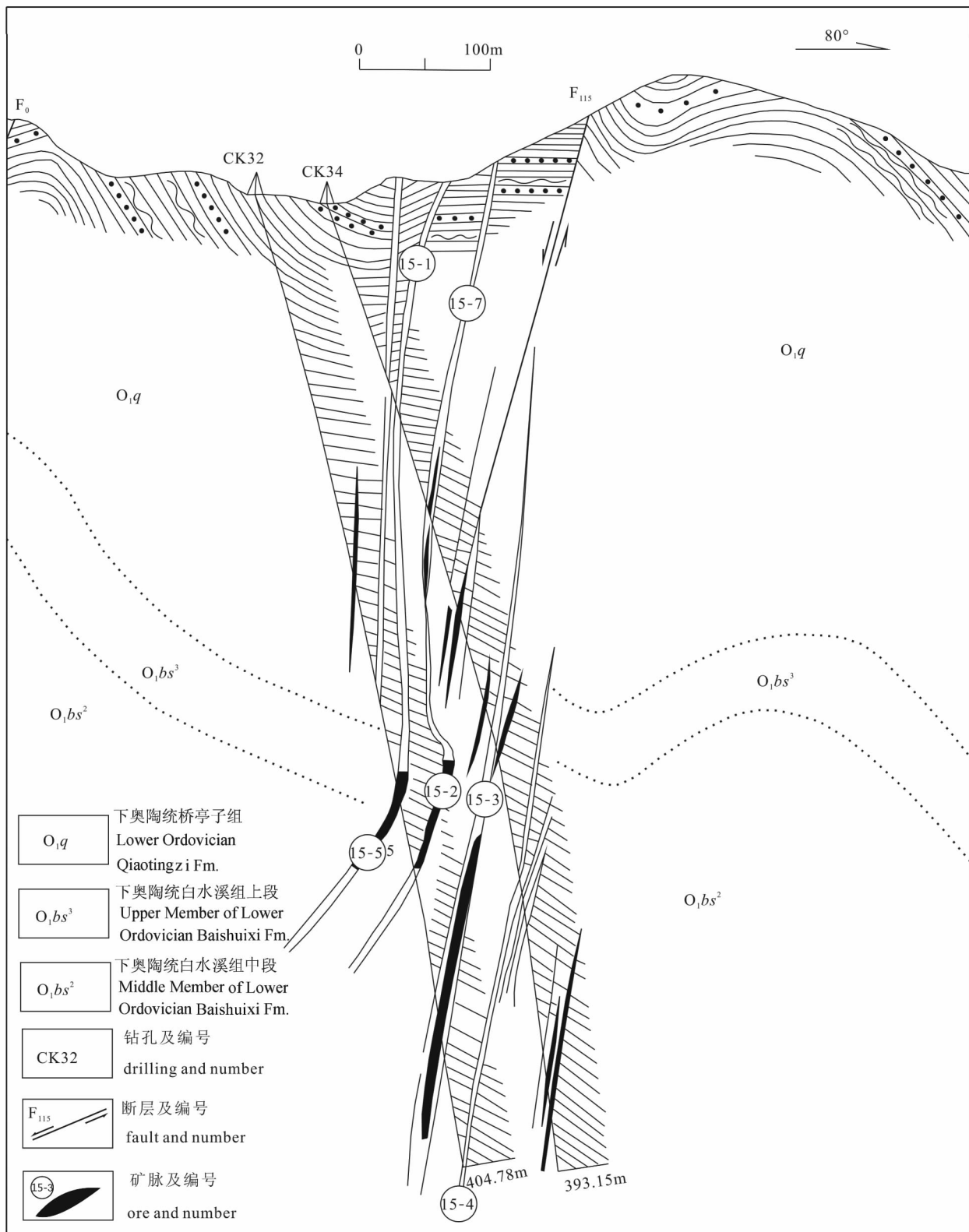


图 2 祁东清水塘铅锌矿床矿体剖面图(据湖南省地质矿产勘查开发局 417 队^①)

Fig. 2 Section plan of orebody from the Qingshitang Pb—Zn deposit in Qidong County (after The No. 417 Geological Team of Hunan Bureau of Geology and Mineral Resources Exploration^①)

0.02%, Ag 平均品位为 27.54×10^{-6} 。

矿体形态主要呈脉状,个别呈透镜状;矿脉常沿走向或倾向呈雁形或"多"字形、"S"形或反"S"形排列,主要充填于张性断裂中或两组断裂相交处,反之充填于压性断裂中,矿脉局部出现分支复合、膨大缩小之势(图2)。矿体产状与硅化破碎带基本一致;响水岩—金矿岩一带矿体走向主要为 NE—NNE,倾向 NW 或 SW;挡头冲—白沙岩—田边冲一带矿体走向主要为 NE—NNW,倾向 E 或 SE 或 NE。

矿石中主要矿石矿物有闪锌矿、方铅矿、黄铁矿等,其次有少量磁黄铁矿、赤铁矿、毒砂、黄铜矿、斑铜矿、辉铜矿、辉银矿、自然银等。脉石矿物主要有石英、方解石、重晶石、绢云母、磷灰石、蒙脱石及少量长石、萤石等。矿石结构主要为自形一半自形粒状结构、压碎结构、交代结构、交代残余结构及骸晶

结构、乳浊结构等(图3a、b、c、d),矿石构造主要为脉状构造、块状构造,次为浸染状构造、角砾状构造、胶状构造、条带状构造、脉状—网脉状构造、揉皱构造等,矿石类型主要为脉状矿石、块状矿石、角砾状矿石、浸染状矿石、条带状矿石。围岩蚀变发育,主要有硅化、重晶石化、碳酸盐化、黄铁矿化,次为矽卡岩化等。其中硅化、碳酸盐化和重晶石化与成矿关系最为密切。

2 样品及分析方法

用于流体包裹体测试的样品,分别采自红旗坑工区 V_8 号脉、 V_{8-4} 号脉、 V_{8-7} 号脉、 V_9 号脉、 V_{12} 号脉、 V_{16} 号脉,挡头冲工区 V_{15-1} 号脉、 V_{15-3} 号脉。流体包裹体显微测温在南京大学内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室的 LinKamTHMS600 型冷热

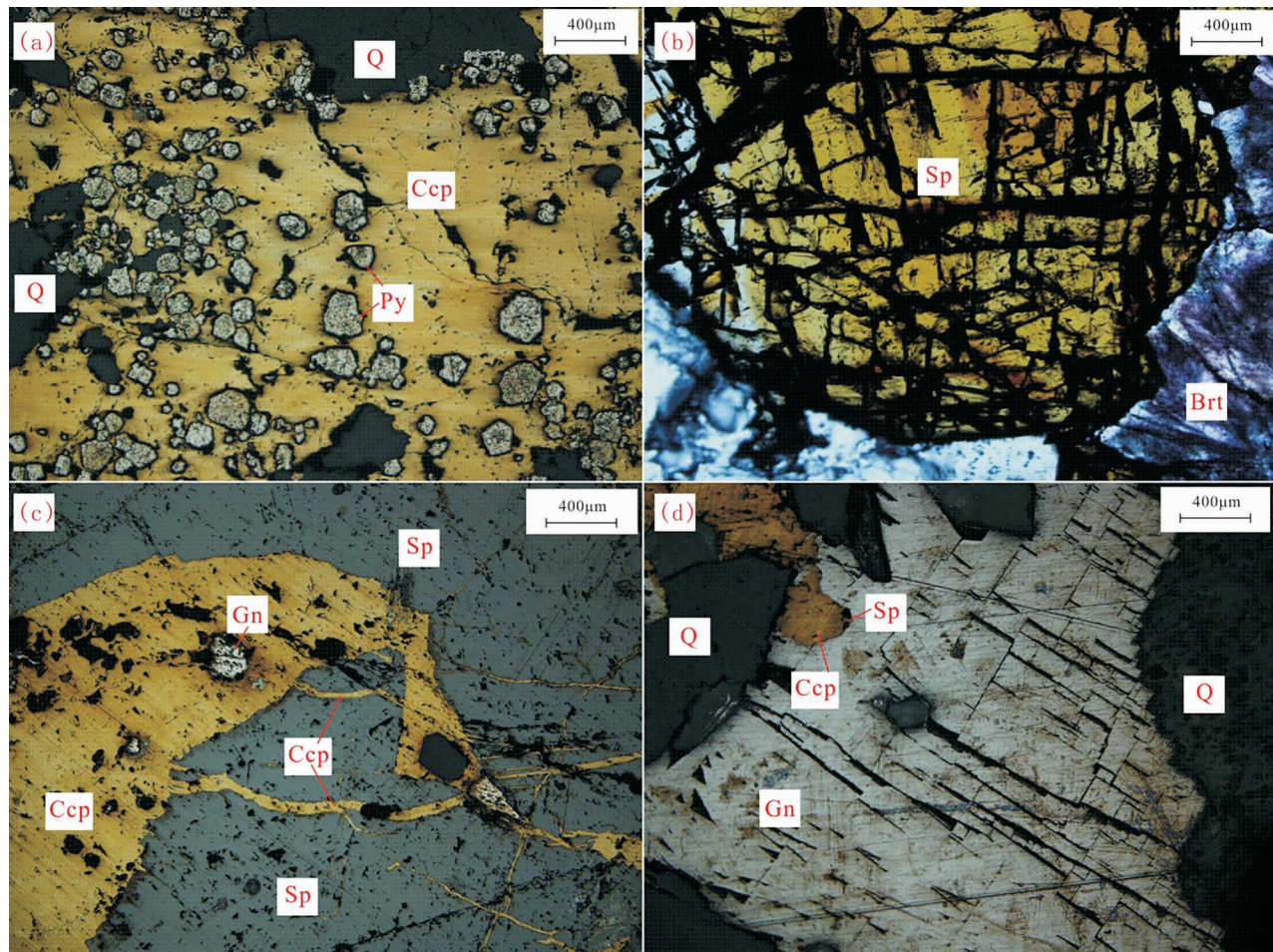


图3 祁东清水塘铅锌矿床矿石显微照片

Fig. 3 Photomicrograph of ores from the Qingshuitang Pb—Zn deposit in Qidong County

(a) 自形一半自形粒状结构;(b) 压碎结构;(c) 脉状—网脉状构造;(d) 块状构造

Sp—闪锌矿;Gn—方铅矿;Py—黄铁矿;Ccp—黄铜矿;Q—石英;Brt—重晶石

(a) granular texture of idiomorphism and subhedral;(b) pressure texture;(c) vein and latticed structure;(d) massive structure

Sp—sphalerite;Gn—galenite;Py—pyrite;Ccp—chalcopyrite;Q—quartz;Brt—barite

台上完成,利用液氮进行冷却,理论上可达到的实验温度范围为 $-196 \sim +600^{\circ}\text{C}$ 。当实验温度低于 31°C 时,误差为 $\pm 0.2^{\circ}\text{C}$;介于 $31^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$ 之间,误差为 $\pm 1^{\circ}\text{C}$;高于 300°C ,误差为 $\pm 2^{\circ}\text{C}$ 。流体包裹体显微测温步骤为:首先快速降温至 -70°C 以下,之后以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度升温,临近冰点温度时,再以 $0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度缓慢升温,观察包裹体的冰点温度,冰点温度为观测到包裹体中最后一块冰融化的温度;再以 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升温,接近均一时,升温速率降至 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$,观察包裹体的均一温度,对个别观察不到冰融化现象的包裹体,采用循环冷冻的方法测定其冰点温度(Goldstein, 2001)。包裹体的盐度根据测温结果计算获取,两相水溶液包裹体的盐度利用冰点温度计算,计算采用公式:

$$W_{\text{NaCl}} = 0.00 + 1.78T_m - 4.42 \times 10^{-2}T_m^2 + 5.57 \times 10^{-4}T_m^3$$

式中 T_m 为冰点绝对温度(K) (Hall et al., 1988)。计算软件为 *sowatfline inclusion* (Driesner and Heinrich, 2007)。包裹体激光拉曼探针分析由南京大学内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室英国 Renishaw 公司 RM2000 型激光拉曼探针完成。实验条件:温度 23°C , Ar 离子激光器 (514nm), 风冷,狭缝宽 $50\mu\text{m}$,光栅 1800cm^{-1} ,扫描时间 $30 \sim 60\text{s}$,扫描次数根据需要在 $1 \sim 3$ 次不等,扫描范围为 $1000 \sim 4000\text{cm}^{-1}$ 。

用于氢、氧同位素分析的样品分别采自清水塘铅锌矿床红旗坑工区 V_9 号脉、 V_{12} 号脉和 V_{16} 号脉;将选好的矿石样品粉碎至 $60 \sim 80$ 目,在双目镜下手工挑选出石英单矿物用于氢、氧同位素分析,纯度达 99% 。氢、氧同位素分析在核工业北京地质研究院分析测试中心完成。氢同位素测试是将样品放入石英管中,在 100°C 下加热 30min ,去除可能的次生包裹体;然后将温度升至 600°C ,待样品中包裹体爆裂,将爆裂释放的水转移至冷阱中,在真空系统中与 Zn 反应生成氢气,用取样管收集氢气在 MAT-253 质谱仪上测定,测试精度为 $\delta\text{D} \leq 2\text{‰}$ 。石英单矿物氧同位素通过 BrF_3 分析方法获得,测试由 MAT-251EM 质谱仪完成,分析精度为 $\pm 0.2\%$ 。

3 流体包裹体研究

流体包裹体是当前地质学研究的一种重要手段,其热力学参数和物质成分能反映大量地质过程的重要信息,如成矿流体来源、成分、运移途径、地质作用的物理化学条件、水-岩相互作用等 (Roedder

and Bodnar, 1980; Shepherd and Darbyshire, 1981; Bowers, 1991), 可以有效地解释地壳及地幔中的各种地质作用过程,揭示成矿机理和矿床成因。

3.1 流体包裹体岩相学特征

本次主要对闪锌矿、石英和方解石载体中的流体包裹体进行研究,显微观察显示不同矿物载体中流体包裹体发育程度不一,但以富液相两相水溶液包裹体为主(I-a型, L+V), 只有方解石载体中见有少量的富气相两相水溶液包裹体(I-b型, V+L), 而各载体中未发现含子晶三相水溶液包裹体(II型, L+V+S)。其中 L 为液相, V 为气相, S 为固相。闪锌矿中的流体包裹体比较发育,数量较多,主要为 I-a 型包裹体;包裹体长轴主要介于 $4 \sim 20\mu\text{m}$,最大可达 $30\mu\text{m}$;以长条形和椭圆形为主,少数为不规则状;充填度(气液比)介于 $0.1 \sim 0.3$ 之间,以 $0.15 \sim 0.2$ 为主,加热后气泡先消失,均一到液相,随机或者成群分布,一般为原生包裹体(图 4a、b);偶见极少量纯液相包裹体,个体较小。石英中包裹体不太发育,数量较少,主要为 I-a 型包裹体;个体较小,长轴主要介于 $6 \sim 14\mu\text{m}$ 之间;包裹体以椭圆形为主,少数为不规则状;充填度(气液比)介于 $0.1 \sim 0.3$ 之间,以 $0.15 \sim 0.2$ 为主,加热后气泡先消失,均一到液相,随机或者成群分布,一般为原生包裹体(图 4c、d)。方解石中包裹体相对较发育,数量较多,主要发育 I-a 型包裹体,以及少量 I-b 型包裹体;I-a 型包裹体个体较小,长轴主要介于 $6 \sim 12\mu\text{m}$,形状为长条形、椭圆形、不规则状;充填度(气液比)介于 $0.1 \sim 0.5$ 之间,以 $0.3 \sim 0.4$ 为主;加热后气泡先消失,均一到液相,随机或者成群分布,一般为原生包裹体(图 4e、f);I-b 型包裹体数量很少,大小介于 $10 \sim 20\mu\text{m}$,形状主要为不规则状;充填度(气液比)介于 $0.5 \sim 0.8$ 之间,以 $0.5 \sim 0.6$ 为主,加热后均一为气相。重晶石中流体包裹体极少,仅见到 I-a 型包裹体,大小不等;形状主要为椭圆形、不规则状;充填度(气液比)介于 $0.1 \sim 0.4$ 之间,加热后均一到液相,随机分布或者成群分布,一般为原生包裹体(图 4g、h);由于重晶石中的流体包裹体不发育测试数量少,所以本次研究未作专门讨论。

3.2 流体包裹体显微测温

本次显微测温共计 19 件样品,累计测试包裹体 141 个,主要为 I-a 型富液相两相水溶液包裹体,在对该类包裹体测温的冷冻-升温过程中观察到少量包裹体的初熔现象,初熔温度在 -22°C 左右,接近纯

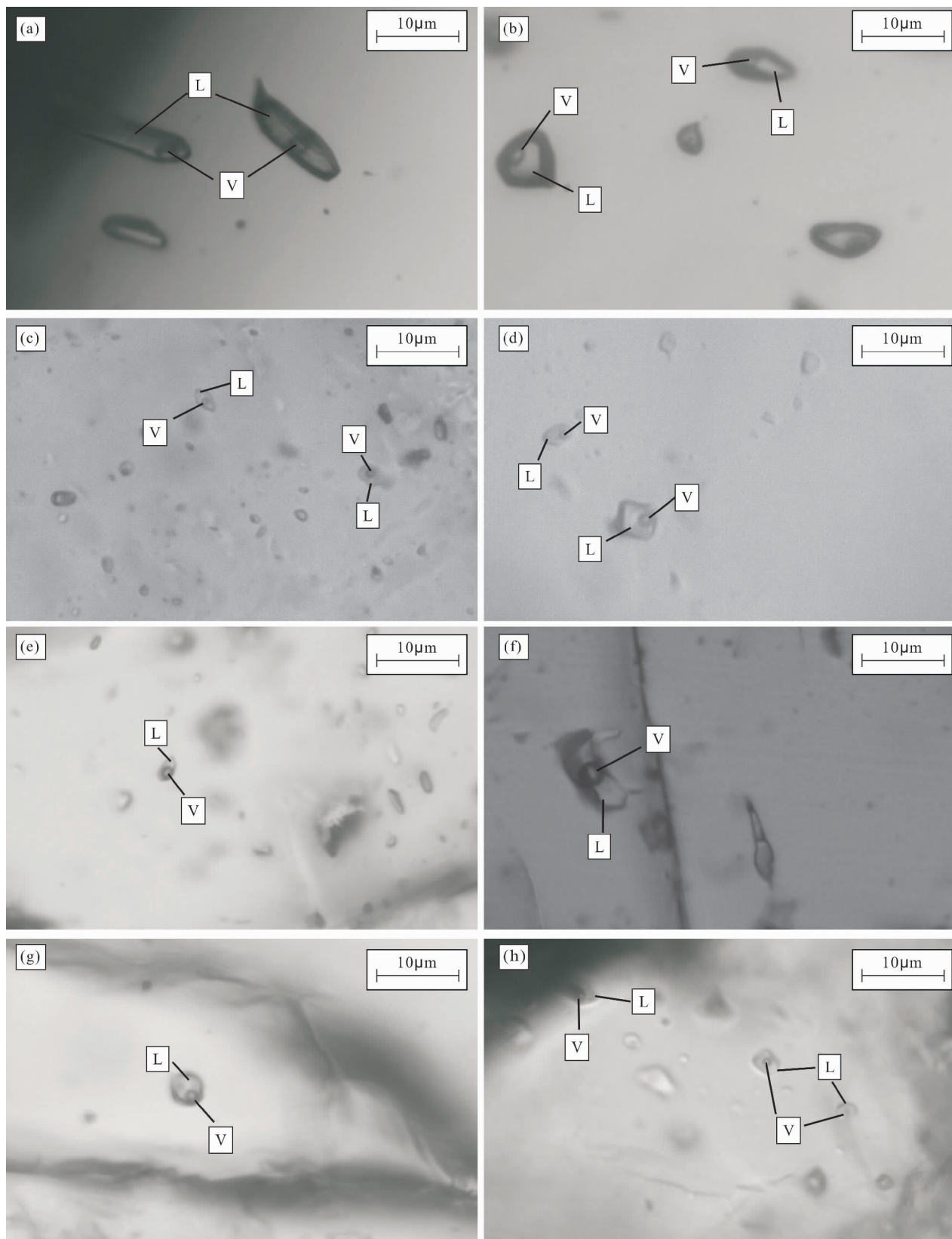


图4 祁东清水塘铅锌矿床流体包裹体显微照片

Fig. 4 Photomicrographs of fluid inclusion from the Qingshuitang Pb—Zn deposit in Qidong County

(a)、(b) 闪锌矿；(c)、(d) 石英；(e)、(f) 方解石；(g)、(h) 重晶石；L—液相；V—气相

(a), (b) sphalerite; (c), (d) quartz; (e), (f) calcite; (g), (h) barite. L—liquid phase; V—gas phase

表 1 祁东清水塘铅锌矿床流体包裹体显微测温结果

Table 1 The results of microthermometry for fluid inclusion from the Qingshuitang Pb—Zn deposit in Qidong County

载体	样号	采样位置	个数	充填度	均一温度(℃)		冰点温度(℃)		盐度(% ,NaCleq.)	
					范围	平均	范围	平均	范围	平均
闪锌矿	QST11-008	垱头冲工区地表	8	0.1~0.3	139~172	152	-17.5~-8.9	-13.1	12.73~20.60	16.76
	QST11-009	红旗坑工区 V ₁₅₋₁ 号脉	7	0.1~0.2	161~185	174	-18.0~-10.1	-15.0	14.04~20.97	18.50
	QST11-026	红旗坑工区 V ₁₂ 号脉	8	0.1~0.3	109~155	136	-15.7~-9.1	-12.6	12.96~19.21	16.42
	QST11-028	红旗坑工区 V ₁₂ 号脉	4	0.15~0.25	128~169	143	-17.8~-14.5	-16.4	18.22~20.82	19.69
	QST11-039	红旗坑工区 V ₁₆ 号脉	2	0.1~0.2	131~144	137	-12.0~-6.2	-9.1	9.47~15.96	12.71
	QST11-058	垱头冲工区 V ₁₅₋₁ 号脉	11	0.1~0.3	117~133	124	-14.3~-7.9	-10.7	11.58~18.04	14.53
	QST11-062	垱头冲工区 V ₁₅₋₁ 号脉	2	0.2	147~151	149	-11.7~-8.5	-10.1	12.28~15.67	13.97
	QST11-064	垱头冲工区 V ₁₅₋₁ 号脉	6	0.1~0.2	121~139	129	-17.8~-11.2	-14.6	15.17~20.82	18.18
	QST11-066	垱头冲工区 V ₁₅₋₁ 号脉	2	0.1~0.15	167~172	170	-14.3~-15.6	-15.0	18.04~19.13	18.59
	QST11-072	垱头冲工区 V ₁₅₋₃ 号脉	7	0.1~0.25	159~188	171	-15.7~-11.4	-13.5	15.37~19.21	17.33
	QST11-073	垱头冲工区 V ₁₅₋₃ 号脉	9	0.1~0.3	124~148	139	-13.7~-8.0	-10.0	11.70~18.38	13.77
	石英	QST11-009	红旗坑工区 V ₉ 号脉	6	0.1~0.3	137~168	155	-12.7~-7.5	-10.6	11.10~16.62
QST11-027		红旗坑工区 V ₁₂ 号脉	3	0.1~0.3	143~165	154	-8.1~-0.4	-3.2	0.70~11.81	4.86
QST11-028		红旗坑工区 V ₁₂ 号脉	5	0.15~0.25	124~218	173	-12.6~-8.1	-10.5	11.81~16.53	14.37
QST11-032		红旗坑工区 V ₁₆ 号脉	3	0.2	122~127	124	-2.9~-2.1	-2.5	3.55~4.80	4.18
QST11-050		红旗坑工区 V ₈ 号脉	5	0.1~0.2	182~239	211	-6.5~-0.3	-3.8	2.07~9.86	5.88
QST11-053		红旗坑工区 V ₈ 号脉	11	0.1~0.4	152~225	185	-9.1~-0.1	-4.4	0.88~12.96	6.59
QST11-065		垱头冲工区 V ₁₅₋₁ 号脉	7	0.1~0.4	128~181	149	-3.2~-0.1	-2.3	0.18~5.26	3.76
方解石	QST11-012	红旗坑工区 V ₉ 号脉	6	0.1~0.3	145~240	184	-4.4~-0.6	-2.5	1.05~7.02	4.05
	QST11-026	红旗坑工区 V ₁₂ 号脉	4	0.1~0.5	144~162	152	-0.7~-0.2	-0.4	0.35~1.22	0.66
	QST11-053	红旗坑工区 V ₈₋₇ 号脉	12	0.25~0.5	146~282	246	-4.6~-0.1	-2.0	0.18~7.31	3.34
	QST11-054	红旗坑工区 V ₈₋₇ 号脉	4	0.1~0.5	152~326	240	-1.2~-0.1	-0.5	0.18~2.07	0.83
重晶石	QST11-063	垱头冲工区 V ₁₅₋₁ 号脉	4	0.1~0.4	149~221	171	-0.9~-0.1	-0.5	0.18~1.57	0.79

注:南京大学内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室测试。

H₂O—NaCl 体系的共结温度(-20.8℃),表明流体中除 Na⁺ 之外还含有微量的其他阳离子成分,但总体属于 H₂O—NaCl 体系 (Shepherd et al., 1985), 分析结果列于表 1。从表中可见清水塘铅锌矿床的流体包裹体均一温度介于 109~326℃ 之间,盐度介于 0.18%~20.97%, NaCleq. 之间。其中闪锌矿富液相两相水溶液包裹体均一温度介于 109~188℃ 之间,均值为 146℃;冰点介于 -18.0~-6.2℃ 间,均值为 -12.7℃;根据冰点温度查表获取盐度介于 9.47%~20.97%, NaCleq. 之间,均值为 16.39%, NaCleq.。石英富液相两相水溶液包裹体均一温度介于 122~239℃ 之间,均值为 175℃;冰点介于 -12.7~-0.1℃ 之间,均值为 -5.7℃;根据冰点温度查表获取盐度介于 0.18%~16.62%, NaCleq. 之间,均值为 8.24%, NaCleq.。方解石富液相两相水溶液包裹体均一温度介于 144~326℃ 之间,均值为 216℃;冰点介于 -4.6~-0.1℃ 之间,均值为 -1.6℃;根据冰点温度查表获取盐度介于 0.18%~7.31%, NaCleq. 之间,均值为 2.71%, NaCleq.。重晶石富液相两相水溶液包裹体均一温度介于 149

~221℃ 之间,均值为 171℃;冰点介于 -0.9~-0.1℃ 之间,均值为 -0.5℃;根据冰点温度查表获取盐度介于 0.18%~1.57%, NaCleq. 之间,均值为 0.79%, NaCleq.。

依照各种载体流体包裹体测试结果作频数直方图可以看出(图 5a,b):流体包裹体均一温度峰值介于 130~160℃ 之间,盐度峰值分别介于 0.0%~3.0%, NaCleq. 和 15.0%~18.0%, NaCleq. 之间。其中闪锌矿的均一温度峰值在 130~160℃ 之间,盐度峰值在 15.0%~18.0%, NaCleq. 之间;石英的均一温度峰值在 160~190℃ 之间,盐度峰值在 3.0%~6.0%, NaCleq. 之间;方解石的均一温度峰值在 130~160℃ 之间,盐度峰值在 0.0%~3.0%, NaCleq. 之间;重晶石因数量少,反映可能不够真实。相比之下闪锌矿相对比较集中,属于低温中盐度范围。

3.3 成矿流体密度

流体密度应用经验公式:

$$D = A + B \times T + C \times T^2$$

其中:

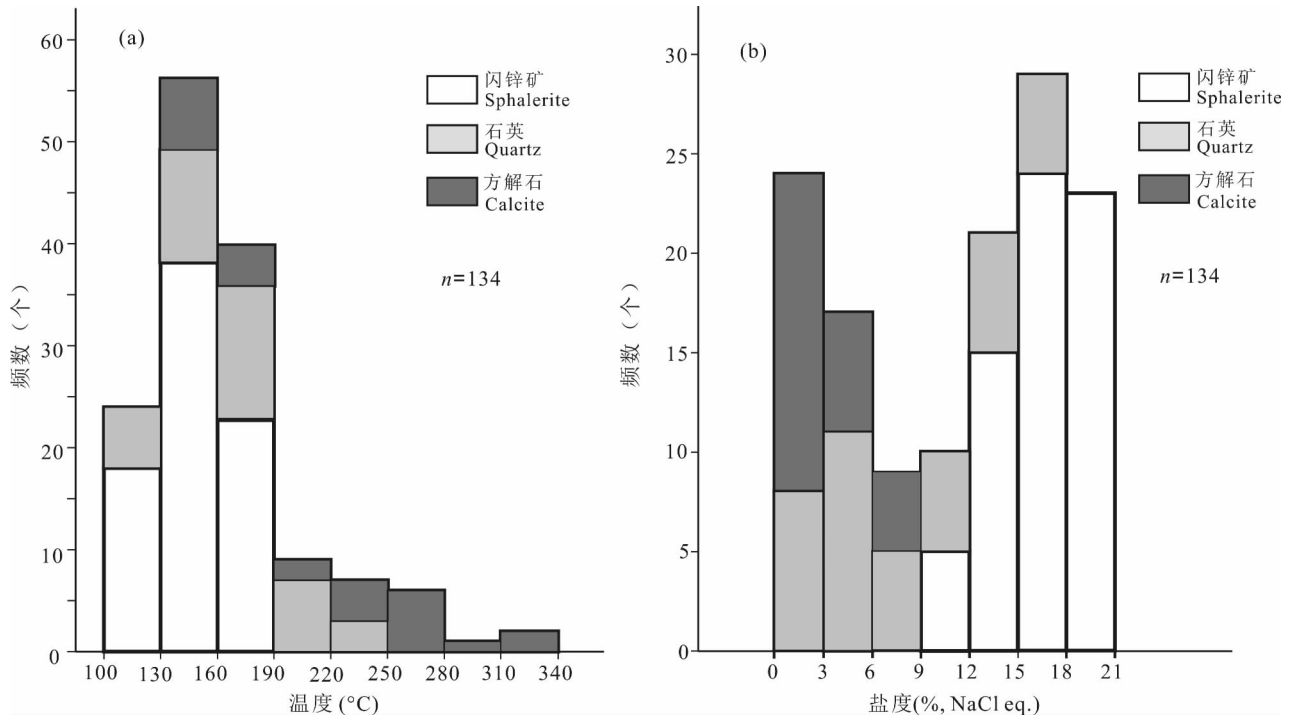


图5 祁东清水塘铅锌矿床含矿流体包裹体总均一温度(a)和盐度(b)直方图

Fig. 5 Histogram of homogenization temperature and salinity for fluid inclusion from the Qingshuitang Pb—Zn deposit in Qidong County

$$\begin{aligned}
 A &= A_0 + A_1 \times \omega + A_2 \times \omega^2, \\
 B &= B_0 + B_1 \times \omega + B_2 \times \omega^2, \\
 C &= C_0 + C_1 \times \omega + C_2 \times \omega^2; \\
 A_0 &= 0.993531, \\
 A_1 &= 8.72147 \times 10^{-3}, \\
 A_2 &= 2143975 \times 10^{-5}; \\
 B_0 &= 7.11652 \times 10^{-5}, \\
 B_1 &= 5.2208 \times 10^{-5}, \\
 B_2 &= 1.26656 \times 10^{-6}; \\
 C_0 &= 3.4997 \times 10^{-6}, \\
 C_1 &= 2.12124 \times 10^{-7}, \\
 C_2 &= -4.52318 \times 10^{-9}
 \end{aligned}$$

公式中 D 为流体密度 (g/cm^3), T 为均一温度 ($^{\circ}\text{C}$), ω 为盐度 (% NaCl_{eq.}), 其余为无量纲参数 (刘斌和沈昆, 1999; 卢焕章等, 2004)。

依据此公式, 计算得出清水塘铅锌矿床中的闪锌矿、石英和方解石的流体密度范围分别为 $0.927 \sim 1.091 \text{g}/\text{cm}^3$ 、 $0.991 \sim 1.060 \text{g}/\text{cm}^3$ 和 $0.656 \sim 0.948 \text{g}/\text{cm}^3$, 平均密度分别为 $1.035 \text{g}/\text{cm}^3$ 、 $0.952 \text{g}/\text{cm}^3$ 和 $0.858 \text{g}/\text{cm}^3$ 。依此估算的深度比较浅, 约 $0.5 \sim 0.8 \text{km}$ 。

3.4 流体包裹体激光拉曼探针分析

激光拉曼探针是流体包裹体研究的基本工具之一, 可以非破坏性的原位测定单个包裹体中的成分, 根据不同物质其拉曼特征不同, 达到测定、鉴别不同物种的目的 (Burke, 2001; 倪培等, 2009)。本次工作在对包裹体进行显微测温之后, 选择闪锌矿中有代表性的包裹体进行激光拉曼光谱测定, 共 6 件样品计 13 个点。结果显示闪锌矿流体包裹体中富气相两相水溶液包裹体的气相成分主要为水蒸气, 未见有 CO_2 、 CO 、 CH_4 及其它气体成分 (图 6)。

4 氢、氧同位素

氢、氧同位素测定结果列于表 2, 由表可见: 含矿石英的 $\delta\text{D}(\text{H}_2\text{O}, \text{V-SMOW})$ 值介于 $-98.9\text{‰} \sim -79.3\text{‰}$ 之间, 均值为 -85.3‰ ; $\delta^{18}\text{O}(\text{V-SMOW})$ 值介于 $13.47\text{‰} \sim 15.80\text{‰}$ 之间, 均值为 14.28‰ ; 依据 Clayton, (1972) 公式 $\delta^{18}\text{O}_{\text{石英}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{水}} = 3.38 \times 10^6/T^2 - 3.40$, 参照各样品流体包裹体显微测温结果的平均值, 计算获取 $\delta^{18}\text{O}(\text{H}_2\text{O}, \text{V-SMOW})$ 值介于 $-8.10\text{‰} \sim 0.63\text{‰}$ 之间, 均值为 -3.25‰ , 明显偏离岩浆水的范围 (岩浆水范围 $5.5\text{‰} \sim 9.5\text{‰}$, Ohmoto, 1986; Sheppard et al., 1985)。影响成矿

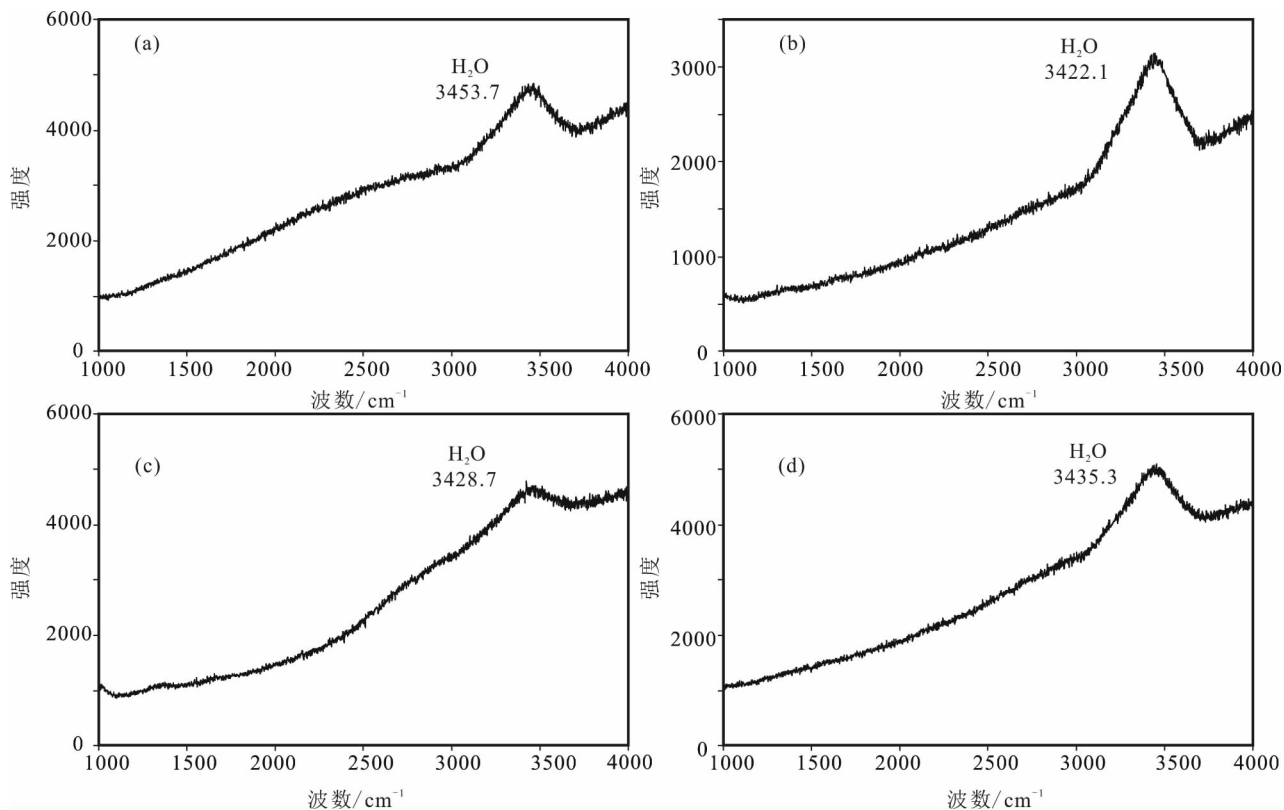


图 6 祁东清水塘铅锌矿床闪锌矿激光拉曼图

Fig. 6 Laser Raman drawing of sphalerite from the Qingshuitang Pb—Zn deposit in Qidong County

流体氢、氧同位素组成的因素很多,如水/岩(W/R)比值及作用过程、温度、主岩的氢、氧同位素组成等(翟建平, 1996)。一般认为低 $\delta D(H_2O, V-SMOW)$ 、 $\delta^{18}O(H_2O, V-SMOW)$ 组成的火成岩是由于大气降水与岩石的水—岩反应所造成的,由于岩浆中氢的含量一般比氧的含量低,受到大

气降水影响的岩浆其 δD 比 $\delta^{18}O$ 更容易偏低。在 $\delta D(H_2O, V-SMOW)$ 与 $\delta^{18}O(H_2O, V-SMOW)$ 关系图上(图7),清水塘铅锌矿床成矿流体的投影点落在岩浆水左下侧和大气降水之间。表明成矿流体以岩浆水为主,混有大气降水。这一推论也与上述流体包裹体研究结果相吻合。

表 2 祁东清水塘铅锌矿床含矿石英氢、氧同位素组成(‰)

Table 2 Hydrogen isotopic compositions of fluid inclusions and oxygen isotopic compositions in ore-bearing quartzs from the Qingshuitang Pb—Zn deposit in Qidong County

样号	矿物	采样位置	产状	δD (H_2O , V-SMOW)	$\delta^{18}O$ (V-SMOW)	温度 ($^{\circ}C$)	$\delta^{18}O$ (H_2O , V-SMOW)	资料 来源
QST11-032	石英	红旗坑 V ₁₆ 号脉	方铅矿—黄铁矿—石英脉	-80.7	14.02	124	-4.00	本次研究
QST11-033	石英	红旗坑 V ₁₆ 号脉	黄铁矿—石英脉	-98.9	13.47	138	-3.10	
QST11-021	石英	红旗坑 V ₉ 号脉	含矿—石英脉	-87.4	8.42	139	-8.10	缪柏虎, 2014
QST11-023	石英	红旗坑 V ₉ 号脉	闪锌矿—石英脉	-87.2	13.92	139	-2.60	
QST11-027	石英	红旗坑 V ₁₂ 号脉	闪锌矿—黄铁矿—石英脉	-80.5	15.80	154	0.63	
QST11-031	石英	红旗坑 V ₁₆ 号脉	闪锌矿—黄铁矿—石英脉	-79.3	14.17	139	-2.35	

注:核工业北京地质研究院分析测试中心分析, $\delta^{18}O_{\text{石英}} - \delta^{18}O_{\text{水}} = 3.38 \times 10^{-6}/T^2 - 3.40$ (Clayton et al., 1972),温度采用各样品流体包裹体显微测温结果的平均值。

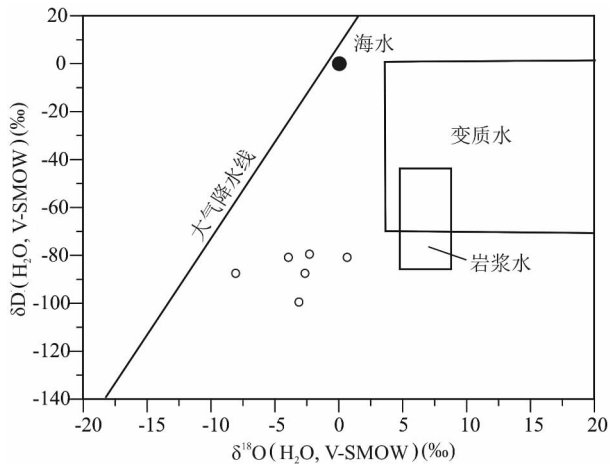


图7 祁东清水塘铅锌矿床含矿石英 $\delta D(H_2O, V-SMOW)$ — $\delta^{18}O(H_2O, V-SMOW)$ 关系图 (Taylor, 1979)

Fig. 7 Diagram of $\delta D(H_2O, V-SMOW)$ vs. $\delta^{18}O(H_2O, V-SMOW)$ from the Qingshuitang Pb—Zn deposit in Qidong County

5 流体演化与成矿

流体的成矿机制有多种,如成矿流体沸腾机制、成矿流体混合机制、盐水体系中有机的参与、水—岩反应、物—化条件改变机制等,其中沸腾和混合是非常重要的两种机制 (Roedder, 1984; Drummond and Ohmoto, 1985; 张文淮等, 1996)。沸腾作用主要指酸性组分 CO_2 、 H_2O 等气相的分离逸失使得流体中金属浓度升高、同时金属络合物稳定性随 pH 升高而下降导致金属沉淀,主要发生在 $300^\circ C$ 左右,是浅成热液矿床、斑岩铜钼矿床等重要的成矿机制之一 (李福春等, 1999)。在均一温度—盐度变异图上,沸腾作用特征是随着均一温度的降低,盐度增高,斜率为负值。混合作用是指当不同成分或不同性质的溶液混合后,含矿热液系统的状态会发生改变,破坏溶液的化学平衡,促使某些化学反应的发生,从而产生矿物的沉淀,在均一温度—盐度变异图上,混合作用则表现为随着均一温度降低,盐度降低,斜率为正值 (张文淮等, 1996)。从清水塘铅锌矿床均一温度—盐度变异图中可以看出 (图 8),不同载体中的流体包裹体都呈正相关混合演化趋势,而未出现负相关的沸腾演化趋势,尤其是闪锌矿载体,说明清水塘铅锌矿床的流体演化成矿相对比较单一,主要是富液相两相水溶液包裹体,因此成矿可能主要与混合作用有关,这一结果也得到含矿石英

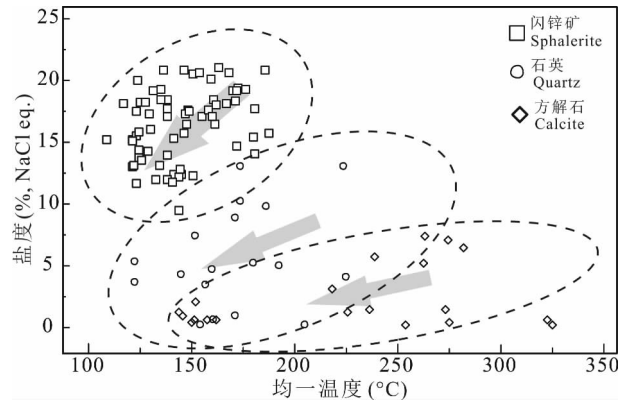


图8 祁东清水塘铅锌矿床不同载体流体包裹体均一温度—盐度变异图

Fig. 8 Diagram of homogenization temperature vs. salinity in different minerals from the Qingshuitang Pb—Zn deposit in Qidong County

氢、氧研究的印证。

流体控制着地质作用的发生、发展并贯穿其始终,在金属成矿过程中促进了金属的活化、迁移和沉淀。清水塘铅锌矿床中闪锌矿载体的流体包裹体具有低温 ($130 \sim 160^\circ C$)、中低盐度 ($15\% \sim 18\%$, NaCl eq.) 的特征 (图 5a、b), 激光拉曼气相成分主要为水蒸气 (图 6); 石英和方解石载体的流体包裹体则分别具有低温 ($160 \sim 190^\circ C$ 和 $130 \sim 160^\circ C$)、低盐度 ($3.0\% \sim 6.0\%$, NaCl eq. 和 $0.0\% \sim 3.0\%$, NaCl eq.) 特征; 估算成矿流体形成深度比较浅。此外, 矿区内见有重晶石, 说明成矿流体属于中低温热卤水 (氯化钠卤水型)。华南和湘南地区印支运动晚期和燕山运动早期的岩浆活动强烈 (刘伟等, 2004), 为区域内成矿提供了有利条件。清水塘矿区内出露有周家岭花岗岩 ($203 Ma$), 表明成矿流体可能主要来自印支晚期的岩浆热液, 在流体演化成矿过程中混有大气降水。以上研究表明流体演化成矿相对比较单一, 混合作用可能是清水塘铅锌矿床流体演化成矿的主要机制。

6 结论

(1) 不同矿物载体中流体包裹体发育程度不一, 主要为富液相两相水溶液包裹体。均一温度介于 $109 \sim 326^\circ C$ 之间, 盐度介于 $0.18\% \sim 20.97\%$, NaCl eq. 之间; 其中闪锌矿的流体包裹体均一温度和盐度相对比较集中, 峰值分别在 $130 \sim 160^\circ C$ 和 $15\% \sim 18\%$, NaCl eq. 之间。

(2)激光拉曼探针分析显示,闪锌矿流体包裹体中富气相两相水溶液包裹体的气相成分主要为水蒸气。

(3)含矿石英的 $\delta^{18}\text{O}(\text{H}_2\text{O}, \text{V-SMOW})$ 值和大部分 $\delta\text{D}(\text{H}_2\text{O}, \text{V-SMOW})$ 值偏离岩浆水,说明在流体演化成矿过程中,混入大气降水。

(4)清水塘铅锌矿床的流体演化成矿相对比较单一,混合作用可能是矿床形成的主要机制。

注 释 / Note

① 湖南省地质矿产勘查开发局417队. 2009. 湖南省祁东县清水塘矿区清水塘矿段清水塘铅锌矿资源储量核实报告.

参 考 文 献 / References

(The literature whose publishing year followed by a “&” is in Chinese with English abstract; the literature whose publishing year followed by a “#” is in Chinese without English abstract)

黄满湘,岳东生,刘石年. 1994. 湖南清水塘铅锌矿田地质构造特征及其对成矿的控制. 矿床地质,13(增刊):109~111.

黄如清. 2000. 清水塘铅锌矿床成矿地质特征及成因. 见:中国矿床地质找矿和矿产经济研讨会论文集:288~292.

赖健清,罗贤昌,彭省临,王增润,范韬,黄如清,唐玉阳. 1997. 衡阳市清水塘矿区金、银成矿地质背景分析. 湖南地质,16(4):245~249.

李福春,刘源,金章东,耿建华. 1999. 流体在金属成矿过程中的作用. 矿产与地质,13(3):129~134.

李石锦. 1993. 清水塘铅锌矿床的成因及找矿方向. 湖南地质,12(1):35~40.

李石锦,彭恩生. 1999. 清水塘矿田断裂构造与矿液致裂成矿浅析. 大地构造与成矿学,23(4):328~333.

刘斌,沈昆. 1999. 流体包裹体热力学. 北京:地质出版社.

刘伟,刘建军,王光明,黄满湘. 2004. 湖南桥口铅锌矿床成矿流体特征. 湖北地矿,18(2):14~18.

卢焕章,范宏瑞,倪培,欧光习,沈昆,张文淮. 2004. 流体包裹体. 北京:科学出版社.

缪柏虎,左昌虎,赵增霞,徐兆文,陆建军,路睿,陈进全. 2014. 祁东县清水塘矿区周家岭花岗岩形成时代及物质来源. 地质论评,60(3):611~623.

缪柏虎. 2014. 湖南祁东清水塘铅锌矿床成因研究. 导师:徐兆文. 南京:南京大学硕士学位论文.

倪培, Dubessy J, 丁俊英, 王天刚, 张婷. 2009. 低温原位拉曼光谱技术在流体包裹体研究中的应用. 地学前缘, 16(1):173~180.

宋宏邦. 1991. 湖南祁东清水塘铅锌矿床成因研究. 湖南有色金属, 7(5):261~265.

宋宏邦. 1993. 湖南清水塘多因复成铅锌矿床形成机制. 湖南冶金, 7(4):35~38.

翟建平,胡凯,陆建军. 1996. 应用氢氧同位素研究矿床成因的一些问题探讨. 地质科学,31(3):229~237.

张爱华. 2007. 湖南塔山—清水塘铅锌矿成矿地质特征及找矿远景分析. 中国矿业,16(8):103~105.

张文淮,张志坚,伍刚. 1996. 成矿流体及成矿机制. 地学前缘,3(3~4):245~252

Bowers T S. 1991. The deposition of gold and other metals: pressure-induced fluid immiscibility and associated stable isotope signatures.

Geochimica et Cosmochimica Acta, 55: 2417~2434.

Burke A J. 2001. Raman microspectrometry of fluid inclusions. *Lithos*, 55: 139~158.

Clayton R N, O'Neil J R, Mayeda T K. 1972. Oxygen isotope exchange between quartz and water. *Journal of Geophysical Research*, 77: 3057~3067.

Driesner T and Heinrich C A. 2007. The system $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$. part I: Correlation formulae for phase relations in temperature—pressure—composition space from 0 to 1000°C, 0 to 5000bar, and 0 to 1 X NaCl. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71: 4880~4901.

Drummond S E and Ohmoto H. 1985. Chemical evolution and mineral deposition in boiling hydrothermal systems. *Economic Geology*, 80: 126~147.

Goldstein R. 2001. Fluid inclusions in sedimentary and diagenetic systems. *Lithos*, 55: 159~193.

Hall D L, Sterner S M, Bodnar R J. 1988. Freezing point depression of $\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{H}_2\text{O}$ solutions. *Economic Geology*, 83: 197~202.

Huang Manxiang, Yue Dongsheng, Liu Shinian. 1994#. Geological tectonic feature and its control of the mineralization in the Qingshuitang Pb—Zn ore field, Hunan. *Mineral Deposits*, 13 (Supp.): 109~111.

Huang Ruqing. 2000#. The metallogenic geological characteristics and genesis of the Qingshuitang Pb—Zn deposit, Hengyang, Hunan. In: Proceedings of China Mine Geological Prospecting and Mineral Economic Conference Symposium: 288~292.

Lai Jianqing, Luo Xianchang, Peng Shenglin, Wang Zengrun, Fan Tao. Huang Ruqing, Tang Yuyang. 1997&. An analysis on metallogenic geological background of Au and Ag of Qingshuitang mining area in Hengyang, Hunan. *Hunan Geology*, 16 (4):245~249.

Li Fuchun, Liu Yuan, Jin Zhangdong, Geng Jianhua. 1999&. Role of fluid in the forming processes of ore deposits. *Mineral Resources and Geology*, 13 (3): 129~134.

Li Shijin. 1993&. Origin of Qingshuitang Pb—Zn deposit and its prospecting orientation. *Hunan Geology*, 12 (1): 35~40.

Li Shijin and Peng Eengsheng. 1999&. Study on fracture structure and ore fluid fracturing metallogenesis in the Qingshuitang ore field. *Geotectonica et Metallogenia*, 23 (4): 328~333.

Liu Bin and Shen Kun. 1999. Thermodynamics of fluid inclusion. Beijing: Geological Publishing House, 1~290.

Liu Wei, Liu Jianjun, Wang Guangming, Huang Manxiang. 2004&. Characteristics of ore forming fluid in the Qiaokou lead—zinc deposit. *Hubei Geology and Mineral Resources*, 18 (2): 14~18.

Lu Huanzhang, Fan Hongrui, Ni Pei, Ou Guangxi, Shen Kun, Zhang Wenhui. 2004. Fluid inclusion. Beijing: Science Press.

Miao Baihu, Zuo Changhu, Zhao Zengxia, Xu Zhaowen, Lu Jianjun, Lu Rei. Chen Jinquan. 2014&. Forming age and material source of the Zoujialing granite in Qingshuitang orefield, Qidong County, Hunan Province. *Geological Review*, 60 (3): 611~623.

Miao Baihu. 2014&. Study on Genesis of the Qingshuitang Pb—Zn Deposit, Qidong county, Hunan Province. Tutor: Xu Zhaowen. Nanjing: masters thesis of Nanjing University.

Ni Pei, Dubessy J, Ding Junying, Wang Tiangang, Zhang Ting. 2009&. Application of in-situ cryogenic Raman spectroscopic technique to fluid inclusion study. *Earth Science Frontiers*, 16 (1): 173~180.

Ohmoto H. 1986. Stable isotope geochemistry of ore deposits. *Review of Mineral*, 16: 491~559.

Roedder E and Bodnar R. 1980. Geologic pressure determinations from fluid inclusion studies. *Annual Review of Earth and Planetary*

- Sciences, 6: 263 ~ 301.
- Roedder E. 1984. Fluid inclusions. Reviews in mineralogy. In: Mineralogical Society of America, 12: 644 ~ 678.
- Shepherd T and Darbyshire D. 1981. Fluid inclusion Rb—Sr isochrons for dating mineral deposits. Nature, 290: 578 ~ 579.
- Shepherd T, Rankin A, Alderton D. 1985. A practical guide to fluid inclusion studies. Blackie and Son Limited. 1 ~ 239.
- Song Hongbang. 1991#. Study on genesis of the Qingshuitang Pb—Zn deposit, Hunan Province. Hunan Nonferrous Metals, 7 (5): 261 ~ 265.
- Song Hongbang. 1993#. Forming mechanism of the Qingshuitang polygenetic compound Pb—Zn deposit, Hunan Province. Hunan Metallurgy, 7 (4): 35 ~ 38.
- Taylor H P. 1979. Oxygen isotope relationships. In: Barnes H L. ed. Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits (2nd edition). New York: Wiley, 236 ~ 277.
- Zhai Jianping, Hu Kai, Lu Jianjun. 1996#. Discussions on the applications of hydrogen and oxygen isotopes to the problems of ore genesis. Chinese Journal of Geology, 31 (3): 229 ~ 237.
- Zhang Aihua. 2007#. Analysis of the geological characteristics and the exploration prospect of lead and zinc deposits in Tashan—Qingshuitang of Hunan. China Mining Magazine, 16 (8): 103 ~ 105.
- Zhang Wenhui, Zhang Zhijian, Wu Gang. 1996#. Ore-forming fluid and mineralization mechanism. Earth Science Frontiers, 3 (3 ~ 4): 245 ~ 252.

Study of the Fluid Inclusions from the Qingshuitang Pb—Zn Deposit, Qidong County, Hunan Province

XU Zhaowen¹⁾, MIAO Baihu²⁾, ZUO Changhu³⁾, QU Jinbao³⁾, ZHAO Zengxia¹⁾, LU Rui¹⁾, WANG Shaohua²⁾

1) State Key Laboratory for Mineral Deposit, School of Earth Science and Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093;

2) Jiangsu Province Geology Investigation Institute, Nanjing, 210018;

3) Hunan Shuikoushan Nonferrous Metals Group Co. Ltd., Hengyang, Hunan, 421513

Abstract: Based on the field geological investigation, we study that microthermometry and micro-laser Raman microprobe compositions for fluid inclusion from the Qingshuitang Pb—Zn deposit, as well as hydrogen and oxygen isotopic compositions. With reference to previous research data, the physical and chemical conditions of the Qingshuitang Pb—Zn deposit are discussed. The microscopic observation shows that fluid inclusions are erratically developed in different minerals. There are more fluid inclusions occurring in sphalerite and calcite than quartz. It mainly consists of liquid-rich two-phase inclusions. Microthermometry shows that the homogenization temperatures of sphalerite, quartz, and calcite range from 109°C to 188°C, 122°C to 239°C, and 144°C to 326°C, respectively. Their salinities range from 9.47% to 20.97%, NaCl eq., 0.18% to 16.62%, NaCl eq., and 0.18% to 7.31%, NaCl eq., respectively, of which the homogenization temperatures and salinities of sphalerite are in a narrow range. Micro-laser Raman spectroscopy of sphalerite shows the gas phase of the fluid inclusions mainly consists of water vapor. $\delta D(H_2O, V-SMOW)$ of ore-bearing quartz ranges from -98.9‰ to -79.3‰ , $\delta^{18}O(H_2O, V-SMOW)$ ranges from -8.10‰ to 0.63‰ , indicating the ore-forming fluid was mainly derived from magmatic hydrothermal water, influenced by the meteoric water. The synthetical analytical results indicate that the Qingshuitang Pb—Zn deposit the evolution of the ore-forming fluid is simple and the mixing action is dominant during the mineralization process from the Qingshuitang Pb—Zn deposit.

Keywords: fluid inclusions; isotopic geology; genesis of deposits; Qingshuitang Pb—Zn deposit; Qidong County, Hunan Province

Acknowledgements: This paper was supported by the National Natural Scientific Foundation of China (No. 41173050) and China Geological Survey Research Project (No. 1212011085407).

First author: Xu Zhaowen, male, born in 1950. Professor, doctoral supervisor. Mainly engaged in the study of mineral deposit. Email: xzwen@nju.edu.cn

Manuscript received on: 2015-12-08; Accepted on: 2016-11-05; Edited by: ZHANG Yuxu.

Doi: 10.16509/j.georeview.2017.01.018