



湘西花垣土地坪铅锌矿床流体包裹体研究： 对成矿机制的指示意义

周皓迪^{1,2}, 邵拥军¹, 隗含涛¹, 熊伊曲¹, 郑明泓^{1,3}, 张 宇^{1,4}

(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, 长沙 410083;

2. 湖南省国土资源规划院 国土资源评价与利用湖南省重点实验室, 长沙 410007;

3. 贵州省有色金属和核工业地质勘查局, 贵阳 550005;

4. 中国科学院 广州地球化学研究所, 广州 510640)

摘 要: 通过详细的野外调研和室内鉴定, 将土地坪铅锌矿床成矿作用分为 3 个阶段, 即闪锌矿-白云石阶段(I)、闪锌矿-方铅矿-重晶石-萤石阶段(II)与方铅矿-方解石阶段(III)。利用(红外)显微测温 and 激光拉曼分析, 对闪锌矿和伴生脉石矿物(方解石、萤石、重晶石)中的流体包裹体的对比研究显示: 成矿流体在 I、II 阶段为中-低温、中高盐度、含有一定量 CaCl_2 的 $\text{NaCl-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系, III 阶段变为低温、中盐度的 $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ 体系; I~III 阶段, 气相成分主要为 H_2O 及还原性组分 CH_4 和 H_2S , 后者含量先增后减。闪锌矿及伴生脉石矿物流体包裹体均表现出流体混合和氧逸度先降后升的特征, 暗示两者可能来源于同一流体体系, 但前者呈现“演化滞后”现象。I、II 阶段金属矿物沉淀主要与流体混合背景下的硫酸盐热化学还原(TSR)反应有关, III 阶段金属矿物沉淀还受到大气降水的降温和稀释作用的影响。TSR 反应与碳酸盐岩溶蚀的耦合作用是影响该矿床金属矿物沉淀的重要因素。

关键词: 成矿流体; 铅锌矿床; 土地坪; 金属矿物沉淀; 硫酸盐热化学还原反应

文章编号: 1004-0609(2018)-04-0802-15

中图分类号: P611.1

文献标志码: A

流体包裹体是矿物形成过程中捕获的地质流体的一部分, 为研究成矿物理化学条件提供了最直接的样本^[1]。伴生脉石矿物的流体包裹体研究是目前常用的研究手段, 常根据脉石矿物的形成条件来推断矿石矿物的形成条件, 即假定二者同时或在相同条件下形成, 但这种假设缺乏足够的证据^[2], 其合理性受到大量研究实例的挑战和质疑^[3-6]。近年发展成熟的红外显微测温技术为矿石矿物与伴生脉石矿物中流体包裹体的对比研究提供了技术支持, 为探讨成矿物理化学条件、成矿流体演化及矿石矿物沉淀机制提供了更为直接的证据。

湘西花垣铅锌矿田位于湘西-鄂西铅锌成矿带中部(见图 1), 探明储量超过 1800 万 t^[6], 有望成为世界级大型铅锌矿田。前人在矿床地质特征^[8]、成矿物质来源^[9-11]、成矿流体特征和来源^[12-14]、成矿时代^[15]、成矿机制^[16-17]等方面取得了重要认识, 但对于矿床成因仍存在争议, 提出了多种成因观点, 主要包括沉积

成因^[18-19]、同生沉积-热卤水改造成因^[20-21]、后生低温非岩浆热液成因^[12-14, 22]。沉积成因认为藻类对铅锌离子的吸附作用和硫酸盐的细菌还原作用是关键成矿机制, 同生沉积-热卤水改造成因则认为藻类的吸附作用和菌解作用导致矿源层形成, 构造作用诱导成矿物质活化迁移并在热卤水作用下富集成矿, 而后生低温非岩浆热液成因认为不存在特定“矿源层”, 还原硫由硫酸盐热化学还原反应形成, 热卤水活动引起地层中的铅锌富集成矿。前人通过流体包裹体显微测温、群体包裹体成分分析、氢氧同位素地球化学研究认识到: 成矿流体为低温、高盐度的热卤水, 含有一定有机质^[12-14], 初始来源可能为地层建造水及古海水^[8, 12-14, 19]或油田卤水^[22], 后期混有大气降水^[8, 12, 14]; 也对有机质^[23-24]、硫酸盐热化学还原^[16]、水岩反应^[17]与金属矿物沉淀机制的关系作了初步探讨, 但对成矿流体演化过程、有机质对成矿的贡献、水岩反应在成矿过程中发挥的作用尚未形成完整、充分的认识, 因

基金项目: 中南大学中央高校基本科研业务费专项资金(2016zzts441, 2016zzts082); 中国地质调查局整装勘查项目(12120114052201); 中南大学“创新驱动计划”项目(2015CX008)

收稿日期: 2017-01-03; **修订日期:** 2017-05-18

通信作者: 邵拥军, 教授, 博士; 电话: 13973149482; E-mail: shaoyongjun@126.com

而难以全面、深入地理解矿石矿物的沉淀机制。

土地坪铅锌矿床位于花垣铅锌矿田中部, 具有(似)层状、脉状、角砾状、透镜状矿体等花垣地区典型的铅锌矿化样式, 是研究花垣矿田成矿流体的极佳样本。本文作者选取土地坪铅锌矿床原生矿石中的闪锌矿及伴生脉石矿物流体包裹体为研究对象, 通过详细的岩相学观察, 精细划分成矿阶段, 采用对比研究方法对热液成矿期的闪锌矿与伴生脉石矿物中流体包裹体进行了(红外)显微测温和激光拉曼探针分析, 并据此探讨成矿流体的性质、演化过程和金属矿物的沉淀机制, 为土地坪铅锌矿床成因的研究提供进一步的依据。

1 成矿地质背景

湘西花垣铅锌矿田处于扬子地台东南缘, 位于上扬子台褶皱带与江南台隆带过渡部位的八面山褶皱带(见图 1(a))。花垣地区广泛发育寒武系碳酸盐岩, 局部地区出露元古界板溪群板岩、泥灰岩及细粉砂岩、震旦系砂(砾)岩、白云岩及硅质岩、寒武系黑色页岩、奥陶系碳酸盐岩及黑色页岩、志留系粉砂质页岩, 构成了一系列的 NNE、NE 向平缓褶皱, 主要包括北部的桑植复向斜、南东部的古丈复背斜, 花垣矿田位于摩天岭背斜两翼。一系列 NNE 向、NE 向弧形深大断裂构成的湘黔断裂带贯穿本区, 对区域沉积相展布和成矿作用产生了重要的控制作用^[25], 在扬子地台东南缘形成了碳酸盐台地到斜坡的格局, 矿田内主要有花

垣-张家界断裂(F_1)、麻栗场断裂(F_2)、两河-长乐断裂(F_3)。区域内岩浆活动较少, 仅古丈龙鼻咀出露雪峰期小型浅成辉绿岩体, 而矿田内并无岩浆岩出露。区域内铅锌矿床主要受早寒武世清虚洞期的台地边缘藻礁、浅滩相控制^[26], 大致沿北东向展布(见图 1(b))。

2 矿床地质特征

矿区出露寒武系清虚洞组灰岩和高台组、娄山关组白云岩, 断裂不甚发育, 仅西部发育几条小型断层, 土地坪铅锌矿床位于太阳山向斜与 NNE 向背斜复合部位(见图 2)。矿体主要赋存于清虚洞组下段第三亚段(C_1q^{1-3})巨厚层浅灰-灰色藻灰岩, 少数赋存于第四亚段(C_1q^{1-4})下部和底部的厚-巨厚层浅灰-灰色亮晶砂屑灰岩、鲕粒灰岩及清虚洞组上段第二亚段(C_1q^{2-1})底部的薄层浅灰色层纹状白云岩。

矿体主要呈(似)层状, 次为脉状、角砾状、透镜状。(似)层状矿体由花斑状(或斑脉状)方解石顺层展布构成, 大小约 0.5~3.0 cm, 其边缘或中部分布浸染状闪锌矿、方铅矿(见图 3(a)), 可见花斑状方解石与方解石细脉相连(见图 3(b)), 倾角一般为 $8^\circ\sim 15^\circ$, 品位一般为 2%~4%, 规模较大。脉状矿体产状较陡, 多沿规模较大的构造裂隙分布, 脉宽一般为 5.0~20 cm, 走向为 $NE30^\circ\sim 50^\circ$, 沿走向延伸数百米, 具有分枝复合、尖灭再现的现象(见图 3(c)); 较宽的矿脉中常见棱角分明的灰岩角砾, 其边部多见铅锌矿化, 品位常大于 10%。角砾状矿体较为少见, 灰岩角砾边部发育铅锌

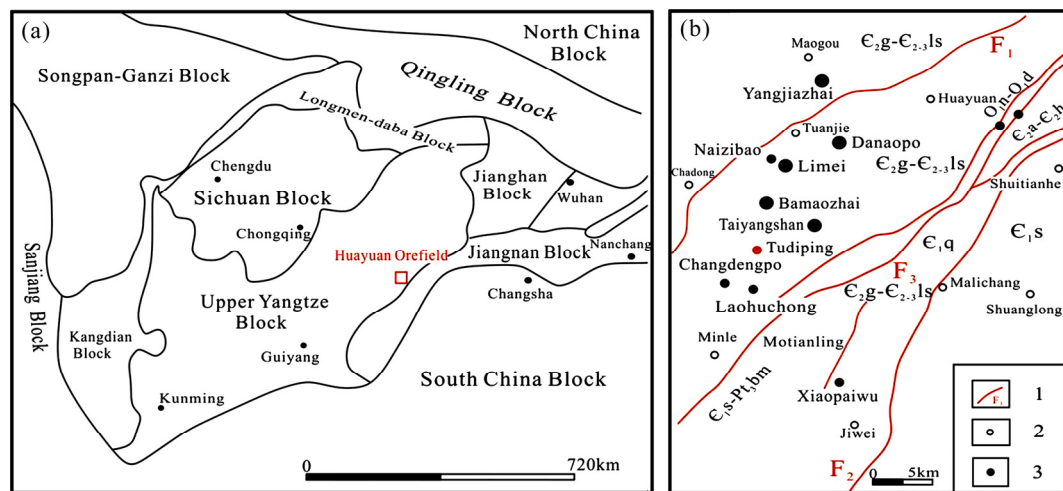


图 1 花垣矿田大地构造位置图和地质简图(据湖南省地质矿产勘查开发局 405 队资料修改): 1—断层; 2—县城/乡镇; 3—铅锌矿床

Fig. 1 Tectonic location (a) and geological sketch map (b) of Huayuan orefield (modified after Brigade 405, Hunan Bureau of Geological Exploration and Mineral Development): 1—Fault; 2—County/Town; 3—Lead-zinc deposit

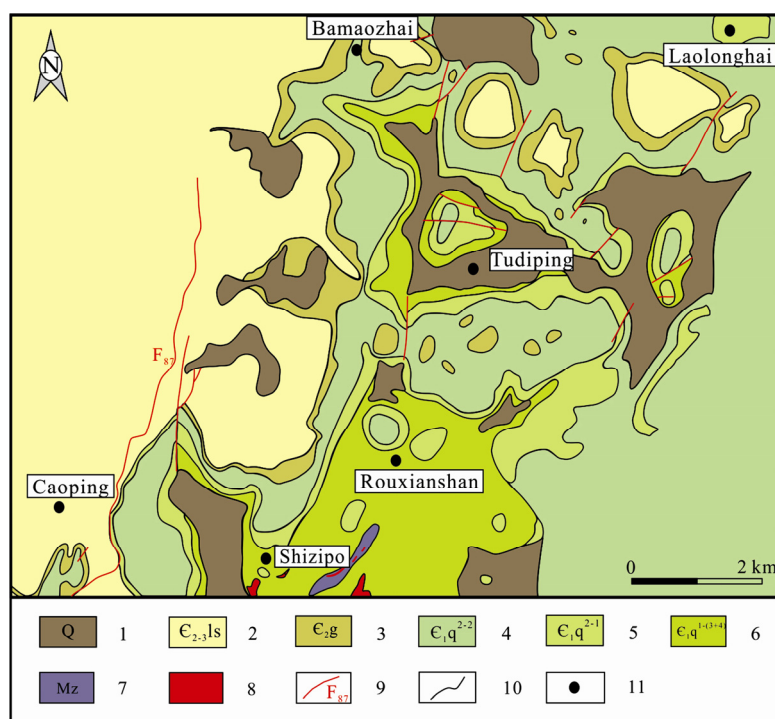


图 2 土地坪铅锌矿区地质图(据湖南省地质矿产勘查开发局 405 队资料修编); 1—第四系; 2—寒武系中上统娄山关组; 3—寒武系中统高台组; 4—寒武系下统清虚洞组上段第二亚段; 5—寒武系下统清虚洞组上段第一亚段; 6—寒武系下统清虚洞组下段第三、四亚段; 7—矿化露头; 8—矿体; 9—断层; 10—地质界线; 11—铅锌矿床

Fig. 2 Geologic map of Tudiping Pb-Zn deposit (modified after Team 405, Hunan Bureau of Geological Exploration and Mineral Development): 1—Quaternary; 2—Middle-upper Cambrian Loushanguan Formation; 3—Middle Cambrian Gaotai Formation; 4—Lower Cambrian Qingxudong Formation Subdivision 2 Layer 2; 5—Lower Cambrian Qingxudong Formation Subdivision 2 Layer 1; 6—Lower Cambrian Qingxudong Formation Subdivision 1 Layer 3 and 4; 7—Mineralization outcrop; 8—Orebody; 9—Fault; 10—Geological boundary; 11—Lead-zinc deposit

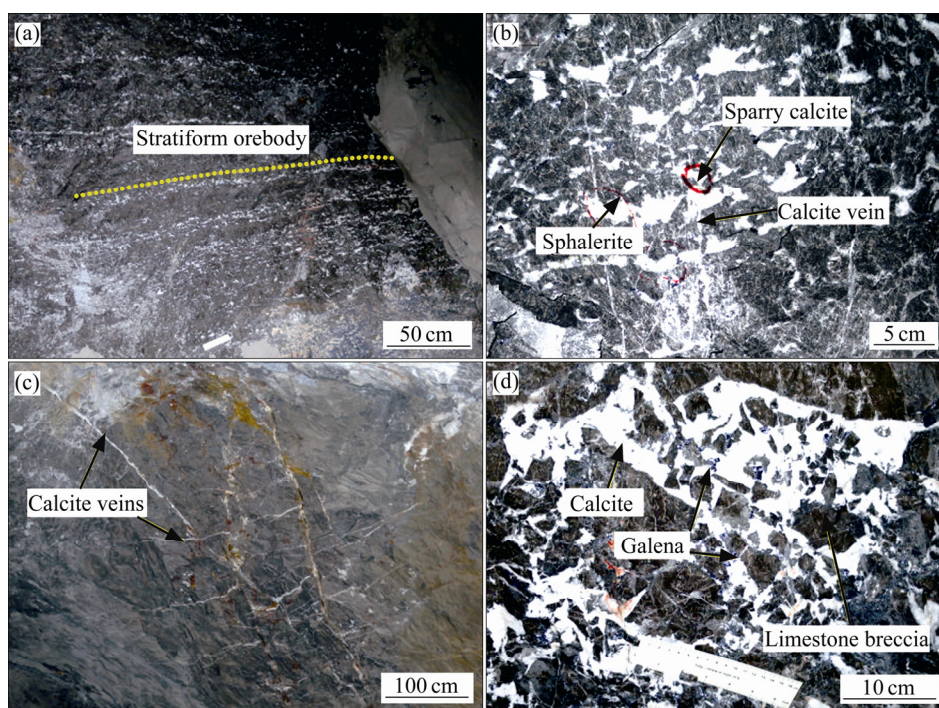


图 3 土地坪铅锌矿床铅锌矿体照片: (a) 似层状矿体; (b) 花斑状方解石与细脉相连; (c) 脉状矿体; (d) 角砾状矿体

Fig. 3 Photographs of Pb-Zn orebodies of Tudiping Pb-Zn deposit: (a) Stratiform orebody; (b) Sparry calcite connecting with calcite vein; (c) Vein-type orebody; (d) Breccia-type orebody

矿化(图 3(d)), 部分角砾即为闪锌矿、方铅矿, 品位一般约 10%。透镜状矿体较少见, 大小不一, 矿石矿物结晶程度较高, 品位较低, 分布集中。

矿物组合简单, 矿石矿物以闪锌矿、方铅矿为主, 其次为黄铁矿、褐铁矿、菱锌矿等; 脉石矿物主要为方解石, 白云石、重晶石, 其次为萤石、石英。围岩蚀变广泛发育, 以方解石化、白云石化为主, 其次为重晶石化、萤石化、褪色化、沥青化等低温蚀变。

3 成矿阶段

结合矿床地质特征与对脉体穿切关系、矿物共生组合、矿石结构构造的观察, 将土地坪铅锌矿床热液成矿期分为 3 个阶段, 包括(I)闪锌矿-白云石阶段、(II)闪锌矿-方铅矿-重晶石-萤石阶段与(III)方铅矿-方解石阶段(见图 4)。该矿床中可见具有典型沉积作用结构特征的胶状黄铁矿(见图 5(a)), 产于深灰色-黑色灰岩中, 但铅锌矿物均为热液成因。I 阶段主要发育黄铁矿、闪锌矿、方解石和白云石, 少量石英和萤石。闪锌矿以细晶结构为主, 可见细粒黄铁矿和他形闪锌矿呈细脉状充填于灰岩的压溶缝合线(见图 5(b)); 球粒状黄铁矿呈浸染状分布, 与(深)棕褐色或橘黄色的半自形-他形闪锌矿共生(见图 5(c)), 暗示闪锌矿略晚于黄铁矿形成。II 阶段主要发育闪锌矿、方铅矿、黄铁矿、方解石、重晶石, 少量萤石(见图 5(d))。闪锌矿呈粗晶结构和细晶结构, 方铅矿以粗晶结构为主,

可见黄铁矿、(深)棕褐色闪锌矿、浅黄色闪锌矿、方铅矿、方解石依次对称排列构成的矿脉, 交切 I 阶段的黄铁矿-闪锌矿脉(见图 5(d))。立方体晶形的黄铁矿被粗晶方铅矿交代而呈骸晶结构(见图 5(e)), 他形方铅矿交代闪锌矿呈港湾状(见图 5(f)), 暗示黄铁矿、闪锌矿、方铅矿依次形成。浅色闪锌矿呈浸染状分布于花斑状方解石间隙, 亦见少量黑色沥青(见图 5(g)), 指示三者可能存在共生关系。锥状重晶石插入方解石晶隙, 指示其形成晚于方解石(见图 5(h))。III 阶段主要发育方铅矿、方解石和少量浅黄色闪锌矿, 方铅矿以粗晶结构为主, 可见细脉状方铅矿充填于闪锌矿的微裂隙(见图 5(i))。

4 样品采集及分析方法

流体包裹体研究样品采集于土地坪铅锌矿床四采区似层状矿体旁采矿工作面、五采区角砾状、脉状矿体旁采矿工作面、主井口和二采区主井口, 具体采样位置见表 1。测试矿物主要为热液成矿期 I 至III阶段的方解石、闪锌矿和 II 阶段的重晶石、萤石, 闪锌矿主要为透明度较高的浅黄色、橘黄色、(深)棕褐色闪锌矿, 其中深棕褐色闪锌矿不透明, 红外光下才能观察到包裹体。

透明矿物(方解石、重晶石、萤石)和闪锌矿流体包裹体(红外)显微测温分别在中南大学地球科学与信息物理学院的流体包裹体实验室和中国科学院地球化

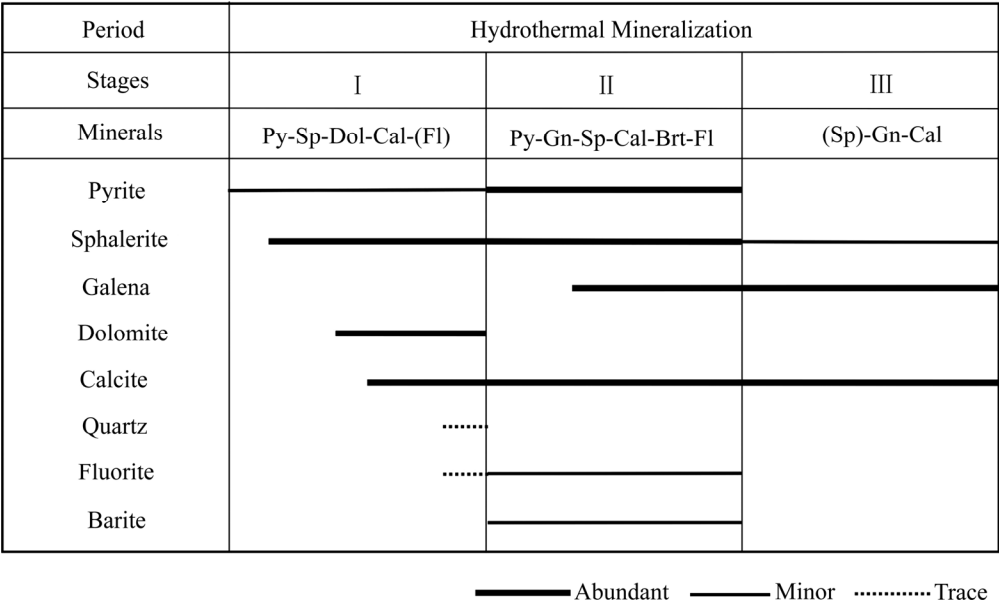


图 4 矿物生成顺序: Py—黄铁矿; Sp—闪锌矿; Gn—方铅矿; Cal—方解石; Dol—白云石; Brt—重晶石; Fl—萤石

Fig. 4 Paragenetic sequences of mineralization and alteration: Py—Pyrite; Sp—Sphalerite; Gn—Galena; Cal—Calcite; Dol—Dolomite; Brt—Barite; Fl—Fluorite

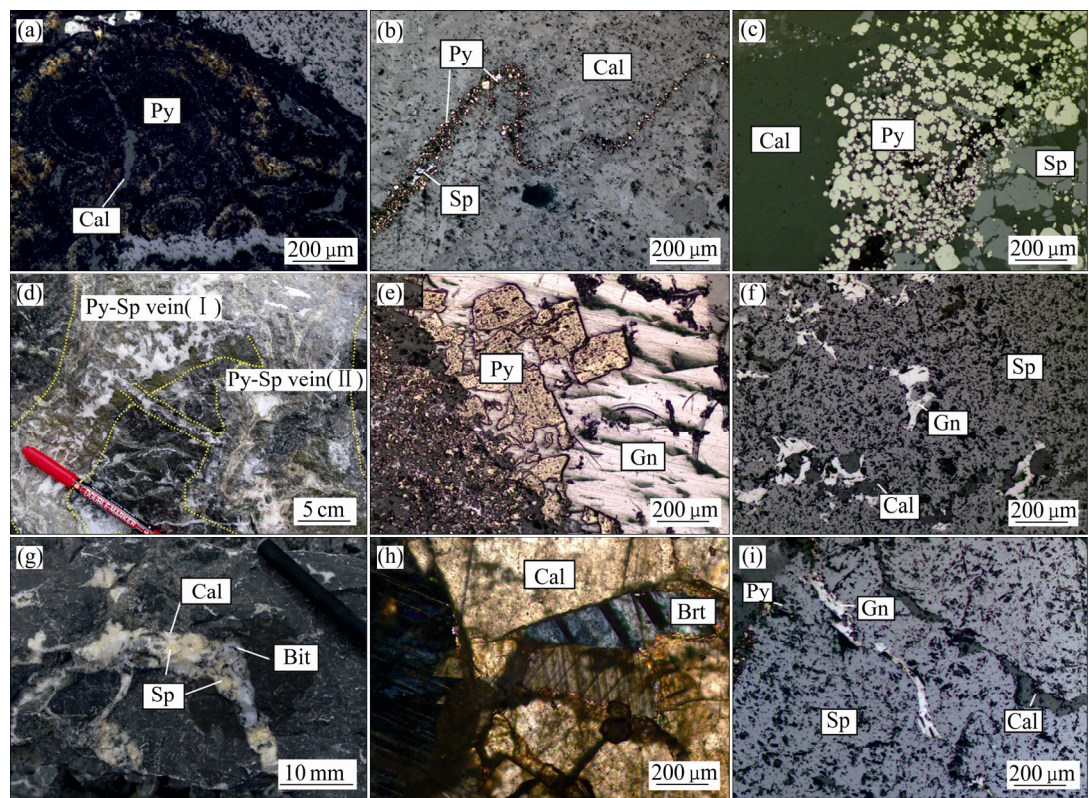


图 5 土地坪铅锌矿床典型矿石结构构造照片：(a) 胶状黄铁矿(-)；(b) 细粒黄铁矿、闪锌矿充填压溶缝合线(-)；(c) 球粒状黄铁矿与半自形闪锌矿共生(-)；(d) II 阶段对称的黄铁矿-方铅矿-闪锌矿脉交切 I 阶段黄铁矿-闪锌矿脉；(e) 立方体晶形黄铁矿被粗粒方铅矿交代呈骸晶结构(-)；(f) 方铅矿交代闪锌矿呈港湾状 (-)；(g) 浅黄色闪锌矿与花斑状方解石、固体沥青共生；(h) 锥状重晶石充填方解石晶隙(+)；(i) 细脉状方铅矿充填闪锌矿裂隙(-)；Sp—闪锌矿；Gn—方铅矿；Py—黄铁矿；Cal—方解石；Bit—沥青；Brt—重晶石

Fig. 5 Photographs of typical structures and textures of ore from Tudiping Pb-Zn deposit: (a) Colloform pyrite (-); (b) Fine-grained pyrite and sphalerite filling in suture; (c) Round-grained pyrite coexisting with subhedral sphalerite (-); (d) Symmetric pyrite-galena-sphalerite vein (stage II) crosscutting pyrite-sphalerite vein (stage I); (e) Cubic pyrite with metasomatic relict texture replaced by coarse-grained galena (-); (f) Bay-shaped galena replacing sphalerite (-); (g) Light yellow sphalerite coexisting with sparry calcite and solid bitumen; (h) Cone-shaped barite filling in crystal interfaces of calcite (+); (i) Galena vein filling in fractures of sphalerite (-); Sp—Sphalerite; Gn—Galena; Py—Pyrite; Cal—Calcite; Bit—Bitumen; Brt—Barite

表 1 湘西花垣土地坪铅锌矿床流体包裹体样品采集位置

Table 1 Sampling position of fluid inclusions investigation of Tudiping Pb-Zn deposit

Sample	Sampling Position	Lithology	Investigated Mineral	Mineralization Stage
KDT5-4-1b	Zone 5, Stope 1-6	Dolomite-calcite-pyrite-sphalerite ore	Sphalerite	I
KST-5-5	Zone 5, Entrance	Sphalerite-mineralized limestone	Sphalerite	I
KST-5-9	Zone 5, Entrance	Limestone with fluorite-dolomite-calcite-pyrite vein	Calcite/Fluorite	I
KST5-3	Zone 5, Entrance	Sphalerite-pyrite ore with dolomite-calcite vein	Calcite	I
KST-2-1	Zone 2, Entrance	Sphalerite ore with massive fluorite-calcite	Fluorite	II
KST-2-2	Zone 2, Entrance	Barite-calcite-sphalerite vein	Sphalerite	II
KST-2-4	Zone 2, Entrance	Sphalerite ore with sparry barite-calcite	Calcite	II
KDT5-4-3	Zone 5, Stope 1-6	Barite-calcite-pyrite-sphalerite ore	Calcite	II
KST-5-7	Zone 5, Entrance	Calcite-galena-pyrite-sphalerite ore	Sphalerite	II
T4-1	Zone 4, Stope 9	Galena-sphalerite ore with sparry barite-calcite	Sphalerite	II
T5-02C	Zone 5, Stope 7-7	Calcite-barite-sphalerite vein	Barite	II
KST-5-2	Zone 5, Entrance	Sphalerite-galena ore with massive calcite	Sphalerite	III
KST5-8	Zone 5, Entrance	Massive sphalerite-galena ore	Sphalerite	III
KDT5-2	Zone 5, Stope 3-9	Sphalerite-galena ore with sparry calcite	Calcite	III

学研究所矿床地球化学国家重点实验室完成,观察分别使用德国 Leica DM2500P 金相显微镜和日本 Olympus BX51 红外显微镜。测温均使用英国 Linkam THMSG600 型显微冷热台(-196~600 °C),测试精度在 0 °C 以下为 ± 0.1 °C,在 0~30 °C 为 ± 0.1 °C,在 30 °C 以上为 ± 1 °C。流体包裹体气相成分分析在中国科学院广州地球化学研究所矿物学与成矿学国家重点实验室完成,采用英国 Renishaw-2000 型激光拉曼光谱仪,实验条件为:Ar 离子激光器(波长 514 nm),狭缝宽 50 μm ,光栅 1800,激光束斑 1~2 μm ,激光功率 20 mW,曝光时间 30s,扫描 2 次,拉曼位移波数采用单晶硅校准。流体包裹体盐度依据 NaCl-H₂O 体系盐度-冰点公式^[27]进行计算,含子矿物包裹体盐度依据子矿物熔化温度与盐度对应表格^[1]进行估计。

5 测试结果

5.1 流体包裹体岩相学特征

通过详细的岩相学观察可知,土地坪铅锌矿床热液成矿期各成矿阶段的方解石、萤石、重晶石及闪锌矿中发育多种类型的流体包裹体。根据 ROEDDER 提出的室温下流体包裹体相态分类^[28]及冷冻回温过程中的相态变化,可分为气液两相水溶液包裹体(I型)、纯液相包裹体(II型)、纯气相包裹体(III型)、含子矿物三相包裹体(IV型)。不同矿物中各类型包裹体所占比例基本一致,均以富液相包裹体(Ia型)为主,其它类型包裹体占少数。

I型(Ia+Ib):气液两相水溶液包裹体,常呈椭圆形或负晶形,少数呈不规则状,大小为 3~33 μm 。富液相包裹体(Ia型,见图 6(a)~(d))占总量的 95%以上,均一为液相,液相充填度达 65%~85%。萤石中 Ia 型包裹体具有乌黑油亮的气泡,与黄色有机质液滴共生(见图 6(a)和(b))。闪锌矿中可见沿生长环带分布的原生包裹体组合,强折射导致气泡的像隐匿于粗黑的包裹体壁(见图 6(c))。富气相包裹体(Ib型,见图 6(e))约占总量的 1%,均一为气相,气相体积比为 55%~85%。

II型:纯液相包裹体(见图 6(c)、(d)、(e))约占总量的 2%,大小为 2~18 μm ,多为椭圆形、负晶形、短柱状和不规则状等,可见于方解石、重晶石、萤石和浅黄色闪锌矿中,尤其是III阶段方解石中较为发育。

III型:纯气相包裹体(见图 6(c))约占总量的 1%,大小为 4~12 μm ,呈椭圆形或不规则状,多呈黑色,

可见于重晶石、萤石和闪锌矿中,通常与 I 型包裹体共生。

IV型:含子矿物包裹体(见图 6(f))占总量的 1%以下,多呈椭圆形、负晶形,大小为 9~10 μm 。升温至均一过程中,子矿物先消失,气泡后消失。根据子矿物的形态、光性特征及熔化温度^[1],子矿物主要为立方体的石盐晶体、针柱状的石膏晶体,指示流体中含有较高含量的 SO_4^{2-} ^[29],通常与 I 型包裹体共生。

5.2 流体包裹体显微测温

5.2.1 成矿 I 阶段

流体包裹体显微测温结果如表 2 和图 7 所示。闪锌矿中流体包裹体均一温度为 187~256 °C,主要集中于 220~250 °C;盐度变化范围为 15.0%~18.5%,主要集中于 16.5%~18.5%;密度变化范围为 0.95~1.00 g/cm³,平均值为 0.97 g/cm³。方解石中流体包裹体均一温度为 219~313 °C,主要集中于 220~250 °C 和 270~300 °C,呈“双峰式”分布;盐度变化范围为 15.2%~21.6%,主要集中于 17.0%~20.0%;密度变化范围为 0.91~1.07 g/cm³,平均值为 0.95 g/cm³;初熔温度变化区间为-39.1~-39.0 °C。萤石中含石盐子晶的流体包裹体仅测得 2 例,均一温度为 318~345 °C,盐度变化范围为 31.2%~33.1%,密度变化范围为 1.10~1.13 g/cm³。

5.2.2 成矿 II 阶段

成矿 II 阶段闪锌矿中流体包裹体均一温度为 158~239 °C,主要集中于 180~220 °C;盐度变化范围为 13.8%~17.2%,主要集中于 15.0%~16.5%;密度变化范围为 0.96~1.09 g/cm³,平均值为 0.99 g/cm³。方解石、重晶石、萤石中 Ia 型流体包裹体均一温度分布于 146~248 °C,主要集中于 180~230 °C;盐度变化范围为 14.2%~19.1%,主要集中于 14.5%~16.5%;密度变化范围为 0.93~1.03 g/cm³,平均值为 0.98 g/cm³。萤石 Ia 型流体包裹体初熔温度变化区间为-35.0~-34.6 °C。

5.2.3 成矿 III 阶段

闪锌矿中流体包裹体均一温度为 94~192 °C,主要集中于 150~180 °C;盐度变化范围为 10.9%~14.0%,主要集中于 11.0%~13.0%;密度变化范围 0.96~1.04 g/cm³,平均值为 0.96 g/cm³。方解石中流体包裹体均一温度为 122~204 °C,主要集中于 150~180 °C;盐度变化范围为 10.6%~13.6%,主要集中于 11.0%~12.5%;密度变化范围 0.96~1.02 g/cm³,平均值为 0.99 g/cm³;初熔温度变化区间为-23.0~-20.9 °C。

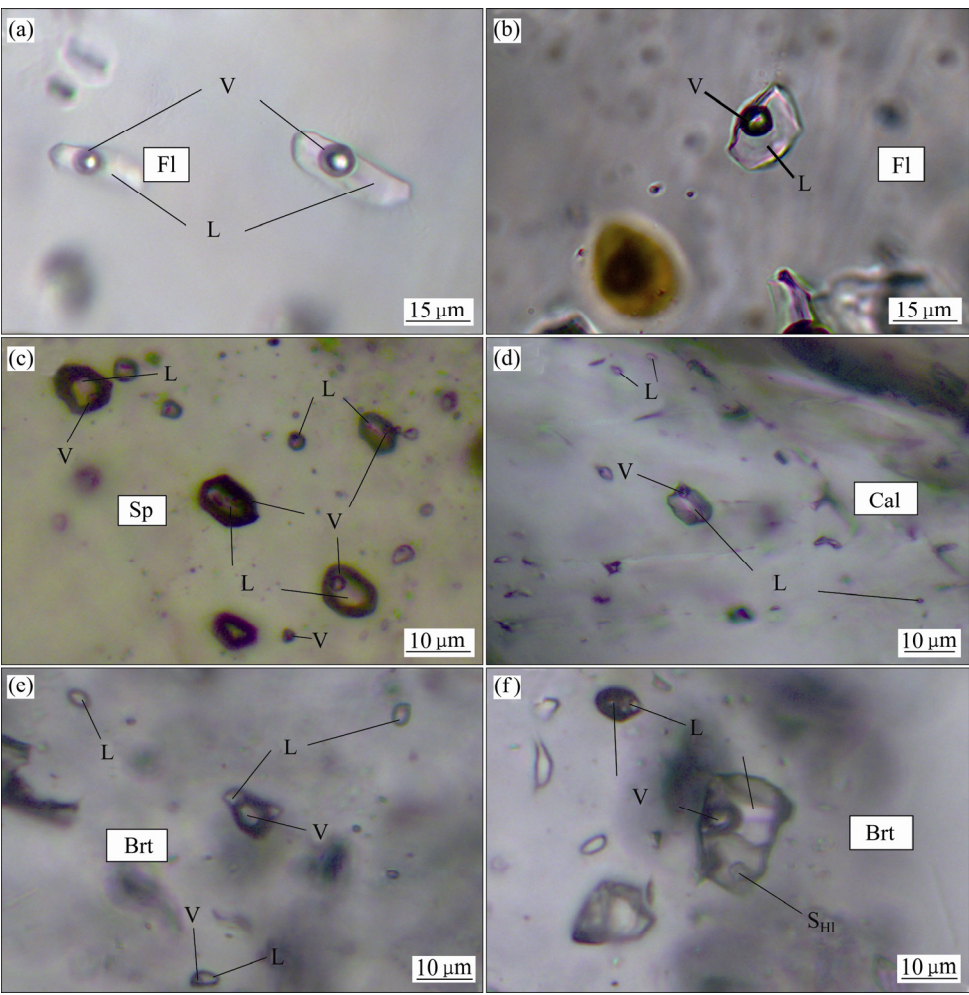


图 6 土地坪铅锌矿床流体包裹体显微照片：(a) I 阶段萤石 Ia 型包裹体；(b) II 阶段萤石 Ia 型包裹体与黄色有机质伴生；(c) II 阶段闪锌矿 Ia 型、II 与 III 型包裹体；(d) III 阶段方解石 Ia 型、II 型包裹体；(e) II 阶段重晶石 Ib 型与 II 型包裹体；(f) II 阶段重晶石 Ia 型与 IV 型含石盐子晶包裹体伴生；L—液相；V—气相；S—固相；Cal—方解石；Brt—重晶石；FI—萤石；Sp—闪锌矿；HI—石盐

Fig. 6 Photographs of fluid inclusions in Tudiping Pb-Zn deposit: (a) Fluorite-hosted type Ia fluid inclusions (stage I); (b) Fluorite-hosted type Ia fluid inclusions coexisting with yellow organics (stage II); (c) Sphalerite-hosted type Ia, type II and type III fluid inclusions (stage II); (d) Calcite-hosted type Ia and type II fluid inclusions (stage III); (e) Barite-hosted type Ib and type II fluid inclusions (stage II); (f) Barite-hosted type Ia fluid inclusions coexisting with type IV fluid inclusion bearing halite (stage II); L—Liquid phase; V—Vapor phase; S—Solid phase; Cal—Calcite; Brt—Barite; FI—Fluorite; Sp—Sphalerite; HI—Halite

表 2 土地坪铅锌矿床流体包裹体显微测温结果

Table 2 Summary of microthermo data of fluid inclusions from Tudiping Pb-Zn deposit

Stage	Host mineral	FI	Counts	Size/ μm	Filling/ %	$t_i/^{\circ}\text{C}$	$t_{m,ice}/^{\circ}\text{C}$	$t_h/^{\circ}\text{C}$	$t_{m,s}/^{\circ}\text{C}$	Salinity ($\text{NaCl}_{\text{eqv}}/\%$)	Density/ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)
I	Calcite	Ia	50	3–16	10–45	–39.1– –39.0	–18.5– –11.2	219–313		15.2–21.6	0.91–1.07
	Sphalerite	Ia	21	4–15	10–20		–14.7– –11.0	187–256		15.0–18.5	0.95–1.00
	Fluorite	IV	2	14–36	20–25			318–345	187–224	31.2–33.1	1.10–1.13
II	Calcite	Ia	12	4–13	10–25		–15.1– –11.9	177–246		14.9–18.9	0.93–0.99
	Barite	Ia	8	6–12	15–25		–15.4– –10.2	158–248		14.2–19.1	0.97–1.01
	Fluorite	Ia	29	10–33	20–30	–35.0– –34.6	–14.6– –10.6	146–242		14.6–18.4	0.96–1.03
	Sphalerite	Ia	22	4–9	5–20		–13.2– –9.8	158–239		13.8–17.2	0.96–1.09
III	Calcite	Ia	25	5–10	10–20	–23.0– –20.9	–10.0– –7.3	122–204		10.9–14.0	0.96–1.02
	Sphalerite	Ia	17	5–10	8–15		–7.1– –9.6	94–192		10.6–13.6	0.96–1.04

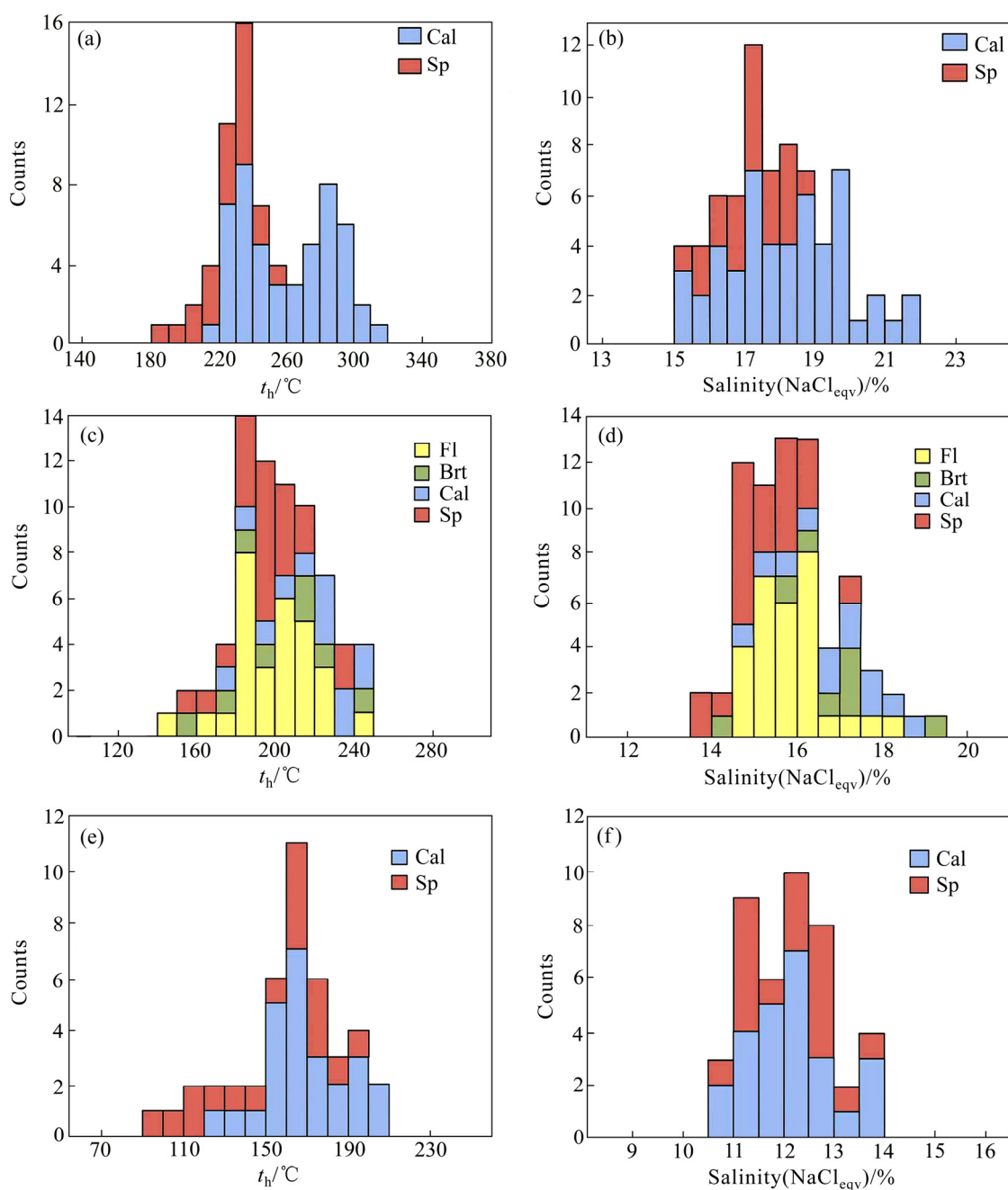


图7 土地坪铅锌矿床Ia型流体包裹体均一温度、盐度分布直方图: Cal—方解石; Brt—重晶石; Fl—萤石; Sp—闪锌矿

Fig. 7 Histogram of homogenization temperature and salinity of type Ia fluid inclusions from Tudiping Pb-Zn deposit: Cal—Calcite; Brt—Barite; Fl—Flourite; Sp—Sphalerite

5.3 流体包裹体成分激光拉曼分析

采用激光拉曼光谱仪对各阶段不同主矿物中的Ia型和Ib型流体包裹体气相成分进行测试。由于方解石、萤石具有很强的荧光效应,荧光信号强度比气相成分信号高几个数量级,导致部分较弱的拉曼信号被荧光信号掩盖,因此选择包裹体气相成分信号较清晰的拉曼光谱进行分析。

测试结果表明, I阶段流体包裹体气相成分主要

为H₂O、少量CH₄(见图8(a))和极少量的H₂S(见图8(b)),表现为明显的H₂O特征峰(2900~3750 cm⁻¹)、CH₄特征峰(2918 cm⁻¹)和微弱的H₂S特征峰(2611 cm⁻¹)。II阶段流体包裹体气相成分主要为H₂O、CH₄和H₂S(见图8(c)~(e)),还含有极少量CO、N₂、SO₂等气体(被荧光信号掩盖,分波段扫描可见),且CH₄和H₂S含量明显高于I阶段。重晶石流体包裹体中检测出高含量的CH₄和H₂S(见图8(c)),表现为高耸的

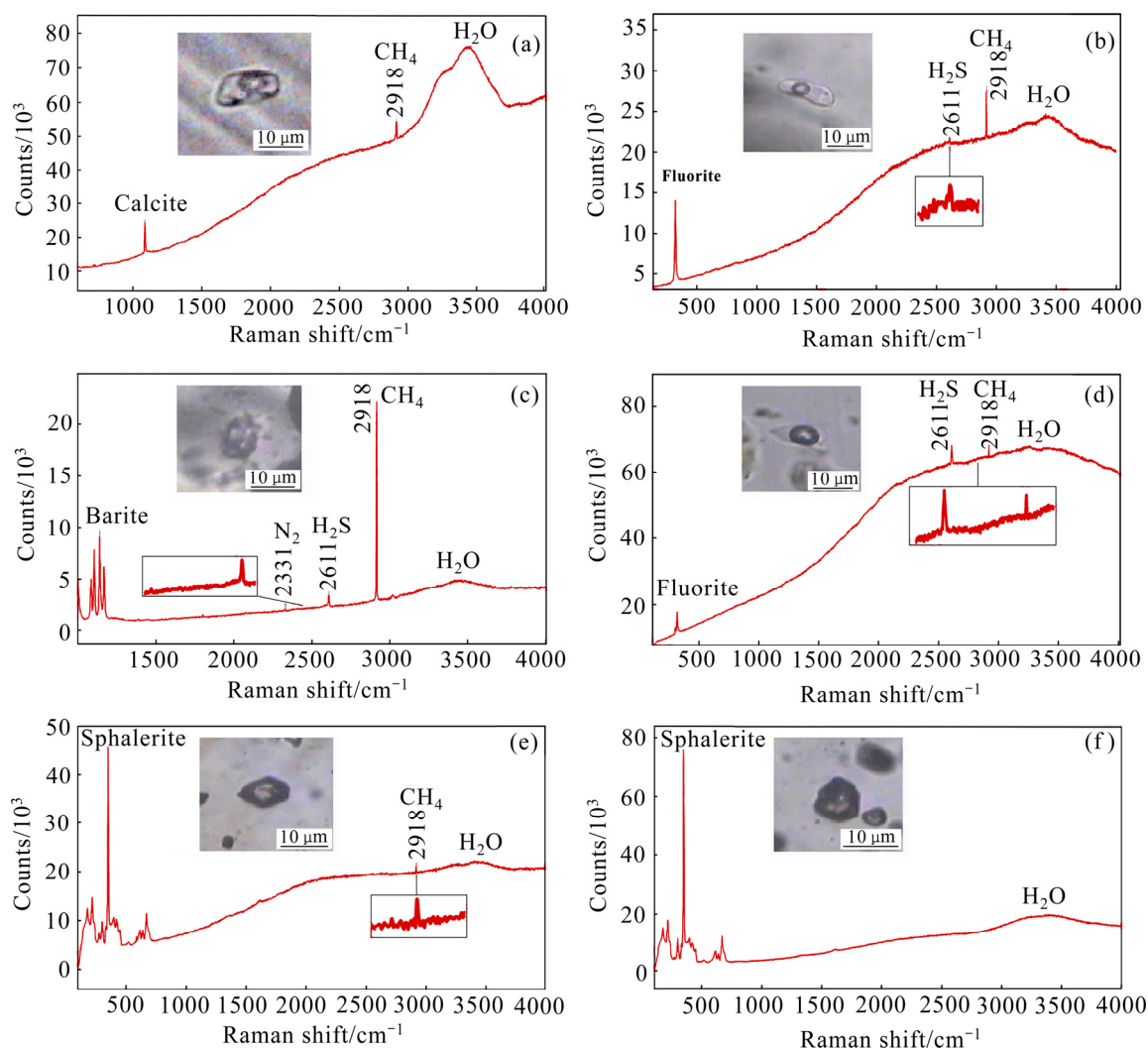


图8 花垣土地坪铅锌矿床流体包裹体激光拉曼图谱: (a) I阶段方解石中Ia型流体包裹体; (b) I阶段萤石Ia型流体包裹体; (c) II阶段重晶石中Ia型流体包裹体; (d) II阶段萤石Ib型流体包裹体; (e) II阶段闪锌矿中Ia型流体包裹体; (f) III阶段闪锌矿中Ia型流体包裹体

Fig. 8 Raman spectra of fluid inclusions from the Tudiping Pb-Zn deposit: (a) Calcite-hosted type Ia fluid inclusion of stage I; (b) Fluorite-hosted type Ia fluid inclusion of stage I; (c) Barite-hosted type Ia fluid inclusion of stage II; (d) Fluorite-hosted type Ib fluid inclusion of stage II; (e) Sphalerite-hosted type Ia fluid inclusion of stage II; (f) Sphalerite-hosted type Ia fluid inclusion of stage III

CH₄特征峰(2918 cm⁻¹)和H₂S特征峰(2611 cm⁻¹); 萤石Ib型包裹体中H₂S特征峰略高于CH₄特征峰(见图8(d)); 在闪锌矿流体包裹体中, 也检测到较高含量的CH₄(见图8(e))。III阶段流体包裹体气相成分基本为H₂O, 未见明显的CH₄和H₂S特征峰(见图8(f))。

6 讨论

6.1 成矿流体性质

流体包裹体显微测温结果表明, I、II阶段成矿

流体为中-低温、中高盐度、含有一定量CaCl₂的NaCl-MgCl₂-H₂O体系, 初熔温度的小范围波动可能是成矿流体组成未达到完全均一状态引起的, 因为该体系的共结点温度受到NaCl、CaCl₂与MgCl₂含量比的影响而在一定区间内变化^[1], 这和花垣耐子堡、渔塘、长登坡等矿床的成矿流体特征相似^[12-14]; III阶段成矿流体为低温、中盐度的NaCl-H₂O体系。从I阶段到II阶段, 流体包裹体均一温度下降, 盐度略微降低, 到III阶段均一温度和盐度均明显降低。

流体包裹体气相成分激光拉曼分析表明, I阶段萤石流体包裹体、II阶段重晶石、萤石流体包裹体中

均含有一定量的 CH_4 和 H_2S , I 阶段方解石、II 阶段闪锌矿流体包裹体含有 CH_4 , III 阶段闪锌矿流体包裹体中 CH_4 和 H_2S 含量低于检测限。花垣铅锌矿田及外围的寒武系地层中广泛分布沥青(见图 5(g)), 靠近背斜轴部的矿体上部及溶蚀孔洞中产出黑色萤石, 有研究认为其中存在演化程度较高的固态烃类物质^[30]。本次研究在紫色萤石中发现 Ia 型包裹体与黄色有机质伴生(见图 6(b)), 耐子堡、渔塘等矿床的包裹体中也发现以 CH_4 为主的多种短链烃^[24], 这些证据指示土地坪铅锌矿床存在 CH_4 为主的还原性有机组分并且是成矿流体重要组成。

综上所述可知, 湘西花垣土地坪铅锌矿成矿流体是中-低温度、中-高盐度、弱还原性、弱酸性多元流体体系, 富含 CH_4 等有机质, 具有 MVT 型铅锌矿床的成矿流体的典型特征^[31]。结合成矿地质背景、矿床地质特征, 认为土地坪铅锌矿床与 MVT 型矿床类似, 但成矿流体温度偏高(见图 9), 全球典型的 MVT 型矿床的成矿流体温度范围为 $50\sim 250\text{ }^\circ\text{C}$, 大多数在 $90\sim 150\text{ }^\circ\text{C}$, 盐度 $10\%\sim 30\%$ ^[31], 我国川滇黔地区的赤普^[32]、大梁子^[33]和会泽^[33]等 MVT 型铅锌矿床也有类似情况, 其成矿流体温度大致为 $100\sim 300\text{ }^\circ\text{C}$ 。从成矿物理化学条件的角度看, 藻类吸附和硫酸盐细菌还原作用在温度高于 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下难以实现^[34], 而似层状与脉状、角砾矿体相互连接(见图 3(b)), 成矿物理化学条件也并无明显差异, 应为同一成矿流体体系的产物, 因此沉积成矿或矿源层形成的依据仍有待考量。

6.2 成矿流体演化

从成矿流体温度、盐度方面分析, I、II 阶段流体包裹体温度和盐度分布范围较广, 盐度随着温度降低而降低, 二者呈现出较明显的线性关系(见图 9, 相

关系数 $R=55.4\%\sim 92.7\%$), 显示出流体混合特征^[35]。在均一温度直方图(见图 8)中, I 阶段方解石包裹体呈现出 $220\sim 250\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $270\sim 300\text{ }^\circ\text{C}$ 两个峰值区间, 前者与闪锌矿包裹体的峰值区间的较吻合, 指示闪锌矿沉淀时的流体状态, 后者则表征闪锌矿沉淀前的中温初始流体。I 阶段萤石中含石盐子晶包裹体盐度达 $31.24\%\sim 33.14\%$, 表明初始流体盐度很高。

前人对成矿早中期闪锌矿及脉石矿物的氢氧同位素分析结果表明流体初始来源与建造水及古海水有关^[8, 12-14, 19], 可能少量变质水混入^[11]; 对热液方解石与围岩的锶同位素研究也表明成矿流体可能流经下伏的寒武系石牌组、牛蹄塘组地层, 并与其中的页岩、泥质岩等进行了长时间的物质交换, 这些证据指示早期流体经历了深源流体与地层建造水的混合过程。由此推测, 在寒武系海相碳酸盐沉积成岩过程中, 蒸发浓缩后残余的海水封存于地层^[31], 形成富含 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 等离子的高盐度流体, 通过深部地层中的热-盐对流循环^[31], 萃取了地层中的成矿物质, 演化形成高盐度含矿热卤水, 在构造作用驱动下向上运移, 与含矿地层中的温度、盐度较低的流体发生混合。

III 阶段流体包裹体均一温度和盐度均明显降低, 数据点离散分布(见图 9), 相关性明显减弱(相关系数 $R=41.4\%\sim 57.4\%$), 可能与后期大气降水混入有关^[8, 12, 14]。大气降水对流体产生一定程度的稀释和冷却作用, 导致流体温度、盐度大幅下降, 由于 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 在前两阶段大量沉淀形成透明脉石矿物, 流体演化为低温、中盐度 $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ 体系。

从成矿流体成分方面分析, II 阶段流体包裹体中 CH_4 和 H_2S 含量明显高于 I 阶段, 而 III 阶段流体包裹体几乎不含 CH_4 , 还原性气相组分含量先增后减指示

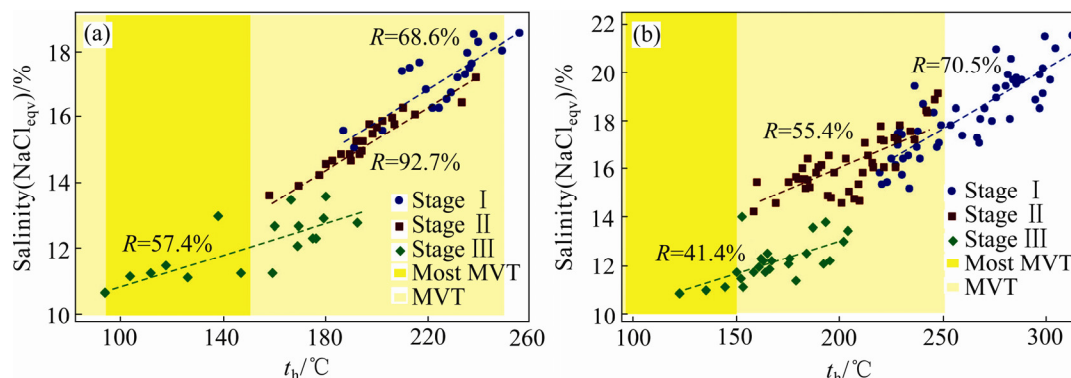


图9 土地坪铅锌矿床各阶段流体包裹体均一温度与盐度关系图(全球典型 MVT 成矿流体数据来自文献[31]): (a) 闪锌矿; (b) 伴生透明矿物

Fig. 9 Plot of salinity vs. homogenization temperature of fluid inclusions at different stages (Ore-forming fluids data for global MVT deposits refer to reference [31]): (a) Sphalerite; (b) Coexisting transparent minerals

流体氧逸度先降低后升高。相比于 I 阶段的稀疏浸染状黄铁矿-闪锌矿化和 III 阶段的细脉状方铅矿-闪锌矿化, II 阶段以斑脉状、花斑状、环带状的黄铁矿-闪锌矿-方铅矿化为主要特征, 矿石品位更高, 矿物粒径更大, 这些都与金属矿物沉淀时的成矿物质供给情况、成矿环境的稳定性和矿化持续时间等因素存在联系, 而成矿物质供给情况是关键因素。

据此推测, 闪锌矿等硫化物的沉淀可能与流体中 CH_4 与 H_2S 含量的变化存在一定关联。I 阶段萤石和 II 阶段重晶石、萤石包裹体中均检测到较高含量的 CH_4 和 H_2S , 是硫酸盐热化学还原(TSR)反应的重要标志。花垣矿田的碳酸盐矿物 $\delta^{13}\text{C}$ 值相对围岩不均匀亏损, 硫化物的 $\delta^{34}\text{S}$ 值相对海水硫酸盐略微亏损, 方解石脉的 $\delta^{18}\text{O}$ 值相对围岩亏损, 指示铅锌成矿过程中发生 TSR 反应^[16]。TSR 反应以碳氢化合物作为还原剂, 还原硫酸盐, 生成 H_2S 、 CO_2 、 H_2O 、碳酸盐矿物(如方解石)、单质硫(S ~ S_8)和含硫有机化合物, 生成的 H_2S 可能留存于流体, 也可与金属离子反应生成金属硫化物。因此, 成矿流体中 CH_4 和 H_2S 含量的变化可能是由各阶段 TSR 反应强度变化所致, 金属硫化物的沉淀也受此影响。

闪锌矿及伴生透明矿物流体包裹体表现出相似的流体演化特征和气相成分特征, 表明两者来源于同一流体体系, 只是闪锌矿流体包裹体的初始演化温度、盐度低于伴生透明矿物, 呈现出一种“演化滞后”的现象, 指示闪锌矿在流体演化的初始阶段可能并未发生沉淀, 此前可能还存在一个预备阶段。一般而言, 矿石矿物流体包裹体的均一温度、盐度多高于共生脉石矿物, 反映矿石矿物形成于较早阶段^[4, 6], 但国外一些大型 MVT 型矿床也存在方解石流体包裹体均一温度高于其他矿物的现象^[36-37]。贯通矿物方解石(图 4)完整记录了流体系统的演化历程, 包含上述预备阶段的流体信息, 而这可能对 TSR 反应的启动产生影响。

6.3 成矿机制

基于对成矿流体演化与气相成分特征的分析, 认为成矿 I、II 阶段的金属矿物沉淀机制主要与流体混合背景下的硫酸盐热化学还原(TSR)反应有关。TSR 模拟实验和模型计算结果表明 TSR 反应在合理的地质时间尺度下能为铅锌矿体的形成提供充足的还原硫^[38-39]。TANG 等^[40]、AMRANI 等^[41]和 ZHANG 等^[42]通过热模拟实验探讨 TSR 反应的启动机制、反应机理和控制因素, 提出 TSR 反应可分为启动阶段和 H_2S 自催化阶段, 而张水昌等^[43-44]对 TSR 反应的启动机制及其控制因素的研究成果, 或许能对闪锌矿流体包裹体

的“演化滞后”现象及 TSR 反应对金属矿物沉淀的调控作用给出合理的解释。

清虚洞组地层垂向上由灰岩向白云岩转变, 反映沉积环境由正常海水盆地向咸化盆地过渡^[18, 26], 其上段的层纹状白云岩中分布有小的石膏透镜体, 可能是 TSR 反应所需硫酸盐的重要来源^[16]。结合成矿地质背景可认为: 在早寒武世, 蒸发浓缩的海水封存于碳酸盐岩地层, 形成中高盐度卤水; 中晚寒武世, 扬子地台东南边缘转变为碳酸盐缓坡沉积相, 进入热沉降阶段^[45], 中高盐度的热卤水受热-盐对流循环驱动^[31], 不断萃取下伏地层中的铅、锌等成矿元素, 形成高盐度含矿热卤水; 加里东运动晚期, 华夏板块与扬子板块之间的碰撞贴合产生逆冲推覆作用^[25], 流体在构造驱动力作用下沿矿田北部的花垣-张家界深大断裂及其次级断裂向上运移, 同时淋滤、萃取地层中的成矿物质; 含矿热卤水流经清虚洞组藻灰岩地层, 受上覆高台组泥质白云岩和下伏石牌组页岩的阻挡, 滞留于该层位。

进入 I 阶段, 初始成矿流体为中温、高盐度、含一定量 CaCl_2 的 NaCl - MgCl_2 - H_2O 体系, 有利于形成大量的硫酸盐接触离子对(Contact ion pairs, CIP), 降低了 TSR 启动反应的活化能, 促进 TSR 的启动反应^[44], 开始缓慢生成 H_2S 。流体与温度、盐度较低的地层水混合, 导致温度、盐度降低, pH 值升高, 金属配合物失稳而分解^[46], 黄铁矿、闪锌矿随之沉淀。进入 II 阶段, 随着 H_2S 不断积累, TSR 反应进入 H_2S 自催化阶段, 烃类与 H_2S 反应生成更易于氧化的含硫自由基^[41], 提高了 TSR 反应速率^[43]。酸性流体(含 H_2S)对碳酸盐围岩的溶蚀作用引起结构疏松的藻灰岩的孔隙度进一步增大, 扩充了水-岩反应场所和成矿物质的沉淀空间, 形成大量花斑状、斑脉状矿化, 且规模逐渐扩大。进入 III 阶段, 随着大气降水混入, 对流体产生稀释和降温作用, TSR 反应强度有所下降, 但仍能提供还原硫。流体氯配位基浓度降低, 金属配合物失稳而分解^[46], H_2CO_3 - HCO_3^{2-} 共轭缓冲对浓度降低, 其维持流体 pH 值稳定的能力相应减弱^[47], pH 值升高, 引起铅、锌成矿金属元素沉淀。

流体混合背景下的 TSR 反应与碳酸盐岩溶蚀的耦合作用可能是影响土地坪铅锌矿床金属矿物沉淀的重要因素, 而该矿床的成矿流体与花垣矿田的其他矿床具有很高相似性, 因此这一机制可能对整个矿田都具有指示意义。一方面碳酸盐岩溶蚀能引起 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量增长, 有利于增加 CIP 含量, 促进 TSR 反应; 另一方面, 由于金属硫化物沉淀和碳酸盐岩溶蚀消耗大量 H_2S , H_2S 自催化过程受到一定抑制作用, 从而减

缓 TSR 反应。碳酸盐围岩溶蚀与 TSR 反应的相互制约,处于动态平衡状态,有利于维持稳定的铅锌硫化物沉淀过程。

7 结论

1) 湘西花垣土地坪铅锌矿成矿流体是富含 CH_4 等有机质的、中低温度、中高盐度、弱还原性的多元流体,在热液成矿期 I、II 阶段为中低温、中高盐度、含一定量 CaCl_2 的 $\text{NaCl-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系,到 III 阶段转变为低温、中低盐度的 $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ 体系。

2) 沉积成岩过程中形成的中高盐度卤水通过对流循环萃取地层中的成矿物质,形成的高盐度含矿热卤水。从 I 阶段到 III 阶段,成矿流体与温度、盐度较低的的地层水混合,流体温度、盐度下降,TSR 反应引起流体氧逸度先降低后升高。III 阶段大气降水的混入对流体产生稀释和冷却作用。

3) 成矿 I、II 阶段的金属矿物沉淀主要与流体混合背景下的硫酸盐热化学还原(TSR)反应有关,III 阶段金属矿物沉淀还受到大气降水混入对流体的稀释和降温作用影响。TSR 反应与碳酸盐岩溶蚀的耦合作用是影响土地坪铅锌矿床金属矿物沉淀的重要因素。

REFERENCES

- [1] 卢焕章, 范宏瑞, 倪培, 欧光习, 沈 昆, 张文淮. 流体包裹体[M]. 北京: 科学出版社, 2004: 406-419.
LU Huan-zhang, FAN Hong-rui, NI Pei, OU Guang-xi, SHEN Kun, ZHANG Wen-huai. Fluid inclusion[M]. Beijing: Science Press, 2004: 406-419.
- [2] 许国建. 不透明矿物流体包裹体红外显微测温法的应用现状简介[J]. 地质科技情报, 1991, 10(3): 91-95.
XU Guo-jian. Theory and practice of fluid inclusion microthermometry with infrared microscope within opaque mineral[J]. Geological Science and Technology Information, 1991, 10(3): 91-95.
- [3] CAMPBELL A R, ROBINSON-COOK S. Infrared fluid inclusion microthermometry on coexisting wolframite and quartz[J]. Economic Geology, 1987, 82(6): 1640-1645.
- [4] 曹晓峰, 吕新彪, 何谋春, 牛 宏, 杜保峰, 梅微. 共生黑钨矿与石英中流体包裹体红外显微对比研究—以瑶岗仙石英脉型钨矿床为例[J]. 矿床地质, 2009, 28(5): 611-620.
CAO Xiao-feng, LÜ Xin-biao, HE Mou-chun, NIU Hong, DU Bao-feng, MEI Wei. An infrared microscope investigation of fluid inclusions in coexisting quartz and wolframite: A case study of Yaogangxian quartz vein wolframite deposit[J]. Mineral Deposits, 2009, 28(5): 611-620.
- [5] 王国光, 倪培, 赵葵东, 刘家润, 解国爱, 徐积辉, 张志辉. 江西银山铅锌矿床闪锌矿与石英流体包裹体对比研究[J]. 岩石学报, 2011, 27(5): 1387-1396.
WANG Guo-guang, NI Pei, ZHAO Kui-dong, LIU Jia-run, XIE Guo-ai, XU Ji-hui, ZHANG Zhi-hui. Comparison of fluid inclusions in coexisting sphalerite and quartz from Yinshan deposit, Dexing, northeast Jiangxi Province[J]. Acta Petrologica Sinica, 2011, 27(5): 1387-1396.
- [6] 韩润生, 李 波, 倪 培, 邱文龙, 王旭东, 王天刚. 闪锌矿流体包裹体显微红外测温及其矿床成因意义—以云南会泽超大型富锗银铅锌矿床为例[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 2016, 46(1): 91-104.
HAN Run-sheng, LI Bo, NI Pei, QIU Wen-long, WANG Xu-dong, WANG Tian-gang. Infrared micro-thermometry of fluid inclusions in sphalerite in and geological significance of Huize super-large Zn-Pb-(Ge-Ag) deposit, Yunnan Province[J]. Journal of Jilin University (Earth Science Edition), 2016, 46(1): 91-104.
- [7] 李 堃, 刘 凯, 汤朝阳, 段其发. 湘西黔东地区 Zn 地球化学块体特征及锌资源潜力估算[J]. 中国地质, 2013, 40(4): 1270-1277.
LI Kun, LIU Kai, TANG Chao-yang, DUAN Qi-fa. Characteristics of zinc geochemical blocks and assessment of zinc resource potential in western Hunan and eastern Guizhou Province[J]. Geology in China, 2013, 40(4): 1270-1277.
- [8] 夏新阶, 舒见闻. 李梅锌矿床地质特征及其成因[J]. 大地构造与成矿学, 1995, 19(3): 197-204.
XIA Xin-jie, SHU Jian-wen. Geological characteristics of Limei zinc deposit and its genesis[J]. Geotectonica et Metallogenia, 1995, 19(3): 197-204.
- [9] 雷义均, 戴平云, 段其发, 刘阿睢, 陶 明. 鄂西-湘西北地区铅锌矿源层对铅锌矿床产出定位的制约[J]. 桂林理工大学学报, 2013, 33(1): 1-6.
LEI Yi-jun, DAI Ping-yun, DUAN Qi-fa, LIU A-ju, TAO Ming. Constraints of lead-zinc source bed to lead-zinc deposits in western Hubei to northwestern Hunan[J]. Journal of Guilin University of Technology, 2013, 33(1): 1-6.
- [10] 段其发. 湘西—鄂西地区震旦系—寒武系层控铅锌矿成矿规律研究[D]. 武汉: 中国地质大学(武汉), 2014: 124-128.
DUAN Qi-fa. The research of the metallogenic regularity of stratabound zinc-lead deposits from Sinian-Cambrian in the western Hunan and western Hubei[D]. Wuhan: China University of Geosciences (Wuhan), 2014: 124-128.
- [11] 周 云, 段其发, 陈毓川, 唐菊兴, 曹 亮, 彭三国, 甘金木. 湘西花垣铅锌矿田成矿物质来源的 C、O、H、S、Pb、Sr 同位素制约[J]. 地质学报, 2016, 90(10): 2786-2802.
ZHOU Yun, DUAN Qi-fa, CHEN Yu-chuan, TANG Ju-xing,

- CAO Liang, PENG San-guo, GAN Jin-mu. C, O, H, S, Pb and Sr isotope constraints on the metals sources of Huayuan Pb-Zn deposits in western Hunan[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2016, 90(10): 2786–2802.
- [12] 刘文均, 郑荣才. 花垣铅锌矿床成矿流体特征及动态[J]. *矿床地质*, 2000, 19(2): 173–181.
- LIU Wen-jun, ZHENG Rong-cai. Characteristics and movement of ore-forming fluids in the Huayuan lead-zinc deposit[J]. *Mineral Deposits*, 2000, 19(2): 173–181.
- [13] 杨绍祥, 劳可通. 湘西北铅锌矿床碳氢氧同位素特征及成矿环境分析[J]. *矿床地质*, 2007, 26(3): 330–340.
- YANG Shao-xiang, LAO Ke-tong. A tentative discussion on genesis of lead-zinc deposits in northwest Hunan[J]. *Mineral Deposits*, 2007, 26(3): 330–340.
- [14] 周云, 段其发, 唐菊兴, 曹亮, 李芳, 黄惠兰, 甘金木. 湘西地区铅锌矿的大范围低温流体成矿作用—流体包裹体研究[J]. *地质与勘探*, 2014, 50(3): 515–532.
- ZHOU Yun, DUAN Qi-fa, TANG Ju-xing, CAO Liang, LI Fang, HUANG Hui-lan, GAN Jin-mu. The large-scale low-temperature mineralization of lead-zinc deposits in western Hunan: Evidence from fluid inclusions[J]. *Geology and Exploration*, 2014, 50(3): 515–532.
- [15] 段其发, 曹亮, 曾健康, 周云, 汤朝阳, 李堃. 湘西花垣矿集区狮子山铅锌矿床闪锌矿 Rb-Sr 定年及地质意义[J]. *地球科学(中国地质大学学报)*, 2014, 39(8): 977–986.
- DUAN Qi-fa, CAO Liang, ZENG Jian-kang, ZHOU Yun, TANG Chao-yang, LI Kun. Rb-Sr Dating of sphalerites from Shizishan Pb-Zn deposit in Huayuan ore concentration area, western Hunan, and its geological significance[J]. *Earth Science(Journal of China University of Geosciences)*, 2014, 39(8): 977–986.
- [16] 刘文均, 郑荣才. 硫酸盐热化学还原反应与花垣铅锌矿床[J]. *中国科学 D 辑*, 2000, 30(5): 456–464.
- LIU Wen-jun, ZHENG Rong-cai. Thermochemical sulphate reduction and Huayuan Pb-Zn deposit[J]. *Science in China(Series D)*, 2000, 30(5): 456–464.
- [17] 李堃, 吴昌雄, 汤朝阳, 段其发, 于玉帅. 湘西黔东地区铅锌矿床 C、O 同位素地球化学特征及其对成矿过程的指示[J]. *中国地质*, 2014, 41(5): 1608–1619.
- LI Kun, WU Chang-xiong, TANG Chao-yang, DUAN Qi-fa, YU Yu-shuai. Carbon and oxygen isotopes of Pb-Zn ore deposits in western Hunan and eastern Guizhou provinces and their implications for the ore-forming process[J]. *Geology in China*, 2014, 41(5): 1608–1619.
- [18] 罗卫, 尹展, 孔令, 戴塔根. 花垣李梅铅锌矿集区地质特征及矿床成因探讨[J]. *地质调查与研究*, 2009, 32(3): 194–202.
- LUO Wei, YIN Zhan, KONG Ling, DAI Ta-gen. Discussion on the geological features and genesis of the Limei Pb-Zn ore concentration belt in northwestern Hunan Province[J]. *Geological Survey and Research*, 2009, 32(3): 194–202.
- [19] 陈明辉, 胡祥昭, 鲍振襄, 包觉敏. 湖南渔塘铅锌矿集中区地质特征及成矿问题讨论[J]. *地质与勘探*, 2011, 47(2): 251–260.
- CHEN Ming-hui, HU Xiang-zhao, BAO Zheng-xiang, BAO Jue-min. Geological features and metallogenesis of the Yutang Pb-Zn ore concentration belt in Hunan Province[J]. *Geology and Prospecting*, 2011, 47(2): 251–260.
- [20] 周振冬, 王润民, 庄汝礼, 劳可通. 湖南花垣渔塘铅锌矿床矿床成因的新认识[J]. *成都地质学院学报*, 1983(3): 1–19.
- ZHOU Zhen-dong, WANG Run-min, ZHUANG Ru-li, LAO Ke-tong. The genesis of Huanyuan-Yutang lead-zinc deposit, Hunan Province[J]. *Journal of Chengdu College of Geology*, 1983(3): 1–19.
- [21] 刘亚新, 李时谦, 徐惠长, 邓松华. 湖南省热(卤)水矿床成矿控制及成矿规律[J]. *华南地质与矿产*, 2004(3): 31–37.
- LIU Ya-xin, LI Shi-qian, XU Hui-chang, DENG Song-hua. Metallogenetic regularity and ore-controlling factors of hot-brine type ore deposits in Hunan Province[J]. *Geology and Mineral Resources of South China*, 2004(3): 31–37.
- [22] 彭国忠. 湖南花垣渔塘地区层控型铅锌矿床成因初探[J]. *地质科学*, 1986(2): 179–186.
- PENG Guo-zhong. A preliminary discussion on the origin of stratabound lead-zinc deposits in the Yutang region of Huayuan County, Hunan Province[J]. *Geological Sciences*, 1986(2): 179–186.
- [23] 刘文均, 郑荣才, 李元林, 高玲. 花垣铅锌矿床中沥青的初步研究—MVT 铅锌矿床有机地化研究(I)[J]. *沉积学报*, 1999, 17(1): 19–23.
- LIU Wen-jun, ZHENG Rong-cai, LI Yuan-lin, GAO Ling. Study of bitumen in the Huayuan lead-zinc deposit—Organic geochemistry study of MVT lead-zinc deposit[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 1999, 17(1): 19–23.
- [24] 刘文均, 郑荣才. 花垣铅锌矿床包裹体气相组份研究—MVT 矿床有机成矿作用研究(II)[J]. *沉积学报*, 1999, 17(4): 111–117.
- LIU Wen-jun, ZHENG Rong-cai. Research of fluid inclusion gas composition in Huayuan lead-zinc deposit—Organic-mineralization study of MVT lead-zinc deposits(II)[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 1999, 17(4): 111–117.
- [25] 刘文均. 湘黔断裂带的演化及其成矿作用特点[J]. *地质论评*, 1985, 81(3): 224–231.
- LIU Wen-jun. Evolution of Hunan-Guizhou fault zone and the features of mineralization[J]. *Geological Review*, 1985, 81(3): 224–231.
- [26] 叶红专. 黔东湘西寒武纪碳酸盐台地边缘和斜坡沉积特征及大陆边缘构造性质讨论[J]. *中国地质科学研究院院报*, 1991, 23(2): 13–22.
- YE Hong-zhuan. Evolution of the Cambrian carbonate platform

- margin and isotope in east Guizhou and west Hunan—Relationship to tectonics of Yangtze continental margin[J]. *Bulletin of the Chinese Academy of Geological Sciences*, 1991, 23(2): 13–22.
- [27] BODNAR J R. Revised equation and table for determining the freezing point depression of H_2O -NaCl solutions[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1993, 57: 683–684.
- [28] ROEDDER E. Fluid inclusions, reviews in mineralogy (Vol.12)[M]. Chantilly, VA: Mineralogical Society of America, 1984: 644.
- [29] 刘文均, 郑荣才, 李元林, 常嗣和. 花垣铅锌矿床流体包体中的子矿物[J]. 成都理工学院学报(自然科学版), 1997, 24(4): 67–71.
LIU Wen-jun, ZHENG Rong-cai, LI Yuan-lin, CHANG Si-he. Research of the daughter minerals in fluid inclusions of the Huayuan lead-zinc deposit[J]. *Journal of Chendu University of Technology (Natural Science Edition)*, 1997, 24(4): 67–71.
- [30] 刘文均. 花垣铅锌矿床中黑色萤石再研究[J]. 成都理工学院学报(自然科学版), 1999, 26(2): 101–106.
LIU Wen-jun. Restudy of the black fluorite in the Huayuan Pb-Zn deposit[J]. *Journal of Chendu University of Technology (Natural Science Edition)*, 1999, 26(2): 101–106.
- [31] LEACH D L, SANGSTER D F, KELLEY K D, ROSS R L, GARVEN G, ALLEN C R. Sediment-hosted lead-zinc deposits: A global perspective[J]. *Economic Geology*, 2005, 100: 561–607.
- [32] 张长青, 毛景文, 余金杰, 李厚民. 四川甘洛赤普铅锌矿床流体包裹体特征及成矿机制初步探讨[J]. 岩石学报, 2007, 23(10): 2541–2552.
ZHANG Chang-qing, MAO Jing-wen, YU Jin-jie, LI Hou-min. Study on fluid inclusion and the metallogenetic mechanism of Chipu Pb-Zn deposit in Sichuan, China[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2007, 23(10): 2541–2552.
- [33] 吴越. 川滇黔地区 MVT 铅锌矿床大规模成矿作用的时代与机制[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2013: 60–120.
WU Yue. The age and ore-forming process of MVT deposits in the boundary area of Sichuan-Yunnan-Guizhou provinces, southwest China[D]. Beijing: China University of Geosciences(Beijing), 2013: 60–120.
- [34] MACHEL H G. Bacterial and thermochemical sulfate reduction in diagenetic settings—Old and new insights[J]. *Sedimentary Geology*, 2001, 140(1/2): 143–175.
- [35] WILKINSON J J. Fluid inclusions in hydrothermal ore deposits[J]. *Lithos*, 2001, 55(1): 229–272.
- [36] MACQUEEN R W, POWELL T G. Organic geochemistry of the Pine Point lead-zinc ore field and region, Northwest Territories, Canada[J]. *Economic Geology*, 1983, 78(1): 1–25.
- [37] LEACH D L. Genesis of the Ozark Mississippi Valley-type metallogenic province, Missouri, Arkansas, Kansas, and Oklahoma, USA. In: *Sediment-hosted Zn-Pb ores*[M]. Berlin: Springer, 1994: 104–138.
- [38] THOMAS J, ANDERSON G M. The role of thermochemical sulfate reduction in the origin of Mississippi Valley-type deposits I. Experimental results[J]. *Geofluids*, 2008, 8(1): 16–26.
- [39] ANDERSON G M, THOMAS J. The role of thermochemical sulfate reduction in the origin of MVT deposits II. Carbonate-sulfide relationships[J]. *Geofluids*, 2008, 8(1): 27–34.
- [40] TANG Y C, ELLIS G S, ZHANG T W, JIN Y B. Effect of aqueous chemistry on the thermal stability of hydrocarbons in petroleum reservoirs[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, 69(10): 559.
- [41] AMRANI A, ZHANG T W, MA Q S, TANG Y C. The role of labile sulfur compounds in thermochemical sulfate reduction[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2008, 72(12): 2960–2972.
- [42] ZHANG T W, AMRANI A, ELLIS G S, MA Q S, TANG Y C. Experimental investigation on thermochemical sulfate reduction by H_2S initiation[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2008, 72(14): 3518–3530.
- [43] 张水昌, 朱光有, 何坤. 硫酸盐热化学还原作用对原油裂解成气和碳酸盐岩储层改造的影响及作用机制[J]. 岩石学报, 2011, 27(3): 809–826.
ZHANG Shui-chang, ZHU Guang-you, HE Kun. The effects of thermochemical sulfate reduction on occurrence of oil-cracking gas and reformation of deep carbonate reservoir and the interaction mechanisms[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2011, 27(3): 809–826.
- [44] 张水昌, 帅燕华, 何坤, 米敬奎. 硫酸盐热化学还原作用的启动机制研究[J]. 岩石学报, 2012, 28(3): 739–748.
ZHANG Shui-chang, SHUAI Yan-hua, HE Kun, MI Jing-kui. Research on the initiation mechanism of thermochemical sulfate reduction (TSR)[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2012, 28(3): 739–748.
- [45] 尹福光, 许效松, 万方, 陈明. 华南地区加里东期前陆盆地演化过程中的沉积响应[J]. 地球学报, 2001, 22(5): 425–428.
YIN Fu-guang, XU Xiao-song, WAN Fang, CHEN Ming. The sedimentary response to the evolutionary process of Caledonian foreland basin system in south China[J]. *Acta Geoscientia Sinica*, 2001, 22(5): 425–428.
- [46] ANDERSON G M. Precipitation of Mississippi Valley-type ores[J]. *Economic Geology*, 1975, 70(5): 937–942.
- [47] GIORDANO T H. Transport of Pb and Zn by carboxylate complexes in basinal ore fluids and related petroleum-field brines at 100 °C: The influence of pH and oxygen fugacity[J]. *Geochemical Transactions*, 2002, 3(8): 56–72.

Fluid inclusions investigation of Tudiping Pb-Zn deposit, Huayuan orefield, western Hunan: Implications for ore-forming mechanism

ZHOU Hao-di^{1,2}, SHAO Yong-jun¹, WEI Han-tao¹, XIONG Yi-qu¹, ZHENG Ming-hong^{1,3}, ZHANG Yu^{1,4}

(1. Key Laboratory of Metallogenic Prediction of Nonferrous Metals and Geological Environment Monitoring, Ministry of Education, Central South University, Changsha 410083, China;

2. Hunan Key Laboratory of Land and Resources Evaluation and Utilization, Hunan Planning Institute of Land and Resources, Changsha 410007, China;

3. Non-Ferrous Metals and Nuclear Industry Geological Exploration Bureau of Guizhou, Guiyang 550005, China;

4. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Detailed field investigation and petrological observation on the Tudiping Pb-Zn deposit indicated that the mineralization could be subdivided into three stages: (I) sphalerite-dolomite, (II) sphalerite-galena-barite-fluorite and (III) galena-calcite stages. A comparative investigation was performed on fluid inclusions trapped in sphalerite and coexisting gangue minerals, by (infrared) microthermometry and laser Raman analysis. The results reveal that the ore-forming fluid is a moderate-low temperature, moderate-high salinity NaCl-MgCl₂-H₂O system with considerable amounts of CaCl₂ at stage I and II, and a low temperature and moderate salinity NaCl-H₂O system at stage III. The vapor phase composition comprises H₂O, CH₄ and H₂S, and the concentrations of the reductive gas increase from stage I to II and decrease from stage II to III. Both fluid inclusions trapped in sphalerite and coexisting gangue minerals are featured by fluid mixing and oxygen fugacity change, indicative of being derived from the same fluid system. However, an evolution delay was found in fluid inclusions trapped in sphalerite. The ore deposition is related to thermochemical sulfate reduction (TSR) under the background of fluid mixing at stages I and II, and influenced by dilution and cooling resulting from meteoric water at stage III. The coupling effect between TSR and carbonate dissolution plays a significant role in the ore deposition mechanism of the Tudiping Pb-Zn deposit.

Key words: ore-forming fluid; lead-zinc deposit; Tudiping; ore deposition; thermochemical sulfate reduction

Foundation item: Projects(2016zzts441, 2016zzts082) supported by Fundamental Research Funds for the Central Universities of Central South University, China; Project(12120114052201) supported by China Geological Survey Integrated Exploration Project; Project(2015CX008) supported by Project of Innovation- driven Plan in Central South University, China

Received date: 2017-01-03; **Accepted date:** 2017-05-18

Corresponding author: SHAO Yong-jun; Tel: +86-13973149482; E-mail: shaoyongjun@126.com

(编辑 何学锋)