

文章编号: 1000-4734(2023)04-0453-16

# 黔西北青山铅锌矿床矿物学特征及其指示意义

孟松宁<sup>1,2</sup>, 孟郁苗<sup>2\*</sup>, 黄小文<sup>2</sup>, 李伦<sup>3</sup>, 张鑫<sup>4</sup>

(1. 成都理工大学 地球科学学院, 四川 成都 610059; 2. 中国科学院 地球化学研究所 矿床地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550081; 3. 贵州省有色金属和核工业地质勘查局 二总队, 贵州 六盘水 553004; 4. 昆明理工大学 国土资源工程学院, 云南 昆明 650000)

**摘要:** 青山矿床位于黔西北威宁—水城成矿带, 为黔西北矿集区典型的铅锌多金属矿床。本文通过野外调查结合室内光学显微镜、场发射扫描电镜、激光-拉曼和电子探针分析, 对青山铅锌矿床黄铁矿、白铁矿和闪锌矿进行了详细的结构和成分研究。结果表明, 认为矿床经历了多期次流体成矿事件, 水岩(或流体-矿物)反应及温度的变化可能对矿石沉淀具有重要作用。矿床形成经历了早期成矿阶段(S1)、主要成矿阶段(S2)和晚期成矿阶段(S3)。将矿床中黄铁矿划分了5个世代、闪锌矿划分了3个世代、白铁矿划分了2个世代、方铅矿划分了2个世代、方解石划分了2个世代。S1阶段以形成Py1、Mrc1、Py2和Gn1为主, S2阶段以形成Py3、Py4、Sp1、Sp2、Gn2、Mrc2和Cal1为主, S3阶段以形成Sp3、Py5和Cal2为主。黄铁矿整体相对富集As、Ge、Pb、Au等, 贫Co、Ni、Cu等, As和Au可能以类质同像的形式赋存在黄铁矿中; 闪锌矿整体相对富集Fe、Cd、Ge、Cl等, 贫Mn、In、Hg、Sb等, Fe和Cd可能以类质同像的形式赋存在闪锌矿中。S1阶段流体在演化过程中具有温度增加、过饱和度增加的趋势, 促进了白铁矿向黄铁矿的转化, 且成矿元素铅得到初步富集。S2阶段成矿流体处于中温的环境下, 与围岩发生了强烈的水岩相互作用, 萃取围岩中的As及部分成矿元素。在S2阶段早期成矿流体处于温度较高, 环境较稳定的条件下; 而到了后期成矿环境发生动荡, 温度下降, 并且此过程一直持续到S3阶段。

**关键词:** 青山铅锌矿床; 黄铁矿; 闪锌矿; 结构; 化学组成; 贵州

**中图分类号:** P579; P618.401 **文献标识码:** A **doi:** 10.16461/j.cnki.1000-4734.2023.43.040

**第一作者:** 孟松宁, 男, 1998年生, 硕士研究生, 矿床地球化学研究. E-mail: mengsongning@mail.gyig.ac.cn

## Mineralogical characteristics of the Qingshan lead-zinc deposit in the northwestern Guizhou and their indicative significances

MENG Song-ning<sup>1,2</sup>, MENG Yu-miao<sup>2\*</sup>, HUANG Xiao-wen<sup>2</sup>, LI Lun<sup>3</sup>, ZHANG Xin<sup>4</sup>

(1. College of Earth Sciences, Cheng University of Technology, Chengdu 610059, China;

2. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Science, Guiyang 550081, China;

3. Team 2, Non-Ferrous Metals and Nuclear Industry Geological Exploration Bureau of Guizhou, Liupanshui 553004, China;

4. Faculty of Resources Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650000, China)

**Abstract:** The Qingshan lead-zinc deposit, located in the Weining—Shuicheng metallogenic belt, is a typical Pb-Zn polymetallic deposit in the northwestern Guizhou deposit concentrated area. In this paper, the textures and compositions of pyrite, marcasite and sphalerite of the Qingshan deposit have been studied in detail through the field investigation combined with the optical microscope, analytical methods of the field emission scanning electron microscope, Laser Raman spectrometer, and electron probe microanalyzer. It is concluded that the deposit was formed by multi-stage fluid mineralization events. Water-rock (or fluid-mineral) reactions and temperature changes could have played important roles in the ore precipitation process. Three mineralization stages in the deposit have been classified. They include the early

**收稿日期:** 2022-11-17

**基金项目:** 贵州省省级科技计划项目资助(编号: 黔科合基础-ZK[2023]重点050); 科技部重点专项(编号: 2021YFC2900300); 国家自然科学基金项目(编号: 42073043); 中国科学院百人计划项目(编号: Y9CJ034000; E2CR011000); 国家自然科学基金贵州省后补助经费(编号: GZ2020SIG)

\* 通讯作者, E-mail: mengyumiao@vip.gyig.ac.cn

mineralization stage (S1), main mineralization stage (S2) and late mineralization stage (S3). Five generations of pyrites (Py1 to Py5), three generations of sphalerites (Sp1 to Sp3), two generations of marcasites (Mrc1 and Mrc2), two generations of galenas (Gn1 and Gn2) and two generations of calcites (Cal1 and Cal2) have been identified. The Py1, Mrc1, Py2 and Gn1 were mainly formed in Stage S1; The Py3, Py4, Sp1, Sp2, Gn2, Mrc2 and Cal1 were mainly formed in Stage S2; The Sp3, Py5 and Cal2 were mainly formed in Stage S3. Pyrite is relatively rich in As, Ge, Pb and Au, but poor in Co, Ni and Cu. As and Au occurred possibly as isomorphic substitution in pyrites (Py4 and Py5). Sphalerite is relatively rich in Fe, Cd, Ge, Cl, but poor in Mn, In, Hg, Sb and other trace elements. Fe and Cd occurred possibly as isomorphic substitution in sphalerites (Sp2 and Sp3). The increase of temperature and supersaturation of fluid in the S1 stage fluid evolution process promoted the transformation of marcasite to pyrite, and the primary enrichment of the ore-forming element lead. The S2 stage ore-forming fluid with moderate temperature had strongly interacted with wallrocks (water-rock interaction) which caused the leaching of As and partial ore-forming elements. In the early S2 stage, the ore-forming fluid was in relatively high temperature and relatively stable environment. In the late S2 stage, the ore-forming environment was unstable and the temperature was decreased. This process continued until the S3 stage.

**Keywords:** Guizhou; Qingshan lead-zinc deposit; Pyrite; Sphalerite; Texture; Chemical composition

青山铅锌矿床位于扬子板块西南缘, 隶属川滇黔矿集区黔西北铅锌成矿带中威宁—水城(背斜)成矿亚带(图 1a)。该矿床在 20 世纪 80 年代以前一直作为小型铅锌矿床被开采, 但经过多次地质勘查, 查明青山铅锌矿床的矿石储量大于 30 万吨, 实际已达中型规模<sup>[1]</sup>。铅平均品位约为 7.72%, 锌平均品位约为 32.62%, 总体上锌多铅少<sup>[2-3]</sup>。因其品位较高, 成为该区的重要矿床之一<sup>[1,4]</sup>。

青山铅锌矿床主要赋存于石炭系马平群顶部的灰岩和二叠系梁山组的砂页岩中以及二者的接触部位<sup>[2,5-6]</sup>。前人对该矿床的地质特征、成矿时代和成矿物质来源等开展了研究工作。毛健全和王华云等获得铅同位素模式年龄在 287~444 Ma, 指示成矿时代可能为奥陶纪-石炭纪<sup>[2]</sup>, 而欧锦秀和郑传仑获得矿石铅同位素模式年龄对应的地质年代为二叠纪-侏罗纪<sup>[5,7]</sup>。赋矿地层岩石地球化学数据和化探结果均表明, 赋矿碳酸盐地层是矿源层的可能性较小, 成矿物质可能来源于深部更古老地层<sup>[2,4-5]</sup>; 方解石的 C-O 同位素和闪锌矿 S-Pb-Sr 同位素组成表明成矿流体具有多来源特征<sup>[2,4-6]</sup>。成矿时代和成矿物质来源的不确定性导致了矿床成因的争议。欧锦秀和郑传仑认为青山铅锌矿床成矿年龄晚于赋矿地层, 顺层产出, 与辉绿岩时空关系密切, 且辉绿岩中 Pb 和 Zn 含量较高, 认为该矿床可能为与岩浆作用有关的后成层控矿床<sup>[5,7]</sup>; 而陈大<sup>[2]</sup>和金中国等<sup>[8]</sup>从区域地质演化角度出发, 认为该矿床形成于区域性张性裂谷环境, 受断陷盆地边缘同生断裂控制, 与国内外众多海底喷流沉积型铅锌矿床特征相似。此外, 还有一些研究基于矿床地质特征、矿石中包裹体、部分微量元素和同位素数据, 对青山铅锌矿床形成过程进行了探讨<sup>[9-11]</sup>。本文通过野外地质考察结合详细的矿物学研究, 划分成矿阶段及矿物世代, 借助扫描电镜和电子探针研究不同世代黄铁矿和闪锌矿的微观结构和主微量元素组成, 探讨成矿过程中不同金属硫化物的形成环境, 示踪成矿过程, 制约矿床成因。

## 1 区域地质

根据地质演化历史差异, 矿床所在的黔西北地区可分为始于晚奥陶世末都匀运动的 NW 向垭都—蟒碛深大断裂构造带(成矿亚带)、早泥盆世威水断陷构造带、早石炭世 NW 向威宁—水城紧密褶皱构造带(成矿亚带)、NE 向银厂坡—云炉河断裂构造带(成矿亚带)。这些构造带构成了黔西北北西向构造的基本轮廓, 并控制着该区铅锌矿床的展布(图 1b)<sup>[12-14]</sup>。

黔西北地区地层具有典型的二元结构, 即由基底和盖层组成。基底主要由太古宙地层、古元古代中深变质杂岩、中元古代变质细碎屑岩夹变质火山沉积岩、新元古代碳酸盐岩和浅变质碎屑岩组成<sup>[12-13,15]</sup>。沉积盖层出露震旦系至侏罗系地层, 其中石炭、二叠、三叠系地层出露完全、沉积厚度大、

分布广, 但部分地层如白垩系、奥陶系、中上志留统、下泥盆统地层缺失, 第三系和第四系沉积物在区内零星分布, 岩性以碳酸盐岩为主, 砂岩和页岩次之<sup>[12-13]</sup>。火成岩以二叠纪峨眉山玄武岩和辉绿岩最为普遍<sup>[12-13]</sup>。震旦系至二叠系地层均有矿床(点)产出, 其中石炭系碳酸盐岩是主要赋矿围岩<sup>[12-13,15]</sup>。

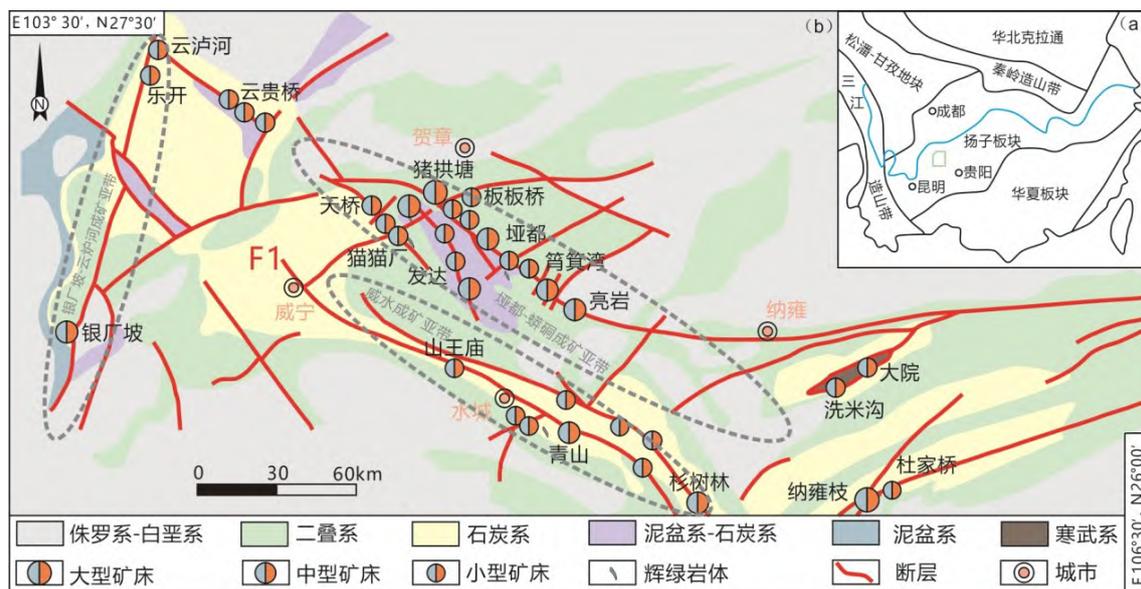


图1 a. 黔西北铅锌矿集区所处大地构造位置; b. 黔西北铅锌矿集区地质简图及青山铅锌矿床所在位置(据何志威<sup>[16]</sup>修改)

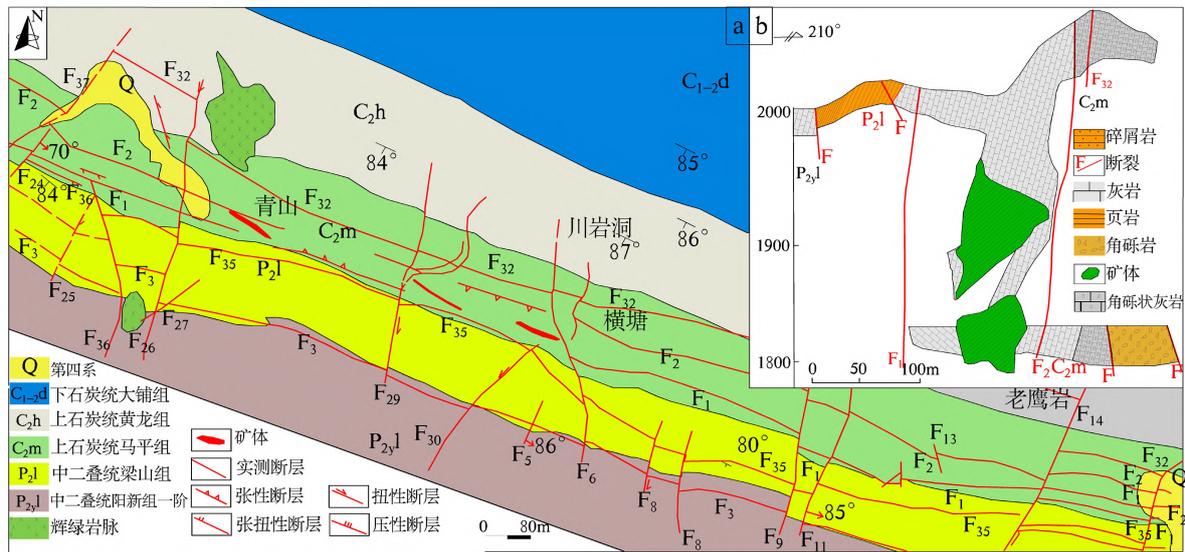
Fig. 1. A tectonic map showing position of the northwestern Guizhou Pb-Zn deposit concentrated area (a) and geological sketch map for the northwestern Guizhou Pb-Zn deposit concentrated area with location of the Qingshan Pb-Zn deposit (b).

## 2 矿床地质

青山铅锌矿床位于贵州省六盘水市东 10 km, 处于威宁—水城背斜(威水背斜)南西翼, 被黔西北威宁—水城紧密褶皱带控制<sup>[4-5]</sup>。威水背斜内发育了一系列与走向平行的断层, 其中 F1 断层沿威水背斜走向平行分布且长度和深度均很大, 是成矿的有利场所<sup>[5]</sup>。这些断层共同控制着威宁—水城铅锌成矿带中的青山、杉树林、银矿包、上石龙、白马碛和黄家大山等众多矿床(点)展布<sup>[1,4-5]</sup>(图 1)。青山矿床位于区内纵断层 F1 和横断层 F26、斜交断层 F28 的相交部位(图 2a)<sup>[5]</sup>。

青山铅锌矿床分为青山主矿段和横塘大岩碛矿段两部分矿体, 青山矿体主要由 13#、14#、15#和 16#矿段构成, 其中 13#和 15#为主矿体<sup>[2]</sup>。矿区内出露地层由老至新分别为中石炭统黄龙群( $C_2hn$ )、上石炭统马平群( $C_3mp$ )、下二叠统梁山组( $P_1l$ )和下二叠统栖霞组( $P_1q$ )。矿区除下二叠统梁山组主要岩性为砂岩夹碳质页岩、钙质泥岩外, 其他地层均为灰岩<sup>[12]</sup>。主矿体主要赋存在上石炭统马平群( $C_3mp$ )顶部的石灰岩及泥灰岩中, 次要矿体产于二叠统梁山组底部( $P_1l$ )的泥灰岩透镜体下部以及二者接触部位(图 2a、b)<sup>[4-5,8]</sup>。在青山铅锌矿床主矿体的南部和北部出露辉绿岩体, 南部辉绿岩体距主矿体约 200 m, 产于二叠系下统栖霞组中, 形似“牛头”状; 北部辉绿岩体距主矿体约 100 m, 侵位于中石炭统黄龙群和上石炭统马平群交界部位, 形似“哑铃”状(图 2a)<sup>[5]</sup>。

矿床内矿物组成较为简单, 主要矿物有黄铁矿、闪锌矿和方铅矿、方解石、白云石, 次为白铁矿、白铅矿、重晶石、萤石、黄铜矿和表生矿物菱镁矿和褐铁矿等<sup>[4-5,8]</sup>。矿石以硫化物矿石为主, 有少量氧化矿石, 主要呈块状、角砾状、条带状、浸染状、皮壳状、气孔状、晶洞状等构造<sup>[2,4-5]</sup>, 结构主要为交代残余、骸晶、共边、胶状、半自形-它形晶粒状、压碎结构等<sup>[4-5,8]</sup>。围岩蚀变可见黄铁矿化、碳酸盐化、硅化、重晶石化和绿泥石化等<sup>[1-2,5,7]</sup>。



a. 青山铅锌矿床地质简图; b. 青山铅锌矿床主矿体剖面图

图2 青山铅锌矿床地质简图(据宋丹辉等<sup>[3]</sup>修改)

Fig. 2. Geological sketch map for the Qingshan lead-zinc deposit.

### 3 样品采集和分析方法

样品采自青山铅锌矿床青山主井原矿,共15件样品,均以金属硫化物矿石为主,部分矿石发生氧化。首先将样品编号、清洗干净,磨制光薄片在光学显微镜下进行矿相学观察,初步判断矿物组合和结构。然后采用场发射扫描电镜对15件样品中7件有代表性样品进行背散射图像观察和能谱分析,确定矿物共生组合和硫化物的显微结构。对疑似同质多像变体矿物进行激光拉曼测定,确定矿物种类。对不同世代的黄铁矿和闪锌矿进行电子探针主微量元素测试。光学显微镜、扫描电镜、电子探针和激光拉曼实验分析均在中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室完成。

光学显微镜为德国徕卡公司生产的DM2700p,先将光薄片放入载物台固定,先以5倍物镜进行全面观察,然后提升倍数以10倍和20倍物镜进行局部细致观察;扫描电镜型号为日本电子公司生产的JSM-7800F,开始实验前使用真空碳喷雾器先将光薄片进行喷碳处理,以此增加导电性,将喷好碳的光薄片放入真空载物台,每次放入2件光薄片,加速电压为10~15 kV,电子束流为10 nA,竖斑直径为1 μm,调好实验参数后进行背散射电子图像(BSE)观察和能谱数据分析,以此获得矿物微区形貌特征和矿物半定量成分<sup>[17-18]</sup>;激光-拉曼实验使用的是英国雷尼绍公司生产的in Via Reflex显微共焦拉曼光谱仪(LabRAM HR Evolution),配有徕卡20倍物镜的开放空间显微镜,本实验以单点扫描分析为主,先将光薄片置于载物台上,光斑直径约为2 μm,每次采集时间为20 s,实验参数调好后,开始采集光谱,从而得到目标矿物拉曼光谱图中的特征峰,以此对矿物进行定性分析<sup>[19]</sup>;电子探针型号为日本电子公司生产的JXA-8230EPMA,实验前使用真空碳喷雾器将光薄片进行喷碳处理,以此增加导电性,将喷好碳的光薄片放入真空载物台,每次实验放入4件光薄片,实验加速电压为25 kV,电子束流为10 nA,竖斑直径为1~10 μm,测试方法依据《电子探针定量分析方法通则》(GB/T 15074-2008)。

## 4 结果

### 4.1 矿相学特征

青山铅锌矿床矿物组成较为简单,矿石矿物以硫化物为主,主要为黄铁矿、白铁矿、闪锌矿和方铅矿,脉石矿物主要为方解石(图3~5),矿石构造以充填构造和交代构造为主(图4),镜下结构较

为复杂,具体结构见以下描述。

黄铁矿的反射色为黄色,颗粒大小差别较大(图5)。根据矿物共生组合、内部结构、溶蚀交代和穿插关系将黄铁矿分为5个世代。Py1颗粒较大( $>1\text{ mm}$ ),常呈半自形-它形,且被后期流体交代严重(图5a-b)。Py2颗粒( $<1\text{ mm}$ ),常呈它形,颗粒内部裂隙较多,多沿Py1边缘增生(图5a-b、i-j)。Py3颗粒较小( $<100\text{ }\mu\text{m}$ ),常呈自形,横切面为四边形,多呈单晶,部分呈聚晶(图5a、c、e)。Py4颗粒较大( $>100\text{ }\mu\text{m}$ ),常呈它形聚晶,内部震荡环带结构明显(图5k-1)。Py5颗粒较小( $<100\text{ }\mu\text{m}$ ),常呈自形一半自形,横切面为五边形,多呈单晶且内部具有震荡环带(图5f、n-o)。

白铁矿具多色性,反射色呈黄白色和浅蓝色(图5a-b)。根据矿物共生组合和颗粒大小将白铁矿分为2个世代。Mrc1颗粒较大( $>1\text{ mm}$ ),常呈自形-它形,多与Py1共生(图5a-b、g-j)。Mrc2颗粒较小( $<100\text{ }\mu\text{m}$ ),常呈自形-半自形,多与Py3共生(图5e)。

闪锌矿反射色呈灰蓝色,内反射色呈红棕色、黄棕色和白色(图5a-d)。根据矿物共生组合、溶蚀交代、颗粒大小和穿插关系将闪锌矿分为3个世代。Sp1颗粒较大( $>1\text{ mm}$ ),常呈半自形-它形,内部裂隙和孔洞较多,且常被方解石充填交代(图5a、c-e)。Sp2颗粒较大( $>1\text{ mm}$ ),常呈半自形-它形,内部较均一(图5k-1)。Sp3颗粒较小( $<50\text{ }\mu\text{m}$ ),常呈它形分布在方解石中(图5f、m-o)。

方铅矿反射色呈白色和灰白色,无内反射(图5a-e)。根据矿物共生组合、颗粒大小将方铅矿分为2个世代。Gn1颗粒较小( $<50\text{ }\mu\text{m}$ ),呈它形,常与Py1和Mrc1颗粒伴生(图5g、i)。Gn2颗粒较大( $>100\text{ }\mu\text{m}$ ),呈它形,常与Sp1、Sp2和Py3伴生(图5c-e)。

方解石反射色为灰色,具菱形解理,根据矿物共生组合将方解石分为2个世代。Cal1内部较均一,Cal2内部多伴生Sp3和Py5(图5m-o)。

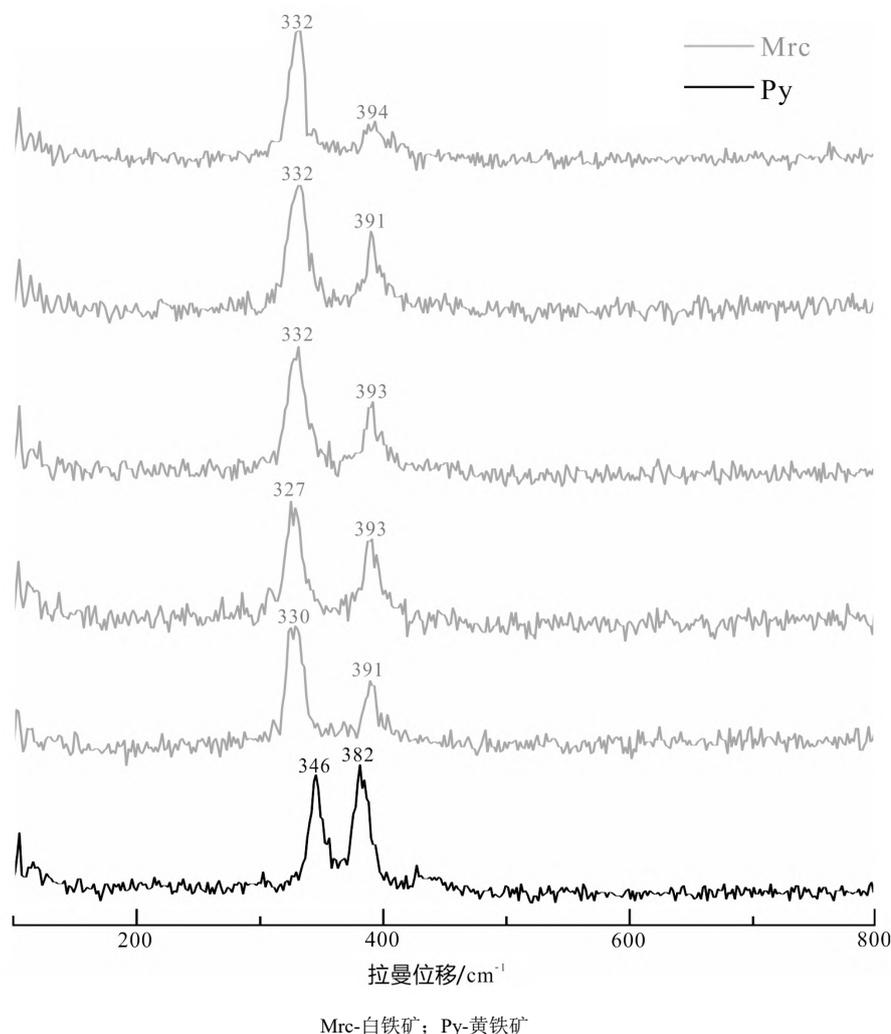
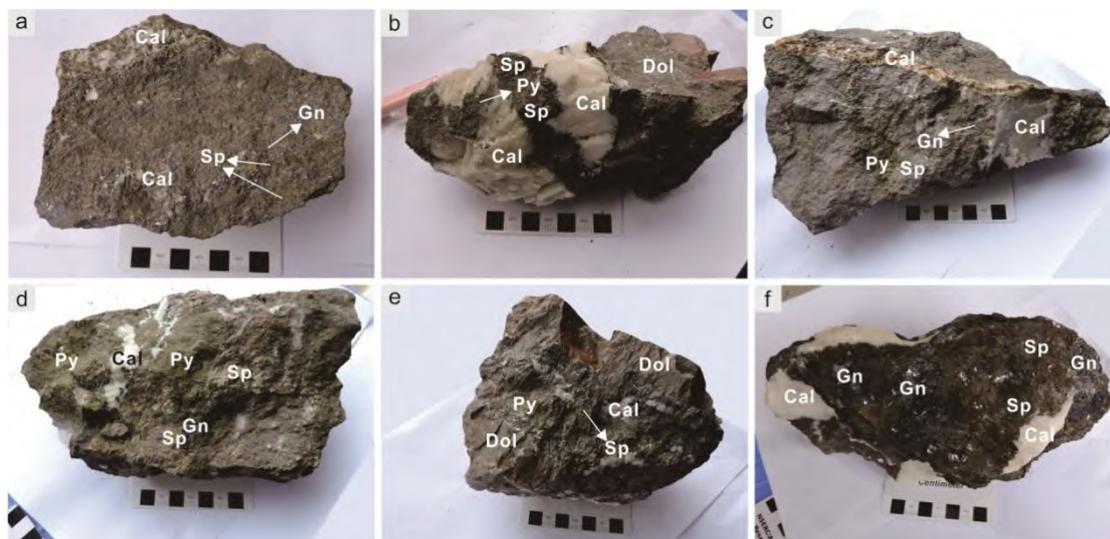


图3 青山铅锌矿床黄铁矿和白铁矿激光拉曼光谱图

Fig. 3. Laser Raman spectra for pyrites and marcasites from the Qingshan lead-zinc deposit.



Py-黄铁矿；Sp-闪锌矿；Gn-方铅矿；Cal-方解石；Dol-白云石

a. Qs-20-2 块状矿石；b. Qs-20-11 为脉状矿石；c. Qs-20-12 浸染状矿石；d. Qs-20-13 浸染状矿石；e. Qs-20-13-1 脉状矿石；f. Qs-20-16 块状矿石

图 4 青山铅锌矿床典型矿石手标本照片

Fig. 4. Photos for typical hand specimens of ores from the Qingshan lead-zinc deposit.

## 4.2 黄铁矿、白铁矿和闪锌矿的化学组成

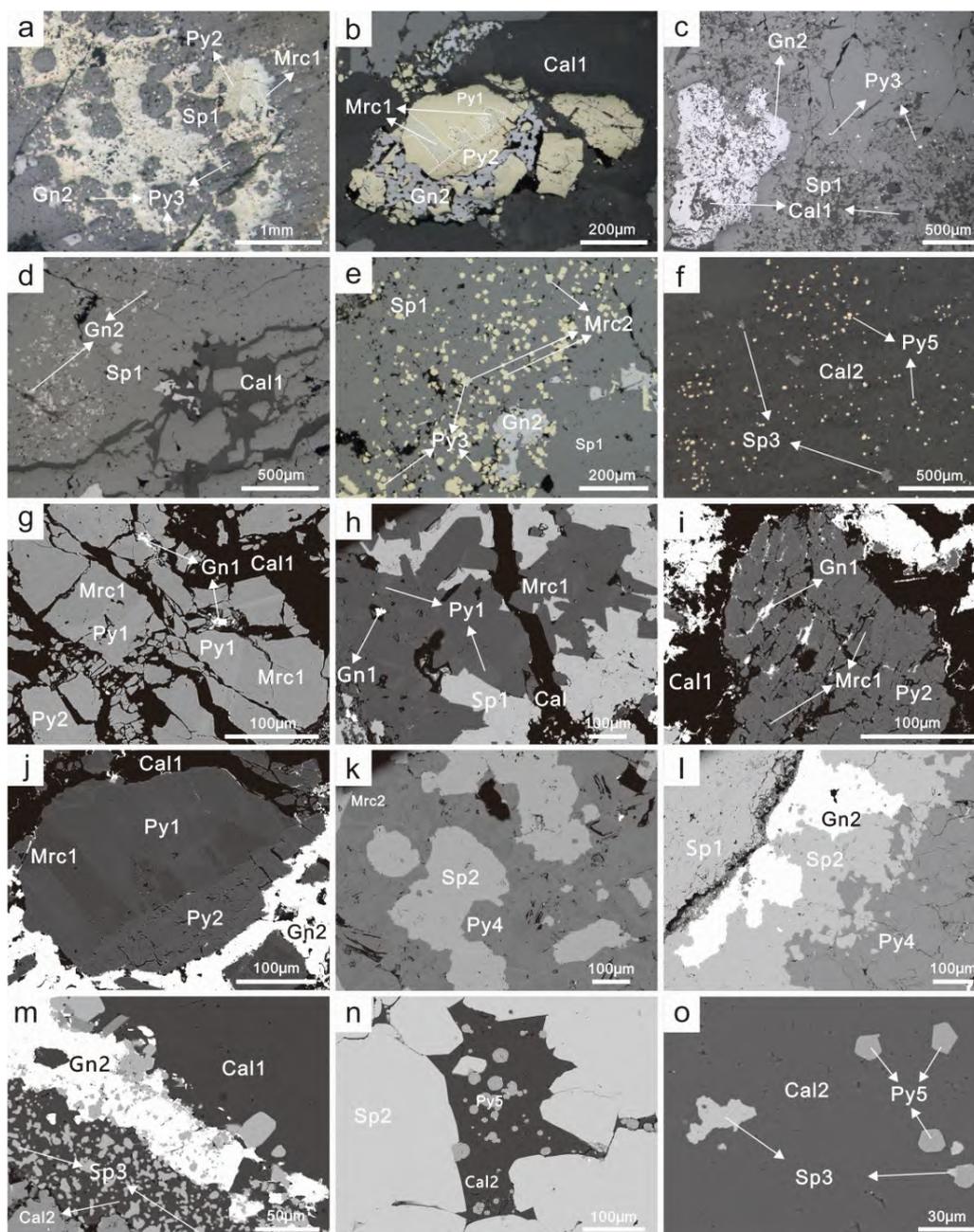
本次电子探针所测的矿物主要为不同世代和不同结构的黄铁矿、白铁矿和闪锌矿。黄铁矿主要为 Py1、Py2、Py4 和 Py5；白铁矿为 Mrc1；闪锌矿主要为 Sp2 和 Sp3。

### 4.2.1 黄铁矿和白铁矿化学组成

EPMA 点分析结果显示：Py1 的  $w(\text{Fe})$  为 46.0%~50%，均值 46.8%， $w(\text{S})$  为 53.0%~53.8%，均值 53.5% ( $n=8$ )；Py2 的  $w(\text{Fe})$  为 45.3%~46.2%，均值 45.8%， $w(\text{S})$  为 53.6%~54.2%，均值 53.9% ( $n=3$ )；Py4 的  $w(\text{Fe})$  为 45.0%~46.6%，均值 46.1%， $w(\text{S})$  为 50.0%~53.9%，均值 52.9% ( $n=20$ )；Py5 的  $w(\text{Fe})$  为 44.9%~46.6%，均值 45.9%， $w(\text{S})$  为 48.8%~53.7%，均值 52.6% ( $n=11$ ) (表 1)。与黄铁矿 Fe 和 S 理论标准值 ( $w(\text{Fe})$  为 46.55%， $w(\text{S})$  为 53.45%) 相比<sup>[20]</sup>，Py1 的 Fe 含量略高，S 含量变化不大，体现出富 Fe 特征；Py2 的 Fe 含量略低于理论值，S 含量略高于理论值，具备富 S 亏 Fe 特征；Py4 和 Py5 的 Fe 和 S 含量均略低于理论值，体现出亏 S 亏 Fe 特征；Mrc1 的  $w(\text{Fe})$  为 45.8%~46.4%，均值 46.1%， $w(\text{S})$  为 52.8%~53.8%，均值 53.3% ( $n=12$ ) (表 1)。

微量元素方面，Py1 的  $w(\text{Ge})$  为 0.01%~0.04%，均值 0.03% ( $n=4$ )， $w(\text{Au})$  为 0.02%~0.05%，均值 0.03% ( $n=3$ )。Mn、Co、Ni、Cu、Hg、As、Ga、Se、Pb、Ag、Sb、In、Tl 含量均很低，其中 As、Se 和 In 有 1 至 2 个点高于检测限，其余均低于检测限 (表 1)。Py2 的 As 含量均值为 0.10%，Mn、Co、Ni、Cu、Hg 等元素含量均很低，其中 Mn、Au、Pb、Sb 有 1 个点高于检测限外，其余均低于检测限 (表 1)。Py4 和 Py5 整体富 As，Py4 的  $w(\text{As})$  为 0.02%~3.21%，均值 0.93% ( $n=20$ )，Py4 的  $w(\text{Pb})$  为 0.02%~0.34%，均值 0.09% ( $n=7$ )， $w(\text{Au})$  为 0.02%~0.06%，均值 0.04% ( $n=6$ )；Mn、Co、Ni、Cu、Hg 等微量元素含量均很低，其中 Mn、Cu、Ge、Se、Ag 和 In 含量有 1 至 2 个点位含量高于检测限，其余均低于检测限 (表 1)。Py5 的  $w(\text{As})$  为 0.30%~6.24%，均值 1.40% ( $n=11$ )， $w(\text{Pb})$  为 0.02%~0.12%，均值 0.05% ( $n=6$ )， $w(\text{Au})$  为 0.02~0.06%，均值 0.04 ( $n=10$ )。Mn、Co、Ni、Cu、Hg 等微量元素含量均很低，其中 Ni、Cu、Ge 和 In 有 1 至 2 个点位含量高于检测限，其余均低于检测限 (表 1)。Mrc1 的  $w(\text{As})$  为 0.04%~0.26%，均值 0.11% ( $n=3$ )， $w(\text{Se})$  为 0.02%~0.03%，均值 0.03 ( $n=4$ )， $w(\text{Pb})$  为 0.05%~

0.17%, 均值 0.11% ( $n=6$ ),  $w(\text{Au})$  为 0.02%~0.05%, 均值 0.03% ( $n=6$ ), Mn、Co、Ni、Cu 等微量元素含量均很低, 其中 Ag、Sb 和 In 有 1 个点位含量高于检测限, 其余均低于检测限 (表 1)。



Py-黄铁矿; Mrc-白铁矿; Sp-闪锌矿; Gn-方铅矿; Cal-方解石

a. Mrc1 和 Py1 共生, Sp1 交代 Py1 和 Mrc1 呈球状, 自形 Py3 和它形 Gn2 发育在 Sp1 中, 反射光; b. Mrc1 和 Py1 共生, 边缘是溶解再沉淀而成的 Py2, 内部裂隙较多, Mrc1 和 Py1 先被 Gn2 交代后被 Cal1 交代, 反射光; c. Sp1 和 Gn2 伴生, 内部部分被 Cal1 交代严重, Py3 呈自形发育在 Sp1 中, 反射光; d. Gn2 呈它形发育在 Sp1 中, Sp1 内部被 Cal1 充填交代, 反射光; e. Mrc2 和 Py3 共生, 自形 Py3 和它形 Gn2 在 Sp1 中伴生, 反射光; f. 半自形-它形 Py5 和它形 Sp3 发育在 Cal2 中, 反射光; g-h. Mrc1 和 Py1 共生, Cal1 沿着 Mrc1 和 Py1 裂隙充填, Gn1 伴生其中, BSE; i. 溶解再沉淀而成的 Py2 内部裂隙较多, 它形 Mrc2 在 Py2 内部呈交代残余结构, BSE; j. Mrc1 和 Py1 共生, Py2 在边缘伴生, 溶解再沉淀结构明显, BSE; k. Py4 和 Mrc2 共生, 且 Py4 内部发育震荡环带, Sp2 交代 Py4 呈球状, BSE; l. Py4 内部发育震荡环带, Sp2 交代 Py4 呈港湾状; m. Sp3 呈它形发育在 Cal2 中, BSE; n. Py5 呈半自形-它形发育在 Cal2 中, Py5 内部发育震荡环带, BSE; o. 自形-半自形 Py5 和它形 Py3 发育在 Cal2 中, BSE

图 5 青山铅锌矿床矿石显微结构照片

Fig. 5. Photomicrographs showing micro-textures of ores from the Qingshan lead-zinc deposit.

表 1 青山铅锌矿床黄铁矿和白铁矿电子探针点分析结果 ( $w_B/\%$ )

Table 1. Electron probe analytical results of pyrites and marcasites from the Qingshan lead-zinc deposit

样品点号	矿物	Fe	Mn	Ni	Cu	Hg	As	Ge	Se	S	Pb	Au	Ag	Sb	In	总计
Qs-20-3-2-01	Py1	46.5	-	-	-	-	-	-	-	53.5	-	-	-	-	-	100.1
Qs-20-3-2-04	Py1	50	-	-	-	-	0.03	0.03	-	53.0	-	0.05	-	-	0.01	99.1
Qs-20-3-2-06	Py1	46.2	-	-	-	-	-	-	-	53.8	-	-	-	-	-	100.0
Qs-20-6-02	Py1	46.4	-	-	-	-	-	0.04	0.02	53.6	-	-	-	-	-	100.1
Qs-20-6-07	Py1	46.1	-	-	-	-	-	-	-	53.7	-	-	-	-	-	99.8
Qs-20-6-10	Py1	46.0	-	-	-	-	-	-	-	53.5	-	-	-	-	-	99.5
Qs-20-6-11	Py1	46.5	-	-	-	-	-	0.02	-	53.6	-	0.03	-	-	-	100.1
Qs-20-6-13	Py1	46.8	-	-	-	-	-	0.01	0.02	53.6	-	0.02	-	-	-	100.4
平均值	Py1	46.8	-	-	-	-	0.03	0.03	0.02	53.5	-	0.03	-	-	0.01	99.9
Qs-20-3-2-02	Mrc1	45.8	-	-	-	-	-	-	-	53.3	-	-	-	-	-	99.2
Qs-20-3-2-03	Mrc1	46.2	-	-	-	-	-	-	-	53.4	-	0.02	-	-	-	99.7
Qs-20-3-2-05	Mrc1	46.1	-	-	-	-	-	-	-	52.9	0.05	0.03	-	-	-	99.1
Qs-20-6-01	Mrc1	46.0	-	-	-	-	-	-	-	53.3	-	0.05	-	-	-	99.4
Qs-20-6-04	Mrc1	46.4	-	-	-	-	-	-	-	53.5	0.10	0.03	-	-	-	100.0
Qs-20-6-06	Mrc1	46.2	-	-	-	-	-	-	0.02	52.8	0.07	0.03	-	-	-	99.1
Qs-20-6-09	Mrc1	46.3	-	-	-	-	-	-	0.03	52.9	0.17	-	-	-	-	98.4
Qs-20-6-12	Mrc1	46.2	-	-	-	-	-	-	0.03	53.3	0.11	-	-	-	-	99.6
Qs-20-6-14	Mrc1	46.4	-	-	-	-	-	-	-	53.0	0.13	-	0.01	-	-	99.5
Qs-20-8-2-24	Mrc1	46.3	-	-	-	-	0.04	-	-	53.5	-	0.03	-	-	-	99.9
Qs-20-8-2-26	Mrc1	46.3	-	-	-	-	0.26	-	0.03	53.6	-	-	-	-	-	100.3
Qs-20-8-2-27	Mrc1	46.0	-	-	-	-	0.04	-	-	53.8	-	-	-	0.01	0.01	99.9
平均值	Mrc1	46.1	-	-	-	-	0.11	-	0.03	53.3	0.11	0.03	0.01	0.01	0.01	99.5
Qs-20-6-05	Py2	46.2	-	-	-	-	-	-	-	54.2	-	-	-	-	-	100.5
Qs-20-8-2-28	Py2	45.3	0.01	-	-	-	0.10	0.05	-	53.6	0.05	-	-	0.01	-	99.2
Qs-20-8-2-29	Py2	46.0	-	-	-	-	0.09	-	-	53.7	-	-	-	-	-	99.8
平均值	Py2	45.8	0.01	-	-	-	0.10	0.05	-	53.9	0.05	-	-	0.01	-	99.8
Qs-20-6-03	Py4	45.0	-	-	0.11	-	3.21	-	-	50.0	0.34	-	-	-	-	98.8
Qs-20-6-08	Py4	46.3	-	-	-	-	0.27	-	-	53.4	0.09	-	-	-	-	100.0
Qs-20-8-2-01	Py4	46.6	-	-	-	-	0.26	-	-	53.3	0.07	-	-	-	-	100.3
Qs-20-8-2-02	Py4	46.1	-	-	-	-	0.82	-	-	52.6	-	-	0.01	-	-	99.6
Qs-20-8-2-03	Py4	46.4	-	-	-	-	0.53	-	-	52.7	-	-	-	-	-	99.6
Qs-20-8-2-04	Py4	45.8	-	-	-	-	2.24	0.03	-	52.0	0.03	-	-	-	-	100.1
Qs-20-8-2-05	Py4	46.3	-	-	-	-	0.02	-	-	53.1	-	-	-	-	-	99.4
Qs-20-8-2-06	Py4	46.2	-	-	-	-	1.18	-	-	52.9	-	-	-	-	-	100.3
Qs-20-8-2-07	Py4	46.2	-	-	-	-	0.26	-	0.01	53.5	-	0.06	-	-	-	100.1
Qs-20-8-2-08	Py4	46.3	-	-	-	-	0.76	-	0.03	53.0	-	0.06	-	-	-	100.2
Qs-20-8-2-09	Py4	46.5	-	-	-	-	0.28	-	-	53.7	-	-	0.01	-	-	100.5
Qs-20-8-2-10	Py4	46.6	-	-	-	-	0.05	-	-	53.7	-	-	-	-	-	100.4
Qs-20-8-2-17	Py4	45.9	0.01	-	-	-	1.46	-	-	52.7	0.03	-	-	-	-	100.1
Qs-20-8-2-18	Py4	45.6	-	-	-	-	2.49	-	-	51.9	-	-	-	-	-	100.0
Qs-20-8-2-19	Py4	45.3	-	-	-	-	2.19	-	-	52.4	-	0.06	-	-	-	100.0
Qs-20-8-2-20	Py4	45.7	-	-	-	-	1.42	-	-	52.5	-	0.02	-	-	0.01	99.6
Qs-20-8-2-21	Py4	46.2	-	-	-	-	0.31	-	-	53.2	0.02	0.02	-	-	-	99.8
Qs-20-8-2-22	Py4	46.4	-	-	-	-	0.90	-	-	53.1	-	-	-	-	-	100.5
Qs-20-8-2-23	Py4	46.5	-	-	-	-	0.02	-	-	53.9	0.04	0.04	-	-	-	100.3
Qs-20-8-2-25	Py4	46.5	-	-	-	-	0.03	0.02	-	53.9	-	-	-	-	-	100.5
平均值	Py4	46.1	0.01	-	0.11	-	0.93	0.03	0.02	52.9	0.09	0.04	0.01	-	0.01	100.0

续表 1

样品点号	矿物	Fe	Mn	Ni	Cu	Hg	As	Ge	Se	S	Pb	Au	Ag	Sb	In	总计
Qs-20-8-2-11	Py5	46.1	-	-	-	-	0.30	0.01	-	53.1	0.04	0.05	-	-	-	99.7
Qs-20-8-2-12	Py5	46.6	-	-	-	-	6.24	-	-	48.8	0.12	0.06	-	-	0.01	99.8
Qs-20-8-2-13	Py5	46.2	-	-	-	-	0.47	-	-	53.0	-	0.04	-	-	-	99.7
Qs-20-8-2-14	Py5	46.0	-	-	-	-	0.80	-	-	53.4	0.07	0.04	-	-	-	100.4
Qs-20-8-2-15	Py5	46.3	-	-	-	-	0.46	-	-	53.7	-	0.05	-	-	-	100.6
Qs-20-8-2-16	Py5	46.0	-	-	-	-	0.33	-	-	53.6	-	0.02	-	-	-	99.9
Qs-20-8-2-30	Py5	44.9	-	0.01	-	-	3.90	-	-	50.9	0.04	0.03	-	-	-	99.8
Qs-20-8-2-31	Py5	45.9	-	-	-	-	0.96	-	-	52.8	0.03	-	-	-	-	99.7
Qs-20-8-2-32	Py5	45.5	-	-	-	-	0.76	-	-	52.9	0.02	0.03	-	-	-	99.3
Qs-20-8-2-33	Py5	45.9	-	-	0.02	-	0.46	-	-	53.2	-	0.02	-	-	-	99.6
Qs-20-8-2-34	Py5	45.9	-	-	-	-	0.73	-	-	53.3	-	0.06	-	-	-	100.0
平均值	Py5	45.9	-	0.01	0.02	-	1.40	0.01	-	52.6	0.05	0.04	-	-	-	99.9

注：“-”表示低于检测限。

EPMA 面扫描结果显示, Py1 和 Mrc1 的主微量元素分布较均匀, Py2 的内部裂隙较多, 主量元素 S 和 Fe 相较 Py1 和 Mrc1 有明显减弱趋势, 微量元素 As 有轻微增加趋势, 其他元素如 Cu、Pb、Au、Se 含量信号较弱, 无明显变化 (图 6a)。Py5 内部出现的周期性震荡环带主要是受微量元素 As 所控制, 此外可看到主量元素 S、Fe 也伴随有明显周期性变化, 而其他微量元素如 Cu、Au、Pb、Se 信号较弱无明显变化 (图 6b)。

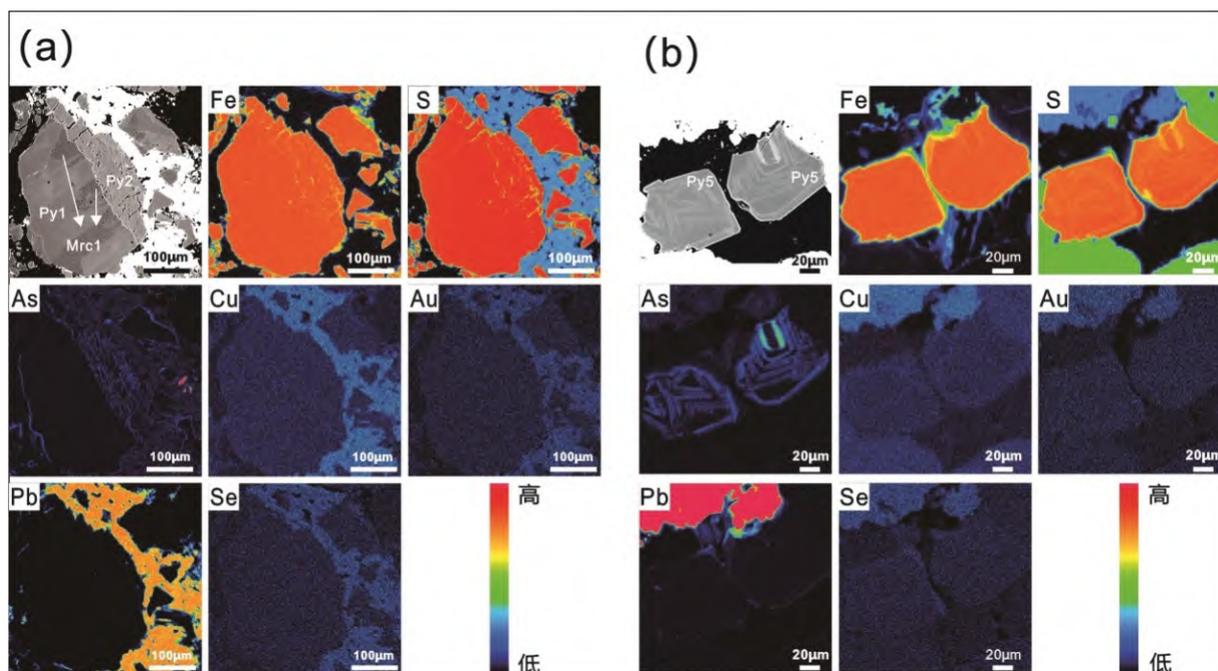


图 6 青山铅锌矿床黄铁矿和白铁矿面扫描结果 (a 和 b 左上角为目标区域 BSE 照片)

Fig. 6. Electron probe elemental mapping results of pyrite and marcasite from the Qingshan lead-zinc deposit (The upper left corners of target area a and b are the BSE pictures).

#### 4.2.2 闪锌矿化学组成

Sp2 的  $w(\text{Zn})$  为 58.1%~66.9%, 均值 64.3%,  $w(\text{S})$  为 32.8%~34.1%, 均值 33.3% ( $n=44$ ); Sp3 的  $w(\text{Zn})$  为 63.1%~66.6%, 均值 65.1%,  $w(\text{S})$  为 32.5%~33.3%, 均值 32.9% ( $n=8$ ) (表 2)。与闪锌矿理

论标准值 ( $w(\text{Zn})$ 为 67.1%,  $w(\text{S})$ 为 32.7%)<sup>[20]</sup>相比, Sp2 和 Sp3 的 Zn 含量呈亏损状态, 而 S 含量略高于理论标准值。

表 2 青山铅锌矿床闪锌矿电子探针点分析结果 ( $w_B/\%$ )

Table 2. Electron probe analytical results of sphalerites from the Qingshan lead-zinc deposit

样品点号	矿物	Zn	Fe	Mn	Cu	Cd	Ge	As	Ga	Se	Cl	S	Pb	In	Te	总计
Qs-20-4-01	Sp2	60.2	6.64	0.02	-	0.02	-	-	-	-	0.01	34.0	-	-	0.03	100.8
Qs-20-4-02	Sp2	65.8	1.17	-	-	0.11	-	-	-	-	0.01	33.2	0.02	-	-	100.3
Qs-20-4-03	Sp2	66.5	0.47	-	0.03	0.13	-	-	0.05	-	-	33.0	0.05	-	-	100.2
Qs-20-4-04	Sp2	63.7	3.07	-	-	0.03	0.10	-	0.09	-	-	33.6	-	-	-	100.7
Qs-20-4-05	Sp2	61.9	4.82	-	-	0.04	0.05	-	0.03	0.01	0.01	33.8	0.03	-	-	100.7
Qs-20-4-06	Sp2	60.3	6.47	-	-	0.02	0.05	-	-	-	-	33.7	-	0.02	0.03	100.5
Qs-20-4-07	Sp2	60.0	6.36	0.01	-	0.04	-	-	-	-	-	33.6	-	-	-	100.0
Qs-20-4-08	Sp2	63.0	3.81	-	-	-	0.08	-	-	0.01	-	33.2	-	-	-	100.2
Qs-20-4-09	Sp2	62.9	4.17	0.01	-	-	-	-	-	-	0.01	33.4	-	-	0.02	100.5
Qs-20-4-10	Sp2	66.3	1.05	-	-	0.10	-	-	-	0.02	-	33.3	0.05	-	-	100.8
Qs-20-4-11	Sp2	65.2	1.28	-	-	0.27	0.01	-	-	-	0.01	33.0	-	-	-	99.8
Qs-20-4-12	Sp2	65.0	1.42	-	-	0.25	-	0.05	0.02	-	-	33.1	-	-	-	99.9
Qs-20-4-13	Sp2	65.8	0.92	-	-	0.27	-	-	-	-	0.01	33.3	-	-	-	100.3
Qs-20-4-14	Sp2	66.1	0.58	-	-	0.23	-	-	0.11	-	0.01	32.8	0.01	-	-	99.9
Qs-20-4-15	Sp2	66.2	0.50	-	-	0.14	-	-	-	-	-	33.7	-	-	-	100.6
Qs-20-4-16	Sp2	64.3	2.52	-	-	-	0.06	-	-	-	-	33.6	-	-	-	100.5
Qs-20-4-17	Sp2	60.0	6.51	-	-	0.01	-	-	-	-	-	34.1	-	-	-	100.6
Qs-20-4-18	Sp2	62.8	3.57	-	-	0.04	-	-	0.02	-	-	33.6	0.02	-	-	100.1
Qs-20-4-19	Sp2	62.0	4.25	-	-	0.02	0.05	-	-	-	-	33.7	-	-	-	100.0
Qs-20-4-20	Sp2	62.8	3.16	-	-	0.03	0.06	-	0.03	-	0.01	34.0	0.02	-	0.03	100.2
Qs-20-6-09	Sp2	65.4	1.39	-	-	0.13	-	0.02	-	-	-	33.0	-	-	-	99.9
Qs-20-6-10	Sp2	63.5	2.93	-	-	0.09	0.09	-	-	-	-	32.9	-	-	-	99.5
Qs-20-6-11	Sp2	65.2	1.63	-	-	0.13	0.05	-	-	-	-	33.3	-	-	-	100.2
Qs-20-6-12	Sp2	65.5	1.14	-	-	0.12	-	-	-	-	-	33.4	-	-	-	100.1
Qs-20-6-13	Sp2	64.1	2.39	0.01	-	0.11	0.09	-	-	-	0.02	33.1	-	-	0.02	99.8
Qs-20-6-14	Sp2	64.1	2.28	-	-	0.12	0.05	-	-	-	0.01	33.2	-	-	-	99.8
Qs-20-6-15	Sp2	65.6	1.19	0.01	-	0.12	-	-	-	-	-	33.1	-	0.01	0.02	100.0
Qs-20-6-16	Sp2	65.6	1.41	-	-	0.09	-	-	-	-	-	33.5	0.03	-	-	100.6
Qs-20-6-17	Sp2	65.1	1.75	-	-	0.13	-	-	-	-	0.01	33.1	-	-	-	100.0
Qs-20-6-18	Sp2	66.1	0.70	-	-	0.15	0.03	-	-	-	-	33.1	-	-	0.02	100.1
Qs-20-6-19	Sp2	66.9	0.60	-	-	0.10	-	-	-	-	-	33.2	-	-	-	100.8
Qs-20-6-20	Sp2	58.1	8.19	-	-	-	0.03	-	-	0.04	-	33.7	-	-	-	100.0
Qs-20-6-21	Sp2	64.4	2.51	-	-	0.11	0.16	-	-	-	-	33.2	-	-	0.03	100.5
Qs-20-6-22	Sp2	64.1	2.63	-	-	0.07	0.03	-	-	-	-	33.3	-	-	-	100.1
Qs-20-6-23	Sp2	64.9	1.60	-	-	0.17	0.06	-	-	-	0.03	33.2	0.05	-	-	100.1
Qs-20-6-24	Sp2	65.1	1.37	-	-	0.24	0.19	-	0.08	-	0.01	33.1	0.05	-	-	100.2
Qs-20-6-25	Sp2	64.6	1.98	-	-	0.26	0.03	-	-	-	0.01	33.1	-	0.01	0.02	100.0
Qs-20-6-26	Sp2	64.3	2.29	0.01	-	0.25	-	-	-	-	-	33.3	-	-	0.07	100.2
Qs-20-8-2-01	Sp2	66.1	0.83	-	-	0.10	-	-	-	-	-	33.3	-	-	-	100.3
Qs-20-8-2-02	Sp2	66.1	0.80	-	-	0.11	-	-	-	-	-	33.0	0.04	-	-	100.1
Qs-20-8-2-03	Sp2	65.9	0.80	-	-	0.07	-	-	-	-	-	33.0	0.07	-	-	99.9
Qs-20-8-2-04	Sp2	66.0	0.69	-	-	0.09	-	-	-	-	-	33.1	-	-	-	99.9
Qs-20-8-2-05	Sp2	66.2	0.70	-	-	0.12	-	-	-	-	-	33.1	0.03	-	-	100.1
Qs-20-8-2-06	Sp2	66.0	0.77	0.01	-	0.13	-	-	0.05	-	-	33.2	-	-	-	100.2
平均值	Sp2	64.3	2.39	0.01	0.03	0.01	0.07	0.35	0.05	0.02	0.01	33.3	0.04	0.01	0.03	100.2

续表 2

样品点号	矿物	Zn	Fe	Mn	Cu	Cd	Ge	As	Ga	Se	Cl	S	Pb	In	Te	总计
Qs-20-6-01	Sp3	64.5	2.10	0.02	-	0.20	0.01	-	-	-	0.01	33.3	-	-	-	100.1
Qs-20-6-02	Sp3	65.5	1.26	0.02	-	-	-	-	-	-	-	33.1	0.02	-	-	100.0
Qs-20-6-03	Sp3	66.4	0.48	-	-	0.11	0.06	-	-	-	0.01	32.9	-	0.01	-	100.0
Qs-20-6-04	Sp3	65.6	0.95	-	-	0.15	0.02	-	-	-	0.01	32.9	-	-	-	99.7
Qs-20-6-05	Sp3	63.1	3.30	-	-	0.09	0.02	-	-	-	-	33.0	0.02	-	-	99.5
Qs-20-6-06	Sp3	63.4	3.13	-	-	0.03	-	-	-	-	0.01	33.2	-	-	-	99.8
Qs-20-6-07	Sp3	66.6	0.55	-	-	0.08	-	0.03	-	-	-	32.7	-	-	-	99.9
Qs-20-6-08	Sp3	65.8	0.82	-	-	0.12	-	-	-	0.02	-	32.5	-	-	-	99.3
平均值	Sp3	65.1	1.6	0.02	-	0.11	0.03	0.03	-	0.02	0.01	32.9	0.02	0.01	-	99.8

注：“-”表示低于检测限。

Sp2 的 Fe 含量变化范围较大,  $w(\text{Fe})$  为 0.47%~8.19%, 均值 2.39% ( $n=44$ );  $w(\text{Cd})$  为 0.01%~0.27%, 均值 0.11% ( $n=40$ );  $w(\text{Ge})$  为 0.01%~0.19%, 均值 0.07% ( $n=19$ );  $w(\text{Ga})$  为 0.02%~0.11%, 均值 0.05% ( $n=9$ );  $w(\text{Cl})$  为 0.01%~0.03%, 均值 0.01% ( $n=14$ );  $w(\text{Pb})$  为 0.01%~0.07%, 均值 0.04% ( $n=13$ );  $w(\text{Te})$  为 0.02%~0.07%, 均值 0.03% ( $n=10$ );  $w(\text{Mn})$  为 0.01%~0.02%, 均值 0.01% ( $n=7$ ); Cu、Hg、Sb、As、In 等微量元素含量均很低, 其中 Cu 有 1 个点位、As 有 2 个点位、In 有 3 个点位、Se 有 4 个点位含量高于检测限外, 其余元素含量均低于检测限(表 2)。Sp3 的  $w(\text{Fe})$  为 0.48%~2.10%, 均值 1.60% ( $n=8$ ),  $w(\text{Cd})$  为 0.03%~0.20%, 均值 0.11% ( $n=7$ ),  $w(\text{Ge})$  为 0.01%~0.06%, 均值 0.03% ( $n=4$ ),  $w(\text{Cl})$  均值为 0.01% ( $n=4$ ); Mn、Cu、Hg、Sb、As 等微量元素含量均很低, 其中 Pb 和 Mn 有 2 个点位微量元素含量高于检测限, 其余微量均低于检测限(表 2)。

面扫描结果显示 Sp2 出现的周期性震荡环带主要是受微量元素 Fe 和 Cd 所控制, 也可看到主元素 Zn、S 随之出现相应的周期性变化, 其他微量元素如 Ge、Pb、Ga 和 Te 由于信号较弱, 无明显变化(图 7a)。Sp3 的核部和边缘出现元素分配不均而引起的环带, 主要受微量元素 Fe 和 Cd 所控制, 随之主元素 Zn 和 S 出现变化, 此外在核部出现轻微的 Ge 环带, 与 Fe 具有耦合行为(图 7b)。其他微量元素如 Pb、Ga 和 Te 信号较弱, 无明显变化(图 7b)。

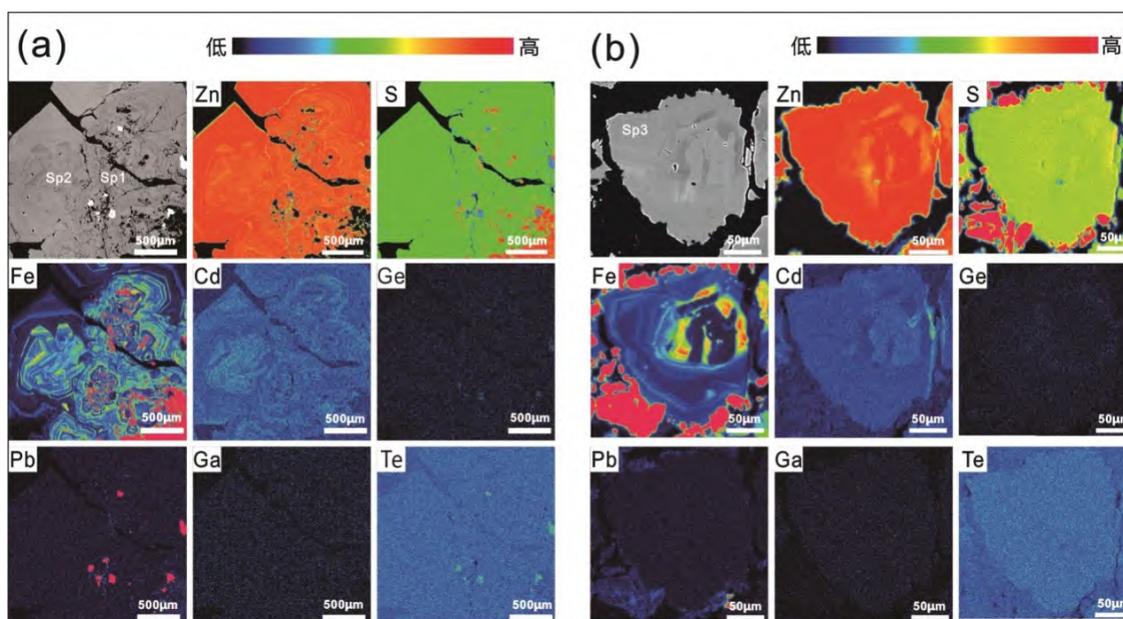


图 7 青山铅锌矿床闪锌矿面扫描结果(a和b左上角为目标区域 BSE 照片)

Fig. 7. Electron probe elemental mapping results of sphalerites from the Qingshan lead-zinc deposit (The upper left corners of target area a and b are the BSE pictures).

## 5 讨论

### 5.1 成矿阶段和矿物世代划分

矿相显微镜和扫描电镜观察表明,在青山铅锌矿床中矿石矿物均以原生硫化物为主,矿石构造以充填构造(块状构造、角砾状构造和脉状构造等)和交代构造(浸染状构造等)为主(图4),未发现典型的成矿前形成的“草莓型”黄铁矿和典型的同生沉积矿石构造(如纹层状构造、粒序层状构造等),表明青山铅锌矿床主要形成于热液期<sup>[21-22]</sup>。因此,将青山铅锌矿床划分成热液早期成矿阶段、热液主要成矿阶段和热液晚期成矿阶段

(图8)。并且划分了5种类型的黄铁矿、2种类型的闪锌矿、2种类型的方铅矿和2种类型的方解石(图8)。

早期成矿阶段 S1: 这一阶段主要发育了 Py1、Mrc1 和 Py2 (图 5a-b, g-j), 是黄铁矿和白铁矿

主要形成阶段。Py1 和 Mrc1 多以自形-它形共生出现, 粒径较大 (>100 μm) (图 5a-b, g-h, j), 且在 Py1 和 Mrc1 内部发现微米级 Gn1 颗粒存在 (图 5h, j)。Py2 颗粒内部孔洞和裂隙较多, 交代先形成的 Py1 和 Mrc1 (图 5a-b, g-j)。

主要成矿阶段 S2: 这一阶段主要发育了 Py3、Py4、Sp1、Sp2、Mrc2、Gn2 和 Cal1, 是闪锌矿和方铅矿的主要形成阶段。Sp1 颗粒内部孔洞较多, 且多被方解石和粘土矿物充填, Sp2 呈半自形-它形, 内部较均一, 多和 Sp1 伴生出现, 自形 Py3 立方体和它形 Gn2 伴生在其中, Mrc2 粒径较小 (<100 μm) 且数量较少, 多与 Py3 和 Py4 共生 (图 5c-e); Py4 震荡环带特征明显, 多呈单晶和聚晶出现, 且多被 Sp2 交代 (图 5k-l)。

晚期成矿阶段 S3: Py5 呈自形-半自形, 粒径较小 (<100 μm), 且内部具有震荡环带, Sp3 呈它形, 粒径较小 (<50 μm), 二者共生发育在 Cal2 内部 (图 5m-o)。

### 5.2 黄铁矿和白铁矿成因及其指示意义

黄铁矿作为一种常见矿物可以广泛地出现在各种地质体和矿床中<sup>[23-25]</sup>, 前人通过水岩反应实验结果表明大部分黄铁矿是通过前驱矿物(如磁黄铁矿和白铁矿)转化而成。例如, 白铁矿在达到某些物化条件下可以转化为黄铁矿<sup>[26-28]</sup>。白铁矿作为黄铁矿的同质多像变体大量出现在早期成矿阶段 S1 中, 其存在可以指示成矿的物理化学环境, 如成矿温度、流体饱和度和酸碱度等<sup>[28-31]</sup>。BSE 图像显示, S1 阶段 Py1 和 Mrc1 呈共生特征, 边缘齐整, 有的黄铁矿依旧保留有白铁矿的晶型(图 5g-h, j), 这符合白铁矿向黄铁矿转化的岩相学特征<sup>[29]</sup>, 表明 S1 阶段的大部分黄铁矿可能是从白铁矿转化而来。EPMA 面扫图显示 Py1 和 Mrc1 主微量元素分布较均匀, 没有明显变化(图 6a), 暗示着在 Mrc1 向 Py1 转变的过程中, 流体组成并未发生明显改变。白铁矿作为一种可以指示低温环境的矿物, 其转变为黄铁矿

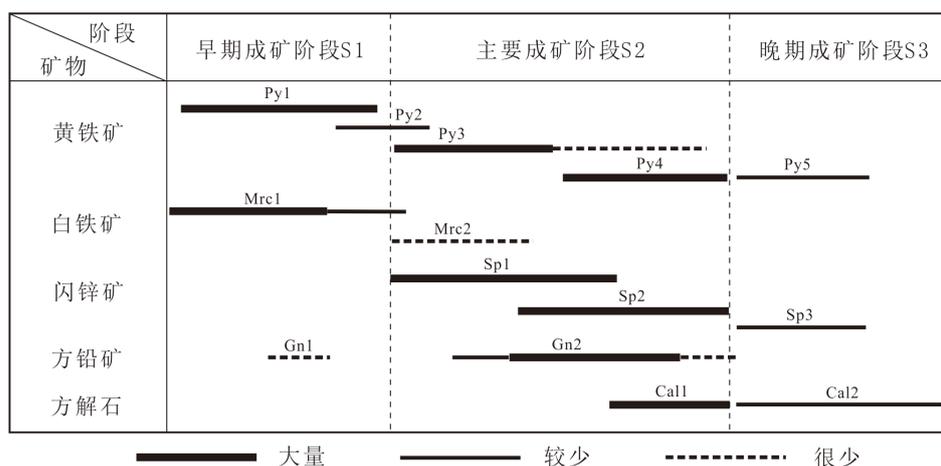


图8 青山铅锌矿床成矿阶段和矿物世代划分

Fig. 8. Paragenesis of ore-forming stages and mineral generations for the Qingshan lead-zinc deposit.

的机制有多种参数制约, 较为复杂, 但是转变过程总体有温度上升、水饱和指数增加、压力增加等的趋势<sup>[28,30]</sup>。

电子探针数据显示(表1), 同一颗粒 Py1 比 Mrc1 的 Fe 含量相对要高(图9), 暗示着 Py1 的成矿温度要比 Mrc1 要高<sup>[32]</sup>, 与实验研究结果相印证。方铅矿沿着裂隙或者边缘交代 Py1 和 Mrc1, 暗示着方铅矿的形成明显晚于白铁矿向黄铁矿的转换过程, 即 Py1 属于成矿前的产物。

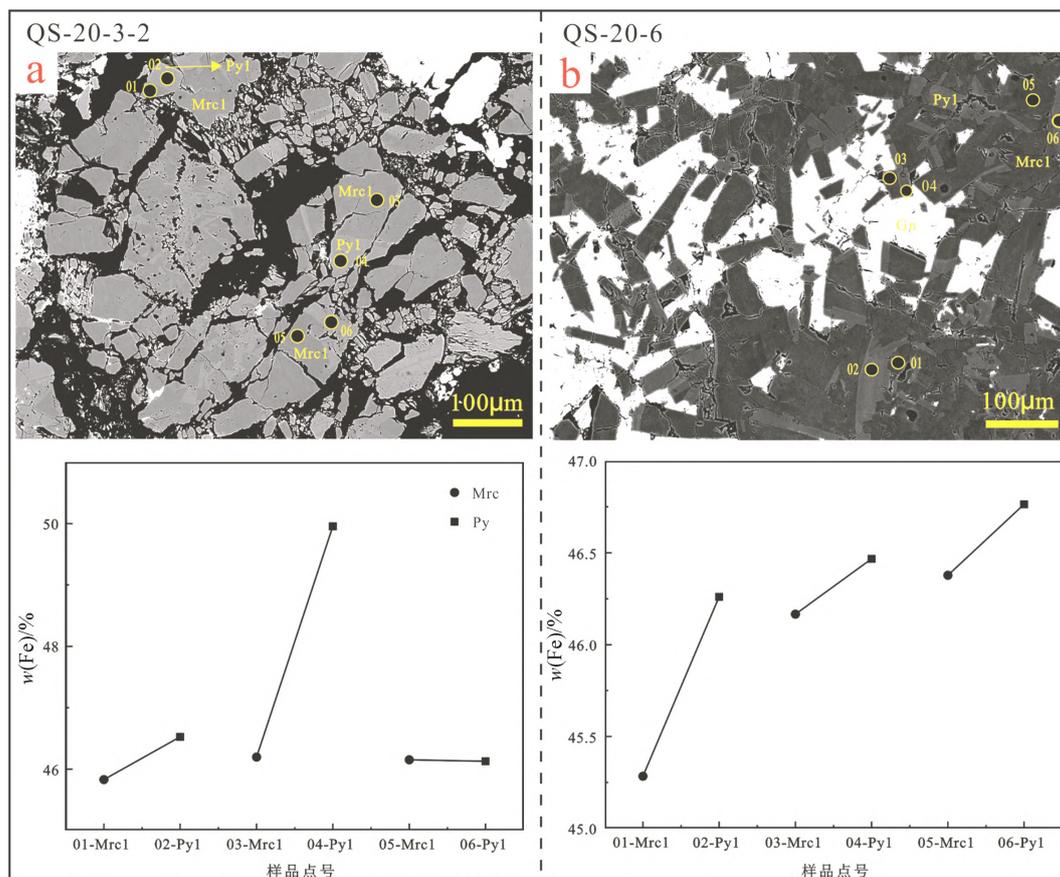


图9 青山铅锌矿黄铁矿 Py1 和白铁矿 Mrc1 背散射图像和对应 Fe 含量点线图

Fig. 9. BSE images and Fe content variations of the Py1 and Mrc1 from the Qingshan Pb-Zn deposit.

岩相学特征显示, 早期成矿阶段后期形成的 Py2 交代先其形成的 Py1 和 Mrc1, 且内部孔洞和裂隙较多, 具有溶解再沉淀结构特征(图 5i-j)。EPMA 数据显示 Py2 的 Fe 和 S 含量与黄铁矿理论标准值相比具有亏 Fe 特点(表 1), 而 Py1 具有富 Fe 特点。并且 EPMA 面扫图也显示 Py2 和 Py1 某些主微量元素分布不均(如 S、Fe 和 As)(图 6a), 暗示 Py2 与 Py1 可能为不同期次的成矿流体, 表明在 S1 阶段经历了两期流体事件, 与岩相学特征相符(图 6)。

主成矿阶段 S2 形成的黄铁矿具有从简单(立方体自形 Py3)到复杂(它形聚晶且带有震荡环带 Py4)的演变趋势, 从矿物成因形态学分析, S2 阶段早期生长的立方体自形 Py3 多数形成于温度较高和硫逸度小的稳定环境下<sup>[33-34]</sup>。

BSE 照片和 EPMA 面扫图显示 Py4 和 Py5 具有明显的富 As 震荡环带, Py4 的震荡环带相对较明显(图 5k, 6b)。黄铁矿中的 As、Au 和 S 具有负相关关系(图 10a、b), 指示 As 和 Au 可能以类质同像的形式替代 S。此外点分析结果显示 Py4 和 Py5 均富 As, 这与 S1 阶段在矿物中 As 含量及结构变化明显不同。前人研究发现青山矿床从未蚀变灰岩-弱蚀变灰岩-强势变灰岩-矿石 As 总体呈现迁入状态<sup>[35]</sup>, 表明在 S2 阶段后期直至 S3 阶段发生了大规模流体与围岩的水岩相互作用, 围岩贡献了黄铁

矿中部分 As, 且在矿石沉淀期间成矿条件发生剧烈动荡导致 Py4 和 Py5 中的 As 分配不均, 导致 Py4 和 Py5 的原生震荡环带形成<sup>[36-37]</sup>。

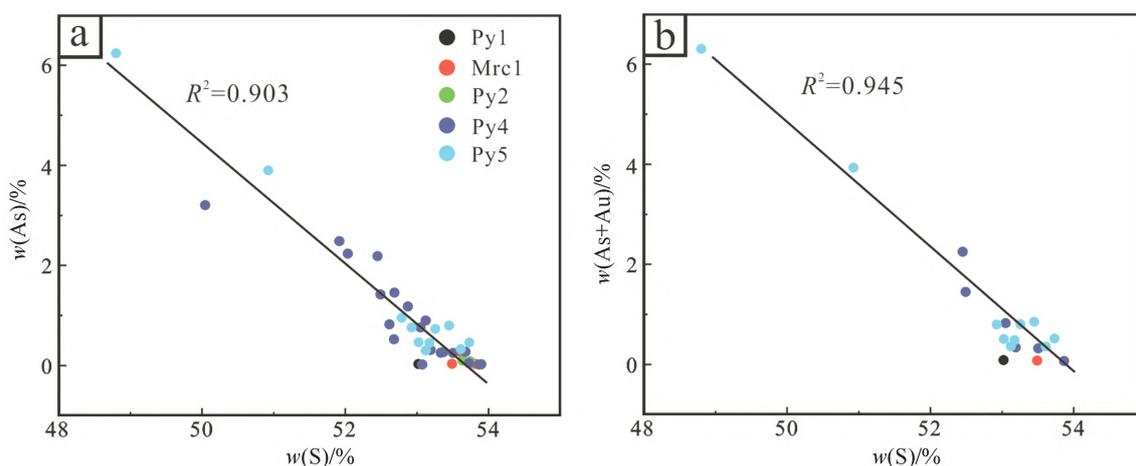


图 10 青山铅锌矿床不同世代黄铁矿的主微量元素线性相关性图解

Fig. 10. Correlations between trace elements in different generations of pyrites from the Qingshan lead-zinc deposit.

### 5.3 闪锌矿成因及其指示意义

青山铅锌矿床闪锌矿主要形成于主成矿阶段 S2, 在 S2 阶段早期形成的 Sp1 颜色较深, 多呈红褐色, 内部多被 Cal-1 交代, 并且有大量 Py3 以及方铅矿颗粒与之共生 (图 5a-e), 暗示成矿流体温度可能较高, 通过其内部共生的自形立方体 Py3 (图 5e) 也可证实这一点<sup>[38]</sup>。

主成矿阶段 S2 后期形成的 Sp2 颗粒呈黄褐色较“干净”, 部分沿着 Sp1 边部生长, 二者相互伴生 (图 5h), 暗示成矿流体温度相对早期 Sp1 温度要低<sup>[39]</sup>。BSE 图像显示 Sp2 有明显的震荡环带。EPMA 点分析 (表 2) 和面扫描结果 (图 6) 均显示震荡环带的产生是因为微量元素 Fe、Cd 在闪锌矿中分布不均所引起。前人研究发现由于  $Zn^{2+}$ 、 $Fe^{2+}$  和  $Cd^{2+}$  离子半径相似, 三者存在互相置换的可能<sup>[40]</sup>, 这与 Zn、Fe 和 Cd 之间强负相关相吻合 (图 11)。闪锌矿中的 Zn/Fe 比值可以指示成矿温度, 当 Zn/Fe 大于 100 时, 指示低温成矿环境, 当 Zn/Fe 为 10~100 之间时, 指示中温成矿环境, 当 Zn/Fe 小于 10 时, 指示中偏高温的成矿环境<sup>[41]</sup>。当流体温度较高时, 流体中的大量  $Fe^{2+}$  沉淀, 替代  $Zn^{2+}$  进入闪锌矿晶格<sup>[42-43]</sup>, 随着流体温度下降,  $Cd^{2+}$  和  $Fe^{2+}$  替代  $Zn^{2+}$  进入闪锌矿晶格<sup>[44-46]</sup>, 表明在 S2 阶段后期流体的物

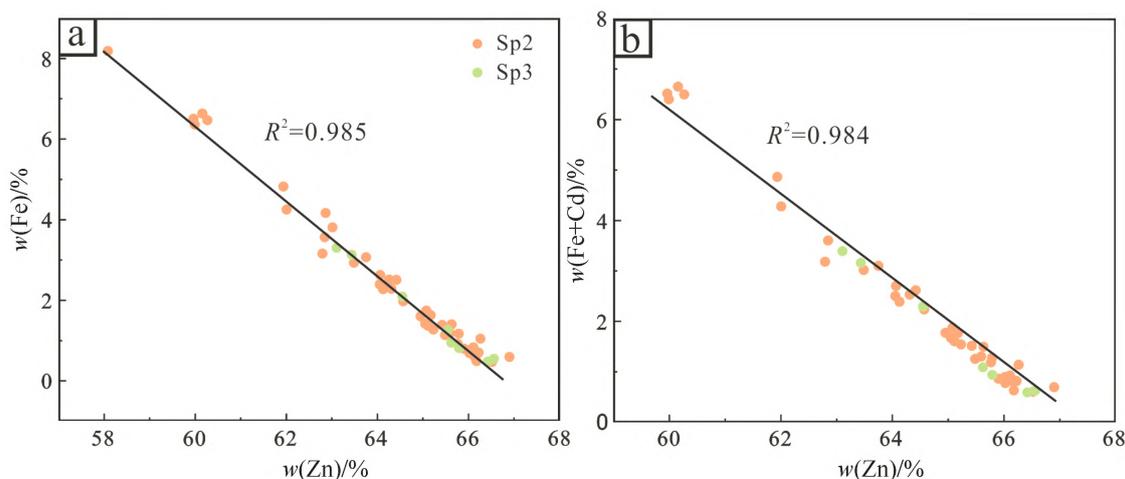


图 11 青山铅锌矿床不同世代闪锌矿主微量元素线性相关性图解

Fig. 11. Correlations between trace elements in different generations of sphalerites from the Qingshan lead-zinc deposit.

理化学条件发生波动(如温度),与S2阶段后期发育具有震荡环带结构的黄铁矿岩相学特征相符。从图12可知,Sp2和Sp3的Zn/Fe主要集中在10~100之间,表明它们可能形成于中温的成矿环境。

BSE照片显示Sp3也发育有震荡环带,与Py5岩相学特征相符,表明S3阶段成矿流体延续了S2阶段的特征,处于相对不稳定成矿环境。Sp3的Zn、Fe和Cd之间表现出强负相关,与Sp2相似,指示相似的类型同像替换。EPMA点分析结果显示Sp3的Zn/Fe平均为40.7%,相比Sp2的Zn/Fe平均值26.9%要高很多,暗示Sp3的形成温度要低于Sp2<sup>[46]</sup>,与成矿流体温度不断下降相吻合。

## 6 结论

1) 根据矿物共生组合及结构将青山矿床分为早期成矿阶段(S1)、主要成矿阶段(S2)和晚期成矿阶段(S3)。S1是Py1和Mrc1的主要形成阶段,部分Py1可能由Mrc1转变而来,期间有少量较细粒(Gn1)产出;S2是Sp1、Sp2、Gn2、Py3、Py4和Cal1的主要形成阶段,期间有少量Mrc2和Py3产出;S3是Py5、Sp3和Cal2的主要形成阶段。

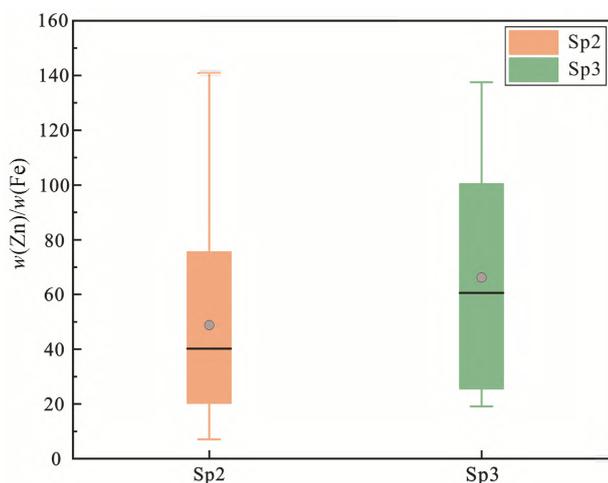
2) 黄铁矿整体相对富集As、Ge、Pb、Au等,贫Co、Ni、Cu等;微量元素As、Au可能以类质同像的形式富集黄铁矿中。闪锌矿整体主要富集Fe、Cd、Ge、Cl等,贫Mn、In、Hg、Sb等;微量元素Fe和Cd可能以类质同像的形式进入闪锌矿。

3) 青山铅锌矿床S1阶段和S2阶段成矿流体来源及物理化学条件存在明显不同。在S1阶段可能经历了2期流体事件,在流体演化过程中,流体总体有温度和过饱和度增加的趋势。S2阶段流体总体处于中温的条件下,早期流体处于温度较高,环境较稳定的条件下,期间与围岩发生了强烈的水岩相互作用,导致流体中As和部分成矿元素的预富集。到了中晚期流体温度下降,环境发生强烈波动,微量元素如As、Fe、Cd等对流体环境变化较敏感,形成了具有明显震荡环带的Py4、Sp2、Sp3和Py5,且此条件一直延续到S3阶段结束。

**致谢:** 青山铅锌矿床的野外考察工作得到矿床地球化学国家重点实验室吕串和周云鹤博士的帮助,扫描电镜得到董少花老师的帮助,激光拉曼实验得到李建国老师帮助,电子探针分析得到郑文勤、李响和李赟老师的帮助,在此一并表示感谢。

## 参考文献:

- [1] 陈大,曾德红. 青山-横塘矿区铅锌矿床控矿断裂特征及找矿评价[J]. 贵州地质, 2000, 17(1): 46-51.
- [2] 陈大,顾尚义,毛健全. 水城青山-横塘矿区铅锌矿床与MVT, Sedex型矿床特征类比[J]. 贵州地质, 2001, 18(4): 232-237.
- [3] 宋丹辉,韩润生,王峰,等. 黔西北青山铅锌矿床构造控矿机理及其对深部找矿的启示[J]. 中国地质, 2021.
- [4] 顾尚义,张启厚,毛健全. 青山铅锌矿床两种热液混合成矿的锶同位素证据[J]. 贵州工业大学学报, 1997, 26(2): 50-54.
- [5] 欧锦秀. 贵州水城青山铅锌矿床的成矿地质特征[J]. 桂林工学院学报, 1996, 16(3): 277-282



箱体上下触须边缘横线分别代表极大值和极小值,箱体从下至上为25%至75%,内部的加粗横线代表中位数,灰色圆圈代表平均值

图12 青山铅锌矿床主成矿阶段Sp2和Sp3的Zn/Fe箱线图

Fig. 12. Box plot showing the difference of Zn/Fe ratios of the Sp2 and Sp3 in main mineralization stage of the Qingshan lead-zinc deposit.

- [6] Zhou J X, Huang Z L, Huang J G, et al. Geological and C-O-S-Pb-Sr isotopic constraints on the origin of the Qingshan carbonate-hosted Pb-Zn deposit, Southwest China[J]. *International Geology Review*, 2013, 55(7): 904-916.
- [7] 郑传仑. 黔西北铅锌矿区的控矿构造研究[J]. *矿产与地质*, 1992, 6(3): 193-200.
- [8] 金中国, 戴塔根, 张应文. 贵州水城铅锌矿带成矿条件及控矿因素与成因[J]. *矿床与地质*, 2005, 19(5): 491-494.
- [9] Craig J R. Ore-Mineral textures and the tale they tell[J]. *The Canadian Mineralogist*, 2001, 39(4): 937-956.
- [10] Horiuchi H. Mineral textures[J]. *Japanese Magazine of Mineralogical Petrological Sciences*, 2003(32): 133-137.
- [11] Ciobanu C L, Cook N J, Utsunomiya S, et al. Focussed ion beam-transmission electron microscopy applications in ore mineralogy: Bridging micro- and nanoscale observations[J]. *Ore Geology Reviews*, 2011, 42(1): 6-31.
- [12] 金中国. 黔西北地区铅锌矿控矿因素、成矿规律与找矿预测研究[D]. 长沙: 中南大学, 2006: 1-138.
- [13] 董家龙. 黔西北地区铅锌矿床成矿规律与找矿研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2008: 1-102.
- [14] 金中国, 黄智龙. 黔西北铅锌矿床控矿因素及找矿模式[J]. *矿物学报*, 2008, 28(4): 467-472.
- [15] 张馨玉, 王新富, 李波, 等. 黔西北矿集区凉水沟铅锌矿床硫化物电子探针分析[J]. *矿物学报*, 2020, 40(4): 419-429.
- [16] 何志威, 李泽琴, 陈军, 等. 黔西北铅锌矿床成矿岩性组合与构造控矿样式[J]. *矿物学报*, 2020, 40(4): 367-375.
- [17] 杜谷, 王坤阳, 冉静, 等. 红外光谱/扫描电镜等现代大型仪器岩石矿物鉴定技术及其应用[J]. *岩矿测试*, 2014, 33(5): 625-633.
- [18] 杨瑞林, 白燕. 应用能谱-扫描电镜和 X 射线衍射技术研究原煤伴生矿物中稀土和放射性元素赋存形式[J]. *岩矿测试*, 2019, 38(4): 382-393.
- [19] 何佳乐, 潘忠习, 杜谷. 激光拉曼光谱技术在地矿领域的应用与研究进展[J]. *中国地质调查*, 2022, 9(05): 111-119.
- [20] 李胜荣, 许虹, 申俊峰. *结晶学与矿物学*[M]. 北京: 地质出版社, 2008.
- [21] Love L, Amstutz G C. Review of microscopic pyrite from the Devonian Chattanooga shale and Rammelsberg Banderz[J]. *Fortschr Mineral*, 1966(43): 277-309.
- [22] Rickard D. Sedimentary pyrite framboid size-frequency distributions: A meta-analysis[J]. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, 2019, 522: 62-75.
- [23] Reich M, Kesler S E, Utsunomiya S. Solubility of gold in arsenian pyrite[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, 69(11): 2781-2796.
- [24] Wu Y F, Evans K, Fisher L A, et al. Distribution of trace elements between carbonaceous matter and sulfides in a sediment-hosted orogenic gold system[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2020, 276: 345-362.
- [25] Wu Y F, Fougereuse D, Evans K, et al. Gold, arsenic, and copper zoning in pyrite: A record of fluid chemistry and growth kinetics[J]. *Geology*, 2019, 47(7): 641-644.
- [26] Wilkin R T, Barnes H L. Pyrite formation by reactions of iron monosulfides with dissolved inorganic and organic sulfur species[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1996, 60(21): 4167-4179.
- [27] Qian G, Xia F, Brugger J, et al. Replacement of pyrrhotite by pyrite and marcasite under hydrothermal conditions up to 220°C: An experimental study of reaction textures and mechanisms[J]. *American Mineralogist*, 2011, 96(11/12): 1878-1893.
- [28] Yao X, Xia F, Brugger J, et al. Adegoke, rapid marcasite to pyrite transformation in acidic low-temperature hydrothermal fluids and saturation index control on FeS<sub>2</sub> precipitation dynamics and phase selection[J]. *ACS Earth and Space Chemistry*, 2021, 5(9): 2453-2465.
- [29] Murowchick J B. Marcasite inversion and the petrographic determination of pyrite ancestry[J]. *Economic Geology*, 1992, 87(4): 1141-1152.
- [30] Yi M, Wu J, Zheng X, et al. Structural transition from marcasite to pyrite phase in FeS<sub>2</sub> under high pressure: a first-principles study[J]. *The European Physical Journal B*, 2020, 93(9): 1-9.
- [31] Yao X, Xia F, Deditius A P, et al. The mechanism and kinetics of the transformation from marcasite to pyrite: in situ and ex situ experiments and geological implications[J]. *Contributions to Mineralogy Petrology*, 2020, 175(3): 1-25.
- [32] 刘佳. Fe-S 系列矿物结构特征及变化规律研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2014.
- [33] 邵靖邦, 王濮, 陈代章. 湘西沃溪金锑钨矿床黄铁矿矿物学研究[J]. *湖南地质*, 1996, 15(3): 151-158.
- [34] 陈光远, 孙岱生, 张立, 等. 黄铁矿成因形态学[J]. *现代地质*, 1987, 1(1): 60-76.
- [35] 周威, 陈进, 韩润生, 等. 黔西北青山铅锌矿床赋矿灰岩的地球化学分带规律及其指示意义[J]. *矿产与地质*, 2021, 35(2): 222-236.
- [36] Velásquez G, Béziat D, Salvi S, et al. Formation and deformation of pyrite and implications for gold mineralization in the El Callao District, Venezuela[J]. *Economic Geology*, 2014, 109(2): 457-486.
- [37] 许杨, 蓝廷广, 舒磊, 等. 胶东三山岛金矿床黄铁矿 As 富集机制及其对金成矿作用的指示[J]. *矿床地质*, 2021, 40(3): 419-431.
- [38] Warren H V, Thompson R M. Sphalerites from western Canada[J]. *Economic Geology*, 1945, 40(5): 309-335.
- [39] Höll R, Kling M, Schroll E. Metallogenesis of germanium-A review[J]. *Ore Geology Reviews*, 2007, 30(3/4): 145-180.
- [40] 刘铁庚, 叶霖, 沈能平, 等. 闪锌矿的 Cd 含量与颜色关系[J]. *矿物学报*, 2015, 35(1): 51-55.
- [41] 代鸿章. 云南省太平铅锌矿床地质地球化学特征与成矿机制[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2016: 1-165.
- [42] 叶庆同. 闪锌矿的化学成分特征及其地质意义[J]. *中国地质科学院矿床地质研究所所刊*, 1985, 14: 33-49.
- [43] Schwartz M O. Cadmium in zinc deposits: economic geology of a polluting element[J]. *International Geology Review*, 2000, 42(5): 445-469.
- [44] Ye L, Cook N J, Ciobanu C L, et al. Trace and minor elements in sphalerite from base metal deposits in South China: A LA-ICPMS study[J]. *Ore Geology Reviews*, 2011, 39(4): 188-217.
- [45] Cook N J, Ciobanu C L, Pring A, et al. Trace and minor elements in sphalerite: A LA-ICPMS study[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2009, 73(16): 4761-4791.
- [46] Yuan B, Zhang C, Yu H, et al. Element enrichment characteristics: Insights from element geochemistry of sphalerite in Daliangzi Pb-Zn deposit, Sichuan, Southwest China[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2018, 186: 187-201.