

<https://doi.org/10.3799/dqkx.2018.520>



湘西花垣地区铅锌矿床流体包裹体显微测温与特征元素测定

周云, 段其发*, 曹亮, 于玉帅, 彭三国, 甘金木, 李堃, 黄惠兰, 李芳

中国地质调查局武汉地质调查中心, 湖北武汉 430205

摘要: 花垣铅锌矿床的成矿流体演化特点和铅锌矿物沉淀机制存有分歧, 为了总结矿床成因并建立成矿模式, 指导该地区铅锌矿的下一步找矿勘探工作。对闪锌矿、主成矿期方解石和萤石中的流体包裹体进行岩相学观察、显微测温、拉曼光谱分析以及同步辐射X射线荧光微探针分析, 结果显示花垣地区铅锌矿床成矿流体温度主要为150~220℃, 总盐度一般为13%~23% NaCl_{eqv}, 多>15% NaCl_{eqv}, 密度多>1 g/cm³, 成矿流体为NaCl-CaCl₂-MgCl₂-H₂O卤水体系, 成矿流体均一温度具有由北而南降低的趋势。流体液相组分中主要为Ca²⁺、Mg²⁺、Na⁺、Cl⁻, 具有盆地热卤水体系特点。流体包裹体气相中发育CO₂、CH₄, 方解石、萤石中流体包裹体均有成矿元素Pb、Zn的存在。花垣矿集区成矿流体属于低温度、中一高盐度、中一高密度, 成分以钠和钙氯化物为主的含矿热水溶液, 流体迁移方向为由北向南, 流体来源于封层水、大气降水和少量变质水。铅锌矿物的沉淀与热化学硫酸盐还原作用有关。闪锌矿、方铅矿等矿石矿物与方解石、萤石等脉石矿物应属同一富含Pb、Zn、Mn、Fe、As、Cr等成矿元素的成矿流体在同一成矿期次相同条件下沉淀的产物。

关键词: 成矿流体; 显微测温; 特征元素; 铅锌矿床; 花垣; 湘西; 矿床学。

中图分类号: P611; P575

文章编号: 1000-2383(2018)07-2465-19

收稿日期: 2018-06-20

Microthermometry and Characteristic Elements Determination of the Fluid Inclusions of the Huayuan Lead-Zinc Deposit in Western Hunan

Zhou Yun, Duan Qifa*, Cao Liang, Yu Yushuai, Peng Sanguo, Gan Jinmu, Li Kun, Huang Huilan, Li Fang

Wuhan Center of China Geological Survey, Wuhan 430205, China

Abstract: To understand the evolution of ore-forming fluids and the mechanism of lead-zinc mineral deposition in the Huayuan lead-zinc deposit, summarize the genesis of the deposit and establish a metallogenic model to guide the prospecting and exploration of lead-zinc deposits in the region, petrophysical observation, micro-temperature measurement, Raman spectroscopy and synchrotron radiation X-ray fluorescence microprobe analysis were carried out on the fluid inclusions in sphalerite, calcite and fluorite in the main mineralization stage. In this paper The results show that the ore-forming fluid temperature of lead-zinc deposit in the Huayuan area is mainly 150—220℃, and the total salinity is generally 13%—23% NaCl_{eqv} (mostly>15% NaCl_{eqv}) Density>1 g/cm³. The ore fluid is NaCl-CaCl₂-MgCl₂-H₂O brine system. The homogenization temperature of the ore-forming fluid has a tendency to decrease from north to south. The main components of the fluid are Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, Cl⁻, and have the characteristics of hot brine system in the basin. CO₂ and CH₄ are commonly observed as gas phase of fluid inclusions. Pb and Zn contents above determination limits were examined in the fluid inclusions of both calcite and fluorite. The ore-forming fluids in the Huayuan ore field belong to the low-temperature, medium-high salinity, medium-high density hydrothermal solution, the composition is sodium and calcium chloride-based basin brine. The direction of fluid flow is from north to south, the fluid

基金项目:国家自然科学基金项目(No.41503040);中国地质调查局项目(Nos.DD20160029,1212011120790,12120114008001)。

作者简介:周云(1984—),女,助理研究员,博士,主要从事矿物学、矿床学研究。ORCID: 0000-0002-3567-1766. E-mail: zhousyun0910@163.com

*通讯作者:段其发, E-mail: 443775100@qq.com

引用格式:周云,段其发,曹亮,等,2018.湘西花垣地区铅锌矿床流体包裹体显微测温与特征元素测定.地球科学,43(7): 2465—2483.

is derived from formation water, atmospheric precipitation and a small amount of metamorphic water. The precipitation of lead-zinc minerals is related to the thermochemical reduction of sulfate. Sphalerite, galena, calcite and fluorite may have precipitated from the same ore-forming fluid rich in Pb, Zn, Mn, Fe, As, Cr, in the same ore-forming period and under the same conditions.

Key words: ore-forming fluid; microthermometry; characteristic elements; lead-zinc deposit; Huayuan; western Hunan; ore deposit geology.

湘西花垣矿集区位于扬子地块东南边缘与雪峰(江南)造山带的过渡部位(图 1),是湘西—鄂西成矿带的重要组成部分(段其发,2014).在公益性地质调查工作的引领和拉动下,近年来花垣矿集区实现了铅锌找矿重大突破,共提交铅锌资源量约 1200×10^4 t,达到超大型规模,并有望成为 2000×10^4 t 规模的铅锌资源勘查开发基地.自发现至今,广大地质学者对花垣地区铅锌矿床的成矿地质背景(汤朝阳等,2009;段其发,2014;匡文龙等,2015)、矿床地质

特征(夏新阶和舒见闻,1995;杨绍祥和劳可通,2007a;罗卫等,2009;毛党龙,2016;彭能立等,2016;赵佳进等,2016;杨霆和杨绍祥,2016)、岩相古地理特征(劳可通,1989;匡文龙等,2008;梁薇等,2012;薛长军等,2017)、地层古生物(张欣平和邓华龙,1984;朱才伐等,2004)、稀土元素地球化学特征(周云等,2015;王彦博等,2015;王辰等,2017)、C、H、O、S、Pb、Sr 等稳定同位素(杨绍祥和劳可通,2007b;蔡应雄等,2014;李堃等,2014;周云等,

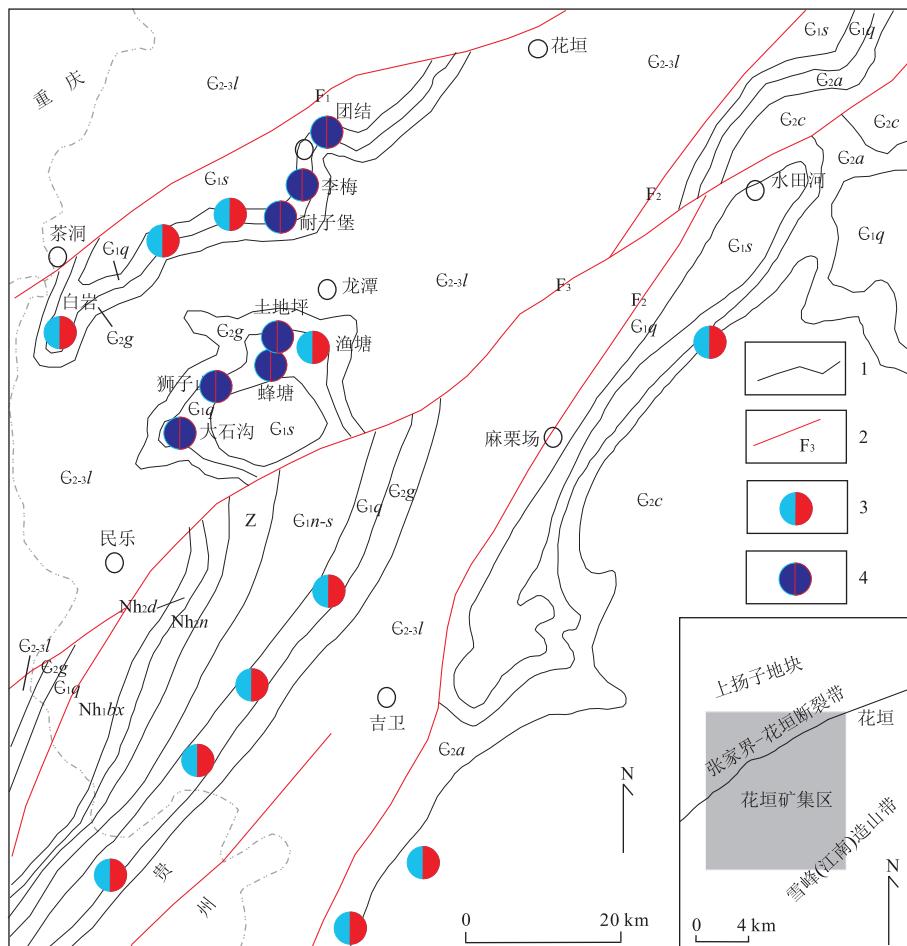


图 1 花垣矿集区地质矿产简图

Fig.1 Geological sketch of Huayuan ore area

1.地层界线;2.断裂及编号;3.铅锌矿床;4.本文铅锌矿床样品采集点;Qbbx.青白口系板溪群;NH₂d.南华系大塘坡组;NH₂n.南华系南沱组;Z.震旦系;E₁n-s.下寒武统牛蹄塘组+石牌组;E₁l.下寒武统石牌组;E₁q.下寒武统清虚洞组;E₂g/E₂a/E₂c.中寒武统高台组/熬溪组/车夫组;E₂₋₃l.中上寒武统娄山关组;O.奥陶系;F₁.张家界—花垣断裂;F₂.麻栗场断裂;F₃.两河—长乐断裂;图据杨绍祥等(2009)修编

2016, 2017a, 2017b; 周云, 2017; 胡太平等, 2017)、成矿地质时代(段其发等, 2014; 周云, 2017)等方面均开展了大量的研究工作。研究结果显示, 花垣矿集区内铅锌矿床形成于 410~464 Ma(段其发等, 2014; 周云, 2017), 成矿地质时代为早泥盆世—中奥陶世, 明显晚于容矿地层时代, 铅锌成矿与加里东运动密切相关。区内铅锌矿成矿物质来源为下伏地层底寒武统牛蹄塘组黑色薄层含炭泥岩, 成矿流体的性质和来源目前尚不明确, 前人对矿床成矿流体的研究相对较为薄弱, 仅刘文均和郑荣才(2000a)对花垣耐子堡、半坡、渔塘 3 个矿段进行了流体包裹体研究。近十多年来花垣矿集区取得较大的铅锌找矿突破, 然而在成矿流体方面却无相应的系统研究, 蔡应雄等(2014)也只获得李梅铅锌矿床两个闪锌矿样品的流体包裹体显微测温数据。

本文对花垣矿集区自北向南分布的团结、李梅、土地坪、蜂塘和大石沟这 5 个铅锌矿床开展常规的流体包裹体显微测温、群流体包裹体成分分析和拉曼光谱分析获得了一批成矿流体数据, 同时还利用具有国际前沿性的同步辐射 X 射线荧光(SRXRF)微束扫描方法(Trejos *et al.*, 2013; Arizio *et al.*, 2014; Senkbeil *et al.*, 2015; Hampai *et al.*, 2017; Manso *et al.*, 2017), 对单个流体包裹体进行非破坏性原位无损分析, 获得了单个流体包裹体中成矿元素的分布, 来综合探讨该区铅锌矿床的成矿流体演化特点和铅锌矿物沉淀机制, 这对花垣矿集区铅锌矿床的成因研究及指导找矿必将具有重要意义。

1 区域地质背景

湘西位于上扬子地块东南缘, 区内地层发育齐全, 除缺失石炭系外, 从中元古界冷家溪群, 新元古界板溪群、震旦系至古、中生界及第四系均有出露。其中, 主要赋矿层位为下寒武统上部、中寒武统下部及下奥陶统下部地层。储矿地层的岩性均为碳酸盐岩。寒武系—奥陶系碳酸盐台地相十分发育, 厚约 5 000 m, 为铅锌主要含矿岩系(杨邵祥和劳可通, 2007b; 钟九思和毛昌明, 2007)。区内的地壳构造运动经历了武陵、雪峰—加里东、海西、印支—喜马拉雅期 4 个发展阶段。构造以总体呈北东向的褶皱变形和深大断裂为主, 深大断裂则是以花垣—张家界断裂、吉首—古丈断裂、麻栗场断裂为主干所组成的断裂带, 呈北北东—北东—北东东向弧形展布(图 1), 并构成向南西方散开, 往北东方向收敛的帚状(杨

邵祥和劳可通, 2007b)。这 3 条断裂为早期控相、后期控矿的深大断裂, 花垣铅锌多金属矿集区即局限于这 3 条断裂及其所控制的下寒武统清虚洞组藻灰岩中(段其发等, 2014)。区内大范围未见花岗岩出露, 仅于古丈背斜龙鼻咀见基性、超基性岩侵入板溪群中。湘西北的铅锌矿总体呈北东向断续展布, 省域内走向长 230 km, 宽 50~80 km, 面积 >1×10⁴ km²(钟九思和毛昌明, 2007)。

2 矿床地质特征

湘西花垣地区团结、李梅、土地坪、蜂塘和大石沟铅锌矿床均为层控矿床, 含矿围岩岩性均为灰岩, 矿化与热液作用形成的方解石化关系十分密切。铅锌矿体赋存于下寒武统清虚洞组, 清虚洞组按岩性及岩相可分为 5 段, 自上而下依次为: 白云岩段($\in_1 q^2$)、含藻砂屑灰岩段($\in_1 q^{1-4}$)、藻灰岩段($\in_1 q^{1-3}$)、泥晶灰岩段($\in_1 q^{1-2}$)和条带灰岩段($\in_1 q^{1-1}$)。其中, 花垣矿集区含矿岩系由两个岩段组成, 为清虚洞组藻灰岩段($\in_1 q^{1-3}$)和含藻砂屑灰岩段($\in_1 q^{1-4}$)。藻灰岩段($\in_1 q^{1-3}$)为区内主要含矿层位, 岩性为深灰色厚层状藻灰岩夹粉晶灰岩, 灰—浅灰色厚层细—中砂屑灰岩; 含藻砂屑灰岩段($\in_1 q^{1-4}$)为区内次要含矿层位, 岩性为藻球粒不等晶灰岩、亮晶含鲕粒碎屑灰岩等。含矿岩层厚度变化较大, 厚度为 22~240 m, 平均厚度约 110 m。在矿区北部矿体厚度较大的地段, 往往也是含矿岩层厚度较大的地段。从北到南, 含矿岩层的厚度有减薄的趋势(杨绍祥等, 2011)。

2.1 矿体产状和规模

花垣矿集区铅锌矿主要赋存于下寒武统清虚洞组下段第三亚段($\in_1 q^{1-3}$)地层藻灰岩中。矿体具有多层性, 形态简单, 以层状、似层状矿体为主, 次为脉状。在矿区容矿层 $\in_1 q^{1-3}$ 藻灰岩与 $\in_1 q^{1-4}$ 含藻砂屑灰岩地层中, 似层状矿体产状与围岩产状大致相同, 均顺层产出, 走向以北东为主, 北北东向, 倾向以北西为主。在矿区共圈定矿体 107 个, 大型矿体长度大于 800 m, 延伸或宽大于 500 m(面积大于 40×10⁴ m²), 中型矿体长度 300~800 m, 延伸或宽 200~500 m(面积 6×10⁴ m²~40×10⁴ m²), 小型矿体长度小于 300 m, 延伸或宽小于 200 m(面积小于 6×10⁴ m²)。矿区大型规模矿体有 5 个, 中型规模矿体有 31 个, 小型规模矿体 71 个, 矿体平均厚度一般为 1.50~5.49 m, 最厚可达 11.20 m。矿区单工程矿

体品位 Pb 为 $0.02\% \sim 3.24\%$, Zn 为 $0.04\% \sim 6.07\%$, Pb+Zn 为 $0.74\% \sim 8.17\%$, Pb+Zn 平均品位 3.57% , 多为隐伏矿体(杨绍祥等, 2011). 整个花垣矿田探明铅锌储量超过 1000×10^4 t.

2.2 矿石特征

矿石矿物成分简单, 野外地质调查及室内镜下岩矿鉴定结果显示: 主要的矿石矿物为闪锌矿, 次为

方铅矿、黄铁矿, 脉石矿物主要为方解石, 次为重晶石、少量的萤石和微量沥青. 矿石结构以自形—他形晶粒结构为主, 此外还有充填或填隙结构、交代结构. 矿石构造有浸染状、细粒斑点状、环带状、斑块状及网脉状. 矿石矿物的基本特征简单描述如下:

(1) 闪锌矿: 主要呈黄棕色、浅黄色、黄绿色, 次为棕灰色、深灰色, 片状晶形, 具金属光泽. 结晶颗粒

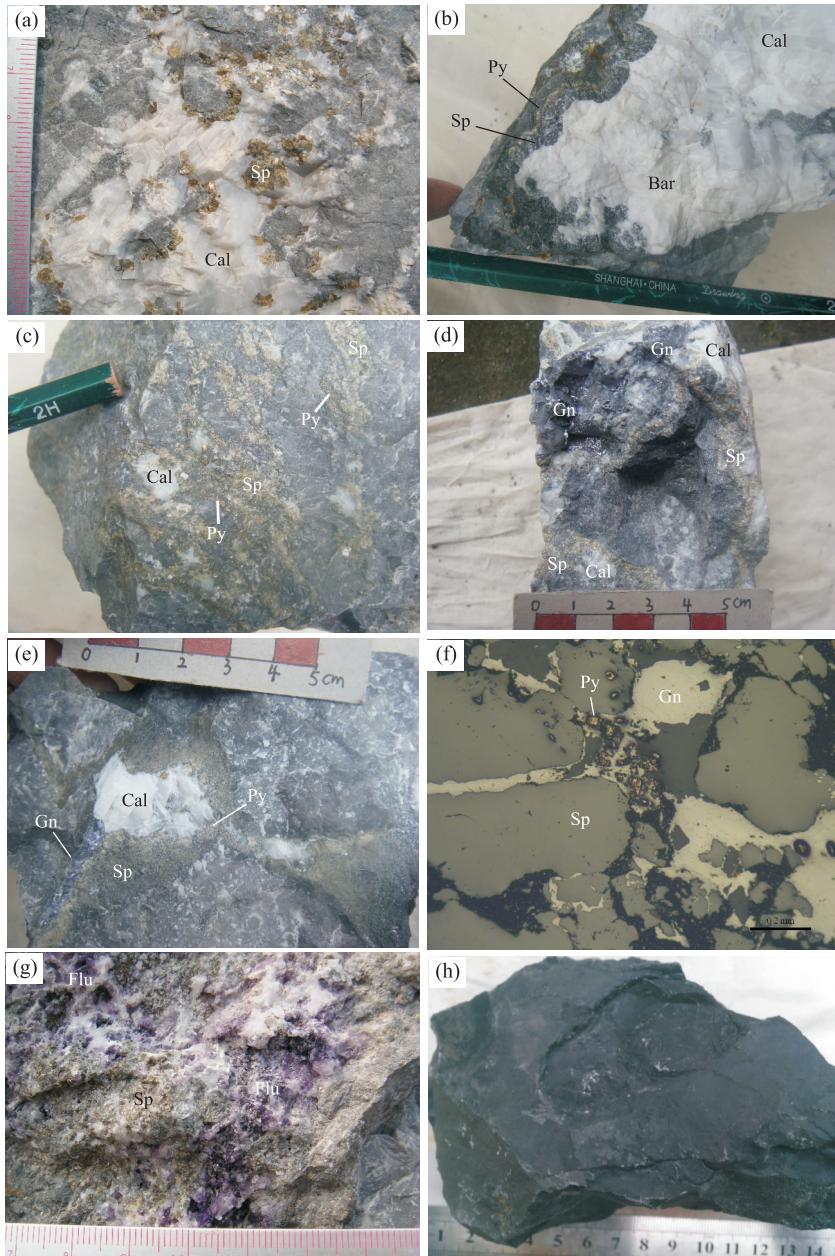


图 2 湘西花垣地区铅锌矿床矿石、结构及围岩蚀变照片

Fig.2 Photos of sphalerite ore, structure and wall rock alterationin of the lead-zinc deposits in Huayuan area, western Hunan
 a. 斑脉状方解石化闪锌矿石, 闪锌矿沿方解石脉与围岩接触带分布; b. 方解石—重晶石化闪锌矿石, 细粒黄铁矿和闪锌矿沿方解石—重晶石脉与围岩接触带分布; c. 斑脉状方解石化闪锌矿石, 细粒黄铁矿与闪锌矿沿方解石脉与围岩接触带分布; d. 方解石化铅锌矿石; e. 方解石化铅锌矿石, 细粒黄铁矿和闪锌矿沿方解石脉与围岩接触带分布; f. 黄铁矿与方铅矿穿插交代闪锌矿矿物; g. 紫色—白色萤石与黄棕色闪锌矿共生; h. 沥青化灰岩; Sp. 闪锌矿; Gn. 方铅矿; Py. 黄铁矿; Cal. 方解石; Bar. 重晶石; Flu. 萤石

较粗大,具半自形或他形晶粒状结构,粒径一般为0.5~2.0 mm,最小粒径为0.05 mm,最大粒径可达4~6 mm,以粒状或脉状集合体形式分布于矿石中,脉状闪锌矿多分布于与灰岩接触的方解石脉体边缘(图 2a~2e),常被方解石交代,闪锌矿的结晶早于方铅矿、方解石和重晶石,而后被方铅矿及脉石矿物沿晶隙及裂隙充填穿插。

(2)方铅矿:铅灰色,晶形为立方体,具明显的金属光泽。结晶颗粒一般较细,颗粒大小为0.01~0.20 mm,具半自形晶—他形晶颗粒结构。矿石中的方铅矿分布不均匀,集中分布于个别裂缝中,在脉石矿物和闪锌矿的裂隙中主要呈不规则粒状及细脉状分布,有时可呈团块状(图 2d,2e)。铅锌矿中方铅矿的形成在一般情况下晚于黄铁矿和闪锌矿,经常交代黄铁矿和闪锌矿,但早于方解石和重晶石。

2.3 围岩蚀变

围岩蚀变在矿区广泛发育,主要的蚀变类型有方解石化、黄铁矿化、重晶石化、沥青化、褪色化等,与区内成矿关系最为密切的是黄铁矿化、方解石化、重晶石化和萤石化,可以作为找矿标志之一。

(1)方解石化:区内最重要的一种蚀变类型,方解石也是矿区范围内分布最广的脉石矿物,在各个矿床中均大量分布,遍布成矿各个阶段。方解石分为2期,即与成矿关系密切的主成矿期方解石脉与成矿后方解石脉。主成矿期方解石脉呈网脉状,斑脉状、斑块状集合体产出(图 2a~2e),铅锌矿化常分布于方解石脉体边缘,部分呈高角度含矿方解石细脉,常相互交叉,成组出现,分布于张性断裂破碎带或张节理中。第2种方解石脉不含矿,脉体较细,常切割含矿脉石。

(2)黄铁矿化:金黄色、具金属光泽,具半自形—他形晶粒状结构。区内黄铁矿主要分为3期:早期阶段的黄铁矿为草莓状或自形中—粗粒状,立方体、五角十二面体晶形,呈浸染状,在灰岩、脉石矿物和闪锌矿中均有分布,常被脉石矿物、闪锌矿和方铅矿交代,草莓状黄铁矿形态像毒球,由细粒黄铁矿经生物化学沉积作用形成。第2期黄铁矿在铅锌主成矿期形成,自形细粒状,与闪锌矿、方铅矿共生,多分布于矿化方解石脉与围岩的接触带(图 2b,2c,2e)。第3期为成矿期后形成的黄铁矿,为中粗晶粒状结构,块状构造,呈厚大脉体产出,仅在土地坪矿床分布。

(3)重晶石化:多呈网脉状与团块状分布,晶形呈粗大板状,常与方解石脉共生,与矿化关系密切(图 2b),重晶石化发育的地方往往是铅锌矿发育的

位置。重晶石化主要在团结矿床分布,其他矿床内分布较局限。

(4)萤石化:颜色为无色或紫色,团块状产出,常与方解石脉共生,与矿化关系密切(图 2g),萤石化发育的地段一般铅锌矿品位相对较高。萤石的发育在某种程度上暗示成矿物质可能部分来自下伏地层。萤石在矿区分布局限,仅在李梅矿区和耐子堡矿区有发现。

(5)沥青化:常呈不规则团块状及黑色斑点状分布,整个花垣矿区范围内分布较普遍,以缝合线、微裂隙、藻腐孔内多见,赋矿围岩中可见黑色呈胶状产出的沥青(图 2h)。

2.4 成矿阶段与矿物生成顺序

花垣矿田铅锌矿原生矿石中矿物组合简单,具有明显后期热液成矿的特点,热液成矿作用大致划分为3个阶段:(1)闪锌矿沿灰岩缝合线、孔隙晶出阶段:细粒闪锌矿及沥青沿灰岩缝合线沉淀或充填灰岩孔隙,热液蚀变整体较弱,黄铁矿化普遍,发育黑色含有有机质的萤石,球粒状闪锌矿集合体,该阶段无方铅矿晶出,仅在部分矿石中可见;(2)闪锌矿、方铅矿沿裂隙孔隙交代充填阶段:为矿床的主要成矿阶段,粗晶闪锌矿、细粒黄铁矿和方铅矿大量晶出,表现为乳白色粗晶方解石化、粗晶重晶石化、无色—浅紫色粗晶萤石化、晶质沥青等;(3)方铅矿和闪锌矿沿微裂隙充填阶段:表现为方铅矿、闪锌矿沿裂隙充填,热液蚀变减弱,仅发育热液碳酸盐化(胡太平等,2017)。第2个成矿阶段属主成矿期,文中采集的样品多形成于这一阶段。

根据镜下各种金属矿物的形态特征以及矿物之间的接触关系(图 2f),花垣地区铅锌矿床矿物生成顺序为粗粒黄铁矿→闪锌矿→细粒黄铁矿→方铅矿,细粒黄铁矿穿切和交代闪锌矿,方铅矿经常交代闪锌矿和黄铁矿。

3 实验方法和包裹体岩相学

3.1 样品制备、实验方法和设备

本文采集的闪锌矿、方解石样品分别来自花垣矿集区由北而南依次分布的团结、李梅、土地坪、蜂塘和大石沟铅锌矿床(图 1)。

流体包裹体的基础研究均按照镜下鉴定→照相→冷冻→加热标准流程进行,对体系较为特殊的包裹体进行重复实验,并选择有代表性的样品进行激光拉曼探针和同步辐射X射线荧光微探针分析。

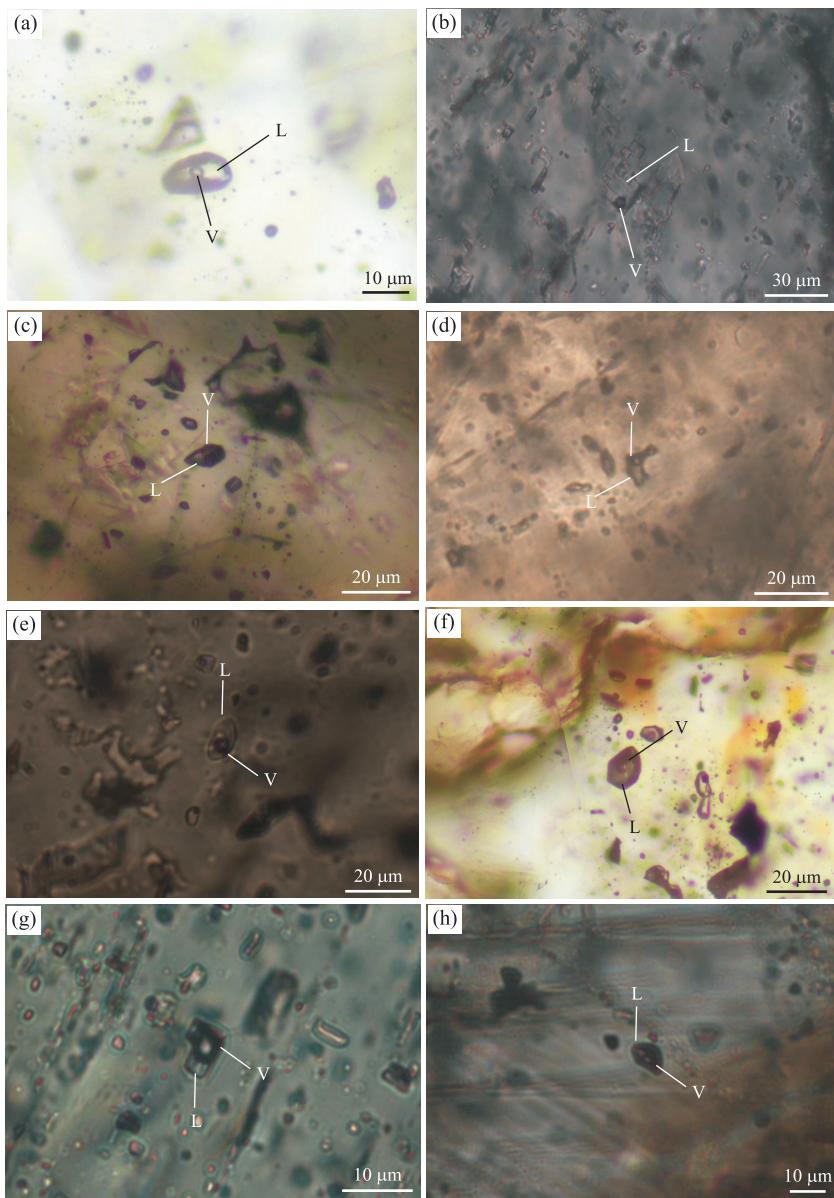


图 3 湘西花垣地区铅锌矿床流体包裹体显微照片

Fig.3 Photographs of fluid inclusions from the lead-zinc deposits in Huayuan area, western Hunan

a.李梅铅锌矿床闪锌矿中的两相流体包裹体;b.团结铅锌矿床方解石中的两相盐水流体包裹体;c.耐子堡铅锌矿床闪锌矿中的两相流体包裹体;d.耐子堡铅锌矿床方解石中的两相盐水流体包裹体;e.蜂塘铅锌矿床萤石中的两相流体包裹体;f.蜂塘铅锌矿床闪锌矿中的两相盐水流体包裹体;g.蜂塘铅锌矿床方解石中的两相流体包裹体;h.大石沟铅锌矿床闪锌矿中的两相盐水流体包裹体;V.气相;L.液相

流体包裹体的显微测温是在武汉地质矿产研究所流体包裹体实验室进行的,所用测温仪器为英国产 Linkam THMS600 地质型显微冷热台,600~0 °C 的精度为±2 °C,0~−196 °C 的精度为±0.1 °C.单个流体包裹体的激光拉曼分析在西安地质矿产研究所实验测试中心进行,分析仪器为英国 Renshaw 公司 inVia 型激光拉曼探针.实验条件为:Ar⁺激光器,波长 514.5 nm,激光功率 40 mw,扫描速度 10 s/6 次叠加,光谱仪狭缝 10 μm.

采用热爆—超声波提取方法对花垣地区铅锌矿

床中的闪锌矿和方解石样品进行了流体包裹体的群体成分分析,测试在武汉地质矿产研究所中南实验检测中心和核工业地质矿产研究所分析测试中心完成,爆裂温度为 550 °C,爆裂时间为 5 min,无机气相成分利用气相色谱仪 PE.Clarus600 测定,液相离子成分利用 DIONEX-500 离子色谱仪测定.

本文中单个流体包裹体的微量元素成分分析在上海应用物理研究所上海光源进行,分析仪器为同步辐射 X 射线荧光微探针(SRXRF),实验方法为微束荧光分析(μ-XRF),可用于高分辨、高灵敏度的物

质元素组成、含量和分布研究(李建康等,2008; Hampai *et al.*, 2017; Manso *et al.*, 2017)。实验所用的X射线光源来自上海同步辐射装置(SSRF)带有K-B镜聚焦的4W1B束线,正负电子对撞机(BEPC)储存环的电子能量为3.5 GeV,束流强度为230 mA,光子能量为20.5 keV,光斑大小为 $3\text{ }\mu\text{m}\times1.8\text{ }\mu\text{m}$,其空间分辨率为 $1.5\text{ }\mu\text{m}$ 量级,检测限相对浓度达 10^{-6} 级,属于非破坏性分析,X光正入射到样品表面处,样品与探测器间的夹角为 30° ,探测器到样品的工作距离为45 mm,显微观测系统中的显微镜放大倍数 $140\times$,Si(Li)探测器铍窗厚度 $7.5\text{ }\mu\text{m}$,能量分辨率为133 eV。将美国国家标准局合成玻璃标样NIST SRM 612和NIST SRM 614进行了标定,检测时间为500 s,电流强度为0.35 A。

3.2 流体包裹体岩相学

将花垣矿集区自北而南分布的团结、李梅、土地坪、蜂塘和大石沟这5个铅锌矿床中主成矿期的闪锌矿、方解石、萤石、重晶石等矿物磨制成双面抛光的流体包裹体薄片(厚约0.3 mm),在显微镜下进行系统的显微观察,不同矿床主成矿期同一种矿物中的流体包裹体特征相似。

3.2.1 闪锌矿中流体包裹体 闪锌矿由于透明度的原因,观察流体包裹体比较困难,其中相态比较难辨别,特别是单相流体包裹体($\text{L}_{\text{H}_2\text{O}}$ 和 $\text{V}_{\text{H}_2\text{O}}$),影响包裹体类型的确定。主要的包裹体类型有I类单相盐水溶液包裹体($\text{L}_{\text{H}_2\text{O}}$)、II类气液两相包裹体,($\text{L}_{\text{H}_2\text{O}}+\text{V}_{\text{H}_2\text{O}}$)或($\text{L}_{\text{H}_2\text{O}}+\text{V}_{\text{H}_2\text{O}}+\text{V}_{\text{CH}_4}$)(图3a,3c,3f,3h)、III类单相气相包裹体($\text{V}_{\text{H}_2\text{O}}$)。单相盐水溶液包裹体($\text{L}_{\text{H}_2\text{O}}$)由纯盐水组成,占包裹体总量的10%左右, $\text{L}_{\text{H}_2\text{O}}$ 相颜色在透光下为无色—暗灰色。包裹体大小为 $4\sim20\text{ }\mu\text{m}$,形态为椭圆形,多边形和不规则状。有的包裹体沿闪锌矿愈合微裂隙呈线状分布,有的呈小群状、自由分布。气液两相包裹体($\text{L}_{\text{H}_2\text{O}}+\text{V}_{\text{H}_2\text{O}}$)或($\text{L}_{\text{H}_2\text{O}}+\text{V}_{\text{H}_2\text{O}}+\text{V}_{\text{CH}_4}$)由纯盐水+水蒸气(+甲烷)组成,占包裹体总量的50%左右,($\text{L}_{\text{H}_2\text{O}}+\text{V}_{\text{H}_2\text{O}}$)中的 $\text{V}_{\text{H}_2\text{O}}$ 体积分数为10%~30%,($\text{L}_{\text{H}_2\text{O}}+\text{V}_{\text{H}_2\text{O}}+\text{V}_{\text{CH}_4}$)中的($\text{V}_{\text{H}_2\text{O}}+\text{V}_{\text{CH}_4}$)体积分数为10~60%。 $\text{L}_{\text{H}_2\text{O}}$ 相在透光下为无色—浅灰色—暗灰色,包裹体大小为 $3\sim16\text{ }\mu\text{m}$,形态多为多边形、三角形、长方形、椭圆形、负晶形和近圆形,呈自由分布或小群状分布,或沿闪锌矿愈合微裂隙呈线状分布,部分与其他类型包裹体混合分布。单相气相包裹体($\text{V}_{\text{H}_2\text{O}}$)由气相组成,占包裹体总量的40%左右, $\text{V}_{\text{H}_2\text{O}}$ 相在透光下为黑色,包裹体大小为 $4\sim25\text{ }\mu\text{m}$,形态为不

规则状、长条状、多边形,主要沿闪锌矿晶体愈合微裂隙呈线状分布,部分呈自由状、小群状分布,部分分布于其他类型包裹体中。

3.2.2 方解石中流体包裹体 根据室温下的相态组成,观察显示5个铅锌矿床形成于主成矿期的粗脉—斑脉状方解石中的原生流体包裹体类型相似,可分为3种类型:I类为单液相包裹体($\text{L}_{\text{H}_2\text{O}}$),由纯盐水组成,大小为 $3\sim14\text{ }\mu\text{m}$,占包裹体总量的30%~60%。II类为气液两相包裹体,($\text{L}_{\text{H}_2\text{O}}+\text{V}_{\text{H}_2\text{O}}$)或($\text{L}_{\text{H}_2\text{O}}+\text{V}_{\text{H}_2\text{O}}+\text{V}_{\text{CH}_4}$),形态多为负晶形、椭圆形和近圆形,由纯盐水+水蒸气(+甲烷)组成,大小为 $3\sim15\text{ }\mu\text{m}$,占包裹体总量的20%~70%,气相在透射光下为深灰色,液相为无色或灰色,气液比为10%~70%左右,在矿物中自由分布。II类可分为富液相流体包裹体(L类)和富气相流体包裹体(V类)两类。L类:富液相流体包裹体($\text{L}_{\text{H}_2\text{O}}+\text{V}_{\text{H}_2\text{O}}(+\text{V}_{\text{CH}_4})\rightarrow\text{L}$),气液体积为比多为5%~40%,大小在 $3\sim15\text{ }\mu\text{m}$ 之间,圆形、椭圆形、米粒状、负晶形,加热后多均一为液相(图3b,3d);V类:富气相流体包裹体($\text{L}_{\text{H}_2\text{O}}+\text{V}_{\text{H}_2\text{O}}(+\text{V}_{\text{CH}_4})\rightarrow\text{V}$),气液比一般为70%~90%,大小为 $2\sim15\text{ }\mu\text{m}$,呈负晶形、椭圆形、不规则状,少量加热后均一为气相(图3g);III类为单气相包裹体($\text{V}_{\text{H}_2\text{O}}$),占包裹体总量的5%~15%,大小为 $3\sim25\text{ }\mu\text{m}$ 。

3.2.3 萤石中流体包裹体 萤石矿物仅在花垣矿集区北部的团结、李梅、耐子堡等矿床有分布,在铅锌矿床中形成较晚,一般在矿化晚期,它往往与闪锌矿、方解石伴生。萤石中流体包裹体类型有I类单相水包裹体($\text{L}_{\text{H}_2\text{O}}$)、II类气液两相包裹体,($\text{L}_{\text{H}_2\text{O}}+\text{V}_{\text{H}_2\text{O}}$)或($\text{L}_{\text{H}_2\text{O}}+\text{V}_{\text{H}_2\text{O}}+\text{V}_{\text{CH}_4}$)(图3e)和III类单气相包裹体($\text{V}_{\text{H}_2\text{O}}$)或(V_{CH_4}),为纯水气相包裹体或纯甲烷包裹体。气液两相包裹体(II型)气液体积比为10%~50%,包裹体大小为 $2\sim15\text{ }\mu\text{m}$,少数不规则状达 $20\text{ }\mu\text{m}$,形态呈米粒状、椭圆形和不规则状,多沿生长线均匀分布,少量包裹体呈小群状分布。

4 测定结果

4.1 流体包裹体显微测温

由于闪锌矿透明度低,不利于观测,仅获得李梅和耐子堡两个矿床闪锌矿中流体包裹体的测温数据。根据显微测温结果,团结矿床方解石中流体均一温度为 $125\sim317\text{ }^\circ\text{C}$,平均均一温度为 $217\text{ }^\circ\text{C}$,盐度范围主要为 $13.99\%\sim21.20\%\text{NaCl}_{\text{eqv}}$,萤石中流体

表 1 湘西花垣地区铅锌矿床流体包裹体显微测温结果

Table 1 Table of microthermometry of fluid inclusions from the lead-zinc deposits in Huayuan area, western Hunan

矿床	矿物名称	初熔温度 T_e (°C)	冰点温度 T_m (°C)	盐度(‰NaCl _{eqv})	均一温度范围 T_h (°C)	平均均一温度 \bar{T}_h (°C)
团结	方解石	-35~-25	-13~-10	13.99~17.00	125~260	215.5
	萤石	-50~-40	-18~-12	16.05~21.20	150~317	217.0
	闪锌矿	/	-12~-5	7.86~16.05	110~230	159.6
李梅	方解石	-52~-43	-18~-12	16.05~21.20	198~229	209.0
	萤石	-59~-50	-7~-3	4.94~10.49	142~167	152.0
	闪锌矿	-47~-40	-18~-15	18.79~21.20	185~211	201.0
耐子堡	方解石	-50~-40	-18~-14	17.92~21.20	170~255	198.0
	萤石	-53~-43	-5.1~-2.5	4.17~7.99	171~245	183.8
蜂塘	方解石	-57~-53	-21~-20	22.67~23.36	163~259	184.5
大石沟	方解石	-50~-43	-13~-10	13.99~17.00	150~195	177.0

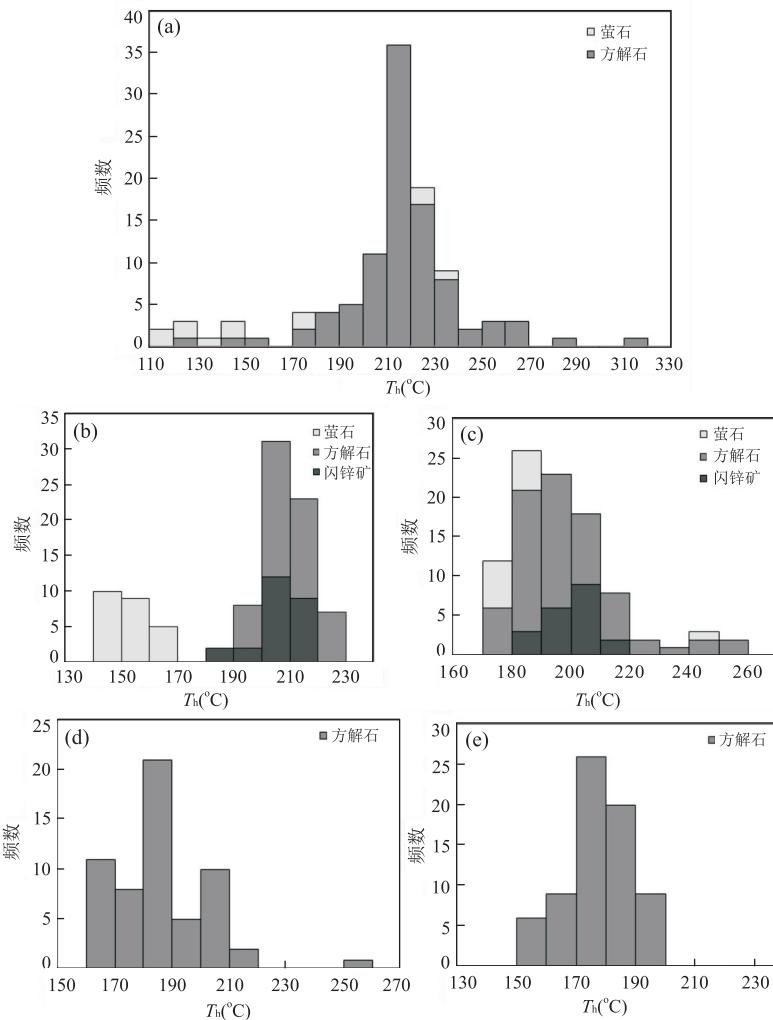


图 4 湘西花垣地区铅锌矿床流体包裹体均一温度直方图

Fig.4 Homogenization temperatures histograms of fluid inclusions from the lead-zinc deposits in Huayuan area, western Hunan
a.团结铅锌矿床方解石中的流体包裹体均一温度直方图;b.李梅铅锌矿床方解石中的流体包裹体均一温度直方图;c.耐子堡铅锌矿床方解石中的流体包裹体均一温度直方图;d.蜂塘铅锌矿床方解石中的流体包裹体均一温度直方图;e.大石沟铅锌矿床方解石中的流体包裹体均一温度直方图

均一温度为 110~230 °C, 盐度范围主要为 7.86‰~16.05‰ NaCl_{eqv} (表 1, 图 4a).

李梅矿床闪锌矿中流体均一温度为 185~213 °C, 平均均一温度为 207.4 °C, 盐度范围主要为

表2 湘西花垣地区铅锌矿床方解石包裹体成分及部分物化条件参数

Table 2 Table of ingredients and physical, chemical conditions of fluid inclusions from the lead-zinc deposits in Huayuan area, western Hunan

样号	气相成分摩尔分数(%)					液相成分(10^{-6})				
	H ₂ O	CO ₂	CO	CH ₄	H ₂	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Li ⁺
TJ-1B11	98.41	1.47	/	0.12	/	2.55	22.01	93.63	8.60	0.03
TJ-1B12	98.82	1.03	/	0.15	/	3.50	33.20	101.15	9.41	0.05
TJ-B14	98.73	1.08	/	0.19	/	3.57	31.59	118.28	9.09	0.03
TJ-B1	98.40	1.37	/	0.22	/	2.09	21.69	93.94	11.72	≤ 0.01
TJ-B10	94.72	1.13	/	4.15	/	2.01	17.34	102.49	13.10	0.02
TDP-B3	86.13	1.76	/	12.11	/	3.41	36.40	97.54	21.01	0.05
DSG-B1	98.45	1.36	/	0.19	/	1.40	13.76	76.69	82.94	0.03
DSG-B10	98.04	1.77	/	0.19	/	2.57	21.39	94.59	19.85	0.05
FT-B26	95.98	1.82	/	2.20	/	11.46	107.17	4.30	1 544.00	0.20
FT-B27	99.02	0.90	/	0.08	/	5.51	36.50	44.65	246.80	0.10
液相成分(10^{-6})										相关参数
样号	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	SO ₄ ²⁻	H ₂ O/CO ₂	Na ⁺ /K ⁺	Cl ⁻ /F ⁻	Na ⁺ /Br ⁺	Cl ⁻ /Br ⁺	Cl ⁻ /SO ₄ ²⁻
TJ-1B11	0.05	54.03	0.01	2.74	67	15	579	2 201	5 403	53
TJ-1B12	0.10	76.39	3.11	4.68	96	16	409	11	25	44
TJ-B14	0.06	73.54	3.31	10.78	92	15	657	10	22	18
TJ-B1	0.12	50.11	/	3.03	72	18	224			45
TJ-B10	0.11	39.44	3.58	17.59	84	15	192	5	11	6
TDP-B3	0.12	87.79	/	7.40	49	18	392			32
DSG-B1	0.34	39.05	/	6.30	73	17	62			17
DSG-B10	0.16	62.16	/	5.44	55	14	208			31
FT-B26	0.06	243.49	5.93	7.87	53	16	2 175	18	41	84
FT-B27	0.19	105.76	3.64	13.14	111	11	298	10	29	22

表3 湘西花垣地区铅锌矿床各矿物中群体流体包裹体液相成分及部分特征参数

Table 3 Table of ingredients and characteristic parameters of fluid inclusions in different minerals from the lead-zinc deposits in Huayuan area, western Hunan

序号	样号	矿物名称	液相成分						特征参数1		
			K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	F ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺ /K ⁺	
1	13TJ-B1	闪锌矿	1.719 0	8.413	80.48	1.516 0	0.541 2	32.61	121.2	4.894 1	0.102 6
2	13TJ-B1	方解石	0.843 2	5.636	26.93	0.556 3	0.376 7	11.91	15.89	6.684 1	0.205 0
3	13TJ-B2	闪锌矿	0.494 1	2.444	26.80	0.477 1	0.132 0	10.52	54.90	4.946 4	0.089 6
4	13TJ-B2	方解石	0.756 1	6.464	18.60	0.390 8	0.421 6	14.19	18.74	8.549 1	0.340 4
5	13TJ-B3	闪锌矿	0.360 0	1.632	17.78	0.342 5	0.169 0	5.858	14.14	4.533 3	0.090 1
6	13TJ-B3	方解石	2.201 0	21.88	20.09	0.594 3	0.345 3	50.08	5.627	9.940 9	1.057 8
7	13TJ-B4	方解石	0.704 8	7.977	14.43	0.366 2	0.216 4	17.34	3.982	11.318 1	0.539 1
8	13TJ-B7	方解石	0.504 2	6.552	13.18	0.204 7	0.258 5	13.69	4.530	12.994 8	0.489 5
9	13TJ-B8	方解石	0.430 9	5.926	13.41	0.236 2	0.528 2	13.99	1.861	13.752 6	0.434 3
10	13TJ-B9	重晶石	0.792 0	5.937	7.20	0.160 4	1.071 0	14.27	4.194	7.496 2	0.806 6
11	13TJ-B11	闪锌矿	0.381 5	2.009	16.60	0.240 2	0.081 5	7.27	26.06	5.266 1	0.119 3
12	13TJ-B11	方解石	1.548 0	15.10	13.31	0.452 9	0.634 5	35.62	3.953	9.754 5	1.097 2
13	13DSG-B11	方解石	0.602 0	5.675	32.17	1.030 0	0.388 0	14.50	52.47	9.426 9	0.170 9
14	13DSG-B12	方解石	0.564 6	5.705	13.03	0.381 2	0.653 4	13.66	2.376	10.104 5	0.425 4
15	13DSG-B13	方解石	0.225 6	1.988	14.24	0.316 9	0.377 4	4.69	7.575	8.812 1	0.136 6
16	13DSG-B15	方解石	4.984 0	38.960	5.96	19.000 0	0.498 4	84.12	2.506	7.817 0	1.560 8
17	13DSG-B15	方解石	0.347 7	5.514	13.49	0.925 6	0.815 8	12.13	1.917	15.858 5	0.382 5
18	13DSG-B17	方解石	1.024 0	8.632	15.96	2.263 0	0.436 7	21.91	8.879	8.429 7	0.473 7

注:气相成分单位为 $\mu\text{L/g}$;液相成分单位为 10^{-6} ;由核工业地质矿产研究所测试。

17.92%~20.43% NaCl_{eqv};方解石中流体均一温度为 198~229 °C,平均均一温度为 209 °C,盐度范围

主要为 16.05%~21.20% NaCl_{eqv};闪锌矿与方解石中流体包裹体的均一温度和盐度范围相近,均基本

表 4 湘西花垣地区铅锌矿床各矿物中群体流体包裹体气相成分及相关参数

Table 4 Table of gas phase composition and characteristic parameters of fluid inclusions in different minerals from the lead-zinc deposits in Huayuan area, western Hunan

序号	样号	矿物名称	气相成分						相关参数 CH_4/CO_2
			H_2O	CO_2	CO	CH_4	H_2	N_2	
1	13TJ-B1	闪锌矿	5.486×10^4	2.390	/	/	0.075 22	0.172 7	
2	13TJ-B1	方解石	4.370×10^4	/	/	/	0.321 60	0.219 3	
3	13TJ-B2	闪锌矿	/	3.811	0.014 55	/	0.051 72	83.240 0	
4	13TJ-B2	方解石	7.438×10^4	0.717	/	/	0.181 60	0.263 2	
5	13TJ-B3	闪锌矿	/	1.454	/	/	0.055 22	0.205 8	
6	13TJ-B3	方解石	3.297×10^5	1.029	/	0.492 2	0.144 90	3.627 0	0.478 3
7	13TJ-B4	方解石	2.712×10^5	1.035	/	/	0.137 80	0.414 2	
8	13TJ-B7	方解石	1.275×10^5	2.085	/	0.153 8	0.264 10	2.671 0	0.073 8
9	13TJ-B8	方解石	5.464×10^4	0.992 8	/	0.421 3	0.326 40	1.746 0	0.424 4
10	13TJ-B9	重晶石	9.716×10^4	3.459	0.054 20	0.316 7	0.179 00	1.596 0	0.091 6
11	13TJ-B11	闪锌矿	4.352×10^4	2.323	0.059 36	0.039 0	0.065 92	1.348 0	0.016 8
12	13TJ-B11	方解石	3.480×10^5	2.065	/	0.292 8	0.202 50	3.115 0	0.141 8
13	13DSG-B11	方解石	3.318×10^5	12.98	/	0.087 8	0.184 30	0.340 8	0.006 8
14	13DSG-B12	方解石	1.127×10^5	3.403	/	0.150 5	0.281 50	0.465 5	0.044 2
15	13DSG-B13	方解石	6.251×10^4	0.877	/	0.749 7	0.213 10	0.297 3	0.854 6
16	13DSG-B15	方解石	3.263×10^5	87.390	/	/	0.063 63	0.423 9	
17	13DSG-B15	方解石	4.656×10^4	1.033	/	0.297 3	0.215 30	0.325 0	0.287 8
18	13DSG-B17	方解石	6.576×10^4	26.010	/	0.294 7	0.308 30	0.516 0	0.011 3

注:气相成分单位为 $\mu\text{L/g}$;液相成分单位为 10^{-6} ;由核工业地质矿产研究所测试。

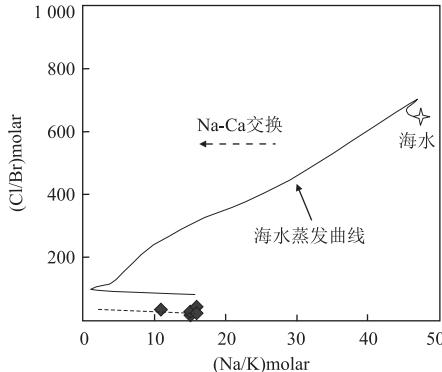


图 5 湘西花垣地区铅锌矿床流体成分 $\text{Cl}/\text{Br}-\text{Na}/\text{K}$ 相关图解

Fig. 5 $\text{Cl}/\text{Br}-\text{Na}/\text{K}$ illustration of fluid composition from the lead-zinc deposits in Huayuan area, western Hunan
海水蒸发曲线据 Fontes and Matray(1993)

代表了主成矿期成矿流体的温度与盐度。萤石中流体均一温度为 $142\sim167^\circ\text{C}$, 平均均一温度为 152°C , 盐度范围主要为 $4.91\%\sim10.49\% \text{NaCl}_{\text{eqv}}$ (表 1, 图 4b)。

耐子堡矿床闪锌矿中流体均一温度为 $185\sim211^\circ\text{C}$, 平均均一温度为 201°C , 盐度范围主要为 $18.79\%\sim21.20\% \text{NaCl}_{\text{eqv}}$; 主成矿期方解石中流体均一温度为 $170\sim255^\circ\text{C}$, 平均均一温度为 198°C , 盐度范围主要为 $17.92\%\sim21.20\% \text{NaCl}_{\text{eqv}}$; 闪锌矿与方解石中流体包裹体的均一温度和盐度范围相近, 均基本代表了主成矿期成矿流体的温度与盐度。

萤石中流体均一温度为 $171\sim245^\circ\text{C}$, 平均均一温度为 183.8°C , 盐度范围主要为 $4.17\%\sim7.99\% \text{NaCl}_{\text{eqv}}$ (表 1, 图 4c)。

蜂塘矿床闪锌矿中流体均一温度为 $182\sim223^\circ\text{C}$, 平均均一温度为 191°C ; 方解石中流体均一温度为 $160\sim260^\circ\text{C}$, 平均均一温度为 184°C , 盐度范围主要为 $20.43\%\sim23.36\% \text{NaCl}_{\text{eqv}}$ (表 1, 图 4d)。

大石沟矿床方解石中流体均一温度为 $150\sim195^\circ\text{C}$, 平均均一温度为 177°C , 盐度范围主要为 $13.99\%\sim17.00\% \text{NaCl}_{\text{eqv}}$ (表 1, 图 4e)。

4.2 流体包裹体群体成份

花垣地区铅锌矿床中闪锌矿以及与矿石矿物共生的透明矿物方解石矿物流体包裹体群体成分的测试结果(表 2~表 4)显示流体液相组分中阳离子主要有 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 。Roedder and Bodnar(1980)提出确定成矿热液类型的经验指标离子比:当 $(\text{Na}^+/\text{K}^+) < 2$, $\text{Na}^+/(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) > 4$ 时, 为典型的岩浆热液型; 当 $(\text{Na}^+/\text{K}^+) > 10$, $\text{Na}^+/(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) < 1.5$ 时, 为典型的热卤水型; 介于二者之间即 $2 < (\text{Na}^+/\text{K}^+) < 10$, $1.5 < \text{Na}^+/(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) < 4.0$ 时, 可能为层控热液型。花垣铅锌矿床流体包裹体液相成分中, Na^+/K^+ 比值主要介于 $4.53\sim18.00$ 之间, 平均值为 11.27 , $\text{Na}^+/(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ 比值主要介于 $0.069\sim1.097$, 平均值为 0.372 (表 3), 仅一个样品的 $\text{Na}^+/(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$

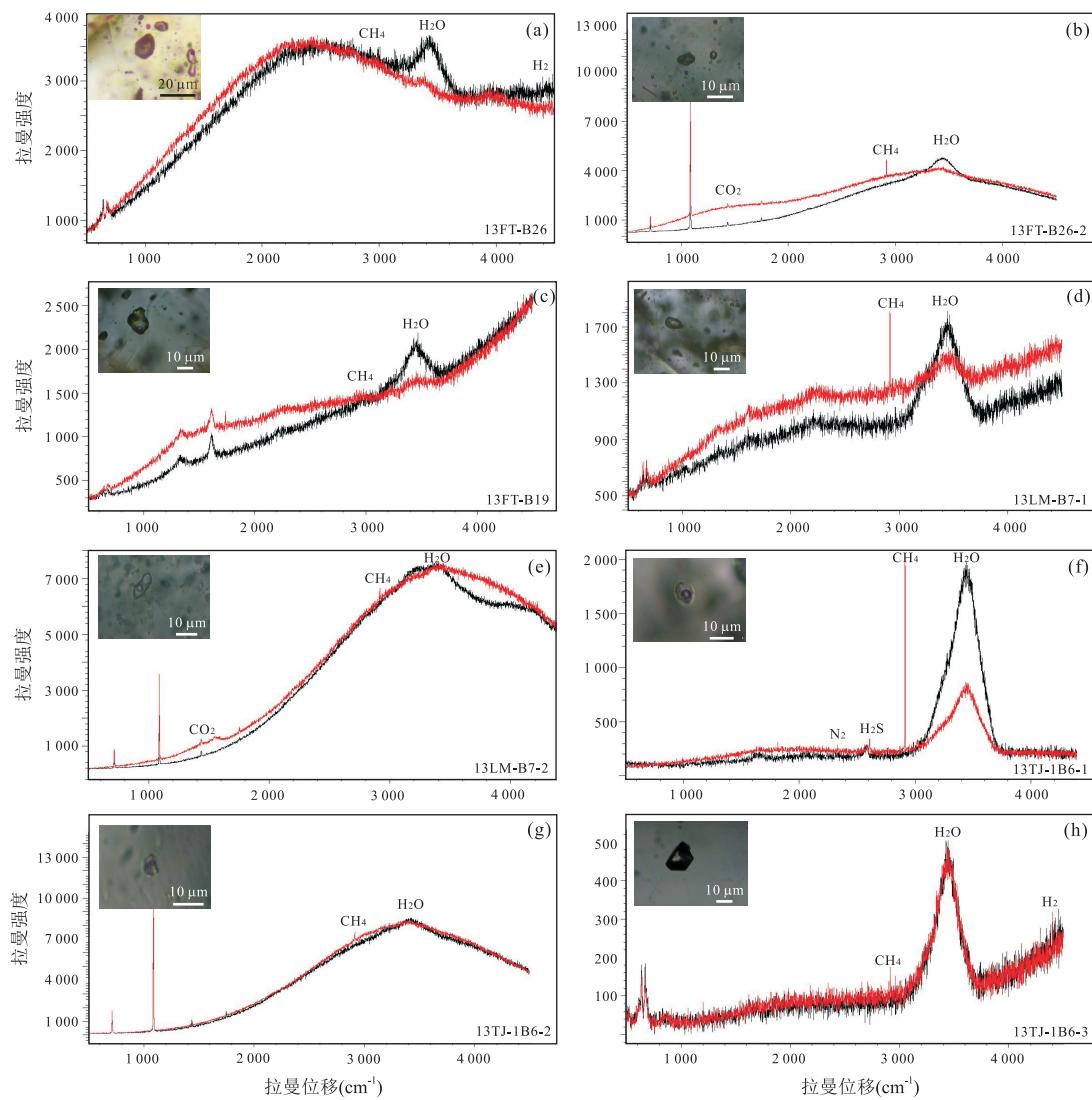


图6 湘西花垣地区铅锌矿床流体包裹体拉曼光谱特征

Fig.6 Laser Raman spectra of fluid inclusions from Huayuan Pb-Zn deposit, western Hunan

a.蜂塘矿床闪锌矿中流体包裹体气相成分;b.蜂塘矿床方解石中流体包裹体气相成分;c.蜂塘矿床闪锌矿中流体包裹体气相成分;d.李梅矿床闪锌矿中流体包裹体气相成分;e.李梅矿床方解石中流体包裹体气相成分;f.团结矿床萤石中流体包裹体气相成分;g.团结矿床方解石中流体包裹体气相成分;h.团结矿床闪锌矿中流体包裹体气相成分.红色谱线为气相成分;黑色谱线为液相成分

Mg^{2+})比值为1.56,稍大于1.5.与MVT铅锌矿床相似,部分样品为Ca含量高的矿物,样品处理过程中主矿物对流体成分影响较大, $Na^+/(Ca^{2+} + Mg^{2+})$ 值不能作为判断流体类型的唯一标准.但可以推断花垣地区矿床成矿流体来源属典型的热卤水成因,主要为热卤水来源,同时具有层控热液型来源的特点.

阴离子成分以 Cl^- 为主,可能是矿物迁移的主要配阴离子,其次为 SO_4^{2-} ,并含少量的 F^- 、 Br^- 离子, Cl^-/F^- 比值(离子)为62~2175,平均为520. Cl^-/F^- 比值较大时,可以反映原生沉积或地下热卤水成因.群体包裹体气相成分分析结果(表2,表4)显示花垣地区铅锌矿床各矿物中群体流体包裹体气相成分有

CH_4 、 CO_2 、 N_2 、 H_2 , H_2O/CO_2 值(摩尔)为48~111,流体属于高含水型. CH_4/CO_2 特征值为0.007~0.855,均小于1,反映了成矿流体的氧化性.

因此,花垣地区铅锌矿床成矿流体总体属Na-Mg-Ca-Cl成分体系类型,与流体包裹体测温结果所得的定性推断一致,与MVT铅锌矿和含油气盆地的钙型卤水相似.

大气降水经淋滤循环形成的卤水 Na^+/Br^- 和 Cl^-/Br^- 远高于海水($Na^+/Br^- = 564$, $Cl^-/Br^- = 657$),由海水蒸发形成的卤水 Na^+/Br^- 值和 Cl^-/Br^- 值远低于海水(李泽琴等,2002; Heijnen *et al.*, 2001).本文计算了花垣地区铅锌矿床流体包裹体中

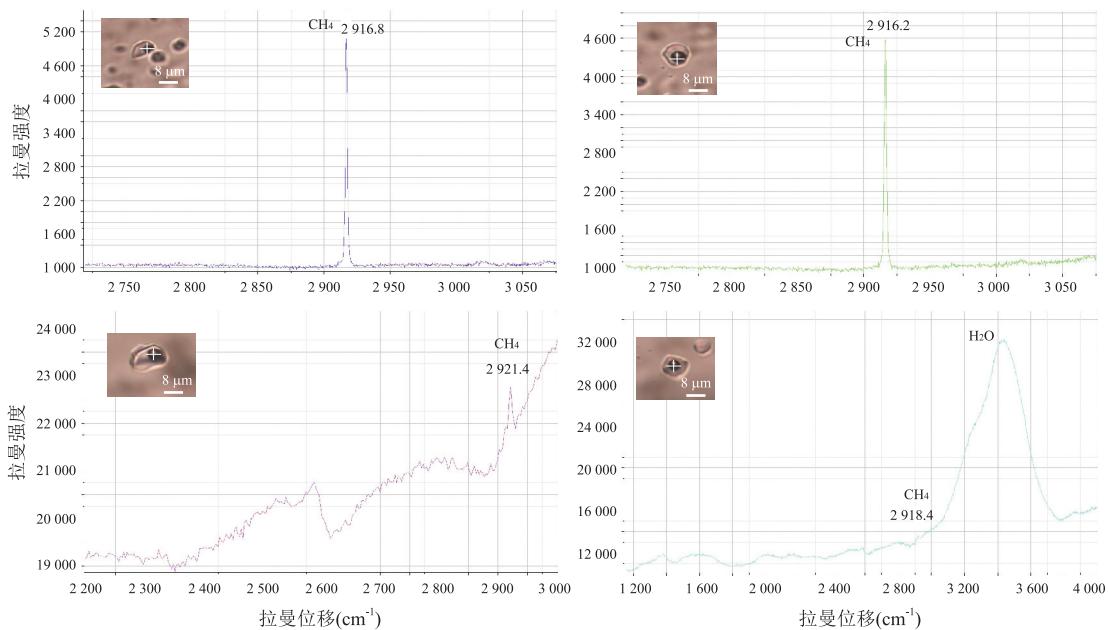


图 7 花垣团结铅锌矿床萤石矿物流体包裹体拉曼光谱特征

Fig.7 Laser Raman spectras of fluid inclusions from Tuanjie Pb-Zn deposit, Huayuan district

离子成分的 Na^+/Br^- 和 Cl^-/Br^- 特征值, 均远低于正常海水, Cl^-/Br^- 比值主要为 11~41, Na^+/Br^- 比值主要为 5~18, 但投点于流体成分 Cl^-/Br^- - Na^+/K^+ 相关图解上, 显示基本沿海水蒸发曲线分布(图 5), 表明蒸发浓缩的海水可能为本区成矿流体的来源之一, 矿区地层中的封存水可以提供这种蒸发浓缩的海水。

4.3 单个流体包裹体气相成分

激光拉曼探针分析结果表明, 在花垣矿区团结、李梅、蜂塘等矿床中, 同一矿石中共生的闪锌矿、方解石、萤石矿物流体包裹体中均含 CH_4 , 其中, 团结铅锌矿床萤石矿物流体包裹体中的 CH_4 尤其发育, 具有较强的 CH_4 成分特征峰 $2912\sim2913\text{ cm}^{-1}$ (图 6, 图 7), 同时还发育 N_2 、 H_2S 和 H_2 ; 蜂塘矿床方解石矿物和李梅矿区闪锌矿矿物中流体包裹体同时发育 CO_2 、 CH_4 和 H_2 , CO_2 成分特征峰值为 1386 cm^{-1} (图 6). 激光拉曼探针分析的结果与群体包裹体气相成分分析结果一致。

甲烷包裹体的拉曼特征峰值一般为 $2917\sim2918\text{ cm}^{-1}$, 本区甲烷包裹体的拉曼特征峰值主要为 $2912\sim2913\text{ cm}^{-1}$, 比常见甲烷包裹体低 5~6 个波数, 说明这些包裹体为高温裂解成因的高密度甲烷包裹体, 密度很大, 包裹体内压力较高(刘德汉等, 2013). 图 8 为室温下观察到的大量分布的单相超临界甲烷包裹体群。我国层控铅锌矿床伴生的固体沥青反射率较高, 表明已普遍处于过成熟阶段, 即甲烷

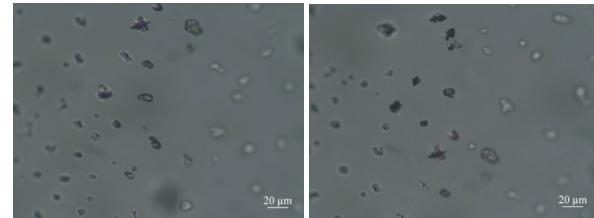


图 8 花垣团结铅锌矿床高放大倍数下萤石中的单相高密度甲烷包裹体

Fig.8 Single phase high density methane inclusions in fluorite with high magnification from Tuanjie Pb-Zn deposit, Huayuan district

气阶段。沉积物埋藏之后, 有机质分解是 CH_4 和 H_2 的重要来源。石油热裂解为高成熟固体、 CH_4 干气和少量 H_2 , 表明在深埋过程中, 甲烷包裹体是储层中早期原油高温超压裂解作用的产物。

高密度甲烷包裹体含少量 H_2S 和 CO_2 等气相组分(图 6b, 6e, 6f), 反映了高密度甲烷包裹体的捕获条件不仅与油裂解气有关, 而且可能与生成 H_2S 的热化学硫酸盐还原作用(TSR)有关, 从而进一步为 H_2S 成因的 TSR 反应机理, 提供更多的科学依据(刘德汉等, 2010)。处在控矿构造内的容矿层储集有油气物质, 烃类作为还原剂, 发生 TSR 作用形成了矿床, CO_2 为热化学硫酸盐还原作用的产物。

4.4 单个流体包裹体的特征微量元素含量

为了探明方解石和萤石等脉石矿物中流体包裹体与成矿作用的关系, 本文利用同步辐射 X 射线荧

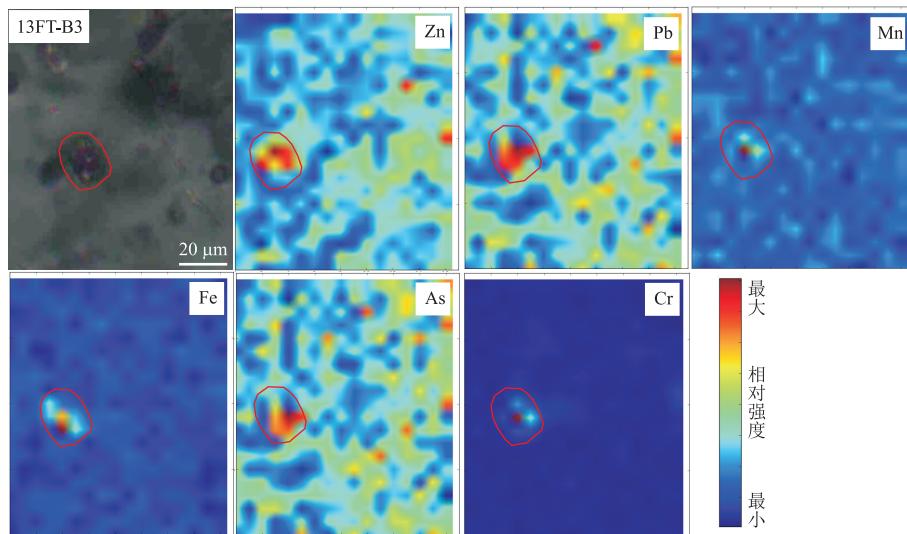


图9 湘西花垣地区蜂塘铅锌矿床方解石中单个流体包裹体成矿元素分布的X射线荧光光谱图

Fig.9 Ore-forming elements distribution of fluid inclusion in calcite from Fengtang Pb-Zn deposit, Huayuan district

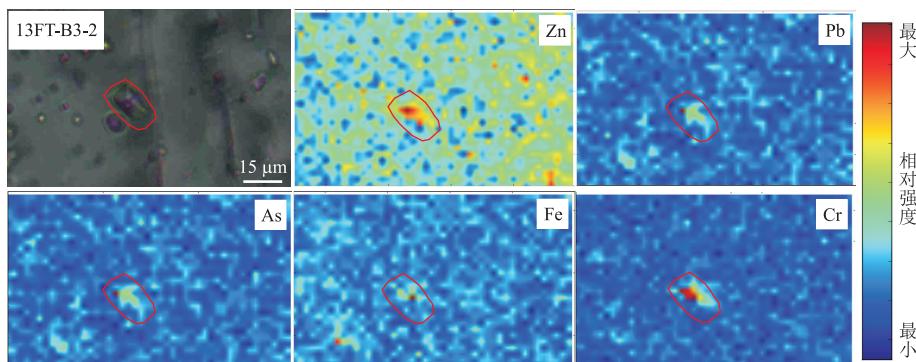


图10 湘西花垣地区蜂塘矿床方解石中单个流体包裹体成矿元素分布的X射线荧光光谱图

Fig.10 Ore-forming elements distribution of fluid inclusion in calcite from Fengtang Pb-Zn deposit, Huayuan district

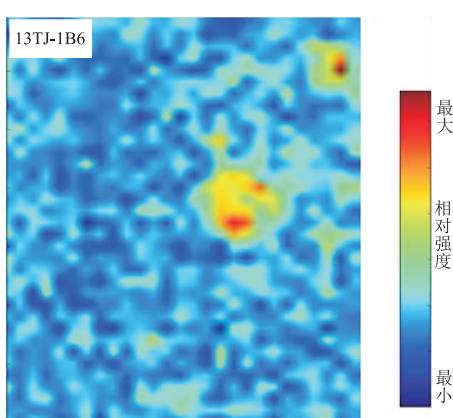


图11 湘西花垣团结矿床萤石中单个流体包裹体Zn元素分布的X射线荧光光谱图

Fig.11 Ore-forming elements distribution of fluid inclusion in fluorite from Tuanjie Pb-Zn deposit, Huayuan district

光微探针(SRXRF)分别对花垣蜂塘铅锌矿床和团结铅锌矿床与铅锌矿物共生的脉石矿物方解石和萤石矿物中单个流体包裹体开展了单个流体包裹体的微量元素及个别常量元素的成分分析。测试结果显示,脉石矿物方解石中含Zn、Pb、Mn、Fe、As、Cr等成矿元素(图9,图10),萤石矿物流体包裹体中也含Zn元素(图11)。结合流体包裹体显微测温结果不难看出,花垣地区典型的铅锌矿床中脉石矿物方解石、萤石中流体包裹体均有成矿元素Pb、Zn元素的存在。

实验结果证实了方解石和萤石中的流体包裹体溶液富含成矿物质,是形成闪锌矿和方铅矿的成矿流体。闪锌矿、方铅矿等矿石矿物与方解石、萤石等脉石矿物应属同一富含Pb、Zn、Mn、Fe、As、Cr等成矿元素的成矿流体在同一成矿期次相同条件下沉淀的产物。

5 讨论

根据流体包裹体显微测温研究结果,可知花垣地区铅锌矿床成矿流体温度主要为 150~220 °C, 总盐度一般为 13%~23% NaCl_{eqv}, 流体盐度大于 15% NaCl_{eqv}, 密度大于 1 g/cm³, 为 NaCl-CaCl₂-MgCl₂-H₂O 钙水体系, 属于低温度、中-高盐度、中-高密度, 成分以钠和钙氯化物为主的盆地卤水性质的含矿热水溶液。与美国典型 MVT 铅锌矿床具有相似性, 但湘西地区铅锌矿床成矿流体温度整体比美国典型 MVT 铅锌矿床成矿流体温度稍高。其中, 团结铅锌矿床方解石中流体包裹体均一温度为 217 °C, 李梅铅锌矿床方解石中流体包裹体均一温度为 209 °C, 耐子堡铅锌矿床方解石中流体包裹体均一温度为 198 °C, 蜂塘铅锌矿床方解石中流体包裹体均一温度为 184 °C, 大石沟铅锌矿床方解石中流体包裹体均一温度为 177 °C。由于方解石与闪锌矿中流体包裹体均一温度相近, 可以代表成矿流体的温度, 反映出花垣团结、李梅、耐子堡、蜂塘、大石沟铅锌矿床的成矿流体温度依次下降(图 12), 据图 1 中湘西北花垣矿区各铅锌矿床的分布位置, 初步表明该区成矿流体均一温度具有由北而南降低的趋势, 显示了成矿流体的运移方向。刘文均和郑荣才(2000a)的研究证实, 从矿集区北段的团结、李梅矿床, 到南段的狮子山矿床, 铅锌矿床中成矿流体的温度、流体中阳离子和气相成分 CO₂、CH₄ 的含量, 出现逐步下降的特点, 表明在花垣矿区范围内流体的迁移方向为由北向南流动, 而且主要途径是沿清虚洞组第三段、第四段作顺层流动的。成矿流体在运移和沉淀过程中依次形成团结、李梅、耐子堡、蜂塘、大石沟铅锌矿床。

花垣地区铅锌矿床发育的典型矿物中流体包裹体的初熔温度(低共熔温度)为 -60~-25 °C, 反映了成矿流体体系为 Na-Ca-Mg-Cl 成分的混合流体体系。图 13 显示该区流体密度多分布于 (1.00~1.10) g/cm³ 区间内, 均一温度-盐度的流体来源判别图解(图 14)反映出成矿流体具有盆地卤水性质, 同时有少量大气降水和变质水混入, 与利用氢氧同位素判别成矿流体来源的结果基本一致。

花垣李梅铅锌矿床发育沥青和炭质, 激光拉曼光谱测试结果也显示流体包裹体中均不同程度地发育 CH₄ 和 CO₂。本区位于扬子古板块东南缘, 加里东运动中由于两大板块的拼合, 造成斜坡带褶皱隆起形成“江南古陆”, 初步奠定了古陆西侧湘西地区

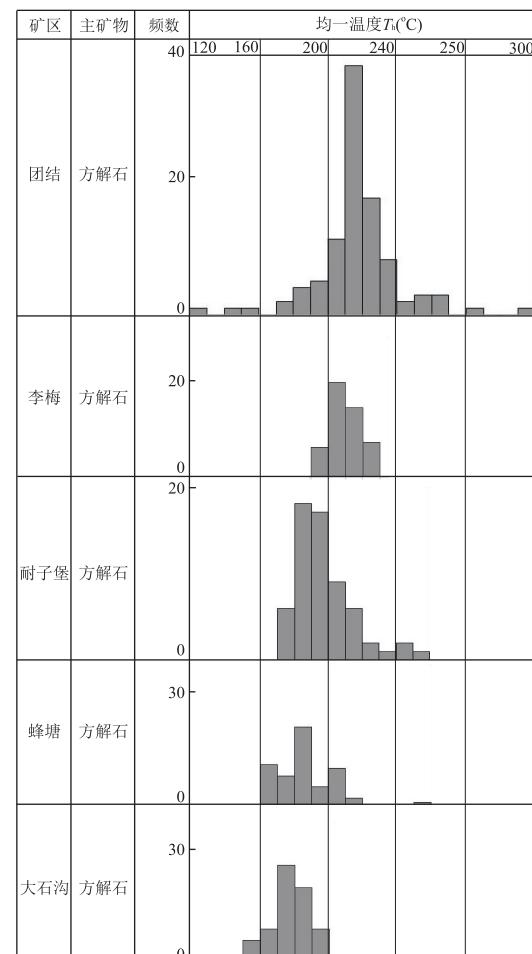


图 12 湘西花垣地区铅锌矿床方解石中流体包裹体均一温度对比

Fig. 12 Homogenization temperature comparison chart of fluid inclusions in calcite from the lead-zinc deposits in Huayuan area, western Hunan

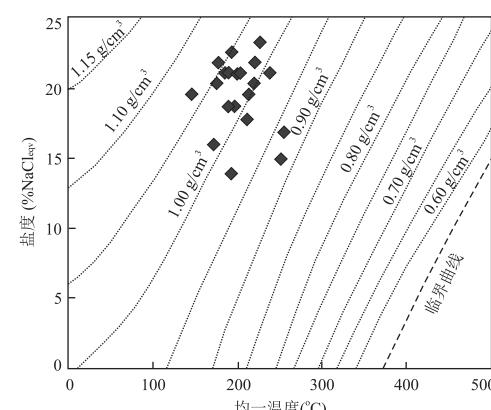


图 13 湘西花垣地区铅锌矿床方解石中流体包裹体均一温度-盐度-密度分布

Fig. 13 Homogenization temperature-salinity-density chart of fluid inclusions in calcite from the lead-zinc deposits in Huayuan area, western Hunan

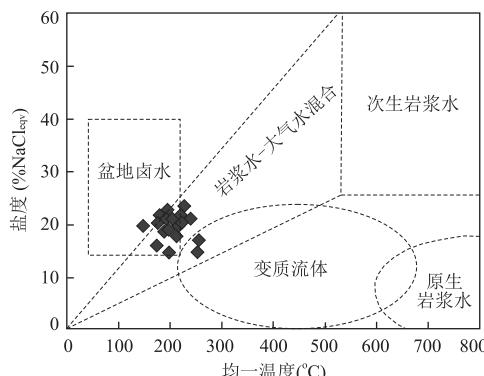


图 14 湘西花垣地区铅锌矿床方解石流体包裹体均一温度—盐度的流体来源判别图解

Fig. 14 Homogenization temperature-salinity related diagrams of fluid inclusions in calcite from the lead-zinc deposits in Huayuan area, western Hunan

底图据 Beane(1983)

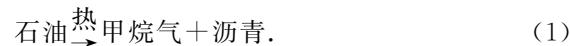
的构造轮廓。本区早寒武世主要生油层的油气演化历史,也是在加里东末期进入凝析油和湿气阶段,印支期后才进入干气阶段,本区的区域构造史、油气演化史和成矿历史在时间上是大致同步的。叶霖等(2000)推测在加里东晚期的江南古陆形成时,在构造作用影响下排出烃类和含矿溶液,从盆地中由东向西运移到台地边缘有利的岩性和构造位置。

花垣铅锌矿田闪锌矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 为 28.8\%_{o} ~ 34.1\%_{o} , 平均值为 $32.35\text{\%}_{\text{o}}$, 方铅矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 为 $24.93\text{\%}_{\text{o}}$ ~ 27.6\%_{o} , 平均值为 $26.63\text{\%}_{\text{o}}$, 黄铁矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 为 $30.91\text{\%}_{\text{o}}$ ~ $34.66\text{\%}_{\text{o}}$, 重晶石的 $\delta^{34}\text{S}$ 为 $32.78\text{\%}_{\text{o}}$ ~ $34.22\text{\%}_{\text{o}}$, 平均值为 $33.51\text{\%}_{\text{o}}$ 。花垣地区铅锌矿床形成时其硫同位素分馏已基本达到平衡,43件矿石硫化物样品中6个矿物对都具有 $\delta^{34}\text{S}_{\text{黄铁矿}} > \delta^{34}\text{S}_{\text{闪锌矿}} > \delta^{34}\text{S}_{\text{方铅矿}}$ 特征。矿物组合简单的矿床中矿物的 $\delta^{34}\text{S}$ 平均值可代表成矿溶液的总硫值($\delta^{34}\text{S}_{\Sigma\text{S}}$)。因此,成矿溶液的总硫同位素组分应与硫化物 $\delta^{34}\text{S}$ (平均为 $31.06\text{\%}_{\text{o}}$)大致相当,其值接近重晶石的 $\delta^{34}\text{S}$ 值($33.51\text{\%}_{\text{o}}$)。研究表明,早寒武世海相硫酸盐的 $\delta^{34}\text{S} = 30\text{\%}_{\text{o}}$ (Holser and Kaplan, 1966),因此,该区硫应来自富含重硫的早寒武世海相硫酸盐的还原(周云等,2016;周云,2017)。

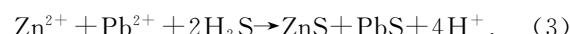
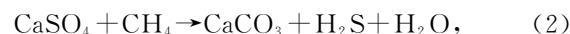
油气田中常含有大量(最高可达90%)的呈自由气体或溶于建造水中的 H_2S ,这些高含量的 H_2S 来源于以有机质作为还原剂的海水硫酸盐的还原作用,即为较高温度条件下($80\text{~}120\text{ }^{\circ}\text{C}$)硫酸盐 TSR 反应的产物(刘文均和郑荣才,2000b)。在 $100\text{~}200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 间,烃类作为还原剂还原硫酸盐,当 CH_4 与

硫酸盐相遇时将硫酸盐还原为 H_2S ,从而发生成矿反应,生成 H_2S 的反应称为热化学硫酸盐还原作用即 TSR,古石油 TSR 作用生成的 H_2S 即可导致铅锌硫化物的沉淀成矿(李厚民和张长青,2012),消耗大量甲烷沉淀形成 ZnS 、 PbS ,生成 CO_2 、方解石或白云石等,继而形成了这个与古油藏有关的矿床,这即为本矿集区铅锌矿物的沉淀机制。与还原反应的烃类有机质,主要以甲烷为主,也可以以低分子正烷烃为主,两种硫酸盐热化学还原反应在花垣矿区的同时存在是完全可能的(刘文均和郑荣才,2000b)。以甲烷为主的 TSR 的反应机理推测如下:

(1)当储层温度升高至 $150\text{~}200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 间,已经在加里东期演化进入干气阶段的原油发生热裂解生成沥青和甲烷气:



(2)硫酸盐与原油热裂解生成的甲烷发生 TSR 反应生成 H_2S , H_2S 与成矿卤水中铅锌离子发生还原反应,生成铅锌硫化物沉淀下来,导致成矿:



TSR 作用形成容矿空间可能起到不容忽视的重要作用,TSR 过程生成的 CO_2 溶于水后成为碳酸,对碳酸盐矿物进行溶解形成孔隙.TSR 过程生成的 H_2S 溶于地层水后成为氢硫酸,对围岩地层进行溶解形成孔隙,TSR 作用过程中生成的 H_2S 和 CO_2 气体溶解形成的孔隙可能成为铅锌矿沉淀的有利空间。

6 结论

(1)花垣地区铅锌矿床成矿流体温度主要为 $150\text{~}220\text{ }^{\circ}\text{C}$, 总盐度一般为 13\% ~ 23\% NaCl_{eqv} , 多 $> 15\text{\%}$ NaCl_{eqv} , 密度多 $> 1\text{ g/cm}^3$, 成矿流体为 $\text{NaCl}-\text{CaCl}_2-\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ 卤水体系, 属于低温度、中—高盐度、中—高密度,成分以钠和钙氯化物为主的盆地卤水性质的含矿热水溶液。成矿流体均一温度具有由北而南降低的趋势,显示了成矿流体的运移方向。

(2)流体液相组分中主要为 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 、 Cl^- , 具有盆地热卤水体系特点。流体来源于封层水、大气降水和少量变质水。

(3)流体包裹体气相中发育 CO_2 、 CH_4 。 CH_4 是储层中早期原油高温超压裂解作用的产物, CO_2 为

热化学硫酸盐还原作用的产物。油气在沥青化过程中形成的 H₂S 和 CO₂ 气体在排除与溶解的过程中形成的孔隙空间可能成为铅锌矿沉淀的有利空间，铅锌矿物的沉淀与热化学硫酸盐还原作用密切相关。

(4) 花垣地区铅锌矿床脉石矿物方解石和萤石矿物流体包裹体中具有 Zn、Pb 元素的富集，闪锌矿、方铅矿等矿石矿物与方解石、萤石等脉石矿物应属同一富含 Pb、Zn、Mn、Fe、As、Cr 等成矿元素的成矿流体在同一成矿期次相同条件下沉淀的产物。

致谢：上海光源为本次样品的测试提供了先进的实验设备，杨科、何上明、毛成文博士在样品测试过程中给予了极大的帮助，审稿专家和编委会对本文提出了宝贵的修改建议，在此一并表示衷心的谢意！

References

- Arizio, E., Orsega, E.F., Falcone, R., et al., 2014. EDS and μ -XRF Mapping of Amalgam Degradation Products in Ancient Mirrors. *Environmental Science and Pollution Research*, 21(23): 13243—13251. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-2129-4>
- Beane, R.E., 1983. The Magmatic-Meteoric Transition. *Geothermal Resources Council Special Report*, 13: 245—253.
- Cai, Y.X., Yang, H.M., Duan, R.C., et al., 2014. Fluid Inclusions and S, Pb, C Isotope Geochemistry of Pb-Zn Deposits Hosted by Lower Cambrian in Western Hunan-Eastern Guizhou Area. *Geoscience*, 28(1): 29—41 (in Chinese with English abstract).
- Duan, Q.F., 2014. The Research of the Metallogenic Regularity of Stratabound Zinc-Lead Deposits from Sinian-Cambrian in the Western Hunan and Eastern Hubei (Dissertation). China University of Geosciences, Wuhan (in Chinese with English abstract).
- Duan, Q.F., Cao, L., Zeng, J.K., et al., 2014. Rb-Sr Dating of Sphalerites from Shizishan Pb-Zn Deposit in Huayuan Ore Concentration Area, Western Hunan, and Its Geological Significance. *Earth Science*, 39(8): 977—986, 999 (in Chinese with English abstract). <https://doi.org/10.3799/dqkx.2014.089>
- Fontes, J.C., Matray, J.M., 1993. Geochemistry and Origin of Formation Brines from the Paris Basin, France: 2. Saline Solutions Associated with Oil Fields. *Chemical Geology*, 109(1—4): 177—200. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(93\)90069-u](https://doi.org/10.1016/0009-2541(93)90069-u)
- Hampai, D., Liedl, A., Cappuccio, G., et al., 2017. 2D-3D μ -XRF Elemental Mapping of Archeological Samples. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*
- Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 402: 274—277. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2017.04.020>
- Heijlen, W., Muchez, P., Banks, D.A., 2001. Origin and Evolution of High-Salinity, Zn-Pb Mineralising Fluids in the Variscides of Belgium. *Mineralium Deposita*, 36(2): 165—176. <https://doi.org/10.1007/s001260050296>
- Holser, W. T., Kaplan, I. R., 1966. Isotope Geochemistry of Sedimentary Sulfates. *Chemical Geology*, 1: 93—135. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(66\)90011-8](https://doi.org/10.1016/0009-2541(66)90011-8)
- Hu, T.P., Wang, M.F., Ding, Z.J., et al., 2017. C, O, S and Pb Isotopic Characteristics and Sources of Metallogenic Materials of Limei Pb-Zn Deposit in Huayuan County, Western Hunan Province. *Mineral Deposits*, 36(3): 623—642 (in Chinese with English abstract). <https://doi.org/10.16111/j.0258-7106.2017.03.006>
- Kuang, W.L., Xiang, S.C., Xiao, W.Z., et al., 2015. Metallogenic Geological Characteristics and Genesis of Lead-Zinc Deposits in Northwestern Hunan. *Mineral Deposits*, 34(5): 1072—1082 (in Chinese with English abstract). <https://doi.org/10.16111/j.0258-7106.2015.05.014>
- Kuang, W. L., Yang, S. X., Yu, P. R., et al., 2008. Sedimentary Characteristics and Geological Significance of Turbidites in the Lower Cambrian Qingxudong Formation at Huayuan County, Northwestern Hunan. *Chinese Journal of Geology*, 43(2): 347—358 (in Chinese with English abstract).
- Lao, K. T., 1989. The Tempestite in Qingxudong Formation Carbonate Rocks of Lower Cambrian Series in Limei, Huayuan County. *Hunan Geology*, 8(3): 10—16 (in Chinese with English abstract).
- Li, H.M., Zhang, C.Q., 2012. The Genetic Relationship between the H₂S-Bearing Gas in Sichuan Basin and Lead-Zinc-Copper Deposits around the Basin. *Geological Review*, 58(3): 495—510 (in Chinese with English abstract).
- Li, J.K., Wang, D.H., Liu, S.B., et al., 2008. SRXRF Microprobe Study of Fluid Inclusions for Pegmatite Deposits in Western Sichuan Province. *Geotectonica et Metallogenesis*, 32(3): 332—337 (in Chinese with English abstract).
- Li, K., Wu, C.X., Tang, C.Y., et al., 2014. Carbon and Oxygen Isotopes of Pb-Zn Ore Deposits in Western Hunan and Eastern Guizhou Provinces and Their Implications for the Ore-Forming Process. *Geology in China*, 41(5): 1608—1619 (in Chinese with English abstract).
- Li, Z.Q., Wang, J.Z., Ni, S.J., 2002. Na-Cl-Br Systematics of Mineralizing Fluid in Mississippi Valley-Type Deposits from Southwest China. *Journal of Mineralogy and Petrology*, 22(4): 38—41 (in Chinese with English abstract).
- Liang, W., Mou, C. L., Zhou, K. K., 2012. A Discussion on

- Sedimentary Environment of the Upper Member of Huaqiao Formation-Chefu Formation of Cambrian in Paibi, Huayuan, Western Hunan. *Geological Review*, 58(2): 259—267 (in Chinese with English abstract).
- Liu, D. H., Dai, J. X., Xiao, X. M., et al., 2010. Discovery and Formation of Temperature and Pressure Conditions for High Density Methane Inclusions in Puguang Gas Field. *Chinese Science Bulletin*, 55(4—5): 359—366 (in Chinese with English abstract).
- Liu, D. H., Xiao, X. M., Tian, H., et al., 2013. Multiple Types of High Density Methane Inclusions and Their Relationships with Exploration and Assessment of Oil-Cracked Gas and Shale Gas Discovered in NE Sichuan. *Earth Science Frontiers*, 20(1): 64—71 (in Chinese with English abstract).
- Liu, W. J., Zheng, R. C., 2000a. Characteristics and Movement of Ore-Forming Fluids in the Huayuan Lead-Zinc Deposit. *Mineral Deposits*, 19(2): 173—181 (in Chinese with English abstract).
- Liu, W. J., Zheng, R. C., 2000b. Thermochemical Sulphate Reduction and the Huayuan Lead-Zinc Deposit. *Science in China (Series D)*, 30(5): 456—464 (in Chinese).
- Luo, W., Yin, Z., Kong, L., et al., 2009. Discussion on the Geological Features and Genesis of the Limei Pb-Zn Ore Concentration Belt in North-Western Hunan Province. *Geological Survey and Research*, 33(3): 194—202 (in Chinese with English abstract).
- Manso, M., Pessanha, S., Guerra, M., et al., 2017. Unveiling the Third Secret of Fátima: μ -XRF Quantitative Characterization and 2D Elemental Mapping. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 130: 35—38.
- Mao, D. L., 2016. Geological Characteristics and Genesis of the Danaopo Pb-Zn Deposit in Huayuan County, Hunan Province. *Modern Mining*, 32(2): 90—94, 97 (in Chinese with English abstract).
- Peng, N. L., Liu, W., Liang, E. Y., et al., 2016. A Comparative Study of Luota and Huayuan Lead-Zinc Ore Field in the Northwest Hunan Province. *Contributions to Geology and Mineral Resources Research*, 31(2): 190—198 (in Chinese with English abstract). <https://doi.org/10.6053/j.issn.1001-1412.2016.02.005>
- Roedder, E., Bodnar, R. J., 1980. Geologic Pressure Determinations from Fluid Inclusion Studies. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 8(1): 263—301. <https://doi.org/10.1146/annurev.ea.08.050180.001403>
- Senkbeil, T., Mohamed, T., Simon, R., et al., 2015. In Vivo and in Situ Synchrotron Radiation-Based μ -XRF Reveals Elemental Distributions during the Early Attachment Phase of Barnacle Larvae and Juvenile Barnacles. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 408(5): 1487—1496. <https://doi.org/10.1007/s00216-015-9253-6>
- Tang, C. Y., Duan, Q. F., Zou, X. W., et al., 2009. Preliminary Approach on the Stratabound Lead-Zinc Deposits and Lithofacies Palaeogeographic Framework of the Dengyingxia Age, Sinian (Edicarian), in Western Hunan-Western Hubei Area. *Geological Review*, 55(5): 712—721 (in Chinese with English abstract).
- Trejos, T., Koons, R., Becker, S., et al., 2013. Cross-Validation and Evaluation of the Performance of Methods for the Elemental Analysis of Forensic Glass by μ -XRF, ICP-MS, and LA-ICP-MS. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 405: 5393—5409. <https://doi.org/10.1007/s00216-013-6978-y>
- Wang, C., Liu, J. C., Zhang, H. D., et al., 2017. REE Geochemical Characteristics of Ordovician-Silurian Sedimentary Rock in the Huayuan Area, Hunan Province and Their Geological Significances. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 36(3): 516—522 (in Chinese with English abstract).
- Wang, Y. B., Wang, M. F., Hu, T. P., et al., 2015. Geochemical Characteristics of Rare Earth Elements and Carbon, Oxygen Isotopes of Calcide in Shizishan Deposit, Huayuan, Hunan Province. *Journal of Mineral Resources*, 35(S1): 728—729 (in Chinese with English abstract).
- Xia, X. J., Shu, J. W., 1995. Geologic Characteristics and Origin of The Limei Zinc Sulfide Deposit. *Geotectonica et Metallogenia*, 19(3): 197—204 (in Chinese with English abstract).
- Xue, C. J., Lv, G. X., Gao, L. W., et al., 2017. Lithofacies Paleogeographic Analysis of Ore-Bearing Layers in Qingxudong Period and Metallogenic Prediction in Limei Ore Field in Huayuan, Western Hunan, China. *Earth Science Frontiers*, 24(2): 159—175 (in Chinese with English abstract). <https://doi.org/10.13745/j.esf.yx.2016-12-7>
- Yang, S. X., Yu, P. R., Ma, H. B., et al., 2011. Investigation Report on Lead-Zinc Ore in Huayuan-Phoenix Area, Hunan Province. Hunan Provincial Geological Survey, Changsha (in Chinese).
- Yang, S. X., Lao, K. T., 2007a. Geological Characteristics and Ore Indicators of Lead-Zinc Deposits in Northwestern Hunan, China. *Geological Bulletin of China*, 26(7): 899—908 (in Chinese with English abstract).
- Yang, S. X., Lao, K. T., 2007b. A Tentative Discussion on Genesis of Lead-Zinc Deposits in Northwest Hunan. *Mineral Deposits*, 26(3): 330—340 (in Chinese with English abstract).
- Yang, S. X., Long, G. H., Mao, D. L., et al., 2009. Report of E-

- valuation on Longshan-Baojing Lead-Zinc Mine in Hunan Province. Hunan Provincial Geological Survey, Changsha (in Chinese).
- Yang, T., Yang, S.X., 2016. Mineralization Enrichment Characteristics and Ore-Controlling Factors of the Shizishan Pb-Zn Deposit in Western Hunan Province. *Geological Bulletin of China*, 34(5): 814—821 (in Chinese with English abstract).
- Ye, L., Liu, T. G., Shao, S. X., et al., 2000. Geochemistry of Mineralizing Fluid of Cd-Rich Zinc Deposit: Taking Niujiatang Cd-Rich Zinc Deposit, Duyun, Guizhou for Example. *Geochimica*, 29(6): 597—603 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, X.P., Deng, H.L., 1984. On the Age of The Yutang Lead-Zinc Deposit, and Tr, Lobite Fossils of Lower, Middle Camerian, Huayuan, Hunan Province. *Hunan Geology*, 3(3): 36—44, 83 (in Chinese with English abstract).
- Zhao, J.J., Xu, M.Z., Liu, J.P., et al., 2016. The Ore-Forming Structural of Huayuan Lead-Zinc Ore Field in Western Hunan Province. *Contributions to Geology and Mineral Resources Research*, 31(3): 346—354 (in Chinese with English abstract). <https://doi.org/10.6053/j.issn.1001-1412.2016.03.005>
- Zhong, J. S., Mao, C. M., 2007. Characteristics and Metallogenic Mechanism of Valley Pb-Zn Deposits in North Mississippi, Northwest of Hunan. *Land and Resources Herald*, 4(6): 52—56 (in Chinese with English abstract).
- Zhou, Y., 2017. Metallogenesis Study of Huayuan MVT Type Pb-Zn Ore Concentration Area, Hunan (Dissertation). Chengdu University of Technology, Chengdu (in Chinese with English abstract).
- Zhou, Y., Duan, Q.F., Cao, L., et al., 2015. Geochemical Characteristics and Indicated Significance of Rare Earth Elements in the Huanyou Lead-Zinc Deposit. *Journal of Mineral Resources*, 35(S1): 751 (in Chinese with English abstract).
- Zhou, Y., Duan, Q.F., Cao, L., et al., 2017b. Strontium Isotope Study on Limestone in Lower Cambrian Qingxudong Formation and Hydrothermal Minerals from Huayuan Pb-Zn Deposits in Western Hunan. *Journal of Stratigraphy*, 41(3): 335—343 (in Chinese with English abstract).
- Zhou, Y., Duan, Q. F., Chen, Y. C., et al., 2016. Sources of Metallogenic Materials for Huayuan Pb-Zn Deposits in Western Hunan: Evidence from C, O, H, S, Pb and Sr Isotope Geochemistry. *Acta Geologica Sinica*, 90(10): 2786—2802 (in Chinese with English abstract).
- Zhou, Y., Duan, Q.F., Chen, Y.C., et al., 2017a. Hydrogen and Oxygen Isotopes of Huayuan Pb-Zn Ore Deposits in Western Hunan and Their Implications for the Source of Ore-Forming Fluid. *Geological Bulletin of China*, 36(5): 823—833 (in Chinese with English abstract).
- Zhu, C.F., Li, G.X., Dong, X.P., et al., 2004. Ornamented Tubes from Middle Cambrian of Huayuan, West Hunan, China. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis*, 40(2): 193—202 (in Chinese with English abstract).
- ### 附中文参考文献
- 蔡应雄,杨红梅,段瑞春,等,2014.湘西—黔东下寒武统铅锌矿床流体包裹体和硫、铅、碳同位素地球化学特征.现代地质,28(1): 29—41.
- 段其发,2014.湘西—鄂西地区震旦系—寒武系层控铅锌矿成矿规律研究(博士学位论文).武汉:中国地质大学.
- 段其发,曹亮,曾健康,等,2014.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.地球科学,39(8): 977—986, 999. <https://doi.org/10.3799/dqkx.2014.089>
- 胡太平,王敏芳,丁振举,等,2017.湘西花垣李梅铅锌矿床 C、O、S、Pb 同位素特征及成矿物质来源.矿床地质,36(3): 623—642.
- 匡文龙,向世超,肖文舟,等,2015.湘西北地区铅锌矿床成矿地质特征及矿床成因研究.矿床地质,34(5): 1072—1082.
- 匡文龙,杨绍祥,余沛然,等,2008.湘西北花垣县下寒武统清虚洞组浊积岩沉积特征及其地质意义.地质科学,43(2): 347—358.
- 劳可通,1989.花垣县李梅地区早寒武世清虚洞期碳酸盐岩中的风暴沉积.湖南地质,8(3): 10—16.
- 李厚民,张长青,2012.四川盆地富硫天然气与盆地周缘铅锌铜矿的成因联系.地质论评,58(3): 495—510.
- 李建康,王登红,刘善宝,等,2008.川西伟晶岩型矿床中流体包裹体的 SRXRF 分析.大地构造与成矿学,32(3): 332—337.
- 李堃,吴昌雄,汤朝阳,等,2014.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.中国地质,41(5): 1608—1619.
- 李泽琴,王奖臻,倪师军,等,2002.川滇密西西比河谷型铅锌矿床成矿流体来源研究:流体 Na-Cl-Br 体系的证据.矿物岩石,22(4): 38—41.
- 梁薇,牟传龙,周恩恩,等,2012.湘西花垣排碧寒武系花桥组上段—车夫组沉积环境的探讨.地学论评,58(2): 259—267.
- 刘德汉,戴金星,肖贤明,等,2010.普光气田中高密度甲烷包裹体的发现及形成的温度和压力条件.科学通报,55(4—5): 359—366.
- 刘德汉,肖贤明,田辉,等,2013.论川东北地区发现的高密度

- 甲烷包裹体类型与油裂解气和页岩气勘探评价.地学前缘,20(1): 64—71.
- 刘文均,郑荣才,2000a.花垣铅锌矿床成矿流体特征及动态.矿床地质,19(2): 173—181.
- 刘文均,郑荣才,2000b.硫酸盐热化学还原反应与花垣铅锌矿床.中国科学(D辑),30(5): 456—464.
- 罗卫,尹展,孔令,等,2009.花垣李梅铅锌矿集区地质特征及矿床成因探讨.地质调查与研究,33(3): 194—202.
- 毛党龙,2016.湖南省花垣县大垴坡铅锌矿地质特征及成因.现代矿业,32(2): 90—94, 97.
- 彭能立,刘伟,梁恩云,等,2016.湘西地区北洛塔和花垣铅锌矿田对比研究.地质找矿论丛,31(2): 190—198.
- 汤朝阳,段其发,邹先武,等,2009.鄂西—湘西地区震旦系灯影期岩相古地理与层控铅锌矿关系初探.地质论评,55(5): 712—721.
- 王辰,刘建朝,张海东,等,2017.湘西花垣地区奥陶—志留系沉积岩稀土元素地球化学特征及地质意义.矿物岩石地球化学通报,36(3): 516—522.
- 王彦博,王敏芳,胡太平,等,2015.湖南花垣狮子山矿床方解石稀土元素和碳氧同位素地球化学特征研究.矿物学报,35(S1): 728—729.
- 夏新阶,舒见闻,1995.李梅锌矿床地质特征及其成因.大地构造与成矿学,19(3): 197—204.
- 薛长军,吕古贤,高伟利,等,2017.湘西花垣李梅矿田含矿层清虚洞期岩相古地理分析及成矿预测.地学前缘,24(2): 159—175.
- 杨绍祥,劳可通,2007a.湘西北铅锌矿床的地质特征及找矿标志.地质通报,26(7): 899—908.
- 杨绍祥,劳可通,2007b.湘西北铅锌矿床碳氢氧同位素特征及成矿环境分析.矿床地质,26(3): 330—340.
- 杨绍祥,龙国华,毛党龙,等,2009.湖南龙山—保靖铅锌矿评价成果报告.长沙:湖南省地质调查院.
- 杨绍祥,余沛然,马宏彬,等,2011.湖南花垣—凤凰地区铅锌矿调查报告.长沙:湖南省地质调查院.
- 杨霆,杨绍祥,2016.湘西狮子山铅锌矿矿化富集特征及控矿因素—湖南花垣—凤凰地区铅锌矿整装勘查系列研究之一.地质通报,35(5): 814—821.
- 叶霖,刘铁庚,邵树勋,等,2000.富镉锌矿成矿流体地球化学研究:以贵州都匀牛角塘富镉锌矿为例.矿床地质,29(6): 597—603.
- 张欣平,邓华龙,1984.花垣县渔塘铅锌矿含矿层时代及早、中寒武世的三叶虫.湖南地质,3(3): 36—44, 83.
- 赵佳进,许明珠,刘建平,等,2016.湘西花垣铅锌矿田的成矿构造.地质找矿论丛,31(3): 346—354.
- 钟九思,毛昌明,2007.湘西北密西西比河谷型铅锌矿床特征及成矿机制探讨.国土资源导刊,4(6): 52—56.
- 周云,2017.湘西花垣MVT型铅锌矿集区成矿作用研究(博士学位论文).成都:成都理工大学.
- 周云,段其发,曹亮,等,2015.湘西花垣铅锌矿稀土元素地球化学特征与指示意义.矿物学报,35(S1): 751.
- 周云,段其发,陈毓川,等,2017a.湘西花垣地区铅锌矿床碳氢氧同位素特征及其对成矿流体来源的指示.地质通报,36(5): 823—833.
- 周云,段其发,曹亮,等,2017b.湘西花垣铅锌矿田下寒武统清虚洞组灰岩与热液矿物的锶同位素研究.地层学杂志,41(3): 335—343.
- 周云,段其发,陈毓川,等,2016.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.地质学报,90(10): 2786—2802.
- 朱才伐,李国祥,董熙平,等,2004.湘西花垣中寒武统具表面装饰的管状微生物化石.北京大学学报(自然科学版),40(2): 193—202.