

水口山金矿床黄铁矿微区地球化学特征

邹翔, 夏睿, 幸雪连, 贾悦

桂林理工大学地球科学学院, 广西 桂林

收稿日期: 2025年3月25日; 录用日期: 2025年5月21日; 发布日期: 2025年5月31日

摘要

水口山金矿床作为南岭成矿带内重要的多金属矿床, 其成因类型长期存在着争议。文章通过黄铁矿微区地球化学分析(电子探针EPMA)及硫同位素示踪, 系统探讨成矿物质来源与热液演化过程。结果显示: 黄铁矿呈现显著S亏损(S/Fe原子比1.13~1.76)、高Co/Ni比值(0.52~12.83, 均值2.47), 显示出水口山金矿床的形成与中温岩浆热液活动密切相关。Au以晶格金(Au¹⁺)形式赋存于富As黄铁矿中, As通过晶格缺陷促进Au固溶。硫同位素组成($\delta^{34}\text{S} = -1.5\text{‰} \sim 3.5\text{‰}$)与岩浆源矿床(如朝山、双旗山金矿)相似, 显著区别于地层来源矿床(如黄金洞金矿), 表明成矿物质主要源于晚侏罗世岩浆热液。矿石铅同位素组成较为均一, $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 18.10 \sim 18.63$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 15.32 \sim 15.85$, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 38.745 \sim 39.35$, $\mu = 9.50$, 显示深源特征。综合表明, 水口山金矿床成矿作用与区域岩浆活动密切关联, 为深部找矿提供了地球化学标志。

关键词

黄铁矿, 电子探针, 水口山金矿, 湖南省常宁市

Microscale Geochemical Characteristics of Pyrite from the Shuikoushan Gold Deposit

Xiang Zou, Rui Xia, Xuelian Xing, Yue Jia

School of Earth Sciences, Guilin University of Technology, Guilin, Guangxi, China

Received: Mar. 25th, 2025; accepted: May 21st, 2025; published: May 31st, 2025

Abstract

The Shuikoushan gold deposit, as a significant polymetallic deposit within the Nanling Metallogenic Belt, has long been debated regarding its genetic classification. This study systematically investigates the sources of metallogenic materials and hydrothermal evolution processes through microscale geochemical analysis of pyrite (electron probe microanalysis, EPMA) and sulfur isotope

文章引用: 邹翔, 夏睿, 幸雪连, 贾悦. 水口山金矿床黄铁矿微区地球化学特征[J]. 地球科学前沿, 2025, 15(5): 812-821. DOI: 10.12677/ag.2025.155078

tracing. Results reveal that pyrite exhibits significant sulfur depletion (S/Fe atomic ratio = 1.13~1.76), high Co/Ni ratios (0.52~12.83, mean = 2.47), these features indicate that the deposit formed in association with intermediate-temperature magmatic-hydrothermal activity. Gold occurs as lattice-bound Au^{1+} in As-rich pyrite, where arsenic promotes Au solid-solution by inducing lattice defects. The sulfur isotopic composition ($\delta^{34}S = -1.5\text{‰}$ to 3.5‰) aligns with magmatic-source deposits (e.g., Chaoshan and Shuangqishan gold deposits) but distinctly differs from strata-sourced deposits (e.g., Huangjindong gold deposit), suggesting that the ore-forming materials were primarily derived from Late Jurassic magmatic-hydrothermal fluids. Ore-related lead isotopes exhibit homogeneous compositions ($^{206}Pb/^{204}Pb = 18.10\sim 18.63$, $^{207}Pb/^{204}Pb = 15.32\sim 15.85$, $^{208}Pb/^{204}Pb = 38.745\sim 39.35$) with a μ value of 9.50, indicating a deep-source affinity. Collectively, these findings demonstrate a close genetic link between mineralization and regional magmatism, providing critical geochemical indicators for deep exploration.

Keywords

Pyrite, Electron Probe Microanalysis (EPMA), Shuikoushan Gold Deposit, Changning City, Hunan Province

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

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



Open Access

1. 引言

大量的大型矿床通常与多期次岩浆热液事件有密不可分的联系。例如，中国南方的大冶大型矽卡岩型 Cu、Fe、Au 矿床，该矿床具有超过 25Ma 的长期历史[1]；智利中部的巨型斑岩 Cu、Mo 矿床，其由 5.9 至 4.4 Ma 期间的四个阶段的热液成矿事件产生[2]。因此，精确的地质年代学约束和详细的热液过程分析对于理解岩浆热液系统的演化和地球动力学背景至关重要[1]的报告。水口山矿田是我国南方最大的铅锌金多金属矿田之一，铅锌资源量约 300 万 t，金资源量约 70 t。该矿田有矽卡岩型铁铜锌矿床、热液脉型铅锌银金矿床、风化型金矿床等 5 个以上不同成因类型的矿床组成。水口山矿田的成矿时代至今仍有争议。前人的研究表明，矽卡岩型 Fe-Cu-Pb-Zn 矿化形成于 163~156 Ma，与花岗闪长岩侵入体密切相关，而风化型金矿则形成于喜马拉雅造山运动时期[3]。公凡影等人 2012 年的研究则强调了水口山花岗闪长岩在热液型铅锌金矿化形成中的优势[4]。这些争议的原因是缺乏可测年的原生热液矿物、有关侵入体的不确定性或缺乏直接限制岩浆热液活动持续时间的交叉关系。

黄铁矿(Pyrite, FeS_2)作为重要的金属硫化物矿物，其地球化学特征(如硫同位素、微量元素、矿物结构等)是研究成矿流体来源的重要指标，能够为确定矿床成因、流体演化提供关键约束。通过黄铁矿中或共生矿物(如石英、方解石)的流体包裹体分析，可获取成矿流体的物理化学参数(温度、盐度、成分)，进而约束流体来源[5]。

2. 矿田地质概况和矿床地质特征

2.1. 矿田地质概况

水口山矿田是湖南省重要的多金属矿产基地，以大型铅锌矿床著称，同时伴生金、银等贵金属矿床亦达到工业规模。矿田内矿产资源丰富，除铅锌外，还发育铜、锰、铀等金属矿产以及煤矿资源。其中，水口山铅锌金矿床、康家湾铅锌矿床、石垅岭铅锌矿床、龙王山金矿床和仙人岩金矿床等均为该矿田的

典型代表矿床。

矿田出露地层自古生界泥盆系至新生界，沉积总厚度大于 3 km [6]。主要含矿层位为二叠系栖霞组(厚层灰岩)和当冲组(硅质岩)。地层序列包括：泥盆系锡矿山组；石炭系孟公坳组、石磴子组、测水组、梓门桥组、壶天群；二叠系栖霞组、当冲组、斗岭组、长兴组；三叠系大冶群；侏罗系高家田组、跃龙组；白垩系东井组(图 1)。上三叠统以下地层主要为浅海相碳酸盐岩与含铁、煤的滨海平原砂页岩互层；而上三叠统至白垩系地层则主要发育陆源碎屑磨拉石沉积。其中，二叠系栖霞组由一套厚层灰岩组成，因含燧石和碳质岩层，其中上部普遍发育裂隙构造；二叠系当冲组下部以薄-中厚层泥灰岩为特征，上部则由含锰硅质岩构成，间夹薄层页岩。这两个组构成了矿区内最主要的含矿地层。

矿田内发育多级褶皱构造：I级(长度 >20 km)包括回水湾-大市倒转背斜等；II级(5~10 km)包括马颈口倒转向斜等；III级(1.5~5 km)包括鸭公塘-中区倒转背斜等。断裂构造以近 SN 向为主，主要有蓬塘-石头排推覆断层(F₁₇)、石坳岭-康家湾推覆断层(F₂₂)、狮子岭-新盟山推覆断层(F₂₅)等，控制着岩浆活动和成矿作用。矿田内广泛发育各类角砾岩，包括硅化角砾岩、隐爆角砾岩、断层角砾岩等，部分直接构成含矿岩层[7]。岩浆岩出露广泛，共发现 72 个岩体(脉)，总面积约 4.8 km²，主要为燕山早期的花岗闪长岩、英安岩、流纹质英安岩等，岩体多呈岩株状、岩墙状和岩脉状产出，其中花岗闪长岩与铅锌金矿化关系密切[8]。

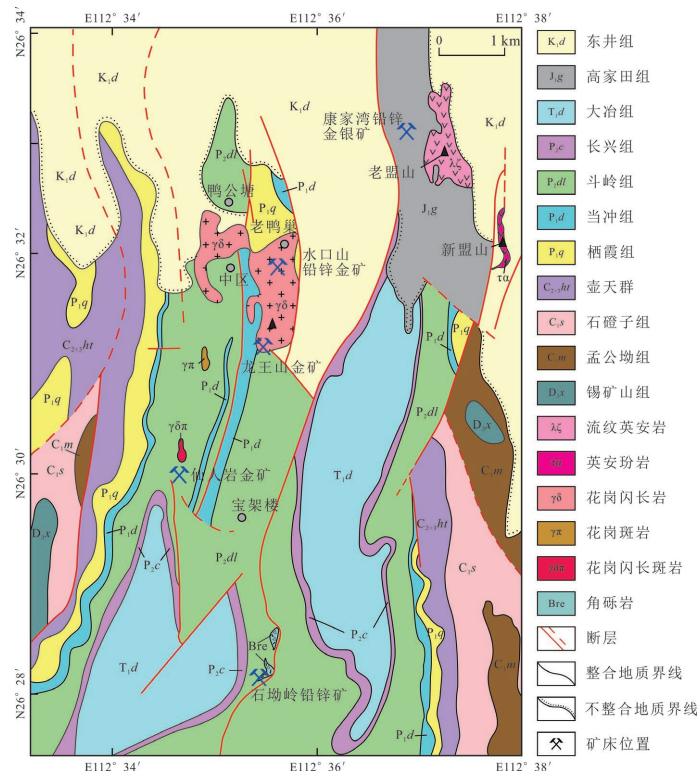


Figure 1. Simplified geological map of the Shuikoushan ore field
图 1. 水口山矿田地质简图

2.2. 矿床地质特征

水口山金矿床位于水口山矿田中部，东部与康家湾铅锌矿床相邻，南部与龙王山金矿床相毗，下辖老鸭巢、中区和鸭公塘三个矿段。矿体主要赋存在老鸭巢倒转背斜轴部花岗闪长岩体北东端接触破碎带

及栖霞组灰岩和当冲组硅质岩、硅质泥灰岩接触层间破碎角砾岩之中[9]。矿体形态以透镜状、似层状为主,走向与岩体和围岩接触带的产状基本一致。矿石中主要金属矿物为黄铁矿、闪锌矿、黄铜矿、方铅矿、自然金,其次为斑铜矿、白铁矿、黝铜矿、辉铋矿、针铁矿、水针铁矿、辉铜矿、铜蓝、辉钼矿、磁铁矿、赤铁矿、褐铁矿等。非金属矿物主要为方解石、石英、玉髓、石榴石、透辉石、透闪石、硅灰石、阳起石,其次为长石、绿泥石、绿帘石、云母、萤石、磷灰石、锆英石、重晶石、符山石、滑石、绢云母、粘土矿物等。矿石结构主要有交代结构或残余结构、自形晶粒状结构、半自形晶粒状结构、压碎结构、交代结构、乳浊结构等,矿石构造主要有块状构造、浸染状构造、角砾状构造、胶状构造、条带状构造、脉状网状构造等。矿石类型主要有铅锌金黄铁矿型、角砾岩型、破碎蚀变岩黄铁矿细脉型矿石。围岩蚀变发育,主要为绿泥石化、绢云母化、硅化、碳酸盐化、矽卡岩化、硅化、大理岩化、角岩化等。

3. 矿相学特征

研究区内黄铁矿主要呈自形至半自形粒状产出,粒径介于 0.5~3 mm 之间,晶体形态以五角十二面体为主,立方体次之,局部可见球状、胶状黄铁矿沿裂隙分布(图 2)。黄铁矿主要与黄铜矿-磁铁矿、方解石、闪锌矿-黄铜矿以及方铅矿等矿物共生。通过野外观察和室内矿相显微镜鉴定,发现黄铁矿具有自形粒状、半自形-他形粒状、裂隙充填、包含、交代残余等多种结构特征。

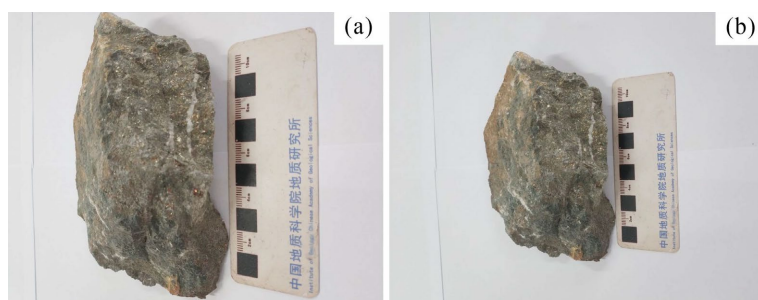


Figure 2. Hand specimen photographs of the Shuikoushan gold deposit
图 2. 水口山金矿床手标本照片

4. 测试方法及测试结果

4.1. 测试方法

矿石样品采自Ⅲ、Ⅶ、Ⅺ、Ⅻ中段的Ⅳ号矿体和Ⅻ号矿体,多为块状矿石。电子探针分析由桂林理工大学广西隐伏矿产勘查重点实验室完成,采用 JEOL JXA-8300 型电子探针仪。实验条件设置为:加速电压 15 kV,束流 20 nA,束斑直径 2 μm 。分析过程中严格遵循国家微束分析标准规范,使用 SPI 标准矿物标样进行元素校正,并采用 ZAF 方法对所有测试数据进行基体效应校正。分析元素为 As、Bi、Pb、Cr、Co、Cu、Zn、S、Au、Ag、Sb、Ni、Fe。

4.2. 测试结果

电子探针原位微区分析(EPMA)显示,水口山金矿区黄铁矿中 As、Co、S、Fe 四种元素在所有测试点位均普遍检出,含量高于检测限;Pb、Cr、Cu、Zn、Au、Ag、Sb 和 Ni 在部分点位低于检测限,而 Bi 在所有点位均未检出。水口山金矿区黄铁矿的 As 含量为 0.004%~0.218%,平均为 0.038%;Pb 的含量为 0.000%~0.108%,平均为 0.014%;Cr 的含量为 0.000%~0.027%,平均为 0.007%;Co 的含量为 0.015%~0.128%,平均为 0.054%;Cu 的含量为 0.000%~0.098%,平均为 0.015%;Zn 的含量为

0.000%~0.018%，平均为 0.002%；S 的含量为 51.746%~53.636%，平均为 52.529%；Au 的含量为 0.000%~0.070%，平均为 0.014%；Ag 的含量为 0.000%~0.017%，平均为 0.004%；Sb 的含量为 0.000%~0.027%，平均为 0.003%；Ni 的含量为 0.000%~0.108%，平均为 0.016%；Fe 的含量为 44.671%~45.882%，平均为 45.501%。

5. 讨论

5.1. 金的赋存状态

金在自然界中的赋存状态可分为三大类：可见金、间隙式固溶体金和次显微金。可见金以自然金形式存在，按粒径可分为巨粒金(>0.3 mm)、微粒金(<0.01 mm)，粒径超过 1.0 mm 为明金。可见金可细分为包体金(包裹于黄铁矿等矿物中，与主矿物同期形成)、晶隙金(分布于矿物间隙，呈他形晶状)和裂隙金(充填于矿物裂隙，呈枝叉状等形态)。非可见金包括间隙式固溶体金(金原子填充黄铁矿晶格缺位形成的不稳定固溶体)和次显微金(粒径 <0.2 μm 的球粒状金矿物颗粒，机械混入黄铁矿等矿物中) [10]。水口山金矿床中可见金主要为晶隙金和裂隙金。

金与砷在黄铁矿中的赋存关系主要表现为复杂的耦合作用机制。砷的存在显著促进了金在黄铁矿中的固溶，其经验关系可定量表述为 $C_{\text{Au}} = 0.02 \times C_{\text{As}} + 4 \times 10^{-5}$ (150°C~250°C)。这种耦合作用主要通过两种机制实现：一是 Au^+ 取代 Fe^{2+} 与 As^- 取代 S 的电荷平衡机制；二是在高氧逸度条件下 $\text{As}^{3+} + y\text{Au}^+ + 1 - y(\square) \leftrightarrow 2\text{Fe}^{2+}$ 的空位补偿机制 [11] [12]。当 Au/As 比值高于 1:200 时，金以纳米颗粒(Au^0)形式存在；低于此比值则以阳离子态($\text{Au}^+/\text{Au}^{3+}$)固溶。砷的促进作用主要体现在两个方面：一方面诱导形成铁缺陷表面增强吸附能力，另一方面通过晶格畸变增大原子间隙空间，使得 Au^{1+} 更容易进入黄铁矿晶格 [11] [12]。值得注意的是，砷掺杂还会改变黄铁矿的半导体性质(n 型→p 型转变)，其表面局域还原环境可破坏金硫络合物稳定性，从而促进金的快速沉淀。当砷含量较低时， Au^+ 难以有效进入黄铁矿晶格结构，转而直接从流体相中沉淀析出，形成脉状金矿化和可见自然金。这一现象与富砷环境形成鲜明对比：在砷含量较高的条件下， Au^+ 更易以晶格金形式进入黄铁矿晶体结构，导致富砷黄铁矿的金含量显著高于贫砷黄铁矿。水口山金矿床的电子探针分析数据为此提供了直接证据：在 10 个含金黄铁矿测试点位中(Au 含量 0.003%~0.070%)，均检测到砷的共存，显示出水口山金矿床中的金主要以 Au^+ 形式固溶赋存于黄铁矿晶格结构中。

5.2. 黄铁矿微区成分特征

黄铁矿是各类型矿床中最为常见硫化物，其中蕴含的主微量元素的地球化学信息，既能指示矿床成因类型和成矿流体组分，又能重建热液演化过程 [13]。

严育通等系统总结了不同成因类型金矿床的近矿围岩及成矿期黄铁矿主微量元素特征(表 1)。其中，主量元素 Fe、S 的标准差显示：卡林型金矿变化最为显著($\text{Fe} = 1.70$, $\text{S} = 2.99$)，其次依次为岩浆热液型($\text{Fe} = 0.99$, $\text{S} = 1.23$)、变质热液型($\text{Fe} = 0.86$, $\text{S} = 0.74$)，而次火山热液型($\text{Fe} = 0.50$, $\text{S} = 0.67$)和火山热液型($\text{Fe} = 0.54$, $\text{S} = 0.58$)相对稳定。这一规律反映了各类型矿床成矿物质来源和成矿环境的复杂程度排序为：卡林型 > 岩浆热液型 > 变质热液型 > 火山 - 次火山热液型 [14]。

从表 1 可以看出，所有成因金矿床都富含 Fe、S、Co、Ni、Au、Ag、As、Sb、Bi、Se、Te、Cu、Pb、Zn 元素。除此之外，火山热液型微量元素富含 Mo、Sn 中温元素，岩浆热液型富含 Ti、Cr、Mo、Hg 高中低温元素，变质热液型富含 Ti、Cr 高温元素，卡林型富含 Ti (253×10^{-6})、Hg (547.52×10^{-6}) 低温元素。

不同成因类型金矿床中黄铁矿的 Fe、S 地球化学特征具有明显差异：火山热液型表现为低程度亏铁亏硫；次火山热液型以富铁亏硫为主，但不同矿床呈现 Fe 亏损(S 正常)或 Fe 正常(S 亏损)的互补特征；

岩浆热液型 Fe-S 变异范围大，整体趋向富铁亏硫或亏铁亏硫；变质热液型以 Fe-S 同步亏损或富集为特色；卡林型则显示强烈的亏铁亏硫特征，且元素分异程度最高[14]。

Table 1. Major and trace elements content of pyrite in ore-forming stage of various type gold deposits
表 1. 各成因类型金矿黄铁矿主微量元素平均质量分数

元素及参数	火山热液型		次火山热液型		岩浆热液型		变质热液型		卡林型	
	平均值	标准值	平均值	标准值	平均值	标准值	平均值	标准值	平均值	标准值
Fe	46.24	0.54	46.54	0.50	46.35	0.99	46.82	0.86	45.09	1.70
S	52.85	0.58	52.57	0.67	52.74	1.23	52.69	0.74	51.25	2.99
Co	233.0	274.59	628.8	399.87	587.3	623.1	58.78	73.80	603.26	836.59
Ni	78.9	63.38	1428	1630.02	294.8	659.4	130.0	116.02	902.02	1699.54
Au	307.4	515.85	108.8	114.96	248.9	390.34	99.87	92.35	713.55	1385.97
Ag	436.0	326.18	153.5	167.60	332.5	563.59	62.62	68.12	218.83	437.71
As	465.3	6768.19	2664	3722.35	1884.7	3381.99	963.87	2732.8	22375	40239.4
Sb	1028.3	1200.37	335	431.34	180.8	436.63	250.24	221.12	728.91	1148.44
Bi	261.8	589.67			340.7	774.8	35.45	70.79	54.22	52.28
Se	40.0	69.95	2407.1	1656.90	84.54	254.93	4.49	3.90	65.45	245.07
Te	68.1	90.39			177.3	530.54	5.38	1.65	30.30	81.92
Cu	1107.3	2828.14	2115.1	224714	1318.3	3565.89	396.3	457.72	361.44	533.42
Pb	3072.9	4688.09	490.0	602.37	825.66	1227.99	176.34	168.85	160.45	144.0
Zn	1031.1	1223.27	2567.6	3141.57	933.9	1182.62	435.32	1064.54	1093.1	4391.15
Ti					647.56	978.74	122.65	337.85	253.0	1142.09
Cr					163.3	300.56	21.10	1.33		
Hg					1705.3	1112.09			547.52	1562.1
Mo	18.5	12.04			32.11	42.42				
Co/Ni	2.05	1.36			8.16	44.81	0.60	0.90	1.01	1.11
Au/Ag	0.81	1.11			11.50	63.90	80.19	222.04	6.81	13.72

黄铁矿中的 Fe/S 的理论值为 0.857，其实际值与理论值的比较具有可靠的指示意义。沉积成因黄铁矿铁、硫含量与理论值相近或硫的含量略多，内生黄铁矿型铜(多金属)矿床中的黄铁矿与理论值相比亏硫[15]。根据测试结果分析，水口山的 Fe/S 的取值范围为 0.850~0.879，平均值为 0.866，富铁亏硫特征较明显，说明黄铁矿主要是热液成因形成，且黄铁矿的亏硫有利于金属元素的富集。

黄铁矿的 Co/Ni 比值是判别矿床成因的重要地球化学指标。研究显示：与中基性岩浆热液相关的高温热液矿床黄铁矿 Co/Ni>1，沉积成因 Co/Ni<1，而火山相关层控矿床因热液改造程度差异呈现较大波动[16][17]。这一分异机制可通过固溶体理论解释：CoS₂ 与 FeS₂ 形成连续固溶体，而 NiS₂ 与 FeS₂ 为不连续固溶体，高温条件下 Co 优先以类质同象替代 Fe，导致岩浆热液型黄铁矿具高 Co/Ni 特征(均值 > 1)[14]。在 Co-Ni 判别图解中(图 3)，本文研究黄铁矿数据点主要落在热液型矿床附近(Co/Ni>1)，这与前人的研究结果相似，表明成矿物质具有岩浆热液贡献特征[18]。进一步分析发现，矿区黄铁矿 w(Co)/w(Ni)

平均值为 2.47, 根据前人研究成果[19], 这一数值特征表明其形成于中温环境, 显著区别于高温岩浆热液矿床(比值更高)和低温变质热液矿床(比值多小于 1)。综合这些地球化学指标, 可以确认水口山金矿区黄铁矿的形成与中温热液活动密切相关, 为矿床成因类型的确定提供了可靠证据。

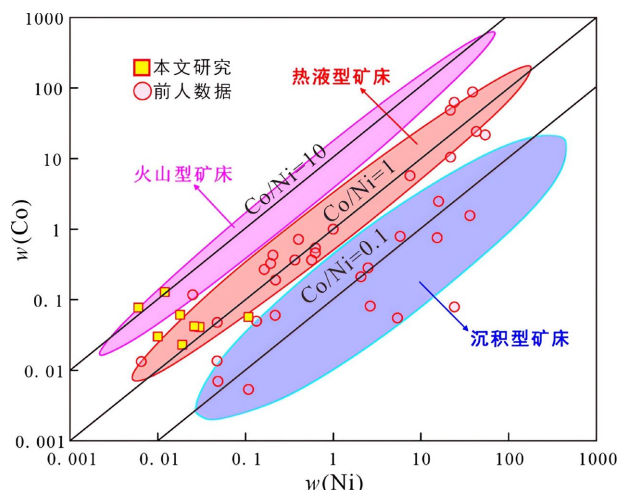


Figure 3. Correlation diagram of Co-Ni in pyrite.
图 3. 黄铁矿 Co-Ni 相关性图解

5.3. $\delta^{34}\text{S}$ 同位素特征

Au 在成矿流体中主要通过硫氢络合物结合进行迁移, 并且流体中存在大量的 HS^- 与 S^{2-} , 硫化物的 S 同位素组成一定程度上与成矿流体类似[20]。S 同位素示踪技术通过对比 $\delta^{34}\text{S}$ 值特征, 能够有效揭示成矿系统中硫源属性(岩浆硫、地层硫或混合来源), 进而为矿床成因类型判别(如岩浆热液型、变质热液型或沉积改造型)提供关键地球化学约束, 如: 朝山金矿是典型的矽卡岩型金矿床, 王建中等认为矿床成矿流体以岩浆热液为主, 但载金矿物磁黄铁矿、黄铁矿和方铅矿的硫同位素组成与岩浆硫相比明显富集 ^{34}S ($\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}} = 6.20\text{‰} \sim 9.29\text{‰}$), 可能反映了岩浆硫与铜陵地区石炭系和/或三叠系膏盐层中硫的混合[21]; 根据董国军等的研究数据, 湖南黄金洞金矿床的硫同位素组成($\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$)介于 -12.82‰ 至 -4.83‰ 之间。结合该矿床的铅同位素特征, 研究者推断其成矿物质及含矿流体可能主要源自元古代地层。值得注意的是, 在湘东地区黄金洞矿床及其周边区域, 广泛分布着晚中生代(540~110 Ma)花岗质岩体。这一地质特征表明, 岩浆来源的热液流体可能在该区域矿床的形成过程中发挥了重要的成矿作用[22]; 福建双旗山金矿床矿石硫化物 $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}} = -2.7\text{‰} \sim -1.0\text{‰}$, 显示出岩浆 S 的特征, 成矿物质可能与花岗闪长斑岩有关[23]。水口山金矿床的硫同位素组成($\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}} = -1.5\text{‰} \sim 3.5\text{‰}$) [6] 与岩浆热液成因矿床的特征值范围高度吻合。具体而言, 其硫同位素值与朝山金矿床($\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}} = 6.20\text{‰} \sim 9.29\text{‰}$) [21] 和双旗山金矿床($\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}} = -2.7\text{‰} \sim -1.0\text{‰}$) [23] 等典型岩浆热液型金矿床相近, 而与具有明显地层硫特征的黄金洞金矿床($\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}} = -12.92\text{‰} \sim -4.83\text{‰}$) [22] 存在显著差异。这一硫同位素组成特征, 结合区域地质背景分析, 为水口山金矿床的成矿物质主要来源于晚侏罗世岩浆活动提供了有力的地球化学证据。

5.4. Pb 同位素特征

铅同位素因质量大、分馏效应弱, 在成矿过程中基本保持不变, 能直接反映源区特征。硫化物中 U、Th 含量极低, 矿物形成后铅同位素组成保持稳定[24]。

$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 比值为 18.10~18.63, 平均值为 18.385; $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 比值为 15.32~15.85, 平均值为 15.618;

$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 比值为 38.745~39.35, 平均值为 39.057 [25]。显示水口山金矿床硫化物铅同位素组成均一 ($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} > 18.00$), 显示富放射成因铅特征[26]。进一步分析显示, 矿石的 μ 值为 8.95~9.93, 平均值为 9.50(低于典型地壳值 9.81, 但高于原始地幔值 7.80), 这一特征指示矿石铅可能来源于上地幔或下地壳 [24]。根据判别标准($\mu > 9.58$ 为高放射壳源铅, $\mu < 9.58$ 为低放射性深源铅)进一步证实[27], 该矿区铅同位素具有明显的深源特征。

5.5. Pb 水口山成矿阶段划分

Sillitoe 提出, 斑岩系统可为深部岩浆房及周边 3 km 范围内的成矿作用持续提供岩浆流体(如 Barneys Canyon 与 Melco 矿床) [28]。以中国东南部著名的德兴矿床为例, 其深部发育德兴斑岩型 Cu-Au-Mo 矿床, 浅部则产出银山浅成热液型 Ag-Pb-Zn 矿床, 构成典型的斑岩-浅成热液成矿系统。研究区水口山矿田的年代学数据研究认为两类矿床具有完全一致的成矿年龄, 为燕山期花岗质岩浆活动。为进一步解析成矿演化过程, 前人将黄铁矿分为了三个阶段(图 4)。

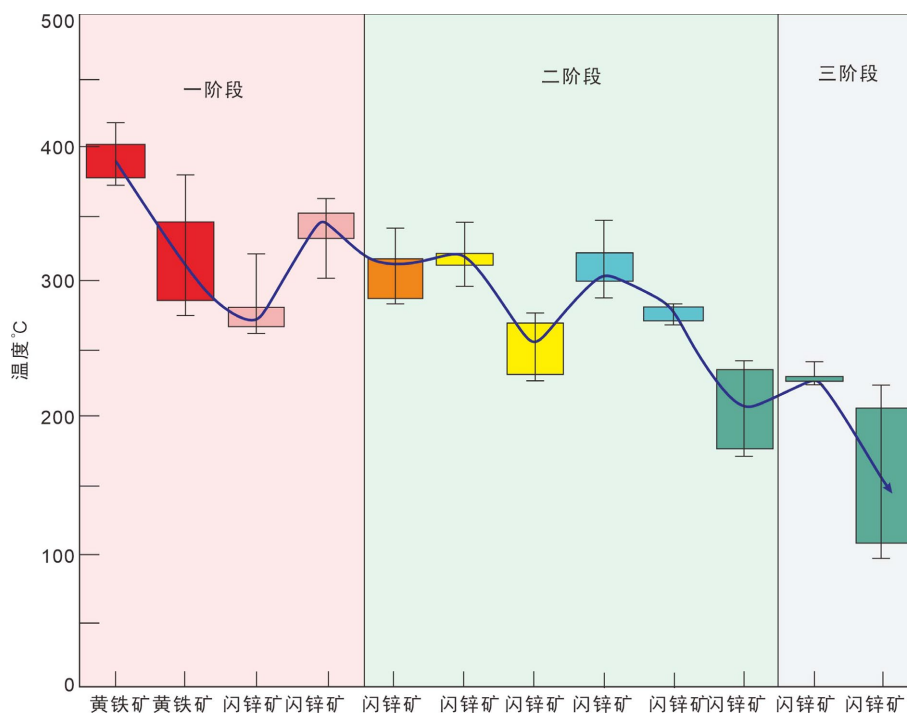


Figure 4. Boxplot of sulfide temperatures in the Shuikoushan ore field

图 4. 水口山矿田硫化物温度箱线图

一阶段: 矽卡岩型矿床的形成机制通常受到渗透交代作用和/或扩散交代作用的控制, 其成矿机理受到温度、压力、pH 值、氧化还原条件、围岩的岩性性质及侵入体等多重因素的影响[29]。前人通过对钙铁榴石流体包裹体的研究, 提出了水口山矿床形成于高温环境(313℃~400℃) [6]; 其氧逸度($\log f_{\text{O}_2}$)低于赤铁矿-磁铁矿缓冲线(Ht/Mt), 因少量赤铁矿的生成更可能源自富 H^+ 流体的交代作用, 而非高氧逸度条件下的氧化反应。体系呈现硫逸度($\log f_{\text{S}_2}$)显著升高、 $\log f_{\text{O}_2}$ 降低及温度小幅下降的演变趋势。晚期高 $\log f_{\text{S}_2}$ 可能与初始熔体脱气作用相关, 该过程显著降低金属在热液中的溶解度, 进而导致黄铁矿、黄铜矿、闪锌矿及方铅矿的沉淀[30]。

二阶段: 第二阶段的成矿温度和压力远低于第一阶段(分别为 206℃~400℃)此外, 之前的研究还表明,

还原性流体(含 CH_4)在多相包裹体中积聚。关于这一情况,前人研究如下:1) pH 变化引起的分馏,2) 体系氧化还原条件的快速变化,3) 各种硫同位素组成(混合)。如上所述,第二阶段是在相同的强还原条件下形成的,但没有破坏热液系统的氧化还原条件[30]。

三阶段:在第三阶段,水口山成矿系统变得更加开放,并且大量地下水参与到矿化过程中。在此过程中,硫逸度和成矿温度急剧下降。pH 值条件相对中性,与自然环境相似,生物(如细菌)参与导致硫同位素分馏程度的提高,使 $\delta^{34}\text{S}$ 值达到 50%。由于温度和压力较低,硫化物从热液流体中沉淀出来,没有规则的结晶,一般以胶体和鲕粒的形式存在,类似于温泉喷流沉积[30]。

6. 结论

1) 水口山金矿床黄铁矿的 Fe/S 原子比(0.850~0.879)大多高于理论值 0.857,呈现 S 亏损特征,结合 Co/Ni 比值(多数 > 1),显示出水口山金矿区黄铁矿的形成与中温热液活动密切相关。

2) 水口山金矿床中的可见金主要为显微金,以晶隙金和裂隙金的形式分布于载金矿物(黄铁矿)中。

3) 硫同位素组成($\delta^{34}\text{S} = -1.5\text{‰} \sim 3.5\text{‰}$)与岩浆源硫特征一致;铅同位素组成较为均一, $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 比值为 18.10~18.63, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 比值为 15.32~15.85, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 比值为 38.745~39.35, μ 值为 9.50,表明矿石铅可能来源于上地幔或下地壳,且具有深源特征。

4) 成矿过程可划分为三个演化阶段,早期高温岩浆热液主导,晚期逐步开放并受地下水混合影响。

参考文献

- [1] Li, J., Vasconcelos, P.M., Zhou, M., Deng, X., Cohen, B., Bi, S., *et al.* (2014) Longevity of Magmatic-Hydrothermal Systems in the Daye Cu-Fe-Au District, Eastern China with Implications for Mineral Exploration. *Ore Geology Reviews*, **57**, 375-392. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2013.08.002>
- [2] Cannell, J., Cooke, D.R., Walshe, J.L. and Stein, H. (2005) Geology, Mineralization, Alteration, and Structural Evolution of the El Teniente Porphyry Cu-Mo Deposit. *Economic Geology*, **100**, 979-1003. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.100.5.979>
- [3] Huang, J., Peng, J., Yang, J., Zhang, B. and Xu, C. (2015) Precise Zircon U-Pb and Molybdenite Re-Os Dating of the Shuikoushan Granodiorite-Related Pb-Zn Mineralization, Southern Hunan, South China. *Ore Geology Reviews*, **71**, 305-317. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2015.06.011>
- [4] 公凡影. 湖南省康家湾铅锌金银矿床地质特征及矿床成因探讨[D]: [硕士学位论文]. 北京: 中国地质大学(北京), 2012.
- [5] 李振焕, 李文昌, 刘学龙, 等. 滇西保山地块金厂河铁铜铅锌多金属矿床硫铅同位素特征与成矿物质来源示踪[J]. 地质通报, 2020, 39(4): 552-562.
- [6] 李能强, 彭超. 湖南水口山铅锌金银矿床[M]. 北京: 地震出版社, 1996.
- [7] 湖南省有色地质勘查局 217 队. 湖南省常宁市水口山康家湾铅锌金银矿接替资源勘查报告[R]. 2011
- [8] 甄世民, 祝新友, 李永胜, 等. 湖南仙人岩与金矿床 有关的二长岩锆石 U-Pb 年龄、Hf 同位素及地质意义[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 2012. 42(6): 1740-1756.
- [9] 易忠林, 徐邦金. 水口山铅锌矿老鸦巢金矿床的发现及其启示[J]. 矿山地质, 1992, 13(1): 21-25.
- [10] 尚浚, 林金泉. 金矿物及其赋存状态[J]. 长春地质学院学报, 1990(3): 273-278.
- [11] 赵增霞, 左昌虎, 刘磊, 等. 湘南龙王山金矿床金的赋存状态及成矿物质来源研究[J]. 大地构造与成矿学, 2023, 47(6): 1307-1322.
- [12] Deditius, A.P., Reich, M., Kesler, S.E., Utsunomiya, S., Chrysosoulis, S.L., Walshe, J., *et al.* (2014) The Coupled Geochemistry of Au and as in Pyrite from Hydrothermal Ore Deposits. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **140**, 644-670. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2014.05.045>
- [13] 吴莎, 阮伟玲, 金中国, 等. 黔西北青山铅锌矿床黄铁矿微量元素组成特征及其地质意义[J]. 矿物学报, 2023, 43(6): 882-893.
- [14] 严育通, 李胜荣, 贾宝剑, 等. 中国不同成因类型金矿床的黄铁矿成分标型特征及统计分析[J]. 地学前缘, 2012, 19(4): 214-226.

- [15] 徐国风, 邵洁涟. 黄铁矿的标型特征及其实际意义[J]. 地质论评, 1980, 26(6): 541-546.
- [16] 蒋梦同, 邵拥军, 冯玉龙, 等. 湖南老鸦巢铅锌矿床黄铁矿微区成分特征[J]. 南方金属, 2017(2): 32-34.
- [17] 蒙义峰, 翟裕生, 崔彬, 等. 广西大瑶山-西大明山地区寒武纪黄铁矿成分标型特征[J]. 矿床地质, 2002(S1): 910-913.
- [18] Bralía, A., Sabatini, G. and Troja, F. (1979) A Revaluation of the Co/Ni Ratio in Pyrite as Geochemical Tool in Ore Genesis Problems: Evidences from Southern Tuscany Pyritic Deposits. *Mineralium Deposita*, **14**, 353-374. <https://doi.org/10.1007/bf00206365>
- [19] Wang, G., Feng, Y., Carranza, E.J.M., Li, R., Li, Z., Feng, Z., et al. (2016) Typomorphic Characteristics of Pyrite: Criteria for 3D Exploration Targeting in the Xishan Gold Deposit, China. *Journal of Geochemical Exploration*, **164**, 136-163. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2016.01.003>
- [20] SiChen, S., LiQiang, Y., Liang, Z., JiuYi, W., SongHao, H., ZhiQi, L., et al. (2020) Origin of Zhengchong Gold Deposit, Northeastern Hunan Province, China: Constraints from Sulfur and Lead Isotopes. *Acta Petrologica Sinica*, **36**, 1461-1476. <https://doi.org/10.18654/1000-0569/2020.05.09>
- [21] 王建中, 李建威, 赵新福, 等. 铜陵地区朝山矽卡岩型金矿床及含矿岩体的成因: 40 Ar/39 Ar 年龄, 元素地球化学及多元同位素证据[J]. 岩石学报, 2008, 24(8): 1875-1888.
- [22] 董国军, 许德如, 王力, 等. 湘东地区金矿床矿化年龄的测定及含矿流体来源的示踪——兼论矿床成因类型[J]. 大地构造与成矿学, 2008, 32(4): 482-491.
- [23] Bao, T., Ni, P., Li, S., Xiang, H., Wang, G., Chi, Z., et al. (2020) Geological, Fluid Inclusion, and H-O-C-S-Pb Isotopic Constraints on the Genesis of the Shuangqishan Gold Deposit, Fujian, China. *Journal of Geochemical Exploration*, **214**, Article ID: 106544. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2020.106544>
- [24] 吴开兴, 胡瑞忠, 毕献武, 等. 矿石铅同位素示踪成矿物质来源综述[J]. 地质地球化学, 2002, 30(3): 73-81.
- [25] 郭闯, 卢玉杰, 欧阳志强, 等. 湖南水口山老鸦巢金矿床地质特征及成因分析[J]. 西北地质, 2023, 56(5): 294-307.
- [26] 王道华. 长江中下游区域铜, 金, 铁, 硫矿床基本特征及成矿规律[M]. 北京: 地质出版社, 1987.
- [27] 沈能平, 彭建堂, 袁顺达, 等. 湖北徐家山锑矿床铅同位素组成与成矿物质来源探讨[J]. 矿物学报, 2008, 28(2): 169-176.
- [28] Babcock Jr., R.C., Ballantyne, G.H. and Phillips, C.H. (1995) Summary of the Geology of the Bingham District: Arizona. *Geological Society of America*, **20**, 316-335.
- [29] Im, H., Jeong, J. and Shin, D. (2020) Genetic Environment of W Skarn and Pb-Zn Vein Mineralization Associated with the Imog Granite in the Taebaeksan Mineralized District, South Korea. *Ore Geology Reviews*, **126**, Article ID: 103721. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2020.103721>
- [30] Qin, J., Huang, F., Zhong, S., Wang, D. and Seltmann, R. (2022) Unraveling Evolution Histories of Large Hydrothermal Systems via Garnet U-Pb Dating, Sulfide Trace Element and Isotopic Analyses: A Case Study of Shuikoushan Polymetallic Ore Field, South China. *Ore Geology Reviews*, **149**, Article ID: 105063. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2022.105063>