

# 滇西李子坪-富隆厂铅锌银矿床矿物化学 研究及其成矿指示意义

刘跃福<sup>1,2</sup>, 戚华文<sup>2\*</sup>, 林文杰<sup>1</sup>

(1. 韩山师范学院化学与环境工程学院, 潮州 521041; 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, 贵阳 550002)

**摘要:** 通过光学显微镜、粉晶 X 射线衍射分析仪(XRD)、场发射扫描电子显微镜(FESEM)、电子探针(EPMA)等方法查明了李子坪和富隆厂铅锌银矿床的矿物组成和矿物化学成分。研究表明: 李子坪矿床的硫化物/硫盐矿物主要有闪锌矿、细硫砷铅锌、方铅矿、含砷黄铁矿; 富隆厂矿床的硫化物/硫盐矿物主要有闪锌矿、方铅矿、灰硫砷铅锌、黄铁矿。矿物化学特征指示两矿床经历了含 Pb-Zn 成矿流体对富 As 黄铁矿角砾的交代, As 元素的活化; 闪锌矿、方铅矿沉淀; 富 As、(Sb、Cu) 残余流体对方铅矿的交代形成硫盐的过程。各矿段硫盐类型的差异由成矿流体组分和物理化学条件的共同控制。针对富含 As、Sb 元素的特殊型沉积岩容矿铅锌银成矿体系开展的矿物学和矿物化学研究, 有助于促进类似矿床成矿作用的理论认识。

**关键词:** 兰坪盆地; 沉积岩容矿铅锌矿床; 矿物化学; As-Sb-Pb 硫盐

中图分类号: P612 文献标志码: A 文章编号: 1000-5463(2023)06-0017-12

## Study on Mineral Chemistry of Liziping-Fulongchang Pb-Zn-Ag Deposit in Western Yunnan and Its Metallogenic Significance

LIU Yuefu<sup>1,2</sup>, QI Huawen<sup>2\*</sup>, LIN Wenjie<sup>1</sup>

(1. School of Chemistry and Environmental Engineering, Hanshan Normal University, Chaozhou 521041, China;

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

**Abstract:** The mineral composition and mineral chemical composition of Liziping and Fulongchang lead-zinc-silver deposits have been ascertained in detail by means of optical microscopy, XRD, FESEM and EMPA. The mineralogical study shows that the sulfide/sulfosalt minerals in Liziping deposit mainly include sphalerite, gratonite, galena, arsenic-bearing pyrite. The sulfide/sulfosalt minerals in the Fulongchang deposit mainly include sphalerite, galena, jordanite and pyrite. The mineral chemical characteristics indicate that the two deposits have undergone metasomatism and activation of As elements by Pb-Zn ore-forming fluids to As-rich pyrite breccia; precipitation of sphalerite and galena; the process of formation of sulfosalts by replacement of galena by As-(Sb, Cu) rich residual fluids. The difference of sulfur salt type in each ore section is controlled by ore-forming fluid composition and physicochemical conditions. In this paper, the mineralogy and mineral chemistry of the ore-bearing Pb-Zn-Ag metallogenic system of sediment-hosted rich in As and Sb elements will help to promote the theoretical understanding of mineralization of similar deposits.

**Keywords:** Lanping Basin; sediment-hosted Pb-Zn deposit; mineral chemistry; As-Sb-Pb sulfosalts

兰坪盆地是我国重要的 Pb-Zn-Cu-Ag 矿集区, 区内有著名的金顶超大型 Pb-Zn 矿床、金满-连城等脉状铜矿床、白秧坪超大型 Pb-Zn-Ag 矿集区。近 20

年来, 有关学者从矿床的地质特征<sup>[1-2]</sup>、成矿流体性质和来源<sup>[3-5]</sup>、成矿物质来源<sup>[6-7]</sup>、矿床成因<sup>[3-4, 8-9]</sup>等不同角度对白秧坪矿集区开展了研究工作。

收稿日期: 2023-08-26 《华南师范大学学报(自然科学版)》网址: <http://journal-n.scnu.edu.cn>

基金项目: 国家自然科学基金项目(42202066); 韩山师范学院博士启动项目(QD202206); 广东省普通高校重点领域专项(2020ZDZX1032); 国家重点基础研究发展计划项目(2015CB452603)

\* 通信作者: 戚华文, Email: qihuawen@vip.gyig.ac.cn

前期研究表明,位于白秧坪矿集区西矿带的李子坪和富隆厂铅锌银矿床的矿物组合与典型的MVT矿床的矿物组合存在显著的差异,两矿床As-Sb富集特征明显,富As、Sb流体交代硫化物(PbS、FeS<sub>2</sub>)形成富砷锑硫化物/硫盐的现象普遍,具备该特征的铅锌银多金属矿床在国内鲜有报道,开展详细的矿物学和矿物化学研究有助于推演类似矿床的成矿过程和揭示矿床成因。通过不同分析测试手段对李子坪和富隆厂矿床中的硫化物及硫盐矿物开展矿相学及矿物化学的研究工作,结合矿石矿物结构构造特征、矿物化学组成及其变化,为探讨李子坪和富隆厂矿床的成矿过程提供理论指示意义。

## 1 研究方法

### 1.1 区域地质背景

兰坪盆地处于昌都-思茅微板块的中段,呈近南北向带状展布,东西分别被金沙江-哀牢山和澜沧江构造带夹持,东侧与华南板块相接,西侧与腾冲-保山地块毗邻,南与思茅盆地相连,向北趋于尖灭<sup>[4]</sup>。盆地东西断裂之外存在元古宙变质基底出

露,盆地内部盖层主要出露中生代陆相碎屑岩,新生代岩浆活动,仅在盆地的南缘少有活动,例如永平-巍山一带出露的碱性岩体,形成年龄在68~23 Ma。兰坪盆地经历了复杂的演化过程,主要包括:特提斯地区内基底的形成、裂谷盆地和坳陷盆地转换等过程<sup>[10]</sup>。盆地中形成大规模的走滑断裂系统和逆冲推覆构造系统,以及相伴的第三纪前陆盆地和规模宏大的新生代钾质岩浆岩带。受控于这些新生代大型逆冲-推覆和走滑构造,盆地内有产量大的沉积岩容矿Pb-Zn-Cu-Ag多金属矿床<sup>[8,11-13]</sup>。

### 1.2 矿床地质特征

李子坪和富隆厂矿床位于兰坪盆地北缘白秧坪超大型Pb-Zn-Cu-Ag多金属矿集区(银6000吨以上、铅锌60万吨、铜51万吨、钴1965吨)<sup>[14]</sup>的西矿带。矿区出露地层(图1)包括:侏罗系中统花开左组(J<sub>2</sub>h)粉砂质泥岩夹灰岩、粉砂岩、砂岩;白垩系下统景星组(K<sub>1</sub>j)石英砂岩、粉砂岩夹杂色泥岩;白垩系下统南新组(K<sub>1</sub>n)中厚层状细-中粒岩屑砂岩、粉砂岩夹泥岩;第三系云龙组(E<sub>1</sub>y)紫红、砖红色粉砂岩、泥岩。其中景星组位于矿区中部,发育岩石裂隙和小型构造,是最主要的含矿层位<sup>[1]</sup>。

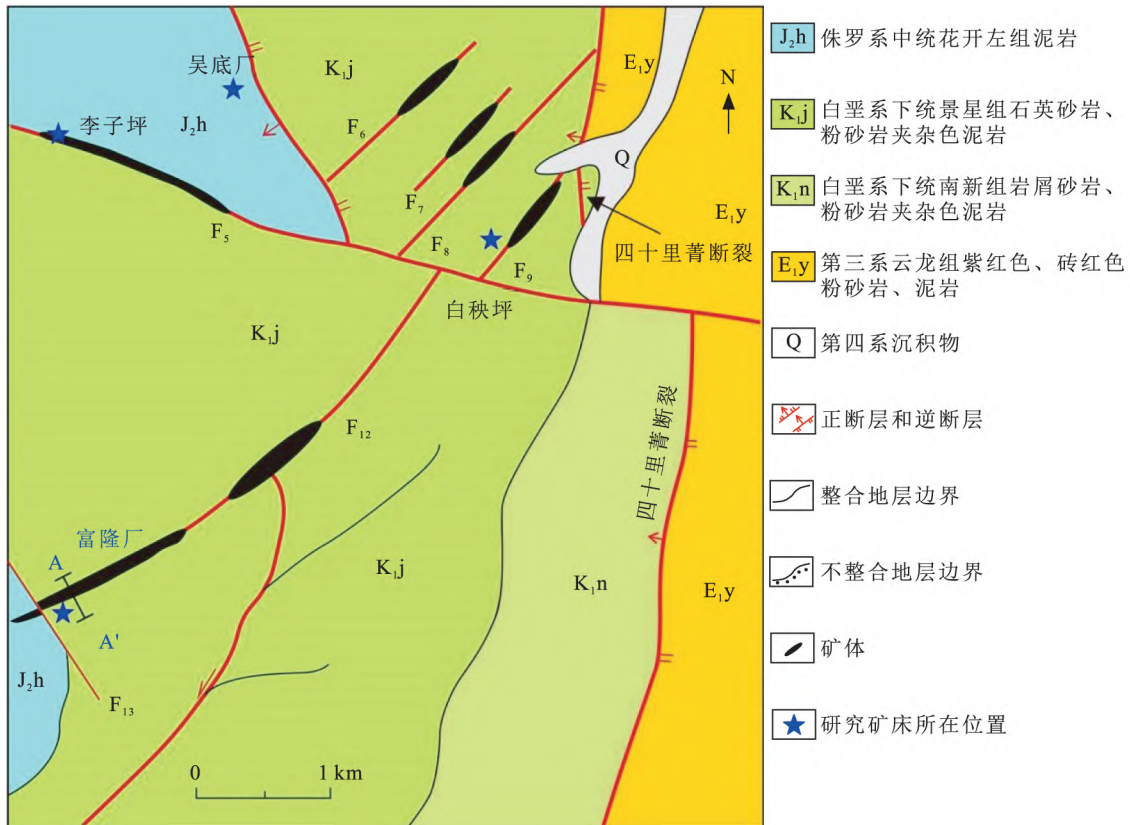


图1 李子坪和富隆厂铅锌矿床地质简图<sup>[5]</sup>

Figure 1 Geological map of the Liziping and Fulongchang Pb-Zn deposits<sup>[5]</sup>

古新世以来由于印度板块与欧亚板块的强烈挤压碰撞,产生近东西向挤压应力作用,矿区形成近南北向的主干逆冲断裂为导矿构造,次级的北东-南西和北西西向断裂为容矿构造,控制着 Pb-Zn-Cu-Ag 矿床的分布。矿区内发育有三组走向的断裂系统,包括:北西西向的元宝山断裂、茅草-垭口断裂( $F_5$ )、北东-南西向的富隆厂断裂( $F_{12}$ )和控制白秧坪矿床的断裂( $F_6$ - $F_9$ )、近南北向的四十里箐断裂、瞎眼山断裂、吴底厂断裂和咪里断裂。李子坪矿床受北西西向的茅草-垭口走滑剪切断裂( $F_5$ )的控制,而富隆厂矿床则受北东-南西向的富隆厂正断

层( $F_{12}$ )的控制(图1)。矿体主要呈充填交代的形式产出于断裂系统的开放空间(图2),其中李子坪矿床矿体呈大脉状、透镜状、层状、似层状、不规则状产出(图2A),矿体产状与地层产状基本一致或斜交<sup>[15]</sup>,矿脉厚度30~50 cm不等,部分矿体可厚达数米,矿石中铅、锌和银的品位分别为3.51%~5.59%、2.66%~6.32%和82.85~153.06 g/t<sup>[15]</sup>;富隆厂矿床规模较小(矿床储量:12万吨铜,0.2万吨银,以及少量的铅锌),矿体呈脉状和透镜状产出(图2B),矿石 Cu、Pb 和 Ag 的品位分别为0.63%~11.70%、4.2%~7.4%和328~547 g/t<sup>[5]</sup>。

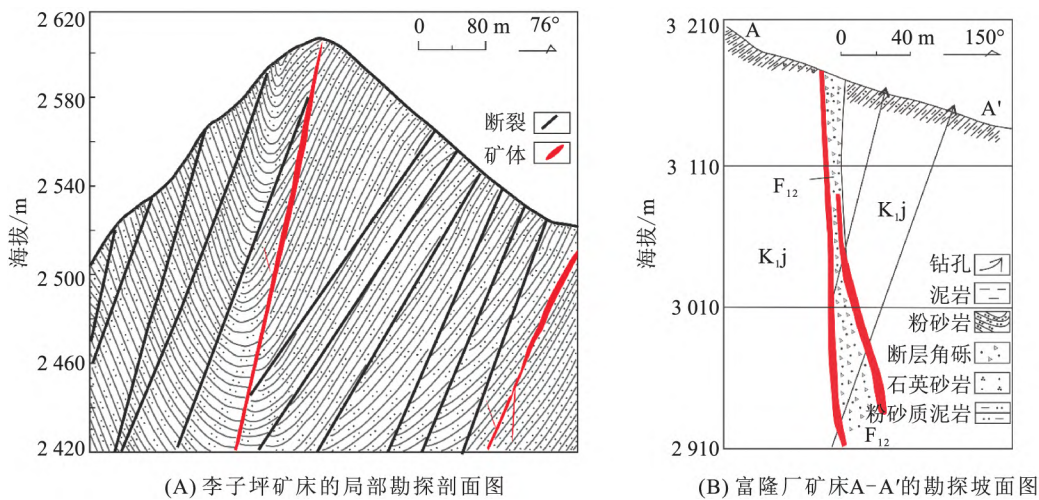


图2 勘探剖面图

Figure 2 Line exploration

### 1.3 样品采集和测试

李子坪和富隆厂铅锌银矿床,共采集74件矿石和围岩样品。由于矿床采矿作业的停止,分别在李子坪和富隆厂矿床的矿石堆中采集捡块样43、31件。样品采回后,挑选部分矿石进行破碎,筛选出粒径约250~420  $\mu\text{m}$ 和420~840  $\mu\text{m}$ 的矿物颗粒,在双目镜下挑选出纯度大于95%的硫化物、硫酸、石英、碳酸盐单矿物颗粒,挑选好的单矿物可被用于XRD分析。选出典型矿石样品磨制激光片(波长150~200  $\mu\text{m}$ ),用于电子探针(EMPA)、场发射扫描电子显微镜(FESEM)分析。

1.3.1 粉晶X射线衍射(XRD)测试 XRD分析可对各矿床矿石矿物和脉石矿物进行定性和半定量分析。粉晶X射线衍射分析在帕纳科锐影(Empyrean)型粉晶X射线衍射仪上完成。测试前,需称取约200 mg的矿物,将其研磨至粒径约45  $\mu\text{m}$ 。仪器的工作参数:阳极材料为Cu,工作电压40 kV,工作电流40 mA,步长 $0.013^\circ$ 、 $0.026^\circ$ ,过滤材料为Ni,检测器为PIXcel3D area detector。

1.3.2 扫描电镜和能谱测试 各矿床样品的形貌学观察在JSM-7800F型热场发射扫描电子显微镜上完成,其工作电压为25 kV,电流10 nA,分析束斑直径1  $\mu\text{m}$ 。电镜上配备了EDAX TEAM Apollo XL能谱仪,配合TAEM软件,能够快速准确进行样品的相组成及相分布分析、元素定性分析、定量分析、线分析、面分析、材料失效分析等。

1.3.3 电子探针测试 电子探针分析确定矿物的元素组成及其含量,进而判断矿物的类型。该分析在EPMA-1600型电子探针仪、EDAX公司Genesis能谱仪和波谱仪上完成。测试条件:(1)EDS,加速电压为25 kV,束流为4 nA,束斑大小为10  $\mu\text{m}$ ;(2)WDS,25 kV,10 nA测定Fe、S、As等元素;25 kV,40 nA测定Au,束斑大小为10  $\mu\text{m}$ 。采用SPI国际标样:FeS<sub>2</sub>、GaAs、自然金、自然银、(Co,Ni)As<sub>3</sub>、(Fe,Ni)<sub>9</sub>S<sub>8</sub>、Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>、HgS、Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>、Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>分别用于测定Fe、S、As、Au、Ag、Co、Ni、Sb、Hg、Te和Se质量分数。其中S和Hg的检测限为0.05%,Fe、As、Ag、Au、Ni、Co、Sb和Te的检测限为0.03%,Se的检测限为0.01%。

## 2 矿物共生组合及结构构造

### 2.1 矿物共生组合

通过标本观察(图3)、显微镜下鉴定以及XRD定性分析,李子坪矿床矿石矿物主要由闪锌矿、细硫

砷铅矿组成,以及少量方铅矿、胶状含砷黄铁矿、细粒黄铁矿组成。脉石矿物主要是硬石膏、方解石,此外在矿区地层内发现有沥青;富隆厂矿床的矿石矿物主要是闪锌矿、方铅矿、车轮矿(含少量的灰硫砷铅矿、黄铜矿),而脉石矿物主要是方解石(含少量重晶石)。



图3 李子坪和富隆厂铅锌矿床矿石手标本照片

Figure 3 Hand-specimen photos of the Liziping and Fulongchang deposits

注: Sp-闪锌矿; Gm-细硫砷铅矿; Anh-硬石膏; Orp-雌黄; Cal-方解石; Bit-沥青; Jor-灰硫砷铅矿; Gn-方铅矿。

### 2.2 矿石结构与构造

李子坪矿床[图3A(a~f)]和富隆厂矿床[图3B(a~f)]矿石结构主要有块状、角砾状、细脉状和浸染状。显微镜下观察可见细硫砷铅矿穿切交代闪

锌矿[图4A(a)~(c)],闪锌矿、细硫砷铅矿包裹交代围岩角砾中的微细粒黄铁矿[图4A(b)]胶状含砷黄铁矿被闪锌矿和细硫砷铅矿包裹[图4A(c)]表明李子坪矿物的生成顺序为:角砾中的微细粒黄铁

矿、胶状含砷黄铁矿、闪锌矿、方铅矿、细硫砷铅矿。富隆厂矿石中方铅矿或灰硫砷铅矿和车轮矿呈脉状穿切或交代闪锌矿[图4B(a)~(c)],砂岩角砾中的黄铁矿被后期铅锌矿包裹[图4B(b)],说明矿物生成顺序为:砂岩角砾中的黄铁矿、闪锌矿、方铅矿或灰

硫砷铅矿(车轮矿、黄铜矿)。李子坪和富隆厂铅锌矿床的蚀变作用发生叠加和复合,成矿前硅化、黄铁矿化;成矿期主要为碳酸盐化和重晶石化,碳酸盐化呈充填和交代的形式出现,重晶石化呈细脉状、斑杂状产出,与矿化关系密切,总体上,蚀变作用并不强烈。

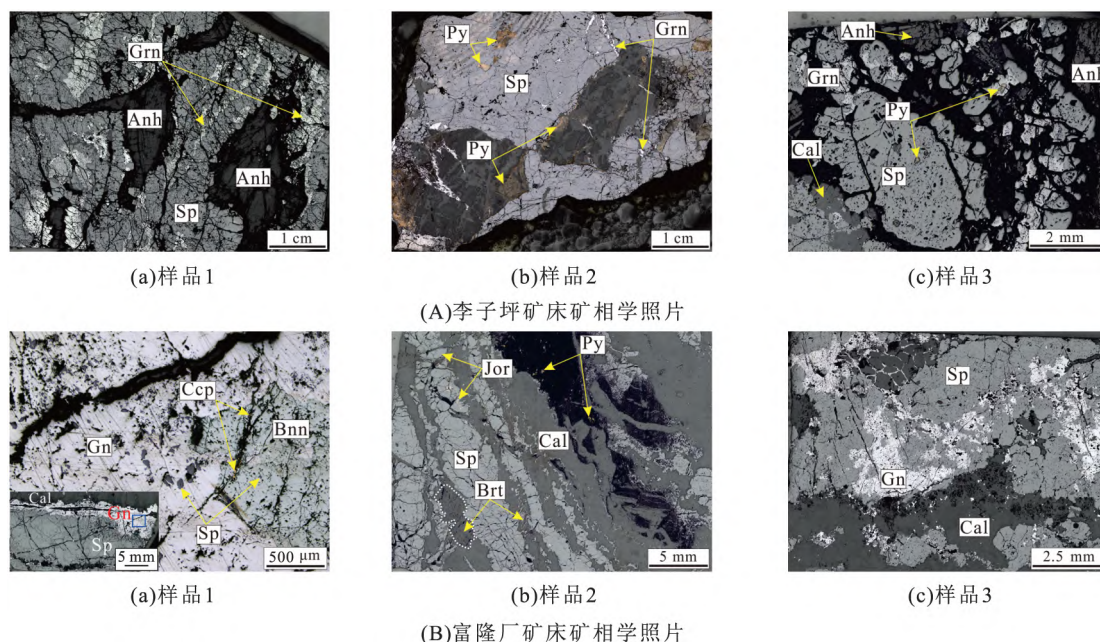


图4 李子坪和富隆厂矿床矿石光学显微镜下照片

Figure 4 Reflected-light microphotographs for the Liziping and Fulongchang deposits

注: Sp 代表闪锌矿, Grn 代表细硫砷铅矿, Anh 代表硬石膏, Py 代表黄铁矿, Bnm 代表车轮矿, Ccp 代表黄铜矿, Gn 代表方铅矿, Brt 代表重晶石, Cal 代表方解石, Jor 代表灰硫砷铅矿。

### 3 结果与讨论

通过系统的光学显微镜下观察,以及借助XRD、FESEM、EPMA分析仪器的鉴定,获取2类铅锌矿床详细的矿物学和矿物化学成分的信息,对比分析矿床之间的矿物和元素组成差异。

#### 3.1 各矿床的矿物学特征

铅锌矿床中常见的矿物组合包括闪锌矿、方铅矿、黄铁矿、方解石、白云石、石英等<sup>[17]</sup>。通过手标本观察发现:两类矿床中的主要含铅矿物和脉石矿物与典型MVT铅锌矿床中常见的方铅矿和碳酸盐矿物存在显著差异。采用XRD对单矿物进行定性和半定量的分析(表1,图5),李子坪矿床中最主要的脉石矿物为硫酸盐矿物(硬石膏、石膏和重晶石,图5A),这是在该矿床中首次发现有硫酸盐矿物的产出;同时,少量样品中含有较多的白云石以及少量的方解石和石英等脉石矿物(图5B),与前人报道的脉石矿物组合类似<sup>[18]</sup>。富隆厂矿床的大多数矿石矿物和脉石矿物通过手标本观察和显微镜下的矿相

学观察便可判断出矿物类型,因而直接进行电子探针分析。

光学显微镜下往往很难区分和鉴定复杂的共生矿物组合及其差异,借助扫描电子显微镜(SEM)观察矿物共生组合特征和EDS能谱半定量分析(图6,表2)。李子坪矿床中主要的矿石矿物为闪锌矿、细硫砷铅矿,还含有少量的方铅矿和含砷的胶状黄铁矿;脉石矿物主要为硫酸盐矿物(石膏、硬石膏、重晶石),还含有少量的方解石。由BSE图像可知,细硫砷铅矿包裹方铅矿[图7A(a)~(b)],闪锌矿包裹含砷黄铁矿,脉石中的硬石膏包裹闪锌矿和细硫砷铅矿[图7A(c)],细硫砷铅矿生长在含砷黄铁矿的粒间隙中[图7A(d)];BSE图像显示生成顺序为:含砷黄铁矿→闪锌矿→方铅矿→细硫砷铅矿→硫酸盐矿物。富隆厂矿床主要矿石矿物闪锌矿、方铅矿,此外还有少量的灰硫砷铅矿、车轮矿;脉石矿物以白云石为主,并发现少量的重晶石(图7B)。总体上,方铅矿是最主要的含铅矿物,并伴生少量的灰硫砷铅矿;但当样品中出现车轮矿时,含铅矿物中灰硫砷铅矿比例会变得更高[图7B(b)]。BSE图像

中显示,闪锌矿交代重晶石[图 7B(a)],灰硫砷铅矿与方铅矿呈共生交代关系[图 7B(b)~(d)],车轮矿呈细脉状充填在灰硫砷铅矿的裂隙中,并交代

灰硫砷铅矿[图 7B(b)];结合光学显微镜下照片和 BSE 图像显示矿物之间的相互关系,矿物生成顺序:闪锌矿→方铅矿(灰硫砷铅矿)→车轮矿。

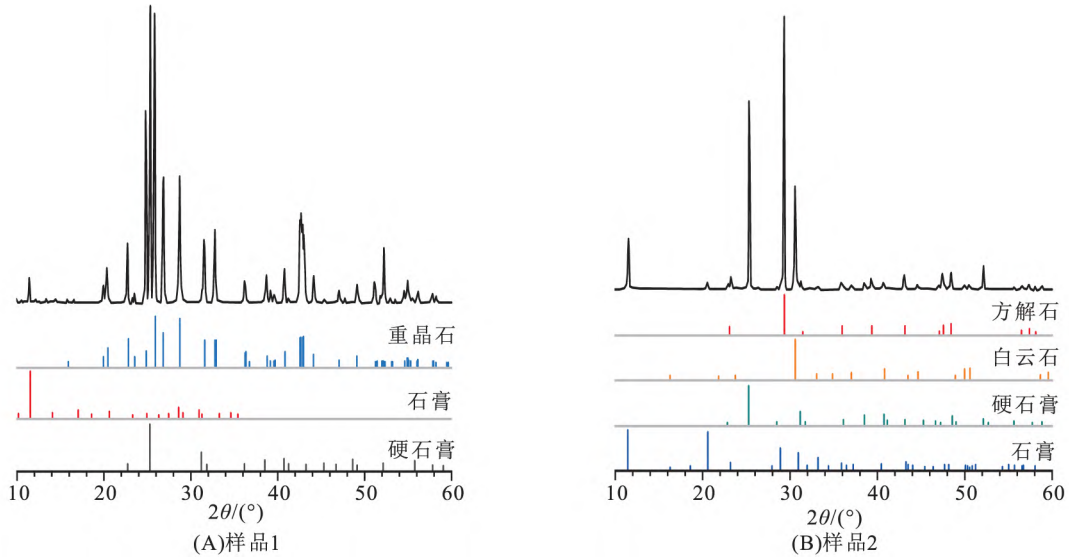


图 5 李子坪矿床典型样品中脉石矿物的 XRD 图谱

Figure 5 XRD patterns of gangue minerals in typical samples of the Liziping deposit

表 1 李子坪矿床中部分典型样品的 XRD 矿物学组成

Table 1 XRD mineral compositions of typical samples from the Liziping deposit

样品号	矿物类型	矿物组成及其含量占比(%)
LZP-1-2	脉石矿物	白云石(95%)、石英(2%)、方解石(2%)、高岭石(1%)
LZP-1-3	脉石矿物	重晶石(35%)、硬石膏(63%)、石膏(2%)
LZP-1-4	脉石矿物	硬石膏(93%)、石膏(7%)
LZP-1-5	脉石矿物	方解石(32%)、白云石(19%)、硬石膏(39%)、石膏(10%)
LZP-2-2	脉石矿物	重晶石(26%)、硬石膏(73%)、石膏(2%)
LZP-2-3	脉石矿物	硬石膏(98%)、石膏(2%)
LZP-3-2	脉石矿物	硬石膏(84%)、重晶石(9%)、石英(5%)、石膏(2%)
LZP-3-3	脉石矿物	重晶石(46%)、硬石膏(50%)、石膏(4%)
LZP-3-4	脉石矿物	重晶石(61%)、硬石膏(36%)、石膏(4%)
LZP-4-5	脉石矿物	硬石膏(97%)、石膏(3%)
LZP-4-7	脉石矿物	硬石膏(87%)、方解石(12%)、石膏(1%)
LZP-4-8	脉石矿物	硬石膏(96%)、石膏(4%)
LZP-4-9	脉石矿物	硬石膏(100%)
LZP-4-11	脉石矿物	硬石膏(100%)
LZP-5-3	脉石矿物	硬石膏(97%)、石膏(3%)
LZP-5-6	脉石矿物	硬石膏(95%)、石膏(5%)
LZP-7-2	脉石矿物	硬石膏(100%)
LZP-7-3	脉石矿物	硬石膏(92%)、石膏(8%)
LZP-8	脉石矿物	硬石膏(94%)、石膏(6%)

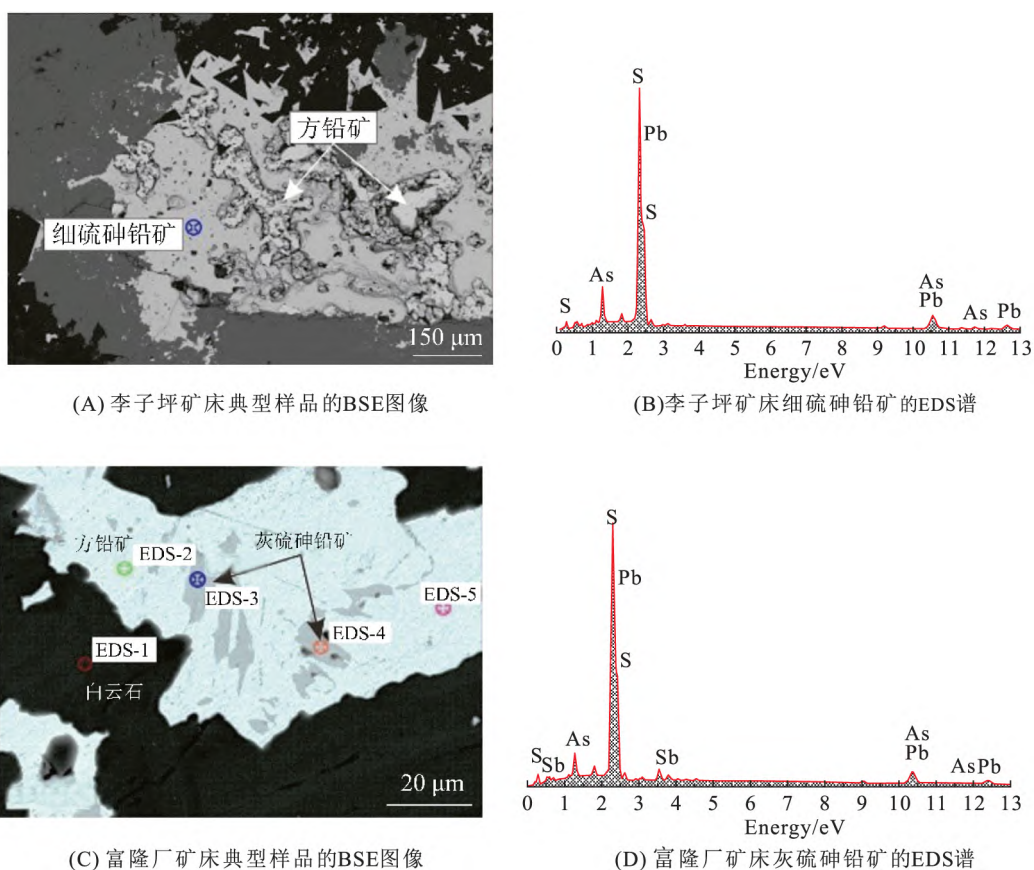


图 6 李子坪和富隆厂矿床部分脉石和含铅矿物的 BSE 图像和 EDS 谱图

Figure 6 BSE images and EDS spectra of some gangues and lead-bearing minerals in the Liziping and Fulongchang deposits

表 2 不同矿物的元素含量

Table 2 Element content of different minerals

矿物	元素	质量分数 / %	摩尔分数 / %	矿物	元素	质量分数 / %	摩尔分数 / %
细硫砷铅矿	As	11.97	14.70	灰硫砷铅矿	As	7.59	9.70
	S	19.04	54.60		S	17.97	53.57
	Pb	68.98	30.64		Pb	67.37	31.12
			Sb		7.13	5.61	

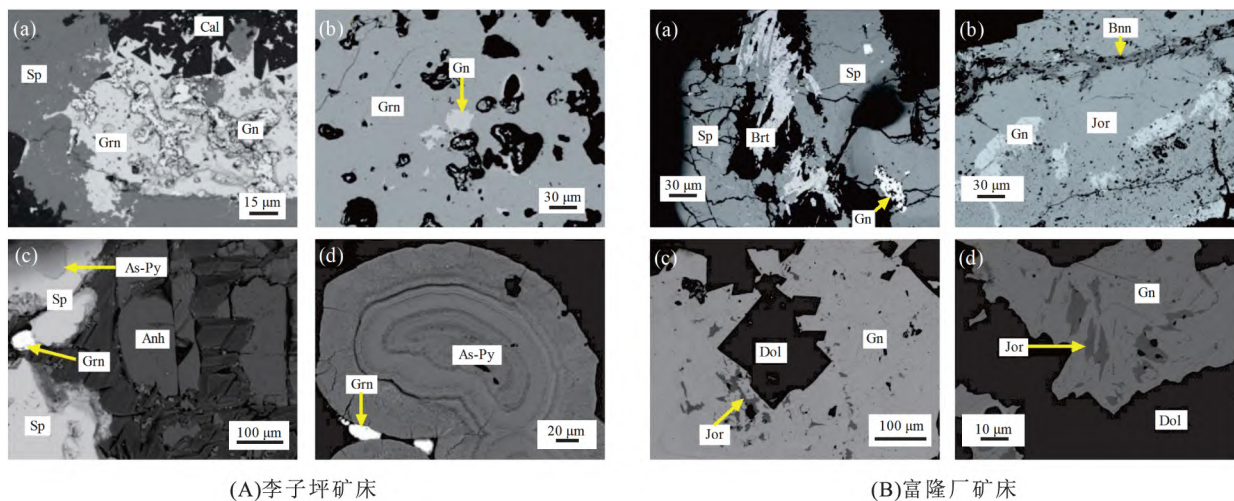


图 7 李子坪矿床与富隆厂矿床的 BSE 图像

Figure 7 BSE images of Liziping and Fulongchang deposits

### 3.2 成矿指示意义

3.2.1 矿床 Pb-As-(Sb) 硫酸盐化学组成特征及其差异 李子坪、富隆厂各硫化物/硫酸盐矿物的电子探针数据结果(表3、表4)。通过电子探针的显微原位元素定量分析,准确得到各矿石矿物的元素组成,然后通过矿物数据库(<http://www.mindat.org>)进行比对确认矿物的种类名称。李子坪矿床中细硫砷铅矿(Gratonite:  $Pb_9As_4S_{15}$ )的S、Pb、As、Sb质量分数分别为18.8%~20.4%、67.2%~71.8%、9.26%~11.9%、0.076%~1.90%;方铅矿中S、Pb、Sb质量分数分别为13.3%~14.3%、81.8%~84.0%、0.410%~0.678%。富隆厂矿床中灰硫砷铅矿(Jordanite:  $Pb_{14}(As,$

Sb) $_6S_{23}$ )的S、Pb、As、Sb质量分数分别为18.6%~19.8%、66.9%~70.9%、5.34%~8.64%、2.95%~6.36%;方铅矿S、Pb、Sb质量分数分别为12.3%~14.1%、82.2%~87.4%、0.165%~1.814%,车轮矿的S、Cu、Pb、Sb、As质量分数分别为23.8%~24.3%、13.0%~13.5%、42.8%~44.6%、11.9%~16.0%、5.62%~8.23%。

通过对矿物的元素化学组成的对比分析表明,李子坪和富隆厂矿床的矿石矿物存在明显的元素组成差异。与典型的MVT矿床相比,李子坪和富隆厂铅锌银矿床以富集As和(Sb)元素为主的矿物组合为特征。

表3 李子坪矿床矿石矿物电子探针分析结果

Table 3 EPMA data of ore minerals from the Liziping deposit

点位编号	矿物	S	Pb	Sb	As	Fe	Hg	Ag	Cu	Zn	Au	总计
LZP-10.1	细硫砷铅矿	19.2	69.7	0.875	9.39	0	0	0	0	0	0	99.2
LZP-10.4	细硫砷铅矿	20.0	70.5	0.907	9.64	0.034	0.020	0	0	0.228	0	101.3
LZP-10.2	细硫砷铅矿	20.3	71.8	1.552	9.71	0	0	0	0	0	0.018	103.4
LZP-10.3	细硫砷铅矿	19.6	70.2	1.814	9.30	0.021	0.045	0.062	0	0.519	0	101.5
LZP-10.5	细硫砷铅矿	19.8	69.8	0.595	9.99	0.032	0	0.060	0	0.076	0	100.4
LZP-8-2.2	细硫砷铅矿	19.3	70.6	0.076	10.10	0.041	0.116	0	0.023	0	0.017	100.3
LZP-8-2.4	细硫砷铅矿	18.8	67.2	0.249	9.45	0.061	0	0	0	0.029	0	95.8
LZP-8-2.5	细硫砷铅矿	20.1	70.8	0.288	10.30	0.026	0	0	0	0.064	0	101.6
LZP-8-2.6	细硫砷铅矿	20.4	69.4	0.376	11.13	0.033	0.092	0.065	0.016	0	0	101.4
LZP-3-1.6	细硫砷铅矿	20.0	71.1	0.405	9.56	0	0.061	0.057	0.022	0	0	101.2
LZP-3-1.5	细硫砷铅矿	19.6	69.4	0.314	9.62	0.024	0.045	0	0	0.299	0.018	99.3
LZP-3-1.3	细硫砷铅矿	20.3	70.6	0.512	9.93	0	0	0	0	0	0	101.3
LZP-3-1.2	细硫砷铅矿	20.3	71.4	0.255	10.50	0.105	0.068	0	0.011	0	0	102.7
LZP-3-1.1	细硫砷铅矿	20.2	71.6	0.252	10.10	0.036	0.048	0.025	0	0	0	102.2
LZP-1-4.1	细硫砷铅矿	19.7	68.9	0.961	9.44	0.047	0	0	0.007	0	0	99.1
LZP-1-4.2	细硫砷铅矿	19.8	69.9	0.592	10.10	0	0	0	0.003	0	0	100.4
LZP-1-4.3	细硫砷铅矿	19.8	67.8	0.514	9.58	0.017	0.009	0	0	0.325	0	98.1
LZP-1-4.4	细硫砷铅矿	20.0	69.5	0.447	9.96	0	0.080	0	0.030	0	0	100.0
LZP-4-1.1	细硫砷铅矿	19.1	69.5	1.895	9.26	0.034	0.061	0	0	0	0.029	99.9
LZP-4-1.2	细硫砷铅矿	19.8	69.1	0.488	9.72	0.031	0	0	0	0	0	99.1
LZP-4-1.3	细硫砷铅矿	19.8	71.3	0.131	10.20	0.018	0	0	0.021	0	0	101.4
LZP-4-3.1	细硫砷铅矿	19.5	70.6	0.476	10.20	0.037	0	0	0	0.090	0	100.9
LZP-4-3.3	细硫砷铅矿	19.8	69.8	1.558	9.50	0.099	0.142	0	0	0	0	103.0
LZP-4-3.5	细硫砷铅矿	19.8	69.1	0.208	11.90	0.550	0.152	0.001	0.004	0	0	101.7
LZP-4-3.6	细硫砷铅矿	19.6	69.6	1.525	9.38	0	0	0	0	0	0.042	100.1
LZP-8-2.3	方铅矿	13.3	84.0	0.410	0	0.033	0.054	0	0	0	0	97.8
LZP-8-2.6a	方铅矿	13.3	81.8	0.608	0	0.057	0.090	0	0.021	0	0	95.8
LZP-3-1.4	方铅矿	14.3	83.8	0.678	0	0.025	0	0	0.032	0	0	98.9



表4 富隆厂矿床矿石矿物电子探针分析结果  
Table 4 EPMA data of ore minerals from Fulongchang deposit

点编号	矿物	S	Pb	Sb	As	Fe	Hg	Ag	Cu	Zn	Au	总计
DPZ-29.6	灰硫砷铅矿	18.8	69.9	4.01	7.555	0.002	0.101	0.118	0	0	0.002	100.6
DPZ-18.1	灰硫砷铅矿	18.9	68.3	3.43	8.005	0.016	0	0.003	0	0	0.043	98.7
DPZ-18.2	灰硫砷铅矿	19.0	69.1	3.34	7.909	0	0	0	0	0	0.004	99.4
DPZ-18.3	灰硫砷铅矿	18.6	68.0	6.36	5.343	0.005	0.002	0	0.005	0.263	0.002	98.6
DPZ-18.4	灰硫砷铅矿	19.0	68.2	3.81	7.138	0.048	0	0	0	0.058	0	98.3
DPZ-18.5	灰硫砷铅矿	19.2	69.8	3.49	8.264	0.031	0.095	0	0	0.395	0	101.3
DPZ-29.1	灰硫砷铅矿	18.8	69.1	3.69	7.905	0.010	0.023	0.135	0.020	0	0	99.7
DPZ-29.7	灰硫砷铅矿	19.0	70.1	3.25	8.641	0.017	0.081	0	0.005	0	0	101.1
DPZ-16.1	灰硫砷铅矿	19.0	70.9	3.78	6.808	0.013	0.191	0	0	1.560	0.033	102.3
DPZ-16.3	灰硫砷铅矿	19.8	70.2	3.72	8.334	0.031	0.206	0	0	0.024	0	102.3
DPZ-16.4	灰硫砷铅矿	19.5	69.0	2.95	8.217	0.031	0.099	0	0.008	0	0	99.8
DPZ-23.3	灰硫砷铅矿	19.7	68.8	5.48	6.846	0.024	0.175	0.161	0	0.241	0.022	101.4
DPZ-14-1.6	灰硫砷铅矿	19.5	66.9	5.65	6.443	0	0.018	0.127	0	0.122	0.040	98.9
DPZ-29.2	方铅矿	13.0	85.3	0.755	0	0.002	0.029	0.011	0.008	0	0.011	99.1
DPZ-29.3	方铅矿	13.2	85.2	0.831	0	0	0.110	0.005	0	0	0	99.3
DPZ-29.4	方铅矿	13.3	84.8	0.499	0	0	0.052	0	0	0	0	98.6
DPZ-16.2	方铅矿	13.7	85.6	0.201	0	0.002	0.127	0	0	0	0	99.6
DPZ-16.5	方铅矿	13.7	86.3	0.234	0	0.018	0.007	0	0	0.803	0	101.0
DPZ-8.1	方铅矿	13.9	84.7	0.913	0	0.020	0.098	0.067	0	0.289	0	100.0
DPZ-8.2	方铅矿	12.3	82.2	0.165	0	0.332	0.046	0	0	0.882	0	95.9
DPZ-8.3	方铅矿	13.2	83.4	0.678	0	0.046	0	0.091	0	0.046	0	97.9
DPZ-23.5	方铅矿	13.5	83.6	1.010	0	0.013	0.117	0	0	0.004	0	98.3
DPZ-23.4	方铅矿	14.1	83.6	1.810	0	0.024	0	0	0.003	0	0	99.6
DPZ-23.2	方铅矿	13.7	85.9	0.810	0	0.007	0.056	0	0	0.354	0	100.8
DPZ-23.1	方铅矿	13.8	87.4	0.321	0	0.053	0.057	0	0	1.770	0	103.3
DPZ-14-1.3	方铅矿	13.6	85.1	0.652	0	0.012	0	0.150	0.030	0	0.045	99.6
DPZ-14-1.5	方铅矿	13.6	85.1	0.770	0	0.041	0.046	0.337	0.002	0	0	99.9
DPZ-14-1.7	车轮矿	23.8	42.8	16.0	5.624	0.017	0	0	13.0	0	0.006	101.3
DPZ-14-1.4	车轮矿	24.3	43.9	11.9	8.229	0.018	0.140	0	13.3	0	0.010	101.8
DPZ-14-1.2	车轮矿	23.9	44.6	14.1	7.142	0.019	0.027	0	13.5	0	0	103.3

结合前文光学显微镜和扫描电镜下的矿物学观察鉴定结果显示,各矿床描述的矿物结晶顺序与世界上其他硫化物矿床中普遍存在的矿物生长序列(黄铁矿→闪锌矿→方铅矿)基本一致。例如,法国上阿尔卑斯省 Jas Roux 矿床中的矿物学观察发现,矿物的生成序列对应的主要成矿元素为: Fe→Zn→Pb→Ag→Sb→Tl→Ag→Hg→Cu→Zn→As; 根据已知的元素化学性质,成矿系统将逐渐变得更加富集挥发性元素: Sb→Tl→Hg→As<sup>[20]</sup>。李子坪矿床中胶状含矿状黄铁矿环带的元素组成分析显示(图 10),从核部到边缘 Fe 元素含量逐渐降低,而 As、Ag、Zn、Pb、Cu 元素质量分数总体上均呈升高的趋势,这不仅反映了早期成矿流体中富集这些元素,也暗示在

随后沉淀的矿物中将逐渐富集这些元素,成矿系统演化到后期,富集 As 元素的流体交代方铅矿形成细硫砷铅矿[图 7A(a)~(b)]。富隆厂矿床矿物生长序列与李字坪矿床基本上是类似的,但富隆厂矿床的矿石矿物同时还富集 Sb 和 Cu 元素,因此矿物组合中有灰硫砷铅矿、车轮矿和黄铜矿的生成,有研究<sup>[18]</sup>表明白秧坪西矿带中的各矿床均有发现灰硫砷铅矿(占比小),而李子坪和吴底厂矿床中含 Pb 和 As 的硫盐矿物以细硫砷铅矿为主。WALIA 等<sup>[21]</sup>通过对天然细硫砷铅矿的加热实验证实了细硫砷铅矿是灰硫砷铅矿的一种低温类质同相矿物,在低于 250 °C 时灰硫砷铅矿( $Pb_{14}(As, Sb)_6S_{23}$ )可转变为细硫砷铅矿( $Pb_9As_4S_{15}$ )。结合硫盐矿物的

元素组成,可将李子坪和富隆厂矿床归为  $PbS-Sb_2S_3-As_2S_3$  体系,富隆厂矿床中富 As 和 Sb 的成矿流体对方铅矿的交代形成了灰硫砷铅矿(数量很少),随着成矿流体的 Sb 元素含量和温度的降低,As 元素类质同相替换 Sb 元素发生灰硫砷铅矿向细硫砷铅矿的转变(图 8)。因此,白秧坪西矿带各矿段之间的矿物组成的差异是成矿系统演化程度的不同导致的。

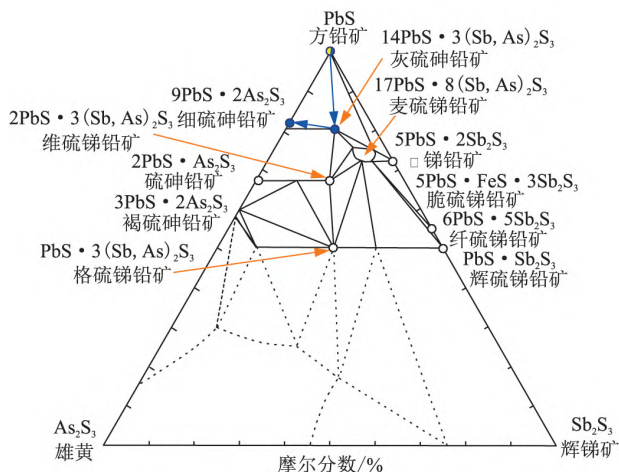


图 8  $PbS-Sb_2S_3-As_2S_3$  体系的相图<sup>[20]</sup>

Figure 8 Phase graph of the  $PbS-Sb_2S_3-As_2S_3$  system<sup>[20]</sup>

注:相图显示了方铅矿-细硫砷铅矿-灰硫砷铅矿的组成。底图来源于文献[20] 蓝色箭头表示结晶序列。

综合两类 Pb-Zn 矿床的矿物化学组成的差异,可以归结于两个因素:(1)成矿流体中元素组成上存在差异;(2)成矿时物理化学性质的差异。

3.2.2 成矿过程演化 前文通过对李子坪和富隆厂矿床矿石矿物详细的矿相学和矿物化学分析鉴定,已确定各矿床的矿物结构构造、矿物生成序列、化学组成,综合地质与地球化学信息,可对矿床的成矿过程进行推演。

李子坪和富隆厂矿床成矿前存在众多砷含量高达 28.1% 的含砷黄铁矿角砾,这些角砾原本存在于赋矿围岩中,从矿石结构可见闪锌矿和方铅矿溶蚀、交代黄铁矿角砾(图 4B),这个过程伴随着含 Pb、Zn 的成矿流体对含砷黄铁矿角砾的交代、溶蚀、再活化,结果是导致成矿前含砷黄铁矿角砾中元素发生活化和迁出。通过电子探针数据对比,成矿前的角砾状含砷黄铁矿和成矿期的胶状含砷黄铁矿中 As、Pb、Cu、Ag 质量分数存在规律性的变化,其中成矿期形成的胶状黄铁矿 As 元素相对质量分数降低(图 9A),而 Pb、Cu、Ag 质量分数有显著的升高(图 9B~D),指示含 Pb、Zn 的成矿流体在交代、溶蚀围岩中具有高 As 质量分数的黄铁矿角砾时,As 元素被活化进入到含 Pb、Zn 的成矿流体中。此时,含 Pb、Zn 的成矿流体变得富含 As。

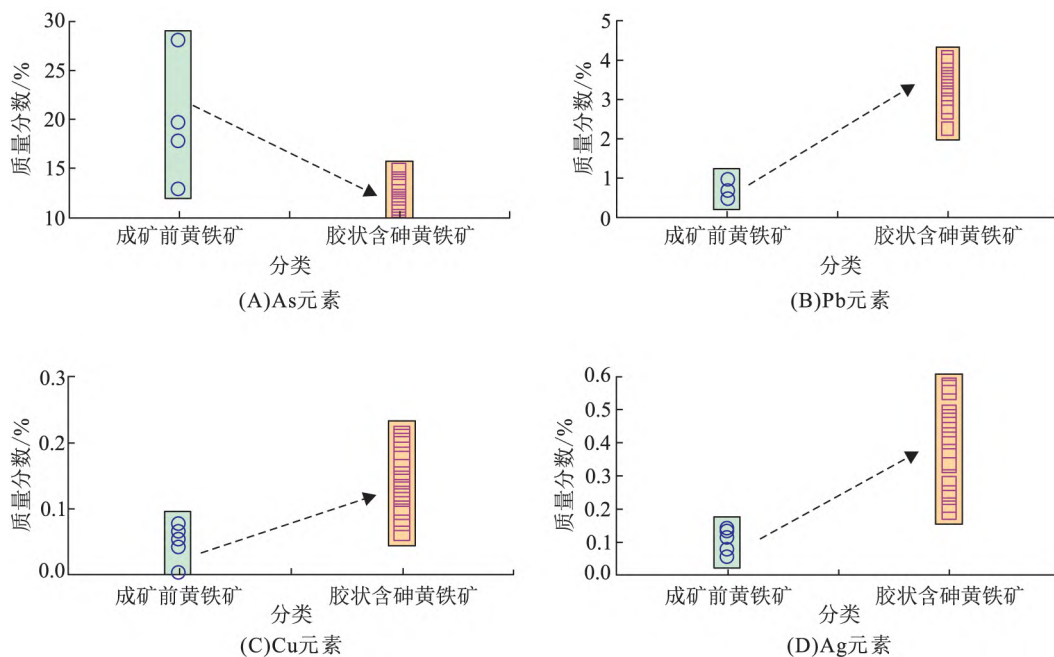


图 9 李子坪矿床成矿前黄铁矿和成矿期胶状含砷黄铁矿中 As、Pb、Cu、Ag 质量分数的变化

Figure 9 Changes of As, Pb, Cu and Ag contents in brecciated pyrite and colloidal arsenic bearing pyrite in the Lipizing deposit

随着活化程度的加深,早期流体 As 质量分数也逐渐升高,胶状含砷黄铁矿由内向外(图 10A) As 质

量分数升高的趋势(图 10D)可证明这个过程。镜下观察结果显示,成矿期含砷黄铁矿的比例相对闪

锌矿和方铅矿、细硫砷铅矿少得多,这表明随着含砷胶状黄铁矿沉淀,成矿热液中的 Fe 元素快速进入到含砷黄铁矿中,导致成矿流体中的 Fe 质量分数急剧降低。梁维等<sup>[19]</sup>对藏南扎西康铅锌银锡多金属矿床的研究时发现,Zn 的变化规律明显不同于 Sb、Pb、Ag 三种元素,显示出 Zn 与其余三种元素不协同的关系,因此闪锌矿独立沉淀。这些现象在李子坪和富隆厂矿床相似,从镜下和 BSE 图像上观察到闪锌矿比方铅矿、细硫砷铅矿、灰硫砷铅矿先沉淀。成矿流体演化到后期是方铅矿的沉淀,以及富 As(或

Sb) 的残余流体对方铅矿的活化和交代,该过程的结果是 Pb 与 As 或 Sb 形成细硫砷铅矿、灰硫砷铅矿等硫盐<sup>[22]</sup>。从矿物化学组成和矿物结构来看,富隆厂矿床还存在另外一期富含 Cu 和 Sb 的成矿流体对方铅矿/灰硫砷铅矿进行交代,形成车轮矿。因此可以将李子坪和富隆厂矿床的成矿过程归纳为:含 Pb、Zn 的成矿流体流经赋矿围岩时,流体对围岩中的富 As 黄铁矿进行交代活化,使得成矿流体中 As 质量分数升高,接着是闪锌矿、方铅矿沉淀,残余富 As、Sb 和 Cu 与 Pb 形成硫盐的过程。

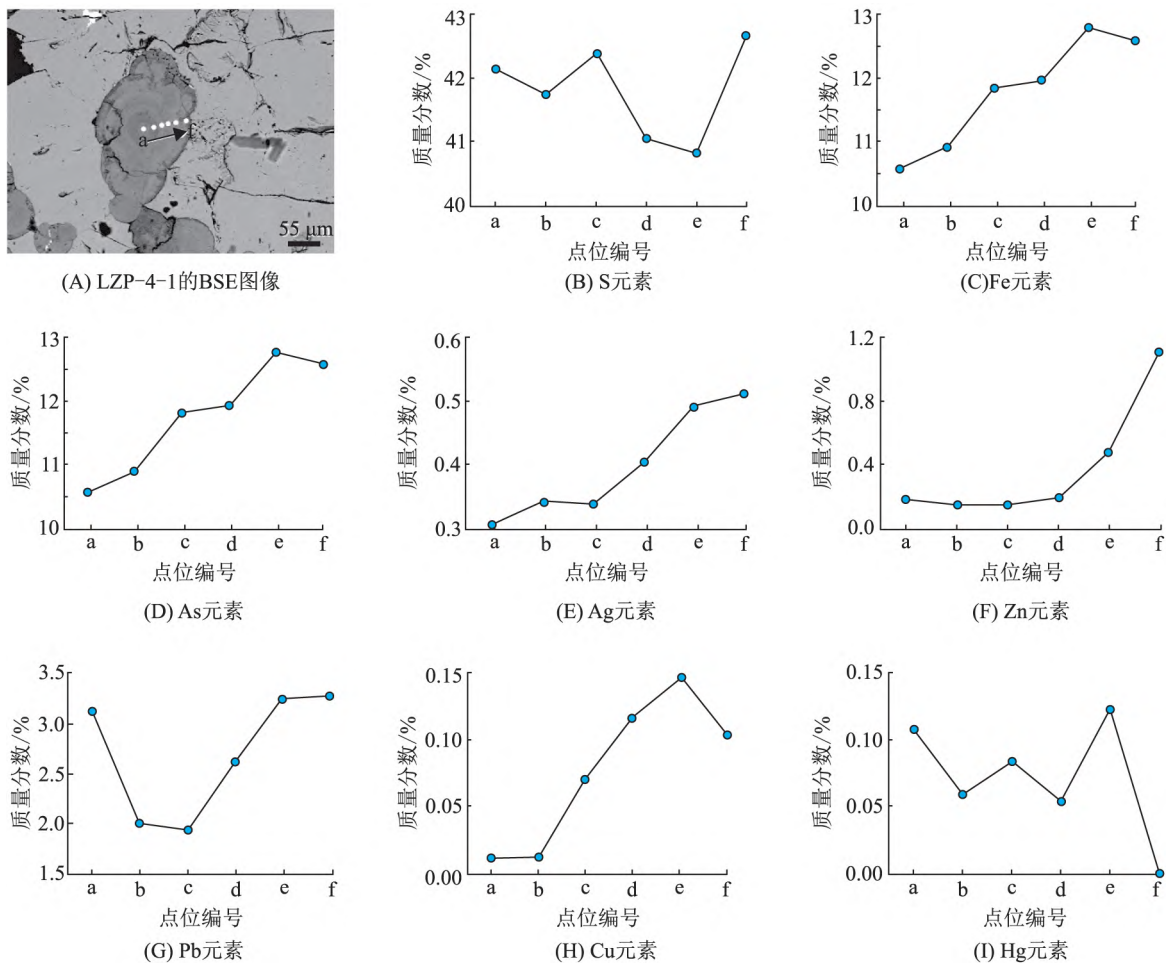


图 10 李子坪矿床胶状含砷黄铁矿核部到边缘的元素变化

Figure 10 Element changes from core to margin of colloidal arsenic bearing pyrite in Liziping deposit

### 4 结论

矿相学和矿物化学研究结果表明,李子坪和富隆厂矿床中早期被活化的 As 和 Sb 元素对成矿期方铅矿交代作用异常显著,形成一些在典型 MVT 矿床中不太常见的 As-Pb 或 Sb-Pb 的硫盐,两矿床的矿物学特征具备特殊性。成矿流体中元素组成和成矿

时物理化学性质的差异造成李子坪和富隆厂矿床与典型 MVT 矿床在矿物学上存在明显差异。

矿物化学数据显示,李子坪和富隆厂矿床的成矿过程:Pb、Zn 的成矿流体流经赋矿围岩时,早期流体对围岩中的富 As 黄铁矿进行交代活化,使得成矿流体中 As 质量分数升高,随之闪锌矿、方铅矿沉淀,晚期残余富 As(或 Sb、Cu) 的流体与 Pb 形成硫盐。该特殊成矿过程对于类似矿床的成因的推演具有指

导性意义。

#### 参考文献:

- [1] 田洪亮. 兰坪白秧坪铜银多金属矿床地质特征[J]. 云南地质, 1997, 16: 105-108.
- [2] 胡茂德, 张洪瑞, 贾敬伍, 等. 云南兰坪李子坪铅锌矿床的控矿构造、碳和氧同位素及稀土元素地球化学特征[J]. 矿床地质, 2015, 34: 1057-1071.
- [3] XUE C J, ZENG R, LIU S W, et al. Geologic fluid inclusion and isotopic characteristics of the Jinding Zn-Pb deposit, western Yunnan, South China: a review[J]. Ore Geology Reviews, 2007, 31: 337-359.
- [4] 薛伟, 薛春纪, 池国祥, 等. 滇西北兰坪盆地白秧坪多金属矿床流体包裹体研究[J]. 岩石学报, 2010, 26: 1773-1784.
- [5] WANG X H, HOU Z Q, SONG Y C, et al. Geological fluid inclusion and isotopic studies of the Baiyangping Pb-Zn-Cu-Ag polymetallic deposit, Lanping basin, Yunnan province, China[J]. Journal of Asian Earth Sciences, 2015, 111: 853-871.
- [6] 刘家军, 翟德高, 李志朋, 等. 兰坪盆地白秧坪银铜多金属矿集区中银、钴、铋、镍的赋存状态与成因意义[J]. 岩石学报, 2010, 26: 1646-1660.
- [7] 王晓虎, 侯增谦, 宋玉财, 等. 兰坪盆地白秧坪铅锌铜银多金属矿床成矿流体及成矿物质来源[J]. 地球科学(中国地质大学学报), 2012, 37: 1015-1028.
- [8] 侯增谦, 宋玉财, 李政, 等. 青藏高原碰撞造山带 Pb-Zn-Ag-Cu 矿床新类型: 成矿基本特征与构造控矿模型[J]. 矿床地质, 2008, 27(2): 123-144.
- [9] ZOU Z C, HU R Z, BI X W, et al. Noble gas and stable isotopic constraints on the origin of the Ag-Cu polymetallic Ore deposits in the Baiyangping Area, Yunnan Province, SW China[J]. Resource Geology, 2016, 66: 183-198.
- [10] 王长明, 陈晶源, 杨立飞, 等. 三江特提斯兰坪盆地构造-流体-成矿系统[J]. 岩石学报, 2017, 33: 1957-1977.
- [11] 宋玉财, 侯增谦, 杨天南, 等. “三江”喜马拉雅期沉积岩容矿贱金属矿床基本特征与成因类型[J]. 岩石矿物学杂志, 2011, 30(3): 355-380.
- [12] DENG J, WANG Q F, LI G J, et al. Cenozoic tectono-magmatic and metallogenic processes in the Sanjiang region, southwestern China[J]. Earth-Science Reviews, 2014, 138: 268-299.
- [13] 毕献武, 唐永永, 陶琰, 等. 西南三江碰撞造山带沉积岩容矿 Pb-Zn-Ag-Cu 贱金属复合成矿与深部过程[J]. 岩石学报, 2019, 35: 1341-1371.
- [14] 曾荣. 兰坪盆地流体大规模成矿过程[D]. 西安: 长安大学, 2007.
- [15] 孔云丽, 戚林坤. 云南兰坪中排李子坪铅锌矿床成因[J]. 云南地质, 2009, 28(3): 275-279.
- [16] 邓霜岭. 云南李子坪铅锌矿段地质特征及成因[J]. 四川地质学报, 2011, 31(3): 323-325; 328.
- [17] LEACH D, SANGSTER D, KELLEY K, et al. Sediment-hosted lead-zinc deposits: a global perspective[J]. Economic Geology, 2005, 100: 561-607.
- [18] 王晓虎. 兰坪盆地白秧坪铅锌铜银多金属矿床地质与成因[D]. 中国地质科学院, 2011.
- [19] 梁维, 侯增谦, 杨竹森, 等. 藏南扎西康大型铅锌银锑多金属矿床叠加改造成矿作用初探[J]. 岩石学报, 2013, 29(11): 3828-3842.
- [20] JOHAN Z, MANTIENNE J. Thallium-rich mineralization at Jas Roux, Hautes-Alpes, France: a complex epithermal, sediment-hosted, Ore-forming system[J]. Journal of the Czech Geological Society, 2000, 45: 63-77.
- [21] WALIA D S, CHANG L L Y. Investigations in the systems PbS-Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> and PbS-Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>[J]. The Canadian Mineralogist, 1973, 12: 113-119.
- [22] ROLAND G W. The system Pb-As-S[J]. Mineralium Deposita, 1968, 3: 249-260.

【责任编辑: 谭春林 责任校对: 谭春林 英文审校: 曾姝倩, 邓乾霞】