

铅锌在热液中的迁移形式与富集机理

李佩兰 冷盛强

(中南工业大学地质系, 长沙)

我国南方某些铅锌硫化物矿床与岩浆活动无直接联系, 明显受“层、相、位”的控制。据矿体形态、产状、矿物共生组合和围岩蚀变等特征, 以及包体测温和包体成分资料可以认为: 该类矿床系经历了沉积一成岩作用初步富集成矿源层和部分矿体, 以及后期地下热卤水型成矿热液强烈改造, 叠加富集成矿所形成的典型层控矿床。欲研究这类矿床的成矿机制, 首先要了解地下热卤水如何萃取成矿物质并演化为成矿热液, 以及成矿物质以何种形式搬运迁移, 何种因素促使其再次富集成矿等重要问题。

围绕上述问题有的学者进行了一些实验和论述, 但尚不能阐明铅锌活化迁移的条件、形式与定位机制。针对上述问题笔者进行了有关实验研究, 并根据溶液中各组分同时平衡的热力学原理, 引进函数 ϕ 和 ψ , 对实验数据进行处理, 得出几点认识供研讨。

一、矿源层中铅锌硫化物的再活化

为探讨矿源层(或矿体)中铅锌硫化物再活化的能力和条件, 作者在低温常压于密封石英玻璃管中进行了方铅矿闪锌矿的溶解度实验。实验条件的选择主要是依据我国南方几个典型层控铅锌矿床形成的地质条件、矿床特征和矿物包体成分的考查。此类矿床容矿岩石多为含有机质较高的碳酸盐岩。闪锌矿包体含盐度较高, 富含有机质, 表明其成矿流体为含有机物的Na(K)-Ca-Cl型热卤水。根据现代海底淤泥地层中有机物不同成熟阶段的组成特点, 实验溶液选用含羟基、烃基、羧基、羰基、氨基和氨羧络合剂等有机官能团的氯化钠水体系。实验时用LB801型超极恒温器控制温度为90℃, 并用0.1M的NaOH调制溶液的pH值, 应用PHS-3型酸度计测定, 使其波动在6左右。实验后的溶液的pH值一般都有所上升, 最高未超过8。当实验体系中含有 CH_3COO^- 和羟基时, 实验后pH值稍有下降, 但不低于3.5。说明模拟铅锌硫化物活化的溶液, 其酸碱度条件适合地质要求。各种条件下所测得的溶解度数据见表1。

实验表明, 在地质上允许的pH值范围内, 方铅矿闪锌矿的溶解度以pH=4时为最大。在含0.1m的NaCl和不同有机质加合体的溶液中, 以含氨基和氨羧络合剂者溶解度最大。就闪锌矿而言, 大于 2×10^{-5} M者达95%, 其中大于 5×10^{-5} M者占70%。若以热卤水中锌的含量为 2×10^{-5} M计, 按碳酸盐岩的正常密度, 渗透系数及自流盆地中的平均水力坡度考虑, 则100万年可携带锌200万吨, 造成一个大型的锌矿床, 证明溶解度的实验结果是具有地质意义的; 同时也给我们提供了一个硫化物重新活化达成矿意义的

表 1 矿物溶解度实验数据一览表

Table 1 List of experimental data of mineral solubility

试剂	0.01M		0.02M		0.05M	
	方铅矿	闪锌矿	方铅矿	闪锌矿	方铅矿	闪锌矿
α -氨基丙酸 (α -Lam)	0.48	3.29	2.27	2.52	5.33	2.45
乙二胺四乙酸 (Edta)	80.35	2.67	142.37	34.41	144.78	37.47
柠檬酸 (H_3Cit)	17.49	7.80	19.32	6.50	23.47	25.34
乙二酸 (ox)	5.31	7.34	7.34	6.81	6.27	4.82
尿素	9.41	44.40	2.41	6.06	23.50	25.30
氨水	3.21	1.20	2.12	2.37	7.59	2.39
α -羟基丙酸	1.33	12.08	70.20	5.05	3.38	6.65
8-羟基喹啉	17.10	12.15	17.60	8.52		
双硫代氨基丙酸	9.17	16.80	1.06	6.50		
硫脲	2.63	32.12	2.24	12.85	12.39	17.47
氯化铵	2.41	5.86	2.25	2.04	3.10	7.19
硫酸铵	3.88	2.60	4.92	4.79	4.83	6.42

注：1. 试剂为 0.1m NaCl 溶液为标明浓度的添加物；

2. 溶解度为四个实验值的算术平均值，单位为 $\times 10^5 M$ 。

下限量为 $10^{-5} M$ 。因此笔者认为循环于岩层中的热卤水，若经过富含有机物的地层并萃取了其中的可溶部分，形成含有机官能团的混合型热卤水，将是铅锌硫化物的优质活化剂。所以在偏酸性含有机质的热卤水作用下，只要介质条件合适，分散于碳酸盐岩、碎屑岩中铅锌硫化物在低温常压下，可能为 Na-Ca-Cl 型热卤水再溶解活化而形成含矿溶液。

溶解度实验结果表明，方铅矿与闪锌矿二者被活化的能力虽然相同（相同条件下二者的溶解度多介于 $10^{-5} \sim 10^{-4} M$ 范围内），但是由于铅锌在地球化学性质上的差异，使它们被活化的情况亦有所不同。同种成分不同浓度的溶剂，或同一浓度不同成分的溶剂，均使方铅矿的溶解度发生显著变化。但是对闪锌矿的溶解度的变化影响甚微（表 2、表 3）。因此在合适的介质条件下，铅锌虽均可自矿源层中被活化，但锌对活化条件较铅适应性强，故在自然界锌容易被活化迁移，并可形成单一的锌硫化物矿床。

二、铅锌硫化物活化限度的控制因素

矿源层中的铅锌硫化物能否全部被活化，即铅锌被活化限度的控制因素，是能否形成

大矿富矿的重要因素之一。现以Me-Cl-H₂O体系为例浅析如下（Me代表Pb²⁺，Zn²⁺，Fe²⁺，Fe³⁺等）。

表2 方铅矿溶解度方差分析

Table 2 Variance analysis of the solubility of galena

成分	差方和	自由度	方差估计	F	显著性
浓度之间	1.1446	3-1	0.5723	11.8489	有显著性差异
成分之间	11.9928	11-1	1.1993	24.8302	有显著差异
剩余	0.9669	(3-1)(11-1)	0.0483		
总和	14.1043	3 × 11-1			

查表得： $F_{0.1}(2.20) = 2.29$ ； $F_{0.05}(2.20) = 3.49$ ； $F_{0.01}(2.20) = 5.85$
 $F_{0.1}(10.20) = 1.94$ ； $F_{0.05}(10.20) = 2.35$ ； $F_{0.01}(10.20) = 3.37$
 取信度0.1或0.01或0.05，均有 $F(2.20) < F$ ， $F(10.20) < F$

表3 闪锌矿溶解度方差分析

Table 3 Variance analysis of the solubility of sphalerite

成分	差方和	自由度	方差估计	F	显著性
浓度之间	0.7526	3-1	0.5723	2.02298	无显著差异
成分之间	5.1554	11-1	0.5155	1.8222	无显著差异
剩余	5.6588	(3-1)(11-1)	0.2829		
总和	14.4055	3 × 11-1			

取信度0.1，或0.01，或0.05，均有 $F(2.20) > F$ ， $F(10.20) < F$

按热液平衡体系同时平衡原理，在Me-Cl-H₂O体系中，成矿元素总浓度 $[Me]_T$ 与平衡离子浓度 $[Zn^{2+}]$ 等之间存在如下关系：

$$\begin{aligned} [Zn]_T &= \phi_1 [Zn^{2+}] \\ [Pb]_T &= \phi_2 [Pb^{2+}] \\ [Fe]_T &= \phi_3 [Fe^{2+}] + \phi_4 [Fe^{3+}] \end{aligned} \quad (1)$$

式中： $\phi_1 = 1 + \sum_{i=1}^n K_{1,i} [Zn^{2+}] [Cl^-]^i$

$$\phi_2 = 1 + \sum_{i=1}^n K_{2,i} [Pb^{2+}] [Cl^-]^i \quad (2)$$

$$\phi_3 = 1 + \sum_{i=1}^n K_{3,i} [Fe^{2+}] [Cl^-]^i$$

$$\phi_4 = 1 + \sum_{i=1}^n K_{4,i} [Fe^{3+}] [Cl^-]^i$$

式(2)中 $K_{1i} - K_{4i}$ 分别表示配位数为 i 的铅锌等氯络合物的积累平衡常数(下简称平

平衡常数)。

成矿溶液中阴离子配位体总浓度 $[Cl^-]_T$ 与配位体平衡离子浓度 $[Cl^-]$ 之间存在下列关系。

$$[Cl^-]_T = [Cl^-] + \psi_1[Zn^{2+}] + \psi_2[Pb^{2+}] + \psi_3[Fe^{2+}] + \psi_4[Fe^{3+}] \quad (3)$$

$$\text{式(3)中: } \psi_1 = \sum_{i=1}^n i K_{1i} [Zn^{2+}] [Cl^-]^i$$

$$\psi_2 = \sum_{i=1}^n i K_{2i} [Pb^{2+}] [Cl^-]^i \quad (4)$$

$$\psi_3 = \sum_{i=1}^n i K_{3i} [Fe^{2+}] [Cl^-]^i$$

$$\psi_4 = \sum_{i=1}^n i K_{4i} [Fe^{3+}] [Cl^-]^i$$

由(1),(3)两式可知,铅锌被活化迁移的能力与Fronaeus函数 ϕ 和Ledan函数 ψ 成线性关系,即受制于阴离子配位体的总浓度及各级络合反应的平衡常数。亦即矿源层中能被重新溶解加入到再生成矿溶液中的金属总浓度受阴离子配位体种类和浓度制约。

对于锌来说,其活化能力与配位体离子总浓度 $[Cl^-]_T$ 呈正相关关系。当成矿溶液离子强度与配位体浓度一定时,形成 $ZnCl_n^{2-n}$ 之络合反应的平衡常数 K_i 随温度的升高而增大(表4)。说明随着成矿溶液中 $[Cl^-]_T$ 的增大和温度的升高,锌的活化能力增强。这种条件在深循环热卤水中不难获得,因而锌的硫化物较易被活化并能长距离迁移。但是铅的各级氯络合物只在一定配位体离子浓度范围内稳定存在,否则 Pb^{2+} 将与 Cl^- 形成难溶化合物——氯化铅。实验表明当溶液离子强度 $I=0.1$, $\log[Cl^-]=-1.5\sim 0$ 时较易形成 $PbCl_2$ (固)。溶液中 $[Pb]_T$ 一定时,随着温度的升高将使 $PbCl_2$ (固)减少,而铅的各级络合物所占百分比增加。当温度一定时,随着溶液中 $[Pb]_T$ 的增加溶液中 $PbCl_2$ (固)数量增加,各级络合物则相应减少。因此只有当溶液中铅的浓度与氯离子浓度具有一恰当比值或大于某一数量级时,才能产生全部络合反应而有利于迁移。从而可见铅被活化迁移的控制因素较锌复杂。这与前述笔者为探讨铅锌硫化物被活化的能力进行溶解度实验研究,所得之关于不同成分、不同浓度的溶液均明显影响方铅矿溶解度的结论相一致。

同时当铅锌硫化物与各级络离子所组成的溶液处于平衡时,其电极电位相等。即

$$\begin{aligned} E_{Me^{2+}/MeS} &= E_{MeCl_n^{2-n}/MeS} \\ &= E^0_{Me^{2+}/MeS} + \frac{2 \cdot 303RT}{8F} \log \frac{[Me]_T [SO_4^{2-}] [H^+]^8}{\phi} \quad (5) \end{aligned}$$

方程(5)表明在一定温度和 $[Me]_T$ 时,金属硫化物与溶液的平衡电位随着 ϕ 值的增大而降低,而 ϕ 值又随 $[Cl^-]$ 的增大而增大。因此铅锌硫化物的活化能力与限度,不仅与配位体性质和浓度有关,而且受制于环境的 T 、 E_h 、 pH 等热力学条件。图1和图2清楚地反映了 E_h 、 pH 和 $\lg[Cl^-]$ 对铅锌活化的相互制约关系。当铅锌以氯络合物形式进行搬运,热卤水中具有高配位体浓度时,即使在较还原的条件下,铅锌硫化物亦能被

活化迁移。如含矿热卤水中 $[Cl^-] = 1m$, $[Zn] = 0.001m$, 在 $pH = 4$ 时锌在相对较为还原的条件下 ($Eh = 0.75mV$) 就开始沉淀, 而当 $pH = 8$ 时则在相对较为还原的条件下 ($Eh = -0.25mV$) 才开始晶出。因此铅锌硫化物的活化迁移, 在近乎中性的热卤水中需要有一个较为还原的环境, 这只有在古自流盆地的条件下才能达到。所以典型层控铅锌硫化物矿床在区域上往往产在大型复向斜构造范围内。

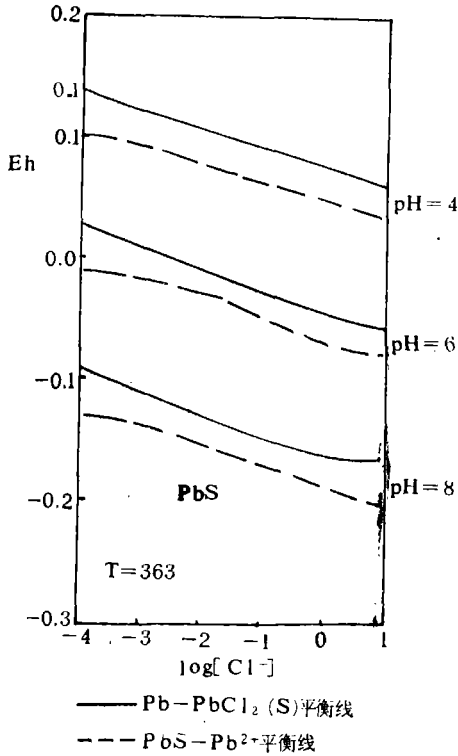


图1 Pb-Cl-S-H₂O体系不同pH值条件下的Eh-log[Cl⁻]图

Fig.1 Eh-log[Cl⁻] diagram for the pb-Cl-S-H₂O system different pH

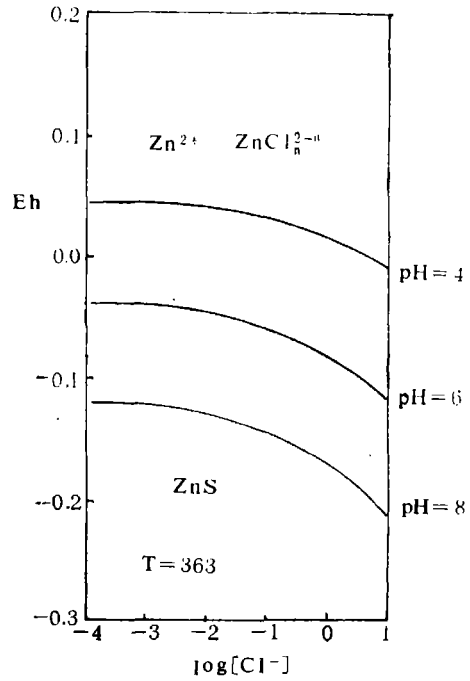


图2 Zn-Cl-S-H₂O体系不同pH值条件下的Eh-log[Cl⁻]图

Fig.2 Eh-log[Cl⁻] diagram for the Zn-Cl-S-H₂O system at different pH

三、铅锌在热液中的迁移形式及其分布

笔者认为各种成矿热液往往不是简单的Me-L-H₂O体系(L代表各种配位体), 而常常是以含有多种金属和多种配位体的复杂体系。因此成矿热液中实际上是既存在有简单金属离子, 又含有各级络离子的复杂体系。为了查明铅锌在热液中的迁移形式及其稳定性, 笔者用与溶解度实验相当, 离子强度分别为0.1和0.5的含铅锌溶液, 控制 $pH = 5 - 8$ 范围内, 于1个大气压, 30° 、 50° 、 70° 和 90° 等条件下, 用电动势法测定了锌氯、锌氨、锌羟基、锌氨羧络合剂等水体系中各级络合反应的积累平衡常数(表4)。在对实验数据进行数学计算的过程中, 为了使其更逼近实际地质情况, 考虑了各种离子之间的共平衡。计算结果表明, 在 $T = 30^{\circ} \sim 300^{\circ}C$, $pH = 4 - 8$ 范围内, 铅与锌除呈游离离

表 4 锌(铅)与阴离子配位体络合反应平衡常数

Table 4 Accumulative stable constants of the complex formed by Zinc and Lead with Cl^- (or NH_3 , Lam^{-1} , Cit^{-3})

T/°C	log k_1	log k_2	log k_3	log k_4	log k_1	log k_2	log k_3	log k_4
	Zn-Cl (I = 0.1)				Zn-Cl (I = 0.5)			
30	0.57	2.05	3.39	4.41	1.35	2.01	2.32	2.29
50	0.86	2.29	3.79	4.17	1.57	2.07	2.26	
70	1.69	2.71	3.98	4.65	1.64	1.95	2.31	
90	1.82	3.07	4.05	4.90	1.74	2.20	2.13	
	Zn-NH ₃ (I = 0.1)				Zn-NH ₃ (I = 0.5)			
30	0.18	2.26	3.69	4.75	1.04	2.00	2.61	3.19
50	1.41	2.88	4.23	5.26	1.90	3.79	5.21	5.30
70	1.48	2.79	3.99	4.72	1.49	2.48	3.42	3.56
90	1.64	3.14	4.07	5.23	1.55	2.50	3.36	3.43
	Zn-Lam (I = 0.1)				Zn-Cit (I = 0.1)			
30	2.65	3.39	4.62	4.25	2.69	5.09	7.38	9.22
50	2.77	3.51	4.61	5.30	2.98	5.42	7.86	9.45
70	2.79	3.97	4.81	5.01	3.30	5.68	7.98	9.78
90	3.02	4.00	4.88	5.54	3.37	5.73	8.08	9.69
	Zn-Cl (I = 0.2) *				Pb-Cl (I = 0.2) *			
20	0.43	1.04	1.57	1.77	-1.60	-3.38	-5.06	-6.44
50	0.90	2.02	3.16	4.05	1.63	3.68	5.29	6.88
100	1.82	3.95	6.18	8.32	1.73	3.77	5.90	7.95
150	2.78	5.97	9.31	12.66	1.88	4.17	6.67	9.24
200	3.90	8.30	13.10	18.10	2.10	4.70	7.70	10.90
250	4.80	10.80	16.30	18.15	2.40	5.50	9.10	13.10
300	6.0	12.90	20.60	28.90	3.00	6.90	11.50	16.80

注：1) 为了简明省去了电价符号。2) *参照了Nriagu, J. O. 等(1971)的资料。

表 5 90°C时不同离子强度的溶液中锌的溶存形式(%)

Table 5 Present form of Zinc in solution of different ionic strength at 90°C

I	log [Cl ⁻]	Zn ⁺	ZnCl ⁺	ZnCl ₂	ZnCl ₃ ⁻	ZnCl ₄ ²⁻
0.1	-1	2.6	17.15	30.50	29.13	20.62
	-2	55.86	36.91	6.56	0.63	0.04
0.5	-1	12.15	66.75	19.25	1.64	0.21
	-2	63.88	35.10	1.00	0.01	0.01

子形式存在外,更多的是呈 MeL_n^{2-n} 系列络离子形式出现(式中 $n=1-4$)。对于铅当 $T>70^\circ\text{C}$,离子强度较高如 $I=5$ 时,可以出现 PbCl_5^{3-} 型络离子。各级络合物的稳定常数可用来判断个别络合物的相对重要性,但不能用来判断配位体浓度不同和溶液温度不同时某一络合物的重要性。为此对各级络离子的分布情况进行了计算。体系中金属总浓度 $[\text{Me}]_T$ 为:

$$\begin{aligned} [\text{Me}]_T &= [\text{Me}^{2+}] + [\text{MeL}^+] + [\text{MeL}_2] + [\text{MeL}_3] + [\text{MeL}_4^{2-}] \\ &= [\text{Me}^{2+}](1 + K_1[\text{L}] + K_2[\text{L}]^2 + K_3[\text{L}]^3 + K_4[\text{L}]^4) \end{aligned} \quad (6)$$

以 Q_0, Q_1, Q_2, Q_3 和 Q_4 分别代表游离金属离子和各级络离子的浓度分数,则分别有

$$\begin{aligned} \theta_0 &= \frac{1}{1 + K_1[\text{L}] + K_2[\text{L}]^2 + K_3[\text{L}]^3 + K_4[\text{L}]^4} \\ \theta_1 &= K_1[\text{L}]\theta_0 \\ \theta_2 &= K_2[\text{L}]^2\theta_0 \\ \theta_3 &= K_3[\text{L}]^3\theta_0 \\ \theta_4 &= K_4[\text{L}]^4\theta_0 \end{aligned}$$

由计算结果分别作了不同离子强度和金属总浓度等条件下的 $Q-\log[\text{Cl}^-]$ 图(图3)。从图中可以看出:

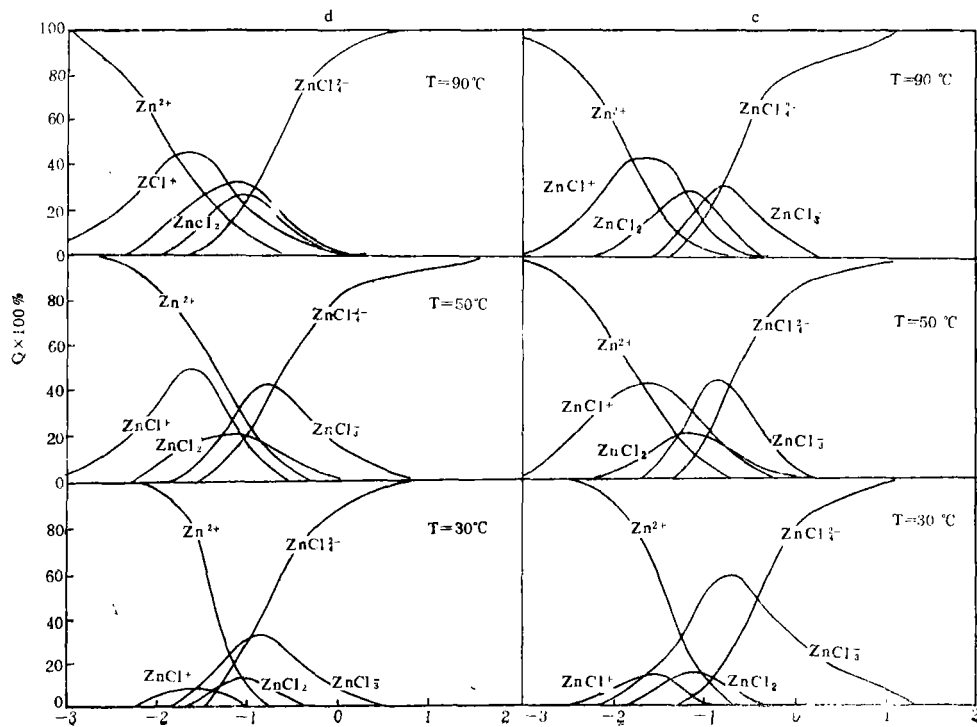
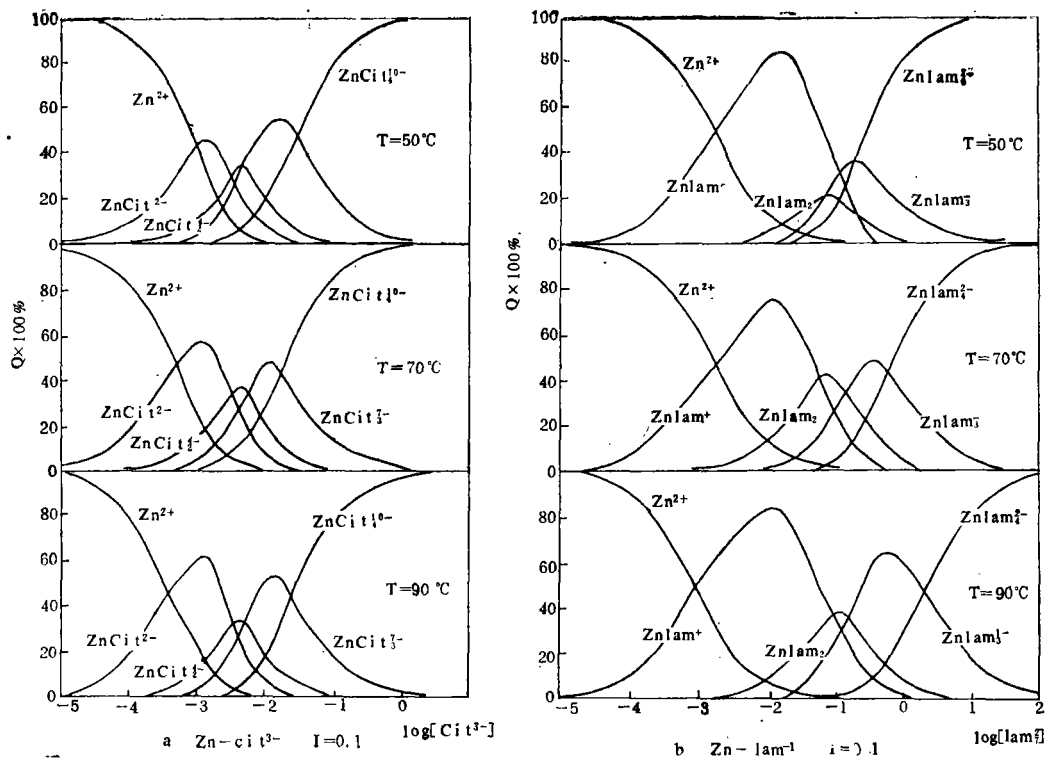
1.在一定离子强度和温度下,铅锌的存在形式及其分布受游离配位体浓度的制约。如在 $I=0.1$ 和 $T=90^\circ\text{C}$ 的 $\text{Zn}-\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$ 体系中,当 $[\text{Cl}^-]=0.1\text{m}$ 时,锌呈各级络合的形式占97.4%以上,而游离 Zn^{2+} 仅占2.6%;当 $[\text{Cl}^-]$ 降为0.01m时,则游离 Zn^{2+} 上升到55.86%。其它几种体系亦具有类似特点,即随溶液中阴离子配位体浓度增加,络合能力增强,高配位的络合物在溶液中的百分比增大,甚至没有游离铅锌存在。

2.在一定温度条件下,成矿溶液含盐度的差异也会影响铅锌的迁移形式(表5)。如在 90°C , $[\text{Cl}^-]=0.1\text{m}$ 的 $\text{Zn}-\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$ 体系中,当 $I=0.1$ 时, ZnCl^+ 占17.5%,而 $I=0.5$ 时, ZnCl^+ 占66.75%。

3.当温度小于 100°C 时,温度对铅锌迁移形式的影响一般不明显,在 $30\sim 90^\circ\text{C}$ 范围内,同一迁移形式的变化范围多在10%以下。但当溶液温度高于 100°C 以后,温度变化对铅锌,尤其是锌的迁移形式的分布影响甚为突出。在 200°C 时对于 $I=0.2$,配位体 $[\text{L}]=0.01\text{m}$ 的含铅锌溶液,其中以配位数为4的缔合形式存在者占优势。

四、叠加改造富集成矿的机理

笔者从闪锌矿、方铅矿的溶解度实验中发现,当打开密封石英玻璃试管时,有 H_2S 逸出。同时测定了试验溶液中硫的含量,其值极低,有的甚至低于检测值。这一现象表明在含有机配位体的热卤水溶液中,硫仅来源于硫化物的溶解时,由于锌或铅与氯和有机配位体的缔合能力甚至大于与溶解硫的缔合,使含铅锌较高的溶液相可以与 H_2S 分压较高的气相共存,而不可能形成铅锌的硫络合物。因此笔者认为要使铅锌呈硫化物重新沉淀,必须有其它硫源的参与或者环境的氧化还原电位显著降低。层控铅锌硫化物矿床的容矿岩系多为富含有机质的碳酸盐岩和陆源碎屑岩。该岩系中为隔水层所屏蔽的构造裂隙或



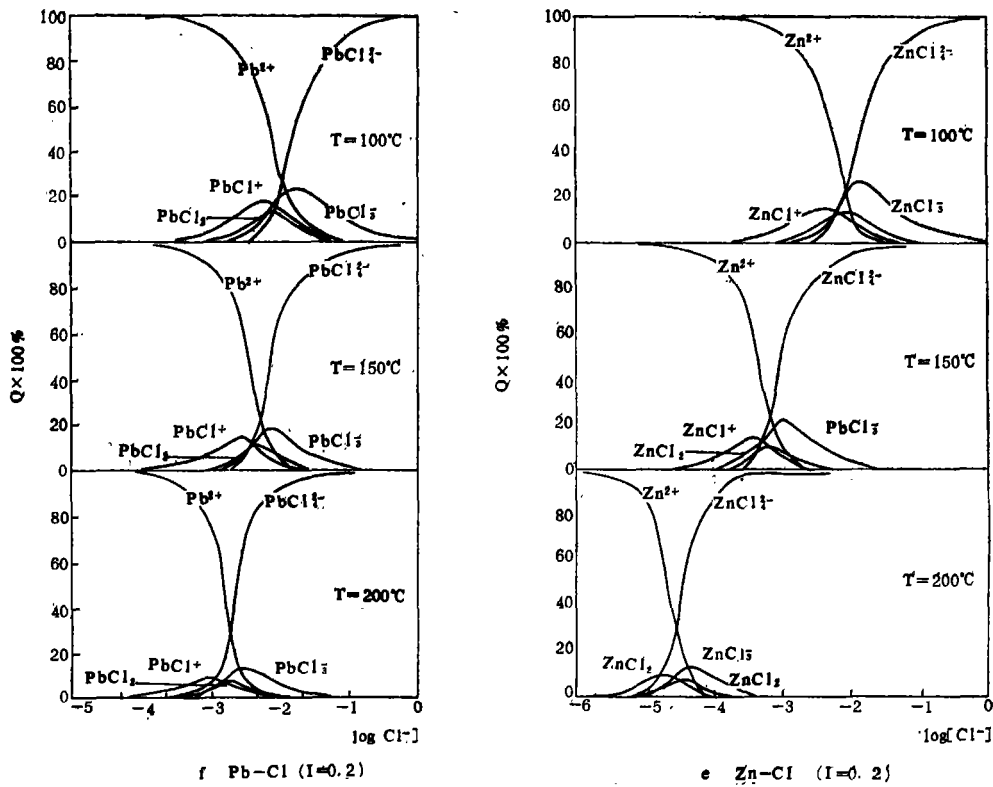


图3 锌与铅的存在形式及其分布图 ($[Zn]_T = 0.001m$)

Fig. 3 Present form of zinc lead and their distribution
($[Zn] = 0.001m$)

卡斯特溶洞, 有利于对气体的圈闭。由硫酸盐还原细菌的还原作用或造氢菌的生命活动, 将使这些有利的构造部位富集还原硫或(和)氢气, 并导致环境的氧化还原电位显著下降。因此当成矿溶液进入这类有利的构造部位时, 原来较为稳定的、彼此抵达平衡的各级金属络离子将迅速解体而形成硫化物沉淀, 并且往往造成富矿体。由此可见还原硫或氢气的聚集以及有利于气体圈闭的构造部位是导致叠加改造富集成矿的关键。

按层控铅锌硫化物矿床的矿物共生组合及其产出地质特征, 作者制作了热液叠加改造阶段的 f_{O_2} -pH图解(图4)。根据闪锌矿气、液包体成分分析数据(Roedder, E., 1967, 1972), 考虑硫的各种溶解类型, 并参照现代海洋碳酸盐沉积物微孔水组成实测数据(Curtis, C.D. and Spears, D.A., 1968), 制图时总硫 $[S]_T$ 取 $0.1m$ 。计算中 SO_4^{2-} , S^{2-} 和 HS^- 的浓度分别按下三式求得:

$$[SO_4^{2-}] = \frac{1.26 \times 10^{-2} [S]_T}{1.26 \times 10^{-2} + 10^{-pH}} \quad (8)$$

$$[S^{2-}] = \frac{1.1 \times 10^{-21} [S]_T}{10^{-2pH} + 1.1 \times 10^{-(7+pH)} + 1.1 \times 10^{-21}} \quad (9)$$

$$[HS^-] = \frac{1.1 \times 10^{-(7+pH)} [S]_T}{1.1 \times 10^{-(7+pH)} + 10^{-2pH} + 1.1 \times 10^{-7}} \quad (10)$$

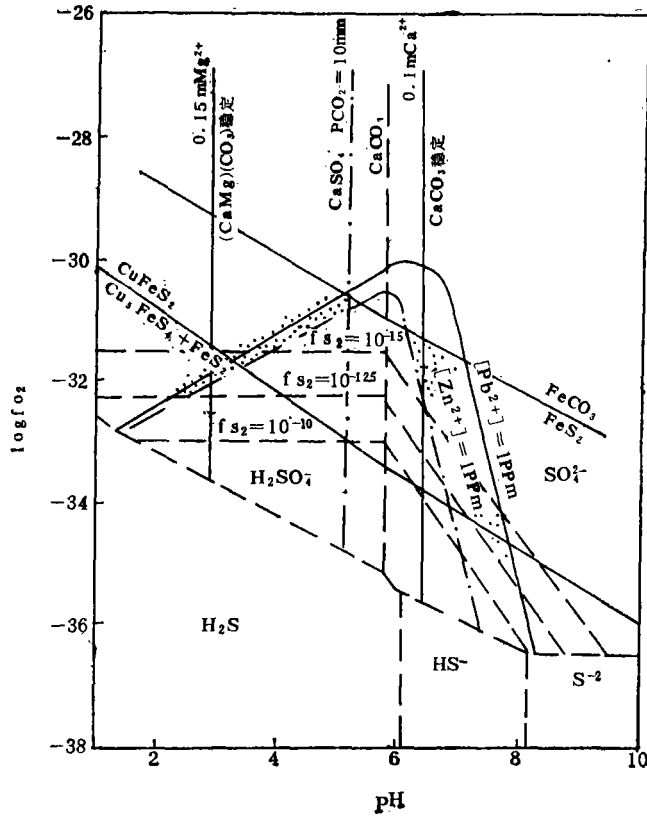


图 4 硫化物生成的 $\log f_{O_2}$ -pH 图解

Fig. 4 $\log f_{O_2}$ -pH diagram for the formation of sulfide ($T=250^\circ\text{C}$, $[S]_T=0.1\text{M}$)

方铅矿、闪锌矿等主要硫化物的生成条件限制在 $\text{FeCO}_3-\text{FeS}_2$ 与 $\text{CuFeS}_2-\text{Cu}_5\text{FeS}_4 + \text{FeS}_2$ 平衡反应的区间。图 4 表明成矿作用主要发生在硫酸场中。成矿过程中的总趋势是随着中偏弱酸性的成矿溶液往酸性或碱性演化，氧逸度值降低。即铅锌硫化物的结晶沉淀是在环境氧化还原电位降低，硫由 S^{6+} 向 S^{2-} 的转变过程中形成的，这一结论与上述实验结果和分析相一致。

其次，从上节的分析中可知，成矿溶液中铅锌等的总浓度 $[\text{Me}]_T$ 与其配位体浓度 $[\text{L}]$ 之间存在如下的平衡关系：

$$[\text{Me}]_T = [\text{Me}^{2+}] \left(1 + \sum_{i=1}^n K_i [\text{Me}^{2+}] [\text{L}]^i \right)$$

因此当成矿溶液中配位体浓度减少或金属总浓度增加，如饱含贱金属离子的粒间水、层间水的掺和作用等破坏了络合反应的平衡，即使无外加硫源的情况下，亦可导致金属硫化物的形成。不少层控矿床中有一部分工业矿体，是矿源层被就地改造富集作用所形成，其矿化定位机制多属此列。

其三，温度梯度的大小亦是导致矿化富集定位的重要因素。尽管据包体测温得知层控铅锌矿床形成的温度范围较宽（温度区间为 50°C 甚至更低直至 280°C 左右），但是实验

表明,当其它成矿条件较为稳定,仅温度连续缓慢下降时,含有机配位体的热卤水中的各级络离子往往处于亚稳态,既使产生沉淀也是零星分散的。而当发生某一地质事件如地表下渗冷水的掺和作用,使成矿热液温度骤然降低时,将使原有的络合平衡遭到破坏,导致硫化物结晶沉淀富集成矿。

此外虽然铅锌硫化物的溶解度实验表明,溶液的pH值对铅锌硫化物的活化及其限度有一定影响,但是层控铅锌硫化物矿床多产于碳酸盐岩中,由于碳酸盐的缓冲作用使pH值对矿化富集定位一般不起决定性作用。

四、结 论

1.铅锌硫化物具有相同的活化能力,但对于活化介质条件的适应,闪锌矿较方铅矿具有较宽的范围。实验结果表明,铅锌硫化物的活化能力受制于溶液中阴离子配位体的总浓度、温度、pH值和Eh值等物理化学条件。在含有机配位体的热卤水中,90℃时活化的铅锌量即达具有成矿意义的下限量 $10^{-5}m$ 。

2.在Me-L-H₂O体系中,当 $T \leq 100^\circ C$ 时,铅锌除呈游离态 Pb^{2+} , Zn^{2+} 形式迁移外,主要呈 $MeLn^{2-n}$ 系列络离子形式迁移。n值主要取决于阴离子配位体浓度[L]的大小和温度的变化。当 $T = 100^\circ - 300^\circ C$ 时,则主要呈 MeL_3^{1-} 和 MeL_4^{2-} 形式迁移。

3.产生于各种构造裂隙和喀斯特溶洞中,以充填作用为主的成矿作用,主要是由于还原硫的加入和环境氧化还原电位的明显下降或温度急剧变化所致。

4.成矿热卤水叠加改造矿源层形成工业矿体的主要定位机制是:循环于矿源层中的含矿热卤水因 $[Me]_T$ 的增加,或者[L]相对下降,破坏了 $[Me]_T = [Me^{2+}] (1 + \sum_{i=1}^n K_i [L]^i)$ 之间的平衡,导致硫化物重新沉淀的结果。

本文初稿经吴延之副教授审阅。文中化学分析由我院分析室完成。李培铨、洪金益、张湘零等同志对实验数据的处理给予了帮助。在此一并致谢。

收稿日期 1984年7月30日

参 考 文 献

- [1] K. H. 乌尔夫. 1980, 《层控矿床和层状矿床》, 第二卷, 地质出版社。
- [2] 张祥麟, 1973, 《络合物化学》, 冶金工业出版社。
- [3] 李佩兰等, 1982, 《中南矿冶学院学报》, No. 2, 55。
- [4] D. T. Long等, 1982, 《Economic Geology》, V. 77, No. 3, 646。

THE MIGRATION FORM AND CONCENTRATION MECHANISM OF LEAD-ZINC IN HYDROTHERMAL SOLUTION OF LOW-TEMPERATURE

Li Peilan leng Sheng qiang

(Department of Geology, Central-South Institute of Industry)

Abstract

Features of the mode and occurrence of ore bodies, the mineral assemblages and the texture and structure of ores in bed-bound Pb-Zn sulphide deposits are characterized by the syngenetic deposition diagenetic mineralgenesis and obvious remoulding of double thermal solution. In order to examine the possible migration forms and the concentration mechanism of lead and zinc during hydrothermal mineralization, we have made studies on the composition of mineral inclusion, of sphalerite and calcite the sulfid isotope of galena and sphalerite and the thermodynamic-condition analysis of mineralization. On this basis, the solubility of galena and sphalerite are determined in the NaCl-solution containing organic matters (for example, α -Lam, H_3Cit , etc.) or NH_4OH , at $90^\circ C$. The sphalerite solubility in NaCl-solution containing organic matters or NH_4OH has come up to the minimum metal concentration of mineralization (about $n \times 10^{-5} M$), and it increases with the rise of concentration and temperature of ligand in the solution. A maximum solubility (about $25 \times 10^{-5} M$) is found in α -Lam H_3Cit solution at $90^\circ C$.

In addition, on the basis of the simultaneous equilibrium theory of hydrothermal system, the accumulative stable constants of different zinc-lead in organic and organic complexes at different temperature (30° , 50° , 70° , $90^\circ C$) and different ionic strength ($I=0.1, 0.5$), are determined within the ranges of 1 atm and the pH 4-8 by using the electrode potential method.

This paper deals with the remobilization of lead-zinc sulphide in source beds, its factors controlling its limit, the migration form, stability and distribution of lead and zinc in the low-temperature hydrothermal solution, the reproduction of sphalerite, the crystalline deposit of galena and

the deposit mechanism of galena and sphalerite. Our study shows that the ability of remobilization and migration is linear with the Fronaenus function ϕ and the Ledan function ψ . Its limit is controlled by the kind and temperature of ligand ion in solution and the thermodynamic conditions of environment, such as T, Eh, and pH. In the Me-Cl-H₂O thermal saline water of low-temperature, the migration form of zinc is mainly Zn²⁺ when Log Cl⁻ is -2. With the increase of T and [Cl⁻], Zn²⁺ is replaced by ZnCl_n²⁻ⁿ. ZnCl₃²⁻ and ZnCl₃¹⁻ is preponderant in high salinewater. Pb²⁺ prevails only at T < 100°C and Log[Cl⁻] < -2.5. PbCl₄²⁻ is preferred in all other conditions.

On the basis of our study and analysis, we have pointed out that the mineralization solution is mainly the Na-Ca-Cl type of thermal brine water bearing rich organic matters. This kind of thermal brine water extracts metallogenetic elements from the source bed, and transports them to the favorable structural locations. Thus, they turn into lead-zinc sulfide deposits under the control of geochemical impediments.