滇东北茂租热液型铅锌矿床矿物组合共生分异 的热力学 Eh—pH 相图

张荣伟^{1,2)},彭建堂^{1,2)},邓起东^{1,2,3)},贺胜辉⁴⁾,薛力鹏⁴⁾

1) 中南大学地球科学与信息物理学院,长沙,410083;

2)中南大学有色金属成矿预测教育部重点实验室,长沙,410083;3)中国地震局地质研究所,北京,100029;
 4)云南省有色地质局地质地球物理化学勘查院,昆明,650216

内容提要: 滇东北地区广泛分布的热液型铅锌矿床具有普遍的矿物组合分带特征,研究矿床矿物组合的共生分 异特征,是了解该类型矿床的成矿流体在演化过程中,成矿元素迁移和沉淀的核心问题之一,通过共生矿物的热力 学 Eh—pH 相图可以有效的诠释成矿流体中成矿元素在迁移、沉淀过程中的物理化学条件。本文以滇东北茂租铅锌 矿床为例,对滇东北热液型铅锌矿床的金属矿物共生组合在时间、空间分带特征进行热力学相图分析,选取 373K、 423K、473K、523K 四个温度截面对金属矿物共生组合稳定存在的 Eh—pH 范围进行计算,相图显示成矿流体中矿物 迁移、沉淀机制主要是由于成矿流体的 Eh、pH 值双重制约:Eh 值的变化控制着硫化物沉淀的时间分带,成矿流体从 深部向浅部运移,Eh 值将会逐渐增大,主要矿物从黄铁矿→方铅矿→闪锌矿依次开始析出;pH 值控制硫化物的 空间分带,随着 pH 值的增大,成矿元素从离子的形式转变为硫酸盐矿物进行迁移。研究表明,控制成矿流体中硫化 物迁移、沉淀的物理化学条件除了温度、压力、金属离子浓度及流体的氧硫逸度之外,流体的酸碱度及氧化还原电位 同样是控制矿物组合共生分异的重要影响因素,此研究对该类型矿床的成矿流体的演化和成矿机制提供了一定的 理论依据。

关键词:热液型铅锌矿床;成矿流体;矿物分带;Eh-pH相图

位于云南的滇东北地区,是川—滇—黔铅锌多 金属矿集区的重要组成部分(蔡之衡,1982),区内 的铅锌矿床常成群、成带的产于碳酸盐岩中。长期 以来,为当地的经济发展作出了巨大贡献,对于滇东 北地区铅锌矿床的成因机制可谓是众说纷纭,多数 观点认为属于热液型铅锌矿床,众多学者对此类铅 锌矿床的成矿流体演化和成矿机制等问题做了大量 的研究,(王奖臻等,2002)对滇东北地区的铅锌矿 床,与美国的 MVT 矿床进行了对比,认为两者有许 多共同特点,但也有不同之处,比如:滇东北铅锌矿 床的金属矿物组合具有一定的分带现象,对于这种 特征,王奖臻等(2001)提出是由造山运动引起大规 模成矿流体流动而形成的。李泽琴等(2002)通过 对成矿流体来源的研究,认为成矿流体中的 H₂S 与 Pb、Zn 等金属离子结合,在一定的物理化学条件下 形成了以闪锌矿、方铅矿、黄铁矿为主要矿石矿物的 铅锌矿床。

对于矿床成矿元素的迁移—沉淀机制,Sangster (1996)提出了"混合模式、还原模式、共同迁移模 式"三种模式,认为在成矿流体中成矿金属元素以 络合物的形式迁移到有利的成矿空间,由于物理化 学条件的改变使金属元素沉淀形成矿床。张艳等 (2014,2015,2016)认为滇东北昭通铅锌矿的金属 矿物主要是以 Cl⁻络合物的形式迁移的,通过计算 和绘制 lgf₀₂—lgf₈₂—pH 相图,提出氧硫逸度、酸碱 度、组分浓度等因素控制了昭通铅锌矿床从底部到 顶部的矿物组合分带。徐兆文等(2017)研究祁东 清水塘铅锌矿床表明成矿流体以岩浆水为主,混有 大气降水。表明的成矿流体演化相对比较单一,成 矿主要以混合作用为主。目前学术界对于热液型铅 锌矿床中的矿物分带现象普遍观点是成矿流体的物

注:本文为国家自然科学基金资助项目(批准号:41272096,41462003)、国土资源部公益性行业科研专项课题(编号:200911007)和云南省 地质勘查基金资助项目(编号:201000042、20100004)的成果。

收稿日期:2016-12-02;改回日期:2017-06-20;责任编辑:章雨旭。Doi: 10.16509/j.georeview.2017.05.018

作者简介:张荣伟,男,博士研究生。矿产普查与勘探专业。Email:353043006@qq.com。通讯作者:彭建堂,教授,博士生导师。主要从事 矿床学、同位素地球化学研究;Email:jtpeng@126.com。

理化学环境改变形成共生分异。热液型铅锌矿床的 成矿流体是含有多种元素,并且以不同价态离子形 式共存的平衡体系,根据能斯特方程,在水溶液体系 中氧化还原电位是决定体系平衡的关键因素,前人 虽然从以上几个物理化学条件探讨了滇东北铅锌矿 区矿物组合分带的机理,但是尚未有人从成矿热液 的 Eh、pH 条件改变这一关键因素对滇东北热液型 铅锌矿床矿物组合的共生、分异特征进行研究。茂 租铅锌矿床是滇东北矿集区内的一个大型铅锌矿 床,属于典型的热液型铅锌矿床,柳贺昌等(1999)、 贺胜辉等(2006)、刘文周等(2009)认为茂租铅锌矿 床从底部的下层矿到顶部的上层矿中普遍发育黄铁 矿+方铅矿+闪锌矿的矿物组合分带。本文以茂租 铅锌矿床为例,通过野外调查和室内研究,构建了矿 床矿物组合的平衡关系式,计算和绘制了 Eh-pH 相图,从成矿流体中氧化还原电位和酸碱度改变的 角度探讨了滇东北热液型铅锌矿床矿物组合共生分 异的机理特征,丰富和完善了该类型矿床成矿的物 理化学条件,对今后研究该类型矿床的成矿流体演 化和成矿机制起到一定的指导作用。

1 矿床地质概况

茂租铅锌矿床位于扬子地台西南缘的滇东北坳 陷带的中部,由北侧金沙江、西边茂租逆断层、南东 缘臭水井断层所交汇的三角带上(贺胜辉等,2006) ,褶皱、断裂构造十分发育,区内包含目前已探明的 北部茂租大型、东坪中型,南部白马厂小型铅锌矿 床。

矿区出露的地层有:上二叠统峨眉山组(Pe)、 下寒武系统(ε₁)、震旦系灯影组(Z ∈ d)。断裂构 造以北东向的茂租逆断层断层为主,次为近南北向 的大岩硐逆断层及北西向的次级断层。褶皱较为发 育,主要由平行排列的不对称背斜洪发硐背斜、长坡 背斜(局部倒转)和宽缓向斜褶皱白卡向斜、干树林 向斜所组成(贺胜辉等,2006;刘文周 2009),褶皱是 矿区的主要控矿构造(图 1)。铅锌矿体呈层状、似 层状、扁豆状,产于震旦系灯影组的中一粗晶白云岩 中,矿体产状与围岩一致。含矿层从上到下主要分 为上层矿和下层矿,上层矿占矿区储量的 70%,下 层矿占矿区储量的 30%。

2 矿物组合特征

滇东北热液型铅锌矿床的金属矿物组合普遍发 育有一定的分带特征(张艳等,2014,2015;贺胜辉



图 1 滇东北茂租铅锌矿床地质构造图 (据贺胜辉等,2006;刘文周,2009;整理修改)

Fig. 2 Geological—tectonic map of Maozu Lead—Zinc deposit, northeastern Yunnan (Revised from He Shenghui et al., 2006&; Liu Wenzhou 2009&)

等,2006),茂租铅锌矿的主矿体(图2)下层矿的矿 物组合分带为:粗粒黄铁矿+萤石+石英+方铅矿 + 少量棕褐色闪锌矿;上层矿的矿物组合分带为:细 粒黄铁矿+白云石+浅棕色粗粒闪锌矿+方解石+ 少量方铅矿。闪锌矿:无色、浅棕色、黄棕色、褐红 色。粒度可达 3.6mm, 一般 0.4~1.5mm 少量 < 0.3mm。结晶完好,有的具环带结构(由深、浅颜色 组成)。有的在白云石中成各种形态的压碎结构。 不同阶段的闪锌矿常与方铅矿、黄铁矿等共生产出, 形成港湾、镶边、包围、交代构造,粒状闪锌矿一般呈 五角形、等边形,也有不规则粒状嵌布于白云石中, 平均品位 17.14%;方铅矿:铅灰色、钢灰色,粒径可 达4mm, 一般0.01~1.5mm, 主要沿石英、白云石、 方解石裂隙或晶洞中充填,常与闪锌矿相互交错或 呈相互包裹状,平均品位7.83%;黄铁矿:粒度一般 0.023~0.23mm,常呈它形细粒状与闪锌矿、方铅矿 共生,或包含于后期形成闪锌矿、方铅矿集合体中,



图 2 滇东北茂租铅锌矿床金属矿物组合分带图(据贺胜辉等,2006 整理修改 Fig. 2 The Metallic mineral assemblage zonation map of Maozu Lead—Zinc deposit northeastern Yunnan (Revised from He Shenghui et al., 2006&)

在镜下可见港湾、镶边、包含构造(图3)。 通过野外调查和室内镜下鉴定得出矿床的热液 成矿期大致分为三个阶段:第一阶段粗晶黄铁矿、石 英和方铅矿首先共生产出;第二阶段形成的方铅矿



图 3 滇东北茂租铅锌矿床微观矿物组合特征 Fig. 3 The Microcosmic features of mineral assemblages of Maozu Lead—Zine Deposit northeastern Yunnan Q-石英;Py-黄铁矿;Ga-方铅矿;Sp-闪锌矿 Q-quartz;Py-pyrite;Ga-galena;Sp-sphalerite 包裹着第一阶段的黄铁矿;第三阶段形成的闪锌矿 将前两阶段的方铅矿和黄铁矿包裹在中间,揭示出 矿物组合的生成顺序为黄铁矿→方铅矿→闪锌 矿。前人认为这种时间和空间分带的矿物组合特征 也是滇东北地区热液型铅锌矿床所共有的特征,矿 物组合分带是成矿金属元素在沉淀的过程中由于共 生分异造成的(张艳、韩润生等,2015),引起铅锌共 生分异形成的主要原因是成矿流体携带成矿元素在 运移的过程中,流体的物理化学条件发生了改变而 导致矿物共生分异的形成,对于热液矿床来说,热力 学相图是研究流体成矿时物理化学环境的有效方 法。

3 Eh—Ph 相图的热力学原理与应用

通过对矿物热力学平衡的研究,可以阐述成矿 流体中成矿元素的化学平衡条件及成矿过程中的氧 化、还原的物理化学环境的变化关系。(Reed et al.,2006)通过实验得出引起硫化物沉淀的因素主 要为 pH 值升高,氧化性降低。(Worley and Powell et al., 1988)利用热力学相图有效的限定了矿物组 合的物理化学环境,(尚林波等,2003,2004)通过实 验研究提出铅、锌、银络合物的稳定是受体系的温 度、pH 及组分浓度的控制。(李小伟,2010)以金顶 铅锌矿为例,介绍了热力学相图在浅成低温热液硫 化物矿床中的应用。(高慧文等,2010)提出 EhpH 为变量的图解法可以用于研究水溶液中化学平 衡条件和各种矿物相之间的稳定与变化趋势,(林 思聪等,1990)认为自然界中可能发生的各种氧化 还原反应,取决于介质的不同氧化还原电位,因而, 利用 Eh—pH 相图可以了解成矿环境的物理化学条 件。本文通过研究茂租铅锌矿床的矿石矿物产出特 征构建了相应的化学反应式,利用(林传仙等, 1985)矿物热力学手册中研究矿物热力学平衡的方 法及热力学数据计算和绘制了茂租铅锌矿床 Fe--S—Pb—Zn—H—O 体系的 Eh—pH 相图。从成矿 流体的氧化还原电位和酸碱度的角度探讨了滇东北 热液型铅锌矿床矿物组合分带的物理化学机制。

为研究方便,本文作以下假定:①不同的温度范 围内水溶液的氧化还原电位和酸碱度会发生不同的 偏移,因而在不同的温度范围内各矿物组合的稳定 区域也将发生改变,根据(柳贺昌等,1999)对茂租 铅锌矿流体包裹体的测温资料,矿床成矿温度主要 集中在115~251℃,成矿压力在50 MPa 左右,故本 文假定压力均为 50 MPa;选取 T = 373K、423K、 473K、523K 四个温度截面来进行 Eh—pH 值计算; ②据(林传仙等,1985; Reed et al.,2006; Worley et al.,1998)等的研究资料假定 $\sum S = 10^{-6}$ mol/L(H₂O), \sum Fe = 10⁻⁸ mol/L(H₂O), \sum Pb = 10⁻⁸ mol/L(H₂O); \sum Pb = 10⁻⁸ mol/L(H₂O); \sum Zn = 10⁻⁸ mol/L(H₂O); 茂租铅锌矿床的各矿物稳定存在的 Eh—pH 值范围见表 1,图 4-1、4-2。

在溶液中,矿物的稳定条件和平衡关系取决于 溶液的 Eh、pH 及溶液中各种离子的活度。计算 Eh 值,常选用如下公式:

$$Eh = Eh_0 + \frac{RT}{nF} ln \frac{氧化态}{还原态}$$
$$Eh_0 = \frac{\triangle G_0 RT}{nF}$$

其中 F 是法拉第常数,其值为 96500 C/mol; R 是理想气体常数,其值为 8.315J/(K·mol); n 为氧 化一还原反应中得失电子数。氧逸度的上限定为 0.1 MPa,纯水活度为 1,在水溶液中首先得确定出 水的稳定范围,用反应(1)可以确定水的稳定上限, 以 373K 为例,计算过程如下:

 $2H_2O = O_2 + 4H^+ + 4e$ (1)

$$H_2 = 2H^+ + 2e$$
 (2)

$$\Delta G_0 R_{373K} = -2 \times (-225142) = 450284 \text{J/mol}$$

$$Eh_0 = \frac{450284}{4 \times 96500} = 1.166 \text{ (V)}$$

$$Eh = 1.166 + \frac{2.303 \times 373 \times 8.315}{4 \times 96500} \lg \frac{a_{\text{H}^+}^4 \cdot f_{0_2}}{a_{\text{H}_20}^2}$$

$$= 1.166 + \frac{0.074}{4} \lg a_{\text{H}^+}^4$$

$$= 1.166 - 0.074 \text{pH}$$

反应(2)求得下限为 Eh = -0.074pH,由此可 绘制出水的稳定范围,滇东北热液型铅锌矿床的成 矿过程属于矿物平衡热力学中典型的固一液相反 应,有水溶液参加的反应通常只能在水的稳定范围 内进行,所以首先应确定出水的稳定范围,然后建立 溶液中的化学反应方程式利用(林传仙等,1985)矿 物热力学手册中的热力学数据代入能斯特方程式, 同理就可以估算出各矿物组合形成的 Eh—pH 值的 范围。

4 结果与讨论

为了解滇东北铅锌矿床的成矿流体在 Eh、pH 值的变化对硫化物沉淀的制约作用,我们从以上 Eh—pH 相图中,可以对该类型矿床中矿物组合的 分带特征得出以下认识:

(1)金属成矿元素(Fe²⁺、Pb²⁺、Zn²⁺)进入成矿 流体中只能以离子的形式在酸一强酸性和高氧化环 境中稳定存在。

(2)从相图中可以看出成矿流体的 Eh 值在高

于 0.5V 以上时成矿元素以离子或者硫酸盐的形式 存在,Eh 值低于 0.5V 以下的区域就是硫化物还原 沉淀的范围,Eh 值的变化控制着硫化物沉淀的时间 分带,成矿流体从深部向浅部运移,Eh 值将会逐渐 增大,主要矿物从黄铁矿→→方铅矿→→闪锌矿依

表1	矿物组	合的	热力学计	算结:	果表		
		C 1		14		•	

Table 1	The Thermody	mamics Calculation	is results of miner	al assemblages

产梅加人大学的化选后产于	不同温度条件下矿物平衡的 Eh—pH 值范围				
# 物组合有大时化学反应式	373K	423K	473K	523K	
$(1)2H_2O = O_2 + 4H^+ + 4e$	1.17 – 0.074pH	1.16 – 0.084pH	1.14 – 0.094pH	1.13 – 0.1pH	
(2) H ₂ = 2H ⁺ + 2e	-0.074pH	-0.084pH	– 0. 094pH	-0.10pH	
(3) HSO ₄ ⁻ = SO ₄ ²⁻ + H ⁺	pH = 2.98	pH = 3.73	pH = 4.56	pH = 5.40	
(4)S + 4H ₂ O = HSO ₄ ⁻ + 7H ⁺ + 6e	0.29 – 0.086pH	0.33-0.098pH	0.34 – 0.11 pH	0.37 – 0.12pH	
$(5)S + 4H_2O = SO_4^{2-} + 8H^+ + 6e$	0.33-0.09pH	0.38 – 0.11 pH	0.41 – 0.13pH	0.46 – 0.14pH	
(6) H ₂ S - = S + 2H ⁺ + 2e	0.21 – 0.074pH	0.21 – 0.084pH	0.22 – 0.094pH	0.23 – 0.10pH	
(7) H ₂ S = HS ⁻ + H ⁺	pH = 6.57	pH = 6.71	pH = 7.09	pH = 7.61	
(8) HS ⁻ + 4H ₂ O = SO ₄ ²⁻ + 9H ⁺ + 8e	0.24 – 0.083pH	0.27 – 0.094pH	0.28 – 0.10pH	0.31 – 0.12pH	
$(9)S^{2-} + 4H_2O = SO_4^{2-} + 8H^+ + 8e$	0.13-0.074pH	0.15-0.084pH	0.15 – 0.094pH	0.16 – 0.10pH	
$(10) \operatorname{Fe}^{2+} = \operatorname{Fe}^{3+} + e$	Eh = 0.86	Eh = 0.90	Eh = 0.94	Eh = 0.95	
$(11)2Fe^{2+} + 3H_2O = Fe2O3 + 6H^+ + 2e$	1.14 – 0.22pH	1.28 – 0.25 pH	1.35 – 0.28pH	1.60 – 0.34pH	
$(12)2Fe^{3+} + 3H_2O = Fe2O3 + 6H^+$	pH = 1.30	pH = 1.34	pH = 1.11	pH = 1.18	
$(13)3Fe^{2+} + 4H_2O = Fe_3O_4 + 8H^+ + 2e$	1.63 – 0.30pH	1.82 – 0.34pH	1.92 – 0.384pH	2.26 - 0.46pH	
$(14)2Fe_3O_4 + H_2O = 3Fe2O3 + 2H^+ + 2e$	0.17 – 0.074pH	0.21 – 0.084pH	0.22 – 0.094pH	0.24 – 0.10pH	
$(15) \operatorname{FeS}_2 + 4\mathrm{H}^+ + 2\mathrm{e} = 2\mathrm{H}_2\mathrm{S} + \mathrm{Fe}^{2+}$	0.44 – 0.15pH	0.41 – 0.17pH	0.38 – 0.19pH	0.35 – 0.20pH	
(16) PbS + 4H ₂ O = Pb + SO ₄ ²⁻ + 8H ⁺ + 6e	0.49 – 0.098pH	0.56 – 0.12pH	0.59 – 0.13pH	0.65 – 0.13pH	
(17) PbSO ₄ + H + = Pb 2 + + HSO ₄ ⁻	pH = 3.28	pH = 3.24	pH = 3.20	pH = 3.17	
(18) Pb ₃ O ₄ + 2H ₂ O = 3PbO ₂ + 4H ⁺ + 4e	1.09 – 0.074pH	1.11 – 0.084pH	1.12 – 0.094pH	1.13 – 0.1pH	
(19) 3PbSO ₄ + 6H ₂ O = 3PbO ₂ + 3SO ₄ ²⁻ + 12H ⁺ + 6e	1.71 – 0.148pH	1.85 – 0.168pH	1.96 – 0.188pH	2.08 - 0.20pH	
(20) 3 PbSO ₄ + 4 H ₂ O = Pb ₃ O ₄ + 3 SO ₄ ²⁻ + 8 H ⁺ + 2e	2.93 - 0.3pH	3.32 - 0.34pH	3.65 - 0.38pH	3.99 – 0.40pH	
(21) Pb + H ₂ O = PbO + 2H ⁺ + 2e	0.23 – 0.074pH	0.25 – 0.084pH	0.26 – 0.094pH	0.27 – 0.1pH	
(22) PbSO ₄ + H ₂ O = PbO + 2H ⁺ + SO ₄ ²⁻	pH = 8.57	pH = 9.00	pH = 9.18	pH =9.33	
(23) PbS + 5H ₂ O = PbO + SO ₄ ²⁻ + 10H ⁺ + 8e	0.43 – 0.093pH	0.48 – 0.1pH	0.52 – 0.12pH	0.56 – 0.13pH	
(24) PbS + 4H ₂ O = PbSO ₄ + 8H ⁺ + 8e	0.27 – 0.074pH	0.29 – 0.084pH	0.30 – 0.094pH	0.31 – 0.1pH	
(25) PbS + 4H ₂ O = Pb ²⁺ + HSO ₄ ⁻ + 7H ⁺ + 8e	0.34 – 0.065 pH	0.38 – 0.074pH	0.39 – 0.082pH	$0.41 - 0.087 \mathrm{pH}$	
$(26) Zn^{2+} + HSO_{4-} = ZnSO_{4} + H^{+}$	pH = 4.76	pH = 3.43	pH = 2.38	pH = 2.46	
(27)ZnS + 4H ₂ O = SO ₄ ²⁻ + Zn ²⁺ + 8H ⁺ + 8e	0.52 – 0.074pH	0.56 – 0.084pH	0.60 – 0.094pH	0.63 – 0.1pH	
(28)ZnS + 4H ₂ O = HSO ₄ ⁻ + Zn ²⁺ + 7H ⁺ + 8e	0.49-0.065pH	0.51 – 0.074pH	0.53-0.08pH	0.54 – 0.09pH	
(29)ZnS + 4H ₂ O = ZnSO ₄ + 8H ⁺ + 8e	0.34 – 0.074pH	0.36 - 0.084pH	0.37 – 0.094pH	0.38 – 0.1pH	
(30)ZnS + H ₂ O = ZnO + S ²⁻ + 2H ⁺	pH = 7.18	pH = 6.37	pH = 5.58	pH = 4.94	





次开始析出。这一理论从微观的岩相特征中可以得 到验证:前阶段形成的黄铁矿被后阶段形成的方铅 矿、闪锌矿包裹或交代。因此成矿流体的 Eh 条件 是控制硫化物沉淀的重要因素,金属矿物组合在时 间和空间上的分带性是由成矿流体的 pH 和 Eh 双 重控制,并非 pH 单方面控制。

(3)pH 值控制着硫酸盐矿物和硫化物的分带, 随着 pH 值的增大,成矿元素从离子的形式转变为 硫络合物进行迁移,在强碱区域逐渐变为金属氧化 物和自然矿物的形式,但在现实中并未观察到金属 氧化物和自然矿物的出现,暗示着成矿流体不可能 是强碱性的环境。

(4)从相图中可以清楚地看出各种矿物的稳定 区域,黄铁矿、方铅矿的稳定范围均包含在闪锌矿的 稳定范围内,闪锌矿的稳定范围明显大于两者,说明 当不同时间、不同空间的黄铁矿、方铅矿沉淀析出 后,闪锌矿仍可以继续迁移并沉淀,这种现象显示出 滇东北热液型铅锌矿床成矿流体中的成矿元素主要 以锌为主。

(5)流体的 Eh、pH 值随着温度的变化而变化, 对比四幅不同温度截面的相图可以发现,随着温度 逐渐降低方铅矿的稳定范围逐渐变小,闪锌矿和黄 铁矿的的稳定范围随之增大,表明在热液成矿早期 是以黄铁矿、方铅矿为主,成矿中后期是以闪锌矿、 方铅矿为主,温度的降低有利于硫化物的沉淀。

通过以上分析表明滇东北热液型铅锌矿床的成 矿流体中元素的迁移、沉淀机制主要是由于成矿流 体的 Eh、pH 值双重制约。由此可以推断出矿床的 成矿机制:深部的成矿流体携带着大量的铁、铅、锌 离子在造山运动的驱动下,迁移到浅部的容矿空间, 由于温度的不断降低,流体的 Eh 值逐渐升高,pH 值由酸性环境逐渐过渡为碱性环境,导致含矿流体 中的 Fe²⁺、Pb²⁺、Zn²⁺离子以硫络合物的形式逐渐 变为硫化物沉淀析出。成矿过程中,黄铁矿沉淀所 需的 Eh、pH 值较小所以黄铁矿首先形成,然后是方 铅矿、闪锌矿依次形成,故形成了以黄铁矿→方铅 矿—→闪锌矿为主的矿物组合分带特征。滇东北热 液型铅锌矿床的矿物共生组合的时间和空间分布特 征在热力学计算和 Eh、pH 相图分析中,得到了证 明。

5 结论

通过热力学计算和相图分析,可以得出以下认 识:滇东北热液型铅锌矿床成矿流体的物理化学条 件是制约流体中铅锌迁移和沉淀的主要因素,如流体的温度、Eh、pH值的变化等因素,矿床的金属矿物组合的分带特征是受Eh、pH值双重控制,理论计算的结果和相图反映的分带模式与矿床的宏观地质特征相吻合。本文定量获取了主要成矿温度条件下矿物组合形成的Eh、pH值条件,对认识滇东北热液型铅锌矿床的成矿机制起到了一定的促进作用。

致谢:论文撰写过程中得到昆明理工大学刘星 教授悉心指导和帮助,评审专家及编辑部章雨旭研 究员对文章提出了宝贵修改意见和建议,在此一并 致以诚挚的谢意。

参考文献 / References

(The literature whose publishing year followed by a "&" is in Chinese with English abstract; the literature whose publishing year followed by a "#" is in Chinese without English abstract)

- 蔡之衡. 1982. 滇东北铅锌矿床的基本地质特征与矿床成因的初步 探讨. 地质论评, 28(4):356~359.
- 高慧文,刘星. 热力学 Eh---pH 相图在大姚铜矿分带模式研究中的应用. 矿物岩石,2010,30(2):77~81.
- 贺胜辉,荣惠锋,尚卫.2006.云南茂租铅锌矿矿床地质特征及成因研 究.矿产与地质,20(4):397~402.
- 李小伟,莫宣学,赵志丹.2010.低温平衡 ZnS—PbS—FeS—H₂S 四组 分体系的热力学分析.岩石学报,26(10):3153~3157.
- 李泽琴,王奖臻,倪师军,李朝阳,胡晓强,李桃叶.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.
- 林传仙,白占华,张哲儒. 1985. 矿物及有关化合物热力学数据手册. 北京:科学出版社,50~148.
- 林思聪. 1990. Eh—pH 图及其在地质中的应用. 四川建材学院学报,5 (1):43~49.
- 刘文周.2009. 云南茂租铅锌矿矿床地质地球化学特征及成矿机制分 析. 成都理工大学学报,36(5):480~486.
- 柳贺昌,林文达.1999.滇东北铅锌矿床规律研究.昆明:云南大学出版社,1~360.
- 尚林波,樊文苓,邓海琳.2003. 热液中银、铅、锌共生分异的试验研 究. 矿物学报,23(1):31~35.
- 尚林波,樊文苓,胡瑞忠.2004. 热液中银、铅、锌共生分异的热力学探 讨.矿物学报,24(1):81~86.
- 王奖臻,李朝阳,李泽琴,李葆华,刘文周.2002. 川滇黔交界地区密西 西比河谷型铅锌矿床与美国同类矿床的对比. 矿物岩石地球化 学通报,21(2):53~57.
- 王奖臻,李朝阳,李泽琴,刘家军.2001. 川滇地区密西西比河谷型铅 锌矿床成矿地质背景及成因探讨. 地质地球化学,29(2):41~ 44.
- 徐兆文,缪柏虎,左昌虎,屈金宝,赵增霞,路睿,王少华.2017. 湖南祁 东清水塘铅锌矿床流体包裹体研究. 地质论评,63(1):207 -218.
- 张艳,韩润生,魏平堂,邱文龙. 2015. 云南昭通铅锌矿 pH—lgf₀₂和 pH—lga 相图对铅锌共生分异的制约. 中国地质,42(2):607 ~ 619.
- 张艳,韩润生,吴鹏,魏平堂,周高明,邱文龙.2014. 会泽型铅锌矿床 铅锌共生分异的氧硫逸度制约. 大地构造与成矿学,38(4):898 ~907.

- 张艳,韩润生,魏平堂.2016.碳酸盐岩型铅锌矿床成矿流体中铅锌元 素运移与沉淀机制研究综述.地质论评,62(1):187~201.
- 周家喜,黄智龙,高建国,王涛.2012. 滇东北茂租大型铅锌矿床成矿物质来源及成矿机制.矿物岩石,32(3):62~69.
- Cai Zhiheng. 1982&. The basic geological features and origin of the lead
 zinc deposits in northeastern Yunnan. Geological Review, 28 (4):356~359.
- Gao Huiwen, Liu Xing, 2010&. The application of thermodynamics EhpH to the zoning model of Dayao copper deposit J. Mineral Petrol, 2010, 30(2):77~81.
- He Shenghui, Rong Huifeng, Shang Wei. 2006&. Geologic charocter and genesis of the maozu Pb—Zn deposits in Yunnan. Mineral Resurces and Geology, 20(4):397 ~ 402.
- Li Xiaowei, Mo Xuanxue, Zhao Zhidan. 2010&. Calculated lowtemperature phase equilibria in system ZnS—PbS—FeS—H₂S. Acta Petrologica Sinica, 26(10):3153 ~ 3157.
- Li Zeqin, Wang Jiangzheng, Nie Shijun, Li Chaoyang, Hu Xiaoqiang, Li Taoye. 2002&. Na—Cl—Br Systematics of mineralizing fluid in Mississippi valley-type deposits. J. Mineral Petrol, 22(4):38~41.
- Lin Chuanxian, Bai Zhanhua, Zhang Zheru. 1985 #. The thermodynamic Manual Book of Minerals and Related Compounds. Beijing: Science Press. 50 ~ 148.
- Lin Sicong. 1990&. Eh—pH Diagram and its Application to Geology. Sichuan Institute of Building Materials, 5(1):43 ~49.
- Liu Hechang, Lin Wenda. 1999 #. Patterns and Forecast of Lead—Zinc Deposits in Northeastern Yunnan. Kunming: Yunnan University Press, 1 ~ 360.
- Liu Wenzhou. 2009 &. Geologic and geochemical character istics and metallogenic mechanism analysis of the Pb—Zn deposit in maozu, Yunnan. Journal of Chengdu University of Technology, 36(5):480 ~ 486.
- Reed Mark, James Palandri. 2006. Sulfide mineral precipitation from hydrothermal fluids. Reviews in Mineralogy Geochemistry, 61:609 ~ 631.
- Sangster D F. 1996. Mississippi valley-type lead—zinc. In: Geology of Canadian Mineral Deposit. In: Types O R, Sinclair E W D, Thorpe R L. Eds. Geoloeical Survey of Canada, Geoloev of Canada, 8:253 ~ 261.

- Shang Linbo, Fan Wenling, Deng Hailing. 2003 &. An experiment study on paragenesis and separation of silver lead and zinc hydrothermal solutions. Acta Mineralogica Sinica, 23(1):31 ~ 35.
- Shang Linbo, Fan Wenling, Hu Ruizhong. 2004 &. A thermodynamic study on paragenesis and separation of silver lead and zinc hydrothermal solutions. Acta Mineralogica Sinica, 24(1):81 ~ 86.
- Wang Jiangzheng, Li Chaoyang, Li Zeqin, Liu Jiajun. 2001 & The Geological setting characters and origin of Mississippi valley-type Pb—Zn deposits in Sichuan and Yunnan provinces. Geology— Geochemistry, 29(2):41 ~ 44.
- Wang Jiangzheng, Li Chaoyang, Li Zeqin, Li Baohua, Liu Wenzhou. 2002&. The comparison of Mississippi valley-type lead—zinc deposits in southwest of china and in mid-continent of United States. Bulletin of Mineralogy petrology and Geochemistry, 21(2):53~57.
- Worley B, Powell R. 1998. Making Movies: Phase diagrams changing in pressure temperature composition and time. Geological Society of London of Special Publications, 138:269 ~ 280.
- Xu Zhaowen, Miao Baihu, Zuo Changhu, Qu Jinbao, Zhao Zengxia, Lu Rui, Wang Shaohua. 2017. Study of the fluid inclusions from the Qingshuitang Pb—Zn deposit, Qidong County, Hunan Province. Geological Review, ,63(1):207-218.
- Zhang Yan, Han Runsheng, Wei Pintang, Qiu Wenlong. 2015& pH—lg f₀₂ and pH—lga for Pb—Zn paragenesis and separation in the Zhaotong Lead—Zinc deposit. Geology in China,42(2):607~619.
- Zhang Yan, Han Runsheng, Wu Peng, Zhou Gaomin, Wei Pintang, Qiu Wenlong. 2014 &. The restrictions of f_{02} and f_{52} for lead—zinc paragenesis and separation of the Zhaotong Huize-type Pb—Zn deposit in northeast Yunnan, China, Geotectonica et Metallogenia, 38 (4):898 ~ 907.
- Zhang Yan, Han Runsheng, Wei Pingtang. 2016&. Research overview on the migration and precipitation mechanisms of lead and zinc in ore forming fluid system for carbonate hosted lead—zinc deposits. Geological Review, 62(1): 187 ~ 201.
- Zhou Jiaxi, Huang Zhilong, Gao Jianguo, Wang Tao. 2012 &. Sources of ore-forming metals and fluids and mechanism of mineralization maozu large carbonare-hosted lead—zinc deposit northeast Yunnan Province. J. Mineral Petrol. ,32(3): 62 ~ 69.

The Eh—pH Thermodynamic Phase Diagram Reflecting the Intergrowth and Differentiation of Mineral Groups in Maozu Hydrothermal Type Deposits of Northeastern Yunan

ZHANG Rongwei^{1, 2)}, PENG Jiantang^{1, 2)}, DENG Qidong^{1,2,3)}, HE Shenghui⁴⁾, XUE Lipeng⁴⁾

1) School of Geosciences and Info-Physics, Central South University, Changsha, 410083;

2) Key Laboratory of Metallogenic Prediction of Nonferrous Metals, Ministry of Education,

Central South University, Changsha, 410083;

3) Institute of Geology, China Earthquake Administration, Beijing, 100029;

4) Yunnan Nonferrous Geological & Gophysical & Geochemical Exploration Survery, Kunming, 650216

Objectives: The hydrothermal type lead and zinc deposit in northeast Yunnan It has certain mineral assemblage zoning characteristics, the research is lower in this area, this paper for the example of the Maozu lead and zinc deposit of in the northeast of Yunnan province, we use of Eh—pH phase diagram research the balance

conditions and change trends of various kinds of metallogenic substances among, from this point of thermal equilibrium condition of Eh—pH, probes the mechanism and characteristic of certain mineral assemblage zoning characteristics of hydrothermal type lead and zinc deposit in northeast yunnan, enriching and improving the physical chemical condition this type of ore deposits origin through this research for the mechanism of metallogenic fluid evolution and mineralization it provides some theoretical basis.

Methods: Through field investigation and indoor research, think the northeast hydrothermal type Pb—Zn deposit metallogenic process belongs to the typical solid—liquid phase reactions in mineral balance of thermodynamics, built within the stability of the water balance equation of mineral assemblage of the deposit, using research mineral thermodynamic equilibrium and thermodynamic data calculation and drawing Eh—pH phase diagram of Maozu Pb—Zn deposit Fe—S—Pb—Zn—H—O system, to discuss this Eh—pH among physical chemical condition of ore-forming fluid.

Results: Through the phase diagram show that mineral assemblage zoning characteristics, be due to pH and Eh dual control, when the Eh value is above 0.5V the metallogenic elements exist in the form of ions or sulfates, when the Eh value below 0.5V the sulfide happen reduction and precipitation. as the pH increases, the metallogenic elements shift in the form of sulfates removal, from the diagram the range of stability of Pyrite, lead ore all contains the range of stability of sphalerite the stability of the sphalerite is significantly broad than the between, it shows that when the precipitation of pyrite and lead ore is precipitated in different time and space, the sphalerite can continue to move and deposit. on the other hand, this phenomenon explains the macrogeological characteristics of the hydrothermal type lead—zinc deposit in the northeast of yunnan province with lead, zinc, iron symbiosis and zinc as the main proportion

Conclusions: The method of Eh—pH phase diagram has been successfully applied to the hydrothermal type lead and zinc deposit in northeast yunnan restriction physical chemical condition of metallogenic migration and precipitation the metallic mineral assemblage characteristics of ore deposit are controlled by Eh and pH, the phase diagram reflect the zoning pattern to with the geological characteristics of the ore deposit are matched.

Acknowledgements: This study was financially supported by the national natural science foundation of China (No. 41272096, 41462003) and research projects of public welfare industry in the ministry of land and resources (No. 200911007) and Yunnan geological exploration fund project (No. 201000042, 20100004)

Keywords: Hydrothermal type Lead—Zinc deposits; ore-forming fluid; mineral zonation; Eh—pH phase diagrams

Introduction to Author: ZHANG Rongwei, male, doctor graduate, mining and exploration major Email: 353043006@qq. com

Corresponding author: PENG Jiantang, professor, doctoral tutor, it is mainly engaged in the study of mineral deposits and isotope geochemistry; Email: jtpeng@ 126. com

Manuscript received on: 2016-12-02; Accepted on: 2017-06-20; Edited by: ZHANG Yuxu **Doi**: 10.16509/j.georeview.2017.05.018