

张艳, 韩润生, 魏平堂, 等. 云南昭通铅锌矿 pH-log f_{O_2} 和 pH-log a 相图对铅锌共生分异的制约[J]. 中国地质, 2015, 42(2): 607-620.
Zhang Yan, Han Runsheng, Wei Pingtang, et al. pH-log f_{O_2} and pH-log a for Pb-Zn paragenesis and separation in the Zhaotong lead-zinc deposit[J].
Geology in China, 2015, 42(2): 607-620(in Chinese with English abstract).

云南昭通铅锌矿 pH-log f_{O_2} 和 pH-log a 相图 对铅锌共生分异的制约

张 艳¹ 韩润生¹ 魏平堂² 邱文龙¹

(1. 昆明理工大学, 有色金属矿产地地质调查中心西南地质调查所, 云南 昆明 650093;
2. 中国冶金地质总局昆明地质勘查院, 云南 昆明 650024)

摘要: 云南昭通大型铅锌矿是滇东北矿集区乃至川滇黔铅锌成矿域铅锌矿床的典型代表。矿床具有明显的矿物组合分带性的特点, 区别于典型的 MVT 型铅锌矿床。根据矿物组合特征构建、计算、绘制了该矿床的 pH-log f_{O_2} 、pH-log a 相图, 剖析了铅锌矿共生分异的形成机理。研究表明 pH、氧逸度、组分浓度的协同作用造成了铅、锌的共生分异, 对矿物组合分带起控制作用, 且温度下降、氧逸度升高和 pH 升高有利于金属硫化物的沉淀, 成功解释了昭通铅锌矿床独具特色的矿物分带地质特征。

关键词: 矿物 pH-log f_{O_2} 相图; 矿物 pH-log a 相图; 矿物共生分异; 昭通铅锌矿床
中图分类号: P57; P618.4 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3657(2015)02-0607-14

pH-log f_{O_2} and pH-log a for Pb-Zn paragenesis and separation in the Zhaotong lead-zinc deposit

ZHANG Yan¹, HAN Run-sheng¹, WEI Ping-tang², QIU Wen-long¹

(1. Kunming University of Science and Technology, Southwest Geological Survey, Geological Survey Center for Non-ferrous Mineral Resources, Kunming, 650093, China; 2. Kunming Geological Prospecting Institute, China Metallurgical Geological Bureau, Kunming 650024, Yunnan, China)

Abstract: Located at the southern center of the Sichuan-Yunnan-Guizhou lead-zinc polymetallic mineralization domain on the southwestern margin of the Yangtze block, the Zhaotong lead-zinc deposit in Yunnan Province is a typical representative in northeastern Yunnan or even in Sichuan-Yunnan-Guizhou area. The deposit is characterized by vertical zoning from coarsegrained pyrite, dark-color sphalerite + ferro-dolomite + quartz, rosy sphalerite + galena + pyrite to fine-grained pyrite from bottom to top of the orebody. These typical features are different from known lead-zinc deposit types discovered both in China and abroad, such

收稿日期: 2014-05-07; 改回日期: 2014-09-15

基金项目: 国家自然科学基金项目(U1133602)、云南省自然科学基金重点项目(2010CC005)、中国地质调查局典型矿集区潜力评价示范项目“滇东北矿集区找矿预测”(2015)、国家危机矿山矿床成矿规律研究专项(20089943)、云南省矿产资源预测与评价重点工程实验室(2012)、云南省、昆明理工大学创新团队项目联合资助。

作者简介: 张艳, 女, 1981 年生, 博士生, 矿产普查与勘探专业; E-mail: 78598874@qq.com。

通讯作者: 韩润生, 男, 1964 年生, 研究员, 博士生导师, 流体地球化学及隐伏矿预测研究方向; E-mail: 554670042@qq.com。

as Mississippi Valley Type (MVT), Volcanic Hosted Massive Sulfide Type (VHMS), and Hydrothermal Sedimentation Type (SEDEX). The controlling of pH, $\log f_{O_2}$, $\log a$ over the main metal sulfides and their assembly as well as mineral zoning will contribute to solving the formation mechanism of lead-zinc association and differentiation and the extreme enrichment of elements. Metallic minerals in the mineral zoning are the main study object, and pH- $\log f_{O_2}$, pH- $\log a$ phase diagrams of the Zhaotong lead-zinc deposit at ore-forming temperatures (373 K, 423 K, 473 K, 523 K) were drawn. On the basis of these phase diagrams, the characteristics of the mineral zoning in the Zhaotong lead-zinc deposit that are different from features of known lead-zinc deposit types discovered in the world could be explained successfully. It is believed that the association of temperature, oxygen fugacity, component concentration and pH caused the lead-zinc association and differentiation and controlled the precipitation of main metal mineral assemblages and the zonation of mineral assemblages. When the temperature drops, the $\log f_{O_2}$ value rises, pH goes up, and the sulfide will precipitate more easily.

Key words: phase diagram of pH- $\log f_{O_2}$; phase diagram of pH- $\log a$; mineral association and separation; Zhaotong lead-zinc deposit

About the first author: ZHANG Yan, female, born in 1981, doctor candidate, majors in fluid geochemistry and geological thermodynamics. E-mail: 78598874@qq.com.

About the corresponding author: HAN Run-sheng, male, born in 1964, professor, supervisor of doctor candidates, mainly engages in the study of fluid geochemistry and concealed orebody prognosis; E-mail: 554670042@qq.com.

云南昭通铅锌矿床位于川滇黔铅锌多金属成矿域的中南部,处于小江断裂、昭通—曲靖隐伏断裂及垭都—紫云断裂的复合部位,是滇东北乃至川滇黔铅锌成矿域的典型代表之一^[1],属于中国铅锌矿床中的重要类型,经济价值巨大^[2]。该矿床中具有矿物组合分带是区别于典型MVT型矿床的一大特征。宏观上矿体从底部到顶部矿物组合具有分异现象,大致为粗晶黄铁矿+少量深褐色闪锌矿→棕色闪锌矿+方铅矿+铁白云石→方铅矿+浅褐色—淡黄色闪锌矿+石英+方解石→细晶黄铁矿+方解石+白云石;镜下鉴定表明闪锌矿和方铅矿有不同的世代,二者有共生产出也有单独产出;这些都说明铅锌在富集沉淀过程中既有共生也有分异。

为查明铅、锌共生分异的原因,前人对铅、锌在热液中尤其是含氯、硫体系中的溶解过程进行了大量的实验研究工作:如Anderson^[3,4],Nriagu^[5,6]对低温下方铅矿和闪锌矿的溶解度进行了实验研究;Bourcier^[7]等,Ruaya^[8]等和Seward^[9]由溶解度实验中得到了高温下铅、锌氯配合物的平衡常数;Barrett^[10]利用他们的平衡常数计算得到不同温度和氯离子浓度下铅、锌的溶解度;Mark^[11]通过实验得到了pH升高、氧化性降低、溶液稀释和冷却等因素对硫化物沉淀的影响情况;尚林波^[12]对NaCl-HCl体系中银、铅、锌氯络合物稳定性进行实验研究后表明:热液中银、铅、锌氯络合物的稳定性受体系温度、pH及组分浓度的控制,并从热力学角度对铅、锌、银共生

分异机制进行探讨,认为配合物的不同存在形式和稳定性的差异是导致其共生分异的原因^[13];李小伟^[14]介绍了热力学相图在浅成低温热液硫化物矿床中的应用,并以金顶铅锌矿床为例进行了定量分析。Worley and Powell^[15]利用热力学相图这一强有力的定量工具有效地限定了矿物及共生矿物组合所处的物理化学环境。但直至目前尚未有人对昭通铅锌矿床的迁移形式和沉淀条件进行过研究。

溶解度实验和热力学相图研究是探讨铅锌共生分异机制的有效方法,溶解度实验为热力学相图提供了大量的基础数据。目前,地质学相图的研究主要是使用一些热力学软件,但这些软件多局限于氧化物的研究,如Thermocalc软件^[16]和PELE软件^[17],而对于低压低温的硫化物体系尚无相应的热力学软件涉及。本文在野外详细观察和镜下鉴定的基础上,通过对昭通铅锌矿床矿物组合建立各组分间平衡关系式,计算不同矿物的溶解度,绘制昭通铅锌矿床主要成矿温度下的pH- $\log f_{O_2}$, pH- $\log[Pb^{2+}]$ 和pH- $\log[HS^-]$ 相图,探讨pH、氧逸度以及离子活度对铅、锌在热液成矿过程中共生分异机制的制约,很好地应用热力学相图对昭通铅锌矿床的矿物组合分带进行了解释。

1 矿床地质简况

云南昭通毛坪铅锌矿床是滇东北多金属矿集区的典型矿床之一,矿区的构造按走向主要可分为

(1)NE向构造:猫猫山倒转背斜、毛坪断裂、放马坝断裂、洛泽河断裂为主;(2)NW向断裂:以龙街断裂为代表。毛坪断裂、放马坝断裂、洛泽河3条断裂在剖面上呈叠瓦状展布,为典型的冲断褶皱构造,控制了昭通毛坪铅锌矿田^[18],其中NE向的毛坪压扭性断裂和猫猫山倒转背斜共同控制了昭通大型铅锌矿床的产出(图1、2)。

矿区主要出露地层有中、上泥盆统、石炭系、二叠系,缺失奥陶系、志留系,地层多以假整合接触。矿床主要产于粗晶白云岩、硅质白云岩、硅质条带白云岩中,其次为白云质灰岩^[19],由I、II、III号矿体群组成(图3),矿体走向NE-SW,倾向SE或NW,倾角60°~90°。矿体集中分布于倒转背斜倾伏端和NW倒转翼的陡倾斜NE向层间断裂带中,呈脉状、透镜状、网脉状、“似层状”,其延深大于走向延长(图3)。在平面和剖面上,矿体具明显的尖灭再现、膨大缩小现象,矿体与围岩的界线明显。自浅部至深部,矿石呈现氧化矿→混合矿→硫化矿的变化规律。

I号矿体群赋存于上泥盆统宰格组第二段(D₃zg²)中粗晶白云岩的层间压扭性断裂中,矿体连续性较好,呈似层状、透镜体状、囊状、不规则脉状产出。矿体长35~144 m,厚0.6~60.0 m,延深>700 m(未尖灭),Pb+Zn平均品位大于25%。

II号矿体群II号矿体由多个小矿体组成,产于下石炭统摆佐组(C₁b)中粗晶白云岩的层间压扭性断裂中,呈透镜体状、扁柱状、扁豆状产出。单个矿体长5.5~182 m不等,厚0.5~10.76 m,延深>540 m。

III号矿体群出于中石炭统威宁组(C₂w)中粗晶白云岩的层间压扭性断裂带中,呈透镜体状、“串珠状”分布,矿体走向延长12~202.5 m,厚0.37~2.76 m,延深>600 m。

2 铅、锌的共生分异

昭通铅锌矿主要矿石矿物为闪锌矿、方铅矿、黄铁矿,呈块状、浸染状构造,具自形-半自形、粒状、交代、镶嵌、共边、充填、包含、内部解理、揉皱及碎裂结构等;脉石矿物主要为方解石、白云石及石英(图4)。

经过详细的野外地质工作结合及岩矿鉴定和矿相学研究表明:热液成矿期形成3个世代的闪锌

矿。其中早世代深色闪锌矿(图4-C、F):晶粒较粗,一般呈粗晶产出,与黄铁矿共生,有时交代较早形成或沉积成岩期形成的黄铁矿,且镶嵌有半自形黄铁矿集合体;二世代棕色闪锌矿(图4-A、B、D):晶粒较粗,一般呈粗晶-中晶产出,多数情况下,闪锌矿-方铅矿共生组合沿裂隙充填交代早世代闪锌矿,并叠加在黄铁矿-闪锌矿共生组合之上;三世代浅褐色、淡黄色闪锌矿(图4-E):晶粒较细,一般呈中晶-细晶产出,以共生碳酸盐岩为特点,主要呈脉状、网脉状穿插和交代二世代闪锌矿-方铅矿共生组合。早世代方铅矿(图4-C、F)多与二世代闪锌矿呈共边结构,局部可见由后期应力作用形成的揉皱结构;晚世代方铅矿(图4-A、B、D、E)主要呈不规则细脉状、网脉状充填于闪锌矿或黄铁矿的裂隙内,局部可见方铅矿轻微交代闪锌矿。早世代黄铁矿(图4-A、B)呈自形-半自形粒状,粒径较大,颜色为铜黄色-浅铜黄色,由于受后期应力作用,表面明显发育碎裂纹,并具压碎结构,沿微细裂纹或黄铁矿晶粒间的裂隙常充填方解石、方铅矿或闪锌矿。中世代形成的黄铁矿(图4-C、D)以自形-半自形晶为主,但粒径明显较早阶段的小;常与闪锌矿呈共边结构,或呈自形晶粒状包含于方铅矿或闪锌矿内;由于中世代为铅锌矿主成矿阶段,因此,其主要特征是矿物表面光滑,未见碎裂纹,反映其并未受到应力的作用。晚世代的黄铁矿粒径细小,自形程度较高,主要产出于构造裂隙内或细小溶洞内,反映其形成晚于主成矿阶段。

据野外观察,矿床具有明显的矿物组合分带现象,即矿体从底部到顶部,大致为粗晶黄铁矿+少量深褐色闪锌矿→棕色闪锌矿+方铅矿+铁白云石→方铅矿+浅褐色-淡黄色闪锌矿+石英+方解石→细晶黄铁矿+方解石+白云石。

邹海俊等^[21]、韩润生等^[1]根据矿床的宏观特征、矿石组构、矿物共生组合等特征,该矿床的成矿过程可划分为沉积-成岩期、热液成矿期及表生氧化期3个成矿期。其中热液成矿期又可进一步划分成4个成矿阶段,即粗晶黄铁矿-深色闪锌矿阶段、棕色闪锌矿-方铅矿阶段、方铅矿-浅褐色、淡黄色闪锌矿阶段、细晶黄铁矿-碳酸盐阶段,本次岩矿鉴定和矿相学研究也符合上述成矿阶段的划分。这种矿物组合分带现象,其本质表现为铅、锌等元素的共生分异。

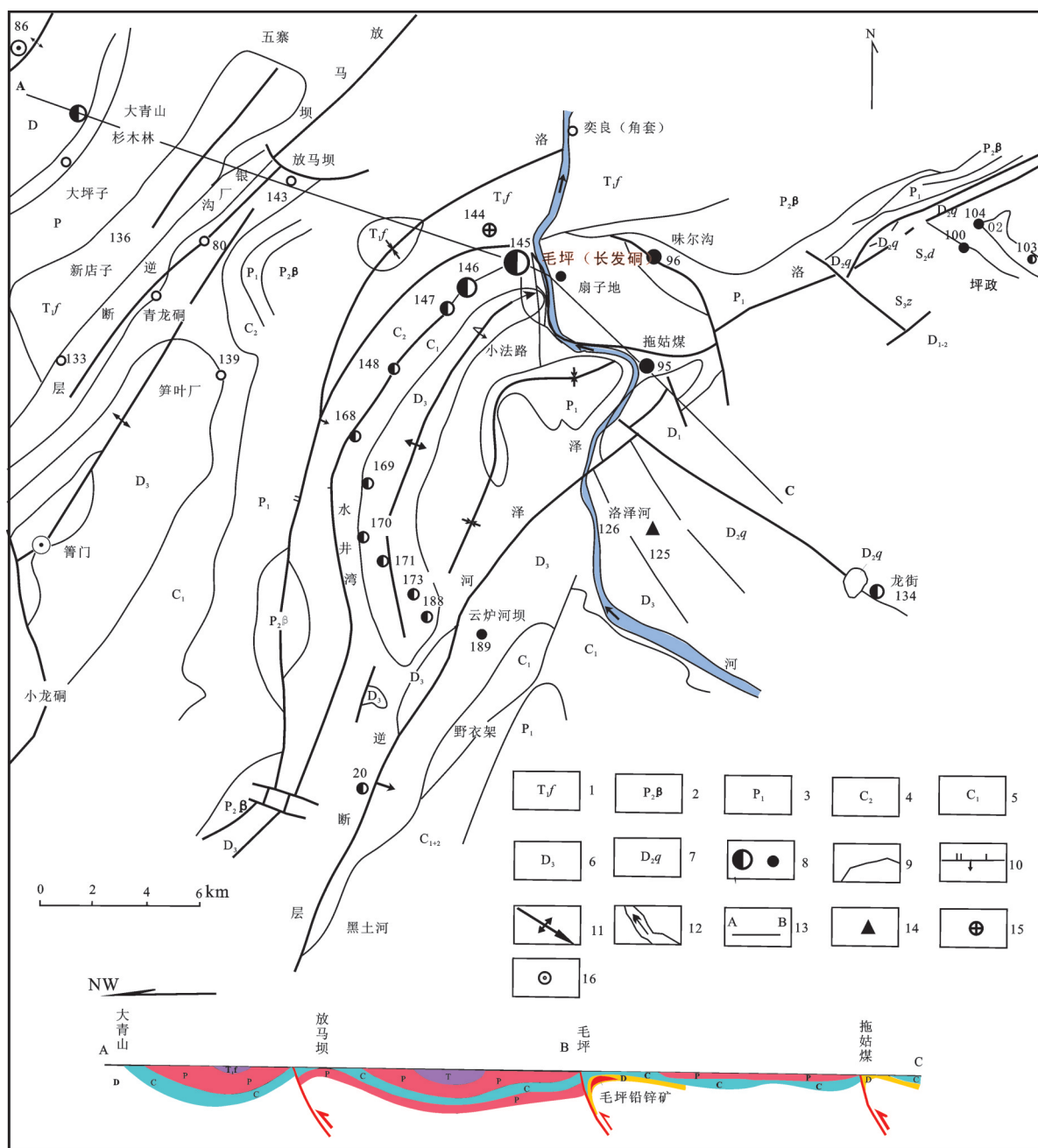


图1 昭通铅锌矿床地质简图(据文献[2, 20]综合整理修改)

1—下三叠统紫色长石石英砂岩、粉砂岩夹泥岩、泥灰岩、白云岩; 2—上二叠统峨眉山玄武岩; 3—下二叠统碳酸盐岩; 4—中石炭统白云岩、灰岩及生物碎屑灰岩; 5—下石炭统白云岩、燧石条带灰岩; 6—上泥盆统粗晶白云岩夹薄层页岩; 7—中泥盆统砂岩、页岩、泥灰岩; 8—铅锌矿床(点); 9—地层界线; 10—逆断层; 11—倾没背斜; 12—河流; 13—剖面线及编号; 14—黄铁矿床; 15—铜矿点; 16—铁矿点

Fig.1 Simplified geological map of the Zhaotong lead-zinc ore district(modified after references [2,20])

1—Lower Triassic purple feldspar quartz sandstone and siltstone intercalated with mudstone, mud limestone, dolomite; 2—Upper Permian Emeishan basalt; 3—Lower Permian carbonate; 4—Middle Carboniferous dolomite, limestone and bioclastic limestone; 5—Lower Carboniferous dolomite, flint banding limestone; 6—Upper Devonian coarse-grained crystal dolomite intercalated with thin layer shale; 7—Middle Devonian sandstone and shale and marl; 8—Lead-zinc deposit (ore spot), mineralization spot; 9—Stratigraphic boundary; 10—Reversed fault; 11—Plunge anticline; 12—River; 13—Geological section and its serial number; 14—Pyrite deposit (ore spot), mineralization spot; 15—Copper deposit (ore spot), mineralization spot; 16—Iron deposit (ore spot), mineralization spot

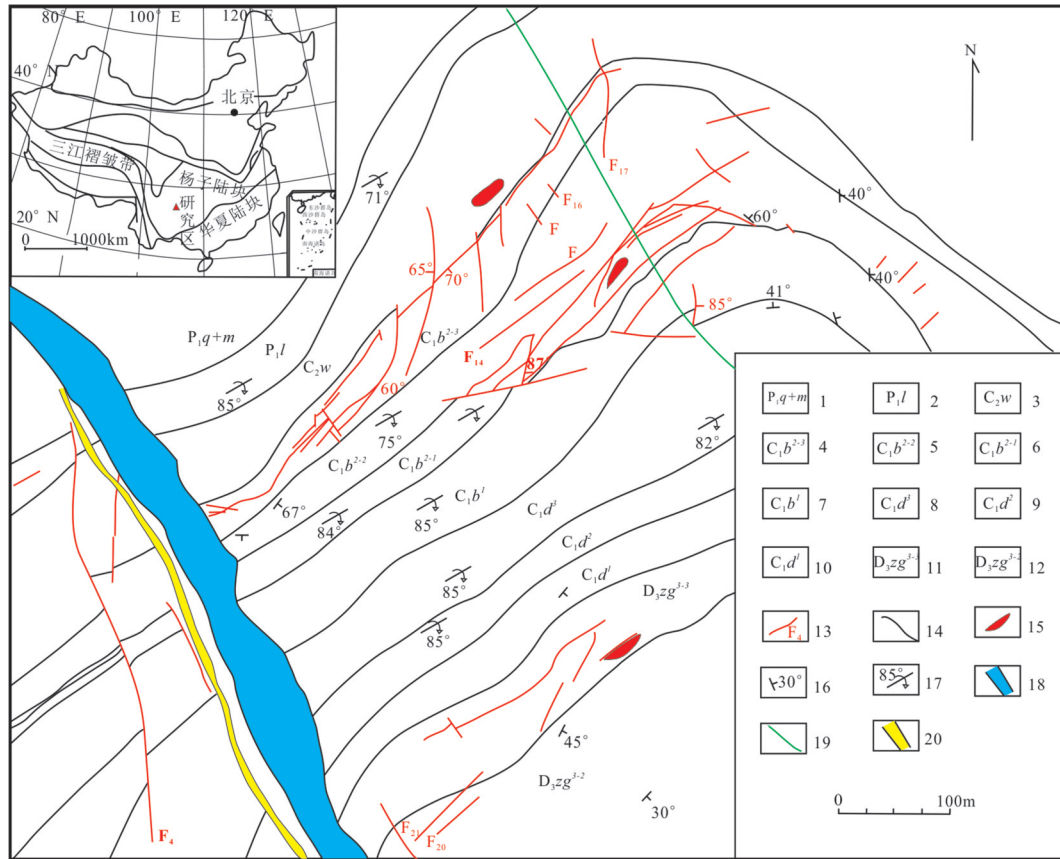


图2 昭通毛坪铅锌矿床地质平面图(据文献[20]和①综合整理修改)

1—下二叠统栖霞茅口组白云质灰岩; 2—下二叠统梁山组砂页岩; 3—中石炭统威宁组白云岩; 4—下石炭统摆佐组第二层第三段白云质灰岩和白云岩互层; 5—下石炭统摆佐组第二层第二段灰岩; 6—下石炭统摆佐组第二层第一段灰岩与白云岩互层; 7—下石炭统摆佐组第一层白云岩; 8—下石炭统大塘组第三层灰岩夹页岩; 9—下石炭统大塘组第二层灰岩; 10—下石炭统大塘组第一层页岩夹砂岩; 11—上泥盆统宰格组第三段第三层白云岩; 12—上泥盆统宰格组第三段第二层白云岩; 13—断裂; 14—地层界线; 15—矿体; 16—正常地层产状; 17—倒转地层产状; 18—河流; 19—背斜轴; 20—公路

Fig.2 Geological plan view of the Zhaotong lead-zinc deposit(modified after references [20] and ①)

1—Lower Permian Qixia and Maokou Formation: dolomitic limestone; 2—Lower Permian Liangshan Formation: sandstone and shale; 3— Middle Carboniferous Weining Formation: dolomite; 4—3rd submember of 2nd member of Bazuo Formation: limestone and dolomite; 5—2nd submember of 2nd member of Bazuo Formation: limestone; 6—1st submember of 2nd member of Bazuo Formation: limestone and dolomite; 7—1st member of Bazuo Formation: dolomite; 8—3rd member of Bazuo Formation: limestone intercalated with layered shale; 9—2nd member of Bazuo Formation: limestone; 10—1st member of Bazuo Formation: layered shale intercalated with sandstone; 11—3rd member of Zaige Formation: fine-grained crystal dolomite; 12—2nd member of Zaige Formation: coarse-grained crystal dolomite; 13—Fault; 14—Stratigraphic boundary; 15—Orebody; 16—Normal attitude of strata; 17—Attitude of reversed strata; 18—River; 19—Anticlinal axis; 20—Road

3 pH-logf_{o2}相图

本文通过矿物共生组合建立化学反应方程式(表1), 利用林传仙^[22]著作中的热力学数据以及Barrett^[10]和supcrt92^[23]中的热力学平衡常数用Excel表格编写计算公式的方法计算和绘制了云南昭通铅锌矿床 pH-logf_{o2}相图及铅锌配合物的溶解度等

值线(图5)。

据韩润生^[1]、邱文龙^[24]对云南昭通铅锌矿床的流体包裹体的测温结果表明, 成矿温度在100~250 °C, 从成矿阶段 I—IV, 均一温度峰值分别为: 200~215、260~300 °C, 170~185 °C, 140~165 °C, 100~125 °C, 故本文选取 T=523 K、473 K、423 K、373 K 4个温度截面来进行计算和相图绘制。对于反应(17)~(19)、

①有色金属矿产地质调查中心西南地质调查所. 昭通毛坪大型铅锌矿床深部及外围隐伏矿找矿预测及增储研究. 2010.

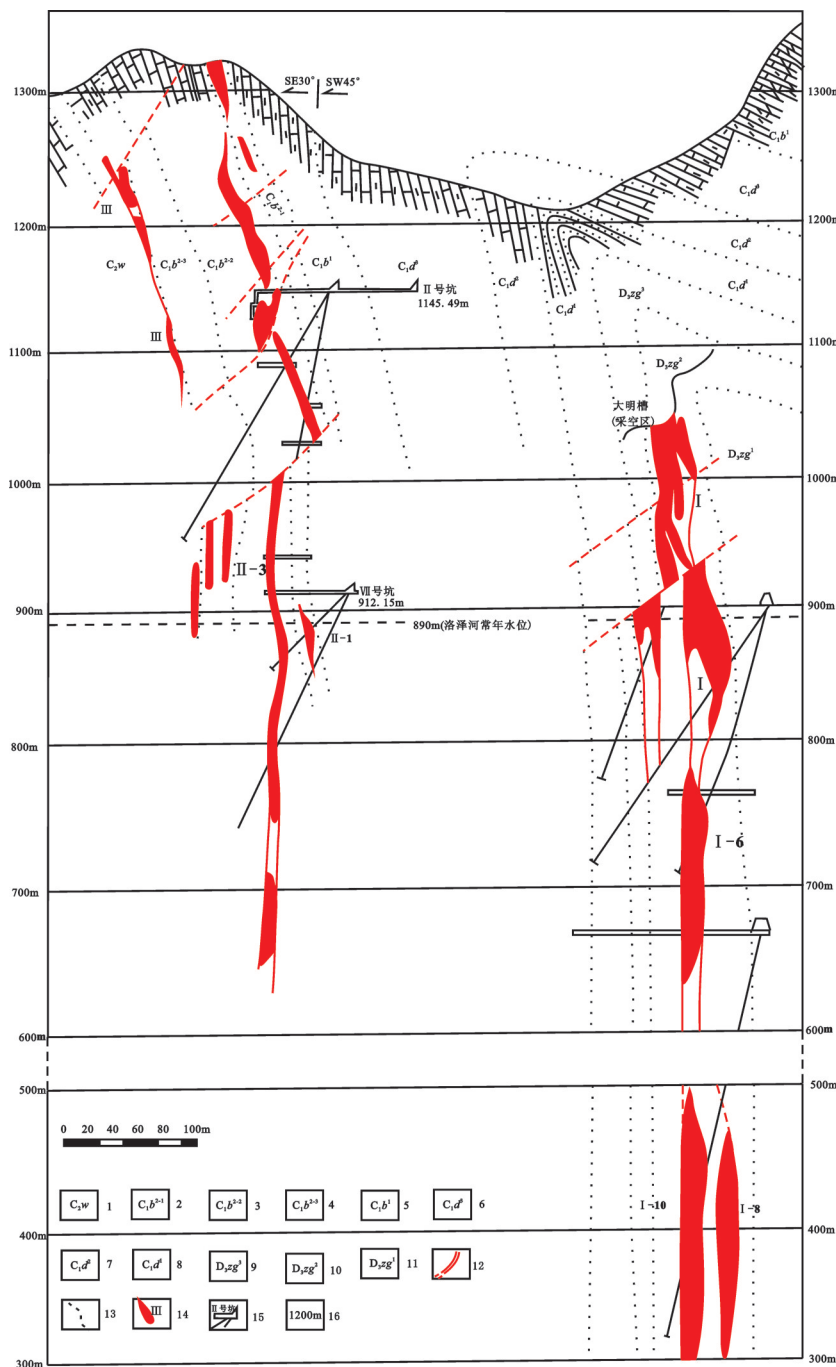


图3 昭通铅锌矿床 I、II、III号矿体剖面展布图(据文献[20]和①综合整理修改)

1—威宁组白云岩; 2—摆佐组第二层第一段灰岩与白云岩互层; 3—摆佐组第二层第二段灰岩; 4—摆佐组第二层第三段白云质灰岩和白云岩互层; 5—摆佐组第一层白云岩; 6—大塘组第三层灰岩夹页岩; 7—大塘组第二层灰岩; 8—大塘组第一层页岩夹砂岩; 9—宰格组第三层细晶白云岩; 10—宰格组第二层粗晶白云岩; 11—宰格组第一层粗晶白云岩夹含碳页岩; 12—层间断裂; 13—地层界线; 14—矿体及编号; 15—巷道及编号; 16—标高

Fig. 3 Profile distribution of No. I, II, III orebody in the Zhaotong lead-zinc deposit(modified after references [20] and ①)

1—Weining Formation: limestone; 2—1st submember of 2nd member of Bazuo Formation: limestone and dolomite; 3—2nd submember of 2nd member of Bazuo Formation: limestone; 4—3rd submember of 2nd member of Bazuo Formation: limestone and dolomite; 5—1st member of Bazuo Formation: dolomite; 6—3rd member of Bazuo Formation: limestone intercalated with layered shale; 7—2nd member of Bazuo Formation: limestone; 8—1st member of Bazuo Formation: layered shale intercalated with sandstone; 9—3rd member of Zaige Formation: fine-grained crystal dolomite; 10—2nd member of Zaige Formation: coarse-grained crystal dolomite; 11—1st member of Zaige Formation: coarse-grained crystal dolomite and layer shale; 12—Interlaminar fracture; 13—Stratigraphic boundary; 14—Orebody and its serial number; 15—Roadway and its serial number; 16—Level

① 有色金属矿产地质调查中心西南地质调查所. 昭通毛坪大型铅锌矿床深部及外围隐伏矿找矿预测及增储研究. 2010.

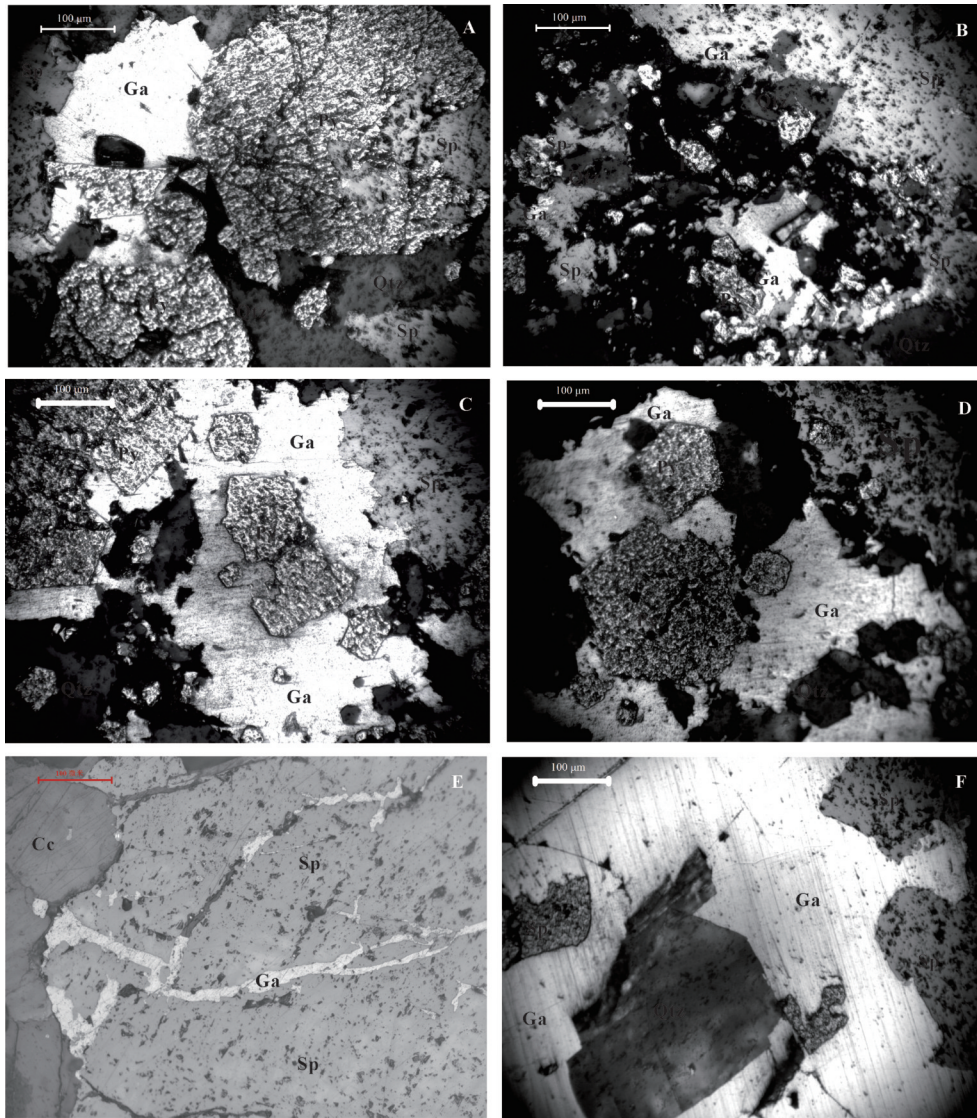


图4 昭通铅锌矿床典型的矿石结构

A—压碎结构; Py 表面发育碎裂纹, 为 I 阶段 Py, 局部被 Sp 或 Ga 交代呈港湾或交代结构; Ga 与 Sp 接触界线较光滑, 具共边结构。矿物生成顺序: Py(I)→Sp(II)+Ga(II); B—包含结构: Py 被包含于 Qtz 和 Sp 中, 指示 Py 形成早于 Qtz, Ga 交代 Sp 呈港湾结构。矿物生成顺序: Py(I)+Qtz(I)→Sp(II)+Qtz(II)→Ga(II); C—共边结构: Py 粒径较粗, 表面光滑, 为中阶段产物, Ga、Py 为同阶段的产物; 交代结构: Sp 被 Ga 交代, 矿物生成顺序: Sp(I)→Py(II)+Ga(I); D—共边结构: Qtz、Ga 二者为同阶段产物; 包含结构: Py 被包含于 Ga 中; Py 呈中-粗晶, 表面光滑, 为中阶段产物; 交代结构: Sp 被 Ga 轻微交代; 矿物生成顺序: Py(II)+Sp(II)→Ga(II)+Qtz; E—共边结构: Cc、Sp 二者为晚阶段产物, 填隙结构, Ga 充填于 Sp 晶粒间隙中; 矿物生成顺序: Sp(III)+Cc→Ga(II); F—共边结构: Ga、Qtz 二者为同阶段产物; 交代结构: Sp 被 Ga 交代, 矿物生成顺序: Sp(I)→Ga(I)+Qtz

Py—黄铁矿; Sp—闪锌矿; Ga—方铅矿; Qtz—石英; Cc—方解石

Fig. 4 Photomicrographs of typical textures of ores in the Zhaotong Pb-Zn deposit

A—Pressure texture; Py: Well-developed cracks at the surface, the product of I, replaced by Sp or Ga in harbor or replacement texture; smoothness of the boundary between Sp and Ga, common edge texture; mineral generation order: Py(I)→Sp(II)+Ga(II); B—Poikilitic texture; Py surrounded by Sp and Qtz, meaning the formation of Py earlier than Sp and Qtz; Sp replacement by Ga in harbor texture; mineral generation order: Py(I)+Qtz(I)→Sp(II)+Qtz(II)→Ga(II); C—Common edge texture: the coarse crystal and the smooth surface indicates that Py is the product of II; Ga and Py are the same stage products; and replacement texture: Sp replacement by Ga; mineral generation order: Sp(I)→Py(II)+Ga(I); D—Common edge texture: Ga and Qtz are the same stage products; poikilitic texture: Py surrounded by Ga; the coarse crystal and the smooth surface indicates Py is the product of II; and replacement texture: Sp replacement by Ga; mineral generated order: Py(II)+Sp(II)→Ga(II)+Qtz; E—Common edge texture: Cc and Sp are both products of the latest stage; interstitial texture: Ga fills the clearance of the Sp grain; mineral generation order: Sp(III)+Cc→Ga(II); F—Common edge texture: Ga and Qtz are the same stage products; and replacement texture: Sp replacement by Ga; mineral generation order: Sp(I)→Ga(I)+Qtz

Abbreviation: Py—Pyrite; Sp—Sphalerite; Ga—Galena; Qtz—quartz; Cc—Calcite

表1 矿物pH-logf_{O₂}相图中涉及的化学反应方程式
Table 1 Equation of chemical reaction of pH-logf_{O₂}

反应编号	反应方程式	反应编号	反应方程式	反应编号	反应方程式
(1)	$2\text{H}_2\text{O}=\text{O}_2+4\text{H}^++4\text{e}^-$	(2)	$\text{H}_2=2\text{H}^++2\text{e}^-$	(3)	$\text{HSO}_4^-=\text{SO}_4^{2-}+\text{H}^+$
(4)	$\text{S}+4\text{H}_2\text{O}=\text{HSO}_4^-+7\text{H}^++6\text{e}^-$	(5)	$\text{S}+4\text{H}_2\text{O}=\text{SO}_4^{2-}+8\text{H}^++6\text{e}^-$	(6)	$\text{H}_2\text{S}=\text{S}+2\text{H}^++2\text{e}^-$
(7)	$\text{H}_2\text{S}=\text{HS}^-+\text{H}^+$	(8)	$\text{HS}^-+4\text{H}_2\text{O}=\text{SO}_4^{2-}+9\text{H}^++8\text{e}^-$	(9)	$\text{HS}^-=\text{S}^{2-}+\text{H}^+$
(10)	$\text{S}^{2-}+4\text{H}_2\text{O}=\text{SO}_4^{2-}+8\text{H}^++8\text{e}^-$	(11)	$\text{H}_2\text{CO}_3=\text{HCO}_3^-+\text{H}^+$	(12)	$\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}=\text{HCO}_3^-+\text{H}^+$
(13)	$\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}=\text{CO}_3^{2-}+\text{H}^+$	(14)	$\text{HCO}_3^-=\text{CO}_3^{2-}+\text{H}^+$	(15)	$\text{PbS}+2\text{O}_2=\text{PbSO}_4$
(16)	$\text{PbSO}_4+\text{HCO}_3^-=\text{PbCO}_3+\text{HSO}_4^-$	(17)	$\text{Pb}^{2+}+\text{S}^{2-}=\text{PbS}$	(18)	$\text{Pb}^{2+}+\text{H}_2\text{S}=\text{PbS}+2\text{H}^+$
(19)	$\text{Pb}^{2+}+\text{HS}^-=\text{PbS}+\text{H}^+$	(20)	$\text{PbCl}^++\text{H}_2\text{S}=\text{PbS}+2\text{H}^++\text{Cl}^-$	(21)	$\text{PbCl}_2+\text{H}_2\text{S}=\text{PbS}+2\text{H}^++2\text{Cl}^-$
(22)	$\text{PbCl}_3^-+\text{H}_2\text{S}=\text{PbS}+2\text{H}^++3\text{Cl}^-$	(23)	$\text{PbCl}_4^{2-}+\text{H}_2\text{S}=\text{PbS}+2\text{H}^++4\text{Cl}^-$	(24)	$\text{Pb}(\text{HS})_2=\text{PbS}+\text{H}^++\text{HS}^-$
(25)	$\text{Pb}(\text{HS})_3^-=\text{PbS}+\text{H}^++2\text{HS}^-$	(26)	$\text{Zn}^{2+}+\text{HCO}_3^-=\text{ZnCO}_3+\text{H}^+$	(27)	$\text{Zn}^{2+}+\text{S}^{2-}=\text{ZnS}$
(28)	$\text{Zn}^{2+}+\text{H}_2\text{S}=\text{ZnS}+2\text{H}^+$	(29)	$\text{Zn}^{2+}+\text{HS}^-=\text{ZnS}+\text{H}^+$	(30)	$\text{ZnCl}^++\text{H}_2\text{S}=\text{ZnS}+2\text{H}^++\text{Cl}^-$
(31)	$\text{ZnCl}_2+\text{H}_2\text{S}=\text{ZnS}+2\text{H}^++2\text{Cl}^-$	(32)	$\text{ZnCl}_3^-+\text{H}_2\text{S}=\text{ZnS}+2\text{H}^++3\text{Cl}^-$	(33)	$\text{ZnCl}_4^{2-}+\text{H}_2\text{S}=\text{ZnS}+2\text{H}^++4\text{Cl}^-$
(34)	$\text{Zn}(\text{HS})_2=\text{ZnS}+\text{H}^++\text{HS}^-$	(35)	$\text{Zn}(\text{HS})_3^-=\text{ZnS}+\text{H}^++2\text{HS}^-$		

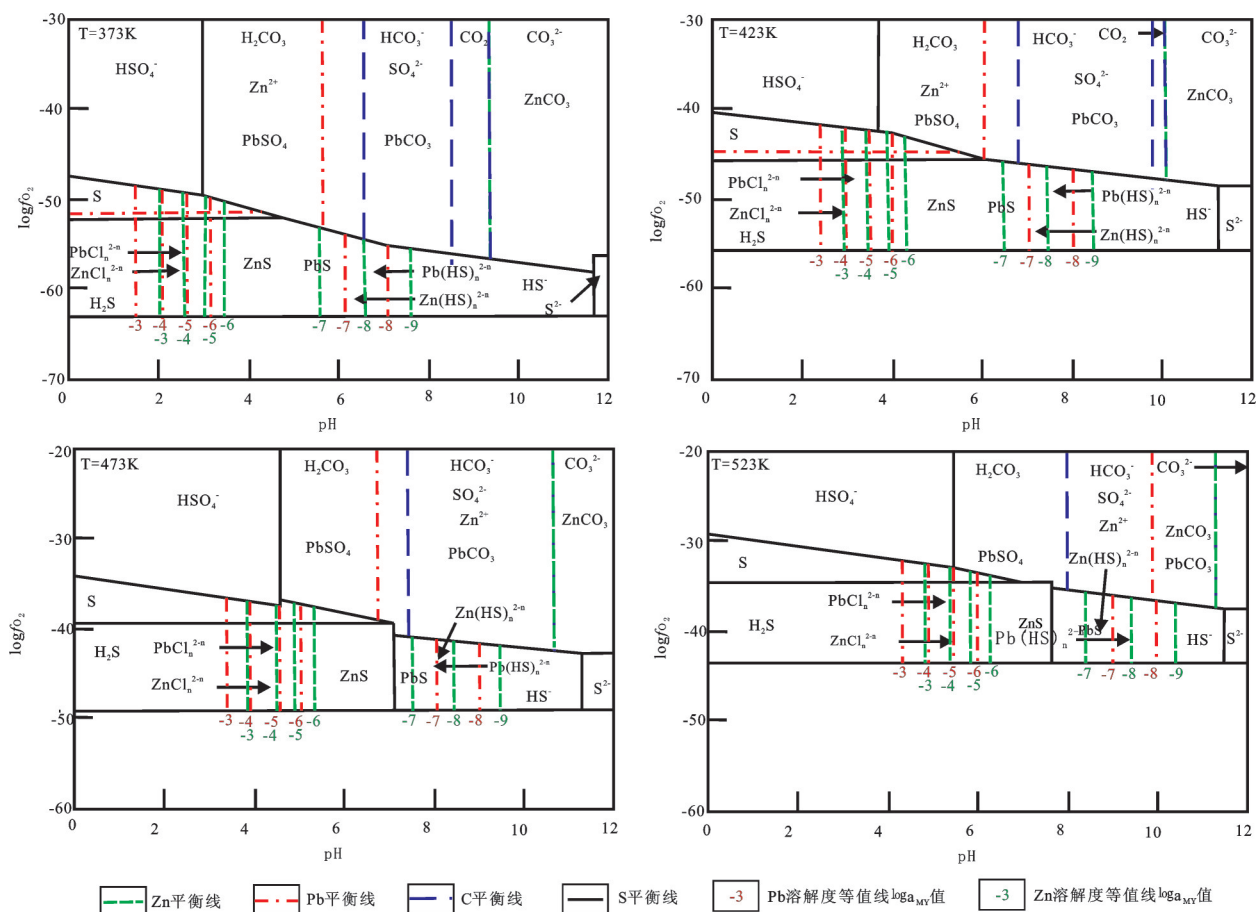


图5 主要温度条件下的pH-logf_{O₂}相图

Fig.5 The pH-logf_{O₂} facies map at different temperatures

(27)~(29), 其 $\Delta G < 0$, 反应可以自发进行, 因而闪锌矿和方铅矿的稳定范围即为 H_2S 、 HS^- 、 S^{2-} 的稳定范围。其中反应(15)~(19)将相图分为 $PbSO_4$ 、 $PbCO_3$ 、 PbS 3个大的稳定区域。对于锌来说, 由于 $ZnSO_4$ 易溶于水, 相图中稳定存在的是 Zn^{2+} 、 ZnS 、 $ZnCO_3$, 由于反应(26)的 $\Delta G < 0$, 因而 Zn^{2+} 与 $ZnCO_3$ 的平衡线即为13号平衡线, 因此反应(26)~(29)将相图分为 Zn^{2+} 、 ZnS 、 $ZnCO_3$ 3个大的稳定区域。根据反应(20)~(25), (30)~(35), 在相图中作出铅锌氯络合物和硫氢络合物的溶解度等值线。

4 pH-loga 相图

为使相图简单明了地表达我们关注的问题, 对于表2中反应需做以下几个假定, ①当考虑pH与金属离子浓度间关系时, 假定 $[HS^-] = 0.1 \text{ mol/L}$, $[S^{2-}] = 0.01 \text{ mol/L}$; ②当考虑pH与 $[HS^-]$ 间关系时, 需设定Pb、Zn、Fe间的比例关系, 假设昭通铅锌矿床各成矿期的Pb、Zn、Fe的形成量均一, 则其品位可指示三者间的比例关系, 据胡彬^[25]昭通铅锌矿石常量元素成分中的Pb、Zn、Fe的含量可设三者间的比值为1:2:2。据韩润生等^[1]昭通铅锌矿床成矿压力在 $352 \times 10^5 \sim 661 \times 10^5 \text{ Pa}$, 主要集中在 $500 \times 10^5 \text{ Pa}$ 左右, 故假定压力均为 $500 \times 10^5 \text{ Pa}$ 。将以上假设代入表3中pH一栏可得到 $\log[\text{金属}]$ 和 $\log[HS^-]$, 再根据Pb、Zn、Fe间比例可将 $\log[\text{金属}]$ 转化为 $\log[Pb^{2+}]$, 对于pH-log $[HS^-]$ 只有36、37、40、43、46能求出关系式, 由表3可得到图6和图7。

5 结果讨论

对比不同温度下的pH-logf_o相图(图5), 可以看出:

(1)铅、锌各种存在形式的pH-logf_o稳定区域大致重叠, 尤其是闪锌矿和方铅矿稳定区域几乎一致, 即闪锌矿稳定的区域同时也是方铅矿的稳定区, 且二者均有较大的稳定场。因此, 铅锌元素地球化学性质的相似性是导致闪锌矿和方铅矿共生的重要原因。而溶解度等值线则表明闪锌矿的溶解度大于方铅矿, 因此当溶液中铅、锌浓度大致相当且铅浓度达到饱和时, 锌很可能还没有饱和, 所以铅的沉淀范围略宽于锌(如: 当 $T = 473 \text{ K}$, 方铅矿沉淀的pH范围为5~8, 闪锌矿为5.3~7.4), 当铅沉淀

时锌还可以在热液中继续迁移, 这就造成了铅锌的分异。

(2)以 $T = 473 \text{ K}$ 为例, 此时的中性值为 $pH = 5.65$, 在含硫和氯的体系中, 酸性至近中性条件($pH < 5.3$)下, 铅锌以氯络合物为主要存在形式, 而在碱性条件($pH > 8$)下, 铅锌以硫氢络合物为主要存在形式, 中性附近($5 < pH < 8$)则是铅锌硫化物的沉淀稳定区。所以, 在热液运移过程中, 当铅锌以氯络合物形式迁移时, 热液由酸性变为弱酸性-弱碱性使硫化物析出; 当铅锌以硫氢络合物形式迁移时, 热液由碱性变为弱碱性-弱酸性使硫化物析出, 所以闪锌矿和方铅矿沉淀从弱碱性-弱酸性热液中析出, 且是由于热液性质发生突变而导致。

并且随温度降低, 硫化物沉淀的范围向酸性增大方向移动, 在 523 K 、 473 K 、 423 K 、 373 K 下, 硫化物沉淀的pH区间分别为(6, 9), (5, 8), (4.1, 7.1), (3.1, 6.1), 即温度每下降 50 K , 硫化物沉淀的pH降低一个单位, 所以当热液温度低于 423 K 时硫化物从酸性溶液中析出, 当热液温度大于 473 K 时硫化物从碱性溶液中析出。

这也就是闪锌矿和方铅矿从何种溶液中析出产生争论的主要原因。朱赖民^[26]用Crerar(1978)提出的pH计算公式得到底苏铅锌矿床的pH为4.42~4.55, 周朝宪^[27]得到 250°C 、 69 MPa 和 $C_{K^+} = 0.89$ 条件下会泽铅锌矿的pH值为4.9~5.3而认为是从酸性溶液中析出, 而张振亮^[28]则认为从碱性溶液中析出(用围岩蚀变的方法得出会泽铅锌矿床的pH值为中性-弱碱性)。

(3)一定温度下, pH升高一个单位, 溶解度降低, 溶解度下降约2个数量级, 即酸性条件下溶解的金属离子是碱性条件下的 $10 \sim 100$ 万倍。

(4)温度降低, 闪锌矿和方铅矿稳定的logf_o降低, 降温有利于硫化物析出, 从 523 K 、 473 K 、 423 K 、 373 K , 硫化物沉淀的logf_o区间分别为(-43.4, -29.3), (-48.6, -35.9), (-55.5, -39.8), (-63.1, -54.5), 即温度每下降 50 K , 硫化物沉淀的logf_o降低5~8个数量级。

所以, 对于铅、锌的氯和硫络合物, 温度降低, 配位体浓度减小, 氧逸度升高都将使闪锌矿和方铅矿沉淀, 所不同的是pH升高, 氯配合物沉淀, 而硫氢配合物则在pH降低时发生沉淀。

表2 毛坪铅锌矿 pH-log a 相图中涉及的化学反应方程式
Table 2 Equation of chemical reaction of pH-log a in the Maoping Pb-Zn deposit

编号	反应方程式	编号	反应方程式	编号	反应方程式
(36)	$H_2S=HS^-+H^+$	(37)	$HS^-=S^{2-}+H^+$	(38)	$Zn^{2+}+S^{2-}=ZnS$
(39)	$Pb^{2+}+S^{2-}=PbS$	(40)	$Zn^{2+}+H_2S=ZnS+2H^+$	(41)	$Zn^{2+}+HS^-=ZnS+H^+$
(42)	$Pb^{2+}+H_2S=PbS+2H^+$	(43)	$Pb^{2+}+HS^-=PbS+H^+$	(44)	$Fe^{2+}+S^{2-}+H_2S=FeS_2+H_2$
(45)	$Fe^{2+}+2H_2S=FeS_2+H_2+2H^+$	(46)	$Fe^{2+}+HS^-+H_2S=FeS_2+H_2+H^+$		

结合韩润生^[2]对昭通铅锌矿床流体包裹体的液相成分及成矿期次、矿物生成顺序的研究,在热液成矿期与闪锌矿、方铅矿共生的方解石和白云石流体包裹体中,Cl⁻含量远大于SO₄²⁻含量,甚至未检测到SO₄²⁻,而且昭通铅锌矿床具有特高的品位(Pb+Zn: 25%~35%,部分超过60%),因此推断昭通铅锌矿床的铅锌在热液中只能以氯络合物形式迁移才

能搬运如此巨量的金属离子,且热液由酸性变为弱酸-弱碱性时闪锌矿和方铅矿析出。

从图6、7可以得到以下认识:

(1) 黄铁矿、闪锌矿、方铅矿组合在很大的pH范围内均可共生,其控制因素主要取决于一定温度下的金属离子活度。只有当log $a_{HS^-}>-6.6(T=373\text{ K})$ 和log $a_{HS^-}>-4.3, pH>9.7(T=373\text{ K})$ 时,黄铁矿、闪锌

表3 不同温度下的pH与离子活度的关系式
Table 3 The relational expression of pH-log a at different temperatures

反应 编号	T=373 K		T=423 K	
	pH	log[Pb ²⁺]	pH	log[Pb ²⁺]
(36)	log[HS ⁻]+6.6	pH=5.6	log[HS ⁻]+7.1	pH=6.1
(37)	log[S ²⁻]-log[HS ⁻]+11.7	pH=10.7	log[S ²⁻]-log[HS ⁻]+11.3	pH=10.3
(38)	log[S ²⁻]+log[Zn ²⁺]=-22.4	-20.7	log[S ²⁻]+log[Zn ²⁺]=-21.6	-19.9
(39)	0.5×(-4.2-log[Zn ²⁺])	(0, -4.5)(6, -16.5)	0.5×(-3.2-log[Zn ²⁺])	(0, -3.5)(6, -15.5)
(40)	-10.7-log[Zn ²⁺]-log[HS ⁻]	(0, -10)(6, -16.0)	-10.3-log[Zn ²⁺]-log[HS ⁻]	(0, -9.6)(6, -15.6)
(41)	log[S ²⁻]+log[Pb ²⁺]=-24	-22	log[S ²⁻]+log[Pb ²⁺]=-22.3	-20.3
(42)	0.5×(-5.7-log[Pb ²⁺])	(0, -5.7)(6, -17.7)	0.5×(-3.9-log[Pb ²⁺])	(0, -3.9)(6, -15.9)
(43)	-2.3-log[Pb ²⁺]-log[HS ⁻]	(0, -11.3)(6, -17.3)	-11.0-log[Pb ²⁺]-log[HS ⁻]	(0, -10.0)(6, -16.0)
(44)	-22.4-log[Fe ²⁺]-log[S ²⁻]	-20.7	-21.5-log[Fe ²⁺]-log[S ²⁻]	-19.8
(45)	0.5×(-7.7-log[Fe ²⁺])	(0, -8.0)(6, -20.0)	0.5×(-5.9-log[Fe ²⁺])	(0, -6.2)(6, -18.2)
(46)	-10.8-log[Fe ²⁺]-log[HS ⁻]	(0, -10.1)(6, -16.1)	-10.3-log[Fe ²⁺]-log[HS ⁻]	(0, -9.6)(6, -16.6)
反应 编号	T=473 K		T=523 K	
	pH	log[Pb ²⁺]	pH	log[Pb ²⁺]
(36)	log[HS ⁻]+7.6	pH=6.6	log[HS ⁻]+7.6	pH=6.6
(37)	log[S ²⁻]-log[HS ⁻]+11.4	pH=10.4	log[S ²⁻]-log[HS ⁻]+11.4	pH=10.4
(38)	log[S ²⁻]+log[Zn ²⁺]=-21.7	-19.7	log[S ²⁻]+log[Zn ²⁺]=-21.7	-19.7
(39)	0.5×(-2.7-log[Zn ²⁺])	(0, -3.0)(6, -15.0)	0.5×(-2.7-log[Zn ²⁺])	(0, -3.0)(6, -15.0)
(40)	-10.3-log[Zn ²⁺]-log[HS ⁻]	(0, -9.6)(6, -15.6)	-10.3-log[Zn ²⁺]-log[HS ⁻]	(0, -9.6)(6, -15.6)
(41)	log[S ²⁻]+log[Pb ²⁺]=-22.3	-20.3	log[S ²⁻]+log[Pb ²⁺]=-22.3	-20.3
(42)	0.5×(-3.2-log[Pb ²⁺])	(0, -3.2)(6, -15.2)	0.5×(-3.2-log[Pb ²⁺])	(0, -3.2)(6, -15.2)
(43)	-10.8-log[Pb ²⁺]-log[HS ⁻]	(0, -9.8)(6, -15.8)	-10.8-log[Pb ²⁺]-log[HS ⁻]	(0, -9.8)(6, -15.8)
(44)	-21.6-log[Fe ²⁺]-log[S ²⁻]	-19.6	-21.6-log[Fe ²⁺]-log[S ²⁻]	-19.6
(45)	0.5×(-5.0-log[Fe ²⁺])	(0, -5.3)(6, -17.3)	0.5×(-5.0-log[Fe ²⁺])	(0, -5.3)(6, -17.3)
(46)	-10.1-log[Fe ²⁺]-log[HS ⁻]	(0, -9.4)(6, -15.4)	-10.1-log[Fe ²⁺]-log[HS ⁻]	(0, -9.4)(6, -15.4)

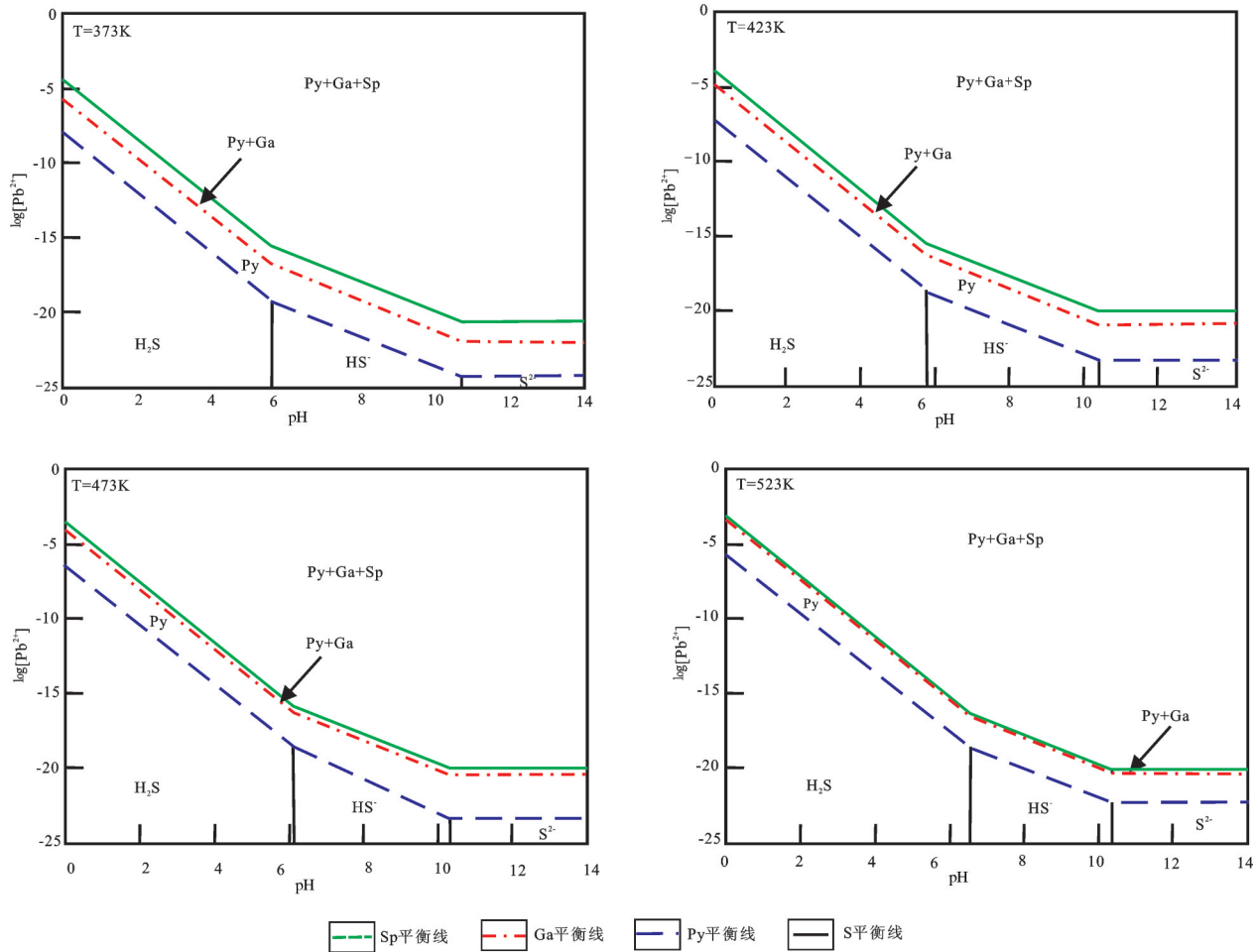


图6 pH-log[Pb²⁺]相图

缩写: Py—黄铁矿; Sp—闪锌矿; Ga—方铅矿

Fig. 6 The pH-log[Pb²⁺] facies map at main temperatures

Abbreviation: Py—Pyrite; Sp—Sphalerite; Ga—Galena

矿、方铅矿组合在酸性范围内不稳定, 分别主要以 H₂S 和 S²⁻形式存在。

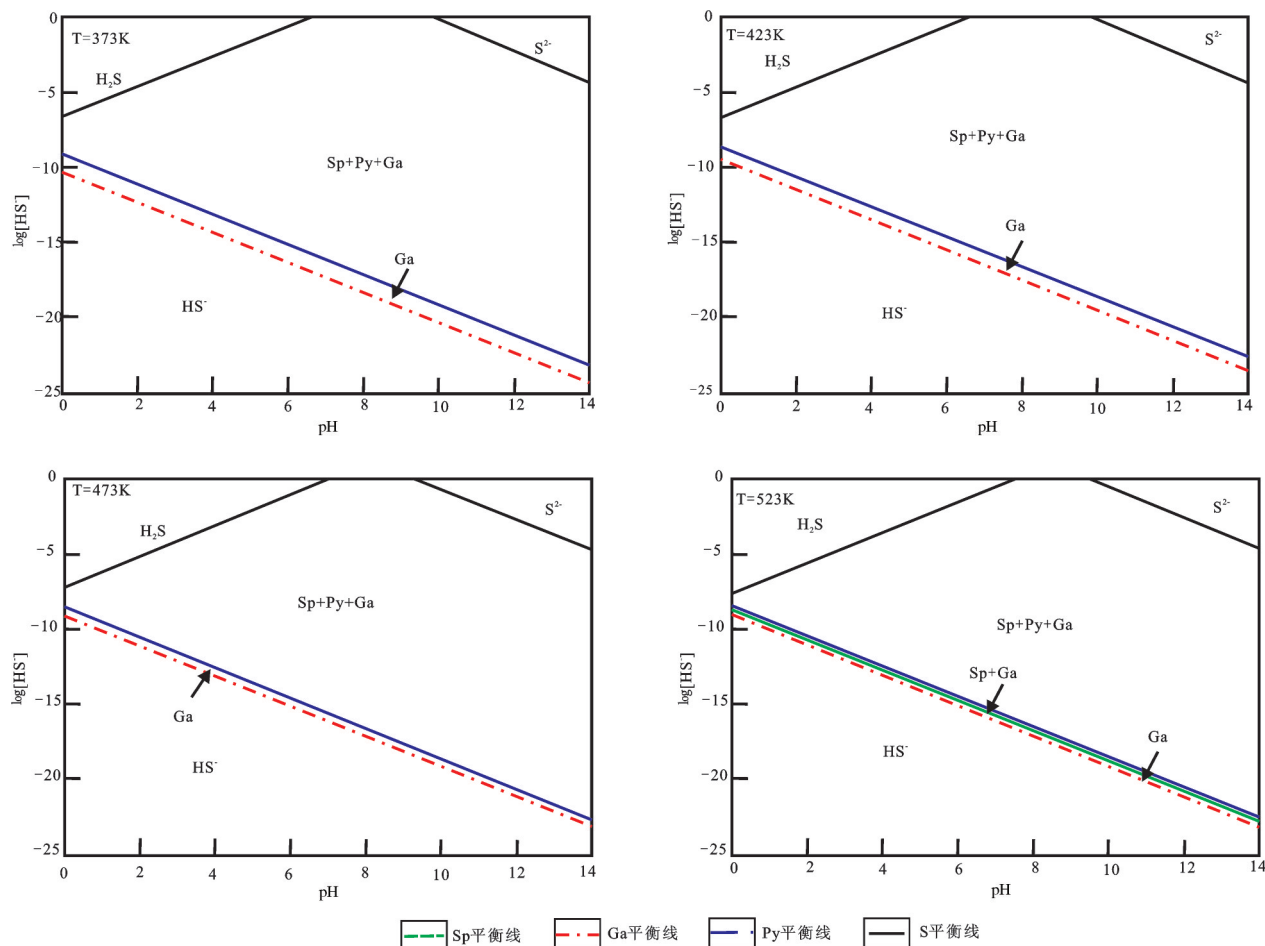
(2) 在同一温度同一金属离子或 HS⁻ 活度下, 金属硫化物易在碱性条件下析出。

(3) 在 pH-loga 相图中, 硫化物析出顺序为 Py→Ga→Sp; 在 pH-log[HS⁻]相图中, 硫化物析出顺序为 Ga→Py+Sp, 即黄铁矿和闪锌矿形成所需的 HS⁻ 活度相近, 这可能是形成含铁闪锌矿的原因之一。

(4) 温度降低, 形成硫化物所需的金属离子活度和 HS⁻ 活度减小, 降温有利于硫化矿物的形成。

结合氧硫逸度对铅锌共生分异制约的研究^[29], 即温度下降矿物沉淀的 logf_{O₂}-logf_{S₂} 值随之减小, 氧化还原作用趋弱, 矿物稳定范围向硫化物和氧化物

方向移动, 即相同氧硫逸度条件下降温有利于金属硫化物的沉淀; 闪锌矿形成所需的 logf_{O₂}、logf_{S₂} 最低, 其次依次是方铅矿、黄铁矿, 相图中三者所占区块存在包含关系, 即黄铁矿⊆方铅矿⊆闪锌矿, 因此造成了铅锌的共生分异, 最终形成了从矿体底部到顶部的垂向矿物组合分带, 而溶解度等值线却表明闪锌矿溶解度大于方铅矿, 也就是说当溶液中铅、锌浓度大致相当时, 方铅矿应早于闪锌矿析出, 这似乎与氧硫逸度所得结论相矛盾。其实不然, 矿床的形成是一个很复杂的过程, 受多种物理化学条件的综合制约, 当某一个或某几个条件满足时, 必然有一个条件成为主导因素, 在昭通铅锌矿床就是多因素协同作用的结果。

图7 pH-log[HS⁻]相图

缩写: Py—黄铁矿; p—闪锌矿; Ga—方铅矿

Fig.7 The pH-log[HS⁻] facies map at main temperature

Abbreviation: Py—Pyrite; Sp—Sphalerite; Ga—Galena

由此可以推断: 昭通铅锌矿床成矿热液中携带了巨量铅、锌离子, 且主要以氯络合物形式进行迁移, 当热液不断向上运移时, 初始时热液温度相对较高、pH较低, 沉积成岩期形成的黄铁矿发生重结晶形成粗晶黄铁矿, 且酸性条件下(图5), 黄铁矿形成所需的离子活度最低而最先析出; 随热液运移压力释放挥发组分从溶液中不断析出, HF、HCl、H₂O等的减少使剩余溶液碱性增高, H₂S溶解度随温度降低增加, 环境氧逸度不断降低, 当pH为近中性时, 开始有少量方解石析出, 当变为弱碱性时, 由于热液中铅、锌含量巨富, 远远超过了二者络合物的溶解度。此时, 氧硫逸度成为控制矿物沉淀的主要因素, 闪锌矿将首先沉淀成矿, 同时交代黄铁矿, 形

成闪锌矿晶体中微小的黄铁矿包体, 由于弱碱性条件下黄铁矿沉淀所需的金属离子活度和硫氢根离子活度都与闪锌矿非常相近, 但却未达到黄铁矿沉淀所需的logf_{O₂}、logf_{S₂}, 流体中大量铁离子较易进入闪锌矿晶格或围岩的白云石晶格中, 因而此阶段形成的闪锌矿颜色较深, 围岩蚀变为铁白云石, 之后随热液中铁离子浓度降低, 铁离子要进入闪锌矿晶格将变得越来越难, 形成的闪锌矿颜色也会逐渐变浅; 当温度进一步降低, 一方面logf_{O₂}、logf_{S₂}逐渐升高, 另一方面矿物沉淀所需达到的logf_{O₂}、logf_{S₂}降低, 方铅矿随之沉淀; 当最终达到黄铁矿沉淀的logf_{O₂}、logf_{S₂}时, 大量黄铁矿从热液中析出, 形成的黄铁矿颗粒较细。这样不但形成了矿体从底部到

顶部矿物组合的分异现象,大致为粗晶黄铁矿→深色闪锌矿+石英+铁白云石→褐色-玫瑰色闪锌矿+方铅矿+黄铁矿→细晶黄铁矿+方解石+白云石,更造就了昭通铅锌矿品位如此之高并成为世界最富铅锌矿床之一。

6 结 语

矿床的形成是一个复杂的多期次、多阶段的动力学过程,除成矿元素本身的地球化学性质外,还受热液物理化学条件的明显制约。如热液的温度、压力、pH、Eh、logf_{o2}、logf_{s2}、组分浓度等多个因素的综合作用。如昭通铅锌矿是在pH、logf_{o2}、logf_{s2}为主要控制条件下多因素协同作用的结果。

虽然本文利用热力学相图成功解释了昭通铅锌矿床独具特色的矿物分带这一地质特征,但还停留在理论计算的定性-半定量阶段,对于解释滇东北地区流体中铅锌迁移和沉淀机制还需要进一步深化,还需补充模拟实验和相关实验数据以佐证上述结论的定量化证据。

致谢: 审稿专家及编辑部杨艳老师对论文提出了宝贵修改意见,在此一并致以诚挚的谢意!

参考文献(References):

- [1] 张长青, 芮宗瑶, 陈毓川, 等. 中国铅锌矿资源潜力和主要战略接续区[J]. 中国地质, 2013, 40(1): 248-272.
Zhang Changqing, Rui Zongyao, Chen Yuchuan, et al. The main successive strategic bases of resources for Pb-Zn deposits in China[J]. Geology in China, 2013, 40(1): 248-272(in Chinese with English abstract).
- [2] 韩润生, 邹海俊, 胡彬, 等. 云南毛坪铅锌(银、锗)矿床流体包裹体特征及成矿流体来源[J]. 岩石学报, 2007, 23(9): 2109-2118.
Han Runsheng, Zou Haijun, Hu Bin, et al. Features of fluid inclusions and sources of ore-forming fluid in the Maoping carbonate-hosted Zn-Pb-(Ag-Ge) deposit, Yunnan, China[J]. Acta Petrologica Sinica, 2007, 23(9): 2109-2118(in Chinese with English abstract).
- [3] Anderson G M. The hydrothermal transport and deposition of galena and sphalerite near 100°C[J]. Econ. Geol., 1973, 68: 480-492.
- [4] Anderson G M. Precipitation of Mississippi Valley-Type ores[J]. Econ. Geol., 1975, 70: 937-942.
- [5] Nriagu J O. Studies in the system PbS-NaCl-H₂S-H₂O: Stability of lead(II) thiocomplexes at 90°C[J]. Chemical Geology, 1971, 8: 299-310.
- [6] Nriagu J O, Anderson G M. Stability of the lead(II) chloride complexes at elevated temperatures[J]. Chemical Geology, 1971, 7: 171-183.
- [7] Bourcier W L, Barnes H L. Ore Solution Chemistry-VII. Stability of chloride and bisulfide complexes of zinc to 350°C[J]. Econ. Geol., 1987, 82: 1839-1863.
- [8] Ruaya J R, Seward T M. The stability of chlorozinc(II) complexes in hydrothermal solutions up to 350°C[J]. Geochim Cosmochim Acta, 1986, 50: 651-661.
- [9] Seward T M. The formation of lead(II) chloride complexes to 300°C: a spectrophotometric study[J]. Geochim Cosmochim Acta, 1984, 48: 121-134.
- [10] Barrett T J, Anderson G M. The solubility of sphalerite and galena in 1-5M NaCl solutions to 300°C[J]. Geochim Cosmochim Acta, 1988, 52: 813-820.
- [11] Mark H. Reed, James Palandri. Sulfide mineral precipitation from hydrothermal fluids[J]. Reviews in Mineralogy & Geochemistry, 2006, 61: 609-631.
- [12] 尚林波, 樊文苓, 邓海琳, 等. 热液中银、铅、锌共生分异的实验研究[J]. 矿物学报, 2003, 23(1): 31-35.
Shang Linbo, Fan Wenlin, Deng Hailin, et al. An experiment study on paragenesis and separation of silver, lead and zinc hydrothermal solutions[J]. Acta Mineralogica Sinica, 2003, 23(1): 31-35(in Chinese with English abstract).
- [13] 尚林波, 樊文苓, 胡瑞忠, 等. 热液中银、铅、锌共生分异的热力学探讨[J]. 矿物学报, 2004, 24(1): 81-86.
Shang Linbo, Fan Wenlin, Hu Ruizhong, et al. A thermodynamic study on paragenesis and separation of silver, lead and zinc hydrothermal solutions[J]. Acta Mineralogica Sinica, 2004, 24(1): 81-86(in Chinese with English abstract).
- [14] 李小伟, 莫宣学, 赵志丹. 低温平衡ZnS-PbS-FeS-H₂S四组分体系的热力学分析[J]. 岩石学报, 2010, 26(10): 3153-3157.
Li Xiaowei, Mo Xuanxue, Zhao Zhidan. Calculated low-temperature phase equilibria in system ZnS-PbS-FeS-H₂S[J]. Acta Petrologica Sinica, 2010, 26(10): 3153-3157(in Chinese with English abstract).
- [15] Worley B, Powell R. Making Movies: Phase diagrams changing in pressure temperature composition and time[J]. Geological Society of London of Special Publications, 1998, 138: 269-280.
- [16] Powell R, Holland T J B. An internally consistent dataset with uncertainties and correlations: 3. Applications to geobarometry, worked examples and a computer program[J]. Journal of Metamorphic Geology, 1988, 6(2): 173-204.
- [17] Boudreau A E. PELE: A version of the MELTS software program for the PC platform[J]. Computer and Geosciences, 1999, 25: 201-203.
- [18] 韩润生, 胡煜昭, 王学琨, 等. 滇东北富锗银铅锌多金属矿集区矿床模型[J]. 地质学报, 2012, 86(2): 280-294.
Han Runsheng, Hu Yuzhao, Wang Xuekun, et al. Mineralization model of Rich Ge-Ag-Bearing Zn-Pb polymetallic deposit

- concentrated district in northeastern Yunnan, China[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2012, 86(2): 280–294(in Chinese with English abstract).
- [19] 文德潇, 韩润生, 吴鹏, 等. 云南会泽H2T型铅锌矿床蚀变白云岩特征及岩石-地球化学找矿标志[J]. *中国地质*, 2014, 41(1): 235–245.
- Wen Dexiao, Han Runsheng, Wu Peng, et al. Altered dolomite features and petro-geochemical prospecting indicators in the Huize lead-zinc deposit[J]. *Geology in China*, 2014, 41(1): 235–245(in Chinese with English abstract).
- [20] 柳贺昌, 林文达. 滇东北铅锌银矿床规律研究[M]. 昆明: 云南大学出版社, 1999: 1–419.
- Liu Hechang, Lin Wenda. *Metallogenic Regularity Research of the Pb-Zn Deposits in Northeastern Yunnan*[M]. Kunming: Yunnan University Press: 1999: 1–419(in Chinese with English abstract).
- [21] 邹海俊, 韩润生, 胡彬, 等. 云南昭通毛坪铅锌矿床成矿物质来源的新证据——NE向断裂构造岩微量元素R型因子分析结果[J]. *地质与勘探*, 2004, 40(5): 43–48.
- Zou Haijun, Han Runsheng, Hu Bin, et al. New evidences of origin of metallogenic materials in the Maoping Pb-Zn ore deposit, Zhaotong, Yunnan: R-factor analysis results of trace elements in NE-extending fractural tectonited. *Geology and Prospecting*, 2004, 40(5): 43–48(in Chinese with English abstract).
- [22] 林传仙, 白正华, 张哲儒. 矿物及有关化合物热力学数据手册[M]. 北京: 科学出版社, 1985: 50–148, 335–345.
- Lin Zhuanxian, Bai Zhenghua, Zhang Zheru. *The Thermodynamic Manual Book of Minerals and Related Compounds* [M]. Beijing: Science Press, 1985: 50–148, 335–345 (in Chinese).
- [23] Johnson J W. SUPCRT92: A software package for calculating the standard molar aqueous species and reactions from 1 to 5000 bar and 0 to 1000°C[J]. *Computer and Geosciences*, 1992, 18: 899–947.
- [24] 邱文龙. 云南昭通铅锌矿床流体地球化学研究[D]. 昆明理工大学硕士学位论文, 2013.
- Qiu Wenlong. *Study on Fluid Geochemistry in Zhaotong Lead-Zinc Deposit, Yunnan*[D]. Kunming University of Sciences and Technology, 2013(in Chinese with English abstract).
- [25] 胡彬, 韩润生. 毛坪铅锌矿构造控矿及找矿方向[J]. *云南地质*, 2003, 22(3): 295–303.
- Hu Bin, Han Runsheng. The ore-controlling structure and ore-prospecting direction of Maoping lead-zinc deposit[J]. *Yunnan Geology*, 2003, 22(3): 295–303(in Chinese with English abstract).
- [26] 朱赖民, 袁海华. 论底苏铅锌矿床成矿物理化学条件[J]. *成都理工大学学报*, 1995, 22(04): 15–21.
- Zhu Laimin, Yuan Haihua. On ore-forming physical-chemical conditions of the Disu lead-zinc deposit[J]. *Journal of Chengdu Institute of Technology*, 1995, 22(04): 15–21(in Chinese with English abstract).
- [27] 周朝宪. 滇东北麒麟厂锌铅矿床成矿金属来源, 成矿流体特征和成矿机理研究[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 1998, 17(1): 34–36.
- Zhou Chaoxian. The source of mineralizing metals, geochemical characterization of ore-forming solution, and metallogenic mechanism of Qilingchang Pb-Zn deposit, northeastern Yunnan Province, China[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 1998, 17(1): 34–36(in Chinese with English abstract).
- [28] 张振亮, 黄智龙, 饶冰, 等. 铅锌矿床中铅锌硫化物真的是从酸性溶液中析出?——以云南会泽铅锌矿床为例[J]. *矿物学报*, 2006, 26(01): 53–58.
- Zhang Zhenliang, Huang Zhilong, Rao Bing, et al. Are lead sulphides and zinc sulphides of lead-zinc ore deposits precipitation from acidic solutions? A discussion on the ore-forming fluid of Huize lead-zinc ore deposit, Yunnan Province[J]. *Acta mineralogica sinica*, 2006, 26(01): 53–58(in Chinese with English abstract).
- [29] 张艳, 韩润生, 吴鹏, 等. 云南昭通H2T型铅锌矿床铅锌共生分异的氧硫逸度制约[J]. *大地构造与成矿学*, 2014, 38(4): 898–907.
- Zhang Yan, Han Runsheng, Wu Peng, et al. The restrictions of f_{O_2} and f_{S_2} for Pb-Zn paragenesis and separation of the Huize type lead-zinc deposit in Zhaotong, Yunnan[J]. *Geotectonica et Metallogenia*, 2014, 38(4): 898–907(in Chinese with English abstract).