

浙东脉状铅锌矿地球化学热力学研究

刘慧芳 岳书仓

(合肥工业大学地质系)

内容提要: 浙东脉状铅锌矿主要赋存于侏罗纪—白垩纪火山碎屑岩中,成矿地质条件相似。本文在对典型矿区主要成矿阶段矿物组合、成矿温度、矿液成分研究的基础上,对成矿的其它物理化学条件,如 pH 、 f_{O_2} 、 f_{S_2} 等作了热力学分析与计算,并结合主要矿石矿物的溶解度资料,计算与分析了成矿过程中主要成矿元素的搬运形式及富集机理。

主题词: 脉状铅锌矿 成矿物理化学条件 热力学分析 浙东

区域地质及矿床地质特征

浙东位于环太平洋(西岸)构造岩浆带的外带。区内中生代火山岩系发育,基底为一套变质岩系。中生代火山岩系分布受北东向及北北东向两组基底构造的控制。近南北向断裂多位于断陷盆地边缘,常为控矿构造。区内岩浆活动以燕山期为主,金属矿化多与该期酸性岩浆活动有关。

区内脉状铅锌矿以储家、傲岗、大岭口、五部等四个矿床为代表。矿区出露地层为上侏罗统至白垩系。含矿地层主要为上侏罗统。矿体主要受断裂构造控制,呈脉状,少部分受层间构造控制,呈似层状或透镜状。根据矿物共生组合及流体包裹体研究,可将矿化与蚀变划分为三期。第一期以石榴子石、透闪石、绿帘石、钾长石、磁铁矿、黄铁矿、赤铁矿等为主,很少形成有意义的铅锌矿化。有经济意义的铅锌等矿化一般出现在第二期和第三期,其矿物组合列于表1。

表1 区内代表性矿床主要成矿期矿物组合

Table 1. Mineral assemblages of the main stage mineralization in typical ore deposits of this area

矿床	成矿期及矿物组合	
	第二期(II)	第三期(III)
傲岗	闪锌矿、方铅矿、黄铁矿、赤铁矿、辉银矿、黄铜矿、斑铜矿、石英、冰长石、绿泥石、绢云母	方铅矿、闪锌矿、石英、高岭石、方解石
五部	黄铁矿、闪锌矿、方铅矿、黄铜矿、辉银矿、辉银矿、蔷薇辉石、绿帘石、绿泥石、石英、绢云母、菱锰矿、萤石	方铅矿、闪锌矿、菱锰矿、方解石、绿泥石、石英、绢云母
储家	闪锌矿、方铅矿、石英、磁黄铁矿、斑铜矿、辉银矿、萤石、绢云母	方铅矿、闪锌矿、石英、萤石、方解石、菱锰矿、绢云母
大岭口	闪锌矿、方铅矿、黄铁矿、毒砂、黄铜矿、银黝铜矿、脆银矿、深红银矿、菱锰矿	方铅矿、闪锌矿、脆银矿、深红银矿、自然金、菱锰矿、石英、萤石、方解石、绢云母

成矿物理化学参数

(一) 成矿温度

根据对各矿区石英、闪锌矿、萤石中流体包裹体的均一温度测定, 相应成矿期的成矿温度大致相近, II 期约为270—330℃, III 期为200℃左右(表2)。

表2 流体包裹体均一温度测定

Table 2. Homogenization temperatures of fluid inclusions

矿区	样品号	测定矿物	成矿期	测定个数	温度范围(℃)	平均值(℃)
微岗	O-2、O-3、 O-23、O-24、 O-26、O-32	石英	II	70	270—350	315
			III	90	180—230	200
五部	W-7、W-54、 W-10、W-1、 W-11	石英、闪锌矿	II	14	280—330	310
			III	18	180—210	200
大岭口	DD-11、 DTC-93、 DT-2、DP-4	石英、闪锌矿	II	10	290—350	300
			III	11	180—220	200
储家	C-2、C-70、 C-29、C-3、 C-79	石英、萤石、闪锌矿	II	28	260—320	290
			III	13	140—210	180

(二) 矿液盐度及成分

矿石样品中的流体包裹体以气液型为主。根据石英、闪锌矿、萤石中气液包裹体的冷冻温度, 测得各矿区矿液的盐度范围如表3。各矿区相应成矿期的盐度范围大致相似, II 期约为7—11质量%NaCl, III 期约为3—4质量%NaCl。

部分样品流体包裹体液相及气相成分分析结果列于表4和表5。流体包裹体类型主要为Na-K-Ca-Cl型, 各矿区相应成矿期无较大差别。气体成分中以H₂O为主, 其次为CO₂。

表3 流体包裹体盐度测定

Table 3. Salinities of fluid inclusions

矿床	样品号	测定矿物	测定个数	成矿期	盐度范围(质量%NaCl)	平均(质量%NaCl)
微岗	O-2、O-3、 O-32、O-24	石英	19	II	7.4—9.1	7.8
				III	3.1—3.7	3.4
五部	W-54、 W-57	石英、闪锌矿	9	II	8.4—10.9	9.2
				III	2.9—4.0	3.4
大岭口	DT-2、 DP-4	石英、闪锌矿	8	II	9.6—11.2	10.8
				III	3.1—4.2	3.7
储家	C-70、 C-29、C-3	石英、萤石、闪锌矿	20	II	7.4—11	9
				III	2.7—3.9	3.5

表 4 流体包裹体液相成分分析(mg/kg样品)

Table 4. Liquid phase analyses of fluid inclusions (mg/kg sample)

矿床	成矿期	样号	测试矿物	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	F ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
储家	Ⅱ	C-29	石英	12.4	578	244.8	238.0	12.4	51.0	1431.2	90.7
	Ⅲ	C-3	石英	5.8	1854.7	194.0	2086.5	153.1	126.2	4945.0	233.0
傲岗	Ⅱ	O-2	石英	6.6	439.4	206.6	287.0	28.0	7.7	802.1	274.9
	Ⅲ	O-6	石英	8.6	393.2	45.9	410.4	51.6	15.0	1292.8	56.8
	Ⅱ	O-7	石英	4.0	102.7	41.6	44.9	4.3	2.0	245.0	50.8
大岭口	Ⅱ	D-4	闪锌矿	0.1	352.9	152.4	265.0	4.2	12.2	936.4	(4510.0)
五部	Ⅱ	W-10	闪锌矿	3.5	635.0	323.7	274.0	7.3	15.3	1277.0	(1580.0)

注: 括号中测试值示样品可能有污染

表 5 流体包裹体气体成分分析(mg/kg样品)

Table 5. Gas composition of fluid inclusions (mg/kg sample)

矿床	成矿期	样号	测试矿物	CO ₂	H ₂	N ₂	CO	CH ₄	H ₂ O
储家	Ⅱ	C-29	石英	6.24	0.15	0.68	0.59	0.02	307.1
傲岗	Ⅱ	O-2	石英	49.2	2.02	25.8	1.63	24.74	207.45
	Ⅲ	O-6	石英	6.62	0.07	0.24	0.05	0.07	551.27

(三) 硫逸度 (f_{S_2})

根据对矿床形成温度的测定和分析, 可由特定矿物共生组合的 $\lg f_{S_2}$ - T 关系 (图 1) 及闪锌矿中的 FeS 含量 (表 6) 确定各矿区 f_{S_2} 的范围。图 1 中大部分数据取自 Barnes (1979), 辉银矿-深红银矿稳定界线据 Craig (1973)、Robie (1978)、Naumov (1974) 等的的数据计算。表 6 中 f_{S_2} 的计算数据按 Scott (1971) 公式:

$$\lg X_{Py} = 6.65 - 7340 \cdot T^{-1} - \frac{1}{2} \lg a_{S_2}$$

$$X_{Po} = 72.26695 - 15900.5 \times T^{-1} + 0.01448 \lg a_{S_2} - 0.38918 \times 10^8 \times T^{-2}$$

$$- 7205.5 \times T^{-1} \times \lg a_{S_2} - 0.34486 (\lg a_{S_2})^2$$

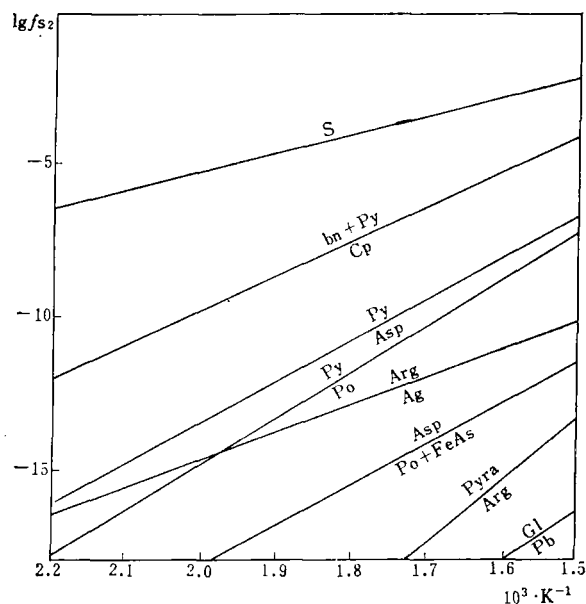
第Ⅱ、Ⅲ期成矿温度分别按 300℃ 与 200℃。

通过计算, 各矿床Ⅱ、Ⅲ成矿期的 $\lg f_{S_2}$ 范围如表 7。表 7 中的 f_{S_2} 范围同时确保该期内其它共生矿物的稳定。例如, 在确定的大岭口矿床成矿条件下, 方铅矿、闪锌矿、深红银矿等都是稳定的。

(四) 氧逸度 (f_{O_2})

f_{O_2} 主要从铁、锰、钙的矿物的稳定关系计算。所依反应式及平衡常数见表 8 中 (2) 至 (7) 式。

计算的主要依据是矿物组合中缺硫锰矿而存在菱锰矿、蔷薇辉石, 缺磁铁矿而存在赤铁矿等。傲岗矿床第Ⅲ成矿期 f_{O_2} 的计算还依据存在方解石而缺石膏。储家与大岭口矿床以缺乏石墨作为圈定 f_{O_2} 值的最低限。计算用 f_{CO_2} 根据 Holland (1965) 对热液矿床估算的 f_{CO_2} 范

图 1 $\lg f_{S_2}$ - T 矿物稳定关系图

Py—黄铁矿; bn—斑铜矿; Cp—黄铜矿; Asp—毒砂; Arg—辉银矿; Po—磁黄铁矿; Gl—方铅矿;
Pyra—深红银矿

Fig.1. $\lg f_{S_2}$ - T diagram showing mineral stability relationship.

Py—pyrite; bn—Bornite; Cp—Chalcopyrite; Asp—Arsenopyrite; Arg—Argentite; Po—Pyrrhotite;
Gl—Galena; Pyra—Pyrargyrite

表 6 闪锌矿的电子探针分析结果及计算的 $\lg f_{S_2}$ Table 6. Electron microprobe analyses of sphalerite and calculated $\lg f_{S_2}$

矿床	成矿期	样号	Zn (质量%)	Fe (质量%)	Mn (质量%)	Cd (质量%)	S (质量%)	总计 (质量%)	FeS (mol%)	$\lg f_{S_2}$	备注
五 部	II	W-D	65.5	1.05	0.12	0.38	32.27	99.32	0.02	-8.92	与黄铁矿共生
	II	W-433	62.5	1.67	0.9	0.39	33.92	99.38	0.019	-8.88	
	II	W-549	63.5	1.04	0.85	0.38	33.00	98.78	0.015	-8.68	
	III	W-4	65.2	0.30	0.28	0.44	32.93	98.97	0.005	-13.13	
	III	W-4-B	65.6	0.15	0.39	0.21	32.72	99.07	0.0027	-12.58	
储 家	III	C-9	60.32	5.37			32.75	98.44	0.094	-15.67	与黄铁矿共生
	III	C-9-12	61.74	4.56			32.48	98.78	0.0715	-15.44	
	II	C-22	51.9	13.9			33.4	99.2	0.2387	-11.49	与黄铁矿及磁黄 铁矿共生
	II	C-23	55.3	11.9			32.4	99.6	0.2012	-10.93	
大 岭 口	III	D-2	64.2	1.52	0.37	0.22	32.55	98.87	0.0272	-14.6	与黄铁矿共生
	III	D-8	65.1	0.68	0.36	0.18	0.33	99.32	0.012	-13.9	

(马鞍山矿山研究院测试)

表 7 主要矿床主要成矿期的 $\lg f_{S_2}$ 值
Table 7. $\lg f_{S_2}$ values of the main stage mineralization

矿床	成矿期	第 II 成矿期		第 III 成矿期	
		$\lg f_{S_2}$	计算依据	$\lg f_{S_2}$	计算依据
五 部		-8.7—-8.9	闪锌矿中FeS含量	-12.58—-13.13	闪锌矿中FeS含量
傲 岗		-7.1±	黄铜矿-黄铁矿-斑铜矿组合	-10.9±	黄铜矿-黄铁矿-斑铜矿组合
储 家		-10.0—-11.5	闪锌矿中FeS含量, 黄铁矿-磁黄铁矿组合	-15.44—-15.67	闪锌矿中FeS含量
大 岭 口		-10.3±	黄铁矿-毒砂组合	-13.9—-14.6	闪锌矿中FeS含量

表 8 计算用热力学数据
Table 8. Thermodynamic data used in calculation

反 应	$\lg K_i$			数 据 来 源
	200℃	300℃	350℃	
(1) $2Fe_3O_4 + \frac{1}{2}O_2(g) = 3Fe_2O_3$	19.72	15.0	13.3	Hass, Robie(1973)
(2) $3FeS_2 + 2O_2(g) = Fe_3O_4 + 3S_2(g)$	38.11	33.93	32.36	Helgeson(1969) (350℃值外插)
(3) $2FeS_2 + \frac{3}{2}O_2(g) = Fe_3O_4 + 3S_2(g)$	31.72	8.19	25.60	
(4) $MnS + CO_2 + \frac{1}{2}O_2 = MnCO_3 + \frac{1}{2}S_2$	15.57	11.1		Holland(1965)
(5) $MnS + SiO_2 + \frac{1}{2}O_2 = MnSiO_3 + \frac{1}{2}S_2$	14.53	11.8		
(6) $CaSO_4 + CO_2 = CaCO_3 + \frac{1}{2}S_2 + \frac{3}{2}O_2$	-64.94	-51.36		
(7) $CO_2 = C + O_2$	-43.58	-36		Robie等(1968)
(8) $MnCO_3 + SiO_2 = MnSiO_3 + CO_2$	-1	0.78		Holland(1965)
(9) $H_2S(aq) + \frac{1}{2}O_2(g) = H_2O(l) + \frac{1}{2}S_2(g)$	17.53	13.60		Helgeson(1969)
(10) $H_2S(aq) = H_2S(g)$	1.54	1.46		
(11) $H_2S(aq) = H^+ + HS^-$	-7.12	-8.12		Naumov等(1974)
(12) $HS^- = H^+ + S^{2-}$	-11.1	-11.7		
(13) $3O_2(g) + S_2(g) + 2H_2O(l) = 2H^+ + 2HSO_4^-$	108.19	84.01	75.4	Helgeson(1969)
(14) $HSO_4^- = SO_4^{2-} + H^+$	-4.49	-7.06	-9.2	
(15) $3KAlSi_3O_8 + 2H^+ = KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2 + 6SiO_2 + 2K^+$	9.8	8.42		Barnes(1979)
(16) $2KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2 + 2H^+ + 3H_2O(l) = 2Al_3Si_2O_7(OH)_4 + 2K^+$	7.04	5.44		Helgeson(1969)
(17) $H_2CO_3(表观) = H^+ + HCO_3^-$	-7.08	-8.86		Barnes(1979)

续表

反 应	lgK _i			数 据 来 源
	200℃	300℃	350℃	
(18) $\text{HCO}_3^- = \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	-10.73	-11.83		Barnes(1979)
(19) $\text{CaCO}_3 = \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	-11.37	14.10		
(20) $2\text{FeS} + \text{S}_2(\text{g}) = 2\text{FeS}_2$	31.72	28.19		
(21) $3\text{FeS} + 2\text{O}_2(\text{g}) = \text{Fe}_3\text{O}_4 + \frac{3}{2}\text{S}_2(\text{g})$	63.56		51.39	Helgeson(1969)
(22) $5\text{CuFeS}_2 + \text{S}_2(\text{g}) = 4\text{FeS}_2 + \text{Cu}_5\text{FeS}_4$	10.68		6.67	Schneeberg(1973)
(23) $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) = \text{H}^+ + \text{OH}^-$	-11.26		-11.04	Fisher等(1972)
(24) $2\text{Na}^+ + \text{SO}_4^{2-} = \text{Na}_2\text{SO}_4$	2.1		3.0	
(25) $\text{PbS} = \text{Pb}^{2+} + \text{S}^{2-}$	-21.89			Helgeson(1969)
(26) $\text{ZnS} = \text{Zn}^{2+} + \text{S}^{2-}$			-22.15	
(27) $\text{Pb}^{2+} + \text{Cl}^- = \text{PbCl}^+$	2.1			
(28) $\text{Pb}^{2+} + 2\text{Cl}^- = \text{PbCl}_2(\text{aq})$	2.6			Barnes(1979)
(29) $\text{Pb}^{2+} + 3\text{Cl}^- = \text{PbCl}_3^-$	3.0			
(30) $\text{Pb}^{2+} + 4\text{Cl}^- = \text{PbCl}_4^{2-}$	3.2			

围及菱锰矿-蔷薇辉石稳定关系得出。五部矿床第Ⅱ期矿化见菱锰矿-蔷薇辉石-石英共生,由 $\text{MnCO}_3 + \text{SiO}_2 = \text{MnSiO}_3 + \text{CO}_2$,可算得 $f_{\text{CO}_2} = 6 \text{ bar}$ (lgK见表8)。根据其它矿床蔷薇辉石较少产出的情况,认为第Ⅱ期矿化 $f_{\text{CO}_2} \geq 6 \text{ bar}$ 。Holland(1965)估计热液矿床300℃时的 f_{CO_2} 为1—100 bar。结合本区矿化深度较浅而压力较低的实际情况,Ⅱ期矿化计算用 f_{CO_2} 取为10 bar。200℃时,Holland对 f_{CO_2} 的估计范围为 10^{-2} — 10^2 bar ,菱锰矿-蔷薇辉石共生时 f_{CO_2} 为0.1 bar。但Ⅲ期普遍无蔷薇辉石产出,故 f_{CO_2} 应大于0.1 bar。同样结合区内矿化深度较浅的情况,将 f_{CO_2} 取值为0.1—1 bar。计算结果绘于等温lg f_{CO_2} -lg f_{S_2} 图上(图2、图3)。

(五) 总硫活度(ΣS)

根据Kullerud(1961)资料,在地质上有意义的pH值与 f_{O_2} 范围内,只有五种硫的溶解类型在热液中稳定。假定系统中这些溶解类型间的反应接近平衡,则硫的主要溶解类型的总活度可从表8中的(9)至(14)式计算,计算结果绘于图2、图3。算得储家、大岭口、五部矿床第Ⅱ期矿化的 ΣS 为 $10^{-1.5}$ — $10^{-2.5}$ (mol,下同)左右,第Ⅲ期 ΣS 为 10^{-3} — 10^{-4} 及 10^{-2} — 10^{-4} 。傲岗矿床第Ⅱ期矿化结合pH值考虑, $\Sigma\text{S} > 10^{-2}$ ($< 10^{-2}$ 有磁铁矿存在)及 $< 10^{-1}$ — 10^{-4} 。(为地质上有意义的 ΣS 最大值,据Barton等,1977),第Ⅲ期矿化 ΣS 为 10^{-2} — $\leq 10^{-3.5}$ 。由图2、图3也可看出,除傲岗矿床外,本区的成矿环境主要处于还原硫优势区。

据部分矿床包裹体成分分析(表4、表5),第Ⅱ期矿化总硫浓度为 10^{-1} — $10^{-1.5}$,第Ⅲ期为 10^{-2} ,与计算结果较为一致。

(六) 离子强度(I)

根据包裹体成分分析,矿液中 Na^+ 与 Cl^- 占较大优势。因此,I可从盐度分析结果计算(为

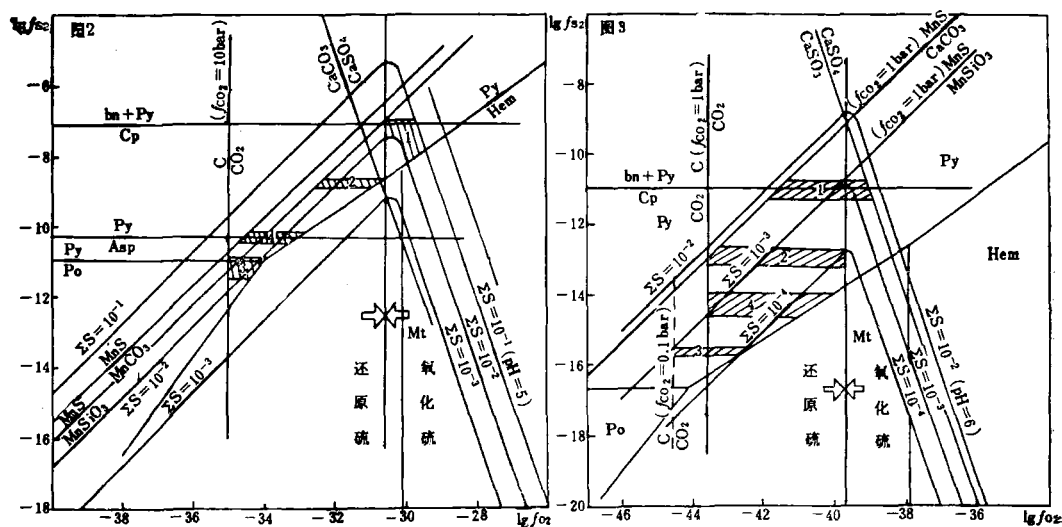


图 2 300°C 时 $\lg f_{S_2}$ - $\lg f_{O_2}$ 矿物稳定关系图 ($f_{CO_2} = 10 \text{ bar}$)

斜线区表示各矿床成矿条件区间(1—傲岗;2—五部;3—储家;4—大岭口);Mt—磁铁矿;Hem—赤铁矿;其它同图1

Fig. 2. $\lg f_{S_2}$ - $\lg f_{O_2}$ diagram showing mineral stability relationship at 300°C.

Hatched areas refer to mineralization intervals of typical deposits; 1-Aogang; 2-Wubu; 3-Chujia; 4-Dalingkou. Mt-Magnetite; Hem-Hematite; other symbols as for Fig. 1.

图 3 200°C 时 $\lg f_{S_2}$ - $\lg f_{O_2}$ 矿物稳定关系图

Fig. 3. $\lg f_{S_2}$ - $\lg f_{O_2}$ diagram showing mineral stability relationship at 200°C.

估计两价离子的影响,也用包裹体成分分析数据进行了 I 的计算,其结果与用盐度分析数据计算的约差 0.2,对以下 pH 值计算及溶解度等值线位置的计算的影响小于 0.1 pH 单位)。各矿床相应成矿期的盐度变化范围对 I 影响很小,分别按相同值计算。

第 II 期矿化盐度取 9 质量% NaCl,相当于 1.69 mol。300°C 时 NaCl 在相应溶液中的缔合度为 0.32 (Helgeson, 1969),得离解 NaCl 浓度为 1.15 mol。

$$I = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2 = 1.15$$

第 III 期盐度按 3.5 质量% NaCl, 200°C 相应溶液中 NaCl 缔合度为 0.061, 算得 I 为 0.583。

(七) pH 值

pH 值可利用表 8 中 (15)、(16) 反应式获得。其中 K^+ 浓度根据包裹体流体成分分析,结合缔合度计算得出。对于没有进行包裹体成分定量分析的矿床,由于各矿床相应成矿期的盐度一致, K/Na 原子比相似,故认为具相似的 K^+ 浓度。 γ_{K^+} 按修正的 Debye-Hückel 公式计算:

$$\lg \gamma_i = \frac{-A(T) Z_i^2 I^{1/2}}{1 + a_i(T) B(T) I^{1/2}} + B^\circ(T) I$$

式中 A 、 B° 、 B 的值取自 Helgeson (1969), a_i 据饶纪龙 (1979) (以下各节 γ_i 均如此计算)。

第 II 期矿化: m_{K^+} 为 0.1224, $a_{K^+} = 0.1224 \times 0.247 = 0.03$ 。算得钾长石-绢云母稳定界的 pH 值为 5.7, 绢云母-高岭石稳定界的 pH 值为 4.2。对于绢云母稳定的五部、大岭口、储家矿床,可确定 pH 值在 4.2—5.7 范围内。傲岗矿床冰长石与少量绢云母共生, pH 值约为

5.7左右。

第Ⅲ期矿化： m_{K^+} 约为0.019， $a_{K^+}=0.019 \times 0.485=0.009$ 。钾长石-绢云母稳定界的pH值为7，绢云母-高岭石稳定界的pH值为5.6。五部、大岭口、储家等矿床为绢云母稳定，pH值为5.6—7。

pH值也可以从方解石的稳定关系估算：

$$pH = \frac{K_1^2 K_2 \gamma_{Ca^{2+}} + m_{H_2CO_3} (\text{表观})}{2K_C \gamma_{HCO_3^-}}$$

式中 K_1 、 K_2 为 H_2CO_3 的第一、第二离解常数， K_C 为方解石的离解常数（见表8）， $m_{H_2CO_3}$ （表观）由包裹体气体分析测定。储家矿床第Ⅱ期矿液的 $m_{H_2CO_3}$ （表观）为0.46，算得pH值为5.7，即方解石在pH值大于5.7时稳定，位绢云母稳定区之外，与该期无方解石的产出一致。傲岗矿床第Ⅲ期矿液的 $m_{H_2CO_3}$ （表观）为0.276，算得pH值为5，由该期方解石与高岭石共生说明pH值在5—5.6范围内。

将各矿区pH值与 f_{O_2} 的范围示于等温 $\lg f_{O_2}$ -pH 图上（图4、图5），同时示出硫的各溶解类型的优势区。作图所用热力学数据见表8。

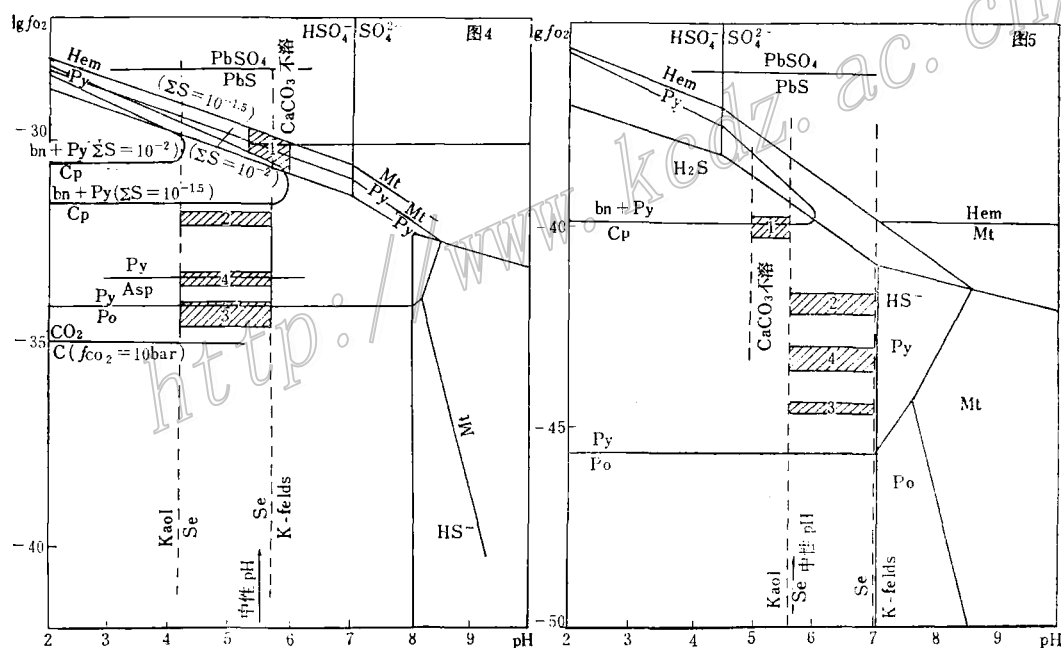


图4 300℃时 $\lg f_{O_2}$ -pH 矿物稳定关系图

$\Sigma S = 10^{-2}$ ； $a_{K^+} = 0.03$ ； $m_{H_2CO_3} = 0.46$ ； $I = 1.15$ ；Se—绢云母；Kaol—高岭石；K-felds—钾长石；其它同图1和图2

Fig.4. $\lg f_{O_2}$ -pH diagram showing mineral stability relationship at 300°C.

Se—Sericite; Kaol—Kaolinite; K-felds—Potash feldspar.

图5 200℃时 $\lg f_{O_2}$ -pH 矿物稳定关系图

$\Sigma S = 10^{-3}$ ； $a_{K^+} = 0.009$ ； $m_{H_2CO_3} = 0.46$

Fig.5. $\lg f_{O_2}$ -pH diagram showing mineral stability relationship at 200°C.

成矿元素的搬运与沉淀机理

(一) 溶解度计算

根据矿液成分范围的估计及一些溶解度实验和包裹体成分分析, 本区成矿金属的搬运形式以氯、硫络合物为主。通过对不同络合物产生的金属硫化物溶解度进行计算, 进一步确定氯、硫的相对作用。

1. 第Ⅱ成矿期闪锌矿的溶解度计算:

(1) 氯化物络合作用为主: 锌与氯络合产生的闪锌矿总溶解度 (ΣZn^{2+}) 从下式计算:

$$\Sigma Zn^{2+} = m_{Zn^{2+}} + \sum_{n=0}^4 \beta'_n (m_{Cl^-})^n$$

其中: $\beta'_1 = \beta_1 \left(\frac{\gamma_{Zn^{2+}} \gamma_{Cl^-}}{\gamma_{ZnCl^+}} \right)$, $\beta'_2 = \beta_2 \left(\frac{\gamma_{Zn^{2+}} (\gamma_{Cl^-})^2}{\gamma_{ZnCl_2}} \right)$,

$$\beta'_3 = \beta_3 \left(\frac{\gamma_{Zn^{2+}} (\gamma_{Cl^-})^3}{\gamma_{ZnCl_3^-}} \right), \beta'_4 = \beta_4 \left(\frac{\gamma_{Zn^{2+}} (\gamma_{Cl^-})^4}{\gamma_{ZnCl_4^{2-}}} \right)$$

$\beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_4$ 分别为 $ZnCl^+, ZnCl_2, ZnCl_3^-, ZnCl_4^{2-}$ 的累积平衡常数, 温度为 $300^\circ C$ 时分别为 $10^{6.0}, 10^{6.9}, 10^{7.7}, 10^{8.3}$ (Helgeson, 1969)。按修正的 Debye-Hückel 式计算, 中性物类的 γ 取相同溶液的 γ_{CO_2} 值 (Helgeson, 1969)。当溶液中 H_2S 为硫的优势溶解类型时, $m_{Zn^{2+}}$ 可由反应 $ZnS + 2H^+ = H_2S + Zn^{2+}$ 得到, 其 $\lg K_{300^\circ C} = -2.48$ 。对氧化硫类占优势的溶液, 计算方法类推。计算用的反应及平衡常数见表8。计算结果绘于图6, 图中各矿床的 f_{O_2} -pH 范围据图4。

(2) 硫化物络合作用为主: 根据 Barnes (1979), 锌的硫络合物主要为 $Zn(HS)_2$, 其稳定性几乎与温度无关。因此, 锌与硫络合产生的溶解度据反应 $ZnS + H_2S(aq) + HS^- = Zn(HS)_2$ 计算, K 值取 $200^\circ C$ 的数值, $\lg K = -2.9$ (Barnes, 1979)。计算结果绘于图6。

2. 第Ⅲ成矿期方铅矿的溶解度计算:

(1) 氯化物络合作用为主: 铅与氯络合产生的方铅矿的溶解度与闪锌矿的计算方法相同, 计算所用 β_i 及有关反应的平衡常数见表8, 计算结果绘于图7。

(2) 硫化物络合作用为主: 根据 Barnes (1979), $200^\circ C$ 时铅的硫络合物以 $Pb(HS)_2$ 为主。方铅矿的溶解度由反应 $Pbs + H_2S(aq) = Pb(HS)_2(aq)$ 计算, 计算结果绘于图7。计算用有关反应的平衡常数见表8。

(二) 主要载体元素与可能的沉淀机制讨论

1. 由图6所示, 在圈定的各矿床成矿环境内, 第Ⅱ矿化期矿质的搬运以氯络合物为主, 产生的锌浓度为 $n - n \times 1000$ ppm。从图中溶解度等值线及溶解度计算公式可知, 在还原硫优势区, 沉淀的可能原因包括: ① a_{Cl^-} 下降; ② pH 值增高; ③ 温度下降; ④ ΣS 增高 (意味着矿液与另一种高硫溶液的混合, 目前还没有证据说明这一因素起作用)。

a_{Cl^-} 对 ΣPb^{2+} 的影响可由图8看出。由图可知, 若溶液在盐度为11质量 % NaCl 时饱和, 则盐度下降到8质量 % NaCl (为该期盐度变化范围) 时, 可使73%的锌沉淀。说明稀释可对矿质沉淀起一定作用。

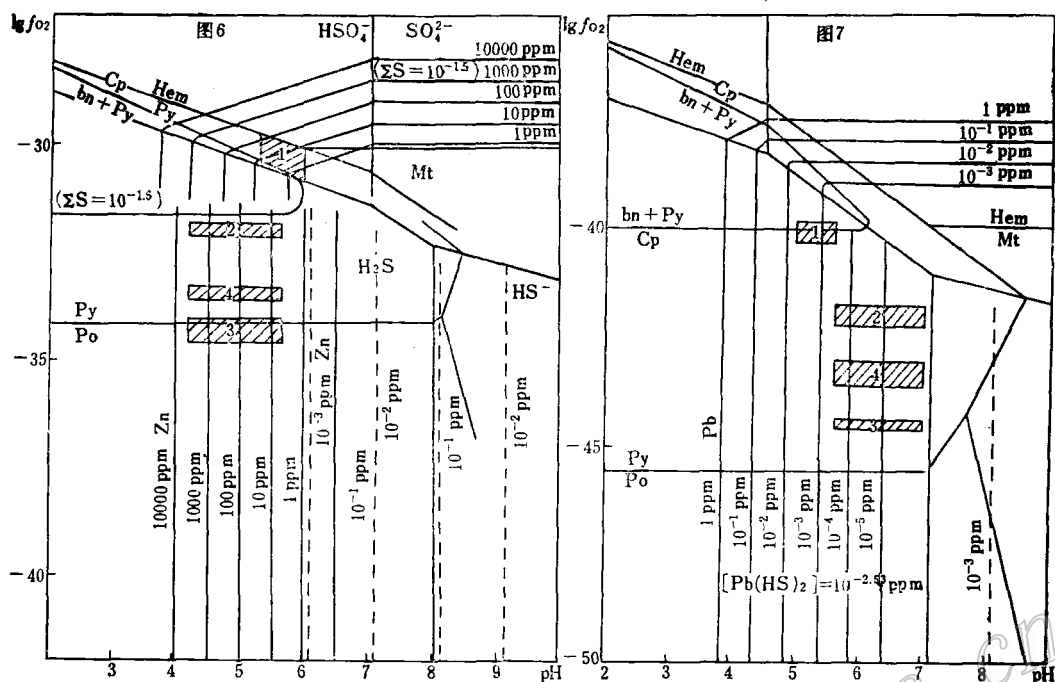


图6 300℃时各成矿环境中闪锌矿的溶解度

$\Sigma S = 10^{-2}$ (还原硫区) 与 $10^{-1.5}$ (氧化硫区); $I = 1.15$; 实线代表 Zn-Cl 络合物产生的锌浓度, 虚线代表 Zn-S 络合物产生的锌浓度

Fig.6. Solubilities of sphalerite in typical mineralization environments at 300°C.

$S = 10^{-2}$ (dominantly reduced sulfur species region) and $10^{-1.5}$ (dominantly oxidized sulfur species region). Solid lines stand for zinc concentrations caused by Zn-Cl complexes, while broken lines for the concentrations caused by Zn-S complexes.

图7 200℃时各成矿环境中方铅矿的溶解度

$\Sigma S = 10^{-2}$; $I = 0.58$; 实线代表 Pb-Cl 络合物产生的铅浓度, 虚线代表 Pb-S 络合物产生的铅浓度

Fig.7. Solubilities of galena in typical mineralization environments at 200°C.

Solid lines stand for lead concentrations caused by Pb-Cl complexes, while broken lines for the concentrations caused by Pb-S complexes.

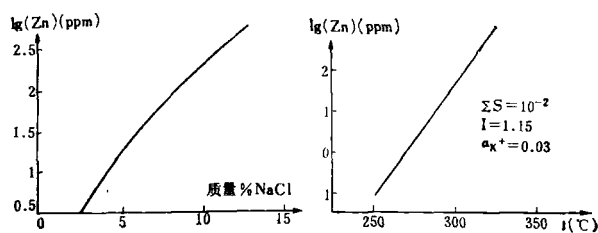


图8 盐度与闪锌矿溶解度关系(左图)

$t = 300^\circ\text{C}$; $\Sigma S = 10^{-2}$; $\text{pH} = 5$; $I = 1.15$

Fig.8. Relationship between solubility of sphalerite and salinity of ore-forming solutions(left).

图9 pH缓冲条件下温度对闪锌矿溶解度的累积影响(右图)

(pH受钾长石-绢云母反应缓冲)

Fig.9. Accumulative effects of temperature on the solubility of sphalerite at buffered pH(right).

(pH is buffered by the reaction of potash feldspar with sericite).

其它因素不变, 仅pH增加一个单位可使99%的锌沉淀。但pH值的变化更可能与温度有关, 即随着温度下降, pH值可能因钾硅酸盐的反应缓冲而增大。图9示 $\Sigma S = 10^{-2}$, $m_{K^+} = 0.12$, $m_{Cl^-} = 1.15$ 及pH受钾长石-绢云母反应而缓冲的条件下, 温度与pH值对闪锌矿溶解度的累积影响。由图可知, 温度下降25℃, 矿液载运锌的能力下降95%, 即可使95%的锌沉淀。实际上, 各矿床第Ⅱ成矿期的温度不稳定范围可达40—50℃。因此, 对于第Ⅱ成矿期处于还原硫优势区的矿床(大岭口、储家、五部), 造成矿质沉淀的主要原因可能是温度下降与pH值增加, 与较稀溶液的混合也可能是原因之一。

对处于氧化硫优势区的傲岗矿床, f_{O_2} 的下降可能也是矿质沉淀原因之一。由图6可见, 其它条件不变时, $\lg f_{O_2}$ 下降0.5, 闪锌矿溶解度可下降90%。傲岗矿床第二期较晚阶段赤铁矿的消失证明了这一点。若考虑 f_{O_2} 的变化是受溶液中总氧化硫/总还原硫为一定值的缓冲, 则在pH、 f_{O_2} 缓冲条件下, 温度下降25℃溶液的载锌能力下降98%以上。

2. 比较图7中方铅矿的溶解度等值线可知, 第Ⅲ成矿期的矿质主要以硫的络合物搬运。

引起溶解度下降的可能原因为: ① ΣS 降低; ②温度下降; ③ f_{O_2} 增加。第Ⅲ成矿期造成 ΣS 下降的可能原因为稀释。经计算, ΣS 下降一个数量级, 溶解度下降同样的幅度。因此, 稀释的影响可能不大。计算225—175℃范围内温度对溶解度的影响, 发现温度降低25℃, 溶解度下降9—13%。温度自225℃降至175℃, 溶解度下降20%。在计算的pH值范围内, f_{O_2} 升高一定值可对矿液的载运金属能力产生较大影响。由图10可知, 当pH=6.5, 若 f_{O_2} 上升到 10^{-41} 左右, 可使溶解度下降90%以上。pH值越高, 效应越明显。第Ⅲ期较晚阶段的闪锌矿中FeS量降低到1.5—0.5mol% (当 $\Sigma S = 10^{-3}$, f_{O_2} 相应为 10^{-41} — 10^{-42}) 以下, f_{O_2} 升高是其沉淀的原因之一。

因此, 第Ⅲ成矿期矿质沉淀的原因可能主要为温度下降, f_{O_2} 的升高可能也是原因之一。由于该期矿液运载金属能力相对较低, 各种物理化学参数的变化对载运矿质能力的影响也较小, 需要较大量矿液才能形成一定规模的矿质富集, 这可能意味着第Ⅲ期矿化应有相对较大的热液循环系统(大岭口矿床深断裂发育, 具此条件)。第Ⅲ成矿期包裹体及铅、氧同位素的研究表明, 该期有大量大气降水参加成矿作用, 并可能影响到基底矿质的转移和参加成矿(如金的矿化)。这与热力学研究结果是吻合的。

本文得到矿床所刘玉山老师的指导, 在此表示感谢。

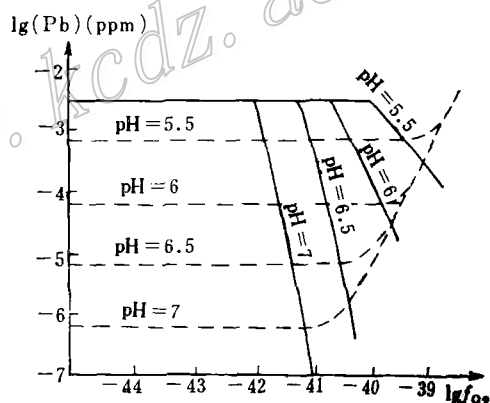


图10 200℃时不同pH条件下硫络合物和氯络合物产生的方铅矿的溶解度
(实线示铅硫络合物, 虚线示铅氯络合物)

Fig.10. Solubilities of galena produced by sulfur complex and chlorine complex under different pH conditions at 200°C.
(Solid lines represent lead sulfur-complex, while broken line lead chlorine-complex).

主要参考文献

- 〔1〕 饶纪龙 1979 地球化学中的热力学 科学出版社
- 〔2〕 Barnes, H. L. ed, 1979, *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*, New York, John Wiley and Sons.
- 〔3〕 Hass, J. L. Jr. and Robie, R. A., 1973, Thermodynamic data for wustite, magnetite, and hematite. *Am. Geophys. Union Trans.* Vol. 45, p. 483.
- 〔4〕 Helgeson, H. C., 1969, Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures. *Am. J. Sci.* Vol. 276, pp. 729-804.
- 〔5〕 Holland, H. D., 1965, Mineral assemblages and composition of ore-forming fluids. *Econ. Geol.*, pp. 1101-1106.
- 〔6〕 Robie, R. A. and Waldbaum, D. R., 1968, Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15K (25°C and one atmosphere (1.013 bars) pressure and at higher temperatures. *U. S. Geol. Survey Bull.* 1259.
- 〔7〕 Schneeberg, E. P., 1973, Sulfur fugacity measurements with the electrochemical cell Ag/AgI/AgS. *Econ. Geol.*, Vol. 68, pp. 507-517.

A GEOCHEMICAL AND THERMODYNAMICAL STUDY ON THE VEINLIKE LEAD-ZINC DEPOSITS IN EASTERN ZHEJIANG

Liu Huifang and Yue Shucang

(Hefei Polytechnic University, Hefei, Anhui)

Abstract

The veinlike lead-zinc deposits in eastern Zhejiang occur mainly within the Jurassic-Cretaceous acid pyroclastic rocks, having similar geological environments.

According to the homogeneous temperatures and freezing points of fluid inclusions, the temperatures of the main mineralization period are about 270°C to 330°C for the second stage and 200°C or so for the third; the salinities of the ore-forming fluids are 7 to 11 mass percent NaCl equivalent for stage two and 3 to 4 mass percent NaCl equivalent for stage three. On the basis of the information about mineral assemblages, mineralization temperatures and composition of ore-forming fluids, thermodynamic calculation and analysis have been made for other factors of physicochemical environment, such as pH, sulfur fugacity, and oxygen fugacity. For stage two, pH is 4.2 to 5.7, sulfur fugacity is about $10^{-11.5}$ to 10^{-8} bar, and oxygen fugacity is about 10^{-35} to 10^{-29} bar; for stage three, pH is 5.6 to 7, sulfur fugacity is about 10^{-11} to $10^{-15.7}$ bar, and oxygen fugacity is about $10^{-43.5}$ to 10^{-39} bar. Although different deposits are slightly different in sulfur fugacity and oxygen fugacity, they are mostly in an environment dominated by reduced sulfur species.

The calculated minerogenic environments and the data on the solubilities of ore minerals enable the authors to analyse and calculate the transportation and precipitation mechanism of the main ore-forming elements. During stage two, zinc and lead were mainly transported as chloride complexes and precipitated as a result of decrease in temperature and increase in pH of the fluids. Besides, mixing of the ore-forming fluids with a more dilute solution is possibly another reason for precipitation. In a few ore districts dominated by oxidized sulfur species, the decrease in oxygen fugacity might also have caused the precipitation of considerable amounts of ore materials. At stage three, lead and zinc were mainly transported in the form of sulfur complexes and precipitated most possibly through the decrease in temperature and increase in oxygen fugacity. The ore-forming fluids at this stage had relatively low capacity of metal transportation, suggesting the probable existence of a large and prolonged hydrothermal circulating system.

<http://www.kcdz.ac.cn/>