

文章编号:1000-4734(2004)01-0081-06

热液中铅、锌、银共生分异的热力学探讨

尚林波^{1,2}, 樊文苓¹, 胡瑞忠¹, 邓海琳¹

(1. 中国科学院 地球化学研究所 矿床地球化学开放研究实验室, 贵阳 550002; 2 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要:通过元素基本性质的对比以及热力学计算分析,探讨了热液中银、铅、锌的共生分异机制。在酸性至近中性条件下,氯配合物是它们在热液中的存在形式,其中锌氯配合物最稳定;在近中性到碱性条件下,硫氢配合物占主导地位,此时,银硫氢配合物相对最稳定。温度下降、 $[\text{Cl}^-]$ 降低、pH升高及 $f(\text{O}_2)$ 降低,引起银、铅、锌配合物溶解度减小,发生沉淀分离;对于硫氢配合物,其稳定性主要受pH及还原硫浓度的影响。因此,配合物的不同存在形式以及配合物稳定性之间的差异,使得它们对热液条件的改变做出不同的响应,从而导致了热液中银、铅、锌在成矿过程中的共生分异。

关键词:铅锌银;共生分异;热液过程;热力学

中图分类号:P599;P618.4 **文献标识码:**A

作者简介:尚林波,女,1976年生,博士研究生,从事实验地球化学研究。

铅、锌、银经常共生形成铅锌矿和铅锌银矿,如世界著名的密西西比河谷型铅锌矿床。据统计,世界50%的银产于铅锌矿床中^[1]。这三种元素又可成为独立矿床存在,例如产于我国西南川滇黔接壤地区的密西西比河谷型铅锌矿带中的乐马厂独立银矿床,银含量高,而铅、锌却不够工业品位。为查明这些元素在热液中活化、运移和沉淀的行为异同,共生或分离的原因,前人对银、铅、锌等在热液中特别是在含氯和含硫体系中的溶解过程进行了大量的实验研究工作^[2-13]。本文在前人工作基础上,通过各组间平衡方程式的建立,以及相关热液体系中不同物种溶解度的计算,构建了相应的相图,对银、铅、锌在热液成矿过程中的共生分异机制进行了探讨。

1 银、铅、锌配合物及其稳定性

配合物是成矿元素在热液中存在的重要形式^[14],金属元素在热液中的溶解、迁移和沉淀行为主要决定于配合物的性质。

根据软硬酸碱理论,硬酸是电荷较多,半径较小,外层电子被原子核束缚的较紧的正离子因而不易变型(极化率小),软酸则反之;硬碱(负离子或分子),是一些吸引电子能力强的元素,半径较

小,难失去电子,不易变形。硬酸和硬碱、软酸和软碱易形成稳定的配合物,即硬亲硬,软亲软^[3]。从热力学公式 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ 可知:焓变 ΔH 和熵变 ΔS ,是影响配合物稳定性的两个主要参数。熵增可增加配合物的稳定性。 $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$, ΔH_1 为打开溶剂水与金属及配位体之间的键所吸收的能量; ΔH_2 为金属与配位体成键形成配合物放出的热量。 ΔS 主要是由金属和配位体从水合离子中释放出来形成配合物引起的。对于硬酸和硬碱的反应,水合作用强,起主导作用的是熵变。对于软酸和软碱的反应,由于水合作用弱, ΔS 很小,配合物的稳定性主要由焓变控制。温度的升高对于 ΔS 占主导作用的反应有利,是因为温度升高,溶剂水的氢键被破坏,导致 ΔS 增大。对于 ΔH 起主导作用的反应,当温度升高时,离子与溶剂作用增强,即破坏离子与溶剂之间的键需要更多的能量, ΔH_1 增大,反应的焓变 ΔH 增大,所以对反应不利^[9,14]。

对含氯和含硫体系中的银、铅、锌而言,由于它们在元素周期表中的位置不同,银和锌分别为I B和II B元素,而铅位于IV A,它们所具有的原子的价电子构型、核电荷数、离子半径以及极化率等基本特性的差异,使银、铅、锌表现出了不同的物理化学性质。 Pb^{2+} , Zn^{2+} 属于交界酸,并且 Zn^{2+} 比 Pb^{2+} 较硬,而 Ag^+ 则属于软酸; Cl^- 为硬碱, HS^- 为软碱。因此在高温下,锌氯配合物相对最稳

定,而银氯配合物的稳定常数最小。对于硫氢配合物,相同条件下,银的配合物最为稳定,尤其在 H_2S 与 HS^- 优势场的分界线附近,硫氢配合物是银在溶液中存在的主要形式。

2 铅、锌、银在热液中的溶解度

配合物的稳定性差异直观的反映在元素溶解度的大小上,而溶液pH和配位体浓度的变化,对溶解度有直接影响。Nriagu^[3,4], Anderson^[5,6]做了关于方铅矿和闪锌矿在较低温度下的溶解度实验;

Seward^[7], Ruaya等^[8]和 Bourcier等^[9]在溶解度实验中得到了较高温下铅氯和锌氯配合物的平衡常数, Barrett^[10]根据他们得到的平衡常数通过计算得出不同温度和氯离子浓度条件下铅、锌的溶解度。关于银的溶解度, Seward^[12]对100~353℃范围内不同介质条件下氯化银的溶解进行了实验。利用 Barrett^[10]的溶解度数据,以及来自于 supcrt92 软件^[15]的热力学平衡常数,通过平衡反应方程式的建立,可以得到方铅矿和闪锌矿以及辉银矿溶解度与温度及氯离子浓度变化的关系(图1)。

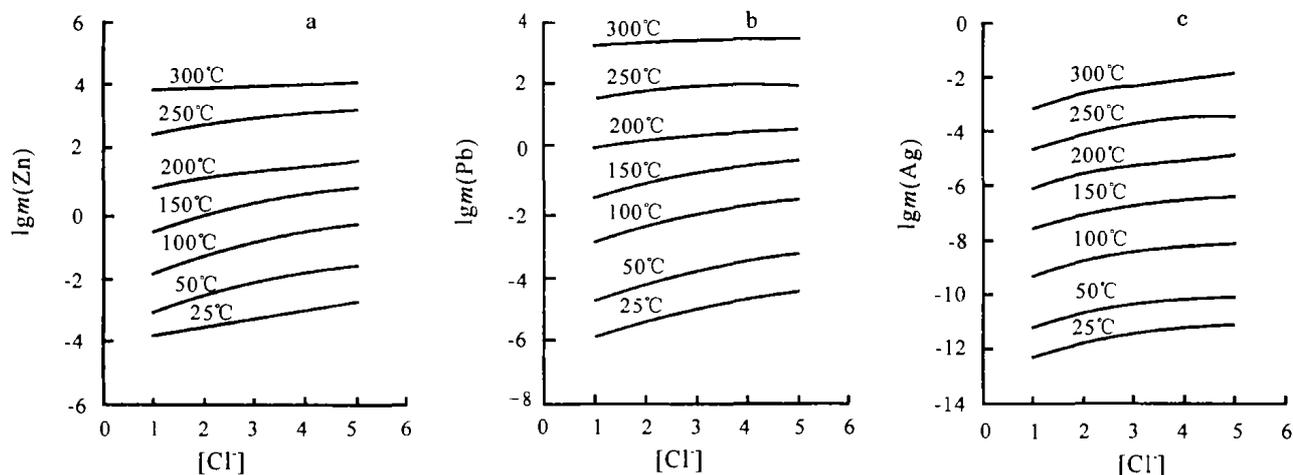


图1 NaCl溶液中闪锌矿(a)、方铅矿(b)和辉银矿(c)的溶解度(pH=4, $\Sigma S=0.01$, m 表示溶解度)

Fig. 1. The solubilities of sphalerite (a), galena (b) and argentite (c) in NaCl brines for pH=4 and $\Sigma S=0.01$ mol/L.

以上关系图清楚地表明:pH=4时,温度升高, $[Cl^-]$ 增加,三者的溶解度以相同的趋势增大,其中锌的溶解度最大,比相同条件下银的溶解度高出几个数量级。当温度高于200℃时,热卤水就可以溶解成矿所需的最低浓度 10^{-6} mol/L以上的银、铅、锌,并可在热液中共同迁移;温度较低时,溶液中银氯配合物的浓度远小于 10^{-6} mol/L,热液只能携带足量的铅、锌,而与银发生分离。Seccombe^[16]进行的金属硫化物沿着温度梯度迁移的实验研究证实了这一点,其结果表明,方铅矿,闪锌矿比辉银矿易于迁移,铅、锌以氯配合物形式迁移至冷端沉淀下来,而在热端,发生银与闪锌矿和方铅矿的交代反应,并不沿温度梯度而迁移。热力学计算与实验均证明了,矿物溶解度的不同,是导致它们在特定条件下发生分异的一个重要原因。

在恒定温度下,银、铅、锌在热液中的溶解度随着氯离子浓度的增加而增大,但增大幅度随温

度升高而明显减缓,温度较低时, $[Cl^-]$ 从1 mol/L升高到5 mol/L,溶解度增加将近一个数量级,而温度达300℃时,铅、锌的溶解度几乎不受 $[Cl^-]$ 变化的影响。

上述分析表明,铅、锌、银氯配合物在含氯体系中的溶解度随温度和配位体浓度的变化,有着相似的变化趋势,在一定条件下,可以一起进入热液进行迁移,但同时,由于它们对各个条件的响应存在着一定的差异,故而造成它们在比较苛刻或特定的条件下可以发生分离。

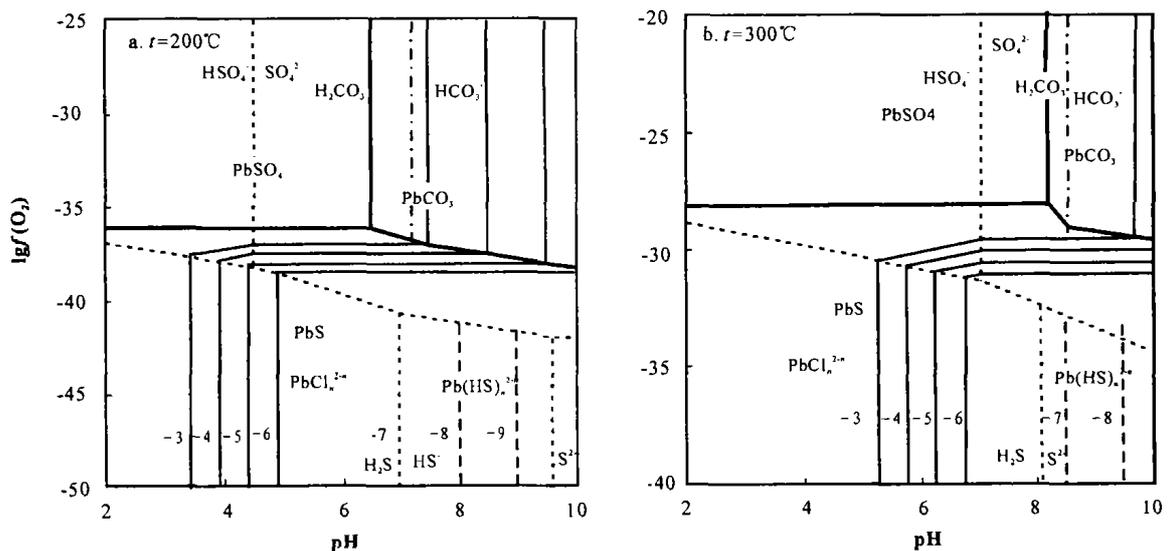
3 主要物种平衡关系及稳定性

据各物种间的平衡反应方程式(表1)以及从 supcrt92 软件得到的平衡常数数据,计算得到如图2和图3所示的相图,即200,300℃时铅、锌、银各物种在 $\lg f(O_2)$ -pH图中的稳定区及以氯配合物和硫氢配合物形式存在的溶解度等值线。

表 1 计算采用的方程式的平衡常数

Table 1. Equilibrium constants for the selected reactions

编号	反应方程式	lgK (200℃)	lgK (300℃)	数据来源
1	$H_2S = H^+ + HS^-$	-6.96	-8.06	Helgeson ^[12]
2	$HS^- = H^+ + S^{2-}$	-9.57	-7.72	
3	$HSO_4^- = H^+ + SO_4^{2-}$	-4.49	-7.06	
4	$2H_2S + O_2 = S_2(g) + 2H_2O$	35.05	27.21	
5	$H_2S + 2O_2 = H^+ + HSO_4^-$	71.62	55.61	
6	$H_2S + 2O_2 = 2H^+ + SO_4^{2-}$	67.13	48.55	
7	$HS^- + 2O_2 = H^+ + SO_4^{2-}$	74.09	56.61	
8	$H_2CO_3 = H^+ + HCO_3^-$	-7.02	-8.51	Bourcier ^[9]
9	$PbS + 2O_2 = PbSO_4$	72.26	56.413	Supcrt92 ^[15]
10	$PbSO_4 + HCO_3^- = PbCO_3 + HSO_4^-$	-1.34	-0.84	
11	$PbS + 2H^+ = Pb^{2+} + H_2S$	-3.638	-2.333	
12	$PbS + 2H^+ + Cl^- = PbCl^+ + H_2S$	-0.998	1.608	
13	$PbS + 2H^+ + 2Cl^- = PbCl_2 + H_2S$	0.333	3.801	
14	$PbS + 2H^+ + 3Cl^- = PbCl_3^- + H_2S$	0.302	4.135	
15	$PbS + 2H^+ + 4Cl^- = PbCl_4^{2-} + H_2S$	-0.295	3.456	
16	$PbS + HS^- + H^+ = Pb(HS)_2$	1.923		
17	$PbS + 2HS^- + H^+ = Pb(HS)_3^-$	3.184		
18	$ZnS + 2O_2 + H^+ = Zn^{2+} + HSO_4^-$	68.249	51.185	
19	$ZnCO_3 + 2H^+ + SO_4^{2-} = ZnS + 2O_2 + H_2CO_3$	-58.762	-40.322	
20	$ZnS + H_2S = Zn(HS)_2$	-4.8	-4.6	Bourcier ^[9]
21	$ZnS + H_2S + HS^- = Zn(HS)_3^-$	-3.1	-3.4	
22	$ZnS + 2H^+ = Zn^{2+} + H_2S$	-3.19	-2.74	Supcrt92 ^[15]
23	$ZnS + 2H^+ + Cl^- = ZnCl^+ + H_2S$	0.836	3.447	
24	$ZnS + 2H^+ + 2Cl^- = ZnCl_2 + H_2S$	0.911	4.316	
25	$ZnS + 2H^+ + 3Cl^- = ZnCl_3^- + H_2S$	0.059	3.602	
26	$ZnS + 2H^+ + 4Cl^- = ZnCl_4^{2-} + H_2S$	0.884	4.652	



$\Sigma S = 0.01 \text{ mol/L}$, $\Sigma Cl = 2.5 \text{ mol/L}$; 细线表示 $PbCl_n^{2-n}$ 溶解度等值线, 断线表示 $Pb(HS)_n^{2-n}$ 溶解度等值线, 粗实线表示 PbS , $PbCO_3$ 和 $PbSO_4$ 固相稳定场, 细虚线表示各溶解硫类型的优势场, 点画线表示 H_2CO_3 和 HCO_3^- 优势场的分界线

图 2 Pb 的主要物种的 $lgf(O_2)$ -pH 稳定场

Fig.2. Predominance area diagram showing lead solubility and speciation at 200 °C, 300 °C as a function of pH and oxygen fugacity.

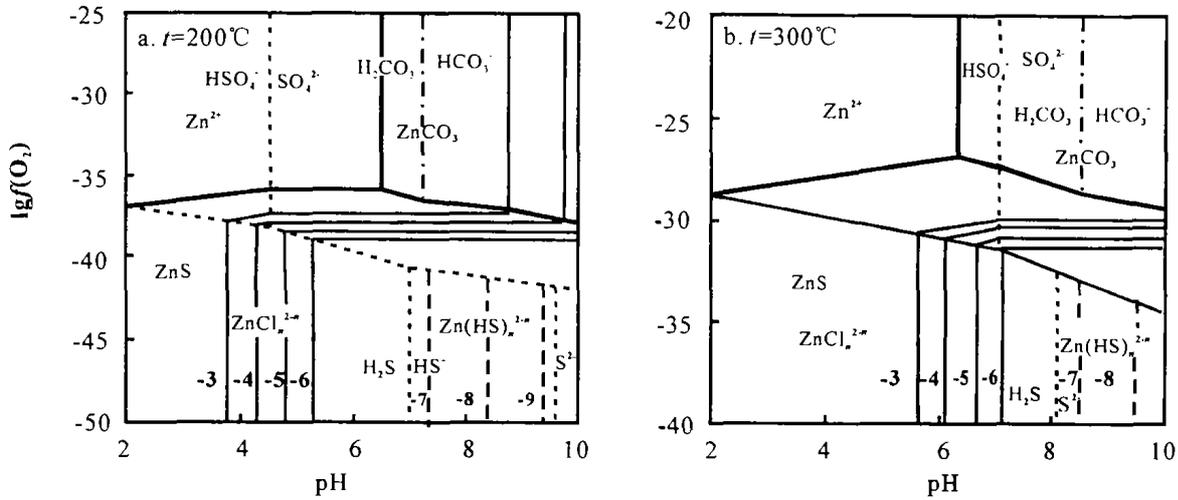


图3 Zn的主要物种的 $\lg f(\text{O}_2)$ -pH 稳定场
 $\Sigma \text{S} = 0.01 \text{ mol/L}$, $\Sigma \text{Cl} = 2.5 \text{ mol/L}$; 细线表示 ZnCl_n^{2-n} 溶解度等值线, 断线表示 $\text{Zn}(\text{HS})_n^{2-n}$ 溶解度等值线, 粗实线表示 Zn^{2+} , ZnCO_3 和 ZnS 固相稳定场, 细虚线表示各溶解硫类型的优势场, 点画线表示 H_2CO_3 和 HCO_3^- 优势场的分界线

图3 Zn的主要物种的 $\lg f(\text{O}_2)$ -pH 稳定场

Fig.3. Predominance area diagram showing silver solubility and speciation at 200 °C, 300 °C as a function of pH and oxygen fugacity.

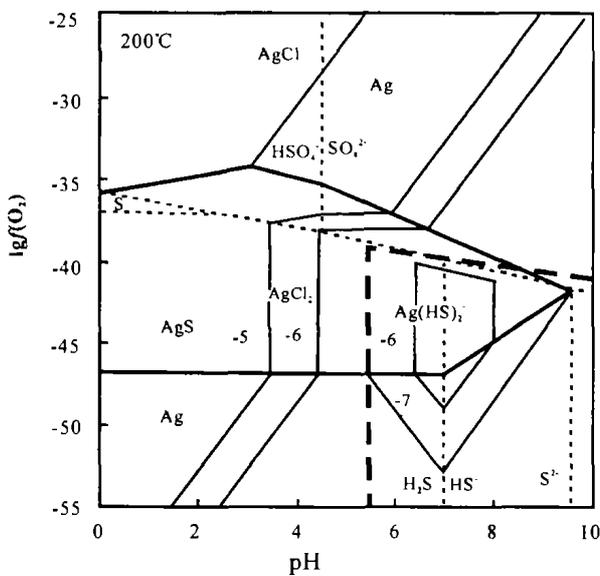


图4 银的主要物种的 $\lg f(\text{O}_2)$ -pH 稳定场^[17]
 $\Sigma \text{S} = 0.01 \text{ mol/L}$, $\Sigma \text{Cl} = 2.5 \text{ mol/L}$; 细线表示 AgCl_2^{2-} , $\text{Ag}(\text{HS})_2^{2-}$ 溶解度等值线, 粗实线表示 Ag , Ag_2S , AgCl 固相稳定场, 细虚线表示各溶解硫类型的优势场, 粗虚线表示 AgCl_2^{2-} , $\text{Ag}(\text{HS})_2^{2-}$ 优势场的分界线

图4 银的主要物种的 $\lg f(\text{O}_2)$ -pH 稳定场^[17]

Fig.4. Predominance area diagram showing silver solubility and speciation at 200 °C as a function of pH and oxygen fugacity.

从图 2,3,4 可以看到,方铅矿、闪锌矿和辉银矿都有很大的稳定场,说明在自然界它们是三种元素比较稳定的存在形式,在相同的 pH 条件下,

方铅矿,闪锌矿和辉银矿的溶解度比对应的其他物种的低,即当氧逸度降低到它们的稳定区,将导致沉淀的发生,分别生成辉银矿、方铅矿和闪锌矿。在含氯和硫的体系中,在酸性至近中性条件下,硫化矿物的溶解以形成氯配合物为主要存在形式,而在中性至碱性的条件下,以硫氢配合物为其在溶液主要存在形式。

溶解度随 pH 的变化关系可由图中溶解度等值线看出,在酸性到近中性的范围内,溶解度随 pH 升高而减小。pH 升高一个单位,对于以氯配合物形式存在的铅、锌溶解度将下降两个数量级,而对于银的溶解度下降约一个数量级,因此,相对而言,pH 的变化对铅、锌溶解度的影响要比银大;而在近中性,尤其在 H_2S - HS^- 等活度线附近,溶液中的银主要以硫氢配合物的形式存在(由图 4 知)。Gammons^[13]进行了 Ag_2S 的溶解度实验也证实了这一点,当温度小于 300 °C,总硫浓度较高,相对较还原的近中性至碱性条件下,银的硫氢配合物起主导作用。从图 2a、图 3a 和图 4 的对比还可发现,以硫氢配合物形式存在的银的溶解度大于铅、锌的溶解度。此时,银可优先溶解于热液进行迁移,造成与铅、锌的分离。

热液中银、铅、锌除了以氯配合物和硫氢配合物为主要的存在形式外,特定条件下,它们可与其他配位体形成配合物。Wood^[18]在实验中得到:当无氯离子存在或其浓度很低时,锌以 $\text{Zn}(\text{OH})^+$ 占

主导地位,铅主要以 PbCO_3 形式存在于热液中 ($< 300\text{ }^\circ\text{C}$) 在高温下 $\text{Pb}(\text{HS})_2$ 起主导作用,而银则以硫氢配合物形式存在。因此,不同条件下,银、铅、锌配合物种类和性质的差异会造成三者的共生分异。

4 共生分异的热力学机理探讨

对前面溶解度图和相图的分析可以得出,在含氯流体中,银、铅、锌主要以氯配合物的形式存在,升高氧逸度及降低 pH 有利于它们在热液中稳定存在。其中锌氯配合物稳定常数最大,而银氯配合物的稳定性最小,温度下降, pH 升高,氯离子浓度降低及还原硫组分的加入,虽然都将导致配合物趋于不稳定,但由于各配合物对条件变化的响应不同,从而使它们在成矿过程中形成不同的共生矿物组合或分带现象。在富含还原硫的热液中,三者以硫氢配合物的形式存在,其中银的硫氢配合物最稳定,当 pH 偏离 $\text{H}_2\text{S} - \text{HS}^-$ 等活度线较远,或还原硫浓度降低时,铅、锌可先于银沉淀析出。

图 2 和图 3 显示,铅、锌各物种有非常相近的 $\lg f(\text{O}_2)$ -pH 稳定场,尤其是闪锌矿和方铅矿的稳定区,当溶液中同时存在铅、锌离子时,如果 $\lg f(\text{O}_2)$ -pH 变化范围落在方铅矿的稳定区,同样也是闪锌矿稳定存在的区域。这或许就是闪锌矿和方铅矿共生的一个重要原因。从图中的溶解度等值线对比还可以发现,闪锌矿的溶解度要大于方铅矿,当溶液中的铅浓度达到饱和时,锌很有可能还没有饱和,所以铅先沉淀下来,锌可在溶液中继续迁移,在这种情况下有可能造成铅、锌的分离。对比 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 两个不同的温度,方铅矿和闪锌矿的稳定场的轮廓线上移至较高的氧逸度,表明随着温度升高,方铅矿和闪锌矿即使在较高的氧逸度条件下也能稳定存在。

对比图 2a、图 3a 和图 4 中铅、锌与银的稳定场可以发现,在酸性条件下, Ag_2S 稳定区的氧逸度上限高于 PbS 和 ZnS ,这就意味着当热液遇到还原环境,氧逸度降低时,银先沉淀下来,而在中碱性范围内,辉银矿的氧逸度上限落在方铅矿和闪锌矿的下面,此时氧逸度的降低,则先导致铅、锌沉淀,而银后沉淀。因此不同 pH 条件下氧逸度的变化可能是控制矿物沉淀次序的一个重要因素。

综上所述,对于银、铅、锌氯配合物,温度降低,配位体浓度的减小, pH 升高以及氧逸度降低(在一定 pH 范围内),都将导致三者沉淀下来。而对于硫氢配合物,当 pH 偏离 $\text{H}_2\text{S} - \text{HS}^-$ 等活度线时,将导致银、铅、锌的沉淀。这些物理化学条件的变化,反映在地球化学过程中的几种主要沉淀机理包括:流体的冷却、压力的变化,不同流体的混合以及水岩反应等^[19]。例如在同一条件下,根据矿物溶解度顺序:闪锌矿 $>$ 方铅矿 $>$ 辉银矿,当含银溶液流经含有闪锌矿和方铅矿的地层时,银会与铅、锌发生交代反应,形成辉银矿沉淀,而铅锌进入流体。又如银、铅、锌的氯配合物流体若与含有还原硫的流体相遇混合,或流体流经富含还原硫的地层时,因还原硫组分的加入,都将生成硫化物而沉淀。碳酸钙的存在可以理解为酸性含氯成矿溶液遇到碳酸盐岩地层时,一方面因 pH 的升高降低了铅、锌氯配合物的溶解度,另一方面铅、锌可以以碳酸铅、锌的形式先沉淀下来,当有还原硫的流体参与时,氧逸度降低,进入方铅矿和闪锌矿的稳定区,锌、铅以闪锌矿和方铅矿的形式存在地层中。由于方铅矿和闪锌矿有很大的稳定场,因此它们是地层中保存的最为常见的两种铅、锌矿物。

5 结 语

矿床的形成是一个复杂的多期次的过程,除了与成矿元素本身的性质有关外,更多的是受热液体系物理化学条件的影响。在温度、压力、pH、Eh 及组分浓度等因素的综合作用下,成矿元素以最稳定的配合物形式在热液中迁移,当热液条件的变化超出了配合物稳定存在的范围时,它们按稳定性大小先后发生沉淀而分离。热液中银、铅、锌的共生分异是其配合物稳定性在特定条件下的具体反映。在研究中需要根据实际情况,从元素本身及所形成的配合物的性质出发,结合具体的成矿条件,才能深入地探讨元素的共生分异机制及其矿床成因。

致谢:丁抗教授赠送了数据库 SUPCRT92 软件,本文所用的大部分平衡常数是据此软件计算得到的,在此表示诚挚的谢意。

参 考 文 献:

- [1] 王静纯,等. 中国银矿[M]. 北京:中国有色金属工业总公司北京矿产地质研究所, 1990. 1~390.
- [2] 涂光炽,等. 中国层控矿床地球化学(第一卷;第二卷)[M]. 北京:科学出版社, 1987. 13~69; 1~41.
- [3] 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.
- [4] Nriagu J O, Anderson G M. Stability of the lead (II) chloride complexes at elevated temperatures [J]. *Chemical Geology*, 1971, 7: 171~183.
- [5] Anderson G M. The hydrothermal transport and deposition of galena and sphalerite near 100°C [J]. *Econ Geol*, 1973, 68: 480~492.
- [6] Anderson G M. Precipitation of Mississippi Valley-type ores [J]. *Econ Geol*, 1975, 70: 937~942.
- [7] Seward T M. The formation of lead (II) chloride complexes to 300°C: a spectrophotometric study [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1984, 48: 121~134.
- [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] Bourcier W L, Barnes H L. Ore Solution Chemistry-VII. Stabilities of chloride and bisulfide complexes of zinc to 350 °C [J]. *Econ Geol*, 1987, 82: 1839~1863.
- [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] Seward T M. The stability of chloride complexes of silver in hydrothermal solution up to 350 °C [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1976, 40: 1329~1341.
- [12] Helgeson H C. Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures [J]. *Am J Sci*, 1969, 267: 729~804.
- [13] Gammons C H, Barnes H L. The solubility of Ag₂S in near-neutral aqueous sulfide solutions at 25-300 °C [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1989, 53: 279~290.
- [14] Barnes H L. *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits* [M]. New York: John Wiley and Sons, 1997.
- [15] 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 Geoscience*, 1992, 18: 899~947.
- [16] Seccombe P K, Barnes H L. Experimental mobility of sulfides along hydrothermal gradients [J]. *Econ Geol*, 1990, 85:1099~1113.
- [17] 尚林波, 樊文苓, 邓海琳. 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.
- [18] Wood S A, Crerar D A, Borcsik M R. Solubility of the assemblage pyrite-pyrrhotite-magnetite-sphalerite-galena-gold-stibnite-bismuthinite-argentite-molybdenite in H₂O-NaCl-CO₂ solutions from 200 °C to 300 °C [J]. *Econ Geol*, 1987, 82: 1864~1887.
- [19] 张德会. 成矿流体中金属沉淀机制研究综述 [J]. 地质科技情报, 1997, 16(3): 53~58.

A THERMODYNAMIC STUDY ON PARAGENESIS AND SEPARATION OF SILVER, LEAD AND ZINC IN HYDROTHERMAL SOLUTIONS

SHANG Lin-bo^{1, 2}, FAN Wen-ling¹, HU Rui-zhong¹, DENG Hai-lin¹

(1. The Open Lab. of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China;

2. Graduate School, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: On the basis of the comparison of basic properties and thermodynamic calculation, the mechanism of paragenesis and separation of silver, lead and zinc in the hydrothermal system has been studied. Under acidic to nearly neutral pH conditions, their chloride complexes are stable, and among them chloride complexes of zinc are most stable. Sulfide complexes are the dominant species under nearly neutral to alkaline pH conditions, while the sulfide complexes of silver are most stable. With decreasing temperature, $[Cl^-]$, $f(O_2)$ and increasing pH, the solubilities of silver, lead and zinc will decrease, leading to their deposition and separation. For sulfide complexes, the concentrations of reduced sulfur and pH are two important factors, affecting their stabilities. Differences in form and stability of the complexes respond to the variation of thermodynamic conditions to different extent, which resulted in the paragenesis and separation of silver, lead and zinc in the whole ore-forming process of dissolution, transport and deposition.

Key word: silver; lead; zinc; paragenesis and separation; hydrothermal process; thermodynamics