

文章编号:1000-4734(2006)01-0053-06

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

张振亮^{1,2}, 黄智龙¹, 饶冰³, 管涛^{1,2}, 严再飞^{1,2}

(1. 中国科学院 地球化学研究所 矿床地球化学开放实验室, 贵州 贵阳 550002; 2. 中国科学院 北京研究生院, 北京 100039;
3. 南京大学 地球科学系 内生金属成矿机制研究国家重点实验室, 江苏 南京 210093)

摘要:流体是不是呈酸性,不是简单地由其 pH 值是否小于 7 确定,而应该根据其 pH 值是否大于一定温度下纯水的 pH 值确定。以会泽铅锌矿床为例,根据不同成矿阶段矿物相之间的平衡条件,讨论了成矿流体 pH 值随温度变化的情况。结果表明,会泽铅锌矿床成矿时流体呈中性—弱碱性,金属矿物(包括金属硫化物)是从中性—弱碱性溶液(而不是酸性溶液)中析出,这与前人的观点有着很大的不同。

关键词:铅锌硫化物;酸性溶液;成矿流体;会泽铅锌矿床;pH

中图分类号:P618.401;O611.3 **文献标识码:**A

作者简介:张振亮,男,1974年生,在读博士研究生,矿床地球化学专业。

金属元素从流体中沉淀出来并形成矿床的机制和环境历来是矿床学研究的重要课题,也是当前成矿流体地球化学研究的热点。以铅锌矿床为例,关于铅锌元素的来源和以哪种络合物形式进行迁移的研究文章很多^[1-3]。相比而言,涉及成矿溶液在成矿元素迁移和沉淀过程中 pH 值变化的则不多。pH 值的大小反映流体的性质,也是我们研究流体的窗口,因此具有重要的意义。从不多的研究中看到,研究者普遍认为铅锌矿床成矿物质是从酸性溶液中沉淀的^[4-5]。但事实果真如此吗?本文以会泽铅锌矿床为例,根据石英-绢云母化阶段的蚀变反应中钾长石-绢云母-石英相之间的平衡条件和绿泥石化-碳酸盐化-伊利石化阶段方解石的生成条件,详细地讨论了成矿流体 pH 值随温度变化的情况,结果表明会泽矿床金属矿物是在中性—弱碱性溶液中析出的,这与前人的认识不一致。

1 pH 值的定义和影响溶液 pH 值的因素

无论是高温的岩浆气液流体,还是中低温的

地层循环水,或是变质作用所需的变质水,其主要成分都是水。水是最重要也是最常见的溶剂,电解质在水溶液中建立起来的离子平衡都与水的电离平衡相关,因此水对于成矿元素的溶解、迁移和沉淀起着至关重要的作用。在化学的质子酸碱理论中,水既是质子酸又可以是质子碱,可以发生如下自偶电离反应:



从上式可以看出,水为中性溶液。在纯净的水中,无论水怎样电离,水中的 H^+ 与 OH^- 数量相等,摩尔浓度也相同,即有 $[\text{OH}^-] = [\text{H}^+]$ 。在 298 K, 1 个标准大气压时由实验数据可知纯水中 $[\text{OH}^-] = [\text{H}^+] = 1 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$, 离子积常数 $K_w = [\text{OH}^-][\text{H}^+] = 1 \times 10^{-14}$ 。当往纯水中加入酸或碱时,尽管打破了水的电离平衡, $[\text{OH}^-] \neq [\text{H}^+]$, 但重新平衡的溶液中仍然存在如下关系: $K_w = [\text{OH}^-][\text{H}^+] = 1 \times 10^{-14}$ 。因此,在 298 K, 1 个标准大气压时具有以下关系:

① $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$, $[\text{H}^+] > 1 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$, 溶液呈酸性;

② $[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$, $[\text{H}^+] < 1 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$, 溶液呈碱性;

③ $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$, $[\text{H}^+] = 1 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$, 溶液呈中性。

收稿日期:2005-05-29

基金项目:国家自然科学基金项目(批准号:40372048);云南省省院省校科技合作项目(2000YK-04)

为了表示的方便,1909年 Sorensen 提出用 pH 来表示溶液的酸碱性,并且规定: $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$ 。根据定义,在 298 K, 1 个标准大气压状态下纯水 $\text{pH} = 7$ 。

但是,纯水的电离反应是一个吸热反应,随温度的升高,其离子积常数 K_w 将有一定程度的增大。表 1 列出了不同的温度下的 K_w , 可见对应的中性溶液的 pH 值也发生了改变。

表 1 不同温度下纯水的离子积常数和 pH 值

Table 1. Ionic products and pH values of pure water at different temperatures

$t/^\circ\text{C}$	0	10	20	25	30	40	50	60
K_w	0.12×10^{-14}	0.29×10^{-14}	0.68×10^{-14}	1.0×10^{-14}	1.47×10^{-14}	2.92×10^{-14}	5.47×10^{-14}	9.61×10^{-14}
pH	7.47	7.27	7.08	7.00	6.92	6.77	6.63	6.51
$t/^\circ\text{C}$	80	100	150	200	250	300	350	400
K_w	3.34×10^{-13}	9.26×10^{-13}	7.77×10^{-12}	4.16×10^{-11}	1.61×10^{-10}	4.95×10^{-10}	1.27×10^{-9}	2.82×10^{-9}
pH	6.24	6.02	5.55	5.19	4.90	4.65	4.45	4.27

注: 0~60 °C 数据引自文献[6], 其余据公式 $\lg K_w = -\Delta G/(4.58T) = (\Delta H - T\Delta S)/(4.58T)$ 和 $\text{pH} = -\lg K_w/2$ 计算得到。

由于水为液体,在压力不大的情况下,压力对液态物质和固态物质的体积影响很小,因此压力对水的电离反应一般可以忽略不计。就铅锌矿床而言,以非岩浆水为主要来源的成矿流体,其压力往往较小(如云南会泽矿成矿流体压力 $200 \times 10^5 \sim 660 \times 10^5 \text{ Pa}$, 盐度 5%~22% NaCl, 温度 100~400 °C), 流体也基本不处于超临界状态,故在讨论其 pH 值时也可基本忽略压力的影响。

2 常见成矿溶液 pH 的测量方法与缺陷

获取矿物包裹体中流体的方法主要有两种: 一为破碎-淋滤法^[7-8], 即将样品破碎到一定的粒度,用水稀释后送实验室进行化学分析(其主要分析方法有 ICP、AAS、EFP、INAA、DPASV 等), 这主要针对无挥发组分的样品而言; 一为破碎-爆裂法^[9-11], 即将样品破碎到一定的粒度后,采取一些手段使包裹体发生爆裂,将产生的溶液收集后送实验室进行化学分析(其主要分析方法为 ICP、GLC 等), 这种方法对挥发分和不挥发分都较为适用。但抛开挑选矿物、制样和测试过程中的一些人为误差及机械误差不论,就测试结果而言,由于一个矿物晶体可能经历不同的成矿期次或成矿阶段,包含有不同阶段、不同成矿期次的包裹体,有的矿物还具有代表不同成矿阶段或成矿时期的环带结构(如闪锌矿颜色环带、黄铁矿环带和黄铁矿环带)^[12-15], 使用常规手段难以获得真正的某一成矿阶段或成矿期次的样品,故这两种方法所获得的均为矿物中各成矿期次或成矿阶段包裹体的混合结果^[16-18], 是一个算术加权平均值。因此,

测试的结果(包括流体 pH 值在内)对于讨论某个具体成矿阶段或成矿期次成矿溶液的性质并没有太大的实际意义,仅仅具有参考价值。

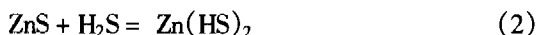
为了解决上述流体 pH 值测试结果不准的问题,许多学者^[5-19] 开始尝试使用流体中 CO_2 的分压、盐类(KCl、NaCl)、酸类(H_2CO_3 、HCl)的电离平衡常数及 Na^+ 的摩尔浓度来计算流体 pH 值,并取得一定的成效。但也存在一些问题: ①这种方法仅针对 $\text{Na}^+ - \text{Ca}^{2+} - \text{Cl}^-$ 型大气降水热液,其他类型热液暂时还没有讨论过。②实际上,溶液中并不只有 KCl、 CO_2 、NaCl、 H_2CO_3 、HCl 和 Na^+ , 还有其他的气体、盐类和离子。因此,这种计算方法明显地忽略了这些气体、盐类和离子对溶液 pH 值的贡献。③没有考虑到水-岩反应(即围岩蚀变)对溶液 pH 值的影响。实际上,成矿溶液中过多的 H^+ 主要是通过围岩蚀变而消耗掉的,围岩蚀变作用很好地反映了成矿溶液 pH 值的变化过程,可以作为计算成矿流体 pH 值变化的依据。

3 会泽矿床成矿时溶液的 pH 值

3.1 影响会泽矿床金属矿物沉淀的主要因素

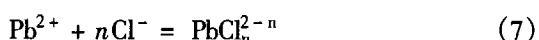
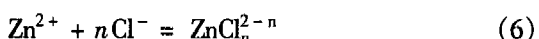
云南会泽铅锌矿床位于扬子板块西缘川—黔—滇铅锌银多金属成矿域的中南部、小江深断裂带和昭通—曲靖隐伏深断裂带间的北东构造带、南北构造带及北西向紫云—垭堵构造带的构造复合部位,是我国著名的铅锌锗生产基地之一,由相距约 3 km 的矿山厂和麒麟厂矿床组成。近年来,该矿床由于矿石品位极高(矿石 $\text{Pb} + \text{Zn}$ 多在 25%~35% 之间,部分矿石含量超过 60%)、伴生

组分多(Ag、Ge、Ga、Cd、In 等)、储量大(Pb + Zn 金属储量超过 500 万吨)及在找矿方面取得重大突破而引起国内外地学工作者的极大关注。已有研究成果^[20-23]认为:会泽铅锌矿床的成矿流体曾存在均一化作用,成矿流体由不同性质的流体混合而成;矿床成矿流体主要由中低温(100 ~ 250 °C)的地层循环水(即地层热卤水)、中高温(300 ~ 400 °C)的基底循环水(即变质水)和岩浆水混合作用而成;中低温(100 ~ 250 °C)环境下铅锌主要以硫氢化物形式进行迁移,但有部分氯化物^[24];中高温(300 ~ 400 °C)环境下会泽矿的铅锌基本以氯化物络合物的形式进行迁移,可能有少量硫氢化物存在。其低温时迁移公式^[25-27]主要为:



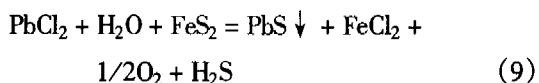
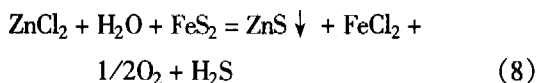
但铅锌硫氢化物很不稳定,温度降低太快会导致铅锌硫化物的沉淀;而温度过高,则导致铅锌硫氢化物的分解,使铅锌以离子形式存在。

高温时,铅锌迁移公式^[28-30]主要为:



要使铅锌以硫化物的形式沉淀下来,必须使铅锌从各自的络合物中释放出来。从上述反应(2 ~ 7)可知,要使金属络合物开始分解,必须满足以下条件:温度降低、还原硫和 Cl^- 的浓度降低、pH 值的升高。

从显微镜下观察的结果来看,常见有方铅矿和闪锌矿晶体中有微小的黄铁矿包体存在。其反应可用下式表示:



在这两个反应中,使金属络合物开始分解、并形成硫化物的影响因素还有氧逸度的降低。但在所有这些影响因素中,以温度和 pH 值的影响最大;而不是氧逸度升高和 pH 值的降低^[4]。其中,温度和 pH 值是影响金属矿物沉淀的最主要因素,而温度与 pH 值有着密切的关系,因此可以由温度和一定的化学反应条件推算出流体的 pH 值。

在成矿过程中,尽管流体的成分在不断地变化,但流体与围岩之间始终处于一种动态平衡状态,平衡时流体的 pH 值可基本视为成矿流体的 pH 值。因此,可根据流体-岩石间的平衡情况,计算出成矿流体的 pH 值。

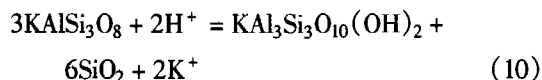
3.2 会泽矿床不同成矿阶段流体 pH 值的变化

根据会泽矿床的围岩蚀变类型,可以将该矿床简单划分为 2 个成矿阶段:石英-绢云母化-钾长石化阶段和绿泥石化-碳酸盐化-伊利石化阶段。

3.2.1 石英-绢云母化阶段

石英-绢云母化阶段在会泽矿表现不明显,但在显微镜下可发现有少量石英晶体。该阶段最显著特点是矿液中含有部分带人和转移的二氧化硅,二氧化硅过饱和后石英从矿液中晶出,呈细脉状和团块状充填交代,同时共生有绢云母-水白云母。之后,黄铁矿、闪锌矿、方铅矿和少量黄铜矿等矿物呈脉状产出,并伴有脉旁浸染。矿脉中脉石矿物含量较少,部分矿脉主要由金属硫化物组成。后期有部分碳酸盐矿物(如方解石)形成。

该成矿阶段最常见的蚀变类型为钾长石的蚀变,主要反应表示如下:



据研究,成矿流体与钾长石-绢云母-石英之间是平衡的,即成矿溶液的 pH 值受 $a_{\text{H}^+}/a_{\text{K}^+}$ 比值的制约^[31-33]。因此,根据流体包裹体中 K^+ 的活度(a_{K^+})可求得矿床形成时的 pH 值。其公式为:

$$\text{pH} = 0.5 \times \lg K + \lg(2/K') - \lg[-1 + (1 + 4c/K')^{0.5}] - \lg \gamma \quad (4)$$

其中: K' 为 KCl 的离解平衡常数, K 为钾长石-绢云母-石英系统的平衡反应常数, c 为流体包裹体中 K^+ 的浓度, γ 为 K^+ 活度系数。

根据流体包裹体含盐度和成分研究,可求得会泽矿成矿流体中的盐度大约变化于 0.1% ~ 5% KCl 之间(主要变化区间为 0.1% ~ 2% KCl),相当于 K^+ 的浓度 $c_{\text{K}^+} = 0.013 \sim 0.671 \text{ mol/L}$;活度系数 γ 取 0.5(γ 数据引自周朝宪^[24]),可获得 100 ~ 400 °C 条件下的一系列 pH 值(表 2)。

表2 会泽铅锌矿床围岩中钾长石、石英和绢云母平衡时成矿流体 pH 值可能的变化范围

Table 2. pH values of ore-forming fluids in quartz-sericite alteration phase of the Huize lead-zinc ore deposit at different temperatures

$t/^\circ\text{C}$	100	150	200	250	300	350	400
$\lg K$	10.7	10.2	9.6	9.0	8.4	7.6	7.1
$\lg K'$	2.4	1.8	1.3	0.7	0.1	-0.45	-1.0
pH 中性流体	6.02	5.55	5.19	4.90	4.65	4.45	4.27
$c_{\text{K}^+} = 0.013 \text{ mol/L}$	7.54	7.29	6.99	6.69	6.39	6.00	5.78
$c_{\text{K}^+} = 0.027 \text{ mol/L}$	7.22	6.97	6.67	6.37	6.08	5.70	5.51
$c_{\text{K}^+} = 0.054 \text{ mol/L}$	6.92	6.67	6.37	6.07	5.79	5.42	5.26
$c_{\text{K}^+} = 0.081 \text{ mol/L}$	6.74	6.49	6.19	5.90	5.62	5.27	5.13
$c_{\text{K}^+} = 0.11 \text{ mol/L}$	6.61	6.36	6.06	5.77	5.49	5.16	5.03
$c_{\text{K}^+} = 0.14 \text{ mol/L}$	6.51	6.26	5.96	5.67	5.40	5.07	4.96
$c_{\text{K}^+} = 0.27 \text{ mol/L}$	6.22	5.97	5.68	5.39	5.14	4.85	4.77
$c_{\text{K}^+} = 0.42 \text{ mol/L}$	6.03	5.78	5.49	5.21	4.98	4.71	4.64
$c_{\text{K}^+} = 0.56 \text{ mol/L}$	5.90	5.66	5.36	5.09	4.88	5.02	5.00
$c_{\text{K}^+} = 0.671 \text{ mol/L}$	5.83	5.58	5.29	5.02	4.82	4.57	4.52

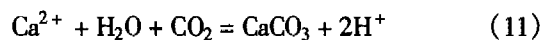
注: $\gamma = 0.5, \lg K = -\Delta G/(4.58T) = (\Delta H - T\Delta S)/(4.58T)$.

从表2可以看出,随着温度的降低,成矿流体 pH 值逐渐增大,这也是金属硫化物能够沉淀的主要原因;与中性流体相比,会泽矿床成矿流体 pH 值普遍稍大。这个结果与周朝宪^[24]在 250 °C, 69 MPa 和 $c_{\text{K}^+} = 0.089$ 条件下获得的结果 (pH = 4.90 ~ 5.30) 基本一致。

3.2.2 绿泥石化-碳酸盐化-伊利石化阶段

绿泥石化-碳酸盐化-伊利石化阶段,为成矿作用的后期,中低温矿物明显增多并逐渐占据主导地位。在该阶段,碳酸盐化普遍出现,沿裂隙充填的含铁白云石、白云石、方解石呈团块状或脉状分布,脉中有时可见有萤石或硬石膏,同时伴有黄铁矿、方铅矿、闪锌矿和赤铁矿等矿物的出现。

由于在该成矿阶段最常见的蚀变类型为方解石化,主要反应可表示如下:



$$\text{pH} = [\lg K + (\lg c_{\text{Ca}^{2+}} + \lg \gamma_{\text{Ca}^{2+}} + \lg a_w + \lg c_{\text{CO}_2} + \lg \gamma_{\text{CO}_2})]/2 \quad (5)$$

其中: K 为该系统的平衡反应常数, c 为流体包裹体中钙离子或 CO_2 的浓度, γ 为活度系数, a_w 为水的活度; $c_{\text{Ca}^{2+}}$ 数值来自周朝宪^[24], c_{CO_2} 计算参照 Helgeson 等^[34]。

从表3可以看出,在绿泥石化-碳酸盐化-伊利石化阶段,会泽铅锌矿床主要成矿温度(150 ~ 400 °C)下的成矿流体 pH 值与纯水非常接近。由于成矿流体进入成矿部位后, ΣCO_2 、 Ca^{2+} 随水/岩反应和围岩矿物的溶解而显著升高,故实际成矿流体的 c_{CO_2} 和 $c_{\text{Ca}^{2+}}$ 应比计算值要大,即实际 pH 值应大于表3数值,流体应表现为中性—弱碱性。

因此,会泽矿床成矿时流体应为中性—弱碱性,金属矿物(包括金属硫化物)是从中性—弱碱性溶液(而不是酸性溶液)中析出。

表3 会泽铅锌矿床绿泥石化-碳酸盐化-伊利石化阶段成矿流体的 pH 值

Table 3. pH values of ore-forming fluids in chlorite-carbonate-illite alteration phase of the Huize lead-zinc ore deposit at different temperatures

$t/^\circ\text{C}$	100	150	200	250	300	350	400
$\lg K$	-6.95	-6.40	-5.96	-5.60	-5.31	-5.07	-4.86
pH 计算值	5.49	5.21	5.00	4.82	4.68	4.57	4.46
纯水 pH 值	6.02	5.55	5.19	4.90	4.65	4.45	4.27

注: $\lg K = -\Delta G/(4.58 \times T) = (\Delta H - T\Delta S)/(4.58 \times T)$.

4 结 论

(1) 纯水随温度的升高,其离子积常数也逐渐增大,pH 值逐渐减小;压力(在压力不大的情况下)对纯水的电离和 pH 值没有多大的影响。因此,流体呈酸性并不是通常所定义的 $\text{pH} < 7$,而与温度有着很大的关系。

(2) 流体 pH 值的正确与否,与获取的手段或

计算方法有着密切的关系。只有正确考虑了成矿时的各种变化,才有可能获得正确的 pH 值。在这里,笔者认为以流体成矿时所发生的围岩蚀变讨论流体 pH 值变化可能是一种较好的方法。

(3) 流体 pH 值的计算结果表明,会泽铅锌矿床成矿时流体呈中性—弱碱性,金属矿物(包括金属硫化物)是从中性—弱碱性溶液(而不是酸性溶液)中析出的。

参 考 文 献:

- [1] 张术根,周建普,黄满湘,等.广东凡口铅锌(银)矿床成矿流体来源研究[J].矿产与地质,2002,16(4):199-202.
- [2] 刘文均,郑荣才.花垣铅锌矿床成矿流体特征及动态[J].矿床地质,2000,19(2):173-181.
- [3] 温春齐,蔡建明,刘文固,等.金顶铅锌矿床流体包裹体地球化学特征[J].矿物岩石,1995,15(4):78-84.
- [4] 周朝亮,魏春生,叶造军.密西西比河谷型铅锌矿床[J].地质地球化学,1997,(1):65-75.
- [5] 朱赖民,袁海华.论底苏铅锌矿床成矿物理化学条件[J].成都理工学院学报,1995,22(4):15-21.
- [6] 邵学俊,董平安,魏益海.无机化学(上)[M].武汉:武汉大学出版社,1994:146-200.
- [7] Roedder E. Technique for the extraction and partial chemical analysis of fluid filled inclusions from minerals [J]. *Econ Geol*, 1958, 53:235-269.
- [8] Roedder E, Ingram B, Hall W E. Studies of fluid inclusions, III: Extraction and quantitative analysis of inclusions in the milligram range [J]. *Econ Geol*, 1963, 58:353-374.
- [9] Thompson M, Rankin A H, Walton S J, Halls C, Foo B N. The analysis of fluid inclusions decrepitate by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy: an exploratory study [J]. *Chem Geol*, 1980, 30:121-133.
- [10] Thompson M, Walsh J N. *A Handbook of Inductively coupled Plasma Spectrometry* [M]. Glasgow: Blackie & Son, 1983:123-146.
- [11] Alderton D H M, Thompson M, Rankin A H, Chryssoulis S L. Development of the ICP-linked decrepitation technique for the analysis of fluid inclusions in Quartz [J]. *Chem Geol*, 1982, 37:203-213.
- [12] 杨书桐.黄铁矿的环带结构与金矿源的关系—以皖南东至金矿化区为例[J].地质找矿论丛,1993,8(2):53-60.
- [13] 刘铁庚,裘愉卓,叶霖.闪锌矿的颜色、成分和硫同位素之间的密切关系[J].矿物学报,1994,14(2):199-205.
- [14] 崔天顺,齐金钟.山东界河金矿黄铁矿环带及多型结构的研究[J].矿物学报,1995,15(4):398-403.
- [15] 马建森,李朝阳,张复新.秦岭煎茶岭金矿床含金富砷黄铁矿增生环带研究[J].矿物学报,1999,19(2):139-147.
- [16] 韩润生.会泽超大型银铅锌矿床地质地球化学及隐伏矿定位预测[R].贵阳:中国科学院地球化学研究所,2002.
- [17] 王书来,汪东波,祝新友,等.新疆塔木—卡兰古铅锌矿床成矿流体地球化学特征[J].地质地球化学,2002,30(4):34-39.
- [18] 臧世权,侯满堂,王文昭.镇甸铅锌矿田矿物包裹体研究[J].陕西地质,2001,19(1):30-36.
- [19] Crear D A, Susak N J, Barcsik M, Schwartz S. Solubility of the buffer assemblage pyrite-pyrrothite + magnetite in NaCl solutions from 200 to 350 °C [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1978, 42(9): 1427-1437.
- [20] 黄智龙,陈进,刘丛强,等.峨眉山玄武岩与铅锌矿床成矿关系初探—以云南会泽铅锌矿床为例[J].矿物学报,2001,21(4):681-688.
- [21] Huang Z L, Li W B, Chen J, Han R S, Liu C Q, Xu C, Guan T. Carbon and oxygen isotope constraints on the mantle fluids join the mineralization of the Huize super-large Pb-Zn deposits, Yunnan Province, China [J]. *J Geochem Explor*, 2003, 78/79:637-642.
- [22] 黄智龙,陈进,韩润生,李文博,高德荣,赵德顺,刘丛强.云南会泽铅锌矿脉石矿物方解石 REE 地球化学[J].矿物学报,2001,21(4):659-666.
- [23] 黄智龙,李文博,陈进,等.云南会泽超大型铅锌矿床构造带方解石稀土元素地球化学[J].矿床地质,2003,22(2):199-207.
- [24] 周朝亮.滇东北麒麟厂铅锌矿床成矿金属来源、成矿流体特征和成矿机理研究[M].贵阳:中国科学院地球化学研究所,1996.
- [25] Giordano T H, Barnes H L. Lead transport in Mississippi valley-type ore solutions [J]. *Econ Geol*, 1981, 76:2200-2211.
- [26] Giordano T H, Barnes H L. Ore solution chemistry VI: PbS solubility in bisulfide solutions too 300 °C [J]. *Econ Geol*, 1979, 74:1637-1646.
- [27] Wood S A, Crear D A, Barcsik M P. Solubility of the assemblage pyrite-pyrrothite-magnetite-sphalerite-galena-gold-stibnite-bismuthinite-argentite-molybdenite in H₂O-NaCl-CO₂ solutions from 200 °C to 350 °C [J]. *Econ Geol*, 1987, 82:1864-1887.
- [28] Sverjensky D A. Oil field brines as ore-forming solution [J]. *Econ Geol*, 1984, 79:23-37.
- [29] Plumlee G S, Leach D L, Hofstra A H, et al. Chemical reaction path modeling of ore deposition in Mississippi Valley-type Pb-Zn deposits of Ozark region, U.S. midcontinent [J]. *Econ Geol*, 1994, 89:1361-1383.

- [30] Plumlee G S, Goldhaber M B, Rowan E L. The potential role of magmatic gases in the genesis of Thinois-Kentucky fluor spar deposits; implications from chemical reaction path modeling [J]. *Econ Geol*, 1995, 90:999 - 1011.
- [31] Barnes H L. Solubilities of ore minerals [A]. Barnes H L. *Geochemistry of Hydrothermal ore Deposits* [M]. New York: Wiley, 1979:404 - 460.
- [32] Barnes H L. Ore-depositing reactions in Mississippi valley-type deposits[A]. Kisvarsanyi G, Grant S K, Pratt W P, Koenig J W. *International Conference on Mississippi Valley-Type Lead-Zinc Deposits Proceedings Volume* [M]. Missouri: University of Missouri-Rolla Press, 1983:77 - 85.
- [33] Giordano T H. Organic ligands and metal-organic complexing in Mississippi valley-type ore solutions [J]. *Econ Geol*, 1985, 80:96 - 106.
- [34] Helgeson H C, Kirkham D H, Flowers G C. Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures: IV. Calculation of activity coefficients, osmotic coefficients, and apparent molar and standard and relative partial molar properties to 600 °C and 5 kb [J]. *American Journal of Science*, 1981, 281:1249 - 1516.

**ARE LEAD SULPHIDES AND ZINC SULPHIDES OF
LEAD-ZINC ORE DEPOSITS PRECIPITATED FROM ACIDIC SOLUTIONS?
A DISCUSSION ON THE ORE-FORMING FLUID
OF HUIZE LEAD-ZINC ORE DEPOSIT, YUNNAN PROVINCE**

ZHANG Zhen-liang^{1,2}, HUANG Zhi-long¹, RAO Bing³, GUAN Tao^{1,2}, YAN Zai-fei^{1,2}

(1. *Open Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China;*

2. *The Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China;*

3. *Department of Earth Sciences, State Key Laboratory of Mineral Deposit Research, Nanjing 210093, China)*

Abstract: Whether the fluid is acidic does not depend on whether its pH value is higher than 7, but depends on whether its pH value is higher than the pure water's pH value at its temperature. This paper studied the variation of pH value of ore-forming fluid with temperatures under the condition of equilibrium among minerals crystallized at different ore-forming stages in the Huize lead-zinc ore deposit. It is shown that the metallic minerals including metallic sulfides were precipitated from neutral to slightly alkalic solutions rather than from acidic solution. This conclusion differs from that of Zhou Chaoxian (1997) and Zhu Laimin et al. (1995).

Key words: lead sulphide and zinc sulphide; acidic solution; ore-forming fluid; pH