

分类号_____

密级_____

UDC _____

编号_____

中国科学院地球化学研究所

博士后研究工作报告

与川—滇—黔“特富”铅锌矿床相关的
实验地球化学研究

刘莹莹

工作完成日期：2015年1月—2017年11月

报告提交日期：2017年10月

中国科学院地球化学研究所

2017年10月

与川—滇—黔“特富”铅锌矿床成矿作用相关的实验
地球化学研究

Experimental geochemistry studies on the “ultra rich”
Pb-Zn mineralization in the Sichuan-Yunnan-Guizhou
(SYG) Pb-Zn metallogenic province

博 士 后 姓 名 刘莹莹

流动站（一级学科）名称 环境科学与工程

专 业（二级学科）名称 地球化学

合 作 导 师 黄智龙 研究员

研究工作起始时间 2015 年 1 月 26 日

研究工作期满时间 2017 年 11 月 30 日

中国科学院地球化学研究所

2017 年 10 月

声 明

本人声明所提交的博士后出站报告是我个人和合作导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。尽我所知，除文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得中国科学院地球化学研究所或其他教育机构和科研单位的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确说明并表示了谢意。

签名： 刘莹莹 日期： 2017 年 10 月 20 日

关于博士后出站报告使用授权说明

本人完全了解中国科学院地球化学研究所有关保留、使用博士后出站报告的规定，即中国科学院地球化学研究所有权保留送交博士后出站报告的复印件，允许博士后研究报告被查阅和借阅；中国科学院地球化学研究所可以公布博士后研究报告的全部或部分内容，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存研究报告。

公开 保密（ 年）（保密的论文在解密后应遵守此规定）

博士后签名： 刘莹莹

合作导师签名： 葛代

日期： 2017 年 10 月 20 日

摘 要

世界上平均品位 $Pb+Zn>20\%$ 的“特富”铅锌矿床很少报道，这种铅锌矿床是特定的地质背景和成矿条件下成矿作用的产物，具有很高的经济和研究价值。位于扬子地块西南缘的川滇黔接壤铅锌矿集区是我国重要的铅、锌、银和多种分散元素生产基地之一，区内分布许多“特富”铅锌矿床，全球罕见。何种特殊的成矿背景、成矿条件及成矿过程导致“特富”铅锌矿床在该区集中成矿，是国内外矿床学家极为关注的科学问题，前人很少涉及。因此，为了获得“特富”铅锌矿床成矿的物理化学条件，初步揭示成矿作用过程。本文以矿集区内代表性的会泽超大型“特富”铅锌矿床为重点，在全面资料收集、详实的矿床地质考察和不透明矿物流体包裹体观测基础上，开展了不同流体组分、温度、压力条件下，以碳酸盐岩为容矿岩石的水/岩相互作用的实验研究，以及高温高压条件下 Re 在铅锌硫化物矿石中分配的研究。综合实验结果发现：

1) 常温常压条件下铅锌卤水溶液遇到含还原硫溶液会发生铅锌硫化物的沉淀，且铅、锌会发生一定程度的分异；流体来源越多，沉淀产物越复杂；在不考虑其它物质加入的情况下，流速可能是铅锌沉淀作用和卸载就位的主要影响和控制因素；流体在白云岩中较在灰岩中的运移更通畅。

2) 低温低压条件下（ $110^{\circ}C$ ，密封）溶洞成矿实验发现：流体的混合方式，即铅锌卤水溶液与还原硫溶液的比例似乎会影响铅锌硫化

物沉淀的产出形式。当铅锌卤水溶液过量，还原硫流体以缓慢加入的方式与之混合时，沉淀产物颜色较浅，以锌硫化物为主；而当还原硫溶液过量，铅锌卤水流体以缓慢加入的方式与之混合时，沉淀产物颜色较深，以铅硫化物为主。

3) 不同温压条件下的高压釜成矿实验未能获得较理想的实验结果。

4) 通过一系列高温（1270-1550℃）高压（1.0 GPa）实验及淬火产物的镜下分析发现：干体系中，铅锌硫化物矿石中各矿物的容 Re 能力呈黄铁矿>方铅矿>闪锌矿的趋势，且 Re 在淬火硫化物中的分布极不均匀。

以上研究结果，不仅对丰富和完善川滇黔接壤铅锌矿集区成矿理论具有重要意义，而且对该区成矿预测也具有一定的指导作用。

关键词：川滇黔接壤铅锌矿集区，“特富”铅锌矿床，会泽超大型铅锌矿床，水/岩反应实验，实验地球化学

Abstract

Zn-Pb ore deposits at mean grades of $Pb+Zn>20$ wt.% are rarely reported. These “ultra rich” Zn-Pb ore deposits formed at specific geological background and have great economic and research values. In the western Yangtze Block, SW China, the Sichuan-Yunnan-Guizhou (SYG) Pb-Zn metallogenic province is one of the world's largest producers of Pb, Zn, Ag and other dispersed elements. The province covers many “ultra rich” Zn-Pb ore deposits and is globally rare. How these “ultra rich” Zn-Pb ore deposits particularly form in this province is of great concern but rarely involved. This report focuses on the Huize giant “ultra rich” Zn-Pb ore deposit in this province. Based on detailed field investigations and the fluid-inclusion results of the opaque minerals, water-rock reaction experiments on the hosting rocks of carbonates have been investigated under different T/P conditions, in order to obtain the physical and chemical formation conditions of this deposit. A high temperature and high pressure experimental study on Re-bearing capability of sulfide ores are also included. Experiment results show:

- 1) Under ambient temperature and pressure, lead and zinc sulfides precipitate rapidly when Pb-Zn brine meets reductive sulfur fluid. Lead and zinc differentiate clearly. The more fluid origins join, the more complicated precipitate products would become. In the absence of other substances, flow rate could influence much on the

Pb-Zn precipitation. Hydrothermal fluids transport much smoother in dolomite than in limestone.

- 2) Under low T/P conditions (110 °C, sealed), amount ratio of Pb-Zn brine and reductive sulfur fluid influences considerably on appearance of product. If Pb-Zn brine is much more than reductive sulfur fluid, the product is light and contains mostly Zn sulfide. When Pb-Zn brine is much less than reductive sulfur fluid, the product is dark and contains mostly Pb sulfide.
- 3) Experiments under varied T/P conditions in autoclave obtained unfortunately no ideal results.
- 4) High temperature (1 270–1 550 °C) and high pressure (1.0 GPa) experimental studies show that Re-bearing capabilities of Pb-Zn ores show a trend of pyrite > galena > sphalerite. Re distribution is inhomogeneous in the quenched sulfide matrixes.

This study provides guiding significance for the metallogenic theory and prediction of the SYG Pb-Zn metallogenic province.

Keywords: Sichuan-Yunnan-Guizhou (SYG) Pb-Zn metallogenic province, the “ultra rich” Zn-Pb ore deposit, The Huize giant Zn-Pb ore deposit, Experiment of water-rock reaction geochemistry, Experimental geochemistry

目 录

摘 要.....	I
Abstract	III
第一章 引 言.....	1
1.1 背景.....	1
1.2 国内外研究现状.....	2
1.2.1 MVT 型铅锌矿床成矿过程.....	3
1.2.2 会泽铅锌矿床成矿过程.....	4
1.2.3 成矿过程实验研究.....	6
1.3 存在问题.....	7
1.4 研究意义.....	7
第二章 研究区地质概况.....	9
2.1 川—滇—黔铅锌成矿域地质概况及研究意义.....	9
2.2 会泽铅锌矿矿区地质概况.....	10
第三章 溶洞成矿实验.....	12
3.1 实验装置及仪器介绍.....	12
3.2 化学试剂的配置.....	14
3.3 实验步骤.....	15
3.3.1 常温常压水/岩反应实验.....	15
3.3.2 低温低压条件水/岩反应实验.....	15
3.3.3 不同温压条件水/岩反应实验.....	15
3.4 条件实验.....	16
3.4.1 二流体混合实验 1—铅锌卤水、还原硫溶液.....	16
3.4.2 二流体混合实验 2—铅锌硫代硫酸溶液、卤水.....	18
3.4.3 三流体混合实验.....	19
3.5 溶洞成矿实验.....	20
3.5.1 岩性的影响.....	20
3.5.2 流体混合方式的影响.....	23
第四章 高温高压实验.....	25

4.1 高温高压实验部分	25
4.1.1 初始物	25
4.1.2 仪器及实验过程	26
4.2 淬火产物实验部分	27
4.2.1 扫描电镜观察	27
4.2.2 电子探针分析	33
第五章 结论及展望	35
参考文献	36
致 谢	41
博士生期间发表的学术论文	42
博士后期间发表的学术论文	43
作者简介	44

第一章 引言

1.1 背景

铅锌矿床的工业品位为 $Pb+Zn \geq 2\%$ ^[1]，本文暂且将平均品位超过工业品位十倍（即 $Pb+Zn > 20\%$ ）的铅锌矿床定义为“特富”铅锌矿床。世界上这种“特富”铅锌矿床很少报道，据前人统计^[2]，全球 Sedex 型、VHMS 型和 MVT 型等主要类型铅锌矿床的平均品位一般 $Pb+Zn < 10\%$ ；申请者统计，国外目前探明的 58 个超大型铅锌矿床中，只有澳大利亚的布罗肯希尔（SEDEX 型）、美国的红狗（SEDEX 型）、德国的腊梅尔斯伯格（SEDEX 型）和伊朗的安古兰（MVT 型）为平均品位 $Pb+Zn > 20\%$ 的“特富”铅锌矿床。“特富”铅锌矿床不仅具有很高的经济价值，而且是特定的成矿地质背景和特殊的成矿物理化学条件下成矿作用的产物^[3,4]，具有很高的研究价值。

位于扬子地块西南缘的川滇黔接壤铅锌矿集区是我国重要的铅、锌、银和多种分散元素生产基地之一，在面积约 17 万 km^2 范围内星罗棋布的分布 400 多个铅锌矿床、矿点和矿化点^[5]（图 1.1），其中有许多“特富”铅锌矿床，如会泽平均 $Pb+Zn > 30\%$ ^[3,6]、毛坪平均 $Pb+Zn > 25\%$ ^[7,8]、乐红平均 $Pb+Zn$ 近 30% ^[9,10]、富乐厂平均 $Pb+Zn$ 近 50% ^[11,12]。涂光炽院士、翟裕生院士、陈毓川院士和 David L. Leach 教授等著名矿床学家对会泽等矿床实地考察后均指出：如此多的“特富”铅锌矿床在同一个矿集区共时出现，全球罕见。

许多学者对川滇黔接壤铅锌矿集区矿床分布规律、成矿条件、控矿因素以及典型矿床地质特征和地球化学进行过研究^[4]，在矿床成因、成矿规律及成矿预测等方面取得许多高水平研究成果。但何种特殊的成矿背景、成矿条件及成矿过程导致“特富”铅锌矿床在该区集中成矿，是国内外矿床学家极为关注的科学问题，前人很少涉及。虽然前人^[3,6]提出会泽超大型“特富”铅锌矿床为均一化成矿流体“贯入”成矿的产物，但提供的地质、地球化学证据，如矿体与围岩界线清晰、矿体矿物组合简单、C-H-O-S-Pb-Sr 同位素组成相近、成矿流体存在分异现象等，都缺乏强有力的说服力。鉴于矿集区内毛坪、富乐厂等“特富”铅锌矿床的基本特征与会泽铅锌矿床大体相似，可进行对比，本文拟以矿集区内代表性的会泽超大

型“特富”铅锌矿床为重点，通过不同流体组分、温度、压力条件下，以碳酸盐岩为容矿岩石的水/岩相互作用的实验研究，反演“特富”铅锌矿床的成矿作用过程。同时，也初步探究了铅锌矿床中各硫化物的容 Re 能力，一定程度上完善了铅锌矿床中硫化物 Re-Os 同位素定年的理论基础。

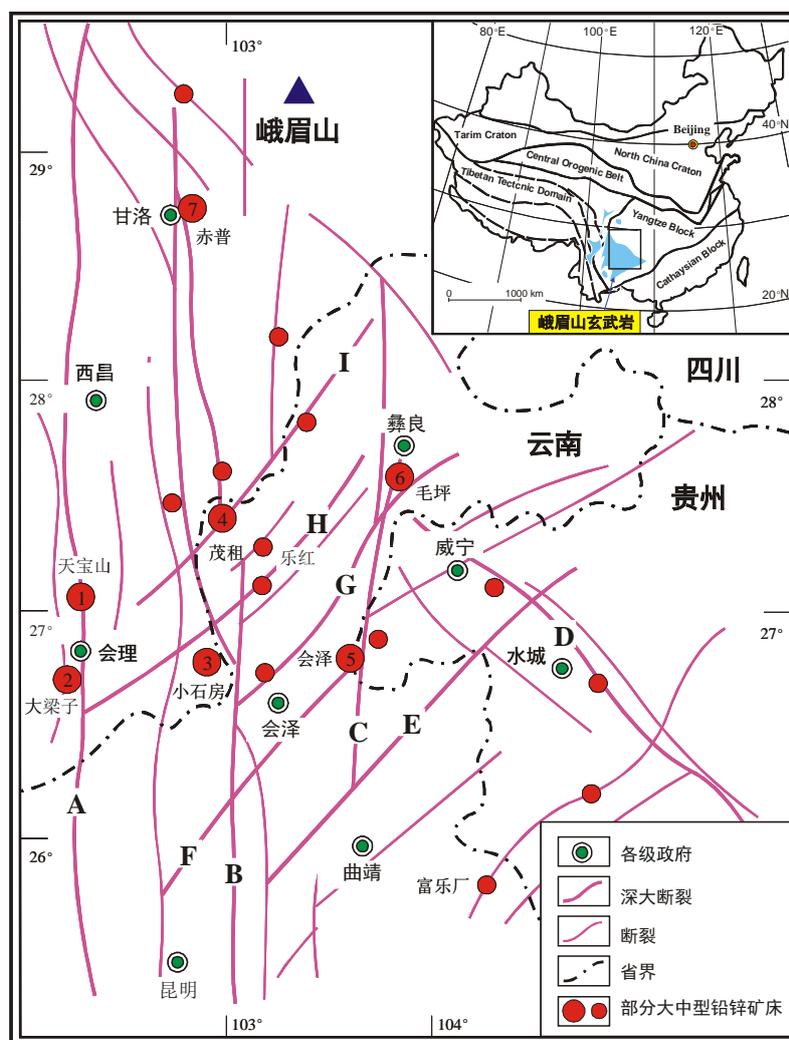


图 1.1 川滇黔接壤铅锌矿集区地质略图（据[4]；略修改）

1~6: 超大型矿床编号; A: 安宁河-绿汁江断裂; B: 小江断裂; C: 昭通-曲靖断裂; D: 康定-彝良-水城断裂; E: 寻甸-宣威构造带; F: 东川-镇雄构造带; G: 会泽-牛街构造带; H: 鲁甸-盐津构造带; I: 永善-绥江构造带

1.2 国内外研究现状

川滇黔接壤铅锌矿集区矿床（点）成群成带分布、赋矿围岩为不同时代碳酸盐岩、成矿过程与大规模流体运移关系密切^[4]，这些特征明显区别于 SEDEX 型

和 VHMS 型铅锌矿床，许多学者认为本区铅锌矿床为 MVT 型矿床^[13-25]。以下从 MVT 型铅锌矿床成矿过程、会泽超大型“特富”铅锌矿床成矿过程和成矿过程实验研究三方面分析国内外研究现状。

1.2.1 MVT 型铅锌矿床成矿过程

流体中矿质离子、化合物和络合物解体成固相矿物从溶液中析出沉淀，为矿质卸载作用。研究表明，溶液中成矿物质的沉淀主要是由温度^[26]、压力、pH^[27]、Eh 以及 Cl^- 、 F^- 、 $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$ 活度等因素变化所引起，其中温度、pH 以及物质成分的变化是导致沉淀的主要因素^[28]。

早期研究^[29,30]表明：铅锌成矿元素可以以 ① 硫氢化物络合物 或 ② 氯化物络合物的形式迁移，其溶液条件分别为：高还原硫含量、中性至弱碱性，和高氯化物含量、低硫、弱酸性。因此，若成矿元素以硫氢化物络合物形式迁移，若其中还原硫浓度突然降低或溶液稀释、pH 值降低、减压和降温等条件变化，均可造成硫氢化物络合物离解，硫化物沉淀成矿；而以氯化物络合物形式迁移时，当其中还原硫浓度增大或溶液稀释、pH 值升高、减压和降温，也可造成氯化物络合物离解，硫化物沉淀成矿。

随后，有关铅锌矿床成矿元素迁移—沉淀模式主要存在以下 3 种观点^[31-33]：
① 混合模式：成矿元素以氯化物和（或）有机络合物形式迁移，与富含还原态硫的流体混合，发生硫化物沉淀成矿。
② 还原模式：成矿元素以氯化物和（或）硫代硫酸盐形式迁移，有机质参与还原硫酸盐，发生硫化物沉淀成矿。
③ 共同迁移模式：成矿元素以硫氢化物络合物形式迁移，由于流体物理化学条件（氧逸度、pH 值等）变化，其中还原态硫浓度降低，发生硫化物沉淀成矿。

近年来，学者们对 MVT 型铅锌矿床的成矿物质迁移、沉淀机制的研究相对增多，又取得了以下两方面的广泛认识：

1) 成矿物质在流体中是以氯化物络合物的形式迁移。早期的研究就发现，高温氯化物和氟化物溶液对贱金属和有色金属具有很强的活化、迁移能力^[34,35]；近期研究又发现， Zn-Cl 络合物在 25~300℃ 的卤水溶液中，能以稳定形式存在^[36]；近年来研究者们一直在强调“卤水”在 MVT 型铅锌矿床成矿中不可或缺的作用^[37-39]；更不断有研究证明，碳酸盐岩容矿型铅锌矿床的含矿流体为一种 Pb、Zn

含量可高达上千 ppm 的盆地卤水^[40,41]。

2) 成矿过程中发生了流体的混合作用。早期的研究^[42]就提出, 导致闪锌矿和方铅矿从含矿热液中沉淀出来的原因可能为硫酸盐突然被还原或两种流体发生混合。随后的模拟实验结果^[41,43-45]也指出: 若成矿物质来源于单一流体, 则成矿所需的大量铅、锌要与还原硫同时共存于流体中, 而此类溶液仅存在于低 pH 值 (<2.5) 的条件下, 酸性太强, 不适合在碳酸盐岩地层中做长距离迁移。同时, 硫化物的溶解度实验^[46,47]表明: ① ZnS 的溶解度对温度非常敏感, 在较大 pH 值范围内, 随温度的降低, ZnS 都会迅速从溶液中沉淀出来, 因而在长距离迁移中也不稳定; ② Zn-S-HS 络合物仅在低盐度 (<0.05m Cl) 溶液中稳定存在, 一旦盐度升高 (>0.05m Cl), 流体中的 Zn 就主要以 Zn-Cl 络合物的形式赋存, 而 MVT 型铅锌矿床的成矿卤水溶液的盐度普遍较高 (15~35 wt% NaCl)。因此, 通过大量实验和讨论^[48-51], 学者们普遍接受流体混合导致 Pb、Zn 沉淀的观点^[52-55]。事实上, 流体的混合会同时引发温度、压力、pH 值、Eh 值、溶液成分、水岩比等因素的骤变, 对矿石的沉淀极为有利。

虽然越来越多的流体包裹体证据指示, MVT 型铅锌矿床的成矿流体既不是一种流体, 也不只是两种流体的简单机械混合成矿, 很有可能是有有机质参与的复杂的混合流体^[56]。然而, 流体混合方式及盐度、温度、压力等物理化学条件对矿石沉淀作用的具体影响机制仍然是争论的焦点^[54,57-59], 这些细节问题还有待系统的水/岩反应实验来解决。

1.2.2 会泽铅锌矿床成矿过程

云南会泽超大型铅锌矿床为川滇黔接壤铅锌矿集区中南部的一个极具代表性的矿床。该矿床地质特征独特, 主要归纳如下: ① 矿区出露多个时代的碳酸盐岩地层, 周围大面积分布峨眉山玄武岩, 但仅石炭纪摆佐组 (C₁b) 白云岩为最主要的赋矿围岩; ② 构造控矿明显, 矿体在剖面上呈“阶梯状”分布, 单个矿体多为似筒状、透镜状、囊状和脉状, 原始矿石受后期构造运动破坏明显^[22]; ③ 矿体与围岩之间界线截然, 与矿体接触的围岩有薄层的“红化”现象; ④ 原生硫化物矿石矿物主要为方铅矿、闪锌矿和黄铁矿, 脉石矿物主要为方解石; ⑤ 铅锌品位高 (平均 30~50%) 是该矿床最显著、最重要的特征, 其中麒麟厂矿区 3、

6、8、10号矿体的Pb+Zn平均品位分别为36.5%、34.6%、25.8%和33.5%，矿山厂矿区的1号矿体为32.6%，矿石中伴生的Ag、Ge、Ga、Cd等元素均达到可综合利用的品位，储量也非常可观。

矿床的成矿流体特征是研究其矿石沉淀作用的首要 and 关键。对于会泽铅锌矿床，目前已积累的流体包裹体地球化学的工作主要基于脉石矿物方解石，均一温度分布在164~221℃范围内，盐度为6.6~9.6 wt.% NaCl，估算压力为459~661×10⁵ Pa，流体成分为一种富Pb、Zn的Na⁺-K⁺-Ca²⁺-Cl⁻-F⁻-SO₄²⁻水溶液^[60]。Han等^[8]对同属川滇黔接壤铅锌矿集区的云南毛坪铅锌矿床也开展了方解石和重晶石的流体包裹体研究，结果与会泽铅锌矿床相近，均一温度分布在180~218℃范围内，盐度为4.1~9.5 wt.% NaCl，成矿压力为406~570×10⁵ Pa，流体成分为一种富Pb、Zn的Na⁺-K⁺-Ca²⁺-Cl⁻-F⁻水溶液。遗憾的是，关于矿集区内铅锌矿石硫化矿物闪锌矿和方铅矿的流体包裹体，仍无系统的报道。

关于会泽铅锌矿床成矿元素的迁移形式，罗大锋等^[61]认为，由于会泽铅锌矿床成矿流体和成矿物质均具有多源性，成矿流体可能主要由高温(300~400℃)的深源流体和低温(150~200℃)的地壳流体混合而成，成矿元素由不同性质的流体携带；并通过计算认为，成矿流体中的Pb在低温和高温条件下均主要以氯化物络合物的形式迁移，而Zn在低温条件下主要以硫化物络合物形式迁移、高温条件下以氯化物络合物形式迁移。但仍缺乏实验依据。

对于会泽铅锌矿床的矿石沉淀机制，学者们普遍肯定了以下三方面的控制因素：① 流体混合作用；② 压力骤降；③ 快速沉淀。张振亮^[27]认为，流体混合作用和压力骤降产生的沸腾作用是会泽铅锌矿床金属矿物沉淀的主要原因。张长青^[21]认为，川滇黔地区铅锌矿床的硫化物沉淀机制为热卤水后期充填成矿，区内胶状闪锌矿的广泛存在和硫化物矿体与围岩截然的接触关系共同反映了硫化物快速沉淀的过程，其成矿机制可能为含金属离子流体和含还原硫流体的混合。李波等^[62]推测会泽铅锌矿床的成矿过程为：岩浆水、地层建造水和变质水混合，沿构造带上升至有利空间，在压力降低的情况下沉淀成矿。但是，以上结论都只是基于地质和地球化学证据作的间接推测，缺乏直接的实验依据。到底会泽“特富”铅锌矿床的硫化物矿石沉淀作用机制是什么？成矿流体的组分、温度、压力和pH值等物理化学条件为何？这些问题都有待系统的高温高压实验来解答。

此外,有研究表明,规模较大的矿集区中成矿流体盐度越高、相应的矿石品位也会越高^[63]。但川滇黔接壤铅锌矿集区铅锌矿床的研究表明,矿集区内规模不大的矿床,盐度也不高^[8,60,64],矿石品位却相当高^[65]。因此,成矿流体的温度、盐度与矿石的品位之间不存在特定的对应关系^[59]。到底是盐度的高低影响了矿石的品位,还是两种不同盐度流体的混合程度或两者盐度的差值左右了矿石的品位,还需要做更多的工作^[66]。

因此,了解会泽铅锌矿床的矿石沉淀作用机制是建立“特富”铅锌矿床成矿模式的关键,也是探讨川滇黔接壤铅锌矿集区内铅锌特征性成矿的重点。开展不同温压条件下水/岩反应实验的研究,能为矿石沉淀作用机制提供最直接的解释依据。

1.2.3 成矿过程实验研究

水/岩相互作用是一个应用性很强的研究课题,每套实验装置或实验方法都具有很大的应用空间。例如,Techer 等^[67]对玄武岩玻璃开展的水/岩反应淋滤实验的方法即被 Verney-Carron 等^[68]用于研究玄武岩玻璃风化过程中 Li 同位素的分馏过程。在溶解度实验研究方面,Tagirov 等^[47]采用自制的流体混合实验装置开展了 ZnS 在水溶液中溶解度的研究。另外还有一些学者^[69-73]采用自制的流体混合水/岩反应实验装置开展过溶解动力学的实验研究。在特定化学物质的人工制备方面,Tanaka and Yamane^[74]和 Melchiorre and Criss^[75]采用自制的流体混合反应装置,人工合成不同条件下生长的孔雀石。此外,Stockmann 等^[76]也采用自制的流体混合反应装置研究了方解石的沉淀作用。

而关于金属硫化物的人工合成方法,前人仅有少量报道。大体是在密闭缺氧的还原条件下,使用合适的金属氯化物溶液与还原硫反应。归纳起来,主要有以下三种合成方法:① 气-液反应,Leleu and Goni^[77]和 Barrett and Anderson^[48]将 H₂S 气体通入含 ZnCl₂、PbCl₂ 水溶液,制备出极细颗粒的“泥状”ZnS 和 PbS,该反应需要持续 15 天,H₂S 气体采用细菌还原硫酸盐的方法制备;② 液-液反应,Ehrlich 等^[78]报道了在室温下从溶液中沉淀出 ZnS 的方法,反应持续了 168 小时,此外,Archer 等^[79]采用将 CuSO₄ 溶液与 Na₂S 溶液混合的方法在实验室沉淀出 CuS;③ 液-固反应,Mizukami and Ohmori^[80]采用含 CuCl₂、PbCl₂、ZnCl₂

的水溶液与黄铁矿（ FeS_2 ）在 300°C 条件下密封加热反应的方法成功研究了黄铜矿、方铅矿和闪锌矿的沉淀先后顺序，实验的压力为水的饱和蒸气压，反应时间为 120~168 小时。

遗憾的是，以上铅锌硫化物人工合成的实验方法不仅数量有限，报道也甚为简略，对于反应条件和生成产物的情况都没有一套完整的描述，也没有针对特定矿床开展矿石沉淀的实验工作。因此，各物理化学条件对铅锌硫化物沉淀机制的影响不得而知。但是，这些方法都为本题水/岩反应实验方法的建立奠定了基础。如前所述，铅锌矿石的沉淀过程很可能伴随了流体混合作用的发生，因此液-液反应和液-固反应可能更接近成矿作用的真实过程，适合对铅锌矿质的卸载作用进行实验模拟。其中，液-液反应的实验方法可参考前人的各类流体混合水/岩反应实验装置进行设计，液-固反应适合借助高压釜^[81]的技术来开展。此外，张振亮^[27]和李连举等^[82]对会泽铅锌矿床及其邻区开展过 Pb、Zn 的可浸出性实验研究。这些都为进一步开展该矿床的实验研究奠定了基础。

1.3 存在问题

首先，川滇黔接壤铅锌矿集区内“特富”铅锌矿床的成矿作用精细过程及主要控矿因素仍然未知。成矿机制到底是由地层、构造、流体性质还是其它因素制约，还不确定；为何能在该矿集区形成大量“特富”铅锌矿床仍是一个谜。

其次，云南会泽超大型“特富”铅锌矿床的成矿物理化学条件尚未得到准确的界定。成矿物质的迁移形式、矿质卸载机制及相关的影响因素尚无定论；何种温度、压力、水/岩比、流体性质等条件有利于成矿元素从流体中大量卸载并超常富集，还有待系统的水/岩反应实验来解答。

再次，将水/岩反应实验引入矿床成因研究是否具有可行性，还需要开展针对特定矿床的具体实验来验证。不同的水/岩反应实验方法对反演各类热液矿床成矿作用的适用性还有待评估和进一步的改进。

1.4 研究意义

川滇黔接壤铅锌矿集区是我国重要的 Pb、Zn、Ag 及多种分散元素生产基地之一，但现保有储量严重不足，急需建立新的成矿理论来指导勘查技术路线。

虽然前人对矿集区许多矿床做过研究工作，取得一些进展，但对于其“成矿动力学背景”、“成矿作用精细过程及控矿因素”、“成矿规律及成矿必然性”、“成矿元素超常富集机制”等方面的问题还亟待解决。

针对以上问题，本研究以云南会泽超大型铅锌矿床为研究基础，通过实验的方法，对矿集区内“特富”铅锌矿床的矿石沉淀作用机制进行系统的研究。以：① 反演成矿流体的演化过程，查明成矿流体的成分和矿床形成的物理化学条件；② 探究控制铅锌矿石品位的影响因素；③ 完善对会泽超大型铅锌矿床成矿机理的认识，丰富川滇黔接壤铅锌矿集区的成矿理论；并 ④ 综合前人研究成果，建立与铅锌矿床成矿作用相关的水/岩反应实验方法，为实验模拟方法在矿床学中的应用提供范例。

第二章 研究区地质概况

2.1 川—滇—黔铅锌成矿域地质概况及研究意义

川—滇—黔铅锌成矿域的大地构造位于扬子地台西南缘(图)的特殊区域构造位置,由于该区地壳结构复杂,强烈的构造活动导致岩浆活动也很频繁,除晋宁期发育的大陆裂谷火山岩^[13]和加里东期的基性—超基性岩体外,海西期地幔柱的上涌导致的大陆溢流峨眉山玄武岩的大面积喷发为该区规模最大的岩浆活动,且峨眉山玄武岩的分布与川滇黔铅锌银成矿区的构造带重合^[5]。晚古生代晚期至三叠纪时期,区内发育有大量基性岩脉(辉绿岩脉,绿玢岩岩脉)及碱性岩岩脉的侵入和强烈火山活动(以安山玄武岩和凝灰岩为主,兼有火山角砾岩和凝灰质的火山碎屑岩)的证据沿主要断裂构造发育。其后区域主要受西部各洋盆的发育及陆块碰撞产生的挤压作用的影响,岩浆活动出露较少。晚三叠世至侏罗纪(印支期)成矿域受到来自古特提斯洋演化的强烈影响,早白垩世至始新世(燕山—喜山期)持续受到西侧甘孜陆块及盐源—丽江断块向攀西—滇中的推覆碰撞和印度板块向欧亚大陆的俯冲碰撞等板块碰撞作用的影响。

成矿域西侧的小江深大断裂由于深切地壳,自古生代起地质作用就一直很活跃。区域上位于成矿域东南方向的滇东南—桂西地区也产出一系列与燕山晚期花岗岩关系密切的超大型矿床^[83],并被证明与燕山晚期(80~90 Ma)存在的大规模花岗岩成岩—成矿事件相关^[84,85]。位于成矿域西北部的义敦岛弧地区也在燕山晚期存在与地壳伸展背景下产出的花岗岩相关的斑岩型矿床^[86-87]。喜马拉雅时期印度板块与欧亚板块的碰撞为一全球范围的大规模板块碰撞运动,位于成矿域西南部的三江地区受到的来自该碰撞作用产生的大规模挤压走滑运动也波及到扬子板块的西缘地区。该影响作用表现在本区域大规模地块的隆升和小江断裂产生的大范围左旋走滑,川—滇—黔地区无疑也受到了重大影响。

因此,川—滇—黔铅锌成矿域地处于特殊的地质大背景下,在形成和演化过程中经历过复杂的地质事件。该区铅锌矿床的演化可能同样受到了这一系列地质事件的作用和影响,导致以会泽铅锌矿床为代表的一系列铅锌矿床的成矿年代学观点极不统一,如此复杂的成矿地质背景也暗示了铅锌矿床成因的复杂性和多期性。

2.2 会泽铅锌矿矿区地质概况

云南会泽大型铅锌矿床地处小江深断裂带、昭通—曲靖隐伏断裂带及北西垭都构造带的构造复合部位，构造体系非常复杂。矿床受岩性和构造控制明显^[88]，矿体主要产在石炭系下统摆佐组粗晶白云岩中（图 2.1），主要受矿区主干构造—矿山厂断层和麒麟厂断层及其次级断层和摆佐组地层中的层间断层的控制。单个矿体形态不规则，多为似筒状、囊状、扁柱状、透镜状、脉状、多脉状、网脉状及“似层状”等，且与围岩接触界限清楚，围岩蚀变相对简单（以白云岩化和黄铁矿化为主）。位于矿山厂矿区的主要以氧化矿为主的 1 号矿体现已开采殆尽，麒麟厂矿区的原生矿的开采深度已达到 1 000 m 以下。原生矿石的结构可分为块状和浸染状两类。其中以块状原生矿石为主，其矿物颗粒粗、品位高、易选，为矿山生产最主要的开采对象；浸染状矿石由于零星分布、矿石颗粒小、品位低、难选等原因较少被开采。原生矿石矿物的组成较简单，主要为闪锌矿，方铅矿和黄铁矿。根据矿物共生组合均可进一步划分为闪锌矿型矿石、闪锌矿—方铅矿型矿石、方铅矿—黄铁矿型矿石和黄铁矿型矿石。脉石矿物主要为方解石、白云石等。

原生矿石中的闪锌矿与方铅矿均呈细粒—巨晶、他形—自形粒状产出，颜色多样，粒度 0.05-20.0 mm 不等。常呈集合体状互相共生，或与黄铁矿和方解石等其他矿物共生。解理发育，常交代黄铁矿形成骸晶、港湾、残余和包含结构。从矿物粒度、颜色及受应力变形的揉皱结构等特征看，矿物为不同世代结晶的产物。原生矿石中的黄铁矿的形成期次较多。

在显微镜下的观察中，虽然透射光下可见闪锌矿多以颜色深浅相间的环带状构造，但在反射光下闪锌矿并未见环带状构造。方铅矿与闪锌矿一样，多为他形产出，常与细粒黄铁矿共生，裹挟细粒黄铁矿，并填充于黄铁矿的环带中间，暗示其形成晚于黄铁矿。因此，闪锌矿和方铅矿均明显晚于黄铁矿形成，且未见明显的多期次结构和构造。

系	组	柱状图	厚度 (m)	岩性描述
二叠系	峨眉山 玄武岩组		600-800	灰褐色、铁灰色致密块状及杏仁状、气孔状玄武岩。中上部见紫色蚀变玄武岩，呈脉状或扁豆体状，其间见有树叶状自然铜。 与下伏地层不整合接触。
	栖霞 茅口组		450-600	深灰、灰、浅灰色灰岩，白云质灰岩夹白云岩，白云质分布不均匀，呈不规则团块或虎斑状。
	梁山组		20-60	上部：灰兰色炭质页岩与石英细砂岩互层。 下部：黄白色石英细砂岩夹黄褐色泥页岩。
石炭系	马平组		20-90	紫色、灰紫色同生角砾状灰岩，砾石成分为钙质物，被紫色、黄绿色泥质胶结。中部夹紫红色、黄绿色页岩。顶部为豆状灰岩及灰岩。
	威宁组		10-20	浅灰色灰岩夹鲕状灰岩。底部为白云质灰岩。
	摆佐组		40-60	灰白色、米黄色、肉红色粗晶白云岩夹浅灰色灰岩及白云质灰岩。为矿区主要含矿层，铅锌矿体赋存于浅色粗晶白云岩中。
	大塘组		5-30	上部为灰色隐晶灰岩、鲕状灰岩。顶部为0-5米的灰褐色粉砂岩及紫色泥岩。
泥盆系	宰格组		100-310	上部为灰色隐晶灰岩、黄白色及肉红色中晶白云岩。为矿区次要含矿层之一，在小黑箐附近为浅色粗晶白云岩，并赋存铅锌矿体。 中部为浅灰色中至厚层状粉晶硅质白云岩。 顶部局部有浅黄色、浅肉红色细晶白云岩。 下部为浅灰色中至厚层状细至中粒结晶白云岩。中下部夹浅灰色泥质白云岩。
	海口组		0-15	浅灰色、浅黄色砂岩粉砂岩与绿色、灰黑色泥质页岩互层。与下伏地层假整合接触。
寒武系	筇竹寺组		0-70	黑色泥质页岩夹黄色砂质泥岩。与下伏地层假整合接触。
震旦系	灯影组		> 70	灰白色硅质白云岩，与下伏地层断层接触。矿区次要含矿层之一。长箐老洞中见有方铅矿脉，红石岩冲沟中见有方铅矿化。

图 2.1 会泽铅锌矿床地层柱状图（据[89]）

第三章 溶洞成矿实验

结合前人的水/岩反应实验方法、镜下观察和电子探针分析，选择代表性的赋矿、含矿地层碳酸盐岩样品，人工碎裂后，完成以下水/岩反应实验，观察其中可能发生的沉淀作用并探究控制沉淀作用的因素。

3.1 实验装置及仪器介绍

常温常压条件下水/岩反应的实验在自行设计的实验装置（图 3.1）上进行，该装置采用输液器和玻璃漏斗组装，可实现两种不同流体在相同岩石上的混合反应，并收集流体反应后的回收液，在漏斗长颈的底部塞入少量石英棉，以防止流体将沉淀带入回收液中。条件实验时漏斗中装入滤纸以代替岩石完成流体混合作过程。

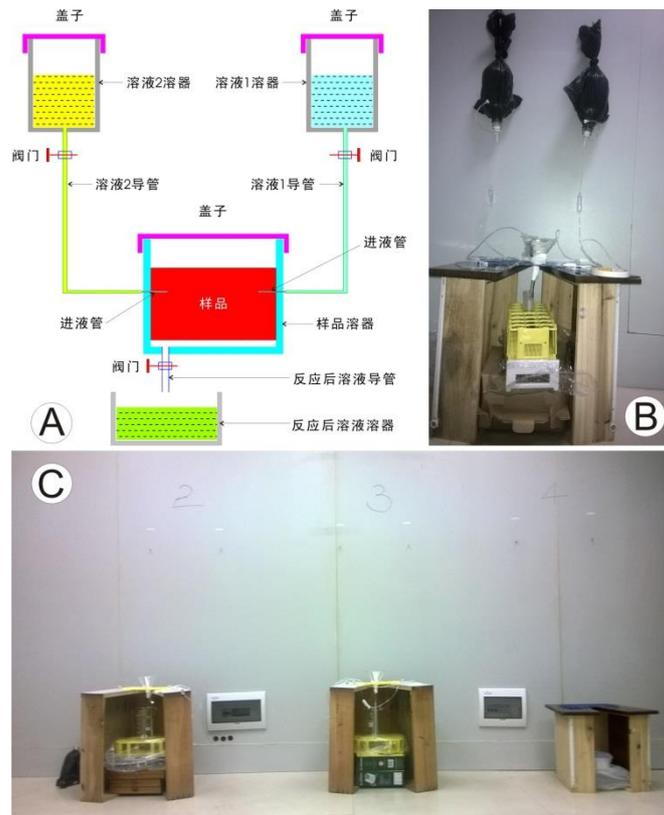


图 3.1 常温常压下铅锌溶洞成矿水/岩反应实验装置图

低温低压条件下水/岩反应的实验在自行设计的 Teflon 罐实验装置(图 3.10 F)

中进行，该装置采用石英玻璃和 Teflon 材料加工定制，密封性完好，可实现两种不同流体在相同岩石上的混合反应，并收集反应后的流体。

不同温压条件下的实验在高压釜中进行（图 3.2, 3.3）。该实验反应装置是中国科学院地球化学研究所高温高压联合实验室的“RQV-快速内冷淬火”高压釜。该实验装置由压力系统、反应系统和控温系统三部分组成，这种装置是外加压、外加热、内冷淬火，最高工作压力 2 Kbar，允许最高温度 900℃。该装置有以下优点：① 在压力 100~200 MPa 时，可在 850℃ 的高温下长时间工作；② 采用管状弹簧压力计，可对压力进行精确的测定，压力计使用前经标定，误差 < ±5 MPa，而且对实验过程中压力的轻微变化可通过螺旋泵调节，并可实现恒压淬火，使实验结果趋于可靠；③ 淬火过程对釜体的损伤比较小，延长了高压釜的使用寿命；④ 采用内淬火，淬火能在几秒中内完成，使淬火产物更接近于实验条件下的性状。

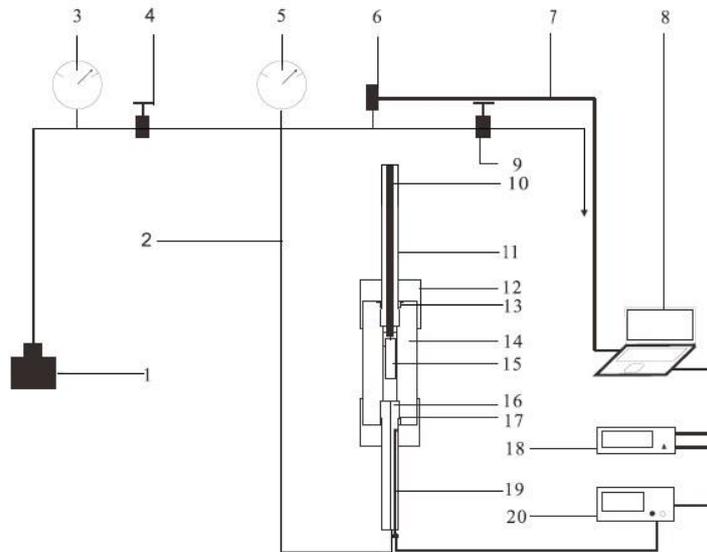


图 3.2 多功能高压釜实验平台示意图

1: 手动增压泵；2: 毛细管；3, 5: 高压压力表；4, 9: 高压针阀；6: 压力传感器；7: 传感器数据连接线；
8: 数据采集计算机；10: 样品固定杆；11: 釜塞；12: 预紧大螺帽；13: 压环；14: 釜体；15: 样品；16: 测
温测压釜塞；17: 密封环；18: 安捷伦万用表；19: 热电偶；20: 温控仪

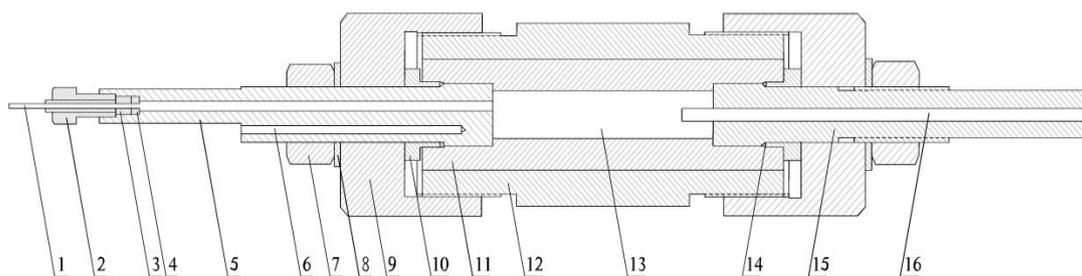


图 3.3 实验用多功能高压釜示意图

1: 毛细管; 2: 压管螺丝; 3: 管接头; 4: 铜垫圈; 5: 测温测压釜塞; 6: 热电偶插孔; 7: 拔塞螺母; 8: 不锈钢平垫; 9: 大螺帽; 10: 压环; 11: 釜体内层; 12: 釜体外层; 13: 釜腔; 14: 铜密封环; 15: 釜塞; 16: 样品固定杆

3.2 化学试剂的配置

几种反应的初始流体铅锌卤水、还原硫溶液、卤水、铅锌硫代硫酸溶液和 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 溶液, 均采用化学方法在实验室制备, 所用化学试剂的纯度均在 99.99% 以上。流体盐度控制在 8% 以内。

铅锌卤水 (流体 1): 向新鲜配置的 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中加入数滴 20% 的 NaCl 溶液生成新鲜 PbCl_2 沉淀并在水浴上蒸干, 加入浓盐酸两次, 赶尽硝酸蒸干, 用 20% NaCl + 0.05 mol/L HCl 溶液溶解稀释并定容, 即得到一定浓度的铅氯络合物溶液。锌氯络合物溶液使用 ZnCl_2 试剂按标准方法配置。所得络合物主要为 PbCl_2 和 ZnCl_2 , 可能还有一定量配位数为 1、3 和 4 的各类氯络合物。根据条件实验的结果, 将配置好的铅、锌氯络合物按不同比例混合, 即得实验所需的铅锌卤水溶液。

还原硫溶液 (流体 2): 使用 Na_2S 试剂按标准方法配置。保持该流体新鲜配置, 更换周期不超过 2 天。高压釜实验中, 由于温压条件升高, 流体混合不易控制, 本研究拟参考前人方法, 使用固态的黄铁矿等充当还原硫代替流体 2 进行水/岩反应实验。

铅锌硫代硫酸溶液: 分别配置好相应浓度的铅锌卤水溶液和 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液, 根据条件实验的结果, 将二者按不同比例缓慢混合均匀, 即得铅锌硫代硫酸溶液。

$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 溶液: 使用 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 试剂按标准方法配置。

实验体系 pH 通过加入 CaCO_3 试剂来调节, 氧逸度通过加入硫化物 (黄铁矿

等)控制,使体系处在 H_2S 的稳定场。

3.3 实验步骤

3.3.1 常温常压水/岩反应实验

设备:自制的水/岩反应装置(图 3.1);初始物:地层岩石+流体 1+流体 2;
体系:富 Cl 体系;条件:常温、常压;时间:5~30 天;过程:按实验装置(图
2)装样并注入相应溶液→打开阀门→观察实验→按规定时间依次采集反应后的
淋滤液并密封保存;产物:岩石颗粒注胶切片+镜下观察+原位分析+反应后溶
液的成矿元素含量原子吸收光谱(AAS)分析;目的:常温常压条件下可能发
生的铅锌矿石沉淀作用。

3.3.2 低温低压条件水/岩反应实验

设备:自制的水/岩反应装置 Teflon 罐(图 3.10);初始物:地层岩石+流体
1+流体 2;体系:富 Cl 体系/富 S 体系;条件:110°C、密封;时间:24 小时;
过程:流体 1 装入 Teflon 罐上层、流体 2 与地层岩石装入下层(富 S 体系)/流
体 2 装入 Teflon 罐上层、流体 1 与地层岩石装入下层(富 Cl 体系)→Teflon 罐
直立置于温箱中→110°C加热 24 小时→冷却至常温后取出 Teflon 罐;产物:岩石
颗粒注胶切片+镜下观察;目的:低温低压条件下流体混合方式对铅锌沉淀作
用的影响。

3.3.3 不同温压条件水/岩反应实验

设备:多功能高压釜实验平台;初始物:地层岩石+流体 1+固态还原硫(黄
铁矿等);体系:富 Cl 体系;条件:依据不透明矿物包裹体实验结果确定;时间:
1~10 天;步骤:高压釜实验系统的清洗→将样品、黄铁矿和溶液装入高压釜→
实验装配过程(包括高压釜装配过程以及高压釜与实验系统平台的连接过程)→
升温升压→按规定时间保持恒温恒压→快速淬火→反应后的拆釜过程→开管→
仔细清洗固态产物并小心收集→采集反应后溶液并密封保存;产物:岩石颗粒注
胶切片+镜下观察,详细实验步骤参见[90];目的:查明不同温压条件下可能发

生的铅锌硫化物的沉淀作用，研究影响该沉淀作用的温度、压力、流体成分及水岩比等各项物理化学条件。

3.4 条件实验

结合已积累的大量关于会泽铅锌矿床的文献资料、基础地质和矿床地球化学的研究，以前人对脉石矿物方解石做过的系统的流体包裹体研究工作为指导，基于均一温度、压力、盐度等结果，首先安排了3组条件实验，初探常温常压下的铅锌溶洞实验。

3.4.1 二流体混合实验 1—铅锌卤水、还原硫溶液

初始流体的 Pb, Zn 浓度为 2000 ppm；流速控制在 0.1~0.2 mL/min。实验现象随时间的演化情况如图 3.3 所示：

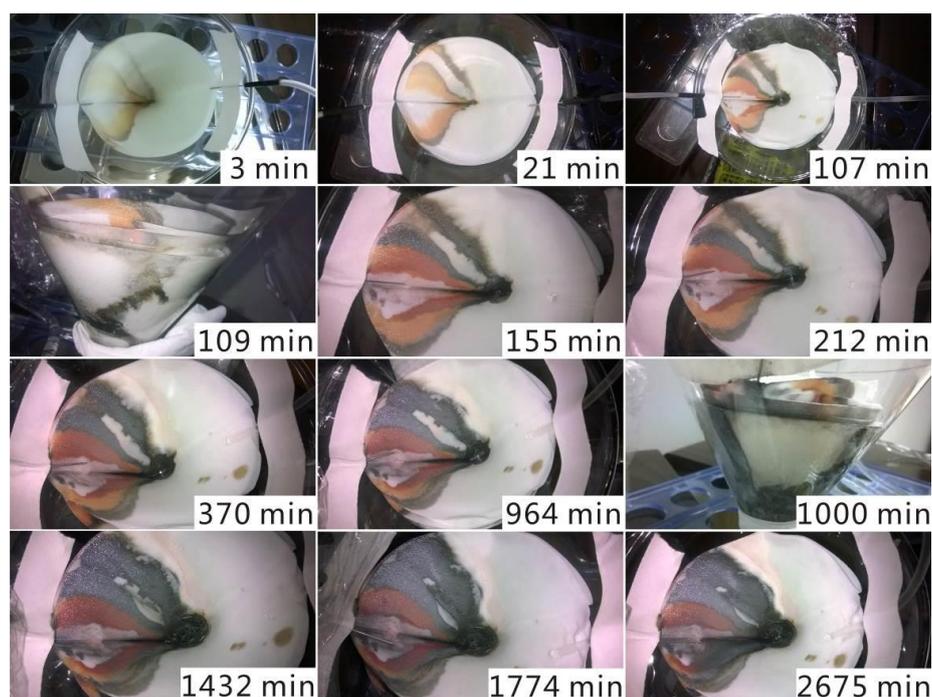


图 3.3 铅锌卤水与还原硫溶液的二流体混合实验现象随时间的演化情况

实验发现，铅锌大量沉淀，分带现象非常明显，且分带未随流体反应时间的延长而消失。AAS 分析结果显示：流速过快会导致铅锌来不及与还原硫反应，在流体的回收液中残留少量铅锌（浓度 < 10 ppm），甚至在回收液中出现铅锌硫化物。由于漏斗底部安装有石英棉过滤沉淀，回收液中出现的铅锌硫化物沉淀表

明，流速过快会导致二流体到达回收瓶后才相互反应。若将流速控制在 0.2 mL/min 以内，则回收液清澈无沉淀，其中 Zn 几乎无残留，Pb 略有残留，且浓度 < 1 ppm（参见表 3.1，图 3.4）。结合 AAS 分析结果与回收液 pH 值的测试结果发现，回收液中的 Zn、Pb 还略有残留，Pb>Zn（如表 3.1）；且流体回收液的 pH 值越低，Pb、Zn 含量越高（如图 3.4）。

表 3.1 二流体实验回收液*中 Zn、Pb 的原子吸收光谱（AAS）分析及 pH 测试结果

No.	Zn(ppm)	Pb(ppm)	pH
1	0	0.12	12.41
2	0	0.15	12.74
3	0	0.12	12.6
4	0	0.25	10.69
5	3.20	0.18	12.68
6	0	0.17	12.19
7	0	0.73	8.89
8	0	0.26	10.26
9	0	0.15	12.72
10	0	0.43	12
11	0	0.56	9.3
12	0	0.27	11.79
13	0	0.33	9.42
14	0	0.37	8.83
15	0	0.36	10.07
16	0	0.40	11.45
17	0	0.29	9.87
18	0	0.27	9.6
19	0	0.24	10.61
20	0	0.12	12.62
21	0	1.01	9.94
22	0	0.12	12.38
23	0	2.11	6.82
24	0	0.47	9.16
25	0	0.19	13.14
26	1.16	1.03	9.71
27	0	0.09	12.83
28	4.49	0.94	7.88
29	0	0.73	9.27
30	0	0.95	9.35
31	0	0.34	12.67
32	0	1.22	9.32
33	0	0.15	7.84

No.	Zn(ppm)	Pb(ppm)	pH
34	0	2.65	9.42
35	0	0.09	13.06
36	0	0.59	10.14
37	7.91	1.93	8.28
38	0	0.52	9.49
39	0	0.46	10.43
40	0	0.10	13.15

注：*回收液依实验过程依次采集，每个回收液样约 50mL。

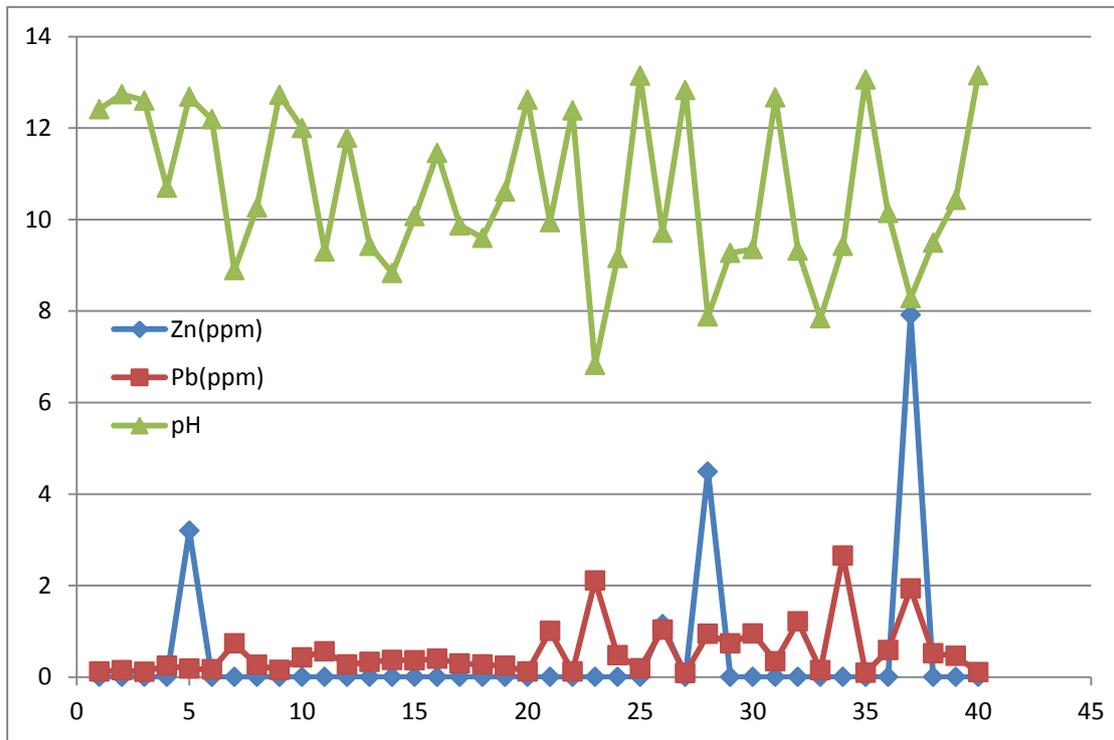


图 3.4 回收液中 Pb、Zn 含量与 pH 值间的关系

3.4.2 二流体混合实验 2—铅锌硫代硫酸溶液、卤水

初始流体 Pb, Zn 浓度为 2000 ppm；流速控制在 0.1~0.2 mL/min。实验现象随时间的演化情况如图 3.5 所示：

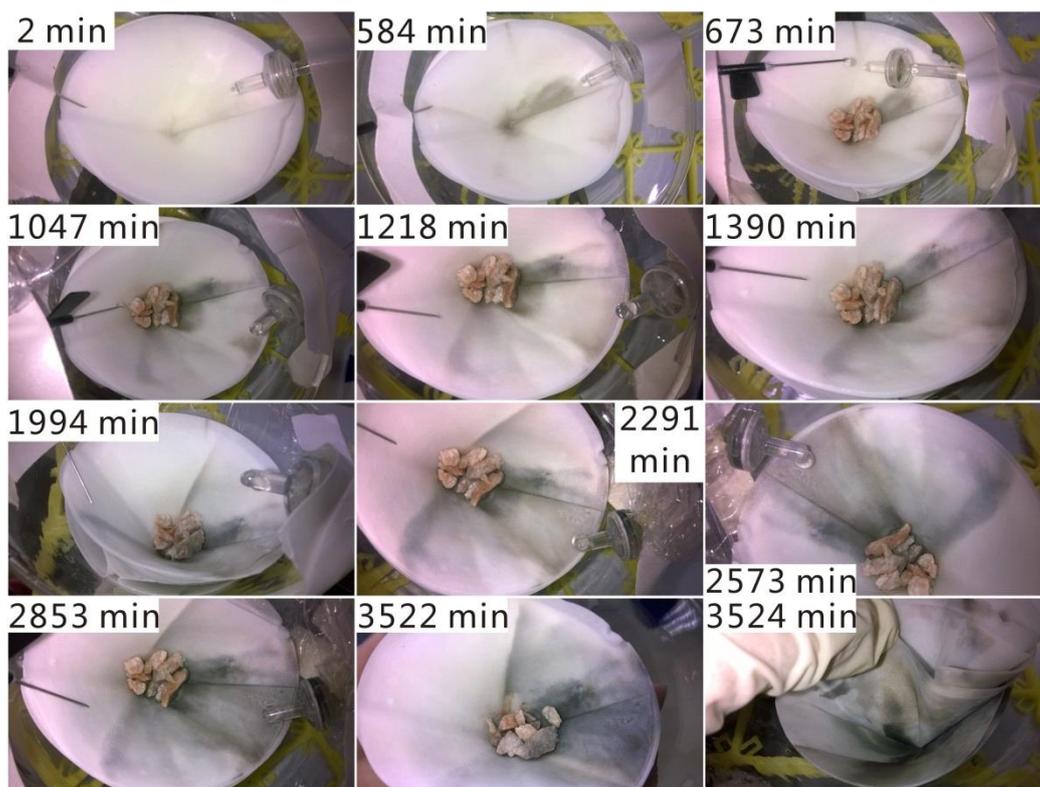


图 3.5 铅锌硫代硫酸溶液与卤水的二流体混合实验现象随时间的演化情况

实验发现，铅锌仅现微弱矿化，且矿化会随流体反应时间的延长而相应增多。AAS 分析结果显示，流体回收液中仍残留有大量 Pb、Zn，与初始流体的铅锌浓度相当。该类流体混合实验很可能对低品位铅锌矿床（如贵州五批山铅锌矿床）成因的研究具有重要的指导意义。

3.4.3 三流体混合实验

为考虑雨水对碳酸盐岩地层的淋滤作用，探究矿石矿物方解石的形成机制，我们在条件实验中安排了一组三流体混合实验，流体分别为铅锌卤水、还原硫溶液与 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 溶液的；初始流体 Pb, Zn 浓度为 2000 ppm；流速控制在 0.1 mL/min。实验现象随时间的演化情况如图 3.6 所示：

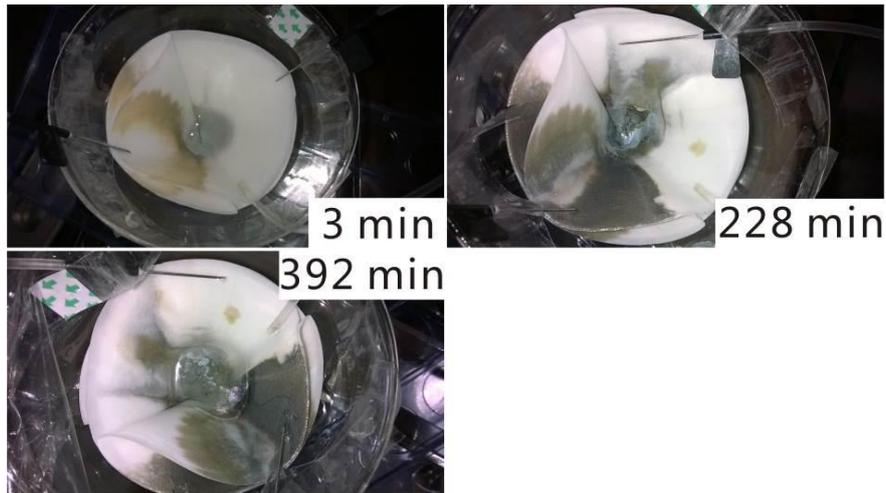


图 3.6 铅锌卤水、还原硫溶液与 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 溶液的三流体混合实验现象随时间的演化情况

实验发现，铅锌大量沉淀，并伴有碳酸盐沉淀，但铅锌分带现象不如二流体混合实验明显，且流体通道易堵塞，疑由流体混合过程中沉淀出的大量碳酸盐导致。三流体混合的成矿模式明显复杂于二流体混合模式，铅锌矿质的卸载机制似乎主要受流体的流速和回收液的 pH 值影响。鉴于回收液的 pH 值直接受控于各流体的流速差异，在不考虑其他物质加入的情况下，流速可能是铅锌沉淀作用和卸载就位的主要影响和控制因素。

3.5 溶洞成矿实验

基于以上三组条件实验，三组溶洞实验也均采用二流体混合的模式，实验装置与条件实验相同，仅在玻璃漏斗中盛装不同的岩石类型；实验中涉及到的反应初始流体为铅锌卤水和还原硫溶液，化学试剂的配置方法也与条件实验相同。

3.5.1 岩性的影响

本文溶洞成矿实验部分使用的围岩样品（白云岩、灰岩）采自会泽铅锌矿床麒麟厂矿区。样品均物理破碎后用纯水洗净并烘干。

实验均采用二流体混合的模式，使铅锌卤水和还原硫溶液的流体在不同类型的碳酸盐岩（肉红色白云岩、乳白色白云岩和灰岩）颗粒上发生混合（图 3.7）。初始流体的铅锌浓度为 80 ppm，流速控制在 0.1 mL/min 以内，反应时间为 30 天。

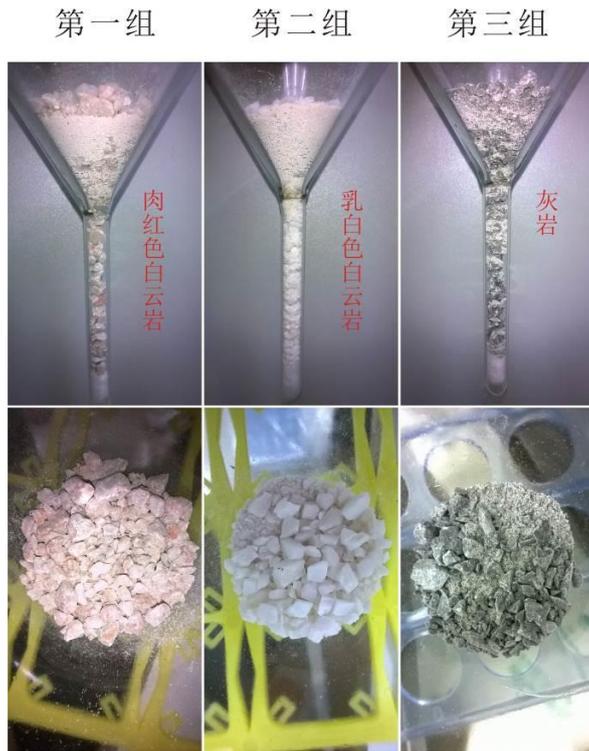


图 3.7 以肉红色白云岩、乳白色白云岩和灰岩为载体的二流体混合实验分组情况及颗粒样肉眼观察照片

实验发现：前两组白云岩实验结果相似，铅锌分带明显，且铅锌沉淀多集中在漏斗的锥型部位（图 3.8 B~D），漏斗的长颈部分矿化不明显（图 3.8 E, F）；第三组灰岩在实验进行 2 天后就开始出现堵塞，严重阻碍流体运移，为铅锌矿大多赋存于白云岩中提供了新的证据。

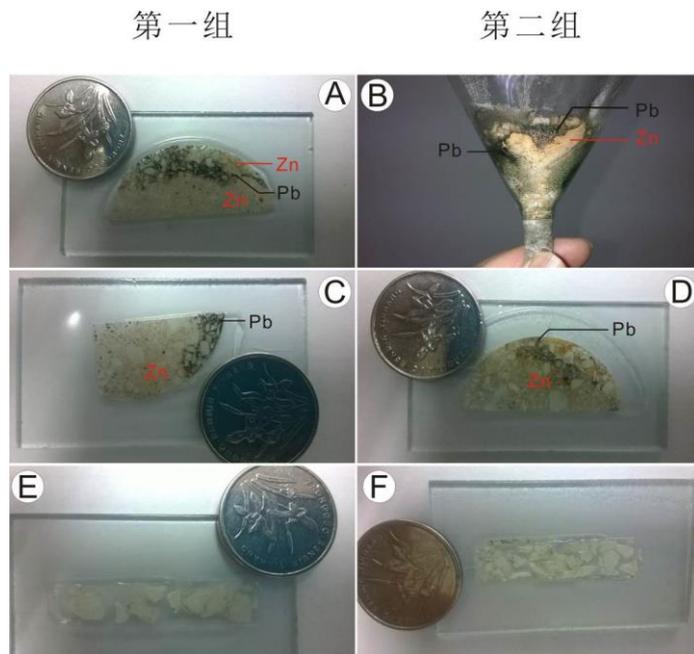


图 3.8 以白云岩为载体的实验产物肉眼观察照片

显微镜下观察发现：铅锌的微观分异也很明显（图 3.9 D, E）；锌的矿化微粒非常多见（图 3.9 A~C），甚至可见纳米级的锌矿化颗粒（图 3.9 L, M）；此外，铅矿化多沿白云石内部裂隙产出，锌矿化多沿白云石颗粒边缘产出（图 3.9 N~R），铅锌在微观上也呈现分异，暗示二者的沉淀机制存在差异。

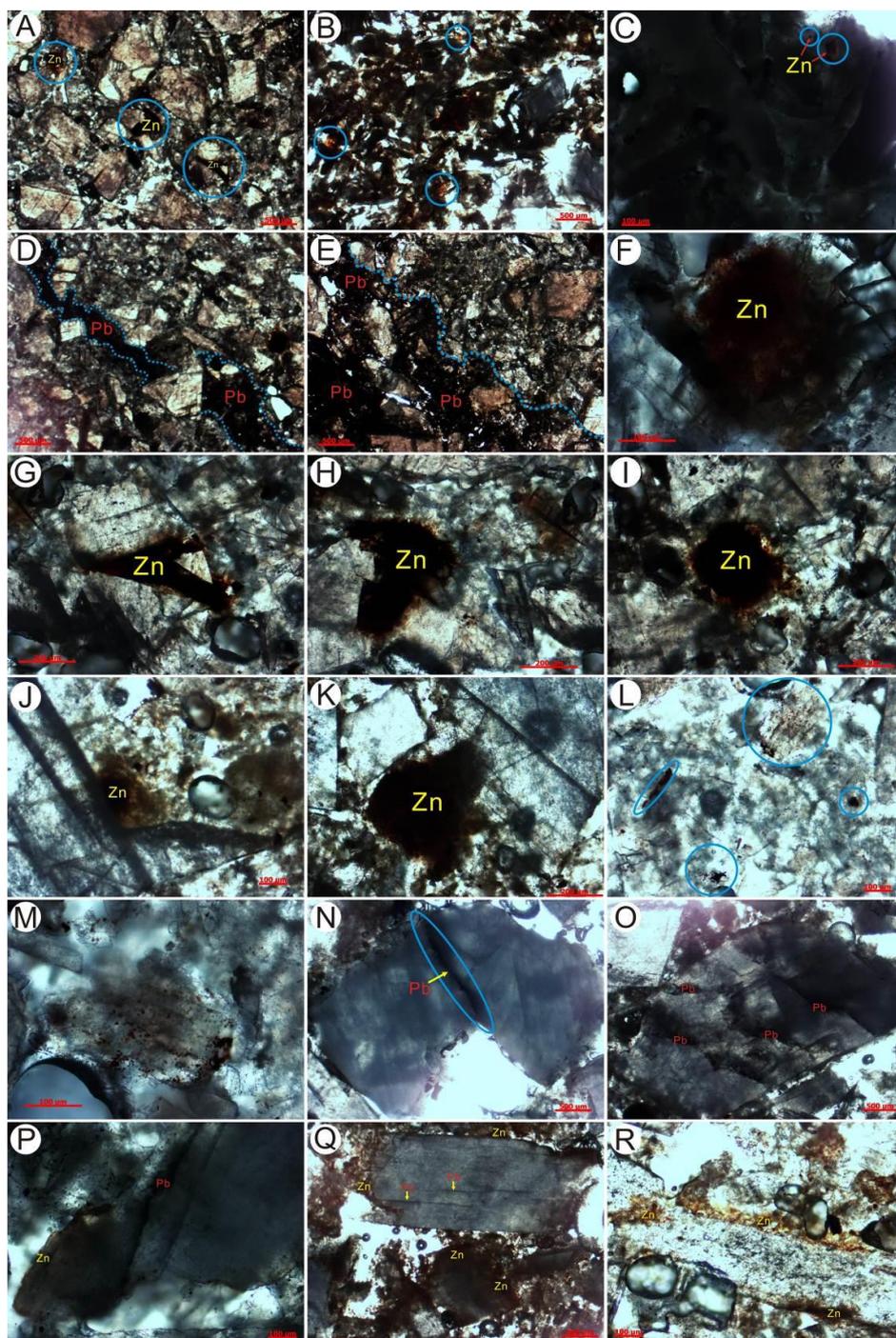


图 3.9 三组实验产物的镜下观察照片

第一组：A, D, E, F, G, H, I, L, M；第二组：B, J, K, N, O, P, Q, R；第三组：C；
A~C：锌矿化微粒；D, E：铅锌分带现象；F~H：A 中的三个锌矿化微粒的放大照片；I~K：锌矿化微粒多产在有利的构造位置；L, M：纳米级锌矿化颗粒；N~R：铅矿化多沿白云石内部裂隙产出，锌矿化多沿白云石颗粒边缘产出。

3.5.2 流体混合方式的影响

实验发现, 流体混合方式的不同也会使铅锌硫化物具有不同的产出形式(图 3-8 A, B)。将还原硫溶液逐滴滴到预先被铅锌卤水润湿的滤纸上会产生颜色较浅的铅锌沉淀, 而将铅锌卤水滴到预先被还原硫溶液润湿的滤纸上, 会产生颜色较深的铅锌沉淀, 暗示流体混合方式的不同也会影响到铅锌硫化物的产出形式。

为了进一步验证这一现象, 笔者定制了一套双层的 Teflon 小罐(图 3.10 F), 密封性能完好, 上层小罐的底部钻有 2 个直径为 0.2 mm 的小孔, 可实现高温密闭条件下流体的混合。在分别完成了 110°C 密闭 24 h 的实验后, 产物如图 3.10 C, D 所示。结果发现, 高温下还原硫流体遇到铅锌卤水后在白云岩上沉淀出的矿质颜色较浅, 似乎主要以锌硫化物为主; 而高温下铅锌卤水流体遇到还原硫溶液后在白云岩上沉淀出的矿质颜色较深, 肉眼可见明显的铅硫化物。且高温下还原硫流体遇到铅锌卤水的白云岩实验产物与前述溶洞实验中的第二组实验产物在肉眼观察下很相似。

这些都暗示, 铅锌卤水溶液与还原硫溶液的比例似乎会影响铅锌硫化物沉淀的产出形式。当铅锌卤水溶液过量, 还原硫流体以缓慢加入的方式与之混合时, 沉淀产物颜色较浅, 以锌硫化物为主; 而当还原硫溶液过量, 铅锌卤水流体以缓慢加入的方式与之混合时, 沉淀产物颜色较深, 以铅硫化物为主。然而, 该沉淀精细过程和 Pb、Zn 分异的具体控制机理还有待进一步水/岩反应实验的探究。

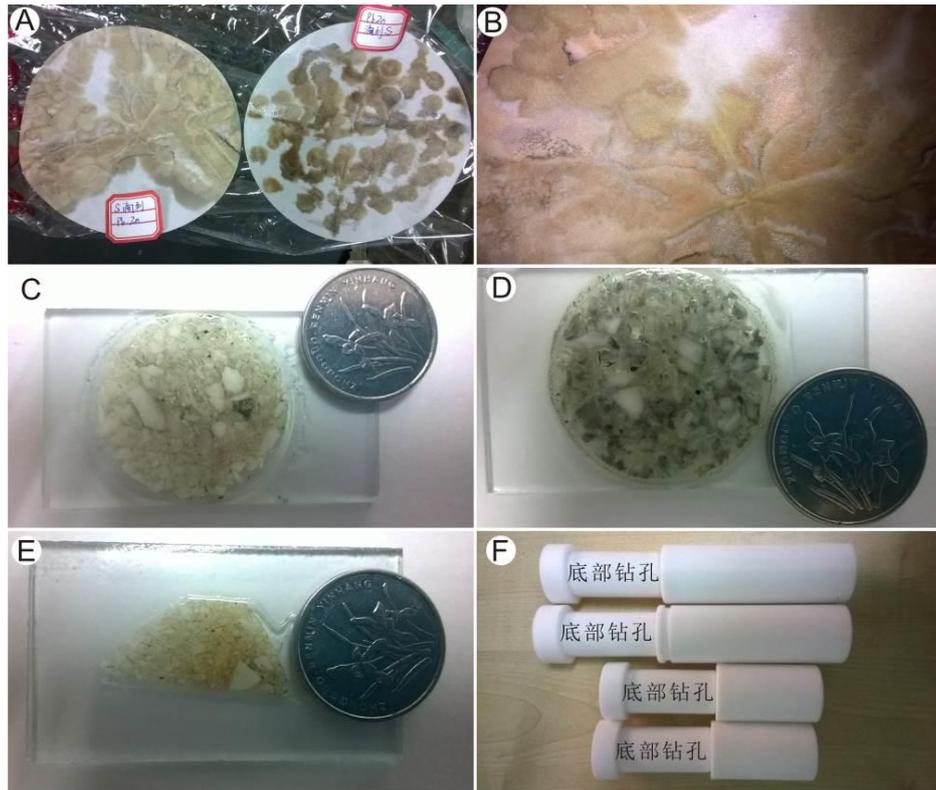


图 3.10 三组实验产物的镜下观察照片

A, B: 将还原硫溶液逐滴滴到用铅锌卤水预先润湿透的滤纸上与将铅锌卤水滴到预先用还原硫溶液润湿透的滤纸上的实验现象及区别; C: 使用 F 装置在 110℃ 密闭 24 h 后的实验产物, 使还原硫溶液缓慢滴到浸泡在铅锌卤水溶液中的乳白色白云岩颗粒上; D: 使用 F 装置在 110℃ 密闭 24 h 后的实验产物, 使铅锌卤水缓慢滴到浸泡在还原硫溶液中的乳白色白云岩颗粒上; E: 前述常温常压溶洞实验中第二组实验的产物; F: 定制的双层 Teflon 小罐, 上层罐的底部钻有 2 个直径为 0.2 mm 的小孔, 可实现高温密闭条件下流体的混合。

第四章 高温高压实验

本章介绍的高温高压实验旨在探究铅锌矿石中铅锌矿、方铅矿和黄铁矿载 Re 能力的研究，并以此推测 Re 在其中可能的分异情况。

前期研究发现^[91-95]，铅锌矿石中不同硫化物中的 Re 含量差别较大，显示严重的不均一性。同一手标本样品中，Re 含量似乎呈现黄铁矿>闪锌矿>方铅矿的趋势^[91-95]。因此，铅、锌硫化物矿石中各共生矿物间 Re 含量的差别是由 Re 在其中的分配导致的，还是由于它们的形成本就并非同期？本章的高温高压实验试图从闪锌矿、方铅矿、黄铁矿的容 Re 能力角度，考察干体系下 Re 在其中可能的分配情况。

4.1 高温高压实验部分

4.1.1 初始物

本章实验的初始物为闪锌矿、方铅矿、黄铁矿粉末及铼带。

硫化物样品均采自典型铅锌矿床中，且经测定 Re 含量均在 1 ppb 以下。黄铁矿、闪锌矿采自云南澜沧老厂铅锌矿床。方铅矿采自云南富乐厂铅锌矿床。铅锌矿石样品均采用机械破碎，并用去离子水清洗，随后过筛至 20~40 目。闪锌矿、黄铁矿及方铅矿单矿物均在双目镜下手动挑选，纯度达到 99% 以上。然后将挑选好的单矿物置于玛瑙研钵中研磨至 >200 目。矿物的 X 射线粉晶衍射图谱 (XRD; D/max-2200) 如图 4.1 所示。测试结果显示，黄铁矿与闪锌矿纯度较高，方铅矿中含有少量锌，尽管肉眼下不可见，但测试结果重复性较好 (图 4.1 C,D)，表明其含锌量不容忽视。

铼带为纯度达 99% 的金属铼，德国制造，厚度达 0.01mm。本实验中铼带的尺寸为 2 mm × 50 mm。

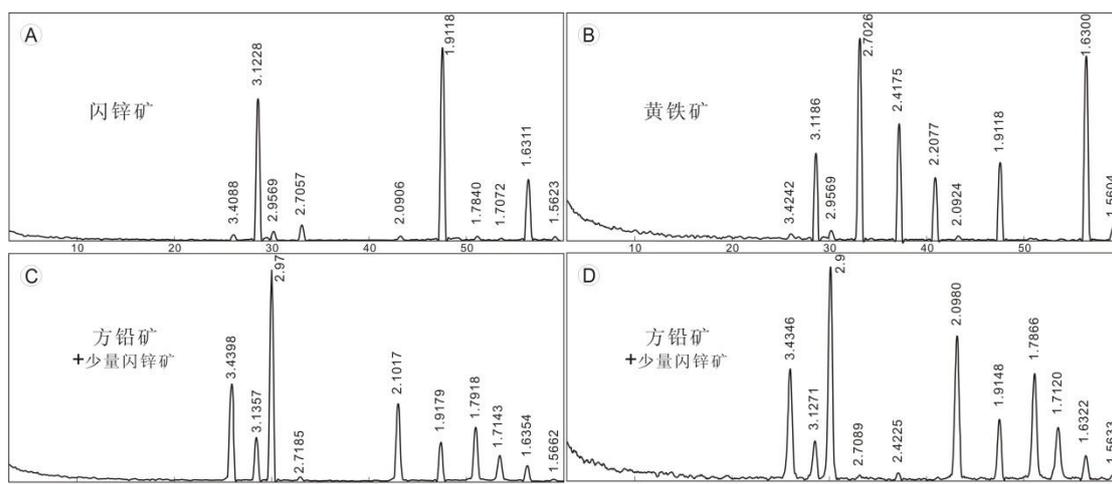


图 4.1 硫化物的 X 射线粉晶衍射谱图

C、D 为方铅矿重复样。

4.1.2 仪器及实验过程

高温高压实验在中国科学院地球化学研究所地球内部物质高温高压实验室的 DS 3600 T/6 型压机上进行。样品按照图 4.2A 所示的方式装入内径 6 mm、长 6 mm 的铂金样品管中，铼带置于硫化物粉末样品约正中的位置。样品管外套上壁厚 1 mm 的薄 Al_2O_3 套管，然后将样品管及套管放入石墨加热器中，并在上下用 800°C 煅烧后的叶蜡石充填，具体的样品组装见图 4.2B。

实验温度采用 $\text{PtRh}_6\text{-PtRh}_{30}$ 热电偶测定，温度误差 $<(\pm 5)^\circ\text{C}$ ，压力误差 $<(\pm 0.3)\text{GPa}$ 。实验时，先缓慢升压至目标压力，然后再分 3 阶段加热到目标温度，最后保压恒温。单次实验按照预设时间完成后断电淬火，然后将样品小心取出，用环氧树脂制样，打磨抛光，制成用于观察和电子探针分析的样品靶。

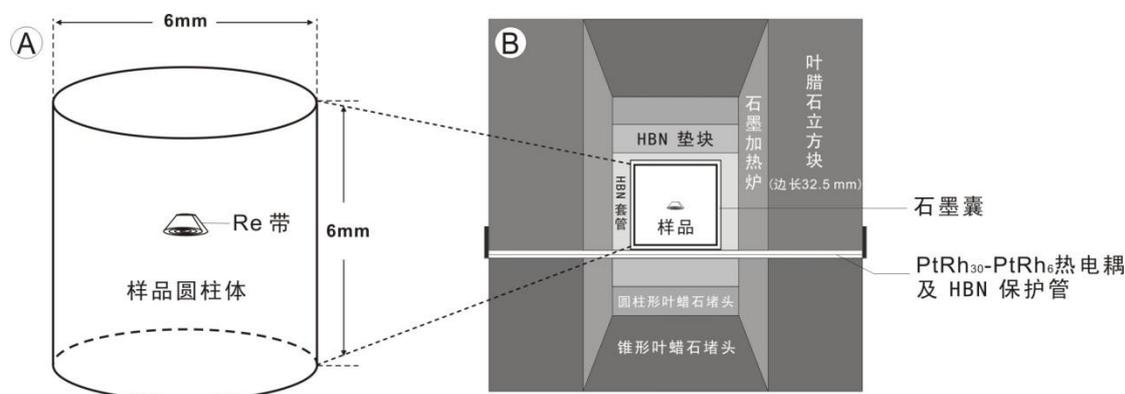


图 4.2 装样示意图

A: 圆柱形样品与铼带；B: 高温高压实验装置。

4.2 淬火产物实验部分

4.2.1 扫描电镜观察

高温高压实验淬火产物的扫描电镜镜下观察在中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室的JSM-6460-(LV)型扫描电子显微镜—能谱仪上完成。加速电压为25 kV，工作距离12 mm，电子束直径为60 nm (10^{-2} μm)。观察及实验结果见表4.1及图4.3~4.6所示。

实验发现，黄铁矿基质中的金属铼带被全部熔解，大量针状 ReS_2 分布在淬火基质中。闪锌矿、方铅矿基质中的金属铼带已落至淬火圆柱形样品的底部，表明样品在高温高压条件下已达到熔融状态。具体实验现象见表4.1及图4.3~4.6。

表 4.1 高温高压实验条件及淬火产物的扫描电镜观察结果

序号	样品	温度(°C)	时间(h)	基质	*残余铼带 (%)	淬火产物	产物形成顺序	镜下照片	描述
1	黄铁矿 & Re	1270	0.5	Fe _{1-x} S	~ 10%	Fe _{1-x} S, ReS ₂ , Re	ReS ₂ > Fe _{1-x} S	图 4.2A	① 残余铼带落到圆柱底部 ② 针状 ReS ₂ 分散在基质中
2	黄铁矿 & Re	1380	0.5	Fe _{1-x} S	< 1%	Fe _{1-x} S, ReS ₂	ReS ₂ > Fe _{1-x} S	图 4.2B,C; 图 4.3A-C	① 针状 ReS ₂ 分散在基质中 ② 少量金属铼残留在基质中
3	黄铁矿 & Re	1480	0.5	Fe _{1-x} S	< 1%	Fe _{1-x} S, ReS ₂	ReS ₂ > Fe _{1-x} S	图 4.2D,E	
4	黄铁矿 & Re	1380	2.0	Fe _{1-x} S	< 1%	Fe _{1-x} S, ReS ₂	ReS ₂ > Fe _{1-x} S	图 4.2F;图 4.3F-J	
5	黄铁矿 & Re	1380	4.0	Fe _{1-x} S	< 1%	Fe _{1-x} S, ReS ₂	ReS ₂ > Fe _{1-x} S	图 4.2G; 图 4.3D,E	
6	*黄铁矿 & 方铅矿 & Re	1480	0.5	PbS & Fe _{1-x} S	< 1%	PbS, Fe _{1-x} S, ReS ₂	ReS ₂ > Fe _{1-x} S > PbS	图 4.2K; 图 4.3K-N	① 针状 ReS ₂ 分散在基质中 ② 少量金属铼残留在基质中 ③ PbS 分布在 Fe _{1-x} S 的缝隙中
7	方铅矿 & Re	1350	0.5	PbS & ZnS	~ 80%	PbS, ZnS, Re	ZnS > PbS	图 4.2H	① 金属铼带残留并落到圆柱底部 ② 细粒的 ZnS 广泛分布在样品中
8	方铅矿 & Re	1450	0.5	PbS & ZnS	~ 80%	PbS, ZnS, Re	ZnS > PbS	图 4.4F-I	
9	方铅矿 & Re	1380	2.0	PbS & ZnS	~ 80%	PbS, ZnS, Re	ZnS > PbS	图 4.2I;图 4.4A-E	
10	方铅矿 & Re	1380	4.0	PbS & ZnS	~ 80%	PbS, ZnS, Re	ZnS > PbS	图 4.2J;图 4.4J-L	
11	闪锌矿 & Re	1480	0.5	ZnS & PbS	~ 90%	ZnS, PbS, Re	ZnS > PbS	图 4.2L;图 4.5A-D	① 金属铼带残留并落到圆柱底部 ② PbS 分布在 ZnS 的缝隙中
12	闪锌矿 & Re	1550	0.5	ZnS & PbS	~ 90%	ZnS, PbS, Re	ZnS > PbS	图 4.5L-O	
13	闪锌矿 & Re	1480	2.0	ZnS & PbS	~ 90%	ZnS, PbS, Re	ZnS > PbS	图 4.2M-N; 图 4.5E-K	① 金属铼带残留并落到圆柱底部 ② 残余熔体(Fe _{1-x} S/PbS)分布在 ZnS 的裂隙中 ③ 铼带边缘可见明显的重结晶现象
14	闪锌矿 & Re	1480	4.0	ZnS & PbS	~ 90%	ZnS, PbS, Re	ZnS > PbS	图 4.2O	

*: 铼带残留的百分含量通过肉眼估计

*: 黄铁矿与方铅矿各占 50%

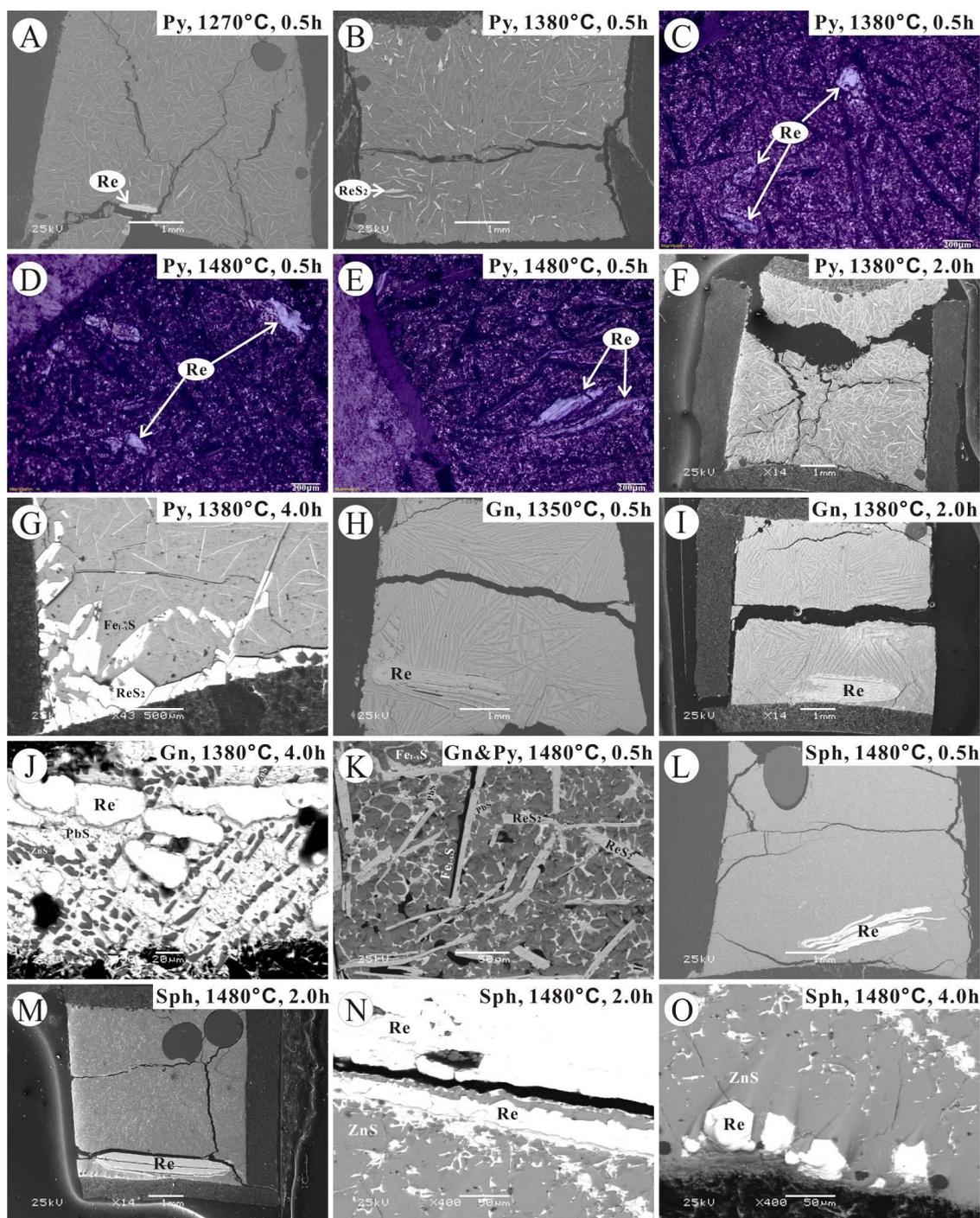


图 4.3 淬火产物的典型镜下照片

A: 黄铁矿在 1270 °C 下 0.5 小时后淬火产物的 BSE(钡散射)照片, 残余的铼带落到圆柱底部, ReS_2 分布于熔体中; B: 黄铁矿在 1380 °C 下 0.5 小时后淬火产物的 BSE 照片, 少量金属铼残留, ReS_2 分布于熔体中; C-E: 黄铁矿在 1380-1480 °C 下 0.5 小时后淬火产物的显微镜下照片, 未溶解的微小金属铼颗粒残留在熔体中; F: 黄铁矿在 1380 °C 下 2.0 小时后淬火产物的 BSE 照片, 少量金属铼残留, ReS_2 分布于熔体中; G: 黄铁矿在 1380 °C 下 4.0 小时后淬火产物的 BSE 照片, 少量金属铼残留, ReS_2 堆晶见于圆柱底部; H: 方铅矿在 1350 °C 下 0.5 小时后淬火产物的 BSE 照片, 金属铼带仍残留在熔体中且落到了圆柱底部, 微粒 ZnS 见于整个淬火产物中, 且呈流动构造; I: 方铅矿在 1350 °C 下 2.0 小时后淬火产物的 BSE 照片, 金属铼带仍残留在熔体中且落到了圆柱底部, 微粒 ZnS 见于整个淬火产物中, 且呈流动构造; J: 方铅矿在 1350 °C

下 4.0 小时后淬火产物的 BSE 照片，未溶解的金属铼带被熔蚀；K: 黄铁矿(~50%)&方铅矿(~50%)混合基质在 1480 °C 下 0.5 小时后淬火产物的 BSE 照片，少量金属铼残留， ReS_2 分布于熔体中，硫化物熔体分异强烈，先形成的 Fe_{1-x}S 相被后形成的 PbS 相包裹；L: 闪锌矿在 1480 °C 下 0.5 小时后淬火产物的 BSE 照片，金属铼带仍残留在熔体中且落到了圆柱底部；M: 闪锌矿在 1480 °C 下 2.0 小时后淬火产物的 BSE 照片，金属铼带仍残留在熔体中且落到了圆柱底部；N-O: 闪锌矿在 1480 °C 下 2.0-4.0 小时后淬火产物的 BSE 照片，铼带边缘重结晶现象明显。Py: 黄铁矿；Gn: 方铅矿；Sph: 闪锌矿。

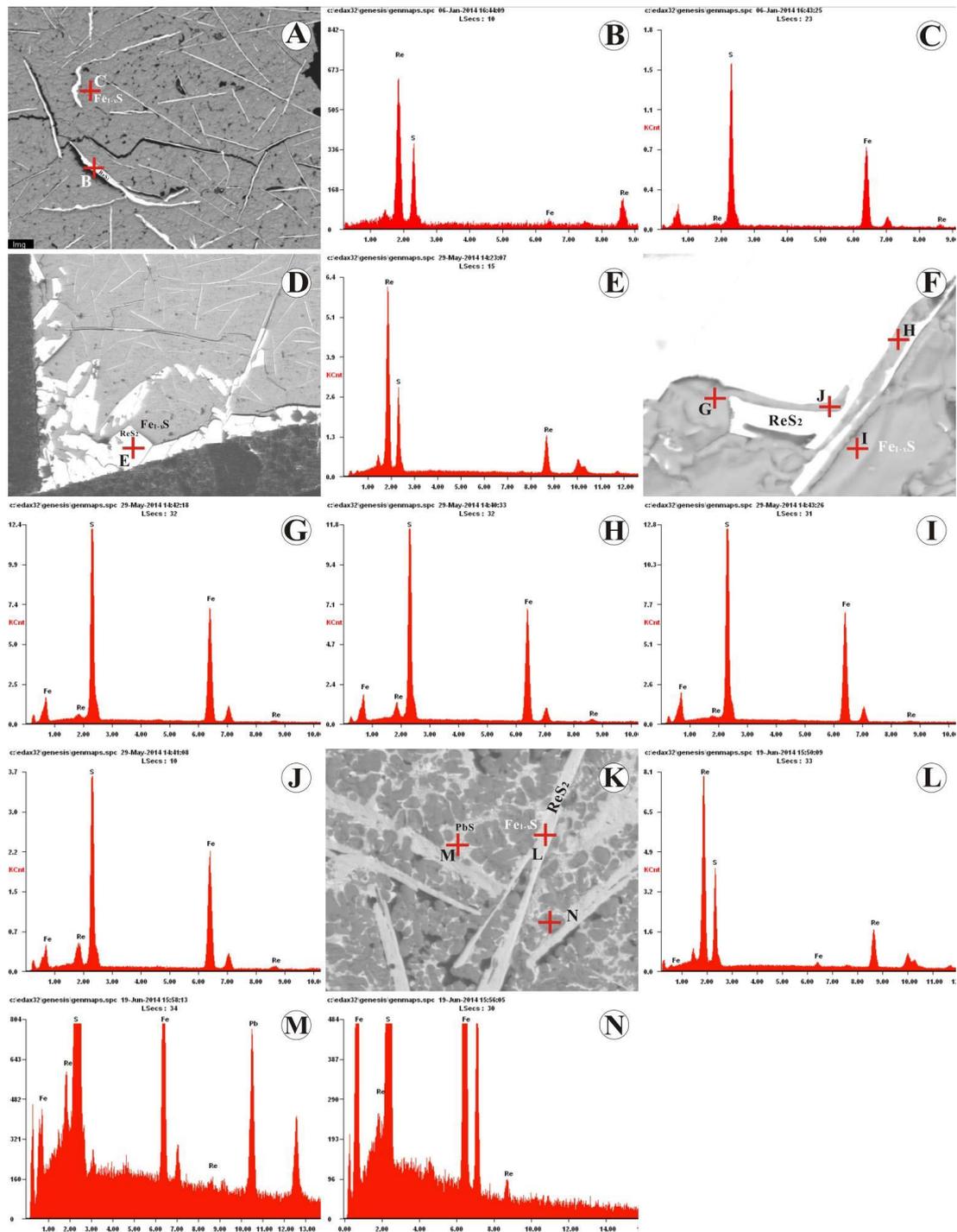


图 4.4 黄铁矿基质淬火产物的镜下照片及能谱图

A: 黄铁矿在 1380 °C 下 0.5 小时后淬火产物的 BSE 照片；B: 图 A 的能谱图，分布于基质中的针状物成分

为 ReS_2 ; C: 图 A 的能谱图, 黄铁矿熔体的淬火基质 Fe_{1-x}S 中可检测到 Re; D: 黄铁矿在 1380 °C 下 4.0 小时后淬火产物的 BSE 照片; E: 图 D 的能谱图, 圆柱底部可见 ReS_2 堆晶; F: 黄铁矿在 1380 °C 下 2.0 小时后淬火产物的 BSE 照片; G-J: 图 F 的能谱图, 淬火基质中可检测到 Re; K: 黄铁矿(~50%)&方铅矿(~50%)混合基质在 1480 °C 下 0.5 小时后淬火产物的 BSE 照片; L: 图 K 的能谱图, 分布于基质中的针状物成分也为 ReS_2 ; M: 图 K 的能谱图, 淬火基质中的 PbS 中可检测到 Re; N: 图 K 的能谱图, 淬火基质中的 Fe_{1-x}S 中也可检测到 Re。

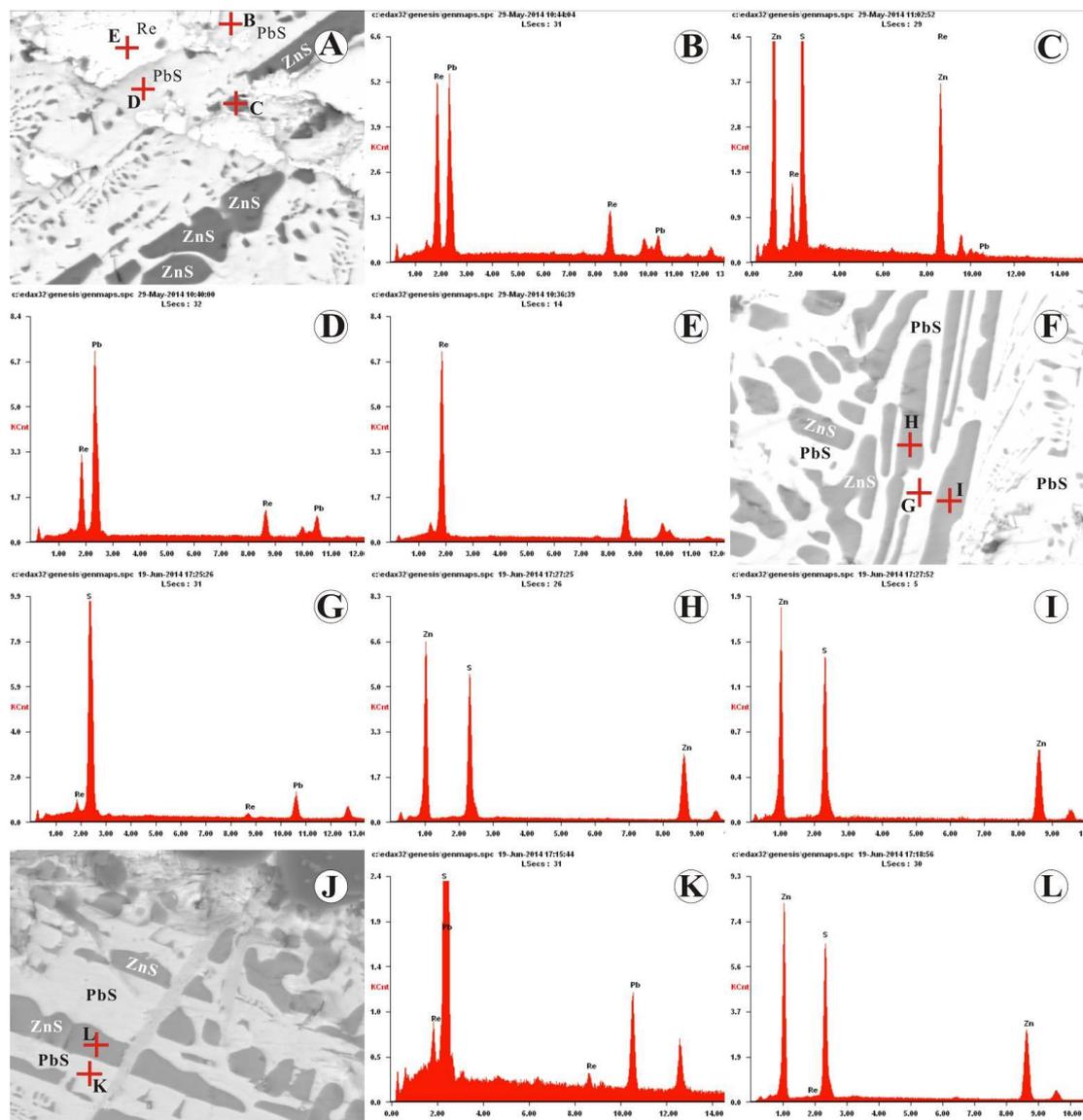


图 4.5 方铅矿基质淬火产物的镜下照片及能谱图

A: 方铅矿在 1380 °C 下 2.0 小时后淬火产物的 BSE 照片; B: 图 A 的能谱图, 基质中的 PbS 可检测到 Re; C: 图 A 的能谱图, 基质中的某些 ZnS 可检测到 Re; D: 图 A 的能谱图, 基质中的 PbS 可检测到 Re; E: 图 A 的能谱图, 残留的金属铍被方铅矿熔体熔蚀; F: 方铅矿在 1350 °C 下 0.5 小时后淬火产物的 BSE 照片; G: 图 F 的能谱图, 基质中的 PbS 可检测到 Re; H-I: 图 F 的能谱图, 基质中的某些 ZnS 未能检测到 Re; J: 方铅矿在 1380 °C 下 4.0 小时后淬火产物的 BSE 照片; K: 图 J 的能谱图, 基质中的 PbS 可检测到 Re; L: 图 J 的能谱图, 基质中的某些 ZnS 未能检测到 Re

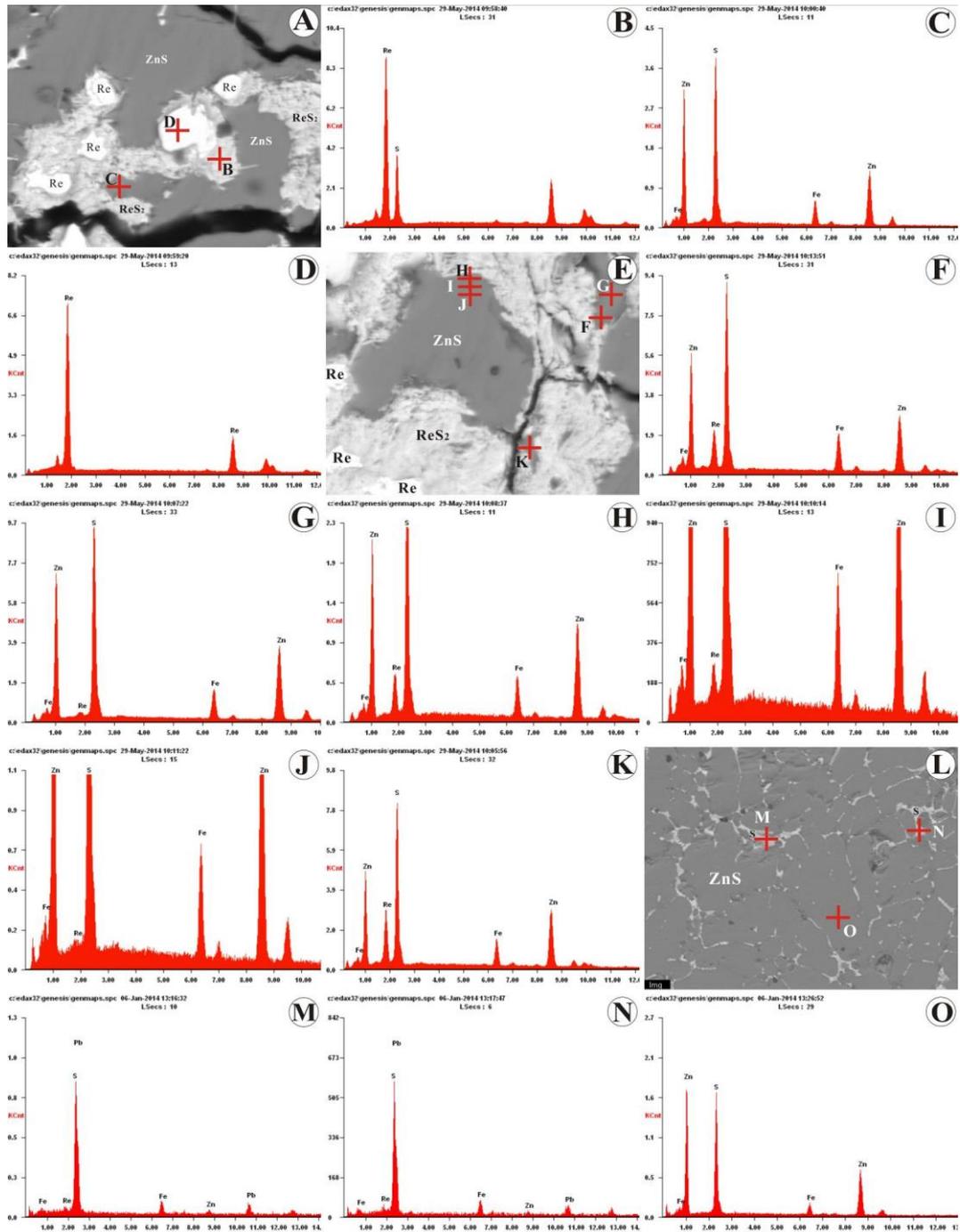


图 4.6 闪锌矿基质淬火产物的镜下照片及能谱图

A: 闪锌矿在 1480 °C 下 0.5 小时后淬火产物的 BSE 照片; B: 图 A 的能谱图, 熔体中形成了 ReS_2 ; C: 图 A 的能谱图, 熔体 ZnS 中的 Re 信号有时候很微弱; D: 图 A 的能谱图, 熔蚀后形成的粒状金属铼颗粒被 ReS_2 包裹并分布在熔体 ZnS 中 E: 闪锌矿在 1480 °C 下 2.0 小时后淬火产物的 BSE 照片; F: 图 E 的能谱图, 基质 ZnS 中可检测到 Re, 靠近 ReS_2 处的基质 ZnS 中 Re 的信号很强; G: 图 E 的能谱图, 远离 ReS_2 处的基质 ZnS 中 Re 的信号较点 F 要弱; H: 图 E 的能谱图, 靠近 ReS_2 处的基质 ZnS 中 Re 的信号很强; I: 图 E 的能谱图, 远离 ReS_2 处的基质 ZnS 中 Re 的信号较点 H 要弱; J: 图 E 的能谱图, 远离 ReS_2 处的基质 ZnS 中 Re 的信号较弱; K: 图 E 的能谱图, 靠近 ReS_2 处的基质 ZnS 中 Re 的信号很强; L: 闪锌矿在 1550 °C 下 0.5 小时后淬火产物的 BSE 照片; M-N: 图 L 的能谱图, 少量 PbS 分布于基质 ZnS 的缝隙中, PbS 中可检测到 Re; O: 图 L 的能谱图, 基质 ZnS 中几乎检测不到 Re。

4.2.2 电子探针分析

元素 Re、Fe、Pb、Zn、S、As 和 Cu 等的电子探针微区分析在中国科学院地质与地球物理研究所的岩石圈演化国家重点实验室的 JXA-8100 型电子显微镜下完成。电子束电流 20 nA，加速电压 20kV，实验束斑大小为 3 μm 。元素 Re 通过 $\text{M}\alpha$ 测定，其中 Pb 的干扰峰已被有效扣除。实验结果见表 4.2。

干体系下，各硫化物淬火基质的 Re 含量呈现黄铁矿>方铅矿>闪锌矿的趋势。同时，Re 在淬火基质中的分布极为不均，因此很难推测其不同硫化物中的分配系数。

表 4.2 产物中各相的电子探针分析结果(wt.%)

点号	基质	条件	相	Re	As	Fe	S	Cu	Pb	Zn	总量	*S/Re	*S/Fe	*S/Pb	*S/Zn
1	黄铁矿	1380 ℃ 2.0h	Fe _{1-x} S	0.33	0.00	57.80	39.07	0.07	0.32	0.10	97.69		1.18		
2	黄铁矿	1380 ℃ 2.0h	Fe _{1-x} S	0.69	0.01	57.48	38.98	0.11	0.31	0.13	97.72		1.18		
3	黄铁矿	1380 ℃ 2.0h	Fe _{1-x} S	0.48	0.00	57.20	39.09	0.08	0.17	0.11	97.12		1.19		
4	黄铁矿	1380 ℃ 2.0h	针状 ReS ₂	73.18	0.00	2.21	22.12	0.00	0.13	0.00	97.64	1.76			
5	黄铁矿	1380 ℃ 4.0h	Fe _{1-x} S	0.36	0.01	57.68	38.88	0.09	0.25	0.10	97.38		1.17		
6	黄铁矿	1380 ℃ 4.0h	Fe _{1-x} S	0.32	0.00	57.36	39.16	0.11	0.19	0.12	97.45		1.19		
7	黄铁矿	1380 ℃ 4.0h	Fe _{1-x} S	0.59	0.00	57.76	39.15	0.12	0.30	0.11	98.04		1.18		
8	黄铁矿	1380 ℃ 4.0h	堆晶状 ReS ₂	75.96	0.00	0.14	22.52	0.01	0.08	0.00	98.71	1.72			
9	方铅矿	1380 ℃ 2.0h	PbS	0.10	0.02	0.18	13.59	0.01	83.40	1.81	99.11			1.05	
10	方铅矿	1380 ℃ 2.0h	ZnS	0.06	0.03	0.45	31.78	0.00	3.66	61.86	97.83				1.05
11	方铅矿	1380 ℃ 2.0h	PbS	0.77	0.00	0.13	13.77	0.04	84.18	1.71	100.59			1.06	
12	方铅矿	1380 ℃ 2.0h	ZnS	0.26	0.00	0.44	32.00	0.01	2.40	62.33	97.44				1.05
13	方铅矿	1380 ℃ 4.0h	PbS	0.26	0.01	0.13	13.54	0.01	83.98	0.51	98.43			1.04	
14	方铅矿	1380 ℃ 4.0h	ZnS	0.21	0.00	0.47	32.46	0.00	1.84	62.75	97.72				1.05
15	方铅矿	1380 ℃ 4.0h	PbS	0.04	0.00	0.49	14.86	0.03	79.50	5.92	100.83			1.21	
16	方铅矿	1380 ℃ 4.0h	ZnS	0.25	0.00	0.43	32.29	0.01	1.81	62.88	97.67				1.05
17	闪锌矿	1480 ℃ 2.0h	ZnS	0.00	0.00	5.57	32.92	0.05	0.39	60.17	99.09				1.11
18	闪锌矿	1480 ℃ 2.0h	ZnS	0.86	0.00	5.50	33.41	0.05	0.35	50.07	98.24				1.17
19	闪锌矿	1480 ℃ 2.0h	残余熔体	0.00	0.10	9.81	23.41	0.19	49.33	17.21	100.05				
20	闪锌矿	1480 ℃ 2.0h	Re 带	98.51	0.00	0.02	0.09	0.00	0.13	0.00	98.82				
*21	闪锌矿	1480 ℃ 4.0h	ZnS	0.12	0.00	6.40	32.96	0.05	0.20	59.63	99.35				1.13
*22	闪锌矿	1480 ℃ 4.0h	ZnS	0.07	0.00	6.84	33.12	0.08	0.21	59.06	99.38				1.14
*23	闪锌矿	1480 ℃ 4.0h	ZnS	0.00	0.00	5.51	33.08	0.07	0.38	60.63	99.67				1.11
24	闪锌矿	1480 ℃ 4.0h	ZnS	0.44	0.00	7.39	33.55	0.07	0.35	56.53	98.33				1.21
25	闪锌矿	1480 ℃ 4.0h	残余熔体	0.00	0.02	13.33	29.09	0.35	20.65	37.28	100.72				

*: 化学计量比值是由 EPMA 结果(%)计算所得; *: 点 21~23 位于紧临铼带处, 与图 6E 中所示的点 H-J 相似; 其中, 点 21 最靠近铼带, 点 23 离铼带最远。

第五章 结论及展望

综合本文实验发现：

- 1) 多流体混合模式可以模拟铅锌的成矿过程。
- 2) 成矿实验中铅锌的宏观分带及微观分异现象的差别表明，铅、锌硫化物的卸载机制可能存在差异。
- 3) 流体运移速率对铅、锌的卸载作用存在一定影响，流体的混合方式可能会影响铅锌的沉淀和分布规律。
- 4) 高温高压干体系下，各硫化物的容 Re 能力呈现黄铁矿>方铅矿>闪锌矿的趋势；且 Re 在淬火产物中的分布极不均匀。

进一步的实验可从以下几方面深入：

- 1) 延长铅锌溶洞实验的持续时间，可能会观察到更好的成矿现象。
- 2) 选择最理想的成矿条件，在实验初始流体中加入 Ag、Ga、Ge、Cd 等分散元素，可研究分散元素的卸载机制和分布规律。
- 3) 通过玄武岩的水/岩反应实验，可探讨峨眉山玄武岩为铅锌成矿提供物质来源的潜力。

参考文献

- [1] 《矿产资源工业要求手册》编委会. 矿产资源工业要求手册(2014年修订本). 北京: 地质出版社. 2014.
- [2] 戴自希. 世界铅锌资源的分布、类型和勘查准则. 世界有色金属. 2005. 3: 15-24.
- [3] 黄智龙, 陈进, 韩润生, 李文博, 刘从强, 张振亮, 马德云, 高德荣, 杨海林. 云南会泽超大型铅锌矿床地球化学及成因——兼论峨眉山玄武岩与铅锌成矿的关系. 北京: 地质出版社. 2004.
- [4] 黄智龙, 周家喜, 金中国, 苏文超, 陈进, 王锋, 韩润生, 温汉捷, 罗大锋, 冯志宏, 李晓彪, 张伦尉, 曾道国, 陈大. 川滇黔相邻铅锌矿集区典型矿床成矿作用. 见: 胡瑞忠. 华南陆内成矿作用背景和过程. 北京: 科学出版社. 2014. 360-432
- [5] 柳贺昌, 林文达. 滇东北铅锌银矿床规律研究. 昆明: 云南大学出版社. 1999.
- [6] 韩润生, 陈进, 黄智龙, 马德云, 薛传东, 李元, 邹海俊, 李勃, 胡煜昭, 马更生, 黄德镛, 王学琨. 构造成矿动力学及隐伏矿定位预测——以云南会泽超大型铅锌(银、锆)矿床为例. 北京: 科学出版社. 2006.
- [7] 胡彬. 云南昭通毛坪铅锌矿床地质地球化学特征及隐伏矿预测. 2004. 昆明理工大学硕士论文.
- [8] Han R S, Zou H J, Hu B, Hu Y Z, Xue C D. Features of fluid inclusions and sources of ore-forming fluid in the Maoping carbonate-hosted Zn-Pb-(Ag-Ge) deposit, Yunnan, China. *Acta Petrologica Sinica*, 2007. 23(9): 2109-2118.
- [9] 张云新, 吴越, 田厂, 申亮, 周云满, 董文伟, 曾荣, 杨兴潮, 张长青. 云南乐红铅锌矿床成矿时代与成矿物质来源: Rb-Sr 和 S 同位素制约. *矿物学报*. 2014, 34(3): 305-311.
- [10] 张自洋. 乐红铅锌矿床地质与成因分析. *云南地质*. 2003, 22(1): 97-106.
- [11] 司荣军. 云南省富乐分散元素多金属矿床地球化学研究. 中国科学院地球化学研究所博士学位论文. 2005.
- [12] 司荣军, 顾雪祥, 谢良鲜, 张娜. 云南省富乐分散元素多金属矿床地质特征: 一个分散元素超常富集的铅锌矿床. *地质与勘探*, 2013, 49(2): 313-322.
- [13] 周朝宪, 魏春生, 杨朝阳. 扬子地块西南缘下震旦系火成岩系研究. *矿物学报*, 1998, 18(4): 401-410.
- [14] 王小春. 论MVT铅锌矿床与沉积作用的关系——以四川天宝山和大梁子矿床为例. *地质进展*, (2): 39-42.
- [15] 王奖臻, 李朝阳, 李泽琴, 李葆华, 刘文周. 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对比. *矿物岩石地球化学通报*, 2002, 21(2): 127-137.
- [16] 王奖臻, 李朝阳, 李泽琴, 刘家军. 川滇黔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*, 2001, 29(2): 41-45.
- [17] Zhou C X, Wei C S, Guo J Y, Li C Y. The source of metals in the Qilinchang Zn-Pb deposit, Northeastern Yunnan, China: Pb-Sr isotope constraints. *Economic Geology*, 2001, 96: 583-59.
- [18] Wang J Z, Li Z Q, Ni S J. Origin of ore-forming fluids of Mississippi Valley-Type (MVT) Pb-Zn deposits in Kangdian Area, China. *Chinese J Geochem*, 2003, 22(4): 369-376.
- [19] 毛景文, 李晓峰, 李厚民, 曲晓明, 张长青, 薛春纪, 王志良, 余金杰, 张作衡, 丰成友, 王瑞廷. 中国造山带内生金属矿床类型、特点和成矿过程探讨. *地质学报*, 2005, 79(3): 342-372.
- [20] 毛景文, 周振华, 丰成友, 王义天, 张长青, 彭惠娟, 于淼. 初论中国三叠纪大规模成矿作用及其动力学背景. *中国地质*, 2012, 39(6): 1437-1471.
- [21] 张长青. 中国川滇黔交界地区密西西比型(MVT)铅锌矿床成矿模型. 中国地质大学(北京)博士学位论文. 2008.
- [22] 张长青, 吴越, 王登红, 陈毓川, 芮宗瑶, 姜德波, 陈郑辉. 中国铅锌矿床成矿规律概要. *地质学报*. 2014, 88(12): 2252-2268.
- [23] 吴越. 川滇黔地区 MVT 铅锌矿床大规模成矿作用的年代与机制. 中国地质大学(北京)博士学位论文. 2013.

- [24] Wu Y , Zhang C Q, Mao J W, Ouyang H G, Sun J. The genetic relationship between hydrocarbon systems and Mississippi Valley-type Zn-Pb deposits along the SW margin of Sichuan Basin, China. *International Geology Review*, 2013, 55(8): 941-957.
- [25] Zhang C Q, Wu Y, Lin H, Mao J W. Geodynamic setting of mineralization of Mississippi Valley-type deposits in world-class Sichuan-Yunnan-Guizhou Zn-Pb triangle, southwest China: Implications from age-dating studies in the past decade and the Sm-Nd age of Jinshachang deposit. *Journal of Asian Earth Science*, 2015, 103: 103-114.
- [26] 谷俐. 水岩反应实验与漠滨金矿的成矿过程及湘西南金矿成矿机理探讨. 中南大学博士学位论文. 2000.
- [27] 张振亮. 云南会泽铅锌矿床成矿流体性质和来源—来自流体包裹体和水岩反应实验的证据. 中国科学院地球化学研究所博士学位论文. 2006.
- [28] Blum N, Puchelt H. Sedimentary-hosted polymetallic massive sulfide deposits of the kebrit and shaban deeps, Red Sea. *Mineralium Deposita*. 1991. 26(3): 217-227.
- [29] Barnes H L, Romberger S B, Stemprok M. Ore solution chemistry II. Solubility of HgS in sulfide solutions. *Econ Geol*, 1967, 62:957-982.
- [30] Barnes H L. Solubilities of ore minerals. *Geochemistry of Hydrothermal ore Deposits* (eds. Barnes H L). New York: Wiley, 1979: 404-460.
- [31] Leach D L, Sangster D F. Mississippi Valley-type lead-zinc. *Mineral Deposit Modeling* (eds. Kirkham R V, Sinclair W D, Thorpe R I, and Duke J M). Geological Association of Canada, Spec Papers. 1993, 40: 289-314.
- [32] Sverjensky D A. Genesis of Mississippi Valley-type lead-zinc deposits. *Ann Rev Earth Planet Sci*, 1986, 14: 177-199.
- [33] Sangster D F. Mississippi Valley-type lead-zinc. *Geology of Canadian Mineral Deposit* (eds. Types O R, Sinclair E W D, and Thorpe R I). Geological Survey of Canada, *Geology of Canada*, 1996, 8: 253-261.
- [34] 梁祥济, 张仲明, 李德兴. 侵入岩与碳酸盐岩接触形成交代岩的实验研究. *中国地质科学院地质研究所所刊*. 1986. 15: 166-182.
- [35] 梁祥济, 程莱仙, 曲国林. 在高温高压下卤素和钾, 钠卤化物在铁矿形成中的作用和影响. *地球科学—武汉地质学院学报*. 1982. 18: 87-98.
- [36] Harris D J, Brodholt J P, Sherman D M. Zinc complexation in hydrothermal chloride brines: results from ab initio molecular dynamics calculations. *Journal of Physical Chemistry*, 2003, 107: 1050-1054.
- [37] Cooke D R, Bull S W, Large R R, Mcgoldrick P J. The importance of oxidized brines for the formation of Australian Proterozoic stratiform sediment-hosted Pb-Zn (Sedex) deposits. *Economic Geology*, 2000, 95(1): 1-18.
- [38] Ingebritsen S E, Appold M S. The physical hydrogeology of ore deposits. *Economic Geology*, 2012, 107(4): 559-584.
- [39] Wilkinson J J, Simmons S F, Stoffell B. How metalliferous brines line Mexican epithermal veins with silver. *Scientific Reports*, 2013, 3: 2057.
- [40] Wilkinson J J, Stoffell B, Wilkinson C C, Jeffries T E, Appold M S. Anomalously metal-rich fluids form hydrothermal ore deposits. *Science*. 2009. 323: 764-767.
- [41] Appold M S, Wenz Z J. Composition of ore fluid inclusions from the Viburnum Trend, Southeast Missouri district, United States: Implications for transport and precipitation mechanisms. *Economic Geology*. 2011, 106: 55-78.
- [42] Anderson G M. The hydrothermal transport and deposition of galena and sphalerite near 100°C. *Economic Geology*. 1973. 68: 480-492.

- [43] Anderson G M. Precipitation of Mississippi Valley-type ores. *Economic Geology*, 1975, 70: 937-942.
- [44] Beales F W. Precipitation Mechanisms for Mississippi Valley-type ore deposits. *Economic Geology*. 1975. 70: 943-945.
- [45] Wenz Z J, Appold M S, Shelton K L. Geochemistry of Mississippi Valley-type mineralizing fluids of the Ozark Plateau: a regional synthesis. *American Journal of Science*. 2012, 312(1): 22-80.
- [46] Tagirov B R, Seward T M. Hydrosulfide/sulfide complexes of zinc to 250°C and the thermodynamic properties of sphalerite. *Chemical Geology*. 2010. 269: 301-311.
- [47] Tagirov B R, Suleimenov, O M, Seward T M. Zinc complexation in aqueous sulfide solutions: Determination of the stoichiometry and stability of complexes via ZnS solubility measurements at 100°C and 150 bars. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2007. 71: 4942-4953.
- [48] Barrett T J, Anderson G M. The solubility of sphalerite and galena in 1-5 m NaCl solutions to 300°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1988. 52: 813-820.
- [49] Hayashi K, Sugaki A, Kitakaze A. Sphalerite solubilities in NaHS-NaCl-H₂S aqueous solutions from 100°C to 240°C. *Geochemical Journal*. 1990. 24(3): 123-132.
- [50] Cygan G L, Hemley J J, d'Angelo W M. An experimental study of zinc chloride speciation from 300 to 600 °C and 0.5 to 2.0 kbar in buffered hydrothermal solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1994, 58(22): 4841-4855.
- [51] Kesler S E, Appold M S, Martini A M, 1995. Na-Cl-Br systematics of mineralizing brines in Mississippi Valley-type deposits. 23(7): 641-644.
- [52] Corbella M, Ayora C, Cardellach E, 2004. Hydrothermal mixing, carbonate dissolution and sulfide precipitation in Mississippi Valley-type deposits. *Mineralium Deposita*. 39: 344-357.
- [53] Leach D, Macquar J C, Lagneau V, Leventhal J, Emsbo P, Premo W, 2006. Precipitation of lead-zinc ores in the Mississippi Valley-type deposit at Treves, Cevennes region of southern France. *Geofluids*, 6: 24-44.
- [54] Anderson G M. The mixing hypothesis and the origin of Mississippi Valley-type ore deposits. *Economic Geology*. 2008. 103: 1683-1690.
- [55] Fusswinkel T, Thomas W, Markus W, Thomas W. Fluid mixing forms basement-hosted Pb-Zn deposits: Insight from metal and halogen geochemistry of individual fluid inclusions. *Geology*. 2013, 41(6): 679-682.
- [56] Wilkinson J J. A review of fluid inclusion constraints on mineralization in the Irish ore field and implications for the genesis of sediment-hosted Zn-Pb deposits. *Economic Geology*. 2010, 105: 417-442.
- [57] Spirakis C S, Heyl A V. Evaluation of proposed precipitation mechanisms for Mississippi Valley-type deposits. *Ore Geology Reviews*, 1995, 10(1): 1-17.
- [58] Sicree A A, Barnes H L. Upper Mississippi Valley district ore fluid model: the role of organic complexes. *Ore Geology Reviews*. 1996, 11(1-3): 105-131.
- [59] 张长青, 余金杰, 毛景文, 芮宗瑶. 密西西比型(MVT)铅锌矿床研究进展. *矿床地质*. 2009, 28(2): 195-210.
- [60] Han R S, Liu C Q, Huang Z L, Ma D Y, Li Y, Hu B, Ma G S, Li L. Fluid inclusions of clcrite and sources of ore-forming fluids in the Huize Zn-Pb-(Ag-Ge) district, Yunnan, China. *Acta Geologica Sinica*, 2004. 78(2): 583-591.
- [61] 罗大锋, 黄智龙, 王峰, 周家喜, 李晓彪. 云南会泽超大型铅锌矿床成矿元素迁移和沉淀机制. *矿物学报*. 2012, 32(2): 288-293.
- [62] 李波, 顾晓春, 文书明, 韩润生, 盛蕊, 徐国端, 曹宇, 吴昊, 邹国富. 滇东北地区峨眉山玄武岩在铅锌成矿中的作用. *矿产与地质*, 2012, 26(2): 95-100.
- [63] Basuki N I, Spooner E T C. A review of fluid inclusion temperatures and salinities in Mississippi Valley-type

- Zn-Pb deposits: Identifying thresholds for metal transport. *Exploration and Mining Geology*. 2004, 11(1-4): 1-17.
- [64] 张长青, 毛景文, 余金杰, 李厚民. 四川甘洛赤普铅锌矿床流体包裹体特征及成矿机制初步探讨. *岩石学报*, 2007, 23(10): 2541-2552.
- [65] Zhou J X, Huang Z L, Zhou M F, Zhu X K, Philippe M. Zinc, sulfur and lead isotopic variations in carbonate-hosted Pb-Zn sulfide deposits, southwest China. *Ore Geology Review*, 2014, 58: 41-54.
- [66] 张正伟, 彭建堂, 沈能平, 朱笑青, 肖加飞, 刘燊, 戚华文, 周灵洁. 西昆仑碳酸盐岩层控一改造型铅锌矿床成矿模式与找矿评价. 中国科学技术大学出版社. 2011.
- [67] Techer I, Advocat T, Lancelot J, Liotard J. Disolution kinetics of basaltic glasses: control by solution chemistry and protective effect of the alteration film. *Chemical Geology*. 2001. 176: 235-263.
- [68] Verney-Carron A, Vigier N, Millot R. Experimental determination of the role of diffusion on Li isotope fractionation during basaltic glass weathering. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011. 75: 3452-3468.
- [69] Yokoyama T, Banfield J F. Direct determinations of the rates of rhyolite dissolution and clay formation over 52000 years and comparison with laboratory measurements. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2002. 66(15): 2665-2681.
- [70] Wolff-Boenisch D, Gislason S R, Oelkers E H, Putnis C V. The dissolution rates of natural glasses as a function of their composition at pH 4 and 10.6, and temperature from 25 to 74. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004. 68(23): 4843-4858.
- [71] Schaef H T, McGrail B P. Dissolution of Columbia River Basalt under mildly acidic conditions as a function of temperature: Experimental results relevant to the geological sequestration of carbon dioxide. *Applied Geochemistry*, 2009. 24: 980-987.
- [72] Declercq J, Diedrich T, Perrot M, Gislason S R, Oelkers E H. Experimental determination of rhyolitic glass dissolution rates at 40-200°C and 2<ph<10.1. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2013, 100:251-263.
- [73] Olsson J, Stipp S L S, Dalby K N, Gislason S R. Rapid release of metal salts and nutrients from the 2011 Grimsvotn, Iceland volcanic ash. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2013. 123: 134-149.
- [74] Tanaka H, Yamane M. Preparation and thermal analysis of synthetic malachite. *Journal of Thermal Analysis*, 1992. 38: 627-634.
- [75] Melchiorre E B, Criss R E. Oxygen and carbon isotope study of natural and synthetic malachite. *Economic Geology*, 1999, 94: 245-260.
- [76] Stockmann G J, Wolff-Boenisch D, Bovet N, Gislason S R, Oelkers E H. The role of silicate surfaces on calcite precipitation kinetics. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2014, 135: 231-250.
- [77] Leleu M, Goni J. Biogeochemical formation of galena stalactites. *Mineralium Deposita*. 1974, 9(1): 27-32.
- [78] Ehrlich S, Butler I, Halicz L, Rickard D, Oldroyd A, Matthews A. Experimental study of the copper isotope fractionation between aqueous Cu(II) and covellite, CuS. *Chemical Geology*. 2004, 209: 259-269.
- [79] Archer C, Vance D, Butler I. Abiotic Zn isotope fractionations associated with ZnS precipitation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2004, 68(11): A325.
- [80] Mizukami M, Ohmori S. Precipitation of sulfide minerals from Cu(I)-, Pb- and Zn- containing seawater heated with pyrite at 300°C. *Resource Geology*. 1999. 20: 13-21.
- [81] Hu X Y, Bi X W, Hu R Z, Shang L B, Fan W L. Experimental study on tin partition between granitic silicate melt and coexisting aqueous fluid. *Geochemical Journal*, 2008, 42(2): 141-150.
- [82] 李连举, 刘洪滔, 刘继顺. 滇东北铅、锌、银矿床矿源层问题探讨. *有色金属矿产与勘查*, 1999, 8(6): 333-339.
- [83] 涂光焱. 2002. 我国西南地区两个别具一格的成矿带(域). *矿物岩石地球化学通报*, 21(1): 1-2.
- [84] Cheng, Y. B., Mao, J. W., Rusk, B., et al., 2012. Geology and genesis of Kafang Cu-Sn deposit, Gejiu district,

SW China. *Ore Geology Reviews*, 48: 180-196.

- [85] 刘玉平, 李正祥, 李惠民, 等. 2007. 都龙锡锌矿床锡石和锆石 U-Pb 年代学: 滇东南白垩纪大规模花岗岩成岩—成矿事件. *岩石学报*. 023(05): 0967-0976.
- [86] 侯增谦, 杨岳清, 曲晓明, 等. 2004. 三江地区义敦岛弧造山带演化和成矿系统. *地质学报*, 78(1): 109-120
- [87] Wang X S, Bi X W, Leng C B, et al., 2014. Geochronology and geochemistry of late Cretaceous igneous intrusions and Mo-Cu-(W) mineralization in the southern Yidun Arc, SW China: Implications for metallogenesis and geodynamic setting. *Ore Geology Reviews*. 61: 73-95.
- [88] Huang Z L, Li X B, Zhou M F, Li W B, Jin Z G. REE and C-O Isotopic Geochemistry of Calcites from the World-class Huize Pb-Zn Deposits, Yunnan, China: Implications for the Ore Genesis. *Acta Geologica Sinica*, 2010, 84(3): 597-613.
- [89] 李文博, 2004. 会泽超大型铅锌矿床成矿时代及矿床地球化学. 中国科学院地球化学研究所博士论文
- [90] 李涛, 2017. 碱性长石与水溶液相互作用的高温高压实验研究. 中国科学院地球化学研究所博士论文
- [91] Liu Y Y, Qi L, Gao J F, Ye L, Zhou J X, Huang Z L, 2015. Re-Os dating of galena and sphalerite from lead-zinc sulfide deposits in Yunnan Province, SW China. *Journal of Earth Science*, 26(3): 343-351.
- [92] Liu Y Y, Huang Z L, Zhu C M, 2017. A high temperature and high pressure experimental study on Re-bearing capability of sulfide. *Journal of Earth Science*, 28(1): 78-91.
- [93] Liu Y Y, Qi L, Gao J F, Huang Z L, 2016. Determination of rhenium and osmium by ICP-MS for galena and sphalerite. *Acta Geochimica*, 35(1): 43-49.
- [94] Liu Y Y, Huang Z L, 2015. Re-Os isotope systematics of sulfide from the Huize giant Zn-Pb-(Ag) deposit, Yunnan Province, SW China. *Goldsmidt Abstracts*, 1902.
- [95] 刘莹莹, 2014. 闪锌矿、方铅矿的 Re-Os 同位素定年在典型铅锌矿床中的应用. 中国科学院地球化学研究所博士论文

致 谢

转眼之间，博士后进站已逾两年，出站报告也近收稿，不禁感慨良多。在这里对这两年多来给予我诸多关心和帮助的师长、家人及朋友表示衷心的感谢！

首先感谢我的合作导师黄智龙研究员！黄老师治学严谨、平易近人，学术视野宽阔、学术眼光敏锐。本研究从选题、构思、实验以及论文、报告的撰写，每一步都离不开黄老师的大力支持与悉心帮助，其耐心的传道授业解惑及严谨的治学作风将使我终身受益。同时，黄老师还在思想、生活上给我以鼓励和关怀，在此谨向黄老师及其家人致以诚挚的谢意和崇高的敬意！

同时感谢我的博士导师、中国科学院地球化学研究所的漆亮研究员。感谢漆老师带我一步步走入学术研究的大门。论文的研究工作也得到贵阳地化所各位领导、老师、同事们的大力支持。感谢中科院地球化学研究所矿床、环境地球化学国家重点实验室和中科院地球内部物质高温高压重点实验室对本研究提供了优良的实验平台和优质可靠的实验数据。同时，无论是实验装备的搭建还是实验样品的分析，总能得到师弟师妹们的全力帮助与协助，这个大家庭温情无限，感谢你们！

感谢中国科学院地球化学研究所各部门的老师们在日常各项事务办理中给予的帮助。

最后，感谢家人一路的支持与鼓励！

刘莹莹

2017年10月

博士生期间发表的学术论文

(1) **Liu Yingying**, Qi Liang, Gao Jianfeng, Ye Lin, Zhou Jiayi, Huang Zhilong, 2015. Re-Os dating of galena and sphalerite from lead-zinc sulfide deposits in Yunnan Province, SW China. *Journal of Earth Science*, 26(3): 343-351.

(2) **Liu Yingying**, Qi Liang, Zhao Zheng, Huang Xiaowen, Wang Yichang, 2014. Efficiency of a re-usable Carius tube for determination of platinum group elements in ultramafic rocks. *Chinese Journal of Geochemistry*, 33: 045-052.

博士后期间发表的学术论文

(1) **Liu Yingying**, Huang Zhilong*, Zhu Chengming, 2017. A high temperature and high pressure experimental study on Re-bearing capability of sulfide. *Journal of Earth Science*, 28(1): 78-91.

(2) **Liu Yingying**, Qi Liang*, Gao Jianfeng, Huang Zhilong, 2016. Determination of rhenium and osmium by ICP-MS for galena and sphalerite. *Acta Geochimica*, 35(1): 43-49.

(3) **Liu Yingying**, Huang Zhilong*, 2015. Re-Os isotope systematics of sulfide from the Huize giant Zn-Pb-(Ag) deposit, Yunnan Province, SW China. *Goldsmidt Abstracts*, 1902.

作者简介

刘莹莹

中国科学院地球化学研究所 矿床地球化学国家重点实验室，博士后

教育经历：

2005/09 – 2009/06，中国地质大学（武汉），地球化学，学士，导师：刘勇胜

2009/07– 2014/12，中国科学院地球化学研究所，地球化学，博士，导师：漆亮

科研与学术工作经历

2015/01– 至今，中国科学院地球化学研究所，矿床地球化学国家重点实验室，博士后，合作导师：黄智龙

主持或参加科研项目（课题）及人才计划项目情况：

国家自然科学基金重点项目，41430315，川滇黔接壤铅锌矿集区成矿过程和动力学背景，2015/01–2019/12，350 万元，参与。

国家自然科学基金面上项目，41373064，铅锌矿床 Re-Os 同位素定年方法研究及其在滇黔铅锌成矿带中的应用，2014/01–2017/12，85 万元，参与。