

文章编号: 1000-4734(2012)02-0288-06

云南会泽超大型铅锌矿床成矿元素迁移和沉淀机制

罗大锋¹, 黄智龙^{2*}, 王峰¹, 周家喜², 李晓彪²

(1. 云南驰宏资源勘查开发有限公司, 云南 曲靖 655011;

2. 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, 贵州 贵阳 550002)

摘要: 云南会泽铅锌矿床是扬子块西南缘川滇黔接壤区的铅锌银多金属矿集区已探明的唯一超大型铅锌矿床, 矿床规模大(Pb+Zn 探明储量超过 500 万吨)、品位高(Pb+Zn 平均品位大于 25%)、伴生元素多(Ag、Ge、Cd、Ga 等), 有很高的研究和经济价值。本文在总结该矿床地质特征、成矿流体性质及来源基础上, 探讨了成矿流体迁移和沉淀机制。研究表明, 低温(150~200 °C)条件下, Zn 主要以硫化物络合物迁移, 少量呈氯化物络合物形式; Pb 主要以氯化物络合物, 少量以硫化物络合物形式进行迁移; 高温(300~400 °C)条件下, Pb、Zn 主要以氯化物络合物的形式进行迁移。流体混合作用导致成矿流体温度降低, 还原硫和 Cl 浓度降低, pH 值升高和氧逸度降低是成矿元素沉淀的主要机制。

关键词: 成矿物理化学条件; 成矿元素迁移和沉淀; 会泽超大型铅锌矿床; 中国云南

中图分类号: P618.401 文献标识码: A

作者简介: 罗大锋, 男, 1968 生, 高级工程师, 主要从事矿床地质与成矿预测研究工作。E-mail: chldf68@163.com

位于扬子地块西南缘的川(四川)滇(云南)黔(贵州)接壤区的铅锌矿集区是我国重要的 Pb、Zn、Ag、Ge 等的生产基地之一, 目前已发现矿床、矿点和矿化点 400 多个^[1]。云南会泽铅锌矿床位于该矿集区中南部, 是区内唯一已探明的超大型铅锌矿床, 其规模大(Pb+Zn 探明储量超过 500 万 t)、品位高(Pb+Zn 平均品位大于 25%)、伴生元素多(Ag、Ge、Cd、Ga 等), 深入研究其成矿过程, 对丰富矿集区成矿理论和指导区域成矿预测等均具有重要意义。前人已从矿床地质^[2-4]、控矿构造^[4, 5]、成矿时代^[3, 6, 7]、流体包裹体^[8-9]、成矿物质和成矿流体来源^[3, 10-13]、成矿预测^[2, 14-15]等方面对该矿床进行过研究, 在成矿理论方面取得许多高水平研究成果, 在成矿预测方面也取得重大突破。本文在总结前人有关成矿流体性质及演化的研究成果基础上, 深入探讨了会泽超大型铅锌矿床成矿流体迁移和沉淀机制。

1 矿床地质概况

会泽超大型铅锌矿床地处云南省会泽县境内, 位于扬子地台西南缘、南北向小江深断裂带东侧, 小江深断裂带和昭通—曲靖隐伏深断裂带之间的北东构造带、南北构造带及北西紫云—垭都构造带的构造复合部位(图 1)。矿床由 2 个相对独立的矿床(矿山厂矿床和麒麟厂矿床)组成, 众多学者对该矿床进行过研究, 主要地质特征如下: ① 矿区出露多个时代的碳酸盐地层, 但只有石炭统摆佐组(C₁b)白云岩为最主要赋矿围岩; ② 探明的矿体剖面上呈“阶梯状”分布, 单个矿集多为似筒状、透镜状、囊状和脉状; ③ 矿体与围岩之间突变过渡, 与矿体接触的围岩有薄层的“红化”现象; ④ 矿床的上部为氧化矿、中间为混合矿、下部为原生矿, 原生硫化矿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 围岩蚀变常见白云岩化、方解石化和黄铁矿化; ⑥ 矿石 Pb+Zn 平均品位大于 25%、同时伴生 Ag、Ge、Ga、Cd、In 等多种元素; ⑦ 单个矿体的矿物组合有分异现象, 从顶板到底板大致为: 细晶黄铁矿+方解石→闪铁矿+方铅矿+黄铁矿+方解石→铁闪锌矿+粗晶黄铁矿+方解石。

收稿日期: 2011-10-15

基金项目: 中国科学院重要方向项目(KZCX2-YW-Q04-05); “973”计划项目(2007CB411402)

* 通讯作者, E-mail: huangzhilong@vip.gyig.ac.cn

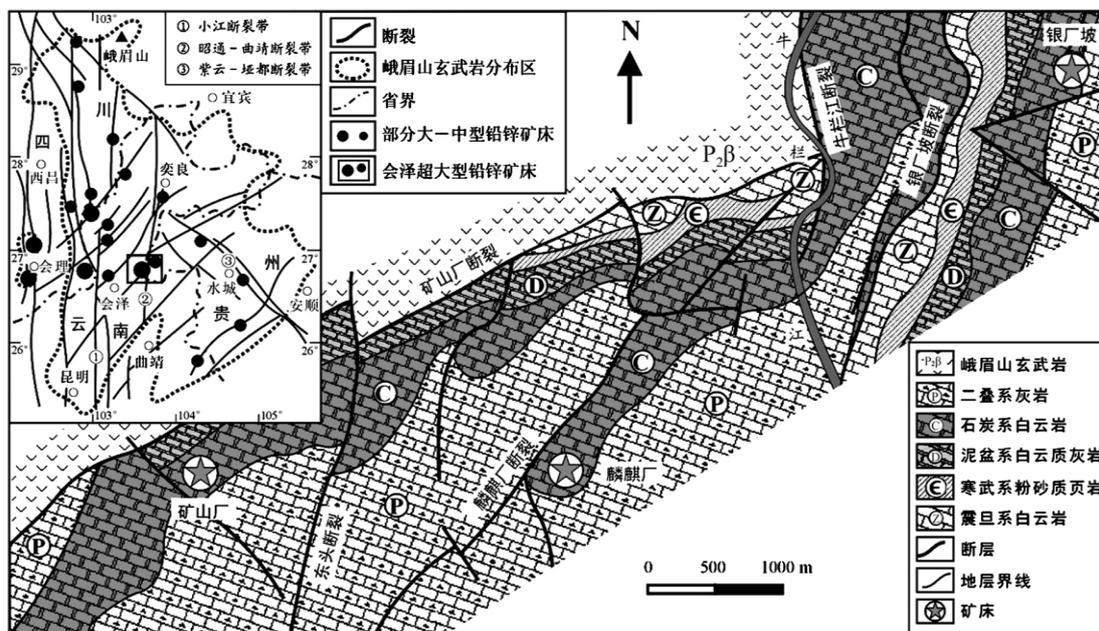


图 1 会泽超大型铅锌矿床地质图(据文献 [3] ; 略修改)

Fig. 1. Geological sketch map of the Huize Pb-Zn deposits (revised after Ref [3]).

2 成矿流体性质及来源

2.1 成矿流体性质

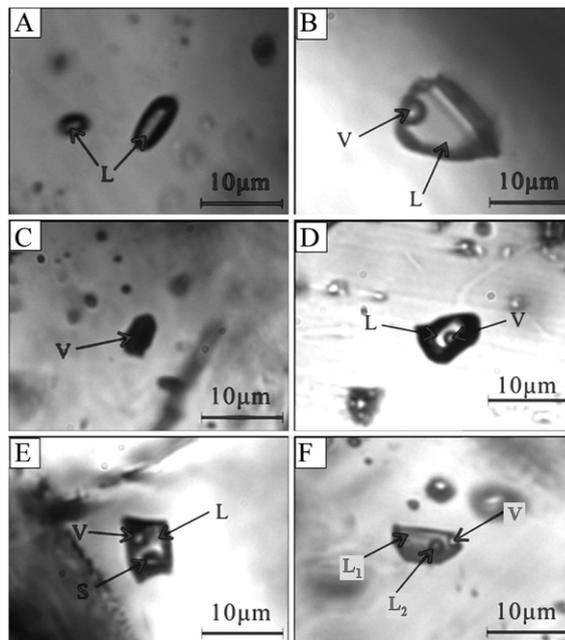
矿床流体包裹体类型众多^[8-9], 常见有纯液相 (L) 包裹体、富液相的气液两相 (L + V) 包裹体、纯气相 (V) 包裹体、富气相的气液两相 (V + L) 包裹体、含子晶的多相 (L + V + S) 包裹体和不混溶的 CO₂ 三相 (L₁ + L₂ + V) 包裹体 (图 2), 成矿流体性质如下:

(1) 均一温度具有较宽的变化范围, 在 110 ~ 400 °C 之间. 在均一温度直方图上有 2 个集中区, 分别在 150 ~ 200 °C 之间和 300 ~ 350 °C 之间 (图 3)。

(2) 盐度变化范围也很宽, 在 5% ~ 21% NaCl 之间, 同样存在 2 个相对集中区, 其一在 5% ~ 6% NaCl 之间, 其二在 12% ~ 16% NaCl 之间。

(3) 密度相对稳定, 在 0.546 ~ 1.129 g/cm³ 之间; 压力变化较大, 在 145 × 10⁵ ~ 754 × 10⁵ Pa, 按 Hass^[16] 的方法, 换算本区成矿深度为 2200 ~ 2450 m。

(4) 气相成分主要为 CO₂、CO、CH₄ 和 H₂, 液相成分主要有 H₂O、K⁺、Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、F⁻、Cl⁻ 等, 成矿流体为含 Pb、Zn 等成矿金属元素的 Na-Ca-Cl-F-CO₂-H₂O 体系。



A-纯液相 (L) 包裹体; B-富液相的气液两相 (L + V) 包裹体; 纯气相 (V) 包裹体; 富气相的气液两相 (V + L) 包裹体; 含子晶的多相 (L + V + S) 包裹体; F-不混溶的 CO₂ 三相 (L₁ + L₂ + V) 包裹体

图 2 会泽超大型铅锌矿床脉石矿物方解石中不同类型包裹体 (据文献 [8 , 9])

Fig. 2. Different types of fluid inclusions in calcite from the Huize Pb-Zn deposit.

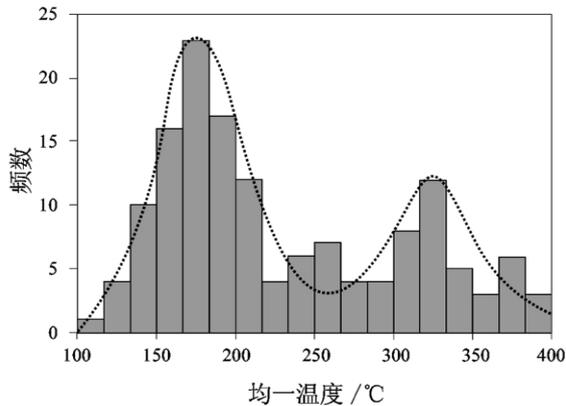


图3 会泽超大型铅锌矿床脉石矿物方解石中包裹体测温结果(据文献[8])

Fig. 3. Histogram of homogenization temperature of fluid inclusions in the Huize Pb-Zn deposit.

根据包裹体类型、形成条件及成分,本区成矿流体中存在高温(300~350℃)和低温(150~200℃)流体,从高温→低温流体:温压降低、盐度升高、pH值升高、硫逸度和氧逸度降低。

2.2 成矿流体来源

成矿元素地球化学以及Pb、Sr同位素组成研究结果表明^[3,13],成矿物质主要来源于区域褶皱基底,部分来源于区域不同时代碳酸盐地层和峨眉山玄武岩。成矿流体比较复杂,其中硫主要来源于区域含膏盐地层^[12],CO₂和H₂O均具有壳源和深源混合来源特征^[3,11],其中壳源组分可能主要由碳酸盐地层和大气降水提供,而深源组分可能与区域地幔柱活动的去气作用有关。

3 成矿元素迁移和沉淀

有关铅锌矿床成矿元素迁移形式目前存在以下3种观点^[17-19]: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。

研究表明^[20-21],成矿元素以硫氢化物络合物形式进行迁移的条件:溶液还原硫含量高、中性至弱碱性,以氯化物络合物形式进行迁移的条件:溶

液氯化物含量高、低硫、弱酸性。因此,如果成矿元素以硫氢化物络合物形式进行迁移,当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进行迁移,当其中还原硫浓度的增大或溶液稀释、pH值升高、减压和降温等条件变化,也可造成氯化物络合物离解,硫化物沉淀成矿。

3.1 迁移形式

前已述及,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,其迁移形式也存在较大差异。

3.1.1 低温迁移形式

本区低温流体主要由大气降水和热卤水组成,携带成矿元素和硫^[3,12-13],其还原硫浓度较高。据周朝宪^[22]的资料,会泽铅锌矿床成矿流体中还原硫含量≥0.3~1.0 mol/L,如果还原硫全部以H₂S处理,离解反应为:H₂S = H⁺ + HS⁻,计算出本区低温流体中HS⁻的浓度如表1。

据柳贺昌和林文达^[1]的研究,会泽铅锌矿床流体包裹体中Pb含量在1.71~2.0 mg/L之间,此外还含Cu(1.33~3.4 mg/L)、Ba(17.20~48.27 mg/L)、Sr(3.56~4.91 mg/L)、Mn(8.0~12.86 mg/L)等成矿元素,其盐度为5%~23% NaCl,Cl⁻浓度为1.6~7.5 mol/L,以Pb:Zn=1:2计算,则Zn的浓度约为4.0 mg/L。利用前人获得的铅锌络合物热力学数据^[23-28],计算得出如下结果:①硫氢化物络合物Zn > 氯化物络合物Zn;②氯化物络合物Pb > 硫氢化物络合物Pb。可见,会泽铅锌矿床低温(100~250℃)条件下的Pb、Zn迁移形式不同,Zn主要以硫氢化物络合物、少

表1 会泽矿床低温流体中HS⁻的浓度

Table 1. Concentration of HS⁻ in low-temperature fluids in the Huize Pb-Zn deposit

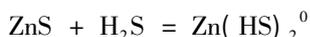
温度/°C	lgK	K	c(HS ⁻)/(mmol/L)
25	-6.89	1.3 × 10 ⁻⁷	0.4
100	-6.12	7.52 × 10 ⁻⁷	0.9
150	-5.77	1.71 × 10 ⁻⁶	1.3
200	-5.48	3.29 × 10 ⁻⁶	1.8
250	-5.26	5.56 × 10 ⁻⁶	2.4

注: H₂S 浓度以 1 mol/L 计算。

量以氯化物络合物形式迁移; 而 Pb 主要以氯化物络合物、少量以硫化物络合物形式进行迁移。

3.1.2 高温迁移形式

本区高温流体主要为岩浆水 + 变质水(基底循环水), 以高温(300 ~ 400 °C) 和低还原硫含量为特点。在该温度条件下, 流体中与 Pb、Zn 络合的还原硫主要是 S^{2-} 或 H_2S , 而不是 HS^- [29]。以 Zn 为例, 与还原硫发生如下反应:



这些反应的平衡常数极小(为 10^{-n}), 在 > 300 °C 条件下, 生成的硫化物络合物容易分解 [28], 迁移量很少; 相反, Pb、Zn 氯化物的络合物在高温下相当稳定, 如: $Zn^{2+} + 3Cl^- = ZnCl_3^-$, 平衡常数较大(表 2), 理想状态下流体中的 Zn^{2+} 的大部分可生成 $ZnCl_3^-$ 。因此, 会泽铅锌矿床高温流体中的成矿元素主要以氯化物络合物迁移。

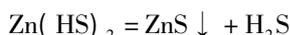
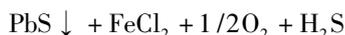
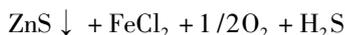
表 2 不同温度下 $Zn^{2+} + 3Cl^- = ZnCl_3^-$ 反应的平衡常数

Table 2. Equilibrium constant of the reaction $Zn^{2+} + 3Cl^- = ZnCl_3^-$ under different temperatures

温度/°C	100	200	300	350	400
lgK	2.3	5.2	8.1	9.2	10.1

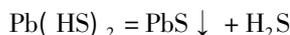
3.2 沉淀机制

根据上述讨论, 本区成矿流体中的 Pb 在低—高温条件下, 均主要以氯化物络合物形式迁移; 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。这些络合物通过类似以下反应发生分解:



参 考 文 献:

- [1] 柳贺昌, 林文达. 滇东北铅锌银矿床规律研究[M]. 昆明: 云南大学出版社, 1999.
- [2] 陈进, 韩润生, 高德荣, 赵德顺. 云南会泽铅锌矿床地质特征及找矿方法模式[J]. 地质地球化学, 2001, 29(3): 124-129.
- [3] 黄智龙, 陈进, 韩润生, 李文博, 刘丛强, 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



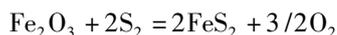
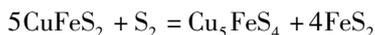
随温度降低、还原硫和 Cl^- 的浓度降低、pH 值升高和氧逸度降低等物理化学条件变化, 均可使成矿流体中的金属络合物分解, 硫化物沉淀成矿。张振亮等 [8] 的研究表明, 本区成矿流体存在混合作用, 流体混合作用促使上述物理化学条件的变化:

(1) 成矿流体温度降低, 从 300 ~ 400 °C 到 150 ~ 200 °C。业已证实, Pb、Zn 的氯化物和硫化物络合物的溶解度与温度之间呈正相关关系, 温度降低导致溶解度降低, 成矿元素从流体沉淀 [20-21]。

(2) 成矿流体 pH 值的升高, 从弱酸性到中性或弱碱性。随流体 pH 值升高, 其中 H^+ 、 Cl^- 等离子浓度降低, 导致成矿元素氯化物和硫化物的稳定性降低, 分解形成硫化物沉淀。

(3) 成矿流体的稀释。流体稀释后, 其中的还原硫及 H^+ 和 Cl^- 的浓度降低, 导致上述反应能够顺利向右进行。

(4) 成矿流体硫逸度和氧逸度降低。流体硫逸度和氧逸度的变化, 导致氧化-还原作用的发生, 成矿元素从流体中沉淀。反应过程如:



4 结 论

(1) 会泽超大型铅锌矿床成矿流体具有多源性, 由低温(150 ~ 200 °C) 壳源流体和高温(300 ~ 400 °C) 深源流体混合而成。

(2) 低温(150 ~ 200 °C) 条件下, 成矿流体中 Zn 主要以硫化物络合物、Pb 主要以氯化物络合物形式进行迁移; 高温(300 ~ 400 °C) 条件下, 成矿流体中 Pb、Zn 主要以氯化物络合物的形式进行迁移。

(3) 低温流体与高温流体混合作用, 导致成矿流体温度降低、还原硫和 Cl^- 浓度降低、pH 值升高和氧逸度降低, 是成矿元素沉淀的主要机制。

- 峨眉山玄武岩与铅锌成矿的关系[M]. 北京: 地质出版社, 2004.
- [4] Han R S, Liu C Q, Huang Z L, Chen J, Ma D Y, Lei L, Ma G S. Geological features and origin of the Huize carbonate-hosted Zn-Pb-(Ag) District, Yunnan, South China [J]. *Ore Geology Reviews*, 2007, 31: 360-383.
- [5] 韩润生, 刘丛强, 黄智龙, 李元, 陈进. 云南会泽铅锌矿床构造控矿及断裂构造岩稀土元素组成特征 [J]. *矿物岩石*, 2000, 20(4): 11-18.
- [6] Li W B, Huang Z L, Yin M D. Dating of the giant Huize Zn-Pb ore field of Yunnan Province, Southwest China: Constraints from the Sm-Nd system in hydrothermal calcite [J]. *Resource Geology*, 2007, 57: 90-97.
- [7] 李文博, 黄智龙, 陈进, 韩润生, 张振亮, 许成. 云南会泽超大型铅锌矿床成矿时代研究 [J]. *矿物学报*, 2004, 24(2): 112-116.
- [8] 张振亮, 黄智龙, 饶冰, 李文博, 严再飞. 会泽铅锌矿床成矿流体研究 [J]. *地质找矿论丛*, 2005, 20: 115-122.
- [9] Han R S, Liu C Q, Huang Z L, Ma D Y, Li Y, Hu B, Ma G S, Lei L. Fluid inclusions of calcite and sources of ore-forming fluids in the Huize Zn-Pb-(Ag-Ge) district, Yunnan Province, China [J]. *Acta Geologica Sinica*, 2004, 78(2): 583-591.
- [10] Zhou C X, Wei C S, Guo J Y. The source of metals in the Qilingchang Pb-Zn deposit, Northeastern Yunnan, China: Pb-Sr isotope constraints [J]. *Economic Geology*, 2001, 96: 583-598.
- [11] 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]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2003, 78/79: 637-642.
- [12] Li X B, Huang Z L, Li W B, Zhang Z L, Yan Z F. Sulfur isotopic compositions of the Huize super-large Pb-Zn deposit, Yunnan province, China: Implications for the source of sulfur in the ore-forming fluids [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2006, 89: 227-230.
- [13] Li W B, Huang Z L, Yin M D. Isotope geochemistry of the Huize Zn-Pb ore field, Yunnan Province, Southwestern China: Implication for the sources of ore fluid and metals [J]. *Geochemical Journal*, 2007, 41: 65-81.
- [14] 韩润生, 陈进, 李元, 马德云, 高德荣, 赵德顺. 云南会泽麒麟厂铅锌矿床构造地球化学及定位预测 [J]. *矿物学报*, 2001, 21(4): 667-673.
- [15] 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、锗)矿床为例 [M]. 北京: 科学出版社, 2006.
- [16] Hass J L. Physical properties of the coexisting phases and thermochemical properties of the H₂O component in boiling NaCl solutions. (Preliminary steam tables for NaCl solutions) [J]. *US Geol Surv Bullet*, 1976, 1421-A.
- [17] Sverjensky D A. Genesis of Mississippi Valley-type lead-zinc deposits [J]. *Ann Rev Earth Plant Sci*, 1986, 14: 177-199.
- [18] 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) [C]. Geological Association of Canada, Spec Papers, 1993, 40: 289-314.
- [19] 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) [C]. Geological Survey of Canada, Geology of Canada, 1996, 8: 253-261.
- [20] Barnes H L, Romberger S B, Stempok M. Ore solution chemistry II. Solubility of HgS in sulfide solutions [J]. *Econ Geol*, 1967, 62: 957-982.
- [21] Barnes H L. Solubilities of ore minerals. *Geochemistry of Hydrothermal ore Deposits* (eds. Barnes H L) [C]. New York: Wiley, 1979: 404-460.
- [22] 周朝宪. 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 [D]. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所硕士研究生学位论文, 1996.
- [23] Giordano T H, Barnes H L. Ore solution chemistry. VI: PbS solubility in bisulfide solutions to 300 °C [J]. *Econ Geol*, 1979, 74: 1637-1646.
- [24] Barrett T J, Anderson G M. The solubility of sphalerite and galena in NaCl brines [J]. *Econ Geol*, 1982, 77: 1923-1933.
- [25] Seward T M. The formation of lead(II) chloride complexes to 300 °C, A spectrophotometric study [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1984, 48: 121-134.
- [26] 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.
- [27] 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.
- [28] Hayashi K, Sugaki A, Kitakaze A. Solubility of sphalerite in aqueous sulfide solutions at temperatures between 25 and 240 °C [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1990, 54: 715-725.
- [29] 饶纪龙. 地球化学中的热力学 [M]. 北京: 科学出版社, 1977.

Mechanism of Transportation and Precipitation of Mineralization Elements in the Huize Super-Large Pb-Zn Deposit , Yunnan Province , China

LUO Da-feng¹ , HUANG Zhi-long² , WANG Feng¹ , ZHOU Jia-xi² , LI Xiao-biao²

(1. Yunnan Chihong Zinc & Germanium Co. , Ltd , Qujing 655000 , China; 2. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry ,
Institute of Geochemistry , Chinese Academy of Sciences , Guiyang 550002 , China)

Abstract: The Huize Pb-Zn deposit in Yunnan Province , China , is the only super-large Pb-Zn deposit ascertained in Sichuan-Yunnan-Guizhou Pb-Zn-Ag polymetallic ore concentration area on the southwestern margin of the Yangtze Block. With the feature of large-scale (the proved reserves of Pb + Zn is over 5.0 million tons) , high-grade (the average grade of Pb and Zn in ore deposit is higher than 25%) , and many kinds of associated elements (Ag , Ge , Cd , and Ga) , it has important research and economic value. In this study , we discuss the mechanism of transportation and precipitation of the ore-forming fluid by using thermodynamics combine with previous studies on geological characteristics and source and characteristics of ore-forming fluids of Huize Pb-Zn deposit. At low temperatures (150 – 250 °C) , Zn transported mainly as hydrosulfide complex and only a few as chloride complex. While , Pb transported mainly as chloride complex and a few as hydrosulfide complex; At middle and high temperatures (300 – 400 °C) , Pb and Zn both transported mainly as chloride complex. The main precipitation mechanism of mineralization elements is fluid mixing which causes the decrease of temperature of ore-forming fluid , concentration of reduced sulfur and Cl⁻ , oxygen fugacity and the increase of pH.

Key words: metallogenic physicochemical condition; transportation; precipitation; mineralization element; Huize super-large Pb-Zn deposit; Yunnan; China