

doi: 10.12068/j.issn.1005-3026.2020.07.014

氧、硫逸度对岫岩红旗铅锌矿床矿物组合共生分异的制约

温守钦, 唐铁乔, 谢伟, 付建飞

(东北大学资源与土木工程学院, 辽宁沈阳 110819)

摘 要: 基于野外调查和镜下鉴定, 通过计算岫岩红旗铅锌矿床主要矿物在不同温度 T 下的氧逸度 f_{O_2} 和硫逸度 f_{S_2} , 绘制出 Fe-Pb-Zn-Cu-O-S 体系热力学 $\lg f_{O_2} - \lg f_{S_2}$ 参数状态图. 研究该区矿物共生组合的控制因素及其形成的物理化学条件, 为解决辽吉成矿带同类型矿床成矿流体演化提供参考. 结果表明, T, f_{O_2}, f_{S_2} 是使成矿元素沉淀、金属矿物组合共生分异的重要因素. f_{O_2}, f_{S_2} 控制着矿物的稳定区间, 闪锌矿较大的稳定范围, 使它在方铅矿、黄铁矿沉淀之后仍可运移沉淀; 温度降低使矿物形成所需的最低 $\lg f_{O_2}, \lg f_{S_2}$ 减小, 因此降温更利于成矿; 构造破碎带为流体提供了运移通道, 同时也是良好的地球化学障. 在实际找矿过程中, 断裂构造、铁帽、中低温蚀变发育的地方值得重视.

关键词: 辽吉成矿带; 岫岩; 红旗铅锌矿; $\lg f_{O_2} - \lg f_{S_2}$ 图; 矿物共生组合

中图分类号: TP 20 文献标志码: A 文章编号: 1005-3026(2020)07-0999-09

Constraints of f_{O_2} and f_{S_2} on the Paragenesis and Separation of Mineral Assemblages in Hongqi Pb-Zn Deposit, Xiuyan

WEN Shou-qin, TANG Tie-qiao, XIE Wei, FU Jian-fei

(School of Resources & Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: TANG Tie-qiao, E-mail: 462579786@qq.com)

Abstract: Based on field investigation and microscopic mineral identification results, the thermodynamic $\lg f_{O_2} - \lg f_{S_2}$ parameter state diagrams of Fe-Pb-Zn-Cu-O-S system were plotted by calculating the oxygen-sulfur fugacity of main minerals in Hongqi Pb-Zn deposit, Xiuyan, at different temperatures. The controlling factors and physicochemical conditions of minerals paragenesis were studied to provide a reference for solving the ore-forming fluid evolution of the same type of deposits in the Liaoji metallogenic belt. The results indicated that T, f_{O_2}, f_{S_2} are key factors for the precipitation of ore-forming elements and the paragenesis of mineral assemblage. The large stable range of sphalerite is controlled by f_{O_2}, f_{S_2} , making Zn^{+} still transportable after galena and pyrite precipitation. Cooling is conducive to mineralization because the minimum $\lg f_{O_2}, \lg f_{S_2}$ formed by minerals decrease when the temperature is lowered. The tectonic fracture zone provides a migration channel for fluid, and it is also a good geochemical barrier. In prospecting process, it is important to pay special attention to the places with fault structure, gossan and medium-low temperature alterations.

Key words: Liaoji metallogenic belt; Xiuyan; Hongqi Pb-Zn deposit; $\lg f_{O_2} - \lg f_{S_2}$ diagram; mineral assemblage

岫岩红旗铅锌矿床位于辽吉成矿带上, 该矿带是我国北方著名的铅、锌、金、银成矿带. 多年来, 结合飞速发展的现代测试技术, 很多学者就辽

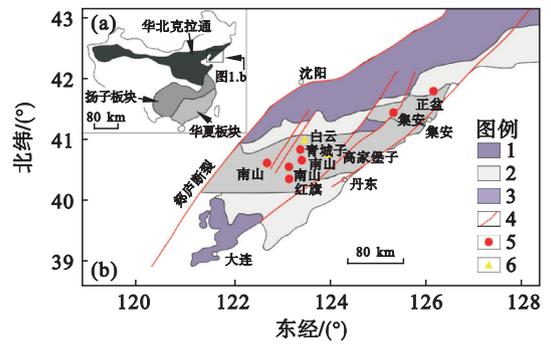
吉成矿带的起源与演化^[1-3]、成矿带上典型矿床的物质来源^[4-7]、成矿年龄^[8-9]及成矿模式^[10-11]等一系列问题展开了深入的研究, 取得了大量的

成果。目前,对于辽吉成矿带上的典型矿床,就其构造环境、矿床特征、矿质来源等问题已基本达成共识,但对成矿元素迁移和沉淀机理方面的研究还不够深入,使得矿床成矿机理的进一步研究遇到了一定瓶颈。随着地球化学热力学和地球化学动力学理论在地质领域的应用,尤其热力学及相关图解作为强有力的定量工具,可以有效限定矿物及其共生组合所处的物理化学环境^[12],表达简便易行,清晰直观。前人做了大量溶解度实验,以观测金属离子在热水溶液,尤其是含硫、氯体系中络合物的存在形式与稳定性差异^[13-18],这对解释矿物共生分异现象尤为重要。研究表明,温度、压力、氧化还原电位(Eh)、pH、离子浓度、氧逸度(f_{O_2})、硫逸度(f_{S_2})等物理化学条件控制着成矿流体中元素的迁移和沉淀^[19-20]。众学者通过案例分析,将热力学方法与典型矿床结合起来,有效解释了成矿流体中元素的迁移、沉淀和金属矿物分带机理^[21-24]。但他们更多是从 Eh-pH 和离子活度方面出发,很少涉及到 f_{O_2} 、 f_{S_2} 的问题,而 f_{O_2} 、 f_{S_2} 作为衡量平衡条件的一种相对标尺,颇具实用价值^[25]。因此,本文以辽宁岫岩红旗铅锌矿床为例,结合野外观察和镜下鉴定,通过矿物组合构建化学方程式,绘制不同温度下的热力学 $\lg f_{O_2} - \lg f_{S_2}$ 参数状态图,从温度、氧逸度、硫逸度的角度揭示该区铅锌矿床金属矿物分异的机理,试图为解决辽吉成矿带同类型矿床成矿流体演化和研究矿床形成机制提供依据。

1 矿床地质概况

辽吉成矿带作为大型矿集区,以独特的成矿地质环境控制着区内金矿及多金属矿床的分布^[4]。区内分布有青城子铅锌矿、榛子沟铅锌矿、喜鹊沟铅

锌矿、白云金矿、高家堡子银矿等大型矿床(图 1)。



1—太古宙基底; 2—边缘斜坡区; 3—中央凹陷区;
4—断层; 5—铅锌矿床; 6—金银矿床。

图 1 辽吉成矿带区域地质与矿产图(据文献[5-6]改)

Fig. 1 Regional geology and mineral map of Liaojili metallogenic belt

岫岩红旗铅锌矿也是辽吉成矿带上典型铅锌矿床之一,北距青城子铅锌矿 40 km,与之具有相似的区域成矿条件,是青城子铅锌矿的外延部位^[11]。矿区主要出露下元古界辽河群盖县组地层,岩性为二云母片岩、二云变粒岩、浅粒岩、透闪变粒岩、透闪石岩夹少量大理岩。第四系地层覆盖于盖县组之上。区内主要有 NE 向、NW 向断裂及次级的 NEE 向、NNW 向断裂和盖县组地层中的层间断裂。矿区中生代岩浆活动十分强烈,发育中性、酸性侵入岩,并为矿床的形成提供了部分成矿物质、热源及动力源。该矿床由 3 条矿化带、5 条矿体组成(表 1),地表延长 700~1 000 m,宽 0.5~3 m,最大可达 9 m,走向近 EW 向,变化较大,倾向多为 SE 向或 S 向,倾角呈 30°~70°,受断裂构造控制。与成矿关系密切的围岩蚀变包括硅化、碳酸盐化、绢云母化和黄铁矿化,且越靠近矿脉,岩石越致密,硬度越大,硅化程度越强烈,矿化程度越高。

表 1 岫岩红旗铅锌矿床矿体特征

Table 1 Characteristics of the major orebodies in Hongqi Pb-Zn deposit, Xiuyan

矿体编号	矿体产状			位置	矿石品位/%		矿体规模		
	走向	倾向	倾角		Pb	Zn	长度/m	厚度/m	延深/m
I	EW	NE	47°~49°	矿区北部	1.15	1.75	200	1.22	100
I-1	NE	NE	55°~57°		1.05	1.67	150	1.3	80
I-2	NE	NE	59°~61°		1.28	1.96	150	1.26	80
II	EW	N	30°~70°	矿区南部	1.04	1.47	500	—	168
III	NE	SE	30°~60°		1.85	1.3	300	1.15	126

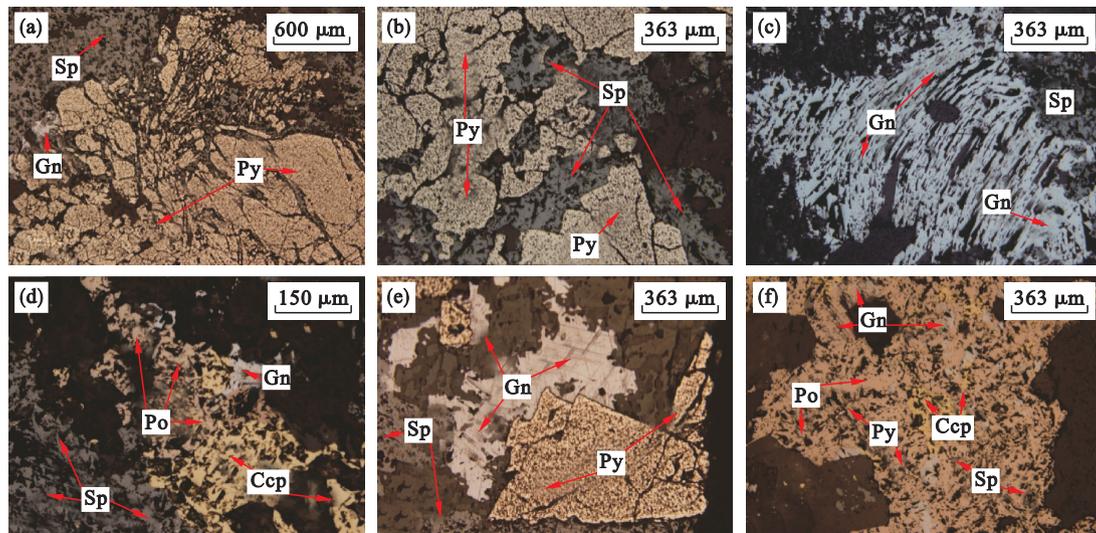
2 矿物组合特征

该矿床矿石矿物主要有黄铁矿、黄铜矿、磁黄

铁矿、闪锌矿、方铅矿,少量矿物有毒砂、褐铁矿、自然铜、磁铁矿、铜蓝、斑铜矿、黝铜矿等,脉石矿物多为石英、云母、长石、绿泥石、方解石等。矿石多呈致密块状、脉状、网脉状构造,次之为浸染状

构造、晶洞构造及角砾状构造。矿石结构以自形粒状、它形粒状、碎裂、交代溶蚀、固溶体分离为主,次之有揉皱结构、脉状网脉状结构、碎斑结构、交代假象结构等(图2)。其成矿过程可分为热液成矿期和表生期,热液成矿期又可分为3个成矿阶段(见表2):石英-黄铁矿阶段(I)、石英-多金属硫化物阶段(II)、石英-碳酸盐阶段(III)。其中,石英-多金属硫化物阶段为矿床的主成矿阶段。阶段I生成大量黄铁矿,以它形粒状和少量自形粒状结构产出,多呈碎裂结构及碎斑结构(图2a,2b,2e)。阶段II形成以闪锌矿、方铅矿、黄铜矿、磁黄铁矿为主的贱金属硫化物,以它形粒状

为主,或沿早期形成的黄铁矿、毒砂的裂隙充填或交代。同一阶段的矿物之间也存在一定的交代关系,稍早形成的矿物被稍后形成的矿物穿插交代,常见港湾状溶蚀边、交代残余现象(图2b,2d,2f)。方铅矿可形成揉皱结构(图2c),黄铜矿多呈乳滴状出溶于闪锌矿中。由于该阶段生成的矿物种类多,产量大,因此形成多种矿物的共生组合。阶段III为成矿作用晚期,多形成一些碳酸盐矿物和颜色较浑浊的石英。表生期成矿发生在地表或近地表,是原生矿石被风化作用的产物,以褐铁矿为主,局部可见黝铜矿、斑铜矿、铜蓝、自然铜发育。



Py—黄铁矿;Gn—方铅矿;Sp—闪锌矿;Po—磁黄铁矿;Ccp—黄铜矿。

图2 岫岩红旗铅锌矿床中典型的矿物共生组合

Fig. 2 Typical mineral assemblages of Hongqi Pb-Zn deposit in Xiuyan

- (a) —Sp + Gn + Py, 早期形成的黄铁矿受地质应力呈碎裂结构,被后期形成的闪锌矿、方铅矿沿裂隙充填交代;
 (b) —Sp + Py, 早期黄铁矿被压碎,稍后形成的闪锌矿沿裂隙交代黄铁矿,可见港湾状溶蚀边;
 (c) —Sp + Gn, 方铅矿特征黑三角孔明显,发生揉皱现象,交代形成较早的闪锌矿;
 (d) —Gn + Sp + Po + Ccp, 晚阶段的黄铜矿和磁黄铁矿交代闪锌矿,形成交代残余结构,与闪锌矿共生,构成方铅矿、闪锌矿、磁黄铁矿和黄铜矿的共生组合;
 (e) —Py + Gn + Sp, 黄铁矿边界平直,较为自形,属于先生成矿物,方铅矿交代黄铁矿,而闪锌矿又交代方铅矿,生成顺序为Py→Gn→Sp;
 (f) —Py + Sp + Gn + Po + Ccp, 早期生成的黄铁矿、闪锌矿、方铅矿和黄铜矿被晚期生成的磁黄铁矿交代,形成交代残余结构。

矿相学特征表明,该矿床由Fe - Pb - Zn - Cu - O - S体系构成,是热液中携带的成矿物质,在运移过程中随物理化学条件改变而发生沉淀,并造成矿石矿物的共生分异,从而形成不同矿物的共生组合。

3 $\lg f_{O_2} - \lg f_{S_2}$ 图的原理及应用

热力学相关图解是解决矿物、岩石、矿床和地球化学中矿物平衡问题的一个强有力手段^[26],对于热液矿床来说,尤其是亲硫元素在熔体-溶液体

系中偏向于进入热液的分配模式是成矿元素富集的重要机制之一^[19],通过宏观能见的矿物组合规律反演成矿过程中的物理化学条件,探索其变化对元素行为的制约,可以很好地理解成矿流体中成矿元素的化学平衡条件及成矿过程中氧化、还原物理化学环境的变化关系^[25]。本文在矿石矿物组合研究的基础上,根据矿物种类、结构构造特征确定体系内物质组分和元素组成,建立对应的化学反应方程式,并运用文献^[26]中的数据,从温度、氧逸度、硫逸度方面对矿物的形成物理化学条件进行研究,绘制了岫岩红旗铅锌矿床Fe - Pb - Zn - Cu - O -

S 体系的热力学 $\lg f_{\text{O}_2} - \lg f_{\text{S}_2}$ 参数状态图,以分析 不同温度、氧逸度、硫逸度条件下矿物共生关系.

表 2 红旗铅锌矿床主要矿物阶段和矿物生成顺序(据文献[11]改)

Table 2 Metallogenic stages and mineral-forming sequence of Hongqi Pb-Zn deposit

矿物	热液成矿期			表生期
	石英-黄铁矿阶段	石英-多金属硫化物阶段	石英-碳酸盐阶段	氧化物阶段
黄铁矿	██████████	██████████		
毒砂	██████████	██████████		
闪锌矿		██████████		
方铅矿		██████████		
黄铜矿		██████████		
磁黄铁矿		██████████		
褐铁矿				██████████
孔雀石				██████████
斑铜矿				██████████
黝铜矿				██████████
铜蓝				██████████
自然铜				██████████
石英	██████████	██████████	██████████	
方解石			██████████	

注:图形长度表示矿物形成的时间范围,宽度表示矿物含量的多少(在原文献中增加了石英、方解石 2 种矿物,并且对表示含量的线段的长短、粗细做了一定改变,使矿物生成顺序更精确).

在温度和压力一定的情况下,使用吉布斯自由能的变化量 ΔG 来判断矿物形成方程式的自发方向.有下列公式:

$$\Delta G = \Delta G_{\text{生成物}} - \Delta G_{\text{反应物}} \quad (1)$$

当 $\Delta G < 0$ 时,该反应能自发进行;当 $\Delta G = 0$ 时,该反应处于平衡状态;当 $\Delta G > 0$ 时,该反应不能自发进行,而是顺着方程逆向反应.

一般在讨论固相矿物与气相参加的反应时,可以将溶液相的作用忽略不计.假设固相是纯的固相,当不考虑压力的影响时,有如下方程:

$$\Delta G_{R,T}^{\ominus} = -2.303RT \lg \prod f_i^{C_i} \quad (2)$$

其中, $\Delta G_{R,T}^{\ominus}$ 是指不考虑压力 P , 在特定温度 T 下单位摩尔反应过程的吉布斯自由能变化量,单位为 kJ/mol ; R 为摩尔气体常数,一般取 $8.315 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; T 为热力学温度; f_i 为第 i 种气体的逸度, C_i 为第 i 种气体在反应中的计量系数.将 T 和计算所得的 $\Delta G_{R,T}^{\ominus}$ 代入式(2)中,即可计算出矿物生成方程式到达反应平衡时的氧逸度或硫逸度.其中,把参与反应的各种物质视为纯净物,而纯净单质吉布斯自由能变为 0 (S 单质除外),化合物有不同的自由能变.李建源等^[27]对岫岩红旗铅锌矿流体包裹体的测温数据显示,该矿床主要成矿温度集中在 $200 \sim 375 \text{ }^{\circ}\text{C}$,成矿压力为

$20 \sim 25 \text{ MPa}$,成矿深度在 $0.6 \sim 0.8 \text{ km}$. 本文假定该矿床成矿压力为 25 MPa ,且压力对纯固相、气相反应无明显影响,以 $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 为间隔,选取 $200, 260, 320, 380 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 为约束条件,进行矿物反应方程式的计算和热力学图解的绘制,从而研究多组分体系中各变量的影响关系.由于文献中仅能找到整数温度下的吉布斯自由能数据,因此采用拉格朗日插值法推算所需温度下的参数.热力学数据、方程及计算结果见表 3 和表 4.

对于氧气或硫单质参与的反应,作出的平衡线为平行于坐标轴的直线.若氧气和硫单质同时参与反应,可根据吉布斯-杜哈姆方程^[26]得到其斜率:

$$K = -\frac{\text{氧的计量系数}}{\text{硫的计量系数}} \quad (3)$$

例如,表 4 中化学方程式(1)与化学方程式(3)相交于一点,为 $\text{Fe}, \text{Fe}_3\text{O}_4, \text{FeS}$ 的三相共存点,而该点之上要考虑 $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{FeS}$ 的平衡关系,即化学方程式(5).该方程是一个既有氧气,又有硫单质同时参加的反应,其斜率按照吉布斯-杜哈姆方程计算为 $4/3$,从三相点向上画一条斜率为 $4/3$ 的直线,即是化学方程式(5)的平衡线.最终 4 个温度下的 $\lg f_{\text{O}_2} - \lg f_{\text{S}_2}$ 参数状态图如图 3 所示.

表3 25 MPa 和不同温度下物质热力学参数(数据来源文献[26])

Table 3 Thermodynamic parameters of matter at different temperatures with 25 MPa

kJ/mol

物质	$\Delta G(298.15\text{ K})$	$\Delta G(473\text{ K})$	$\Delta G(533\text{ K})$	$\Delta G(593\text{ K})$	$\Delta G(653\text{ K})$
S ₂	79.456	52.599 52	44.249 14	36.123 94	28.294 48
S ₈	48.835	24.357 62	18.946 01	14.264 21	10.479 17
Cu ₂ S(辉铜矿)	-86.869	-91.792 69	-93.726 07	-95.693 47	-97.773 76
FeS(磁黄铁矿)	-101.334	-101.844 19	-102.151 33	-102.511 93	-102.919 70
FeS ₂ (黄铁矿)	-160.23	-152.099 32	-148.561 03	-144.835 63	-140.870 67
PbS(方铅矿)	-96.075	-94.493 65	-93.617 65	-92.660 65	-91.187 96
ZnS(闪锌矿)	-202.497	-199.166 15	-197.670 71	-196.102 91	-194.375 05
CuO(黑铜矿)	-129.582	-113.623 32	-108.247 71	-102.899 91	-97.641 68
Cu ₂ O(赤铜矿)	-146.046	-132.852 57	-128.788 56	-124.487 76	-120.258 51
Fe ₂ O ₃ (赤铁矿)	-742.435	-695.034 37	-679.111 00	-663.331 00	-647.825 54
Fe ₃ O ₄ (磁铁矿)	-1 012.634	-953.581 80	-933.788 94	-914.119 74	-895.020 29
ZnO(红锌矿)	-320.493	-303.077 21	-297.171 26	-291.304 46	-285.422 82
PbO ₂	-215.347	-181.040 30	-169.412 96	-157.840 16	-145.939 29
PbO(铅黄)	-188.589	-171.569 07	-165.829 35	-160.126 35	-154.052 88
Pb ₃ O ₄ (铅丹)	-600.932	-532.447 07	-509.067 02	-485.723 42	-461.134 32

表4 不同温度下相关矿物 $\lg f_{\text{O}_2} - \lg f_{\text{S}_2}$ 方程式及计算结果Table 4 Chemical reaction and calculation results for mineral assemblages' $\lg f_{\text{O}_2} - \lg f_{\text{S}_2}$ at different temperatures

元素	化学方程式	序号	473 K		533 K		593 K		653 K	
			$\lg f_{\text{O}_2}$	$\lg f_{\text{S}_2}$						
Fe	$3\text{Fe} + 2\text{O}_2 = \text{Fe}_3\text{O}_4$	(1)	-52.64	—	-45.74	—	-40.25	—	-35.79	—
	$2\text{Fe}_3\text{O}_4 + 1/2\text{O}_2 = 3\text{Fe}_2\text{O}_3$	(2)	-39.29	—	-33.26	—	28.49	—	-24.54	—
	$\text{Fe} + 1/2\text{S}_2 = \text{FeS}$	(3)	—	-28.30	—	-24.35	—	-21.24	—	-18.72
	$\text{FeS} + 1/2\text{S}_2 = \text{FeS}_2$	(4)	—	-16.90	—	-13.43	—	-10.64	—	-8.33
	$3\text{FeS} + 2\text{O}_2 = \text{Fe}_3\text{O}_4 + 3/2\text{S}_2$	(5)	—	—	—	—	—	—	—	—
	$3\text{FeS}_2 + 2\text{O}_2 = \text{Fe}_3\text{O}_4 + 3\text{S}_2$	(6)	—	—	—	—	—	—	—	—
	$2\text{FeS}_2 + 3/2\text{O}_2 = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{S}_2$	(7)	—	—	—	—	—	—	—	—
Pb	$\text{Pb} + 1/2\text{O}_2 = \text{PbO}$	(8)	-37.88	—	-32.49	—	-28.20	—	-24.64	—
	$3\text{Pb} + 2\text{O}_2 = \text{Pb}_3\text{O}_4$	(9)	-29.39	—	-24.94	—	-21.39	—	-18.44	—
	$\text{Pb} + \text{O}_2 = \text{PbO}_2$	(10)	-19.99	—	-16.60	—	-13.90	—	-11.67	—
	$\text{Pb} + 1/2\text{S}_2 = \text{PbS}$	(11)	—	-26.67	—	-22.68	—	-19.50	—	-16.85
	$\text{PbS} + 1/2\text{O}_2 = \text{PbO} + 1/2\text{S}_2$	(12)	—	—	—	—	—	—	—	—
	$3\text{PbS} + 2\text{O}_2 = \text{Pb}_3\text{O}_4 + 3/2\text{S}_2$	(13)	—	—	—	—	—	—	—	—
	$\text{PbS} + \text{O}_2 = \text{PbO}_2 + 1/2\text{S}_2$	(14)	—	—	—	—	—	—	—	—
Zn	$\text{Zn} + 1/2\text{O}_2 = \text{ZnO}$	(15)	-66.92	—	-58.23	—	-51.31	—	-45.65	—
	$\text{Zn} + 1/2\text{S}_2 = \text{ZnS}$	(16)	—	-49.78	—	-43.07	—	-37.72	—	-33.35
	$\text{ZnS} + 1/2\text{O}_2 = \text{ZnO} + 1/2\text{S}_2$	(17)	—	—	—	—	—	—	—	—
Cu	$2\text{Cu} + 1/2\text{O}_2 = \text{Cu}_2\text{O}$	(18)	-29.33	—	-25.24	—	-21.93	—	-19.23	—
	$\text{Cu}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2 = 2\text{CuO}$	(19)	-20.84	—	-17.19	—	-14.32	—	-12.00	—
	$2\text{Cu} + 1/2\text{S}_2 = \text{Cu}_2\text{S}$	(20)	—	-26.08	—	-22.70	—	-20.04	—	-17.90
	$\text{Cu}_2\text{S} + 1/2\text{O}_2 = \text{Cu}_2\text{O} + 1/2\text{S}_2$	(21)	—	—	—	—	—	—	—	—
	$\text{Cu}_2\text{S} + \text{O}_2 = 2\text{CuO} + 1/2\text{S}_2$	(22)	—	—	—	—	—	—	—	—
S	$4\text{S}_2 = \text{S}_8$	(23)	—	-5.13	—	-3.87	—	-2.87	—	-2.05

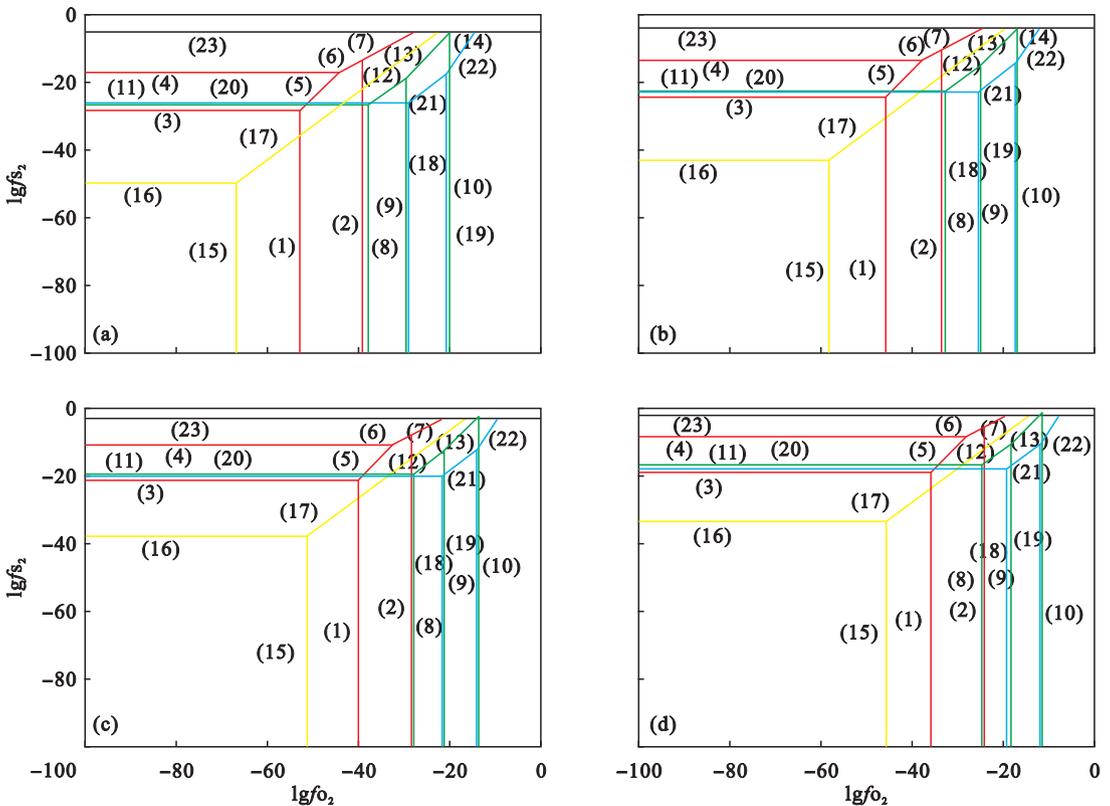
注: S₂ 代表硫蒸汽, S₈ 表明硫呈固态的游离态, 当 $\lg f_{\text{S}_2}$ 达到一定值时, 蒸汽硫凝聚为固态硫, 与本文讨论的气体逸度无关. 因此本文用 S₂ 与 S₈ 的平衡线作为硫的凝聚线.

4 结果与讨论

由图 3 可知,每种矿物及其矿物组合在不同的温度下有着各自的稳定区间和交叉范围。

在图 3a 中,硫化物闪锌矿最易形成,它所需的 $\lg f_{S_2}$ 仅为 -49.78 ,远低于其他硫化物;黄铁矿形成所需要的 $\lg f_{S_2}$ 最高,约为 -16.90 。在氧化物中,Zn 与氧气化合生成红锌矿所需要的 $\lg f_{O_2}$ 最小,为 -66.92 ,远低于其他金属氧化物,可能与 Zn 的化学性质更为活泼有关。如图所示,硫逸度从小到大排列依次为闪锌矿 < 磁黄铁矿 < 方铅矿 < 辉铜矿 < 黄铁矿,氧逸度从小到大排列顺序为红锌矿 < 磁铁矿 < 赤铁矿 < 铅黄 < 铅丹 < 赤铜矿 < 黑铜矿 < PbO_2 。同一温度下, $\lg f_{O_2}$ 、 $\lg f_{S_2}$ 的不

同限定了不同矿物和矿物组合的形成区域,即各种矿物均有各自稳定存在的氧、硫逸度范围,且存在包含关系。闪锌矿形成范围明显大于方铅矿和黄铁矿,说明当这两种矿物析出沉淀后,闪锌矿仍可以继续迁移并沉淀。本文假定一条平行于 $\lg f_{S_2}$ 坐标轴的直线($0 < \lg f_{O_2} < -66.92$),在这条直线的左边,观察 $\lg f_{S_2}$ 的变化对矿物共生组合的影响。当 $\lg f_{S_2} < -49.78$ 时,为 Fe, Pb, Zn, Cu 的金属单质共生, $-49.78 < \lg f_{S_2} < -28.30$ 时,出现 Fe, Pb, Cu 与闪锌矿的共生组合,同理,如果 $\lg f_{S_2} > -16.90$,则会出现闪锌矿、磁黄铁矿、方铅矿、辉铜矿、黄铁矿的共生组合。因此,铅锌矿床中闪锌矿常与方铅矿共生,出现闪锌矿 + 方铅矿 + 黄铁矿的矿物组合就不足为奇了。



红色为铁的平衡线;绿色为铅的平衡线;黄色为锌的平衡线;蓝色为铜的平衡线;黑色为硫的凝聚线。

图 3 不同温度下的 $\lg f_{O_2} - \lg f_{S_2}$ 参数状态图

Fig. 3 $\lg f_{O_2} - \lg f_{S_2}$ parameter state diagrams at different temperatures

(a)— $T=473$ K; (b)— $T=533$ K; (c)— $T=593$ K; (d)— $T=653$ K.

根据 $\lg f_{O_2}$ 、 $\lg f_{S_2}$ 的大小可以判定氧化还原的程度。 $\lg f_{O_2}$ 、 $\lg f_{S_2}$ 越大,则说明氧化还原程度越高。对比来看, f_{O_2} 控制的氧化还原程度要强于 f_{S_2} 所控制的氧化还原程度。比如流体中含有 Zn 元素,它仅需要 -66.92 的 $\lg f_{O_2}$ 就会变为红锌矿,而需要 -49.78 的 $\lg f_{S_2}$ 才会生成闪锌矿,即同等大小的氧逸度和硫逸度,元素更易与氧结合而生

成氧化物。作者在岫岩红旗铅锌矿床中发现被埋藏的矿体硫化物更多,只有接近浅层或者出露表面的硫化物多经历风化作用,形成铁帽矿化带,说明成矿时流体具有深源的特点,属于还原性流体,这与辽东青城子铅锌矿的成矿流体来源^[7]相一致,更加说明岫岩红旗铅锌矿是青城子铅锌矿的外延部位,与青城子矿集区具有相似的区域成矿条件^[11]。

对热力学图解的研究显示出 Pb 是个有特点的元素,以 473 K 情况下为例,当 Pb 生成 PbO 时,应继续以 PbO 分步氧化成为 Pb_3O_4 , Pb_2O_3 和 PbO_2 ,但从实际作图过程中发现,除缺少 Pb_2O_3 的数据外,由 Pb 分步氧化所需要的氧逸度更高,比直接由 Pb 生成 Pb_3O_4 、由 Pb 生成 PbO_2 的氧逸度高出很多. 如 Pb 生成 Pb_3O_4 所需 lgf_{O_2} 仅为 -33.05,而 PbO 分步氧化成 Pb_3O_4 所需的 lgf_{O_2} 为 -5.26(文中未给出公式),Pb 生成 PbO_2 所需 lgf_{O_2} 为 -22.722,而 Pb_3O_4 氧化成 PbO_2 所需的 lgf_{O_2} 接近零,达到 -2.22(文中未给出公式),这说明 Pb 的氧化物已足够稳定,若进一步氧化则需要更高的氧逸度,而 Pb 元素的化学性质较为活泼,更容易与氧气发生反应,只要 Pb 的含量充足,满足化学计量系数,只需更低的氧逸度就足以发生更高价的氧化. 故本文图 3 中关于 Pb 的氧化过程未采取分步氧化,而是直接由 Pb 与一定量的氧气反应形成高价氧化物.

化学方程式(10)和(13)通常相交于一点,且该点多位于硫凝聚线的下方,意味着方程式(14)可以出现,但在 593 K 和 653 K 的 $lgf_{O_2} - lgf_{S_2}$ 图交点位于硫凝聚线的上方,那么方程式(14)在这个温度下就不可能出现,PbS 在 593 K 和 653 K 及以上就无法与氧气生成 PbO_2 ,即使氧气充足. 原因在于 PbO_2 在高温下极不稳定,一般温度大于 300 °C (573 K), PbO_2 容易分解成低价的铅化物,在 573 K 时,方程式(10)和(13)的交点几乎刚好落在凝聚线上,这与实际情况相符合;并且前文也提到,中间价态的 Pb 化合物,进一步氧化所需要的氧逸度更大,想要使 O 原子先替代 PbS 的 S 原子,发生 $PbS \rightarrow PbO \rightarrow PbO_2$,在高温的情况下几乎是不可能的.

综合对比图 3 不同温度的热力学图可以发现,当温度上升时,无论是金属硫化物还是金属氧化物,所需要的 lgf_{O_2} , lgf_{S_2} 都随之升高,其氧化还原作用增强,硫化物和氧化物所占的区域(即矿物的稳定范围)减小,也就是说,在相同氧硫逸度条件下,升温不利于氧、硫化合物的沉淀,换言之,降温更容易导致成矿,这与普遍认为的温度降低是成矿的一个重要的物理条件是相符合的. 以闪锌矿为例,在 473 K 时所需要的 lgf_{S_2} 为 -49.78,在 533 K 时升高为 -43.07,在更高的温度下所需要的 lgf_{S_2} 更高. 在不同温度下形成不同矿物所需的最低 lgf_{O_2} , lgf_{S_2} 趋势如图 4 和图 5 所示. 本文观察到方铅矿和磁黄铁矿的平衡共生线基本一致,意味着闪锌矿 + 磁黄铁矿的矿物组合存在区

域很小,而闪锌矿 + 磁黄铁矿 + 方铅矿的矿物组合区域变大,因此,若硫逸度较大,那么闪锌矿 + 磁黄铁矿 + 方铅矿 + 黄铁矿 4 种矿物的共生组合便容易出现,而仅闪锌矿 + 磁黄铁矿的矿物组合受硫逸度的控制而不易出现,也与镜下观察的结果一致. 图 3 还显示,某些元素(如 Pb, Cu 等)在不同温度下,形成部分化合物的 lgf_{O_2} , lgf_{S_2} 值较为接近,如方程式(9)和(18)、方程式(10)和(19)、方程式(11)和(20). 以硫化物为例,在 473 K 温度下,方程式(11)计算出生成方铅矿所需的 lgf_{S_2} 为 -26.67,方程式(20)计算出生成辉铜矿所需的 lgf_{S_2} 为 -26.08,两者几乎重合. 通过氧化物分析发现,低价的 Pb 氧化物(Pb_3O_4)与低价的 Cu 氧化物(Cu_2O)所需的氧逸度相同,高价的 Pb 氧化物(PbO_2)与高价的 Cu 氧化物(CuO)所需的氧逸度相同. 不仅如此,通过对 $lgf_{O_2} - lgf_{S_2}$ 图的进一步观察发现,在 473 K 时,方程式(11)(方铅矿)在方程式(20)(辉铜矿)的下方,方程式(9)(铅丹)在方程式(18)(赤铜矿)的左方,而到了 533 K 及更高的温度时,方程式(11)变到了方程式(20)的上方,方程式(9)变到了方程式(18)的右方;在 473, 533, 593 K 时,方程式(2)(赤铁矿)在方程式(8)(铅黄)的左边,但它们之间的距离随着温度升高更近,而到了 653 K 时,方程式(2)已位于方程式(8)的右边. 而且在 $T - lgf_{O_2}$, $T - lgf_{S_2}$ 图中,形成相应矿物所需要的最低 lgf_{O_2} , lgf_{S_2} 出现了交叉. 该现象更加说明这些矿物的形成除受氧、硫逸度影响外,温度变化也是控制其形成的一个重要因素.

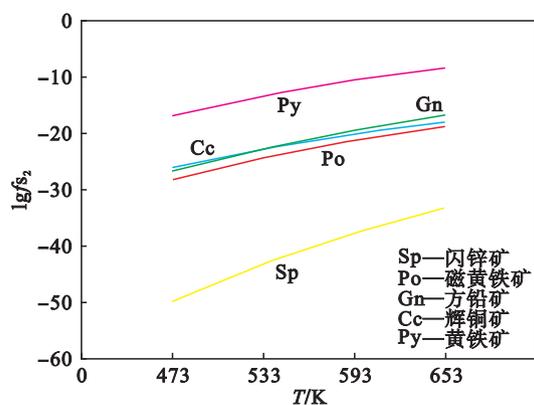


图 4 不同温度硫化物所需最低 lgf_{S_2} 趋势图

Fig. 4 Trend of minimum lgf_{S_2} of sulfides at different temperatures

综合以上分析,结合区域地质背景,本文认为:研究区自中生代以来经历了华北克拉通岩石圈分层与减薄和辽东半岛岩浆的强烈活动^[28-30],这为本区成矿作用提供了大量的动力与物质. 当

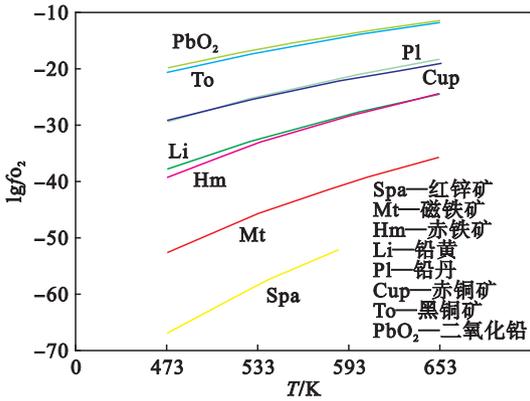


图 5 不同温度氧化物所需最低 $\lg f_{O_2}$ 趋势图

Fig. 5 Trend of minimum $\lg f_{O_2}$ of oxides at different temperatures

来自深源的还原性含矿热液携带着大量的 Fe, Pb, Zn 离子, 以络合物的形式在构造作用的驱动下, 沿构造破碎带上升, 其温度与氧、硫逸度总是处于不断变化的过程中, 共同控制着矿物的稳定范围。起初温度较高, 且 Fe 离子是流体中最丰富的金属元素, 在遇到地球化学障时, 先形成大量的黄铁矿, 也就是最早期的黄铁矿形成阶段。随后温度逐渐下降, 氧、硫逸度升高, 闪锌矿、方铅矿等由于其所需逸度较小, 率先沉淀析出, 交代早期形成的黄铁矿, 形成港湾状蚀边。随后温度继续下降, 黄铁矿所需要的硫逸度减小, 尽管早期生成的硫化物中消耗了部分的 S_2 , 但降温使矿物沉淀所需的 $\lg f_{S_2}$ 降低幅度更大(如当 $T = 653$ K 时, 闪锌矿形成所需 $\lg f_{S_2} \geq -33.35$; 当 $T = 593$ K 时, 闪锌矿形成所需 $\lg f_{S_2} \geq -37.72$; 当 $T = 473$ K 时, 闪锌矿形成所需 $\lg f_{S_2} \geq -49.78$), 达到沉淀所需的物理化学条件后, 黄铁矿再次析出。此时由于闪锌矿、方铅矿等稳定范围较大, 除后期形成的黄铁矿交代之前形成的闪锌矿、方铅矿外, 闪锌矿 + 方铅矿 + 黄铁矿的共生组合也可共同出现, 对应于多金属硫化物阶段。可以看到, 温度和氧、硫逸度作为岫岩红旗铅锌矿的控制因素之一, 对于成矿元素的沉淀发挥着重要作用, 造就了多矿物组合共生分异的现象。

5 结 论

1) 氧、硫逸度是导致矿物产生不同共生组合的重要因素之一。闪锌矿所需的 $\lg f_{S_2}$ 值最低且具有较大的稳定范围, 使它在方铅矿、黄铁矿沉淀后仍可运移沉淀, 造就了岫岩铅锌矿床不同的矿物组合类型。

2) 温度控制着金属矿物沉淀和分异。当温度

降低时, 矿物沉淀所需的最低 $\lg f_{O_2}$, $\lg f_{S_2}$ 值减小, 元素更易形成化合物析出。因此降温更利于成矿。

3) 不同温度下, 矿物析出顺序无明显变化, 大致按照闪锌矿、方铅矿、黄铁矿依次沉淀。部分矿物有所差异, 如方铅矿在温度较低时所需硫逸度低于辉铜矿, 温度升高方铅矿所需硫逸度高于辉铜矿。在一定程度上造成了不同金属矿物的共生分异。

4) f_{O_2} , f_{S_2} 控制着元素的氧化还原反应。对比来看, f_{O_2} 控制的氧化还原程度要强于 f_{S_2} 所控制的氧化还原程度。因此在本地区的硫化物矿床中, 成矿流体可能具有深源富硫的特点, 这与辽东青城子铅锌矿床一致, 更加说明岫岩红旗铅锌矿是青城子铅锌矿的外延部位, 与青城子矿集区具有相似的区域成矿条件。

5) 构造破碎带为流体提供了运移通道, 同时也是良好的地球化学障。在实际找矿过程中, 断裂构造、铁帽、中低温蚀变发育的地方值得重视。

参考文献:

- [1] Yang Z S, Li S G, Yu B X. Structural deformation and mineralization in the early Proterozoic Liaojititesuite, eastern Liaoning province, China [J]. *Precambrian Research*, 1988, 39(1/2): 31–38.
- [2] 翟安民, 沈保丰, 杨春亮, 等. 辽吉古裂谷地质演化与成矿 [J]. *地质调查与研究*, 2005, 28(4): 213–220. (Zhai An-min, Shen Bao-feng, Yang Chun-liang, et al. Geological evolution and ore-forming of the Liaoning-Jilin Paleoproterozoic rift [J]. *Geological Survey and Research*, 2005, 28(4): 213–220.)
- [3] Lan T G, Fan H R, Yang K F, et al. Geochronology, mineralogy and geochemistry of alkali-feldspar granite and albite granite association from the Changyi area of Jiao-Liao-Ji belt: implications for Paleoproterozoic rifting of eastern North China Craton [J]. *Precambrian Research*, 2015, 266: 86–107.
- [4] Chen J F, Yu G, Xue C J, et al. Pb isotope geochemistry of lead, zinc, gold and silver deposit clustered region, Liaodong rift zone, northeastern China [J]. *Science in China Series D: Earth Sciences*, 2005, 48(4): 467–476.
- [5] Ma Y B, Bagas L, Xing S W, et al. Genesis of the stratiform Zhenzigou Pb-Zn deposit in the North China Craton: Rb-Sr and C-O-S-Pb isotope constraints [J]. *Ore Geology Reviews*, 2016, 79: 88–104.
- [6] Duan X X, Zeng Q D, Wang Y B, et al. Genesis of the Pb-Zn deposit of the Qingchengzi ore field, eastern Liaoning, China: constraints from carbonate LA-ICPMS trace element analysis and C-O-S-Pb isotopes [J]. *Ore Geology Reviews*, 2017, 89: 752–771.
- [7] 宋运红, 杨凤超, 闫国磊, 等. 辽宁青城子铅锌矿成矿流体特征和成矿物质来源示踪 [J]. *地质与勘探*, 2017, 53(2): 259–269. (Song Yun-hong, Yang Feng-chao, Yan Guo-lei, et al. Characteristics of mineralization fluids and tracers of mineralization material sources of the Qingchengzi lead-zinc

- deposit in Liaoning Province [J]. *Geology and Exploration*, 2017, 53(2): 259 – 269.)
- [8] Yu G, Chen J, Xue C, et al. Geochronological framework and Pb, Sr isotope geochemistry of the Qingchengzi Pb-Zn-Ag-Au orefield, Northeastern China [J]. *Ore Geology Reviews*, 2009, 35(3/4): 367 – 382.
- [9] Sun G T, Zeng Q D, Li T Y, et al. Ore genesis of the Baiyun gold deposit in Liaoning province, NE China: constraints from fluid inclusions and zircon U-Pb ages [J]. *Arabian Journal of Geosciences*, 2019, 12(9): 299.
- [10] Jiang S Y, Chen C X, Chen Y Q, et al. Geochemistry and genetic model for the giant magnesite deposits in the eastern Liaoning Province, China [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2004, 20(4): 765 – 772.
- [11] 李建源. 岫岩红旗铅锌矿成矿模式与找矿模型研究 [D]. 沈阳: 东北大学, 2015.
(Li Jian-yuan. Researches on metallogenic model and prospecting model of Hongqi Pb-Zn ore deposit in Xiuyan [D]. Shenyang: Northeastern University, 2015.)
- [12] Worley B, Powell R. Making movies: phase diagrams changing in pressure temperature composition and time [J]. *Geological Society of London of Special Publications*, 1998, 138: 269 – 280.
- [13] Nriagu J O, Anderson G M. Stability of the lead(II) chloride complexes at elevated temperatures [J]. *Chemical Geology*, 1971, 7(3): 171 – 183.
- [14] Nriagu J O. Studies in the system PbS-NaCl-H₂S-H₂O: stability of lead(II) thiocomplexes at 90 °C [J]. *Chemical Geology*, 1971, 8(4): 299 – 310.
- [15] Seward T M. The formation of lead(II) chloride complexes to 300 °C: a spectrophotometric study [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1984, 48(1): 121 – 134.
- [16] Ruaya J R, Seward T M. The stability of chlorozinc(II) complexes in hydrothermal solutions up to 350 °C [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1986, 50(5): 651 – 661.
- [17] Bourcier W L, Barnes H L. Ore solution chemistry VII: stability of chloride and bisulfide complexes of zinc to 350 °C [J]. *Economic Geology*, 1987, 82(7): 1839 – 1863.
- [18] Gammons C H, Williams-Jones A E. Hydrothermal geochemistry of electrum: thermodynamic constraints [J]. *Economic Geology*, 1995, 90(2): 420 – 432.
- [19] 张德会. 关于成矿流体地球化学研究的几个问题 [J]. 地质地球化学, 1997(3): 49 – 57.
(Zhang De-hui. Some new advances in ore-forming fluid geochemistry [J]. *Geology-Geochemistry*, 1997(3): 49 – 57.)
- [20] Reed M, James P. Sulfide mineral precipitation from hydrothermal fluids [J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2006, 61(1): 609 – 631.
- [21] Brugger J, Mcphail D C, Wallace M, et al. Formation of willemite in hydrothermal environments [J]. *Economic Geology*, 2003, 98(4): 819 – 835.
- [22] Xu W G, Fan H R, Hu F F, et al. Gold mineralization in the Guilaizhuang deposit, southwestern Shandong Province, China: insights from phase relations among sulfides, tellurides, selenides and oxides [J]. *Ore Geology Reviews*, 2014, 56: 276 – 291.
- [23] 张艳, 韩润生, 吴鹏, 等. 会泽型铅锌矿床铅锌共生分异的氧硫逸度制约——以滇东北昭通铅锌矿床为例 [J]. 大地构造与成矿学, 2014, 38(4): 898 – 907.
(Zhang Yan, Han Run-sheng, Wu Peng, et al. The restrictions of f_{O_2} and f_{S_2} for Pb-Zn paragenesis and separation of the Huize type lead-zinc deposit in Zhaotong, Yunnan [J]. *Geotectonica et Metallogenia*, 2014, 38(4): 898 – 907.)
- [24] 张艳, 韩润生, 魏平堂, 等. 云南昭通铅锌矿 pH - log f_{O_2} 和 pH - log a 相图对铅锌共生分异的制约 [J]. 中国地质, 2015, 42(2): 607 – 620.
(Zhang Yan, Han Run-sheng, Wei Ping-tang, et al. pH-log f_{O_2} and pH-log a for Pb-Zn paragenesis and separation in the Zhaotong lead-zinc deposit [J]. *Geology in China*, 2015, 42(2): 607 – 620.)
- [25] 饶纪龙. 地球化学中的热力学 [M]. 北京: 科学出版社, 1979: 1 – 299.
(Rao Ji-long. Thermodynamics in geochemistry [M]. Beijing: Science Press, 1979: 1 – 299.)
- [26] 林传仙, 白正华, 张哲儒. 矿物及有关化合物热力学数据手册 [M]. 北京: 科学出版社, 1985: 1 – 355.
(Lin Chuan-xian, Bai Zheng-hua, Zhang Zhe-ru. The thermodynamic manual of minerals and related compounds [M]. Beijing: Science Press, 1985: 1 – 355.)
- [27] 李建源, 袁秋菊, 王泽, 等. 红旗铅锌矿流体包裹体特征研究 [J]. 科学技术创新, 2017(15): 115.
(Li Jian-yuan, Yuan Qiu-ju, Wang Ze, et al. Research on fluid inclusion in Hongqi lead-zinc deposit [J]. *Scientific and Technological Innovation*, 2017(15): 115.)
- [28] Yang J H, Wu F Y, Wilde S A. A review of the geodynamic setting of large-scale Late Mesozoic gold mineralization in the North China Craton: an association with lithospheric thinning [J]. *Ore Geology Reviews*, 2003, 23(3/4): 125 – 152.
- [29] Wu F Y, Lin J Q, Wilde S A, et al. Nature and significance of the early Cretaceous giant igneous event in eastern China [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2005, 233(1/2): 103 – 119.
- [30] Jiang Y H, Jiang S Y, Zhao K D, et al. SHRIMP U-Pb zircon dating for lamprophyre from Liaodong Peninsula: constraints on the initial time of Mesozoic lithosphere thinning beneath eastern China [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2005, 50(22): 2612 – 2620.