

文章编号: 1000-4734(2003)01-0031-06

热液中银、铅、锌共生分异的实验研究

尚林波^{1,2}, 樊文苓¹, 邓海琳¹

(1. 中国科学院地球化学研究所 矿床地球化学开放研究实验室, 贵州 贵阳 550002;

2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要:对 NaCl-HCl-H₂O 体系中银、铅、锌氯络合物稳定性进行实验研究, 结果表明: 热液中银、铅、锌氯络合物的稳定性受体系温度、pH、Eh 以及组分浓度的控制。相同温度下, H⁺、Cl⁻ 浓度降低, 还原硫增加, 均使络合物趋于不稳定, 发生不同程度的沉淀分异。当 $t = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$, $[\text{Cl}^-] = 0.24\text{ mol/L}$, pH = 6.86 时, 铅氯络合物的沉淀量达 55%, 锌氯络合物的沉淀量超过 92%。热液体系中硫化物的存在, 对银的影响最大, 溶液中的银氯络合物几乎沉淀完全, 浓度可降至检测限以下。而铅和锌的氯络合物相对稳定。热力学计算表明: 溶液中的银是以硫化银或自然银的形式沉淀析出。因此, 还原硫的存在是导致热液体系中银与铅锌发生分异的重要因素。

关键词: 共生分异; 银铅锌; 热液体系**中图分类号:** P599; P618.4 **文献标识码:** A**作者简介:** 尚林波, 女, 1976 年生, 博士研究生, 从事实验地球化学研究。

国内外关于 Ag、Pb、Zn 等元素在热液中的溶解、迁移形式已进行了大量的实验研究, 如 Seward^[1,2] 分别研究了银、铅在含氯体系中的溶解度、迁移形式及平衡常数的计算, 得到不同温度和 Cl⁻ 浓度条件下, 银、铅的迁移形式为 AgCl_n^{1-n} 、 PbCl_n^{2-n} ($n = 1 \sim 4$); Webster^[3], Gammons^[4], 通过溶解度方面的实验, 研究了银在含硫体系中的存在形式; Barrett^[5] 测定了方铅矿、闪锌矿在 NaCl 溶液中的溶解度, 但多数实验只涉及单个金属元素在热液中的溶解或迁移形式, 而对于热液中 Ag、Pb、Zn 同处的溶解、迁移和沉淀的实验研究则很少。针对银矿床中银与铅、锌等金属共生和形成分带现象是一个普遍的地质现象^[6], 为了解同一热液体系中银、铅、锌的地球化学行为及其相互间的影响, 本文将通过多元素体系络合物的水解实验, 研究它们在热液中的稳定性及其水解、沉淀的条件, 探讨不同热液条件下银与铅、锌氯络合物发生沉淀分离的各种因素, 并进一步研究热液中银、铅、锌共生分异的成矿机制。

1 实验方法

实验在冷封式莫雷型高压釜中进行, 根据铅、锌等成矿元素在热液中主要是以卤化物, 特别是氯络合物的形式进行迁移^[7,8], 实验选择银、铅、锌的氯络合物作为研究对象, 在不同温度、pH、组分浓度变化以及加入不同的硫化物的条件下, 进行络合物稳定性的实验研究。

反应初始物银、铅、锌氯络合物, 用化学方法在实验室制备, 所用银、铅、锌的纯度为 99.99% 以上。将银与硝酸反应生成硝酸银, 再加入数滴 20% 的 NaCl 溶液生成新鲜 AgCl 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, 即得到一定浓度的银氯络合物溶液。铅锌溶液按标准方法配置。所得络合物主要为 AgCl_2^- 、 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, 不影响溶液中银、铅、锌总浓度的测定。

实验体系 pH 通过加入 CaCO₃ 试剂来调节, 氧逸度通过加入硫化物(方铅矿、闪锌矿、黄铁矿、辉锑矿、化学试剂硫化银及硫黄)控制, 使体系处在 H₂S 的稳定场。

收稿日期: 2002-08-07

基金项目: 基金项目: 国家自然科学基金项目(批准号: 49902008)

按设定实验条件将需要的反应物焊封于石英管中,填充度约为 50%,置于高压釜中。为防止实验过程中石英管爆裂,管外水的填充度可略大于管内。反应温度为 200~300 °C,压力为水的饱和蒸汽压,反应时间 68~96 h。实验结束,用流动冷水快速淬火后,立即打开石英管取液相 1~2 mL,用 0.5 mol/L 盐酸稀释溶液浓度达到最佳测量范围,用原子吸收火焰法(PE-5100)测定溶液中各元素的浓度。因为淬火时间短,冷却后溶液透明,个别出现浑浊现象的实验结果舍弃,结果重现性较好,所测浓度数据基本能代表高温下的实验数据。当体系中有硫化物的加入时,由于实验后有刺鼻的硫化氢气味,可以断定体系的氧逸度落在硫化氢的稳定区域内;实验前后溶液的 pH 值用奥立龙 818 型 pH 计测定。

表 1 银、铅、锌氯络合物在不同初始浓度条件下的稳定性

Table 1. The stabilities of silver-lead-and zinc-chloride complexes in different starting concentrations

温度	AgCl _n ¹⁻ⁿ		PbCl _n ²⁻ⁿ		ZnCl _n ²⁻ⁿ	
	ρ_0 /(mg/L)	ρ /(mg/L)	ρ_0 /(mg/L)	ρ /(mg/L)	ρ_0 /(mg/L)	ρ /(mg/L)
200 °C	11.94	12.81	16.06	15.88	20.00	20.00
	18.00	18.30	34.13	35.56	50.00	51.25
300 °C	62.50	64.25	83.30	85.00	118.30	120.00
	81.00	81.50	167.50	167.50	197.50	201.25

注:络离子配位数 $n=0\sim 4$; ρ_0, ρ 分别代表铅、锌氯络合物在溶液中的初始质量浓度和反应达到平衡后的质量浓度。

2.2 溶液酸度、组分浓度变化对络的稳定性的影响

为了研究热液运移过程中酸度及组分浓度变化对银、铅、锌氯络合物的影响,在不同浓度的初始反应溶液中加入碳酸钙进行实验。结果表明,在酸性范围内,银氯络合物均稳定,溶液初始浓度

2 实验结果与讨论

2.1 酸性含氯溶液中银、铅、锌氯络合物的稳定性

酸性条件下银、铅、锌氯络合物的稳定性的实验在温度 200~300 °C,初始银、铅、锌质量浓度 50~200 mg/L, Cl⁻ 浓度 0.12~0.48 mol/L 的条件下进行。实验结果列于表 1,不同浓度的 AgCl₂⁻、PbCl₂、ZnCl₂ 在实验条件下均未发生水解,仍保持其浓度不变。氯络合物的存在形式虽然因 Cl⁻ 浓度不同而有变化,但并不影响它们在溶液中的稳定性。银、铅、锌氯络合物反映出的这种相似性使它们可以在上述同一体系中稳定迁移,而不发生分离。实验前后数据基本一致,但实验后数据略偏高的原因还有待于进一步研究。

变化以及 pH 的升高均不影响银氯络合物在热液中的稳定存在。

铅、锌氯络合物的稳定性在不同实验条件下发生变化(表 2),随着溶液初始浓度降低及 pH 升高,铅、锌氯络合物的稳定性降低,并以后者更为明显。

表 2 300 °C 条件下,酸度和初始浓度对铅、锌氯络合物稳定性的影响

Table 2. The stabilities of lead-and zinc-chloride complexes in different pH and starting concentrations at 300 °C

Pb					Zn				
ρ_0 /(mg/L)	[Cl ⁻] ₀ /(mol/L)	pH	ρ /(mg/L)	沉淀量/%	ρ_0 /(mg/L)	[Cl ⁻] ₀ /(mol/L)	pH	ρ /(mg/L)	沉淀量/%
50.00	0.12	6.86	21.55	56.9	50.00	0.12	6.86	1.00	98.00
50.00	0.12	6.13	28.00	44	50.00	0.12	6.13	9.80	80.4
100.00	0.24	6.86	45.00	55	100.00	0.24	6.86	7.10	92.9
100.00	0.24	6.13	52.50	47.5	100.00	0.24	6.13	39.50	60.5
100.00	0.24	3.33	94.90	5.1	100.00	0.24	3.33	53.40	46.6
100.00	0.24	2.88	99.00	1	100.00	0.24	2.88	55.30	44.7
100.00	0.24	2.40	100.20	0	100.00	0.24	2.40	100.04	0
500.00	1.2	6.86	469.2	6.2	500.00	1.2	6.86	456.70	8.6
500.00	1.2	5.64	498.1	0	500.00	1.2	5.64	468.1	6.4

注: ρ_0, ρ 分别代表 Pb、Zn 络合物初始质量浓度和反应达到平衡后的质量浓度, [Cl⁻]₀ 代表溶液中的总氯浓度; pH 为实验前的数据,实验后的 pH 与实验前的基本一致,不列出。

在同一酸度条件下,溶液初始浓度的降低,不利于氯络合物的稳定存在。当溶液初始浓度较

高, Pb、Zn 质量浓度达 500 mg/L, [Cl⁻]₀ 为 1.2 mol/L, 即使溶液 pH 达到 6.86 接近中性, 络

合物仍比较稳定,铅、锌络合物沉淀量不超过 9%。随着铅、锌络合物的浓度降至 50 mg/L,配位体 Cl^- 浓度降至 0.12 mol/L 时,铅、锌氯络合物均趋于不稳定,尤其是后者,溶液中锌氯络合物几乎沉淀完全,达到 98%。

在溶液初始浓度相同的条件下,铅、锌氯络合物的稳定性随着 pH 值的增大而降低。在 $[\text{Cl}^-]_0$ 为 0.24 mol/L,初始铅、锌浓度为 100 mg/L 条件下,当 pH 升至 6.86 时,溶液中的铅氯络合物有一半以上被沉淀,而锌氯络合物则更不稳定,沉淀量超过 90%。这可能是由于 CaCO_3 的加入,不仅消耗 H^+ ,降低溶液酸度,不利于氯络合物的稳定存在,并且与铅、锌可形成相对难溶的 PbCO_3 和

ZnCO_3 沉淀。

很明显,溶液 pH 和初始浓度对银、铅、锌氯络合物稳定性的影响有差异将可能造成自然界银、铅、锌之间的共生与分异。

2.3 体系中硫化物的加入对银、铅、锌氯络合物稳定性的影响

实验分两组:第一组,在银、铅、锌氯络合物的酸性溶液中分别加入一定量的升华硫、 Ag_2S 试剂,以及方铅矿、闪锌矿、黄铁矿和辉锑矿等硫化矿物进行反应;第二组,用 CaCO_3 调节溶液至近中性($\text{PH} \approx 6.5$),取清液再分别加入硫化物进行反应。实验结果分别列于表 3,4。

表 3 200℃ 时酸性溶液中硫化物的存在对铅、锌、银氯络合物稳定性的影响

Table 3. The effect of sulfides on the stabilities of lead-, zinc- and silver-chloride complexes in acidic solutions at 200℃

加入矿物	Pb			Zn			Ag		
	ρ_0 /(mg/L)	ρ /(mg/L)	沉淀量/%	ρ_0 /(mg/L)	ρ /(mg/L)	沉淀量/(%)	ρ_0 /(mg/L)	ρ /(mg/L)	沉淀量/%
PbS	192	3991.5		197.5	200.0	0	65.5	0	100.0
ZnS	192	44.0	77.1	197.5	2494.8		65.5	0	100.0
FeS_2	192	186.8	2.7	197.5	200.0	0	65.5	0	100.0
Ag_2S	199	200.8	0	200.0	199.0	0	68.0	103.0	
S	199	198.0	0	200.0	201.8	0	68.0	4.2	93.8
Sb_2S_3	199	199.3	0	200.0	198.0	0	68.0	0.5	99.3

注: ρ_0 、 ρ 分别代表初始和反应平衡后溶液中银、铅、锌的质量浓度。

表 4 近中性溶液中硫化物的存在对铅、锌、银氯络合物稳定性的影响

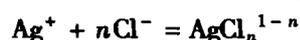
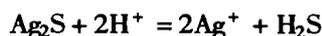
Table 4. The effect of sulfides on the stabilities of lead-, zinc- and silver-chloride complexes in near-neutral solutions

加入矿物	Pb			Zn			Ag		
	ρ_0 /(mg/L)	ρ /(mg/L)	沉淀量/%	ρ_0 /(mg/L)	ρ /(mg/L)	沉淀量/(%)	ρ_0 /(mg/L)	ρ /(mg/L)	沉淀量/%
PbS	203.8	2712.5		204.2	205.8	0	53.2	6.75	87.3
ZnS	203.8	25.0	88.0	204.2	497.3		53.2	5.0	90.6
ZnS*	185.2	140.8	24.0	189.2	359.8		54.8	7.0	87.2
FeS_2^*	185.2	76.8	58.6	189.2	190.0	0	54.6	1.5	97.3
Ag_2S	193.8	191.5	1.2	197.2	198.0	0	59.0	21.0	64.4
S	193.8	190.5	1.7	197.2	198.0	0	59.0	5.2	91.1
Sb_2S_3	193.8	194.0	0.0	197.2	198.0	0	59.0	6.8	88.6

注: ρ_0 、 ρ 分别代表初始和反应平衡后溶液中银、铅、锌的质量浓度,带 * 号者为 300℃ 的数据,其余为 200℃。

从两组实验结果可以得知,由于不同硫化物的加入,银、铅、锌氯络合物的浓度发生了不同的变化。

银氯络合物的稳定性最差,尤其在酸性溶液中,银氯络合物的沉淀量甚至达到 100%。存在一个例外,酸性条件下加入 Ag_2S 使银氯络合物含量由 68 mg/L 升高到 103 mg/L,并伴随有强烈的 H_2S 气味,这应该是由发生溶解反应:



在接近中性的溶液中, Ag_2S 的存在降低银氯络合物的稳定性,沉淀量达 64.4%,一方面可能是因为溶液酸度不够,抑制上述反应发生。另外,在近中性溶液中,银氯络合物趋于不稳定,有可能在 Ag_2S 的表面发生吸附沉淀^[9]。

相对而言,硫化物的加入对铅、锌氯络合物的稳定性影响比较小,尤其对后者影响更小。锌氯络合物浓度除了因加入闪锌矿发生溶解反应增加外,基本不受其它硫化物加入的影响。铅氯络合物的稳定性因加入的硫化物不同而有差异,闪锌矿加入使其稳定性降低,在酸性和近中性溶液中,

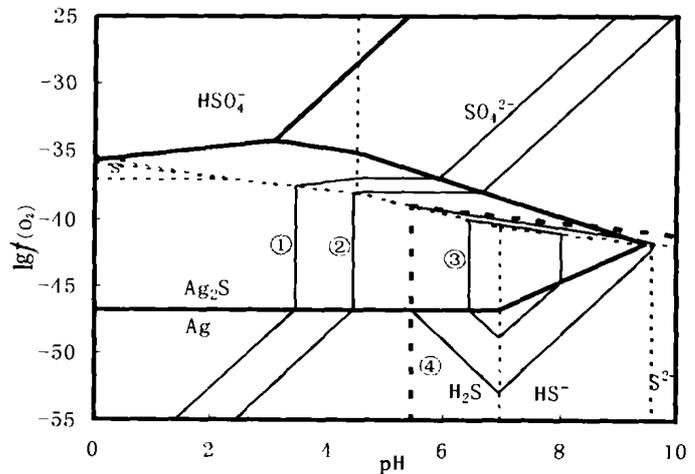
铅氯络合物的浓度明显下降, 分别有 77% 和 88% 的铅被沉淀析出, 这可能是由于发生了下面交代反应: $PbCl_n^{2-n} + ZnS = PbS + ZnCl_n^{2-n}$ 。

加入 FeS_2 除导致银氯络合物发生沉淀外, 它对铅氯络合物的影响主要表现在近中性溶液中, 两者可能发生交代反应: $Pb^{2+} + FeS_2 = PbS + Fe^{2+} + 1/2S_2$, 使溶液中铅的浓度降低超过 50%, 并同时溶出浓度为 75 mg/L 的铁。

上述变化可理解为: 由于还原硫的参与, 由于存在溶度积顺序 $Ag_2S < PbS < ZnS$, 热液中银、铅、锌将可能共生或分异。

2.4 银沉淀的热力学机理

不论在酸性还是近中性溶液中, 硫化物 (Ag_2S 除外) 的存在, 均使银氯络合物沉淀, 与体系中的铅、锌络合物发生分离。这是因为三者中银氯络合物的稳定性最差, 并且其硫化物的 k_{sp} 最小, 所以优先沉淀析出硫化银或还原生成自然银。下面再从热力学的角度讨论银的沉淀机理, 根据热力学数据 (表 5) [10, 11] 计算得到的 $lgf(O_2)$ -pH 图是表示 200 °C, $c(\sum S) = 0.01 \text{ mol/L}$, $c(\sum Cl) = 2.5 \text{ mol/L}$ 条件下银与硫化银的稳定场, 以及 $AgCl_2^-$, $Ag(HS)_2^-$ 的溶解度等值线。由图可知, 硫化银有一个很大的稳定场, 而银氯络合物只能在低 pH 值及氧化条件下稳定存在, 实验中因硫化物的加入, 使体系处于 H_2S 的优势场范围内, 故银氯络合



$c(\sum Cl) = 2.5 \text{ mol/L}$, $c(\sum S) = 0.01 \text{ mol/L}$, $t = 200 \text{ °C}$
 细虚线表示各溶解硫类型的优势场, 粗虚线表示 $AgCl_2^-$, $Ag(HS)_2^-$ 优势场的分界线, 细实线表示 $AgCl_2^-$, 粗实线表示 Ag , Ag_2S , $AgCl$ 固相稳定场和 $Ag(HS)_2^-$ 的溶解度等值线, 线①、②表示 $AgCl_2^-$ 的浓度分别为 10^{-3} , 10^{-6} mol/L , 线③、④表示 $Ag(HS)_2^-$ 的浓度分别为 10^{-6} , 10^{-7} mol/L 。

图 1 银与硫化银的稳定场, 以及 $AgCl_2^-$, $Ag(HS)_2^-$ 的溶解度等值线 $lgf(O_2)$ -pH 图

Fig. 1. The predominance area diagram showing silver solubility and speciation as a function of pH and oxygen fugacity.

物沉淀生成 Ag_2S 或自然银。在近中性条件下, 银没有沉淀完全, 可能是因为体系已接近 HS^- 的优势场, 一部分银以 $Ag(HS)_2^-$ 的形式存在于溶液中。

表 5 计算采用的方程式的平衡常数

Table 5. Equilibrium constants for the selected reactions

编号	反应方程式	$lgk(200 \text{ °C})$	数据来源
1	$H_2S = H^+ + HS^-$	-6.96	Helgeson (1969)
2	$HS^- = H^+ + S^{2-}$	-9.57	Helgeson (1969)
3	$HSO_4^- = H^+ + SO_4^{2-}$	-4.49	Helgeson (1969)
4	$2H_2S + O_2 = S_2(g) + 2H_2O$	35.05	Helgeson (1969)
5	$H_2S + 2O_2 = H^+ + HSO_4^-$	71.62	Helgeson (1969)
6	$H_2S + 2O_2 = 2H^+ + SO_4^{2-}$	67.13	Helgeson (1969)
7	$HS^- + 2O_2 = H^+ + SO_4^{2-}$	74.09	Helgeson (1969)
8	$S_2(g) = 2S(l)$	5.90	Barnes (1979)
9	$Ag + H^+ + 2Cl^- + 1/4O_2(g) = AgCl_2^- + 1/2H_2O$	9.37	Seward (1976)
10	$Ag + 2H_2S(aq) + 1/4O_2(g) = Ag(HS)_2^- + H^+ + 1/2H_2O$	3.26	Gammons and Barnes (1989)
11	$Ag + 1/4S_2(g) = 1/2Ag_2S(s)$	3.94	Borton and Skinner (1979)
12	$Ag + Cl^- + H^+ + 1/4O_2 = AgCl(s) + 1/2H_2O$	11.22	Cobble (1982) 和 Robie (1979)

注: 数据转引自文献 [10, 11]

2.5 成矿流体中金属沉淀机制的探讨

金属元素从成矿流体中沉淀并富集成矿的机

制主要有 4 种, 即温度的变化、压力变化、水岩反应和流体混合 [12]。

金属络合物的稳定常数是温度的函数。已

有的研究表明,银、铅、锌氯络合物的稳定性随着温度的下降而降低。但是由温度变化引起金属沉淀的两个关键因素是:流体中的金属浓度较高;流体的温度在短距离内有较大幅度的下降,否则就不足以引起金属大量沉淀形成矿床。本实验结果也表明,温度在 200 ~ 300 °C 的范围内变化,并不影响溶液中银、铅、锌氯络合物的稳定存在。也就是说,这样的温度变化幅度不是热液中银、铅、锌沉淀的主要机制。压力的影响表现在:温度较高的流体从深部向地表上升经历的是一个降压过程,当静水压力小于流体的饱和蒸气压力时,发生沸腾作用,导致溶液中酸性成分(如 H_2S , CO_2 等)逸离,主要影响溶液中金属硫氢络合物或碳酸络合物的稳定性,而氯络合物基本不受影响。因此,可以认为,压力变化对溶液中银、铅、锌氯络合物的稳定性影响不大。水岩反应导致金属沉淀主要有三种情况:一是当流体与矿物发生反应消耗流体的 H^+ ,使 pH 升高,导致金属的沉淀。二是矿物表面吸附作用的发生有可能导致金属从流体中分离出来。三是流体流经富含还原硫的地层时,金属氯络合物与围岩发生反应便可能形成硫化物而沉淀。本研究结果表明,上述三种情况均使溶液中的银、铅、锌发生不同程度的沉淀,其中硫化物参与反应是导致银氯络合物沉淀完全的有效机制。

综上所述,热液中银、铅、锌的活化迁移,沉淀富集是体系温度、pH、Eh 及组分浓度等因素综合作用的结果。只是在不同的成矿环境中各因素所起的主导作用不同。自然界单一的温度,压力变

化对银、铅、锌之间的分异不产生重要的影响,pH 的升高会影响溶液中铅、锌氯络合物的稳定性。但随着配位体 Cl^- 浓度的增加,这种影响明显减小。由水岩反应或流体混合造成 Eh 的降低及还原硫的参与才可能是银、铅、锌发生分异的主要原因。

3 结 论

(1) 在 200 ~ 300 °C 温度变化条件下,银、铅、锌氯络合物均可稳定存在于酸性含氯溶液中,不发生沉淀。

(2) 当改变溶液中元素的初始浓度和 pH 值时,铅、锌氯络合物的稳定性发生变化。随着初始浓度及相应 $[Cl]_0$ 降低,pH 的增大,铅、锌氯络合物的稳定性降低。当初始浓度足够大(200 mg/L),相应 $[Cl]_0$ 较高时,酸度的变化对其稳定性的影响将小得多。

(3) 体系中硫化物的存在,是导致银、铅、锌共生分异的主要机制。还原硫的参与,使得溶液中银的浓度大大降低,甚至沉淀完全,生成硫化银或自然银,而铅、锌氯络合物相对稳定,尤其是后者,在溶液中的浓度保持不变。对于铅氯络合物主要是闪锌矿的存在使其发生沉淀分异。

(4) 硫化物的存在起着双重作用,它既可以导致银的沉淀富集,与溶液中的铅、锌发生分离,又可成为对应金属元素活化溶解的物源,如方铅矿的存在,使得银氯络合物的浓度下降,同时又导致溶液中铅浓度升高。

参 考 文 献:

- [1] Seward T M. The stability of chloride complexes of silver in hydrothermal solution up to 350 °C [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1976, 40: 1329 ~ 1341.
- [2] Seward T M. The formation of lead (II) chloride complexes to 300 °C: a spectrophotometric study [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1984, 48: 121 ~ 134.
- [4] Gammons C H and Barnes H L. The solubility of Ag_2S in near-neutral aqueous sulfide solutions at 25 ~ 300 °C [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1989, 53: 279 ~ 290.
- [3] Webster J G. The solubility of gold and silver in the system Au-Ag-S- O_2 - H_2O at 25 °C and 1 atm [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1986, 50: 1837 ~ 1845.
- [5] Barrett T J, Anderson G M. The solubility of sphalerite and galena in 1 ~ 5 M NaCl solutions to 300 °C [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1988, 52: 813 ~ 820.
- [6] 王静纯,等. 中国银矿[M]. 北京: 中国有色金属工业总公司北京矿产地质研究所, 1990. 1 ~ 390.
- [7] 涂光炽,等. 中国层控矿床地球化学(第一卷; 第二卷)[M], 北京: 科学出版社, 1987. 13 ~ 69; 1 ~ 41.
- [8] Barnes H L. 热液矿床地球化学[M]. 北京: 地质出版社, 陈浩疏(译), 1985. 295 ~ 390.
- [9] 吴大清, 彭金莲, 陈国玺. 硫化物矿物对银的表面吸附作用及其成矿意义[J]. 地球化学, 1996, 25(4): 372 ~ 378.

- [10] Helgeson H C. Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures[J]. *Am J Sci*, 1969, 267: 729 ~ 804.
- [11] Christopher H C and Anthony E W. hydrothermal geochemistry of electrum: thermodynamic constraints [J] *Econ Geol*, 1995. , 90: 420 ~ 432.
- [12] 华仁民. 流体在金属矿床形成过程中的作用和意义[J]. 南京大学学报, 1993, 5(4): 352 ~ 360.

AN EXPERIMENTAL STUDY ON PARAGENESIS AND SEPARATION OF SILVER, LEAD AND ZINC IN HYDROTHERMAL SOLUTIONS

SHANG Lin-bo, FAN Wen-ling, DENG Hai-lin

(*Open Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese
Academy of Sciences, Guiyang 550002, China*)

Abstract: The mechanism of paragenesis and separation of Ag, Pb and Zn has been studied by means of experiments on the stabilities of their chloride complexes in the NaCl-HCl-H₂O system. The experimental results show that the stabilities of silver-, lead- and zinc-chloride complexes are affected by temperature, pH, Eh and the concentrations of components. Chloride complexes of silver, lead and zinc become unstable and ore precipitated in varied extents at the same temperature with decreasing [H⁺], [Cl⁻] and increasing reduced sulfur concentration. At 300 °C, [Cl⁻] = 0.24 mol/L, pH = 6.86, the precipitated fraction of lead-chloride complex reaches up to 55%, and that of zinc-chloride complex exceeds 92%. When the sulfides are added in hydrothermal solutions, the silver concentration of the solution will decrease dramatically, even to zero, while chloride complexes of lead and zinc keep stable. Thermodynamic calculation indicates that the silver-chloride complex becomes unstable and silver is precipitated as Ag₂S or Ag. It is concluded that the presence of reduced sulfur will cause the separation of silver from lead and zinc.

Key words: paragenesis and separation; silver-lead-zinc; hydrothermal solution