床的 Pb、Zn 的迁移主要以 Pb-Cl 络合物或 Zn-Cl 络合物的形式迁移，由于银厂坡银矿床银主要赋存在方铅矿中，因而，其迁移的方式与铅锌的迁移休戚相关，且银厂坡矿床及邻区麒麟厂矿床流体包裹体成分均为富 Cl 体系，因而，本文认为银厂坡矿床 Ag 主要以银氯络合物——$AgCl_n^{n-1}$ 的形式迁移。

7.3.1 银的沉淀

造成热液矿床的金属组分沉淀的因素很多，包括（1）温度的降低。（2）压力的减小。（3）水岩反应。（4）不同性质流体的混合。（5）Eh、pH 值及流体浓度的变化。

除以上因素以外，成矿溶液的盐度也对金属硫化物的沉淀也是一个重要因素，许多银矿床银的沉淀发生在低盐度范畴，如银洞沟银矿床的盐度介于 6.5%～4.0%时有利于银的沉淀（冯钜昌，1988；王璧珍等，1980），山门银矿床为 4.8%～6.5%（臧友善等，1992），庞西洞银矿床为 1.9%～4.8%(董振生等，1998)。粤东宝山银矿床盐度为 2.23%～8.09%（姚德贤等，1996）。银厂坡银多金属矿床盐度介于 4.2%～7.8%,由上可见，低盐度对银的沉淀有利。

第四节 银矿化过程中组分迁移的质量平衡

银厂坡银矿床碳酸盐化与银矿化关系十分密切。通过计算可以大体看出成矿物质在蚀变过程中的迁移方向。

7.4.1 围岩蚀变与银富集

矿区内蚀变作用主要有碳酸盐化、硅化，以碳酸盐化为主。碳酸盐化表现为白云石化、方解石化、菱铁矿和菱锰矿化，伴随方铅矿化、黄铁矿化等硫化作用。本文按蚀变强度、阶段和空间关系将白云岩划分为五类：未蚀变白云岩(或新鲜白云岩)、弱蚀变白云岩、强蚀变白云岩、矿化白云岩以及与强蚀变白云岩有关的次生富集型银矿石。其中未蚀变白云岩、弱蚀变白云岩属贫硫化物碳酸盐化阶段产物，而强蚀变白云岩及矿化白云岩则为富硫化物的碳酸盐化阶段产物。次生富集型矿石则是碳酸盐化的贫硫化物阶段晚期的产物。从分析结果来看（表 7.4）。各蚀变岩平均化学组成及其特征有一定差异。

未蚀变白云岩：是摆佐组的主要岩石组成。岩石呈灰白色块状，白云石晶体较粗。这种白云岩距矿体较远，常为粗晶白云岩,为区内的主要赋矿围岩，其 Ag 品位为 1.83g/t。

弱蚀变白云岩：未蚀变白云岩蚀变后成为米黄色的弱蚀变白云岩，表现为白云石晶粒变粗，颜色为褐黄色，铁质含量较高，偶见方解石和白云石团块。Ag 的品位为 64.252g/t。

强蚀变白云岩：呈肉红色，并夹少量的团块状方解石\白云石及浸染状方铅矿，银矿化不明显，银的含量为 4.349g/t。Fe_2O_3 明显高于前两类白云岩，达 0.787%。

矿化白云岩：主要表现为白云岩呈褐黄色，并夹许多团块状的方解石和白云石，与块状方铅矿共生，出现明显的银矿化及较弱的黄铁矿化，Ag 的平均品位为160.31g/t。常见星点状的方铅矿和黄铁矿分布于该类矿石中。

残余富集型矿石：此类矿石为蚀变期后的产物，表现为大量的次生氧化矿物（如褐铁矿、孔雀石等）及少量的白云石共生，银含量较高，平均为 324.754g/t。

空间上，这几类不同程度蚀变岩分布也有一定规律。通常矿化白云岩位于蚀变体中部，向两侧渐为强蚀变白云岩、弱蚀变白云岩，再远离蚀变体中心为未蚀变白云岩，基本呈对称分布。残余富集型矿石则常位于强蚀变白云岩附近。

表 7.4　银厂坡银矿床不同类型的原岩、蚀变岩平均化学组成表

岩石	A（8）	B（9）	C（8）	D（5）	E（10）	岩石	A（8）	B（9）	C（8）	D（5）	E（10）
SiO_2	4.55	3.74	4.84	4.38	6.36	Ni	11.21	9.03	3.85	15.95	12.87
TiO_2	0.06	0.02	0.02	0.03	0.05	Rb	0.07	0.09	0.12	0.72	10.06
Al_2O3	0.09	0.14	0.09	0.11	1.43	Sr	45.66	50.65	37.82	50.85	25.46
Fe_2O_3	0.51	1.02	0.83	0.79	37.77	Ba	9.72	23.65	22.21	57.17	13.61
FeO	0.09	0.08	0.07	0.08	0.46	U	0.14	0.61	0.44	1.53	6.99
MnO	0.04	0.08	0.05	0.06	0.06	W	1.05	0.61	0.08	0.14	0.37
MgO	17.30	15.40	12.40	15.03	0.70	Mo	0.31	0.39	0.26	1.53	9.25
CaO	28.60	28.70	21.90	26.40	1.53	Y	1.53	0.89	0.50	9.91	30.02
Na_2O	0.04	0.03	0.03	0.03	0.03	La	0.47	0.21	0.14	5.08	69.56
K_2O	*0.03*	*0.02*	*0.01*	*0.02*	*0.55*	*Ce*	0.81	0.30	0.19	8.69	145.43
P_2O_5	0.06	0.03	0.04	0.04	1.01	Pr	0.14	0.05	0.03	2.16	32.15
CO_2	40.76	30.95	25.67	32.46	29.78	Nd	0.60	0.28	0.15	9.72	144.15
挥发份	7.3	19.5	3.8	1.2	0.2	Sm	0.14	0.06	0.04	2.47	30.71
Pb	25	750	32.5(%)	16.4(%)	15.4（%）	Eu	0.03	0.02	0.01	0.36	4.43
Cu	1.6	149	4050	175	4.3（%）	Gd	0.13	0.07	0.04	2.00	20.62
Zn	366.90	946.6	521.53	860.35	0.28(%)	Tb	0.02	0.01	0.01	0.28	2.07
Ag	1.83	64.25	160.31	4.35	324.80	Dy	0.15	0.08	0.04	1.18	6.29
As	10.12	110.6	2000.62	340.34	10.37	Ho	0.03	0.02	0.01	0.17	0.67
Sb	15.56	160.5	190.41	160.27	30.31	Er	0.10	0.07	0.03	0.44	1.39
Cd	0.36	3.56	3.30	5.07	14.75	Tm	0.01	0.02	0.01	0.05	0.11
V	1.02	0.59	0.28	5.45	43.23	Yb	0.10	0.05	0.02	0.22	0.52
Cr	20.86	16.92	6.18	32.99	39.31	Lu	0.02	0.01	0.01	0.04	0.09
Ga	0.04	0.09	0.11	0.55	4.79	LREE	2.18	0.93	0.56	28.48	426.43
Ge	0.33	0.23	0.21	0.46	2.21	HREE	0.56	0.32	0.15	3.8	31.76
Co	0.88	0.35	0.17	1.35	1.65	合 计	99.43	99.7	98.9	99.6	99.6

A代表未蚀变白云岩；B代表弱蚀变白云岩；C代表矿化白云岩；D代表强蚀变白云岩；E代表残余富集矿石。单位：SiO_2、TiO_2、Al_2O_3、Fe_2O_3、FeO、MnO、MgO、CaO、Na_2O、K_2O、P_2O_5、CO_2、挥发份为%，其余为ppm。造岩氧化物及Cu、Pb、Zn由中国科学院地球化学研究所李荪蓉分析（化学定量分析法），微量元素由中国科学院地球化学研究所漆亮分析（ICP-MS法）。本文分析Pb、Zn时采用原子吸收光谱法，微量元素的分析采用ICP-MS法。微量元素由中国科学院地球化学研究所漆亮分析，常量元素由中国科学院地球化学研究所李荪蓉分析。

7.4.2 蚀变岩化学组成特征

本矿区银富集主要有两条途径：原生富集和次生富集。原生富集是由于成矿流体与围岩发生水岩反应的结果。本文划分了原生富集过程的三个转化方向，即未蚀变白云岩→弱蚀变白云岩；未蚀变白云岩→强蚀变白云岩；弱蚀变白云岩→矿化白云岩共

三条途径。银的次生富集过程为自强蚀变白云岩转化残余富集型银矿石过程。其中银的原生富集为形成银矿床的主要因素。

各蚀变岩（矿）石组分含量有明显的差异。在整个原生富集阶段，即从未蚀变白云岩→弱蚀变白云岩→矿化白云岩及由未蚀变白云岩→强蚀变白云岩，Ag、Cu、Pb、As、Sb、V、Cr、Ga、Rb均呈明显增加的趋势，而呈明显减少趋势的组分有Co、Ni、V、W、Y、REE、MgO、CO_2。而在次生富集阶段，强蚀变白云岩→次生富集型矿石中组分含量多数表现明显富集的趋势，尤其以 Fe_2O_3 最为明显。仅 As、Sb、Ba、Sr、Ni 表现为稍微减少的趋势，而 CaO、MgO 呈明显减少的趋势。

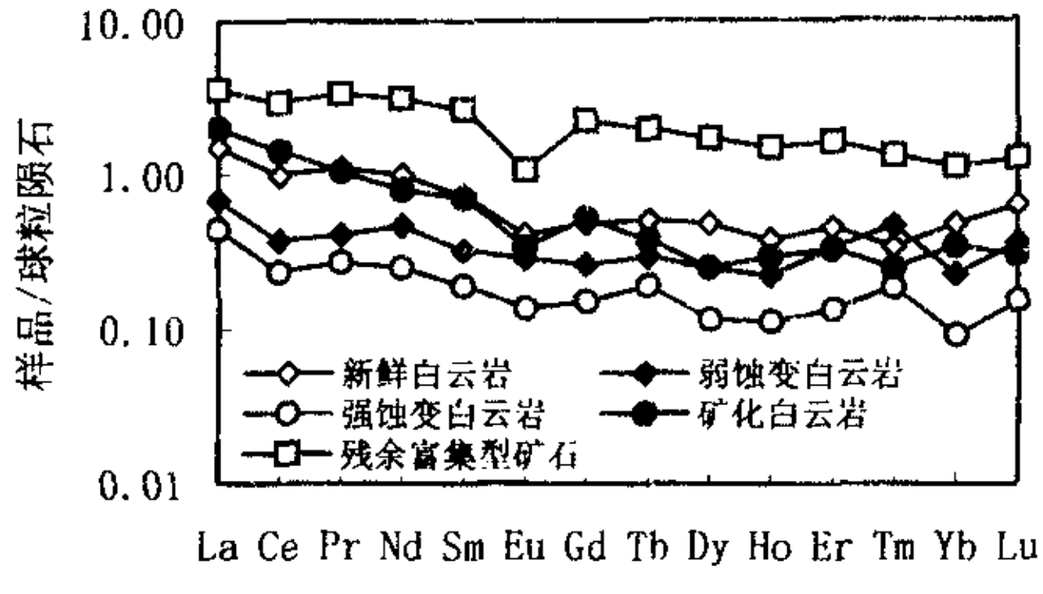


图 7.1 不同蚀变岩石与矿石稀土配分图

银的两条富集途径中 REE 的含量也有一定的差异。原生富集过程，自残余富集型矿石→未蚀变白云岩→弱蚀变白云岩→强蚀变白云岩，REE 含量明显减少。而次生富集过程中，自强蚀变白云岩→矿石，REE 含量渐高。

从 REE 的球粒陨石标准化配分模式来看（图 7.1），各原岩、蚀变岩的配分形式相似，都较为平坦，略向右倾、Eu 呈负异常的特点，与正常海相碳酸盐岩的分配模式相似，表明不同蚀变岩有共同的源岩。

7.4.3 元素的质量迁移计算

银的富集过程各组分的迁移方向可以通过质量平衡的计算来体现。基本原理为确定地质过程中的最不活动的组分作为惰性组分，并以其为数学不变量来衡量其他组分的迁移特征。最早以 1976 年 Gresens 提出的 Gresen 方程为代表，主要以元素氧化物的含量与岩石比重作为基本变量来估计组分在蚀变过程中质量与体积的变化,并以总质量为 100g 来计算；Grant(1986)则发展了 Gresens 方程，提出了以图解法来确定最佳惰性组分。以惰性组分为参考点，得出方程，$\Delta Ci/Ci^0=Ci^a/kCi^0-1$（$Ci^a$ 和 Ci^0 分别代表组分 i 在原岩与蚀变岩中的浓度， k 值为各惰性组分在 $Ci^a \sim Ci^0$ 图上多元回归直线的斜率），若$\Delta Ci/Ci^0$ 大于 0,则表明该组分为带入，若该值小于 0,则表明为带出；王祖伟、周永章等(1998)提出用组分 i 的质量系数 fm(i)与惰性组分 fm(惰性组分)质量系数之比 R{i}来度量物质的迁移程度与方向。邓海琳(1999)则提出用质量平衡方程 $C_i^0-C_i^a=\mu C_i^a-\Delta C_i$ $(C_i^0-C_i^a)/C_i^0=\mu C_i^a/C_i^0-\mu_i$ 来计算物质质量迁移,并强调了系统的体积、密度、孔隙度和质量变化的整体性。不管上述何种方法，都必须选定一定的惰性组分作

为数学不变量，以确定其它组分的迁移特征。

7.4.4 最佳惰性组分的确定

确定不活动组分的方法较多，有的研究者采用不活动组分间的相关系数的大小来确定其不活动性程度(Maclean et al.,1990)，多数研究者采用 Grant 方程，定义各种组分 i 在蚀变岩的浓度为 C_i^a，组分 i 在原岩的浓度 C_i^0，作出 C_i^a 和 C_i^0 二元图解，通

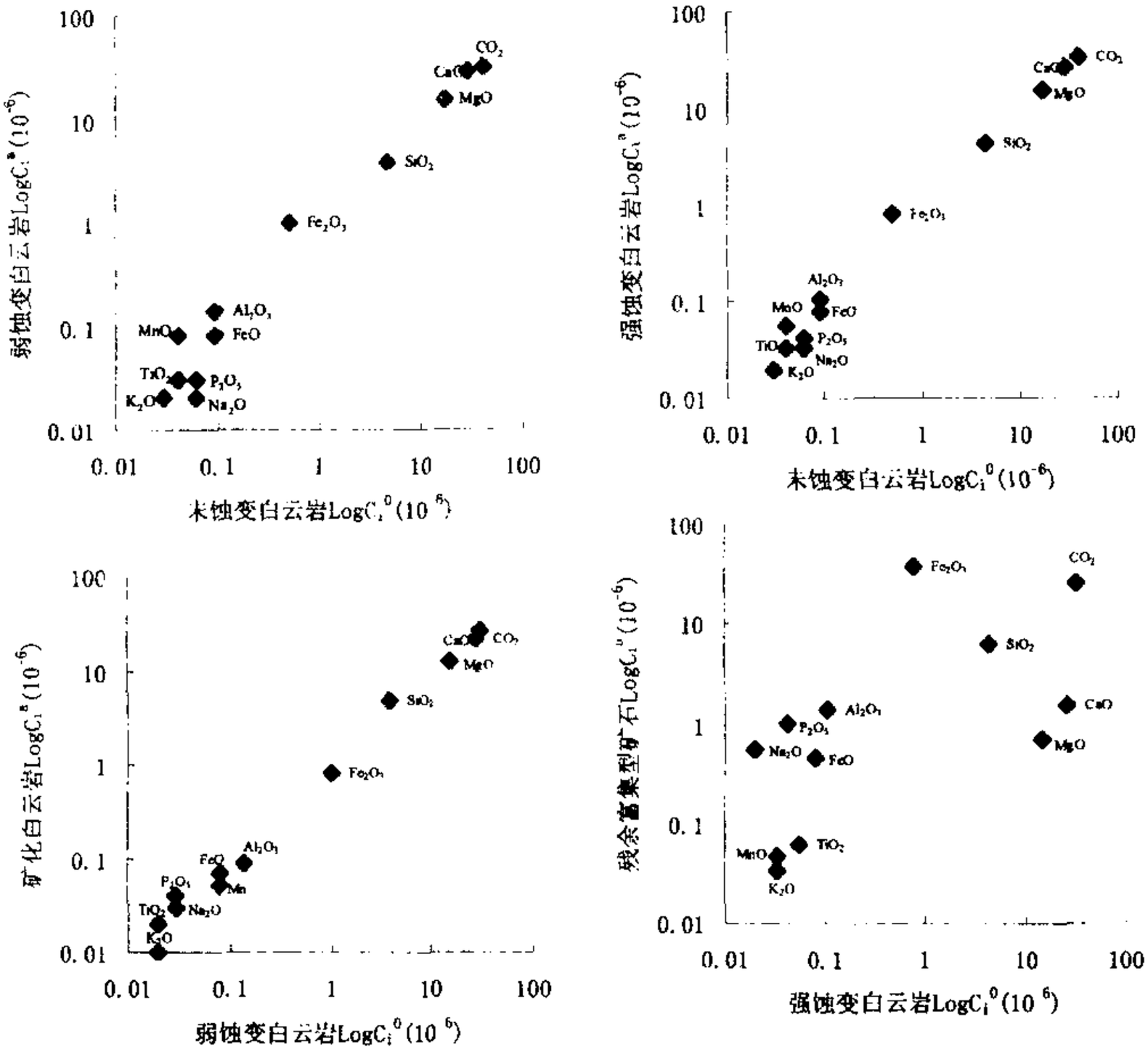


图 7.2 银厂坡银矿床未蚀变与蚀变白云岩常量组分的 grant 图解

过原点和斜率为 1 的直线上的组分点确定为惰性组分点（Grant,1986;黄智龙等，1998），本文也采用该方法进行确定。

由于矿区内多数微量元素含量较低，利用微量元素的 C_i^a 和 C_i^0 图解判断的最佳惰性元素的可靠性与测量误差有很大关系，本文利用主量组分在原岩与蚀变岩的浓度作出各组分的 $C_i^a \sim C_i^0$ 图（图 7.2），得出最佳惰性组分为 Al_2O_3 和 TiO_2，见图 7.2，鉴于 TiO_2 作为不活动组分的普遍意义（Maclean et al.,1990；黄智龙，1998；周永章，

涂光炽等，1994），本文确定 TiO_2 为最佳惰性组分。

定义组分 i 的质量系数为 fm（i）,代表组分 i 在蚀变岩中的浓度 C_i^a 与原岩中的浓度 C_i^0 之比值，即 fm（i）= C_i^a/C_i^0；定义 fm(a)为最佳惰性组分 a 的质量系数，代表惰性组分 a 在蚀变岩中与原岩中的浓度之比值。已确定 TiO_2 为最佳惰性组分，求得未蚀变白云岩→弱蚀变白云岩、未蚀变白云岩→强蚀变白云岩、弱蚀变白云岩→矿化白云岩、强蚀变白云岩→残余富集矿石各转化方向的 TiO_2 质量系数 fm(TiO_2)分别为 0.333、0.55、1.00、1.42。由于各组分间迁移程度的差异较大，本文采用惰性组分 TiO_2 进行对数标准化，LgR（i）=Lg{(fm（i）/fm（TiO_2）},则当 LgR(i)>0 时代表组分 i 带入，而当 LgR(i)<0 时则代表组分 i 的带出。LgR(i)的计算结果见表 7.5 及图 7.3，7.4，7.5。

表 7.5　银厂坡银矿床蚀变与矿化过程中 LgR(i)值

	A→B	A→C	B→D	D→E		A→B	B→C	A→D	D→E
SiO_2	0.392	0.112	0.243	0.270	Ni	0.384	-0.371	0.413	0.015
TiO_2	0.000	0.000	0.000	0.000	Rb	0.563	0.125	1.245	1.256
Al_2O_3	0.669	-0.192	0.333	1.234	Sr	0.523	-0.127	0.306	-0.193
Fe_2O_3	0.779	-0.090	0.448	1.789	Ba	0.864	-0.027	1.029	-0.515
FeO	0.426	-0.058	0.208	0.868	U	1.121	-0.145	1.302	0.767
MnO	0.779	-0.204	0.411	0.156	W	0.243	-0.911	-0.631	0.546
MgO	0.427	-0.094	0.199	-1.224	Mo	0.586	-0.176	0.958	0.890
CaO	0.479	-0.117	0.225	-1.128	Y	0.241	-0.254	1.070	0.589
Na_2O	0.353	0.000	0.180	0.108	La	0.131	-0.188	1.294	1.244
K_2O	0.301	-0.301	0.084	1.547	Ce	0.053	-0.203	1.293	1.332
P_2O_5	0.177	0.125	0.118	1.475	Pr	0.046	-0.180	1.464	1.280
CO_2	0.358	-0.081	0.161	0. 070	Nd	0.147	-0.270	1.469	1.279
Cu	2.446	1.434	2.299	2.589	Sm	0.122	-0.231	1.497	1.202
Pb	1.954	2.637	4.077	0.255	Eu	0.323	-0.322	1.333	1.204
Zn	0.889	-0.259	0.630	0.624	Gd	0.210	-0.241	1.461	1.120
Ag	2.023	0.397	0.636	1.981	Tb	0.243	-0.192	1.333	0.971
As	1.519	1.260	1.791	-1.424	Dy	0.188	-0.329	1.144	0.835
Sb	1.505	0.075	1.288	-0.619	Ho	0.250	-0.301	1.060	0.701
Cd	1.470	-0.032	1.406	0.572	Er	0.345	-0.398	0.923	0.611
V	0.241	-0.320	0.987	1.007	Tm	0.612	-0.398	0.890	0.472
Cr	0.387	-0.438	0.459	0.184	Yb	0 154	-0.393	0.599	0.490
Ga	0.813	0.070	1.375	1.050	Lu	0.235	-0.380	0.536	0.462
Ge	0.311	-0.044	0.400	0.789	LREE	0.107	-0.221	1.375	1.283
Co	0.084	-0.326	0.447	0.197	HREE	0.238	-0.328	1.155	0.968

A 代表未蚀变白云岩；B 代表弱蚀变白云岩；C 代表矿化白云岩；D 代表强蚀变白云岩；E 代表残余富集矿石。

7.4.5.组分迁移特征

银厂坡造岩组分、微量元素及稀土元素迁移特征见图 7.3,7.4,7.5。

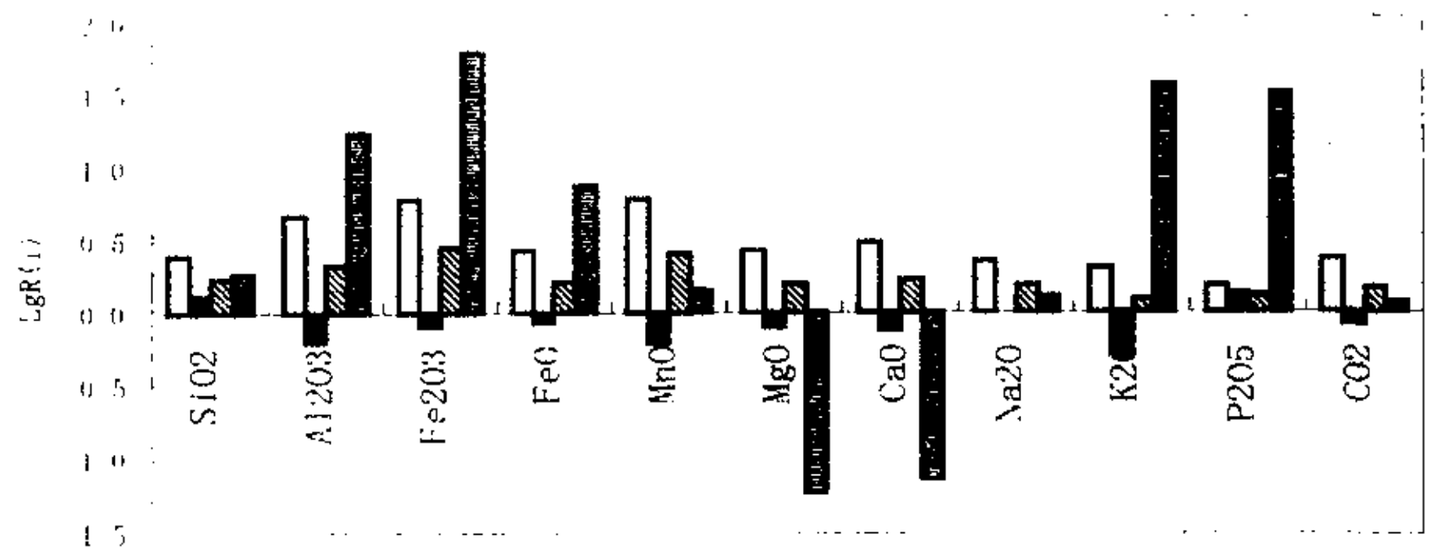


图 7.3 银厂坡造岩组分迁移特征图

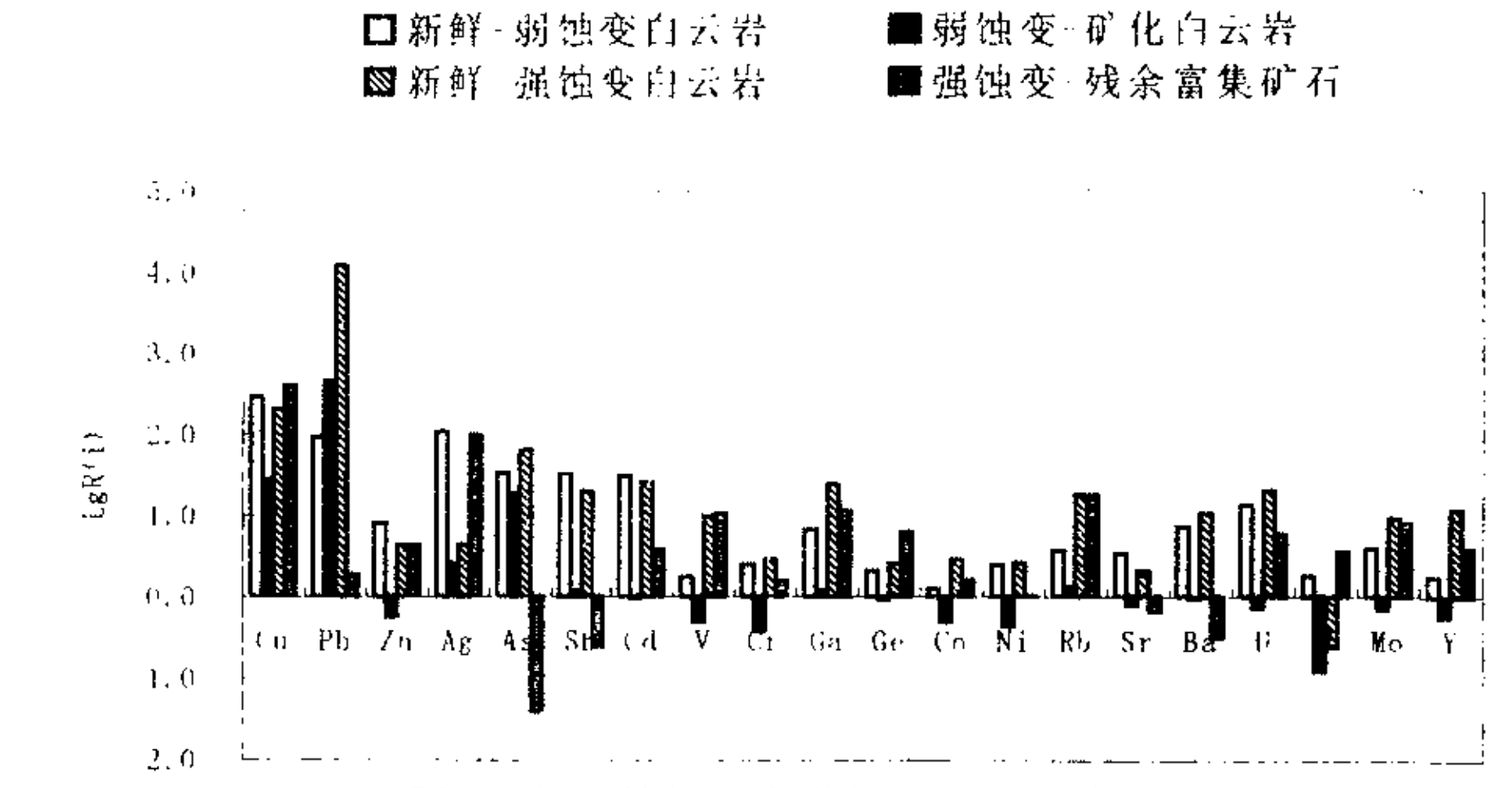


图 7.4 银厂坡银矿床微量元素迁移特征图

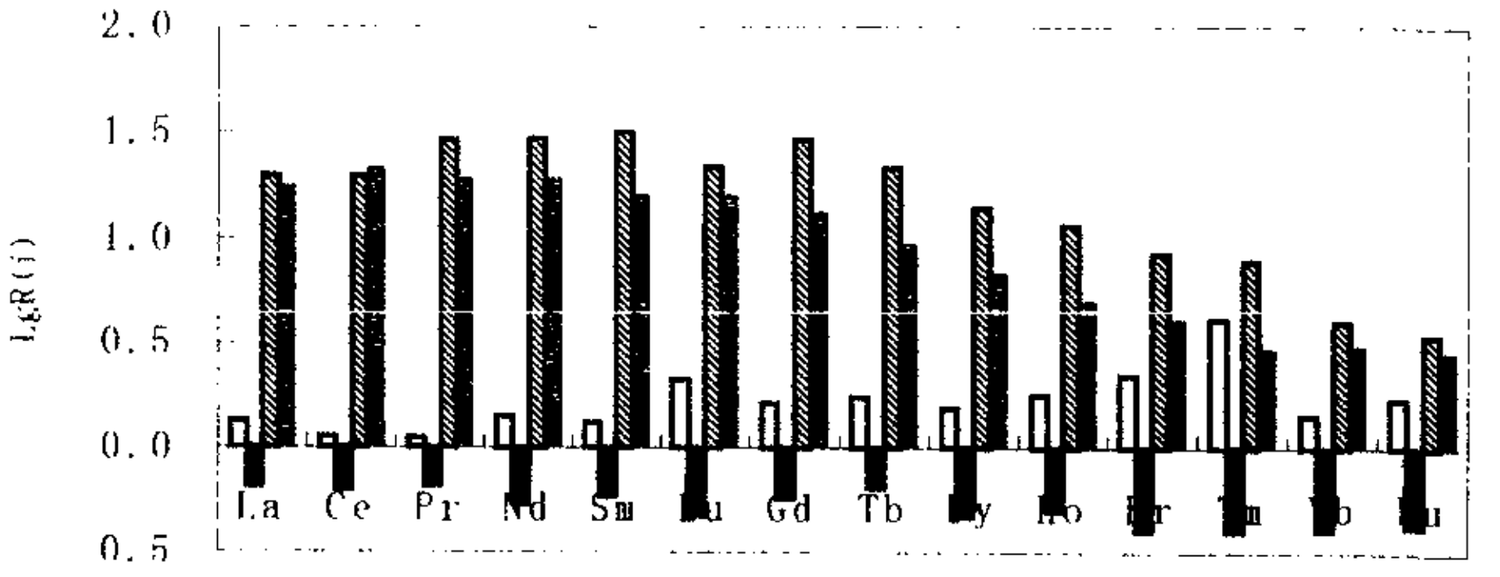


图 7.5 稀土元素在蚀变与矿化过程中迁移特征

□新鲜-弱蚀变白云岩　■弱蚀变-矿化白云岩

▨新鲜-强蚀变白云岩　■强蚀变-残余富集矿石

7.4.5.1 原生富集过程

原生富集过程中，由于赋矿围岩在蚀变过程中未发生明显的体积亏损，理论计算基本能体现组分的迁移特征。各组分迁移特征如下。

造岩组分：从未蚀变白云岩转化为弱蚀变白云岩过程及从未蚀变白云岩转化为强蚀变白云岩过程中，主量组分的迁移幅度不大，主要表现为带入围岩，以 Fe_2O_3、MnO 带入稍强为特征(见图 7.3)，这与蚀变岩中的铁锰碳酸盐化作用有关；而弱蚀变→矿化白云岩,则表现除 SiO_2、P_2O_5 和 CO_2 为稍有带入以外，其余均表现为带出，但带入与带出幅度均不大。

微量元素：由未蚀变→弱蚀变白云岩，带入强度较大元素为亲硫元素 Cu、Pb、Ag、As、Sb、Cd、Zn 和造岩元素 Ba 及放射性元素 U(见图 7.4)；未蚀变云岩→强蚀变白云岩过程带入强度较大的几个元素为亲硫元素 Pb、Cu、As、Cd、Sb、Ga、Zn 和造岩元素 Rb、Ba 及放射性元素 U，而 W 表现为带出；而自弱蚀变白云岩→矿化白云岩过程，元素的迁移表现为亲硫元素 Zn 和铁族元素 V、Cr、Co、Ni 和造岩元素、Sr、Ba 和高温成矿元素 W、Mo、Y 及放射性元素 U 的带出。

稀土元素：从图 7.5 可以看出，未蚀变白云岩→弱蚀变白云岩过程中，稀土元素均表现为带入，但带入量不大，呈现不很明显的活动性；未蚀变白云岩→强蚀变白云岩的蚀变过程中，稀土元素有带入趋势；弱蚀变白云岩→矿化白云岩的蚀变过程中，REE 则表现为带出趋势。

7.4.5.2 次生富集过程

造岩组分：次生富集过程，CaO、MgO 为强烈带出组分，这与此阶段的 CaO、MgO 在很大程度上的被淋滤有关，由于原岩为碳酸盐岩，CaO、MgO 的被淋滤造成岩石体积亏损明显，大量的残留于原地的组分，如 Al_2O_3、Fe_2O_3、 FeO、K_2O、P_2O_5 得到富集，导致计算结果显示强烈带入的假象，但并非真正带入围岩。

微量元素及稀土元素： 由于部分其它组分的被淋滤，Cu、Ag、Ga、Ge、Cd、Zn 和 U、Rb、Mo、V、Y 等及所有的稀土元素在一定程度上得到富集，导致计算显示带入的假象。

从图 7.5 还可以看出，在原生富集不同过程中，Ag、Pb、Zn、As、Sb、Cd 具有较一致迁移方向，均有带入趋势，这可能表明成矿物质不是主要来源于地层本身，而是由外来流体带来。这与第六章的同位素证据相吻合。所有的稀土元素的带入与带出具有协变性，稀土元素中各元素之间迁移程度的差异不大。

7.4.6 银及各组分迁移与环境

原生富集与次生富集过程，各组分的带入与带出存在明显的差异。这种差异除与各组分自身的地球化学性质差异有关以外，还与成矿流体性质、围岩性质、流体的演化及水岩反应的物化条件有关。

从矿区野外地质观察、矿物穿插关系、矿物组合关系、包裹体的特征来看，原生富集阶段为弱碱性和还原的环境。因为此阶段主要矿物组合为方铅矿、闪锌矿及少量的黄铁矿，它们的沉淀在相对还原的环境。同时，由于赋矿围岩具疏松多孔，成矿流体作用于这种围岩时，两者很容易发生水岩反应。测试得到的未蚀变白云岩、弱蚀变白云岩及矿化白云岩的密度分别为 2.623g/cm^3,2.797 g/cm^3,l3.06 g/cm^3，即蚀变岩的密度随蚀变程度递增，总体为质量的净增加。由于原生富集过程中主量组分无明显的带入与带出，成矿组分 Ag、Pb、Zn 及其它微量元素的的带入必然造成蚀变岩比原本疏松多孔的未蚀变白云岩致密。次生富集过程，即成矿的晚期，流体的性质发生变化，由原来的碱性环境转化中性至弱酸性，地层水、大气水、地下水混合的流体与早期形成的强蚀变白云岩或矿石进行物质交换，蚀变白云岩在弱氧化条件下受弱酸性流体的淋滤，计算结果表现为 CaO、MgO 的大量带出特征。由于围岩主体为碳酸盐岩，早期形成的蚀变碳酸盐岩中的 CaO、MgO 被淋滤造成体积明显亏损，残留于原地的其它组分（如 Al_2O_3、Fe_2O_3 等）得到明显的富集，导致计算结果显示组分强烈带入的假象。

小 结

（1）银厂坡银矿床成矿流体属 NaCl-$MgCl_2$-H_2O 体系。该矿床属中低盐度、中低温浅成热液银多金属矿床。

（2）银厂坡银矿床银的富集至少经历了两阶段，即银的原生富集和银的次生富集，两者都与碳酸盐化有较密切的关系，其中前者为银矿床形成的重要机制。

（3）质量平衡计算表明，原生富集过程，主成矿元素 Ag、Pb、Zn 等为明显从外来成矿流体带入围岩中的元素，其中以 Ag 和 Pb 带入幅度最大。主量元素的带入与带出均不明显。稀土元素总体呈带入趋势；次生富集阶段，组分迁移表现为 CaO、MgO 的大量带出为特征。由于围岩主体为碳酸盐岩，CaO、MgO 被淋滤造成体积亏损明显，残留于原地的其它组分，如 Al_2O_3、Fe_2O_3、 FeO、K_2O、P_2O_5、REE 等得到明显富集，导致计算结果显示组分强烈带入的假象。

（4）从银的原生富集与次生富集过程中可以看出，两个过程中所经历的物化条件不一样，原生富集为一中-碱性条件下略为还原的环境下，成矿流体作用于围岩，使银发生富集。而银的次生富集则是在原生富集期后的弱酸性氧化条件下流体与围岩及先期形成的矿石发生水岩反应的结果。