

甘肃白银厂折腰山 VMS 矿床蚀变带元素迁移 及定量计算*

田光礼¹, 陈守余^{1,2**}, 董凯¹, 赵江南^{1,2}, 覃伟¹, 陈俊霖¹

(1 中国地质大学资源学院, 湖北 武汉 430074; 2 中国地质大学地质过程与矿产资源国家重点实验室, 湖北 武汉 430074)

摘要 折腰山矿床是甘肃省白银厂矿田内最典型的火山成因块状硫化物(VMS)矿床, 赋矿围岩主要为奥陶纪石英角闪凝灰岩, 属于 F II 类流纹岩, 为弧后环境的产物, 在海底对流循环成矿作用过程中, 遭受强烈的热液改造, 形成了多种类型的蚀变。文章将折腰山矿床蚀变围岩分为弱蚀变带→绢云母硅化带→绿泥石化带→矿化带, 利用蚀变趋势图解和质量迁移计算等方法, 定量揭示了热液蚀变过程中元素的迁移规律。研究表明: ①从弱蚀变带→矿化带, 蚀变强度逐渐增大, 主量元素 P、Mn 有一定活动性, 二者的迁移量分别为-8.8%~8.8% 和-1.8%~9.9%, 但迁移趋势不规律; Si 迁移量变化范围较大, 为-16.2%~83.73%; Na、Ca、Sr 大量迁出, 其中 Na、Ca 最大迁出量分别可达-3.11% 和-2.71%; Mg、Fe 依次迁入, 并在绿泥石化带中达到最大值 9.49% 和 69.73%; K 在绢云母化带中迁入量出现峰值 1.6%, 其后逐渐迁出, 最大可达-2.22%; Rb 的迁移行为与 K 一致; ②高场强元素 Nb、Ta、Zr、Hf 等在热液蚀变过程中相对保持惰性; Al、Ti 及 Y 表现为弱活动性; ③主要成矿元素 Cu 随蚀变强度的增大, 其迁入量有递增的趋势, Pb、Zn 在矿化带中迁入, 其余各带均为迁出; ④热液活动过程中, SiO₂ 活化再沉淀, 形成硅化蚀变; K 的迁入形成绢云母化, 并消耗了 H⁺, 使热液酸度减小; Mg、Fe 的迁入在还原环境下形成绿泥石化, 并伴随金属硫化物的沉淀。因此, 折腰山矿床中的绿泥石化可能是导致矿质发生沉淀的重要蚀变作用, 其在勘查工作中可以作为寻找 VMS 矿体的重要标志。

关键词 地质学; VMS 矿床; 热液蚀变; 元素迁移; 质量计算; 白银厂; 甘肃

中图分类号: P618.41; P614

文献标志码: A

Elements migration and mass change calculations in alteration zones of Zheyaoshan VMS deposit, Baiyinchang, Gansu Province

TIAN GuangLi¹, CHEN ShouYu^{1,2}, DONG Kai¹, ZHAO JiangNan^{1,2}, QIN Wei¹ and CHEN JunLin¹

(1 Faculty of Earth Resources, China University of Geosciences, Wuhan 430074, Hubei, China; 2 State Key Laboratory of Geological Processes and Mineral Resources, China University of Geosciences, Wuhan 430074, Hubei, China)

Abstract

The Zheyaoshan deposit is the most typical volcanogenic massive sulfide (VMS) deposit in Baiyinchang ore-field, Gansu Province. The deposit mainly occurs in the Ordovician quartz keratophyre tuff, which belongs to the F II - type rhyolite, and originated from a back-arc tectonic setting. In the process of seafloor convection circulation mineralization, the rocks suffered from intense hydrothermal transformation which resulted in many types of alteration. In this paper, the altered rocks in Zheyaoshan deposit are subdivided into least-altered zone, sericitization-silicification zone, chloritization zone and mineralization zone. By means of migration trend diagram and mass change calculation,

* 本文得到中国地质调查局项目(编号: 12120114050101)资助

第一作者简介 田光礼, 男, 1992 年生, 硕士研究生, 矿产普查与勘探专业。Email: 1782411481@qq.com

** 通讯作者 陈守余, 男, 1982 年生, 教授, 长期从事矿产综合勘查与定量评价的教学与科研工作。Email: 45321870@qq.com

收稿日期 2018-01-02; 改回日期 2018-04-26。张绮玲编辑。

tion, the authors quantitatively interpret the migration regularity of elements in the process of hydrothermal alteration. Some conclusions have been reached: ① The alteration intensity gradually increases from least-altered zone to mineralization zone. Major elements P, Mn show some activity with a variation from -8.8% to 8.8% and from -1.8% to 9.9% respectively but have irregular migration trend; Si has a diverse migration, which ranges from -16.2% to 83.73% of the mass; Na, Ca, Sr are strongly depleted, Na and Ca have been lost by -3.11% and -2.71%; Mg, Fe move in gradually and have gain as much as 9.49% and 69.73% in the chloritization zone; K shows a peak value of 1.6% in sericitization zone, and then gradually moves out by -2.22% in late hydrothermal alteration zone, the migration behavior of Rb is consistent with that of K; ② High field strength elements (e. g., Nb, Ta, Zr and Hf et al.) behave relatively inertly in the process of hydrothermal alteration; Al, Ti and Y are characterized by slight activity; ③ Metallogenic element Cu has a tendency of increasing enrichment following increasing alteration intensity, Pb, Zn are enriched in the mineralization zone but are leached out in other alteration zones; ④ During the hydrothermal alteration, SiO_2 experiences a process of activation and precipitation, then forms the silicification alteration; The gain of K forms sericitization and consumes the H^+ , resulting in the decrease of hydrothermal acidity; And the gain of Mg, Fe forms chloritization under reductive environment, along with the metal sulfide precipitation in the same time. Therefore, chloritization in Zheyaooshan deposit is an important alteration type that may give rise to mineral precipitation, and can hence be used as a significant symbol of VMS orebodies in the exploration.

Key words: geology, VMS deposit, hydrothermal alteration, element migration, mass change calculation, Baiyinchang, Gansu Province

火山成因块状硫化物 (Volcanogenic Massive Sulfide, 简称 VMS) 矿床是世界上 Cu、Pb、Zn 和 Au 等金属的重要来源。该类矿床主要由与海底热液对流有关的富金属流体形成, 空间上与海相火山岩关系密切 (Sillitoe, 1982; 安伟等, 2003)。在 VMS 矿床成因理论研究中, 海底热液对流循环成矿作用是国内外研究的重要方面 (Hou et al., 2008; 侯增谦等, 2003), 热液蚀变岩筒和下部浸染状矿体的存在便是该成矿作用的直接证据。典型的蚀变岩筒实际上代表了热液流体的上升通道, 是成矿作用、成矿环境变化过程的反映 (侯可军等, 2006)。在此过程中, 主量元素的变化直接体现在蚀变矿物组合的变化上, 而微量元素的变化则反映了热液交代微观作用 (Warren et al., 2007; Whitbread et al., 2004)。因此, 探讨有关热液蚀变系统的矿物组合特征、地球化学特征及元素迁移行为, 有利于提高对成矿作用过程的认识。

甘肃省白银厂折腰山矿床位于北祁连加里东褶皱带的东延部分 (李文渊等, 2006), 是白银矿田内最重要的 VMS 矿床之一, 矿体主要产于奥陶世石英角斑凝灰岩中。受海底火山喷流沉积作用及热液蚀变作用的控制, 折腰山蚀变岩筒平面上呈椭圆形, 具明显的水平分带 (李向民等, 1998)。蚀变类型主要有绿泥石化、绢云母化、硅化、黄铁矿化、绿帘石化等, 以及赤铁矿化、黄钾铁矾化、高岭土化等次生蚀变。

宋叔和 (1955; 1957)、胡惠民 (1959) 等很早就对区内矿床地质特征有过详细的报导, 并注意到绿泥石化、绢云母化、重晶石化等不同蚀变类型对不同类型矿床的指示意义, 指出绿泥石化与黄铁矿型铜矿 (即 VMS 矿床) 的成矿作用关系最为密切, 绿泥石化一般与矿体相伴产出, 是蚀变岩筒分带的指示标志。之后一些学者 (李向民等, 1998; 廖时理, 2014) 对白银厂矿田内蚀变岩筒作了较为系统的对比研究, 揭示了折腰山 Cu-Zn 型矿床与小铁山 Pb-Zn-Cu 型矿床的蚀变岩筒在形态、分带和蚀变矿物组合上的差异; 并指出各类型蚀变带中元素种类及程蚀变度的变化规律, 即总体上由外围向矿体随蚀变强度逐渐变大, MgO 、 K_2O 和 FeO 增加, 而 Na_2O 降低。杜泽忠等 (2014a; 2014b)、梁婉娟 (2013) 和甄世军 (2013) 则对区内重晶石化、绿泥石化、绢云母化等蚀变类型分别作了详细论述, 进一步总结了不同蚀变类型对矿床成因或成矿作用过程的指示及其找矿意义。本文基于前人对区内热液蚀变系统的研究基础, 通过野外地质、岩芯观察及室内显微鉴定, 结合折腰山矿床下盘矿化热液蚀变的分布特征和蚀变矿物组合, 从热液蚀变过程中元素地球化学行为的角度出发, 利用 Grant 质量迁移估算法, 探讨了折腰山矿床多阶段热液叠加蚀变过程中元素迁移的继承性特征及其对成矿作用的指示意义。

1 区域地质背景

白银矿田折腰山矿床大地构造位于北祁连构造带东段,北为老虎山弧后盆地和阿拉善地块,南侧依

次为俯冲的增生杂岩体和中祁连地块,各构造单元之间均为规模大的断裂带,自北向南发育弧后盆地、岛弧、俯冲杂岩和消减洋壳残片等不同的构造单元,构成一个完整的弧沟盆系统(邬介人, 1992)(图1a)。根据板块构造理论研究认为,北祁连造山带为早古

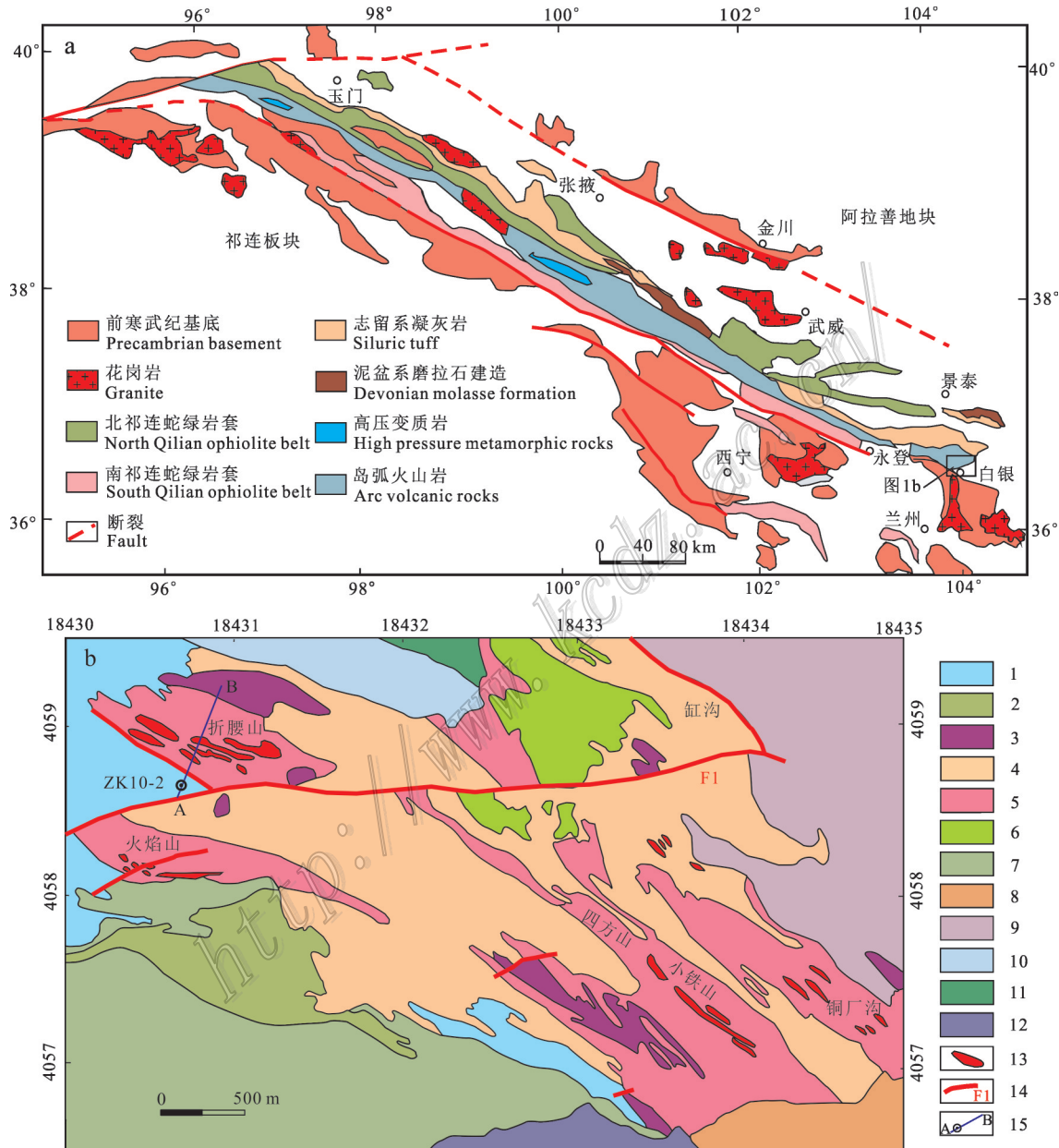


图1 北祁连大地构造位置图(a, 据 Song et al., 2009 修编)及甘肃白银厂矿田地质图(b, 据傅鹏等, 2016 修编)

1—硅质千枚岩; 2—辉长岩; 3—石英钠长斑岩; 4—石英角斑凝灰质熔岩; 5—石英角斑凝灰岩; 6—角斑岩;
7—绿片岩、千枚岩; 8—千枚岩、变质砂岩; 9—角斑岩、酸性凝灰岩、绿片岩; 10—千枚岩、细碧岩;
11—酸性凝灰岩、绿片岩; 12—细碧凝灰岩、硅质岩; 13—矿体; 14—断层; 15—勘探线及钻孔

Fig. 1 Map showing a schematic map of tectonic position of northern Qilian (a, modified after Song et al., 2009) and geological sketch map of Baiyinchang orefield in Gansu Province (b, modified after Fu et al., 2016)

1—Siliceous phyllite; 2—Gabbro; 3—Quartz albitophyres; 4—Quartz keratophyre tuffaceous lava; 5—Quartz-keratophyre tuff; 6—Keratophyre;
7—Green schist, phyllite; 8—Phyllite, metamorphic sandstone; 9—Keratophyre, acidic tuff rock, green schist; 10—Phyllite, spilite;
11—Acidic tuff, green schist; 12—Apatite tuff, silicalite; 13—Orebody; 14—Fault; 15—Exploration line and drill hole

生代北祁连洋构造演化的结果,自元古代以来,先后经历了大陆裂谷、海底扩张、俯冲消减、弧后扩张、弧-陆碰撞、陆-陆碰撞和陆内推覆造山等构造运动(夏林圻等, 1995; 李文渊, 2004)。

区域内地层以古生界变质火山-火山碎屑岩组合的分布最为广泛,总体呈狭窄的北西-南东向带状分布,并以上古生界为主,之后的地层作为上覆盖层产出。白银厂矿田内地层则以奥陶纪火山岩为主,其在平面上呈椭圆形分布,中间以酸性石英角斑质火山岩为主,边缘为基性细碧质火山岩和少量的中性角斑质火山岩,组成了双峰式火山岩套。

北祁连区域构造极其复杂,以 NWW-NW 向右行走滑断裂为主,规模较大、分布密集,是继早古生代以来的一组岩石圈级断裂系统,为区内主要构造单元的分界线。北祁连成矿带内众多矿床与区域深大断裂密切相关,矿区(点)一般位于断裂带内或断裂的两侧(贾群子等, 2007)。白银厂矿田内断裂构造以 NEE 向和 NW 向为主,其中 NEE 向断裂中规模最大的是 F1,其东起房子沟,经极洞峡,向西与 NW 向大断裂相交,长度约 20 km,倾向 SE,倾角约 60°~80°。断层宽 1~4 m,两旁的破碎带宽可达 10~20 m,属于平移断层,为成矿后断裂,也为折腰山矿区与火焰山矿区的分界线。NW 向断裂主要分布于矿田的西南部,规模较大,长度约 18 km,倾向 NE。

北祁连产出各种类型的火山岩和侵入岩,其中以古生代中酸性岩类分布最为广泛。白银地区的侵入岩也以中酸性岩为主,岩石类型主要为各类花岗岩、石英闪长岩等,在矿床内均见有酸性的石英钠长斑岩侵入于地层中,许多呈岩株状产出的较小花岗岩类岩体内具良好的金铜矿化(廖时理, 2014)。

在北祁连成矿带的构造-岩浆演化过程中,发生了较为复杂的成矿作用,形成了极为丰富的矿产资源。区域内产出矿床类型主要有以 Cu-Pb-Zn 为元素组合的 VMS 矿床、铜镍硫化物岩浆矿床、热液型-构造蚀变岩型铜金矿床、喷流沉积型铅锌矿床等。白银厂铜多金属矿床为区域上最为典型的 VMS 矿床,矿田内已探明的工业矿床共 5 个,分别为折腰山大型 Cu-Zn 矿床、火焰山中型 Cu-Zn 矿床、铜厂沟小型 Zn-Pb-Cu 型矿床、小铁山大型 Pb-Zn-Cu 型矿床及四个圈 Pb-Zn-Cu 型矿床(图 1b)。

2 矿床地质特征

2.1 矿床特征

折腰山矿床是白银矿田 5 个矿床中规模最大的一个,矿带长 1150 m,总厚 250~300 m,矿带走向 NW—SE,倾向 SW,倾角较陡。共有近 200 个矿体,铜储量约 89 万吨。其赋矿岩层为石英角斑凝灰岩,属于第 II 喷发亚旋回火山岩的石英角斑岩类组合(姜福芝等, 1992),酸性凝灰岩和熔岩中发育有大面积的集块角砾岩。受火山喷发中心控制,折腰山和火焰山矿床就分布于火山中心附近,且在石英角斑凝灰岩中伴随有巨大的矿化蚀变岩带,属于矿田内主要的矿化蚀变中心及火山喷发中心之一。

折腰山矿床主矿体为露天开采,矿体品位一般东富西贫,东部矿体厚大,倾角较陡,多呈透镜状集合体,西部矿层变薄,且多分支复合,形状复杂,倾角较缓,多呈脉状。矿体一般是上部和中间部位厚度大,向深部和上、下盘有分支尖灭的趋势。矿体产状与围岩一致,沿走向和倾向均有断续再现现象(图 2)。

矿石矿物主要为黄铁矿、黄铜矿、闪锌矿及方铅矿等,局部见砷黝铜矿、斑铜矿、辉铜矿、铜蓝等,金属矿物含量 50%~80% 不等。矿石结构主要有自形粒状结构、半自形粒状结构、他形粒状结构、共结边结构、浸(溶)蚀结构、交代残余结构、固溶体分离结构、压碎结构等。根据金属矿物含量及矿石组构特征,可分为致密块状矿石和浸染状矿石。具有明显的水平和垂直分带特征,在水平上表现为矿体的中心部位以致密块状含铜黄铁矿矿石为主,矿体的两侧矿石开始向浸染状铜铅锌矿石过渡;垂向上表现为上部以致密块状矿石为主,下部则为浸染状、网脉状矿石。浸染状矿体又分为 2 种:一种为网脉状浸染矿体,以铜矿化为主,位于黄铁矿、黄铜矿块状矿体之下;另一种为稀疏浸染状矿体,产于块状矿体的上、下盘,并与围岩呈渐变过渡。

2.2 围岩蚀变及分带

折腰山矿床围岩蚀变主要呈筒状产出,蚀变原岩为石英角斑凝灰岩夹石英角斑岩。经地表蚀变填图及钻孔验证,折腰山蚀变岩筒平面上(标高 1800 m 以上)呈 NW 向延展的长约 1350 m、宽约 500 m 的不规则闭合椭圆体,垂向上呈 NW 向陡倾的筒状体延伸至 1115 m 标高以下,控制垂深达 800 m,是白银矿田最大的蚀变岩筒(图 2、图 3)。由于后期强烈的区

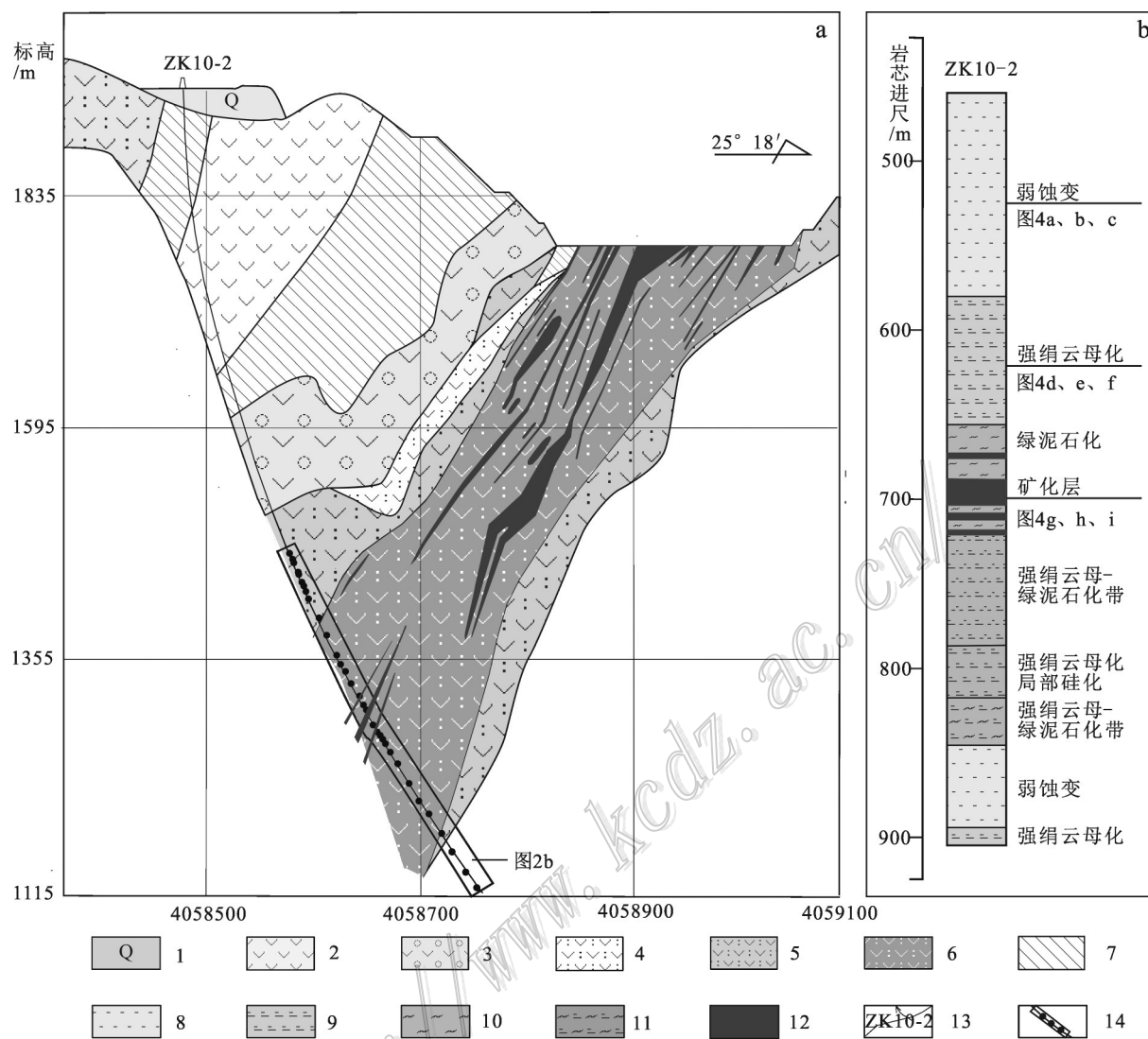


图2 折腰山矿床10号勘探线地质剖面图(a)及ZK10-2柱状蚀变剖面图(b)(据廖时理,2014修编)

1—第四系;2—石英角斑岩;3—含角砾石英角斑凝灰岩;4—石英角斑凝灰岩熔岩;5—弱蚀变石英角斑凝灰岩;6—强蚀变石英角斑凝灰岩;7—(砂质)千枚岩;8—弱蚀变带;9—强绢云母化;10—绿泥石化;11—强绢云母+绿泥石化;12—矿(化)体;13—钻孔及编号;14—取样位置

Fig. 2 Geological section along No. 10 exploration line (a) and columnar alteration section of ZK10-2 (b) in Zheyao-shan deposit (modified after Liao, 2014)

1—Quaternary; 2—Quartz keratophyre; 3—Brecciated quartz keratophyre tuff; 4—Quartz keratophyre tuff lava; 5—Least-altered quartz keratophyre tuff; 6—Strongly altered quartz keratophyre tuff; 7—(Sandy) phyllite; 8—Least altered zone; 9—Strong sericitization; 10—Chloritization; 11—Strong sericitization+ chloritization; 12—Orebody or mineralized body; 13—Drill hole and its serial number; 14—Sampling point

域变质-变形作用,蚀变岩筒遭受到了一定的改造作用(李向民等,1998)。折腰山与火焰山矿床被NEE向F1大断裂切割为2个独立的矿床,但其处于褶皱的轴部。宋叔和(1991)指出,由于构造运动或地表侵蚀对矿床的改造作用,在研究这类矿床的成矿过程时,必须先研究清楚赋矿岩石顺序和蚀变分带。

折腰山矿床10号勘探线的ZK10-2钻孔岩芯观察表明,矿体的赋矿围岩均发生不同程度、不同类型的蚀变,且分带明显。自上部至矿化中心,分别见硅化、弱绢云母化、强绢云母硅化、绿泥石化+黄铁矿化,近矿主要发育绿泥石化及强绢云母化组合,矿化类型主要为浸染状、纹层状的黄铁矿化、黄铜矿化;至下部远离矿化中心,与上部呈近似对称的蚀变分

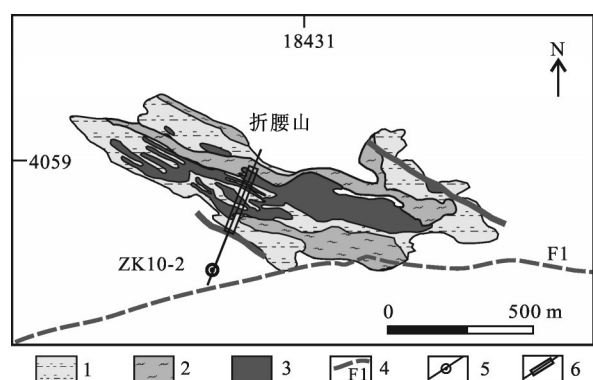


图3 折腰山矿床蚀变分布特征(据廖时理,2014修编)

1—绢云母硅化带;2—绿泥石化带;3—矿化带;4—断层;5—勘探线及钻孔;6—取样位置地表投影

Fig. 3 The distribution of alterations in Zheyao Mountain deposit (modified after Liao, 2014)

1—Sericitization-silicification zone; 2—Chloritization zone; 3—Mineralization zone; 4—Fault; 5—Exploration line and drill hole; 6—Surficial projection of sampling point

带。钻孔 ZK10-2 基本反映了蚀变岩筒下部横向上的蚀变分带情况。因此,本文结合野外工作、室内和前人研究,就蚀变分带问题,将折腰山矿床的蚀变矿物组合归为以黄铁矿化为主的组合、以绿泥石为主的组合及以绢云母石英为主的 3 类组合,分别将其分为矿化带、绿泥石化带和绢云母硅化带,其中矿化带和绿泥石化带分布于蚀变岩筒的中心部位,块状和网脉状、浸染状矿体均产于该带中,绢云母硅化带则主要分布于绿泥石化带的外侧。其外围逐渐转变为弱蚀变带和未蚀变带。各蚀变带特征如下:

弱蚀变带:位于蚀变岩筒外带,该带原岩主要为石英角斑质凝灰岩,为矿体的围岩。岩石一般呈灰白色-灰绿色,但因后生变化和蚀变作用不同,其颜色也不同,风化面常呈铁染的棕黄色-棕褐色,斑状结构,块状构造。斑晶以钠长石、斜长石、石英为主,次为角闪石,粒度 0.2~0.5 cm,含量达 20% 以上(图 4a);基质含量占 70% 以上,一般呈霏细、细晶和玻屑凝灰结构,成分主要为石英、长石和绢云母。岩石大多遭受过弱蚀变作用,呈溶蚀结构,蚀变为次生石英、绿泥石、绢云母、绿帘石、碳酸盐类等,偶尔见细粒黄铁矿化(图 4b、c)。

绢云母硅化带:位于蚀变岩筒中带,与成矿关系密切,以绢云母化、硅化为主要蚀变类型,局部可见黄铁矿化。原岩的矿物组分、结构、构造均被强烈改

变。绢云母呈鳞片状、条带状集合体产出,具明显的重结晶和定向排列(图 4d、e),使岩石具有良好的片状构造。绢云母首先交代基质中的细粒或霏细状长石,继而交代长石晶屑或斑晶,有时可见长石斑晶全部被绢云母和石英交代殆尽所呈现的假象结构(图 4f);离矿体越近,绢云母化作用愈强,远离矿体绢云母化则逐渐减弱。石英斑晶(或晶屑)大都保留下来,并有不同程度的细粒化、透镜化(李向民等,1998)。当绢云母化、硅化和黄铁矿化相伴产出时,常可见浸染状铜矿化。

绿泥石化带:位于蚀变岩筒中心部位,与成矿作用关系最为密切,大部分块状矿体和网脉状矿体均产于其中。绿泥石化蚀变强烈,原岩结构已不复存在,长石斑晶蚀变殆尽,石英斑晶少量残留并细粒化(图 4g、h、i),一般在块状矿体的顶部及其上、下盘围岩中发育,远离矿体,绿泥石化逐渐减弱,蚀变范围 2~50 m。当伴随碳酸盐化、硅化时,则含矿性更好,铜、铅、锌较富集。因此,强绿泥石化的核心部位指示了铜矿体赋存的重要位置。

矿化带:位于蚀变岩筒中心部位,绿泥石化带内侧或与绿泥石化带交错,主要以黄铁矿化为标志,其富集并不能直接说明下部矿体的大小贫富,但能间接的说明其附近有黄铁矿矿体或含铜黄铁矿矿体,为间接找矿标志。

3 样品采集与测试

样品全部采自于折腰山矿床 10 号勘探线的 ZK10-2 钻孔(图 2),其开孔倾角 88°,孔深 950.40 m。共见到 2 层矿体,分别位于 688.80~699.30 m 和 709.25~711.35 m,矿石 Cu 平均品位分别为 0.99% 和 0.48%。取样位置位于 500~860 m 之间,进行详细的钻孔岩芯观察描述后,分别选取各蚀变带或矿化带的新鲜样品,加工前先切掉氧化膜。样品均磨制成薄片后在镜下进行矿物鉴定,为进一步筛选各蚀变带的典型样品。

样品使用 RM 200 砂浆研磨机(磨具材料为铬钢)研磨至 200 目以下,预加热至 100℃ 和 1000℃,分别去除自由水和结晶水,直到样品达到恒重,以获得其烧失量(LOI)。地球化学样品测试由中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所完成,常量元素采用 X 荧光光谱法(XRF)测定,所用仪器型号为荷兰帕纳科公司 Axios 波长色散 X 射线荧光光谱

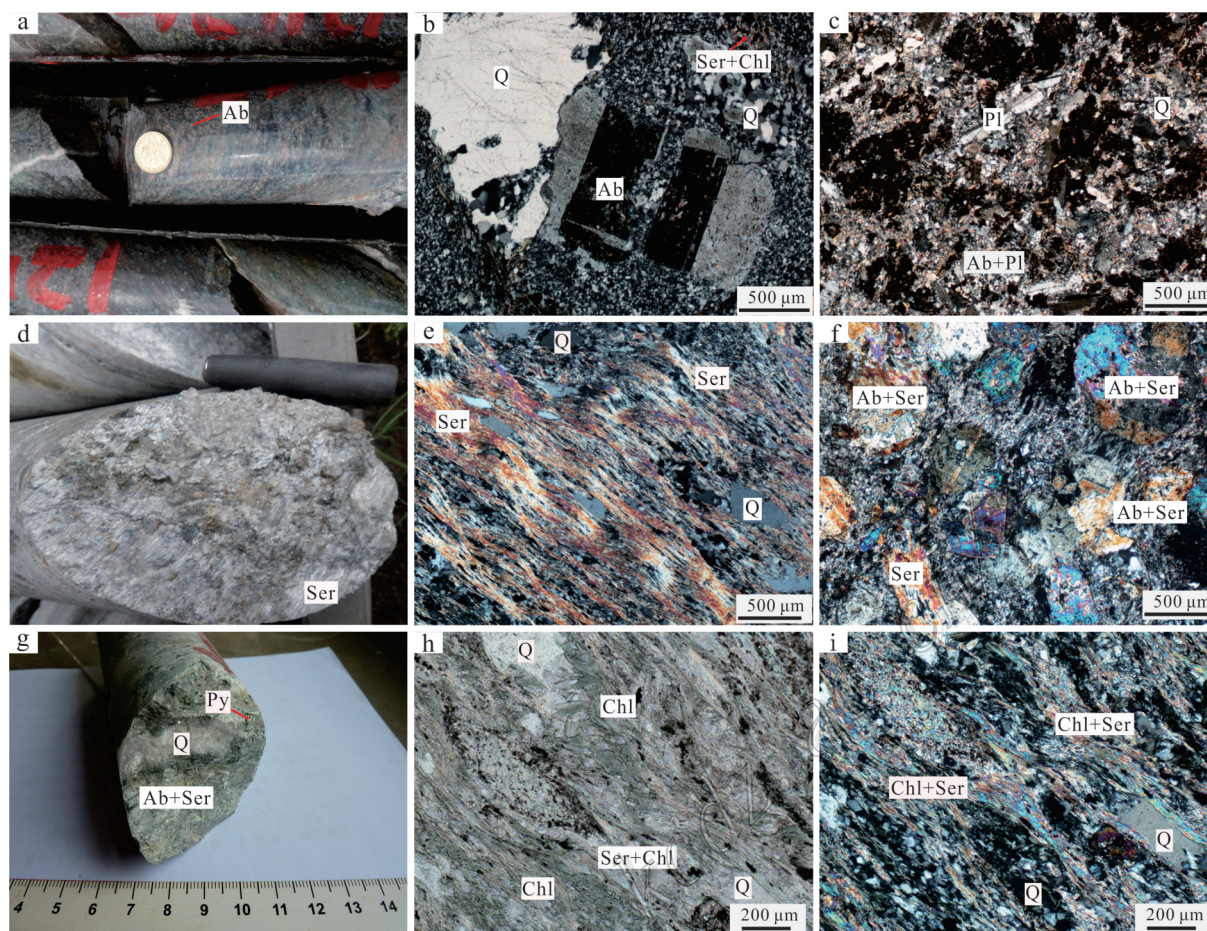


图4 折腰山矿床典型蚀变岩手标本及显微镜下照片

- a. 弱蚀变石英角斑凝灰岩, 灰白-灰绿色, 因长石风化呈浅棕褐色, 斑状结构, 块状构造; b. 弱蚀变岩, 斑状结构, 斑晶为石英和钠长石, 石英呈他形粒状、尖棱角状, 含量20%; 钠长石1~2 mm, 短柱状, 较宽的双晶带, 含量10%, 基质为长英质, 弱绢云母化, 正交偏光; c. 弱蚀变岩, 斑状结构, 斑晶主要为斜长石、钠长石及细粒石英, 斜长石呈长柱状, 含量为20%; 基质为细晶长英质矿物(40%), 弱绢云母化, 暗色无晶型的矿物可能为褐铁矿(25%), 正交偏光; d. 绢云母硅化带, 可见定向排列的鳞片状绢云母; e. 绢云母化和硅化, 见丝绢、鳞片状绢云母, 定向排列, 含量达50%, 含他形细粒石英, 含量约30%, 可见少量黄铁矿化, 正交偏光; f. 强绢云母化, 可见绢云母交代钠长石、斜长石, 长石仍保留部分晶形呈溶蚀结构和假象结构, 可见硅化的次生石英, 正交偏光; g. 绿泥石化带, 岩石中主要成分为绿泥石、绢云母和石英, 因绿泥石较多而呈灰绿色, 可见黄铁矿化; h, i. 绿泥石化, 见鳞片状绿泥石, 夹绢云母, 定向排列, 含量达40%, 见长石骸晶及石英颗粒, 含量约30%, 长石几乎全部蚀变为绿泥石和绢云母(h—单偏光, i—正交偏光)

Q—石英; Ab—钠长石; Pl—斜长石; Ser—绢云母; Chl—绿泥石

Fig. 4 Typical hand specimen and microscopic images of altered rocks in Zheyaoshan deposit

- a. Least-altered quartz keratophyre tuff with grayish white-grayish green, or light tan because of the weathered feldspar; porphyritic texture and massive structure; b. Least-altered rocks with porphyritic texture. Phenocrysts are quartz and albite; Quartz is of 20% content with allogeneic granular and sharp angular forms; Albite with stout prismatic and wide twin bands is about 1~2 mm in grain size and 10% in content; Matrix is felsic with weak sericitization (crossed nicols); c. Least-altered rocks with porphyritic structure. Phenocrysts are mainly plagioclase, albite and fine-grain quartz; Matrix consists of fine crystalline felsic mineral (40%), with weak sericitization; The melanocratic amorphous mineral may be limonite (25%) (crossed nicols); d. Sericitization-silicification zone, with scaly sericite that shows directional arrangement; e. Sericitization and silicification with up to 50% of silky, scaly sericite that shows directional arrangement; There are about 30% of granule xenomorphic quartz and some slight pyritization in it (crossed nicols); f. Intensive sericitization; The albite and plagioclase are replaced by sericite, but primary feldspar phenocryst morphology is retained so that the dissolution and pseudomorphic structure can be seen; There is also some silicified secondary quartz (crossed nicols); g. Chlorinated rocks mainly consist of chlorite, sericite and quartz, showing grayish green on account of the dominated chlorite in it, with some pyritization; h & i. Chlorinated rocks with up to 40% scaly chlorite and some sericite that show directional arrangement; There are also about 30% feldspar skeleton crystals and quartz particles in it; Feldspar has been almost entirely replaced by chlorite and sericite (h—plainlight; i—crossed nicols)

Q—Quartz; Ab—Albite; Pl—Plagioclase; Ser—Sericite; Chl—Chlorite

仪,选用 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 作为样品熔剂,在 1000°C 下进行熔融制片,插入约 10% 重复样,检验质量合格率为 100%。微量元素采用等离子体质谱法(ICP-MS)测定,所用仪器型号为美国 Thermo Jarrell Ash 公司生产的 POEMS III 型 ICP-MS。将样品粉末置于 105°C 的温度下干燥 12 小时后,准确称量 50 mg,放入聚四氟乙烯消解罐中,分别加入 1 mL 硝酸和氢氟酸;将消解罐置于不锈钢压力套中,加热至 190°C 保持至少 24 小时,取出冷却,打开消解罐,放在 140°C 加热板上进行初始干燥,然后加入 1 mL 硝酸继续蒸发干燥;加入 1 mL 硝酸、1 mL 超纯水和 1 mL 浓度为 1×10^{-6} 的内标溶液;再次封闭消解罐,置于热炉内加热至 190°C 至少 12 小时;最终将溶液转移到聚乙烯瓶中,加入 2% 的硝酸稀释至 100 g,摇匀后上机测试。在 ICP-MS 分析中,分析相对误差为 5%~10%。研究区不同蚀变分带样品主量、微量和稀土元素数据见表 1。

4 元素质量迁移及活动性

热液蚀变是引起岩石质量变化的主要原因之一,也是地球化学研究中最难量化的,因为它通常是已存的地球化学不均匀体的叠加变化(张可清等, 2002),某组分的含量变化不仅取决于开放过程中该组分的迁移程度,而且也受其他组分变化的控制,通常将体系开放前后物质组分含量直接进行元素迁移规律的讨论,并不是十分准确的。因此,消除其他组分迁移带来的影响,并定量计算其物质变化,是研究热液蚀变的主要内容。

4.1 Grant 方程简介

本文主要基于 Grant 方程对折腰山矿床不同热液蚀变中的元素迁移规律进行分析研究。Grant (1986) 在 Gresens (1967) 提出的有关岩石交代蚀变作用中的组分-体积变化关系的基础上,推导了蚀变岩成分变化的质量平衡方程。

根据质量守恒原理,在地质体系活动过程中,对同类岩石中发生蚀变前后的样品 O 和样品 A,有: $M^A = M^O + \Delta M$, 其中 M^O 、 M^A 和 ΔM 分别为蚀变前、后的岩石样品质量和质量迁移量。对于岩石样品中的任意组分 i, 有如下公式: $C_i^A M^A = (C_i^O + \Delta C_i) M^O$, 两侧分别除以 M^A , 有: $C_i^A = M^O/M^A (C_i^O + \Delta C_i)$, 式中 C_i^O 和 C_i^A 分别为蚀变前后组分 i 的质量分数, ΔC_i 为组分 i 的质量分数变化值, $\Delta C_i > 0$ 时, 组分 i 在变化过程中被带入; ΔC_i

< 0 时, 组分 i 被带出。地质体系活动过程中每一活动元素的 M^O/M^A 是恒定的, 而对于体系活动过程中的不活动组分, $\Delta C_i = 0$, 则有: $C_i^A = (M^O/M^A) C_i^O = k_i C_i^O$, 据此公式进行 C_i^A - C_i^O 图解投点, 得出不活动元素在图解上构成的穿过原点、斜率为 k_i 的直线, 即为地球化学等浓度线 (Isocon), 所有落在这条直线上的组分都没有发生迁移。因此, Grant (1986) 建议在进行等浓度线图解投图时, 如果发现一些组分能够拟合成一条穿过原点的直线, 那么这条直线可以作为 Isocon, 这些组分就是不活动组分。

4.2 不活动组分及原岩判别

质量迁移计算的前提是不活动组分的确定。由 Grant 方程可知, 无论是原岩还是蚀变岩中不活动不相容元素的投影点均可分布在同一线性回归线上或其附近, 且其元素比值均保持不变 (Maclean et al., 1987)。因此, 不活动元素及其比值之间的协变图解可用于变质岩或热液蚀变岩的原岩判别。大量研究表明, Al_2O_3 、Zr、Ti、Nb、Y 等高场强元素在热液蚀变和变质作用过程中保持惰性, 活性元素的迁入和迁出仅会引起这些惰性元素含量的变化, 因而这些惰性组分在新鲜岩石和蚀变岩中均表现出较好的线性关系 (Grant, 2005; Zheng et al., 2011; 郭顺等, 2013)。

本次研究将数据进行线性相关投点, 发现 Zr 与 Nb、Nb 与 Ta (图 5a、b), Zr 与 Hf、Zr 与 Ta (图 6a、b) 均具有较好的线性关系, Y 与 Ta 则在一定的范围内变化 (图 5c); 其中 Zr 与 Hf、Zr 与 Ta 的相关系数分别高达 0.99 和 0.79, 这表明 Zr、Hf、Ta 在热液蚀变过程中基本保持惰性, 可以作为质量迁移计算中的不活动组分, 且利用这些不活动组分对原岩性质进行区分是可信的。

应用 Zr/TiO₂-Nb/Y 岩石分类图解 (图 7a) (Winchester et al., 1977) 对样品数据进行投图, 显示出不同程度的蚀变石英角斑凝灰岩成分均位于流纹岩区内。Hart 等 (2004) 利用 $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{cn}} - \text{Yb}_{\text{cn}}$ 图解将与 VMS 矿床有关的流纹岩分为 4 种类型, 认为 F I ~ F IV 分别形成于不同深度的岩浆房和不同的物理化学环境, 因而其不同的地球化学性质可以区分岩石成因。本文样品投图 (图 7b) 表明, 折腰山矿床的赋矿围岩为 F II 型流纹质火山岩, 形成于弧后环境, 其岩浆来源深度为 10~30 km, 是地壳部分熔融的产物 (Hart et al., 2004)。

如前文所述, 不活动元素的含量变化是由于活

表1 折腰山矿床ZK10-2各蚀变带主量元素、微量元素及稀土元素含量

Table 1 Analysis results of major, trace and rare earth elements in altered rocks from ZK10-2 of Zheyaooshan deposit

组分	弱蚀变带				绢云母硅化带					绿泥石化带					矿化带				
	ZK2	ZK3	ZK5	ZK27	ZK7	ZK10	ZK22	ZK25	ZK28	ZK17	ZK18	ZK20	ZK21	ZK24	ZK12	ZK13	ZK14	ZK15	ZK19
	w(B)/%																		
SiO ₂	55.07	63.91	69.4	71.78	71.81	68.85	45.14	52.64	67.43	50.33	68.9	68	65.08	67.49	74.36	71.07	66.53	55.5	57.6
Al ₂ O ₃	16.23	15.07	15.58	13.11	12.56	13.30	16.44	18.14	14.20	6.98	14.71	12.81	14.60	13.57	11.31	10.04	12.92	8.75	12.70
K ₂ O	3.64	1.52	2.77	1.62	2.78	2.69	2.88	2.89	2.50	0.49	2.58	1.77	2.36	2.32	2.22	1.37	2.05	0.08	0.26
Na ₂ O	4.16	2.04	2.21	2.77	0.48	0.3	0.93	2.38	1.19	0.08	0.25	0.23	0.46	0.73	0.2	0.17	0.25	0.05	0.08
MgO	1.01	3.18	1.1	1.8	2.53	3.34	4.66	4.26	4.12	3.76	4.32	5.23	4.59	3.73	2.62	3.14	3.99	5.23	8.87
Fe ₂ O ₃	3.7	2.49	2.2	2.6	3.87	5.81	15.79	7.32	2.43	24.52	4.98	5.99	6.81	5.98	4.21	8.77	7.96	19.41	12.49
CaO	6.91	3.27	1.35	0.94	0.03	0.01	0.22	0.3	0.08	0.03	0.01	0.07	0.07	0.08	0.04	0.08	0.04	0.13	0.02
MnO	0.21	0.09	0.01	0.08	0.03	0.03	0.08	0.16	0.16	0.03	0.06	0.08	0.09	0.07	0.03	0.04	0.04	0.07	0.09
P ₂ O ₅	0.10	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.06	0.09	0.05	0.05	0.04	0.06	0.08	0.06	0.04	0.09	0.06	0.05	0.05
TiO ₂	0.34	0.20	0.23	0.20	0.17	0.23	0.51	0.49	0.23	0.17	0.22	0.32	0.42	0.28	0.23	0.34	0.27	0.31	0.19
LOI	6.7	6.65	3.77	4.45	4.99	5.07	11.7	10.05	7.2	11.8	3.98	4.63	5.39	5.66	3.42	4.62	4.84	8.98	6.39
总和	98.07	98.46	98.66	99.39	99.29	99.67	98.41	98.72	99.59	98.24	100.05	99.19	99.95	99.97	98.68	99.73	98.95	98.56	98.74
	w(B)/(μg/g)																		
Rb	73.50	40.50	55.60	26.80	46.20	42.70	47.80	49.10	38.90	7.40	38.20	26.80	36.40	38.40	35.50	20.40	32.40	1.30	4.10
Ba	840	220	390	310	630	610	180	500	310	80	900	410	470	510	610	370	540	30	90
Th	9.07	7.25	7.26	6.09	5.78	5.86	6.33	6.55	6.79	3.36	7.01	5.83	5.66	6.54	5.43	7.39	5.78	4.91	6.73
U	2.27	1.03	2.26	1.91	1.77	2.00	1.95	2.20	2.03	0.98	2.12	1.88	2.14	2.10	1.65	1.66	1.88	1.22	2.18
K	2.90	1.19	2.10	1.22	2.11	2.02	2.26	2.25	1.91	0.41	2.00	1.38	1.77	1.72	1.68	1.05	1.53	0.08	0.21
Ta	0.50	0.40	0.40	0.30	0.30	0.30	0.30	0.40	0.40	0.20	0.40	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.20	0.30
Nb	5.30	4.20	4.30	3.60	3.70	3.70	3.70	4.50	4.00	2.30	4.20	3.10	3.10	3.30	2.90	4.60	3.60	3.40	3.00
Sr	150	261	113	111	30	20	25	82	65	0.5	14	16	24	26	17	33	19	0.5	0.5
Zr	170	151	158	124	120	132	109	153	139	51	140	99	109	117	113	87	111	70	142
Hf	4.70	4.10	4.30	3.40	3.30	3.50	3.10	4.20	3.70	1.30	3.80	2.70	3.00	3.10	3.00	2.30	2.90	1.80	3.80
Ti	0.15	0.07	0.07	0.06	0.07	0.07	0.13	0.14	0.09	0.06	0.07	0.09	0.14	0.07	0.06	0.09	0.08	0.1	0.05
Y	18.8	14.5	16.4	17.5	12.4	14.4	20.9	23.5	18.2	12.4	19.1	17	17.1	15.6	10.6	17.9	16.4	11.8	15.5
La	17.90	16.20	15.90	12.90	13.30	9.90	17.80	13.50	12.30	11.40	18.60	12.10	12.80	11.60	13.90	20.70	13.30	15.40	9.60
Ce	35.3	31.4	30.2	24.6	24.4	18.9	32.4	26.1	25.1	20.8	34.2	22.8	24.7	22.4	25.8	39.8	24.1	27.6	16.7
Pr	3.92	3.43	3.27	2.82	2.7	2.17	3.72	3.08	2.97	2.34	3.82	2.58	2.94	2.54	2.83	4.39	2.72	3.11	1.86
Nd	13.3	11.7	11.5	10.2	9.1	7.8	13.5	11.5	10.6	8.3	13.3	9.4	10.9	9.5	9.8	15.1	9.7	11.2	6.7
Sm	2.67	2.32	2.27	2.19	1.8	1.63	3.04	2.66	2.32	1.74	2.75	1.95	2.41	2.1	1.89	2.87	2.1	2.47	1.46
Eu	0.76	0.65	1.16	0.58	0.25	0.24	0.52	0.65	0.28	0.17	0.22	0.34	0.32	0.31	0.24	0.43	0.28	0.23	0.16
Dy	2.72	2.25	2.29	2.42	1.63	1.91	3.00	3.38	2.60	1.66	2.75	2.30	2.49	2.12	1.61	2.71	2.18	1.93	1.84
Ho	0.6	0.48	0.51	0.54	0.38	0.44	0.65	0.74	0.57	0.37	0.59	0.52	0.53	0.47	0.34	0.57	0.49	0.39	0.44
Yb	2.15	1.82	1.93	1.88	1.57	1.74	2.17	2.5	2.03	0.98	2	1.63	1.86	1.75	1.51	1.59	1.72	1.12	1.89
Lu	0.37	0.31	0.35	0.31	0.27	0.31	0.37	0.42	0.36	0.15	0.35	0.28	0.31	0.29	0.25	0.26	0.29	0.17	0.34
Cu	69	1.00	5	34.00	617	50	2400	106	7	>10000	29	50	15.00	92	6	104	201	5260	5710
Pb	11	10	61	272	13	22	29	23	69	87	16	19	21	34	12	161	529	36	66
Zn	56	54	120	598	45	78	5990	3340	107	175	105	81	114	185	91	1200	1440	598	519
Al	43.00	57.52	63.03	61.87	94.74	97.45	95.30	84.37	87.69	99.62	97.86	97.74	96.29	93.69	97.42	98.15	97.97	99.28	99.54
CCPI	37.65	61.43	39.86	50.06	66.25	75.37	84.30	68.72	63.96	98.02	76.67	84.87	80.17	76.10	73.84	88.55	83.86	99.48	98.43
Sr	150	261	113	111	30	20	25	82	65	0.5	14	16	24	26	17	33	19	0.5	0.5

注: $AI=100 \times (w(MgO) + w(K_2O)) / (w(MgO) + w(K_2O) + w(Na_2O) + w(CaO))$ (据 Haeussinger et al., 1993; Ishikawa et al., 1976), $CCPI=100 \times (w(MgO) + w(FeO)) / (w(MgO) + w(FeO) + w(Na_2O) + w(K_2O))$ (据 Large, 2001a)。

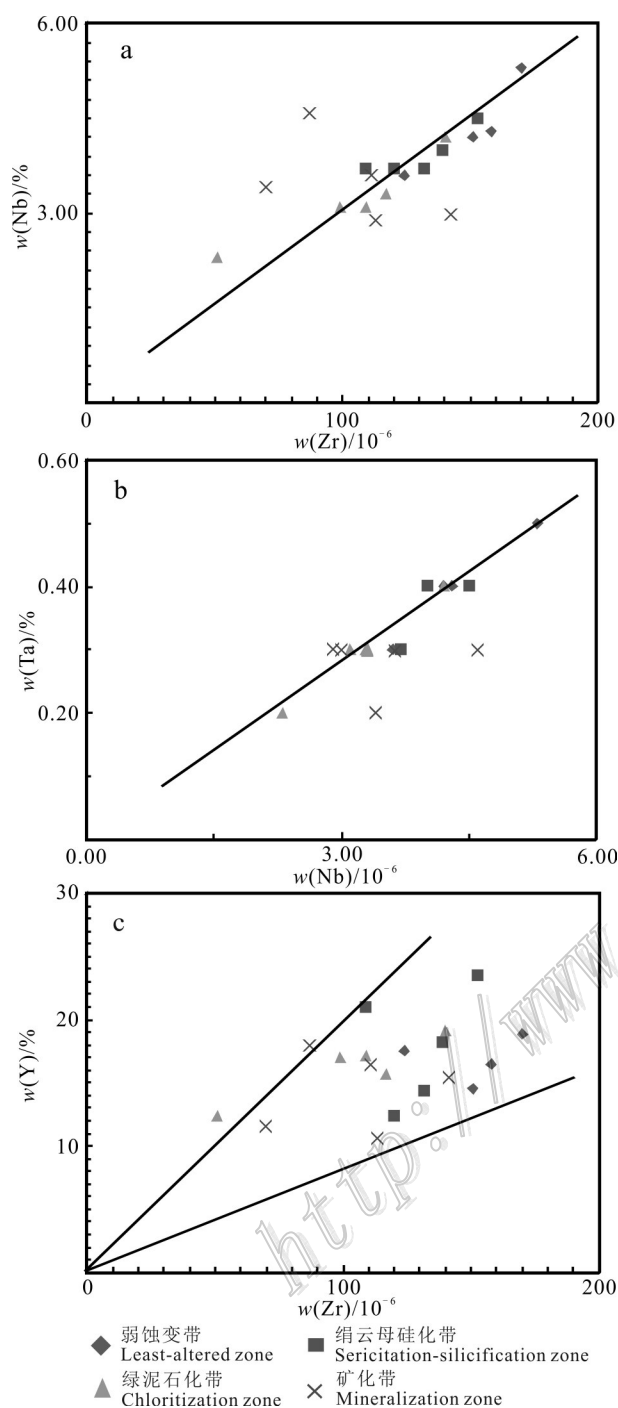


图 5 折腰山矿床蚀变岩高场强元素二元投影图

(据 Maclean et al., 1987)

Fig. 5 Plots of high field strength elements for altered rocks in Zheyaoshan deposit (after Maclean et al., 1987)

性组分的质量迁移引起的,即活动元素的迁入或迁出会引起“稀释”或“浓缩”效应,但不活动元素在岩石中仍表现出较好的线性关系(Campbell et al., 1984)。对于均匀原岩蚀变形成的一系列样品,若蚀

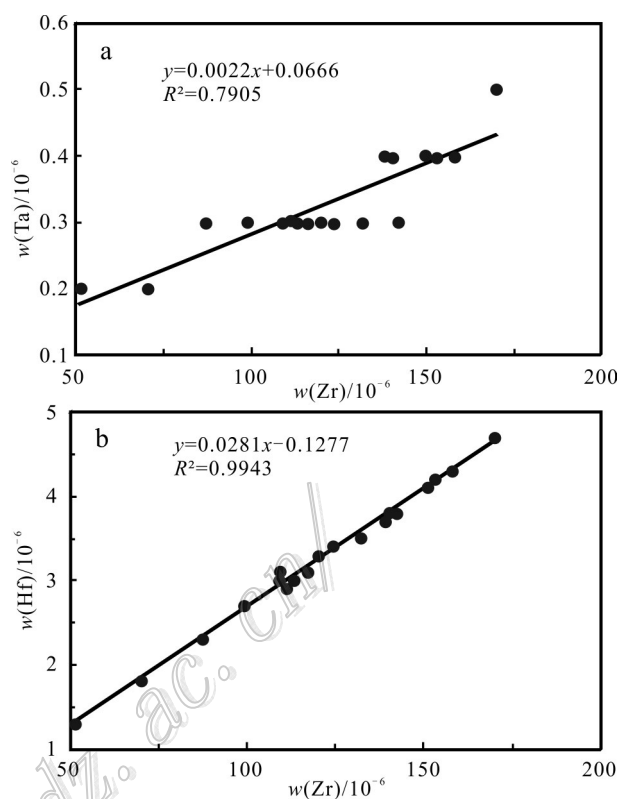


图 6 折腰山矿床蚀变岩高场强元素二元线性图解

(据郑远川等, 2010; 王翠云等, 2012)

Fig. 6 Binary linear diagrams of high field strength elements for altered rocks in Zheyaoshan deposit (after Zheng et al., 2010; Wang et al., 2012)

变过程中净加入的质量越多,则不活动元素的浓度越小(即被“稀释”),那么在不活动元素二元线性图解中,投影点距坐标原点就更近,反之亦然。基于此,若以不活动元素作为监视器(横坐标)(Maclean et al., 1987),以活动元素作纵坐标的蚀变趋势图解,便能直观表示活性元素质量迁移对不活动元素含量变化的影响:以连接原岩样品点和坐标原点的直线作为不活动元素的蚀变线(张可清等, 2002),若活动元素在蚀变过程中质量迁入,则蚀变岩样品点距坐标原点更近,且在蚀变线的左上侧,净加入的质量越多,其偏离蚀变线和原岩样品点越远,反之亦然。

根据区内所取围岩样品的原岩恢复结果,可将样品原岩视为均匀岩性单元。在 Al_2O_3 -Zr 和 TiO_2 -Zr 图解(图 8)中,蚀变最弱的岩石样品点和坐标原点构成一条明显的蚀变线。结果表明,在热液蚀变过程中,从弱蚀变带到矿化带,原岩成分的迁出呈递增趋势,即净质量的迁入递增,且由 Zr 与 Al_2O_3 的线性关

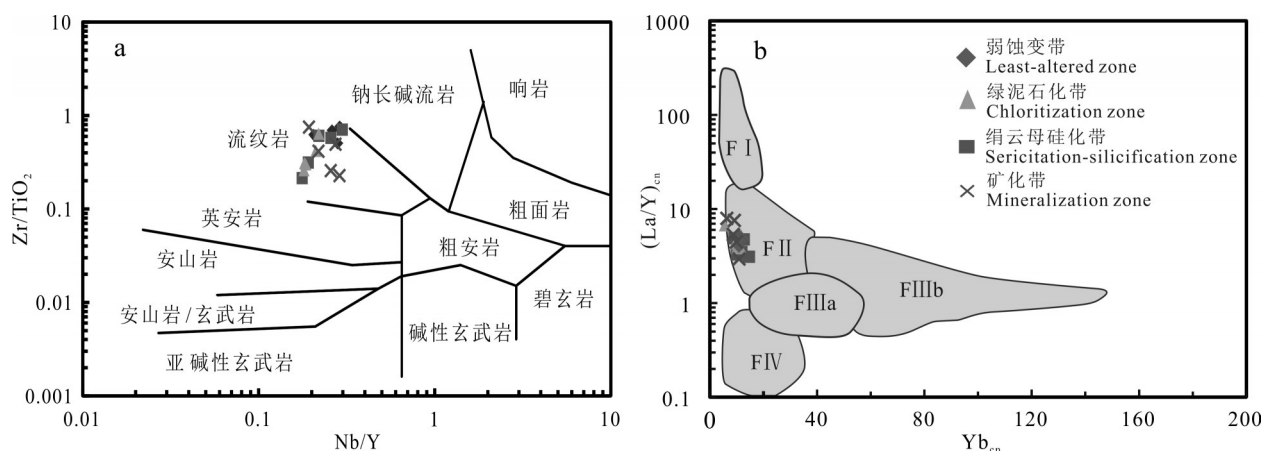


图7 折腰山矿床蚀变岩 Nb/Y-Zr/TiO₂ 分类图解(a, Winchester et al., 1977)和流纹岩(F I—F IV)的(La/Yb)_{cn}-Yb_{cn} 分类图解(b, Hart et al., 2004; 球粒陨石标准值引自 Sun et al., 1989)

Fig. 7 Classification of samples according to the Nb/Y-Zr/TiO₂ diagram (a, after Winchester et al., 1977) and the (La/Yb)_{cn}-Yb_{cn} diagram for rhyolites(F I—F IV)(b, after Hart et al., 2004; cn=Chondrite-normalized, normalization values after Sun et al., 1989)

系可知, Al元素在蚀变过程中相对惰性(图8a), 而Ti则发生过一定程度的活化迁移(图8b)。

4.3 质量迁移趋势

为了更精确地研究各蚀变带间常量组分的变化, 本次研究根据不同蚀变类型的典型样品, 利用不活动元素作为监视器建立蚀变趋势图, 探讨岩石中主量元素在蚀变前后的质量迁移趋势。由蚀变趋势图(图9)可知, 相对于弱蚀变带, 绢云母硅化带有 K₂O、Fe₂O₃、MgO 迁入, Na₂O、CaO 迁出, 而 SiO₂、MnO、P₂O₅ 的迁移变化不定; 绿泥石化带主要迁入

Fe₂O₃、MgO 和 SiO₂, 而 Na₂O、CaO 几乎全部迁出, K₂O 相对于绢云母硅化带则具有迁出趋势, MnO、P₂O₅ 的迁移变化不定; 矿化带主要迁入 Fe₂O₃、MgO、SiO₂、P₂O₅, 迁出 K₂O、Na₂O、CaO, MnO 的迁移呈变化趋势。

综合以上特征可知, 相对于弱蚀变岩, 蚀变后样品的 Fe、Mg 净质量明显增加; Na、Ca 几乎完全丢失; K 在绢云母硅化带中迁入, 而后逐渐迁出; Mn 的迁移趋势变化, 较大; Si、P 也有变化, 但总体表现为迁入的趋势。

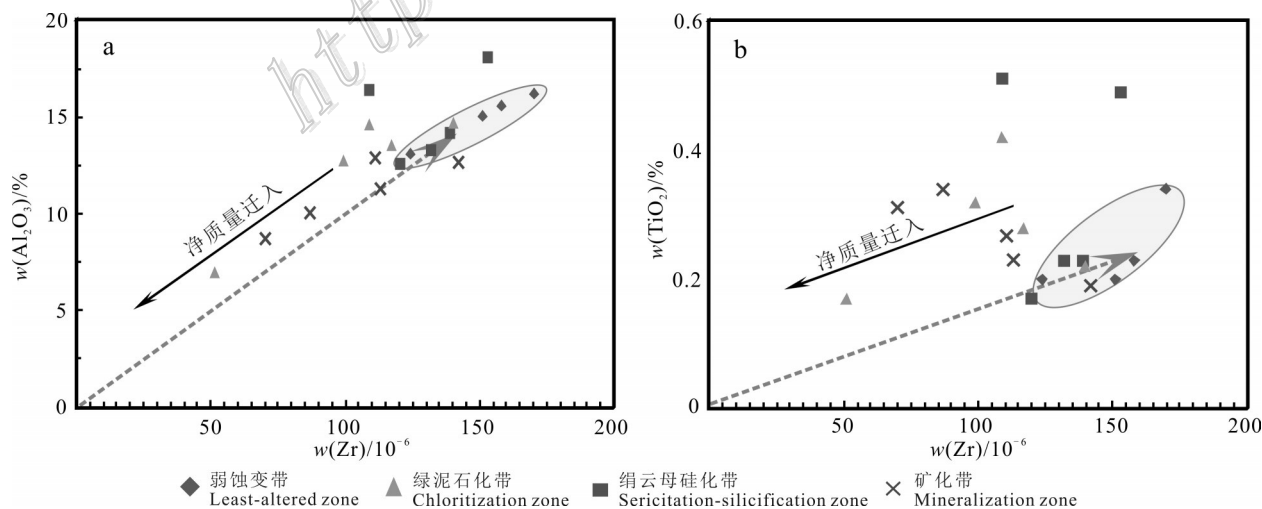


图8 折腰山矿床蚀变岩 $w(Al_2O_3)$ - $w(Zr)$ (a)和 $w(TiO_2)$ - $w(Zr)$ (b)二元图解(据郑远川等, 2010)

Fig. 8 $w(Al_2O_3)$ - $w(Zr)$ (a) and $w(TiO_2)$ - $w(Zr)$ (b) plots for the altered rocks in Zheyaoashan deposit (after Zheng et al., 2010)

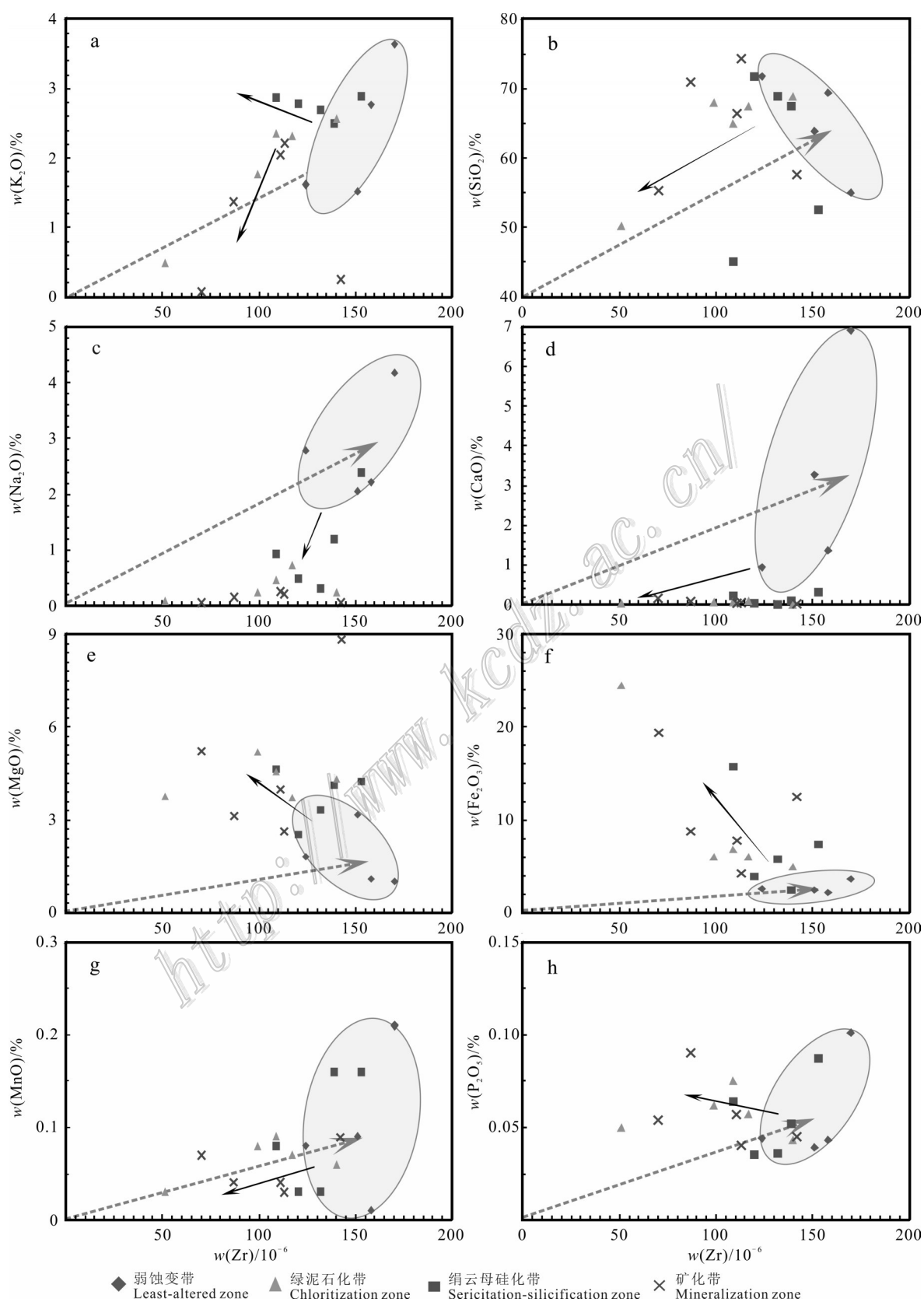


图 9 折腰山矿床蚀变岩主量元素迁移趋势图解(据 Zheng et al., 2011)

Fig. 9 Migration trend of major elements in altered rocks in Zheyaoshan deposit (after Zheng et al., 2011)

4.4 质量迁移计算

Grant 方程可用于定量计算折腰山矿床蚀变围岩在热液蚀变前后各元素的质量变化。将选定的不活动组分记为j,作为质量迁移计算的参照标准,有:

$$C_j^A = (M^O/M^A) C_j^O$$

$$\text{联立方程: } C_i^A = M^O/M^A (C_i^O + \Delta C_i)$$

$$\text{得到活动组分的迁移公式: } \Delta C_i = C_i^A \left(\frac{C_j^O}{C_j^A} \right) - C_i^O$$

MacLean 等(1993)将 $\frac{C_j^O}{C_j^A}$ 称为不活动元素j的富集系数,若计算结果中 ΔC_i 为正值,则代表该元素在蚀变过程中发生了迁入;若 ΔC_i 为负值,则代表元素j被迁出。

如前文所述,Zr、Hf、Nb 等在热液蚀变中保持惰性,本文选取 Zr 作为不活动组分,并以弱蚀变带各样品的元素含量平均值作为未蚀变原岩的元素含量,将弱蚀变带元素含量代回计算,求得弱蚀变带及其

他各蚀变带元素迁移量,计算结果见表2和图10。

结果表明,大多数主量元素在热液蚀变过程中都发生了不同程度的迁移,不同的蚀变岩中均表现为总质量迁入的特点,部分样品总质量迁入可达162.0%。样品的质量变化主要由 SiO_2 、 K_2O 、 CaO 、 Na_2O 、 MgO 、 Fe_2O_3 等迁移引起。

其中 $w(\text{SiO}_2)$ 的变化最为强烈,变化范围为-16.2%~83.73%。随着蚀变类型的变化、蚀变强度的增加, SiO_2 呈迁入量递增的趋势,而 MgO 、 Fe_2O_3 也有较大程度的迁入,在绿泥石化带和矿化带中迁入量分别可达9.49%和69.73%, Fe_2O_3 的迁入量最大。对于 K_2O ,在绢云母硅化带中有最大的迁入量,可达1.6%,至绿泥石化带则呈迁入量减少的趋势,而矿化带中均迁出,迁出量可达-2.22%; CaO 、 Na_2O 在所有蚀变岩中,均全部迁出,迁出量较为均匀,并以绿泥石化带和矿化带中的迁出量最大,分别可达-3.11%和-2.71%; Al_2O_3 也表现为一定

表2 折腰山矿床蚀变岩元素质量迁移计算结果

Table 2 Results of mass-change calculations of altered rocks from Zheyaoshan deposit

分带	编号	$w(\text{B})/\%$											$w(\text{B})/10^{-6}$		
		ΔSiO_2	$\Delta\text{K}_2\text{O}$	$\Delta\text{Na}_2\text{O}$	ΔCaO	ΔMgO	$\Delta\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\Delta\text{Al}_2\text{O}_3$	ΔMnO	$\Delta\text{P}_2\text{O}_5$	ΔTiO_2	Δ 总和	ΔCu	ΔPb	ΔZn
弱蚀变带	ZK2	-16.21	0.84	0.89	3.01	-0.88	0.53	-0.61	0.088	0.033	0.06	-12.08	33.94	-78.75	-157.34
	ZK3	-1.24	-0.87	-0.76	0.15	1.40	-0.26	0.05	-0.008	-0.018	-0.04	-1.44	-26.25	-78.52	-153.09
	ZK5	1.18	0.26	-0.69	-1.83	-0.72	-0.65	-0.13	-0.088	-0.016	-0.02	-2.56	-22.48	-30.30	-92.51
	ZK27	22.22	-0.42	0.57	-1.97	0.42	0.41	0.94	-0.001	-0.004	0.00	22.33	14.08	242.18	520.00
	平均值	1.49	-0.05	0.01	-0.16	0.05	0.01	0.06	-0.002	-0.001	0.00	1.56	-0.18	13.65	29.27
绢云母硅化带	ZK7	25.17	1.10	-2.19	-3.08	1.41	2.11	0.78	-0.060	-0.013	-0.03	25.28	747.86	-72.17	-150.47
	ZK10	13.59	0.68	-2.45	-3.11	2.04	3.89	0.19	-0.064	-0.016	0.02	14.86	29.85	-63.38	-117.92
	ZK22	-2.61	1.60	-1.51	-2.81	4.67	19.09	7.74	0.013	0.032	0.46	26.63	3292.02	-48.39	8077.33
	ZK25	-13.17	0.46	-0.45	-2.82	2.42	4.46	2.88	0.060	0.029	0.24	-5.98	77.19	-65.84	3083.88
	平均值	6.21	0.83	-1.62	-2.97	2.65	5.89	2.40	0.005	0.006	0.14	13.53	825.45	-52.69	2160.37
绿泥石化带	ZK17	83.73	-0.94	-2.56	-3.03	9.34	69.73	5.63	-0.009	0.091	0.26	162.17	29531.57	168.66	310.28
	ZK18	9.15	0.39	-2.53	-3.11	2.88	2.61	0.84	-0.033	-0.011	-0.01	10.24	3.98	-71.27	-93.94
	ZK20	38.51	0.31	-2.44	-3.01	6.19	6.37	4.51	0.024	0.037	0.24	50.68	48.89	-59.57	-83.66
	ZK21	24.97	0.88	-2.16	-3.02	4.58	6.67	5.19	0.026	0.047	0.34	37.44	-6.50	-59.46	-49.33
	平均值	35.65	0.25	-2.31	-3.04	5.20	18.07	3.73	0.000	0.036	0.19	57.76	5933.84	-13.27	22.94
矿化带	ZK12	34.16	0.57	-2.53	-3.06	1.72	2.87	0.09	-0.058	-0.004	0.06	33.89	-19.25	-72.49	-85.60
	ZK13	58.11	-0.01	-2.50	-2.98	3.67	12.45	2.40	-0.029	0.099	0.35	71.48	152.96	190.47	1872.31
	ZK14	25.31	0.40	-2.46	-3.06	3.65	8.06	2.55	-0.044	0.020	0.12	34.58	245.73	629.94	1748.68
	ZK15	54.48	-2.22	-2.69	-2.84	9.49	39.05	3.85	0.053	0.059	0.43	99.56	11300.54	-10.97	1080.84
	平均值	-3.89	-2.11	-2.71	-3.10	7.64	10.51	-1.51	-0.002	-0.009	-0.04	4.79	6034.60	-18.43	343.98
	平均值	33.64	-0.67	-2.58	-3.01	5.23	14.59	1.47	-0.016	0.033	0.18	48.86	3542.92	143.70	992.04

量的迁入,但在各蚀变带中的迁入量仅有较小的变化。而 MnO 在热液蚀变过程中的迁移无规律性, P_2O_5 除了在绿泥石化带和矿化带总体有一定的迁入(迁移量为-0.01%~0.099%,平均值0.035%)之外,在其余蚀变带样品中的迁移量也呈不稳定变化趋势。

5 讨论

5.1 蚀变指数

在 VMS 矿床中,蚀变指数 AI(alteration index)可以用来定量表示蚀变岩元素迁入、迁出的总体强度,计算公式为:

$$AI=100 \times (w(MgO)+w(K_2O))/(w(MgO)+w(K_2O)+w(Na_2O)+w(CaO))$$

是蚀变过程中 Mg、K 富集和 Na、Ca 亏损的定量表达 (Haeussinger et al., 1993; Ishikawa et al., 1976),其值越大,表明蚀变程度越强。宏观上反映了热液蚀变过程中斜长石被绢云母、伊利石和绿泥石交代的程度,相反,钠长石化和碳酸盐化促使 K、Ca 相对亏损,使 AI 值减小 (Paulick, 2001)。而碳酸盐-绿泥石-黄铁矿化指数 CCPI ($CCPI=100 \times (w(MgO)+w(FeO))/(w(MgO)+w(FeO)+w(Na_2O)+w(K_2O))$),则是 Na 的亏损相对于 Mg、Fe 富集的定量表达 (Large, 2001a),反映了热液蚀变过程中绿泥石化、碳酸岩化、黄铁矿化的程度。

利用 CCPI-AI 协变图解可以辨别热液蚀变过程中的主要蚀变类型和未蚀变或弱蚀变样品中的原始组分。经计算(见表1),弱蚀变带中 AI 值为 43.0~61.87, CCPI 值为 37.65~61.43;绢云母硅化带 AI 为 84.37~97.45, CCPI 值为 63.96~84.29;绿泥石化带 AI 值为 93.69~99.62, CCPI 值为 76.1~98.02;矿化带 AI 值为 97.42~99.54, CCPI 值为 73.84~99.43;从弱蚀变带→矿化带, AI 均值分别为: 53.88、91.98、97.53、98.73; CCPI 均值分别为: 46.59、74.0、86.12、91.93;图 11 反映了弱蚀变带相对较高的 Na、Ca 和较低的 Mg、Fe 值,而从绢云母硅化带到绿泥石化带和矿化带,蚀变程度明显增强,表明绿泥石化带是在绢云母化带的基础上进一步蚀变形成的,而 CCPI 值的变化则反映了绿泥石、黑云母、绢云母含量的变化,其中绿泥石化带和矿化带则位于 CCPI-AI 图(图 11)的右上角,表明黄铁矿化带与绿泥石化带蚀变最强,且有交叉重叠,这与绿泥石化带产于蚀变分带中心,与矿体最近

的野外实际相符合,即绿泥石化可能是矿化形成的标志。

5.2 元素迁移特征

折腰山 VMS 矿床赋矿围岩主要是石英角斑凝灰岩,受到了强烈的变质-热液改造作用,形成了不同类型的蚀变岩。基于不活动元素及其比值之间的协变图解对原岩的判别已经表明,所有围岩样品均为 F II 型流纹岩,属于单一原岩系统,绢云母硅化带、绿泥石化带等蚀变分带均是由热液作用过程中活动元素的迁移转化形成的,且成矿作用过程与热液蚀变有着密切联系。由质量迁移计算结果可知,折腰山矿床蚀变围岩中的活动元素不仅发生了强烈的迁移,并且元素的迁移在不同的蚀变类型中有较显著的特征:

(1) Si、Al: 岩石地球化学数据表明, SiO_2 在各蚀变带中的质量分数与弱蚀变原岩相比,无较大的变化,但质量迁移计算显示其随蚀变强度的增加呈迁入的趋势,这可能是因为原生石英在热液蚀变过程中游离出来,并在一定条件下硅化再沉淀,造成 SiO_2 在热液蚀变过程中表观上不变的假象(王翠云等, 2012)。这表明热液蚀变过程中硅化作用发生的普遍性,也在一定程度上反映了热液流体为富 Si 的酸性流体。有研究表明,流体从高温降到 340℃ 的过程中, Si 的溶解度会急剧下降,从而导致石英沉淀 (Fournier, 1985)。因而,蚀变过程中 Si 的迁入也反映了 300℃ 左右的热液温度条件。虽然 AI 也是惰性 (Maclean et al., 1993),但在蚀变过程中表现为一定量的迁入,可能是长石和云母等含 Al 矿物在高水/岩比、高盐度、低 pH 值的流体中强烈分解与生成相关 (郑远川等, 2010),但在绢云母硅化带-矿化中心带的迁入量变化不大,其相对保持惰性。

(2) Na、Ca、Sr: 随蚀变强度的增加, Na、Ca 均表现出一致的迁出特点。到了中心矿化带, Na、Ca 几乎全部迁出,迁移量分别可达-2.71%和-3.11%。而蚀变岩中 Sr 与 Ca、Na 具有明显的相关性,随 Na、Ca 的迁出而出现强烈亏损(图 12)。由于 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 Sr^{2+} 离子半径相近,置换普遍,常以类质同象的形式富集于钠长石、斜长石内,并在蚀变过程中,随原岩中斜长石的强烈分解而迁出,表现出相似的活动性(刘英俊等, 1984)。这与弱蚀变原岩中含钠长石、斜长石斑晶,并随着蚀变强度的增加,至矿化带和绿泥石化带中斜长石斑晶因蚀变而消失殆尽的事实相符。

(3) K、Rb: 绢云母化蚀变通常发生于热液发展

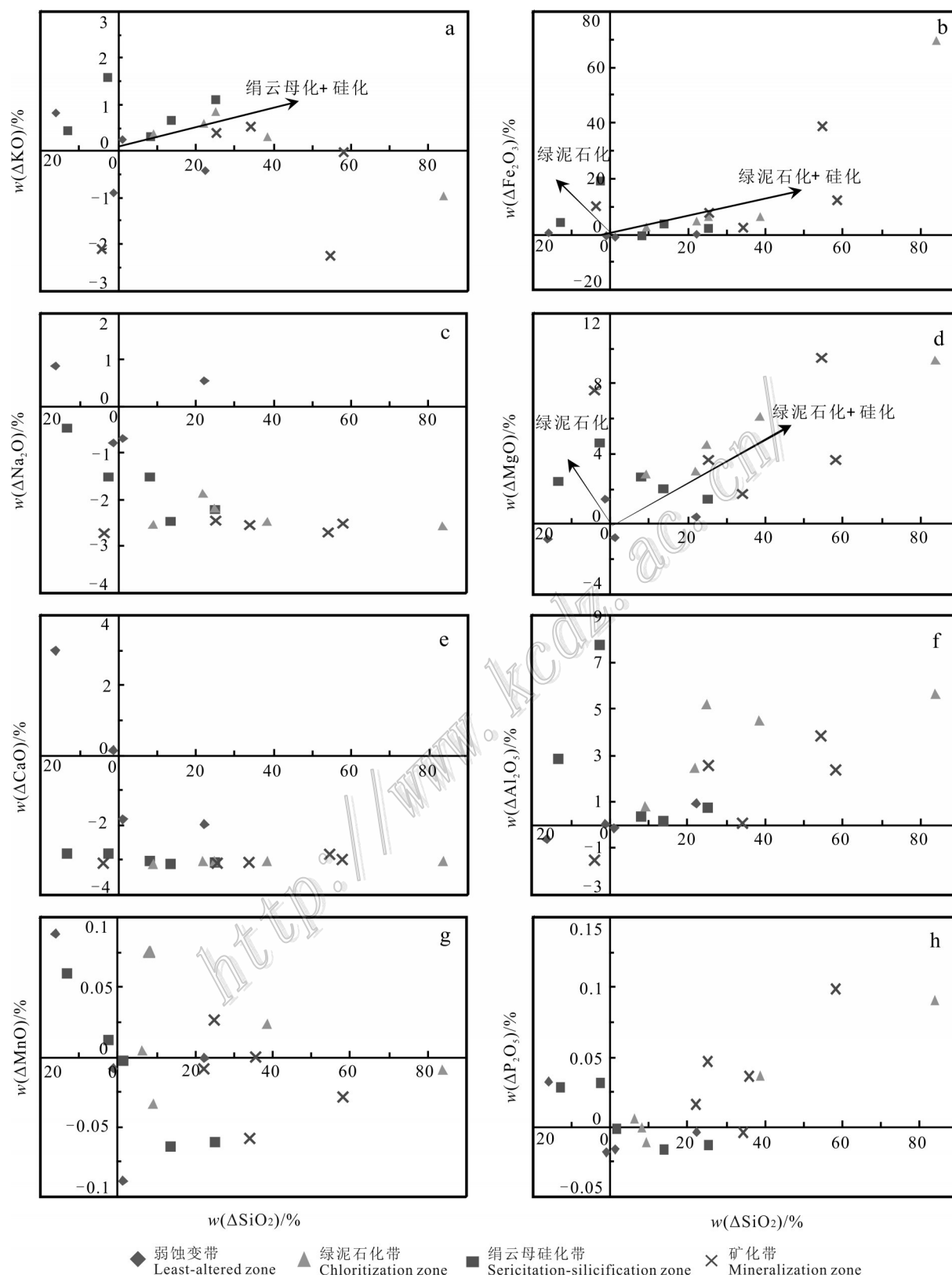


图 10 折腰山矿床蚀变岩主元素质量迁移图解(据 Zheng et al., 2011)

Fig. 10 Diagrams of mass gain and loss in altered rocks in Zheyaooshan deposit (after Zheng et al., 2011)

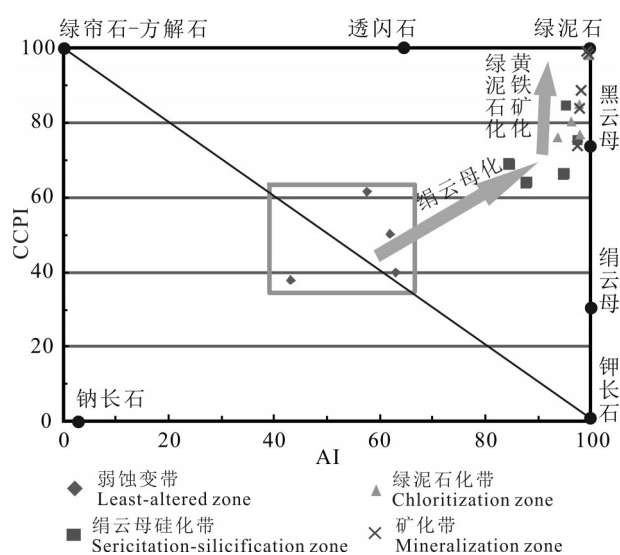
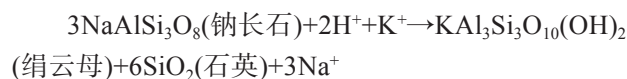


图 11 折腰山矿床蚀变岩 CCPI-AI 图解

Fig. 11 CCPI-AI diagram for altered rocks in Zheyaoshan deposit

早期的低温环境(<250℃),并分布于蚀变岩筒外带(Eastoe et al., 1987; Large, 2001b),与硅化蚀变环境相近。K 元素迁入量的峰值出现在绢云母硅化带

中,而随着蚀变程度的增加,出现逐渐迁出的趋势。K 迁入形成绢云母化带的过程可用如下化学式表达,这些化学式均基于文献库列克(1955)、刘英俊等(1984)和王翠云等(2012):



根据实验资料,绢云母形成的 pH 值 2~4 (Montoya et al., 1975; 陈毓川, 1996)。这表明绢云母化蚀变形成于富 K 的酸性流体,这一过程常伴随的黄铁矿化和硅化,使矿体两侧可以形成石英绢云母片岩,并成为 Cu-Zn 型矿床蚀变岩筒的外带和 Pb-Zn-Cu 矿床中“黑矿”蚀变岩筒的主要蚀变标志(甄世军等, 2013)。黄铁矿化的过程可用如下化学式表达:



这在一定程度上反映了流体成分变化的过程。研究认为(Darabi et al., 2009),火山期后热液带来 Si 与 K、H⁺等重要组分,在运移过程中交代原来的造岩矿物(如长石)而代替 Na、Ca、Al 等组分,形成绢云母硅化带。而 Rb 与 K 呈明显的线性关系(图 12、图 13, $R^2=0.91$),二者相似的地球化学行为也与类质同象替代相关(Maclean et al., 1991)。

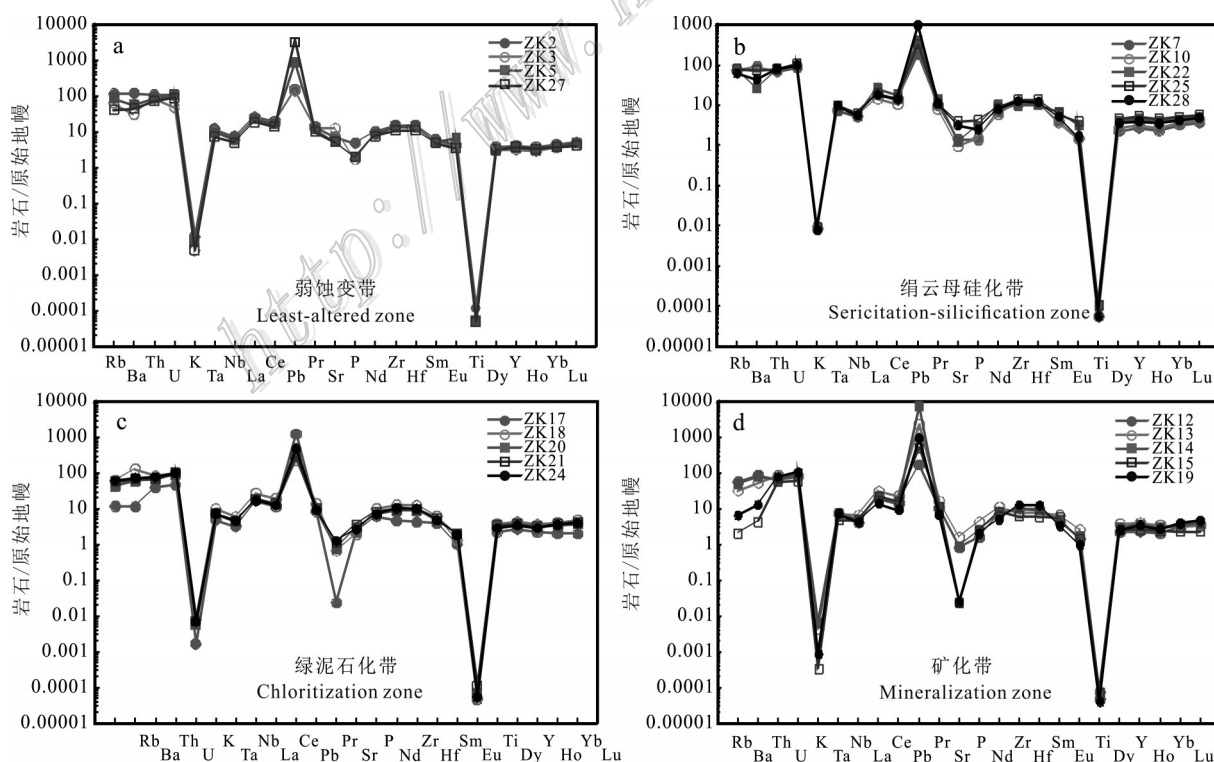
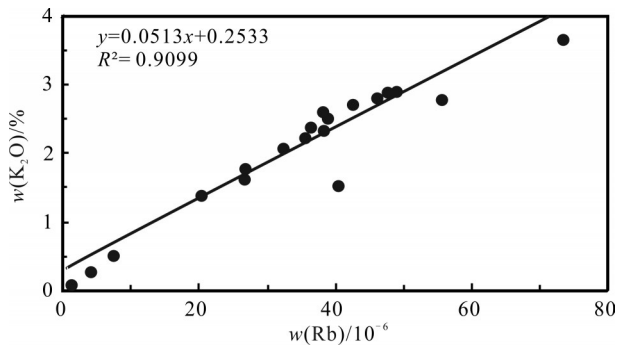
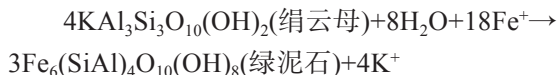


图 12 折腰山矿床不同类型蚀变岩微量元素配分对比图

Fig. 12 Distribution patterns of MORB-normalized trace elements in altered rocks in Zheyaoshan deposit

图13 蚀变岩 $w(\text{K}_2\text{O})$ 与 $w(\text{Rb})$ 的线性关系图Fig.13 Linear relationships between $w(\text{K}_2\text{O})$ and $w(\text{Rb})$ in altered rocks

(4) Mg、Fe: 从弱蚀变带—中心矿化带, MgO 、 Fe_2O_3 均发生了明显的富集, 迁入量与蚀变强度呈正相关, 且 Fe_2O_3 的迁入最为明显, 这与绿泥石化形成密切相关。当热液蚀变系统温度达到 300°C 时, 相继绢云母化而发生的绿泥石化, 可使 Fe、Mg 的捕获量骤增 (Schardt et al., 2001)。而 Fe、Mg 含量在绿泥石化带和矿化带中变化较大, 反映了它们在绿泥石中的相互置换比较普遍。研究 (Inoue, 1995; 廖震等, 2010) 认为, 在矿床的热液蚀变中, 在低氧逸度、低 pH 值的条件下, 有利于形成富镁绿泥石, 在还原环境下, 有利于形成富铁绿泥石。研究区内绿泥石主要为富铁种属的蠕绿泥石 (铁绿泥石) (李向民等, 1998), 因此, 推断该矿床的绿泥石主要形成于高温还原的环境下, 折腰山下盘脉状矿体中石英包裹体均一温度大部分大于 250°C , 也佐证了这一点 (杜泽忠等, 2014)。另一方面, 随着绢云母化蚀变的进行, H^+ 被消耗, 流体由原本的酸性逐渐演化到中性或弱碱性, Fe 和 S 的离子过饱和溶液形成丰富的胶状黄铁矿沉淀, Fe^{2+} 开始交代绢云母, 形成绿泥石:



这也是绿泥石化带和矿化带出现 K 和 Na 迁出的原因。而物理化学条件的变化很可能最终导致绿泥石的形成及流体中金属矿物的沉淀同时进行 (梁婉娟等, 2013), 这与带内矿石矿物主要为黄铁矿、黄铜矿、闪锌矿、方铅矿等还原产物的地质事实一致。说明绿泥石化可能产于含铁高的背景, 且绿泥石化近矿产出, 是矿化的重要标志。

(5) HFSE 活动特征: 基于 HFSE 在新鲜岩石及蚀变岩中较好的线性关系, 笔者认为 Nb、Ta、Zr、Hf 等元素在热液蚀变过程中保持惰性。而 Y、Ti 则迁移程度较小。考虑到 Y 在酸性岩中为相容元素, 易被富钙矿物捕获, 且 Y^{3+} 与 Na^+ 、 Ca^{2+} 的离子半径相似, 显然, 斜长石在蚀变过程中的分解在一定程度上影响了 Y 的活动性 (刘英俊, 1984); 而 Ti 为亲铁元素, 只有在氧化环境下以类质同象置换铁氧化物时表现为一定的活动性 (江满容等, 2015), 在其他蚀变过程中均以不活动组分存在, 蚀变过程中净质量的大量迁入使 Ti 表现为亏损的现象, 出现了“浓缩”或“稀释”效应。

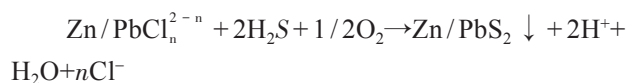
5.3 蚀变与矿化的关系

(1) 成矿元素的迁移 由表 1 和表 2 可知, Cu 在弱蚀变原岩中含量及迁移量较低 (质量分数 $0.1 \times 10^{-6} \sim 61.2 \times 10^{-6}$, 计算的相对迁移量 $-26.3 \times 10^{-6} \sim 33.9 \times 10^{-6}$), 在各蚀变带中除个别样品呈较小迁出量之外, 其余均为不同程度的迁入。从绢云母硅化带—绿泥石化带—矿化带的 Cu 平均迁入量分别为 825.45×10^{-6} 、 5933.84×10^{-6} 、 3542.92×10^{-6} , 绿泥石化带中受个别样品影响大, 矿化带中总体迁入量均较大, 总体上, Cu 在绢云母硅化带、矿化带的迁入量逐渐增加。Pb、Zn 的迁移特征比较类似, 在绿泥石化带中仅个别样品为迁入, 总体上从弱蚀变带—绿泥石化带均为迁出 (Zn 在绢云母化带中有 2 个样品有较大迁入除外, 这可能与 Cu 矿化相关), 而在矿化带 (Pb、Zn 平均迁入量分别达 143.7×10^{-6} 、 992.04×10^{-6}) 富集。

Cu 在原岩的低含量表明, 火山期后热液可能带来主要的金属组分, 由此推测引起围岩蚀变的热液与成矿流体可能是同一流体体系, 而且绢云母硅化带中 Cu 的迁入量较大, 说明区内铜矿化与绢云母硅化关系密切, 其蚀变强度可以指示铜矿化的强度。野外地质现象也显示, 绢云母硅化带、绿泥石化带中均伴随较弱的黄铁矿化、黄铜矿化。

对于 Pb、Zn, 前人研究 (Baker et al., 2004; Helgeson, 1964; Ruaya et al., 1986) 认为, 在高温 (400°C 左右) 高氧逸度偏酸性条件下, Pb、Zn 易以氯络合物形式在流体中运移, 而硫化物络合物存在于碱性和富硫强还原条件下 (Barnes, 1979)。还原环境下, 随热液体系的 pH 增大, 方铅矿、闪锌矿的溶解度则会减小, pH 值升高一个单位, 方铅矿、闪锌矿的溶解度都会下降 2 个数量级, 利于矿物的沉淀; 氧化环境下,

pH 值、温度对 Pb、Zn 的溶解度影响都不大(陈贤等, 2014)。岩浆-热液演化过程中 pH 值的降低, 促使下面的反应发生, 造成矿物沉淀:



若生成大量的 H^+ , 促使反应向左进行, 不利于矿物的沉淀。而围岩蚀变热液交代反应消耗大量 H^+ (如绢云母和高岭石等蚀变矿物的形成都是 H^+ 交代反应的产物), 使热液 pH 值升高及氯化物活度的降低, 导致矿石矿物沉淀(张德会, 1997); 这样的矿化机制, 正与上述讨论的热液蚀变类型与对应的环境条件相契合, 并与 VMS 矿床海底热液对流循环成矿模式中流体演化的阶段性相一致(杨磊等, 2011)。

(2) 热液蚀变对成矿的指示意义 综合岩相、岩石地球化学和质量迁移计算的结果表明, 区内热液蚀变是成矿作用的有效指示: 火山期后热液发展的过程中, 带来 Si 与 K、Cu、 H^+ 等组分, 在相对低温、低氧逸度、低 pH 值的氧化条件下, 随 SiO_2 的沉淀和 K 的迁入, 首先在通道(裂隙带)附近形成绢云母硅化带, 并淋滤了附近围岩中的 Na、Ca、Sr 等, 局部微环境的变化伴随一定的富镁绿泥石化、黄铁矿化, 迁入了 MgO 、 Fe_2O_3 等; 同时成矿物质 Pb、Zn 被淋滤到热液中, 大离子亲石元素 Rb、Sr 等受载体矿物的影响而呈现与 Ca、K 等元素相关的现象。随着绢云母化蚀变的进行, 热液的 pH 值升高, 当热液蚀变系统温度达到 300°C 时, 相继绢云母化而发生的绿泥石化使 Fe、Mg 的捕获量骤增。高温、高硫、还原的蚀变环境使得富铁绿泥石化发生, 流体中黄铜矿、黄铁矿沉淀, 当热液 pH 值进一步增大, 可促使铅锌矿化的形成。

6 结 论

(1) 折腰山矿床含矿围岩主要为石英角斑凝灰岩, 属于 F II 类流纹岩, 为弧后环境的产物, 在海底热液对流循环成矿作用过程中, 遭受了强烈的蚀变改造, 蚀变类型在空间上具有的分带性, 依据蚀变矿物组合特征和蚀变程度, 由远矿至近矿可分为: 弱蚀变带→绢云母硅化带→绿泥石化带→矿化带, 其蚀变强度依次增大。

(2) 质量迁移计算表明, 弱蚀变带原岩以高 Na、Ca、K, 低 Mg、Fe 为特征, 同时 Pb、Zn 有一定的淋滤;

绢云母硅化带中以 K 迁入、Si 质再沉淀, Na、Ca、Sr 等的迁出为特征, 同时伴随黄铜矿、黄铁矿化; 绿泥石化带和矿化带中以 Mg、Fe 的迁入为特点, 并伴随不同程度的 Cu、Pb、Zn 矿化, 同时 Na、Ca 等元素进一步迁出。蚀变过程中, 绢云母由斜长石蚀变而成, 而绿泥石可由绢云母蚀变形成。

(3) 在热液蚀变过程中, 高场强元素 Nb、Ta、Zr、Hf 等基本保持惰性, 而 Y、Ti 发生了较弱的迁移。Y 的活动性可能受蚀变过程中斜长石分解的影响, 而此过程中净质量的加入使得 Ti 出现亏损。

(4) 绢云母硅化带处于绿泥石化带的外围, 在深部及外围的找矿工作中可以结合蚀变岩筒的分带性, 判断矿化蚀变程度及热液蚀变方向; 绿泥石化可能是流体由酸性转变为中性或弱碱性的一个转换点, 在折腰山矿床中的绿泥石化可以作为成矿物质发生沉淀的重要标志; 同时在折腰山矿床中蚀变强度指数 AI 和 CCPI 在一定程度上对矿化强度具有重要的指示意义。

Reference

- An W, Cao Z M, Zheng J B, Liu J and Chen M. 2003. The developments of study on ancient and modern volcanogenic massive sulfide deposit[J]. *Advance in Earth Sciences*, 18(5): 773-782(in Chinese with English abstract).
- Baker T, Van Achterberg E, Ryan C G and Lang J R. 2004. Composition and evolution of ore fluids in a magmatic-hydrothermal skarn deposit[J]. *Geology*, 32(2): 1089-1090.
- Barnes H L. 1979. Solubilities of ore minerals[A]. In: Barnes H L, ed. *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*[M]. New York: Wiley Interscience. 404-460.
- Campbell I H, Leshner C M, Coad P, Franklin J M, Gorton M P and Thurston P C. 1984. Rare-earth element mobility in alteration pipes below massive Cu-Zn sulfide deposits[J]. *Chemical Geology*, 45(3): 181-202.
- Chen X, Liu J J, Zhang D H and Tao Y L. 2014. Mechanisms of zinc transport and deposition in hydrothermal deposits[J]. *Geological Journal of China Universities*, 20(3): 388-406(in Chinese with English abstract).
- Chen Y C, Ye Q T, Feng J, Mou C L, Zhou L R, Wang Q M, Huang G Z, Zhuang D Z and Ren B C. 1996. Metallogenic conditions and prediction of the Ashele Cu-Zn metallogenic belt[M]. Beijing: Geology Publishing House. 330p(in Chinese).
- Darabi H, Galanter W L, Lin Y Y, Buy U and Sampath R. 2009. Mass change calculations during hydrothermal alteration/mineralization in the porphyry copper deposit of Darrehzar, Iran[J]. *Research Journal of Environmental Sciences*, 3(1): 41-51.

- Du Z Z, Liang W J, Zhen S J, Li Y S, Zhang Z H and Zhen S M. 2014a. Barite characteristics and its prospecting significance of Xiaotieshan Pb-Zn polymetallic deposit in Baiyinchang, Gansu Province[J]. *Mineral Deposits*, (s1): 1003-1004 (in Chinese).
- Du Z Z, Ye T Z, Pang Z S, Lv Z C, Liang W J, Zhen S J, Zhang Z H, Li Y S and Zhen S M. 2014b. Characteristics and geological significance of fluid inclusions from Zheyaoshan Footwall vein orebody in Baiyinchang copper polymetallic deposit, Gansu Province[J]. *Bulletin of Mineralogy Petrology and Geochemistry*, 33 (2): 145-153(in Chinese with English abstract).
- Eastoe C J, Solomon M and Walshe J L. 1987. District-scale alteration associated with massive sulfide deposits in the Mount Read Volcanics, western Tasmania[J]. *Econ. Geol.*, 82(5): 1239-1258.
- Fournier R O. 1985. The behavior of silica in hydrothermal solutions[J]. *Reviews in Econ. Geol.*, 2: 45-59.
- Fu P, Chen S Y, Zhao J N, Yang X B, Gao J Y and Ping L Y. 2016. Geochemical characteristics and of rocks from Baiyinchang copper polymetallic ore field in Gansu Province and geological implications[J]. *Geology and Exploitation*, 52(1): 14-24(in Chinese with English abstract).
- Grant J A. 1986. The isocon diagram-a simple solution to Gresens' equation for metasomatic alteration[J]. *Econ. Geol.*, 81(8): 1976-1982.
- Grant J A. 2005. Isocon analysis: A brief review of the method and applications[J]. *Physics & Chemistry of the Earth Parts a/b/c*, 30(17-18): 997-1004.
- Gresens R L. 1967. Composition-volume relationships of metasomatism[J]. *Chemical Geology*, 2(67): 47-65.
- Guo S, Ye K, Chen Y, Liu J B and Zhang L M. 2013. Introduction of mass-balance calculation method for component transfer during the opening of a geological system[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 29 (5): 1486-1498(in Chinese with English abstract).
- Haeussinger H, Okrusch M and Scheepers D. 1993. Geochemistry of premetamorphic hydrothermal alteration of metasedimentary rocks associated with the Gorob massive sulfide prospect, Damara Orogen, Namibia[J]. *Econ. Geol.*, 88(1): 72-90.
- Hart T R, Gibson H L and Leshner C M. 2004. Trace element geochemistry and petrogenesis of felsic volcanic rocks associated with volcanogenic massive Cu-Zn-Pb sulfide deposits[J]. *Economic Geology and the Bulletin of the Society of Economic Geologists*, 99 (5): 1003-1013.
- Helgeson H C. 1964. *Complexing and hydrothermal ore deposition*[J]. Macmillan New York, 18(1): 140.
- Hou K J, Li Y H and Wan D F. 2006. Stable isotope geochemistry and genesis of the Archean Hongtoushan sulfide deposit in Liaoning Province[C]. *National Deposit Conference*. 167-170(in Chinese).
- Hou Z Q, Li Y Q, Zhang Q L and Qu X M. 2003. End-members and mixing of fluids in submarine hydrothermal system: Evidence from fluid inclusions in the Baiyinchang and Gansu VMS deposits[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 19(2): 221-234(in Chinese with English abstract).
- Hou Z Q, Zaw K, Rona P, Li Y Q, Qu X M, Song S H, Peng L G and Hou J J. 2008. Geology, fluid inclusions, and oxygen isotope geochemistry of the Baiyinchang pipe-style volcanic-hosted massive sulfide Cu deposit in Gansu Province, northwestern China[J]. *Econ. Geol.*, 103(1): 269-292.
- Hu H M. 1959. Metallic ore deposits in the volcanic succession of the eastern Qilian mountains[J]. *Geological Review*, 19(1): 1-12(in Chinese).
- Inoue A. 1995. Formation of clay minerals in hydrothermal environments[A]. In: Velde B, ed. *Origin and mineralogy of clays: Clay and the environment*[M]. Berlin: Springer. 268-330.
- Ishikawa Y, Sawaguchi T, Iwaya S and Horiuchi M. 1976. Modes of volcanism of underlying dacite and alteration haloes[J]. *Shigen-Chishitsu*, 26: 105-117.
- Jia Q Z, Yang Z T, Xiao Z Y, Quan S C, Zou X H, Xiao S Y, Wang S Q, Li B Q, Li B X, Wu Y Z, Guo Z P, Duan Y M, Su H L, Lei X W and Zhang C. 2007. *Metallogenic regularity and prediction of Cu-Au-Pb-Zn deposits in the Qilian Mountains*[M]. Beijing: Geological Publishing House. 312p(in Chinese).
- Jiang F Z and Wang Y W. 1992. New knowledge on geology of massive sulfide deposit in Baiyin ore field, Gansu Province[J]. *Geological Exploration for Non Ferrous Metals*, 1(3): 129-139(in Chinese).
- Jiang M R, Zhang J, Liu W H and Xiong S F. 2015. Alteration-mineralization and element migration features of Nihe iron deposit in Lujiang, Anhui Province[J]. *Earth Science-Journal of China University of Geosciences*, 40(6): 1034-1051(in Chinese with English abstract).
- Kyppek H H. 1955. *Altered rock and its ore-prospecting significance*[M]. Beijing: Geological Publishing House. 102-124(in Chinese).
- Large R R. 2001a. The alteration box plot: A simple approach to understanding the relationship between alteration mineralogy and litho-geochemistry associated with volcanic-hosted massive sulfide deposits[J]. *Econ. Geol.*, 96(5): 957-971.
- Large R R. 2001b. The spectrum of ore deposit types, volcanic environments, alteration halos, and related exploration vectors in Submarine volcanic successions: Some examples from Australia[J]. *Econ. Geol.*, 96(5): 913-938.
- Li W Y. 2004. Main mineral deposit associations in the Qilian Mountains and their metallogenic dynamics[J]. *Acta Geoscientia Sinica*, 25(3): 313-320(in Chinese with English abstract).
- Li W Y, Dong F C, Jiang H B, Tan W J and Wang Y H. 2006. Metallogenic characteristics and prospecting potential of major metallic minerals in northwest China[J]. *Northwestern Geology*, 39(2): 1-16(in Chinese with English abstract).
- Li X M, Peng L G. 1998. The characteristics and significance of wall rock alteration in Baiyin ore field[J]. *Northwestern Geology*, 19 (2): 10-18(in Chinese).
- Liang W J, Du Z Z, Zhen S J, Zhang Z H, Li Y S and Zhen S M. 2013. The chloritization of Baiyinchang deposits and its metallogenic significance[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, (s2): 464-465(in Chinese).

- nese with English abstract).
- Liao S L. 2014. Progressively determine prospecting targets and quantitative forecast of Baiyin ore district, Gansu Province (dissertation for Doctoral degree) [D]. Supervisor: Chen S Y. Wuhan: China University of Geosciences. 12-139p(in Chinese with English abstract).
- Liao Z, Liu Y P, Li C Y, Ye L, Liu S R and Zheng W Q. 2010. Characteristics of chlorites from Dulong Sn-Zn deposit and their metallogenic implications[J]. *Mineral Deposits*, 29(1): 169-176(in Chinese with English abstract).
- Liu Y J, Cao L M, Li Z L, Wang H N, Chu T Q and Zhang J R. 1984. *Geochemistry of element*[M]. Beijing: Science Press. 548p(in Chinese).
- Maclean W H and Barrett T J. 1993. Lithogeochemical techniques using immobile elements[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 48(2): 109-133.
- Maclean W H, Hoy L D, Maclean W H and Hoy L D. 1991. Geochemistry of hydrothermally altered rocks at the Horne Mine, Noranda, Quebec[J]. *Econ. Geol.*, 86(3): 506-528.
- Maclean W H, Kranidiotis P, Maclean W H and Kranidiotis P. 1987. Immobile elements as monitors of mass transfer in hydrothermal alteration; Phelps Dodge massive sulfide deposit, Matagami, Quebec[J]. *Econ. Geol.*, 82(4): 951-962.
- Montoya J W, Hemley J J, Montoya J W and Hemley J J. 1975. Activity relations and stabilities in alkali feldspar and mica alteration reactions[J]. *Econ. Geol.*, 70(3): 577-583.
- Paulick H. 2001. Alteration of felsic volcanics hosting the Thalanga massive sulfide deposit (Northern Queensland, Australia) and geochemical proximity indicators to ore[J]. *Econ. Geol.*, 96(5): 1175-1200.
- Ruaya J R and Seward T M. 1986. The stability of chlorozinc(II) complexes in hydrothermal solutions up to 350°C[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 40(5): 651-661.
- Schardt C, Cooke D R, Gemmell J B and Large R R. 2001. Geochemical modeling of the zoned footwall alteration pipe, Hellyer volcanic-hosted massive sulfide deposit, Western Tasmania, Australia[J]. *Econ. Geol.*, 96(5): 1037-1054.
- Sillitoe R H. 1982. Extensional habitats of rhyolite-hosted massive sulfide deposits[J]. *Geology*, 10(8): 403-407.
- Song S H. 1955. Characteristics and metallogenic law of pyrite-type copper deposits in Qilian Mountains[J]. *Acta Geological Sinica*, 35(1): 34-46(in Chinese with English abstract).
- Song S H. 1957. Some additional notes on the geology of the Chilian-shan pyritic copper ore deposits[J]. *Acta Geological Sinica*, 37(1): 59-81(in Chinese with English abstract).
- Song S H. 1991. Time and space distribution of some major types of metallic ore deposits of China[J]. *Mineral Deposits*, 10(1): 10-18 (in Chinese with English abstract).
- Song S, Niu Y, Zhang L, Wei C, Liou J G and Su L. 2009. Tectonic evolution of early Paleozoic HP metamorphic rocks in the North Qilian Mountains, NW China: New perspectives[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 35(3): 334-353.
- Sun S S and McDonough W F. 1989. Chemical and isotopic systematics of Oceanic basalts: Implications for mantle composition and processes[J]. *Geological Society London Special Publications*, 42(1): 313-345.
- Wang C Y, Li X F, Xiao R, Bai Y P, Yang F, Mao W and Jiang S K. 2012. Elements mobilization of mineralized porphyry rocks during hydrothermal alteration at Zhushahong porphyry copper deposit, Dexing district, South China[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 28(12): 3869-3886(in Chinese with English abstract).
- Warren I, Simmons S F, Mauk J L, Warren I, Simmons S F and Mauk J L. 2007. Whole-rock geochemical techniques for evaluating hydrothermal alteration, mass changes, and compositional gradients associated with epithermal Au-Ag mineralization[J]. *Econ. Geol.*, 102(5): 923-948.
- Whitbread M A and Moore C L. 2004. Two lithogeochemical approaches to the identification of alteration patterns at the Elura Zn-Pb-Ag deposit, Cobar, New South Wales, Australia: Use of pearce element ratio analysis and isocon analysis[J]. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 4(2): 129-141.
- Winchester J A and Floyd P A. 1977. Geochemical discrimination of different magma series and their differentiation products using immobile elements[J]. *Chemical Geology*, 20(4): 325-343.
- Wu J R. 1992. Analysis of geologic characteristics and ore-forming conditions of pyritic copper polymetallic deposits in Baiyinchang Orefield Gansu[J]. *Northwest Geoscience*, 13(2): 83-96(in Chinese).
- Xia L Q and Xia Z C. 1995. Dynamics of tectono-volcano-magmatic evolution from North Qilian Mountains, China[J]. *Northwest Geoscience*, 16(1): 1-28.
- Yang L, Liu X Y and Li X K. 2011. The mineralization of marine volcanogenic massive sulfide deposits[J]. *China Mining Magazine*, 29(s1): 159-161(in Chinese).
- Zhang D H. 1997. Overview of research on the ore depositional mechanisms in ore-forming fluid[J]. *Geological Science and Technology Information*, 16(3): 53-58(in Chinese with English abstract).
- Zhang K Q and Yang Y. 2002. Multiple precursor systems and mass balance of alteration[J]. *Geological Science and Technology Information*, 21(2): 61-64(in Chinese with English abstract).
- Zhen S J, Du Z Z, Liang W J, Li Y S, Zhang Z H and Zhen S M. 2013. The sericitization of Baiyinchang copper polymetallic deposits[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, (s2): 544-545(in Chinese).
- Zheng Y C, Gu L X, Tang X Q, Wu C Z, Li C H and Liu S H. 2010. Element mobilization and mass-change quantification of highly metamorphosed footwall alteration zones in Hongtoushan volcanogenic massive sulfide deposit, Liaoning Province[J]. *Mineral Deposits*, 29(5): 785-809(in Chinese with English abstract).
- Zheng Y C, Gu L, Tang X, Wu C, Li C and Liu S. 2011. Geology and geochemistry of highly metamorphosed footwall alteration zones in the Hongtoushan volcanogenic massive sulfide deposit, Liaoning Province, China[J]. *Resource Geology*, 61(2): 113-139.

附中文参考文献

- 安伟,曹志敏,郑建斌,刘激,陈敏. 2003. 古代与现代火山成因块状硫化物矿床研究进展[J]. 地球科学进展, 18(5): 773-782.
- 陈贤,刘家军,张德会,陶银龙. 2014. 热液矿床中锌的迁移、沉淀机制综述[J]. 高校地质学报, 20(3): 388-406.
- 陈毓川,叶庆同,冯京,牟传龙,周良仁,王全明,黄光昭,庄道泽,任秉琛. 1996. 阿舍勒铜锌成矿带成矿条件和成矿预测[M]. 北京:地质出版社. 330页.
- 杜泽忠,梁婉娟,甄世军,李永胜,张志辉,甄世民. 2014a. 甘肃白银厂小铁山铅锌多金属矿床重晶石特征及找矿意义[J]. 矿床地质, (s1): 1003-1004.
- 杜泽忠,叶天竺,庞振山,吕志成,梁婉娟,甄世军,张志辉,李永胜,甄世民. 2014b. 甘肃白银厂铜多金属矿田折腰山矿床下盘脉状矿体流体包裹体特征及其意义[J]. 矿物岩石地球化学通报, 33(2): 145-153.
- 傅鹏,陈守余,赵江南,杨兴彬,高冀芸,平兰英. 2016. 甘肃白银厂铜多金属矿田岩石地球化学特征及地质意义[J]. 地质与勘探, 52(1): 14-24.
- 郭顺,叶凯,陈意,刘景波,张灵敏. 2013. 开放地质体系中物质迁移质量平衡计算方法介绍[J]. 岩石学报, 29(5): 1486-1498.
- 侯可军,李延河,万德芳. 2006. 辽宁太古代红透山铜矿的稳定同位素地球化学特征及矿床成因[C]. 全国矿床会议论文. 167-170.
- 侯增谦,李荫清,张绮玲,曲晓明. 2003. 海底热水成矿系统中的流体端员与混合过程: 来自白银厂和呷村 VMS 矿床的流体包裹体证据[J]. 岩石学报, 19(2): 221-234.
- 胡惠民. 1959. 祁连山东部火山岩系中的金属矿床[J]. 地质论评, 19(1): 1-12.
- 贾群子,杨忠堂,肖朝阳,全守村,邹湘华,肖思云,王升勤,李宝强,李百祥,伍跃中,郭周平,段永民,苏亮红,雷学武,张传. 2007. 祁连山铜金钨铅锌矿床成矿规律和成矿预测[M]. 北京:地质出版社. 312页.
- 姜福芝,王玉往. 1992. 白银矿田块状硫化物矿床几个地质问题的新认识[J]. 有色金属矿产与勘查, 1(3): 129-139.
- 江满容,张均,刘文浩,熊索菲. 2015. 安徽庐江泥河铁矿床蚀变-矿化作用及元素迁移规律[J]. 地球科学(中国地质大学学报), 40(6): 1034-1051.
- 库列克. 1955. 蚀变围岩及其找矿意义[M]. 孟宪民译. 北京:地质出版社. 102-124.
- 李文渊. 2004. 祁连山主要矿床组合及其成矿动力学分析[J]. 地球学报, 25(3): 313-320.
- 李文渊,董福辰,姜寒冰,谭文娟,王永和. 2006. 西北地区重要金属矿产成矿特征及其找矿潜力[J]. 西北地质, 39(2): 1-16.
- 李向民,彭礼贵. 1998. 白银矿田含矿围岩蚀变特征及其意义[J]. 西北地质, 19(2): 10-18.
- 梁婉娟,杜泽忠,甄世军,张志辉,李永胜,甄世民. 2013. 甘肃白银厂矿床绿泥石特征及其成矿意义[J]. 矿物学报, (s2): 464-465.
- 廖时理. 2014. 甘肃省白银地区找矿靶区逐级圈定与定量预测(博士学位论文)[D]. 导师: 陈守余. 武汉: 中国地质大学. 12-139页.
- 廖震,刘玉平,李朝阳,叶霖,刘世荣,郑文勤. 2010. 都龙锡锌矿床绿泥石特征及其成矿意义[J]. 矿床地质, 29(1): 169-176.
- 刘英俊,曹励明,李兆麟,王鹤年,储同庆,张景荣. 1984. 元素地球化学[M]. 北京: 科学出版社. 548页.
- 宋叔和. 1955. 祁连山一带黄铁矿型铜矿的特征与成矿规律[J]. 地质学报, 35(1): 34-46.
- 宋叔和. 1957. 对祁连山黄铁矿型铜矿地质的一些补充意见[J]. 地质学报, 37(1): 59-81.
- 宋叔和. 1991. 中国一些主要金属矿床类型及其时空分布规律问题[J]. 矿床地质, 10(1): 10-18.
- 王翠云,李晓峰,肖荣,白艳萍,杨锋,毛伟,蒋松坤. 2012. 德兴朱砂红斑岩铜矿热液蚀变作用及元素地球化学迁移规律[J]. 岩石学报, 28(12): 3869-3886.
- 郭介人. 1992. 白银厂矿田黄铁矿型铜-多金属矿床的地质特征及成矿条件分析[J]. 西北地质科学, 13(2): 83-96.
- 夏林圻,夏祖春. 1995. 北祁连山构造—火山岩浆演化动力学[J]. 西北地质科学, 16(1): 1-28.
- 杨磊,刘秀英,李小康. 2011. 海底火山成因的块状硫化物矿床的成矿作用[J]. 中国矿业, 29(s1): 159-161.
- 张德会. 1997. 成矿流体中金属沉淀机制研究综述[J]. 地质科技情报, 16(3): 53-58.
- 张可清,杨勇. 2002. 蚀变作用的多原岩系统及质量平衡[J]. 地质科技情报, 21(2): 61-64.
- 甄世军,杜泽忠,梁婉娟,李永胜,张志辉,甄世民. 2013. 白银厂铜多金属矿床的绢云母化[J]. 矿物学报, (s2): 544-545.
- 郑远川,顾连兴,汤晓茜,吴昌志,李春海,刘四海. 2010. 辽宁红透山块状硫化物矿床蚀变带元素迁移特征及定量计算[J]. 矿床地质, 29(5): 785-809.