

矿床学研究方法

目录

第一章	绪论	1
第一节	矿床学研究内容.....	1
第二节	矿床学研究的方法.....	3
第二章	野外地质调查	8
第一节	资料情报检索.....	8
第二节	野外地质调查.....	11
第三节	样品采集.....	14
第三章	矿物物性研究	18
第一节	研究内容.....	18
第二节	近代测试方法及样品制备.....	23
第三节	在矿床研究中的应用.....	26
第四章	矿石特征研究	40
第一节	概述.....	40
第二节	在矿床研究中的应用.....	45
第五章	常微量元素	53
第一节	常微量元素及测试方法.....	53
第二节	常用测试方法及样品制备.....	57
第三节	在矿床研究中的应用.....	58
第六章	稀土元素	82
第一节	稀土元素及其测试方法.....	82
第二节	稀土元素表示法.....	84
第三节	在矿床研究中的应用.....	89
第七章	矿物包裹体	97
第一节	概述.....	97
第二节	研究内容与方法.....	99
第三节	在矿床研究中的应用.....	113
第八章	氢、氧同位素	123
第一节	概述.....	123
第二节	自然界中的分布.....	125

第三节	测试方法及样品制备	130
第四节	在矿床研究中的应用	131
第九章	碳同位素	137
第一节	概述	137
第二节	自然界中的分布	138
第三节	在矿床研究中的应用	142
第十章	硫同位素	147
第一节	概述	147
第二节	自然界中的分布	148
第三节	在矿床研究中的应用	151
第十一章	铅同位素研究	158
第一节	概述	158
第二节	铅的分布及自然类型	159
第三节	铅同位素年龄计算	162
第四节	在矿床研究中的应用	170
	思考与作业	174
第十一章	放射性同位素	175
第一节	铀钍铅同位素	175
第二节	铷锶同位素	178
第三节	钾氩同位素	184
第四节	钐钕同位素	190
第五节	放射性碳(¹⁴ C)同位素	192
第十三章	综合研究	195
第一节	概述	195
第二节	地质年龄确定方法	198

第一章 绪论

第一节 矿床学研究内容

一、矿床学基本任务和研究内容

1、基本任务

矿床学是地质学、矿物学、岩石学、地史学、古生物学、构造地质学等基础课程的上层建筑，又是矿产普查、勘探与评价的基础理论。因此，矿床学又是一门具广泛理论基础的综合性和实践性很强的地质学科。所谓综合性，是指其需要运用地质学、地球物理学和地球化学、遥感影像等诸方面的科学知识；所谓实用性，是指其研究成果直接为找矿、勘查和采矿、选矿、冶炼工业服务，提供必不可少的信息。因此，矿床学是国民经济建设非常需要的一门科学。而矿床学是以矿床为研究对象的，故其基本任务是：

- 1) 正确认识各类矿床地质特征、形成条件、成矿作用和形成过程，以查明矿床成因；
- 2) 查明矿床的成矿控制因素和时空分布规律，提供值得进一步工作的基地，即对研究区进行成矿预测；
- 3) 查明矿床中有益、有害元素及其含量与分布，以便合理地、充分地、有效地利用矿产资源，并有利于资源与环境的可持续发展。

2、研究内容

为了完成矿床学研究的主要任务，矿床学需要研究以下五个方面的具体内容。

- 1) 研究矿床所处大地构造背景、研究地球化学、地球物理特征及其对矿床分布的控制作用，查明矿床的时、空分布规律；
- 2) 研究矿床形成的物理、化学、生物等作用，研究成矿物质来源和成矿过程，分析成矿物理化学条件，探讨矿床成因；
- 3) 研究地层、构造、岩浆岩及围岩蚀变与矿床关系，查明其对矿床的控矿作用，提出有利于找矿的地质标志；
- 4) 确定矿体的形态、大小、产状及其与围岩关系，查明矿床的规模、产出位置和经济评价及开采条件；
- 5) 研究矿石的物质组分、组构及其在矿床中空间分布特征，查明元素的赋存状态及矿物的嵌布特征，确定矿产的质量和加工工艺性质及资源综合利用与环境保护。

二、矿床学研究的进展

从历史发展的观点，可将矿床学研究分为以下几个阶段

1、萌芽阶段

人类利用矿产的历史可追溯到旧石器时代。据考古研究，早在约 50-60 万年前的旧石器时代，中国猿人-蓝田人、北京猿人为了生存已认识了某些矿物和岩石的有用性质，如开始利用燧石、玛瑙、水晶、石髓、蛋白质和石英的坚硬性来制造原始劳动工具；20 万年前，山顶洞人开始利用玛瑙、石墨作饰品，用赤铁矿作饰品的涂料；新石器时代早期用玛瑙、玉髓制作狩猎用的三角箭头；晚期，除能制造磨光的石器外，还能制造彩色陶瓷。青铜时

代，主要用氧化带中的孔雀石和自然铜炼铜并制造青铜器；还有陶瓷、金、玉的工艺品，已能利用天然陨铁作刃的青铜器；已利用的矿物和岩石达 40 余种。

2、初期阶段

随着社会的发展需用大量的铁，即进入铁器时代。2000 多年前即能用褐铁矿、赤铁矿和磁铁矿生产铸铁，且从个别矿物的利用到对某些矿物的聚合富集体—矿体进行较大规模的开采。春秋战国时即已开采的山东金岭镇铁矿可能是世界上开采最早的铁矿；在秦岭、中条山、太行山一带开采原生铜矿，长江中下游、川西地区亦已开采原生铜矿为主，已开采运城铜沟、七宝山和德兴、广东曲江、湖南浏阳、铜官山、东川等铜矿；金银矿床的开采亦十分兴盛，开始用金铸币，我国是世界上最早使用金币的国家。《山海经·五藏山经》中记载 600 多个矿产地的 80 多种矿物、岩石和矿石，并将矿床的产出环境进行了初步分类，如有的矿产于山（原生矿床），有的矿产于水（砂矿），有的矿产于谷（沉积矿床）；根据矿物、岩石的物性把矿产分为金、玉、石、土四类。同时注意到矿物共生关系和分带，如《管子·地数篇》中叙述了“山上有赭者，其下有铁；上有铅者，其下有银；上有丹砂者，其下有金；上有慈石者，下有铜金...”。明李时珍《本草纲目》中已列举了 160-217 种矿物的产地、产状、物理性质和在医疗、工业方面的用途和宏观地质研究。侨居捷克矿石山的德籍阿格里科拉（1546）首先提出成矿的概念，认为矿脉中物质来源于地壳，是由于大气水受地热影响溶解了成矿物质，然后在地壳裂隙中沉积形成；笛卡尔（1644）则认为所有金属矿物都是由地壳深处通过溶液或喷气作用上升贯入到已冷凝的地壳裂隙内沉淀而形成的。这一阶段是矿床学理论的最初萌芽阶段，出现矿床成因上最早的“水”、“火”之争。到 18 世纪，逐渐形成学术上矿床成因两大学派，即魏尔纳（1775）提出的所有岩石和矿床都是由地表水形成的，即“水成论”；赫屯（1788）提出矿床都是熔融物质充填在已冷凝的地壳裂隙中形成，即“火成论”。

3、发展阶段

十九世纪中叶，由于冶金工业的需求发明了“垂直照明器”，从而产生了金相学，即在显微镜下观察磨光面上金属矿物的微观形态、大小及特征。由于冶金工业扩大了对铁、铜、铅、锌、锰、钒、铬、镍、钼、钨等矿石及炼焦煤、熔剂和耐火材料等的需要，新兴的电气工业对有色金属提出了巨大要求，能源矿产得到迅速开采，极大地推动了矿床学理论的发展。20 世纪中叶，现代测试技术的引用使对矿床学的研究得到进一步的发展。如同位素地球化学、包裹体矿物学、成岩成矿实验等研究，微区形貌研究的电子显微镜、矿物结构研究的 X 射线衍射分析、高灵敏度化学分析的原子吸收光谱、原子发射光谱和中子活化分析，微区的电子探针化学成分分析，确定年龄和成因的同位素分析及电子计算机技术和航空航天领域新技术、新方法的引入，使矿床学研究有了一个飞速地发展。

4、综合阶段

二十世纪七十、八十年代以来，由于新技术、新方法不断发展，人们认识到对矿床的研究不能单一的就矿论矿，而应当综合各学科诸如地质学（包括地层学、古生物学、矿物学、构造地质学、沉积岩石学、变质岩石学、岩浆岩石学）、地球物理学、地球化学、遥感地质学、环境地质学及计算机与网络技术等在矿床研究中应用；正确利用化学成分分析和现代仪器分析、宏观与微观分析研究、野外与室内分析研究的成果，利用成矿模拟实验以修正自己的研究成果，使成矿作用过程更趋近于真实。通过综合研究，不断提出新的成矿理论和发现新的矿床类型。如成矿物质的多元性，即所谓多元成矿理论，热水成矿、生物成矿、

叠加改造成矿、地幔柱成矿、超低温成矿等等新理论。

第二节 矿床学研究的方法

一、矿床学研究的指导思想

1、辩证思维

思维是人类从社会实践生产中产生的一种特有的精神活动，是在表象、概念的基础上进行分析、综合、判断、推理等认识活动的过程。人们所研究的矿床是在地壳中经过长期的地质作用形成的，而人们对矿床的观察却不得不要受到时间和空间的限制。虽然我们可观察到某些现代成矿作用，但在地质历史长河中却只是一瞬间，不可能去观察过去地质时代中发生的成矿作用；虽然能观察到现代成矿作用中某些阶段，但不能观察到成矿作用的全过程；人们可观察到某些地表或近地表的成矿作用，却很难观察到地壳深处的成矿作用；尤其是一些矿床形成后又遭受到不同程度的后生叠加或改造作用，使矿床的研究更加复杂化，且目前所观察到的现象仅是各种地质作用的最终产物。因而，由于观察研究工作的局限性，难免产生对矿床认识的片面性。

1) 理论与实践相结合 实践可提供直接经验与感性认识，是获取直接知识的源泉；书本提供前人感性与经验总结而形成的理性知识，是间接知识不可缺少的来源。因此，不应当重理论而轻实践或不实践，也不应只实践而不总结经验教训，而应当既重理论又重实践。

2) 野外与室内相结合 野外地质现象既丰富多彩又错综复杂，但它蕴藏着极大的信息量。野外工作既为地质工作者提供第一手感性认识，又是进一步进行室内研究所需采集样品的天然宝库。因此，野外工作是地质研究最重要的基础工作，必须引起高度重视。要使研究成果得到提高，又必须认真进行室内研究，使感性认识上升为理性知识。不能只重视野外工作而忽视室内研究，更不能只重视室内研究而忽视野外工作。必须将野外工作与室内研究相结合，并且经过反复地，即多次野外→室内→野外→室内的调研与综合，才更有利于认识的深化与提高。

3) 宏观与微观相结合 对于地质矿产调查工作，首先必须从宏观考察分析。如对成矿构造分析，必须首先了解区域构造格架的总体展布与矿化间关系，了解矿田构造中地质构造类型及其在控制矿床分布方面的规律。从小的一块矿石手标本上，宏观的可了解其矿石构造和部分结构如粒度、晶形等，并确定矿石名称（野外定名）。但要准确定名，则必须通过矿石的光片进行镜下微观观察、鉴定矿物成分和显微结构构造。若要了解其化学成分，则必须通过化学分析或仪器分析才能定量确定。因此，要对其做全面深入研究，必须采用宏观与微观相结合的方法。

4) 常规方法与现代方法相结合 常规的矿床研究，主要是对岩矿石的观察鉴定及对矿体中矿石进行化学全分析、有益和有害元素分析，以确定矿体的形态、产状和矿床的规模，这仍然是十分重要的，也是必不可少的。但为了更好地研究矿床的成因，必须采用现代测试技术，如电子显微镜、电子显微探针、质子显微探针、同步加速辐射和激光显微探针惰性气体质谱分析等。

5) 多学科综合研究 矿产学的研究涉及多学科领域。要探讨矿床成因，要从矿物学、

岩石学、矿相学、矿床学、地球化学等方面进行研究；要研究矿产的综合利用，除研究矿物学、矿床学、矿床地球化学等常规研究外，必须应用破碎学、选矿学；要成矿预测，除了详细勘查矿床、查明矿床成因类型、控矿因素及成矿规律外，必须借助航空航天技术如卫星遥感图象处理技术、地球物理探测技术、计算机技术等。只有多学科综合分析研究，利用综合信息成矿预测，才能充分发挥科学找矿潜力，达到扩大资源量的目的。

铜陵地区新桥铜硫矿床其矿体主要赋存于石炭系黄龙组碳酸盐岩与高丽山组碎屑岩中。由于在采坑壁发现火山岩而提出该矿床属火山沉积矿床。但随着采矿的继续，发现地表呈“顺层”的“火山沉积岩”向下变为穿层，显示为斜交层理的脉体，且碳酸盐岩于脉体接触处发生明显的蚀变。该脉体实质上为一火山岩脉而非火山沉积岩。

因此，对于矿床的研究要全面的观察与分析，注意理论与实践相结合、野外与室内、点与面相结合、时间与空间相结合、宏观与微观相结合、成矿作用与地史演化相结合、常规与现代测试、多学科结合。

2、求实创新

每个矿床的研究，前人大多做过一定程度的工作，只不过有的研究程度较高，有的研究程度可能稍差而已。我们应当充分利用前人的研究成果，尊重前人的研究成果，但不迷信前人的研究成果。科学研究要“不唯上，不唯书，只唯实”，以客观事实为依据，发扬开拓进取、求实创新的精神。只有这样，地质科学的研究才能发展，才有新的生命力。矿床的研究同其它自然科学一样，不能靠行政命令长官意识，而应当尊重事实。发表的论著或研究报告，是代表执笔人的意识，而“人非圣贤，孰能无过”？同时，人类对大自然的认识没有终结，不能为感性认识和理性认识所局限。因此，对于书本上的东西应当既要尊重又不迷信，而且敢于向过去的理论挑战。同时，具体矿床的研究也存在时间差的问题，也就是说，随着矿床研究的不断加深，其研究成果将更接近于客观实际。

二、矿床研究的具体工作方法

通过长期的普查、找矿勘探实践，人们逐渐地总结了有关矿床研究的一般方法。一般来说，矿床研究分为四个阶段，即野外地质调查、实验室研究、模拟实验和综合分析。

1、野外地质调查（野外现场观测）

野外地质调查是一切矿床研究工作的基础。也就是说，对矿区现场观测仍是最基本的研究方法。离开了基础地质研究，其它的研究都是空中楼阁。野外观测的内容包括：

1) 区域地质 通过中比例尺地质填图，了解矿床产出的大地构造背景，了解区域地层、构造、岩浆岩特征及其与矿化的关系；

2) 矿区地质 通过现场观测和编录，测制大比例尺地质图、剖面图和必要的地质素描图，查明矿区内地层、构造、岩浆岩特征及其与矿化的关系；

3) 矿床地质（矿体、矿石及围岩蚀变）

(1) 利用探矿工程如槽探、钻探、坑探等手段，对各种探矿工程进行认真观察与编录，查明矿体在空间上的确切位置，确定矿体的形态、大小和产状；

(2) 通过对矿石的系统观测与素描，根据矿石的物质组分、组构及共生矿物特征，确定矿物生成顺序及矿化期次；

(3) 通过系统取样及室内测试分析，确定矿床中有意、有害组分含量及其空间分布规律，确定矿体的边界及储量。

在野外地质调查中，标本和样品的采集是室内研究能否进一步深入的关键。因此，对于矿床研究，野外采样是十分重要的工作，应当引起高度重视。

2、实验室研究

野外观测是矿床研究的基础，但它仅是宏观的。为了更深入研究矿床，必须对野外采集的标本和样品进行处理，借助各种仪器设备进行微观鉴定、测试分析，了解矿石的矿物成分、矿石组构、矿石和矿物的化学成分。实验室研究的内容主要包括

1) 矿物结构及物性 利用偏光显微镜、反光显微镜、阴极发光显微镜、电子显微镜、X-射线衍射、红外光谱、差热分析仪等仪器，鉴定岩矿石中矿物成分、含量及相互关系，进一步确定矿物生成顺序和成矿期次的划分；研究矿床中典型矿物的物性（结构、密度、硬度、反射率、热电系数等）标型特征。通过研究，为矿床成因、找矿预测及矿物加工工艺提供基础的可靠的资料。

2) 常微量元素与稀土元素 通过化学分析和仪器分析（电子探针、原子吸收光谱、等离子光谱、中子活化分析等），查明矿石中常量元素、微量元素含量及有益、有害元素含量。为矿床的规模、矿体形态的圈定、有用矿物的分离与富集和矿产资源综合利用提供依据，为矿床成因提供佐证。

3) 流体包裹体 通过热台、冷台，测定成矿流体温度，估算成矿流体的盐度、密度和压力；通过气相色谱仪、液相色谱仪、化学分析和拉曼光谱分析，测定成矿流体的气相、液相成分；通过热力学计算，探讨成矿流体的逸度、酸碱度和氧化还原电位及成矿流体的来源。

4) 同位素 利用同位素质谱计测试样品的稳定同位素（碳、氢、氧、硅、硫、铅等同位素）和放射性同位素（U-Pb、Rb-Sr、Sm-Nd、K-Ar、 ^{14}C 等），估算成矿温度，确定成岩、成矿时代，判断成矿物质来源，为矿床成因、找矿预测提供依据。

5) 有机地球化学 通过色谱-质谱分析，了解矿床中生物标志化合物（正构烷烃、胶质和沥青质、干酪根和孢粉等）的一般特征，分析有机碳、有机硫、干酪根和孢粉成分和氯仿沥青 A（饱和烃、芳烃、非烃和沥青质）组分及气相色谱分析。

6) 古地磁 研究表明古地磁方法除了可以确定地质体形成的古经纬度外，还可提供许多矿床的成矿时代。当局部地层关系有可能是一个宽的时代范围而放射性同位素方法不能应用时，矿床的精确时代可能难以确定。在这种情况下，古地磁研究可提出独立时代的测定。实际上，该方法可用于广泛范围的多种矿床类型。然而，古地磁方法依赖于若干要求满足的条件。成功的古地磁依赖于：(1) 已知矿床所在地的大陆或地体的视极移曲线 (APWP)；(2) 围岩和矿体在主成矿期有新的磁性矿物结晶，它构成一个磁化事件；(3) 矿化事件持续的时间长得足以均化地磁场长期变化的影响；(4) 矿体具有足够的各向同性的磁组构，以精确记录地磁场的方向；(5) 已知矿床的构造扰动史；(6) 磁相不完全的蚀变导致在后期不同磁场方向总古地磁的叠加 (A. Trench 等, 1994)。

3、模拟实验

为了更深入的研究矿床成因，需要进行成矿模拟实验，以便将所获得的成矿物理化学信息应用于实验中检验，验证提出的成矿过程。目前主要有成岩-成矿实验、热力学计算和计算机模拟三种方法。

1) 成岩-成矿实验研究

根据野外和实验室研究获得的成矿物理化学条件，在实验室内模拟自然界的类似条件，

进行成岩-成矿实验研究。根据所获得的实验结果，对比分析地壳中成矿的物理、化学、生物条件和成矿物质的运移与聚集机理，从而完善对矿床成因的认识。

2) 热力学计算

根据野外和实验室研究所获得的成矿物理化学条件，通过热力学计算，分析各种成矿作用，推断成矿元素活化、迁移、聚集沉淀的条件和过程。热力学计算无疑对矿床成因研究具有非常重要的理论意义。如对大水沟碲矿床流体包裹体研究表明，热力学计算计算显示各成矿期逸度、溶解度等如表 1-1 所示。

表 1-1 大水沟碲矿床计算的有关参数

成矿期	早期	主期	晚期
fO_2 (Pa)	$10^{-33.956} \times 10^5$	$10^{-34.7966} \times 10^5$	$10^{-35.566} \times 10^5$
fCO_2 (Pa)	$10^{-0.259} \times 10^5$	$10^{-0.092} \times 10^5$	$10^{-0.029} \times 10^5$
fS_2 (Pa)	$10^{-10.814} \times 10^5$	$>10^{-10.980} \times 10^5$	$10^{-11.452} \times 10^5 \sim 10^{-6.615} \times 10^5$
fTe_2 (Pa)		$10^{-5.230} \times 10^5$	$10^{-7.778} \times 10^5$
pH	5.83	5.649	5.561
Eh (V)	-0.643	-0.619	-0.603
H_2Te (mol/L)		3.954×10^{-7}	1.327×10^{-7}
HTe^- (mol/L)		2.084×10^{-9}	7.852×10^{-9}
Te^{2-} (mol/L)		2.704×10^{-13}	7.328×10^{-15}
ΣTe (mol/L)		6.038×10^{-7}	2.112×10^{-7}

3) 计算机模拟

根据野外和实验室研究所获得的成矿物理化学条件，通过计算机进行模拟成矿过程。近年来，在矿物共生组合研究的基础上，应用水-岩-气全体系地球化学共平衡理论，利用有关软件（如 SOLVEQ 和 CHILER 模拟程序）对变质热液、岩浆热液进行流体演化的计算机模拟。通过计算机计算模拟计算，往往能给人以新的启示，如能预测模拟实验的结果和发现一些野外研究尚未观察到的矿物；模拟出矿物生成顺序、矿物共生组合，为成矿阶段的划分提供理论依据；甚至根据矿物共生组合特征，指示流体运移途径中矿质沉淀的场所，进而揭示矿体的赋存部位。

4、综合研究

由上可见，矿床研究的方法很多。比如要确定成矿温度，可通过围岩蚀变、矿物共生组合、矿物固溶体分离结构、均一法测温、爆裂法测温、微量元素温度计、同位素温度计、镜质体反射率温度计等，单一的方法有时是片面的，有时甚至是不可靠的。

在野外和实验室内工作的基础上，对所获得的资料要进行系统整理和综合分析。

1) 编制综合图件

以单因素图件为基础，编制多因素图件或专题性图件，如综合地层柱状图、岩相古地理图、构造纲要图、联合剖面图、成矿规律图、成矿模式图等。

2) 资料综合分析

根据野外和实验室内研究成果进行综合分析，去粗取精、去伪存真。根据成矿地质背景、矿床地质特征、地球化学特征，分析成矿物质及成矿流体来源，研究成矿作用及其过

程；探讨矿床成因，总结成矿控制因素及成矿规律；并对区内矿产进行成矿预测和矿床经济技术评价。

3) 综合地质报告

通过野外现场观测和实验室内的综合研究、分析，最终形成一份科研报告。其内容应当包括：绪论、成矿地质背景（区域及矿区地质）、矿床地质特征、矿床地球化学特征、矿床成因分析及参考文献（若为专题报告，则应突出专题研究的内容）。

特别应当注意是，文中所有引用前人文献（无论是图、表，还是论点、论据），都必须注明出处，并在最后“参考文献”中相应列出。

思考与作业

- 1、矿床学的基本任务和研究内容。
- 2、矿床学研究的指导思想。
- 3、简述矿床研究的具体工作方法。

第二章 野外地质调查

第一节 资料情报检索

一、确定研究内容

当你接受一项科研任务，或需要完成毕业论文时，你肯定已经知道所要研究的地区范围和所要涉及的领域。对于矿床研究来说，即已知研究地区和研究矿种。如题目为“西藏玉龙铜矿床成因分析”的论文，所涉及的研究地区是西藏的玉龙地区，所涉及的研究矿种是铜矿床，所要研究的具体内容是成因分析。

二、查阅有关文献

在确定研究区及矿种后，应当尽快查阅前人有关研究成果，以确定研究重点和野外工作的主要任务，避免做重复无用的工作。需要了解以下几个方面的内容

1、成矿地质背景 通过前人对该区的文字和图件资料了解

1) 矿床所处大地构造位置；

2) 区域地质：区域地层、构造、岩浆岩特征及对矿床形成过程中的控制作用；

3) 矿区地质：矿区地层、构造、岩浆岩及其与矿产的关系，矿区地球化学剖面特征，了解层、相、位、岩对矿床分布的控制作用；

2、矿产地质

1) 了解研究矿种国内外的研究动向、成因类型及其特点，了解该矿种的时空分布规律；

2) 收集该研究区有关矿产资料，并建立矿产卡片；包括区域地质背景（区域地质图、矿区地质图）、矿床地质特征（矿体形态、大小、产状）、矿石特征（矿石结构、组分及类型）和矿床地球化学（元素、同位素、包裹体、有机等）特征。

三、查阅方法

1、手工查询

1) 论文返查法

(1) 从已知一篇论文的参考文献返查相关的文献；

(2) 从相关专著的参考文献返查

(3) 从相关期刊年末期总目次中查询文献

2) 文摘查阅法

(1) 相关专业的中文摘要，如中文地质文摘

(2) 相关专业的英文摘要

(3) 有关专业学术会议论文摘要集（文献检索室）

3) 参考文献著录体系

一般来说，参考文献著录包括顺序编码体系和哈佛（即著者姓名/出版年）体系。

(1) 顺序编码体系是指在正文引述文献的著者或成果处的右上角用方括号标注，在方括号内用阿拉伯数字按自然数序编排序码；并在文后参考文献中按此序号著录该文献的相

关项目。目前，一般的期刊论文文献多采用顺序编码体系。

(2) 哈佛体系又称“著者-出版年”体系，是指在正文中需要引用参考文献处加一括号，并在括号内注明作者和文献出版年，中间用逗号隔开；文后参考文献不编排序码，过去习惯先中文后英文，现在也有用先英文后中文排序；英文按字母顺序排序，中文按汉语拼音（或中文笔划）排序。目前，多数专著采用“著者-出版年”体系。有的专著文后参考文献采用“著者-出版年”体系，而参考文献前又按自然数字编排序码。

4) 注意参考文献名记录格式

本文采用“著者-出版年”体系，与顺序编码体系相比，参考文献名记录格式仅出版年排位不同而已。

参考文献类型及其标识代码根据 GB3469-83《文献类型与文献载体代码》规定，以单字母方式标识。主要有：专著[M]；报纸[N]；期刊[J]；论文集[C]；学位论文[D]；研究报告[R]；其他[Z]。

作者不超过 3 人者要全部列入，作者之间加逗号；作者超过 3 人则只列前 3 位，“，”之后加“等”字。

(1) 专著（中外文）

主要责任者. 出版年. 书名.版本（第一版不要注明）.出版地：出版者.起止页码.

例 1：朱上庆，黄华盛等. 1988. 层控矿床地质学. 北京：冶金工业出版社. 282~346.

例 2：Hoefs J. 1997. Stable isotope Geochemistry. -4th completely revised, updated and enlarged edition. Springer - Verlag berlin., 201 pp.

(2) 期刊（中外文）——连续出版物

责任者. 年份. 题名. 期刊名, 卷（期）: 起止页码

例 1：裴荣富. 1997. 姻袭成矿与特大型矿床. 矿床地质, 16（1）: 93~96.

例 2：Knipe S W , Fleet M E. 1997. Gold-copper alloy minerals from the Kerr mine , Ontario. Canadian mineralogists, 35(3):573~586

(3) 书析文（中外文论文集、论文摘要集）

析出责任者. 出版年. 题名. 见（英文用 in）: 主编. 论文集名. 出版地：出版者, 起止页码

例 1：Large D E. 1986. 沉积岩中的海底喷出铅锌矿床——地质特征和成因评述. 冯仲燕译. 见：K H 乌尔夫主编. 层控矿床和层状矿床. 北京：地质出版社, 9: 299~322.

例 2：W.Krebs. 1981. The geology of the Meggen ore deposit. In edited by K.H.Wolf, Handbook of strata-bound and stratiform ore deposits, ELSEVIER SCIENTIFIC PUBLISHING COMPANY. v.9:509-549

(4) 学位论文

著录作者. 年份. 题名: [学位论文]. 保存地点: 保存单位

例 1：温春齐. 1982. 铜官山层控矽卡岩矿床的原始沉积特征及其成因意义. [学位论文]. 北京：中国地质大学北京研究生院

(5) 研究报告

责任者. 出版年. 报告名. 保存地点: 保存单位

例 1：多吉，等. 1996. 羊八井热田深部高温资源开发性勘探 ZK4001 完井地质报告. 西藏拉萨：西藏自治区地质矿产开发勘查局

例 2: Panteleyev, Andre. 1996. Hot-spring Au-Ag. Open File - British Columbia Energy and Minerals Division. Geological Survey Branch, Report: 1996-13, pp.33-35

目前,互联网上资料很多,因此也可引用。如:网上数据库[DB/OL];网上期刊[J/OL];网上图书[M/OL];网上电子公告[EB/OL];光盘图书[M/CD];磁带数据库[DB/MT]。但应注明电子文献出处或可获得地址,发表或网页更新日期或引用日期。

2、计算机查询

1) 计算机检索法

若要查询某段时间内的相关文献,则可输入“关键词”及“时间段”(起止年)。如在学院图书馆查阅 1985 年以来有关铜矿床成因的文献,则可在关键词中输入“铜矿床”和“矿床成因”,在时间段中输入“1985-2000”后,即可开始查询,并可打印输出查询结果。

2) 因特网(Internet)检索法

目前,互联网上的资源十分丰富,但由于带宽较窄,上网浏览速度较慢。加之上网费用仍属较高,且有的网站资源尚不完善,故使用率仍然不是太高。但可以相信,它必将是最好、最快的查询方法。目前因特网搜索引擎主要有手工分类搜索、爬虫类搜索及其过渡的人工-爬虫类搜索引擎三种。

(1) 手工分类搜索引擎:手工搜集整理网上的信息,并将其放入检索数据库中。如 SOHOO、CSECK 等;

(2) 爬虫类搜索引擎:由机器在网上日夜不停地搜索,一旦发现相关字节就将该条信息加入到检索数据库中。如天网(北大)、指南针(清华)

(3) 人工-爬虫类搜索引擎:由人工查出网址,爬虫查出网页。如 Yahoo!

目前,可通过有关互联网站进行地质资料查询十分方便。如通过国家图书馆(www.nlc.gov.cn)、全国地质图书馆(www.ngl.org.cn)或地质出版社(www.gph.com.cn)。同时,也有一些数字化期刊的网站供全文检索,如www.chinainfo.gov.cn等。不过,有些网站的数字化信息是要收费的,如万方数据(www.wanfangdata.com.cn)则需交费才能全文浏览。

我校网站图书馆网页查询校内中文、英文图书及期刊也很方便。要查询学校馆藏中文或英文书目,则可进入 www.lib.cdut.edu.cn, 点击馆藏书目查询之下的中文或英文图书数目库。如想查询有关“地理信息系统”的图书,则点击馆藏书目查询之下的中文图书数目库。在弹出的当前检索库:中文图书数目库的检索项中选择“正题名”或“主题词”或“责任者”(作者);第二项“等于”或“含有”中一般选择“含有”;在第三项中输入要查询的“地理信息系统”;最后单击“查询”按钮,则会出现含有“正题名”、“出版地”、“出版者”和“出版日期”有关“地理信息系统”书目的信息。若选中某一本图书,则点击该书目,则会出现该书的基本信息(如书名、责任者、出版项、载体项、价格、摘要、索书号等)及该书存于何处,是否已经借出等信息。通过维普中文科技期刊数据库可以方便地查询近期期刊,许多可全文浏览。如果下载有维普浏览器(含OCR),则可进行文字编辑处理图片下载。

除此之外,还有“中文科技期刊文摘数据库”、“中国期刊全文数据库”、“地质-石油专业数据库”、“科学数据库”等。还可通过“Elsevier Science 电子期刊”、“GeiRef”、“CSA(剑桥科学文摘)”、“Science on line”等查询有关外文文献资料。有一些数据库是在一定时间内提供免费试用的数据库。

四、制订野外地质调查计划

在充分了解前人工作的基础上,分析目前该区该研究中存在的主要问题,结合“任务书”或“合同”等规定需待解决的问题,制定出详尽的、切实可行的野外地质调查计划。

第二节 野外地质调查

一、成矿地质背景

1、区域踏勘

根据区域地质图选择适当的路线,以了解重要的控矿因素、空间展布及其与矿化的关系,并收集区域地质图(如果没有的话);

2、实测剖面

1) 实测含矿岩系剖面(有矿剖面、无矿剖面)

2) 实测蚀变围岩剖面(有矿、无矿剖面)

3) 实测构造地球化学剖面

3、系统观察、测量各种地质现象,如褶皱、断层、节理产状,尤其是共轭的、交切的和含矿的构造;绘制各种地质、矿化素描图图件(探槽、岩芯、坑道等的编录)。

二、矿床地质特征

1、主要赋矿围岩类型

1) 查明矿床产出于何地质时代的地层或岩体中,或其接触带;

2) 确定矿体围岩的岩石类型(变质岩需恢复原岩);

3) 收集矿区地质图(若没有的话),并附以说明(图 2-1)。

2、矿体形态、产状和规模

1) 矿体的形态的表示方法一般有两种

(1) 文字描述:按矿体与围岩整合关系分为整合型、不整合型;按矿体形态描述为矿体呈层状、似层状、透镜状、囊状、不规则状等。

(2) 图示法:利用坑探、槽探或钻探的地质编录绘制二维剖面图如坑探编录图、槽探编录图、勘探线剖面图;利用二维剖面图或平面图绘制三维空间的联合剖面图或联合平面图,即立体图,更直观地显示出矿体的形态及其变化,如联合剖面图(图 2-2、2-3)、联合中段平面图等。

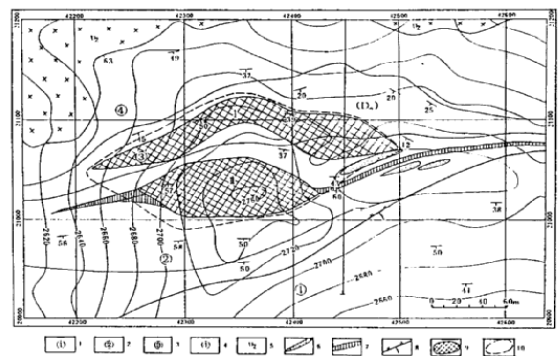


图 2-1 会理铜厂顶铜矿区地质图

1-碳质板岩层; 2-大理岩化白云岩层; 3-变质砂岩层; 4-碳质板岩层; 5-石英(砂)岩透镜体; 6-变辉长岩; 7-赤铁矿化层; 8-断层; 9-铜矿体及编号; 10-矿化带边界

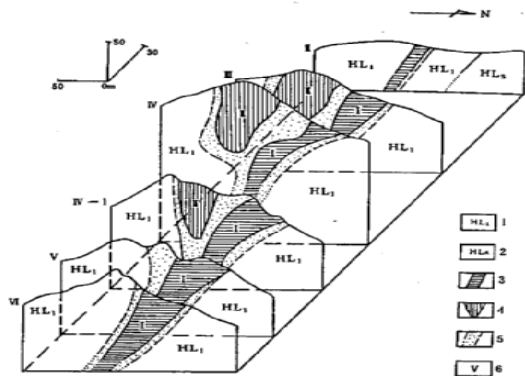


图 2-2 铜厂顶铜矿床联合剖面图

1-变质的砂岩、绢云母板岩、碳质板岩、砂质板岩；2-蚀变带；3-I号矿体；4-II号矿体；5-矿化带；6-勘探线剖面号

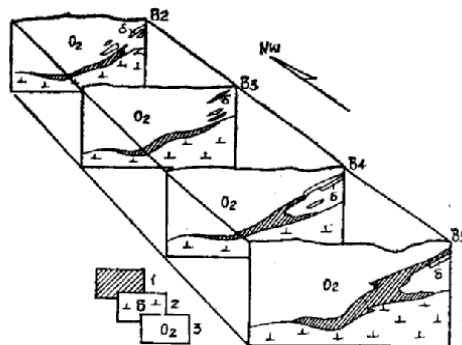


图 2-3 某铁矿组合剖面立体(据杨洪之 1981)

1-磁铁矿体；2-閃长-二长岩；3-中奥陶统灰岩

2) 矿体的产状 一般来说应包括五个方面的内容，即(1)矿体的产状要素，即狭义的产状概念：走向、倾向和倾角；(2)矿体的埋深；(3)矿体与层理、片理的关系，如矿体与地层层理一致或斜交；(4)矿体与围岩间的关系；(5)矿体与构造的关系。其表示方法也可以用文字描述，也可以用剖面图、联合平面图或联合剖面图、立体图，同时显示其形态及矿体产出的空间位置。

3) 矿床规模 矿床规模的表示法有两种，即定性与定量法。

(1) 定性法 在未进行勘探之前，根据地表揭露矿体的走向延伸长度来确定矿体的规模，并作为确定该矿床勘探类型的依据之一。如对铜矿床而言，根据地表揭露矿体的走向延伸长度定性表示：当其矿体走向长 > 1500m 时，称其矿床规模为巨大型；走向长为 1500~1000 m 时，称为大型；走向长为 1000~100 m 时，称为中型；当走向长 < 100m 时，称为小型矿床。

(2) 定量法 对已进行勘探的矿床，则根据储量报告中的金属量或氧化物含量之总量来确定其规模。如对铜矿床而言，铜金属量大于 50 万 t 者称为大型矿床，50~5 万 t 者为中型矿床，5~0.5 万 t 者为小型矿床。不同矿种其标准不同，如对于金矿床而言，金金属量大于 20t 者为大型矿床，20~5 t 者为中型矿床，5~0.5 t 者为小型矿床。

3、矿石特征

在矿床研究中，对矿石特征的研究是最重要的基础研究。在野外，要详尽观察矿石的物质组分、矿石组构和矿石类型。

1) 矿石组份

(1) 野外宏观上了解矿石的矿物组成，即主要、次要的矿石矿物和脉石矿物，主要矿物在空间上的分布规律及初步分析矿物的生成顺序；

(2) 收集前人已分析的矿石的化学成分数据，了解矿床的主要的常量元素和微量元素及主元素在空间上的分布规律，了解矿床伴生的有益元素和有害元素。

2) 矿石组构

(1) 矿石的构造

野外工作重点是研究矿石的构造类型，即不同成因的矿石构造，如岩浆（结晶分异、熔离、贯入、火山岩浆）作用形成的矿石构造、伟晶（充填、交代）作用形成的矿石构造、气成-热液（充填、交代）作用形成的矿石构造、沉积（机械、胶体、蒸发、生物、火山）作用形成的矿石构造和变质（区域、接触、混合岩化、动力）作用形成的矿石构造等。尤

其是具有标型意义的矿石构造及其空间分布，结合矿物共生组合及相互穿插关系，确定矿化期次及矿化阶段，这是非常重要的工作。

(2) 矿石的结构 在野外，对于矿石结构的研究只是宏观的从粒度变化（如粗粒结构、细粒结构）、可见晶体的形态（自形晶结构、半自形晶结构等）来观察，微观的结构（如结晶作用、交代作用、固溶体分离作用、重结晶作用、沉积作用、压力作用等形成的结构）主要在室内通过显微镜研究。

一些重要的矿石组构特征，尤其是不能取得样品时，如一些代表不同矿化期次的穿插关系组构，必须认真素描、照相。

3) 矿石类型

矿床中矿石类型的划分方案有很多，主要有

(1) 按矿石构造分类 如块状矿石、浸染状矿石、脉状矿石等；

(2) 按有用（共生）矿物分类 如黄铁矿矿石、磁铁矿矿石、黄铜矿矿石、黄铜-黄铁矿矿石、方铅矿矿石等；

(3) 按成矿元素分类 如铁矿石、铜矿石、铁铜矿石、铅矿石、锌矿石、铅-锌矿石等；

(4) 按氧化程度分类 如氧化矿石、过渡型矿石和硫化矿石

4) 确定主要成矿期次

根据野外观测矿石构造、矿石组分及矿脉的相互穿插关系，可以确定矿床主要的成矿期及成矿阶段。若地表见孔雀石、蓝铜矿、褐铁矿等，又见有的矿石呈多孔状、蜂窝状、土状等构造，则表明该矿床存在表生风化成矿作用；若见矿体呈不规则状，矿石具脉状、网脉状等构造，则表明该矿床存在热液成矿作用。

4、围岩蚀变

所谓围岩蚀变，是指气水热液作用使岩石的组构、组分发生改变，生成新的矿物组合的过程。除了单一沉积成岩作用形成的矿床外，大部分矿床都不同程度的存在围岩蚀变现象。围岩蚀变的研究在了解矿床形成温度、探讨矿床成因及成矿预测等方面都有十分重要的意义。

1) 研究内容 野外工作的重点是

(1) 认真观察并实测围岩蚀变剖面，确定蚀变类型及蚀变分带。剖面范围必须穿过整个蚀变带，并包括两端未蚀变的原岩。

(2) 对不同蚀变分带应系统取样，包括矿区及远离蚀变带的区域上同类未蚀变原岩的取样，以便通过室内镜下观察了解矿物成分的变化，通过样品的测试分析估算化学成分的得失或带进带出

2) 在矿床研究中的应用

(1) 定性了解矿化温度 由于不同的温度可形成不同类型的围岩蚀变，因而可以根据不同类型蚀变定性了解矿化形成的温度。一般认为高温气液作用形成的蚀变类型有云英岩化、电气石化、阳起石化、硅化（花岗岩中）等；高-中温热液作用形成的蚀变类型有石英化（硅化）、黑云母化；中-低温热液作用形成的蚀变类型有青盘岩化、绢云母化、黄铁矿化、碳酸盐化、绿泥石化、赤铁矿化、蛇纹石化、泥化等；低温热液作用形成的蚀变类型有粘土化、高岭石化、明矾石化、石膏化、沸石化、硅化（玉髓、蛋白石化）等。

(2) 探讨矿床成因—利用蚀变分带 热液成矿过程中，一般总是从高温向低温演化，

而不同温度下矿化可形成不同类型蚀变。因此，气水热液矿床往往具有多种蚀变特征，有时还有明显的蚀变分带现象。而不同的成矿作用又具有不同类型的蚀变分带，因而，可利用蚀变分带来探讨某些矿床的成因。

斑岩铜矿的主要蚀变分带由核心带向外具有对称性分带：钾化带（钾化蚀变带）→石英绢云母化带→泥化带（粘土化带）→青盘岩化带。当然，不一定每一个蚀变带都必须存在，但其中一、二个带应特别发育。

海底喷流矿床具有矿层上、下不对称的围岩蚀变分带。热液通道的围岩蚀变最强，可形成网脉状矿化；热水沉积矿层之下比矿层之上有明显的热液蚀变。火山喷流型块状硫化物矿床的围岩蚀变以热液通道蚀变岩筒为中心向上、向外一般也具一定分带性：（核心）绿泥石化→绢云母化，有时在蚀变岩筒上部具强烈的硅化。

（3）找矿预测 由于不同矿化作用伴随不同类型蚀变，因此可利用不同类型蚀变来寻找不同类型的矿床。如与矽卡岩化有关的矿产主要有钨、锡、钼、铁、铜、铅、锌等；与云英岩化有关的矿产主要有钨、锡、钼、铋、铌、钽、铍、锂等；与钾长石化有成因联系的矿产主要有在锂、铍、铌、钽有关的蚀变花岗岩、钨锡的石英脉型和矽卡岩型矿床、斑岩型铜-钼矿床及某些铅、锌、金、铀、稀土等矿床；与钠长石化有成因联系的矿产有铍、铌、钽、稀土、钨、锡、金、铁、铜、磷、黄铁矿等矿床；与青盘岩化有关的矿床有斑岩型铜钼矿床、热液黄铁矿矿床、脉状铜矿床和多金属矿床、金和金银矿床等；与绢云母化有关的矿床有多种金属（Au、Cu、Pb、Zn、Mo和Bi等）和非金属（萤石、红柱石、刚玉等）矿床，特别是斑岩型铜钼矿床、黄铁矿型铜矿床和多金属矿床；与绿泥石化有关的矿床有铜、铅、锌、金、银、锡和黄铁矿矿床等；深度粘土化（以地开石、高岭石、叶蜡石和石英为特征）常构成某些铜、铅、锌矿床蚀变的内带，但其分布不广；中度粘土化（以高岭石、蒙脱石类占优势）分布很广，可作为金、银、铜、铅、锌等矿床的找矿标志；与硅化有关的矿产主要有铜、钼、铅、锌、金、银、汞、铋、黄铁矿、明矾石、重晶石等；与碳酸盐化有关的矿产主要有铌、钽、钍、稀土等稀有元素矿床；与明矾石化有关的矿床主要为低温的金银和多金属矿床及明矾石、叶蜡石和粘土矿床等。

第三节 样品采集

一、样品登记

野外地质调查中很重要的工作就是地质取样。在对研究区进行现场观测时必须根据研究内容进行系统取样。采集的样品必须标明采样位置（附样品分布图），样品必须上漆、编号，并逐一进行登记。

样品登记表的主要内容至少应当包括：

- 1、样品号 一般号前为字母，表示矿区代号或样品用途；
- 2、岩石或矿石名称（野外定名）
- 3、采样位置（取样位置分布图） 岩心取样，应注明钻孔号、回次、井深；坑道取样，应注明坑道号或中段标高、某穿脉或沿脉多少米处；地表露天采场取样，应注明某某平台、什么位置；剖面取样，可标示在剖面图上。系统性取样，应当附采样点分布图。如地层、

构造、蚀变剖面取样、中段取样、地表岩石地球化学取样等，均必须有取样分布图，以便样品分析之后进行数据处理或数据分析。

4、采样目的 如用于岩矿鉴定、物性测试、化学成分分析、单矿物分析等。样品的采集是根据室内综合研究来确定的。因此，在野外工作前应先作好设计。到现场后视具体地质情况进行修订，确定在什么地方采样？采集什么样品？采集多少样品？作何用途？采样时必须十分清楚。

二、取样类型

1、陈列标本 主要采集矿区内，尤其是与矿化有关的不同类型岩石、矿石及蚀变围岩。

1) 不同类型岩石、矿石及蚀变围岩标本；

2) 有沉积相标志的标本；

3) 古生物标本；

4) 不同类型的矿石标本、矿石结构构造标本。

一般规格（厚×宽×长）为 2×5×8（cm）或 3×6×9（cm）

2、化学分析样品

1) 含矿岩系 （1）岩石 注意采集远离矿区未蚀变含矿岩系的样品、矿区内含矿岩系剖面的取样；（2）矿石不同类型矿石取样。通过含矿与不含矿剖面对比，了解含矿岩系中成矿元素的变化情况，查明沉积环境与矿化间的关系

2) 矿体（矿层与夹层） 系统取样，以便圈定矿体，了解成矿元素空间上的变化情况，确定矿床中有益、有害元素的含量变化。

3) 蚀变剖面 在矿区内系统的蚀变剖面取样，以便了解热液活动中元素的带进与带出。

3、岩矿鉴定样品

由于野外岩矿石定名只是依据宏观而定，要切实了解岩矿石的物质组分，即要准确定名必须通过实验室进行岩矿鉴定。这类取样可与化学分析样一致（一样两用）。一般岩矿鉴定样品包括

1) 薄片用样品 用于观测透明矿物

2) 光片用样品 用于观测不透明矿物

3) 光薄片用样品 既可用于观测透明矿物，又可用于观测不透明矿物

这类样品除了岩矿石定名外，还可观察矿石中矿物的共生组合关系、结构构造及矿物生成顺序。

4、单矿物分析样品

1) 标型矿物及贯通性矿物标本 对于这类样品，需野外进行有目的的取样，以了解其变化规律。

2) 化学分析样品 可借用矿物物性分析后的样品进行测试，也可以与其它测试项目如同位素或包裹体样共同使用一件样品；

3) 同位素测定样品 测定矿物的同位素，尤其是氢氧同位素样品要有足够供选取单矿物的样品；

4) 矿物包裹体样品 用作包裹体片的必须是块状样，用于包裹体成分、同位素分析的可取矿物颗粒矿物样。

5、岩矿石物性分析

研究区内不同类型岩石、矿石应当系统采集块状样品。主要测试

1) 岩石的物性：有效孔隙度、饱和水常数、渗透率、密度、弹性模量、硬度、强度，了解岩石在成矿过程中的作用；

2) 矿石的密度及电磁性：剩余密度、磁性（剩余磁化强度）磁化率、岩矿石磁参数、电学性质（极化率、视极化率、电阻率、视电阻率、导电性、导磁性、介电性、电学活动性、导电率、导磁率、介电系数），为找矿预测提供依据；

3) 岩矿石物理机械性质：重体、湿度、孔隙度、硬度（可钻性）、抗压强度、松散系数、块度，为矿山的开采设计提供依据。

6、矿石加工技术样品

为了了解矿石加工冶炼性能，确定合理的加工技术和条件，为矿山建设提供技术经济指标，为矿床的技术经济评价提供资料必须进行矿石技术特性的试验研究。因而必须根据采选工艺要求及矿石类型、品级采集有代表性的样品进行试验。主要进行：1) 可选性试验 采样量为 100kg-300kg；2) 实验室流程试验 采样量为 200kg--2000kg；3) 半工业试验（中间试验） 采样量为 5000kg--10000kg；4) 冶炼试验；5) 建材及冶金辅助原料实验等。

7、特殊样品

所谓特殊样品，是指与一般样品采集方法不同的样品。如化石样品的采集，要注意保护其不受磨损，一般采用棉花先包裹里层，再外包装。有机质样品的采集，要注意样品不要直接用记号笔等在样品上编号记录；岩心不要用产生过热的机械切割，以免有机质损失与变质；不要用塑料薄膜包装样品以免影响其真实成分。采集热发光样品，要注意尽可能避光，不能采集地表样品。

三、注意事项

取样的合理与否直接影响对矿床的综合研究成果。不同测试分析有不同的要求，一般应当注意：

1、样品的代表性

根据不同的研究目的采集不同类型的样品。背景值样品必须远离矿区，采集未经蚀变矿化的岩石；要研究蚀变分带，则应在蚀变分带最发育的地段，从内到外系统取样；要研究不同类型岩矿石化学成分、物性参数，应分别进行取样，并重视主要岩矿石类型的取样。

2、样品的系统性（连续性）

如矿体的确定，需要连续取样分析，以便按最低边界品位圈定矿体；含矿岩系剖面、蚀变剖面需系统取样，以便了解成矿元素的变化规律。

3、样品的重量

取样的目的是用于观察、测试分析，尤其是需要测试分析的样品，必须有一定的重量。否则，由于样品量少可能会影响测试分析成果。当然，由于不同的目的、不同的测试方法，所需样品量大不相同。如测定硫化物的硫同位素，纯硫化物样仅需 0.1 g 即可，而对于矿石加工技术样品，可选性试验矿样重量为 100~300 kg，实验室流程试验矿样重量为 200~2000 kg，半工业试验（中间试验）矿样重量为 5000~10000 kg；一般岩矿石化学分析取样量为 500 g±，通过缩分，常规全分析样品送样量为 10 g，分析贵金属样为 20 g。

4、样品的粒度

不同的目的、不同的测试方法，其取样要求不同。测试岩矿石的物性参数，样品必

须是块体；而单矿物分析，在野外亦可选颗粒样品，如石英包裹体成分、氢氧同位素分析样，在野外即可初选颗粒样装袋。不同的测试方法，其送样粒度也不相同，如化学分析需研磨至-200目，矿物包裹体成分分析则需粒度为40~60目。

思考与作业

- 1、野外地质调查前应当作哪些具体的准备工作？
- 2、按顺序简述矿床地质特征研究应当包括的具体内容
- 3、地质工程（探槽、岩芯、坑道等）编录的具体步骤和素描图的一般格式。
- 4、野外成矿期和成矿阶段划分的方法。
- 5、手工检索至少10条有关研究方向的参考文献（注意书写格式）。
- 6、绘制勘探线联合剖面图（等度轴视投影立体图）

以会理铜厂顶铜矿床为例,根据提供的矿区地质图和勘探线剖面图，试作该矿床的联合剖面图。

附：铜厂顶铜矿床联合剖面图勘探线间距

勘探线	I	II	III	IV	IV-1	V	VI
间距 (m)		70	61	39	40	26	

第三章 矿物物性研究

第一节 研究内容

一、概述

1、有关概念

1) 标型 (typomorph): 能反映物质形成条件的一种标志。“typomorph”一词最早由贝克(1903)提出,并载于岩石学文献中。随后格鲁宾曼(1904)尼格里(1924)将此概念于矿物联系起来,即反映矿物成因的一种标志。

2) 矿物标型 (typomorph of mineral): 能反映矿物或地质体一定成因特征的矿物学标志。拉扎连科认为,矿物标型是现代成因矿物学的核心,是成因矿物学最重要的研究方法(陈光远等,1988)。根据矿物的标型来分析矿物形成条件的方法称为标型分析,它包括标型矿物、标型组合和标型特征。

(1) 标型矿物 (typomorphic mineral): 指仅在特定地质环境中形成的矿物(具成因意义)。也就是说,只形成和稳定于特定的地质环境中。这类矿物不属于贯通矿物。因此,标型矿物本身就是成因上的一种标志,如斯石英只形成于高压冲击变质之中,金刚石只产于超基性岩,黄钾铁矾为干燥区氧化带的产物。

(2) 标型组合 (typomorphic association): 即标型矿物的共生组合,指一定地质条件下形成的一套特殊矿物的组合。这些矿物可以是标型矿物,也可以是贯通矿物。如“磁铁矿+钛铁矿±尖晶石”表征“正岩浆+伟晶”成因类型。

(3) 标型特征 (typomorphic characteristics): 能表征矿物在特定条件下形成的具成因信息的标志。矿物的标型特征可以作为成因上的标志,这种矿物属于贯通性矿物。目前,矿物的标型特征已成为矿物学、矿床学中用于反映一定形成条件的矿物学特点的专门术语,是矿床矿物学、成因矿物学、找矿矿物学等学科的主要研究手段之一。

2、矿物标型的研究内容

1) 物理性质 矿物晶体形态、矿物晶体结构、矿物物性如矿物的光学性质、力学性质、电学性质、磁学性质、热学性质、谱学性质等;

2) 化学成分 常微量元素、稀土元素、包裹体成分、同位素、有机地球化学等。

二、晶体形态 (crystal form)

1、结晶习性 (crystal habit) 结晶习性又称“晶癖”,指某一种晶体在一定外界条件下总是趋于形成某一种形态的特征。它与其形成的物理化学条件密切相关。因此,同一种矿物由于不同的形成条件可形成多种多样的几何多面体。如立方体、四面体、八面体、五角十二面体。随着温度升高,锡石趋于等轴状、短轴状,而低温时则为长柱状、针状。随着变质程度增高,磁铁矿由八面体转变为菱形十二面体与八面体聚形。辰砂在近地表低温条

件下形成轴面板状、菱面体状（单形），而在中等深度条件下形成等轴菱面体、柱状晶形。沉积形成的黄铁矿多为立方体，而热液形成的多为五角十二面体。

2、晶面微形貌(micropattern of crystal plane) 由于矿物形成于不同的条件，因而矿物晶面的微形貌特征亦不相同。高温气液形成的晶体（如绿柱石、黄玉等），晶面具有单分子生长螺旋纹特征；一般热液形成的晶体（如闪锌矿、方铅矿、方解石、重晶石），其晶面具有复合螺旋纹特征，这可能是狭窄范围内螺旋错位所致。一般来说，温度高晶面生长纹趋于圆形，温度低则趋于多边形。晶面生长纹的形态与密度、溶液饱和程度有关，溶液过饱和程度越高，螺旋间距越密，且多为圆形；溶液过饱和程度越低，螺旋间距越宽，且多为多边形生长纹。

3、双晶（twin, twin crystal）又称变晶，指同种晶体的一种非平行的规则连生体。常见有生长双晶、联并双晶、转变双晶、重结晶双晶和机械双晶。其连生的规则性表现在：成双晶关系的两个单晶体，除了在某几个特定方向上内部结构中对应对应行列和面网彼此平行一致外，其余皆互不平行，但全都呈反映对称或（和）旋转 180° 对称的关系。常呈双晶出现的矿物如十字石、长石等，是鉴定的重要依据之一。

三、晶体结构（Crystal structure）

晶体结构又称“晶体构造”，指组成晶体的原子、离子或分子在晶体内部以一定的键力相结合而形成的空间分布。这种分布具有一定规律的周期性和对称性。测定晶体内部结构的常用实验方法是 X 射线、电子衍射或中子衍射分析。

1、晶胞参数（cell parameter）又称“晶格常数”（lattice parameter），是决定晶胞形态大小的一组参数，包括晶胞的三根棱长（即晶体的轴长） a_0 、 b_0 、 c_0 和三棱相互间的夹角（即晶体的轴角） α 、 β 、 γ 。其中 $\alpha = b_0 \wedge c_0$ ， $\beta = c_0 \wedge a_0$ 、 $\gamma = a_0 \wedge b_0$ 。它可以反映矿物形成时的物理化学条件，如区域变质岩中，石英的晶胞参数随着变质程度的降低而趋于增大。

2、有序度（degree of order）可分为长程有序度和短程有序度。一般所谓的有序度是指长程有序度（long-range order），即指在一个晶体范围内，质点的有序分布延伸到整个晶体的全部，为整体性的有序现象。研究晶体的有序、无序，有利于确定矿物形成的温度等条件。矿物结晶过程中，质点总是趋于按能量低的结合方式进入特定位置而形成有序结构。一般来说，高温条件形成无序结构，低温条件形成有序结构，而在一定条件下，如因温度升高，可使晶体的有序结构向无序结构转变。

3、多型性（polytypism）是同质多象的一种特殊类型（一维的同质多象），即化学成分相同的物质，能够结晶成两种或多种仅仅在层的堆积顺序上有所不同的层状晶体结构的性质，如云母、辉钼矿、纤锌矿等。鲁西诺娃（1976）在研究矿化蚀变分带后确定了白云母的类型：块状硫化物矿体： $2M_1+2M_2$ ；细脉浸染状矿化（强蚀变带）： $2M_2+2M_1+1M$ ；中蚀变带： $2M_1+1M$ ；弱蚀变带： $1M_1$ 。

4、离子占位 如磁铁矿中 Fe 主要由 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 组成，不同成因磁铁矿，其离子占位情况不同。

四、光学性质（Properties of Optics）

1、矿物颜色（color of mineral）指矿物对可见光中不同波长发生选择性吸收和反射后在人眼中所引起的感觉表现，如白色、黑色等；按其成因分为自色（因矿物本身的化学成

分即结构所引起的颜色，是鉴定矿物的重要特征之一)、他色(因外来带色物质机械混入而使矿物染成的颜色，如无色透明的石英因杂质的混入而染成紫色、烟黑色、玫瑰色)和假色(因物理原因如内反射、干涉等引起的颜色如晕色、色和变形)。

2、反射率(reflectance ratio, reflection index)和折射率(refractive index, refracting index) 反射率又称反射力，是鉴定不透明矿物重要的光学参数，主要用光电倍增管显微光度计如MPV3来测定。不同矿物具有不同的反射率，同种矿物因其形成条件的差异而具不同的反射率(R)。折射率又叫折光率，是鉴定不透明矿物最基本光学常数之一，主要通过折光仪来测定。不同矿物具有不同的折光率(N)。

3、发光性(luminescence) 指某些矿物受到外界能量的激发(如紫外线、X射线、阴极射线、放射性射线的照射下)或打击、摩擦、加热时，能发出可见光的性质，如磷光(外界激发能量停止作用后，矿物还能继续发光一段时间)、荧光(外界激发能量停止作用后，矿物便停止发光)。常见具发光性的矿物有金刚石、白钨矿、硅矿、萤石等。

矿物光学性质研究还包括矿物的反射色、反射多色性、内反射、矿物的非均性及矿物的条痕色、光泽等，亦是鉴定矿物的重要光学参数，详见矿相学、矿物学等教材。

五、力学性质 (Properties of Mechanics)

1、硬度(degree of hardness)指固体抵抗某种外来机械作用(如刻划、压入、研磨)的能力。矿物的硬度是鉴定矿物的重要特征之一。确定矿物硬度的方法主要有摩尔硬度计(Mohr hardmeter)、显微硬度计(micro-hardmeter)和工艺硬度计(technical hardmeter)。

1)摩氏硬度 法国矿物学教授Friedrich Mohs(1922)通过矿物的相互刻划而提出的十种标准矿物作为相对硬度计，按其软硬程度分为十级：滑石、石膏、方解石、萤石、磷灰石、正长石、石英、黄玉、刚玉和金刚石。

2)显微硬度 是在显微镜下测定矿物静压入的硬度。根据金刚石锥体的形态不同可分为维氏硬度(采用正方形锥形金刚石)和克氏硬度(采用菱形底面金刚石)。

维氏(Hv)、克氏(Hk)

3)工艺硬度 鉴定矿物硬度的一套标准，从最软的到最硬的矿物

2、密度(比重) 密度(density)是指单位体积的质量(g/cm³)，比重(specific density)是指物体在空气中重量与4℃时同体积水的重量之比。矿物的密度与其比重在数值上相等。但前者为量纲，后者为无量纲。因此，矿物密度的测定可通过其比重来确定。不同矿物具有不同的比重，同一种矿物不同的形成条件，其比重亦不相同。因此，比重既是鉴定矿物的特征之一，又是矿物的标型特征之一。

比重测定的方法主要有比重瓶法、扭力天平法、显微比重法和重液法(表4-1)。

表4-1 不同测试方法测定矿物比重对比表(据叶大年等, 1981)

测定方法	样品量	样品粒度	比重值	优点	缺点
比重瓶法	数百 mg-2g	均匀 能放进比重瓶	不限	精度高 可达小数点后三位	样品量多 操作时间长 设备复杂
扭力天平法	数 mg-数 g	>0.05mm	不限	操作简单 精度达小数点后两位	须在有机溶液中进行
显微比重法	数粒-数十 mg	粒度均匀 大小不限	不限	操作简单、迅速 样品量少	精度较差
重液法	1-数粒	<0.2mm 粒度均匀	<4.2	迅速 设备简单	限比重小于 4.2 不宜用于片状矿物

除上述直接测定方法外，还可采用间接方法确定矿物的比重，如根据X射线衍射所测

定矿物的单位晶胞体积 (V)、分子数 (Z) 和分子量 (M) 来计算矿物的密度。这对一些极稀少矿物特别适用；对常见矿物则可与实测值进行对比、验证。其密度计算公式为：

$$D_c = 1/N \times ZM/V$$

式中：N 为阿佛加德罗常数，以埃为单位时 $1/N=1.6602$

Z 为配位数

M 为分子量

V 为晶胞体积 不同晶系其晶胞体积不同：如等轴晶系 $V=a_0^3$ ，四方晶系 $V=a_0^2 c_0$ 。

实例：金顶铅锌矿床中闪锌矿的密度计算时 $Z=4$ ， $M=65.38+32.06=97.44$ ， $V=a_0^3$ ，实测 $a_0=5.4056\sim 5.4124$ 。将上述值带入公式 $D_c=1.6602 \times ZM/V$ ，计算其密度为 $4.0966\sim 4.0812\text{g/cm}^3$ 。

3、其他 矿物的力学性质还包括矿物在外力下发生的破裂（如解理、裂开与断口）、矿物的脆性与延展性、矿物的弹性与扰性等。

六、电学性质 (Property of Electrics)

矿物的电学性质主要包括热电系数、导电率、介电常数、压电性和焦电性等。

1、热电系数 (thermoelectric coefficient) 又称热电动势(thermo-electromotive force)。热电系数 (α) 是指矿物或半导体材料处于一个温差条件下冷热极间产生的热电动势 ($\mu v / ^\circ\text{C}$)。热电效应可以反映矿物主要是空穴导电 (空穴导型即 p 型) 还是自由电子导电 (电子导型即 n 型)。由于大部分深色氧化物及硫化物为半导体，当矿物成分中有某些离子或原子的缺失或过剩、晶格间有额外补充而引起成分变异，晶格局部价键轨道畸变，使半导体导电性增大。一般情况下，以下规则可用来估计热电系数的正负：正离子或金属原子过剩，即正离子实际含量超过化学式中正常比值时，常引起电子导型，热电系数为负值；反之，负离子或非金属原子过剩时，常为空穴导型，热电系数为正值。方铅矿、黄铁矿、黄铜矿等常见硫化物及多种氧化物的热电系数常符合以上规则 (陈光远等，1988)。

2、介电常数 (dielectric constant) 是表征矿物介电性的一个参数，用 ϵ 表示。指某些矿物在电场中被极化的性质(物质电容率与真空电容率之比)。矿物在外电场作用下被极化，其中部分负电荷发生转移。其位移电荷量越大，矿物的介电常数就越大。大小主要取决于阴、阳离子类型、半径、极化率及矿物的结构。因此，不同矿物具有不同的介电常数。介电常数最高的矿物是硫化物和氧化物，若其中阳离子又为 Pb、Fe、Cu 时则更大。

3、压电常数 (piezoelectric constant) 压电效应是一定的结晶物质在机械应力或变形作用下所发生电极化现象。压电系数 (d) 可表征压电效应的数量特征，即单位作用力 (F) 的电荷量 (Q)： $d=Q/F$ 典型代表是石英，不同温度、不同深度形成的石英其压电系数不同，故具有标型意义。

七、热学性质 (Property of Calorifics)

矿物的热分析是根据矿物在加热过程中所发生的热效应或重量的变化等来研究和鉴定矿物。主要有差热分析、热重分析和微分热重分析等。

1、差热分析(thermography)

根据矿物试样在加热过程中与中性体 (Al_2O_3 或 MgO) 的温差变化可分为

1) 无热效应 (即无温差变化)：差热曲线为一直线并与横坐标平行 (亦称基线) 如萤

石、长石、刚玉等;

2) 有热效应: 吸热效应如脱水分解、结晶构造破坏、同质多相转变等均可形成吸热谷; 放热效应如氧化作用、再结晶作用等则形成放热峰。

2、热重分析(thermogravimetric analysis)

测定矿物在加热过程中的重量变化来研究、鉴定矿物的一种方法。因大多数矿物在加热时会脱水而失去一部分重量, 故称热失重分析或脱水分析; 因常用热天平来测定矿物在不同温度下脱水时的重量变化, 故又称热天平法。

3、微分热重分析(derivative differential thermal analysis,简称 DDTA)

指利用矿物加热过程中在单位时间内重量的变化来研究、鉴定矿物的一种方法, 又称差热失重分析。

八、磁学性质 (Property of Magnetism)

矿物的磁性是指矿物能被永久磁铁或电磁铁吸引, 或矿物本身能够吸引铁质物质的性质。矿物的磁性主要是由矿物成分中含 Fe、Co、Ni、V 等元素所致。这些元素的原子或离子 3d 电子层未填满, 为不成对电子的出现提供了条件。这些未成对的电子自旋引起的磁矩是形成磁性的主要原因(陈祖荫, 1987)。磁性大小主要是由组成元素的电子构型和磁性结构所决定。一般根据磁化率大小将磁性分为抗磁性、顺磁性和铁磁性三种; 而地质工作中一般将磁性分为四级, 即强磁性(可被永久磁铁吸引, 如磁铁矿)、中等磁性(永久磁铁不能吸引, 但可被弱电磁铁吸引, 如钛铁矿)、弱磁性(只有强电磁铁才能吸引, 如独居石)和无磁性(强电磁铁亦不能吸引, 如刚玉)。

1、磁化率(susceptibility): 矿物或岩石因地磁场的作用而产生磁性的现象称为磁化。单位外加磁场作用下所产生磁化的强度称为磁化率, 又称磁化系数。测量磁化率的仪器有无定向磁力仪、旋转式磁力仪和磁通式磁力仪。

2、比磁化率(relative magnetic susceptibility): 指单位质量(密度或比重)的磁化率。矿物的比磁化率越大, 表示其越容易被磁化。不同矿物具有不同的比磁化率, 不同条件下形成的同一类矿物其比磁化率亦有差异。因此, 比磁化率也是矿物的鉴定和标型特征之一。

3、居里点(Curie point): 是磁性矿物的一种热效应, 又称居里温度(Curie temperature)。指当磁性饱和强度(J_x)随着温度的升高而逐渐减少至磁化现象消失时的温度。目前主要对磁铁矿进行较多的研究。不同成因磁铁矿具有不同的居里点, 因此磁铁矿的居里点具有一定的标型意义。

九、谱学分析 (Analysis of Spectroscopy)

1、X-射线衍射(X-Ray Diffraction): 主要用于鉴定矿物及其晶体结构(晶胞参数)。

2、红外光谱(Infra-red Spectra): 可用于测定矿物组合中矿物的百分含量、地质年龄及石英中的机械 Q 值等。

3、穆斯鲍尔谱(Mössbauer Spectra): 具有穆斯鲍尔效应且具有实际应用价值的同位素主要有 Fe^{57} 、 Sn^{119} 、 En^{151} 、 Sb^{121} 、 Au^{197} 、 Te^{125} 、 Yb^{170} 等, 其中最有用的是 Fe^{57} 和 Sn^{119} 。对于自然界分布最广的含铁矿物可用以确定其中的 Fe 的价态、 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 的浓度和相对比值、Fe 的离子占位、有序无序、自旋态及配位数、局部对称和配位体畸变程度及杂质 Fe 的存在形式等。

4、核磁共振谱 (Nuclear Magnetic Resonance): 重要的核主要有 H、Li、Be、B、F、Na、Al 等, 故可进行矿物中水的状态、B 的配位数和长石高低温类型方面的研究。

5、顺磁共振谱 (Electron-Paramagnetic Resonance): 顺磁共振离子有 Mn^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Eu^{2+} 、 Gd^{3+} 等, 但对硫化物和硫盐研究有一定困难。主要用于确定元素赋存状态、离子价态、有序无序、配位和局部晶体场对称、化学键性质、矿物成因和含矿性评价等。

第二节 近代测试方法及样品制备

一、主要测试方法 (物性)

在矿床研究中对矿物物性研究通常使用物理分析仪器, 主要测试仪器有光学显微镜 (Optical Microscope)、电子显微镜 (Electronic Microscopy)、波谱分析仪 (Spectroscopy)、热分析仪 (Thermal Analyses) 和其它物性 (Other Properties of Physics) 分析等。

1、光学显微镜 (Optics Microscope)

- 1) 偏光显微镜 (Transmission Polarizing Microscope)
- 2) 矿相显微镜 (Reflection Polarizing Microscope)
- 3) 双目实体显微镜 (Stereoscopic Microscope)
- 4) 阴极发光显微镜 (Cathodoluminescence Microscope)
- 5) 紫外荧光显微镜 (Ultraviolet Fluorescence Microscope)
- 6) 红外线显微镜 (Infra-red Line Microscope)
- 7) 显微图象分析仪 (Microimage Analysis)

2、电子显微镜 (Electron microscope)

- 1) 扫描电子显微镜 (Scanning Electron microscope)
- 2) 透射电子显微镜 (Transmission Electron microscope)

3、谱学分析 (Spectroscopy Analysis)

- 1) X-射线衍射 (X-Ray Diffraction)
- 2) 红外光谱 (Infra-red Spectra)
- 3) 穆斯胞尔谱 (Mössbauer Spectra)
- 4) 核磁共振 (Nuclear Magnetic Resonance)
- 5) 顺磁共振 (Electron-Paramagnetic Resonance)

4、热分析 (Thermal Analyses)

- 1) 差热分析 (Differential Analysis)
- 2) 热重分析 (Thermogravimetric Analysis)
- 3) 微分差热分析 (derivative differential thermal analysis)

5、其它物性分析 (Other Properties of Physics)

- 1) 比重 (Specific gravity Testing)
- 2) 硬度 (Hardness)
- 3) 反射率 (Reflectivity)
- 4) 热电系数 (Coefficient of Thermoelectricity)

5) 热发光 (Thermoluminescence)

二、常用测试分析方法

在一般矿床研究中常用的物性分析仪器主要有双目实体显微镜、偏光、反光显微镜、阴极发光显微镜、扫描电子显微镜、X-射线衍射仪、差热分析仪、红外光谱仪和其它物性测试分析。

1、双目实体显微镜

1) 样品: 岩石、矿石碎块或碎粒, 单矿物或晶体

2) 放大倍数: 4~100 倍

3) 用途: 主要用于观察矿物的颜色、晶型、粒度, 确定矿物组合, 挑选单矿物。在单矿物分选时, 一般都需要最后经双目镜下检查其纯度。主要用于人工重砂、自然重砂鉴定; 为找矿、选矿提供矿物组分资料; 为矿床成因研究提供合格的单矿物样品。

2、偏光、反光显微镜

1) 样品: 光片、薄片、光薄片

2) 放大倍数: 20~1000 倍

3) 用途: 主要用于观察矿物的结晶特征 (如形态、大小), 测定其光学性质、矿物成分、流体包裹体类型、大小及形态, 研究岩石或矿石的显微结构, 分析矿物生成顺序、共生组合关系, 并探讨其形成过程。

3、阴极发光显微镜

1) 样品: 光片、不加盖玻璃的薄片 (厚度为 0.03~0.05 mm, 比一般薄片稍厚)

2) 放大倍数: 一般 20~200 倍

3) 用途: 主要用于鉴定矿物, 尤其是微细矿物; 恢复原岩或矿石的结构; 确定矿物物源或成因; 判断矿石的形成环境。

4、扫描电子显微镜

1) 样品: 碎粒、粉末, 一般小于 0.5 cm³, 其上下表面尽可能平整; 颗粒单矿物要进行预处理, 如酸处理石英颗粒表面的次生物质或表面污染物。

2) 放大倍数: 低端可同显微镜衔接 (40~1000 倍), 高端可到 50 万倍或更高

3) 用途: 主要用于鉴定矿物, 尤其是微细矿物 (如粘土矿物); 观察矿物晶体形态; 在高分辨率下观测晶体微形貌像; 确定矿物生成顺序; 测定矿石或岩石的孔隙连通性等。

5、X 射线衍射仪

1) 样品: 多晶粉末 (或单晶体), 对称程度高的矿物为 200 目左右, 对称程度低的粒度为 1~10 μm; 重量一般为 0.2~0.5 g

2) 用途: 主要用于鉴定矿物及其晶体结构 (晶胞参数); 区别晶质与非晶质矿物; 区别晶质矿物所属晶族和对称程度; 矿石中物相分析 (定量分析矿物含量尤其是粘土岩中的矿物); 区别同质异象及类质同象。

6、差热分析仪

1) 样品: -200 目 (含杂质者需预处理) 或 0.1~0.25 mm; 重量 0.5~1 g (若做热天平应为 2~5 g)

2) 用途: 主要用于鉴定矿物相及其半定量分析; 鉴定粘土矿物的结晶温度; 研究同质多象转变; 确定变生矿物的转变温度; 研究矿物的内部结构类型; 研究矿物粒度大小;

研究矿物中是否有类质同象混入物等。常用于粘土矿物、氧化物矿物和盐类。

7、红外光谱仪

1) 样品: -200 目 1~2 mg

2) 用途:

主要用于鉴定矿物(特征峰、类质同象及基因判定);确定晶体结构(有序度、阳离子占位、结晶度);研究矿物标型和成岩-成矿条件。对粘土矿物的研究具有特效。

8、其它物性测试分析

1) 孔隙影象分析仪:薄片。用于碎屑岩的粒度分析,研究孔隙类型和分析岩石形成环境

2) 比重计(比重瓶):颗粒均匀,样品 0.1~2.0 g。用于测定矿物密度

3) 显微硬度计:光片。用于测定矿物的显微硬度

4) 显微光度计:光片。用于测定矿物的反射率;鉴定矿物;探讨成因

5) 热分析仪:矿物单体,大于 40 目。用于鉴定矿物;探讨成因;找矿预测

6) 热发光分析仪:单体。鉴定矿物;晶体形态、微形貌;矿物生成顺序;测定矿石或岩石的孔隙。

三、样品制备

1、光、薄片磨制

1) 薄片 底面平,一面(正面)抛光,一般(长×宽×厚)为 25~45×25×0.03mm。主要用于偏光显微镜、阴极发光显微镜、电子探针、孔隙观察影象分析仪等鉴定透明矿物、观测岩石的组分和组构、研究孔隙度等。

2) 光片 一般底面平,一面(正面)抛光,大小(长×宽×厚)为 45×30×5mm。主要用于反光显微镜、阴极发光显微镜、电子探针、显微硬度计、显微光度计等鉴定不透明矿物、观测矿石的组分和组构、测定矿石矿物的硬度、反射率。

3) 光块、光面 一面(正面)抛光,底面平者为光块;只是一面(正面)抛光者为光面。一般根据实际需要确定其长、宽、厚度。多用于观察岩矿石标本上的宏观构造。

4) 光薄片 两面抛光的光薄片既具有薄片的功能又具有光片的作用。

2、单矿物分离

1) 标本选取 根据目的选用适当的标本,如选石英脉中的石英单矿物,可在野外石英脉上直接采集、分装;

2) 样品破碎 室内选单矿物含量相对较高的样品(如果允许的话)进行破碎,即先用地质锤敲击使样品破碎,手选除去杂质后在铁钵中捣碎过筛(注意要多筛少捣,避免过粉碎);一般采用上筛为 40 目,中筛为 60 目,下筛为 80 目,过筛后分别包装。一件样品处理完后,必须认真清洁碎样工具,防治样品的交叉污染。

3) 单矿物分离,这是最重要的且是最复杂的、耗时最多的过程。一般采用

(1) 手选:选取有用矿物或无用矿物

(2) 重选:粗选(粗淘、摇床、重介质)后进行精选(精淘、重液分离)

(3) 磁选:强磁性矿物可采用永久性磁铁磁选,其他的矿物可采用电磁分选仪磁选

(4) 电选:静电分离仪,介电分离仪等分选

(5) 镜检:双目镜下检查

一般来说,若矿物中伴生一些杂质必须除去的话,则可使用化学方法。如要除去碳酸盐、石膏,则可用 10% HCl 浸泡 1~2 日;若要除去硅质胶结物,则可用 5~10% NaOH 或 KOH 浸泡 4~5 日;若要除去 Fe_2O_3 ,则可在 SnCl 溶液中煮 20 分钟;若要除去有机质,则可用 H_2O_2 浸泡。

注意:(1)一般情况下,不主张采用化学方法除去杂质,因为会对主矿物造成污染。尤其对于一些不复杂的组分(如分离石英脉中的石英),分离技术相对简单,一般仅采用过筛后用水粗淘(将粉末或石英颗粒表面附着物清洗掉),然后在双目镜下去掉杂质。(2)尽可能采用蒸馏水或超声清洗,烘干时烘箱温度最好控制在 60°C 以下。

第三节 在矿床研究中的应用

在矿床研究中,必须对矿物物相及矿物标型进行研究,用以分析成矿环境、判断成矿温度、确定矿物生成顺序及划分成矿期次、探讨矿床成因,进而为指导找矿勘探及矿石综合利用提供可靠依据。

一、分析成矿环境

1、含铁矿物的鉴定

由于不同的环境可形成不同的含铁矿物,故可利用对含铁矿物的鉴定来确定成矿的氧化还原环境,即环境的指示矿物。如赤铁矿指示强氧化环境,海绿石指示氧化环境,富 Mn 绿泥石指示弱氧化环境,黑硬绿泥石指示过渡环境,菱铁矿、黄铁矿指示还原环境,自然铁指示强还原环境。

2、石英颗粒表面结构特征分析

由于碎屑颗粒在不同的地质作用中被侵蚀、搬运、沉淀及成岩中,其表面都会留下特定的花纹,尤其是硬度大耐磨的石英是研究的重要对象。对颗粒较粗者如冰川漂砾,需在野外观察,砂粒可在双目镜下观察,并在扫描电子显微镜下观察、照相。石英颗粒表面特征可分为机械成因(如断口、撞击坑、擦痕、解理等)和化学成因(如溶蚀坑、硅质球石英晶体等)及一些其他特征(如附有微生物、硅藻、生物碎片、微量元素等)。由于不同环境下形成的石英其颗粒表面结构特征组合不同,因此可利用其特征组合来分析形成环境(陈丽华等,1990)。

1) 风成环境石英颗粒特征组合

(1) 颗粒磨圆度较好,有的甚至完全磨圆呈浑圆状;(2) 颗粒表面有上翻解理薄片;(3) 若风的能量较大,则颗粒之间撞击产生新月形撞击坑;(4) 若受强烈风暴作用,则颗粒之间撞击产生碟形撞击坑;(5) 颗粒之间撞击挤擦则产生擦痕;(6) 颗粒表面一般都有氧化物沉淀,有硅质鳞片和硅质薄膜。

2) 冰川环境石英颗粒特征组合

(1) 颗粒轻度磨圆,表面起伏大,棱角尖锐清晰;(2) 表面有大小不同的贝壳断口;(3) 常有平整的解理面,平行解理薄片和上翻解理薄片;(4) 表面有平行擦痕或擦痕(典型特征);(5) 半平行和弧状的解理台阶;(6) 冰川研磨痕迹。

3) 河床砂石英颗粒特征组合

(1) 颗粒棱角磨圆；(2) 水下搬运的典型特征是“V”形撞击坑，其坑大小与能量有关；(3) 在急流水下环境中往往形成密集的“V”撞击坑处可看到有直的撞击沟；(4) 在急流和中等能量的水中可产生圆形、半圆形及其它形状的撞击沟；(5) 上翻解理薄片在颗粒磨蚀撞击的过程中产生；(6) 在水流环境下颗粒表面也会产生氧化硅沉淀；(7) 在中低能量的水中，颗粒表面有时能发现淡水习性的硅藻；(8) 在中低能量的水中，颗粒表面有时产生方向性溶蚀坑和石英晶体的生长。

4) 潮间带石英颗粒特征组合

(1) 因海浪的能量比河水能量大，故海浪作用产生的表面特征与急流河水作用产生的表面特征相当；(2) 化学溶蚀作用强烈；(3) 因颗粒在海水中交替露出和浸没，河水蒸发引起硅质浓度增加，在颗粒凹陷处有硅质沉淀和堆积。

5) 潮上带石英颗粒特征组合

(1) 颗粒棱角基本消失，磨圆较好；(2) 继承了潮间带颗粒表面全部特征，然而被改造了的；(3) 表面氧化硅沉积物多；(4) 表面呈现风化环境特征，颗粒离海岸越远时间越长，风成特征越明显。石英颗粒表面特征与其可能形成的环境如表 4-2 所示。

表 4-2 不同成因石英砂特征

类型	冰川	风成	水成	泥石流
外型	未磨损，脊和棱角形如刀刃	浑圆形颗粒 次圆状	颗粒次圆状 边棱光滑	尖棱状
断口	典型的贝壳状断口			贝壳状断口发育且密集
擦痕	大量平行 次平行深擦痕	碟形（高能）、新月形（中等能）坑		连续撞击刮削的浅擦痕
其它	“锅形”研磨坑	V 字形撞击坑（低能）	典型 V 字形撞击坑	

3、矿物的阴极发光（宋志敏，1993）

阴极发光是一种表面物理现象，是由具有一定能量的电子轰击萤光物质表面，使电能转化为光辐射而产生的发光现象。阴极发光对沉积相及沉积环境研究有一定意义。

1) 根据阴极发光判定海相、陆相环境

- (1) 文石 不发光文石为海水晶出，发黄或绿光的文石为浅水晶出；
- (2) 石盐 不发光石盐为海相产物，发红光的石盐为湖相（含铅、锰）产物；
- (3) 石英 呈蓝紫色的石英来源于火成岩，显褐色的石英来自区域变质岩，石英呈高度分带显示为热液来源，不发光或呈蓝色的石英为成岩（自生）的石英。

2) 利用白云石发光性分析原始沉积相

- (1) 台地-潮坪相白云石其发光较强，晶体具明显的环带构造；这是因其粒细泥多，可吸附微量元素，且有序度较低之缘故。
- (2) 浅滩相白云石其阴极发光较弱，环带不明显；这是因其完全白云石化，含粘土、杂质及微量元素最少，且有序度高之缘故。
- (3) 咸化潮坪核形石滩相白云石阴极发光最强，这是因为藻类生物吸附作用强，粘土矿物、微量元素含量高及高浓度海水的浓缩作用，故其发光最强。

二、估算成矿温度

1、矿物共生组合

一般认为，高温矿物组合主要为 W、Sn、Mo 等矿物组合；中温矿物组合主要为 Cu、Pb、Zn、Ag 等矿物组合；低温矿物组合主要为 Hg、As、Sb 等矿物组合。如西华山钨矿

床高温阶段为氧化物即黑钨矿-石英脉阶段；中温阶段以硫化物、复硫酸为主的多金属即闪锌矿-方铅矿阶段；低温阶段主要是碳酸盐组合，如菱铁矿、菱锰矿和菱镁矿等。

2、固溶体分解温度

由于两种元素或化合物的离子半径、离子电荷、离子类型、晶格特征和键性等相同或相近，能在较高温度、压力条件下结晶，共同组成一种均匀的固相物质即固溶体。当温度降低引起结晶物质结晶格架体积缩小，从而使两种物质发生分离。因此，固溶体分解可以确定矿物分解前均一矿物存在的极限温度。Baterman (1950) 总结了部分矿物的固溶体分解温度如表 4-3 所示。

表 4-3 部分矿物的固溶体分解温度 (°C)

矿物对	分解温度	矿物对	分解温度	矿物对	分解温度
*磁铁矿-尖晶石	800	方黄铜矿-镍黄铁矿	450	*辉铜矿-硫铜银矿	300
*磁铁矿-钛铁矿	700	*磁黄铁矿-镍黄铁矿	415-450	*自然银-铋银矿	275-350
赤铁矿-钛铁矿	675	*黄铜矿-方黄铜矿	450	斑铜矿-黝铜矿	275
黄铁矿-磁黄铁矿	600	磁黄铁矿-黄铜矿	350-550	方铅矿-硫银铋矿	210-330
*黄锡矿-黄铜矿	500	*闪锌矿-黄铜矿	500	斑铜矿-辉铜矿	175-215
黄铜矿-黝铜矿	500	*黄铜矿-闪锌矿	350-400	*辉铜矿-铜蓝	70-75

(据 Baterman, 1950) *为主矿物，其余可互为主矿物

3、同质多象转变点

由于矿物的同质多象是在一定温压条件下形成的，因此同种化学成分的不同变体的出现，可指示当时的形成温压条件。通过人工实验、获得的几种同质多象转变温度，如化学成分同为 SiO₂ 的同质多象变体，三方晶系的 α-石英在温度为 573°C 时可转变为 β-石英；当温度继续升高达 870°C 时则转变为六方鳞石英。但其转变温度随压力增大而增强，如 SiO₂ 的同质多象变体 α-石英 → β-石英，在常压下其转变温度为 573°C，250 个大气压时为 590°C，2500 个大气压时为 626.2°C，5000 个大气压时为 681.5°C，9000 个大气压时为 832.0°C。在石英 T-P 相图中不同温压条件下形成不同的 SiO₂ 变体。因而，这些变体则可反映其形成条件，如柯石英 (Ct) 的出现则反映其形成条件为超高压 (>17kb)，方石英 (Cr) 的出现则反映其形成条件为数千巴压力内的超高温 (>1400°C)。另外，同一种矿物因晶系不同也具有其特征的转变温度。如磁赤铁矿 → 赤铁矿为 500°C，等轴辉银矿 → 单斜辉银矿为 177°C，六方辉铜矿 → 斜方辉铜矿为 103°C。但当矿物中含有杂质时，其转变温度受到明显地改变，如等轴晶系闪锌矿转变为六方晶系纤锌矿时温度为 1020°C，若含有 17% 的 Fe 时，则其转变点会降到 880°C。

4、矿物的熔点

矿物的熔点可作为矿床中该矿物形成温度的上限。矿物的熔点主要是通过实验室来确定的，而自然界矿物的形成条件千差万别，且矿物的熔点随压力的增加而增高，随挥发份的增加而降低。但仍具有重要的参考意义。热液矿床中一些矿物的熔点相当稳定，如自然铋的熔点为 971°C，自然硫的熔点为 119°C (袁见齐等, 1985)。Baterman (1950) 总结了常见矿物的熔点见表 4-4。

表 4-4 常见矿物的熔点 (°C)

矿物	熔点	矿物	熔点	矿物	熔点
橄榄石	1890	霓石	990	深红银矿-淡红银矿固溶体	473
透辉石	1391	辉银矿	842	碲金矿	472
磁黄铁矿	1157-1187	方铅矿-辉银矿共结	630	雌黄 雄黄	310-320
正长石	1170	自然银	630	自然铋	271
钠长石	1120	脆硫铋铅矿	609	自然银-自然铋共结	262
方铅矿	1120	辉铋矿	546	Ag ₃ Sb 共结体	250

(转引自何知礼 1982)

5、其它

确定矿物形成温度的方法还很多，1) 利用矿物重结晶温度来确定形成温度，如自然银在 200℃时重结晶，自然铜在 450℃时重结晶；2) 利用一些矿物的共结温度也可确定形成温度，如方铅矿、闪锌矿在 1045℃时共结连生，辉银矿、方铅矿在 400℃时共结连生；3) 利用一些矿物的热发光效应也可确定成矿温度，如 Demil (1982) 提出利用黄铁矿八面体于立方体聚形的晶面高度计算成矿温度与压力。

三、判断矿液流动方向

1、晶体形态

由于沿物质供应方向晶面生长速度快、晶面小，而相反方向晶面生长速度慢、晶面大，故可利用晶体特征来判断成矿溶液小范围运移的方向。曾庆丰等 (1978) 对南岭一些矿床的研究表明，一些矿物结晶特征可用来判断成矿溶液在小范围内运移的方向 (图 4-5)。

1) 晶体的不对称性 一般来说，有规律的最发育的晶面往往表示物质补给 (即矿液流动) 的方向 (图 4-5.1)。

2) 晶体内部生长环带的差异性 环带的宽窄反映晶体生长的快慢，即物质补给的充分程度。一般来说，矿液是由环带发育处流向相对不发育的一面 (图 4-5.2)。

3) 晶体生长的完整性 一般来说，物质补给越充分，晶体生长越完整。因而晶体外形的不完整 (缺陷) 反映了物质来源相对不足 (图 4-5.3)。

4) 平行连晶的定向性 在矿物主晶体生长过程中，在朝物质补给的方向上有时可以生长出另一小晶体，也就是有连生的小晶体根植于主晶体内部的生长环带上 (图 4-5.4)。

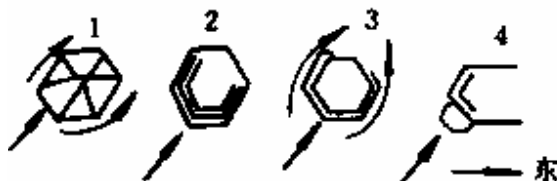


图 4-5 石英晶体生长特征图 (据曾庆丰, 1978)

2、蚀变分带

根据蚀变的分带也可推断成矿溶液流动的方向。矿化蚀变可分为面型 (图 4-6A) 与线型 (图 4-6B)。

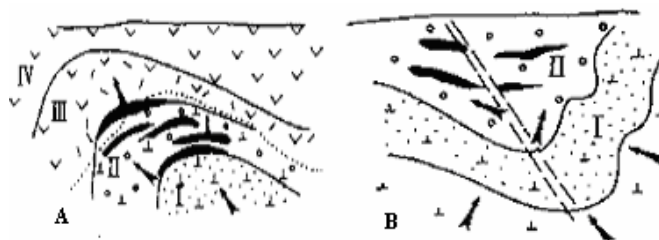


图 4-6 面线型(A)和线型(B)矿化蚀变带(转引自翟裕生等, 1993)
I-砷质蚀变带; II-铁镁钙质蚀变带; III-硅铝质蚀变带; IV-弱蚀变带

四、探讨矿床成因

矿床成因研究是在综合研究区域构造、地质发展历史的基础上分析成矿物质来源、探讨矿床形成的各种地质因素，从而研究矿床的发生、发展、形成过程及分布规律。因此，对于矿物物相及标型特征研究是研究矿床成因最基本的方法。如对标型矿物、标型组合及矿物的物理标型特征的研究。

1、物质来源

1) 碳酸盐成因 阴极发光测试表明, 岩浆成因的碳酸岩与沉积成因的碳酸盐岩其发光特征截然不同(表 4-5): 岩浆成因的碳酸岩不发光或发光极暗, 呈褐黑色-褐红色; 沉积成因的碳酸盐岩发光较强, 为桔黄色、桔红-褐桔色。

表 4-5 典型岩浆成因碳酸岩和沉积成因碳酸盐岩阴极发光特征(据宋志敏, 1993)

样号	岩性	阴极发光特征	样号	岩性	阴极发光特征
BT139	白云碳酸岩	白云石不发光 沿节理有方解石交代物桔黄色	BT112	鲕状白云岩	白云石桔红色
BT148	萤石化碳酸岩	白云石不发光 萤石呈紫或棕红色 方解石呈桔红色	BT063	白云岩	白云石鲜桔红色
BT035	白云碳酸岩	白云石褐红色 沿节理有桔红色方解石	BT067	灰岩	方解石褐桔红色
BT135	含铁萤石碳酸岩	白云石暗褐色 萤石蓝紫、浅紫、浅蓝色	BT004	白云岩	白云石桔红色

2) 利用石英的阴极发光判断母岩性质 石英具有三种类型的阴极发光特征

(1) 紫色石英 包括蓝紫、紫、蓝、红紫、红色, 它们是在高温(>573℃)条件下快速冷却形成的, 主要产于深成岩、火山岩; 产于接触变质岩中石英具蓝-紫色阴极发光, 距接触界线渐远处红光增强, 呈棕紫色。

(2) 褐色石英 包括形成于高温条件下(如高级变质岩区)缓慢冷却形成的石英和温度在 300℃-573℃条件下(如低级变质岩中)形成的石英。

(3) 不发光石英 形成温度小于 300℃, 在成岩过程中形成的自生石英, 又未经过 300℃以上退火作用的石英。

3) 长石的阴极发光特征

(1) 斜长石 斜长岩中的斜长石为弱白色发光, 白云母花岗岩中斜长石为深海蓝色发光, 斑岩中的斜长石为暗蓝色发光, 酸性、基性、变质火山岩中的斜长石为蓝色到“芥末黄色”。

(2) 钠长石 黑云母花岗岩中的钠长石为粉红色和红色发光, 伟晶岩中的钠长石为淡黄绿色发光, 呈脉状产于富钾微斜长石主晶中的钠长石为暗蓝色发光。

(3) 自生长石不发光或发褐色光(宋志敏, 1993)。

2、标型矿物

由于有些矿物只是在特定条件下才能形成, 故可根据这些矿物来确定赋矿岩石的成因。

1) 上地幔超基性岩的标型矿物有: 镁橄榄石、顽火辉石、铬铁矿、金刚石、自然钷、钷等;

2) 花岗伟晶岩的标型矿物有: 锂辉石、锂云母、磷锂矿、锂蓝铁矿、铯榴石、金绿宝石等;

3) 碱性岩浆岩的标型矿物有: 霞石、钙霞石、霓石、方钠石、钠铁闪石、石榴石、黑榴石等;

4) 热液矿体的标型矿物: 高温热液矿体的辉砷钴矿、辉钼矿、辉铋矿; 中低温热液矿体的闪锌矿、硫锰矿、自然铋; 低温热液矿体的辰砂(三方晶系)、辉锑矿、纤锌矿、明矾石、雌黄、雄黄、冰长石等。

5) 区域变质岩的标型矿物: 兰闪石主要为高压低温变质矿物, 硬玉主要为较高压变质矿物, 硬绿泥石为中低级变质矿物, 绿纤石为低级变质矿物。

6) 风化带的标型矿物: 主要有赤铜矿、孔雀石、氯铜矿、胆矾、褐铁矿、黄钾铁矾、白铅矿、菱锌矿、硅锌矿、角银矿等, 其中黄钾铁矾和角银矿为干燥地区氧化带的产物。

3、标型组合

随着人们对客观世界认识逐渐提高、深化，对某些标型矿物产生疑义。如原认为十字石、蓝晶石属于典型的区域变质产物，通过研究发现热液成因亦可形成。从而提出以矿物共生组合来指示成因。Ramdohr (1965) 总结了部分金属矿石中矿物的标型组合 (表 4-6)。

表 4-6 部分金属矿石中矿物的标型组合

矿物组合	成因类型	矿物组合	成因类型
磁黄铁矿+镍黄铁矿+黄铁矿+磁铁矿	正岩浆-伟晶气成矿床	假象赤铁矿+镜铁矿+假板钛矿	温泉和喷气型
磁铁矿+钛铁矿+尖晶石	正岩浆-伟晶矿床	辉铋矿+Sb ₂ S ₃ 凝胶+辰砂	温泉和喷气型
锡石+黑钨矿+辉钼矿	伟晶气成热液矿床	黄铜矿+斑铜矿+铜蓝	胶结带型
锡石+辉铋矿+黝锡矿+闪锌矿+黄铁矿	伟晶气成热液矿床	褐铁矿+白铅矿+铜蓝±Cu、Pb、Zn的氧化物	氧化带
毒砂+黄铁矿+金+金碲化物+铋硫酸盐	伟晶气成-浅成热液矿床	褐铁矿±锰的氧化物±铜的碳酸盐	氧化带
含铋的Co-Ni-Ag矿物+沥青铀矿	浅成热液矿床	钴毒砂+方黄铜矿+磁黄铁矿±黄铁矿	动力变质带
含菱锰矿、硫锰矿的富银矿石	浅成热液矿床	斑状变晶镜铁矿+磁铁矿	动力变质带

转引自靳是琴等 (1984)

4、矿物物性标型特征

目前对物性标型特征研究较多的矿物主要有黄铁矿、磁铁矿、闪锌矿、方铅矿、锡石、磷灰石和石英等，尤其是黄铁矿、磁铁矿研究更多。

1)黄铁矿

黄铁矿是各类型矿床中常见矿物之一。由于不同成矿环境形成的黄铁矿具有不同的物性特征，因而黄铁矿标型特征的研究引起广大矿床地质工作者的重视。中国地质大学研究不同成因黄铁矿的密度、硬度和热电系数特征见表 4-7。

作者 (1982) 在研究铜官山铁铜矿床中不同类型黄铁矿的物性特征 (表 4-8) 后认为，赋存于石炭系黄龙组中沉积改造与热液型黄铁矿在物性方面有明显差异，且矿体中的黄铁矿存在由胶状→细晶→粗晶的演变规律，与矿石组构的演化一致。表明矿体早期胶黄铁矿具有沉积成岩特征，细晶黄铁矿是由胶黄铁矿变晶所致。同时，热液胶黄铁矿与沉积成岩胶黄铁矿在产状上明显不同，在物性 (密度、热电系数、晶胞参数) 均有明显差异。

波古什 (Bogush, 1979) 对北高加索泥盆纪火山沉积系列硫化矿石中 300 多件黄铁矿进行了研究，发现不同类型黄铁矿在矿石组构、晶形、生长环带即热电系数诸方面均有差异 (表 4-9)。

表 4-9 北高加索泥盆纪火山沉积变质黄铁矿物性特征

序号	成因类型	产出部位	矿石组构	晶形	生长环带	热电系数 (uv/°C)		热电系数平均值 (uv/°C)	
						导型	范围	范围	峰值
V	区域变质	火山围岩及矿层	鳞片变晶鳞片花岗岩变晶	> {100}	无	n型	-90~-360	-90~-350	-240~-280

表 4-7 不同类型矿床中黄铁矿的物性特征

矿床类型	密度 (g/cm ³)	硬度 (kg/mm ²)	热电系数 (μv/°C)
沉积矿床		1122.2	165~-150
层控矿床	4.868~509.2	1199	-54.8~-95.7
变质矿床	4.5~5.0	1234.1	7.6
热液矿床	4.91~4.98	1436.5	
矽卡岩矿床	4.984~5.050	1328~1802	
黄铁矿型铜矿	3.8~5.0	790~2114	-14~-100
热液金矿床	4.5~4.9		-20~-90
稀有金属矿床	4.8		-70

表 4-8 铜官山铁铜矿床不同类型黄铁矿矿物物性特征

黄铁矿类型	密度 (g/cm ³)	硬度 (kg/mm ²)	反射率 (%)	热电系数 (uv/°C)	晶胞参数 (Å)	
地 层 中	4.901			+188.9	5.4174	
矿 体	胶状	4.345	990	49.27	+99.1	5.4164
	细晶	4.868	1190	51.29	-54.8	5.4172
	粗晶	5.092	1862	53.03	-95.7	
热液胶状	4.357			-17.8	5.4172	
岩体副矿物	4.813			-100.2	5.4182	

(据温春齐, 1982)

IV	贫浸染矿化	远矿火山围岩	分散浸染状	{100}	不明显碎屑状	70% n 型 30% p 型	-50~-350	-50~350	-160~-200
III	热液交代	近矿蚀变火山围岩	浸染状细脉浸染状	{100} + {210}	I+II型	n 型 p 型	+40~-360	+40~-350	-80~-200
II	自变质	火山沉积矿层	块状细粒状 0.08~8mm	{100} + {210} > {100}	I 型	n 型 p 型	+200~-20	+200-200~	-40~-80
I	火山沉积	火山沉积矿层	条痕状 脉团状 0.005~0.08mm	它形 白铁矿假象	无	p 型	0~+540	0~+540	+260~+320

(据 Bogush, 1979, 转引自陈光远等, 1988p766)

2) 磁铁矿

西尼亚科夫(1966)在研究不同成因磁铁矿的硬度后认为岩浆型磁铁矿的硬度(kg/mm²)为550~750, 平均为647; 矽卡岩型磁铁矿为480~635, 平均为560; 热液型为500~1100, 平均为758; 区域变质型为440~570, 平均为509。朱钟秀等(1982)在研究不同成因磁铁矿红外光谱后认为, 岩浆成因磁铁矿的红外光谱谱带出现在540~555 cm⁻¹, 火山热液交代型为558~568 cm⁻¹, 变质成因为570~575 cm⁻¹。

切尔内舍娃(1981)在研究了乌拉尔地区不同成因磁铁矿的硬度、发射率、晶胞参数和居里温度后认为, 不同成因磁铁矿的这些物性参数均有差异(表4-10)。

作者(1988)

在研究铜陵地区的铁铜矿床的磁铁矿物性标型后也认为不同成因磁铁矿在密度、硬度、反射率、晶胞参数、热电系数即红外光谱诸方面均有差异(表4-11)。

表 4-10 乌拉尔地区不同类型磁铁矿的物性特征

建造类型	辉长岩 橄辉岩	超基 性岩	碱性岩	碳酸岩	钙质 矽卡岩	镁质 矽卡岩	暗色岩	火山 沉积岩	变质岩
硬度 kg/mm ²	668	558	520	610	534	545	685	762	636
反射率(%) λ=589	17.1	18.3	19.3	18.5	18.0	19.5	18.0	18.8	19.6
晶胞参数(Å)	8.397	8.389	8.394	8.390	8.289	8.390	8.278	8.386	8.393
居里温度(°C)	550	545	560	545	556	550	557	570	573

(据切尔内舍娃, 1981)

3) 闪锌矿

地矿部南岭铅

锌矿专题组(1985)对南岭地区主要铅锌矿床中的闪锌矿进行了详细的物性标型特征研究。研究表明,

南岭地区层控型铅锌矿床与热液型铅锌矿床中的闪锌矿、方铅矿的物性特征亦存在差异(表4-12)。层控型铅锌矿床中闪锌矿的晶胞参数及反射率较低, 密度、硬度相对较高; 层控型铅锌矿床中方铅矿的密度、硬度和反射率均相对较低。

4) 其它

利用矿物物性特征来探讨矿床成因的矿物很多, 如石英、锡石、磷灰石、长石、锆石、石榴石、金刚石、萤石等。

表 4-11 铜陵地区不同类型磁铁矿的物性特征

矿物类型	密度 (g/cm ³)	硬度 (kg/mm ²)	反射率(%) λ=589	晶胞参数 (Å)	热电系数 (uv/°C)	红外光谱 (cm ⁻¹)		
						ν ₁	ν ₂	ν ₃
沉积变质型	4.8790	560.34	19.071	8.3957	61.95	576.2	463.1	383.4
热液交代型	4.5228	434.59	18.379	8.3907	58.24	570.9	465.7	372.0
岩浆型副矿物	4.7304		17.410	8.3902	57.20	571.0	468.5	357.5

(据温春齐, 1988)

表 4-12 两类铅锌矿床中、方铅矿的物性特征

矿物	物性标型	热液型			层控型		
		样数	平均值	变化范围	样数	平均值	变化范围
闪 锌 矿	晶胞参数(Å)	11	5.4155	5.4094~5.4240	7	5.412	5.4075~5.4184
	密度(g/cm ³)	16	4.05	3.94~4.13	9	4.1	4.06~4.15
	硬度(kg/mm ²)	34	205.75	172.17~247.0	13	213.28	187~238.5
	反射率(%) λ=546	34	17.1	15.7~18.3	17	16.76	15.2~17.9
方 铅 矿	晶胞参数(Å)	3	5.9300	5.9266~5.9539	3	5.932	5.9211~5.9339
	密度(g/cm ³)	10	7.63	7.43~7.86	8	7.51	7.26~7.71
	硬度(kg/mm ²)	22	80.18	69.73~101.5	13	77.43	68.39~82.17
	反射率(%) λ=546	24	42.10	38.8~43.6	11	41.0	39.7~42.7

(据地质矿产部南岭铅锌矿专题组, 1985)

(1) 锡石

高温热液形成的锡石趋于等轴状或短轴状，多为四方双锥状，棕黑色到黑色，透明度差，包裹体多，且多具电磁性和强磁性，环带发育；中低温热液形成的锡石趋于长轴状（图 4-7），棕色、浅棕色到黄色，包裹体少，且具电磁性和强磁性的锡石数量亦少；碳酸盐阶段形成的锡石基本无磁性（陈光远等，1988；薛君治等，1991）。

不同成因类型矿床中锡石的显微硬度（ H_{V100} ）、反射率（%，580）、比磁化率（ cm^3/g ）亦不相同。锡石石英建造中的锡石分别为 1170.4 （ $795\sim 1482$ ） kg/mm^2 、 11.5 （ $10.7\sim 12.4$ ）%和 $-0.26\times 10^{-6}\sim -0.03\times 10^{-6}$ cm^3/g ；锡石硫化物建造中锡石的物性特征值均较高，分别为 1292.8 （ $910\sim 1592$ ） kg/mm^2 、 12.1 （ $11.5\sim 13.0$ ）%和 $+0.04\times 10^{-4}\sim +2.0\times 10^{-6}$ cm^3/g （转引自崔彬等，1985）。

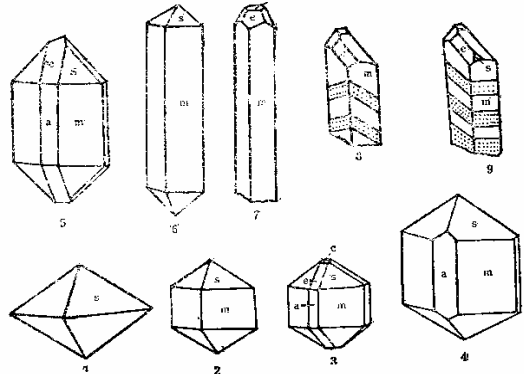


图 4-7 不同矿床成因锡石
（据何知礼，1982）

1-伟晶岩型；2、3-石英脉钨锡矿型；4、5-电气石脉；
6、7-硫化物型；8、9-方解石脉

(2) 磷灰石

磷灰石的晶体形态也具标型意义（图 4-8）。磷灰石在岩浆岩阶段磷灰石多呈柱状、长柱状集合体，伟晶岩中磷灰石为柱状、长柱状，气成热液中的磷灰石为短柱状或厚板状，低温热液阿尔卑斯脉中的磷灰石则为板状。因此，随温度降低，其晶体形态由长柱→柱→短柱→板柱状转化（陈光远等，1988）。在研究岩体中副矿物磷灰石后认为，板状晶体的磷灰石是热液石英脉的特征矿物，短柱状晶体的磷灰石是花岗岩的特征矿物，长柱状晶体的磷灰石是石英闪长岩的特征矿物，而针状晶体的磷灰石则是辉长岩的特征矿物。

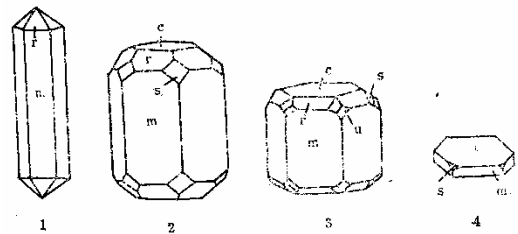


图 4-8 磷灰石晶体标型（据陈光远等，1988）

1-岩浆岩型；2-伟晶岩型；3-气成热液型；4-阿尔卑斯脉型

(3) 石英

石英是最常见的脉石矿物之一。Keith 和 Wilbs（1955）根据不同温度人工合成 α 石英的晶胞参数测定后发现，随着温度增高，钴含量与晶胞参数之比（ Co/a_0 ）呈规律性增加。

对美国佐治亚州北部不同变质带中 18 件变质砂岩中石英晶胞参数测定后认为，低级变质的石英具较大的晶胞体积，而高级变质的石英的晶胞参数较小。

(4) 橄榄石

Лазаренко（1979）认为橄榄石的晶体形态与成因有一定关系（图 4-9）以岩浆成因的橄榄石呈平行（010）板状晶体。气化成因橄榄石：接触带橄榄石为镁橄榄石、钙镁橄榄石和锰橄榄石，主要沿（001）

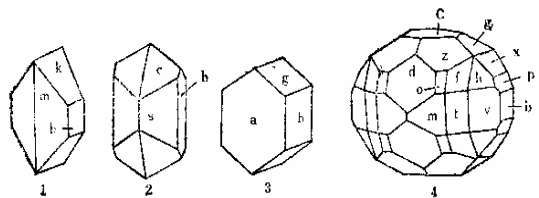


图 4-9 橄榄石晶体形态（Лазаренко，1979）

1-基性岩中；2、3-气化成因中（2为接触带，
3为火成岩晶洞中）；4-陨石中

伸长；火成岩晶洞中橄榄石多为铁橄榄石，多沿（100）发育呈板状。宇宙成因橄榄石具有典型的球状外形。

五、找矿预测

金兹堡（1978，1981）提出找矿矿物学以来，地质工作者不断总结经验，已取得丰富的成果。陈光远等（1987）在《成因矿物学与找矿矿物学》中较系统的总结了这一方面的内容。找矿矿物学的“理论基础是矿物标型特征、矿化指示矿物、矿物共生组合、矿床分带、近矿和远矿围岩蚀变、表生带中的矿石矿物及其伴生矿物的性状的学说”。因此，对矿床研究的目的是为了寻找类似的矿床。利用矿物物相及物性研究在找矿中的应用实例很多。

1、正确鉴定矿物

要找矿，首先必须认识所找矿种的矿物，尤其是一些与脉石矿物外表相似的有用矿物。如湖北黄梅铁矿，过去一致认为是结晶灰岩，通过详细的岩矿鉴定和化验分析，确认其为菱铁矿之后才发现这个赋存于石炭系中的大型菱铁矿矿床。

2）湖南柿竹园钨锡钼多金属矿床的发现，也是从一万多米的岩心重新编录整理时在岩心发现黑钨矿开始，经进一步鉴定分析才发现这个特大型多金属矿床的。湖南的白钨矿，曾被视为石英尾矿而被弃置，但其在荧光灯下有明显的显示，且后来又发现自然金，因此成为钨锡金矿床。由此看来，对矿物的物相分析十分重要，正确的认识、鉴定矿物是找矿预测的基础。

2、利用黄铁矿物性标型

1）黄铁矿的形态 黄铁矿的常见晶形有五种：立方体、五角十二面体、五角十二面体与立方体的聚形、八面体与立方体聚形和八面体与五角十二面体聚形。黄铁矿的晶形可反映成矿介质条件。{100}晶形的黄铁矿形成于低饱和度、低氧逸度及比黄铁矿最佳形成温度高很多或低很多的温度下形成的（陈光远等，1988）。Endo（1978）对日本34个点八个矿床类型的黄铁矿晶体研究表明，最常见的黄铁矿晶形是{100}，其次是{100}+{210}，{111}最少见。在矿床围岩中几乎全是简单的{100}，而高低温脉状矿床中变化较大，但{210}广泛出现。叶夫集科娃（1984）总结了前苏联远东地区与自然金共生的黄铁矿晶体形态时指出，在黄铁矿金矿体的垂直断面中，从深部到顶部，黄铁矿晶形演化规律是：I. {100} → II. {100} + {210} → III. {210} → IV. {210+111} → V. {111}。

不同晶形的黄铁矿其含金性不同（表 4-13）。一般认为，金矿床中黄铁矿晶体的自形程度越低，晶形越复杂；碎裂越发育，金的含量就越高。无矿或低矿化石英脉中的黄铁矿以立方体为主，而含金石英脉中的黄铁矿则以细粒五角十二面体为主（含金可达数百克/吨），即{210}晶形黄铁矿的含金量相对较高。有的金矿区研究已发现，出现{210}单形的晶体常为富矿段，而简单的{100}黄铁矿通常含金较低。在各类金矿床中，一般见不到四角三八面体{211}、菱形十二面体{110}和偏方复十二面体{321}晶形的黄铁矿。因此，人们认为在评价金矿点时若发现{211}、{110}、{321}这些晶形的黄铁矿，则形成金矿床的可能性不大。

表 4-13 不同晶形黄铁矿的含金性

矿床产地	{100}	{210} + {100}	{210}	{110}+{210}+{100}	资料来源
小秦岭金矿床	<2g/t	含 Au 高			刘星，1983
团结沟金矿床	含 Au 低	含 A 最 u 高可达 466.6 g/t			吴尚全，1983

陕西卡林型金矿床	3.83-13.1 g/t		70.2-149.5		邵连洁等 1982
赣北某金矿床	含 Au 低		富矿地段		陆仲和, 1984
新疆齐依求 II	70-158 g/t		385-585		赵松岭, 1989
前苏联某金矿床	含 Au 低			富矿形态标型	维库洛娃, 1980

2) 黄铁矿的结构

近年来, 对金矿床中黄铁矿的晶胞参数 a_0 值研究较多, 纯黄铁矿理论上 $a_0=5.4175\text{\AA}$, 但由于类质同象杂质元素的代替使其 a_0 值发生变化, 如含较多的 As、Ni、Co、Se、Te, 而使黄铁矿的 a_0 值增大。我国几个金矿区的黄铁矿晶胞参数 (表 4-14) 多因含杂质元素而增大。因此可将 a_0 值作为矿化的标志。

张德义 (1983) 在研究李家沟金矿区黄铁矿的粉晶衍射德拜图时发现, 含金黄铁矿低、中角度衍射线有不同程度的变化, 锐度减低, hkl (211 (321)、(220)、(420)、(332)、(422) 衍射线与 (311) 衍射线相对强度比偏大。即含金黄铁矿

表 4-14 我国某些金矿区黄铁矿的晶胞参数

矿区	矿床类型	样数	晶胞参数 a_0 值 (\AA)	资料来源
玲珑	热液型	13	5.4168 (5.4148~5.4184)	张立, 1984
夹皮沟	绿岩型	23	5.4173 (5.4169~5.4178)	吴尚全等, 1984
李家沟	热液型	9	5.4177 (5.4172~5.4182)	罗才让等, 1984
金山	热液型	6	5.4181 (5.4175~5.4184)	葛金荣, 1983
团结沟	斑岩型	1	5.4198	吴尚全, 1982
二台子	卡林型	8	(5.4175~5.4179)	邵连洁, 1982

最强衍射线 (311) 本身强度有所降低, 其它衍射线强度有所增强。这可能是含金黄铁矿晶体发育不完善、镶嵌亚组织所致, 且由于镶嵌取向不一致而使晶体点阵破坏, 造成位错缺陷孔隙, 利于 Au 进入黄铁矿晶格。故在找矿预测时可用黄铁矿粉晶衍射德拜图作参考。

3) 黄铁矿的热电系数

黄铁矿的热电系数可以反映其从热液中析出的先后顺序。据前苏联达拉松金硫化物矿床研究, 最早析出的是电子导型 (即 n 型) 黄铁矿, 其后是电子导型和空穴导型 (即 p 型) 的混合型黄铁矿, 最后是空穴导型。因此, 在许多因热液成矿作用形成的黄铁矿型金矿床中, 黄铁矿的热电动势具有明显的垂直分带性。即上部 (浅部) 为 p 型, 中部为 p+n 混合型, 深部为 n 型, 表明较高温形成的黄铁矿在深部, 而较低温度形成的黄铁矿在浅部。因而可利用黄铁矿的这种特征指示找矿勘探。一般认为, 金矿床中黄铁矿的热电系数 α 值越大, 矿石中含 Au 就越高。据赵亨达等 (1988) 对辽宁某金矿床黄铁矿的热电系数研究后发现, 黄铁矿的热电系数 α 值从 $112.0 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$ 增加到 $191.4 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$, 矿石中含金量由 33g/t 增加到 144.64g/t ; 而黄铁矿为 p+n 混合型时, α 值为 $21.2 \sim 49.3 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$ 时, 矿石中含金量仅为 $1.64 \sim 3.12 \text{g/t}$ 。张立 (1983) 对玲珑西山 108 脉 87 个黄铁矿样品热电系数统计, 发现 n 型黄铁矿随矿脉的加深而有增加的趋势: 380m 中段 n 型黄铁矿仅占 1.1%, 而 190m 中段已占 7.9%。朱训等 (1983) 对铜厂斑岩铜矿研究时所作黄铁矿热电系数纵剖面图上可以看到, 黄铁矿热电系数从浅部向深部具升高趋势, 即从 $<150 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$ 到 $>300 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$; 在外接触带矿体中, 由边缘向中心也不断增高, 即从 $189 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$ 到 $226 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$ 。一般认为, 黄铁矿的热电系数越大, 矿化越好。

3、石英标型特征

1) 石英的晶胞参数

由于含矿石英脉中一般含有杂质元素, 如 Al 代替 Si, 有时带进 K、Na 等大半径离子而引起石英晶胞参数的变化。因此, 含矿石英的晶胞参数通常比不含矿石英大。如团结沟金矿床中石英的晶胞参数 ($n=8$, $a_0=4.9162 \pm 0.0021$, $c_0=5.4048 \pm 0.0029$) 明显高于围岩元

古界片岩中石英的晶胞参数 ($n=2$, $a_0=4.9129$, $c_0=5.4043$)。其晶胞体积含金石英 ($v_0=113.2378$) 亦明显大于不含矿石英 ($v_0=112.9621$)，因此，根据石英的晶胞参数也可判断是否为金矿石。

2) 石英的热发光

利用石英的天然热发光性也可区分含金与不含金石英。斯捷兴 (1978) 在研究了某含硫化物石英脉的热发光后发现，如图 (图 4-10) 所示含矿石英的热发光曲线的峰值出现在低温区 ($180\sim 220^\circ\text{C}$)，不含金石英热发光峰值在高温区 ($320\sim 350^\circ\text{C}$)。这可能是由于两者在有相当近似的辐射中心 (主要是 $[\text{AlO}_4]^{6-}$) 的情况下，孔穴中心的浓度不同所造成的。吴尚全 (1984) 在对比了团结沟、夹皮沟金矿床与元古界中石英天然热发光特点之后认为，含金石英明显不同于不含金石英。在 $0\sim 400^\circ\text{C}$ 之间，含金石英脉均会出现一个明显的峰值，而不含金石英几乎不出现任何显著的峰值；晚期石英-方解石脉中的石英含金性差，但与周围变质岩、岩浆岩中的石英天然热发光曲线不同。因而可作为找矿的标志。同时发现到 250°C 后出现急剧向上变陡的现象，可作为含金石英脉尖灭的标志 (图 4-11)。

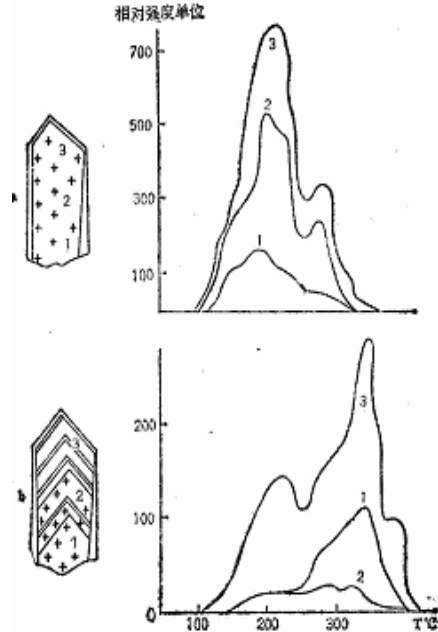


图 4-10 含矿与不含矿石英热发光曲线 (斯捷兴, 1978 转引自陈光远等, 1987)

4. 矿物组合与分带

不同成因的矿床具有不同的矿物组合及矿物分带。因此，可根据不同的组合与分带寻找不同类型的矿床。

1) 利用围岩的矿物组合

马鞍山铁矿过去一直认为是矽卡岩型铁矿，找矿效果不大。后来根据矿物组合研究，发现虽然有石榴石，但很少量，大部分为阳起石、磷灰石等高中温热液矿物。结合部分矿体的产状特征，突破了矽卡岩成矿的束缚，认识到为火山作用成矿，结合其它方法，使储量增加 14 倍 (陈光远等, 1988)。

金刚石产于金伯利岩和钾镁煌斑岩中，而产出金刚石的金伯利岩与相似的超基性岩的矿物组合上明显不同。金伯利岩的矿物组合为镁橄榄石、镁钛铁矿、铬镁铝榴石、铬尖晶石、钙钛矿、金云母等；钾镁煌斑岩与一般煌斑岩的矿物组合为橄榄石、透辉石、金云母、钾镁钠钙闪石、白榴石等。

斑岩铜矿之斑岩体矿物组合为：斜长石 (更、中长石多呈斑晶)、钾长石 (以正长石为主)、黑云母 (自形)，且斜长石 \geq 钾长石；其副矿物为磁铁矿、磷灰石、榍石、锆石、辉钼矿 (含 Re 高)、黄铜矿、黄铁矿等。

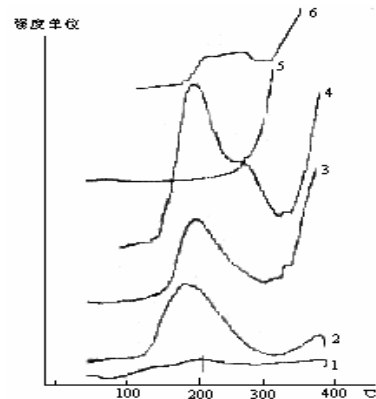


图 4-11 夹皮沟金矿石英热发光曲线 (据吴尚全, 1984)

1-元古界片岩中石英；2-含金石英脉石英；3-花岗岩中石英；4-斜长角闪岩及花岗岩中石英；5-含金脉尖灭处石英；6-晚期石英-方解石脉石英

2) 利用矿物组合分带

根据赣南钨矿数十年的找矿勘探实践总结出的“五层楼”找矿标志,这是利用矿物组合在垂向上的分带进行找矿的典型实例。“五层楼”分带模式以瑶岗仙钨矿为例,其矿脉自下而上的形态为根部带→大脉带→中脉带→细脉带→微脉带;其原生矿物矿物带(自下而上):

钨锡-多金属硫化物-碳酸盐-硅酸盐→黑钨矿-白钨矿-锡石→毒砂-黄铁矿、黄铜矿、方铅矿,闪锌矿-黝钨矿、辉铅铋矿→层解石-方解石、锰方解石、菱锰矿、萤石→长石-白云母、含锂白云母。其中,大脉带为矿床的主体,微脉带不具工业价值,但为寻找深部隐伏矿体的良好标志。当勘探到发育于花岗岩内稀疏大脉带则说明已到“根部带”;当发现锡石-硫化物组合时,则可能主矿体即在下部。

长江中下游著名的铜陵铁铜成矿区具有“多层楼”(由围岩到岩体)矿化的特点,从石炭系到三叠系各组地层均有不同程度的矿化。如在典型的狮子山矿田中,有赋存于下三叠统南陵湖组和龙山组的湖山后村矿床、东狮子山矿床和西狮子山矿床,殷坑组的大团山矿床,赋存于上二叠统大隆组老鸦岭矿床,下二叠统栖霞组的花树坡矿床和石炭系黄龙组的冬瓜山矿床。从矿物组合看,石炭系之上为矽卡岩铜矿床组合为黄铜矿、磁黄铁矿、黄铁矿、石榴石、透辉石,不同的是上部有少量的闪锌矿、方铅矿,中部有少量辉铋矿,下部有少量辉钼矿。冬瓜山矿床为层控-矽卡岩铁铜矿床组合:黄铜矿、黄铁矿、磁黄铁矿、磁铁矿、石榴石、透辉石、石膏、蛇纹石、白云石等。因此,根据不同的矿物组合可寻找不同类型矿床和根据上一矿物组合可判断下部可能存在的矿床。

与冬瓜山矿床产出层位一致、广泛分布于长江中下游石炭系黄龙组中的层控铁铜矿床很多,其中国内外知名的是铜官山矿床。由于这类矿床的形成既受沉积成岩作用控制,又受后期热液充填交代作用控制,矿床的产出既受地层的控制,更受岩浆、构造的控制。因此,在平面上形成矿物组合的水平分带。据研究,由铜官山岩体接触带向外(北东向)其矿物分带为:矽卡岩矿化带(黄铜矿、磁黄铁矿、磁铁矿、石榴石、透辉石)→层控矽卡岩矿化带(黄铜矿、黄铁矿、磁铁矿、蛇纹石、滑石、硬石膏、石榴石、透辉石)→层控胶黄铁矿带(胶黄铁矿、菱铁矿、白云石及少量黄铜矿)。故可根据矿物组合分带来预测主矿体位置。

磁铁矿的晶胞参数为 8.385~8.397 时,表明可能为大型($>1\times 10^8\text{t}$)铁矿床(且 TiO_2 含量较高);磁铁矿晶胞参数为 8.370~8.380 时,可能为中小型($<1\times 10^8\text{t}$)铁矿床(且一般含 TiO_2 低,甚至不含 TiO_2)。

七、指导选矿

矿石是由矿石矿物和脉石矿物或者说是由有用矿物与无用矿物组成。要使矿石中有用矿物富集起来,首先是将矿石破碎使之彼此分离,然后通过物理的、化学的方法经过矿物处理工艺或矿物工程或选矿,将有用矿物富集为精矿(选矿的目的有时是为了除去有害或无用的杂质)。怎样才能合理地、经济地从矿石中提取有用矿物,对矿石中矿物的物质组分的研究则是十分重要的。

1、矿物粒度 指导破碎、磨矿。要使矿石中有用矿物与脉石矿物分离,在常规的方法是碎矿、磨矿。磨得太粗,矿物单体不能解离;磨得过细,既浪费能源又不易分离。因此,粒度分析是选矿工作者分析问题的一个基本手段,是技术工作中的一项基本技能。它能确

定磨矿的质量，确定各粒级中矿物单体解离度。在选矿过程中用来确定最佳的给矿粒度（邱继存，1985）。粒度分析的方法很多，选矿中粒度分析方法根据粒度粗细分别采用筛分分析法、水析法（或水力沉降分析法）和显微镜分析法，其最佳粒度测定范围分别为0.045~100mm，1~75 μm 和0.5~20 μm 。

2、矿物密度或比重 根据重矿物比来指导重力选矿。由于矿石中不同矿粒之间存在着密度差，因此可借助流体作用和一些机械力作用来获得不同密度的矿粒产品。这一选矿过程即是重力选矿。重力选矿是本世纪初泡沫浮选法发展以前最重要的选矿方法，目前对一些重矿物如黑钨矿、锡石、砂金及粗粒铁矿物仍是重要的选矿方法。重力选矿过程都是在介质中进行的，其介质为空气、水和密度大于深围的重介质，但通常使用的介质是水，如水力跳汰选矿、摇床选矿、溜槽选矿等。重力选矿对选别微细颗粒效果较差，但由于它具有设备构造简单、生产成本低、对环境污染少等明显的优点，故重力选矿仍是最主要的选矿方法之一。尤其广泛地应用于重矿物如钨、锡和黑色金属（铁、锰、铬）、稀有金属（铌、钽、钼、钨、钛）和贵金属（金、铂）等矿物的选别。目前我国的钨锡重选工艺已达国际先进水平，并进入领先地位，应用重选法成功地处理了大量难选的“红矿”和钒钛磁铁矿。以重选设备装备的采金船已是我国砂金生产的主要手段，一些高效重选设备如离心选矿机在处理微细矿泥方面处于领先地位。

3、矿物磁性 不同矿物具有不同的比磁化率，故可根据各种矿物的磁性差异分离不同磁性的矿物颗粒，即可进行磁法选别。磁选已被广泛应用于分选黑色金属、有色金属和稀有金属矿物及其它工业原料。目前仍以分选铁矿为主。根据分选矿粒粒径不同而采用不同的分选介质。如分选大块矿石、粗粒强磁性矿物和细粒弱磁性矿物而采用干式（在空气中）磁选；对于分选细粒强磁性矿物，则采用湿式（在水中）磁选。新型的高梯度磁选机就是主要用于选分细粒矿物，其磁体为一超导磁体。

4、矿物电性 由于不同矿物颗粒的导电性不同，故可利用矿物在高压电场内电性（电导率和介电常数）的差异来选分矿物，即电选。由于电选的原料必须干燥，粒度范围严格（8~150目），因此主要用于精选粗精矿。在选分有色金属和稀有金属矿石（如钨矿石、锡矿石、锂矿石、锆矿石、金红石和钛铁矿等）、黑色金属矿石（如铁、锰矿石、铬矿石）和非金属矿石或原料（金刚石、石墨、石棉、陶瓷原料、型砂、玻璃原料、磨料、煤、岩盐和钾盐等）及铀矿等方面都得到应用，尤其是白钨矿、锡石、锆英石、金红石、独居石、钛铁矿、钽铌铁矿及金刚石等生产方面应用更加广泛。我国成功地应用选分滨海砂矿（如导体矿物金红石与非导体矿物锆英石的分选）外，还应用于原生矿的精选及伴生有益组分的综合利用，如超大型攀枝花钒钛磁铁矿中钛矿物的电选回收。在矿床研究中单矿物的分选也利用某些矿物的电性差异来分离测试需要的单矿物。

5、矿物表面物化性——指导浮选 矿物表面物理化学性质主要是指矿物颗粒表面对水的润湿性即疏水性或亲水性。像石墨、硫磺、滑石等天然疏水性矿物不多，大多需要加入捕收剂吸附于矿物颗粒表面使之浮于“矿浆”液面，通过人工赋予某些矿物强的疏水性，因此可利用不同矿物颗粒表面对水具有不同的疏水性这一物理化学性质来选分所需矿物。这一选分过程即浮选。为了提高选分的选择性，通常还需在矿浆中加入各种调整剂（控制矿物与捕收剂作用的一个辅助药剂，如能增强矿物表面对捕收剂的吸附能力的活化剂，能破坏或削弱矿物对捕收剂吸附、增强矿物表面亲水性的抑制剂，介质 pH 调整剂及尤其是对粒度 $< 5\sim 10\mu\text{m}$ 矿泥的分散与絮凝剂）和起泡剂（由于表面活性物质如醇类或有机酸加

入易于产生浮于水面生成具有一定稳定性的小而不易于破裂的气泡),使疏水化了的矿物颗粒附着于气泡上,浮至矿浆表面上,形成泡沫产品被刮出;而亲水性矿物颗粒则滞留于矿浆中随矿浆流出,从而达到矿物分离的作用。这种方法可处理小于 0.2 mm 的矿物颗粒,原则上能选分各种矿物,因此,浮选是用途最广的选矿方法。但由于浮选需用大量的水,且加之许多化学药品易于造成环境污染,因此需要注意环境保护和水资源的循环利用。

根据矿物的物理性质如颜色、光泽等特点用于选矿的方法还有普通的拣选,其中手选是最简单原始的选矿方法。主要是根据可识别的颜色和光泽用手工选取有用矿物或无用矿物。单矿物分选时常用此法。如从黄铁石英脉中选出黄铁矿和石英。由于黄铁矿为浅铜黄色、金属光泽,而石英为乳白色、玻璃光泽(断口油脂光泽),两者明显差异。破碎后即可手选分离;碳酸盐型铅锌矿石中分离单矿物方铅矿、闪锌矿和方解石,矿物的颜色分别是铅灰色、浅黄-褐黑色和无色(或白色),光泽分别为金属光泽、金刚半金属光泽和玻璃光泽,故亦可进行初步分离。

手选方法在选矿厂也经常使用。如矿石破碎前的运输皮带上,要拣出大的木块(坑道木的残块),或是因采矿中掉入矿石中的铁件或未爆炸的炸药包;进入储煤仓前的皮带上要派专人拣出煤矸石或废石。

机拣也逐渐发展起来,利用矿块表面光性(反射率、颜色),利用矿物受激发光能力,或利用放射性、磁性、电性等将其信号传给拣选执行机构,然后将其排除。目前最常用、最简单的是在碎矿前加入弱磁选器,将混入矿石的铁钉等铁器排除,有利于保护碎矿机不致因铁件而受损伤。

6、综合流程 无论是工业生产的选矿厂还是科研的实验室单矿物分选,大都不是只采用一种方法,而是根据矿石中 useful 矿物和 useless 矿物的物理化学性质,尤其是物理特性来选用合适的综合选分方法。

思考与作业

- 1、矿物物性标型研究所包括的主要内容。
- 2、矿石结构构造研究的重要意义。
- 3、单矿物分离的一般过程与注意事项。
- 4、实验:单矿物分离

第四章 矿石特征研究

第一节 概述

一、有关概念

1、矿石学

矿石学 (ore petrology) 是矿床学的分支学科, 矿石学的研究对象是矿床中的矿石。其基本任务是研究矿石的成分、性质、组构、成因及有关分类的问题。

矿石学的研究范畴可分为三个方面: 1) 描述矿石学 (ore petrography), 根据矿石的物质组分和成因, 划分矿石类型, 并详细描述各类型矿石在化学成分、矿物成分、结构构造、产状阶段、地质产状及矿石类型间的变化、伴生和叠加关系等方面的特点; 2) 实验矿石学 (experimental ore petrology), 在实验室内高温高压条件下, 对矿石出现的各种矿物共生组合进行模拟试验, 以探讨其形成机理和物理化学条件, 为论述矿床成因提供依据; 3) 理论矿石学 (theoretical ore petrology), 根据已知矿石类型、地质产状、成因及实验室模拟试验结果, 探讨矿石的形成机理、物理化学条件及矿化过程分析。

2、矿石与岩石

1) 岩石——指由一种或几种矿物组成的集合体。具有一定的化学成分或矿物成分、构造或结构的各种矿物的混合物。

2) 矿石——含有一种或一种以上有用矿物, 且其质达到可供利用的边界品位的矿物集合体 (Mineral Aggregation)。

3) 矿石品位——矿石中有用组分的含量。有的采用百分含量, 如铜矿石、铅锌矿石采用 Cu、Pb、Zn 元素在矿石中的百分含量来表示; 铁矿石采用 Fe 的氧化物 (Fe_2O_3) 百分含量表示。砂金矿采用 g/m^3 表示; 岩金矿石采用 g/t^3 表示。边界品位与最低工业品位。

3、矿石组构

1) 矿石的构造 (手标本和显微构造) 研究矿物集合体的形态、相对大小及其空间相互的结合关系等所反映的形态特征, 指组成矿石的矿物集合体的特点。

2) 矿石的结构 (矿物粒度、晶形即显微结构) 研究矿物颗粒的形态、大小空间相互的结合关系等, 也包括矿物颗粒于矿物集合体的结合关系所反映的形态特征, 指矿石中矿物颗粒的特点。

4、矿石组分

1) 矿物成分

(1) 矿石矿物 (ore mineral): 矿石中的有用矿物;

(2) 脉石矿物 (ore mineral): 矿石中的无用矿物。

(3) 矿物共生组合 指在同一矿化阶段中同时或近于同时形成的一组矿物。

(4) 矿物生成顺序 在一个矿化阶段中可生成多种矿物。在同一矿化阶段中不同矿物结晶的先后次序称为矿物的生成顺序。

2) 化学成分

(1) 主要元素 (常量元素) / 次要元素 (微量元素)

(2) 有益元素 / 有害元素

5、矿石建造

1) 矿石建造 (ore formation): 是指由矿物集合体构成的矿石类型。一些学者如别捷赫金等称之为“矿石族”; 有的学者称之为矿物共生组合, 或元素共生组合。矿石建造是矿石学的核心, 也是矿石学的研究对象。含矿建造又称为含矿岩系。

2) 矿石建造命名: 通常采用主要造矿矿物+主要脉石矿物来表示, 如自然金—石英建造, 方铅矿—闪锌矿—碳酸盐建造。也可单独以主要造矿矿物命名, 如钒钛磁铁矿建造, 自然金—硫化物建造, 含铜黄铁矿建造。也可以元素组合命名, 如 Cu-Pb-Zn 建造。

6、围岩蚀变(wall rock alteration): 指矿体周围的岩石在气水热液作用下发生一系列旧矿物被新矿物替代的交代作用, 使围岩的结构构造和矿物成分发生变化的现象。影响围岩蚀变的因素是热液的性质、成分、温度、压力、围岩的性质和成分等。

二、主要研究内容

1、矿石组构

按矿石成因, 陈正等 (1985) 将铬、镍、钴、铂、铜、铅、锌、金、银、钨、锡、钼、铋、汞、锰、铁等 16 种主要金属矿石分为岩浆、接触交代、热液、火山沉积、风化、沉积、变质等七大矿石成因类型。未包括稀有金属和非金属的伟晶矿石。

作者 (2004) 将其分为同生矿石、后生矿石和表生矿石三大类成因类型。从时间上看, 矿体与围岩可在同一地质作用中同时或近于同时形成 (即所谓同生矿床), 也可在不同地质作用和不同的时间形成 (即所谓后生矿床)。这两类矿床具有明显不同的矿石组构特征。按内生 (岩浆作用和伟晶作用)、外生 (风化作用和沉积作用) 和变质成矿作用, 也可将矿石组构细分为五类, 即岩浆矿石组构、热液矿石组构、风化矿石组构、沉积和变质矿石组构。

1) 岩浆矿石组构

岩浆矿石组构是指由于岩浆结晶分异作用、岩浆熔离作用、喷发作用及晚期岩浆缓慢冷凝的伟晶作用而使成矿物质聚集形成的矿石组构。这类矿石通常具有自形晶-半自形晶结构、包含结构、海绵陨铁结构、格状结构、固溶体分离结构、伟晶结构、文象结构, 浸染状、稠密浸染状构造、斑杂状构造、块状构造、层状构造、豆状构造、气孔状构造等。

2) 热液矿石组构

热液矿石组构是指成岩或成矿后由于气水热液通过充填、交代作用使成矿物质聚集而形成的矿石组构。这类矿石通常具有明显的后生成矿作用的特点。常见的组构有充填结构、浸蚀结构、残余结构、骸晶结构、变余结构、变晶结构、假象结构等, 脉状构造、交错脉状构造、网脉状构造、角砾状构造、胶状构造、变余构造、胶结构造、晶洞状构造、环状、晶簇状构造、浸染状构造、细脉-浸染状构造、条带状构造、团块状构造、斑杂状构造、块状构造等。

3) 风化矿石组构

风化矿石组构主要是指矿体或岩石形成以后, 由于表生风化作用使成矿物质聚集而形成的矿石组构。这类矿石通常具有后生成矿作用的特点。常见的组构有皮壳状构造、多孔状构造、蜂窝状构造、空洞状构造、骨架状构造、被膜状构造、葡萄状构造、团块状构造、脉状构造、土状构造、粉末状构造等。

4) 沉积矿石组构

沉积矿石组构是指由于机械沉积、胶体化学沉积、蒸发沉积或生物化学沉积作用使成矿物质聚集而形成的矿石组构。这类矿石通常具有同生成矿作用的特点。常见的组构有自形晶-半自形晶结构、莓粒结构、鲕粒结构、共边结构、碎屑结构、胶结结构、有机体结构等，纹层状构造、条纹状构造、条带状构造、胶状构造、莓球状构造、结核状构造、鲕状构造、豆状构造、肾状构造、马尾丝状构造、生物状构造等。

5) 变质矿石组构是指由于区域变质作用或家畜变质作用或动力变质使成矿物质聚集而形成的矿石组构。这类矿石通常具有后生成矿作用的特点。常见的组构如浸蚀结构、残余结构、骸晶结构、揉皱结构、变余结构、变晶结构等，皱纹状构造、条带状构造、斑杂状构造、浸染状构造、脉状构造、块状构造。

变质矿石组构

2、矿石组分

1) 矿石的矿物成分

矿石的矿物成分包括矿石矿物和脉石矿物。矿石矿物和脉石矿物是一个相对的概念。当一种矿物被用于利用时，则是矿石矿物；当其被视为废物时，则为脉石矿物。

人类已知矿物种类已达 5000 多种。按化学成分及晶体结构，通常分为五类：

(1) 自然元素矿物：金 (Au)、金刚石 (C)、石墨 (C)、自然硫 (S)；

(2) 卤化物矿物：石盐 (NaCl)、钾盐 (KCl)、萤石 (CaF₂) 等；

(3) 硫化物矿物：方铅矿 (PbS)、闪锌矿 (ZnS)、黄铁矿 (FeS₂)、黄铜矿 (CuFeS₂)、辉锑矿 (Sb₂S₃)、辉钼矿 (MoS₂)；

(4) 氧化物和氢氧化物矿物：

磁铁矿 (Fe₃O₄)、赤铁矿 (Fe₂O₃)、锡石 (SnO₂)、石英 (SiO₂)、铝土矿 (Al₂O₃ · 3H₂O)、软锰矿 (MnO₂)、水锰矿 (MnO₂ · Mn(OH)₂)、刚玉 (Al₂O₃) 等；

(5) 含氧酸盐矿物：可再细分为若干类，其中最重要的有三类，即

①硫酸盐矿物：石膏 (CaSO₄ · 2H₂O)、硬石膏 (CaSO₄)、芒硝 (Na₂SO₄ · 10H₂O)、重晶石 (BaSO₄) 等；

②碳酸盐矿物：方解石 (CaCO₃)、白云石 ([Mg,Ca](CO₃)₂)、孔雀石 (CuCO₃ · Cu(OH)₂)、菱镁矿 (MgCO₃)、菱铁矿 (FeCO₃) 等；

③硅酸盐类矿物：

斜长石：Na,Ca[AlSi₃O₈]

钾长石：K[AlSi₃O₈]

普通辉石：(Ca,Mg,Fe,Al)₂[(Si,Al)₂O₆]

普通角闪石：(Ca,Na,K)₂(Mg,Fe,Al)₅[(Si,Al)₄O₁₁][OH]₂

白云母：KAl₂[AlSi₃O₁₀][OH]₂

黑云母：K(Mg,Fe)₃[AlSi₃O₁₀][OH,F]₂

橄榄石：[Mg,Fe]₂SiO₄

滑石：Mg₃[Si₄O₁₀](OH)₂

石榴子石：(Mg,Fe,Mn,Ca)₃(Al,Fe,Mn,Cr)₂[SiO₄]₃)

黄玉：Al₂[SiO₄](F,OH)₂) 等。

④其它盐类矿物：磷灰石 (Ca₅[PO₄]₃(F,Cl))、黑钨矿 ((Mn,Fe)WO₄) 等

2) 矿石的化学成分

一般将矿石的化学成分分为主要（常量）元素、微量元素，或有益、有害组分。如铁矿石的有益组分是 Fe_2O_3 ，有害组分是 P、S；铁矿石的主要组分为 Fe，但可以伴生有益组分，如攀枝花铁矿床除主元素 Fe 外还伴生 Ti、V 等有益元素。

拉拉铜矿床除主要元素 Cu 外，还伴生有 Fe、S、Mo、Au 等有益元素，在开发时可回收利用。

特别要重视主元素在空间上的变化规律和主元素与共（伴）生元素间的相关关系。

3、围岩蚀变

1) 围岩蚀变的命名：大多以蚀变矿物名称命名，若蚀变矿物为电气石，则围岩蚀变称为电气石化；若蚀变矿物为绢云母，则称为绢云母化。或由蚀变矿物组成的岩石为依据命名，如蚀变矿物为石榴石、透闪石、透辉石、阳起石等矽卡岩矿物组合，则称为矽卡岩化；如蚀变矿物为白云母、石英等矿物组合，则围岩蚀变称为云英岩化。

2) 常见类型

(1) 矽卡岩化 (skarnization)：高温蚀变。蚀变产物主要为矽卡岩矿物如石榴石（钙铝石榴石-钙铁石榴石系列）、辉石（透辉石-钙铁辉石）、及其它钙、铁、镁的硅酸盐等矿物。

(2) 云英岩化 (greisenization)：主要是花岗岩类岩石在高温热液（在酸性气水热液）作用下形成的蚀变。产物为白云母、石英等。

(3) 钠长石化 (albitization)：在气化热液作用下，导致产生含有钠长石岩石的蚀变作用。

(4) 硅化 (silicification / silication)：是岩石在热液作用下产生含有石英、玉髓、蛋白质等蚀变矿物的作用，是最普遍的围岩蚀变。蚀变范围广，从高温-低温蚀变，但以中温蚀变最常见。由粗粒石英集合体构成的硅化又称石英化。产物：石英、玉髓、蛋白石和似碧玉等，

(5) 青盘岩化 (propylitization)：又称变安山岩化，发育与火山岩地区。中低温蚀变，产物：绿泥石、绿帘石等。

(6) 绿泥石化 (chloritization)：导致形成含绿泥石蚀变岩石的中低温热液蚀变作用。

(7) 碳酸盐化 (carbonatization)：常见的中、低温蚀变。产物：方解石、白云石、菱铁矿等。

(8) 粘土化 (clavization)：一种典型的低温热液蚀变作用，粘土类矿物大量交代围岩中的各种矿物，尤其是硅酸盐矿物。

(9) 其它还有钾长石化、绢云母化、黄铁矿化、蛇纹石化等。

4、岩石矿石的物理性质

1) 矿石的体重：密度（比重）密度是指单位体积的质量 (g/cm^3)，比重是指物体在空气中重量与 4°C 时同体积是水的重量之比。

2) 岩石矿石的孔隙度：

3) 岩石矿石的渗透率：

4) 岩石矿石的电学性质 (Property of Electrics)

利用矿物在加热过程中在单位时间内重量的变化，又称差热失重分析。

5) 岩石矿石的磁学性质 (Property of Magnetism)

6) 岩石矿石的放射性

(1) 磁化率 (susceptibility): 矿物或岩石因地磁场的作用而产生磁性的现象称为磁化。单位外加磁场作用下所产生磁化的强度称为磁化率, 又称磁化系数。测量磁化率的仪器有无定向磁力仪、旋转式磁力仪和磁通式磁力仪。

(2) 比磁化率: 指单位质量 (密度或比重) 的磁化率。矿物的比磁化率越大, 表示其越容易被磁化。由于不同矿物具有不同的比磁化率, 不同条件下形成的同一类矿物其比磁化率亦有差异。因此, 比磁化率也是矿物的鉴定和标型特征之一。

三、常用测试研究方法及样品制备

1、常用测试方法

矿床研究中, 对矿物的组构和矿石组分中矿物成分一般常用的仪器主要有双目镜 (实体显微镜)、反光显微镜、阴极发光显微镜、扫描电子显微镜和 X-射线衍射仪等分析。而对矿石组分中的化学成分测试方法与仪器及样品制备将在第六章、第七章中介绍。

1) 双目实体显微镜

(1) 样品: 岩石、矿石碎块或碎粒, 单矿物或晶体

(2) 放大倍数: 4-100 倍

(3) 用途: 主要用于观察矿物的颜色、粒度, 确定矿物组合, 观察矿物的组构。为找矿、选矿提供矿物组分资料; 为矿床成因研究提供合格的单矿物样品。

2) 偏光、反光显微镜 (配置数码照相机)

(1) 样品: 光片、薄片、光薄片;

(2) 放大倍数: 20-1000 倍;

(3) 用途: 主要用于观察矿物的结晶特征 (如形态、大小), 矿石成分、流体包裹体类型、大小及形态, 研究岩石或矿物的显微组构, 分析矿物生成顺序、共生组合关系及围岩蚀变特征, 从而探讨其形成过程。

3) 阴极发光显微镜

(1) 样品: 光片、不加盖玻璃的薄片 (厚度为 0.03-0.05mm, 比一般薄片稍厚);

(2) 放大倍数: 一般 20-200 倍;

(3) 用途: 主要用于鉴定矿物, 尤其是微细矿物; 恢复原岩或矿物的组构; 确定矿物物源或成因; 判断矿物的形成环境。

4) 扫描电子显微镜

(1) 样品: 碎粒、粉末, 一般小于 0.5 cm^3 , 其上下表面尽可能平整; 颗粒单矿物要进行预处理, 如酸处理石英颗粒表面的次生物质或表面污染物;

(2) 放大倍数: 低端可同显微镜衔接 (40~1000 倍), 高端可到 50 万倍或更高;

(3) 用途: 主要用于鉴定矿物, 尤其是微细矿物 (如粘土矿物); 观察矿物晶体形态; 在高分辨率下观测晶体微形貌像; 确定矿物生成顺序; 测定矿石或岩石的孔隙连通性等。

5) X-射线衍射仪:

(1) 样品: 粉末样 (-200 目)

(2) 用途: 测试岩石中的主要 (>3%, 一般>5%) 矿物成分。

6) 围岩岩石物性测试分析

(1) 孔隙影像分析仪: 薄片。用于碎屑岩的粒度分析, 研究孔隙类型和分析环境

(2) 压汞仪: 美国麦克仪器公司 AutoPore IV 9500 V1.06 压汞仪测试分析矿体围

岩的孔隙结构。目前，在国内应用方案最为广泛的是霍多特（1996）十进制的四级分类，即大孔（ $>1\mu\text{m}$ ）、中孔（ $0.1\sim 1\mu\text{m}$ ），小孔或过渡孔（ $0.01\sim 0.1\mu\text{m}$ ）和微孔（ $<0.01\mu\text{m}$ ）。也有按十进制的三级分类（梁冰等，2006），即微孔（ $<10\text{nm}$ ）、小孔（ $100\sim 1000\text{nm}$ ）和大孔（ $>1000\text{nm}$ ）。

（3）体积法和煤油法孔隙度仪：煤油法采用实验用液为0.5%的标准盐水溶液，其标准盐水配方为 $\text{NaCl}:\text{CaCl}_2:\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}=7:0.6:0.4$ （质量比）。如江苏海安华达石油仪器有限公司生产的氦孔隙度自动测定仪 KXD-II。

（4）渗透率测定仪：岩样钻取的岩芯后在 65°C 温度下烘干三天，然后在岩芯夹持器中测空气渗透率。如江苏海安石油科教仪器厂生产的STY-2型气体渗透率测定仪。通过测试矿体围岩渗透率，了解矿液运移的可能性。

2、拍摄岩石矿石结构构造图片

1) 现场露头拍摄

注意拍摄地点、方位、内容及比例尺表示

2) 手标本矿石拍摄

注意比例尺表示，记录拍摄快门光圈等。

3) 显微镜光薄片拍摄

注意光片或薄片编号、物镜和目镜倍数，及拍摄内容的描述记录

3、样品制备

1) 薄片 底面平，一面（正面）抛光，一般（长 \times 宽 \times 厚）为 $25\sim 45\times 25\times 0.03\text{mm}$ 。主要用于偏光显微镜、阴极发光显微镜、电子探针、孔隙观察影象分析仪等鉴定透明矿物、观测岩石的组分和组构、研究孔隙度等。

2) 光片 一般底面平，一面（正面）抛光，大小（长 \times 宽 \times 厚）为 $45\times 30\times 5\text{mm}$ 。主要用于反光显微镜、阴极发光显微镜、电子探针、显微硬度计、显微光度计等鉴定不透明矿物、观测矿石的组分和组构、测定矿石矿物的硬度、反射率。

3) 光块、光面 一面（正面）抛光，底面平者为光块；根据需要确定其长宽厚。多用于观察岩矿石标本上的宏观构造。

4) 光薄片 两面抛光的光薄片既具有薄片的功能又具有光片的作用。

第二节 在矿床研究中的应用

在矿床研究中，矿石组构、矿石组份及矿物共生组合的研究对划分成矿期次、确定矿物生成顺序及探讨矿床成因；岩石的粒度分析，可以回复沉积环境，探讨沉积矿床的成矿机理；围岩岩石孔隙度、渗透率测试，有利于热液矿床、油气矿产的形成过程。

一、分析成矿环境

1、赋矿砂岩的粒度分析

根据砂岩的粒度分析来研究沉积环境的方法很多。如常用的粒度正态概率分布图、CM图（图4-1~图4-4，转引自刘岫峰，1991），利用粒度分析的参数所作的 $X-\sigma$ 、 $X-SK$ 、 $SK-$

σ 、 σ -K、SK-K、 σ - ϕ 散点图。Friedman (1967) 用以区分海滩沙和河流沙的 SK- σ 图解, 刘宝珺 (1980) 在研究云南砂岩铜矿时, 利用 SK- σ 图解提出赋矿白垩系砂岩形成于冲积相。作者 (1993) 通过对大铜厂砂岩型铜矿床的粒度分布概率曲线及粒度参数标准偏差 σ 、偏度 SK、尖度 K、分选系数 S_0 及图解分析后认为其形成环境属河流相。

Sahu (1964) 根据粒度分析参数 (图解参数) 进行了判别分析, 提出了区分不同沉积物类型的判别式 (转引自刘宝珺, 1980; 刘岫峰, 1991)。判别式为:

$Y_{\text{风成-海滩}} = -3.5688M + 7.716\sigma^2 - 20766SK + 3.1135K$	$Y < -2.7411$ 风成, $Y > -2.7411$ 海滩
$Y_{\text{海滩-浅海}} = -15.6534M + 65.7091\sigma^2 + 18.1071SK + 18.5043K$	$Y < 65.3650$ 海滩, $Y > 65.3650$ 浅海
$Y_{\text{冲积-浊流}} = 0.7875M + 0.4030\sigma^2 - 6.7322SK + 5.2927K$	$Y < 9.8433$ 浊流, $Y > 9.8433$ 冲积
$Y_{\text{冲积-浊流}} = 0.7875M + 0.4030\sigma^2 - 6.7322SK + 5.2927K$	$Y < 9.8433$ 浊流, $Y > 9.8433$ 冲积
$Y_{\text{泥石流-冰碛}} = -6.8808M + 11.2605\sigma^2 - 14.7663SK + 7.6658K$	$Y < 40.5734$ 冰碛, $Y > 40.5734$ 泥石流
$Y_{\text{泥石流-河流}} = -13.9200M + 30.9492\sigma^2 - 2.16336SK - 0.6370K$	$Y < 87.8547$ 河流, $Y > 87.8547$ 泥石流

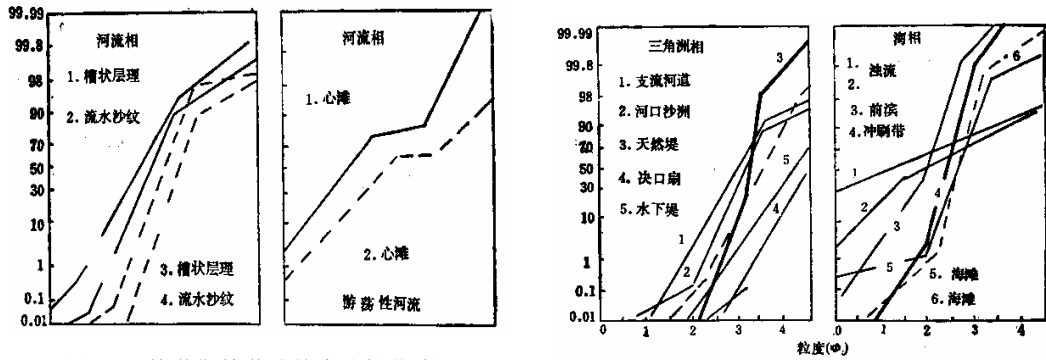


图 4-1 格莱斯特薄片粒度分析曲线图

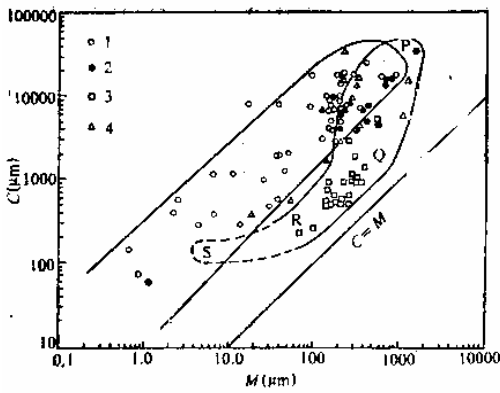


图 4-3 冲积扇和泥石流的 CM 图

1-泥流沉积物; 2-河道沉积物; 3-网状河沉积物; 4-泥流和牵引流的过渡沉积物

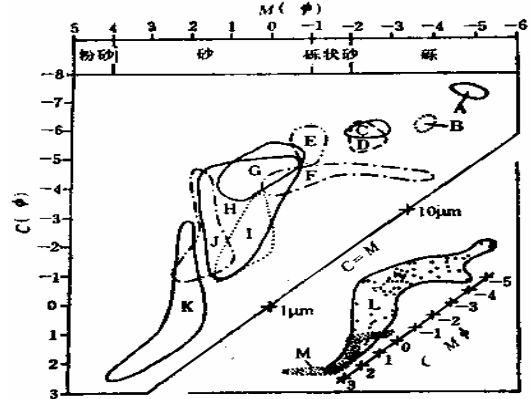


图 4-4 冰川砾石各微相在 CM 图上的分布 (上部) 及总体分布图 (右下)

A-坝核心砾石; B-坝前缘砾石; C-坝背砾石; D-坝顶砾石; E-浅网状河沉积物; F-浅网状河板状斜层理; G-坝背斜层理; H-河边槽状斜层理; I-坝前缘沙; J-浅网状河沙; K-边河平行层理及沙纹层; L-总体分布; M-牵引流 CM 图

二、矿石成因

矿石成因类型

考虑同生矿石可以是岩浆矿石，也可以是沉积矿石，现细分为岩浆矿石、气水热液矿石、风化矿石、沉积矿石和叠生矿石五大类成因类型。

1、岩浆矿石

岩浆矿石是指由岩浆作用形成的矿石。岩浆阶段的主要成矿作用是岩浆结晶分异作用和岩浆熔离作用，次为岩浆爆发作用和喷溢作用。

岩浆结晶分异作用是指岩浆冷凝过程中，各种矿物依次从中晶出，在重力和动力的影响下发生分异和聚集，而导致岩浆成分不断改变的作用。即是指在岩浆冷却过程中，由于不同矿物的连续结晶作用而使均一的岩浆发生分离的现象。先结晶的金属矿物组份富集在早期岩浆中，形成早期岩浆矿石；晚结晶的金属矿物组份富集在残余岩浆（金属元素与挥发组分结合形成易熔化合物）中，形成晚期岩浆矿石。典型的矿石组构有早期岩浆矿石中的包含结构、自形-半自形晶结构，浸染状构造，金属矿物如铬铁矿先于硅酸盐矿物结晶；晚期岩浆矿石中的海面陨铁结构、它形晶结构，稠密浸染状构造、少数块状条带状构造，金属矿物如钒钛磁铁矿晚于硅酸盐矿物结晶。

岩浆熔离作用又称液态分离作用：指成分均一的岩浆在冷凝过程中，随温度、压力的降低，分离成两种或两种以上不同成分互不相溶的熔融体的作用。岩浆熔离矿床中典型的矿石组构有固溶体分离结构、海面陨铁结构，豆状构造以及浸染状构造；金属矿物为铜镍硫化物及含大量铂的化合物。

图 4-5 包含结构

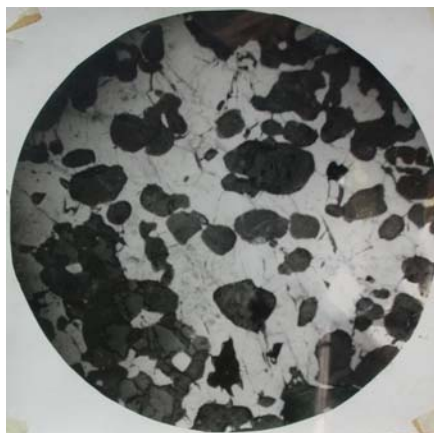


图 4-6 海绵陨铁结构

2、(气水)热液矿石

当含矿气水热液在一定的地质构造中运移时，由于温度、压力和组份浓度等物理化学条件的变化，平衡遭到破坏，其中的成矿物质通过充填或交代作用，发生聚集、沉淀而形成的矿床称为气水热液矿床。这类矿床中的矿石即为气水热液矿石，也称广义的“热液矿石”。

气水热液是指在一定深度下形成，具有一定温度和压力，并且主要由水和氟、氯、硼、硫、磷等挥发份组成的气、液二相体系。由于经常含有各种成矿组份，故又称之为含矿气水热液。一般认为，气水热液和成矿物质的来源是多方面的。根据成因不同，其主要来源

有岩浆热液、变质热液、海水热液和地下水热液。

热液矿物的典型组构是脉状（图 4-7）、网脉状构造、对称带状构造、梳状、晶簇状构造、角砾状构造；交代结构（浸蚀结构、残余结构、骸晶结构、假象结构）、固溶体分离结构；金属矿物以金属硫化物为主（Cu、Mo、Pb、Zn、Hg、Sb、Ag），另外有部分金属氧化物和含氧盐（W、Sn、U……）；发育各种类型的围岩蚀变。



图 4-7 脉状构造

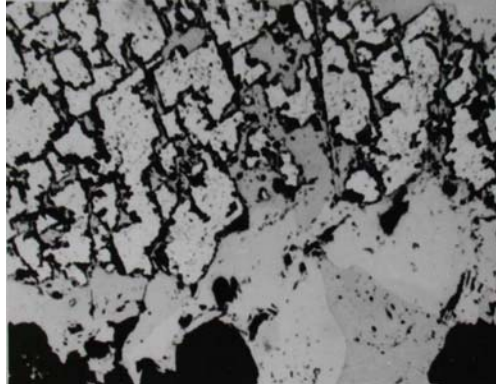


图 4-8 残余结构

3、风化矿石

由于风化作用而形成的矿石。

典型的矿石组构有皮壳状构造、多孔状构造、蜂窝状构造、空洞状构造、土状构造、粉末状构造等。

典型的矿物有氧化物和氢氧化物如针铁矿、纤铁矿、赤铁矿，孔雀石、蓝铜矿、胆矾、铜蓝，白铅矿、菱锌矿、铅矾等。菱锌矿（浅色）与水锌矿（白色）及褐铁矿（黑色）组成同心环带状和皮壳状（图 4-9）；由风化作用形成的孔雀石呈葡萄状（变胶状构造）（图 4-10）。



图 4-9 皮壳状构造

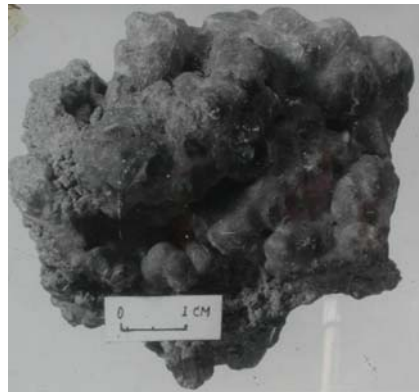


图 4-10 葡萄状构造

4、沉积矿石

指地表岩石和矿石在风化作用下被破碎、分解的产物，有机残骸和火山喷发物、宇宙物质等被水、风、冰川、生物等营力搬运到有利于沉积的地质环境中，经各种沉积分异作

用富集、沉积下来而形成的矿石。 风化→搬运→沉积

典型的矿石组构有条带状构造、条纹状构造、纹层状构造（图 4-11）、结核状构造、鲕状构造（图 4-12）、草莓状构造、生物构造等，自形一半自形粒状结构、莓粒结构、鲕粒结构、生物结构；矿石组分复杂程度取决于矿石的物质来源和沉积环境。



图 4-11 纹层状构造



图 4-12 鲕状构造

5、叠生矿石

原先形成的岩石或矿石，经历后期成矿作用叠加富集而形成的矿石。如内生成矿作用叠加内生成矿作用形成的矿石（如岩浆作用形成的岩石或矿石，通过变质成矿作用后形成的矿石），外生成矿作用叠加内生成矿作用形成的矿石，本文侧重后者，即所谓层控矿床中的矿石。如沉积作用形成的岩石或矿石，通过变质成矿作用后形成的矿石；火山作用带来的成矿物质，通过喷流到海底，经沉积作用形成的矿石；通过地下水循环，将深处成矿物质带到矿源层，使之富集形成的矿石；……

层控矿石典型组构：保存原有沉积构造如纹层状构造、草莓状构造、结核状构造等及皱纹状构造、变余层理构造、变余胶状构造，变余莓粒结构、变余鲕粒结构、重结晶结构；又有明显的热液活动组构，如脉状、网脉状构造、角砾状构造，胶结结构、残余结构、浸蚀结构、固溶体分离结构等。



图 4-13 皱纹状构造



图 4-14 脉状构造

三、成矿期次划分

研究一个矿床的成因，首先要在野外现场根据矿石的结构构造、矿石脉体的穿插关系及矿物共生组合来确定所研究矿床的成矿期和成矿阶段。

表 4- 为对世界首例独立碲矿床研究后作出的四川大水沟碲矿床成矿期成矿阶段与矿物生成顺序表。从表中可以看出，该矿床经历了多期多阶段矿化作用：变质期主要形成白云石、磁黄铁矿；岩浆气液期主要形成碲化物、自然碲；地下水热液期主要形成含金石英-硫化物。

四、矿物生成顺序

1、矿石组构研究 通过野外宏观地质及矿石结构构造的研究后，已确定了矿床形成的几个时期及初步划分的矿化阶段。通过室内显微研究，根据矿物共生关系和矿物穿插关系，可进一步确定矿化阶段和矿物生成顺序。这一工作在每一矿床的研究中都是必不可少的。这样的实例太多。

2、阴极发光岩石组构恢复

沉积物通过沉积成岩及后生作用，岩石的一些原生组构可能发生变化，甚至遭受不同程度的破坏，此时可利用阴极发光恢复原岩的组构。

1)碎屑岩原始结构恢复 如云南澜沧江石炭系上统石英砂岩，单偏光下石英岩状砂岩，阴极发光下，石英为滚圆状蓝色发光，而次生加大部分则不发光。云南金顶第三纪 石英砂岩为钙质胶结，方解石胶结物交代石英，在单偏光下有时不易区分交代部分，但在阴极发光下适应呈褐色发光，其边界被方解石交代，方解石呈橙色发光，且可清晰可见其石英凹凸不平的港湾状边界（宋志敏，1993）。

2)碳酸盐岩原始组构恢复 由于重结晶作用使化石轮廓模糊不清，有的甚至变成粗大的方解石晶体，造成地层缺失化石的假象。西藏阿里羊尾山地区二叠纪重结晶灰岩在单偏光下未见其它特征，但在阴极发光下发现呈褐色发光的有孔虫，围岩方解石呈桔黄色发光（宋志敏，1993）。重结晶灰岩在阴极发光下鲕粒结构可再现，同心层结构可通过不同发光色来区别，如秦岭地区古生代鲕状灰岩在单偏光下仅见晶粒结构，但在阴极发光下显示出鲕粒结构，且鲕核由内碎屑组成为土黄色发光，鲕粒包壳呈同心圆状，从内圆向外圆阴极发光颜色变化为橙黄色-褐红色-土黄色。这是由于成分变化，尤其是 Fe、Mn 含量变化所致。

五、推测成矿温度及找矿预测

1、推测成矿温度

与热液作用有关的矿床其围岩蚀变十分发育，因此，可利用围岩蚀变类型来确定矿床的形成温度。如砂卡岩化、云英岩化显示高温成矿特点；青盘岩化、碳酸盐化为中低温热液蚀变产物。

2、找矿预测

1) 利用围岩蚀变找矿

(1) 利用围岩蚀变类型找矿

不同的围岩蚀变可能形成不同类型的矿床。如高温气成热液蚀变作用形成的云英岩化常伴生钨、锡、钼、铋矿化；在中酸性侵入体与碳酸盐岩接触带经气水热液高温交代作用形成的矽卡岩化常伴生铁、铜、钨、锡、钼等矿化；气化高温条件形成的钾长石化与蚀变花岗岩型锂、铍、铌、钽矿床、石英脉型钨锡矿床及斑岩型铜钼矿床有成因联系；中低温热液作用形成的青盘岩化与斑岩型铜钼矿床、热液黄铁矿矿床、脉型铜多金属矿床有关；低温蚀变作用形成的明矾石化，常与低温金银多金属矿床有关；低温热液作用形成的白云岩化，通常是寻找热液型铅锌汞矿床的良好标志；与硅化有关的矿产主要有铜、钼、铅、锌、金、银、汞、铋、黄铁矿、明矾石、重晶石等；粘土化可作为金、银、铜、铅、锌等矿产的找矿标志（袁见齐等，1985）。

（2）利用围岩蚀变分带找矿

当含矿热液进入围岩时，随着温度、压力变化而发生各种热液蚀变作用，从而造成明显的、有规律的水平、垂直分带现象。由于各个蚀变带的分布常与矿体同轴，矿体即产于一定的蚀变带中。因而，围岩蚀变带常常是这类矿床的找矿与评价的重要标志。如斑岩型铜钼含矿岩石的热液蚀变作用十分发育，并具有明显的分带现象。

美国地质学家 Lowell and Guilbert (1970) 在综合研究了亚利桑那州圣马扭埃-克拉马祖矿床的热液蚀变特征并与南美洲其它 27 个矿床进行对比后提出了一个斑岩型铜矿热液蚀变作用分带的模式。该模式将斑岩型铜矿的含矿岩石自岩体中心向外分为四个蚀变带：①钾化带（钾蚀变带）：常发育于岩体的中心部位，主要矿物为钾长石、黑云母和石英，也有钾长石、黑云母、绿泥石组合；②似千枚岩化带（石英-绢云母带）：主要矿物为石英、绢云母及不等量黄铁矿；③泥化带：主要矿物为高岭石、蒙脱石、石英及少量黄铁矿、绿泥石；④青盘岩化带：最主要矿物为绿泥石、伴生绿帘石、方解石、黄铁矿和石英等。

当然，这四个带在一个矿床中不一定都存在，也可能是一两个带特别发育。我国已知斑岩型铜矿床的蚀变分带大体上符合上述模式图，大部分斑岩铜矿床泥化带不发育（仅玉龙等矿区泥化作用强烈），最重要的是钾化带和石英-绢云母化带。由于蚀变强度和范围直接影响到矿化的规模，因此可将蚀变分带作为寻找斑岩铜矿的有效标志。并且可与国内外斑岩铜矿形成的相对深度进行对比，对矿化蚀变进行评价。冶金工业部地质研究所（1984）根据我国斑岩型铜矿床特征建立了一个通用性的斑岩铜矿床蚀变-矿化分带模式。不同蚀变带具有不同的矿物组合，形成不同类型的矿化；石英-绢云母化带为铜（钼）工业矿体产出的重要蚀变带。若研究区不同程度地存在蚀变分带，则可结合地质特征确定其是否属斑岩型矿化；再根据地表出露的蚀变类型，确定地表属斑岩体的上部、中部还是下部，以利进一步制定找矿评价的方案。比如说，斑岩体发育大面积青盘岩化，且出现黄铁矿、闪锌矿、方铅矿、赤铁矿组合，表明深部可能存在斑岩型铜钼矿体；若发现的青盘岩化带面积小，且仅见单一黄铁矿，则可能主矿体已被剥蚀。

2) 地球物理找矿

- （1）电法找矿
- （2）磁法找矿
- （3）重力找矿

3) 地球化学找矿

- （1）原生晕找矿

(2) 次生晕找矿

思考与作业

- 1、矿石特征研究的主要内容。
- 2、矿石结构构造研究的重要意义。
- 3、如何确定矿床的矿化期次？
- 4、围岩蚀变及其研究意义。

第五章 常微量元素

第一节 常微量元素及测试方法

一、有关概念

1、常量元素

常量元素 (normal element) 又称大量元素 (major element)、主要元素 (main element)、宏量元素 (macro element) 指矿石中占支配地位的主要元素或组分 (main composition or component)。

2、微量元素

微量元素 (micro element) 又称次要元素 (minor element)、痕量或微迹元素 (trace element)。在地球化学文献中,人们通常将地壳中八种元素 (O、Si、Al、Fe、Ca、Mg、K、Na) 总重量丰度占 99% 左右) 以外的其它元素统称为微量元素,或痕迹元素、或杂质元素、或副元素、或次要元素。对于微量元素,前人作过专门论述 (刘英俊等, 1987; 赵振华, 1997 等), 但目前国内外尚无统一的标准。一般指地质体或岩矿石中微迹或痕量的元素, 如有的指含量 $< 0.1 \text{ wt}\%$ 的元素, 有的指元素周期表中克拉克值 $< 0.001\%$ 或的 $< 0.01\%$ 元素。在地质体、岩矿石或矿物中, 这些元素的含量低到可以近似地用稀溶液来描述其地球化学行为。Gast (1968) 认为, 微量元素是指不作为体系中任何相的主要组分存在的元素。地球化学中的严格定义是: 微量元素是指在所研究的客体 (地质体、岩石、矿物等) 中的含量低到可以近似地用稀溶液定律描述其行为的元素 (赵振华, 1997)。

同时, 微量元素也是一个相对的概念, 某一元素在这一种岩石或矿物中是微量元素, 而在另一种岩矿石或矿物中则可能是常量元素。如 Cu 在白云岩中是微量元素, 而在黄铜矿、斑铜矿中则是主要元素; 灰岩中的 Fe 是微量元素, 而在铁质岩中则是常量元素。

微量元素主要存在形式:

- 1) 存在于快速结晶过程中被陷入吸留带 (Occhided zones) 内;
- 2) 存在于主晶格的间歇缺陷中;
- 3) 存在于固溶体中替代主相中的原子, 但多数情况下是呈固溶体形式存在 (赵伦山等, 1988)。

3、稀土元素 (rare earth element) 鉴于稀土元素是微量元素中一组独特成员, 故将其在下一章专门论述。

4、微量元素的分配系数

微量元素在多相体系中的分配一般不同于常量元素形成自己主要成分的相 (矿物)。因此, 微量元素一般不受相律的直接影响或控制, 不需遵守化学计量法则。但在分配达到平衡时 必定存在各元素在各相中化学势相等。同时, 微量元素的行为也一定遵守 Henry 定律, 即在极稀薄溶液中, 一种微量元素溶质的活度必将与溶质的摩尔分数成正比。在恒温恒压

条件下，溶质在两平衡相（多数情况下是晶体相-矿物和液相-熔体）间的平衡浓度比 K_D ，即所谓分配系数，或能斯特分配系数。

二、测试分析类型

1、岩矿石分析

1) 基本分析：又称普通分析。其目的在于查明矿产中主要有用组分含量及其空间变化，是圈定矿体、计算储量、评价矿床的重要依据，是矿床地质勘探工作中数量最多的一种样品分析工作。分析项目视矿种和矿石类型而定。

2) 多元素分析：在矿体不同部位采集代表性样品，查明可能存在的伴生有益组分和有害元素含量，为组合分析项目的确定提供依据。

3) 组合分析：了解矿床中具有附带开采价值的伴生有益元素的含量，并据此计算伴生有益组分的储量；同时必须了解对矿产质量具有严重影响的有害杂质的含量。一般不单独取样，而是从基本分析样品之副样中按比例组合而成。

4) 物相分析：又称合理分析，其目的在于确定有用元素赋存的矿物相，以便了解有用矿物的加工技术性能和矿石中可能回收的元素成分。

5) 全分析：即全面分析，目的在于了解各种岩石、矿石的详细化学成分，是研究矿床物质组分的重要资料。

6) 稀土分析：稀土元素分析（见第五章）

7) 有机分析：对于沉积矿床、层控矿床的研究尤为重要。通常通过分析矿石围岩中的有机碳、有机硫、生物标志物和热解气相色谱及有机包裹体研究等，分析有机质类型（如类脂化合物、氨基化合物、碳水化合物、色素化合物及干酪根）。

2、单矿物分析

1) 全分析（主元素）

2) 标型元素分析：如：黄铁矿：Co、Ni、S、Se、Te

闪锌矿：Fe、Mn、In、Ga、Ge、Cd

方铅矿：As、Sb、Bi

3) 稀土元素分析（见第五章）。

三、化学成分分析方法

1、简易分析：

野外为了确定岩矿石的主元素，通常采用一些简便方法，如粉末研磨法、染色法和室内的显微化学分析分析法等。

1) 粉末研磨法

将矿物细粒和固体试剂粉末混合在一起，使之在研磨作用下发生固相反应，从而生成有色化合物（染色反应），以鉴定矿物中所含的化学元素。这是一种较快速鉴定矿物化学成分的方法

2) 染色法

将矿物细粒和固体试剂粉末混合在一起，使之在研磨作用下发生固相反应，从而生成有色化合物（染色反应），以鉴定矿物中所含的化学元素。这是一种较快速鉴定矿物化学成分

分的方法。如常用茜素红用于在薄片或磨光面上染色以区分方解石与白云石。

3) 显微化学分析分析法

又称微化分析。将矿物粉末或待鉴定颗粒放于载物片上，用溶剂溶解后用玻璃丝拨出一滴溶液放在载玻片上的一端，再以一滴或一粒固体试剂与溶液作用后，在显微镜下观察沉淀物的晶形和颜色等特征，从而确定矿物中所含元素

2、化学分析(chemical analysis)

对于岩矿石样品的化学成分的测试方法，传统的是常规化学分析。这种方法目前仍然是一种重要的可靠测试方法，主要有重量分析(gravimetric)、容量分析(volumetric)和比色分析(colorimetric)。

1) 重量分析(gravimetric)

先将待测物质或元素经过化学处理转变成一定形式分离出来，称其重量以计算物质或元素的含量。电解分析即是重量分析方法的一种。

2) 容量分析(volumetric)

先将待测样品制成溶液，逐渐滴加与该物质或元素有定量反应关系的标准溶液，直到全部待测样品刚好反应完毕为止；根据所消耗的标准溶液的体积，计算出被测物质的含量。容量分析又称为滴定分析，如电导滴定、电流滴定、电位滴定等。

3) 比色分析(colorimetric)

为比较物质颜色进行测定的方法。利用待测元素离子本身的颜色或加入某种试剂使之形成一定的有色物质，然后与相应的已知浓度的标准系列进行比较、测定。若直接用肉眼观察颜色深度确定，则称为目视比色；若用光电比色计测定，则称为光电比色。

3、仪器分析

随着科学技术的不断发展，新的测试技术、方法不断出现，因而仪器分析的方法会越来越多。仪器分析是通过物质的物理或物理化学分析仪器进行测试分析的。目前，普遍采用的有发射光谱分析、原子吸收光谱分析、原子荧光光谱分析、X-射线荧光光谱分析、极谱分析、中子活化分析、质谱分析、色谱分析、矿物微束分析等。

1) 发射光谱分析

将样品放置在乙炔、电弧、电火花或等离子光源(ICP)中在2000~6500K的高温下直接气化成原子状态，同时激发样品产生光辐射样品同光源重叠或一致。用各元素的特征辐射线作元素的定性分析，用辐射强度作(半)定量分析。虽为半定量分析法，但因其分析元素多、速度快、用样少(几~几十mg)而广泛应用。等离子光谱分析为定量分析法。

2) 原子吸收光谱分析

通常将样品溶液经喷雾器雾化后进入火焰成为原子化蒸汽。当辐射源发出的锐线通过火焰时，一部分被火焰中待测元素的基态原子吸收，其余部分经单色进入检测器。根据对辐射光的吸收值求出元素的含量

3) 原子荧光光谱分析

根据试样在火焰或其它非火焰原子化装置中产生的原子蒸气被光源照射后产生的荧光强度来测定待测元素含量的一种叫新的痕量分析方法。

4) X-射线荧光光谱分析

用X-射线轰击物质的原子层时内层电子跃迁产生二次特征的X-射线辐射，即X-射线荧光。根据其荧光光谱的波长和强度来测定元素成分。适宜常微量元素分析，尤其是稀土

元素分析；分析范围广，元素周期表中原子序数 9—92（不包括惰性元素）。

5) 极谱分析

极谱分析是一种特殊条件下的电解分析。将溶液在滴汞电极与另一参比电极之间进行电解。电解过程中，在不扰动的前提下均匀地增加电压，从而得到电流-电压曲线，称为极化曲线，简称极谱。通过极谱波的测定，求得试液中相应离子的浓度。极谱法灵敏度较高，广泛地应用于岩矿分析中。

6) 中子活化分析

利用原子反应堆中进行中子照射物质，根据照射后所产生的放射性同位素的半衰期和射线的强度进行定量分析。测试范围广，可分析元素周期表中 84 个稳定元素及 U、Th；灵敏度高，分析周期长。

7) 质谱分析

质谱是指物质电离（气态分子受到一定能量的电子束轰击后失去电子而成为带正电荷的离子）后，按其荷质比大小顺序排列的离子分布曲线。质谱分析通过质谱仪进行。有机样品常用电子轰击，无机物样品多用高频电火花气化。

可分析样品的同位素组成、有机质和微量元素含量，分析范围广，原子数 3—100 号（即 L-F）的元素；相对灵敏度为 0.1~1.0ppb，样品用量少，一般仅几 mg，至少到 μg 级。

8) 色谱分析

色谱分析又称“层析”，是分析化学中的一种分离或测定手段。色谱分析的过程包含流动相与固定相的相互作用。流动相为气体时称为气体相色谱；流动相为液相时称为液体相色谱。主要用于测试矿物包裹体的气相、液相成分、流体（如油气）的成分及有机物组分

9) 电子探针分析：

又称 X-射线显微分析。运用电子所形成的探测针（聚焦的细电子束）作为 X-射线的激发源对试样表面内直径为 0.1-1 微米产生激发的特征 X-射线，根据 X-射线谱的分析可测出该样品微区的元素定性定量组成。常用的方法有波谱分析法和能谱分析法。

此法既能微观观察，又能同时分析微区 ($1\ \mu\text{m}^2$) 成分；不破坏样品、制样简单；测定元素范围广，可从铍 (Be^4) 到铀 (U^{92})；分析速度快、所需时间短。

10) 新技术

(1) 激光探针质谱分析

这种分析是通过聚焦的激光光束使样品表面上的一个微体积激发成离子态，通过离子化的样品用飞行时间质谱计来进行分析；它可以检测周期表上所有元素及其同位素，还能分析有机样品；样品不需作特殊处理。

(2) 质子诱导 X-射线发射分析

又称质子激发 X-射线分析，简称为质子探针。它能分析样品中原子序数大于 15 的元素，检测限较低，为 1~10ppm，且不破坏样品。它是电子探针的合理延伸。由于目前数据处理的规范还不很成熟。故不能给出理想的定量分析结果

(3) 离子探针质谱分析

这种分析能提供微体积大小无机样品的定量元素和同位素成分数据。与电子探针相比，它的检测限低，可测出含量小于 1ppm 的元素；对轻元素，如 B、C、O，甚至还有 H

的检测灵敏度都高，且能作同位素分析。但这种分析要破坏样品。

(4) 同步加速器辐射分析

极新的分析技术，具有潜在的探针分析功能。它是通过物理学研究中所应用的同步加速器产生的辐射作用形成的 X-射线谱来检测样品的成分。分析检出限低，为数百 ppb，分析精度高；不损伤样品。

第二节 常用测试方法及样品制备

尽管测试方法很多，但常用的测试方法主要有化学分析、发射光谱、电子探针分析、中子活化分析、原子吸收光谱等。不同的测试方法，其样品要求不同。

一、化学分析

- 1、样品：—200 目
- 2、用途：
 - 1) 重量法、容重法主要用于常量元素（全分析）
 - 2) 比色法主要用于微量元素

二、原子发射光谱

- 1、样品：—200 目，数 mg~数十 mg
- 2、用途：常量与微量元素测试。分析速度快，分析元素多，且用量少、成本低；缺点是不能定量分析，但作为了解主要常微量元素的初步分析仍然广泛使用这种半定量分析。

三、电子探针

- 1、样品：光片（一般直径为 10~20 mm）、两面抛光的薄片（去盖薄片）或砂光片
- 2、用途：通过特征 X-射线、二次电子、背散射电子及吸收电子等信息可获得矿物微区的成分、含量及其分布、晶形、颗粒大小、矿物微形貌和结构构造等。矿物微区（电子探针图象）观察与成分测试（常量元素）及元素赋存状态—特征 X-射线图象（面扫描）。

四、中子活化

- 1、样品：一般只需 40mg 以上，个别难选或稀少样品可数 mg（须具代表性）；颗粒样品最好磨至—200 目，以提高精度；也可用颗粒样品，但其分析值应为表面成分。
- 2、用途：常量元素、微量元素测试（ppm 级个别达 ppb 级），尤其是放射性元素和稀土元素，但不能测如 Pb、S、Cu 等元素）

五、原子吸收光谱

- 1、样品：—200 目
- 2、用途：分析元素多，特别适合测量稀土元素及易电离、易挥发和难电离、难挥发

的元素微量元素；分析速度快，成本低。

六、等离子光谱和质谱

1、样品：-200 目，1 g

2、用途：等离子原子发射光谱（ICP-AES）主要测试稀土元素及其它微量元素；等离子质谱法（ICP-MS）测试灵敏度高，测试范围广。

第三节 在矿床研究中的应用

矿石是由矿物组成的，而矿物又具有相对稳定的化学组成。不同的矿物可能形成于不同的地质环境；同一种矿物由于不同的环境和不同的成矿作用，其元素的组成（微量元素差异）也可能有所不同。因此，可以利用岩石或矿石、矿物的常量、微量元素组成的差异，应用于矿床研究诸如矿床的形成环境、矿床的成因、找矿勘查及矿石综合利用等方面。

一、分析含矿围岩沉积环境

含矿围岩形成于海相还是陆相，是地质工作非常重视的。常用古生物、沉积构造等特征来识别海陆相地层。但由于并非所有地层都含有化石可供判识的相标志。因此，地球化学方法普遍受到重视，尤其是微量元素标志如某些元素含量及其比值。

1、元素含量及其比值

1) B 现代海水中硼的含量为 4.7 ppm，而淡水中一般不含 B；沉积物中硼的含量与水体中的硼含量、水的盐度呈函数关系，这是利用硼含量作为古沉积环境的依据。一般来说，湖相沉积物中硼含量低，海相沉积物硼含量约为 100 ppm 或 >100 ppm，成盐泻湖含盐粘土的硼含量 > 1000 ppm。

2) Sr/Ba 由于 Sr 主要富集于海水和大洋水中，因此有人认为淡水沉积物中 Sr/Ba 比值通常 < 1，海相沉积物 Sr/Ba > 1；也有人认为海相地层的 Sr/Ba 比值不一定都大于 1 沉积物中 Sr/Ba 比值具有明显急剧增大的趋势。

淡水（河水和湖水）中 Sr / Ca 比值低，而海水中 Sr/Ca 比值明显高于淡水。

3) Mn/Fe 比值 由于锰和铁的地球化学差异性而使其在搬运过程中发生分异。铁可以 Fe^{3+} 的形式沉淀于岸边，而锰却以离子状态相对稳定而搬运到远离海岸的深处。因此，海相页岩中的 Mn/Fe 比值比淡水相页岩的 Mn/Fe 比值高得多。

4) 其他 由于海水中 Rb、V 含量相对较高，因而海相灰岩的 Rb/K、V/Ni 比值均高于淡水相；由于风化过程中铀易氧化、淋失，而钍则易残留或被粘土矿物吸附，故陆相页岩和三水铝土矿中 Th/U > 7，而海相黑色页岩、灰岩中 Th/U 比值一般 < 2。

2、图解法

Degens 等 (1958) 根据海相和非海相沉积岩中 Ga、B、Rb 相对丰度作出了判断海水区与淡水区的图解 (图 5-1); Potter (1963) 根据现代及古代沉积岩中的 B、V 含量作出了确

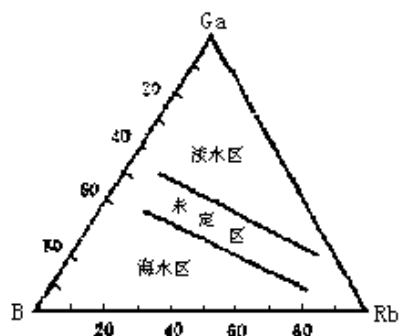


图 5-1 海相和非海相沉积岩中 Ga-B-Rb 相对丰度图 (据 Degens, 1958)

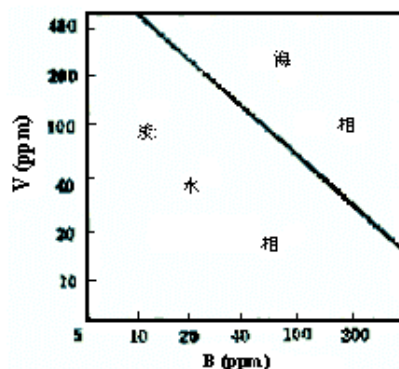


图 5-2 沉积岩中 B 含量所确定的海相-淡水相区图 (据 Potter, 1963)

定海相、淡水相区图解 (图 5-2); J Veizer (1980) 提出了碳酸盐岩中利用 Sr 判断沉积环境的“泻湖-深海”环境中 Sr 的分布特征图。

由于成岩及后生变化十分复杂, 因此在利用元素判断环境时一定要综合多种方法分析, 切不可机械套用。

二、推断围岩形成的构造背景

1、砂岩化学成分的构造背景分析

碎屑岩的化学成分是矿物成分的反映, 并与其成熟度有关。因此, 碎屑岩的主要成分可作为构造环境分析的标志。Cook (1983)、Blatl (1978) 都作过这方面的研究工作。Bhatia (1983) 用判别分析方法对砂岩化学成分与构造背景的关系进行了研究, 计算出判别公式及其系数 (表 5-1) 和砂岩构造背景化学成分判别函数图解 (图 5-3)。同时绘制了砂岩主要氧化物构造环境散点图解 (图 5-4)。

表 5-1 杂砂岩化学成分判别函数各氧化物系数 (Bhatia, 1983)

判别	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	常数
I	-0.0447	-0.972	0.08	-0.267	0.208	-3.082	0.195	0.719	-0.032	7.510	0.303
II	-0.421	1.988	-0.526	-0.551	-1.610	2.720	-0.907	-0.177	-1.840	7.244	-43.57

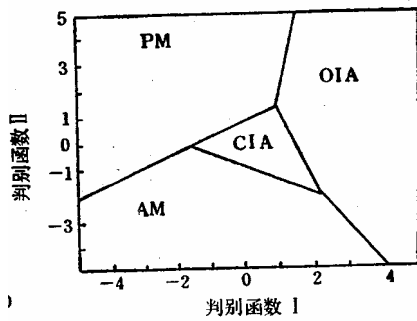


图 5-3 砂岩构造背景化学成分判别图解 (据 Bhatia, 1983) PM-被动陆缘; AM-活动陆缘; CIA-大陆性岛弧; OIA-大洋性岛弧

2、火山岩

岩浆岩，尤其是火山岩的化学成分与板块构造关系密切 (邱家骧, 1985), 可用火成岩的化学成分来分析岩石形成的构造背景。

1) A.Rittmann 图解

A.Rittmann (1973) 将世界上 1300 个活火山熔岩的化学成分计算里特曼组合指数 ($\sigma = (K_2O + Na_2O)^2 / (SiO_2 - 43)$) 和戈蒂里指数 ($\tau = (Al_2O_3 - Na_2O) / SiO_2$), 并投影于 $\log \sigma - \log \tau$ 图解上。根据实际的地质构造背景将岩石成分划分为三个区 (图 5-5)。

2) 皮尔斯图解

由于玄武岩化学成分与板块构造环境关系密切, J.A.Pearce (1976) 根据玄武岩成分特征及产出环境, 划分了五类构造环境不同的玄武岩。即板块内部玄武岩 (WPB)、大洋底部 (或洋中脊) 玄武岩 (OFB)、低钾 (岛弧) 拉斑玄武岩 (LKB)、钙碱性玄武岩 (CAB) 和钾质玄武岩 (SHO)。将已知一玄武岩样品的化学成分值, 按下列公式

$$F1 = 0.0088SiO_2 - 0.00774TiO_2 + 0.0102Al_2O_3 + 0.0066 FeO - 0.0017MgO - 0.0143CaO - 0.0155Na_2O - 0.0007K_2O$$

$$F2 = -0.0130 SiO_2 - 0.0185 TiO_2 - 0.0129 Al_2O_3 - 0.0134 FeO - 0.0300 MgO - 0.0204 CaO - 0.0481 Na_2O + 0.0715 K_2O$$

$$F3 = -0.022 SiO_2 - 0.0532 TiO_2 - 0.036 Al_2O_3 - 0.0016 FeO - 0.0310 MgO - 0.0237 CaO - 0.0641 Na_2O - 0.0289 K_2O$$

计算其 F1、F2 和 F3, 再分别投入 F1-F2 (图 5-6)、F2-F3 (图 5-7) 图解上, 即可确定所测玄武岩形成的构造环境。

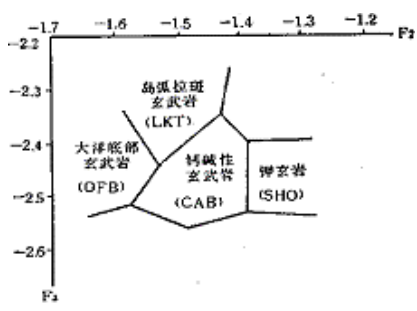


图 5-6 F1-F2 与玄武岩类关系图 (据 Pearce, 1976)

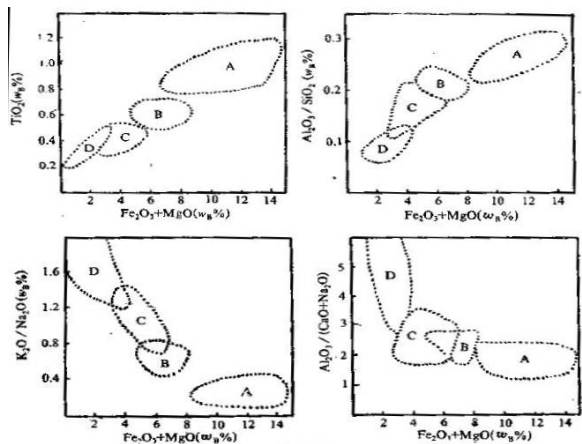


图 5-4 砂和砂岩主要氧化物构造环境图解 (据 Bhatia, 1983) A-大洋岛弧; B-大陆岛弧; C-活动大陆边缘; D-被动大陆边

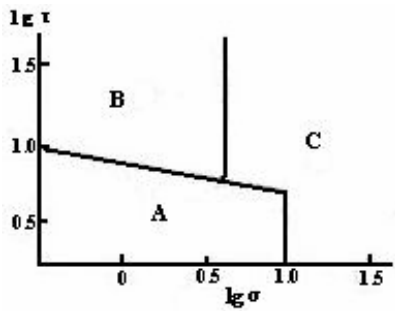


图 5-5 里特曼组合-戈蒂里指数图解 (据 Rittmann, 1973)

A-板内稳定环境; B-闭合边缘的岛弧、活动陆缘、造山带环境; C-板内或造山带火山岩演化的碱性火山岩

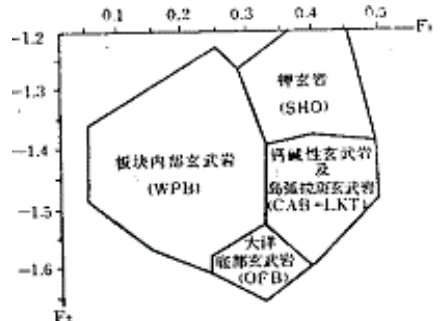


图 5-7 F2-F3 与玄武岩类关系图 (据 Pearce, 1976)

此外，还可以应用微量元素比值蛛网图来表示，不同资料，其微量元素排列顺序不同，主要有三类：

I类 Sun(1980): Rb K Th Nb (Ta) Ba La Ce Sr Zr P Ti Sm Y

II类 Pessrce(1982): Sr K Rb Ba Th Ta Nb Ce P Zr Hf Sm Ti Y Yb

III类 Thomopson(1982): Rb Ba Th (U) K Nb La Ce Sr Nd P Zr (Hf) Sm Ti Y Yb

I类多用于太古代岩石研究，II类主要用于玄武质岩石研究，III类应用比较广泛。一般来说，元素排列主要考虑（1）元素在地幔-岩浆间的总分配系数（ D^i ）增大的次数（有的注明不相容性减少或亲岩浆性较少的次序），常采用地幔标准化；（2）元素六次配位阳离子半径减小的次序，常用 MORB 和球粒陨石标准化。

Pessrce（1982）将玄武岩按构造背景分为板内玄武岩、洋中脊玄武岩和岛弧玄武岩三种环境。根据玄武岩微量元素特征（表 5-2）可见，板内玄武岩均为不相容元素富集的分配型式，其中碱性玄武岩相容元素亏损，过渡型玄武岩 Sc 富集和 Hf 亏损，而拉斑玄武岩

表 5-2 不同构造背景下形成的各种玄武岩分配型式特征

类型	板内			洋中脊			岛弧		
	碱性	过渡	拉斑	碱性	过渡	拉斑	富钾	钙碱	拉斑
强不相容元素	强烈	中等	微弱	强烈	平坦型	平坦型	强烈	微弱	微弱
富集程度	富集	富集	富集	富集			富集	富集	富集
富集元素	Ba,Th,K,Ta,Nb	Ba,Sc	Ba,Cr	Ba,Th,Ta,Nb,Cr	Ba,Th,Ta,Cr	Sr,Rb,Sc	Sr,K,Rb,Ba,Th,Ce,P,Sm	Sr,K,Rb,Ba,Ta,Ce	Ba,Sc
亏损元素	Yb,Sc,Sr,Cr,Y	Hf,Yb	Yb,K	Sr,K,Yb,Rb	K,Yb,Sr,Rb	K,YbCr	Ta,Nb,Zr,Hf,Ti,Yb,Cr	Ta,Nb,P	K,Nb,Cr

注：分配型式微量元素排列顺序据 Pessrce（1982）

显 Cr 富集和 K 亏损。洋中脊玄武岩以从 Zr 到 Cr 基本上未发生分馏未共同特征，但其中碱性玄武岩富集 Ba、Th、Ta、Nb 程度最高，过渡型玄武岩次之，而拉斑玄武岩的 Ba、Th、Ta、Nb 不显示任何异常。岛弧玄武岩的分布型式均不规则，其中富钾玄武岩为锯齿状（尤以 Ba、Ce、Sm 的富集和 Nb、Ta、Zr、Cr 亏损为特征），钙碱性玄武岩以 Th、Ce 和不相容元素富

集及 Ta、P 亏损为特征，而拉斑玄武岩微量元素丰度最低，并具有明显 Ba、Sc 正异常和 Nb、Cr 亏损。

3) Holm 图解

因为拉斑玄武岩是唯一在大洋和大陆的各种环境中都有分布，因此 Holm（1985）提出利用拉斑玄武岩微量元素与原始地幔丰度比值的蛛网图（以样品的测试值对标准样进行标准化所作的图解）来判断其形成构造背景。其判别流程见表 5-3；在各种一级构造背景形成的玄武岩的微量元素分

表 5-3 不同构造背景下拉斑玄武岩微量元素特征判别流程

一级构造背景的划分	CT 大陆	OIT 洋岛	LKT 消减作用下的低钾	OFT(MOPB) 洋底（洋中脊）
Rb _N /Yb _N	>1	≈1	≈1	<1
富集元素	La	Nb, Ba	K, Sr, Ba	Nb, Zr
亏损元素	Nb, Ti	Yb, Y	Th, Nb, Zr	Th, Rb
二级构造背景的划分	IRT 初始裂谷	BAO 大洋弧后盆地	BAC 大陆弧后盆地	P-MORB 富集型洋中脊
Rb _N /Yb _N	>1	≈1	≈1	<1
富集元素	Ba, Nb			
亏损元素	Rb, Th, Yb			

(据 Holm,1985)

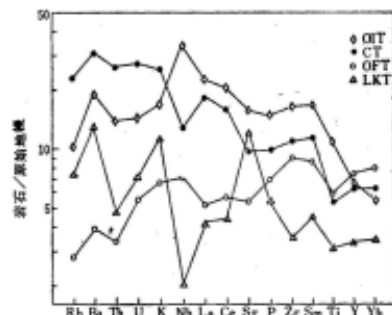


图 5-8 一级构造背景下形成的拉斑玄武岩微量元素比值蛛网图（据 Holm,1985）图例见表 5-3

配型式(图 5-8)中,根据强不相容元素的富集程度将拉斑玄武岩分为三大类,即强不相容元素富集型(如大陆拉斑玄武岩, $Rb_N/Yb_N > 1$)、强不相容元素亏损型(如洋底和洋中脊拉斑玄武岩, $Rb_N/Yb_N < 1$)和平坦型(如低钾拉斑玄武岩和洋岛拉斑玄武岩, $Rb_N/Yb_N \approx 1$)。

二级构造背景下形成的拉斑玄武岩微量元素比值蛛网图(图 5-9)中,虽然初始裂谷(IRT)也属大陆背景,但其分配型式不同,主要为 Nb 正异常(大陆为 Nb 负异常);富集型洋中脊玄武岩(P-MORB)为强不相容元素富集型。亲石元素在各种标准样中的微量元素丰度见表 5-4。

表 5-4 原始地幔及部分玄武岩微量元素丰度 (10^{-6})

亲石元素	1 原始地幔	2 原始地幔	3 N-MORB 的地幔源	4 P-MORB 的地幔源	5 太古代地幔	6 MORB
Cs	0.023	0.019	0.0013	0.007		
Rb	0.69	0.86	0.1	0.39	0.68	4
Ba	6.81	7.56	1.2	4.77	7.1	50
Th	0.088	0.096	0.02	0.06		0.8
U		0.027	0.01	0.015		
K	240	252	106	216	241	
Ta	0.043	0.043	0.022	0.062		0.7
Nb	0.75	0.62	0.31	0.72	0.66	10
La	0.71	0.71	0.95	0.66	0.64	
Ce	1.85	1.90	13.2	1.68		35
Sr	23.7	23	0.86	17.9	22.5	100
Nd	1.37	1.29	73.3	1.11		
P	92	90.4	0.34	61.6	91.6	
Hf	0.306	0.35	11.4	0.26		9
Zr	11.1	11	0.32	11.3	11.4	340
Sm	0.45	0.385	0.08	0.42		9
Ti	1300	1526	1177	1044	1259	
Tb	0.107	0.099	4.1	0.08		
Y	4.69	4.87		2.7	5.0	70
Yb	0.477					8
数据来源	McDonough 等(1985)	Wood (1979)	Wood (1979)	Wood (1979)	Sun 等 (1979)	Pearce (1982)

3、花岗岩

大洋环境花岗岩以高硅低铝

1) K_2O-SiO_2 在常量元素方面,大洋斜长花岗岩最重要的特征是含钾特别低,在科尔曼等(1975)的 K_2O-SiO_2 图解上,大洋斜长花岗岩比大陆花岗岩斑岩含 K_2O 低一个数量级。大陆花岗岩斑岩的 $K_2O/(Na_2O+K_2O)$ 比值约为 49%,而大洋斜长花岗岩都只有 5%。

2) Rb-Sr 认为 Rb、Sr 含量及其比值是大洋斜长花岗岩与大陆花岗岩的一个区别标志。通常大洋斜长花岗岩中 Rb 含量小于 5ppm, Rb/Sr 比值小于 0.015;而大陆奥长花岗岩 Rb 含量大于 10ppm, Rb/Sr 比值大于 0.015。并作出 Rb-Sr 图解。由于 Rb、Sr 均为活动性组份,故样品要求尽可能新鲜。数据点投于大陆花岗岩斑岩区或附近(如红海蛇绿岩套的花岗斑岩和冰岛流纹岩属大洋环境),被认为是由于外来海水水热蚀变的结果。一些大洋斜长花岗岩由于 K、Rb 含量特别低,也被认为是水热淋滤的结果。

3)通过花岗岩化学成分计算阳离子的 R1 和 R2 值绘制的 R1-R2 图解,可判别花岗岩形成的构造环境(图 5-10)。

$$R1=4Si-11(Na+K)-2(Fe+Ti)$$

$$R2=6Ca+2Mg+Al$$

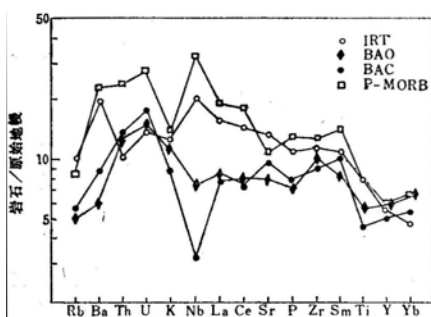


图 5-9 二级构造背景下形成的拉斑玄武岩微量元素比值蛛网图(据 Holm,1985)图例见表 5-3

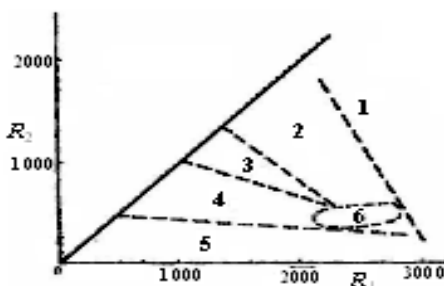


图 5-10 花岗岩的 R1-R2 图解()

1-地幔斜长花岗岩; 2-碰撞前活动板块边缘岩浆岩; 3-碰撞后被动的侵入的花岗岩; 4-造山晚期的次碱性深成岩体; 5-造山期后碱性过碱性岩浆岩; 6-同造山(同碰撞)的壳熔花岗岩

三、判断赋矿岩石成因类型

赋矿岩石的成因可以为矿床的成因研究提供依据。如沉积矿产的成因与之共生的沉积岩成因有关，变质矿产成因与变质岩成因有必然的联系。因此，通过岩石的化学成分可为判断赋矿岩石及矿化程度成因提供地球化学依据。

1、硅质岩的成因

K Yamamoto (1987) 通过对硅质岩化学成分研究，提出了区分热水成因、生物成因硅质岩的 Al-Fe-Mn 三角图解 (图 5-10)。生物成因的硅质岩贫 Mn，热水沉积硅质岩富 Fe。前人曾根据硅质岩的氧化物成分散点图解 (图 5-12) 来判断硅质岩属化学成因、生物成因还是火山成因。

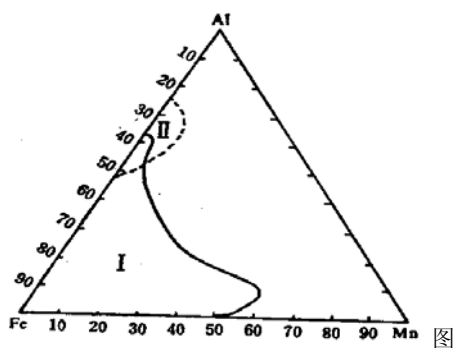


图 5-11 不同成因硅质岩 Al-Fe-Mn 图解
(据 Yamamoto, 1987) I-生物成因 II-热水成因

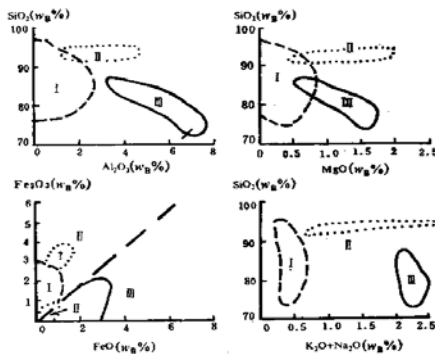


图 5-12 不同成因硅质岩化学成分图解
I-化学成因; II-火山成因; III-生物成因

2、斜方辉石成因

C Bhattecharyya (1971) 曾对 225 件斜方辉石样品的化学分析数据进行了统计，得出区分岩浆成因和变质成因斜方辉石的经验公式: MF 判别

$$\text{MgO} + \text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + 0.775\text{Al}_2\text{O}_3 = 44.304 \text{ (wt\%)}$$

$$\text{令 MF} = \text{MgO} + \text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$$

$$\text{则 MF} + 0.775\text{Al}_2\text{O}_3 = 44.304 \text{ (wt\%)}$$

若 $\text{MF} > 44.304 \text{ (wt\%)}$ ，则该辉石属变质成因

若 $\text{MF} < 44.304 \text{ (wt\%)}$ ，则视 Al_2O_3 含量而定

$\text{Al}_2\text{O}_3 > (44.304 - \text{MF}) / 0.775$ ，则该辉石属变质成因;

$\text{Al}_2\text{O}_3 < (44.304 - \text{MF}) / 0.775$ ，则该辉石属岩浆成因。

亦可将 Al_2O_3 、MF 值投于变异图 (图 5-13) 上，即可知该辉石之成因域。其界限方程为

$$\text{Al}_2\text{O}_3 = 57.166 - 1.2903\text{MF} \quad (4-1)$$

3、花岗岩

据邱家镶(1985)研究不同花岗岩的化学成分后认为，I型和S型花岗岩有明显不同(表5-5)。

Winkler等(1961)根据花岗岩的化学成分利用CIPW计算出标准矿

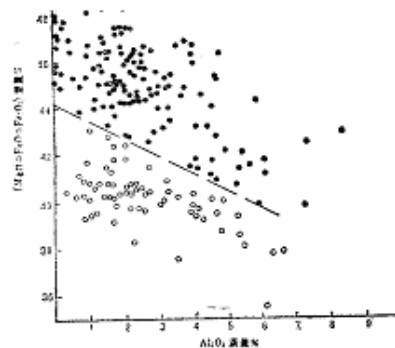


图 5-13 斜方辉石 Al_2O_3 -MF 值变异图
(据 Bhattecharyya, 1971)

表 5-5 I 型与 S 型花岗岩化学成分差异

类型	Al/(K+1/2Ca)	Na ₂ O	100*Fe ³⁺ / (Fe ²⁺ +Fe ³⁺)	标准矿物	
				刚玉	透辉石
I	< 1.1	一般>3%	40.70	< 1%	常见
S	> 1.1	一般< 3%	10.30	> 1%	多不见

(据邱家镶, 1985)

物重量百分数，并将其中 Q、Ab、Or 为 100% 换算，投影在 Q-Ab-Or 三角图解（图 5-14），以确定是否是岩浆花岗岩。Raju 等（1972）花岗岩的化学成分中 Ca、Na、K 的原子数，分别乘以原子量，求出的原子重量数，再按 100% 换算投影在 K-Na-Ca 三角图（图 5-15）上来判断花岗岩的成因。

原子重量数 = (某氧化物重量百分数/某氧化物分子量) × 某氧化物阳离子数 × 原子量

Ca 原子重量百分数 = $100 \times \text{Ca 原子重量数} / T$; Na 原子重量百分数 = $100 \times \text{Na 原子重量数} / T$

K 原子重量百分数 = $100 \times \text{K 原子重量数} / T$

式中：T = Ca 原子重量数 + Na 原子重量数 + K 原子重量数

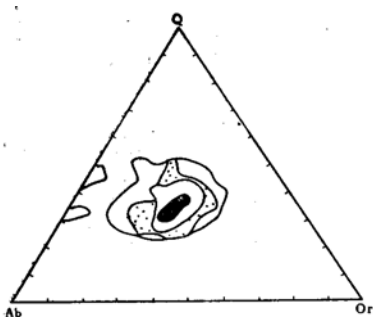


图 5-14 岩浆花岗岩投影点分布区
(据 HGF Winkler 等, 1961)

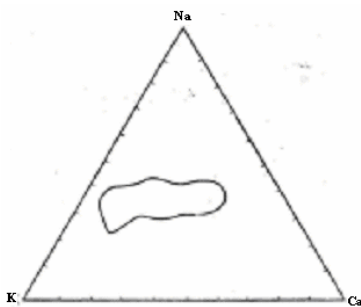


图 5-15 岩浆花岗岩投影点分布区
(据 RD Raju 等, 1972)

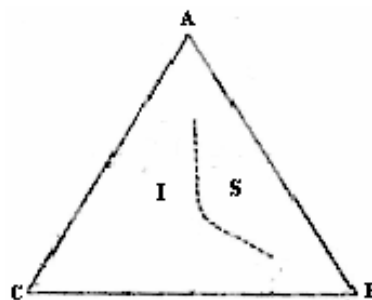


图 5-16 花岗岩 ACF 图解
(据中田节也, 1979)

日本学者中田节也·高桥正树（1979）根据花岗岩的化学成分作 ACF 图解，亦可确定其为 I 型或 S 型花岗岩（图 5-16）。

$A = \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O}$

$C = \text{CaO} - 3.3 \text{P}_2\text{O}_5$

$F = \text{FeO} + \text{MgO} + \text{MnO}$

4、变质岩原岩恢复（王仁民等，1987）

变质岩的原岩恢复是一件十分重要的工作。要对变质岩区矿床成因进行研究，就必须对富矿变质岩的原岩进行研究恢复。有关变质岩原岩恢复的化学成分判别图解很多，如尼格里四面体图解、尼格里值与其它数值的图解、造岩元素图解、微量元素和稀有元素图解等。但应注意不同图解的应用条件和要求。具体方法请参阅《变质岩岩石学》、《变质岩原岩图解判别法》等著作。

5、岩石异常值

岩石样品微量元素比值蛛网图中的各异常值，虽然只是这些元素的富集或亏损，但可提供许多有关岩石成因的信息（表 5-6）。

表 5-6 微量元素比值蛛网图中各元素异常值(据李昌年, 1992)

异常值	表达式	划分标准	术语	可能的成因信息
Th*	$2\text{Th}_N/$	> 1	钍富集	新期? 中酸性火成岩, 还原条件, 蚀变交代作用弱

	(Rb _N +K _N) (Ba _N)	≈ = 1 < 1	钷未分馏 钷亏损	过渡条件 太古代地壳岩石, 地盾, 太古代灰色片麻岩, 氧化条件, 强蚀变交代作用
K*	2K _N / (Ta _N +La _N)	> 1	钾富集	花岗质岩石, 具岛弧性的火山岩, 与消减作用有联系
		≈ = 1	钾未分馏	与消减作用弱相关的火山岩, 略具岛弧性的火山岩
		< 1	钾亏损	与消减作用无关的火山岩
Nb*	2Nb _N / (K _N +La _N)	≥ 1	铌富集或未分馏	偏基性的岩石, 非地壳物质, 不具同化混染的玄武质岩石
		< 1	铌亏损	花岗质岩石, 地壳物质, 地盾, 具同化混染的玄武质岩石
Sr*	2Sr _N / (Ce _N +Nd _N)	> 1	锶富集	与消减作用有关的岩石, 有斜长石参加的堆积岩, 新鲜的玄武质岩石, 抗风化 and 蚀变能力强的岩石
		≈ = 1	锶未分馏	弱蚀变的岩石, 抗蚀变能力较弱, 无斜长石分异作用的残余熔体
		< 1	锶亏损	强蚀变, 抗交代蚀变能力弱的岩石, 与与消减作用无关的岩石, 斜长石分离后的残余熔体
P*	2P _N / (Nd _N +Hf _N)	≥ 1	磷富集或未分馏	富集型地幔, 不具同化混染的玄武质岩石
		< 1	磷亏损	亏损型地幔, 地壳岩石、花岗质岩石, 具同化混染的玄武质岩石, 磷灰石分离的残余熔体
Zr*	(Hf _N) 2Zr _N / (P _N +Sm _N)	> 1	富集或未分馏	地壳岩石, 花岗质岩石, 具同化混染的玄武质岩石,
		< 1	锆(铪)亏损	不具同化混染的玄武质岩石, 有锆英石参加的分异结晶的残余熔体
Ti*	2Ti _N / (Sm _N +Tb _N)	≥ 1	钛富集或未分馏	地幔的富钛性质, 不具同化混染的玄武质岩石, 富钛矿物的堆积岩
		< 1	钛亏损	地幔的贫钛性质, 地壳岩石、花岗质岩石, 具同化混染的玄武质岩石, 具富钛矿物分离结晶的残余熔体

四、估算成矿温度压力

根据矿物的化学成分来估算成矿温度的方法很多, 可归纳为两大类, 即元素分配温压计和类质同象温压计。

1、类质同象温压计

矿物中某元素的类质同象代换数量取决于形成的温度和压力时, 则可作为温压计使用。如利用自然界的成色、闪锌矿、方铅矿、黄铁矿、黄铜矿等硫化物和石英等的成分来估算成矿的温度和压力。

1) 自然金成色

根据前苏联远东地区金矿床 Au 的成色与其形成温度关系如表 5-7 所示。

表 5-7 远东地区金矿床 Au 的成色与形成温度关系

矿床类型	Au 的成色 (%)	形成温度 (°C)	形成深度 (km)
区域变质阿尔卑斯脉	950~850	360	7~8
气成热液石英-电气石脉	900~750	400~250	5~近地表
高温热液石英少量硫化物建造	900~700	360~100	4~9
中低温热液石英-硫化物建造	900~700	250~100	2~3
低温热液石英-碳酸盐建造	760~680	150~50	1
低温青盘岩-次生石英岩建造	650~520	150~50	1

2) 闪锌矿地质温压计

(1) 闪锌矿地质温度计

闪锌矿中 Fe²⁺ 可以类质同象方式代替 Zn²⁺。实验研究证明, 进入闪锌矿晶格中的 FeS 量与闪锌矿形成温度正相关。Toulmin 和 Barton (1964) 提出:

$$\log fs_2 = (70.03 - 85.83 X_{FeS}) \left(\frac{1000}{T} - 1 \right) + 39.30 \sqrt{1 - 0.9981 X_{FeS}} - 11.91 \quad (4-2)$$

Barton & Toulmin(1966)提出 (实验温度为 351°C~1104°C)

$$FeS\%(分子) = (72.2699 - 15900.5)/T + 0.01448 \log fs_2 - 0.38918(10^3/T^2) - (7205.5/T) \log fs_2 - 0.34486(\log fs_2)^2 \quad (4-3)$$

式中, T—温度, 单位 K;

X_{FeS} —闪锌矿中 FeS 摩尔分数;

FeS%(分子)—闪锌矿中 FeS 分子百分数

X_{FeS} 的确定方法有: (1) 用化学分析或电子探针测定主元素含量; (2) 计算 Fe、S 原子数; (3) Fe 与 S 按 1: 1 配对成 FeS 分子, 剩余的 S 原子 (除以 2) 折算成 S_2 分子数; (4) 计算 $X_{FeS} = FeS / (FeS + S_2)$ 分子数比。也可用 X 射线衍射方法计算的磁黄铁矿 d_{102} 值, 直接查图获得。

FeS%(分子)确定方法: (1) 用化学分析或电子探针测定 Zn 及可在闪锌矿中代替锌的 Fe、Mn、Cd 等元素的含量; (2) 计算 Zn、Fe、Mn、Cd、S 等原子数; (3) 按生成硫化物的原子比配对成分子 (如一个 Zn 与 S 结合形成 ZnS), 剩余 S 原子折合成 S_2 分子数; (4) 计算分子总数, 再计算闪锌矿的 FeS 分子百分数。也可用 X 射线衍射分析计算出的晶胞参数查图获得。

若已计算出闪锌矿的 FeS%(分子)及与闪锌矿共生的磁黄铁矿中 FeS 分子比 X_{FeS} , 则可联立两方程式求出闪锌矿与磁黄铁矿的平衡温度和硫逸度 fs_2 。

(2) 闪锌矿地质压力计

闪锌矿中 FeS 摩尔分数不仅是温度和硫逸度的函数, 与压力也有明显的负相关关系。Barton 等 (1966) 首次提出 Fe-Zn-S 体系中闪锌矿的地质压力计问题。S.D.Scott 等 (1971)、.Scott (1976) 研究了共生黄铁矿-磁黄铁矿-闪锌矿, 并通过一系列实验研究表明, 闪锌矿中 FeS 与温度、压力有关。若已知闪锌矿的成分与温度, 则可从图中获得估算平衡压力值, 但必须注意其应用条件是①闪锌矿与黄铁矿、磁黄铁矿必须是共生关系; ②闪锌矿成分要均匀, 即成分要达到平衡; ③适应范围压力低于 5kb, 温度为 300-700°C 之间; ④样品不均匀或分析误差将是估算压力误差的主要原因。当 FeS%(分子)=20 时, 偏离 0.5 即产生 340-530bar 误差。M.N.Hutchison and S.D.Scott (1981) 在原来实验图解基础上计算出回归方程为

$$P = 42.30 - 32.10 \log FeS^{Sph} \quad (4-4)$$

式中: P-为压力, 单位 $10^8 Pa$;

FeS^{Sph} -为闪锌矿中 FeS 的 mol%含量

3) 元素定性地温计

闪锌矿中的部分元素 Fe、Cd、Ge、Ga、In、Tl 的含量与温度也具有定性的关系如表 5-8 所示。

石英地质温度计 由于石英中的 Si 可少量被 Al 代替, 其代替数量随温度增高而增加。Dennen et al(1972) 对在 Al 过饱和下形成的人工合成的和天然的石英的 Al 含量进行了测定,

表 5-8

元素	单位	高
Fe	10^{-2}	7~
Cd	10^{-6}	900~
Tl	10^{-6}	0.
Ga	10^{-6}	2
Ge	10^{-6}	7
In	10^{-6}	10

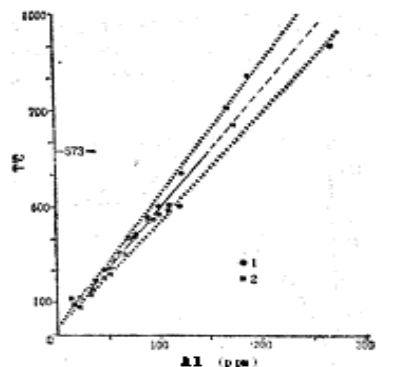


图 5-17 石英中 Al 含量与温度关系图 (据 Dennen et al, 1972)

实验结果图表明，石英中的 Al 含量与温度呈正相关关系，即 Al 含量越高其温度越高。但石英与富 Al 矿物共生时，其测定结果才可靠。实验研究后作出了石英中 Al 含量与温度关系图如图 5-17 所示。

2、元素分配系数地温计

由于类质同象地质温压计受介质中元素浓度的影响很大，因而造成估算温压的误差。而元素的分配系数在一定温压条件下是一个常数。因此，利用分配系数估算温度减少了介质中元素浓度对温度计的影响。前人通过大量研究，总结出很多常量、微量元素分配系数温度计参数，下面仅举几例说明。

1) 闪锌矿-方铅矿 (Sph-Gal)

多金属硫化物矿产中普遍存在闪锌矿和方铅矿，通常利用两组共存的 Cd 或 Mn 元素分配系数来估算地质温度。

Bethke and Barton (1971) 提出闪锌矿-方铅矿 Cd 分配系数温度计公式：

$$T = 2080 / (\log K_{Dcd}^{Sph-Gal} + 1.47) \quad (4-5)$$

$$\text{式中：} K_{Dcd}^{Sh=Gal} = (Cd_{WB} \%)^{Sph} / (Cd_{WB} \%)^{Gal}$$

格列蒂、切尔内舍夫和帕斯图什科娃 (1974) 通过实验研究提出 Cd、Mn 的温度计公式：

$$T = 1663 / (\log K_{Dcd}^{Sph-Gal} + 0.702) \quad (4-6)$$

$$\text{式中：} K_{Dcd}^{Sh=Gal} = (Cd_{WB} \%)^{Sph} / (Cd_{WB} \%)^{Gal}$$

$$T = 1299 / (\log K_{DMn}^{Sph-Gal} - 0.099) \quad (4-7)$$

$$\text{式中：} K_{DMn}^{Sh=Gal} = (Mn_{WB} \%)^{Sph} / (Mn_{WB} \%)^{Gal}$$

例：金顶铅锌矿床样品 Jd112 闪锌矿、方铅矿的 Cd 含量分别为 1800ppm 和 630ppm，即 $Cd^{Sph}=1800 \times 10^{-6}$ ， $Cd^{Gal}=630 \times 10^{-6}$ ， $K_D = Cd^{Sph} / Cd^{Gal} = 1800 \times 10^{-6} / 630 \times 10^{-6} = 2.8571$

将 K_D 值分别带入 (4-5) (4-6) 式，求出平衡温度分别为 207℃ 和 194℃。

2) 黄铜矿-黄铁矿 (Cp-Py)

别兹缅等 (1978) 通过实验研究提出了 Co 在黄铜矿与黄铁矿间分配的地质温度计公式

$$T = 1000 / (1.292 \log K_{DCo}^{Cp-Py} + 2.382) \quad (4-8)$$

$$\text{式中：} K_{DCo}^{Cp-Py} = 1.53 (Co_{WB} \%)^{Cp} / (Co_{WB} \%)^{Py}$$

例：会理小青山铜矿床样品 M-94 测试表面，黄铜矿及共生黄铁矿中 Co 的含量分别为 0.03% 和 0.048%，即 $Co^{Cp}=0.03\%$ ， $Co^{Py}=0.048\%$ ， $Co^{Cp} / Co^{Py}=0.625$ ，相应 $K_D=1.53 \times 0.625=0.956$ 。将 K_D 值带入 (4-8) 式，计算结果为 151℃，低于包裹体爆裂温度 (250℃)。

3) 磁黄铁矿-黄铁矿 (Cp-Po)

别兹曼（1975）根据对黄铁矿、磁黄铁矿的实验研究，提出了 Co、Ni 分配的地质温度计公式

$$T = 1000 / (0.538 \log K_{DCo}^{Po-Py} + 1.907) \quad (4-9)$$

式中： $K_{DCo}^{Po-Py} = 0.7488(Co_{WB} \%)^{Po} / (Co_{WB} \%)^{Py}$

$$T = 1000 / (0.356 \log K_{DNI}^{Po-Py} + 1.315) \quad (4-10)$$

式中： $K_{DNI}^{Po-Py} = 0.7116(Ni_{WB} \%)^{Po} / (Ni_{WB} \%)^{Py}$

尼克拉索夫（Nekrasov）和别斯缅（Besman）（1979）对共生黄铁矿和磁黄铁矿间 Co、Ni、Sn 与温度的关系研究表明，在 300~500℃ 范围内，其分配系数 K_D 与平衡温度呈线性关系。其计算公式为：

$$T(K) = 1000 / (1.907 - 0.538 \log K_D^{Co}) \quad (4-11)$$

$$T(K) = 1000 / (1.315 + 0.356 \log K_D^{Ni}) \quad (4-12)$$

$$T(K) = 1000 / [(0.083X^2 + 0.217X + 1.671) + (0.521X^2 - 0.106X + 0.727) \log K_D^{Sn}] \quad (4-13)$$

式中： $K_D^{Co} = (Ni / Fe)^{Po} / (Ni / Fe)^{Py}$

X 为黄铁矿中 Sn 含量（质量百分数）。此地质温度计适用于 500℃ 以下的黄铁矿、多金属及锡石硫化物等矿床中硫化物的形成温度计算。

4) 方解石-白云石（Cal-Dol）

毕克尔（Bickle）和鲍威尔（Powell, 1977）根据方解石与白云石共存时的地质温度计作出了地质温度计图解。若已知方解石中 $MgCO_3$ 和 $FeCO_3$ 及白云石的 $FeCO$ 含量，即可用图解法估算其平衡温度。戈德史密斯（J.R.Goldsmith ed al, 1969）提出 400℃ 以上的计温公式

$$T = 3685.7 / (1.6145 - \ln X_{mg}^{Cal}) \quad (4-14)$$

式中： $X_{mg} = Mg / (Mg + Fe + Mn + Ca)$

赖斯（J M Rice, 1977）提出了另一计温公式：

$$\log X_{mg}^{Cal} = (-1690 / T) + 0.795 \quad (4-15)$$

Goldsmith（1969）对方解石和白云石进行了高温实验室研究，方解石-白云石高温温度计图解（图 5-18）；塔兰采夫（А С Т а л а н ц е в, 1981）进行了 400℃ 以下的实验室研究，作出了方解石-白云石低温地温计图解（图 5-19）。并制定了方解石白云石温压计（图 5-19）。

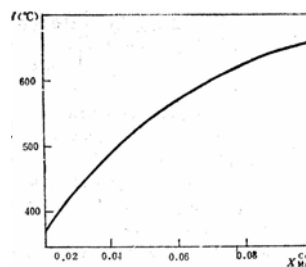


图 5-18 方解石-白云石高温地温计（据 J.R.Goldsmith, 1969）

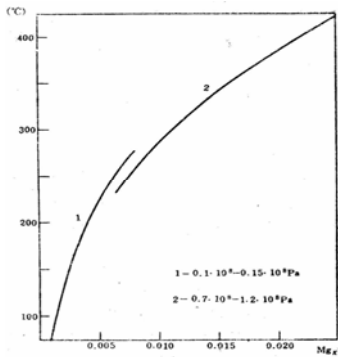


图 5-19 方解石-白云石低温地温计
(据 А С Т аландев, 1981)

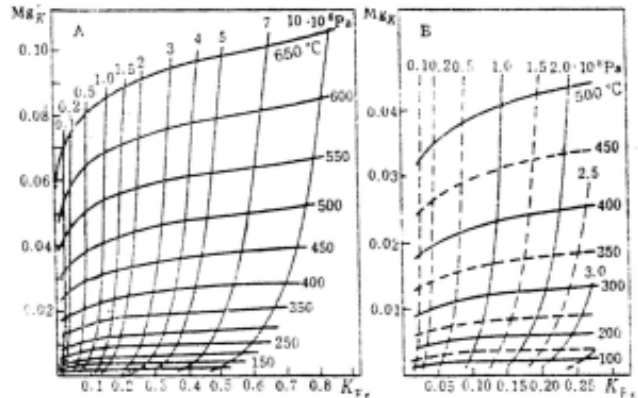


图 5-20 方解石-白云石地质温压计(据 А С Т аландев, 1981)

$$\log[Mg'_K / (1 - Mg'_K)] = 4.21 \log T + 0.10 \log P - 13.53 \quad (4-16)$$

式中: $Mg'_K = Mg_K (1 + 11.5 Fe_K + 5 Fe_K^2 + 550 Fe_K^3 + 8 Mn_K - 50 Mn_K^2)$

p 以 100Mpa 计

Mg_K 、 Fe_K 、 Mn_K 分别代表方解石 (K) 的 $MgCO_3$ 、 $FeCO_3$ 、 $MnCO_3$ 的摩尔分数

$$\log K_{Fe} = 0.6 \log T + 0.7 \log P - 2.55 \quad (4-17)$$

式中: $K_{Fe} = Fe_K / Fe_D$, Fe_D 为白云石的 $FeCO_3$ 摩尔分数

乌拉尔某金矿的滑石菱镁矿矿化带共存的方解石与白云石成分为

方解石 $Ca_{0.971}Mg_{0.006}Fe_{0.018}Mn_{0.005}CO_3$,

白云石 $Ca_{0.466}Mg_{0.392}Fe_{0.137}Mn_{0.005}CO_3$,

由 (4-16) (4-17) 方程式可以计算出方解石白云石的平衡温度和压力。其地质温度计图解见图 5-18。必须注意, 此温压计的应用条件是 $K_{Fe} < 1$, 即 $Fe_K < Fe_D$, 也就是说方解石中的含铁量必须小于白云石中的含铁量 (薛君治等, 1991)。

五、判断矿液流向及矿化分带

1、矿液流动方向

矿液流动方向的研究对于认识矿床和矿体的产出位置及寻找隐伏矿床都有重要的意义。成矿物质从含矿溶液中有秩序的沉淀与矿体中诸元素的稳定序列有关, 与该元素的地球化学习性有关。因此, 可以利用元素的这种规律变化来确定矿液的流向。

1) Zn/Pb 巴斯别洛夫和拉布霍夫 (1971) 在研究前苏联沙拉依尔铅锌矿床时, 根据 Zn/Pb 比值确定了该矿床含矿溶液的运移方向 (图 5-21), 即由深部 Zn/Pb > 100 向低比值的方向流

动。也有人用 Pb/Zn 比值来确定矿液流向（图 5-22），只不过是 Pb/Zn 低比值向高比值流动。这是由于 Zn 的稳定性小，先晶出；Pb 的稳定性较大，则后晶出。因此，前缘相对富 Pb 贫 Zn。

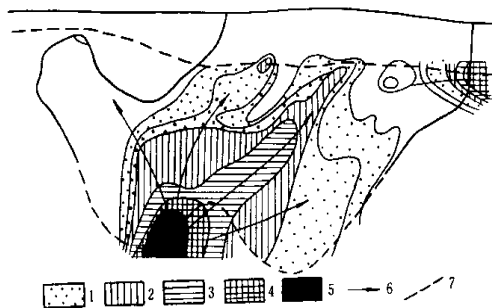


图 5-21 沙拉依尔矿床纵剖面 Zn/Pb 图
(据巴斯洛夫等, 1971)

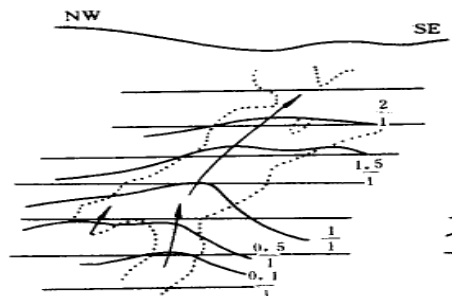


图 5-22 矿床纵剖面 Pb/Zn 比值线
(据曾庆丰, 1966)

2) V_2O_5/TFe

林新多等（1981）对长江中下游地区陆相火山盆地中的宁芜玢岩铁矿作过详细研究，对陶村-南山铁矿床的 I 线剖面根据 V_2O_5 和 TFe 化验值作出 V_2O_5/TFe 比值滑动平均等值线图。由图 5-23 可见，矿液由深部向浅部运移，且通过断层向两侧运移， V_2O_5/TFe 比值由深部向浅部逐渐减小。这是由于铁矿中钒是呈类质同象形式赋存于磁铁矿中，V 的含量与温度有关。随着矿液的运移，温度降低，磁铁矿中 V_2O_5 含量亦逐渐减少。因此，可利用 V_2O_5/TFe 比值作为判断矿液运移通道和流动方向的标志。

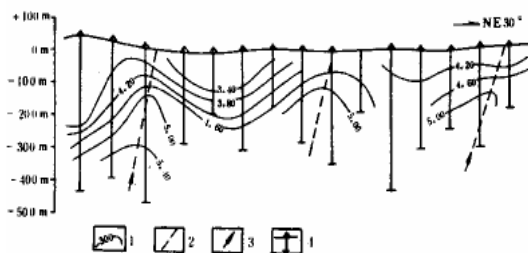


图 5-23 陶村-南山铁矿 I 线剖面 VO_3/TFe 等值线图
(据林新多等, 1981)

3) WO_3/Sn

曾庆丰等（1965）在研究赣南钨矿时，为了探讨矿液运移通道与方向，在不同标高、相等距离系统取同类样品（黑钨矿）进行爆裂测温和 WO_3 和 Sn 的化学分析。根据分析结果所作 WO_3/Sn 比值等值线图（图 5-24）上由高值到低值的矿液流向与爆裂温度的等值线图所标示的由高温向低温的矿液流向完全一致。

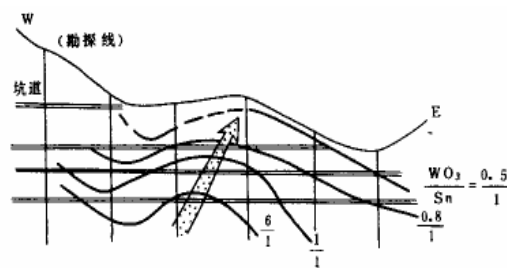


图 5-24 赣南钨矿某勘探线 WO_3/Sn 比值线图（据曾庆丰等, 1965）

4) 成矿元素趋势面分析

作者(1982)在研究铜陵地区铜官山铁铜矿床时,以成矿元素 Cu 的化验值作趋势面分析,在松树山矿段-175mCu 品位六次趋势面图(图 5-25)上,趋势值圈出的长轴方向与赋矿地层走向一致,两个浓集中心正好位于北东向层间断裂与北西向断层的交汇部位。显示断层的导矿和储矿作用特征。

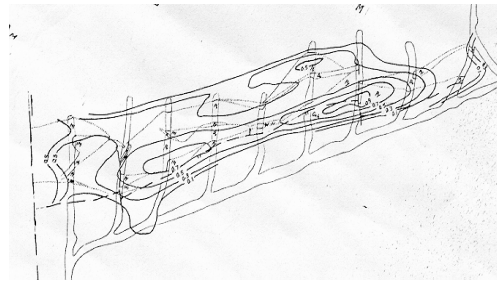


图 5-25 铜官山铜矿床老庙基山矿段-175 中段 Cu 品位趋势分析图(据温春齐,1982)

2、确定元素分带

确定矿液流向实质上也是矿化元素的分带,如在铅锌矿床中,由中心向外是 Zn-Pb-Ag。

元素的分带可分为横向分带和纵向分带。确定元素分带的方法很多,如克维雅特科夫斯基(1981)以计算成矿元素原生分带序列的方法进行成矿指示元素的分带序列计算(与克里戈良法基本相似)。其计算步骤是(1)首先按一定方向取样分析(定量);(2)计算各点(各钻孔)各元素测试数值的平均值,填入表中;(3)分别由一定方向的各点(各钻孔)平均值计算其比例(按排列组合原则,不反向),如计算第一点与第二点比值填入表中 r,按由小到大排序号 n;(4)计算每一元素各比值之和,并按由小到大排列,即分带序列;(5)计算每一元素各点序号之和,并按由小到大排列,即各元素的分带序列。

朱上庆等(1988)在研究金顶铅锌矿床的元素分带时即采用了这一方法,按一定间距选取了三个钻孔,分别测试各钻孔样品的主要成矿元素 Fe、Pb、Zn、Cu、Cd、Mo 含量,计算各钻孔各元素的平均值及相互比值,最终对各元素进行排序,即元素分带为:



六、探讨矿床成因

矿床中某些矿物是元素含量及比值的变化主要受控于形成条件及作用。也就是说,同一种矿物中元素含量及其比值因成矿作用不同而变化,即存在矿物的化学成分标型。因此,人们可利用这些特征来探讨矿床成因

1、黄铁矿成分标型

由于金属硫化物矿床中都有黄铁矿存在,绝大多数金都或多或少与黄铁矿共生产出,有的甚至直接赋存于黄铁矿中。因此,通过研究黄铁矿中元素含量及其比值,对探讨矿床成因、确定成矿物质来源都具有十分重要的意义。目前研究较多的是黄铁矿的 Co、Ni 含量及 Co/Ni 比值和 Se、Te 含量及 S/Se、Se/Te 比值。

1) Co、Ni 含量及 Co/Ni 比值

研究表明,Co²⁺、Ni²⁺在黄铁矿中替代 Fe²⁺、FeS 和 CoS 可形成连续固溶体, NiS 形成不连续固溶体。在分异过程中, Ni 进入固相, Co 则富集于残余热液中。因此, Co/Ni > 1, 指示矿质可能来自岩浆或火山热液; Co/Ni < 1, 则指示可能来自沉积岩(朱上庆等, 1988)。

黄铁矿中 Co、Ni 含量及 Co/Ni 比值是多年来研究的热门课题。Corteno(1941,1942)研究认为,沉积矿床中黄铁矿 Co 含量一般小于 100ppm, Co/Ni < 1; 热液矿床中黄铁矿 Co 含量高,且变化范围大(400~2400 ppm), Co/Ni > 1。

A Bralia 等(1979)在研究不同成因类型黄铁矿 Co、Ni 含量后认为,沉积黄铁矿之 Co、Ni 含量普遍较低, Co/Ni 比值平均值为 0.63; 热液(脉状)黄铁矿的 Co、Ni 含量及

Co/Ni 比值变化较大, Co/Ni 比值总平为 1.17, 单个矿床平均值小于 5; 火山喷气块状硫化物矿床 Co 含量较高 (480), Co/Ni 比值变化从 5~20, 平均值为 8.7。

王奎仁 (1989) 对我国 65 个矿床点 115 件黄铁矿研究后认为, 沉积成因黄铁矿 Co/Ni 比值为 0.11~0.37; 沉积轻微改造的黄铁矿 Co/Ni 比值为 0.16~0.8, 强烈改造的黄铁矿 Co/Ni 比值近于 1; 沉积变质矿床中黄铁矿 Co/Ni 比值为 1.47~5.75; 与火山作用有关的黄铁矿 Co/Ni 比值为 1.93~89.35 (转引自薛君治等, 1991)。

笔者 (1988) 通过对铜陵地区不同类型矿床中黄铁矿 Co、Ni 含量及 Co/Ni 比值研究认为, Co/Ni 比值可以作为一种划分矿床成因的标志, 但不能把 Co/Ni 比值以“1”为划分矿床成因的绝对标准。Talluri (1951) 研究了 13 个沉积矿床, 其中由 3 个矿床黄铁矿 Co/Ni>1。Loftio 等 (1976) 对塔斯曼尼亚西部多种岩石、矿石中黄铁矿及花岗岩中黄铁矿 Co/Ni 比值研究表明, 花岗岩及与花岗岩有关的黄铁矿、层状火山岩铅锌矿床中的黄铁矿 Co/Ni 比值均小于 1。铜官山铜矿床黄铁矿 Co、Ni 比值如表 5-9。

表 5-9 铜官山铜矿床黄铁矿 Co、Ni 及比值

黄铁矿类型	Co(%)	Ni(%)	Co/Ni
地层中	0.017	0.056	0.30
胶状矿石	0.008	0.002	4.00
团块状矿石	0.086	0.009	0.96
皱纹状矿石	0.011	0.004	2.75
条带状矿石	0.037	0.0026	14.23
细晶矿石	0.042	0.0015	28.00
粗晶矿石	0.029	0.0016	18.13
热液胶状矿石	0.017	0.0007	24.29
岩体中	0.100	0.041	2.44

铜陵地区铁铜矿床主要类型为沉积变质型和热液交代型, 黄铁矿的 Co/Ni 比值前者小于 3 (变化范围为 0.23~2.94, 平均值 1.92), 后者 Co/Ni 比值大于 4 (变化范围 4.19-42.55, 均值 17.06)。铜陵地区沉积变质 Co 含量增高的原因可能与原始沉积地球化学背景相对富 Co 有关。如赋矿岩石石炭系白云岩中 Co 含量为地壳碳酸盐丰度的 10 倍, Ni 却相近; 另一方面, 在变质过程中, 镍趋向于在磁黄铁矿中富集 (Bratia, 19798), 而使黄铁矿的 Co/Ni 比值增大。

陈毓川等 (1999) 根据黄铁矿的微量元素特征, 作出了黄铁矿的 As-Co-Ni 成因图解 (图 5-26)

2) 黄铁矿 Se 含量及 S/Se 比值

由于表生条件下 Se 较稳定, 所以沉积环境中 Se 的含量很低, 如海水中 Se 的含量仅 0.0004 mg/l, 而 S 含量为 885 mg/l (郭琨, 1984), S/Se 比值为 2212500。一般认为, 海相沉积硫化物中的硫主要来源于海水硫酸盐中的硫, 而该硫化物中的硒含量如同海水一样很少 (20 ppm), 因此把 S/Se 比值 $>3 \times 10^4$ 的黄铁矿认为属与沉积作用有关。相反, 由于热液活动或岩浆分异作用, 黄铁矿中的部分硫可被 Se 置换, 从而使黄铁矿中 Se 含量增高 ($>20\text{ppm}$)。因此, 通常把黄铁矿中 S/Se <15000 指示矿质可能与内生成矿作用的热液活动有关。

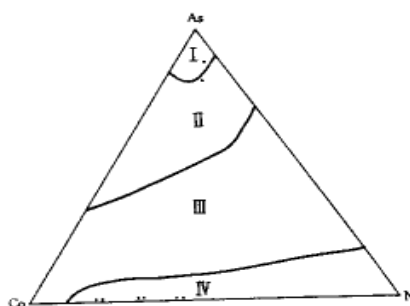


图 5-26 黄铁矿的 As-Co-Ni 图解 (据陈毓川等, 1999)

I-热卤水; II-岩浆热液; III-变质热液; IV-火山-次火山热液

Goldsmidt (1933) 研究不同成因类型黄铁矿 Se 含量具明显差异。发现沉积成因黄铁矿含 Se 0.5~2.0g/t, S/Se 比值大于 20×10^4 ; 热液成因黄铁矿含 Se 20~50g/t, S/Se 比值一般仅 $1 \times 10^4 \sim 2 \times 10^4$, 从而提出可利用黄铁矿中 S/Se 比值来确定沉积成因和岩浆热液成因

的矿床。徐国风(1980)总结了国外资料后认为,沉积型黄铁矿含 Se 为 0.5~2.0ppm, S/Se 比值为 $25 \times 10^4 \sim 50 \times 10^4$; 热液型矿床中黄铁矿含 Se 20~50ppm, S/Se 比值为 $1.0 \times 10^4 \sim 2.67 \times 10^4$ 。王奎仁(1989)研究认为,同生沉积成因黄铁矿 S/Se 为 $>3 \times 10^4$, 沉积改造型为 $0.193 \times 10^4 \sim 0.8 \times 10^4$, 层控矿床为 $17.63 \times 10^4 \sim 33.4 \times 10^4$, 与火山作用有关的黄铁矿 Se 含量较高, S/Se $<1 \times 10^4$ ($0.3 \times 10^4 \sim 0.8 \times 10^4$), 热液成矿的黄铁矿 S/Se 比值为 $1 \times 10^4 \sim 2.8 \times 10^4$, 岩浆矿床中黄铁矿 S/Se 为 $0.4 \times 10^4 \sim 21.4 \times 10^4$ 。据涂光炽(1984)报道,地台中黄铁铅锌矿床中黄铁矿 S/Se 比值为 $7.98 \times 10^4 \sim 3.32 \times 10^4$, 优地槽中与火山作用有关层控矿床为 $0.48 \times 10^4 \sim 0.82 \times 10^4$; 冒地槽中层控金矿床为 $4.21 \times 10^4 \sim 12.91 \times 10^4$, 层控铜矿床中黄铁矿为 $0.19 \times 10^4 \sim 12.91 \times 10^4$ 。温春齐(1988)对铜陵地区铁铜矿床研究表明,不同矿床中黄铁矿的 S/Se 比值亦不相同。铜陵地区沉积变质矿床中黄铁矿 Se 含量为 4~10.77ppm, 平均 7.11, S/Se 比值为 78700~216504, 平均 132193; 接触交代型矽卡岩矿床中黄铁矿 Se 含量为 12~546.4ppm, 平均 134.6, S/Se 比值为 1923~43008, 平均 16686。以 S/Se 比值作为指示矿床成因, 同样不能绝对化。如在生物成矿过程中, Se 可以被生物富集, 因而在黑色页岩型黄铁矿中可见 Se 的高度富集。同时, 亦要注意其地球化学背景, 如富硒、贫硒的异常地区, 不可用单一标志作为判断成因的依据。

黄铁矿中 Tl、As、Te 等元素及 Se/Te、Cu/Zn、Ag/Zn、Pb/Zn 等比值也具有标型意义, 应注意研究。

2、磁铁矿

1) 磁铁矿的化学成分

磁铁矿是地壳中最常见的矿物之一。一般认为, 磁铁矿中最有指示意义的元素有 Ni、Co、Ti、V、Mn、Mg 等。Чернышцева(1976, 1981)根据前苏联多种成因类型磁铁矿矿床总结了磁铁矿的元素标型特征, 并提出了先根据磁铁矿化学成分 Ni/Co 比值, 然后根据 Al_2O_3 含量、 TiO_2 、MgO 含量及 MnO 含量, 很可靠地确定矿床成因。并作出了确定矿床成因属性的程序方框图。

林师整(1982)根据 3000 多个磁铁矿分析数据研究了不同成因类型磁铁矿中化学成分特征(表 5-10), 并提出了磁铁矿的 TiO_2 - Al_2O_3 -(MgO+MnO) 三角成因图解(图 5-27)。陈光远等(1975)、王顺金(1979)先后也提出了磁铁矿的化学成分三角成因图解。

2) 磁铁矿微量元素

温春齐(1988)对铜陵地区不同类型磁铁矿化学成(表 5-11)分研究认为, 热液交代型相对富 TiO_2 、 Al_2O_3 、 P_2O_5 , 显示岩浆热液特点, Co/Ni 比值为 5.4085; 而沉积变质型磁铁矿相对富 Mn、Mg, 这与赋矿围岩白云岩有关, 其 Co/Ni 比值为 1.9078, 与沉积变质黄铁矿 Co/Ni 比值(1.9155)一致, 显示其亲缘性。

表 5-10 不同类型磁铁矿的平均化学成分 (wt%)

矿床类型	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO
岩浆型	1.06	6.83	3.00	47.66	32.90	0.54	2.22
火山岩型	1.10	0.37	67.91	27.61	0.24	0.68	
接触交代型	0.11	1.04	67.43	28.71	0.45	0.37	
矽卡岩型	0.13	0.19	0.90	65.34	25.70	1.48	3.17
沉积变质型	1.59	0.55	0.21	68.11	29.45	0.09	0.19
副矿物型	0.82	4.81	1.53	61.11	29.78	0.45	1.05

(据林师整, 1982)

表 5-11 铜陵地区不同类型磁铁矿的微量元素对比

矿床类型	Co	Ni	V	Ti	Cr	Zn	Cu
沉积变质型	30.0	24.3	391.6	380.0	16.4	209.8	269.3
接触交代型	50.3	19.0	342.7	665.6	59.9	730.0	987.0
副矿物型	33.3	61.7	1557	2506	12.0	106.7	109.7

3) 图解

陈光远等(1975)通过磁铁矿化学成分研究后作出了 Al_2O_3 - MgO - TiO_2 图解(图 5-27), 以识别不同成因磁铁矿。林师整(1982)根据磁铁矿化学成分 Al_2O_3 -($MgO+MnO$)- TiO_2

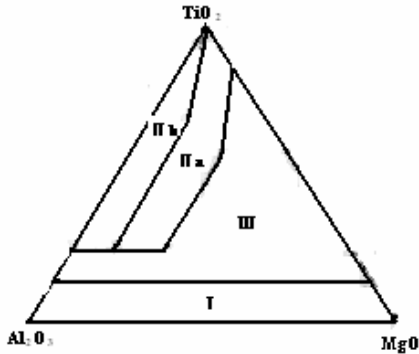


图 5-27 磁铁矿成因图解(据陈光远等, 1975)
I-沉积变质型; II a-超基、基性、中性岩浆磁铁矿趋势区; II b-酸性碱性岩浆磁铁矿趋势区

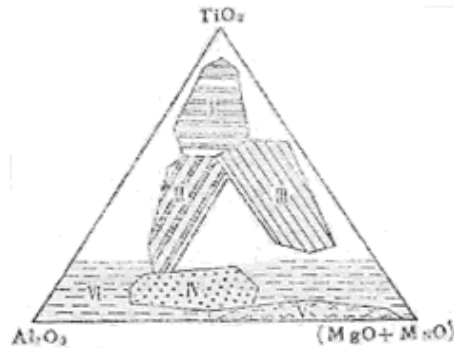


图 5-28 磁铁矿成因图解(据林师整, 1982)
I-副矿物型; II-岩浆熔离型; III-玢岩型; IV-热液型; V-的卡岩型; VI-沉积变质型

将磁铁矿的成因分为 6 种成因类型(图 5-28)。

3、闪锌矿

1) 闪锌矿的微量元素

闪锌矿是金属矿床中常见的硫化物。Fe、Mn、Cd、Ga、Ge、In 在闪锌矿中可代替 Zn 构成固溶体, 故一般认为闪锌矿中最有指示意义的元素是 Fe、Mn、Cd、Ga、Ge、In 及 Fe/Zn、Zn/Cd、Ga/In、Ge/In 比值。南岭铅锌矿专题组(1985)在总结了层控型与热液型中铅锌矿床中闪锌矿微量元素特征时, 都认为层控型相对贫 Fe、Mn、In, 富 Ga, Ga>Ge, Zn/Fe、Ge/In、Ga/In 比值较高(表 5-12)。

表 5-12 不同成因类型铅锌矿床中闪锌矿的元素含量及比值

地区	矿床类型	Fe	Mn	Cd	Ga	Ge	In	Zn/Fe	Ga/In	Ge/In	Zn/Cd
南岭 ¹⁾	热液型	7.79	0.299	0.3995	0.0061	0.0019	0.0226	7.18	0.27	0.08	140.01
	层控型	1.72	0.054	0.4137	0.0099	0.0051	0.0015	36.60	6.60	3.40	152.17
中国 ²⁾	岩浆热液型	7.67	0.38	0.62	0.0066	0.0004	0.0075	7.58	0.88	0.05	93.73
	火山热液型	3.36	0.18	0.26	0.0040	0.0004	0.0109	18.00	0.37	0.04	242.96
	火山热泉沉积型	8.06	0.26	0.32	0.0038	0.0002	0.0411	7.17	0.09	0.01	180.66
	沉积-改造型	2.03	0.04	0.42	0.0006	0.0259	0.0005	31.52	1.20	51.80	152.36

注: 1) 据地质矿产部南岭铅锌矿专题组(1985); 2) 据叶庆同等(1985)

2) 闪锌矿成分图解

一般认为, 岩浆热液、火山成因及斑岩型矿床中闪锌矿相对富 Fe、Mn、In 而贫 Ga、Ge。对于成因分析, 童潜明(1984)作出 $\lg In$ - $\lg Ga$ 、 $\lg Ge$ - $\lg Zn$ 、 $\lg Fe$ - $\lg Zn$ 图解; 李徽(1986)作出闪锌矿的 In-Ag、In-Cd、Mn-Fe、Cd-Fe 图解及利用元素之原子百分比作三角图解如 Ga-Ge-Ag 图解(图 5-29)、Ga-Ge-In 图解等。

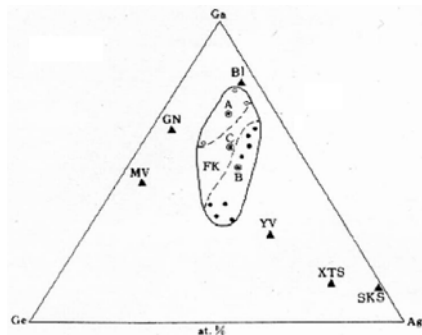


图 5-29 闪锌矿 Ga-Ge-Ag 图解
(据 Song Xuexin, 1984)

4、方铅矿

方铅矿中常伴生一些微量元素，主要 Ag、Au、Sb、Bi、Sn、Se、Te、Tl 等。一般认为有指示意义的元素是 Ag、Au、Sb、Bi、Se、Te 和 Ag/Pb、Sb/Pb、Sb/Bi、Se/Te 和 Au/Ag 比值。不同类型铅锌矿床中方铅矿的微量元素含量亦有所差异（表 5-13）。

1) 方铅矿微量元素含量

从表 5-13 及

研究表明，由岩浆热液、火山热液等作用形成的铅锌矿床中方铅矿相对富含 Ag、Sb、Bi、

Sn、Se、Te 等元素，而层控矿床方铅矿中这些元素的含量相对较低，尤其是 Bi 元素。有人作出了 Bi-Sb、Ag-Pb 图解及 Sb-Bi-Ag 三角图解（图 5-30），以区分不同成因类型铅锌矿。

5、白云石

宋志敏（1993）在研究白云石的阴极发光特征时认为，其发光性与其所含微量元素关系极为密切，即岩浆成因的碳酸岩与沉积成因的碳酸盐岩中其微量元素含量不同，从而导致其发光性亦有明显的差异（表 5-14）。由表可见，1) 岩浆成因的碳酸岩 FeO 含量高，从 1.96%~6.93%，平均为 4.44%；沉积成因的碳酸盐岩 FeO 含量低，为 0.16%~0.44%，平均 0.30%。2) 岩浆成因的碳酸岩 Fe/Mn 比值较高，一般为 2.72~4.62，平均为 3.67；沉积成因的碳酸盐岩 Fe/Mn 比值较低，一般为 0.035，大多小于 1。3) 岩浆成因的碳酸岩 Fe/(Fe+Mg) 比值较高，从 0.12~0.29，平均 0.22；沉积成因的碳酸盐岩 Fe/(Fe+Mg) 比值较低，为 0.008~0.02，平均 0.014。

表 5-14 不同成因白云石的常微量元素及阴极发光（宋志敏，1993）

样号	成因类型	CaO	MgO	FeO	MnO	Fe/Mn	Fe/(Fe+Mg)	阴极发光
BT139	岩浆成因	28.31	17.54	6.41	2.36	2.72	0.26	不发光
BT148		30.78	16.18	6.93	1.50	4.62	0.29	不发光
BT135		33.54	19.13	2.68	0.84	3.19	0.12	暗褐色
BT035		27.42	14.30	1.96	0.44	4.45	0.12	暗褐色
BT112	沉积成因	39.25	19.35	0.16	0.00		0.008	桔红色
BT063		33.00	20.86	0.44	1.25	0.35	0.02	鲜桔红色

七、找矿预测

利用矿物、矿石、岩石的化学成分资料来指导找矿勘探工作越来越受到人们的重视，如通常利用自然金的成色、黄铁矿成分、磁铁矿成分、岩体化学成分和地化异常等信息进行找矿预测研究。

1、自然金成色

自然金的成色即金的纯度，一般以 Au/(Au+Ag) 比值乘以 1000 来表示（当含有其它杂质时，则应加入分母中），即 Au-Ag 固溶体中 Au 所含重量比例。它是黄金地质工作者也是矿物学者热衷研究的一个课题。

表 5-13 南岭地区不同成因类型方铅矿元素平均值 (ppm) 及比值

矿床类型	Ag	Au	Sb	Sn	Bi	Se	Te	Ag/Pb	Sb/Pb	Sb/Bi	Se/Te	Au/Ag
热液型	1322.6	0.132	980	260	297	88	41	1.55	1.15	3.30	0.21	0.01
层控型	231.0	0.148	453	97	4	7	2	0.27	0.53	113.3	3.50	6.75

(据地矿部南岭铅锌矿专题组, 1985)

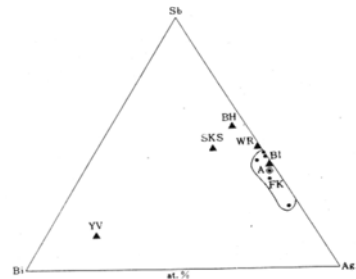


图 5-30 方铅矿 Sb-Bi-Ag 图解
(据 Song Xuexin, 1984)

Pryor (1923, 1924) 在研究印度科拉尔金矿田的自然金时, 发现自然金的成色随矿床深度增加而增加 (地表为 890‰, 深部为 930‰), 认为这是热效应造成的。Boyle(1981) 认为这是由于在较高温条件下 Ag 比 Au 活动性更强的缘故。Mills (1954) 在研究加拿大魁北克省基瓦与奥布赖恩金矿山的块金时, 亦发现金的成色与深度具有相似的关系: 地表~500m, 金的成色为 900‰~910‰; 500m~1200m 时, 金的成色为 920‰; 1200m 以下时则为 925‰。

Fisher (1945, 1950) 在研究金的成色后认为, (1) 浅部低温条件下形成的矿脉中金的成色为 500‰~700‰, 其中浅部 (低温带) 矿床中金的成色为 500‰左右, 较深部 (次中温带) 为 700‰左右 (若矿床缺 Ag 时则不存在此规律); (2) 中深中温带矿床金的成色为 750~900‰ (贫 Ag 区为 850~870‰); (3) 深部高温带金的成色为 800‰以上 (无论是否含 Ag)。

砂金的成色还可指示其搬运距离。Fisher (1945, 1950) 在研究南非砾岩型金矿床时发现, 原生矿床中金的成色 (平均) 为 915‰, 随着搬运距离越远, 其金的成色具有增高的趋势, 显示金的成色与其距源区距离呈正相关关系。

距源区距离 (km)	<5	5	25	80	>100
金的成色 (‰)	621	951	962	996	998

另外, 由于热效应变化, 也可使金的成色呈规律性变化。如距离热中心或其前缘近的自然金成色较高; 岩浆等侵入体穿过先存的含 Au 矿体时, 靠近岩墙的自然金成色一般较高。

2、黄铁矿成分

1) 利用黄铁矿的含铜量判别含矿岩体、矿床规模

朱炳球等 (1984) 据五个斑岩矿区 85 个黄铁矿样品及冶金地质所、河南地质大队资料研究指出, 黄铁矿的 Cu 量可判别含矿和不含矿岩体。从含铜量分析平均值可见, 含矿岩体黄铁矿中含铜量 >930ppm (一般都超过 1000ppm), 大多是由黄铜矿包裹体造成的; 矿化体铜含量为 300--1300ppm; 无矿岩体为 ≤300ppm。

王继华 (1981) 应用光谱定量分析黄铁矿中 Cu、Mo、Zn、Ag、Ni、Co、Ti、Sr、Mn、Ba 等元素含量后, 以黄铁矿中 Co、Ti 为变量进行了点群分析, 或用 Ti、Co、Ba、Pb (或 Cu、Mo、Ti) 为变量进行判别分析区分含矿与非含矿岩体是, 获得了较好的效果。矿体内黄铁矿中 Co、Mo、Cu、Pb、As 含量很高, Ba 主要出现在钾长石化带。因此, 可采用黄铁矿中 Ba、Co、Mo、Zn、Pb、Ag、As 的空间分布作为 (斑岩) 岩体含矿的标志。

2) 黄铁矿 Co、Ni 含量及 Co/Ni 比值 判断矿床剥蚀深度

一般认为, 可将 Zn、Pb、Ag、As 含量作为判断矿床剥蚀深度: Zn、Pb、Ag、As 在前锋的含量分别为 5000 ppm、4000 ppm、25 ppm 和 18 ppm。据万宏 (1988) 资料, 宁芜玢岩铁矿区马山铁硫矿床中黄铁矿产于三个蚀变带中。黄铁矿 Co 含量及 Co/Ni 比值与温度、深度密切相关。由下部→中部→上部, 黄铁矿的 Co 含量 (ppm) 分别为 810、310 和 150~85; Ni 含量 (ppm) 分别为 130、66 和 50~30; Co/Ni 比值分别为 6.2、4.7 和 3.0~2.0。即深部的成矿温度高, 其 Co、Ni 含量及 Co/Ni 比值相对较高, 因此可根据黄铁矿的这一标志确定矿体位置, 有利于找矿预测。

3) 黄铁矿微量元素确定矿床类型

利用黄铁矿中铜、金含量可推断矿床类型。如斑岩中黄铁矿的 Cu > 1000 ppm, 则表

示其可能属斑岩铜矿；利用金矿化评价点黄铁矿中金的含量来确定其矿化类型。若黄铁矿中含 Au < 0.1 g/t，则表示金矿化远景不佳；若黄铁矿含 Au 为几 g/t，则表示可能属伴生金矿床；若黄铁矿含 Au 达几十 g/t，则表示可能为独立金矿床。

3、磁铁矿成分

1) 磁铁矿判断岩体的含金性

Т К Ш н а и(1981)通过对比研究了前苏联花岗岩类的含金性后认为，磁铁矿中含金性可以判断岩体的含金性：含矿花岗岩体中磁铁矿含 Au 为 18.7 ppb~25.9 ppb；无矿花岗岩体中磁铁矿含 Au 为 7.2 ppb~14.6 ppb。

2) 磁铁矿判别铁矿规模

М К а н т а р(1981)研究了矽卡岩铁矿床中磁铁矿标型后认为，磁铁矿中 TiO₂ 含量可作为判别铁矿规模：大型铁矿床 (> 1×10⁸ t)，其磁铁矿中 TiO₂ 含量为 0.46~52%；中小型铁矿床 (< 1×10⁸ t)，其磁铁矿中几乎不含 TiO₂。

4、岩体化学成分

1) W、Sn 矿化花岗岩的判别

石原舜三等(1982)通过对花岗岩中 F、Cl 含量的研究，提出花岗岩中富 F 是寻找 W、Sn 矿床的标志，富 Cl 则是发现贱金属 (Cu、Pb、Zn) 矿化的标志。我国在总结南岭含 W (Sn) 花岗岩的岩石化学成分特征是：SiO₂>73%，K₂O+Na₂O>8%，Fe³⁺低于花岗岩平均值，Ca 偏低，即富 Si、贫 Fe³⁺、Ca、Ti 等。有人根据 20 个含 W (Sn) 矿与不含矿岩体花岗岩的化学成分进行了判别分析，其判别式为：

$$R=2.991SiO_2-37.185TiO_2+6.153Al_2O_3+2.572Fe_2O_3+1.666FeO+16.65MnO-4.972MgO+4.452CaO+0.383Na_2O+0.175K_2O-26.585P_2O_5$$

判别式界值 R₀=303.5000，矿化岩体 R=309.6317，无矿化岩体 R=297.2248

2) 与花岗岩有关矿床类型的判别

南京大学(1962、1966)研究华南花岗岩类认为，根据花岗岩的化学成分可以判别岩体的含矿性及矿床类型。

含矿性：含矿岩体 原子数 Si > 1250，K+Na > 210

无矿岩体 原子数 Si < 1200，K+Na < 195

矿床类型：含铁矿岩体，富 Na，Al 不饱和，CA=53，σ > 3

含铜矿岩体，富 K，Al 过饱和，CA=55~56，σ = 2~3

含钨矿岩体，富 K，Al 常过饱和，CA=57~61，σ < 2

里特曼指数 σ = (K₂O+Na₂O) / (SiO₂-43)，CA 为钙碱指数

3) 判别基性-超基性岩中矿床类型及矿化规模

吴利仁(1963)在研究我国基性-超基性岩的成矿专属性时认为，岩石中 m/f 值，即 (Mn+Ni)/(Fe²⁺+Fe³⁺+Mn) 比值与矿床类型有关。提出：当 m/f > 6.5 时，与铬铁矿有关；当 m/f=6.5~2 时，与铜镍硫化物矿及铂族元素矿有关；当 m/f=2~0.5 时，则无矿；当 m/f < 0.5 时，与钒钛磁铁矿有关。

利用 Cr₂O₃(%) 平均值和均方差来判断基

表 5-15 判别矿床规模

含矿性	样数	Cr ₂ O ₃ (%)		
		平均值	变化范围	均方差
无矿	40	0.32	0.16~0.45	0.07
矿化	60	0.37	0.20~0.77	0.109
小型	62	0.54	0.08~1.85	0.312
中型	46	0.57	0.04~1.72	0.291
大型	37	0.64	0.15~1.99	0.376

表 5-16 超基性岩含矿性

含矿性	样数	平均含量			
		Cu	Ni	Co	S
“无矿”超基性岩	616	25.9	579	43.9	590
“小矿”超基性岩	91	52.9	842	43.5	1770
“含矿”超基性岩	372	439	1875	83.7	5820

“含矿”指矿量在 5000 吨以上

性-超基性岩中矿床规模(表 5-15)

Cameron 等根据 Cu、Ni、Co、S 的平均含量把加拿大地盾超基性岩分为三类岩体(表 5-16)。

4) 与斑岩型铜矿有关的成矿岩体

国内外有关文献认为与成矿有关的斑岩体均属钙碱性系列(CA=56~61)。我国斑岩铜矿的成矿斑岩体其皮克科指数(CA)为 53~65,即为碱钙性、钙碱性及钙性系列岩石。大型矿床主要与钙碱性岩系有关。我国斑岩铜矿成矿岩体的里特曼指数(σ)均小于 3,如玉龙矿区为 2.47,城门山 1.86,富家坞 2.27,铜矿峪 1.84,白乃庙 1.99,显示钙碱性岩系特征,属正常太平洋型(1.8~3.0)大型矿床为 1.84~2.74。此范围之外的岩体仅与小型矿床或矿化体有关,如闹牛山为 0.93,横塘为 1.69 均为矿点,规模小。

在 K_2O+Na_2O 对 SiO_2 变异图上,我国主要斑岩铜矿成矿岩体分布于强碱质区(I)与碱质区(II),其 $SiO_2/(K_2O+Na_2O)$ 比值为 8.13~9.82。在 FMC 图解上,全分布于低钙质区(II)。

在微量元素方面,成矿岩体中 Cu、Mo、Ag 含量一般都高于维氏值 2~10 倍,而 Pb、Zn、Ni、Co、V 等元素与维氏值大致相当或略为偏高,且成矿岩体 Cu、Mo 含量均高于围岩中的含量。成矿岩体的副矿物多属磁铁矿-磷灰石-石锆石型,且以富含磁铁矿、磷灰石为特征。成矿岩体的磷灰石呈短柱状,常具熔蚀现象,多为氟磷灰石(冶金工业部地质研究所,1984)。

5) 与矽卡岩型铁铜矿有关的成矿岩体

与矽卡岩型 Fe、Cu、Mo 有关的中性岩体,其含矿岩体 K_2O+Na_2O 含量比我国同类岩石平均含量高。据鄂东地区统计,不同矿化类型具有不同的 K_2O+Na_2O 含量: > 9%,单一铁矿床; 9%~8%,以铁为主的铁铜矿床; 8%~7%,以铜为主的铁铜矿床; < 7%,以铜为主的铜钼矿床; 7%~6%,为铜钨矿床。

6) 微量元素作为判别矿床剥蚀深度

(ppm)	Zn	Pb	Ag	As
前锋	5000	4000	25	18
根部	200	160	15	8

4、地化异常

原生地球化学异常按规模大小可分为三类,即地球化学省异常、区域原生异常和局部原生异常。

1) 地球化学省

范围很大,可达数千至数万 km^2 。如印度尼西亚含锡的地球化学省,该处不同时代花岗岩中 Sn 含量大于 40ppm,比花岗岩的平均含量(3ppm)高十几倍,比克拉克值(2 ppm)高二十倍;我国华南稀有金属成矿区各时代花岗岩侵入体中 W、Sn、Be、Nb、Ta 等元素平均含量普遍高于酸性岩的平均含量。通过发现地球化学省可以预测某类矿产的区域分布,对找矿具有战略意义。

2) 区域原生异常

范围在数十至数百 km^2 。这类异常的形成往往与成矿岩体或含矿层位有关。如江西西山钨矿区与成矿有关的花岗岩中 W 的平均含量为酸性岩的 140 倍;川滇地区震旦系灯影组碳酸盐岩中 Pb、Zn 平均含量为碳酸盐岩的 ? 倍。通过发现区域地球化学异常可以对地

层及岩浆岩的含矿性作出评价，以利结合其它控矿因素圈定成矿远景区。

3) 局部原生异常

范围较小，仅零点几至几 km²。通常是矿床或矿体围岩的原生晕，通过与矿化有关原生晕的发现，可能直接找到矿床或矿体。

不同的矿化类型其指示元素组合也不相同。如热液矿床中：钨锡矿床的指示元素 W、Sn、Bi、Mo、Be 组合；铜铅锌矿床则为 Cu、Pb、Zn、Ag、Hg 组合；菱铁矿矿床是 Mn、Ni、Cr、Co、V、Zn 组合。

同一工业类型矿床中不同成因类型矿床的指示元素也不相同。如黄铁矿型铜矿床，其指示元素组合为 Cu、Pb、Zn、Ag、As、B、Mn；热液型铜矿床为 Cu、Pb、Zn、As、Sn；矽卡岩型铜矿床为 Cu、Ag、Bi、Mo、As、Sn；斑岩型铜矿床为 Cu、Mo、Ag、W、Bi、Pb、Zn、Mn。有的只是由间接指示元素组成，如金矿床元素组合常有 As、Sb、Hg、Ag、Pb 等。

4) 局部次生晕异常：可以指示元素次生晕异常和指示元素组合次生晕异常。

指示元素轴向分带序列确定的方法常用的是 C.B.格里戈良算法。计算步骤为：

(1) 计算各中段各指示元素的线金属量（一条测线上各异常元素的含量减去背景值与该点元素控制线长度的乘积）；(2) 将线金属量换算成标准线金属量，即标准化系数是指各指示元素最高含量之间相差的数量级；(3) 计算分带指数 将各中段（含地表）各元素的标准线金属量值分别除以该中段的累加标准线金属量值；(4) 根据分带指数确定各指示元素在分带序列上的位置，各元素、各分带指数最大的元素作为该中段的指示元素。

八、指导选矿（矿石综合利用）

1、确定主成矿元素

主成矿元素有的可以宏观确定，如多金属硫化物矿床、铁的氧化物矿床等。但要确定其具体含量，则须通过样品测试分析。而有的矿床，贵金属及稀散元素矿床，只有通过元素测试才能确定。如发现湖北黄梅铁矿床中的菱铁矿，广西柿竹园钨锡矿床中的白钨矿和四川大水沟碲矿床的碲铋矿。

2、查明伴生有益、有害元素

通过对矿石的化学成分分析，查明该矿床可供利用的有益元素。一般来说，对主成矿元素非常重视，但与之伴生的有益元素却有所忽略。安徽新桥硫铁矿 70 年代黄铁矿十分畅销，后经分析发现含较高的金，重新评价后为一大型伴生金矿床。80 年代已回收黄金，收益可观。四川大铜厂铜矿，过去只能收支平衡，无所赢利，但通过化学成分研究后发现伴生银，从而极大提高该矿的经济效益，且将改变其矿床工业类型。据研究，铜矿床中往往伴生 Au、Ag。一般来说，老地层中的铜矿床伴生 Au，如拉拉铜矿；新地层中铜矿床伴生 Ag，如大铜厂铜矿。铅锌矿矿床中往往伴生 Ag、Cd，且一般方铅矿中富 Ag，闪锌矿中富 Cd。

3、了解有用元素的赋存状态

包头白云鄂博铁矿，过去一直认为是个以含 Ce 为主的 RE-Fe 矿床，RE 矿物主要是氟铈矿、氟碳钙铈矿、独居石、铈磷灰石及少量磷铋矿、含 Sn 易解石和包头石等。从未发现过锶的独立矿物。近段时间通过电子探针对西区含 Sr、Ba 稀土碳酸盐岩脉研究，发现了一大批含锶独立矿物如钙磷锶矿、β 钙磷锶矿、磷锶矿、磷碱土矿等。新的独立锶矿物的

发现，对白云鄂博矿具有重要影响。

1) 元素的存在形式：一般来说，元素的存在形式主要有 (1) 独立矿物、(2) 类质同象混入物、(3) 吸附离子或中性分子和 (4) 微细气液包裹体。

2) 元素赋存状态的研究方法

对于元素赋存状态研究，目前主要是通过显微镜下观测、电子探针面扫描 (X 射线图像)、相关性分析及元素均值、方差及变化率计算等来研究。

(1) 显微镜研究 显微镜下主要是对独立矿物进行直接观察研究。观察所测矿物的形态、大小及其特征，观察所测矿物与其它矿物之间的相互关系。

(2) 电子探针面扫描 (X 射线图像)

电子探针扫描图象可直接显示元素的分布状况。若元素在矿石中是分散而均匀的，可认为是类质同象混入物状态存在；若以微细包裹体状态存在的元素，则其分布通常是极不均匀的 (呈点或小面积非常富集)。若元素以相对集中的形式出现，则可能为独立矿物，如图 5-30-中 Ag、Sb 元素均以相对集中且以一定形态分布，显示其为独立矿物的特征。

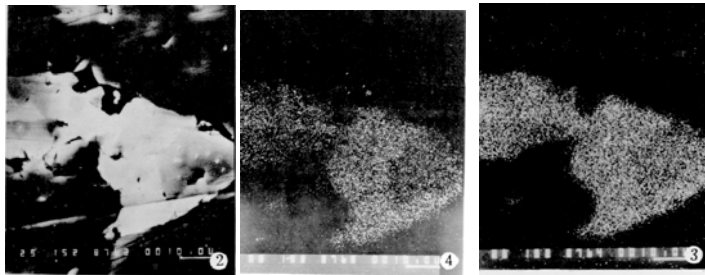


图 5-30 辉锑银矿电子探针面扫描图象

左为形态扫描；中为 Sb 元素特征 X 射线面扫描；右为 Ag 元素特征 X 射线面扫描

(3) 相关分析：对矿石或矿物化学分析数据的处理也可判断元素的赋存状态。如对两元素的分析值进行线性回归分析，若其相关系数高，且相关分析通过检验，则显示两元素分布均匀，可能为类质同象；反之，则可能为独立矿物。

(4) 平均值、标准偏差及变化率

研究两元素的平均值与标准偏差、离散程度和变化系数可以判断元素的存在形式。

首先对要研究的两元素进行统计分析，分别计算两元素各自的平均值和均方差，然后计算两元素的平均值之比和均方差之比。若两比值之差较大时，元素则是以独立矿物形式存在；反之，是以分散状态存在的。如表 5-17 中的闪锌矿平均值比值为 476，而均方差比值为 43，则表明闪锌矿中的银是以独立矿物形式存在的。若平均值比值与均方差比值相近，如表 5-17 铁矿石中比值相近，分别为 259 和 326，表示其为分散状态。

表 5-17 元素的化学分析统计参数

样品名	元素	平均值	均方差	平均值 比值	均方差 比值	变化 系数	变化率 (%)	矿产地
铁矿石	S	3.126	1.538	259	326	0.492	20.	塔东铁矿
	Co	0.0078	0.0048			0.615		
闪锌矿	Zn	56.16	2.15	476	43	0.038	91.	孟恩铅锌矿
	Ag	0.118	0.05			0.424		

根据计算两元素各自的变化率大小，也可进行推断。若计算变化率大于 80%，则可能以独立矿物形式存在；反之，则为分散状态。如表 5-17 铁矿石中不仅 S、Co 含量的平均值之比和均方差之比相近，且其变化率小 (20%)，故 Co 是以分散状态存在于铁矿石之中。

思考与作业

- 1、常微量元素测试的一般方法。
- 2、常微量元素在矿床研究中的主要应用。
- 3、利用岩石的常量元素分析数据，计算各类参数及标准矿物；计算岩矿石的微量元素有关参数，并作成因或物源图解，或蛛网图等。
- 4、利用矿物的常量元素分析数据，计算矿物的晶体化学式；计算金的成色。
- 5、计算元素数据组的平均值、标准偏差、变化系数及变化率。
- 6、计算两元素的相关系数，拟合二元一次线性方程式，并进行检验。
- 7、试作因子分析和简易聚类分析，并作地质解释。

第六章 稀土元素

第一节 稀土元素及其测试方法

一、稀土元素及用途

1、稀土元素

1) 稀土元素含义

稀土元素是指门捷列夫元素周期表从 57 号到 71 号的镧系 15 个元素：

La Ce Pr Nd Pm Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu
镧 铈 镨 钕 钷 钐 铕 钆 铽 镝 铥 铒 铥 镱 镱

由于这些元素在地壳中含量较少或呈分散状态难以被提取，且其氧化物多呈土状、不溶于水，故称其为稀土元素。有人认为稀土元素应当包括与镧系化学性质相近的原子序数为 39 的钇（Y），还有人认为应当包含原子序数为 21 的钪（Sc）。

2) 稀土元素分组

稀土元素的分组方法有多种，最常见的有二分法和三分法两种

（1）二分法，即将稀土元素分为轻稀土元素（LREE）和重稀土元素（HREE）

LREE: La~Eu, 即 La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu；有的称为 ΣCe ；

HREE: Gd~Lu, 即 Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu；有的加上 Y, 称为 ΣY 。

（2）三分法，即将稀土元素分为轻稀土元素（LREE）、中稀土元素（MREE）、重稀土元素（HREE）。

LREE: La~Nd, 即 La、Ce、Pr、Nd

MREE: Sm~Ho, 即 Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho

HREE: Er~Lu, 即 Er、Tm、Yb、Lu

2、用途

稀土元素的用途很广,主要有 1) 原子能工业中作为控制、结构与减速材料及用于压力水反应堆等；2) 冶金工业中作为合金的添加剂、还原剂和脱氧、脱硫剂；3) 航空航天工业中，由于含稀土的银镁合金质轻坚硬，是飞机、导弹、火箭的良好结构材料；4) 稀土与钴的合金制造的新型永磁体用于行波管及各种微波器材、高频管、电子控制天线、原子钟、航空及宇航仪自检系统；一些稀土元素的同位素具有放射性，用于探伤、医疗和科研，如钷和铷同位素用于制造微型原子电池（如高空或洋底测量用半导体仪表、精密助听器等的电源）；铥同位素用于制造手提式 X 光机；铈、钕、铒和铥的氧化物用于玻璃着色与脱色；氧化铈用于平板玻璃和显象管荧光屏抛光粉；钇、铽、铕等用于制造新式电子计算机中存储数码的记忆装置；铈、钕的氧化物用于制造彩色电视与高强度照明用的红色荧光粉；氧化镧用于高级照相镜头；镨黄用于陶瓷工业；几乎所有稀土金属都可以作为激光材料，其中最重要的是钕，如钕-钇石榴石激光器是目前外科手术中所用的标准固体激光器；稀土还可以作助染剂用于毛线、纯毛提花毯、精纺丝毛织品的染色，还可作为助鞣剂；合理施工稀土“微肥”可提高农作物的产量和品质。

稀土元素在矿床研究中的应用仍处于开拓、积累性阶段。国外从 20 世纪 60 年代开始研究稀土元素的丰度和分配，由于稀土元素是一个特殊的“元素族”，不同地质环境形成的稀土总量及各个元素含量均不尽相同，其运动规律和组合规律是一定地质与物理化学条件的反映。因此，可以把稀土元素作为成岩成矿地球化学作用的“指示剂”，或“示踪剂”，用以探讨矿床成因、判断赋矿岩石形成的构造背景及物质来源，确定成岩成矿地质时代和分析地壳演化历史及矿产形成过程。

二、测试方法及样品

稀土元素的分析方法很多，主要有等离子体光谱法、中子活化法、同位素稀释质谱法、火花源质谱仪法、X 荧光光谱法、催化极谱法、湿化学分析法、原子吸收光谱法、等离子质谱法和电子探针法等。目前国外主要采用中子活化法，其次为同位素稀释质谱法和火花源质谱法；国内主要采用等离子体光谱法、中子活化法和 X 荧光光谱法。

1、等离子体光谱法（ICP）

等离子体光谱法全称为电感耦合等离子体原子发射光谱分析（Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrography，简称 ICP），是一种以电感耦合等离子体为激发光源的发光分析方法。由于该光源温度高（4000~10000℃），激发能量大，因而分析灵敏度很高。因此，多数人认为这种方法是对溶液试样同时进行多元素分析的最佳方法。

1) 样品：-200 目，

2) 多元素（16 个）分析，可达 ppb 级。

2、中子活化法（NAA）

中子活化法（Neutron Activation Analysis，简称 NAA）是以原子核反映为依据的分析方法，即在反应堆里利用中子照射使待测组分活化，放射出 γ 射线，用能谱测定其放射强度，并与标样进行对比，从而进行定量分析。这种方法分析精度较高。

1) 样品：-200 目或微粒，

2) 可测 Au、Ag、Co、Ni 等 33 个元素，其中稀土元素一般只测 8 个（La、Ce、Nd、Sm、Eu、Gd、Yb、Lu）元素，也可以全测 15 个元素。但不能测 Cu、Pb、S 等。

3、同位素稀释质谱法（IDMS）

同位素稀释质谱法（Isotope Dilution Mass Spectrometry）是在待测样品中加入一定量的已知同位素组成的稀释剂，均匀地将待测样品混合，用质谱计测定混合物的组成。其精度、灵敏度高。能测定 10 个稀土元素。一般在对样品进行 Sm-Nd 同位素测年时可兼测其稀土元素含量。

1) 样品：-200 目，

2) 能测 10 个稀土元素（La、Ce、Nd、Sm、Eu、Gd、Dy、Er、Yb、Lu），ppb 级（检测下限一般可达 $10^{-3} \sim 10^{-4}$ ppm）。可在测 Sm-Nd 同位素时兼测

4、火花源质谱仪法（SSMS）。

火花源质谱仪法（Spark Source Mass Spectrometry，简称 SSMS）是直接对固体样品中性质相近的元素同时进行的一种分析方法。

1) 样品：固体样，用量少，一般为 50~400 mg；

2) 可测 15 个稀土元素，测定下限为 0.x ppm 级，尤其适用于月岩、陨石等等样品的测定

5、X 荧光光谱法 (XRFP)

X 荧光光谱法 (X-ray Fluorescence Spectrometry, 简称 XRFP) 是利用物质在吸收能量较大的 X 射线后发出的荧光辐射来对元素进行定量分析的一种方法。60 年代这种方法是测定稀土元素唯一有效的方法。目前大多采用等离子体光谱法和中子活化法。这种方法可直接对固体样品进行测试, 不破坏样品。

- 1) 样品: 固体样, 用量少, 一般为 0.1~2.0g;
- 2) 检测下限一般为 10~20ppm。

第二节 稀土元素表示法

稀土元素的表示可分为两大类, 即 1) 稀土参数如稀土元素总量 (ΣREE)、稀土元素比值 (如 La/Yb)、稀土元素标准化参数 (如 $(\text{La/Yb})_N$)、稀土元素异常系数 (如 δEu); 2) 稀土元素图解如标准化稀土元素分布模式 (或型式)、三角图解、稀土元素参数图解。

一、稀土参数

1、稀土元素总量、分量及轻重稀土比值

一般欧美国家稀土元素指 15 个 (不含 Y), 其总含量用 “ ΣREE ” 表示, 其中轻稀土元素 (La~Eu) 含量用 “LREE” 表示, 重稀土 (Gd~Lu) 含量用 “HREE” 表示, 轻重稀土元素含量比值用 “LREE/HREE” 表示。前苏联地区稀土元素一般采用 16 个 (含 Y) 元素, 其总含量用 “TR” 表示, 其中轻稀土元素 (La~Eu) 含量用 “ ΣCe ” 表示, 故又称铈组稀土含量; 重稀土 (Gd~Lu+Y) 含量用 “ ΣY ” 表示, 故又称钇组稀土含量; 轻重稀土元素含量比值用 “ $\Sigma \text{Ce}/\Sigma \text{Y}$ ” 表示。

ΣREE 是稀土元素地球化学中的一个重要参数, 它能明显反映各类岩石的特征。如岩浆岩中一般基性岩石中较低, 而酸性岩中较高。沉积岩中碳酸盐岩石的稀土总量较低, 而在砂岩、页岩中较高。LREE/HREE 或 $\Sigma \text{Ce}/\Sigma \text{Y}$ 也是稀土元素地球化学中的一个重要参数, 它能全面反映稀土元素的分馏程度, 即轻稀土元素的亏损与富集。若其比值大于 1, 则表示轻稀土元素相对于重稀土元素富集; 反之, 则轻稀土元素相对亏损。

2、稀土元素含量比值

稀土元素可组合成许多元素对的比值, 可以是轻稀土元素中某一稀土元素与重稀土元素中某一稀土元素之比值; 也可以是轻、重稀土元素之间的比值。本文仅介绍常用的几对稀土元素比值。如 La/Yb 、 Ce/Yb 、 La/Lu 、 La/Sm 、 Gd/Yb 、 Sm/Nd 、 Eu/Sm 等。

(1) La/Yb 、 Ce/Yb 、 La/Lu

三组比值分别为镧系元素中第一元素与倒数第二元素、第二元素与倒数第二元素、第一元素与末尾元素含量之比, 是反映稀土元素分馏程度的重要参数。但由于通常样品 Lu 含量较低不易测准, 因而常用 La/Yb 、 Ce/Yb 。

(2) La/Sm 、 Gd/Yb

La/Sm 为轻稀土元素内部比值, 可以反映轻稀土元素之间的分馏程度; La/Sm 比值越大, 表明轻稀土元素富集程度越高。

Gd/Yb 为重稀土元素内部比值，可以反映重稀土元素之间的分馏程度，Gd/Yb 比值越小，表明重稀土元素富集程度越高

(3) Sm/Nd、Eu/Sm

Nd、Sm、Eu 均为轻稀土元素，Sm/Nd 比值是反映稀土元素分馏程度的重要参数之一，某种程度上可与 $\Sigma Ce / \Sigma Y$ 相当，常用于判断物质来源。

Eu/Sm 比值常用于判断铕异常，如 $Eu/Sm > 0.35$ 为正铕异常； $Eu/Sm < 0.35$ 为负铕异常， $Eu/Sm \approx 0.35$ ，则为无铕异常。同时，还可作为成因探讨的一个依据。

3、标准化比值

这类比值是将样品实测值经球粒陨石或北美页岩等稀土元素（表 6-1）标准化后的元素比值。某元素的标准化，即指某稀土元素实测值除以该元素之标准（某球粒陨石或北美页岩平均值）之商。如 La 的球粒陨石标准化值用“ La_N ”表示。若明确为经球粒陨石标准化的比值，则其下角标用 cn，如“ La_{cn} ”表示为经球粒陨石标准化的值。

标准化比值是指两稀土元素标准化值之比，如 La、Yb 两元素的标准化值分别为 La_N 和 Yb_N ，其稀土元素标准化比值为 La_N/Yb_N 习惯写成“ $(La/Yb)_N$ ”。

表 6-1 球粒陨石等地质体内稀土元素的平均含量

序号	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
1	0.32	0.94	0.12	0.60	0.20	0.073	0.31	0.050	0.31	0.073	0.21	0.033	0.19	0.031
2	0.378	0.976	0.138	0.716	0.230	0.0866	0.311	0.0568	0.390	0.0869	0.255	0.0399	0.249	0.0387
3	31.5	66.5	4.9	27.0	5.9	1.18	5.2	0.79	5.8	1.04	3.4	0.50	2.97	0.44
4	0.310	0.808	0.122	0.600	0.195	0.0735	0.259	0.0474	0.322	0.0718	0.210	0.0324	0.209	0.0332
5	0.2347	0.6032	0.0891	0.4524	0.1471	0.0560	0.1966	0.0363	0.2427	0.0556	0.1589	0.2242	0.1625	0.0243

注：1-22 个球粒陨石平均(据 AG.Hermann,1971)；2-里德 6 个球粒陨石平均(Masuda,1973)；3-北美页岩组合样(LA Haskin 等, 1984)；4-推荐值 (WV Boynton,1984)；5- C1 球粒陨石平均(E Anders 等, 1989)

1) $(La/Yb)_N$ 、 $((Ce/Yb)_N)$ 、 $(La/Lu)_N$

各种轻、重稀土元素含量与球粒陨石标准化之比值，可以反映轻稀土元素与重稀土元素的分馏程度及稀土元素标准化分布模式图上分布曲线的倾斜程度。

$(La/Yb)_N > 1$ 曲线为右倾型，表明 LREE 富集；

$(La/Yb)_N \approx 1$ 曲线近水平，属球粒陨石分布类型。如大洋拉斑玄武岩、科马提岩等；

$(La/Yb)_N < 1$ 曲线为左倾型，表明 LREE 亏损。

2) $(La/Sm)_N$

$(La/Sm)_N$ 比 La/Sm 更能反映 LREE 之间的分馏程度， $(La/Sm)_N$ 比值越大，表明 LREE 富集程度越高。

3) $(Gd/Yb)_N$

$(Gd/Yb)_N$ 与 Gd/Yb 一样能反映 HREE 之间的分馏程度， $(Gd/Yb)_N$ 比值越大，表明 HREE 富集程度越高。

4、异常系数

通常将 δEu 、 δCe 、 δY 称为稀土元素的相对异常系数。异常系数可以灵敏地反映某体系内的地球化学状态。在稀土元素地球化学参数中 δEu 、 δCe 具有重要意义。

1) δEu

δEu 为反映铕异常程度的参数。也有用 Eu' 或 Eu/Eu^* 比值来表示。

$$\delta Eu = \frac{Eu_N}{0.5(Sm_N + Gd_N)} \quad (5-1)$$

式中： Eu_N 、 Sm_N 和 Gd_N 分别为该元素的标准化值。据 δEu 值可将铕异常分为三类：

- $\delta Eu > 1$ ，为正铕异常，Eu 富集型；数值越大，表示正铕异常越强；
- $\delta Eu \approx 1$ ，为无铕异常，Eu 平坦型；
- $\delta Eu < 1$ ，为负铕异常，Eu 亏损型；数值越小，表示负铕异常越强。

2) δCe

δCe 为反映 Ce 异常程度的参数。其计算方法及表示与 δEu 相似。

$$\delta Ce = \frac{Ce_N}{0.5(La_N + Pr_N)} \quad (5-2)$$

式中 Ce_N 、 La_N 和 Pr_N 分别为该元素的标准化值。据 δCe 值可将铈异常分为三类：

- $\delta Ce > 1$ ，正铈异常，属 Ce 富集型；
- $\delta Ce \approx 1$ ，为无铈异常，属 Ce 平坦型；
- $\delta Ce < 1$ ，为负铈异常，属 Ce 亏损型。

二、稀土图解

稀土元素图解目前主要有戈尔德施密特图解、米涅耶夫三角图解、增田-科勒尔图解和稀土参数图解等类型。使用较多的是增田-科勒尔图解和稀土参数图解。

1、戈尔德施密特图解

戈尔德施密特最早以岩石或矿物中稀土元素的相对含量（稀土总量为 100% 为基础换算）作纵坐标，原子序数为横坐标来表示稀土分量特征的曲线图解（图 6-1）。由于原子序数为偶数的稀土含量明显地高于相邻奇数的稀土含量，即其分布服从于奥多-哈金斯法则（所谓偶数法则），构成明显的锯齿状曲线。故目前这种图解使用者较少。

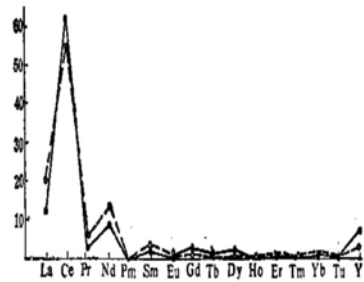


图 6-1 戈尔德施密特图解

2、米涅耶夫图解（三角图解）

米涅耶夫将 15 个稀土元素分为三个组，即 LREE 组（La~Nd）、MREE 组（Sm~Ho）和 HREE 组（Er~Lu）组，并计算各组稀土元素含量的百分含量，然后在三角图解（三端元为 $\Sigma(La \sim Nd)$ 、 $\Sigma(Sm \sim Ho)$ 、 $\Sigma(Er \sim Lu)$ ）上投点（图 6-2）。这种图解可用于研究矿物岩石的稀土元素成分特点及其演化趋势。

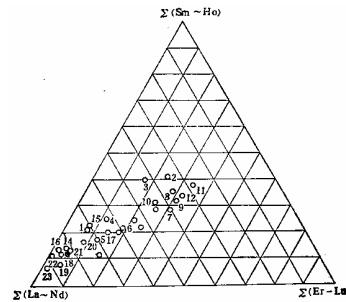


图 6-2 米涅耶夫三角图解

3、增田-科勒尔图解（Masuda-C.D.Coryll）

为了消除稀土元素的奇偶效应，A.增田（1962）和 C.D.科勒尔（1963）提出以球粒陨石中稀土元素平均值为标准将测试样品标准化后，来研究稀土元素的分布模式或型式，且使图解上的曲线变得较为圆滑，如图 6-3。这种图解是以研究样品的稀土元素含量除以球粒陨石稀土含量的比值即标准化值为纵坐标，以从 La→Lu 按原子序数排列为横坐标。这类图解是目前进行稀土元素地球化学研究中应用最广的一种图解。

作图方法：

(1) 将研究样品的各稀土元素标准化, 即各分析值分别除以球粒陨石中相应稀土元素的平均值 (目前多采用 Leady 球粒陨石值或 Hernman 球粒陨石值, 我们采用 C1 球粒陨石值作标准);

(2) 在单轴对数图纸上标出纵坐标为样品的稀土元素含量与球粒陨石 (稀土平均含量) 的比值数; 横坐标按 La-Lu 各序号等距表示其元素符号 (正规作图时应在 Nd 和 Sm 间留出 Pm 的位置);

(3) 将计算的样品稀土元素标准化值在坐标图上投点, 并将其连成折线;

(4) 整饰图件 (如图例、坐标轴名及图名等)。

注意事项:

(1) 选用什么样的地质体内稀土元素平均含量作为标准进行标准化这是需要重视的。过去人们通常采用 Hernman 球粒陨石值, 因为 Leady 球粒陨石值是用质谱同位素稀释法测定的, 数据准确。而 Hernman 值是用中子活化分析的, Ce 含量明显偏高。因此, 要注意负铈异常的解释。国外学者认为 Leady 值普遍偏高, 因此多采用其除以 1.2 后的值来进行标准化。研究沉积岩样品时, 最好采用有关地区的粘土或页岩的稀土元素平均值进行标准化, 更能反映稀土元素的分馏特征。因为沉积粘土或页岩的稀土元素丰度可看作是地壳的丰度值。通常人们引用的是哈金斯测定的北美页岩 40 个样品的稀土元素平均值, 或采用 A 罗诺夫等测定的俄罗斯敌台粘土的稀土元素平均值。

(2) 未检出的 (如中子活化分析仅为 8 个元素), 或因含量低检测不准的稀土元素 (Tb、Ho、Lu 等), 可采用内插法或外推法求出该元素在图解上的位置, Ce、Nd 值内插求 Pr, 可用 Yb 外推求 Lu。由于测试造成的样品球粒陨石标准化稀土元素分布型式明显呈锯齿状时, 亦可采用内插法或外推法进行校正。其内插值我们选用胡云中等 (1985) 对桂北地区地层及锡矿带 500 多个岩石样品进行稀土元素分析结果导出的回归方程。如中子活化内插的 8 个元素值为:

$$\text{Pr}=0.272\text{Nd}-0.040, \quad \text{Gd}=(\text{Tb}-0.001)/0.157, \quad \text{Gd}=(\text{Sm}+0.130)/1.07, \quad \text{Dy}=(\text{Tb}+0.005)/0.177, \\ \text{Ho}=0.214\text{Dy}+0.007, \quad \text{Tm}=0.158\text{Yb}+0.003, \quad \text{Er}=(\text{Tm}+0.001)/0.157, \quad \text{Lu}=0.156\text{Yb}+0.001,$$

使用上述经验公式时, 对有些样品如热带和亚热带地区土壤样品、因受水岩相互作用而具有稀土元素四分组效应的花岗岩样品不能用内插法校正, 因为这种稀土元素的分布不服从球粒陨石标准化后的对数直线规律 (陈德潜等, 1990)。

4、稀土参数图解

利用稀土参数所作图解很多, 常见的有利用稀土元素比值、稀土总量-比值、标准化比值、异常系数等参数进行作图。

1) 稀土元素比值

Treuil & Joron(1975)提出用于区别部分熔融与分离结晶作用的 La/Sm-La 图解(图 6-4); P.莫勒等 (1980) 提出了用于区别岩浆成因的碳酸岩与沉积成因碳酸盐岩的 Yb/Ca-Yb/La 图解 (图 6-5)。

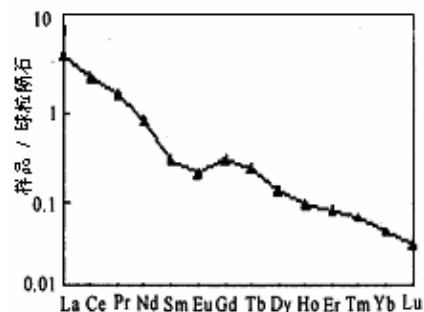


图 6-3 增田-科勒尔图解

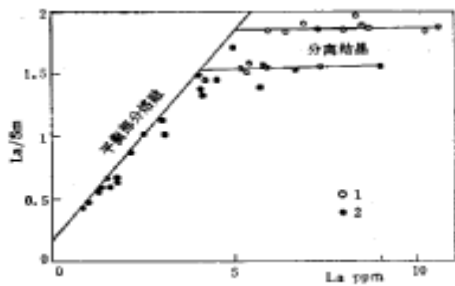


图 6-4 La/Sm - La 图解 (M.Trenil & J.M.Joron(1975))
1-冰岛及其附近样品; 2-雷克詹斯洋脊样品

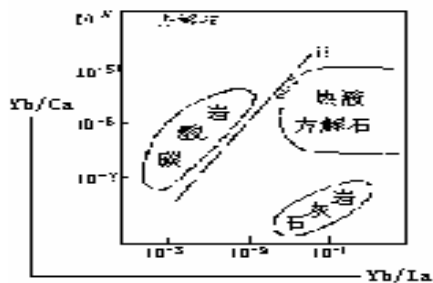


图 6-5 Yb/Ca-Yb/La 图解(P.Meller et al, 1980)
AB 线为区别岩浆成因碳酸岩与沉积石灰岩的界线

2) 稀土比值对稀土总量或含量图解

C.J Allegre (1974) 提出了用于区别不同类型玄武岩、花岗岩和碳酸岩的 La/Yb-REE 图解; IO A 巴拉索夫 (1976) 提出了用于区分角闪岩和各类沉积岩的 La/Yb-REE 图解; 弗莱谢尔 (1965) 根据不同类型岩石中 200 多个独居石样品的分析成果提出了用于区别不同类型岩石中独居石的 La/Nd-Σ(La+Ce+Pr)图解。

3、标准化稀土比值图解

江博明 (1981) 通过对澳大利亚太古代花岗片麻岩的稀土元素研究, 提出用于区分花岗片麻岩成因的(La/Sm)_N-Sm_N 图解、(La/Yb)_N-Yb_N 图解及 R S 索恩普等根据北智利安第斯山安山岩稀土元素的某些标准化值来讨论安山岩成因的 Yb_N-Ce_N 图解。江博明 (1981) 通过对澳大利亚太古代花岗片麻岩的稀土元素研究, 提出用于区分花岗片麻岩成因的。

4、异常系数与稀土总量或标准化比值图解

赵振华 (1982) 根据花岗岩类、片麻岩类稀土元素提出了用于鉴定不同成岩物质的δEu-ΣREE 图解 (图 6-6); 王中刚等 (1985) 根据不同产状岩浆岩中副矿物磷灰石的稀土元素含量提出了用于区别不同产状和成因的磷灰石的 (La/Yb) -δEu 图解 (图 6-7)。

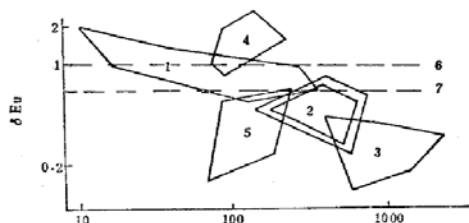


图 6-6 铕在花岗岩类与片麻岩类中的分布
(据赵振华, 1982)

1-花岗岩类的基性变种; 2-花岗岩; 3-碱性花岗岩; 4-片麻岩类基性变种; 5-片麻岩类酸性变种; 6-地幔和地壳相对铕含量; 7-现代沉积的相对铕含量

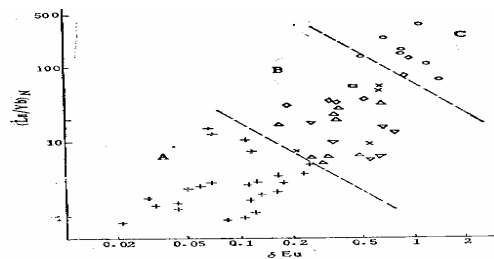


图 6-7 磷灰石的 (La/Yb) -δEu 图解
(据王中刚等, 1985)

A-酸性岩区; B-中性、基性、碱性岩区; C-碳酸岩区。
1-花岗岩; 2-花岗伟晶岩; 3-花岗闪长岩; 闪长岩; 5-辉长岩; 6-碱性岩; 7-金伯利岩

第三节 在矿床研究中的应用

目前，稀土元素在矿床研究中的应用还处于探索阶段，但已初步显示其具有重要的意义。如用稀土元素来判断岩石形成的构造背景，判断岩石成因和研究成岩、成矿物理化学条件，判断岩浆分异及成矿演化，探讨矿床成因及找矿预测，确定成岩成矿年龄等。

一、判断岩石形成的构造背景

1、杂砂岩

M R Bhatia (1985) 通过对澳大利亚古生代不同构造背景的杂砂岩、泥岩的稀土元素研究，提出了不同构造背景沉积盆地杂砂岩的稀土元素参数特征 (表 6-2) 及球粒陨石标准化稀土分布模式 (图 6-8)。

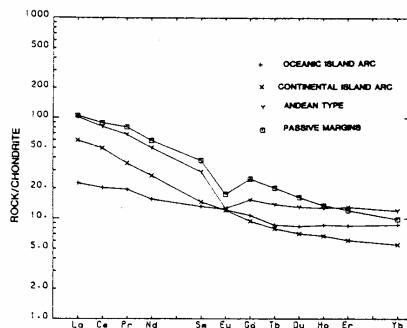


图 6-8 不同构造背景杂砂岩稀土分布模式 (据 Bhatia, 1985)

表 6-2 不同构造背景沉积盆地杂砂岩的稀土参数特征 (据 M.R.Bhatia, 1985)

构造背景	源区类型	样数	La	Ce	ΣREE	La/Yb	La/Yb	ΣLREE / ΣHREE	Eu/Eu*
大洋岛弧	未切割的岩浆弧	9	9±1.7	19±3.7	58±10	4.2±1.3	2.8±0.9	3.8±0.9	1.04±0.11
陆岛弧	切割的岩浆弧	9	27±4.5	59±8.2	146±20	11.03±6±	7.5±2.5	7.7±1.7	0.79±0.13
活动陆缘	抬升的基底	2	37	78	186	12.5	8.5	9.1	0.60
被动陆缘	克拉通内构造高地	2	39	85	210	15.9	10.8	8.5	0.56

$$Eu/Eu^* = (Eu/0.087) / ((Sm/0.231) + (Gd/0.306) / 2)$$

2、硅质岩

Murray et.al (1991) 研究认为，在加里福尼亚弗朗西斯科杂岩中相当于大陆边缘沉积硅质岩的异常系数 δCe 为 0.67~1.35，平均 1.09，轻稀土元素无分异；洋脊平原硅质岩 δCe 为 0.50~0.76，平均值为 0.60，明显轻稀土元素亏损；洋脊及两翼 (0~85 km 内) 硅质岩 δCe 为 0.22~0.38，平均 0.50，明显轻稀土元素亏损。

3、花岗岩

J A Pearce 等 (1984) 提出将花岗岩按其侵入的构造位置划分为四种类型(图 6-9)，即洋中脊花岗岩 (ORG)、火山弧花岗岩 (VAG)、板块内花岗岩 (WPG) 和碰撞带花岗岩 (COLG)。

4、火山岩

Condie (1986) 根据长英质火山岩中稀土元素研究，利用 La/Yb 与 Yb 可判别其形成

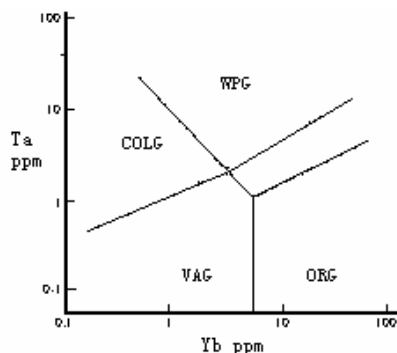


图 6-9 花岗岩的构造分类 (据 Pearce 等, 1984)

ORG-洋中脊花岗岩; VAG-火山弧花岗岩; WPG-板块内花岗岩; COLG- 同构造的碰撞带花岗岩

构造环境属于弧火山岩还是伸展盆地。可利用安山岩 La/Yb 与 Th/Yb ，判别其形成的构造环境。

二、判断岩石成因

1、判断花岗岩类型

关于花岗岩类的成因分类方案较多，但一般认为主要分为 1) 壳型花岗岩类，即由地壳硅铝层物质重熔或混合岩化作用形成的花岗岩，又称 S 型花岗岩 (图 6-10); 2) 壳幔型花岗岩类，即指上地幔或下地壳硅镁层物质的重熔作用形成的花岗岩，又称 MS 型花岗岩 (图 5-11); 3) 碱性花岗岩类，即指物质来源于上地幔或下地壳，以含暗色碱性矿物为特征的花岗岩，又称 A 型花岗岩 (图 6-12); 4) 幔源型花岗岩类，即指物质来源于地幔，又称 M 型花岗岩 (图 6-14); 5) 同熔型花岗岩类，即由火成作用形成的花岗岩，又称 I 型花岗岩 (图 6-13)。由于不同类型花岗岩的物质来源、成岩作用不同，其稀土元素含量亦不相同。因而，也具有不同的稀土分布型式 (图 6-10~14) 和稀土参数。

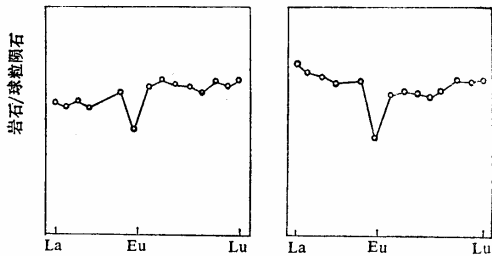


图 6-10 壳源型花岗岩稀土分布型式图 (中科院贵阳地化所, 1979) 左为 701 岩体, 右为 430 岩体

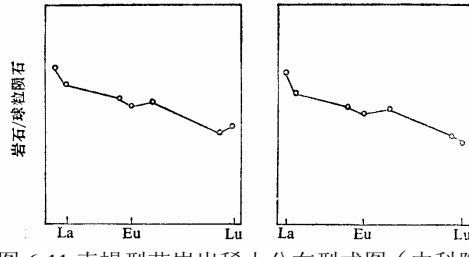


图 6-11 壳幔型花岗岩稀土分布型式图 (中科院贵阳地化所, 1979) 左为许村岩体, 右为慈竹岩体

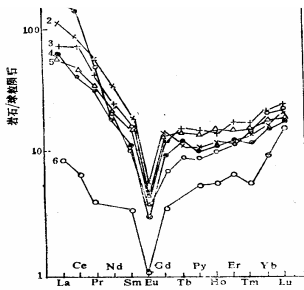


图 6-12 福建碱性花岗岩稀土分布型式图 (洪大卫, 1985)

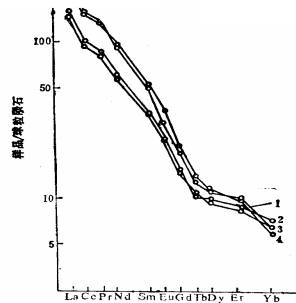


图 6-13 大冶铁矿区内同熔型花岗岩 RE 型式 (裴荣富等, 1985)

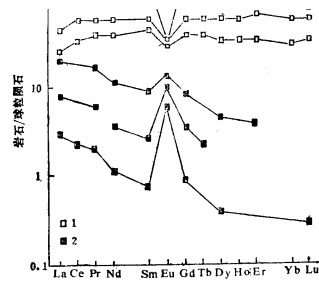


图 6-14 幔源型花岗岩稀土分布型式图 (Pedersen, RB et al.)

Balashov (1976) 根据花岗质岩石的 δEu 与 ΣREE 关系区分不同类型花岗质岩石。王联魁等 (2003) 利用 $La/Yb - \Sigma REE$ 图解区分不同建造和不同系列花岗岩。

2、判断伟晶岩成因

对于伟晶岩的成因主要由费尔斯曼的残余岩浆说和查瓦里茨基的交代说之争。若从稀土元素地球化学特征来判别则是很容易的。由残余岩浆形成的伟晶岩，其稀土元素地球化学特征与母花岗岩浆为继承发展关系。因此，其稀土分布型式相似，Eu 亏损强烈，负铈异常更加明显。交代作用形成的伟晶岩，一般是由深部上来的溶液对原岩进行重结晶与交代作用而形成，则不具备上述特征。

3、碳酸盐类岩石

碳酸岩和碳酸盐岩都是含有碳酸盐矿物达 50% 以上的岩石，但碳酸岩是岩浆岩成因，具有特殊的成矿专属性。Parckh 等（1977）利用方解石 $Yb/Ca-Yb/La$ 成分来划分碳酸盐类岩石。

4、钐同位素初始值 ϵNd

利用岩石钐同位素初始值 ϵNd 亦可判断岩石成因。岩石中 $^{143}Nd/^{144}Nd$ 值偏离球粒陨石均一源越大，其钐同位素初始值 ϵNd 值越大；若与球粒陨石均一源的值相同，则钐同位素初始值 $\epsilon Nd=0$ 。因此，可利用岩石的钐同位素初始值 ϵNd 值来判断物源。若 $\epsilon Nd = 0$ ，表明物质源于原始地幔；若 $\epsilon Nd \geq 0$ ，则表明物质源于地幔（亏损上地幔）；若 $\epsilon Nd < 0$ ，则表明物质源于地壳。其绝对值越小，表示形成的时间越晚；绝对值越大，表示其形成时间越早（徐荣华等，1985）。

5、稀土元素比值

1) Sm/Nd 比值

Sm/Nd 比值也是表征物质来源的一个重要参数。研究表明，源于地幔的岩石其 Sm/Nd 比值为 0.260~0.375，大洋玄武岩 Sm/Nd 比值为 0.234~0.425，壳层花岗岩及各沉积岩的 Sm/Nd 比值一般为 < 0.3 。

6、稀土元素图解

巴拉索夫（1976）根据地槽区角闪岩与各种沉积岩的稀土元素分析数据绘制了 La/Yb-REE 图解

（图 6-15）；C J Allegre 等（1974）根据不同类型岩石的稀土元素分析数据，绘制了区分不同类型的玄武岩、花岗岩和碳酸岩等地球岩石的 La/Yb-REE 图解（图 6-16）。

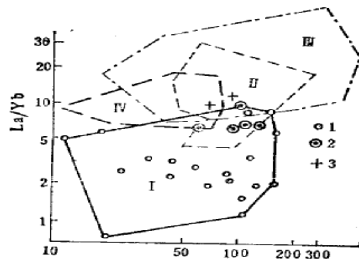


图 6-15 岩石的 La/Yb-REE 图解（巴拉索夫，1976）I-角闪岩区；II-砂质岩和杂砂岩区；III-页岩和泥岩区；IV-碳酸盐类岩石区

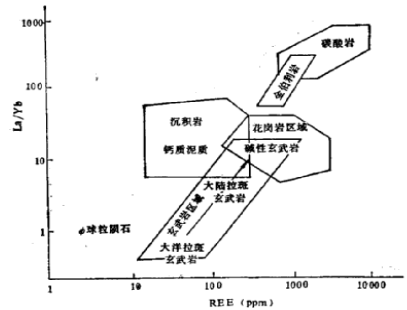


图 6-16 地球岩石的 La/Yb-REE 图解（Allegre C.J et al, 1974）

三、判断岩浆分异、成矿演化

1、表示岩浆的分异程度

岩浆的分异程度实际上是指岩浆分异后所剩残余岩浆的程度，这种分异作用常以分离结晶作用为代表。对于多数岩浆体系而言，斜长石通常是分离结晶的主要矿物相。

1) Eu/Sm 和 δEu

由于 Eu 与斜长石中 Ca 的晶体化学性质相似，故常从熔体中进入斜长石 Ca 的位置而使残余熔浆中 Eu 亏损，从而导致岩石中 Eu/Sm 和 δEu 值降低。而且分异越强 Eu/Sm 和 δEu 值越低。

2) Eu/Sm 比值

Eu/Sm 比值亦可作为区别不同成因岩石的重要参数之一。如大洋橄榄玄武岩的 Eu/Sm

比值为 0.41~0.44，大陆玄武岩为 0.22~0.55，辉长岩为 0.54~0.63，橄辉岩为 0.29~0.34，闪长岩为 0.14~0.20，花岗岩为 0.01~0.17，砂岩为 0.16~0.19，页岩为 0.15~0.29，灰岩为 0.15~0.21，陨石为 0.35。

2、反映部分熔融和分离结晶程度

部分熔融和分离结晶程度可通过参数 Ce_N/Yb_N 比值表示。因为 $D^{REE} < D^{HREE}$ ，在低度部分熔融时，Ce 等轻稀土元素优先进入熔体，使熔体中 Ce_N/Yb_N 比值较大。随熔融程度增加，HREE 也逐渐进入熔体，致使 Ce 等轻稀土元素在熔体中浓度相对降低，故 Ce_N/Yb_N 比值相对减小。同理，若用 Ce_N/Yb_N 比值表示分离结晶作用特征，当分离结晶程度越高时，残余熔体中的 Ce_N/Yb_N 比值就越大。

M.Trenil & J.M.Joron (1975) 根据岩浆岩形成作用中最重要且研究最详细的是部分熔融作用和分离结晶作用及前人对大洋中脊、冰岛及附近岩浆岩样品的稀土元素分析，提出了区别部分熔融与分离结晶的 La/Sm - La 图解 (图 6-4)。分离结晶作用中的 La/Sm 比值基本不变，在图解上冰岛数据点落于水平线附近；而部分熔融作用的 La/Sm 比值随着岩浆演化不断变化，在图解上雷克詹斯洋脊数据点落于斜线附近，部分在水平线上。此图解应用于花岗岩类时，要注意含稀土元素的副矿物 (如磷灰石等)，甚至稀土元素矿物 (如独居石、褐帘石等) 的影响。

部分熔融程度 (F) 可根据稀土元素分配系数及矿物组成百分含量及实测稀土元素量来计算。

$$f = \left(\frac{X_o}{X_i} - D_x \right) / (1 - D_x) \quad (6-3)$$

式中：f 为部分熔融程度；

X_o 为原始岩浆或原岩中稀土元素浓度；

X_i 为残余岩浆或固相中某稀土元素的浓度 (wt%)；

D_x 为某元素的总分配系数 $D_x = \sum D_j X_j$ ，其中 D_j 为 j 类矿物的分配系数， X_j 为 j 类矿物的体积或重量百分比。

如铜官山石英闪长岩岩体主要造岩矿物为斜长石 (Pl 占 8%)、角闪石 (Am 占 12%)、黑云母 (Bi 占 10%)，Sm=6.1ppm；根据岩石学及岩体的氧同位素、锶同位素研究表明，其原岩可能为蚀变了的海相玄武岩，其 Sm 丰度为 5.0 ppm。查分配系数表 $D_{Pl}=0.13$ ， $D_{Am}=3.99$ ， $D_{Bi}=0.058$ 。计算： $D_x = D_{Pl} \cdot X_{Pl} + D_{Am} \cdot X_{Am} + D_{Bi} \cdot X_{Bi}$

$$= 0.13 \times 0.78 + 3.99 \times 0.12 + 0.058 \times 0.10 = 0.586$$

$$F = (Sm \text{ 丰度} / Sm \text{ 实测值} - D_x) / (1 - D_x) = (5.0 / 6.1 - 0.586) / (1 - 0.586) = 0.5644$$

3、轻、中、重稀土三角图解

贵阳地化所 (1979) 在研究 701 岩体的稀土元素时发现，从早期到晚期，REE 成分从富 LREE 向富 MREE 与 HREE 方向演化 (图 6-17)，并清晰地显示出各种造岩矿物与副矿物的 REE 成分特点。作者 (1997) 在研究新疆小热泉子铜矿床稀土元素特征时发现，从沉积作用形成的铜锌矿化到石英脉型到绿泥石岩型矿化，其 REE 从 LREE 富集向 MREE、HREE 富集方向演化。作者 (1997) 根据小青山铜矿床研究，黄铁

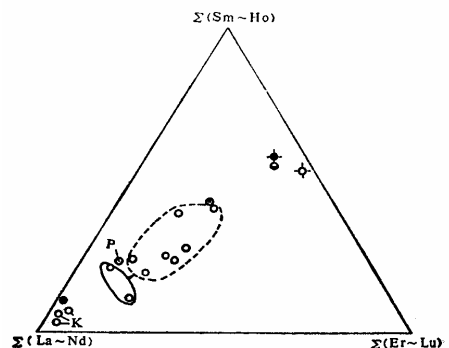


图 6-17 701 岩体中岩石与矿物 REE 配分三角图解 (据中科院贵阳地化所, 1979)

矿、黄铜矿及与之有关的变质岩、石英钠长岩的稀土元素分析资料作出稀土配分三角图解（图 6-18），可以看出小青山铜矿床的形成从早期到晚期，稀土元素成分从富 LRE 向富 MRE 和 HRE 方向演化。

攀枝花铁矿床的稀土元素研究表明，从外围辉长岩、含矿辉长岩到铁矿石、矿物，其稀土元素含量逐渐降低。辉长岩的稀土元素含量明显高于铁矿石的稀土元素含量变化范围（图 6-19）；而磁铁矿的稀土元素含量明显高于黄铁矿的稀土元素含量范围（图 6-20）。在同一矿层中，从下到上，铁矿石的稀土元素含量具有增高的趋势。

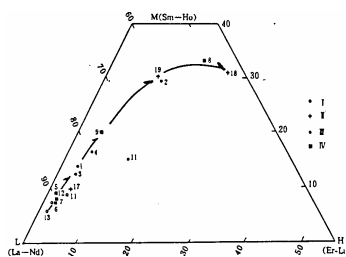


图 6-18 四川小青山铜矿床 REE 配分三角图解

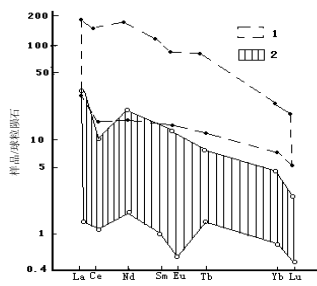


图 6-19 攀枝花铁矿床 REE 图解（据温春齐等，2002）
1-辉长岩；2-铁矿石

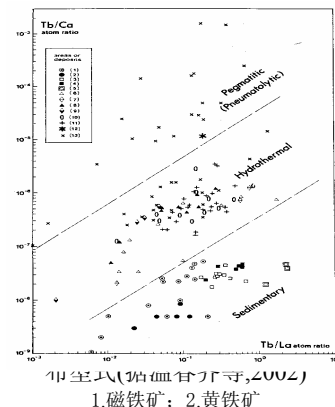


图 6-21 萤石的 Tb/Ca-Tb/La 图解（据 P.Moller et al, 1976）I -伟晶岩（气成）型；II -热液型；III -沉积型

四、探讨矿床成因

1、萤石

P Moller 等（1976）通过对 150 个不同成因萤石样品的观察和稀土元素测试研究，提出了以 Tb/Ca 和 Tb/La（原子比值）两个参数作为划分三类萤石矿床的依据。该比值能充分显示特征的伟晶（气成）的、热液的和沉积的萤石矿床标志。在 Tb/Ca-Tb/La 图解上可分为三个成因区（图 6-21）。通过各种类型矿床的大量调查，证实了这一观点。

2、碳酸盐

Moller 等（1980）根据不同成因碳酸盐的稀土元素研究，发现碳酸岩、热液碳酸盐（方解石）和灰岩中 Yb/Ca 和 Yb/La 比值有明显区别，并作出 Yb/Ca-Yb/La 图解（图 6-5）。将 REE 比值投点以确定含矿碳酸盐的成因。

3、磷灰石

磷灰石的 Yb/La 和 Yb/Ca 比值亦是区别岩浆成因还是沉积成因钙磷酸盐的标志。王中刚等（1985）通过对不同产状和成因的磷灰石稀土元素研究发现， $(La/Yb)_N$ 和 δEu 两个参数可以区别磷灰石的成因及物源区（图 6-22）；碱性岩、碳酸岩中的磷灰石具最大的 $(La/Yb)_N$ 和 δEu 值，花岗岩中这磷灰石的 $(La/Yb)_N$ 和 δEu 值最小。

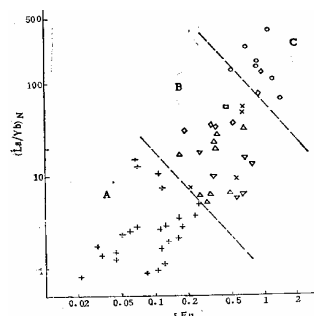


图 6-22 磷灰石的 $(La/Yb)_N$ - δEu 图解（据王中刚等，1985 资料简化）A-酸性岩区；B-中性、基性、碱性岩区；C-碳酸岩区

张绍立等(1985)通过对各地花岗岩类岩石中磷灰石稀土元素研究,发现磷灰石不只是归属一种类型(铈族强选择配分型),还可分为富 LREE 即富 Ce 型 ($\Sigma Ce/\Sigma Y > 1$, 如扬子系列花岗岩)和富 HREE 型即富 ΣY 型 ($\Sigma Ce/\Sigma Y < 1$, 如南岭系列花岗岩)。在 Y-Ce-La 三角图解(图 6-23)中,两个系列十分明显,即南岭型富 Y, 扬子型富 Ce。

4、矿床研究

作者(1997)在研究新疆小热泉子铜矿床和四川小青山铜矿床的稀土元素配分三角图解时认为,它们不仅具有一定的演化规律,而且可以探讨矿床的成因。如小青山铜矿床早期富 LREE, 硫化物与变质岩,尤其是小青山组砂质岩类关系密切,显示物质来源与地层密切相关;晚期富 MREE 和 HREE, 硫化物与石英钠长岩相关,表明其物质来源与石英钠长岩有关。小热泉子铜矿床稀土元素研究发现:1) 喷流沉积闪锌矿与沉积岩及与沉积作用相关的矿石相聚在一起,表明早期沉积成岩作用使矿质初步富集的存在,且次火山岩与之相伴,暗示其可能的亲缘关系;2) 石英脉型硫化物与次火山岩位于同一范围,并与其余岩浆岩相伴,暗示石英脉型硫化物可能与岩浆活动有关;3) 绿泥石岩型硫化物明显贫 LREE 而富 MREE、HREE, 且与岩浆岩无联系。

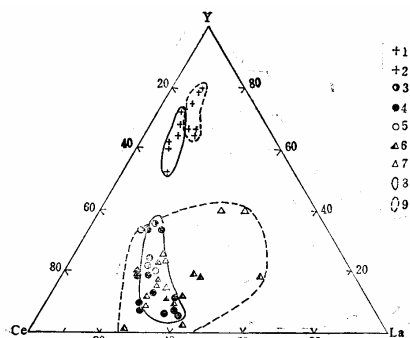


图 6-23 磷灰石 Y-Ce-La 三角图解(据张绍立等, 1985 简化) 1-南岭系列花岗岩中磷灰石; 2-扬子系列花岗岩中磷灰石; 3-扬子系列花岗岩闪长岩中磷灰石; 5 定量分析区域; 5-光谱半定量分析区域

L 约瑟夫和格拉夫()对太古代和奥陶纪的阿尔戈马型铁建造稀土元素研究对比表明,不同时代的铁建造具有相似的稀土元素分布型式,而不同成因类型的铁建造却具有不同的稀土元素分布型式。从而可根据稀土元素分布型式来确定铁建造的成因类型。

五、研究成岩、成矿物理化学条件

稀土元素中 Eu、Ce 是特征的变价元素。在碱性、氧化条件下 $Eu^{2+} \rightarrow Eu^{3+}$; 但在酸性、还原条件下,则变为 Eu^{2+} 。在六次配位情况下, Eu^{2+} 离子半径为 1.17, 与 Sr^{2+} 离子半径 1.18 Å 相近; Eu^{3+} 离子半径为 0.947Å, 介于 Sm^{3+} 离子半径 0.958Å 与 Gd^{3+} 为 0.948Å 之间。由于离子半径相近的元素常具有相似的分配系数,故可用 Sr^{2+} 的分配系数代替 Eu^{2+} 的分配系数,用 Sm^{3+} 与 Gd^{3+} 的分配系数代替 Eu^{3+} 的分配系数。在岩浆作用条件下,地质相内 Eu^{2+} 与 Eu^{3+} 的浓度可反映该地质相形成时的氧化-还原条件。

1、铈的氧化态作为氧逸度计

H 帕奇特等(1980)详细研究了火成岩和变质岩中磷灰石的稀土元素组成后指出,若磷灰石具有明显的负铈异常时,则表明成岩时的氧逸度低。不同矿物具有不同的稀土元素分配系数,斜长石对 Eu 的分配系数远大于其它稀土元素。因此各类岩浆岩中 Eu 异常通常与斜长石的结晶有关。实验表明,不同价态 Eu 在斜长石和岩浆液态之间的分配 T、 f_{O_2} 的函数。

Drake(1975)认为,在氧化条件下,对于 Eu^{2+} 来说,斜长石对 Eu^{3+} 有更大的相容性,故可利用造岩矿物相中的 Eu^{2+}/Eu^{3+} 比值来估算矿物形成时所处的氧逸度条件。通过实验测定斜长石和与之平衡的基质的有关数据并利用回归方程得到其氧逸度计(转引自李昌年,

1992)。并计算了各类岩石的氧逸度值(表 6-3)和绘出氧逸度与 $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ 关系图(图 6-24)。

基质-液相: $\log f_{\text{O}_2} = -4.55(\pm 0.17)\log() - 10.89(\pm 0.19)$ (5-4)

斜长石: $\log f_{\text{O}_2} = -4.60(\pm 0.18)\log(\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}) - 3.86(\pm 0.27)$ (5-5)

由于岩石或矿物中 $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ 含量很难测定, 因此可通过总分配系数计算 $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ 比值。

表 6-3 各类岩石的 $\log f_{\text{O}_2}$ 计算值

岩石类型	$\log f_{\text{O}_2}$ 范围	均值和标准偏差	样数
地球玄武岩	-5.5~-8.0	-7.0±1.0	7
地球安山岩	-3.9~-10.6	-8.1±5.7	5
地球英安岩与流纹英安岩	-6.3~-12.8	-9.1±5.7	10
月球铁质玄武岩	-11.7~-13.9	-12.7±1.4	7
无球粒陨石	-14.3~-16.2		2

据 Drake (1975)

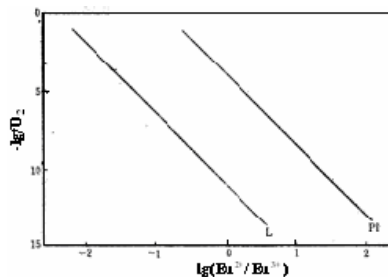


图 6-24 斜长石和熔体 f_{O_2} 与 $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ 关系(据 Drake, 1975)

例: 铜官山石英闪长岩中 $X_{\text{Pl}} = 78\%$, $X_{\text{Am}} = 12\%$, $X_{\text{Bi}} = 10\%$

Sr 分配系数 D_{Sr} $D_{\text{Pl}} = 2.84$, $D_{\text{Am}} =$ $D_{\text{Bi}} = 0.12$

Sm 分配系数 D_{Sm} $D_{\text{Pl}} = 0.13$, $D_{\text{Am}} = 3.99$, $D_{\text{Bi}} = 0.058$

Gd 分配系数 D_{Gd} $D_{\text{Pl}} = 0.090$, $D_{\text{Am}} = 5.48$, $D_{\text{Bi}} = 0.082$

Eu^{3+} 总配分系数 $D_3 = 0.78 \times 0.11 + 0.124 \cdot 735 + 0.1 \times 0.07 = 0.661$

Eu^{2+} 总配分系数 $D_2 = 2.2272$

$D_2 / D_3 = 3.36944$ (1)

$\log(D_2 / D_3) = 0.527558$ (2)

基质: 液相 $\log f_{\text{O}_2} = -13.2904$ $10^{-13.2904}$

斜长石 $\log f_{\text{O}_2} = -6.28677$ $10^{-6.287}$

2、锆在斜长石、单斜辉石和熔体中的分配作为氧逸度计

Sun Ching-OH (1974) 利用洋脊玄武岩样品在实验室测定了不同温度条件下各种氧分压状态时斜长石、单斜辉石和熔体间 Eu 的分配系数, 并计算其与温度、氧逸度之间的函数关系:

斜长石: $\log f_{\text{O}_2} = (2460/T - \lg K_{\text{Eu}}^{\text{Pl/L}} - 3.87) / 0.15$ (6-6)

单斜辉石: $\log f_{\text{O}_2} = (-6350/T - \lg K_{\text{Eu}}^{\text{Cpx/L}} + 4.49) / 0.04$ (6-7)

若岩石中斜长石和单斜辉石是共存的两平衡相, 则利用其分配系数值计算的氧分压值是吻合的。斜长石和熔体间 Eu 分配系数与氧分压、温度、氧逸度之间呈线性关系(图 6-25)。

Drake (1975) 根据 Eu^{2+} 比 Eu^{3+} 优先进入斜长石的特点, 通过大量数据整理, 编制了 1290~1300°C 时不同氧逸度条件下斜长石和基质间锆的分配系数。

上述研究表明, 分配系数值越大其氧逸度值越低。也就是说, 岩石中斜长石牌号越小, 其形成的氧逸度越小。

3、对 $K_{\Sigma\text{FeO,MgO}}^{\text{Oi/L}}$ 为氧逸度的函数

Mysen (1975) 研究了橄榄石和熔体间 $\Sigma\text{FeO,MgO}$ 的分配与氧逸度的关系后, 绘制了 1050°C、1.5Gpa 对 $K_{\Sigma\text{FeO,MgO}}^{\text{Oi/L}}$ 的关系图。若已知岩石中 $K_{\Sigma\text{FeO,MgO}}^{\text{Oi/L}}$ 的分配, 则

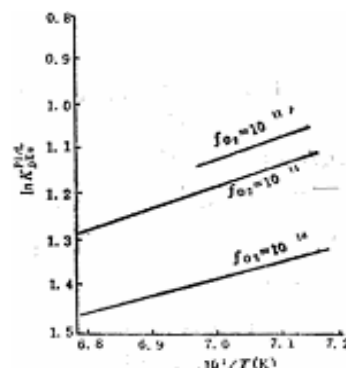


图 6-25 斜长石与熔体间 Eu 分配系数与氧分压、温度关系(据 Sun, 1974)

可得出橄榄石与熔体平衡时的氧逸度条件。

注意，K 值可直接用氧化物的质量百分数计算， $\Sigma \text{FeO} = \text{FeO} + 0.9 \text{Fe}_2\text{O}_3$ 。

六、找矿预测

1、张绍云等（1985）通过研究不同类型花岗岩中磷灰石的稀土元素组成后，提出轻稀土富集的扬子系列花岗岩，有利于寻找 Fe、Cu（Au）、Mo（W）等玢岩型、斑岩型和矽卡岩型矿床；重稀土富集的南岭系列花岗岩中可以寻找 REE、Nb、Ta、W、Sn 等矿床。

2、葛宗铁在研究鄂东南花岗岩中稀土元素特征时指出， $\Sigma \text{Ce}/\Sigma \text{Y}$ 与矿化关系密切。凡是与 Cu 有关的（Cu-Mo、Cu-Fe、Cu-W-Mo）岩体，一般 $\Sigma \text{Ce}/\Sigma \text{Y} > 7$ ；而只与铁矿化或仅铜钼矿化有关的岩体，其 $\Sigma \text{Ce}/\Sigma \text{Y} < 7$ ，一般为 5 左右。

3、杨超群（）在总结了华南 20 多个花岗岩体的稀土元素组成后指出，与贫硫化物石英脉型钨锡矿床有关的花岗岩，其稀土元素组成特征：稀土总量 ΣREE 为 278.62 ppm，变化范围为 182.33~383.09 ppm；轻、重稀土分量比值 $\Sigma \text{Ce}/\Sigma \text{Y}$ 为 0.78，变化范围为 0.2~3.64；铕异常系数 δEu 为 0.1，变化范围为 0.1~0.38，明显负铕异常；REE 分布型式为近于对称的“V”字形。而与富硫化物的锡多金属矿床有关的花岗岩，其稀土元素组成特征：稀土总量 ΣREE 平均值相近为 262.73 ppm，但变化范围大（101.3~666.48 ppm）；轻、重稀土分量比值 $\Sigma \text{Ce}/\Sigma \text{Y}$ 为 3.08，变化范围为 0.78~8.80，轻稀土相对富集；铕异常系数 δEu 为 0.2，变化范围为 0.04~0.51，属铕亏损型；REE 分布型式为右倾式，中等负铕异常曲线。

七、确定成岩成矿年龄

从二十世纪七十年代开始利用稀土元素 Sm-Nd 同位素测定地质年龄。根据 ^{147}Sm 经衰变成 ^{143}Nd 的多少来计算岩石或矿物的年龄。其衰变常数是现有地质年龄测定法中最小者为 $0.54 \times 10^{-12}/\text{a}$ ，也是唯一的母体与子体属同系元素的一个衰变系列，即 Sm-Nd 法测年。由于 Sm 与 Nd 的离子半径和化学性质很相似，使放射成因子体 ^{143}Nd 形成后很自然地继承母体在晶格中的位置而不易逃逸，且 Sm、Nd 抗变质能力很强，因而 Sm-Nd 法比 Rb-Sr 法、U-Pb 法具有更独特的优点，它可以测定变质作用之前的岩石或矿物形成时间，有效地用来测定古老岩石的年龄。

思考与作业

- 1、稀土元素及其用途、稀土元素的分组。
- 2、计算稀土元素有关参数（注意中子活化法测试结果的内插值和外推值）。
- 3、计算稀土元素球粒标准化值（注意标准的选择）。
- 4、作标准化稀土元素分布型式（或配分模式）图。
- 5、稀土元素在矿床研究中的应用（地质解释）。

第七章 矿物包裹体

第一节 概述

一、有关概念

1、包裹体 (Inclusion)

包裹体,有的简称为包体。包体是指矿物形成过程中被捕获的成矿介质。它相当完整地记录了矿物形成的条件和历史,是矿物最重要的标型特征之一,可作为译解成矿作用,特别是内生成矿作用的密码(何知礼,1982)。

2、流体包裹体 (Fluid inclusion)

流体包裹体是指成岩成矿溶液(含气液的流体或硅酸盐熔融体)在矿物结晶生成过程中被捕获在矿物晶体缺陷或空穴、晶格空位、位错及微裂隙中至今还在主矿物中完好封存并与主矿物有着相界限的那一部分物质。所谓流体包裹体与主矿物之间的相界限是指目前看到的包裹体外形轮廓线。

二、矿物包裹体分类

1、按物理状态分类

1) 耶尔马可夫分类 1950年耶尔马可夫提出一个简单分类,即(1)固态包裹体:来源于火成作用,其被捕获时成矿介质为岩浆熔体,均化后恢复到熔体状态。一般可分为晶质固体包裹体和非晶质固体包裹体。(2)气态包裹体:主要见于一些气成矿物和气液矿物内,常见于伟晶岩、云英岩、矽卡岩及碳酸岩中。一般可分为气相包裹体和气-液相包裹体。(3)液态包裹体:来源于热液,主要见于一般热液矿床或与热液活动有关的其它矿床中。一般可分为真水溶液包裹体、胶体水溶液包裹体和含碳酸的水溶液包裹体。

2) 武内寿久称分类 武内寿久称和今井秀喜在研究日本一些酸性火成岩中包裹体后,将其分为两大类,即玻璃包裹体和气液包裹体。玻璃包裹体又分为(1)单相玻璃包裹体、(2)两相玻璃包裹体(由玻璃+气泡组成)、(3)多相玻璃包裹体(由玻璃+气泡+其它固体组成)和(4)去玻化包裹体;气液包裹体又分为(1)气态包裹体(两相低密度包裹体,均化到气相)、(2)液态包裹体(两相高密度包裹体,均化到液相)、(3)多相包裹体(含有固相的气-液包裹体)、(4)高盐度包裹体(含石盐子矿物)。

3) 卢焕章等分类

卢焕章等(1990)根据我国包裹体研究的具体情况,并参考国外近年来的研究成果,提出按物理状态包裹体分为流体包裹体和岩浆包裹体两大类。其中流体包裹体又分为纯液体包裹体、纯气体包裹体、液体包裹体、气体包裹体、含子矿物包裹体、含液体CO₂包裹体和含有机质包裹体;岩浆包裹体又分为玻璃质熔融包裹体、流体包裹体和结晶质包裹体。

(1) 流体包裹体

① 纯液体包裹体(1相),在室温下为单液相包裹体。通常上在较低温度或冷水条件

下从均匀流体中形成的。

② 纯气体包裹体 (1 相), 在室温下为单气相包裹体。通常是在火山喷气、气成条件或沸腾条件下形成。

③ 液体包裹体 (2 相), 液相占整个包裹体体积 50%以上, 均一到液相。主要是含液相和一个小气泡的包裹体。所谓充填度是指流体包裹体中液相体积与包裹体总体积之比的百分数。这类包裹体是分布最广的、几乎在各种地质环境中均可见到的包裹体。

④ 气体包裹体 (2 相), 气相占整个包裹体体积 50%以上, 即含有一个较大气泡和少量液相 (充填度小于 50%), 加热时均一到气相。这类包裹体在岩浆热液、伟晶-气成热液矿床尤其是在斑岩型矿床中常见。

⑤ 含子矿物包裹体 (≥ 3 相), 通常有液相、气相和子矿物组成。最常见的主矿物是石盐 (NaCl)、钾盐 (如 KCl), 次为硬石膏、赤铁矿、萤石、方解石和石英等,

⑥ 含液体 CO_2 包裹体 (≥ 3 相), 从包裹体中心向外, 由气相 $\text{CO}_2(\text{V}_{\text{CO}_2})$ 、液相 $\text{CO}_2(\text{L}_{\text{CO}_2})$ 和含盐水溶液 (L) 组成。加热时, 在 31.1°C (临界温度) 发生临界均一。

⑦ 含有有机质包裹体 (≥ 3 相), 除液相或气相外, 尚含有有机质, 如气态甲烷、固体沥青、液体石油和高分子碳氢化合物等。有时包裹体可全由有机质组成。

(2) 岩浆包裹体

① 玻璃质熔融包裹体 (≥ 2 相), 由玻璃质+气孔组成, 有时见少量结晶质;

② 流体熔融包裹体 (≥ 3 相), 由气体+气泡+结晶质组成, 有时有玻璃质;

③ 结晶质熔融包裹体 (≥ 3 相), 主要由结晶质+气泡组成。

2、按成因分类:

1) 何知礼 (1982) 按成因将包裹体分为三类, (1) 原生包裹体, 即矿物形成时被捕获的包裹体; (2) 假次生包裹体, 即介于原生与次生包裹体之间的过渡类型, 也属原生包裹体; 和 (3) 次生包裹体, 即在矿物形成之后捕获后期成矿介质并密封起来形成的包裹体。

2) 卢焕章等 (1990) 按成因将包裹体分为四类, 即 (1) 原生包裹体 (与主矿物同时形成, 包括岩浆包裹体和流体包裹体)、(2) 假次生包裹体 (位于主矿物裂隙中, 与主矿物同时形成包括流体包裹体和岩浆包裹体)、(3) 次生包裹体 (位于主矿物裂隙中, 晚于主矿物同时形成包括流体包裹体和岩浆包裹体) 和 (4) 变生包裹体 (变质作用期间形成, 主要是流体包裹体)。

3) 张文淮等 (1993) 将包裹体分为四类, 即 (1) 原生包裹体 (与主矿物同时形成)、(2) 次生包裹体 (主矿物之后形成, 分布在主矿物裂隙中切穿主矿物颗粒)、(3) 假次生包裹体 (与主矿物同时形成, 分布于主矿物裂隙中) 和 (4) 变生包裹体 (变质作用形成)。

3、按成因、状态和成分分类

矿物中的包裹体, 按物理状态分类, 有的较简明但似乎过于简单, 且只包括正常成因包裹体。因此, 何知礼 (1982) 提出首先将自然界包裹体按成因分为正常包裹体和异常包裹体两大类, 然后再细分若干个亚类。

1) 正常包裹体

(1) 固态包裹体

① 晶质包裹体, 可作为侵入岩矿物特征;

② 非晶质 (玻璃) 包裹体, 可作为喷出岩或某些浅成岩体矿物特征。

(2) 气态包裹体 为两相低密度气-液包裹体, 可作为气成矿物特征。

- (3) 液态包裹体 系两相高密度气-液包裹体，可作为热液矿物特征。
- (4) 纯液态包裹体 即单相液态包裹体，可作为冷水沉积或低于 50℃温水沉积矿物特征。
- (5) 多相包裹体 系含固、液、气三相的包裹体，常见于内生矿物中。
- (6) 高盐度包裹体 在室温下，包裹体中可见到石盐子矿物。
- (7) CO₂ 包裹体 在低于临界温度下，常见到三相流体，即水溶液、液态 CO₂ 和气态 CO₂。
- (8) 有机质包裹体 在室温下，气液包裹体中含石油和（或）其它有机质（如甲烷、乙烷、沥青等）包裹体。

2) 异常包裹体:

异常包裹体虽不能作为译解成矿作用的密码,但可以探讨在异常情况下包裹体的成因。自然界的异常包裹体按照成因可分为物理成因包裹体和化学成因包裹体。

(1) 物理成因的包裹体(又可分为天然物理作用和人为物理作用,但主要是研究前者)按其生成顺序可分为同生、次同生和后生异常包裹体三类。

①同生异常包裹体:如罕见的假气态包裹体实质上是一种空心或“真空”包裹体,是在结晶生长过程中形成的空洞,不应视为气态包裹体。

②次同生异常包裹体:如正常气-液包裹体因温度下降而产生均匀分裂所形成的不同气-液比的异常包裹体,所谓“卡脖子”包裹体。当晶体受到机械应力影响发生愈合裂隙微张,而使成矿介质达到生长晶体表面时贯入形成所谓重装包裹体。

③后生异常包裹体:因天然过冷作用使原热液包裹体结冰致使包裹体发生爆裂形成异常包裹体,或是由于过热作用(如侵入的岩浆影响)使原包裹体遭受超过其形成温度而发生爆裂。

(2) 化学成因的包裹体

①化学分解作用形成的包裹体:如钟乳石和石笋中的气-液包裹体是在常温常压下通过化学作用形成的。这种包裹体不能用加热过程中得出的均化温度及爆裂法测得的爆裂温度来代表其形成温度。

②非均匀母液形成的包裹体:又称为不混溶包裹体。即晶体在非均匀的流体如液体中存在有石油液滴或水溶液这类气泡,则容易捕获一种或两种流体而形成这类包裹体。如沸腾包裹体和不混溶包裹体。

第二节 研究内容与方法

一、矿物包裹体的一般特征

研究包裹体的一般特征包括观测矿物中包裹体的形态、大小和颜色,包裹体数量、产状及分布特征,相态、成分、充填度等。

1、偏光显微镜:是研究包裹体最基本的设备之一。最主要是用于研究包裹体的一般特征及各类包裹体的识别。此外,在包裹体测温、测压、测成分时均需使用偏光显微镜。如通常使用的西德莱兹 Orthoplan POL 型、Ortholux II -POL BK 型偏光显微镜。

2、体视显微镜：又称立体显微镜或双目显微镜。主要用于对标本作初步观察，有助于鉴定标本中的矿物类型及标本的均匀度；同时对某些较大的包裹体，有时须在立体显微镜下观测。

3、紫外光显微镜：主要用于某些在紫外光照射下能发出萤光的物质。如碳氢化合物在紫外光的照射下可发出浅白色、浅蓝色、浅绿色或黄橙色萤光。随着有机质演化程度的增强，其萤光颜色由黄、绿色变为蓝、橙色，其强度由强变弱，直至消失。

4、扫描电子显微镜（SEM）：由于有的流体包裹体较小，在普通显微镜下不能详细地观测，因此早期主要用于观测次显微包裹体的粒度、形态和分布；后来当其与X射线显微分析联用后，用于鉴定流体包裹体中的“俘虏矿物”和子矿物。目前国内应用电子显微镜对细微的（ $<1\ \mu\text{m}$ ）包裹体和不透明矿物中包裹体的研究已取得显著效果。扫描电镜分析集中了透射电镜（TEM）的成像能力和电子探针（EPMA）能穿透被测样表面的优点。目前，能散光谱（EDS）的SEM已成为分析子矿物的标准方法（Roedder,1990）。Lattanzi等发现含NaCl包裹体的冰点很低（ -70°C ），推测流体中除Na外还有Ca和/或Fe的存在，他们用SEM-EDS证实了这种猜测。Semenko（1992）在自然金的包裹体中观测到富银的自然金立方晶体。Farrow等（1994）用SEM-EDS方法在萨德伯里Cu-Ni硫化物的包裹体里鉴别出多种子矿物，包括NaCl、BaCl₂、CaCl₂、PbCl₂、(Fe, Mn)氯化物、(K,Pb)氯化物等。Cardellach等（1993）在研究西班牙Coll de Pal喀斯特型重晶石矿床时，用SEM-EDS对冻结的包裹体分析，表明流体主要由NaCl和CaCl₂组成，含少量的KCl。

5、红外显微镜：自二十世纪七十年代初期以来，部分不透明矿物在近红外（ $0.8\sim 1.2\mu\text{m}$ ）辐射下所表现出来的透明性，逐渐引起矿物流体包裹体工作者的兴趣。七十年代初，前苏联学者Trufanov等（1973）率先将红外光谱用于不透明矿物流体包裹体测温研究。红外显微镜主要用于研究：（1）不透明矿物内流体包裹体的观察；（2）流体包裹体均一温度测定；（3）不透明矿物与共生透明矿物流体包裹体对比研究。Plumlee（1983）和Campbell（1984）等先后报道在黝铜矿和深色闪锌矿等硫化物和黑钨矿、磁铁矿、铬铁矿等氧化物中发现了流体包裹体。在OLMYPUS BISM-IR红外光波段（ $500\sim 1800\ \text{nm}$ ）观察不透明矿物，如黑色电气石、深色石榴石、黑钨矿及大部分硫化物的流体包裹体。

此外，还有矿相显微镜、图像分析仪、电视显微影象分析仪、高温显微镜、便携式袖珍显微镜等各种用于矿物学研究的显微镜，都可用于矿物包裹体研究。

二、包裹体中可获参数

1、包裹体温度

（1）均一温度：均一法（高温-低温）是流体包裹体测温的基本方法。其均一过程有两相水溶液包裹体中液-气相的均一作用和不混溶的H₂O-CO₂包裹体的均一状态。液相和气相的均一过程有三种模式：

①均一到液体状态（L+V→L） 室温下加热时气相逐渐缩小至最后消失，均一到液相，此时的温度称为均一温度；当温度下降则气相又重新出现，说明包裹体内原先捕获的是较高密度的流体相。

②均一到气体状态（L+V→V） 加热时液相缩小，气相逐渐扩大至充满整个包裹体并均一为气相；当温度下降时则液相又重新出现，说明包裹体内原先捕获的是较低密度的流体相

③均一到临界状态 (L+V→超临界流体) 加热时气相既不收缩也不扩大, 而是随着温度的升高液-气相之间的弯月面界线逐渐模糊至消失, 均一到一相, 即均一到临界状态, 说明这类包裹体是在临界状态下捕获的。

均一法测温的主要仪器是显微加热台, 如德国莱兹厂生产的 1350 显微加热台、Linkam1500 显微加热台及我国浑江光学仪器厂生产的 T1350 显微加热台。近十年来又开发了冷热两用台, 如法国南锡的 Chaimeca 冷热两用台、英国的 Linkam 冷热两用台和美国的 Reynolds 冷热两用台。近年来, 已发展到可将电视录象等设备与显微冷-热台连接进行包裹体研究, 对小于 1 μm 的包裹体进行测定。

(2) 爆裂温度: 爆裂法又称热爆法, 主要是测定不透明矿物的包裹体温度。当加热包裹体达到均一后, 若再继续升温, 因包裹体内压急剧上升直至爆裂并发出响声, 开始发出响声时的温度称为爆裂温度, 故该温度为包裹体形成的上限值。

爆裂法测温的主要仪器是热声爆裂仪 (简称热爆仪), 国内尚无定型产品, 大多采用自行设计和安装各种型号的爆裂仪, 如我校包裹体室的爆裂仪即是由蔡建明等自己动手制作的; 核工业部三所设计和组装的 TS-950A 型爆裂仪; 广西冶金地质 272 队程康国等设计制作了可同时测试 4 个样品的爆裂仪等。

(3) 捕获温度: 淬火法可以说是均一法的一个变种, 在操作时要对被加热样品进行淬火, 故称为特殊均一法, 是用来测定火成岩石温度的一种方法, 测定对象是玻璃包裹体和熔融包裹体。其原理与均一法近似, 但它不用于气-液包裹体的研究。

淬火法测温仪器是研究岩浆熔融包裹体的有用工具, 主要仪器为显微加热台, 如 Linkam1500 显微加热台专为研究熔融包裹体而设计; 国内通用的是由沈阳地质研究所与温州自动化仪表厂联合设计和研制的 CHY-81 型淬火仪。

(4) 冷冻温度: 冷冻法是通过在冷台上改变温度, 观察包裹体所发生的相变过程, 并与已知的有关体系的实验相图进行对比, 测定包裹体中流体所属体系和流体成分。

冷冻法测温的主要仪器除通用的冷热两用台外, 还有只进行低温分析的冷台, 如黑龙江地矿局敖立志等与哈尔滨市电工仪器厂协作研制的 KRL-1 型半导体冷台。

由于均一温度数据是在常压下获得的, 而包裹体却是在成岩成矿时的温度、压力下被捕获的。因此, 均一温度并不代表成岩或成矿温度, 必须通过压力校正, 使之更趋于接近被捕获时形成包裹体的温度。最早 E Ingerson (1947) 根据高温高压实验结果提出了压力校正图解。G.C Kennedy (1950) 从物理化学角度对包裹体中 P-V-T 关系进行了理论性研究, 并绘制了压力校正图表。Potter (1978) 根据实验绘制了不同浓度的 NaCl 溶液的均一温度与压力关系图 (图 7-1), 为目前最为实用的校正图表。李兆麟 (1988) 根据实验资料绘制了压力对液相包裹体均一温度校正曲线 (图 7-2)。

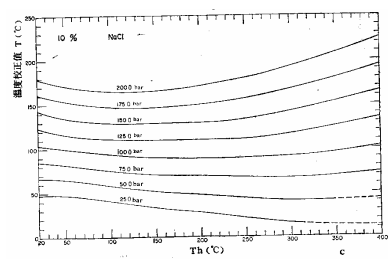


图 7-1 10wt%NaCl 溶液的 T-P 关系图 (据 Potter II RW et al, 1978)

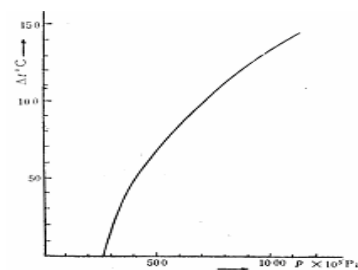


图 7-2 压力对液相包裹体均一温度校正曲线 (李兆麟, 1988 资料简化)

2、压力参数估算

了解包裹体被捕获的压力可提供某些内在的具有地质意义的信息，并可帮助获得真实捕获时的温度值。因为均一温度通常是捕获温度的最低值两者之间的差值是捕获压力的函数。因此，为了获得成矿温度值或捕获时的温度值，必须用压力进行校正，即所谓“温度校正”。

1) 纯 H₂O 体系

当已知包裹体的均一温度，并能从另一个独立温度计估算捕获温度时，则可从 Roedder (1980) 所作的水的等容线 P-T 图 (图 7-3) 上估算捕获压力。假定三个 A、B、C 的均一温度分别是 212°C、343°C 和 343°C，其中 A 和 B 是液体包裹体，C 是气体包裹体。若显微镜下测定其气相体积百分数，即 $(V_{气}/(V_{气}+V_{液})) \times 100$ ，则包裹体 A 的气相百分数约为 15%，或液相体积约占 85%。因包裹体 A 的均一温度为 212°C，查表可得包裹体密度为 0.85g/cm³；若根据矿物温度计或同位素温度计获得的包裹体捕获温度为 240°C，则可引出一条垂线 (虚线) 与密度等于 0.85g/cm³ 的等容线相交于一点 A，其对应的压力 480bar 即为捕获压力。

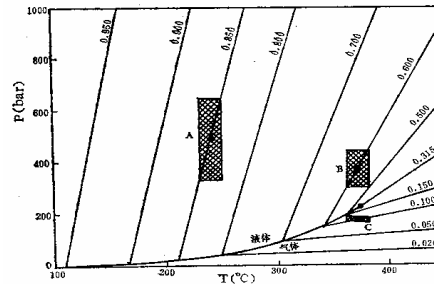


图 7-3 水的等容线图

(据 Roedder, 1980)

A、B、C 分别代表三个不同的包裹体。等容线上的数字为密度(g/cm³)

2) 利用流体蒸气压估算压力 NaCl-H₂O 体系

一般将盐度低于 26wt%NaCl 当量的包裹体，或室温下含 NaCl 未饱和水溶液的包裹体称为低-中等盐度包裹体；而把含有 NaCl 子矿物的包裹体，或盐度高于 25wt%NaCl 当量的包裹体称为高盐度包裹体。

(1) 低-中等盐度包裹体

利用低-中等盐度包裹体估算压力的原理和方法与纯水体系相同。首先测定包裹体的冰点，以确定溶液的盐度，然后测定均一温度，以求这种浓度 NaCl 溶液的密度。由于盐度不同，其对应的密度 (等容线) 不同，故在 NaCl-H₂O 体系中溶液中 NaCl 含量变化和均一温度变化导致了等容线斜率的变化。图 7-4 为纯水、10%和 25%NaCl 溶液 P-T 相图的一部分。图中可见，随着盐度增加，盐水溶液等容线的斜率发生变化，即低温时纯水的等容线斜率比盐水溶液高，高温时纯水的等容线斜率比盐水溶液低。

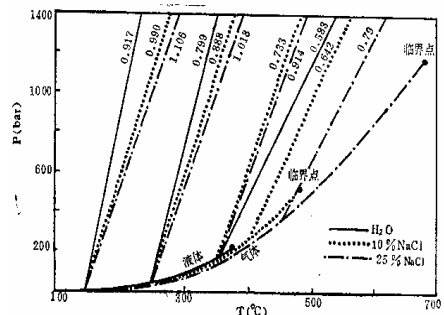


图 7-4 从不同密度的 NaCl-H₂O 溶液等容线求压力 (据 Roedder 和 Bodnar, 1980)

(2) 高盐度包裹体

利用高盐度包裹体估算压力实质上是利用含子矿物包裹体求压力。在加热含盐子矿物时可出现三种不同均一方式：①石盐在气泡消失之前熔化 ($T_m < T_h$)；②石盐与气泡同时消失 ($T_m = T_h$)；③石盐在气泡消失之后熔化 ($T_s < T_h$)。若没有沸腾现象，则依据各种均一形式得到的压力值都是最低的，因

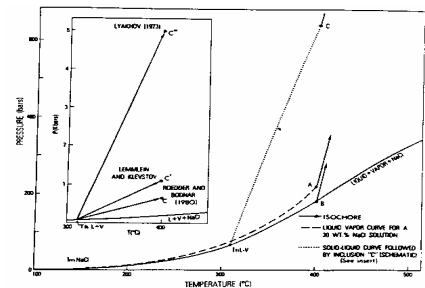


图 7-5 用高盐度包裹体 (盐度大于 25wt% NaCl) 求压力 (据 Roedder, 1980)

为包裹体可分别沿等容线 A、B 和 C 任何一点形成（图 7-5）。

①时获得的均一温度是捕获温度的低值，对应于这个温度的压力值也是捕获压力的低值；如图 7-5 所示，包裹体 A 受热沿液相-气相-固相曲线演化，如石盐子矿物先在 158℃ 时消失，则相当于 30wt%NaCl 的饱和溶液；若继续加热，包裹体就会沿 30wt%NaCl 液-气曲线演化，直至气泡在 400℃ 时消失，均一时的最小捕获压力为 222bar，包裹体的捕获温度和压力是在以 A 点出发的等容线上。

②时子矿物的溶解温度与气泡消失的均一温度一致，若包裹体是在液-气-石盐曲线上捕获，则形成温度和真实的捕获压力可由均一温度获得（因此时的均一温度值可作为形成温度）；包裹体 B 受热后也沿液相-气相-固相曲线演化，在 400℃ 时石盐子矿物和气泡同时消失；此时该饱和溶液含 46wt%NaCl，其压力为 182bar，相当于捕获时的最小压力。真正的捕获温度和压力 B 点沿等容线上升可以高得多。

③时石盐子矿物的消失温度提供了一个比前两种情况更好的温度值，即更接近原始真实的 P、T 条件。包裹体 C 的情况较复杂，加热时沿液相-气相-固相曲线演化，在 310℃ 和 66.4 bar 时气相消失，继续加热在 400℃ 时石盐子矿物消失，此时的压力即最小捕获压力为 650 bar。Hass (1976) 通过研究，提出已知均一温度条件下在 0~30%NaCl 溶液浓度和 80~370℃ 温度范围内沸腾溶液蒸气压和密度的关系数据（表 7-1）来估算捕获压力或形成压力。

表 7-1 NaCl-H₂O 溶液的压力温度-浓度密度的部分资料（转引自张文淮等，1993p133）

温度 (°C)	纯水		2%NaCl		5%NaCl		10%NaCl		15%NaCl		20%NaCl		25%NaCl		30%NaCl	
	压力	密度	压力	密度	压力	密度	压力	密度	压力	密度	压力	密度	压力	密度	压力	密度
80	0.5	0.972	0.5	0.986	0.5	1.006	0.4	1.041	0.4	1.078	0.4	1.116	0.4	1.157		
90	.07	0.865	0.7	0.979	0.7	1.000	0.7	1.035	0.6	1.072	0.6	1.110	0.6	1.150		
100	1.0	0.958	1.0	0.973	1.0	0.993	0.9	1.029	0.9	1.065	0.9	1.104	0.8	1.144		
110	1.4	0.951	1.4	0.965	1.4	0.986	1.3	1.022	1.3	1.056	1.2	1.097	1.1	1.137		
120	2.0	0.943	2.0	0.957	1.9	0.978	1.9	1.014	1.8	1.051	1.7	1.090	1.6	1.129		
130	2.7	0.935	2.7	0.949	2.6	0.970	2.5	1.007	2.4	1.044	2.3	1.082	2.1	1.122		
140	3.6	0.926	3.6	0.941	3.5	0.962	3.4	0.999	3.2	1.036	3.1	1.075	2.9	1.114		
150	4.8	0.917	4.7	0.932	4.6	0.953	4.4	0.900	4.3	1.028	4.0	1.067	3.8	1.106		
160	6.2	0.907	6.1	0.929	6.0	0.944	5.8	0.982	5.5	1.020	5.2	1.058	4.9	1.098	4.5	1.137
170	7.9	0.897	7.8	0.913	7.7	0.935	7.4	0.973	7.1	1.011	6.7	1.050	6.3	1.089	5.8	1.128
180	10.0	0.887	9.9	0.902	9.7	0.925	9.4	0.963	9.0	1.002	8.5	1.041	8.0	1.081	7.4	1.120
190	12.0	0.876	12.4	0.892	12.2	0.915	11.7	0.954	11.2	0.993	10.6	1.033	10.0	1.072	9.3	1.111
200	15.6	0.865	15.4	0.881	15.1	0.904	14.5	0.944	12.9	0.984	13.2	1.024	12.4	1.063	11.5	1.102
210	19.1	0.853	18.9	0.869	18.5	0.803	17.8	0.954	17.0	0.974	16.2	1.015	15.2	1.055	14.2	1.093
220	23.2	0.840	22.9	0.857	22.5	0.882	21.7	0.923	20.7	0.964	19.7	1.005	18.5	1.046	17.3	1.085
230	28.0	0.827	27.7	0.845	27.1	0.870	26.1	0.912	25.0	0.954	23.7	0.996	22.3	1.037	20.9	1.076
240	23.5	0.814	33.1	0.831	32.5	0.857	31.2	0.901	29.9	0.944	28.3	0.986	26.7	1.028	25.1	1.067
250	20.0	0.799	30.2	0.817	28.6	0.844	27.1	0.889	25.5	0.932	23.7	0.977	21.8	1.019	20.0	1.059

3) CO₂-H₂O 体积法

(1) 纯 CO₂ 包裹体

若在显微镜下观测有纯 CO₂ 包裹体,则可先求出 CO₂ 气体和 CO₂ 液体两相的均一温度,从表 7-2 查出的总体密度(即等容),然后在图 7-6、6-7 上找出该等等容线,按照类似用纯 H₂O 包裹体,再利用另一个独立温度求出相应的压力值。

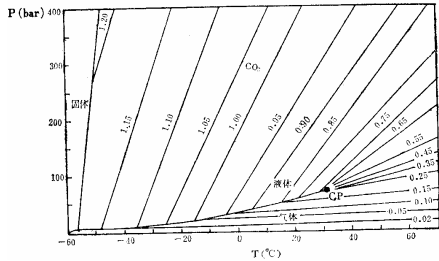


图 7-6 低温低压时 CO₂ 相图(据 Angus 等, 1976) 等容线上数字为密度, CP 为临界点

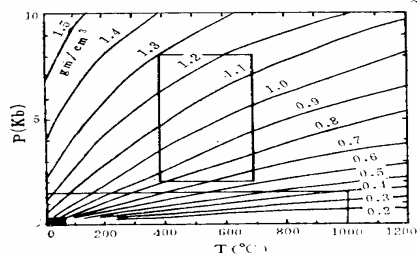


图 7-7 高温高压范围的体系的 P-T 相图 (转引自 Roedder, 1984)

表 7-2 沿液-气曲线部分压力、温度和密度资料 (转引自张文淮等, 1993p140)

T (°C)	ρ_L	ρ_{VL}	P	T (°C)	ρ_L	ρ_{VL}	P	T (°C)	ρ_L	ρ_{VL}	P
0	0.914	0.096	34.7	12		0.142	46.9	24	0.717	0.228	62.4
1	0.910	0.099	35.6	13	0.831	0.147	48.0	25	0.703	0.240	63.9
2	0.906	0.103	36.5	14	0.822	0.152	49.2	26	0.688	0.252	65.4
3	0.900	0.106	37.4	15	0.714	0.158	50.5	27	0.671	0.266	66.9
4	0.894	0.110	38.4	16	0.804	0.164	51.7	28	0.653	0.282	68.4
5	0.888	0.114	39.4	17	0.796	0.170	52.9	29	0.630	0.303	69.9
6	0.882	0.117	40.4	18	0.786	0.176	54.3	31	0.596	0.334	71.4
7	0.876	0.121	41.4	19	0.776	0.183	55.6	30.5	0.574	0.356	72.2
8	0.869	0.125	42.4	20	0.766	0.190	56.9	31.0	0.536	0.392	73.0
9	0.863	0.129	43.5	21	0.755	0.199	58.2	31.25	0.497	0.422	73.5
10	0.856	0.133	44.6	22	0.743	0.208	59.6	31.35	0.464	0.464	73.6
11	0.848	0.137	45.8	23	0.731	0.217	61.0				

注: ρ_L 为液体 CO₂ 密度, ρ_V 为气体 CO₂ 密度, P 为压力; 密度单位为 g/cm³, 压力单位为 bar

(2) 纯水溶液包裹体和 CO₂ 包裹体

若在包裹体片中见到纯 H₂O 包裹体和纯 CO₂ 包裹体,并能确定其是同时捕获的,则可以测定 H₂O 包裹体和 CO₂ 包裹体的均一温度。如测得其均一温度分别为 167°C 和 11°C, 通过查表得到其密度分别为 0.900 和 0.810 g/cm³, 在图 7-8 上两包裹体等容线相交于 A 点, 并得出其压力为 1180 bar, 捕获温度为 237°C。

(3) CO₂-H₂O 包裹体

这类包裹体为含液相 CO₂ 的三相包裹体, 即为 H₂O 相 L_{H2O}、CO₂ 液相 L_{CO2} 和气相 V_{CO2}。因 CO₂

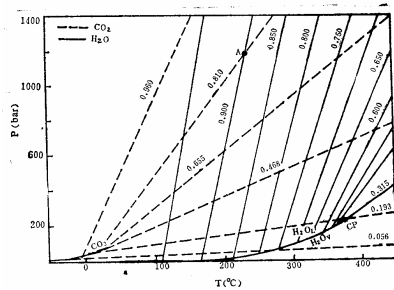


图 7-8 水和 CO₂ 体系的混合 P-T 图解 (据 Roedder 等, 1980)

和 H₂O 之间的溶解度很低，25℃时 H₂O 在 L CO₂ 中的溶解度为 0.1mol%，CO₂ 在 H₂O 中的溶解度为 2.1 mol%，故可将其近似地看成互不相溶的纯 CO₂ 和纯 H₂O 相。在显微镜下测定 CO₂ 液相和 H₂O 相体积，并用图 7-9 求出 CO₂ 摩尔百分数。也可采用 R.C.Burruss (1981) 提出的方法，在显微镜下测定 H₂O 相和 CO₂ 相的体积，并测定 CO₂ 液相和气相的部分均一温度，以估算 H₂O 和 CO₂ 的摩尔百分数。根据测

定包裹体中 CO₂ 液相和 H₂O 相的均一温度，在图 7-10 中确定包裹体均一时的压力。

4) NaCl-H₂O-CO₂ 体系 (卢焕章等, 1990)

Bowers and Halgeson (1983)

用经过修正的状态方程 (MRK) 去拟

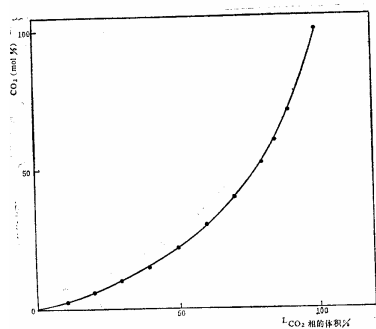


图 7-9 从 CO₂ 液相体积百分数求 CO₂ 的摩尔百分数(卢焕章等, 1990)

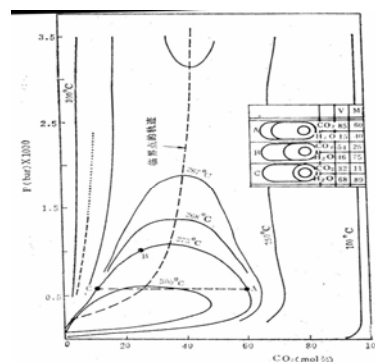


图 7-10 H₂O-CO₂ 体系的 P-T 相图 (据卢焕章等, 1990) 图中表示了若干等温线和临界曲线

合 Gehrig (1980) 获得的 NaCl-H₂O-CO₂ 流体的 P-V-T 实验数据，求得方程的回归参数，然后利用该方程并结合图解外推程序，计算了温度从 350~600℃和 NaCl 在 H₂O 中的浓度从 0~35wt%范围内各种三元流体的密度、逸度系数和共存相的组成随压力的变化。计算得到的三元流体的密度以等容线的方式表示在 P-T 图中。若已知流体包裹体的组成和均一温度，则可以利用图中与包裹体组成最接近的两相曲线 (或利用相邻组成的曲线进行内插) 来确定包裹体在均一时的压力。若已知另一个独立的地质温度计或地压计，则可从有关的等容线来确定包裹体捕获时的压力或温度。

5) 硅酸盐熔融包裹体

硅酸盐熔融体粘度大、密度高、压缩系数小、具有不易压缩的特征，研究表明 1000×10⁵Pa 压力对熔融包裹体均一温度的校正只有 20℃，这与实验室测定熔融包裹体的精度相比，可忽略不计。故可将熔融包裹体的均一温度近似地看作捕获温度，特别是中-浅成侵入体，因就位较浅，压力对均一温度的影响就更不重要 (张文淮等, 1993)

目前应用最广的是火山岩 (玄武岩)

及其包裹体中的熔融包裹体和 CO₂ 包裹体。可以测定 CO₂ 包裹体的均一温度，从而获得其密度，然后在 CO₂ 的 P-T 图上得到一条等容线。同时又可测定熔融包裹体的均一温度，并近似地将其当作捕获温度，则上述等容线上与捕获温度相对应点的压力即是所求的捕获压力。如一个 CO₂ 包裹体的均一温度为 6℃，相应的密度为 0.882 g/cm³，其摩尔体积为 50cm³；与之共存的硅酸盐熔融包裹体的均一温度为 1200℃，

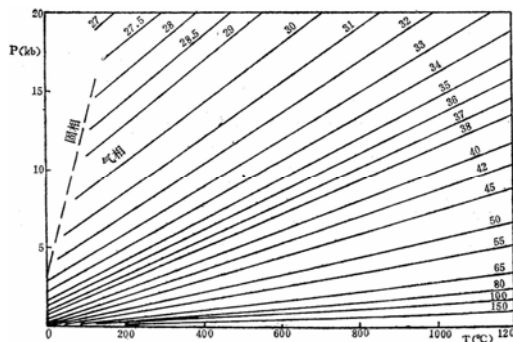


图 7-11 CO₂ 的 P-T 相图 (据 Touret, 1978) 图中等容线的数字为 CO₂ 的摩尔体积

从图 7-11 中相应于 50 摩尔的等容线上查得 1200℃时的压力约为 6.2kb。

6) 油和盐水体系 (张文淮等, 1993)

由于油和盐水的相互混溶度极小, 故可用“两条等容线相交法”来求出包裹体形成时的温度和压力值 (图 7-12)。但石油的 P-T 相图资料甚少, 尚有一定困难。

等容式估算压力 刘斌等 (1987) 根据低盐水包裹体实验数据, 当测得均一温度和盐度后, 利用密度式计算的密度, 盐水溶液包裹体的温度压力关系等容式为

$$\rho (\times 10^5 \text{Pa}) = a + b \cdot t + c \cdot t^2 \quad (7-1)$$

式中: ρ 为压力 (Pa), t 为温度 (℃), a 、 b 、 c 为无量纲参数, 不同盐度和密度条件下, a 、 b 和 c 的参数不同, 可从刘斌的不同盐度、密度和 a 、 b 、 c 关系表中查得。

刘斌 (2001) 在已推导的低盐水包裹体热力学公式基础上, 根据实验数值, 采用数学拟合法, 得到中高盐度 ($\geq 23.3\%$) NaCl—H₂O 溶液包裹体较精确的流体密度计算式:

$$\rho (\text{g} / \text{cm}^3) = A + B \cdot \text{th} - C \cdot \text{th}^2 \quad (7-2)$$

式中:

$$A = A_0 + A_1 \cdot \omega + A_2 \cdot \omega^2; \quad B = B_0 + B_1 \cdot \omega + B_2 \cdot \omega^2; \quad C = C_0 + C_1 \cdot \omega + C_2 \cdot \omega^2。$$

当测定出包裹体的均一温度 (th , ℃) 和含盐度 (ω , %) , 代入密度式即可计算包裹体的流体密度、再找出此密度、盐度的等容式中参数 (a 、 b 、 c) , 将这一等容式和其他公式联立, 可求得包裹体的形成温度和压力。

若测得石英中包裹体的冷冻温度为 -20℃, 热台测得均一温度位 350℃, 带入密度式计算其密度为 0.893g/cm³, 从表上查出该盐度、密度下温压等容式中的参数 a 、 b 、 c 分别为 6299.87、23.4743、0.015281, 石英氧同位素平衡温度为 435℃, 将上述数据带入温压等容式 (6-1), 求出压力为 1057×10⁵Pa (张文淮等, 1993)。

3、包裹体盐度

1) 冷冻法 冷冻法是研究包裹体流体体系和盐度的基本方法之一。通过在冷台上改变温度, 以观察包裹体中发生的相变, 并与已知有关体系的实验相图进行对比, 来测定包裹体流体所属体系和流体成分。

(1) NaCl 浓度为 0~23.3wt%时的盐度确定 Potter 等 (1978) 提出根据测定的冰点值计算盐度的经验公式:

$$m_s = 0.00 + 0.30604 \theta - 2.8598 \times 10^{-3} \theta^2 + 4.8690 \times 10^{-6} \theta^3 \quad (7-3)$$

$$\omega_s = 0.00 + 1.76985 \theta - 4.2384 \times 10^{-2} \theta^2 + 5.2778 \times 10^{-4} \theta^2 \quad (7-4)$$

式中: m_s 为 NaCl 摩尔浓度 (mol), ω_s 为盐度 (wt%NaC), θ 为-冰点温度 (℃)

(2) NaCl 浓度为 23.3~26.3wt%时的盐度确定

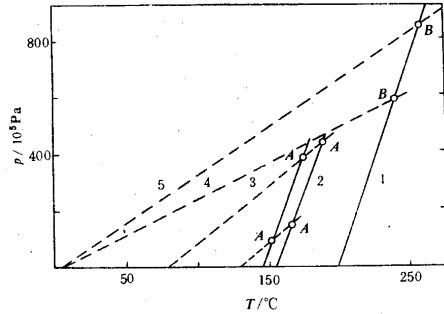


图 7-12 油-水的 P-T 相图 (引自 Touray and Bailier, 1974) 1 和 2 为水溶液包裹体的等容线; 3、4 和 5 为含石油包裹体的等容线; A 相当于采样点 1-5; B 相当于采样点 6

2) 热溶法 NaCl 浓度大于 26.3wt%时, 在显微镜下可见到包裹体中有 NaCl 子矿物出现。此时不是采用冷冻法 确定溶液中 NaCl 的浓度, 而是在热台上测定子矿物的消失(溶解)温度, 根据消失温度查表 7-3 确定 NaCl 的浓度。

3) 计算法

利用 Fournier (1973) 根据包裹体成分中 K、Na、Ca 摩尔浓度, 提出了计算其成矿温度 K-Na-Ca 温度计。

表 7-3 NaCl 子矿物消失温度-盐度表 (转引自卢焕章等, 1990p109)

子矿物消失 温度 (°C)	盐度 (NaCl wt%)	子矿物消失 温度 (°C)	盐度 (NaCl wt%)	子矿物消失 温度 (°C)	盐度 (NaCl wt%)	子矿物消失 温度 (°C)	盐度 (NaCl wt%)
30	26.80	160	30.08	290	37.22	400	46.0
40	26.85	170	30.51	300	37.92	425	48.5
50	26.93	180	30.95	310	38.64	450	51.0
60	27.05	190	31.41	320	39.38	475	53.5
70	27.27	200	31.90	325	39.75	500	56.1
80	27.47	210	32.41	330	40.1	525	59.5
90	27.73	220	32.93	340	40.8	550	62.0
100	28.00	230	33.48	350	41.5	575	65.0
110	28.29	240	34.05	360	42.25	600	69.0
120	28.61	250	34.64	370	43.1	625	72.2
130	28.95	260	35.26	374	43.5	650	76.0
140	29.30	270	35.89	380	44.0	675	80.0
150	29.68	280	36.54	390	45.0	700	84.0

$$\log K = \log \frac{Na}{K} + \frac{1}{3} \log \frac{\sqrt{Ca}}{Na} = 2.24 + \frac{1647}{T} \quad (7-5)$$

$$\text{即 } t(^{\circ}\text{C}) = 1647 / (\log \frac{Na}{K} + \frac{1}{32} \log \frac{\sqrt{Ca}}{Na} + 2.24) - 273.15 \quad (7-6)$$

4、流体密度

1) 图解法

溶液的密度、温度和浓度有一定的关系。在一定浓度条件下溶液的密度与温度成反比。S.N.Ahmad and A.W.Rose 综合了 Hass (1977) 和 Copeland (1953) 等资料绘制了 NaCl-H₂O 体系的温度、盐度、密度关系图 (图 7-13), E.J.Badnar (1983) 根据实测的均一温度和盐度绘制 T-X 图解 (图 7-14)。若已确定流体的盐

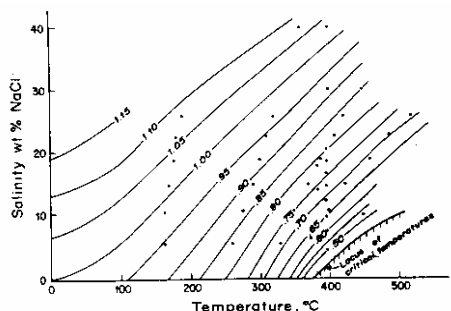


图 7-13 NaCl-H₂O 体系中与蒸汽共存的液体密度 (g/cm³) (据 S.N.Ahmad 等, 1980)

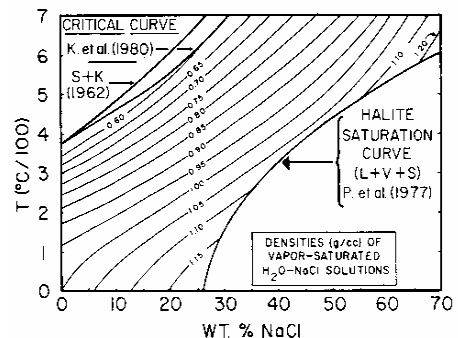


图 7-14 饱和蒸气 NaCl-H₂O 体系 T-X 图解 (据 E.J.Badnar, 1983)

度和均一温度，则可从该图解中求得溶液的密度。

2) 计算法

刘斌等(1987)根据实验数据采用计算方法求出盐水包裹体的流体密度公式。盐水溶液($\leq 25\%$ NaCl)包裹体的密度式为:

$$D=A+B \times T+C \times T^2 \quad (7-7)$$

式中: D 为流体密度 (g/cm^3);

T 为均一温度 ($^{\circ}\text{C}$);

A、B、C 为无量纲参数

$$\text{其关系式: } A=A_0+A_1 \times \omega+A_2 \times \omega^2 \quad (7-8)$$

$$B=B_0+B_1 \times \omega+B_2 \times \omega^2 \quad (7-9)$$

$$C=C_0+C_1 \times \omega+C_2 \times \omega^2 \quad (7-10)$$

式中: ω 为盐度 ($\text{wt}\%$ NaCl);

A_0 、 A_1 、 A_2 、 B_0 、 B_1 、 B_2 、 C_0 、 C_1 和 C_2 为无量纲, 其数值为

$$A_0=0.99351, A_1=8.72147 \times 10^{-3}, A_2=-2.43975 \times 10^{-5}$$

$$B_0=7.11652 \times 10^{-5}, B_1=-5.2208 \times 10^{-5}, B_2=1.26656 \times 10^{-6}$$

$$C_0=-3.4997 \times 10^{-6}, C_1=2.12124 \times 10^{-7}, C_2=-4.52318 \times 10^{-9}$$

E.J.Badnar(1983)报道了 Keenan 等(1978)和 Khaibullin(1980)根据实测数据提出的已知均一温度和盐度计算密度的公式(方程标准方差为 $0.0046\text{g}/\text{cm}^3$):

$$\begin{aligned} \text{RHO} &= 0.9923 - 3.0512 \times 10^{-2} A^2 - 2.1977 \times 10^{-4} A^4 + 8.6241 \times 10^{-2} B - 4.1768 \times 10^{-2} AB \\ &+ 1.4825 \times 10^{-2} A^2 B + 1.4460 \times 10^{-3} A^3 B - 3.0852 \times 10^{-9} A^8 B + 1.3051 \times 10^{-2} AB^2 \\ &- 6.1402 \times 10^{-3} A^2 B^2 - 1.2843 \times 10^{-3} AB^3 + 3.7604 \times 10^{-4} A^2 B^3 - 9.9594 \times 10^{-9} A^2 B^7 \end{aligned} \quad (7-11)$$

式中: RHO 为密度 (g/cm^3), A 为温度 ($0^{\circ}\text{C}/100$), B 为盐度 ($\text{wt}\%/10$)

5、包裹体化学成分

根据现有资料研究表明,包裹体中所含组分极为复杂,主要组分有气相、液相和固相。其测试方法因其为单体和群体包裹体而异。

1) 成分类型

(1) 气相成分有 H_2O 、 CO_2 、 CO 、 CH_4 、 C_2H_6 、 N_2 、 H_2 、 O_2 、 H_2S 、 NH_3 、 SO_2 等;

(2) 液相成分主要是含有大量溶质的盐水溶液和碳氢化合物溶液等,溶液中溶质的浓度变化很大($0-60 \text{wt}\%$ NaCl 以上),其中:阳离子为 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Al^{3+} 、 Si^{4+} 、 Ti^{4+} 、 Mo^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Sr^{2+} 等;阴离子为 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 HS^- 、 OH^- 、 CO_3^{2-} 等及其它络阴离子。

(3) 固相成分主要指包裹体中的子矿物,最常见的固体子矿物有石盐、钾盐、二氯化钙、碳酸盐类、长石类、云母类、黄铁矿、黄铜矿、磁铁矿、钛铁矿、金红石、辉石、尖晶石等。

(4) 熔融体成分

2) 包裹体成分测试

包裹体成分测试分为单个包裹体成分测试(又称包裹体原位测定)和群体包裹体成分测试。单个包裹体成分测试主要使用光薄片,要测定主矿物形成时期的成矿流体气相成分,则需要测定的是原生包裹体的气体成分,因而次生包裹体所含气体在制样时应设法排除。群体包裹体成分分析的样品是单矿物,而单矿物分选即样品制备是高精度分析结果的关键

性步骤之一，因此应高度重视分选单矿物的纯度。

(1) 群体包裹体成分分析方法：

群体包裹体成分分析方法是传统的包裹体成分分析方法。主要有气相色谱法、电感耦合等离子（ICP）原子发射光谱法、原子吸收光谱法和中子活化法等。

①气相色谱法 以国产 SP2305 型气相色谱仪为例，可将 H₂O、H₂、O₂、CO、CO₂、N₂、CH₄ 七种气体一次进样，同时分离测定。分析样品一般需用 50 mg，单矿物样品一般破碎到以 0.5~2.00 mm 粒度为宜。

②电感耦合等离子（ICP）原子发射光谱，主要用于测定离子浓度太低的重金属离子成分。能测定浓度变化很大、形式不同的样品（固体、粉末、溶液）中的多种元素。样品不需磨碎或淋滤，用 0.5g 样品可同时测定 40 多种元素。

③原子吸收光谱 主要用于测定流体中主要阳离子如 Na⁺、K⁺、Li⁺、Ca⁺²、Mg⁺² 等。

④离子色谱仪 主要用于测定流体中的阴离子如 F⁻、Cl⁻、Br⁻、SO₄⁻²、CO₃⁻²、NO₃⁻、P₂O₅³⁻ 等九种阴离子。样品用量少（0.1g）

⑤中子活化法 目前已用于测定包裹体中 Na、K、Cs、Br、Cl、Cu、As、Mn 和 Zn 的浓度，理论上可测定周期表中大多数高丰度元素，但需要离子交换和放射化学分离。与前几种相比，中子活化法为非破坏性分析方法，但可能带来主矿物的污染。

(2) 单个包裹体分析方法：

近年来，对于包裹体原位测定技术研究发展很快，深受地质工作者的欢迎。目前主要的分析方法有电子显微探针、激光显微光谱、激光诱导等离子体法、激光烧蚀等离子体质谱法、激光拉曼光谱、同步加速辐射和激光显微探针惰性气体质谱分析等。

①**电子显微探针（EPMA）** 主要用于测定硅酸盐熔融包裹体和子矿物成分。应用直径为 1 μm 左右的高能电子束轰击样品，使样品组成元素发出 X 射线，通过对 X 射线的波长和强度测定进行样品分析。Belkin 等曾对意大利 Colli Albani 火山含白榴石捕虏体中全晶质硅酸盐 MI 进行了 EPMA 和 SEM（扫描电镜）研究，鉴别出复杂的子矿物相，包括霞石、钾霞石、钾长石、硅灰石、黑云母及少量楣石、磷灰石、磁铁矿等。Semenko 借助 EPMA 和 SEM 研究了自然金的包裹体，检测出包裹体壁上沉淀的 Fe、Mg、Mn、Ca、K、Na 和 Cl 等沉淀物质。陈培荣等（1996）用 EPMA 对盐源斑岩铜矿的包裹体进行研究，发现了黄铜矿子矿物。EPMA 可进行单个包裹体或包裹体中子矿物的成分分析，且分析精度高，测试范围广（从元素周期表中 Be 到 U）。样品制备：可在光薄片上直接进行，但要注意在强电子束轰击下，Na、K、Rb 的逸散，尤其是 K、Na 的逸失更为显著。

②**激光显微光谱** 是利用激光技术配合各种光谱设备对单个包裹体进行测试的一种分析方法。由于聚焦后的激光束功率很大，可使单个包裹体消融，从而释放出包裹体内含物并使之汽化。这种蒸汽如同等离子体一样上升，并将其迅速转入光谱仪（质谱或等离子光谱）进行光谱分析。

测试内容：可测定包裹体中大多数金属和非金属元素如 B、C、Si、As、Te、Se，但不能测定呈气体状态的元素和硫。特别适合于进行包裹体中有色金属的快速测定，并可对包裹体中浓度很低的某些元素进行测定。样品制备：测温用光薄片，直接选择合适的包裹体（直径 > 50 μm）进行测定。但由于利用激光进行消融，大量主矿物破碎，可能对分析产生干扰。

③**激光诱导等离子体法** 激光诱导等离子体发射光谱的主要原理是将激光聚焦于样

品表面,使其产生等离子体,然后将其作为发射光谱的光源,其光谱范围为 270~570 nm,多道检测器,光谱分辨率为 0.1 nm。主要用于测定单个包裹体中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^{+} 和 Na^{+} 的测定。

④**激光烧蚀等离子体质谱法** 将该方法用于包裹体的测定是最近几年的事情。作为新发展起来的一种打开单个包裹体的方法,该方法和其它分析技术结合对流体包裹体中的无机元素测定有巨大的优势。Shepherd T J 等使用 266nm 的紫外激光烧蚀离矿物表面 $60\mu\text{m}$ 、直径为 10—100 μm 的气液包裹体,此方法的关键是高温烧蚀池。利用此方法可以测定流体包裹体里的 Ba、Ca、Cu、K、Mg、Mn、Na、Pb、Rb、Sr 和 Zn,方法的精密性>30%。

⑤**激光拉曼光谱 (MOLE)**: 是单个流体包裹体测定的一种常用方法。使用激光拉曼光谱基本不破坏包裹体,可测定体积为 10^{-11}cm^3 的子矿物和定量测定气体及液体成分,如分析 10^{-2}mol/L 的 CH_4 、 CO_2 、 H_2S 和 N_2 。在强烈的激光束激发下(激光束直径为 $2\mu\text{m}$),样品在原子间键的振荡而产生散射的拉曼光谱射线,故只适用于多原子物质分析。如 CO_2 、 NaCl 等,单个原子不能产生辐射线。根据激光拉曼光谱所产生的频谱峰值与标准样对比,最后给出样品的光谱分析数值。目前用于单个流体包裹体测定的有激光色散型拉曼光谱仪和傅立叶 (FT) 拉曼光谱仪,色散型拉曼光谱仪使用可见激光,其照射光斑较小,能量密度较大;傅立叶拉曼光谱则由于使用近红外激光而在测定具有荧光的物质方面具有较强优势。Chou I M 等利用色散型拉曼光谱仪测定 C-O-H-N 包裹体体系; Brigitte W 等利用傅立叶交换红外光谱及拉曼光谱分析流体包裹体。

分析成分:可定量分析的气体成分有 H_2O 、 CO_2 、 N_2 、 H_2S 、 H_2 、 CH_4 、 C_2H_4 、 C_3H_8 等多核分子,主要是分析包裹体气泡中的均匀混合气体;液体成分有 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 HS^- 、 HSO_4^- 等离子浓度;固体成分 只适合于包裹体中多原子固体相的成分分析。

样品制备:光薄片厚度约 1mm,单个包裹体直径应大于激光束直径 (2~6 μm)。为非破坏性分析方法,但若主矿物为发荧光的矿物如萤石、方解石、磷灰石等,则可能成为测试的重要障碍,干扰包裹体中某些成分。

⑥**同步加速辐射 (SXRF)** 也是分析包裹体中重金属元素最具有前途的方法之一。它利用电子同步加速器辐射发出高强度 X 射线束对矿物样品进行 X 射线荧光分析。对主矿物石英表面以下 80 μm 深处的包裹体 (20 μm 左右) 中 Zn 的灵敏度达百万分之几。Vanko 等 (1993) 用 SXRF 对比测定了海底热液块状硫化物矿床(东太平洋 Mathematician 海岭(MR)、大西洋中脊 Oceanographer 转换断层 (OT)) 和新墨西哥州 Questa 斑岩钼矿床的包裹体微量元素,发现 OT 的热液为 NaCl-CaCl_2 卤水,MR 的为 $\text{NaCl-KCl-(Fe, Mn) Cl}_2$ 卤水,前者低 Cu 高 Zn 而后者则低 Zn 较富 Cu。Questa 钼矿床的流体明显地富集 Cu。因 OT 和 MR 位于镁铁质的洋壳岩石中,所以与大陆的 Questa 钼矿床比较,流体中 KCl 就很低。

⑦**激光显微探针惰性气体质谱分析 (LMNGNS)** 包括高精度的包裹体中 Ar、Kr、Xe 同位素测定,测试结果不仅包括(单个包裹体或小群包裹体的) Ar、Kr、Xe,而且还有 Ca、Cl、K、Br、I、Se、Ba、Te 和 V。Bohlke 和 Irwin 认为 LMNGMS 应用于包裹体研究,将获得流体及其盐组分来源、古流体水-岩交换作用、流体混合和沸腾等一些重要信息。这种分析方法在包裹体研究中很有应用前景。

⑧**质子显微探针法 (PIXE)** 用于测定微量重金属元素,最适合于测定 $Z\geq 30$ (Zn) 的元素。对小于 10 μm 的包裹体中的许多重金属,分析灵敏度可达百万分之一 (Roedder,1992)。Heinrich 等 (1992) 用 PIXE 法测定了与石英-锡石矿化有关的包裹体中

贱金属、重金属元素。Wyborn 和 Heinrich 用 PIXE 法研究澳大利亚与晚构造花岗岩有关的 Cu、Au 矿化的包裹体，发现 Cu、Au 的硫化物络合物倾向于在岩浆气体中运移，而 Fe、Mn、Pb、Zn 的 Cl 络合物则更易于在盐水溶液中运移。Damman 等对罗马尼亚 Apnseni 山斑岩铜矿的石英用 PIXE、SEM 和 LRS 进行包裹体研究表明，在熔体/蒸气分离过程中，Al、K、Na、Ca、Cr、Cl、S 元素富集于盐水-熔体相中，而 Mn、Cu、Zn、Pb 和 Br 则富集于蒸汽相。Ryan 等对已知成分（Pb、Zn、Cs、K 和 Cl 等）的石英人造包裹体进行 PIXE 测试，实验结果表明用 PIXE 测定的数值与已知数值很接近，重金属元素的校正精度为 10%~15%，Cl 为 20%~30%。

6、包裹体同位素

包裹体同位素分析可以为成矿流体的可能来源提供重要信息，尤其是对含矿环境、成矿时代、变质作用成因等提供确切的证据。目前可以测试的包裹体同位素还不是太多。因为在捕获后流体相会与主矿物的同位素发生再平衡，而这种同位素交换一直可延续到低温阶段，这就可能产生流体同位素虚假的结果。对于矿物包裹体稳定同位素和放射性同位素年龄测定，一般采用包裹体群体分析，如测定流体包裹体 δD 、 $\delta^{13}C$ 、 $\delta^{18}O$ 等稳定同位素和 Rb-Sr、Sm-Nd 等放射性同位素。目前已可对单个包裹体进行放射性同位素年龄测定，如 ^{40}Ar - ^{39}Ar 法测年。

- 1) 包裹体水中碳、氢、氧同位素
- 2) 包裹体全氢全碳同位素
- 3) 包裹体放射性同位素年龄测定

关于同位素测试技术和方法及应用，将在后面有关同位素研究中详述。

7、流体的酸碱度 (pH)

1) 打开包裹体直接测定：最早只是定性测定，如打开大的包裹体加入石蕊试纸，观察其颜色是否改变来确定其是酸性还是碱性。问题是测定的包裹体必须很大，同时包裹体被打开时会因气体的逸出而发生 pH 值改变。前苏联大多采用将含有包裹体的样品磨碎打开包裹体，用水淋滤洗涤后测定溶液的 pH 值。这种方法的问题是样品磨碎时会混入外来物质，且稀释后的溶液已发生明显的酸碱度变化。

2) 通过包裹体成分进行计算 由于包裹体中 通常含有 CO 及 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 等重要成分，在测定包裹体中 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 后，可用于热力学计算流体的酸碱度。

8、流体的氧化还原电位 (Eh)

1) 直接测定 如前苏联对顿巴斯重结晶的石盐中的包裹体用一对电极通过 0.8~1mm 的小孔穿入大包裹体测出过有关 Eh 值。但自然界中这种大包裹体极少，一般很少能找到能进行直接测定的大包裹体。也有通过研磨后的清洗液测定出来的，与测定其 pH 值一样，因稀释后的溶液已不能代表包裹体流体的 Eh 值。

2) 根据包裹体成分进行计算 通常采用不同价态碳的分子含量为计算对象，如实测包裹体中的 CO、CO₂ 和 CH₄ 含量，则可根据其在流体中存在的化学反应式：



计算其氧化还原电位分别为

$$Eh = E_T^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[CO_2]}{[CH_4]} [H^+]^8 \quad (7-15)$$

$$Eh = E_T^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[CO_2]}{[CO]} [H^+]^2 \quad (7-16)$$

$$Eh = E_T^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[CO]}{[CH_4]} [H^+]^6 \quad (7-17)$$

其中 $R=8.313\text{J/Kmol}$, $F=96485\text{C/mol}$, E_T^0 是温度为 T 时的 E^0 值, n 为电子转移数, T_* 为 273.15K , $\ln x=2.303\log x$, 故以上氧化还原电位三式可改写为:

$$Eh = E_T^0 + 2.48 \times 10^{-5} T \left(\log \frac{[CO_2]}{[CH_4]} - 8pH \right) \quad (7-18)$$

$$Eh = E_T^0 + 9.92 \times 10^{-5} T \left(\log \frac{[CO_2]}{[CO]} - 2pH \right) \quad (7-19)$$

$$Eh = E_T^0 + 3.31 \times 10^{-5} T \left(\log \frac{[CO]}{[CH_4]} - 6pH \right) \quad (7-20)$$

3) 图解法 李秉伦等(1986)根据前两化学反应式绘制了 Eh-T 图解, 根据包裹体化学成分和已知流体的 pH 值查 Eh-T 图, 即可直接读出包裹体流体在不同温度下的 Eh 值。

三、样品制备

1、样品采集

1) 热液矿床

最好的测温样品是产于晶洞和晶簇中的颗粒较大、晶形发育良好、晶面小的晶体。而产于热液矿脉中 较为致密块状集合体中的包裹体质量较差。应尽量避免采集被强烈剪切而变形的矿脉样品因其很可能泄漏而失去全部或部分组分。

2) 火成岩

在花岗岩的石英颗粒中流体包裹体特别发育, 而在长石类矿物中包裹体很少且常常表现出泄漏及颈缩的迹象。花岗岩石英中所捕获的流体代表冷凝的最早期的硅酸盐熔浆, 或是热液循环演化的较晚期的流体。在花岗岩中的黄玉、碳酸盐或与之相关岩石的磷灰石、火山岩的斑晶等矿物中流体包裹体发育特别好。

3) 变质岩

从低级到高级变质岩中都发育了捕获有变质流体的包裹体, 赋存包裹体的矿物有石英、石榴石、蓝晶石、红柱石、透辉石、绿帘石、碳酸盐类矿物等。但基质矿物中所含包裹体数量较少且较小, 而在脉状产出的扁豆体、透镜体等脉体中数量较多, 适合研究。

4) 沉积岩

碎屑岩(矿物)中的继承包裹体是在碎屑矿物沉积之前捕获的包裹体, 研究其可推断

碎屑矿物的源岩、沉积物的源区，有助于进行地层对比和提供找矿线索。

在沉积岩中较大脉体、晶洞、晶腺和结核中包裹体保存得最好；成岩作用中石英和碳酸盐的次生加大边及中、粗碎屑之间的胶结物也有流体包裹体，但常常很小（ $<5\mu\text{m}$ ）。

2、样品制备

包裹体样品的采集要根据研究的目的和要求来决定，要注意采样的代表性、合理性和空间分布。一般来说，对于样品的数量要求，不同的测试方法和不同的矿石其用样量很不相同。如均一法、冷冻法等使用的光薄片，则只需采集手标本可供磨片用即可。而用于爆裂法、包裹体群体成分和同位素分析使用的单矿物，野外采样时若为块状矿石，一般采集 100~200 g 重的手标本；若为浸染状矿石，则需采集 300~500 g（或以上，不同的测试用量大不相同）重量的手标本，通过室内选别后才能分选出适量的单矿物样品。

1) 包裹体片

(1) 样品：薄片厚度一般小于 1 mm，约 0.05~0.3 mm，最大 40×20 mm，两面抛光，故又称为光薄片。

(2) 用途：主要用于除包裹体一般特征观察外，还用于 ①均一法测定温度，②冷冻法测定盐度，③单个包裹体成分的分析如探针测试、拉曼光谱测试等，这类光薄片因要直接测试包裹体，故常采用边磨边观察。

2) 单矿物样

(1) 样品：单矿物样品一般破碎到 0.5~2.0 mm 粒度较为适宜，作为包裹体同位素分析的样品一般粒度 $<1\text{ mm}$ ，通常为 0.2~0.5 mm。若粒度太小，可能使相当部分包裹体在破碎过程中被打开，造成所含包裹体的丢失；但若粒度过大，则会给破碎淋滤或热爆等过程造成困难，甚至造成一部分包裹体不能打开。同时，要求单矿物分选纯度必须在 98% 以上，否则会影响其测试精度。一般选分单矿物如第三章、第四章有关文字所述，应先手选后破碎、过筛分级，然后通过重选如水淘、磁选如电磁选、电选如介电分离，然后在双目镜下镜检，最后应超声波清洗后用烘箱烘干（一般温度不超过 60℃）。待测试的样品应放入干燥器中储存。

(2) 用途：主要用于 ①爆裂法测定温度，②测试矿物群体包裹体化学成分，③测试包裹体气液相成分，④测试包裹体同位素组成。不同测试方法，其送样量不同：爆裂法测温，一般为 1~2g；包裹体成分（含气液相），一般为 5g 左右；氢氧同位素测试，一般脉石矿物如石英需 10g，而硫化物类，则需 50g。

第三节 在矿床研究中的应用

一、研究成矿物理化学条件

目前研究形成矿床的物理化学条件最好的途径还是流体包裹体的研究。它对查明成矿成矿及成矿流体温度与压力、盐度与密度，了解成矿流体气液相成分与离子类型，计算成矿环境的氧化还原电位与酸碱度及成矿流体的逸度等有十分重要的意义。

1、成矿流体温度与压力

1) 成矿温度的确定

矿床形成的温度与压力是流体包裹体研究的主要内容之一。成矿流体的温度不等于包裹体的均一温度或爆裂温度。定性地讲，一般把均一温度作为成矿温度的下限，而把爆裂温度作为成矿温度的上限。定量地讲，若已知成矿流体的压力和盐度可从 Potter (1977) 的压力校正图上查出校正值，再加上均一温度即可。如大水沟独立碲矿床成矿早期、主期和晚期的均一温度平均值分别为 239℃、235℃和 224℃，查 Potter (1978) 图温度校正值为 80℃，故得出成矿温度分别为 313℃、315℃和 304℃ (骆耀南等, 1996)。

新疆小热泉子铜矿床根据矿物共生组合及相互穿插关系将该矿床主要矿化过程分为二个期，即喷流沉积期、热液期 (热液期又分为石英硫化物阶段和绿泥石硫化物阶段)。两期均一温度平均值分别为 $108.4 \pm 14.0^\circ\text{C}$ 和 $166.5 \pm 27.6^\circ\text{C}$ ，实测热液期石英爆裂温度为 $355 \pm 5^\circ\text{C}$ ，其差值约为 200°C 。若采用均一温度与爆裂温度差值的一半作为校正值即 100°C ，则估算成矿温度为：喷流沉积期为 $210 (90 \sim 240)^\circ\text{C}$ ；热液期石英硫化物阶段为 $270 (120 \sim 370)^\circ\text{C}$ ；绿泥石硫化物阶段为 $240 (110 \sim 280)^\circ\text{C}$ 。这一温度值与硫同位素地温计 (石英硫化物中黄铁矿-闪锌矿硫同位素平衡温度为 $225 \sim 280^\circ\text{C}$)、闪锌矿 Ga/Ge 地温计所估算值相似 (温春齐等, 1998)。

由于研究矿化种类和类型不同、成矿环境和物质来源不同，因而矿床形成的温度和压力也不相同。根据测定的成矿温度，可将矿床分为高温 ($600 \sim 300^\circ\text{C}$)、中温 ($300 \sim 200^\circ\text{C}$) 和低温 ($200 \sim 50^\circ\text{C}$) 矿床 (袁见齐等, 1985)。超过形成温度 300°C 的矿床称为超高温矿床，低于 50°C 则称为超低温矿床。金顶铅锌矿床根据矿石组构、矿物共生组合关系，将其形成过程分为沉积成岩期、热卤水成矿期和表生期，形成工业矿体最主要时期是热卤水期 (热卤水期又分为早晚两个阶段)。结合元素地温计、矿物对硫同位素地温计、固溶体成分温度计及镜质体反射率温度计综合研究，确定该矿床成矿温度为 $100 \sim 300^\circ\text{C}$ ，多在 $150 \sim 260^\circ\text{C}$ 之间。其中热卤水期早、晚阶段的成矿温度分别为 $240 (200 \sim 260)^\circ\text{C}$ 和 $190 (150 \sim 210)^\circ\text{C}$ 。说明金顶铅锌矿床主要是在中 (偏低) 温条件下形成的 (温春齐等, 1995)。

利用 Fournier (1973) K-Na-Ca 温度计，根据新疆小热泉子铜矿床纹层状闪锌矿的包裹体成分中 K、Na、Ca 摩尔浓度计算了成矿温度。计算结果该纹层状闪锌矿形成温度为 419°C ，硫化物形成温度平均为 $419.1 \pm 68.1^\circ\text{C}$ ，绿泥石硫化物形成温度为 462.8°C ，比爆裂温度还高 $50 \sim 103^\circ\text{C}$ 。尚待进一步研究，可能是硫化物中混入了少量碳酸盐矿物。

2) 成矿压力的确定

(1) 利用气液 CO_2 包裹体估算 大水沟碲矿床中存在，通过测定其均一温度和盐度后，根据 Lowey (1927) 计算公式求出 CO_2 密度，然后利用 Touret 和 Bottinga (1979) 状态方程求得压力 (表 7-4)

(2) T-P-X 图解 根据金顶铅锌矿床热卤水成矿期的温度、盐度及密度值投于 E.Roedder (1984) 所作的 T-P-X 图解上，得出早期流体压力为 41.0MPa ，晚期流体压力为 23.6MPa 。结合等容法、包裹体成分热力学计算及静岩压力法，综合分析确定早期成矿压力为 33.0MPa ，晚期为 23.0MPa (温春齐等, 1995)。

2、成矿流体盐度与密度

表 7-4 大水沟碲矿床利用气液 CO_2 包裹体求压力

t (°C)	D (g/cm ³)	v	r	a	b	P
25	0.728	61.281	0.609	83130334.44	33.528	95.541
26	0.685	64.234	0.581	82016285.90	33.658	87.377
28	0.665	66.165	0.564	81339828.75	33.739	82.368

利用冷台测定了金顶铅锌矿床包裹体的冰点，根据 Potter (1978) 公式计算其盐度 (wt%NaCl) 变化范围为 5.09-19.63; 从主成矿期热卤水期早阶段到晚阶段盐度 (wt%NaCl) 平均值分别为 11.41 和 6.70, 属中、低盐度流体, 且具有明显降低的趋势, 表明随着矿化作用的继续, 逐渐为低盐度地下水或大气降水的加入而稀释。根据已知的温度和盐度, 可在 Ahmad 等(1980)的温度-盐度-密度图解上查得相应的密度。根据 Badnar(1983)H₂O-NaCl 公式进行计算金顶铅锌矿床早、晚期流体密度 (g/cm³) 平均值较高, 且变化不大, 分别为 0.972 和 0.973 (温春齐等, 1995)。

新疆小热泉子铜矿床利用包裹体液相成分计算三阶段盐度 (wt%NaCl) 分别为 10.75、28.17 和 25.92。根据 Ahmad 等 (1980) 绘制的 NaCl-H₂O 体系的温度盐度-密度关系图上查得其三阶段流体密度 (g/cm³) 变化不大, 分别为 0.93、0.94 和 0.96 (温春齐等, 1998)。

大水沟碲矿床利用包裹体冷冻法计算的盐度 (wt%NaCl) : 成矿早期为 16.5130.83, 平均为 21.21; 主期变化范围为 17.66133.27, 平均值为 25.77; 晚期为 7.17732.34, 平均值为 7.55。

3、成矿流体气液相成分与离子类型

对新疆小热泉子铜矿床三个矿化阶段包裹体成分测试统计表明, 1) 气相成分 CO₂ 和 H₂O 为主, 次为 N₂、H₂、CH₄; 喷流沉积形成的流体包裹体中 N₂、H₂, 尤其是 H₂ 明显高于热液期, 而热液期石英硫化物阶段的 N₂、H₂ 相对较低; 绿泥石硫化物阶段气相中 H₂O 和 CO₂, 尤其是 CO₂ (平均值为 416.8 μg/g) 明显高于喷流期 (平均值为 24.09 μg/g) 和热液期石英硫化物阶段 (平均值为 111.0 μg/g); 喷流期相对富 H₂, 可能指示其海底喷流热液属深部来源。2) 液相成分阳离子变化较大, 喷流期相对富 Ca²⁺、K⁺、Na⁺, 阴离子以 F⁻ 和 Cl⁻ 为主, 其离子百分含量 F⁻ > Cl⁻, 且从喷流期→热液期石英硫化物阶段→绿泥石硫化物阶段 F⁻/Cl⁻ 摩尔比值 (平均值) 呈规律增高: 1.795→2.644±0.369→14.678±18.424。3) 根据包裹体中阳离子、阴离子的相对含量, 推测流体的水化学类型: 喷流沉积阶段相对复杂, 既有深源的“F”, 又有表生的“Cl”, 属 Cl-F-Ca-K-Na 型水; 热液期石英硫化物阶段相对贫 Ca²⁺ 富 Na⁺, 总体上属 Cl-F-K-Na 型水; 绿泥石硫化物阶段相对富 F⁻、Ca²⁺, 贫 Cl⁻、K⁺, 属 F-Na-Ca 型水, 可能与地下水热液来源有关。

大水沟碲矿床流体包裹体成分研究表明, 早期磁黄铁矿沉积时为 HCO₃-SO₄-Ca 型, 主期碲化物富集时属 HCO₃-Mg-Ca 型, 而晚期金矿化富集时流体为 SO₄-Na-Ca 型, 表明碲矿化可能与白云石有关, 金矿化可能与钠化、黄铁矿化有关。

4、成矿流体的酸碱度、氧化还原电位及逸度

根据流体包裹体成分计算的大水沟碲矿床从早期、主期到晚期, 流体的酸碱度、氧化还原电位及逸度如表 7-5 所示。

根据新疆小热泉子铜矿床不同阶段成矿流体的化学成分, 计算其喷流沉积期、热液期石英硫化物阶段和绿泥石硫化物阶段成矿流体的酸碱度 pH 值分别为 8.39、5.96 和 7.08; 成矿流体的氧化还原电位 Eh (ev) 值分别为 -0.397、-0.235 和 -0.326; 氧逸度 fO_2 分别为 10^{-46.05}、10^{-39.13} 和 10^{-41.65}; 二氧化碳逸度 fCO_2 分别为 10^{-7.33}、10^{-1.48} 和 10^{-4.20} (温春齐等, 1998)。

表 7-5 大水沟碲矿床流体部分参数

成矿期	早期	主期	晚期
fO_2 (×10 ⁵ Pa)	10 ^{-33.955}	10 ^{-34.796}	10 ^{-35.566}
fCO_2 (×10 ⁵ Pa)	10 ^{-0.259}	10 ^{0.092}	10 ^{-0.029}
fS_2 (×10 ⁵ Pa)	10 ^{-10.814}	>10 ^{-10.980}	10 ^{-11.452} -10 ^{-6.615}
fTe_2 (×10 ⁵ Pa)		10 ^{-5.230}	10 ^{-7.778}

二、成矿流体来源

对于成矿溶液物质来源的研究是矿床成因研究的重要课题之一。包裹体用于研究流体来源方面，目前主要是研究包裹体成分及元素比值和包裹体水的氢、氧同位素组成。

1、成分和元素比值

不同的包裹体成分和元素比值能反映成矿流体的不同类型，因此有人根据大量包裹体成分分析研究，提出了利用 Na^+/K^+ 比值、 F^-/Cl^- 比值及 $\text{Na}/(\text{Ca}+\text{Mg})$ 比值，来探讨流体成因类型。

1) Na^+/K^+ 比值

据 Roedder(1972)资料， Na^+/K^+ 比值可以作为判断热液类型的一个标志，即岩浆热液的 Na^+/K^+ 比值一般小于 1，而与沉积或地下热卤水有关的矿床其 Na^+/K^+ 比值较高。如我国某些斑岩铜矿（江西德兴铜矿） Na^+/K^+ 比值一般小于 1，湖南水口山矿床 $\text{Na}^+/\text{K}^+=0.19\sim 1.2$ ，显示与岩浆热液有关。而许多层控型铅锌矿床包裹体中 Na^+/K^+ 比值明显大于 1。

2) F^-/Cl^- 比值

F^- 主要与伟晶岩、矽卡岩关系密切，某些变质岩和酸性火成岩中含量也很高。Roedder(1972)指出，包裹体数据证明晚期岩浆热卤水一般含 NaCl 50%(wt)以上， Cl^- 在热液成矿过程中的作用是萃取围岩中的金属与重金属离子形成氯基络合物，并使之迁移搬运；在矿液稀释或降温、降压、气化的条件下，氯基络合物中的金属离子便分解出来，并沉淀成矿。现有资料表明， $\text{F}^-/\text{Cl}^- > 1$ 或接近于 1（即含 F^- 很高）是某些锡矿、伟晶岩和矽卡岩矿床的标志，如广西九毛锡矿包裹体中 $\text{F}^-/\text{Cl}^-=1.376$ 。当 F^-/Cl^- 比值很小时，即成矿热液中以 Cl^- 为主要阴离子， F^- 及其它离子的作用可忽略时，反映原生沉积或地下热卤水成因，如我国南方许多层控矿床具有这类特点（卢焕章等，1990）。

3) $\text{Na}/(\text{Ca}+\text{Mg})$ 比值

Roedder(1972)研究了许多矿床后认为，有些矿床的包裹体中 Ca^{2+} 可超过 Na^+ ，说明在成矿溶液中 Ca^{2+} 可能占主导地位。如锡矿山锑矿床与辉锑矿共生的石英包裹体中 $\text{Na}/(\text{Ca}+\text{Mg})$ 比值为 $0.16\sim 1.03$ ，平均值为 0.43，认为该矿床属热卤水成因（李保华，1989）。

4) I/Cl 和 Br/Cl 值

Bohlke 和 Irwin 将激光显微探针惰性气体质谱分析应用于包裹体研究，获得了流体及其盐组分来源、古流体水—岩交换作用、流体混合和沸腾等一些重要信息。他们应用 LMNGMS 比较了三个不同热液源的矿床包裹体中卤素比值特征，即康瓦尔的 St.Austell（岩浆源）、Alleghang（变质源）及 Salton 海和 Creede（地热源）。Salton 海的流体具最低的 Br/Cl 值（mol 数比值）（ $0.85\times 10^{-6}\sim 26\times 10^{-6}$ ），中等的 I/Cl 值（ $24\times 10^{-6}\sim 26\times 10^{-6}$ ）；St.Austell 具中等 Br/Cl 值（ 0.85×10^{-3} ）和中等 I/Cl 值（ 81×10^{-6} ）；Alleghang 具最高的 Br/Cl 值（ $1.2\times 10^{-3}\sim 2.4\times 10^{-3}$ ）和最高的 I/Cl 值（ $320\times 10^{-6}\sim 940\times 10^{-6}$ ）；Greed 流体的 I/Cl 值（ $1\times 10^{-6}\sim 14\times 10^{-6}$ ）最低，但 Br/Cl 值（ $1.5\times 10^{-3}\sim 2.1\times 10^{-3}$ ）却很高，与 Alleghang 相当。Irwin(1994)据 LMNGMS 测试结果，总结出三类流体：（1）变质流体，常具有较高的 I/Cl 值（0.001），高的 $^{40}\text{Ar}_g/\text{Cl}$ 值（ $\leq 10^{-3}$ ）， $^{84}\text{Kr}/^{36}\text{Ar}$ 变化大， ^{36}Ar 和 ^{84}Kr 浓度小于被空气饱和的水（ASW）；（2）地表水派生的卤水具有与 ASW 相当的 ^{36}Ar 和 ^{84}Kr ， $^{40}\text{Ar}_g/\text{Cl}$ 值（ $10^{-8}\sim 10^{-5}$ ）较低，有时 Br/Cl 值（ $< 10^{-4}$ ）和 I/Cl 值（ $< 10^{-5}$ ）也很低；（3）岩浆流体， $^{40}\text{Ar}_g/\text{Cl}$ 值（ $10^{-5}\sim 10^{-7}$ ）变化大， ^{36}Ar 和 ^{84}Kr 的平均值为新鲜 ASW 的十分之一， $^{84}\text{Kr}/^{36}\text{Ar}$ 值与岩浆相似（0.015~0.08）， I/Cl 和

Br/Cl 接近于地幔的相应比值。

2、包裹体水氢氧同位素

包裹体水的氢氧同位素组成是判断成矿流体来源的重要依据。目前一般采用不含氢的矿物如石英、方解石、硫化物等测定其包裹体水的氢同位素组成，用不含氧的矿物如硫化物、萤石等测定其包裹体水的氧同位素组成，也可用测定含氧矿物的氧同位素组成通过换算成包裹体水的氧同位素组成。泰勒等根据不同成因水的氢氧同位素组成研究，提出了区分标准，并绘制了氢氧同位素图解（图 7-15）。具体数值及图解详见氢氧同位素研究有关章节。

三、成矿元素迁移形式

1、热液中的存在形式

成矿元素在热液中的存在形式可通过包裹体成分定量的计算。其计算方法要点是（1）获得包裹体成分分析资料，并计算出各离子的摩尔浓度和活度系数；

（2）列出成矿元素与包裹体水溶液中离子成分间可能发生的化学反应式，并通过其自由能变化值（ ΔG ）求其平衡常数 $\log K$ ；（3）依据质量作用定律计算出各种离子成分的分配系数。

2、迁移形式

对锡石石英脉中锡石、石英、萤石等共生矿物内流体包裹体的成分分析表明，主要有 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Cl^- 、 HCO_3^- 、 F^- ，锡石形成时的温度为 $50\sim 380^\circ C$ ，pH 值为 .51-6.58，说明锡是在热液中以 $Na[Sn(OH)F]$ 形式被搬运的。

倪师军（1986）根据 337 铀矿床中与沥青铀矿共生的石英包裹体成分分析数据，运用热力学方法定量计算了该矿床成矿热液中有 69.8% 的铀呈 $UO(CO)_2^{2-}$ 和 $UO(CO)_3^{4-}$ 形式存在，有 27.7% 的铀呈 $UO_2F_4^{2-}$ 和 UF_4 形式存在。从而提出 337 铀矿床中铀主要呈碳酸盐络合物和氟化络合物形式被搬运的。

在研究大水沟碲矿床碲的迁移形式时，根据热力学计算及建立的不同温度条件下 Te-O-H 体系的氧逸度-酸碱度图解可知，碲的溶解类型有七种。根据有关化学反应式计算的成矿流体中可能存在的碲络合物的活度，主成矿期流体中碲的总活度为 2.045×10^{-8} mol/L，而其中以 HTe^- 为主（ 1.230×10^{-8} mol/L），次为 H_2Te （ 8.128×10^{-8} mol/L），其余碲络合物均相当少（ $< 0.0025 \times 10^{-8}$ mol/L），表明碲在主成矿期流体中是以络合物 HTe^- 和 H_2Te 形式进行存在并迁移的（温春齐等，1999）。

四、矿液运移及成矿阶段划分

1、矿液运移方向

通过矿物包裹体的均一温度或爆裂温度在空间上或剖面上作等值线图，根据温度由高到低的方向显示为矿液运移方向（图 7-16）

2、成矿阶段划分

四川偏岩子金矿床产于震旦系灯影组中段富藻白云岩中，明显受地层层位和断裂控制。根据矿物组合及其穿插关系将矿化分为

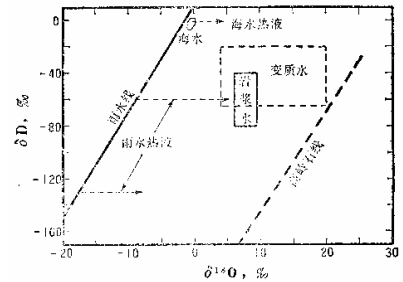


图 7-15 流体的氢氧同位素图解 (Taylor, HP Jr et al, 1974)

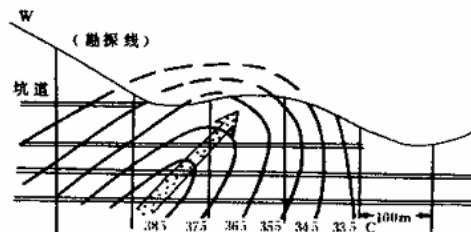


图 7-16 黑钨矿形成温度等值线图 (据曾庆丰等, 1965) (箭头表示矿液流动方向)

四个阶段，即 I 金-黄铁矿-石英阶段、II 金-氟镁石阶段、III 金-多金属（硫盐）阶段和 IV 黄铁矿-石英阶段。经包裹体研究发现 II、III 阶段的物理化学特征完全一致，并与 I、IV 阶段有明显的差异，II、III 阶段矿物间的交代现象可能反映矿物的先后生成顺序(李保华, 1989)。从表 7-6 可以看出矿化的早、主、晚三个阶段的成矿温度、压力和流体成分等都有明显的变化。

3、利用我国某地铅锌矿床包裹体成矿温度的特征，将该矿床中低温热液成矿期划分为四个阶段，即主阶段前和主要成矿阶段，其中后者又分为三个亚阶段：第 I 成矿阶段，即主成矿阶段前的石英充填阶段，温度为 161~163℃，主要为乳白色石英及少量星点状黄铁矿、闪锌矿和方铅矿组成；第 II 成矿阶段：温度为 89~227℃，以乳白色石英为主，含少量方铅矿和深灰色为主的闪锌矿；第 III 成矿阶段：闪锌矿和萤石的主要形成阶段，温度为 37~199℃；第 IV 成矿阶段：出现大量重晶石、萤石、闪锌矿和方铅矿等，温度为 100~173℃(矿物中包裹体研究)。

表 7-6 偏岩子金矿床各矿化阶段包裹体参数表

成矿阶段	早阶段 (金-黄铁矿-石英)	主阶段(金-硫化物- 硫盐-氟镁石-石英)	晚阶段 (黄铁矿-石英)
形状	不规则状为主 次为椭圆状	椭圆形居多 次为不规则状	不规则状
大小	较小 多为 3-10um	多数大于 10um 最大 120um	极小 大多小于 3um
气液比	较小 一般为 5-12%	变化大 10-95%	5%±
数量	极多	多	极少或无
类型	I、II、III	I、II	I
均一温度(℃)	318	247	166
压力(Pa)	510×10^5	398×10^5	
盐度(wt%NaCl)	30.8	13.2	
密度(g/cm ³)	0.95-1.07	0.90-0.97	
K/Na 原子比	0.310	0.1740	0.392
CO ₂ /H ₂ O mol 比	2.5×10^{-3}	3.7×10^{-3}	6.5×10^{-3}
离子总浓度(mol)	4.196	1.423	4.111
Ph	5.0	6.0	5.7
Eh (ev)	-0.165	-0.213	

(据李保华, 1989)

五、矿石沉淀机制

1、流体温度下降 当含矿热液向围岩扩散渗透过程中，由于温度下降而使热量逐渐损失，从而导致矿质浓度增大而沉淀，这是传统的、经典的矿石沉淀机制。

2、流体压力降低 当含矿流体向上运移因外部压力降低而使矿质溶解度降低、浓度增大，从而导致矿质沉淀。

3、流体的混合 由于流体之间的混合引起了一系列化学变化和温度的降低，从而影响某些组分的溶解度降低造成矿质的沉淀。如某些与火山-次火山有关的低温 Au-Ag 矿床、块状硫化物矿床及斑岩型矿床中都存在因流体的混合而引起矿质沉淀的证据。

4、流体的沸腾：沸腾是指液体表面和内部同时发生剧烈气化的现象。由于流体包裹体的研究启发了许多研究者对这种成矿机制进行了深入研究(Cathles, 1977; Sondergeld, 1979; Drummond, 1985, 1986)。

影响溶液沸腾的因素主要有温度、压力和成分。1) 压力一定，溶液的饱和蒸气压随温度的升高而增大，当蒸气压等于外部压力时，溶液即发生沸腾；2) 溶液的沸点与其外压成正比，即外压越大沸点越高；3) 溶液的沸点与其浓度成正比，即溶液的浓度越大沸点越高。由此可见，溶液的沸腾可以通过增温或减压来实现，但大多数矿床与减压沸腾有关。沸腾流体中捕获的包裹体可能有两种类型，即均匀捕获和非均匀捕获。

对于均匀捕获包裹体，流体不混溶(L+V)的标志是 1) 同一样品中两种包裹体即液

体与气体包裹体共存（同时捕获）；2）两种包裹体在同一温度范围内均一（成相反相）；3）若一种包裹体在均一前爆裂，则另一种也具相似行为；4）含子晶包裹体中子晶的熔化温度（ T_m ）低于或等于均一温度（ T_h ）。非均匀捕获是流体不混溶的最可靠的证据，其标志是1）包裹体是同时被捕获的；2）无渗漏和（或）颈缩的确切证据；3）充填度、均一温度、成分十分分散；4）均一温度直方图不对称或平缓，尤其是朝向高温的方向。

Nash（1976）和 Roedder（1977）研究许多斑岩铜矿的包裹体后认为，许多斑岩矿石是在沸腾的流体环境中沉淀的。Kamilli（1975）在研究利本赞矿床铀的沉淀时指出，矿液沸腾导致碳酸络合物分解是铀沉淀的主要原因。我国的德兴、玉龙斑岩铜矿、滇西云龙锡矿、陕西金堆城斑岩钼矿等均发现了流体沸腾的证据。

S.E.德拉蒙德（Drummond）和大本洋（1985）总结了沸腾对矿物溶解度的影响，并认为溶液中呈络合物存在的金属，主要是由于沸腾期间 CO_2 出溶引起酸碱度 pH 值的急剧变化而引起矿物沉淀。

六、有机包裹体研究

1、研究油气生成和储集条件

施继锡等（1987）测定了河北平泉含油苗岩层中的包裹体盐度为 13 wt%NaCl~14.5wt%NaCl；测定贵州寒武系含碳沥青碳酸盐岩石中包裹体盐度为 16 wt%NaCl~26wt%NaCl。认为最有利于成油的油田水盐度为 8 wt%NaCl~10wt%NaCl。

2、有机成矿

施继锡（1991）研究了有机包裹体在黔东汞矿成矿过程中的作用及有机质与汞在成矿过程中的关系，提出了寻找汞富矿的包裹体标志。认为 1）有机络合物在溶液中具有很高的稳定性，液态烃可携带汞一起迁移；2）有机质在演化成油气过程中，伴随有机羟基作用；3）有机质在转化过程中可以放出大量热量；4）黔东汞矿中有大量气态烃包裹体，其中甲烷占 71%。大量甲烷与流体中硫酸根反应，形成负二价硫与汞离子化合形成辰砂沉淀。

3、油气资源评价

由于不同的烃类及演化程度，存在不同的有机包裹体类型及特征，因此可根据有机质对研究区进行油气资源的远景评价。1）工业油藏储层 包裹体为纯液态烃（浅黄、黄、褐黄色，长条状、不规则状）、液态烃（褐黄，含量大于 60%）+含少量气态烃（黑、灰黑色，椭圆状、不规则状）；2）工业气藏储层 包裹体主要为为纯气态烃（灰、褐灰色，椭圆状）、富气态烃（灰黑-黑色，椭圆-圆形，占 90%以上）和少量气态烃+液态烃组成的包裹体；3）非油气层 只见少量含液态烃或气态烃包裹体，有时只见固体沥青+少量气态烃组成的包裹体，有些根本没有有机包裹体（施继锡，1990）。

施继锡通过对工业油气层研究后认为，可以通过直观地统计有机包裹体的数量来评价储层中石油和天然气的含量。如川东、川南和黔北工业气层中气态烃包裹体数量为 70~85%，盐水溶液包裹体为 10%~30%；华北、苏北、川东及新疆工业油层中液态烃包裹体数量为 70%~90%，盐水溶液包裹体为 10%~30%。对碳酸盐岩储层中气态烃、液态烃及伴生的盐水溶液包裹体均一温度测定表明，工业气层古温度集中于 150℃~250℃；工业油层古温度集中于 97℃~161℃，未成熟油、低成熟油层古温度集中于 61℃~110℃之间。

七、指导找矿

由于成矿过程中随着温度、压力的变化，成矿流体与围岩发生不同程度的交代充填作用而形成具有不同类型特征的包裹体。在矿体与蚀变围岩间的包裹体显示其因温度、压力、盐度、成分的变化而规律性变化，如出现热梯度(热晕、蒸发晕)、盐度梯度(盐晕)、成分含量变化(气晕)等。故可利用包裹体的蒸发晕、热晕、盐晕等推测矿液运移方向，指导找矿。

1、蒸发晕找矿

围岩蚀变和矿化作用的强度随着热液运移距离增加而减弱，从而在岩石中留下的各种热液矿物的数量也随之减少，相应矿物中的包裹体数量也呈减少的趋势。热液矿床或脉体周围岩石中的矿物包裹体数量随之离开矿床中心的距离的增加而减少的这种趋势称为蒸发晕，也可称为热液扩散晕(卢焕章等，1990)。一般按一定剖面方向取样，样重 1~2g；利用热声爆裂仪测定爆裂脉冲数，判断包裹体数量的增减；喻铁阶等(1978)根据富家坞矿床 7 线矿物脉冲数作出等值线图即蒸发晕图(图 7-17)发现，脉冲数高的位置为矿体的上方。

2、热晕找矿

热晕是指岩浆期后热液阶段的含矿热流体由矿体向围岩渗透与扩散的同时，其热量随气液向围岩扩散，此过程自中心向四周围岩因温度递减而形成的热力梯度。因此，可按一定间距在剖面或平面图上取样；利用爆裂法或均一法测定温度；根据各数据作出温度等值线图，即为热晕图。它可以确定矿体所在部位和指示矿液运移的方向，故可以用来确定矿液来源和寻找盲矿体(据范启源，1984p226)。

3、气晕找矿 (CO₂、CO、CH₄等)

包裹体中的气体成分一般以水蒸气为主，并含有 CO₂、CO、O₂、H₂、CO、CH₄ 等，有时还含有稀有和惰性气体。在这些气体中，CO₂、H₂S、CH₄ 及某些有机气体和 Ar、He 等气体常常可作为找矿的指示性气体。在区域普查找矿中发现，CO₂ 的高浓度往往是深部盲矿体的标志。H₂S 和一些其它酸性气体是硫化物矿床存在的直接标志。张文智等(1980)利用包裹体中的氩(Rn)含量来探索深部热液铀矿床，预测矿体的深度可达 100m 左右。也有用 CO₂ 晕、H₂O/CO₂ 比值找矿的试验。

4、盐晕找矿

包裹体盐度研究表明，当接近矿体或含矿母岩时包裹体盐度有增高的趋势，即矿体与高盐度包裹体的分布在空间上密切有关。若将这种高盐度包裹体的分布范围圈定出来，即称为盐晕。通常采用沿平面或剖面采集样品，磨制光薄片；用冷冻法测定盐度，若有子矿物则在显微镜下测定子矿物的丰度；圈定盐度等值线图或子矿物丰度图。一般用于含盐度高的热液矿床，如斑岩铜矿、地下热卤水矿床及某些伟晶岩矿床等。图 7-18 为美国犹他州宾厄姆斑岩铜矿床，铜矿带都分布于高盐度包裹体分布区，故盐晕的出现可作为寻找某些热液矿床的标志。也可用包裹体

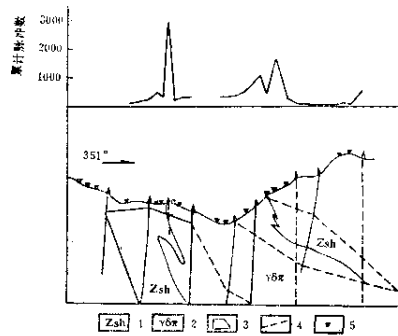


图 7-17 富家坞矿床 7 线蒸发晕曲线图 (据喻铁阶等，1977) 1-千枚岩；2-花岗闪长斑岩；3-矿体边界；4-蒸发晕曲线；5-采样位置

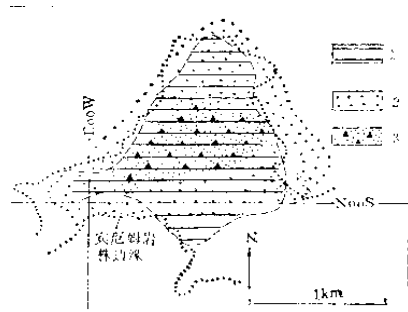


图 7-18 美国宾厄姆斑岩铜矿床高盐度流体包裹体分布图 (据 J.T.Nash, 1974) 1-矿化带；2-高盐度气液包裹体；3-斑岩铜矿带 20

中子矿物的相对含量绘制子矿物丰度晕。

八、其他应用

1、识别宝石的真伪

包裹体在识别宝石真伪方面是最具有鉴定意义的。如在天然红宝石和蓝宝石中，常能见到按一定方向排列的微小红宝石针状晶体；在天然祖母绿中能见到气、液、固三相包裹体，而在人造祖母绿中却出现烟云状及羽状包裹体。

由于宝石形成于一定地质环境中，故可利用宝石中常见的固相包裹体来识别（表 7-7）。还可以通过观测宝石中包裹体数量的多少来确定宝石的优劣。如优质宝石中包裹体数量极少，且多为负晶形；而劣质宝石中包裹体较多，尤其是晶核部位更为密集。

表 7-7 宝石矿物中常见固相包裹体

宝石矿物（主晶）	包裹体	宝石矿物（主晶）	包裹体	宝石矿物（主晶）	包裹体
石榴石 刚玉 尖晶石	磷灰石	水晶 刚玉	金红石	刚玉 金刚石	石榴石
祖母绿 石榴石 石英	阳起石	海蓝宝石 黄玉 祖母绿	石英	金刚石	金刚石
水晶	电气石	蓝宝石 祖母绿	黄铁矿	祖母绿 蛇纹石	铬铁矿
石英	角闪石	石英	绿帘石	金刚石	铬透辉石
石榴石 刚玉 柱晶石	锆石	金刚石 尖晶石	橄榄石	刚玉	透辉石
祖母绿	透闪石 氟菱钙铈矿	石英 刚玉 祖母绿	云母	尖晶石 祖母绿 刚玉	方解石
红宝石	尖晶石	黄玉 蓝柱石	赤铁矿	橄榄石 白榴石	玻璃（球体）

据 Gubelin (1979), 转引自张文淮等 (1993)

2、幔源包裹体

通常把包含在火山岩和超基性岩中的地幔岩石碎片统称为“幔源包裹体”，是地幔原始成岩的流体样品，对其研究有助于揭示上地幔的物质状态、物质组成及物理化学性质。E.Roedder 等 (1984) 的资料是目前有关上地幔的包裹体样品；李兆麟等 (1991) 对南海海山玄武岩地幔包体进行了大量工作。研究认为，上地幔含有大量挥发组分，尤其是 CO₂；结晶质硅酸盐和硅酸盐+Fe 质的混熔体共存，反映上地幔物质的不均匀性，表明幔源包裹体经历过溶离过程；辉石矿物中存在熔融硅酸盐和气体相共存的包裹体，表明上地幔条件下晚期辉石结晶阶段，挥发组分（主要是 CO₂）可以从岩浆中分异出来；橄榄石等矿物包裹体中存在大量混熔的硅酸盐和 Fe(Mn) 物质，表明上地幔环境下主要物质为含有 Fe(Mn) 的硅酸盐，且主要呈混熔状态存在（张文淮等，1993）。

3、球外包裹体

地球以外环境流体包裹体研究目前仅限于对月球岩石和陨石中包裹体研究。对于这些球外包裹体的研究有利于揭示天体物质成分及形成的物理化学条件和有助于对地球深部结构、物质组成热动力条件等研究。卢焕章等对吉林石陨石研究表明，该陨石属普通球粒陨石中高铁（H）型陨石，主要有高铁玻璃包裹体、高硅玻璃包裹体和气体包裹体三种。橄榄石中玻璃包裹体均一温度为 1050~1200℃；陨石中气体包裹体均一温度平均为 502℃。陈紫英等对随州陨石研究后认为，随州陨石属 L 型球粒陨石。球粒和基质的橄榄石、辉石和斜长石普遍存在有硅酸盐-陨硫铁不混熔的熔融包裹体，其中硅酸盐玻璃相（G）和金属硫化物相（M，陨硫铁）可以任何比例混合，说明其形成历史可能经历了硅酸盐-硫化物不混熔的熔离阶段。

思考与作业

- 1、包裹体及包裹体的主要类型。
- 2、流体包裹体的测试方法及在矿床研究中的主要用途。
- 3、成矿温度和成矿流体盐度的确定。
- 4、成矿流体类型的确定。
- 5、计算和图解成矿流体的密度、压力。
- 6、计算成矿流体的逸度。

第八章 氢、氧同位素

第一节 概述

一、有关概念

1、同位素 (Isotope):

1) 同位素概念: 指原子核内质子数 (即核电荷) 相同而中子数 (即原子量) 不同的一类原子。它们同属于一个元素, 且在元素周期表中占据同一位置。一般在元素的左上角数字表示同位素的质量数, 在元素左下角的数字表示同位素的原子序数。如氧的同位素有三种, 即 $^{16}_8\text{O}$ 、 $^{17}_8\text{O}$ 和 $^{18}_8\text{O}$ 。这三种同位素的质子数都是 8, 它们都位于元素周期表第二周期第 VIA 族, 但其原子核内所含中子数不同 (变化于 8—10 之间)。

与同位素相对应的异位素, 是指原子核内中子数相同而质子数不同, 即其质量数相同, 在化学元素周期表中所处的位置不同。 $^{40}_{18}\text{Ar}$ 、K 和 Ca, 其质量都是 40, 但质子数不同。

2) 同位素分类: 一个元素可以由一种或几种同位素组成。自然界的同位素按其原子核的稳定性可分为放射性同位素和稳定同位素。

2、放射性同位素 (Radio Isotope)

指原子核是不稳定的同位素。指能自发地从原子核内部放射出各种射线 (α 、 β 、 γ) 而衰变成另一种元素的同位素, 并最终转变为稳定的放射性同位素。如 $^{238}\text{U} \rightarrow 8\alpha + 6\beta + ^{206}\text{Pb} + \text{Q}$ (Q=47.4mev/原子)。目前已知放射性同位素达 1200 种, 但自然界中天然放射性同位素仅 60 种左右。大多数天然放射性同位素分别组成三个衰变系列, 即铀系、钍系和锕系。有些不形成衰变系列, 仅为单程衰变, 如 ^{87}Rb 、 ^{147}Sm 等。

3、稳定同位素 (Stable Isotope)

指原子核是稳定的同位素。就目前检测技术而言, 迄今尚未发现其能自发衰变成另一种同位素。目前已知的稳定同位素有 274 种, 其中包括一部分半衰期大于 10^{15}a 的放射性同位素, 其原子序数都小于 83, 原子量低于 209, 如 ^{13}C 、 ^{18}O 、 ^{34}S 等都属稳定同位素。

稳定同位素按其形成机理又分为轻稳定同位素和放射成因稳定同位素。在矿床地质研究方面最重要、应用最广的轻稳定同位素主要有碳、氢、氧和硫同位素; 应用最广的放射成因稳定同位素主要有铷、铷和铅同位素。

4、半衰期 (Half life)

指放射性同位素衰变到其原始量的一半所需的时间。

5、稳定同位素的表示方法

1) 比值法: 一般为元素的重同位素与轻同位素之比来表示, 如 $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ 、 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 。

2) δ 值: 通式为

$$\delta_{\text{样品}} = \left[\frac{R_{\text{样品}} - R_{\text{标准}}}{R_{\text{标准}}} \right] \times 1000$$

式中： δ 表示稳定同位素组成，在 δ 后加该同位素的重同位素，如氧同位素组成为 $\delta^{18}\text{O}$ ；R-表示该同位素重同位素与轻同位素比值，如 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ； $R_{\text{样}}$ 为测试样品重轻同位素比； $R_{\text{标}}$ 为标准样品重轻同位素比。故硫同位素之 δ 值记作 $\delta^{34}\text{S}$ ，氧同位素之 δ 值记作 $\delta^{18}\text{O}$ 。

二、氢氧的同位素及其相对丰度

1、氢的同位素及其相对丰度

1) 氢的同位素：氢的原子序数为 1，原子量为 1.0079。氢的同位素有三个，其中稳定同位素有两个即氕 (^1H) 氘 (^2D 或 ^2H)，一种放射性同位素 氚 (^3T 或 ^3H)。

2) 氢同位素相对丰度

^1H	protium	99.985%	(NE Holden,1980)
$^2\text{H}(\text{D})$	deuterium	0.015%	(NE Holden,1980)
$^3\text{H}(\text{T})$	triton	1×10^{-15}	(V Falting & PZ Harteck,1950)，半衰期仅 12.5a

2、氧的同位素及其相对丰度

1) 氧的同位素 氧的原子序数为 8，原子量为 15.9994。氧的同位素有三个，均是稳定同位素即 ^{16}O 、 ^{17}O 、 ^{18}O 。

2) 氧同位素相对丰度

^{16}O	99.762%	(NE Holden,1980)
^{17}O	0.038%	(NE Holden,1980)
^{18}O	0.200%	(NE Holden,1980)

三、氢氧同位素表示法

1、比值：

一般采用重同位素/轻同位素之比来表示，如 D/H 、 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$

2、 δ 值

$$\delta\text{D}_{\text{样品}} = \left[\frac{(\text{D}/^1\text{H})_{\text{样品}} - (\text{D}/^1\text{H})_{\text{标准}}}{(\text{D}/^1\text{H})_{\text{标准}}} \right] \times 1000$$

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{样品}} = \left[\frac{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{样品}} - (^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{标准}}}{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{标准}}} \right] \times 1000$$

四、通用标准

1、比值

1) $\text{D}/\text{H} = 155.76 \pm 0.05 \times 10^{-6}$ (据 R Hageman, 1970)

$\text{D}/\text{H} = 155.76 \pm 0.10 \times 10^{-6}$ (据 Hayes, 1982)

2) $^{18}\text{O}/^{16}\text{O} = 2005.20 \pm 0.43 \times 10^{-6}$ (据 Hayes, 1982)

$^{17}\text{O}/^{16}\text{O} = 2373 \pm 15 \times 10^{-6}$ (据 Hayes, 1982)

2、 δ 值

1) 氢氧同位素的国际标准是 SMOW (Standard Mean Ocean Water)，即指标准平均海水的氢氧同位素组成。由在太平洋、大西洋和印度洋的 500~200m 深度范围内采集的水样按

分体积混合而成, 并假定 $\delta D_{SMOW} = 0.0\text{‰}$, $\delta^{18}O_{SMOW} = 0.0\text{‰}$ 。实际上, $\delta D_{SMOW} \neq 0.0\text{‰}$ (实质为 $-0.7\sim+0.9$)、 $\delta^{18}O_{SMOW} \neq 0.0\text{‰}$ (实质为 $-0.07\sim+0.14$)。因此, SMOW 标准仅是氢氧同位素的逻辑标准。

1976 年国际原子能委员会推荐采用 V-SMOW (Vienna SMOW) 作为报导 δD 和 $\delta^{18}O$ 值的标准, 即是由蒸馏的海水同少量其他水混合而成, 其同位素组成应尽可能接近规定的 SMOW 值。V-SMOW 的同位素比值为 $D/H = 155.76 \pm 0.05 \times 10^{-6}$ 和 $^{18}O/^{16}O = 2005.20 \pm 0.45 \times 10^{-6}$ 。

2) 碳氧同位素的国际标准是 PDB (Peedee Formation Belemite) 是由美国南卡罗来纳州白垩系皮迪组 (Pee Dee Formation) 中拟箭石 (Beleminite) 制成的二氧化碳作为碳氧同位素标准。其 PDB 标准为 $\delta^{18}O_{PDB} = 0.0\text{‰}$, $\delta^{13}C_{PDB} = 0.0\text{‰}$ 。

3) 参考标准:

氢同位素分析常用的国际参考标准有三个: (1) GISP (格陵兰冰盖水), $\delta D = -189.5\text{‰}$; (2) NBS-22 (石油), $\delta D = -118.5\text{‰}$; (3) NBS-30 (黑云母), $\delta D = -5\text{‰}$ 。中国国家参考标准水样有三个: (1) QYTB, $\delta D = -62\text{‰}$; (2) GBWE070016, $\delta D = -5\text{‰}$; (3) GBWE070017, $\delta D = -158\text{‰}$ 。

氧同位素常用国际标准有七个: (1) GISP (格陵兰冰盖水), $\delta^{18}O = -24.8\text{‰}$; (2) NBS-18 (碳酸岩), $\delta^{18}O = +7.2\text{‰}$; (3) NBS-19(大理岩), $\delta^{18}O = +28.6\text{‰}$; (4) BNS-20, (灰岩), $\delta^{18}O = +26.6\text{‰}$; (5) NBS-28 (石英), $\delta^{18}O = +9.6\text{‰}$; (6) NBS-30 (黑云母), $\delta^{18}O = +5.1\text{‰}$; (7) BNS-127 (硫酸钡), $\delta^{18}O = +9.3\text{‰}$ 。两个中国国家参考标准均为石英: (1) GBW04409, $\delta^{18}O = +11.11\text{‰}$; (2) GBW04410, $\delta^{18}O = -1.75\text{‰}$ 。

3、 δ 值含义

1) $\delta^{18}O_{SMOW} > 0.0\text{‰}$ (如 $+5.0\text{‰}$), 表示样品与标准平均海水相比富重同位素 ^{18}O ($+5.0\text{‰}$);

2) $\delta^{18}O_{SMOW} < 0.0\text{‰}$ (如 -5.0‰), 表示样品与标准平均海水相比亏损重同位素 ^{18}O (-5.0‰);

3) $\delta^{18}O_{SMOW} = 0.0\text{‰}$, 表示样品与标准平均海水相比, 其氧同位素值一致。

4、氧同位素标准换算

PDB 标准与 SMOW 标准之间的转换关系为: (公式换算)

$$\delta^{18}O_{SMOW} = 1.03086 \times \delta^{18}O_{PDB} + 30.86 \quad (\text{Friedman \& Oneil, 1977}) \quad (8-1)$$

$$\delta^{18}O_{SMOW} = 1.03091 \times \delta^{18}O_{PDB} + 30.91 \quad (\text{Coplen et al, 1983}) \quad (8-2)$$

$$\delta^{18}O_{PDB} = 0.97002 \times \delta^{18}O_{SMOW} - 21.98 \quad (\text{Coplen et al, 1983}) \quad (8-3)$$

第二节 自然界中的分布

一、氢氧的分布形式

1、氢氧的存在形式

氢氧在自然界中可呈气相、液相和固相三种形式存在, 但在地质上具有重要意义的是以液相存在的水。

- 1) 液相: H_2O
- 2) 气相: H_2 、 O_2 和水蒸气 (H_2O)
- 3) 固相: 含氧硅酸盐矿物、含水硅酸盐矿物

2、分布形式

氢、氧是自然界中最主要的元素之一，分布很广。在大气圈、水圈、生物圈和岩石圈及陨石中均含有大量的氢和氧，尤其是氧元素。

1) 球外物质: 主要是氧存在于结晶硅酸盐之中。铁陨石、石陨石和铁石陨石中以球粒陨石分布最广。而球粒陨石的球粒即是由橄榄石或辉石组成的小球体

2) 大气圈: 大气圈中，虽然氢含量很低 (0.5×10^{-8})，但氧含量约占整个体积的 21%；以水蒸气 (H_2O) 形式出现的氢和氧在水循环中十分重要。

3) 水圈: 众所周知水圈中之水主要是由氢和氧两个元素组成。

4) 生物圈: 生物圈中，氢和氧参与了动植物的生命活动，尤其是氧，它是各种生物赖以生存的基础。

5) 岩石圈: 氢和氧在地壳中的丰度分别为 0.14% 和 46.6%；地壳中广泛分布各种含氧矿物和岩石，它们占整个岩石圈体积的 90% 左右；氢的含量虽然较低，但它以 H_2O 、 OH^- 、等形式广泛存在于各种含水硅酸盐类矿物之中。

二、氢氧同位素的分布

1、球外物质

1) 陨石

根据陨石中辉石的氧同位素组成，Taylor 等 (1965) 将石陨石分为三组，即 (1) 玄武质无球粒陨石中的辉石 $\delta^{18}O$ 值为 3.7~4.4‰；(2) 球粒陨石中的辉石 $\delta^{18}O$ 值为 5.3~6.3‰；(3) 碳质球粒陨石中的橄榄石和辉石的氧同位素组成变化非常明显 (图 8-1)。

2) 月岩

通过宇宙飞船采集的月岩样品的氢氧同位素组成特点有 (1) 全岩氧同位素组成变化较小， $\delta^{18}O$ 值为 5.67~6.3‰；(2) 单矿物 $\delta^{18}O$ 值为 3.90~7.15‰，且由钛铁矿→橄榄石→辉石→斜长石→石英，其氧同位素值递增；(3) 风暴洋月壤的氧同位素组成 $\delta^{18}O$ 值为 5.72~7.34‰；(4) 月岩样品比地球物质的氢同位素 δD 值低，其中有一部分氘可能是散裂作用的产物。

2、天然水

自然界中的水按其来源和成因有海水、大气降水、地热水、同生水、变质水和岩浆水。不同性质的水具有不同的氢氧同位素组成。对这些水的氢氧同位素组成研究，有助于查明水的来源及探讨矿床成因。

1) 海水

海水是指大洋或海盆、海湾及泻湖中含盐度较高的天然水。海水的氢氧同位素组成特点有：(1) 现代海水的氢氧同位素组成很稳定，其 $\delta^{18}O$ 和 δD 值接近于零变化范围很窄；深海海水 δD 值变化约为 4‰，

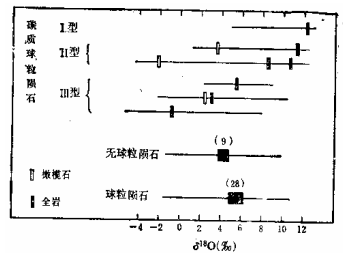


图 8-1 陨石的氧同位素组成 (据 HP Taylor 等, 1965)

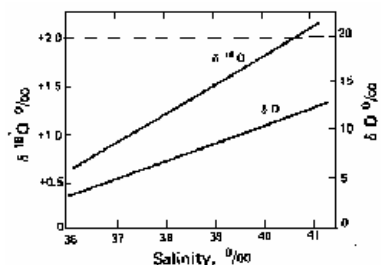


图 8-2 红海表层水氢氧同位素组成与其含盐度关系 (Craig H, 1966)

$\delta^{18}\text{O}$ 值变化约为 0.3‰；含盐度为 5‰的海水， $\delta^{18}\text{O}$ 值的变化小于 1‰， δD 值变化小于 10‰；海水的氢氧同位素组成与其盐度 (S) 呈正相关 (图 8-2)；Craig H 和 Gordon L 等 (1965) 研究北大西洋表层水的氧同位素组成与盐度的关系式为：

$$\delta^{18}\text{O} (\text{‰}) = -21.2 + 0.61S \quad (7-4)$$

(2) 显生宙时期内，海水 $\delta^{18}\text{O}$ 值变化范围为-1~0‰， δD 值变化范围为-10~0‰左右 (沈渭洲等, 1987)。(3) 对前寒武纪时期内海水的氢氧同位素组成，目前尚有争议：Becker RH 和 Clayton RN (1976) 在研究西澳 Hamersley 山前寒武纪铁质建造中燧石氧同位素组成的基础上认为，前寒武纪时期海水的 $\delta^{18}\text{O}$ 值为-3.5~-11.0‰；而 Y Kolodny & S Epstein(1976)认为，前寒武纪海水与现代海水的 $\delta^{18}\text{O}$ 值相似。

2) 大气降水 (雨水)

大气降水 (雨水) 是指参与大气循环的水，包括雨、雪、冰、溪流、河水、湖水以及进入地下流动的低温地下水，它们是由大气循环而产生的。其同位素组成特点：(1) 变化很大， δD 的变化范围为+50~-500‰， $\delta^{18}\text{O}$ 为+10~-55‰。(2) 雨水的氢氧同位素组成变化具有明显的线性关系 (即雨水线)，H.Craig(1961)总结了雨水氢氧同位素组成关系 (图 8-3)，并提出的雨水线公式

$$\delta\text{D} = 8 \delta^{18}\text{O} + 10 \quad (8-5)$$

卫克勤等 (1982) 提出中国的雨水线公式为

$$\delta\text{D} = 7.9 \delta^{18}\text{O} + 8.2 \quad (8-6)$$

(3) 纬度效应，即雨水的 δD 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值随纬度的升高而降低。如北美地区的纬度效应为 0.5‰/度，我国为 0.2‰/度。(4) 海拔效应，即雨水的 δD 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值随海拔高度增加而降低，又称高度效应。我国西藏东部雨水的 $\delta^{18}\text{O}$ 值随海拔高度 (H) 的相关公式 (于津生等, 1980) 为

$$\delta^{18}\text{O} (\text{‰}) = 0.0031 (m) + 6.19 \quad (8-7)$$

(5) 温度效应，即雨水的 δD 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值随年平均温度升高而增加，又称季节效应。W.Dansgaard (1964) 提出雨水年平均 $\delta^{18}\text{O}$ 值与地面气温年平均相关公式为

$$\delta^{18}\text{O} (\text{‰}) = 0.695t + 13.6 \quad (8-8)$$

(6) 大陆效应，即雨水的 δD 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值自海岸线向大陆内部逐渐降低，又称陆地效应。如广州、昆明和拉萨的年平均 δD 值分别为-29‰、-76‰和-131‰ (郑淑蕙等, 1982)。

3) 地热水

地热水是指温度比围岩高的地下水，含盐度高的地热水称为地热卤水。根据水的来源，地热水可分为雨水来源的地热水和海水 (或古海水) 来源为主的地热水两类。

(1) 雨水来源的地热水 绝大多数地热水都属于雨水来源。其特点是 δD 值几乎保持不变，而 $\delta^{18}\text{O}$ 值的变化则较明显 (图 8-4)，即所谓“氧同位素漂移”现象。

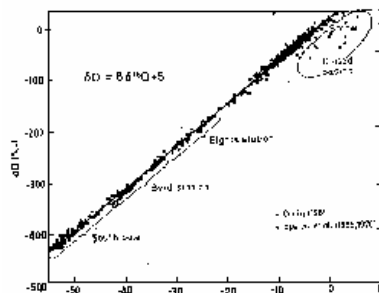


图 8-3 大气降水的 δD - $\delta^{18}\text{O}$ 关系 (据 H.Craig, 1961)

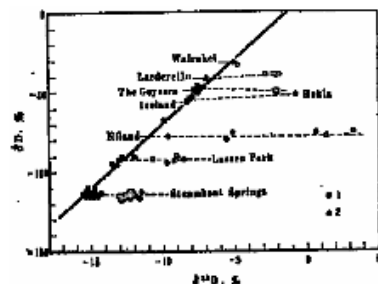


图 8-4 雨水来源地热水的氢氧同位素组成 (H.Craig, 1961)

H.Craig (1966) 认为这是由于雨水与硅酸盐、碳酸盐岩石之间的氧同位素交换造成的, 且明显受温度所控制。在 70~90℃ 条件下, 由于蒸汽的不平衡蒸发, 可使地热水的 δD 值沿斜率接近于 3 的线性趋势方向逐渐升高。

(2) 海水 (或古海水) 来源为主的地热水 这类地热水一般位于沿海地区或海相沉积地层中, 或直接位于海洋区的裂谷中。其主要特征是含盐度高, 几乎和海水相同, 如红海热卤水。该卤水水温为 56℃, 中央裂谷热卤水的同位素 δD 值为 7.5‰, $\delta^{18}O$ 值为 1.21‰。

4) 同生水

由于同生水与油气关系密切, 故又称为建造水或油田卤水。同生水既可在沉积物形成时被封存于沉积物的微孔隙中, 又可在沉积物形成后才注入孔隙中; 但其最佳拟合线不是收敛到海水的同位素组成位置上, 而是与雨水线相交, 其交点处的氢氧同位素组成在大多数情况下接近于当地雨水的 δD 值和 $\delta^{18}O$ 值 (图 8-5)。在一个特定的盆地内, 温度和盐度最高的同生水具有最高的 $\delta^{18}O$ 值。

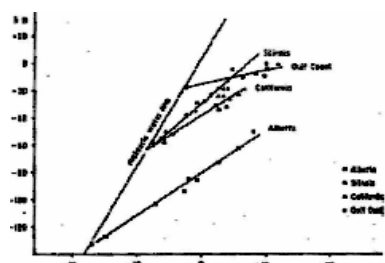


图 8-5 某些同生水的氢氧同位素组成 (Taylor, P, 1974)

5) 变质水

变质水是指变质作用过程中与变质岩进行同位素交换的水。变质水来源复杂, 可以是雨水、海水、同生水和岩浆水。典型区域变质水的氢氧同位素组成较稳定。一般认为, 在 300~600℃ 范围内变质水的 δD 值变化范围较小, 为 -20‰~-65‰; $\delta^{18}O$ 值变化较大, 为 5‰~25‰, 一般为 8‰~15‰。由于同位素分馏系数与温度相关, 低温变质水通常具有高的 δD 值和低的 $\delta^{18}O$ 值; 而高温变质水通常具有低的 δD 值和高的 $\delta^{18}O$ 值。变质水还受原岩影响, 如一般变质沉积岩中变质水 $\delta^{18}O$ 值为 10‰~14‰, 而在富 ^{18}O 的大理岩中变质水的 $\delta^{18}O$ 值高达 17~24‰。

6) 岩浆水 是指从岩浆熔融体中通过分异作用形成的水, 或是在岩浆温度下与岩浆系统保持化学和同位素平衡的溶液。岩浆水可来源于地壳下部或上地幔脱气作用形成的初生水, 也可来源于重熔的沉积岩和火成岩。一般认为, 岩浆中含有一定数量的水, 最高可达 5%, 但目前尚无法直接测定岩浆水的同位素组成。故只是通过原生液体包裹体测定, 或测定火成岩同位素组成 (绝大多数正常火成岩的 $\delta^{18}O$ 值为 5.5~10.0‰, δD 值为 -50~-95‰) 后按矿物水的分馏方程来计算。正常情况下, 岩浆水的同位素组成相当稳定。Taylor HP (1974) 估计, 在岩浆温度下于硅酸盐熔融体处于同位素平衡的岩浆水, 其 $\delta^{18}O$ 值为 6~9‰, δD 值为 -40~-85‰; SMF Sheppard, (1977) 经计算获得的岩浆水的同位素组成为 $\delta^{18}O=5.5\sim 9.5\%$, $\delta D=-40\sim -80\%$ 。

3、岩石

氢、氧同位素组成在天然物质中的一般分布如图 8-6、图 8-7 所示。

1) 沉积岩

沉积岩的氧同位素组成通常与原始沉积物含量有关, 故其 $\delta^{18}O$ 值变化范围大, 为 10~44‰。按沉积岩的形成方式和氧同位素组成, 可将沉积物分为碎屑沉积物、化学风化产物和化学沉积物三类。(1) 碎屑沉积物 在搬运和沉积过程中, 一般不改变其原始同位素组成, 故可用于追索物源。如砂岩的 $\delta^{18}O$ 值一般较低为 10~16‰。(2) 化学风化产物 风

化产物即沉积物中自生矿物的 ^{18}O 含量很高，几乎所有粘土矿物和氢氧化物都比共存水贫 D。粘土矿物的氢氧同位素正常变化较大，其 $\delta^{18}\text{O}$ 值为 13.7~28.5‰， δD 值为 -35~-125‰（SM Savin and S Epstein, 1970）。(3) 化学沉积物 海相碳酸盐的氧同位素组成 $\delta^{18}\text{O}$ 值变化于 10~30‰之间；深海沉积物中燧石和玉髓的 δD 值为 -57~-86‰（Knath LP and S Epstein, 1975）；燧石的形成时代越老，其 $\delta^{18}\text{O}$ 值越低。

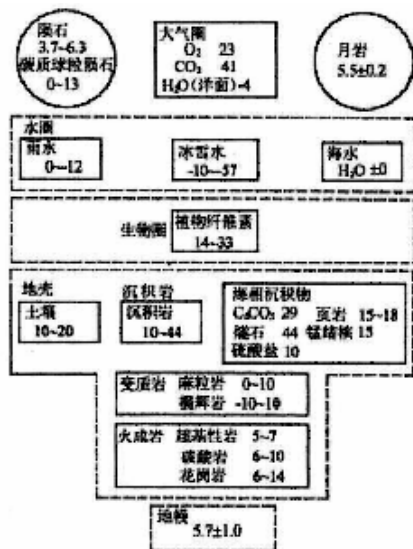


图 8-6 氧同位素组成在天然物质中的一般分布以 $\delta^{18}\text{O}$ 表示 (据郑永飞等, 2000)

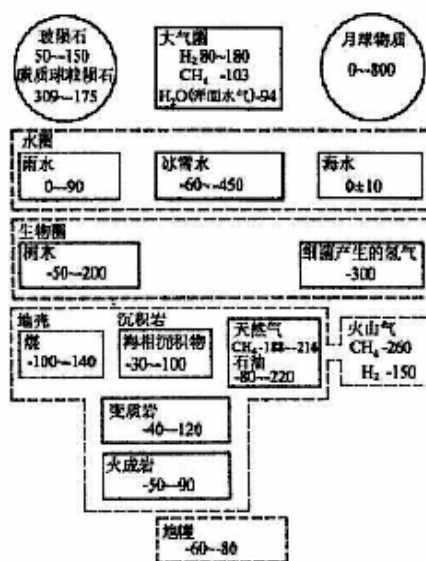


图 8-7 氢同位素组成在天然物质中的一般分布以 δD 表示 (据郑永飞等, 2000)

2) 变质岩

变质岩原岩物质的多样性和变质作用温度范围的宽广性，致使变质岩的同位素组成变化范围较大，如含羟基矿物的 δD 值为 -30~-110‰。一般来说，变质岩的氧同位素组成介于沉积岩与岩浆岩之间（图 8-6）。变质程度越深，越接近火成岩。

(1) 区域变质岩 常见区域变质岩的 $\delta^{18}\text{O}$ 值大理岩为 14‰~25‰，片岩为 12‰~18‰，石英岩为 9‰~15‰，角闪岩为 7‰~13‰，片麻岩为 6‰~10‰。但其具体同位素值受原岩、温度、流体交换等因素影响。

(2) 接触变质岩 由于火成岩侵入围岩时，因温度和同位素组成上的差异而发生同位素交换作用，使同位素组成发生变化。据 Y N Shieh 等（1969）对花岗岩与泥质岩接触带的研究，其交换带仅限于接触处附近的 15 cm 至 1 m 距离内；在此范围内，围岩的 $\delta^{18}\text{O}$ 值降低约 3‰~4‰，侵入体中升高约 1‰~2‰，同位素变化梯度为每 10 cm 约 0.7‰~1‰。

3) 火成岩

火成岩中的氢主要存在于角闪石和云母内。火成岩含羟基矿物的氢同位素组成变化范围宽广， δD 值为 -30‰~-180‰，但绝大多数为 -50‰~-90‰，其 $\delta^{18}\text{O}$ 值为 5‰~13‰；从超基性岩到酸性岩其 $\delta^{18}\text{O}$ 值具有明显增高的趋势。(1) 超基性岩 超基性岩的氧同位素组成变化很小， $\delta^{18}\text{O}$ 值为 5.4‰~6.6‰； δD 值为 -60‰~-90‰（Sheppard SMF and S Epstein, 1970）。(2) 基性岩 Taylor HP（1968）根据 32 个玄武岩、15 个辉绿岩、

辉长岩的全岩样品分析测得基性岩 $\delta^{18}\text{O}$ 值为 5.5‰~7.4‰，其中 47 个斜长石单矿物样品的 $\delta^{18}\text{O}$ 值为 5.6‰~7.6‰，与全岩样品的 $\delta^{18}\text{O}$ 值几乎相同。(3) 中性岩 中性岩的氧同位素组成与基性岩相似， $\delta^{18}\text{O}$ 值为 5.4‰~7.5‰。(4) 酸性岩 正常花岗岩的氧同位素组成与其形成时代之间有一定的关系，即较年轻的花岗岩具有较高的 $\delta^{18}\text{O}$ 值，较老的花岗岩具有较低的 $\delta^{18}\text{O}$ 值。如加拿大地盾内的花岗岩（据 Y.N.Shieh 和 H.P.Schwarz, 1978）：同位素年龄为 $27 \times 10^8 \text{a} \sim 22 \times 10^8 \text{a}$ 的花岗岩，其全岩平均 $\delta^{18}\text{O}$ 值为 7.8‰；同位素年龄为 $20 \times 10^8 \text{a} \sim 15 \times 10^8 \text{a}$ 的花岗岩，其全岩平均 $\delta^{18}\text{O}$ 值为 7.9‰； $12 \times 10^8 \text{a} \sim 8 \times 10^8 \text{a}$ 的花岗岩，其全岩平均 $\delta^{18}\text{O}$ 值为 7.6‰。Taylor HP (1978) 根据全岩氧同位素组成的变化将花岗岩分为三类：即高 ^{18}O 花岗岩（ $\delta^{18}\text{O}$ 值大于 10‰），低 ^{18}O 花岗岩（ $\delta^{18}\text{O}$ 值小于 6‰）和正常花岗岩（ $\delta^{18}\text{O}$ 值介于 6.0‰~10.0‰）。

第三节 测试方法及样品制备

一、测试方法

1、质谱仪器——测试同位素组成的传统仪器

用于测定物质分子、原子量及其含量的测试仪器称为质谱仪器。根据检测离子的方式，质谱仪器分为质谱仪和质谱计。质谱仪是采用照相法同时检测多种离子的仪器；质谱计是采用电子方法检测离子的仪器。目前质谱计已被广泛用于精确测定元素的同位素组成。质谱仪有很多类型，但一般质谱仪包括进样系统、离子源、质量分析器和检测器四部分。此外，还有电气系统和真空系统支持（图 8-8）。如 MAT252 测量的质量数范围为 1—150。

氢同位素质谱测定通常是通过测量 H_2 与 HD 的离子流强度比值来计算 D/H ，氢同位素测量的精度大约为 $\pm 2\%$ 。质谱测定氧同位素使用 CO_2 ，测量精度为 $\pm 0.1\%$ 。

2、新技术 近年来，同位素分析已从常量分析发展到微量和微区分析。新技术、新方法如加速器辐射同位素分析、激光探针（Laserprobe）、离子质谱议（SISM）和色谱-质谱在线技术等。

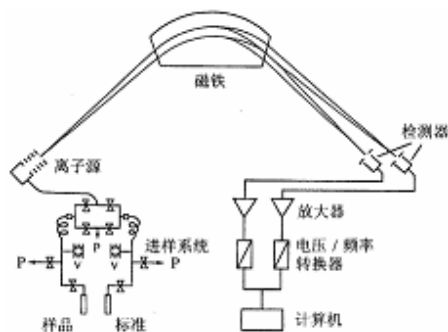


图 8-8 稳定同位素质谱议结构示意图
(据郑永飞等, 2000)

二、样品及送样要求

1、常用样品及方法：用于测试氢、氧同位素分析的样品有水样、气体样（ CH_4 、 CO_2 等）、含羟基矿物和液体包裹体样品。

1) 水样：水样是通过水与加热的锌反应制备供质谱分析用的氢气，后来又改用金属铀代替锌来制备氢气；对天然水的氢同位素分析，目前国内外广泛采用锌法和铀法制备供质谱同位素分析的氢气；质谱测定氧同位素使用 CO_2 ，其精度达 $\pm 0.1\%$ 。

2) 矿物：对于含水矿物，则是先将含水矿物中的水析出，并加以纯化后再按上述方

法制备氢气；对于含氧样品如石英、磁铁矿等氧化物及硫酸盐矿物，则采用碳还原法，即将含氧样品与纯碳混合，在高温时进行反应，先将矿物中的氧转化为 CO，再通过镍粉催化或铂电极火花放电将 CO 转化为 CO₂，供测定氧同位素分析；硅酸盐和氧化物制备氧同位素样品的最好方法是氟氧化法，碳酸盐样品通常采用磷酸法，即在温度为 25℃ 时，将碳酸盐样品与 100% 的磷酸反应，制备供测定用的 CO₂。

3) 矿物包裹体

矿物包裹体中水是通过真空条件下打开包裹体，让包体组分释出后经转化和提纯、收集供测试。各种矿物几乎都含有包裹体，但数量不等。一般 10~20g 的单矿物样品，只能提取微升 (μl) 级的水或气体。日本学者 TETSURO SUZUOKI TAVEKOITOH(1974) 提出一种分析微量水中的氢氧同位素方法，即所谓“高温平衡法”。既能快速分析毫克量水的氧同位素，又能在分析氧同位素后将回收的水样进行氢同位素分析。

2、单矿物要求 (纯度 98%，包体氢 99%)

1) δ D、δ ¹⁸O

(1) 碳酸盐矿物 (方解石、白云石、菱铁矿等)，200 目，1.0 g；

(2) 矿物包体，40 目，50.0 g。

2) δ ¹⁸O

(1) 氧化物 (磁铁矿、赤铁矿、白钨矿、锡石等)，200 目，0.1 g；

(2) 硅酸盐矿物 (石英、云母、长石、黏土等)，60 目，0.1 g 克。

3) δ D

(1) 非金属矿物 (石英、长石、方解石等)，40~80 目，10.0 g；

(2) 硫化物矿物 (黄铁矿、黄铜矿、闪锌矿等)，40~80 目，30 g；

(3) 含羟基矿物 (云母、蛇纹石等)，40~80 目，1.0 g。

3、全岩样品要求:

δ ¹⁸O 200 目，0.5 克；

δ D 80 目，2.0 克。

第四节 在矿床研究中的应用

一、地质温度计

1、古海水温度计

现代海洋表层水温一般很低，且随纬度的降低表层水温的平均值具增高的趋势，如极地地区在 5℃ 以下，赤道附近为 25℃ 以上。由于某些生物成因含氧矿物与海水之间存在氧同位素分馏，因此可以通过测定生物成因矿物 (如生物碳酸钙壳层、硅藻、放射虫等) 与水的氧同位素组成来确定古海水的温度。

1) 碳酸钙壳层

Urey HC (1947) 最早提出通过测定生物碳酸钙壳层与水之间的氧同位素组成来确定古海洋温度。Epstein S 等 (1953) 通过实验得知，在已知水温条件下鲍鱼类海洋生物是在化学平衡条件下生长其钙质壳层的，因而得出计算古海水温度的经验公式。后经 Craig

(1965) 修改为:

$$t(^{\circ}\text{C}) = 16.9 - 4.2 (\delta^{18}\text{O}_c - \delta^{18}\text{O}_w) + 0.13 (\delta^{18}\text{O}_c - \delta^{18}\text{O}_w)^2 \quad (7-9)$$

式中: $\delta^{18}\text{O}_c$ 为生物残体中碳酸钙的氧同位素组成 (25 $^{\circ}\text{C}$ 时碳酸钙与磷酸反应所释放出 CO_2 气体的 $\delta^{18}\text{O}$ 值--PDB 标准)

$\delta^{18}\text{O}_w$ 为生物生长水体的氧同位素组成 (25 $^{\circ}\text{C}$ 时与水处于同位素平衡的 CO_2 的 $\delta^{18}\text{O}$ 值--PDB 标准) 通常假定古海水的氧同位素组成与现代海水相似, 即 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} = 0.0\text{‰}$

2) 二氧化硅

L Labeyrie (1974) 对生物成因的二氧化硅如硅藻、放射虫和海绵形成的硅质骨骼进行了脱羟基化处理后, 通过实验证明二氧化硅与水之间的分馏是随温度而变化的。从而提出 3~30 $^{\circ}\text{C}$ 时的氧同位素温度计:

$$t(^{\circ}\text{C}) = 169 - 4.1 (\delta^{18}\text{O}_s - \delta^{18}\text{O}_w) \quad (7-10)$$

式中 $\delta^{18}\text{O}_s$ 和 $\delta^{18}\text{O}_w$ 分别代表二氧化硅和海水的氧同位素组成; 温度范围为 3~30 $^{\circ}\text{C}$ 。

3) 磷酸盐

A Longinelli 等 (1973) 通过对海相有机体中磷酸盐实验, 获得了利用有机体中磷酸盐来估算古海水温度的经验公式, 后经 I Friedman 等 (1977) 校正, 温度为 2~28 $^{\circ}\text{C}$ 的计温方程为:

$$t(^{\circ}\text{C}) = 109.2 - 4.3 (\delta^{18}\text{O}_p - \delta^{18}\text{O}_w) \quad (7-11)$$

式中 $\delta^{18}\text{O}_p$ 和 $\delta^{18}\text{O}_w$ 分别代表磷酸盐和海水的氧同位素组成。

2、洞穴中石笋古温度

灰岩洞穴中的石笋是由于含碳酸大气水侵蚀石灰岩后形成的 $\text{Ca}[\text{HCO}_3]_2$ 水溶液沿灰岩裂隙滴落时因逐渐蒸发和 CO 逸出后形成的 CaCO_3 , 故氧同位素平衡常数是温度的函数。

Oniel (19) 根据实验得出计算石笋古温度经验公式

$$T = 16.9 - 4.38 (\delta C - \delta W) + 0.10 (\delta C - \delta W)^2 \quad (7-12)$$

式中: T 为古温度($^{\circ}\text{C}$), δC 和 δW 分别为方解石和水的 $\delta^{18}\text{O}$ 值 (SMOW)。

应当注意的是, 要计算古海水的温度, 以上公式中样品对必须是在同位素平衡的条件下形成的, 且应获得水相的 $\delta^{18}\text{O}$ 值。

3、同位素地质温度

当同位素交换反应达到平衡时, 共生矿物对或矿物-水之间同位素交换反应的分馏系数随温度而变化。温度越高, 分馏越小; 温度越低, 分馏越大。即同位素分馏系数是温度的函数, 可写成 $\ln \alpha \propto 1/T^2$, 故在一定温度条件下当两种化合物通过交换达到同位素平衡时, 其经验公式为:

$$1000 \ln \alpha = A/T^2 + B \quad (7-13)$$

式中 A 和 B 为特定常数, 与矿物种类有关; α 为分馏系数; T 为温度 (K)。这是同位素地质温度计的基本计算公式。由上式演化可得

$$1000 \ln \alpha_{X-Y} = A \times 10^6 / T^2 + B \quad (7-14)$$

式中: A 和 B 为特定常数; X 和 Y 为两共生矿物

1) 外部温度计 只需测定其中一种化合物的同位素组成, 而与其平衡的另一种化合物 (液相或气相) 的同位素组成可采用推测值, 如前述古海水温度的计算, 可假定古海水氧同位素组成同现代海水一样。

当两共生矿物的 δ 值 $< 10\text{‰}$ (即分馏不大) 时

$$\begin{aligned} 1000 \ln \alpha_{\text{矿-水}} &\approx \delta^{18}\text{O}_{\text{矿}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{水}} \\ \text{即 } \delta^{18}\text{O}_{\text{矿}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{水}} &= A \times 10^6 / T^2 + B \end{aligned} \quad (7-15)$$

通常不是利用这一公式来计算温度，而是利用该公式来计算矿物包裹体水的同位素组成。

2) 内部温度计 需要直接测定共生矿物对同位素组成，通常用于测定岩石和矿物的形成温度。实质上是利用两对分馏方程式之差所得公式来计算，即

$$1000 \ln \alpha_{X-W} = \delta X - \delta W = A_X \times 10^6 / T^2 + B_X$$

$$1000 \ln \alpha_{Y-W} = \delta Y - \delta W = A_Y \times 10^6 / T^2 + B_Y \quad \text{两式相减, 得}$$

$$1000 \ln \alpha_{X-Y} = \delta X - \delta Y = (A_X - A_Y) \times 10^6 / T^2 + (B_X - B_Y) \quad (7-16)$$

式中 X, Y 代表两共生矿物, W 为该矿物之包体水, A, B 代表两矿物测温方程之常数

$$1000 \ln \alpha_{X-Y} = (A_X - A_Y) \times 10^6 / T^2 + (B_X - B_Y)$$

如利用表 8-1 中 Y Bottinga and M Javoy (1973) 实验资料, 石英-水的氧同位素分馏系数 A 和 B 值分别为 4.10 和 -3.70, 磁铁矿-水的氧同位素分馏系数 A 和 B 值分别为 -1.47 和 -3.70。按内部温度计方法计算, 得出石英-磁铁矿的氧同位素分馏系数 $A=4.10-(-1.47)=5.57$, $B=-3.70-(-3.70)=0$ 。由此, 可知石英与磁铁矿的氧同位素分馏方程为

$$1000 \ln \alpha_{\text{石英-磁铁矿}} = 5.57 \times 10^6 / T^2$$

用这种计算方法可计算出许多内部温度计供需要计算的矿物对计算内部温度。

当两共生矿物的 δ 值 $< 10\%$ (即分馏不大) 时

$$1000 \ln \alpha_{X-Y} \approx \delta^{18}O_X - \delta^{18}O_Y$$

$$\text{即 } \delta^{18}O_X - \delta^{18}O_Y = A \times 10^6 / T^2 + B \quad (7-17)$$

$$\text{令 } \Delta \delta_{X-Y} = \delta^{18}O_X - \delta^{18}O_Y,$$

$$\text{则 } \Delta \delta_{X-Y} = A \times 10^6 / T^2 + B \quad (7-18)$$

$$T^2 = \frac{A \times 10^6}{\Delta \delta_{X-Y} - B} \quad (7-19)$$

$$T = 10^3 \sqrt{\frac{A}{\Delta \delta_{X-Y} - B}} \quad (7-20)$$

式中: T 为同位素平衡温度 (K),

$\Delta \delta_{X-Y}$ 为两矿物同位素组成之差, A、B 分别为同位素分馏平衡常数。

已知常见矿物-水体系氢氧同位素分馏发表过程中 A、B 常数见表 8-1 和表 8-2。

二、推断岩石成因

1、花岗岩

研究表明, 一般沉积岩相对富 ^{18}O 且变化大, 而正常岩浆岩相对贫 ^{18}O , 且相对均一。因此,

表 8-1 矿物-水体系的氧同位素分馏系数与温度的关系

矿物-水	A	B	温度 °C	资料来源
石英-水	3.38	-3.40	200-500	RN Clayton 等, 1972
	4.10	-3.70	500-800	Y Bottinga and M Javoy, 1973
	3.37	-3.31	250-500	Y Matsuhisa, 1979
白云母-水	2.36	-3.89	350-650	JR O' Neil, 1969
	1.90	-3.10	500-800	Y Bottinga and M Javoy, 1973
磁铁矿-水	-1.59	-3.60	700-800	AT Andersson 等, 1971
	-1.47	-3.70	500-800	Y Bottinga and M Javoy, 1973
黑钨矿-水	3.0	-9.9		GP Landis and RO Rye, 1974
赤铁矿-水	0.75	-3.0	<400	Y Bottinga and M Javoy, 1973
重晶石-水	3.01	-7.3 ± 0.1	110-350	BW Robinson and M Kusakabe, 1977
	3.01	-7.3		BW Robinson and M Kusakabe, 1977
绿泥石-水	-1.34	-2.07		Y Bottinga, 1975
蛇纹石-水	1.56	-4.7		DB Wenner 等, 1974
黑云母-水	0.03	-2.59		Y Bottinga, 1974
硬石膏-水	3.88	-2.91	100-500	RM Lloyod, 1968
方解石-水	2.78	-3.39	0-800	JR O' Neil and and HP Taylor, 1969
白云石-水	3.20	2.00	300-510	DA Northrop and RN Clayton 等, 1966
菱铁矿-水	2.88	-2.77		RH Baker, 1972

表 8-2 矿物-水体系的氢同位素分馏系数与温度的关系

矿物-水	A	B	温度 °C	资料来源
白云母-水	-22.1	-19.1		T Suzuoki and S Epstein, 1976
黑云母-水	-21.3	-2.8		T Suzuoki and S Epstein, 1976
角闪石-水	-23.9	7.9		T Suzuoki and S Epstein, 1976
绿帘石-水	29.2	-138.8	<300	CM Graham 等, 1980
黝帘石-水	-15.09	-27.73	280-650	CM Graham 等, 1980
透闪石-水	-21.47	15.80	>650	CM Graham 等, 1980

可利用 $\delta^{18}\text{O}$ 值作为判断花岗岩的一个标志。RS Harmon 等(1980)对澳大利亚 New England 岩基全岩氧同位素研究表明, S 型花岗岩全岩的 $\delta^{18}\text{O}$ 值大于 10‰, 一般为 10‰~13‰, 是富含 ^{18}O 的沉积岩部分熔融产物; I 型花岗岩全岩的 $\delta^{18}\text{O}$ 值小于 10‰, 一般为 7.5‰~10‰, 其原岩为比较贫 ^{18}O 的地壳火成岩; M 型花岗岩的 $\delta^{18}\text{O}$ 值为 6‰~7.5‰, 与正常玄武岩浆的分异作用有关。

2、碳酸盐岩

大多数碳酸盐的氧同位素 $\delta^{18}\text{O}$ 值为 6‰~9‰, 与火成岩接近, 而比沉积碳酸盐要低得多。沉积碳酸盐主要研究对象是石灰岩, 次为白云岩。海相石灰岩的 $\delta^{18}\text{O}$ 值为 10‰~30‰, 现代海相石灰岩的 $\delta^{18}\text{O}$ 值为 28‰~30‰, 随着时代变老其 $\delta^{18}\text{O}$ 值有逐渐降低的趋势, 如寒武系石灰岩约为 20‰。淡水相石灰岩的 $\delta^{18}\text{O}$ 值一般比海相低变化范围大(图 8-9), 这是因为淡水的同位素组成一般比海水轻, 且变化大。

3、变质岩原岩恢复

对于中低级变质作用形成的岩石, 基本上仍保留了原岩的部分或大部分特征, 故其氧同位素组成亦能反映原岩的特点, 由于沉积岩的氧同位素组成变化大(10~44‰), 且相对富 ^{18}O , 因此形成的副变质岩也继承了这一特点。对于角闪岩相的片麻岩, 有人将 $\delta^{18}\text{O}$ 值为 9‰作为阈值, 即 $\delta^{18}\text{O} < 9‰$ 为正片麻岩, $\delta^{18}\text{O} > 9‰$ 为副片麻岩。根据榴辉岩的氧同位素组成, 有人将 $\delta^{18}\text{O}$ 值为 8‰

作为阈值, 即 $\delta^{18}\text{O} < 8$ (1.3~7.1) ‰者为正变质岩, $\delta^{18}\text{O} > 8$ (8.6~10.5) ‰者为副变质岩。

三、成矿流体来源及矿床成因探讨

1、石英的氧同位素

矿床中通常含有与矿化有关的数量不等的石英。由于不同成矿作用形成的石英具有不同的氧同位素组成, 故可通过石英的 $\delta^{18}\text{O}$ 值来探讨矿床成因。Sheppard 等(1970)通过对不同成因的石英进行氧同位素组成测试表明, 不同成因石英的氧同位素组成 $\delta^{18}\text{O}$ 值有明显差异(图 8-10)。

2、成矿流体来源

由于自然界中不同来源、不同成因的天然水具有不同的氢氧同位素组成(表 8-3), 故可以通过矿物包裹体水的氢氧同位素测试来判断成矿流体的来源, 以便探讨矿床成因。

一般地热水的 δD 、 $\delta^{18}\text{O}$ 值呈线性分布。由大气水成因的地热水其斜率为 0, 即 δD 基本不变; 热卤水的斜率一般为 3。目前, 常用不同来源水的氢氧同位素组成图解有 White (1974); SMF Sheppard (1977)。

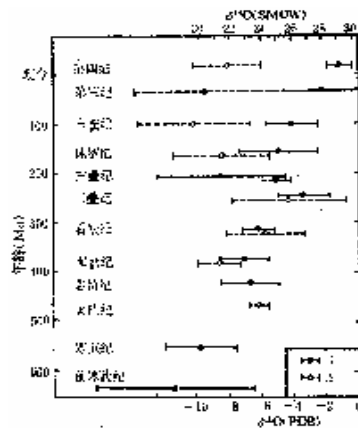


图 8-9 海相、淡水相石灰岩的 $\delta^{18}\text{O}$ 值与地质年代的关系(据 ML Keith 等, 1964) 1-海相; 2-淡水相

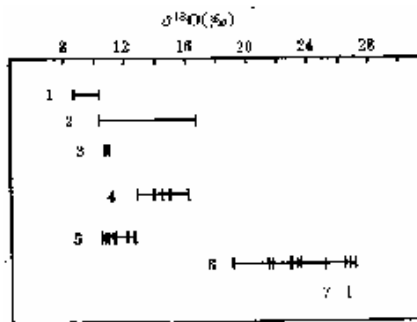


图 8-10 不同成因石英的氧同位素组成 (据 SMF Sheppard 等, 1970)

1-火成石英; 2-变质石英; 3-砂岩石英(无次生); 4-砂岩石英(有次生); 5-海滨砂石英; 6-硅化石; 7-海洋岩心的硅质化石碎片

表 8-3 不同流体的氢氧同位素组成

流体类型	δD (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)
大气降水	$8\delta^{18}\text{O}+10$	+10~-55
海水	0(-0.7~-+0.9)	0(-0.17 ~ +0.14)
变质水	-20~-65	3~20(5~+25)

成矿流体氢氧同位素组成确定方法有两种，其一是实测不含氢氧矿物包裹体中的 δD 、 $\delta^{18}O$ 值；其二是实测氢氧矿物的 δD 、 $\delta^{18}O$ 值，再根据矿物-水体系同位素分馏方程计算流体的 δD 、 $\delta^{18}O$ 值。对于硫化矿物如方铅矿、闪锌矿、黄铁矿、黄铜矿等不含氢氧的矿物，只能采用实测矿物包裹体水的氢氧同位素组成的方法；对于石英、白云石等含氧而不含氢的矿物，则可实测矿物包裹体水的氢同位素，实测矿物的氧同位素并通过矿物-水的氧同位素分馏方程计算水的 $\delta^{18}O$ 值。

一般来说，单一成因的流体很少，以某种类型流体为主的成矿流体中通常是两种或两种以上的流体的混合。混合成因流体的特点是 δD 具有较大的变化范围 (J Hoefs, 1980)。BE Ветштейн等 (1979) 研究利用氢氧同位素组成的 δD - $\delta^{18}O$ 图解来判断不同成因水的混合 (图 8-11)，图中 AB 表示海水与大气降水的混合，BC 表示海水与岩浆水的混合，AC 表示 岩浆水与大气降水的混合；ABC 三角形区内，则可能是不同成因水的混合。

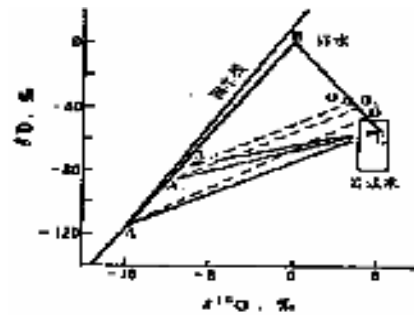


图 8-11 大气降水、海水与岩浆水的同位素组成 (BE Ветштейн等, 1979)

在不同的条件下花岗闪长岩遭受假定的雨水-热液蚀变过程中的氢、氧同位素变化，都可能引起水-岩之间产生同位素的交换。因此，人们注意到不能简单的利用氢氧同位素组成来判断其来源，要注意热液蚀变前后氢氧同位素组成的变化研究。

四、指导找矿

凡是在经过热液成矿作用形成的矿床中，在其成矿过程期间都会发生氧同位素分馏。其结果使近矿体的矿物相对富含轻氧同位素 ^{16}O ，而近围岩的矿物则富含重氧同位素 ^{18}O ，且围绕矿体周围形成 $\delta^{18}O$ 值的分带。即

$$\delta^{18}O_{\text{围岩}} > \delta^{18}O_{\text{蚀变带}} > \delta^{18}O_{\text{矿体}}$$

若岩体呈筒状、轴状，则可形成环状 $\delta^{18}O$ 分带。因此，可根据 $\delta^{18}O$ 值的变化来确定是否靠近矿体。Hall & Friedman (1969) 在研究威斯康辛州 Thomson Temperly 矿山同位素时，观测到蚀变带以外的碳酸盐围岩具有较高的 $\delta^{18}O$ 值，而接近矿石的岩石具较低的同位素值 (图 8-12)。

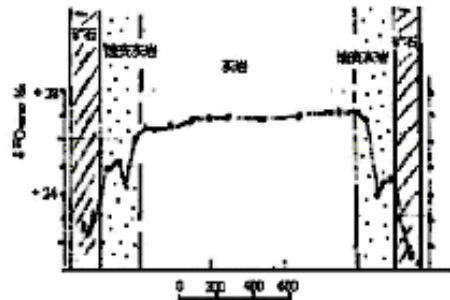


图 8-12 Thomson Temperly 矿山碳酸盐的氧同位素变化 (据 Hall & Friedman, 1969)

Stony 山杂岩中蚀变矿物黑云母的 $\delta^{18}O$ 值和 δD 值与高度明显有关 (表 8-4)，这是雨水呈放射状流向岩株深部造成的。随着深度增大，水温和水岩比值升高，蚀变矿物的氢氧同位素组成则较低。随后深部经过同位素交换的雨水沿着侵入体的接触带朝上循环，此时流体的同位素组成较高。故蚀变带上部矿物 ^{18}O 和 D 含量较高。

表 8-4 黑云母 δD 值与岩体高度关系

序号	高度 (m)	δD (‰)
1	3870	-88
2	3847	-96 (全岩)
3	3788	-97 (全岩)
4	3786	-100 (全岩)
5	3706	-103
6	3438	-110

思考与作业

- 1、同位素、稳定同位素及放射性同位素的概念。
- 2、氢、氧同位素的通用标准、氧同位素标准换算及氢、氧同位素组成的含义。
- 3、氢、氧同位素的研究意义。
- 4、地质测温计算：1) 古海水温度；2) 同位素平衡温度。
- 5、绘制成矿流体 δD - $\delta^{18}O$ 图解（注意标准换算及水-矿物换算）。
- 6、根据流体氢氧同位素组成及图解进行地质解释。

第九章 碳同位素

第一节 概述

一、碳的同位素及其相对丰度

1、碳的同位素

碳的原子序数为 6，原子量为 12.011，属元素周期表第二周期ⅣA 族。自然界中碳有三个同位素，其中两个为稳定同位素，即 ^{12}C 和 ^{13}C ，一个为放射性同位素 ^{14}C 。

2、碳同位素的相对丰度

^{12}C 98.90 % (NE Holden,1980; Tuli,1985);

^{13}C 1.10 % (NE Holden,1980; Tuli,1985);

^{14}C 1.2×10^{-12} (MG Gross,1934)。

二、碳同位素表示法

1、比值：一般采用重同位素 ^{13}C 与轻同位素 ^{12}C 之比来表示，如 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 。也有用轻同位素与重同位素的比值来表示，如 $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ 。

2、 δ 值

按通式 $\delta_{\text{样}}(\text{‰}) = (\text{R}_{\text{样}} - \text{R}_{\text{标}}) / \text{R}_{\text{标}} \times 1000$ 可表示为

$$\delta^{13}\text{C} = \frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{样品}} - (^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{标准}}}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{标准}}} \times 1000 \quad (9-1)$$

三、通用标准

1、比值 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C} = 0.0112372$;

$^{12}\text{C}/^{13}\text{C} = 88.99$

2、 δ 值

碳同位素的国际标准是 PDB (Peedee Formation Belemite)，即是以美国南卡罗来纳州白垩系皮迪组 (Peedee Formation) 中的拟箭石 (Belemite) 制成的二氧化碳 (CO_2) 作为碳同位素标准。即 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} = 0.0\text{‰}$ ， $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}} = 0.0\text{‰}$ 。

3、参考标准：常用的国际参考标准有五个：(1) NBS-1818 (碳酸岩)， $\delta^{13}\text{C} = -5.01\text{‰}$ ；(2) NBS-19 (大理岩)， $\delta^{13}\text{C} = -5.01\text{‰}$ ；(3) NBS-20 (灰岩)， $\delta^{13}\text{C} = -5.01\text{‰}$ ；(4) NBS-22 (石油)， $\delta^{13}\text{C} = -5.01\text{‰}$ ；(5) USGS24 (石墨)， $\delta^{13}\text{C} = -5.01\text{‰}$ 。中国国家参考标准有两个：(1) GBW04416 (大理岩)， $\delta^{13}\text{C} = +1.61\text{‰}$ ；(2) GBW04417 (碳酸岩)， $\delta^{13}\text{C} = -6.06\text{‰}$ 。

4、 δ 值含义：

$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} > 0.0\text{‰}$ (如+5.0‰), 表示样品与 PDB 标准相比富重碳同位素 ^{13}C (5.0‰);
 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} < 0.0\text{‰}$ (如-5.0‰), 表示样品与 PDB 标准相比亏损重碳同位素 ^{13}C (5.0‰);
 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} = 0.0\text{‰}$, 表示样品与 PDB 标准相比碳同位素完全一致。

四、标准换算

若已知碳同位素组成, 可通过下式进行换算:

$$(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_x = \left(\frac{\delta^{13}\text{C}_x}{1000} + 1 \right) (^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{sdt}} \quad (8-2)$$

式中: x 为测试样品, sdt 为标准样品

第二节 自然界中的分布

一、碳的分布形式

1、存在形式

碳在自然界中主要以固态的形式存在, 但以液态和气态形式存在的碳也不少。

1) 固态: 以固态形式存在的碳主要有 (1) 有机物质如煤、石蜡、氨基酸等; (2) 元素碳如石墨、金刚石; (3) 碳酸盐 (如方解石、白云石、菱铁矿、菱镁矿及重碳酸盐等; (4) 金属相如镍纹石; (5) 碳化物如陨碳铁 FeC 、碳硅石 SiC 等。

2) 气态: 以气态形式存在的碳主要有 (1) 二氧化碳 (CO_2); (2) 一氧化碳 (CO); (3) 碳氢化合物如甲烷、乙烷等。

3) 液态: 以液态形式存在的碳主要有存在于水溶液中的 CO_2 、 CO 及碳酸盐、重碳酸盐等。

2、分布形式

元素碳在自然界分布很广, 无论是在地球上还是在地球之外的宇宙太空中, 均有存在。虽然在地球内的含量远不及宇宙空间, 但其分布极为广泛, 而且在整个地质历史中起着极为重要的作用。在地壳内碳的含量不高 (平均为 0.023%), 但存在于动植物界的碳量极为可观, 且其化合物种类远超过其它元素的化合物。自然界的碳以单质出现的只有金刚石和石墨两种, 煤炭中以无定形碳存在, 以化合物存在的碳主要有氧化物、碳酸和碳酸盐、卤化物、碳氢化合物等。

1) 球外物质

(1) 陨石 碳是陨石中常见组分, 但其含量变化非常明显。各类陨石中碳的平均含量为 铁陨石为 0.007%~0.03%, 铁石陨石为 0.06%~0.08%, 顽火球粒陨石为 0.40%; 碳质球粒陨石含碳较高, 各类碳质球粒陨石的平均碳含量: I 型碳质球粒陨石含碳为 3.54%, II 型碳质球粒陨石含碳为 2.46%, III 型碳质球粒陨石含碳为 0.46% (据 B.M, 1963 资料)。

(2) 月岩: 月岩中的碳主要以无机碳 (CO_2 、 CO 、 C 及金属碳化物) 的形式存在, 以 CH_4 等形式存在的还原碳较少。如静海月岩中含碳为 11~77ppm, 角砾岩含碳为 101~280ppm, 月壤中含碳为 116~170ppm。

2) 大气圈：大气中的二氧化碳 (CO₂) 含量为 320 ppm, 占大气的 0.03%; CH₄ 含量仅为 1~2 ppm, CO 仅为 0.1~1 ppm; 少量还原碳即自然元素。

3) 水圈：水体中除溶解的有机碳外, 还溶解有含碳化合物, 主要有 CO、H₂CO₃、HCO₃⁻ 和 CO₃²⁻ 等。

4) 生物圈：碳是生命物质的基本成分, 是地球上生命赖以生存的基础, 是生物圈中最重要的元素。有机体中含碳达 20%。

5) 岩石圈：地壳中碳含量为 2800 ppm, 主要以碳酸盐矿物和碳氢化合物存在。不同类型岩石中的碳含量不同。

(1) 火成岩：火成岩中碳含量为地球总碳量的 7% 左右, 碳含量一般较低 (低于 0.1%), 主要以碳酸盐矿物、火山喷气和流体包裹体中的 CO₂ 和 CH₄、金刚石、石墨、碳化物和有机物等存在。火成岩中碳包括碳酸盐碳 (氧化态碳) 20~20000 ppm, 非碳酸盐碳 (还原碳) 26~360 ppm。

(2) 沉积岩：沉积岩中主要的碳源于碳酸盐和有机碳, 其中约 80% 以上的碳是以碳酸盐 (如方解石、白云石等) 形式存在, 其余的有机碳 (绝大部分为干酪根) 和矿物原料。

(3) 变质岩：变质岩中最重要的元素碳是存在于大理岩 CaCO₃、MgCa(CO₃)₂ 中, 此外, 常见碳矿物为石墨、金刚石等。

二、碳同位素分布

自然界不同类型样品中的碳同位素组成具有明显的差异 (图 9-1)。其碳同位素组成变化也较大, 天然物质中 δ¹³C 值变化范围约为 160‰, 最高的值见于碳质球粒陨石中的碳酸盐为 +70‰, 地球上已发现的 δ¹³C 最高值为 55‰ (白云石), 最低为 -90‰ (天然气甲烷), 即 δ¹³C 值变化范围为 -90‰~+70‰。

1、球外物质

1) 陨石 J W Smith 和 I R Kamplan (1970) 对陨石碳同位素研究表明, 碳质球粒陨石的碳同位素组成变化较大, 其 δ¹³C 值为 -27.2‰~+70.2‰, 其中不溶有机碳 δ¹³C 值为 -17.1‰~-13.8‰, 全碳 δ¹³C 值为 -18.3‰~-5.6‰, 可溶有机碳的 δ¹³C 值为 -27.2‰~+5.0‰, 碳酸盐的 δ¹³C 值为 +41.6‰~+70.2‰ (碳酸盐特别富集 ¹³C)。

2) 月岩: J.Friedman 等 (1970—1972) 对月球物质碳同位素组成研究表明, 其 δ¹³C 值变化范围较大, 为 -29.8‰~+20.2‰, 且随碳含量增加而增大。

2、天然气

由于一切大气圈的 CO₂ 都与水圈中的无机碳进行着同位素交换反应, 从而导致水圈中相对富集 ¹³C。

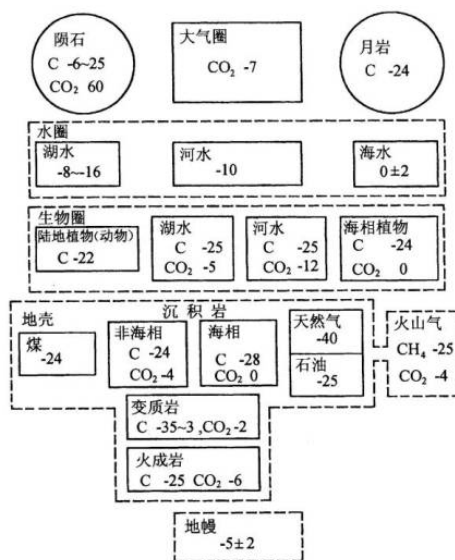


图 9-1 碳同位素在天然物质中的一般分布

1) 海水: Craig (1953) 测定了大西洋和地中海五个水体的无机碳, 其碳同位素 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 $-1.3\text{‰}\sim-2.9\text{‰}$; Sackett & Moore (1966) 报导的几个大洋水样无机碳的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 $-1\text{‰}\sim+2\text{‰}$; Deuse & Hunt (1969) 分析了大西洋中的无机碳: 表面水的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 $-0.3\text{‰}\sim+2\text{‰}$ (可能受光合作用和淡水作用影响), 深水剖面最小值为 -1‰ , 2000~3000 m 深处的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 $+0.5\text{‰}$ 。Craig (1970) 对南太平洋表层至 5000m 水深的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 $+0.5\text{‰}\sim1\text{‰}$; Kroupnick 等 (1970) 对北太平洋表层至 3994m 深水取样分析结果表明, 表层 900m 内随着深度增大, 其 $\delta^{13}\text{C}$ 值具降低的趋势: 即 $2.3\text{‰}\sim-0.5\text{‰}$, 但随后却略有增大, 由 -0.5‰ 到 0‰ 。由此可见, 海水中无机碳的碳同位素组成相对稳定, 且与 PDB 标准近于一致, 虽有变化但范围很小, 一般为 $0\pm 0.5\text{‰}$ 。

Eadie 等 (1978) 认为, 海洋中溶解有机碳的碳同位素组成较稳定, 其 $\delta^{13}\text{C}$ 平均值为 -21.8‰ , 相对富轻碳同位素 ^{12}C ; 寒冷地段微粒有机质的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 $-27.0\text{‰}\pm$, 与现代浮游生物的碳同位素 $\delta^{13}\text{C}$ 值相近。

由于一切大气圈的 CO_2 都与水圈中的无机碳进行着同位素交换反应, 从而导致水圈中相对富集 ^{13}C 。

2) 淡水: 淡水中的 $\delta^{13}\text{C}$ 值变化较大, Hitch & Krouse (1972) 对加拿大未污染淡水研究, 其 $\delta^{13}\text{C}$ 值变化为 $-1.3\text{‰}\sim-24\text{‰}$ 。多数情况下, 这种同位素组成代表了风化碳酸盐产生的重碳酸根 HCO_3^- 和生物 (如浮游生物) 产生的 HCO_3^- 或来自土壤中有有机物中 CO_2 的混合。

3、岩石

1) 火成岩: A N Fuex & D R Baker (1973) 指出, 岩浆岩中碳同位素组成变化十分明显, 其 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 $-18.2\text{‰}\sim+2.9\text{‰}$ 。岩浆岩中的碳储库有两类, 其一是碳酸盐碳 (即氧化态碳), 其二是非碳酸盐碳 (即还原碳)。碳酸盐碳的碳同位素 $\delta^{13}\text{C}$ 值通常为 $-10.3\text{‰}\sim+2.9\text{‰}$ 。

(1) 碳酸盐碳 碳酸岩中的多数碳酸盐矿物的 $\delta^{13}\text{C}$ 值较稳定, 一般变化范围为 $-2.0\text{‰}\sim-8.0\text{‰}$ 。P Deines 和 D P Gold (1973) 分析了世界上 22 个碳酸岩和 13 个金伯利岩中碳酸盐矿物的碳同位素组成, 其中碳酸岩内碳酸盐矿物的平均 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 $-5.1\pm 1.4\text{‰}$; 金伯利岩中碳酸盐矿物的碳同位素 $\delta^{13}\text{C}$ 平均值为 $-4.7\pm 1.2\text{‰}$ 。A N Fuex 和 D R Baker (1973) 在研究科罗拉多 Crested Butte 附近 18 个第三纪花岗岩样品分析后, 其中碳酸盐矿物的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 $-5.6\text{‰}\sim-9.0\text{‰}$; 美国西部不同区域内 14 个基性、超基性岩样品的碳酸盐碳的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 $-10.3\text{‰}\sim+2.9\text{‰}$; 产于地幔来源样品的金伯利岩筒内的无色金刚石, 其 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 $-8.8\text{‰}\sim-3.2\text{‰}$, 平均值为 -5.8‰ 。

(2) 还原碳 火成岩中的还原碳之碳同位素组成亦十分稳定。其碳含量低且变化小, $\delta^{13}\text{C}$ 值变化范围亦小为 $-27.1\text{‰}\sim-19.7\text{‰}$ 。A N Fuex 等 (1973) 研究了科罗拉多 18 个第三纪花岗岩样品还原碳的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 $-26.6\text{‰}\sim-19.7\text{‰}$; 美国西部不同地区 14 个基性、超基性岩中还原碳的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 $-27.1\text{‰}\sim-22.2\text{‰}$; 产于地幔来源的金伯利岩中黑色金刚石的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 $-28.4\text{‰}\sim-27.8\text{‰}$, 但金伯利岩中富含橄榄石捕虏体内 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 -7‰ 。B. H. Кулешов 等 (1983) 指出有的碳酸岩的碳氧同位素组成接近于海相、沉积碳酸盐的 $\delta^{13}\text{C}$ 值 ($0\pm 2\text{‰}$) 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值 ($25\text{‰}\sim 30\text{‰}$), 表明这类碳酸岩在其形成过程中有原始沉积成因的壳源 CO_2 参与。还原碳的碳同位素组成与生物成因的 $\delta^{13}\text{C}$ 值 ($-15\text{‰}\sim-30\text{‰}$) 十分相似。因此, 还原碳很可能是后生成因的, 或者是由含生物成因碳的沉积岩经岩浆同化并进入岩浆所致。

B.N (1970) 研究发现, 现代生成的有机化合物可以渗透到透水性较差的岩石中。但 B. H. Кулешов 等 (1983) 认为, 在成因上岩浆岩中的还原碳与陨石中的轻碳有关。

2) 沉积岩: 沉积岩中最重要的碳储库有两类, 即碳酸盐和有机碳。

(1) 碳酸盐 (氧化碳)

①海相碳酸盐 J. Veizer 和 Hoefs (1976) 搜集了世界各地地质时代地质年龄为 1 亿年到 8 亿年内的碳酸盐岩的碳同位素分析数据 1931 个, 采用最小平方拟合处理的结果表明, 碳同位素比值具有随着地质年代的增加而减小的趋势。J. Veizer 等 (1980) 通过对 3056 个不同时代海相碳酸盐岩石的碳同位素组成测试研究, 认为各时代海相碳酸盐的 $\delta^{13}\text{C}$ 值变化不大 (图 9-2)。从元古代至今, 以早元古代 $\delta^{13}\text{C}$ 值最低, 为 -1‰ ; 以二叠纪 $\delta^{13}\text{C}$ 值最高, 为 $+2\text{‰}$ 。海相碳酸盐岩石的碳同位素 $\delta^{13}\text{C}$ 值随地质时代的变化 (据 J. Veizer 等, 1980)。淡水碳酸盐比海相碳酸盐富含轻碳同位素 ^{12}C , 且 $\delta^{13}\text{C}$ 值具很大的可变性。这是由于淡水碳酸盐形成过程中, 土壤中的有机碳可能不断进入沉积盆地, 使水体中 ^{12}C 浓度相对增加。

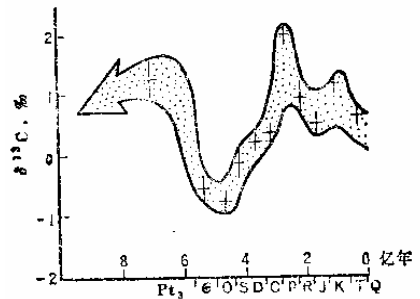


图 9-2 海相碳酸盐岩石的 $\delta^{13}\text{C}$ 值随地质时代变化 (J. Veizer 等, 1980)

②淡水碳酸盐 据统计, 世界上许多地方淡水石灰岩比海相石灰岩平均富 ^{12}C 约 $5\text{‰}\sim 7\text{‰}$ 。如淡水中软体动物贝壳的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 $-0.6\text{‰}\sim -15.2\text{‰}$, 比海洋贝壳的 $\delta^{13}\text{C}$ 值 ($-1.7\text{‰}\sim 4.2\text{‰}$) 低得多 (魏菊英等, 1988)。M.L. Keth 等 (1964) 统计了 183 个非海相碳酸盐岩的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 $-4.93\pm 2.75\text{‰}$ 。

(2) 有机碳

D.Z. Oehler 等 (1972) 对南非、加拿大、澳大利亚等地不同时代沉积岩岩石中总有机碳及可溶有机质、不可溶有机质作了大量碳同位素分析, 认为地质时期有机碳 $\delta^{13}\text{C}$ 值变化范围为 $-15\text{‰}\sim -40\text{‰}$, 但绝大部分有机碳的 $\delta^{13}\text{C}$ 值变化范围为 $-25\text{‰}\sim -35\text{‰}$ 。近代海相沉积物中有机碳的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 $-10\text{‰}\sim -31\text{‰}$, 90% 以上变化于 $-19\text{‰}\sim -27\text{‰}$ 之间 (图 9-3)。

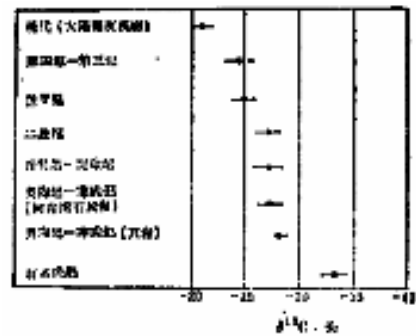


图 9-3 不同地质时代沉积物中有机碳的碳同位素特征 (据 ET Degens, 1969)

近代陆相沉积物中有机碳的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 $-10\text{‰}\sim -36\text{‰}$, 但多数变化于 $-20\text{‰}\sim -32\text{‰}$ 之间, 平均值为 -25‰ 。W. Stahl (1977) 对世界各地不同时代原油的研究 (图 9-4) 表明, 原油的 $\delta^{13}\text{C}$ 值随地质时代具有明显的变化, 其总趋势是由老到新逐渐富集 ^{13}C , 仅三叠纪富集 ^{12}C 。沉积岩中不溶性有机碳干酪根的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 $-17\text{‰}\sim -32\text{‰}$ 。

石油的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 $-20\text{‰}\sim -32\text{‰}$, 天然气的碳同位素组成变化更大, 为 $-12\text{‰}\sim -90\text{‰}$, 这是由于 CH_4 与伴生的 CO_2 相比极大地富集了 ^{12}C 。各种近代沉积

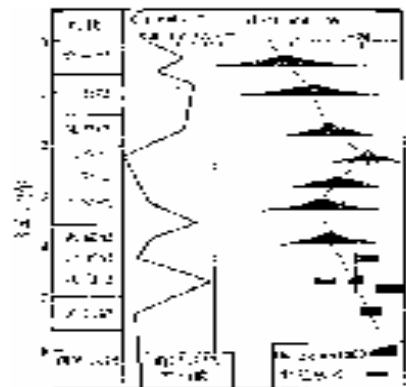


图 9-4 不同时代原油的 $\delta^{13}\text{C}$ 值 (据 W. Stahl, 1977)

物中 CH_4 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 $-47\text{‰} \sim -89\text{‰}$ 。

3) 变质岩

一般认为, 区域变质作用对碳酸盐的碳同位素组成影响很小, 基本上未发生同位素交换。如内蒙二道佳群和安徽霍邱群的白云质大理岩, 其碳同位素 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 $0.4\text{‰} \sim 1.4\text{‰}$, 与各地质时代碳酸盐岩平均 $\delta^{13}\text{C}$ 值非常相似。

非碳酸盐碳如石墨的 $\delta^{13}\text{C}$ 值明显富 ^{12}C , 如鞍山含铁建造片岩中石墨的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 $-25.9\text{‰} \sim -27.2\text{‰}$ (李曙光等, 1983); 西格陵兰 Isua 地区岩石中石墨的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 $-21.4\text{‰} \sim -26.9\text{‰}$ (D Z Oehler 等, 1977; Schidlowski 等, 1979)。

接触变质作用可以因局部温度、压力的变化使岩石中碳氧同位素发生一定的变化。P Deines & D P Gold (1969) 对加拿大 Montreal 地区 Mount Royal 岩体接触带岩石进行了碳氧同位素分析 (表 9-1), 发现从围岩 (石灰岩) \rightarrow 接触变质带 \rightarrow 侵入体, 方解石的碳同位素 $\delta^{13}\text{C}$ 值逐渐降低。

表 9-1 接触变质带岩石的碳氧同位素组成变化

同位素 ‰	未变质灰岩	大理岩 接触变质带	侵入体内方解石
$\delta^{13}\text{C}$	1.13	-1.58	-3.91
$\delta^{18}\text{O}$	24.12	18.40	11.06

(据 P Deines 等, 1969)

三、样品制备

1、样品类型

样品可以是化合物、混合物, 也可以是单质; 可以是固态、液态或气态。主要是通过不同方法制成适合质谱分析的未受污染的二氧化碳。碳酸盐通常采用热分解法和酸分解法制取二氧化碳; 原油、煤等通常采用氧气燃烧法; 天然气采用氧化铜作氧化剂, 将碳原子氧化成二氧化碳。

2、送样要求

1) 纯度: 单矿物纯度 98%

2) 送样量

(1) 碳酸盐类: ①方解石、灰岩等 200 目, 1.0 g

②白云石、菱铁矿等 200 目, 1.0 g

(2) 非碳酸盐类: 石墨、煤、金刚石 0.2 mm, 0.5 g

(3) 矿物包体, 0.2~0.4 mm, 50.0 g

3、注意事项

1) 采集岩矿石要新鲜无风化、无油污, 有机碳样品不能烘烤;

2) 采集油样一般采用常压的办法在生产井口取样, 有时在储存容器内取样;

3) 采集气样如常用玻璃瓶排水取天然气样, 有的采用两头带活塞的玻璃瓶取各种气体。

第三节 在矿床研究中的应用

一、碳同位素地质测温

目前, 利用碳同位素做地温计的适应性和效果较差, 因为除对 $H_2CO_3-CO_2$ 体系在较大温度范围内进行过实验研究外, 其余均根据理论计算而非共生矿物(气体)对同位素分馏系数的实验资料, 如 Y Bottinga(1969)详细计算了方解石、二氧化碳、石墨和甲烷各组分之间碳同位素平衡交换体系中的分馏系数(表 9-2)。H Ohmoto & R O Rye (1979)

表 9-2 碳同位素交换平衡的 $1000 \ln \alpha$ 计算值

T (°C)	CaCO ₃ -CH ₄	CO ₂ -CH ₄	C-CH ₄	CaCO ₃ -C	CO ₂ -C	CO ₂ -CaCO ₃
50	68.4	60.7	45.8	22.6	14.9	-7.7
100	52.9	48.9	323.8	19.1	15.1	-4.0
160	40.0	38.9	24.1	15.9	14.8	-1.1
200	33.6	33.9	19.5	14.2	14.4	0.8
260	26.4	28.0	14.3	12.1	13.7	1.5
300	22.8	24.8	11.8	11.0	13.1	2.1
360	18.5	21.0	8.9	9.6	12.2	2.6
400	16.3	19.0	7.4	8.8	11.5	2.7

(据 Y Bottinga, 1969)

列出了热液体系中 CO_2 与各种碳化物的平衡同位素分馏系数 (表 9-3)。

只要测得共生含碳矿物或化合物的碳同位素组成, 就可以通过表 9-2 查出其平衡温度或通过表 9-3 中各平衡分馏系数计算出平衡温度, 或通过图 9-5 中曲线查出平衡温度。

表 9-3 CO_2 与各种碳化物的平衡同位素分馏系数

化合物 (i)	$1000 \ln \alpha_{i-CO_2} = A T^{-2} \times 10^8 + B T^{-2} \times 10^6 + C T^{-1} \times 10^3 + D$				温度 (°C)
	A	B	C	D	
CaMg(CO ₃) ₂	-8.914	8.737	-18.11	8.44	≤600
CaCO ₃	-8.914	8.557	-18.11	8.27	≤600
HCO ₃ ⁻	0	-2.160	20.16	-35.7	≤290
CO ₃ ²⁻	-8.361	8.196	-17.66	6.14	≤100

(据 H O Rye & R O Rye, 1979) 修改

热液矿床中较理想的碳同位素地温计是方解石-二氧化碳。如测定不含碳的石英或硫化物中原生包裹体 CO_2 的碳同位素组成及与之共生方解石的碳同位素组成, 则可以利用分馏系数计算其形成温度。

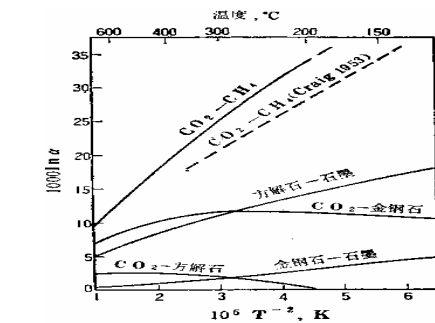


图 9-5 重要碳化物之间的同位素分馏曲线 (Y Bottinga, 1969)

二、分析矿床的形成环境

1、确定碳酸盐岩的海陆相

M.L.Keith & J.N.Weber(1964)通过对 321 个海相碳酸盐岩石样品和 183 个非海相碳酸盐岩石样品的同位素组成分析表明, 非海相碳酸盐岩石 $\delta^{13}C$ 值变化明显, 且明显富集 ^{12}C ($\delta^{13}C$ 值平均值为 $4.93 \pm 2.75\%$)。从而提出利用碳酸盐岩石的碳氧同位素组成来判断侏罗纪以来碳酸盐沉积环境的经验公式:

$$Z = 2.048 (\delta^{13}C + 50) + 0.498 (\delta^{18}O + 50) \quad (8-3)$$

式中 $\delta^{13}C$ 值、 $\delta^{18}O$ 值均为以 PDB 为标准

若 $Z > 120$ 则表明该矿物形成环境属海相, 若 $Z < 120$ 则表明该矿物形成环境属陆相。

实例 1: 铜官山铁铜矿床中含矿岩系石炭系黄龙组白云岩 $\delta^{18}O$ 值为 $-7.25\% \sim -7.93\%$, 平均值为 -8.115% ; $\delta^{13}C$ 值为 $+1.10\% \sim +1.61\%$, 平均值为 1.355, 将 $\delta^{13}C$ 值和 $\delta^{18}O$ 值代入 (8-3), 计算其 $Z=126$, 亦显示其海相沉积碳酸盐的碳氧同位素特征值。

实例 2: 金顶超大型 铅锌矿床结晶灰岩的 $\delta^{18}O$ 值为 $-8.30\% \sim -7.93\%$, $\delta^{13}C$ 值为 $-21.80\% \sim -19.59\%$, 计算其 Z 值为 $Z = 79.0 \sim 83.9$, 明显小于 120, 显示其陆相沉积环境特点。就连砂岩胶结物的 Z 值均全小于 113

2、原油的形成环境及成熟度

1) 原油的形成环境

E.T.Degens(1969)对现代沉积物中有机碳研究表明,海相沉积有机碳的平均 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 -20% 左右,淡水沉积有机碳的平均 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 -25% 左右,有的低达 -30% ,海相沉积的有机碳具较高(约 5%)的 $\delta^{13}\text{C}$ 值。由于有机质在石油的演化过程中,碳同位素一般不发生明显的变化,即海相形成的石油具较高的 $\delta^{13}\text{C}$ 值。因而,可以根据所测定原油的 $\delta^{13}\text{C}$ 值来判断原始生油母质的沉积环境。

陈锦石等(1983)对陕甘宁盆地各类石油的碳同位素研究表明,古生代海相石油的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 -23.6% ~ -27.1% ,平均为 -24.7% ;中生代陆相石油的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 -29.7% ~ -32.8% ,平均为 -31.3% 。即海相石油比陆相石油相对富含重同位素 ^{13}C 值约 6.6% 。但需要注意后期地质、物理化学变化对碳同位素组成的影响。

2) 成熟度:所谓成熟度是指有机化合物热分解程度。一般认为,石油是干酪根热降解形成的。低成熟度时干酪根分解为重质原油;高成熟度时,则重质原油分解为轻质原油。成熟度可由镜质体反射率(R_0)测定,也可通过碳同位素组成确定。Stahl(1979)总结了不同沉积盆地天然气矿床中甲烷的 $\delta^{13}\text{C}$ 值与海相有机物成熟度的关系(图9-6)。成熟度低时, $\delta^{13}\text{C}$ 值约为 -50% ,镜质体反射率(R_0)约为 0.5% ;成熟度高时, $\delta^{13}\text{C}$ 值约为 -30% , R_0 约为 3% 。

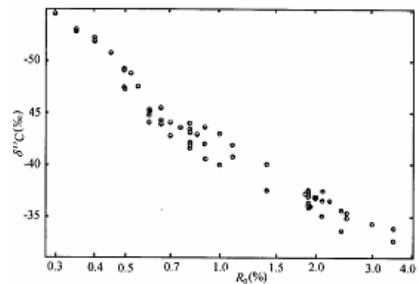


图9-6 甲烷碳同位素组成与镜质体反射率关系(据 Stahl, 1979)

3、沉积型铁矿形成环境

澳大利亚 Hamersley Range 铁矿是一个著名的沉积型矿床。其沉积环境的争议有:浅海相、咸湖相,还有内陆淡水相。RH Becker 和 RN Clayton (1972) 研究表明,铁矿层碳酸盐 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 -9% ~ -11% ,矿层上、下白云岩 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 -2% ~ $+2\%$

矿层富集 ^{12}C ,表明其形成于一个离海洋很近但又是封闭的、不受海洋碳同位素组成影响的盆地中,轻碳主要来自通过风化作用而被带入沉积盆地的有机物(燧石中发现藻类)

三、有机矿产分类

不同时代煤的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 -19% ~ -29% ,平均为 -25% ;煤中吸附 CH_4 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值变化范围大,一般为 -12% ~ -50% ,少数低达 -71% 。原油的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 -20% ~ -35% ,平均为 -28.5% 左右。与煤相比富含 ^{12}C 。W.Stahl(1978)根据原油中碳同位素组成 $\delta^{13}\text{C}$ 值差异而建立的一种对比分类方法(图9-7)。

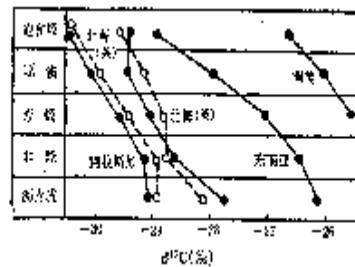


图9-7 石油类型曲线(据 W Stahl,1978)

四、碳质来源及矿床成因

1、成矿溶液中碳质来源

1) 热液矿床:成矿溶液中碳储库主要是碳酸盐碳,即氧化碳,如 CO_3^{2-} 、 H_2CO_3 、 HCO_3^- 和 CO_2 (水溶),其次有少量的还原碳,如石墨及包裹体中的甲烷。一般认为,成矿溶液中碳质来源有三类,即岩浆碳或深源碳,其碳同位素为 -7% (-5% ~ -8%)左右;沉

积碳酸盐碳源，其 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 0‰左右；沉积岩、变质岩和火成岩中的有机碳源，其 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 -25‰左右。

2) 斑岩铜：不同类型的斑岩型矿床的碳同位素组成具有一个共同特征是 (1) 在以岩浆水为主的成矿溶液中混入了不同程度的大气降水；(2) 在矿床的围岩中都含有碳酸盐类岩石。由于这类矿床中都不含石墨，因而可利用方解石的平均碳同位素 $\delta^{13}\text{C}$ 值近似地作为该矿床的总碳同位素组成 $\delta^{13}\text{C}$ 值。由表 9-4 可见，这些斑岩型矿床中的碳同位素组成既不同于岩浆碳的 $\delta^{13}\text{C}$ 值 (-5~-8‰)，

也不同于海相碳酸盐岩的 $\delta^{13}\text{C}$ 值(0‰左右)，表明其具有两种碳源的混合特征。岩浆碳是从深部岩浆水带来的，碳酸盐碳是由大气降水在碳酸盐地层中通过对流时从地层中萃取出来的。

表 9-4 某些斑岩型矿床的碳同位素组成

矿床类型	样数	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	资料来源
多宝山铜矿	10	-2.45	2.8~2.1	马德有, 1984
团结沟金矿	5	-1.11	10.2~-9.36	吴尚全, 1984

2、天然气 CH₄ 成因

天然气是碳氢化合物和非烃化合物的混合物，而甲烷是天然气的重要部分。故一般利用甲烷的碳同位素组成来探讨天然气的成因，并将其分类。与煤成气有关的天然气，其 CH₄ 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值 > -30‰；石油裂解形成的天然气其 CH₄ 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 -30‰

(过成熟)~-50‰(低成熟)；与细菌活动产物有关的天然气其 CH₄ 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 -55~-70‰或更低。Schoell (1988) 根据不同成因天然气中甲烷的碳、氢同位素组成的差异，利用 CH₄ 的 $\delta^{13}\text{C}$ - δD 图解来分析天然气气源 (图 9-8)。

3、划分天然气成熟度阶段

根据天然气 CH₄ 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值可将天然气按不同成熟阶段划分为四个阶段，即 (1) 早期微生物成因的干气阶段，其 CH₄ 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 -55~-80‰或更低；(2) 成熟期与油伴生的天然气阶段， $\delta^{13}\text{C}$ 值为 -42~-55‰；(3) 成熟后期与凝析油有关的天然气阶段， $\delta^{13}\text{C}$ 值为 -36~-42‰；(4) 过成熟的干气阶段， $\delta^{13}\text{C}$ 值为大于 -36‰。

4、矿床成因

一些矿石矿物常与碳酸盐矿物共生，因此可以利用碳酸盐矿物的碳氧同位素组成来探讨与之共生矿石矿物的成因。据前人资料总结，岩浆成因碳酸岩，其碳氧同位素组成变化范围小，其碳同位素 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 值为 -4‰~-11‰，氧同位素 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ 值为 5‰~+11‰。而沉积碳酸盐岩的碳氧同位素组成明显不同于碳酸岩。33 亿年来，海相碳酸盐岩的 $\delta^{13}\text{C}$ 值接近于 0‰；寒武纪到第三纪海相灰岩的平均 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 $0.56 \pm 1.55\%$ (Keith 等, 1964)，海相灰岩的 $\delta^{18}\text{O}$ 值为 10‰~+30‰。5 亿年来，海相碳酸盐岩的 $\delta^{18}\text{O}$ 值 > 20‰，且随着时代变新逐渐增大，比碳酸岩的碳氧同位素组成高得多。对世界首例独立碓矿床——大水沟碓矿床碳氧同位素研究，4 件白云石碳氧同位素组成变化不大，其 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 -5.39‰~-5.73‰， $\delta^{18}\text{O}$ 值为 -18.95‰~-20.70‰，即换算为 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ 值为

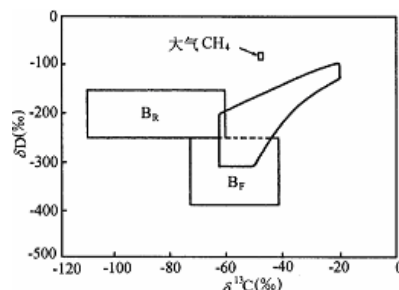


图 9-8 不同成因天然气中甲烷 $\delta^{13}\text{C}$ - δD 图解 (据 Schoell, 1988)
区域 B_R 和 B_F 分别为 CO₂ 还原和醋酸盐形成的 CH₄；粗实线为热解 CH₄

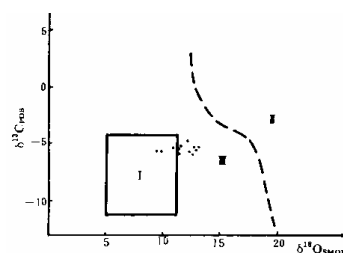


图 9-9 $\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^{18}\text{O}$ 图解
(据温春齐等, 2002)

1-岩浆源碳酸岩域；2-区域沉积碳酸盐岩域；3-蚀变及再沉积碳酸盐岩域

9.52‰~11.33‰，与岩浆成因的碳氧同位素组成相似。将这些数据投点于 Holmes (1965) 绘制的碳酸岩与沉积碳酸盐的 $\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^{18}\text{O}$ 图解时投点于碳酸岩岩体区；投点于叶庆同等 (1992) 的 $\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^{18}\text{O}$ 图解 (图 9-9) 上，三个点投于岩浆源碳酸岩域，一个紧靠其边缘，这可能是由于蚀变作用使 $\delta^{18}\text{O}$ 增大的缘故。

思考与作业

- 1、根据碳同位素对计算形成的地质温度。
- 2、利用矿物碳同位素及矿物形成温度计算其 CO_2 的碳同位素组成。
- 3、利用碳同位素进行环境分析。
- 4、矿床成因分析 (含图解)。

第十章 硫同位素

第一节 概述

一、硫同位素及其相对丰度

1、硫的同位素 硫的原子序数为 16，原子量为 32.06。自然界硫的同位素有四个，即 ^{32}S 、 ^{33}S 、 ^{34}S 和 ^{36}S ，四个都是稳定同位素。

2、硫同位素相对丰度 据 NE Holden (1980) 其相对丰度如下

^{32}S	^{33}S	^{34}S	^{36}S
95.02%	0.75%	4.21%	0.02%

二、硫同位素组成表示法

1、比值 $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$

2、 δ 值

$$\delta^{34}\text{S}_{\text{样品}} = \left[\frac{(^{34}\text{S}/^{32}\text{S})_{\text{样品}} - (^{34}\text{S}/^{32}\text{S})_{\text{标准}}}{(^{34}\text{S}/^{32}\text{S})_{\text{标准}}} \right] \times 1000$$

三、通用标准

1、比值 $^{34}\text{S}/^{32}\text{S} = 0.0450045 \pm 93$ $^{32}\text{S}/^{34}\text{S} = 22.22$

2、 δ 值 **CDT 标准** 硫的国际标准是由美国亚利桑那州迪亚布洛峡谷(Canyon Diablo) 铁陨石中陨硫铁 (Troilite)的硫同位素组成作为标准。 $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}} = 0.0\%$

3、换算

$$\left(\frac{^{34}\text{S}}{^{32}\text{S}} \right)_x = \frac{\delta^{34}\text{S}_x \times \left(\frac{^{34}\text{S}}{^{32}\text{S}} \right)_{\text{std}}}{1000} \times \left(\frac{^{34}\text{S}}{^{32}\text{S}} \right)_x$$

4、 $\delta^{34}\text{S}$ 值含义

$\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}} > 0.0\%$ (如+5.0%) 表示样品与陨硫铁标准相比，相对富重硫同位素 ^{34}S (5.0%)；

$\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}} = 0.0\%$ 表示样品与陨硫铁标准相比，其硫同位素 ^{34}S 相似；

$\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}} < 0.0\text{‰}$ (如 -5.0‰) 表示样品与陨硫铁标准相比, 相对亏损硫同位素 ^{34}S (5.0‰)。

第二节 自然界中的分布

一、硫的分布形式

1、存在形式

- 1) 气相 如 H_2S 、 SO_2 ;
- 2) 液相 如 SO_4^{2-} 、 HS^- ;
- 3) 固相 如硫酸盐、硫化物、元素硫和不可溶硫等。

2、分布形式

1) 球外物质

(1) 陨石: ①存在形式: 已发现 20 多种含硫矿物, 其中包括元素硫、硫化物、硫酸盐和不可溶硫, 但绝大多数以陨硫铁 (FeS) 形式存在; ②分布形式: 所有陨石都含硫, 以铁陨石最富 ($10.8\% \sim 35.7\%$), 次为球粒陨石含硫 $1.28\% \sim 6.67\%$, 碳质球粒陨石含硫 $1.02\% \sim 5.96\%$, 无球粒陨石最低 ($0.35\% \sim 0.65\%$);

(2) 月岩: ①存在形式: 几乎全以陨硫铁形式存在; ②分布形式: 结晶岩石含硫变化较大, 如玄武岩含硫 $0.055\% \sim 0.228\%$, 角砾岩含硫为 $0.107\% \sim 0.112\%$; 月壤含硫较低且变化较小, 为 $0.064\% \sim 0.077\%$,

2) 大气圈 以气体状态存在, 如 H_2S 、 SO_2 。

3) 水圈 以离子状态存在, 如 SO_4 、 HS^- ; 海水浓度 0.1% 左右。

4) 生物圈 海生植物平均含硫 0.5% , 主要以有机硫、单质硫 (S^0) 和 HS^- 存在。

5) 岩石圈 大量的硫存在于岩石中, 主要有硫酸盐 (如石膏、重晶石)、硫化物 (如方铅矿、黄铁矿)、自然硫、有机硫等。

二、硫同位素的分布

1、球外物质

1) 陨石 各类陨石中, 不同硫化物总硫的同位素组成非常一致, $\delta^{34}\text{S}$ 值变化在 $0 \pm 0.7\text{‰}$ 范围内, 且与含硫量无关; 其中铁陨石中陨硫铁的 $\delta^{34}\text{S}$ 值很稳定, 为 $-0.4\text{‰} \sim +0.8\text{‰}$, 平均值 $0.1 \pm 0.4\text{‰}$ 。铁陨石 $-0.4\text{‰} \sim 0.8\text{‰}$, 平均 $0.1\text{‰} \sim 0.4\text{‰}$ 。不同硫化合物的 $\delta^{34}\text{S}$ 值变化范围为 $-2\text{‰} \sim +3\text{‰}$, 一般是硫酸盐富集轻硫同位素 ^{32}S 而陨硫铁富集重硫同位素 ^{34}S 。如 Orgueil 碳质球粒陨石中, 硫酸盐的 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 -1.3‰ , 元素硫为 1.5‰ , 陨硫铁为 2.6‰ 。

2) 月岩 结晶岩石中 $\delta^{34}\text{S}$ 值很稳定, 变化范围小, 从 $-0.2\text{‰} \sim +1.48\text{‰}$, 与陨石硫的

$\delta^{34}\text{S}$ 值相近, 平均值为 $0 \pm 2.5\%$; 角砾岩为 $0\% \sim 4\%$; 月壤样品的 $\delta^{34}\text{S}$ 值明显升高, 为 $4.4\% \sim 9.7\%$ 。甚至更高。

2、天然水

1) 海水硫酸盐 硫同位素 $\delta^{34}\text{S}$ 值十分稳定, 平均值为 $20.0 \pm 0.8\%$ 左右。WU Ault 和 IL Kulp (1959) 对大西洋、太平洋和墨西哥湾 9 个地区不同深度内到 5 个海水硫酸盐硫同位素组成测定表明, $\delta^{34}\text{S}$ 值为 $19.4\% \sim 20.7\%$, 平均值为 20.06% 。HG Thode 等 (1961) 测定的太平洋、大西洋和北冰洋 16 个地区不同深度 40 多个硫酸盐样品的 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 $19.6\% \sim 20.3\%$, 平均值为 $20.1 \pm 0.3\%$ 。A Sasaki (1972) 测定的中太平洋、西南太平洋及日本海 9 个地区不同深度的 9 个硫酸盐样品的, 平均值为 $20.0 \pm 0.2\%$ 。

2) 大气降水 大气降水所含的硫酸盐组分的 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 $3.2\% \sim 15.6\%$ (ML Jensen 和 N Nakai, 1961), 大陆地表水的 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 $-10\% \sim 27\%$, 池塘和水库水的 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 $2.4\% \sim 13.2\%$, 湖泊水的 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 $-5.5\% \sim 27.2\%$ (据 В А Гриненко 等, 1974)。湖水和河水的硫酸盐含量和 $\delta^{34}\text{S}$ 值变化很大, 取决于其流域地区岩石中的硫源和风化作用强度。与蒸发岩的溶解有关的硫酸盐, 具有较高的正 $\delta^{34}\text{S}$ 值; 来自页岩和碳酸盐岩中硫化物的氧化作用形成的硫酸盐, 具有较低的负 $\delta^{34}\text{S}$ 值。工业地区降水中硫酸盐的 $\delta^{34}\text{S}$ 值, 由于人类活动而低至 $3\% \sim 8\%$, 在大冶炼厂附近雨水的 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 0% 左右; 非工业地区降水中硫酸盐的 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 $10\% \sim 15\%$ 。

3) 地下水的硫同位素组成变化较大, 其中硫酸盐的 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 $-5\% \sim 41\%$, 硫化氢 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 $-32\% \sim 21\%$, 层间水中溶解硫酸盐的 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 $20\% \sim 25\%$, 与海水硫酸盐的硫同位素值相似。

3、岩石

1) 沉积岩 沉积岩中硫化合物包括硫酸盐、硫化物、自然硫和有机硫。由于低温分馏和生物同位素效应使沉积岩的硫同位素变化达 90% , $\delta^{34}\text{S}$ 值分散

(1) 海洋硫酸盐 海洋中含有大量的硫, 现代海洋硫酸盐的 $\delta^{34}\text{S}$ 值约为 20% ; 海相蒸发岩的 $\delta^{34}\text{S}$ 值代表了海水硫酸盐的硫同位素组成, 不同时代的硫酸盐 $\delta^{34}\text{S}$ 值变化在 $10\% \sim 30\%$ (图 10-1)。

(2) 硫合物 不同类型硫化物矿物的 $\delta^{34}\text{S}$ 的分散程度不同。如高加索侏罗纪沉积物中硫化物的硫同位素 $\delta^{34}\text{S}$ 值, 变化最大的黄铁矿 ($-22\% \sim +51\%$), 变化小的是磁黄铁矿和闪锌矿, 而方铅矿变化最小 ($-2\% \sim -6\%$)。I R Kanplan 等 (1969) 对红海地热卤水和沉积物的硫同位素组成研究表明, 沉积物中硫酸盐的 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 $-26.9\% \sim +22.0\%$, 硫化物的 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 $-33.4\% \sim +11.4\%$, 元素硫的 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 $-36.5\% \sim +10.2\%$ 。

(3) 有机硫 从太古代到早元古代, 有机硫与硫化物黄铁矿都具有相似的硫同位素组成, 变化范围小, 且接近于陨石硫值。由于早

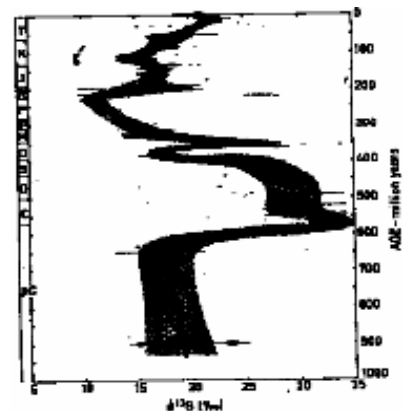


图 10-1 地质时期内海水硫酸盐硫同位素组成的变化 (据 WT Holser, 1977)

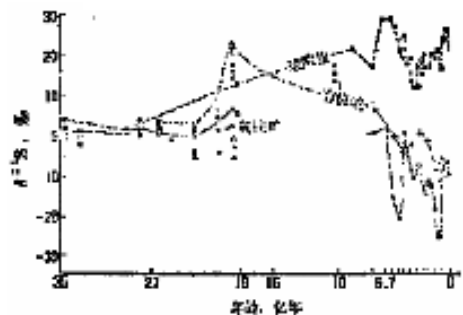


图 10-2 沉积岩中主要含硫组分硫同位素组成随时间的变化。(据 В А Гриненко 等, 1973)

元古代出现硫酸盐还原细菌，使硫同位素分馏产生明显的变化。硫酸盐被细菌还原而形成的硫化氢而生成的有机硫，因环境差异而形成非常低的和变化大的 $\delta^{34}\text{S}$ 值(-25%~25%)。如图 10-2 所示。

2) 火成岩 由于超基性岩、基性岩是地幔成因，因此其硫同位素组成与陨石硫相近 (Jansen 等, 1963)。超基性岩中硫化物的 $\delta^{34}\text{S}$ 值为-1.3%~5.5%，平均 1.2%，多数超铁镁质岩石的 $\delta^{34}\text{S}$ 值为-0.4%~1.7%。M Shima 等 (1963) 研究了加拿大前寒武纪到中生代基性岩的硫同位素组成，其 $\delta^{34}\text{S}$ 值：辉长岩 -3.05%~3.25%，平均 1.00%；粒玄岩 -0.3%~5.30%，平均 0.95%；辉绿岩 0.1%~2.8%，平均 0.7%。HG Thocle 等 (1962) Sudbury 地区基性岩的硫同位素研究表明，其 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 2.2%~3.1%。A Schneider (1970) 对 Lower Saxong 地区基性岩硫同位素研究，其 $\delta^{34}\text{S}$ 平均值：拉斑玄武岩为 0.3%，碱性橄欖玄武岩为 0.2%，富碱不饱和玄武岩为 1.6%。由此可见，基性岩的硫同位素组成变化不大，绝大部分与陨石硫的同位素组成相似，表明岩石属地幔成因。

酸性岩的硫同位素组成变化范围较大。花岗岩和伟晶岩的 $\delta^{34}\text{S}$ 值为-13.4%~+28.7%，平均值为 5.1%。酸性岩的硫同位素组成明显不同于陨石硫，表明其成因的复杂性：可以是地幔岩浆分异的产物，也可以是地壳物质的部分熔融。大多数花岗岩的 $\delta^{34}\text{S}$ 值为-4%~+9%，平均值约为 4%。NL Coleman (1977) 根据对澳大利亚新英格兰岩基两类花岗岩 (I 型和 S 型) 的硫同位素组成研究，得出 I 型花岗岩的 $\delta^{34}\text{S}$ 值为-3.6%~5.0%，表明在花岗岩浆结晶过程中未发生明显的硫同位素分馏；S 型花岗岩的 $\delta^{34}\text{S}$ 值为-9.4%~+7.6%，变化范围大，明显不同于陨石硫。

3) 变质岩 M O Andreae(1974)指出，随着变质作用增强，变质岩的硫同位素组成趋于均一化。且变质程度越高，均一化的程度也越高。U Siewers (1974) 对瑞士 Alps 和法国 Cevennen 山脉两个变质岩剖面硫同位素组成研究表明，由于变质作用过程中逸失的硫富集重硫同位素 ^{34}S ，故变质程度越高，变质岩的硫同位素 $\delta^{34}\text{S}$ 值趋于降低。

由于原岩的硫同位素组成不同，因而变质岩的硫同位素 $\delta^{34}\text{S}$ 值亦有差异。如岩浆岩的硫同位素一般 $|\delta^{34}\text{S}|$ 值 < 5%，且变化不大；而沉积岩的硫同位素变化范围很大，因而同等变质条件下，其硫同位素组成仍保留其原岩特征。如赋存于昆阳群浅变质岩中的云南东川铜矿，其硫同位素组成变化范围达 26.85% (-12.3%~+14.5%)。某些重要地质体的硫同位素组成如图 10-3 所示。

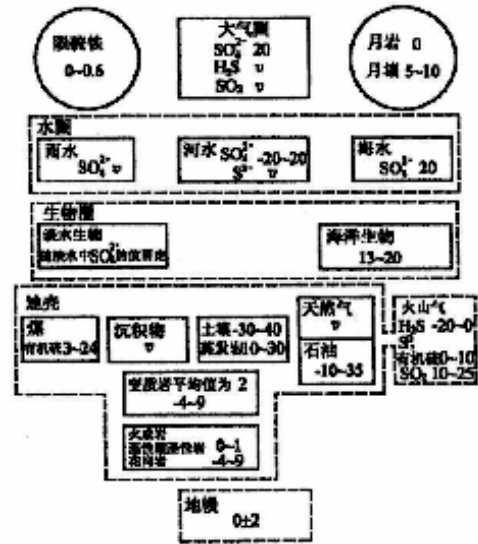


图 10-3 硫同位素在天然物质中的一般分布以 $\delta^{34}\text{S}$ 表示 (郑永飞等, 2000)

三、样品制备

1、样品：

1) 单矿物 纯度 98%

硫化物 40~80 目，0.05 g

- 硫酸盐 40~80 目, 0.5 g
- 2) 全岩 200 目, 大于 20.0 g
- 2、注意事项:
- 1) 用于地质温度计的矿物对必须用共生矿物对;
 - 2) 全岩的硫同位素根据需要选用。

第三节 在矿床研究中的应用

一、分析沉积矿床的形成环境

沉积矿床或沉积含硫化合物是在低温 (50°C) 地质条件下通过硫酸盐还原细菌作用形成的。生物成因 H₂S 及与之有关的沉积硫化物在硫同位素组成上的变化主要受动力同位素效应 (K₁/K₂) 值、H₂S 所处沉积环境所控制。沉积速率慢的 (如远岸) 环境, 动力效应大; 沉积速率快的 (如近岸), 动力效应小。因此, 沉积物中硫化物的硫同位素 δ³⁴S 值可作为沉积环境标志。例如, 静海环境的硫化物比同时代海水硫酸盐富 ³²S 大 45%~60%, δ³⁴S 值变化范围窄; 浅海和半咸水近岸沉积环境中硫化物 δ³⁴S 比较分散, 并明显富集 ³⁴S。

Schwarz & burnie(1973)和 Ohmoto & Rye(1979) 根据硫酸盐还原作用过程中的同位素动力学分馏效应的实验室资料 and 现代海相沉积物中碳同位素资料, 提出了同位素可以用来区别同生沉积成矿作用形成的环境 (图 10-4)。

1、静海 (广海、深海) 环境

这一环境中, 硫酸盐还原速率大大慢于 SO₄²⁻ 供应速率 (即硫酸盐还原速率 << SO₄²⁻ 供应速率), 认为是 SO₄²⁻ 的开放环境, 其动力同位素效应 K₁/K₂ 为 0.040~1.060 (Schwarz 等, 1973)。这种环境形成的硫化物明显富 ³²S, 约比海水的 δ³⁴S 值低 40~60%。故其矿石硫同位素组成的 δ³⁴S_{矿石} = δ³⁴S_{海水} - 50%。如东欧二叠纪含铜页岩矿床中碳同位素组成为 -50%~-30%, 同时期海水硫酸盐硫同位素 δ³⁴S 值为 10~15%。Schwarz 等(1973)认为这是矿床形成 SO₄²⁻ 开放系统 (静海环境) 最好的例子。

2、浅海、半咸水 (泻湖、海湾、三角洲)

这种环境中, 硫酸盐还原速率 >> SO₄²⁻ 供应速率, 认为是 SO₄²⁻ 的封闭系统。其动力同位素效应 K₁/K₂ 为 1.025 (Schwarz 等, 1973), 其硫化物以相对富 ³⁴S 为特征: 即 δ³⁴S 值的分布偏向正值方向, 矿物的硫同位素组成比海水硫酸盐的 δ³⁴S 值小 25%, 即 δ³⁴S_{矿物} = δ³⁴S_{海水} - 25%。但沉积晚期形成的硫化物 (即向沉积序列的顶部), 其 δ³⁴S 值逐渐增大, 甚至可大于初始海水硫酸盐的 δ³⁴S 值。White Pine 和 Zambian 铜矿具有浅海或咸水条件下形成硫化物的 δ³⁴S 值特征。

二、估算成矿温度

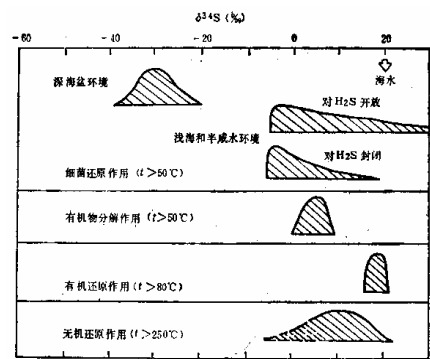


图 10-4 不同方式还原形成的硫化物 δ³⁴S 值 (据 H Ohmoto 等, 1979)

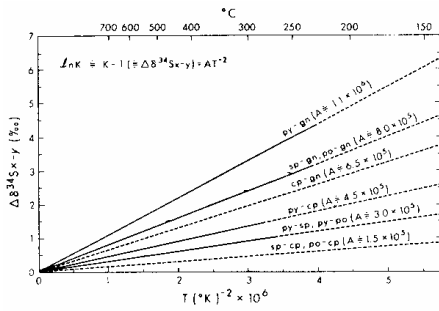


图 10-5 共生矿物对的 $\Delta \delta^{34}\text{S}$ 与温度的关系 (据 Y Kaiwara & H R Krouse, 1971)

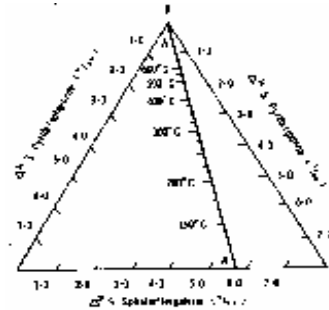


图 10-6 黄铁矿-方铅矿-闪锌矿体系的硫同位素测温图(据 Smith 等, 1977)

1、图解法

2、计算法

1) 估算硫同位素平衡温度的公式

$$1000 \ln \delta_{X-Y} = A \times 10^6 T^{-2} + B \quad (10-1)$$

式中 X 和 Y 代表两共生矿物；A 和 B 为测温系数（其中 A 为分馏方程系数项，B 为常数项）

2) 硫同位素测温系数

常见的硫化物对、硫酸盐-硫化物对和含硫化物-H₂S 对的测温系数 A、B 通过实验或计算获得，具体数值分别见表 10-1 和表 10-2。

表 10-1 硫化物对硫同位素测温系数

矿物对	A	B	温度 (°C)	资料来源
黄铁矿-方铅矿	1.319		27 ~ 527	H Sakai, 1969
	1.1		250~600	Y Kaiwara & HP Krouse, 1971
	0.98	-0.2	300~600	SI Golyshev, 1978
	0.9		340~680	J Grotenboer & HP Schwarcz, 1969
	1.03		200~700	H Ohmoto 等, 1979
闪锌矿-方铅矿	0.7		275~600	GK Czamanske 等, 1974
	0.73		50~700	H Ohmoto 等, 1969
	0.78		0~ 1000	JR Hulston 等, 1970; GK Czamanske 等, 1974
	0.963		27 ~ 527	H Sakai, 1969
	0.80		250~600	J Grotenboer & HP Schwarcz, 1969
	0.9	-0.2		SI Golyshev, 1978
黄铁矿-闪锌矿 (磁黄铁矿)	0.3		250~600	J Grotenboer & HP Schwarcz, 1969
	0.3		200~700	H Ohmoto 等, 1979
	0.3	0.01	250~600	Y Kaiwara 等, 1971
	0.356		27 ~ 527	H Sakai, 1969; DI Groves 等, 1970
黄铁矿-黄铜矿	0.45		200~600	H Ohmoto 等, 1979
黄铁矿-方铅矿	0.65		250~600	Y Kaiwara 等, 1971
	0.58		200~600	H Ohmoto 等, 1979
闪锌矿-黄铜矿	0.15		250~600	Y Kaiwara 等, 1971

闪锌矿-蓝铜矿	0.15		250~600	Y Kajiwara 等, 1971
闪锌矿-磁黄铁矿	0.0		250~600	Y Kajiwara 等, 1971
辉铜矿-方铅矿	0.65		280~700	Hubberten,1977
辉铜矿-铜蓝	-0.97		280~700	Hubberten,1980
辉银矿-铜蓝	-0.72		280~700	Hubberten,1980
辉银矿-方铅矿	-0.65		280~700	Hubberten,1980
铜蓝-方铅矿	0.72			Hubberten,1980

表 10-2 共生硫酸盐-硫化物对硫同位素测温系数

矿物对	A	B	温度 (°C)	资料来源
重晶石-黄铁矿	7.6	±1	> 400	? 转引自北大, 待查
	4.86	+6±0.5	< 350	?
	2.76	±1	> 400	H Ohmoto,1979
重晶石-闪锌矿	7.9	±1	> 400	?
	5.16	+6±0.5	< 350	?
	0.463	0.56±0.5		H Ohmoto & AC Lasaga,1982
	0.44			Sakai,1978
重晶石-黄铜矿	8.05	±1	> 400	?
	5.31	+6±0.5	< 350	?
	2.85	±1	> 400	H Ohmoto,1979
	2.30	+6±0.5	< 350	H Ohmoto,1979
	6.59			T Ding,1974
重晶石-方铅矿	7.24			T Ding,1974
硫酸盐-黄铜矿	8.123		> 400	H Ohmoto & RO Rye,1979
	5.29		< 350	H Ohmoto & RO Rye,1979
硫酸盐-黄铁矿	7.618		> 400	H Ohmoto & RO Rye,1979
	4.666		< 350	H Ohmoto & RO Rye,1979

3) 硫同位素平衡温度计算

当两矿物分馏差值不太大时 $1000\ln \delta_{x-y} \approx \delta^{34}S_X - \delta^{34}S_Y$

$$\Delta = \delta^{34}S_X - \delta^{34}S_Y = A \times 10^6 T^{-2} + B$$

$$t(^{\circ}C) = 1000 \times \sqrt{\frac{A}{\Delta - B}} - 273.15 \quad (10-2)$$

同位素测温与包裹体均一法测温相比, 可以对不透明矿物对进行分析, 同时无须象均一温度需要压力校正。但必须注意两矿物对的同位素交换要达到平衡。判别其是否达到同位素平衡的标志是

- (1) 显微镜下观察矿石结构, 如共生矿物的边缘具圆滑、平直的共边结构;
- (2) 共生矿物同位素平衡的硫同位素组成 $\delta^{34}S$ 富集序列: **硫酸盐**>>辉钼矿>方硫镍矿

>黄铁矿>方硫锰矿>闪锌矿>硫锰矿>磁黄铁矿>黄铜矿>硫镉矿>硫锡矿>方铅矿>黑辰砂>辉铜矿>辉铋矿>辉银矿。

若测定矿物对出现反常现象，可能是硫同位素分馏未达到平衡，或者是原平衡已受破坏，则该矿物对不应作为测温计算使用。

(3) 相关分析

若几组同类矿物硫同位素对相对富集系数 $\Delta \delta^{34}\text{S}_{\text{X-Y}}$ 与某一矿物 $\delta^{34}\text{S}_{\text{X}}$ 具有良好的线性关系，或样品点在 $\Delta \delta^{34}\text{S}_{\text{X-Y}} - \delta^{34}\text{S}_{\text{X}}$ 图解上集中于很小的范围，则认为达到硫同位素平衡。

4) 实例

已测得金顶超大型铅锌矿床矿石 Jd111 中闪锌矿、方铅矿的硫同位素分别为-16.59‰和-19.40‰，计算其硫同位素平衡温度。

解：已知 $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sph}}=-16.59\text{‰}$ ， $\delta^{34}\text{S}_{\text{Gal}}=-19.40\text{‰}$ 即 $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sph}} > \delta^{34}\text{S}_{\text{Gal}}$

$$\begin{aligned} \Delta \delta^{34}\text{S}_{\text{Sph-Gal}} &= \delta^{34}\text{S}_{\text{Sph}} - \delta^{34}\text{S}_{\text{Gal}} \\ &= -16.59 - (-19.40) \\ &= 2.81 \text{ (‰)} \end{aligned}$$

因其分馏差值较小，故可用硫同位素简化分馏方程计算其平衡温度。查表 10-1，取 $A=0.78$ ， $B=0$ ；并将 Δ 值代入 (9-2) 式计算

$$t(^{\circ}\text{C}) = 1000 \times \sqrt{\frac{0.78}{2.81}} - 273.15 = 526.86 - 273.15 = 253.7 \text{ (}^{\circ}\text{C)}$$

三、探讨矿床成因

1、岩浆成因矿床

岩浆成因矿床的硫同位素具陨石硫特征，属地幔硫，其 $\delta^{34}\text{S}$ 值在 0.0‰ 值附近，明显呈塔式分布。铜镍硫化物矿床的硫同位素组成一般都小于 5‰，如红旗岭 1 号岩体，其 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 1.2‰ ~ 2.8‰ (n=68)，白家嘴子的 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 -4.8‰ ~ 0.9‰ (n=24)，核桃树为 -0.3‰ ~ 3.2‰ (n=14)，金州厂为 -3.0‰ ~ -5.5‰ (n=8) (桂林冶金地质研究所)，Sudbury 为 0.2‰ ~ 2.5‰ (n=20)。有些矿床可能有壳源物质混染而使硫同位素值增大，如力马河铜镍矿床 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 1.5‰ ~ 13.2‰ (n=32)，煎茶岭铜镍矿床为 6.1‰ ~ 13.2‰。我国斑岩型铜矿床的硫同位素 $\delta^{34}\text{S}$ 值变化不大，多在 -1‰ ~ 5‰ 之间 (杨超群, 1983)。如铜厂斑岩铜矿床硫同位素 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 -1.8‰ ~ 5.8‰ (n=163)，银山铜铅锌矿床硫同位素 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 2.2‰ ~ 3.6‰ (n=9)，大宝山斑岩铜矿床为 -0.3‰ ~ 4.5‰ (n=23)，多宝山斑岩铜矿床为 0.3‰ ~ 1.4‰ (n=8)，玉龙斑岩铜矿床为 2.5‰ ~ 3.4‰ (n=15)。

2、热液矿床

1) 地幔硫：源于硅镁层和上地幔的硫同位素组成变化范围狭窄，与陨硫铁的硫同位素组成相似。

2) 地层硫：不同环境形成的岩矿石，其硫同位素组成变化较大。海相环境形成的硫酸盐其硫同位素值 ($\delta^{34}\text{S}$) 为 $20 \pm 10\text{‰}$ ，非海相变化更大，地层中有机硫一般多为负值且变化大。

3) 混合硫 (壳幔混源)：地幔来源岩浆上侵时混染了地壳物质而形成。其硫同位素值

取決与混染地壳物质的性质和程度：若混染物为海相硫酸盐，则混合硫具富 ^{34}S 特征；若为生物成因物质，则混合硫具富 ^{32}S 特征；若为陨石硫或岩浆成因物质，则混合硫具陨硫铁特征。

3、沉积矿床

1) 硫化物的硫同位素值：沉积作用形成的矿床如砂岩型铜矿、铀矿中，硫化物的硫同位素 $\delta^{34}\text{S}$ 值具有变化范围大、且呈跳跃式分布的特点。我国砂岩型铜矿、铀矿的硫同位素不仅变化范围大，而且富 ^{32}S ，如大铜厂铜矿 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 $-15.5\% \sim 0.2\%$ ，郝家河铜矿为 $-1.9\% \sim -29.8\%$ ($n=7$)，六直铜矿为 $-30.9\% \sim 14.7\%$ ($n=12$)，金鸡岭铜矿为 $-8.5\% \sim 45.5\%$ ($n=7$)，108 号铀矿为 $-52.9\% \sim 1.9\%$ (桂林冶金地质研究所，1979)。

2) 硫酸盐的硫同位素值：沉积岩中硫酸盐的硫同位素值变化较大 $10\% \sim 30\%$ 。尤其是生物作用对沉积过程中硫同位素分馏起着重要的作用。在未出现或大量出现生物的太古代和早元古代沉积岩石中，硫化物硫和硫酸盐硫都具有相同的、近于陨硫铁的同位素组成。中元古代以来，由于出现硫酸盐还原细菌而使硫酸盐富重硫 ^{34}S ，沉积硫化物、有机硫富含轻硫 ^{32}S (有机硫比沉积硫化物更富轻硫 ^{32}S)。沉积岩中硫酸盐的 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 $10\% \sim 30\%$ ，硫化物(有机硫)为 $20\% \sim -30\%$ 。

В А Г р и н е н к о 等 (1973) 对俄罗斯地台沉积岩中不同气候条件下、不同类型硫(硫酸盐、黄铁矿、有机硫及总硫)的硫同位素组成有一定的差异(表 10-3)。干燥地区与潮湿地区的硫同位素相比，相对富重硫 ^{34}S ；从大陆向盆地深处无论是潮湿还是干燥带，还原硫的浓度具有不断增长的趋势，且逐渐富集轻硫 ^{32}S 。

表 10-3 俄罗斯地台沉积岩中不同类型硫的 $\delta^{34}\text{S}$ 值 (‰)

气候和沉积相		粘土岩				碳酸盐岩		
		硫酸盐	黄铁矿	有机硫	总硫	硫酸盐	黄铁矿	总硫
温和潮湿地区	大陆相	-12.0	-7.0	-2.8	-8.0	-	-	-
	滨海-海相	-12.8	-15.5	-	-16.4	1.8	-16.0	-9.3
	深海相	-21.3	-21.6	3.7	-20.3	3.8	-10.8	-9.8
	平均	-13.8	-15.6			2.6	-14.9	-9.1
干燥	大陆相	10.3	-8.1	-	8.1	12.9	-7.3	0.7
	盐渍泻湖相	20.0	-7.5	-	9.9	19.1	-11.5	17.1

3) 石油中有机硫

由于沉积环境的变化，硫同位素组成会发生明显的变化。如石油中有机硫的 $\delta^{34}\text{S}$ 值变化范围大于 $50 (-20 \sim +32)\%$ ，但同一油层的石油其 $\delta^{34}\text{S}$ 值变化不超过 4% 。煤中有机硫变化与总硫含量有关，J W Smith (1974) 研究澳大利亚一些煤田有机硫同位素时发现，总硫含量 $<1\%$ 的煤，其 $\delta^{34}\text{S}$ 值变化范围小，为 $4.6\% \sim 7.3\%$ ；总硫含量 $>1\%$ 的煤，其 $\delta^{34}\text{S}$ 值变化范围大，为 $2.9\% \sim 24.4\%$ 。

4、多因复成(层控)矿床

据陈好寿(1983)对 30 多个层控金属矿床中 500 多个硫同位素组成研究，将层控矿床分为四类：1) $\delta^{34}\text{S}$ 值变化范围小，稳定与 0% 附近，即“陨硫铁型”矿床，如大宝山多金属矿床其 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 $-5.0\% \sim 7.5\%$ ，围山金银矿床其 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 $0.1\% \sim 6.8\%$ ；2) $\delta^{34}\text{S}$ 值变化范围大，但几乎全为正值，即“重硫型”矿床，如关门山铅锌矿床，其 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 $-0.32\% \sim 24.98\%$ ，杉树林多金属矿床，其 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 $5.7\% \sim 18.26\%$ ，万山汞矿床，其 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 $11.93\% \sim 21.15\%$ ；3) $\delta^{34}\text{S}$ 值变化范围大，但全为负值，即“轻硫型”矿床，如河青铅锌矿床，其 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 $-13.5\% \sim -27.1\%$ ，铺头黄铁矿矿床为 $-17.0\% \sim -28.0\%$ ，

金顶铅锌矿床为 $-0.90\% \sim -30.43\%$ ；4) $\delta^{34}\text{S}$ 值变化范围很大，既有较低的负值，又有较高的正值，即“混合型”矿床，如白云铺铅锌矿床硫化物 $\delta^{34}\text{S}$ 为 $-20.54\% \sim 33.28\%$ ，观音山菱铁矿床硫化物为 $-25.63\% \sim 18.13\%$ ，泗顶铅锌矿床为 $-13.54\% \sim 19.52\%$ 。

Sangster (1976) 对世界 110 个显生宙层控矿床硫同位素统计分析，各地质时代海水硫酸盐与矿床硫化物平均硫同位素 $\delta^{34}\text{S}$ 值具有一定的相关关系。所有研究的矿床都比同时代海水硫酸盐富 ^{32}S ，其相对分馏系数：

$$\Delta\delta^{34}\text{S} = \delta^{34}\text{S}_{\text{海水硫酸盐}} - \delta^{34}\text{S}_{\text{矿床平均值}} \quad (10-3)$$

并提出：沉积型层控矿床的平均值 $\Delta\delta^{34}\text{S} = 13.9\%$ ，火山型层控矿床的平均值 $\Delta\delta^{34}\text{S} = 17.4\%$ 。

四、硫质来源

显然，硫质来源的确定不能只根据单个矿物的硫同位素组成来判断。因而，考虑通过热液的总硫同位素组成来讨论其硫质来源是可靠的。目前，确定热液总硫同位素组成的方法主要有物理化学平衡分析法、矿物共生组合比较法和 Pinckney 法。

1、物理化学平衡分析法

根据成矿作用的物理化学条件及 $\lg f_{\text{O}_2}$ -pH- $\delta^{34}\text{S}$ 图来确定成矿溶液的总硫同位素组成 $\delta^{34}\text{S}_{\Sigma\text{S}}$ 。该方法包括 1) 根据温度和离子强度资料，确定选择 $\lg f_{\text{O}_2}$ -pH- $\delta^{34}\text{S}$ 图解。成矿温度 t 可通过包裹体测温、矿物温度计或同位素地质温度计等手段获得；离子强度 I 一般可根据包裹体盐度值估计：当盐度为 5, 10, 15, 20, 30% 时，相应的 I 值为 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 3.0。2) 根据流体包裹体分析和矿物共生组合研究获得的信息 (pH、 f_{O_2} 、 f_{S_2} 、 f_{CO_2} 、 $m\Sigma\text{S}$ 等)，确定矿床中硫化物在 $\lg f_{\text{O}_2}$ -pH- $\delta^{34}\text{S}$ 图上的稳定区域。3) 根据所测定的矿物的 $\delta^{34}\text{S}$ 值与所选用的 $\lg f_{\text{O}_2}$ -pH- $\delta^{34}\text{S}$ 图的对比，确定成矿溶液的总硫同位素组成。如据 Y Kajiwarra 和 H R Krouse (1971) 研究用同位素地质温度计和包裹体测温法所确定的 Kuroko 矿床的成矿温度为 250°C ，绢云母化围岩蚀变反映成矿溶液的 pH 值为 4~6 之间，出现重晶石及在 $\lg f_{\text{O}_2}$ -pH 图上，黄铜矿和黄铁矿的稳定界线、黄铁矿-磁铁矿-赤铁矿的稳定界线等表明，在成矿溶液中，硫的总浓度约为 0.01 mol ， $\delta^{34}\text{S}_{\Sigma\text{S}}$ 值为 20.0% ，这一数值与海水的硫同位素组成相吻合，说明矿床的硫源为海水硫。

2、矿物共生组合比较法

矿物共生组合比较法是 H Ohmoto (1972) 根据矿物沉淀时的化学环境来估计成矿溶液的总硫同位素组成 (表 10-4)。在高氧逸度条件，出现重晶石或重晶石+黄铁矿+方解石组合，重晶石的 $\delta^{34}\text{S}$ 值大致相当或略大于成矿溶液的总硫同位素组成 $\delta^{34}\text{S}_{\Sigma\text{S}}$ 值，而黄铁矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 值显著低于成矿溶液的 $\delta^{34}\text{S}_{\Sigma\text{S}}$ 值；在低氧逸度条件下，出现石墨和磁黄铁矿组合，此时磁黄铁矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 值大致相当于成矿溶液的 $\delta^{34}\text{S}_{\Sigma\text{S}}$ 值。

表 10-4 矿物沉淀的化学环境与热液矿物硫碳同位素组成的关系

氧化态	矿物组合	同位素组成：矿物的与热液的对比		$\lg f_{\text{O}_2}$ 与 pH 改变所引起的矿物同位素组成变化	
		$\delta^{34}\text{S}$	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{34}\text{S}$	$\delta^{13}\text{C}$
高	重晶石-方解石	$\delta^{34}\text{S}_{\text{重晶石}} \approx \delta^{34}\text{S}_{\Sigma\text{S}}$		单一	单一

↓ 低	重晶石-黄铁矿-方解石	$\delta^{34}\text{S}_{\text{重晶石}} > \delta^{34}\text{S}_{\Sigma\text{S}}$ $\delta^{34}\text{S}_{\text{黄铁矿}} < \delta^{34}\text{S}_{\Sigma\text{S}}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{方解石}} \approx \delta^{13}\text{C}_{\Sigma\text{C}}$	变化	单一
	重晶石-磁黄铁矿-方解石	$\delta^{34}\text{S}_{\text{黄铁矿}} \approx \delta^{34}\text{S}_{\Sigma\text{S}}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{方解石}} \approx \delta^{13}\text{C}_{\Sigma\text{C}}$	单一	单一
	黄铁矿-磁黄铁矿-方解石-石墨	$\delta^{34}\text{S}_{\text{黄铁矿}} \approx \delta^{34}\text{S}_{\Sigma\text{S}}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{方解石}} > \delta^{13}\text{C}_{\Sigma\text{C}}$ $\delta^{13}\text{C}_{\text{石墨}} < \delta^{13}\text{C}_{\Sigma\text{C}}$	单一	变化
	磁黄铁矿	$\delta^{34}\text{S}_{\text{磁黄铁矿}} \approx \delta^{34}\text{S}_{\Sigma\text{S}}$		单一	

(据 H Ohmoto, 1972)

3、同位素对图解(D M Pinckney & T A Rafter,1973)

1) 原理: 在一定温度条件下, 从溶液中同时沉淀析出的矿物之间及其与剩余成矿溶液间处于同位素平衡状态。因此, 矿物的硫同位素组成可以看作是成矿溶液和总硫同位素组成的函数 $\delta^{34}\text{S}_x = f(T, \delta^{34}\text{S}_{\Sigma\text{S}})$ 。在高温条件下, 对于矿物而言 $\delta^{34}\text{S}_x \approx \delta^{34}\text{S}_y$, 即 $\Delta\delta^{34}\text{S}_{x-y} \rightarrow 0\%$ 。因而, $\delta^{34}\text{S}_x \approx \delta^{34}\text{S}_{\Sigma\text{S}}$ 。Pinckney 等 (1973) 指出, 若有两个以上的矿物对是从化学和同位素组成都很均一、但温度是变化的热液中结晶出来时, 相关样品数据点在 $\Delta\delta^{34}\text{S}_{x-y}$ 对 $\delta^{34}\text{S}_x$ 和 $\delta^{34}\text{S}_y$ 图解上构成一直线, 该直线在 $\delta^{34}\text{S}$ 轴上的截距即为沉淀矿物对时成矿溶液的总硫同位素组成。图 10-7 为 Pinckney 等 (1973) 根据 Booty 矿床中闪锌矿-方铅矿硫同位素组成所作的总硫同位素图解。

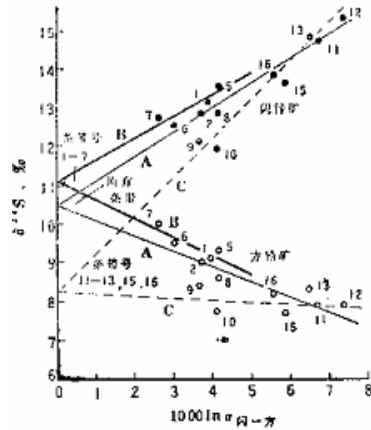


图 10-7 Booty 矿床总硫同位素组成 (据 D M Pinckney 等, 1972)

2) 方法

(1) 检查各矿物对 (必须是相同矿物对) 之硫同位素是否达到平衡, 并计算各矿物对的相对分馏系数。如 $\Delta\delta^{34}\text{S}_{x-y} = \delta^{34}\text{S}_x - \delta^{34}\text{S}_y = 1000 \ln \alpha_{x-y}$

(2) 作 $\delta^{34}\text{S}-1000 \ln \alpha_{x-y}$ 坐标图, 即以 $1000 \ln \alpha_{x-y}$ 为横坐标, 以 $\delta^{34}\text{S}$ 为纵坐标, 并将数据点投于该图上。

(3) 观察各点是否具线性关系, 并以最小二乘法 (相关分析) 计算出两线性方程组。

(4) 在 $\delta^{34}\text{S}-1000 \ln \alpha_{x-y}$ 图上作两矿物的同位素分馏直线。

思考与作业

- 1、硫同位素 $\delta^{34}\text{S}$ 值的含义。
- 2、硫同位素在矿床研究中的意义。
- 3、硫同位素矿物对地质温度计的计算方法及注意事项。
- 4、确定总硫同位素的定性方法和定量方法 (定量方法先作图后计算)
- 5、硫同位素组成的地质解释。

第十一章 铅同位素研究

第一节 概述

一、铅同位素及其相对丰度

1、铅的同位素

1) 铅同位素: 铅的原子序数是 82, 原子量为 207.2。自然界中的铅已知有 8 种同位素, 其中 4 种是放射性同位素, 4 种是稳定同位素。

(1) 放射性同位素 ^{210}Pb ^{211}Pb ^{212}Pb ^{214}Pb

^{210}Pb 、 ^{214}Pb 是铀衰变系列的中间子体, ^{210}Pb 半衰期为 22.3 年, 可测 100 年以内的火山作用; ^{214}Pb 半衰期仅 26.8 分。 ^{211}Pb 是钍衰变系列的中间子体, 其半衰期为 36.1 分; ^{212}Pb 为铀衰变系列的中间子体, 其半衰期为 10.6 时。人工合成的放射性同位素还有 ^{193}Pb 、 ^{199}Pb 、 ^{200}Pb 、 ^{201}Pb 、 ^{202}Pb 、 ^{203}Pb 和 ^{205}Pb , 但其半衰期都很短。

(2) 稳定同位素 ^{204}Pb ^{206}Pb ^{207}Pb ^{208}Pb

^{204}Pb 是宇宙核合成时生成的非放射成因铅。但最新资料认为, ^{204}Pb 本身也是放射成因的铅同位素, 只是因半衰期特别长 ($T=1.4\times 10^{17}\text{a}$) 与地球年龄 ($T=4.5\times 10^9\text{a}$) 相比, ^{204}Pb 被认为实际上是一个稳定同位素。 ^{206}Pb 、 ^{207}Pb 和 ^{208}Pb 除一部分在核合成时生成外, 其余部分分别是 ^{238}U 、 ^{235}U 和 ^{232}Th 衰变的最终产物, 其丰度随时间而变化, 其总量则以一定速率不断地增长。而 ^{204}Pb 自地球形成以来, 其总量保持恒定, 因而通常把 ^{204}Pb 作为地质体中是否存在非放射成因铅的标志。

2、相对丰度 (%) ^{204}Pb ^{206}Pb ^{207}Pb ^{208}Pb

1.4	24.1	22.1	52.4	(据 NE Holden, 1980)
^{210}Pb	^{211}Pb	^{212}Pb	^{214}Pb	
(微	量)	

二、铅同位素表示法及标准

1、表示法: 铅同位素组成以比值来表示。稳定同位素组成常用的是以 ^{204}Pb 作标准 (分母), 其一是由于 ^{204}Pb 自地球形成以来其含量恒定, 其二是典型的非放射成因铅。因此,

一般表示为 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 、 $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 和 $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 。也有据此三种铅同位素组成计算的 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 、 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 和 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 等。

2、通用标准：NBS (National Bureau of Standards)

在质谱分析过程中，通常采用的铅同位素标准如表 11-1 所示。

表 11-1 某些铅同位素标准

标准名称	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$
CIT (California Institute of Technology)	16.625	15.475	36.300
GS ₄ (Geological Society of London)	16.158	15.406	35.841
NBS (National Bureau of Standards)	16.937	15.491	36.721

(据 E.J.Catanzaro, 1968 & E.J.Catanzaro 等, 1968)

三、样品制备

1、含铅矿物（硫化物、硫酸盐） -200 目，0.1 g（纯度 98%以上）

2、全岩（微量铅） -200 目，0.5 g

3、注意事项

1) 测定原岩（矿）石年龄的样品要选送未受蚀变、风化等因素影响的样品；

2) 用于 U-Pb 法的矿物主要有锆石、独居石、石，次为磷灰石、褐帘石、易解石、晶质铀矿、沥青铀矿等含铀矿物或铀矿物，并同时送同时代方铅矿或长石测定铅同位素，利于校正；

3) 普通铅同位素年龄测试矿物主要是方铅矿、黄铁矿、闪锌矿、白铅矿等含铅矿物和各种硫化物，单矿物分离时要注意避免污染；

4) 全岩如花岗岩、花岗片麻岩、黑色页岩等岩石均可测定其 Pb-Pb 法年龄；

5) 普通铅年龄测定对年轻样品误差较大，对古生代以前的样品误差较小，可获得较理想的效果。

第二节 铅的分布及自然类型

一、铅的分布

1、存在形式：

自然界中，铅多以 Pb^{4+} 、 Pb^{2+} 离子形式形成化合物，极少情况下呈自然铅存在。由于铅属亲硫元素，常形成铅的硫化物，如方铅矿；但铅还具亲氧性，故常以类质同象形式存在于某些硅酸盐、磷酸盐及其它矿物晶格中。常见铅的主要工业矿物有方铅矿、硫锑铅矿、脆硫锑铅矿、车轮矿、白铅矿和铅矾等。

2、分布形式：

1) 球外物质

球外物质中含铅量一般很低。

无球粒陨石 铅平均含量 $0.44 (0.07 \sim 0.63) \times 10^{-6}$ ；

普通球粒陨石 $0.45 (0.02 \sim 5.3) \times 10^{-6}$ ；

碳质球粒陨石 $1.95 (0.9 \sim 4.6) \times 10^{-6}$;

陨硫铁 $5.5 (1.4 \sim 515) \times 10^{-6}$ 。

Apollo 11-20 其铅的含量较低, 变化范围为 $0.1310^6 \sim 18.0 \times 10^{-6}$ 。

2) 大气圈、水圈和生物圈

大气圈中铅的含量未见报道; 海水中铅的平均含量很低, 约为 0.03×10^{-6} ; 地球生命物质中铅的平均含量为 0.510^{-6} 。

3) 岩石圈

自然界中的铅主要存在于岩石之中。

(1) 岩浆岩类中铅平均含量变化较大, 但由超基性岩→酸性岩具有增大规律:

超基性岩 (0.1×10^{-6}) → 基性岩 ($8. \times 10^{-6}$) → 中性岩 (15×10^{-6}) → 酸性岩 (20×10^{-6})。

(2) 沉积岩中铅的平均含量为 20×10^{-6} , 但变化较大 ($0.2 \times 10^{-6} \sim 100 \times 10^{-6}$)。其中: 蒸发岩最低为 0.2×10^{-6} , 碳酸盐岩为 $6.7 \times 10^{-6} \sim 9.0 \times 10^{-6}$, 砂岩一般为 $7.0 \times 10^{-6} \sim 9.8 \times 10^{-6}$, 铝土矿最高为 100×10^{-6} 。

(3) 沉积变质岩中铅的平均含量变化不太大 ($3.9 \times 10^{-6} \sim 21.0 \times 10^{-6}$), 但与原岩有关。如 大理岩为 3.9×10^{-6} , 板岩为 21.0×10^{-6} , 变粒岩为 18.5×10^{-6} , 片岩、片麻岩为 17.6×10^{-6} 。

二、铅同位素分布

由于铅主要分布于地球体中, 故着重简述地球各圈层铅的同位素组成。

1、球外物质 (陨石铅)

	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$
铁陨石	9.307~12.04	9.96~10.97	26.03~30.78
石陨石	9.806~222.38	10.594~140.05	29.939~254.64
月岩	$199.7 \pm 5 \sim 1241 \pm 60$	$958 \pm 3 \sim 590.1 \pm 30$	$206.7 \pm 5 \sim 1281.3 \pm 60$

由上可见, 石陨石的铅同位素组成变化最明显, 而月岩更具放射成因铅。

2、地幔铅

P.W.Gazt 等 (1964) 据年轻大洋火山岩的铅同位素组成研究了地幔的铅同位素组成。大洋火山岩的 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 值变化较大 (17.9~21.1), $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 变化较小 (15.45~15.98), 位于零等时线右侧。多数大洋火山岩能形成明显的线性排列, 同位素组成的明显差异表明其具不同 U/Pb、Th/Pb 的源区形成的。因此, 有人认为大洋火山岩铅同位素组成的明显变化是地幔铅和地壳铅不同程度混合造成的。

3、地壳铅

由于地壳中铅源十分复杂, 各种岩石的成分、形成环境及地质作用类型和强度都不相同, 因而地壳铅同位素组成的变化既明显又复杂。

三、自然铅类型

1、按成因分类

目前, 对自然铅的分类方案尚不统一。有的按铅同位素成因分为放射成因铅和非放射成因铅; 有的按铅同位素演化为原生铅、原始铅、普通铅、异常铅; 有的分为放射成因铅和普通铅, 普通铅又分成正常铅和异常铅, 而原生铅、原始铅、初始铅、矿石铅、岩石铅等又分属于放射成因铅或普通铅或两类铅的混合。

1) 放射成因铅 (radiogenetic lead): 一般指由含铀(U)、钍(Th)的岩石或矿物形成后, 由其中所含放射性母体同位素 ^{238}U 、 ^{235}U 、 ^{232}Th 经衰变产生的 ^{206}Pb 、 ^{207}Pb 、 ^{208}Pb 。如沥青铀矿、锆石、独居石等所含的铅大多是放射成因铅。又可分为

- (1) 铀型铅——富含 ^{206}Pb 和 ^{207}Pb
- (2) 钍型铅——富含 ^{208}Pb
- (3) J型铅——富含 ^{206}Pb 、 ^{207}Pb 和 ^{208}Pb

2) 非放射成因铅 (nonradiogenetic lead)

指完全不是由放射性元素铀、钍放射性衰变产生的铅。典型非放射成因铅是 ^{204}Pb 。在 ^{206}Pb 、 ^{207}Pb 、 ^{208}Pb 中亦有一部分是在原子核合成时存在的非放射成因的铅。这部分铅与铀钍的放射性衰变毫无关系。

2、按演化分类

1) 原生铅(primeval lead) 指地球物质形成前, 在宇宙原子核合成过程中与其它元素同时形成的铅, 属非放射成因铅, 且以富含 ^{204}Pb 为特征。

2) 原始铅(initial lead) 指地球形成的最初时刻所存在的铅。其同位素组成相当于原生铅同位素加上自元素形成到地球形成初期这段时间内铅的同位素组成。用于计算年龄的原始铅同位素组成就是采用 M.Tatsuniato 等 (1973) 对迪亚布洛峡谷 (Canyon Diablo) 铁陨石的铅同位素组成:

$$\begin{aligned}^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}, & \quad 9.307 \\^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}, & \quad 10.294 \\^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}, & \quad 29.476\end{aligned}$$

3) 普通铅(common lead) 指原生铅与不同比例的放射成因铅相混合的铅。通常, U/Pb 、 Th/Pb 很低的铅在体系形成后没有放射成因铅的明显增长。其铅同位素组成随其形成时代不同而发生规律性变化; 年龄变新、比值增大。这种岩石或矿物的 U/Pb 、 Th/Pb 等于或低于地壳岩石的、平均值的任何形式的铅, 都只经历在一个 U-Th-Pb 系统中演化, 即所谓单阶段铅—正常铅 (normal lead)。这类铅自地球形成到发生铅矿化时始终都是在一个封闭系统中演化。典型正常铅的特点是:

(1) 在同一矿体或矿床、矿区、矿田范围内, 铅同位素组成都是相对稳定的, 变化率不超过 1%;

(2) 在铅同位素图解上, 所有正常铅的样品不管其年龄值大小, 都落于正常铅增长范围内;

(3) 按单阶段演化公式计算的模式年龄与其它方法计算的年龄相吻合, 且接近于“真实”地质年龄;

(4) 按正常铅计算的源区特征值

$$\nu (^{235}\text{U}/^{204}\text{Pb}) = 0.063 \sim 0.067 \quad \mu (^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}) = 8.686 \sim 9.238$$

$$\omega (^{232}\text{Tl}/^{204}\text{Pb}) = 35.55 \pm 0.59 \quad \text{T/U} = 3.92 \pm 0.09$$

(5) 将样品的铅同位素组成 (按 $^{206}\text{Pb} + ^{207}\text{Pb} + ^{208}\text{Pb} = 100\%$ 换算) 在卡农 (Cannon, 1962) 等的铅同位素演化图上投于小三角形区内。

4) 异常铅(anomalour lead)

异常铅是一种放射成因铅含量升高的铅, 其铅同位素组成与相应地质时代的铅同位素组成都高。这种异常的铅通常发生于富含铀、钍的岩石或矿物中, 经历了两个或两个以上

的演化阶段，故又称之为多阶段演化铅。放射成因铅的高含量，意味着在其演化过程中有放射成因铅的带入。这类异常铅的基本特征是：

(2) 在同一矿床、矿体甚至在同一含铅矿物的晶体中，铅同位素组成变化很明显，变化率大于 1；

(2) 同一地质体的样品在铅同位素图解上呈线性排列，部分落于正常铅演化曲线上，部分落于零等时线右边；

(3) 按单阶段演化模式计算的年龄与实际年龄不符，甚至出现负值；

(4) 铅源区特征值如 U/Pb、Th/Pb 变化明显；

(5) 将样品的同位素组成在卡农等(1961)铅同位素演化图上投于小三角形区域之外。

通常，这类铅同位素中， $^{204}\text{Pb} < 1.2\%$ ， $^{206}\text{Pb} > 26\%$ ，同位素组成 $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} > 16$ ， $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} > 1.24$ 。由铀铅混染形成的异常铅， $^{208}\text{Pb} < 52\%$ ， $^{208}\text{Pb}/(^{206}\text{Pb} + ^{207}\text{Pb}) < 1.12$ ；由钍铅污染形成的异常铅 $^{208}\text{Pb} > 52.75\%$ ， $^{208}\text{Pb}/(^{206}\text{Pb} + ^{207}\text{Pb}) > 1.13$ 。

3、按样品分类

1) 岩石铅(rock lead) 主要指岩浆岩及其它岩石中所含的铀或钍含量近于地壳克拉克值时，则称为普通岩石铅。

2) 矿石铅(ore lead) 一般指非放射性矿物(如方铅矿、黄铁矿等)中所含的铅。矿石铅可以是单阶段演化的正常(矿石)铅，也可以是多阶段演化的富含放射成因组分的异常矿石铅。

第三节 铅同位素年龄计算

一、正常铅同位素年龄计算

正常铅同位素年龄计算有多种，如封闭系统的单阶段演化的 Holmes-houtermans 模式、Russell-Farquhar-Cumming 模式、Russell-Stanton-Farquhar 模式及两阶段演化的 Stacey-Kramers 模式等。在此着重对单阶段演化的 Holmes-houtermans 模式和两阶段演化的 Stacey-Kramers 模式等进行介绍。

1、Holmes-houtermans (H-H) 模式

1) 假设条件

(1) 铅的演化完全是在一个封闭体系中进行；

(2) 地球的原始铅同位素组成是均一的；

(3) 地球形成后铅同位素组成的变化是放射性衰变引起的；

(4) 普通铅矿物形成时，铅与铀、钍发生分离，其后铅同位素组成不再发生变化。

2) 计算公式

根据放射性衰变规律，自地球形成(年龄为 T)以来，对铀 ^{238}U 及其子体均保持封闭体系的现今 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 为

$$\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} = \left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} \right)_0 + \frac{^{238}\text{U}}{^{204}\text{Pb}} (\lambda^{238T} - 1) \quad (11-1)$$

若 t 年以前，铅从这个单阶段演化体系中分离出来，则此时这种铅的 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 为

$$\left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} \right)_t = \left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} \right)_0 + \frac{^{238}\text{U}}{^{204}\text{Pb}} (\lambda^{238T} - 1) - \frac{^{238}\text{U}}{^{204}\text{Pb}} (\lambda^{238t} - 1)$$

(11-2)

化简为
$$\left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_t = \left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_0 + \frac{^{238}\text{U}}{^{204}\text{Pb}}(\lambda^{\lambda_8 T} - \lambda^{\lambda_8 t}) \quad (10-3)$$

式中 T- 地球的年龄

t- 从单阶段铅演化体系中分离出来后经过的时间

$\left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_t$ -- 年龄为 t 时正常铅的同位素组成

$\left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_0$ -- 地球原始铅的同位素组成

$\frac{^{238}\text{U}}{^{204}\text{Pb}}$ -- 目前地球内部特定正常铅源区的同位素组成

λ_8 -- ^{238}U 衰变为 ^{206}Pb 的衰变常数

同理, 对于 ^{207}Pb 、 ^{208}Pb , 可列出相应演化公式

$$\left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_t = \left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_0 + \frac{^{235}\text{U}}{^{204}\text{Pb}}(\lambda^{\lambda_5 T} - \lambda^{\lambda_5 t}) \quad (11-4)$$

$$\left(\frac{^{208}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_t = \left(\frac{^{208}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_0 + \frac{^{232}\text{Th}}{^{204}\text{Pb}}(\lambda^{\lambda_2 T} - \lambda^{\lambda_2 t}) \quad (11-5)$$

令
$$\left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_t = X \quad \left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_t = Y \quad \left(\frac{^{208}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_t = Z$$

$$\left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_0 = a_0 \quad \left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_0 = b_0 \quad \left(\frac{^{208}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_0 = c_0$$

$$\frac{^{238}\text{U}}{^{204}\text{Pb}} = \mu \quad \frac{^{235}\text{U}}{^{204}\text{Pb}} = \nu \quad \frac{^{232}\text{Th}}{^{204}\text{Pb}} = \omega$$

简化上面三式为

(11-6)

$$Y = b_0 + \nu(e^{\lambda_5 T} - e^{\lambda_5 t})$$

(11-7)

$$X = a_0 + \mu(e^{\lambda_8 T} - e^{\lambda_8 t})$$

$$Z = c_0 + \omega(e^{\lambda_2 T} - e^{\lambda_2 t})$$

(11-8)

(10—7) 式除以 (10—6) 式

$$\frac{Y - b_0}{X - a_0} = \frac{\nu (e^{\lambda_5 T} - e^{\lambda_5 t})}{\mu (e^{\lambda_8 T} - e^{\lambda_8 t})} \quad (11-9)$$

$$\ominus \frac{\nu}{\mu} = \frac{\frac{^{235}\text{U}}{^{204}\text{Pb}}}{\frac{^{238}\text{U}}{^{204}\text{Pb}}} = \frac{^{235}\text{U}}{^{238}\text{U}} = \frac{1}{\frac{^{238}\text{U}}{^{235}\text{U}}} \quad (11-10)$$

已知 $\frac{^{238}\text{U}}{^{235}\text{U}} = 137.88$
 故 $\frac{\nu}{\mu} = \frac{1}{137.88}$

方程 (9—9) 式为

$$\frac{Y - b_0}{X - a_0} = \frac{1}{137.88} \times \frac{(e^{\lambda_5 T} - e^{\lambda_5 t})}{(e^{\lambda_8 T} - e^{\lambda_8 t})} = \Phi \quad (11-11)$$

此方程为原始等时线公式，又称 Φ 值公式。是 H.H 模式年龄计算的基本公式。

3) 计算参数：

衰变常数	原始铅	年龄值
$\lambda_8 = 1.55125 \times 10^{-10} \text{ a}^{-1}$	$a_0 = 9.307$	
$\lambda_5 = 9.84850 \times 10^{-10} \text{ a}^{-1}$	$b_0 = 10.294$	$T = 44.3 \times 10^8 \text{ a}$
$\lambda_2 = 4.94750 \times 10^{-11} \text{ a}^{-1}$	$c_0 = 29.476$	$T' = 45.7 \times 10^8 \text{ a}$

故 Φ 值公式为
$$\Phi = \frac{\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} - 10.294}{\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} - 9.307} \quad (11-12)$$

4) 计算实例

测得老王寨金矿床绢云板岩中黄铁矿的铅同位素组成 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 为 18.491, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 为 15.655, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 为 38.836, 试计算其铅同位素模式年龄。

(1) 计算Φ值

$$\Phi = \frac{15.655 - 10.294}{18.491 - 9.307} = \frac{5.361}{9.3184} = 0.58373$$

表 10-2 单阶段演化铅的模式年龄 (据 BR Doe and JS Stacy, 1974)

模式年龄(Ma)	Φ ¹⁾	铅同位素比值			模式年龄(Ma)	Φ ¹⁾	铅同位素比值		
		²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁴ Pb	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁴ Pb	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁴ Pb			²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁴ Pb	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁴ Pb	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁴ Pb
0	0.56903	18.773	15.681	38.736	2300	0.89315	14.666	15.081	34.337
100	0.57741	18.624	15.674	38.555	2400	0.91682	14.452	15.011	34.135
200	0.58612	18.472	15.666	38.373	2500	0.94173	14.235	14.935	33.931
300	0.59520	18.317	15.657	38.191	2600	0.96796	14.014	14.850	33.726
400	0.60466	18.160	15.647	38.007	2700	0.99559	13.790	14.757	33.520
500	0.61451	18.001	15.636	37.822	2800	1.02471	13.562	14.654	33.313
600	0.62479	17.839	15.625	37.637	2900	1.05541	13.331	14.541	33.105
700	0.63551	17.675	15.612	37.450	3000	1.08779	13.096	14.416	32.896
800	0.64670	17.508	15.597	37.263	3100	1.12197	12.858	14.278	32.686
900	0.65838	17.338	15.582	37.074	3200	1.15807	12.615	14.125	32.475
1000	0.67059	17.166	15.564	36.885	3300	1.19619	12.369	13.957	32.263
1100	0.68335	16.991	15.545	36.695	3400	1.23649	12.120	13.772	32.050
1200	0.69669	16.813	15.524	36.504	3500	1.27910	11.866	13.567	31.836
1300	0.71064	16.633	15.500	36.312	3600	1.32419	11.608	13.341	31.621
1400	0.72525	16.450	15.474	36.119	3700	1.37190	11.346	13.092	31.404
1500	0.74054	16.264	15.446	35.925	3800	1.42243	11.080	12.816	31.187

(2) 查 Doe 模式年龄表 (表 11-2), 估算大致年龄

Φ值介于 0.57741—0.58612 之间, 即其年龄在 100 Ma—200Ma, t1=100Ma

(3) 内插法计算差值年龄

$$\Delta t = \frac{\Phi_t - \Phi_{\min}}{\Phi_{\max} - \Phi_{\min}} \times 100 = \frac{0.58373 - 0.57741}{0.58612 - 0.57741} \times 100 = 72.56(Ma)$$

(4) 样品模式年龄值

$$t = t_1 + \Delta t = 100Ma + 72.56Ma = 172.56Ma$$

由于(10-10)式为超越方程, 不能用常规代数方法求解, 可用迭代法求解(见异常铅年龄计算), 也可用带编程的计算器或微机来计算。下面就张斌教授计算器按公式(10-11)计算。

MODE • λ 5 Kin 1 × T Kin 2 = Kin 3 λ 8 Kin 4 × Kout 2 = Kin 5
137.88 × Φ = Kin 6 赋初始值(例如 10⁶) 给 INV Min

MODE 0 INV PCL P1

$$[Kout 5 INV e^x - [Kout 3 INV e^x - (Kout 1 \times MR)] INV e^x] \div Kout 6 = \ln \div Kout 4 = INV MIN$$

MODE • P1 P1.....P1(至两数不变, 即为 t); 若要继续计算, 将 137.88 × Φ = Kin6 即可。

2、Stacey-Kramers（斯塔西-克雷默斯）模式，简称 S-K 法

研究表明，由于正常铅演化模式的假说不够严密，计算时采用的参数又不一致，尤其一些研究样品可能混入异常铅，因而用上述单阶段模式年龄往往偏离“真实”地质年龄。一般认为，年龄小于 $5 \times 10^8 \text{a}$ 的样品，用 H-H 法、R-F-C 法、R-S-F 法计算的模式年龄低于实际年龄；而大于 $20 \times 10^8 \text{a}$ 的样品，用上述方法计算的模式年龄高于实际年龄。J.S. Stacey 和 J.D.Kramers（1975）提出了正常铅两阶段演化模式年龄及同位素比值（表 11-3）。

表 10-3 正常铅两阶段演化模式年龄及同位素比值（据 JS Stacey 和 JD Kramers, 1975）

年龄 Ma	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	年龄 Ma	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$
4570	9.307	10.294	29.487	2500	14.088	14.870	33.780
4300	9.906	11.391	30.036	2250	14.634	15.051	34.293
4000	10.544	12.313	30.637	2000	15.159	15.092	34.799
3700	11.152	12.998	31.230	1750	15.664	15.303	35.299
第二阶段开始				1500	16.149	15.389	35.793
第一阶段结束				1250	16.617	15.457	36.280
3700	11.152	12.998	31.230	1000	17.066	15.509	36.762
3500	11.680	13.481	31.666	750	17.499	15.551	37.238

1) 假设条件:

封闭系统中铅同位素的演化经历了两个阶段：（1）从地球形成（ $45.7 \times 10^8 \text{a}$ ）到 $37 \times 10^8 \text{a}$ 为第一阶段；从 37 亿年前到现代的地壳阶段，即第二阶段。

2) 计算年龄公式：（同 H-H 模式）

由 H-H 模式

$$X = a_0 + \mu(e^{\lambda_8 T} - e^{\lambda_8 t})$$

$$\mu(e^{\lambda_8 T} - e^{\lambda_8 t}) = X - a_0$$

$$e^{\lambda_8 T} - e^{\lambda_8 t} = (X - a_0) / \mu$$

$$e^{\lambda_8 t} = e^{\lambda_8 T} - (X - a_0) / \mu$$

$$\lambda_8 t = \ln((e^{\lambda_8 T} - (X - a_0) / \mu))$$

$$t_{206} = \frac{1}{\lambda_8} \ln\left(e^{\lambda_8 T} - \frac{X - a_0}{\mu}\right) \quad (11-12)$$

$$t_{207} = \frac{1}{\lambda_5} \ln\left(e^{\lambda_5 T} - \frac{Y - b_0}{\nu}\right) \quad (11-13)$$

$$t_{208} = \frac{1}{\lambda_2} \ln\left(e^{\lambda_2 T} - \frac{Z - c_0}{\omega}\right) \quad (11-15)$$

第二阶段模式年龄计算公式

$$\frac{\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} - 12.998}{\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} - 11.152} = \frac{1}{137.88} \times \frac{(e^{\lambda_5 T} - e^{\lambda_5 t})}{(e^{\lambda_8 T} - e^{\lambda_8 t})} = \Phi \quad (11-16)$$

3) 计算参数: a_0 b_0 c_0 μ ω T ($\times 10^8 \text{a}$)

第一阶段	9.307	10.294	29.476	7.19	32.21	45.70
第二阶段	11.152	12.998	31.330	9.74	37.19	37.00

二、异常铅同位素年龄计算

正常铅是单阶段演化的铅，而异常铅是多阶段演化的铅。可能是经历了两个或两个以上不同的 U/Pb 和 Th/Pb 体系。由于两阶段以上的异常铅因未知数太多，一般情况难于求解。故讨论两阶段的异常铅。异常铅可以是正常铅与正常铅、异常铅与异常铅的混合，甚至是不同混合铅的再混合。

1、异常铅年龄计算公式

$$R = \frac{1}{137.88} \times \left[\frac{e^{\lambda_5 T} - e^{\lambda_5 t}}{e^{\lambda_8 T} - e^{\lambda_8 t}} \right] \quad (11-17)$$

1) 已知 t1 求 t2, 或已知 t2 求 t1

$$R = \frac{1}{137.88} \times \left[\frac{e^{\lambda_5 t_1} - e^{\lambda_5 t_2}}{e^{\lambda_8 t_1} - e^{\lambda_8 t_2}} \right] \quad (11-18)$$

式中 R——异常铅等时线斜率

t1——供给异常铅岩石形成时间（成岩年龄）

t2——异常铅从源岩分离出来的时间（成矿年龄）

2) 若 t2 = 0, 可求产生放射成因铅的原岩年龄

$$R = \frac{1}{137.88} \times \left[\frac{e^{\lambda_5 t_1} - 1}{e^{\lambda_8 t_1} - 1} \right] \quad (11-19)$$

2、计算方法实例

小青山铜矿床的铅同位素组成如表 10-4 所示。试计算各矿物的铅同位素模式年龄及源区特征值。

表 11-4 小青山铜矿床的铅同位素组成

No.	矿物	²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁴ Pb	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁴ Pb	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁴ Pb
1	石英	17.229	15.539	36.852
2	黄铁矿 ⁺	23.359	15.981	41.306
3	黄铁矿 ⁺	20.205	15.765	39.306
4	黄铜矿 ⁺	17.805	15.455	37.526
5	黄铁矿 ⁺	18.19	15.63	37.96
6	黄铁矿 ⁺	20.15	15.74	40.35
7	黄铜矿 ⁺	21.85	15.86	40.82

注：序号 1~4 据杨应选等（1988），5~7 据温春齐等（1990）

1) 判断是否属异常铅

(1) 铅同位素组成变化大，其变化率应大于 1

$$v = \frac{Max - Min}{Max} \times 100\% \quad (11-20)$$

(2) 模式年龄 与实际年龄不符或为负值

(3) 图解法:

①线性排列, 零等时线右边; ②卡农三角图中小三角图之外; ③正常铅图范围之外

(4) 铀、钍、铅变化 (U/Pb、Th/Pb) 明显

由表 11-4 可见, 矿物的铅同位素组成变化较大, 尤其是 ^{206}Pb 和 ^{208}Pb 。 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 变化范围为 6.13 (17.229~23.359), 变化率为 $6.13 / 23.359=26.24\%$; $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 变化范围为 4.454 (36.852~41.306), 其变化率为 $4.454 / 41.306 = 10.78\%$ 。序号 1、4、5 按 H-H 法 (Doe 等, 1979) 计算的模式年龄分别为 930.7Ma、427.4 Ma、和 358.6 Ma, 其余样品计算值均为负值。将 7 点数据投于 $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}-^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 图解上, 明显具线性分布特征, 且部分点在零等时线之右侧, 显示其异常铅特点。

2) 计算样品的相关系数和斜率

以 $X=^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 、 $Y=^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 在计算器“LR”模式状态下计算其相关系数 $r=0.96579$, 查相关系数检验表, 当 $f=n-2=7-2=5$ 时, $r_{0.001}=0.95074$, 则 $r > r_{0.001}$, 即 99.9% 的置信度下这些数据是正相关的, 其线性方程

$$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 14.1531 + 0.078527003 \ ^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$$

$$\text{斜率 } R = 0.078527003$$

3) 计算异常铅等时限年龄 (迭代法)

由 (10-18) 方程

$$R = \frac{1}{137.88} \times \left[\frac{e^{\lambda_5 t_1} - e^{\lambda_5 t_2}}{e^{\lambda_8 t_1} - e^{\lambda_8 t_2}} \right] \quad (11-21)$$

式中 $R = 0.078527003$

$t_2 = 360 \times 10^6 \text{ a}$ (以石英钠长岩 K-Ar 年龄为 364M, 5 号样黄铁矿 Doe 年龄为 58.3Ma 确定)。取年龄单位为百万年计, 即 10^6 a 或 Ma

$$\lambda_8 = 1.55125 \times 10^{-10} / \text{a}$$

$$\lambda_5 = 9.8485 \times 10^{-10} / \text{a}$$

将上述数据代入 (10—30) 式:

$$0.078527 = \frac{1}{137.88} \times \left[\frac{e^{9.8485 \times 10^{-4} \times t_1} - e^{9.8485 \times 10^{-4} \times 360}}{e^{1.55125 \times 10^{-4} \times t_1} - e^{1.55125 \times 10^{-4} \times 360}} \right]$$

即

$$\frac{e^{9.8485 \times 10^{-4} \times t_1} - e^{9.8485 \times 10^{-4} \times 360}}{e^{1.55125 \times 10^{-4} \times t_1} - e^{1.55125 \times 10^{-4} \times 360}} = 10.82730276 \quad (11-22)$$

在可进行自然对数运算的计算器上进行迭代法计算。

(1) 清除内存数据, INV AC, Mode “.”

(2) 将 λ_8 存入 “1” $1.55125 \text{ EXP } 4 \text{ “-/+” Kin “1”}$

将 λ_5 存入 “2” $9.8485 \text{ EXP } 4 \text{ “-/+” Kin “2”}$

将 $e^{\lambda_8 t_2}$ 存入 “4” $360 \times \text{Kout “1”} = \text{INV “e^x”}, \text{Kin “4”}$

将 $e^{\lambda_5 t_2}$ 存入 “5” $360 \times \text{Kout “2”} = \text{INV “e^x”}, \text{Kin “5”}$

(3) 迭代法计算

将假设年龄代入公式 (10—35) 计算, 若其计算结果 > 10.82730276 , 则表明假设年龄过大, 需假设年龄再小一些; 反之亦然。

t1=1000(Ma)	1000 Kin “3” × Kout “1” = INV e ^x -Kout “4” = Kin “6”	
	Kout “3” × Kout “2” = INV e ^x -Kout “5” = ÷ Kin “6” = 11.3425308	
t1= 800(Ma)	800 Kin “3”	= 10.3513442
t1= 900(Ma)	900 Kin “3”	= 10.83140176
t1= 890(Ma)	890 Kin “3”	= 10.78203312
t1= 899(Ma)	899 Kin “3”	= 10.82645096
t1= 899.2	899.2 Kin “3”	= 10.82744087
t1= 899.18	899.18 Kin “3”	= 10.82734188
t1= 899.17	899.17 Kin “3”	= 10.82729237
t1= 899.172	899.172 Kin “3”	= 10.82730227

三、源区特征值计算

1、特征值

$\mu = \frac{^{238}\text{U}}{^{204}\text{Pb}}$ 表征 ^{238}U 的富集程度

$\nu = \frac{^{235}\text{U}}{^{204}\text{Pb}}$ 表征 ^{235}U 的富集程度

$\omega = \frac{^{232}\text{Th}}{^{204}\text{Pb}}$ 表征 ^{232}Th 的富集程度

有人以表示钍、铀同位素之间关系来表示特征值。如

$$k1 = \frac{^{232}\text{Th}}{^{238}\text{U}} \quad k2 = \frac{^{232}\text{Th}}{^{235}\text{U}} \quad k3 = \text{Th} / \text{U}$$

2、特征值的计算公式

$$\mu = \frac{^{238}\text{U}}{^{204}\text{Pb}} = \frac{X - a_0}{(e^{\lambda_8 T} - e^{\lambda_8 t})} \quad (11-23)$$

$$\nu = \frac{^{235}\text{U}}{^{204}\text{Pb}} = \frac{Y - b_0}{(e^{\lambda_5 T} - e^{\lambda_5 t})} \quad (11-24)$$

$$\omega = \frac{^{232}\text{Th}}{^{204}\text{Pb}} = \frac{Z - c_0}{(e^{\lambda_2 T} - e^{\lambda_2 t})} \quad (11-25)$$

$$\frac{\text{Th}}{\text{U}} = \frac{^{232}\text{Th}}{^{238}\text{U}} \times \frac{^{238}\text{U} \text{丰度值}}{^{232}\text{Th} \text{丰度值}} \times \frac{\text{Th原子量}}{\text{U原子量}} \quad (11-26)$$

因为 ^{238}U 丰度值为 99.275%， ^{232}Th 丰度值为 100% (N.E.Holden, 1980); Th 原子量为 232.0381, U 原子量为 238.0289。故 (10-23) 式为

$$\frac{\text{Th}}{\text{U}} = \frac{\frac{^{232}\text{Th}}{^{204}\text{Pb}}}{\frac{^{238}\text{U}}{^{204}\text{Pb}}} \times \frac{99.275\%}{100\%} \times \frac{232.0381}{238.0289} \quad (11-27)$$

$$\kappa = \frac{\text{Th}}{\text{U}} = 0.96776 \times \frac{\omega}{\mu} \quad (11-27)$$

有的用铀、钍、铅比值表示的

$$\frac{\text{U}}{\text{Pb}} = \frac{(\mu + \nu)}{(1 + X + Y + Z)} \quad (11-28)$$

$$\frac{\text{Th}}{\text{Pb}} = \frac{\omega}{(1 + X + Y + Z)} \quad (11-29)$$

3、计算实例

以 5 号样品黄铁矿铅同位素组成为例，其 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 18.19$ ， $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 15.63$ ， $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 37.96$ ， Φ 值年龄 $t = 358.6 \text{ Ma}$ 。计算参数除衰变常数同前外， $a_0 = 9.307$ ， $b_0 = 10.294$ ， $c_0 = 29.476$

由 (10-23) 式

$$\mu = \frac{X - a_0}{(e^{\lambda_8 T} - e^{\lambda_8 t})} = \frac{18.19 - 9.307}{(e^{1.55125 \times 10^{-4} \times 4430} - e^{1.55125 \times 10^{-4} \times 358.6})} = 9.5419$$

$$358.6 \times \text{Kout "1"} = \text{INV } e^x \text{ Kin "6"}$$

$$\text{Kout "1"} \times 4430 = \text{INV } e^x \text{ Kout "6"} \text{ Kin "6"}$$

$$18.19 - 9.307 = \div \text{Kout "6"} = 9.5419248$$

由 (10-24) 式

$$\nu = \frac{Y - b_0}{(e^{\lambda_8 T} - e^{\lambda_8 t})} = \frac{15.63 - 10.294}{(e^{9.8485 \times 10^{-5} \times 4430} - e^{9.8485 \times 10^{-5} \times 358.6})} = 0.0692$$

$$358.6 \times \text{Kout "2"} = \text{INV } e^x \text{ Kin "6"}$$

$$\text{Kout "2"} \times 4430 = \text{INV } e^x \text{ Kout "6"} \text{ Kin "6"}$$

$$15.63 - 10.294 = \div \text{Kout "6"} = 0.0692450$$

由 (10-25) 式

$$\omega = \frac{Z - c_0}{(e^{\lambda_2 T} - e^{\lambda_2 t})} = \frac{37.96 - 29.476}{(e^{4.9475 \times 10^{-5} \times 4570} - e^{4.9475 \times 10^{-5} \times 358.6})} = 35.979$$

$$4.9475 \text{ EXP } 5 \text{ "-/+"} \text{ Kin "3"} \times 358.6 = \text{INV } e^x \text{ Kin "6"}$$

$$4570 \times \text{Kout "3"} = \text{INV } e^x \text{ -Kout "6"} \text{ Kin "6"} \quad 37.96 - 29.764 = \div \text{Kout "6"} = 35.97935$$

若 $T = 4430 \text{ (Ma)}$ ，则 $\omega = 37.35007$

$$\text{Th/U} = 0.96776 \times (\omega / \mu) = 3.7881 \text{ (T=4430Ma)} = 3.6491 \text{ (T=4570Ma)}$$

$$\text{U/Pb} = (\mu + \nu) / (1 + X + Y + Z) = (9.542 + 0.069) / (1 + 18.19 + 15.63 + 37.96) = 9.611 / 72.78 = 0.132$$

第四节 在矿床研究中的应用

一、确定成岩成矿年龄

利用铅矿物或含铅矿物如方铅矿、闪锌矿、黄铁矿等硫化物及长石、全岩等样品测试其铅同位素组成来计算其年龄，对于非铀矿床来说仍具有十分重要的意义。尽管年龄也可以采用其它方法如 Rb-Sr 法、Sm-Nd 法等，但这类方法对样品要求较严格，实验条件要求较高，因而费用亦高，故对于一般金属矿床的成岩、成矿年龄还是可以依靠普通铅年龄测定的数据，尤其是对较老岩石中矿物的年龄测定。如会理小青山铜矿床的石英 H-H 模式年龄为 930.7Ma，Pb-Pb 等时线计算年龄为 899.2Ma，小青山地区变粒岩、基性岩的 K-A 年龄分别为 850~880Ma 和 857~952Ma (温春齐, 1994)。对于显生宙的铅同位素测定，我们认为仍是十分重要的。如对赋于震旦系上统灯影组中甘洛赤普铅锌矿矿床中 4 个方

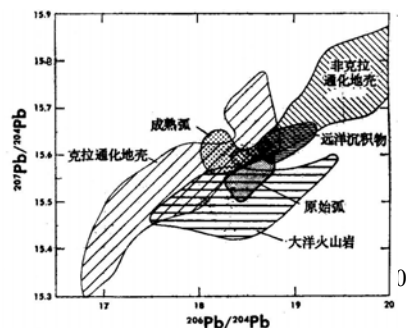


图 11-1 不同构造环境的铅同位素组成 (Doe & Zartman, 1979)

铅矿的 H-H 模式年龄为 564.1~593.3M a，与白云岩的成岩时代一致；

二、推断岩矿石的形成环境

BR Doe & RE Zartman(1979)根据全世界不同构造环境显生宙岩石和矿床的全部铅同位素组成，划定了不同地质环境所处的独特的同位素范围（图 11-1）。

三、推断赋矿岩石成因

1、产铀矿花岗岩成因 对华南地区两种类型产铀矿花岗岩的铅同位素组成研究表明，其铅同位素组成有一定的区别：改造型产铀矿花岗岩的 $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}=15.580\sim 15.886$ ；同熔型产铀矿花岗岩的 $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}=15.453\sim 15.586$ ；在 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 与 $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 图解上（图 11-2），同熔型产铀矿花岗岩的投影点都分布在地幔铅演化线和上部地壳演化线之间，并紧靠地幔铅演化线分布，说明同熔型产铀矿花岗岩是地幔来源岩浆和上部地壳物质不同程度混染的产物。而改造型产铀矿花岗岩的投影点都分布于上部地壳铅演化线附近，远离地幔铅演化线，说明改造型产铀矿花岗岩几乎完全是由上部地壳物质形成的。

2、正片麻岩 格陵兰地区存在两类正片麻岩：其一为 Amistoq 片麻岩，全岩 Rb-Sr 参考等时线年龄为 37 亿年；其二为 Nuk 片麻岩，全岩 Rb-Sr 参考等时线年龄为 28.5 亿年。过去许多研究人员认为，Nuk 片麻岩是由 Amistoq 片麻岩改造形成的。但据 S Moorbath（1977）研究，这两种片麻岩的全岩 Pb-Pb 等时线都与 $\mu=7.6$ 的单阶段增长曲线相交，且其交点处的年龄（Amistoq 片麻岩为 37.5 亿年，Nuk 片麻岩为 29 亿年）分别与全岩 Rb-Sr 参考等时线年龄相一致。同时，计算的铅同位素源区特征值 μ 为 7.3~8.0，与地幔铅的 μ 值接近。表明两种片麻岩都来源于上地幔或上地幔来源的基性岩石圈，即 Nuk 片麻岩不可能是 Amistoq 片麻岩重熔改造所致。

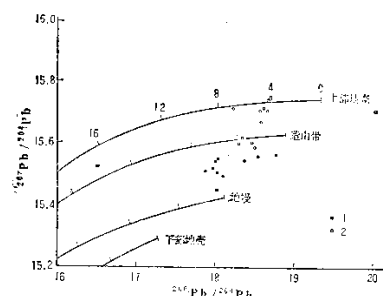


图 11-2 华南地区产铀矿花岗岩的铅同位素组成（引自沈渭州等，1987）

四、判断物源及探讨矿床成因

由于铅的质量较大，不同的铅同位素分子之间相对质量差小，成矿元素在浸取、搬运和沉淀过程中，其同位素组成通常不发生变化，亦即成矿溶液中的铅继承其源区的同位素组成，因而矿质来源不同，矿石的铅同位素组成也就具有明显的差异。

1、铅同位素组成

R.E.Zartman & B.R.Doe (1981)根据世界上不同地质环境中来源的铅其同位素组成总结了不同来源铅同位素组成特点（表 11-5）。

表 11-5 不同铅源区的铅同位素组成（据 Zartman & Doe, 1981）

构造环境	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$	$^{232}\text{Th}/^{204}\text{Pb}$
地幔	18.01	15.47	37.71	8.35	3.52
造山带	18.89	15.61	38.81	11.32	3.62
参加造山带的上部地壳	19.44	15.70	39.19	13.23	3.43

参加造山带的下部地壳	17.54	15.39	38.67	6.29	5.91
------------	-------	-------	-------	------	------

2、铅同位素图解

R.E.Zartman & B.R.Doe (1981)根据不同铅源区的铅同位素组成特征作出了不同源区(上部地壳、造山带、下部地壳和地幔)铅的平均增长曲线。如赤普铅锌矿铅同位素组成在 Doe & Zartman 图解(图 11-3)上,方铅矿铅同位素数据点落于上地壳铅平均演化曲线之上部,闪锌矿近于演化曲线,而黄铁矿数据点则位于上地壳铅演化曲线与造山带铅平均演化曲线之间。大水沟碲矿床中铅主要来源于造山带,部分可能来自上地幔(图 11-4)。而小热泉子铜矿床中铅则可能主要来源于上地幔(11-5)。

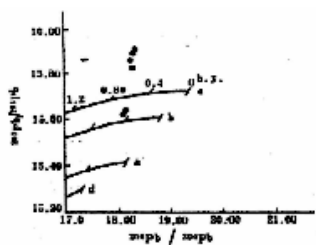


图 11-3 赤普铅锌矿床铅同位素组成(据徐新煌等,1994)

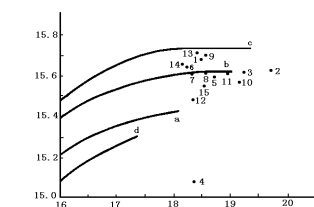


图 11-4 大水沟碲矿床铅同位素组成图解(据温春齐等,2002)

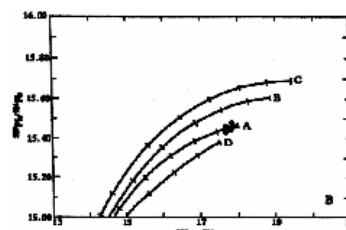


图 11-5 小热泉子铜矿床铅同位素组成图解(据徐新煌等,1997)

3、铅源区特征值

通常认为,铅同位素源区特征值,尤其是 μ 值的变化能提供地质体经历地质作用的信息,反映铅的来源。一般认为地幔原始铅的 μ 值为7.3~8.0(朱上庆等,1988),来自下部地壳或上地幔铅具低 μ 值,据 B.R.Doe 资料 $\mu < 9.58$,S-K 模式 $\mu < 9.74$ 。高 μ 值(即大于上述值)的铅或数据点落于零等时线右侧的放射成因铅来自 U-Th 相对富集的上部地壳岩石。如甘洛赤普铅锌矿床方铅矿铅同位素 μ 值为9.95~10.08,显示铅源上部地壳岩石的特征;金顶铅锌矿床中方铅矿($n=45$) μ 值为9.05,显示下部地壳或上部地幔低 μ 值特征;而小青山铜矿床各类矿物铅同位素源区特征值 μ 值为9.24~10.114,显示部分为上地幔铅 μ 值特征,部分为下部地壳岩石铅或上地幔铅 μ 值特征,即壳幔混合来源的特征。

一般来说,若铅同位素组成具明显变化,其成矿物质可能是两个或两个以上的来源;若矿床中铅同位素组成非常稳定,则认为成矿物质可能是单一来源或以某一种来源占绝对优势。

4、划分矿床类型

陈好寿(1983)在研究我国30多个矿床的铅同位素组成后,划分为三种铅同位素类型:

1) 正常型:铅同位素组成变化不大,在一个矿床或矿区内铅同位素组成相对稳定。如关门山、高板河、大西沟、金顶等。

2) 异常型:主要指含放射成因铅特高,远远偏离正常铅演化曲线,在区内未发现碱放射成因铅低或 μ 值低的正常铅。

3) 混合型:在一个矿床甚至一个矿体中铅同位素组成都有明显的变化。如泗顶、凡口、大宝山、白云铺、东川等。

5、划分层控矿床成因类型

1) 沉积-弱改造型矿床——正常型铅;

2) 沉积-强改造型矿床——正常型或混合型铅,后成层控矿床

五、找矿预测

1、划分成矿带

RE Zartman(1974)根据北美西部 Cordillera 地区中生代花岗岩及有关热液矿床中 240 多个铅同位素组成将地区划分成三个成矿区 (图 11-6):

I 区: 火成岩铅同位素组成变化大, 其中 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 为 16.2~18.8, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 为 36.5~39.9, 且以非放射成因铅为主, 在不同矿区、不同矿床中铅同位素组成在 $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ — $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 和 $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ — $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 图解上呈线性排列。可能为两阶段混合的产物。

II 区: 这个区的铅主要来自附近前寒武纪岩石大量剥蚀形成的巨厚层冒地槽沉积岩, 铅同位素组成变化较小, 如 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 为 19.1~19.7, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 为 38.9~40.3, 相对富集放射成因铅。矿石铅与岩石铅同位素相似, 暗示其相同的来源。

III 区: 以大量深成岩、拉斑玄武岩和安山质火山岩为特征, 其同位素变化 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 为 18.7~19.7, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 为 38.2~39.1, 介于 I、II 区之间。主要来自年轻的优地槽深成岩、火山岩和沉积岩。

2、评价矿床规模

Canon(1962)通过对不同类型大型矿床铅同位素组成研究指出, 大型矿床的铅同位素组成相对集中, 多分布于如图 11-7 所示的新月形范围内; 小型矿床的铅同位素组成相对分散。大型矿床主要集中于 20 亿年等时线上, 0~20 亿年内仅 1/6 来自大型矿床; 密西西比流域型大型矿床铅同位素具 J-P 特征, 且在每一个区域内, 大型矿床的铅同位素组成变化都较小。

前人对全世界显生宙层状铅锌矿床的方铅矿的铅同位素组成与铅储量关系做过研究, 认为正常铅的 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 比值为 1.15~1.20 时(如 Pine Point)则是大型 (Mt 级以上) 的铅锌矿床(图 11-8); 像密西西比流域大型、超大型矿床为 1.29~1.42。我国金顶超大型铅锌矿床中 61 件方铅矿, 其 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 比值为 1.178~1.187, 平均 1.183, 类似于 Pine Point 矿床。

3、指导找矿

通常所说的“血型铅”(Blood type lead)是指特征的铅同位素变体 (isotopic varieties) 即铅同位素按某种固定比例组成。这种特征的同位素变体通常作为找矿标志和某一时代矿床的标志。

J 型铅的 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} \geq 20$, 是评价或寻找密西西比流域型铅锌矿床的重要标志。铅同位素 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 比值不但可以确定矿床规模, 而且是

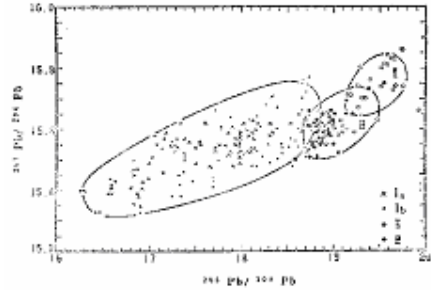


图 11-6 美国西部 Cordillera 地区 3 个成矿区的铅同位素组成 (据 Zartman, 1974)

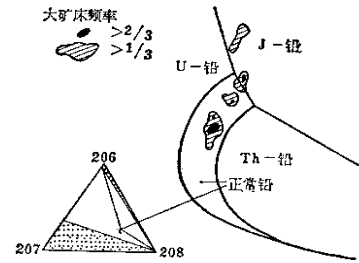


图 11-7 铅同位素与矿床规模的三角图解 (据 Canon, 1962)

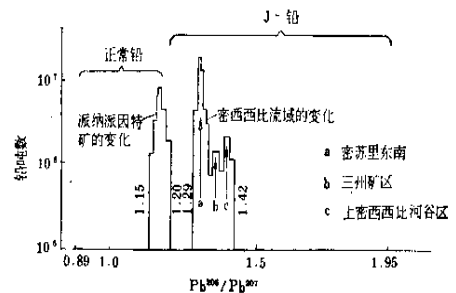


图 11-8 全世界显生宙层状铅锌矿床的同位素组成与铅储量 (t) 的关系 (据)

很好的寻找铅锌矿床的标志。若是正常铅，其比值为 1.15~1.20，则可找到大矿；若为异常铅，其比值为 1.29~1.42，则可能找到大型铅锌矿床。正常铅-放射成因铅相对低，则可作为寻找大型整合型矿床的标志。

应用铅同位素寻找放射性矿产，是因为不同来源的铅具有不同的铅同位素组成。如方铅矿或黄铁矿中的异常铅（富含 ^{206}Pb ）是寻找铀矿床的重要标志，异常钍铅（富含 ^{208}Pb ）是寻找钍矿床的重要标志。且偏离正常铅越大，找到铀或钍矿的可能性越大。因此，U 型铅是铀矿的血型铅，Th 型铅是钍矿的血型铅。

G. M. Brown (1967) 在研究密苏里东南 Bonne Terre 矿床中铅同位素组成的空间变化特征后指出，在矿区边缘较早形成的矿石中，放射成因铅的含量较低；矿区中心接近基底部分的矿石形成较晚，矿石的放射成因铅含量较高， $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 等值线围绕矿体呈同心圆状分布，等时线较好地指示了矿化中心部位（图 11-9），为找矿指明了方向。

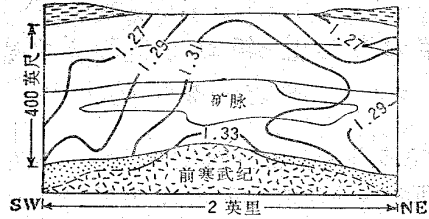


图 11-9 Bonne Terre 矿床中铅同位素组成变化的垂直剖面图（据 G. M. Brown, 1967）
图中等值线是 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$

模式年龄指示找矿：如美国落基山区，16 亿年的正常铅是前寒武纪大型铅锌铜镍矿床的找矿标志；而 28 亿年的铅同位素则对找金有利。美国利德维尔矿区 ^{204}Pb 和含量梯度可指示矿体的位置， ^{204}Pb 含量离开矿区逐渐减低。美国上密西西比河谷矿区的 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 比值围绕矿体中心呈现出有规律性的变化，为找矿提供了依据。

芮宗瑶等（1991）对关门山铅锌矿床研究时，将铅同位素追踪矿化异常的方法称之为铅同位素打靶，并圈出了异常区。

思考与作业

- 1、正常铅与异常铅的区别。
- 2、铅同位素在矿床研究中的应用。
- 3、正常铅同位素模式年龄计算。
- 4、异常铅同位素模式年龄计算。
- 5、铅同位素源区特征值计算。
- 6、铅同位素组成图解：铅同位素演化图；构造环境图；铅源区图
- 7、铅同位素年龄及图解的地质解释。

第十一章 放射性同位素

第一节 铀钍铅同位素

一、概述

1、铀钍同位素

1) 铀的同位素及相对丰度

(1) 铀的同位素：自然界中不存在铀的稳定同位素。现已知铀有六个天然放射性同位素，即 ^{238}U 、 ^{237}U 、 ^{236}U 、 ^{235}U 、 ^{234}U 、 ^{233}U

(2) 相对丰度

^{238}U 、	^{235}U 、	^{234}U 、	^{233}U 、	^{236}U 、	^{237}U
99.2739%	0.7204%	0.0057%	很小	很小	很小

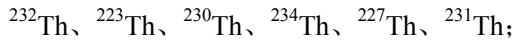
与铀钍法有关的是 ^{238}U 及 ^{235}U ，其半衰期分别为

$$T_{1/2}^{238}\text{U}=4.4683 \times 10^9 \text{a}, \quad T_{1/2}^{235}\text{U}=0.70381 \times 10^9 \text{a},$$

2) 钍的同位素及相对丰度

(1) 钍的同位素

自然界中也没有钍的稳定同位素存在。已知钍的天然放射性同位素有六个，即



位于钍系中的有 ^{232}Th 、 ^{223}Th ，位于铀系中的有 ^{230}Th 、 ^{234}Th ，位于锕系中的有 ^{227}Th 、 ^{231}Th 。其中半衰期以 ^{232}Th 最长， $T_{1/2}^{232}\text{Th}=14.01 \times 10^9 \text{a}$ ，次为 $T_{1/2}^{230}\text{Th}=7.5 \times 10^4 \text{a}$ ， $T_{1/2}^{228}\text{Th}=7340 \text{a}$ 。

(2) 相对丰度

在铀钍铅法中，主要利用 ^{232}Th 的天然放射性衰变测定年龄。由于其它几个同位素的自然丰度都极微，故 ^{232}Th 的自然丰度实际上接近 100%。

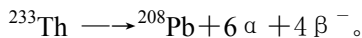
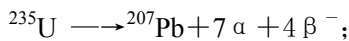
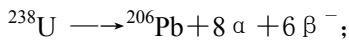
3) 铀钍的衰变常数

据 A.H 贾菲等 (1971) 的测定值为

$$\lambda_{238\text{U}}=1.55125 \times 10^{-10}/\text{a} ; \quad \lambda_{235\text{U}}=9.84850 \times 10^{-10}/\text{a} ; \quad \lambda_{233\text{Th}}=4.9475 \times 10^{-10}/\text{a} ;$$

$$238\text{U}/235=137.88 \pm 0.14$$

天然铀、钍和钍通过多次衰变最终形成相应的铅同位素。其衰变简式为



4) 年龄公式

根据三个不同的衰变系列得出三个独立计算的年龄公式：

$$t_{206} = \frac{1}{\lambda_8} \ln \left[\frac{^{206}\text{Pb}}{^{238}\text{U}} + 1 \right] \quad (12-1)$$

$$t_{207} = \frac{1}{\lambda_5} \ln \left[\frac{^{207}\text{Pb}}{^{235}\text{U}} + 1 \right] \quad (12-2)$$

$$t_{207} = \frac{1}{\lambda_5} \ln \left[\frac{^{207}\text{Pb}}{^{235}\text{U}} + 1 \right] \quad (12-3)$$

若被测矿物满足以下条件，则可求得一致年龄：(1) 准确测定铀钍铅含量、相对丰度及其衰变常数；(2) 矿物形成以来，其铀、钍、铅及中间子体同位素始终保持封闭系统；(3) 能准确地扣除普通铅 (式中的铅为扣除普通铅后剩下的发射成因铅) (袁海华, 1987)。

2、自然界中的分布

1) 铀钍的分布形式

(1) 球粒陨石：铀在球粒陨石中的丰度为 1×10^{-2} ppm，钍在球粒陨石中的丰度为 4×10^{-2} ppm，表明其在地幔中的丰度很低。

(2) 地壳岩石：由于在地质发展过程中地壳和上地幔产生地球化学分异，

表 12-1 铀钍铅在部分岩石中的平均含量(ppm)

岩石类型	U	Th	Pb	Th/U	U/Pb
低钙花岗岩	3.0	17.0	19	5.7	0.16
高钙花岗岩	3.0	8.5	15	2.8	0.20
正长岩	3.0	13.0	12	4.3	0.25
玄武岩	1.0	4.0	6.0	4.0	0.17
超基性铁镁岩类	0.001	0.004	1.0	4.0	0.001
页岩	3.7	2.0	20	3.3	0.18
砂岩	0.45	1.7	7.0	3.8	1.73
碳酸盐类岩石	2.2	1.7	9.0	0.77	0.24
深海泥	1.3	7.0	80	5.4	0.016

(据 Turekjan and Wedepohl, 1961)

因而铀钍相对富集在地壳，尤其是花岗质岩石中（表 12-1）。

常见的硅酸盐造岩矿物中，铀钍浓度均低，主要富集在一些副矿物中，如沥青铀矿、方钍石（氧化物）、锆石、钍石、褐帘石（硅酸盐）磷钇石（磷酸盐）和楣石（钛硅酸盐）等中。

2) 铀钍同位素分布（略）

二、样品制备

1、测试矿物：

适用于铀钍铅年龄测定的样品很多，常用的矿物有：晶质铀矿、沥青铀矿、钍石及副矿物锆英石、屑石、磷灰石、褐帘石、独居石、易解石、磷钇矿等。

2、样品要求

1) 锆石 不一致曲线，最少 5 个点，每个点样品 5~10 mg；表面年龄（锆石铅-铅法），每个 15mg。

2) 独居石，30~50 mg。

3) 磷灰石，大于 200 mg。

3、注意事项

1) 测定时限： $10^6\text{a}\sim 10^9\text{a}$

2) 该方法是利用不一致曲线与和谐线相交求出上下交点年龄，据此确定矿物岩石形成和后期地质作用的时间；

3) 精选锆石要求送无磁性或弱磁性部分，锆石按粒级分选，送样不少于四个粒级，也可按晶形、颜色分成若干组份；

4) 送样时应附详细地质资料、采样图和样品的详细描述。

三、在矿床研究中的应用

1、岩浆岩的锆石年龄

宜昌所在峡东震旦系莲沱组中部流纹质层凝灰岩中采得一组锆石，由澳大利亚大学用常规铀铅法分析了六个不同粒级、不同磁性的锆石组分。由于继承放射成因铅和近代铅丢失的存在，故用韦瑟里尔一致曲线得不出有地层意义的年龄。但 W Compston (1983) 用离子探针对单颗粒锆石分别进行了测定，基本上得到了两组年：一组接近 750Ma，一组接近 2600Ma。若将其用一致曲线图进行处理，则得到了上交点为 2800Ma，下交点为 748Ma 的两组年龄。这两组不同时代锆石年龄可能分别代表了该区地壳形成时残留碎屑锆石所代表的该区地壳形成的平均时间；下交点反映了深部熔浆上升冷凝时形成的锆石喷出地表的年龄，即层凝灰岩的形成年龄。

2、沉积岩的锆石年龄

Grauer 等 (1973) 从砂岩和石英岩中分离出不同粒级、磁性、颜色和形状的锆石，通过测定的数据点在锆石的一致曲线图上，上交点为 2220Ma，反映了源区锆石形成的年龄；下交点为 600Ma 左右，反映了源区锆石的变质年龄。

3、变质岩的锆石年龄

对于副变质岩的锆石年龄，在古老地盾区，上交点有时解释为在高级变质作用时新形

成的矿物年龄或锆石完全再生的时间；下交点可能反映了由于后期地质事件和扩散、膨胀等原因造成铅丢失的时间。对于显生宙变质锆石，上交点往往反映了各类锆石的复杂历史；下交点则与变质事件有关。

对于正变质岩的锆石年龄，在古老地盾区，上交点通常反映了锆石最初结晶的时间；对于只遭受过一次变质作用的锆石来说，下交点反映了变质作用的时间；若遭受多次变质作用，则交点年龄的地质含义就十分含混。

陈义兵等（2000）在研究西南天山前寒武纪基底时代时，采用锆石 U-Pb 定年方法，精确测定了西南天山木扎尔特群花岗片麻岩的结晶锆石年龄为 $(707\pm 13)\text{Ma}$ (MSWD=0.33)。

目前，采用高丰度灵敏度热电离质谱（TIMS）测定 U 系核数如 ^{234}U 、 ^{230}Th 等，可测定年轻样品，如对国内碳酸盐标样(GNW04413)测定年龄为 $85.01\pm 0.81\text{ka}$ (陈文寄等, 1999)。

第二节 铷锶同位素

一、概述

1、铷锶地球化学

1) 铷的地球化学

(1) 铷是属于碱金属族，其原子最外层为一个电子，很容易丢失而形成带一价正电荷的离子。由于 Rb^+ (1.48) 和 K^+ (1.33) 的离子半径接近，故在自然界中 Rb、K 总是密切共生，并以类质同象分散在含 K 矿物中，如云母类（黑云母、锂云母、白云母、金云母等）、钾长石类（如正长石、微斜长石等）及某些粘土矿物、钾盐、光卤石等矿物中。

(2) 铷的同位素及相对丰度

自然界中，铷有两个天然同位素， ^{85}Rb 和 ^{87}Rb 。

相对丰度： ^{85}Rb 为 $72.1654\pm 0.0132\%$ ； ^{87}Rb 为 $27.8346\pm 0.0132\%$

^{87}Rb 是放射性同位素， ^{85}Rb 为稳定同位素。 ^{87}Rb 通过 β^- 粒子衰变形成稳定的 ^{87}Sr 。

$^{87}\text{Rb} \longrightarrow ^{87}\text{Sr} + \beta^- + \nu + \text{Q}$ 由于衰变能只有 0.275 百万电子伏特，故很难准确测定该同位素的衰变速率。

2) 锶的地球化学

(1) 锶属于碱土金属族，其原子最外层为两个电子，故常形成两价正电荷的离子。由于 Sr^{2+} 的离子半径 (1.13) 与 Ca^{2+} 的离子半径 (0.99) 很接近，因而常以类质同象置换 Ca 离子，并常常出现在含 Ca 矿物及碳酸盐岩石中，如钙斜长石、磷灰石、文石等。在岩浆岩中，随着岩浆由基性 \rightarrow 中性 \rightarrow 酸性方向演化，锶含量逐渐降低。在热液矿床中及碳酸盐岩中，锶可比钙更加富集而形成锶的独立矿物，如天青石、菱锶矿等。

(2) 锶的同位素及相对丰度

自然界中锶有四个稳定同位素，即 ^{84}Sr 、 ^{86}Sr 、 ^{87}Sr 、 ^{88}Sr

其相对丰度为： ^{84}Sr ， ^{86}Sr ， ^{87}Sr ， ^{88}Sr ，
0.56%； 9.86%； 7.02%； 82.56%

3) 表示方法

比值： $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}=0.7119$ ； $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}=0.1194$ ； $^{84}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}=0.0068$

由于自然界存在 ^{87}Rb 衰变成 ^{87}Sr ，因此含铷岩石或矿物中精确的锶同位素组成取决于那种岩石或矿物的年龄及 Rb/Sr 比值。目前仍用 $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}=0.1194$ 值作为参考标准校正样品中 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值带来的同位素分馏效应。

4) 等时线年龄计算 (图 12-1)

(1) 计算公式

$$\left(\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}}\right)_{\text{样}} = \left(\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}}\right)_0 + \left(\frac{^{87}\text{Rb}}{^{86}\text{Sr}}\right)(e^{\lambda t} - 1) \quad (12-4)$$

即 $Y = A + BX$

$$e^{\lambda t} - 1 \text{ 为斜率 } B, \text{ 故 } t = \frac{\ln(B+1)}{\lambda} \quad (12-5)$$

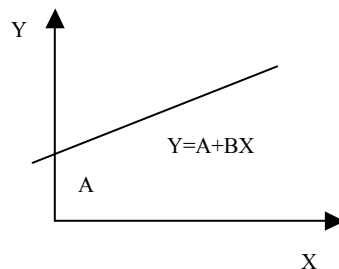


图 12-1 铷锶等时线年龄计算示意

式中: B 为斜率, 衰变常数 $\lambda = 1.42 \times 10^{-11} \text{a}^{-1}$

或 $\lambda = 1.39 \times 10^{-11} \text{a}^{-1}$

(2) 基本条件: 铷锶等时线法测定一组岩石、矿物年龄必须满足的三个条件:

①同源, 即具有共同的初始锶比值;

②同时, 即在一个短暂的时刻共同形成, 并在形成后一直保持 Rb 、 Sr 的地球化学封闭系统;

③样品形成时到样品测试时始终保持封闭体系。不同岩类满足这些条件是不一样的。

2、自然界中分布

1) 铷锶的分布形式

(1) 球粒陨石: 大多数球粒陨石含有 $9 \sim 12 \text{ppm}$ 的锶和 $1 \sim 4 \text{ppm}$ 的铷。富钙无球粒陨石的锶含量高达 $70 \sim 85 \text{ppm}$, 但铷含量很低, 通常低于 1ppm 。富钙无球粒陨石的锶含量 (只根据 3 个陨石分析结果) 为 $1 \sim 15 \text{ppm}$ 之间, 铷含量小于 2ppm (卢武长, 1986)。 Rb 平均含量为 2.3ppm ; Sr 平均含量为 10ppm ; Rb/Sr 为 0.23 。

(2) 地壳岩石: 部分岩浆岩和沉积岩中 Rb 、 Sr 平均含量如表 12-2 所示。

表 12-2 火成岩和沉积岩中 Rb 、 Sr 平均含量 (ppm)

岩石类型	Rb	Sr	Rb/Sr	岩石类型	Rb	Sr	Rb/Sr
超基性岩	0.077-7.75	2.32-72.4	0.007-1.32	页岩	140	300	0.47
玄武岩	30	465	0.06	硬砂岩	120	450	0.27
正长岩	110	300	0.37	石灰岩	5	500	0.01
花岗闪长岩	120	450	0.27	海相碳酸盐	10	2000	0.005
花岗岩	150	285	0.53	深海粘土	110	180	0.61

2) 铷锶同位素分布

(1) 陨石的铷锶同位素

最精确测定的富钙无球粒陨石的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值为 0.698990 ± 0.00004 , 这个比值称为玄武质无球粒陨石最佳初始值, 代号为 BABI 。朱维纳斯无球粒陨石的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值为 0.69898 ± 0.00005 , 与 BABI 接近。安格腊-杜兹-雷兹辉石无球粒陨石的初始值为 0.69995 ± 0.00015 , 比 BABI 高 (卢武长, 1986)。

(2) 月岩的铷锶同位素

“阿波罗” 15、16 和 17 取回的斜长岩, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 初始值略低于 BABI 。61016 斜长岩

的初始值为 0.69891 或 0.69894 ± 4 ，称为月岩初始值 (LUNI)。但多数月岩样品的初始值比 BABI 高，且有变化。如“阿波罗”11 取回的高钾玄武岩和低钾玄武岩就有不同初始值。“阿波罗”12 取回的月海玄武岩，I 值变化范围较大。非月海玄武岩的 I 值一般为 0.7001-0.70058 之间。初始值最高的是“阿波罗”12 的样品 (12013)。“阿波罗”17 取回的纯橄榄岩 (72417)，Rb-Sr 法测定的年龄为 46 ± 0.009 亿年，初始值为 0.69899 ± 0.00005 ，与 BABI 接近。月岩的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 初始值有变化，说明月球曾发生过分异作用。克里普岩 (KREEP) 的全岩等时线年龄为 42.6 ± 0.6 亿年，初始值为 0.69926 ± 0.00001 ，被解释为克里普岩分异的最小年龄 (卢武长, 1986)。

(3) 地球岩石的铷锶同位素

火山岩的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 初始比值大致与锶含量成反相关，即锶含量高的火山岩初值比值较低，锶含量低的火山岩、橄榄岩和纯橄榄岩有较高的初始比值，这可能是源区物质 Rb/Sr 比值不均一，或外来锶的混染。如火山岩的平均 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 初始比值，由大陆 (0.70577) → 岛弧 (0.70437) → 洋岛 (0.70386) → 洋底 (0.70280) 逐渐降低，说明大陆火山岩受富放射性成因锶的地壳物质污染较为严重。164 个海岛玄武岩平均初始值为 0.7037 ± 0.0001 ；环太平洋地区的安山岩平均初始值为 0.7037 ± 0.0003 ，与海岛玄武岩相同，说明海底玄武岩受地壳物质的混染较少，基本上可代表地幔锶的同位素组成。

铁镁质和超铁镁质岩石的初始值变化较大，大约在 0.703~0.712 之间，有的甚至高达 0.729。通常有两种情况：锶含量高的初始值往往类似玄武岩，推测这些大型的铁镁质和超铁镁质岩石是由玄武岩浆结晶而成的；锶含量低而初始值高的岩石，显然曾遭受地壳锶的污染。碱性岩的锶含量和初始值变化很大，锶含量在 500~2650ppm 之间， $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 初始比值在 0.7037~0.7499 之间。钠质碱性岩的初始值为 0.706~0.705 比钾质碱性岩低。

碳酸岩的初始值与金伯利岩类似，一般在 0.702~0.706 之间，说明形成这类岩石的岩浆来自地幔。而沉积作用形成的石灰岩其初始值为 0.706~0.710，明显不同于碳酸岩。花岗质岩石的锶同位素组成变化范围很大，分散在 0.700~0.737 之间，与花岗质岩石的成因有关。硅铝壳物质熔融形成的岩石有较高的初始值。如 S 型花岗岩初始值总大于 0.708，而 I 型花岗岩初始值往往在 0.704~0.706 之间。

海洋的锶同位素组成较均一，现代海洋锶的同位素比值为 0.7090。一般认为海洋锶的同位素组成受三个不同来源的锶控制：一是年青的火山岩的锶，其初始值约为 0.7040 ± 0.002；二是大陆壳古老硅铝质岩石化学风化所提供的锶，平均初始值约为 0.720 ± 0.005；三是海相碳酸盐化学风化提供的锶为 0.708 ± 0.001。不同地质历史时期各类岩石风化比例不同，故海洋锶的同位素组成必然会有变化 (表 12-3)。

表 12-3 主要地质历史期间海水 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值

地质时代	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	地质时代	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	地质时代	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$
34 亿年前	0.7009	10 亿年时	0.7068	晚侏罗纪时	0.7067
28-20 亿年	0.7051	580Ma 前	0.7094	晚白垩纪时	0.7070
17-14 亿年	0.7062	古生代时	0.7080	始新世时	0.7077
10 亿年前	0.7055	古生代末	0.7078	现代海水	0.7090

2、样品制备

1) 测试矿物:

2) 样品要求

- (1) 云母、长石、角闪石、磷灰石及全岩，等时线年龄每点 0.2~0.5 g，200 目；
- (2) 矿物包裹体等时线年龄，每点 2~5 g，0.2~0.5 mm；
- (3) 锶同位素比值测定，30 mg，200 目。

3、注意事项

- 1) 测定时限： $3.5 \times 10^5 \text{a} \sim 10^9 \text{a}$
- 2) 样品要求同源同时，体系保持封闭；
- 3) 测定原岩年龄要采未受变质、风化、构造变动、岩浆活动影响的样品，测定变质年龄要采变质程度深的样品；
- 4) 等时线样品必须有五个点以上，且要 Rb / Sr 比值拉得开的样品；
- 5) 矿物内部等时线 可选云母、长石、磷灰石等矿物；
- 6) 矿物包裹体铷锶法年龄测定，单矿物纯度 99.5%。

二、在矿床研究中的应用

1、测定成岩地质年龄

1) 岩浆岩 Rb-Sr 年龄测定

岩浆岩包括侵入岩、喷出岩，因其形成环境。成分、结构不同，对满足上述条件各不相同。侵入岩一般容易满足 Rb-Sr 测年要求。

攀枝花市红格钒钛磁铁矿矿床母岩为层状辉长岩，岩体顶底板为变质岩，经 K-Ar 法测定得到 320~360Ma 年龄。通过对辉长岩 Rb、Sr 同位素分析（表 12-4），经等时线法得到 332.8Ma，从而确定了成岩、成矿时间。

彭松柏等（2000）对云开核部韧性-流变剪切变形眼球状花岗岩石样品进行了全岩 Rb-Sr 同位素年龄测定，获得 $490 \pm 36 \text{Ma}$ 的 Rb-Sr 等时线年龄，代表加里东期韧性-流变剪切部分熔融构造热事件发生时间。

2) 变质岩 Rb-Sr 年龄测定

岩浆岩或沉积岩在变质作用过程中因温度、压力及化学条件改变而使岩石部分矿物重结晶形成新的矿物。此时，必然会导致 Rb、Sr 的迁移及初始锶的再均一化，从而构成新的 Rb、Sr 化学封闭体系。如沉积岩通过变质作用后 Rb、Sr 可能再分配而导致 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值均一化，其规模可以是几厘米、几米，也可以是区域性的。Z.E.Peterman 认为深变质岩中 ^{87}Sr 保存较好，浅变质岩中因矿物结晶较差而常因各种地质作用使 ^{87}Sr 丢失。故用 Rb-Sr 法测定深变质岩比测定浅变质岩的效果常常要好得多。

云南大红山底巴都组为前震旦系混合岩，云南地质研究所用 Rb-Sr 全岩进行测定，初始锶比值为 0.7149，得到地质年龄为 17 亿年（ $17062 \pm 40.5 \text{Ma}$ ），代表混合岩化的时间。

3) 沉积岩 Rb-Sr 年龄测定

目前主要限于全岩或副变质岩样品的测定与研究。由于沉积岩如粉砂岩、泥岩均含有较多的陆源碎屑物质，或由于后期变质作用致使不少样品数据点离散，有的也能得到一条拟合得较好的直线，有的则不能满意地赋予正确的地质意义。

在毛利塔尼亚，上前寒武纪沉积层覆盖在一个古老基底之上，且含有大量页岩层，并对基底之上 250m、500m、600m 处的 I₂、I₅、I₆ 三层的等时线都通过与粘土组分相伴生的

表 12-4 红格黑谷田辉长岩 Rb、Sr 分析结果

编号	样品名称	含量 ug/g		$^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$
		^{87}Rb	^{86}Sr		
1	辉长岩	0.14109	6.26062	0.22796	0.70693
2	辉长岩	0.16081	6.43178	0.02530	0.70588
3	辉长岩	0.19040	1.22957	0.15666	0.70644
4	辉长岩	0.15000	1.33733	0.11340	0.70642
5	辉长岩	0.11959	1.99200	0.06074	0.70617
6	辉长岩	0.12522	2.20856	0.05736	0.70602
7	辉长岩	0.23910	0.19102	1.26639	0.71111
8	辉长岩	0.13492	0.17809	0.76668	0.70909
9	辉长岩	0.16123	0.19551	0.83431	0.70951
10	辉长岩	0.18034	0.18747	0.97312	0.71032
11	辉长岩	0.23706	0.15301	1.56733	0.71344

（据丛柏林，1986）

碳酸盐岩的点，且等时线的截距值在 0.7072-0.7088 之间，与当时海水 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值一致。三层页岩的年龄自下而上分别为 964 Ma、960 Ma、844Ma，与沉积时的新老顺序十分吻合。

2、测定成矿地质年龄。常见的有：

1) 测定蚀变围岩的 Rb-Sr 同位素组成确定成矿年龄

据 FD Fullagar 等 (1979) 对 Ore Knob 硫化物矿床的围岩云母片麻岩和闪石片麻岩研究表明，正常云母片麻岩的全岩 Rb-Sr 等时线年龄为 450Ma，大体代表围岩的形成时代。在近矿围岩蚀变中云母片麻岩的全岩 Rb-Sr 等时线年龄约为 $950 \pm 42\text{Ma}$ ，闪石片麻岩的全岩 Rb-Sr 等时线年龄约为 $391 \pm 9\text{Ma}$ ，热液作用使近矿围岩的 Rb-Sr 同位素体系又一次达到平衡。因此，400Ma 可以代表硫化物矿床的成矿年龄。

2) 测定矿脉中脉石矿物液体包裹体的 Rb-Sr 同位素组成确定成矿年龄

在各种脉石矿物中，石英是一个较理想的测定对象。因为一是最常见矿物，二是化学纯度较高，三是同位素交换不会影响液体包裹体的 Rb-Sr 同位素组成。TJ Shephard 和 DPF Darbyshire (1981) 测试了 Carrock Fell 钨矿床中早、晚两期石英中液体包裹体的 Rb-Sr 同位素组成，其等时线年龄为 $393 \pm 5\text{Ma}$ ，与矿脉中白云母的 K-Ar 年龄 ($387 \pm 6\text{Ma}$) 在误差范围内一致，故可将 393Ma 作为该矿床的成矿年龄。

3) 测定矿脉中矿石矿物的 Rb-Sr 同位素组成确定成矿年龄

S Lange (1983) 对密苏里东南部 Viburnum 铅锌矿床的研究，测试了 4 个方铅矿样品的 Rb-Sr 同位素组成，其等时线年龄为 $391 \pm 21\text{Ma}$ ，与含矿层中海绿石的 Rb-Sr 年龄基本一致。

4) 分析脉石矿物与近矿蚀变围岩的 Rb-Sr 同位素组成确定成矿年龄

J Ruiz (1984) 指出，此方法只适合于矿脉的 Rb/Sr 极低，围岩的 Rb/Sr 高，且成矿物质直接来源于围岩的矿床。此时，可根据下式计算年龄：

$$(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_p = (^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i + (^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr})_p (e^{\lambda t} - 1) \quad (12-6)$$

p 、 i —— 分别表示现今值和初始值

5) 综合分析

李华芹等 (2000) 在研究新疆西准噶尔地区不同类型金矿床后，认为该地区矿床成因有 4 种类型：即一为火山热液型，其成因与区内早—中石炭世火山作用有关；二为潜火山热液型，与中酸性斑岩体侵位有关；三为岩浆热液型，与花岗质岩浆的侵位有关；四为动力变质热液型，沿断裂带分布于蚀变玄武岩中，系区域动力变质作用的产物。通过成矿作用及相关地质事件 Rb-Sr 同位素年代研究表明，这 4 类金矿床形成于后碰撞陆内构造环境，成矿时代分别为早石炭世 ($340\text{Ma} \pm$)，中石炭世 ($310\text{Ma} \pm$)、晚石炭世 ($290\text{Ma} \pm$) 和早二叠世 ($270\text{Ma} \pm$)。

3、判断成矿物质来源

1) 判断岩石的物源

Faure (1977) 通过研究全球锶同位素组成，总结了地球锶同位素演化规律，并作出了地质时代与锶同位素初始值 ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_0$ 关系图解 (图 12-2)。

DJ Norman 和 GP Landis (1983) 研究，在矿脉中的富锶矿物如萤石、硫化物、黑钨矿等矿物中液态包裹体水的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 为 0.7059~0.7239 变化范围很大，

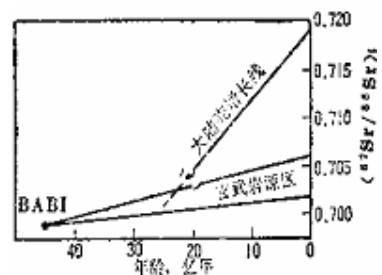


图 12-2 地球锶同位素的演化 (据 Faure, 1977)

其含矿母岩石英二长岩株的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 0.7056~0.7074, 围岩侏罗系页岩为 0.7169, 白垩系石英岩为 0.7158。

2) 判断矿石的物源

DJ Norman 和 GP Landis (1983) 研究 岩株内矿脉样品的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 为 0.7059~0.7208, 侏罗系围岩中矿脉样品为 0.7063~0.7239; 这种远大于含矿岩石的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值的特征显示了矿脉中的锶已经过了长距离的迁移。

根据铜陵地区岩浆岩锶同位素研究认为, 岩体主要具壳幔混源特征(图 12-3); 而冬瓜山铜矿床中磁铁矿的锶同位素初始值($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$)₀ 为 0.7153, 显示其壳源特征。

4、推断火山岩产出地质环境

根据不同环境岩石的锶同位素比值 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 测试表明, 不同的形成环境具有不同的锶同位素比值。即大洋中脊喷发的海底拉斑玄武岩为 0.7028, 海岛玄武岩为 0.70386, 岛弧火山岩为 0.70437, 大陆火山岩为 0.70577, 有的甚至大于 0.710。

根据火成岩和沉积岩的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 与 $\delta^{18}\text{O}$ 分析资料, 可判断或恢复其原岩的产出环境 (图 12-4)。

5、确定岩体岩浆来源或成因

1) 花岗岩成因:

(1) 低初始比值的花岗岩 其($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$)₀ 为 0.7038 ± 0.0010 (0.702~0.706) 原始岩浆是地幔中生成的, 或由具 $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ 低的物质重熔;

(2) 中初始比值的花岗岩 其($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$)₀ 为 0.707 ± 0.001 很可能是有玄武质和硅铝质(壳幔)混合而成, 如板块构造带。

(3) 高初始比值的花岗岩 其($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$)₀ 为 0.734 ± 0.001 或更高, 基底岩石的部分熔融形成(花岗岩化), 或是母岩浆同化了大量古老硅铝质岩石。

2) 判断岩体壳幔混源程度

对岩浆岩体锶同位素研究表明, 多数岩体都不同程度的存在壳源成分, 只是混染程度不同而已。推出估算幔源成分百分比的公式为

$$Pm = (0.70945 - 0.000255t - Ro) / (0.00559 - 0.000149t) \times 100 \quad (12-7)$$

式中 Pm—为幔源成分百分比

t—为花岗岩 Rb-Sr 等时线年龄(亿年)

Ro—该花岗岩类 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 初始比值

$$Pm = (0.70945 - 0.000255t - Ro) / (0.00559 - 0.000149t) \times 100$$

若 $Pm > 100$, 则为幔源;

若 $Pm < 0$, 则为壳源。

计算结果表明, 铜官山岩体的幔源成分为 14.302%~19.892%; 凤凰山岩体由中心到边缘逐渐降

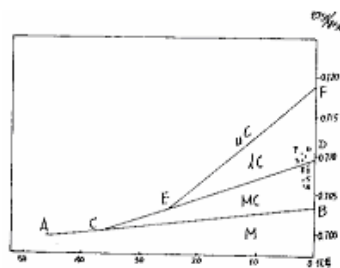


图 12-3 铜陵地区岩体锶同位素特征 (据温春齐, 1988)

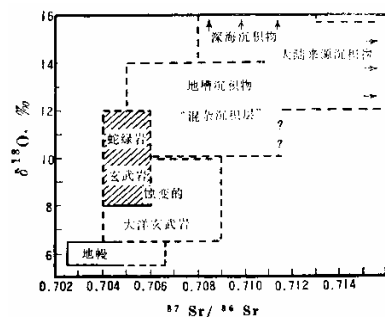


图 12-4 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 与 $\delta^{18}\text{O}$ 图解 (据 M.Magarita et al, 1978)

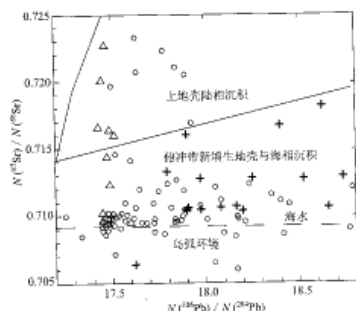


图 12-5 辽河油田原油、有机质的 SrPb 同位素组成图解 (张景廉等, 2000)

K-俘获方式：在样品里的全部 ^{40}K 中，有 10.5% 的 ^{40}K 以这种方式转变成 ^{40}Ar 。

2) 氩的同位素及相对丰度

(1) 氩的同位素种类：主要有空气氩、放射成因氩和外来氩三类。

氩为惰性气体，主要存在于空气中，构成“大气氩”它在空气中的体积含量为 0.93%；

放射成因氩中 ^{40}Ar 为元素 Ar 的主要组成部分，其重要来源为地壳岩石圈中 ^{40}K 蜕变的产物。由放射性同位素 ^{40}K 蜕变形成的 ^{40}Ar 称为放射成因 ^{40}Ar ，一般用符号 $^{40}\text{Ar}^*$ 表示。

外来氩：是指某些矿物中所含有的非放射成因的氩。如包括矿物结晶时包裹进来的“过剩氩”，由于岩浆活动、变质作用等所残留下的一部分放射成因氩（称为“继承氩”），常用 $^{40}\text{Ar}_0$ 表示。一些矿物中过剩 ^{40}Ar 的含量如表 12-5 所示。

表 12-5 某些矿物中过剩 ^{40}Ar 的含量

矿物	过剩 ^{40}Ar 的含量 ($10^{-5}\text{cm}^3/\text{g}$)	矿物	过剩 ^{40}Ar 的含量 ($10^{-5}\text{cm}^3/\text{g}$)
绿柱石	3200~4.5	石英	1.2~0.004
堇青石	80~14	辉石	1.1~0.0
钙霞石	26~24	钾长石	0.27~0.03
电气石	12~1.1	钠长石	0.07~0.03
方钠石	1.5~0.59	萤石	0.02~0.0

(据 York and Macintyre 等, 1969)

(2) 氩同位素丰度值：Nier (1950) 测得现代空气氩的相对丰度

^{36}Ar : 0.337%； ^{38}Ar : 0.063%； ^{40}Ar : 99.6%

$^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}=295.5$ ，是 K-Ar 法计算年龄时常用到的空气氩的一个数值。

2、年龄计算

1) 测试方法

(1) 体积法：是 50 年代兴起的一种经典方法——用麦氏压力计测量微量氩的方法。最小检测氩量约为 $1 \times 10^{-7}\text{g}$ 。由于体积法所测量的是纯氩，故实验条件要求严格；同时，由于测量时间较长，计数误差较大，灵敏度较低，且用量较大等缺点，故二十世纪六十年代以来，国外已逐渐被同位素稀释法取代。一般适合于中生代以前的地质年龄测定。

(2) 稀释法：采用质谱计测量法，提高了灵敏度和精度，最小检测氩量约为 $2 \times 10^{-9}\text{g}$ ，国外已达 $5 \times 10^{-12}\text{g}$ 。样品用量减少，分析时限扩大（可测到几十万年，甚至几万年）。

(3) ^{40}Ar - ^{39}Ar 法：熔化法、阶段加温法

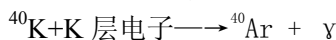
一次熔化法于常规 K-Ar 法熔样相同，将样品一次升温熔化，经纯化测量后得到一个年龄值，所代表的地质意义与常规方法得到的年龄相同，即一个表面年龄。阶段加温法是将样品从加热到熔化成多个温度区间，从每一温度区间释放出的 $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}$ ，得到一个相应的年龄，一次可以制作 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 等值线图及年龄谱图

2) K-Ar 法年龄计算公式

(1) 计算公式

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \left[1 + \frac{\lambda}{\lambda_c + \lambda'_c} \cdot \frac{^{40}\text{Ar}^*}{^{40}\text{K}} \right] \quad (12-8)$$

式中 $^{40}\text{Ar}^*/^{40}\text{K}$ 是现代样品中放射成因 ^{40}Ar 与母体 ^{40}K 的比值。 $^{40}\text{Ar}^*$ 、 ^{40}K 的量为实测值。



$$^{40}\text{Ar} = \lambda_c / \lambda$$

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \left[\frac{^{40}\text{Ar}^*}{^{40}\text{K}} \left(\frac{\lambda}{\lambda_c} \right) + 1 \right] \quad (12-9)$$

式中： $^{40}\text{Ar}^\times$ 为实测值除以其原子量（39.9623），

为 K 的分析值除以 ^{40}K 的原子量（39.102）

等时线年龄计算：由于有些样品存在过剩 ^{40}Ar （即初始 ^{40}Ar ）则应使用等时线（ $^{40}\text{K}-^{40}\text{Ar}$ ）进行计算。当有过剩 ^{40}Ar 存在时

$$(^{40}\text{Ar})_{\text{样}} = ^{40}\text{Ar} + ^{40}\text{Ar}^\times \quad \text{即}$$

$$(^{40}\text{Ar})_{\text{样}} = ^{40}\text{Ar} + \frac{\lambda_e}{\lambda} (e^{\lambda t} - 1) ^{40}\text{K} \quad (12-10)$$

式中： ^{40}K 为变量 X，即实测值；二元一次方程中 ^{40}K 前系数项为计算的斜率 B；

^{40}Ar 为截距，即常数项 A（若 A=0，则表示无初始 Ar；若 A 为正值，则表示有初始 Ar；若 A 为负值，则表示丢失了 Ar）。等时线计算公式为

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \left(\frac{\lambda}{\lambda_e} \right) \times B + 1 \quad (12-11)$$

(2) 满足假设条件

①在矿物存在的整个时期内，矿物对 K 和 Ar 是封闭的，即没有 K 和 Ar 的逸出，也没有 K 和 Ar 的加入；

②矿物一形成就成为 Ar 的封闭体系，这意味着矿物结晶以后必须迅速冷却；

③矿物在形成时及其后的地质事件中都没有过剩 Ar 进入矿物；

④能对大气 Ar 作适当的校正；

⑤矿物中 K 的同位素组成是正常的，且除了 ^{40}K 的衰变过剩外没有因为分馏作用和其它作用过程而引起变化。

3) $^{40}\text{Ar}-^{39}\text{Ar}$ 法年龄计算公式

$^{40}\text{Ar}-^{39}\text{Ar}$ 法采用中子活化技术使待测样品和已知年龄的标准样品中的 ^{39}K 转化为 ^{39}Ar ，采用质谱计直接测定其中的 Ar 同位素比值。根据以下公式计算年龄：

$$N_0 = N + D$$
$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \left(1 + \frac{D}{N} \right) \quad (12-12)$$

式中：N 为时间 t 时存在的放射性母体原子数；

N_0 为过去某一时刻 $t=t_0$ 时存在的放射性母体的原子数；

D 为时间 t 时放射性子体的原子数。

(2) $^{40}\text{Ar}-^{39}\text{Ar}$ 法与 K-Ar 法相比，具有以下优点：

①只需测定活化样品的 Ar 同位素比值即可计算样品的年龄，避免了使 K-Ar 法分析样品 K 含量带来的误差。

②现代质谱技术精确测定微量 Ar，具有高精度特点，使微量 K 矿物和包裹体的 $^{40}\text{Ar}-^{39}\text{Ar}$ 法定年成为可能。

③利用阶段加热技术，可获得样品 $^{40}\text{Ar}-^{39}\text{Ar}$ 年龄谱，据其图形可研究样品冷却史或热历史。高温为结晶年龄，低温为接近热动力事件年龄。而 K-Ar 法只能测出介于结晶与热动力时间年龄之间的一个没有实际意义的表观年龄。

④据阶段加热得到的数据点，可获得一条 $^{40}\text{Ar}-^{39}\text{Ar}$ 等时线，可与年龄谱对比互为验证；研究含过剩 Ar 样品，其年龄谱呈“U”字形，或 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar} > 295.5$ （现代大气 Ar 比值）。

⑤据阶段加热分析作出 Ar 释气-温度图和 Arrhenius 图解（气体扩散图解）可研究样

品中 Ar、K 和 Ca 的赋存状态，从而根据有关理论模型计算矿物的 Ar 封闭温度和活化能，在假设一定的冷却速率前提下，可计算的质体的抬升速率。

(3) ^{40}Ar - ^{39}Ar 法与 Rb-Sr 法石英包裹体定年相比，具有以下优点：

①流体包裹体中 K 含量较高；

② ^{40}Ar - ^{39}Ar 法只在一个样品进行定年，易采集分选，而 Rb-Sr 法则需要一组同时形成的样品且构成等时线；

③Ar 是气体 (^{39}K 经中子活化转变为 ^{39}Ar)，易于清除次生包裹体干扰；而 Rb-Sr 法是固体，难于剔除次生包裹体影响；

④ ^{40}Ar - ^{39}Ar 法采用阶段真空击碎分析技术，只需一个样品即可获得年龄谱和等时线年龄；

⑤ ^{40}Ar - ^{39}Ar 法无需进行化学分离，不存在化学分离不完全的问题。

4) 激光 ^{40}Ar - ^{39}Ar 定年法

测定地质年龄的 ^{40}Ar - ^{39}Ar 快中子活化技术是 Sigurgeirsson (1962) 最先提出，1965~1966 年 Merrihue 等首先用于 Bruderheim 陨石的年龄测定，并完成里受热历史的详细研究。1967 年又将此法用于月球物质的年龄测定，1981 年对地球样品测年，获得很好效果。自七十年代中期第一个激光实验室建立以来，已有越来越普及的趋势。至 1998 年已有十几个国家建立了 20 多家激光 ^{40}Ar - ^{39}Ar 实验室。我国已自制一套连续激光和脉冲并用的熔样系统。

激光 ^{40}Ar - ^{39}Ar 定年法的优点：可进行微区样品的测年

2、自然界中钾氩的分布

钾元素是组成地壳的主要元素之一，在地壳中的含量为 2.50% (据维诺格拉多夫，1961)。各类岩石中，钾的含量也不相同 (据 Turkian 等，1961)：超基性岩类含钾最低 (0.004%)，次为玄武岩类 (0.83%)、沉积碳酸盐岩 (0.27%)；相对较高的是砂岩 (1.07%)、页岩 (2.66%)、花岗岩 (2.56~4.2%)，最高的正长岩 (4.8%)。氩元素为大气圈中的稀有气体，其体积约占 0.93%。

二、样品制备

由于钾氩同位素测试方法不同，因而其样品制备、样品要求也不相同。

1、样品要求

1) 钾氩 (K-Ar) 法

(1) 体积法

云母类、钾长石类：5 g (前寒武纪)，7 g (古生代)，10 g (中生代)；

角闪石：20g (前寒武纪)，30 g (古生代)，40 g (中生代)，0.25~0.5 mm。

(2) 稀释法：0.25 mm~0.5mm。

含钾矿物 (角闪石、云母、钾长石、绿泥石等及全岩：

2.0g (前寒武纪+古生代)，可少到几百 mg；3.0 g (中生代)。

2) 氩氩 (^{40}Ar - ^{39}Ar) 法

(1) 熔样-阶段加热法

①样品破碎至 0.2~1.0 mm；送样量 0.5~1 g；②单矿物分离：电磁选、重液分离、双目镜手选，纯度 99% 以上；③清洗：用 8% 土浓 HNO_3 在超声波清洗器中清洗 30min，以溶蚀表面和裂隙中的杂质等 (如碳酸盐连晶)；用去离子水在超声波中清洗 30min；用分析

纯丙酮（或无水酒精）脱水；④烘干：在 80℃烘箱内烘干样品。

(2) 激光显微探针 ^{40}Ar - ^{39}Ar 测年法

①手标本切下 0.5~2.0mm 厚，面积 25~300 mm² 的薄片；

②两面抛光（其目的是减少散射；有助于激光熔样时得到规则形状的冲击坑；为在熔样过程中用监视器监控及熔样后用显微照相机照下激光冲击坑的位置）；

③在二次水中多次超声波清洗；

④在烘箱中（80℃，12 小时）烘去表面吸附水分。

3、注意事项

- 1) 测定时限 $10^4\text{a}\sim 10^9\text{a}$
- 2) 最好采用角闪石、黑云母、钾长石、白云母等单矿物
- 3) 样品要新鲜（不能有蚀变）；
- 4) 全岩指基性岩、酸性岩，其晶形清晰无蚀变者。

$^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 法只需用一份样品，避免了常规 K-Ar 法中因不同份数样品的不均匀性引起的误差；采用分阶段升温技术获得的年龄接近样品的真实年龄。

表 12-6 K-Ar 法和 ^{40}Ar - ^{39}Ar 法适应矿物一览表

岩石类型	火成岩	侵入岩	变质岩	沉积岩	岩石类型	火成岩	侵入岩	变质岩	沉积岩
高温碱性长石	A				锂云母		A		
低温碱性长石		A	A	B	海绿石				C
斜长石	A	A	A		角闪石	A	A	A	
白榴石	A	A			辉石	D	D		
霞石	A	A			全岩	A		D	
黑云母	A	A	A	B	火山玻璃	C			
金云母		A	A		粘土				B,C
					蒸发盐				C

注：A-广泛应用；B-用于物质来源研究；C-一般不适于 ^{40}Ar - ^{39}Ar 定年；D-某些情况下不适用（转引自邱华宁等，1997）

三、在矿床研究中的应用

1、晚新生代年轻样品年代测定

1994 年 C.C.Swisher, G.H.Curitis 等测定覆盖印度尼西亚爪哇猿人的火山岩透长石连续激光等 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 坪年龄谱获得 $1.81\pm 0.04\text{Ma}$ 数据。公元 79 年 8 月 24 日（距测试时的 1997 年为 1918a）意大利维苏威火山喷发，摧毁了庞贝古城。P.B.Renne 等（1997）用火山喷发物中的透长石进行激光微区 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 阶段加热年龄测定，在同位素相关图上给出了等时年龄为 1952a，与实际年龄仅差 7a。

2、确定成矿年龄

穆治国等（1995）在研究多宝山斑岩铜矿中水热蚀变矿物年龄两期年龄为 213-228Ma，成矿时代 184-162Ma（成矿期后岩浆活动引起等水热叠加事件）。

作者（2003）利用西藏马攸木金矿床脉石英样品进行 ^{40}Ar - ^{39}Ar 快中子活化法测年，其年龄谱如图 12-6 所示。其坪年龄为 $44.08\pm 0.39\text{Ma}$ ，等时年龄为 $44.10\pm 0.20\text{Ma}$ ，坪年龄代表石英的形成年龄。测试结果表明，

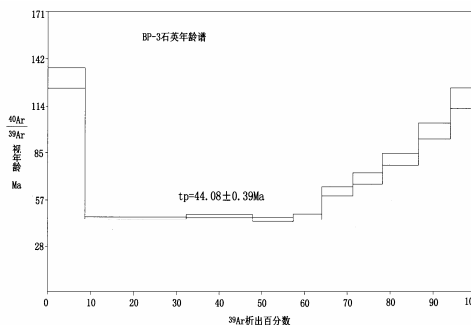


图 12-6 西藏马攸木金矿床石英 ^{40}Ar - ^{39}Ar 年龄谱图（据温春齐等，2003）

西藏阿里地区可能存在喜马拉雅期金的成矿作用,且喜马拉雅期可能是西藏冈底斯—雅鲁藏布成矿带形成金矿的主要时期。

邱华宁等(1997)对东川汤丹铜矿床石英真空击碎与阶段加热分析,得到坪年龄为 $316.9 \pm 6.3\text{Ma}$ (^{39}Ar 占 45.1%,含真空击碎分析在内),全部数据点总年龄为 $302.4 \pm 10.1\text{Ma}$,等时线年龄为 $320.7 \pm 12.7\text{Ma}$ 。邱华宁等(2000)在研究东川铜矿成矿年龄时,采用硅质角砾 Ar-Ar 法阶段加热分析得出有意义等成矿年龄数据:第 10-16 阶段($600\text{--}800^\circ\text{C}$)形成年龄坪(对应释放出等 ^{39}Ar 占 71%),坪年龄为 $691 \pm 7\text{Ma}$,其对应的 $^{40}\text{Ar}\text{--}^{39}\text{Ar}$ 反等时线年龄为 $696 \pm 57\text{Ma}$,代表硅质角砾中原生等碱性长石华软钾镁矾、微晶等结晶年龄。等时线年龄与汤丹铜矿落雪组的脉状铜矿石英流体包裹体 $^{40}\text{Ar}\text{--}^{39}\text{Ar}$ 等时线年龄 $712 \pm 33\text{Ma}$ 一致,表明东川铜矿主成矿期为晋宁晚期—澄江早期。

胡世玲等(1998)在我国首次采用连续激光 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 定年技术成功地测定了单矿物和全岩微区样品的年龄,包括了国内、外标准样,西南极火山岩和贵州绿豆岩等。对含过剩 Ar 和部分 Ar 丢失的火山岩进行了微区全熔融等时年龄测定;对含高 K 的绿豆岩进行了多阶段坪年龄和全熔融等时年龄测定,均获得了具有地质意义的准确结果。研究表明,激光微区 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 定年技术在测定一些特殊样品时,比常规 K-Ar、 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 定年有着明显的优越性。

3、确定火山喷发时代

1)西南极乔治王岛北海岸六个火山岩样品的 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 和 K-Ar 年龄测定结果为 $39.5\text{--}91.5\text{Ma}$,唯独 A635 玄武岩的 K-Ar 视年龄高达 $163.5 \pm 4.9\text{Ma}$;因此怀疑该样品有过剩 Ar 存在。对 A635 样品进行了激光微区定年,在 $6 \times 6 \times 2\text{mm}$ 光片上测得了四个微区全熔融年龄它的年龄分别为 $445.3 \pm 0.4\text{Ma}$; $155.8 \pm 0.1\text{Ma}$; $162.8 \pm 0.2\text{Ma}$; $210.4 \pm 0.5\text{Ma}$ 不等值,将这四个点的 Ar 同位素比值作图,得到的等时年龄为 $52.4 \pm 1.1\text{Ma}$,其 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 的初始比高达 2179.7,大大超过了尼尔值,表明该样品内存在大量的非放射成因 Ar,造成了 K-Ar 视年龄偏高。因此该样品激光微区等时年龄应当代表了 A635 玄武岩的形成年龄。系统年代学研究结果表明,乔治王岛北海岸火山活动是从白垩世至始新世末期,其主要喷发时代为始新世。

2)在极利文斯顿岛的西南 Willan 峰西部和鲍勒斯山东部分别采集 45D 和 262 两个样品。测定两块标本相对较为新鲜,原生矿物仅部分蚀变。鲍勒斯山组(BMF)是以玄武安山岩和火山碎屑岩为主的蚀变火山岩系,与区域地层和岩性对比,这套地层应当属于白垩纪,但 K-Ar 视年龄仅 $35\text{--}44\text{Ma}$ (Smellie et al, 1984, 1996),与区域火山作用明显不协调。对 45D 和 262 样品分别进行了激光微区等时年龄测定,都得到了十分有意义的年龄结果。45D 安山岩等时年龄为 $105.6 \pm 2.1\text{Ma}$, ($^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$)_i=295.3; 262 玄武安山岩等时年龄为 $111.5 \pm 2.2\text{Ma}$, ($^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$)_i=294.6。年龄结果表明,它们的形成时代应当是白垩纪,而它们的 K-Ar 视年龄落在中新世,是受到该区晚期英云闪长岩侵入热事件的影响。

3) T-1“绿豆岩”样品采自贵州遵义市上边新卜村,它具有层位稳定、厚度薄、分布广泛等特点,成为地层上的标准层,但至今在该地层中未找到化石,也没有年龄数据报导。“绿豆岩”岩性特征呈黄绿色,色泽鲜艳,豆状结构,故名“绿豆岩”,实质上是火山凝灰岩。对样品进行了两次 X 衍射分析(包括一次定向切片),其主要矿物组成为蒙脱石、石英及少量伊利石。而四个样品 K_2O 的平均含量高达 7.21%。众所周知,蒙脱石矿物含 K 量是很低的,那么“绿豆岩”K 的含量为什么那么高呢?为此又对该样品作了扫描电镜分析;胡世玲等(1996)对样品进行了激光微区 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 定年测定,从 $700^\circ\text{C}\text{--}1400^\circ\text{C}$ 四个阶段的视年

龄比较稳定, 构成了一条平坦的年龄谱, 其坪年龄为 238.5 ± 4.8 Ma, 坪年龄构成的等时年龄为 238.9 ± 4.8 Ma, $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 的初始比为 294.1, 相当于尼尔值。

激光微区 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 全熔融年龄: 四个微区点的视年龄分别为 $230.0 \pm 5.7\text{Ma}$ 、 $238.0 \pm 4.0\text{Ma}$ 、 $238.8 \pm 3.8\text{Ma}$ 和 $246.7 \pm 6.6\text{Ma}$, 组成的等时年龄为 $239.6 \pm 4.8\text{Ma}$ (图 12-6), $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 初始比=294.5。综合上述年龄结果, “绿豆岩”的坪年龄、坪年龄计算得到的等时年龄和全熔融的四个视年龄及它们组成的等时年龄都相当吻合, 年龄结果在误差范围内基本一致, 表明了该样品形成后没有受到后期热扰动, 所测对象有较好的 Ar 保存性。采用 $239.0 \pm 4.8\text{Ma}$ 作为绿豆岩的形成时代是具有较高可靠性的。

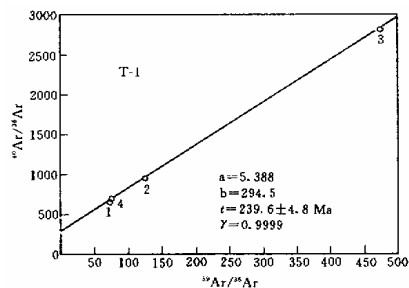


图 12-6 贵州绿豆岩全熔融 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 等时线 (据胡世玲等, 1996)

第四节 钐钕同位素

一、概述

1、钐钕地球化学

钐和钕都是稀土元素。从原子序数 57 开始一直到原子序数 71 为止, 共有 14 个稀土元素。在自然界中, 除了铈能够被还原成二价、铈可被氧化成四价外, 稀土元素最常见的氧化态为三价。

2、钐钕同位素

1) 钐的同位素及相对丰度

(1) 钐的同位素

钐的同位素有七种, 它们是 ^{144}Sm 、 ^{147}Sm 、 ^{148}Sm 、 ^{149}Sm 、 ^{150}Sm 、 ^{152}Sm 、 ^{154}Sm , 其中 ^{147}Sm 为放射性同位素。

(2) 钐同位素相对丰度为

钐同位素: ^{144}Sm 、 ^{147}Sm 、 ^{148}Sm 、 ^{149}Sm 、 ^{150}Sm 、 ^{152}Sm 、 ^{154}Sm ,
 相对丰度 (%): 3.16 15.07 11.27 13.84 7.47 26.63 22.53

2) 钕的同位素及相对丰度

(1) 钕的同位素

钕同位素有七种, 它们是 ^{142}Nd 、 ^{143}Nd 、 ^{144}Nd 、 ^{145}Nd 、 ^{146}Nd 、 ^{148}Nd 、 ^{150}Nd

(2) 相对丰度

^{142}Nd : 27.16%; ^{143}Nd : 12.18%; ^{144}Nd : 23.80%; ^{145}Nd : 8.29%;

^{146}Nd : 17.19%; ^{148}Nd : 5.75%; ^{150}Nd : 5.63%

2) 表示方法: 一般采用比值法

钕同位素比值: $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$; $^{143}\text{Nd}/^{146}\text{Nd}$; $^{144}\text{Nd}/^{146}\text{Nd}$; $^{145}\text{Nd}/^{146}\text{Nd}$;

钐钕同位素比值: $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$

由 $^{147}\text{Sm} \longrightarrow ^{144}\text{Nd} + \alpha$; 衰变常数: $\lambda = 6.54 \times 10^{-12} / \text{a}$

3、自然界中的分布

1) 钐钕的分布形式

钐钕元素在地壳中含量很少, Sm 仅为 0.0008%, Nd 为 0.0037% (据维诺格拉多夫, 1962)。地壳中, 各类岩石的钐钕含量也低。Sm 在超基性岩中最低, 仅为千万分之几; 相对而言, 砂岩及酸性岩较高, 但也仅有 0.001%±。Nd 在超基性岩中也最低, 仅为千万分之几; 次为碳酸盐岩, 为 0.00047%; 其余大约在 0.002%~0.0065%之间。

2) 钐钕同位素分布

(1) 陨石

球粒陨石的平均 $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ 比值为 0.1936, Sm/Nd 比值为 0.319; 朱维纳斯陨石 Sm/Nd 比值为 0.3072。根据 Liedye 的数据, 球粒陨石的 Sm/Nd 比值为 0.3081; (数据不统一) 若在 45.5 亿年前, 地球的初始 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 比值和朱维纳斯钙长辉石均为 0.5068 ± 0.0001 (也用 0.50598 ± 10 或 0.50677), 地幔的 Sm/Nd 比值与球粒陨石一样, 且这些元素都处于封闭状态。现在球粒陨石的 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 比值为 0.511836。

太平洋、大西洋和印度洋的拉斑玄武岩 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 比值为 0.51310~0.51325, 表明大洋下伏的地幔区 Sm-Nd 比较均一。法国比利牛斯海西期花岗质岩石的 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 比值为 0.50842, 乌干达的碳酸岩为 0.51211, 亚速尔群岛的碱性玄武岩为 0.512329, 卡那利群岛的碱性玄武岩为 0.51228。大洋中脊拉斑玄武岩的 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 比值为 0.51246~0.512747, 暗示其来自不同的地幔区。

二、样品制备

1、样品要求

1) (等时线) 铁镁质、超铁镁质全岩或单矿物 (最好是含有石榴石), 每点 2.0~5.0 g, 200 目;

2) 钐同位素比值 (包括钐同位素模式年龄), 各种类型的岩石、非金属矿物, 1.0 g, 200 目。

2、注意事项

1) 测定时限: $10^6\text{a} \sim 10^9\text{a}$;

2) 作等时线年龄时要注意样品点最好不低于五个。

三、在矿床研究中的意义

1、物质来源

德帕奥罗和瓦申布在 Nd 同位素应用研究中, 引入了 Nd 同位素初始比值 ϵNd 参数。其含义是样品中钐同位素比值 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 对球粒陨石均一源 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 的偏离程度。其计算公式为:

$$\epsilon\text{Nd} (\text{T}) = \left(\frac{^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}}{\text{T}} / \left(\frac{^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}}{\text{CHUR}} - 1 \right) \right) \times 10^4 \quad (12-13)$$

$$\in Nd(0) = \left(\left(\frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}} \right)_T / 0.512643 - 1 \right) \times 10^4 \quad (12-14)$$

式中： $\left(\frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}} \right)_T$ ——样品生成时的比值；

$\left(\frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}} \right)_{\text{CHUR}}$ ——球粒陨石均一源的比值，现时 $\left(\frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}} \right)_{\text{CHUR}} = 0.512643$ ；

$\in Nd(T)$ 和 $\in Nd(0)$ ——分别代表在 T 时和 0 时（现在）样品中 Nd 同位素初始比值偏离球粒陨石均一源的程度。

$\in Nd$ 值越大，样品中 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 偏离球粒陨石均一源的 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 越大；若样品中 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 与球粒陨石均一源的值相同，则 $\in Nd = 0$ 。Nd 同位素研究表明：对于原始地幔， $\in Nd = 0$ ；大陆壳值为 $\in Nd < 0$ ；亏损上地幔则 $\in Nd > 0$ 。即若岩石的 Nd 同位素初始比值 $\in Nd \geq 0$ ，则表明该样品来自地幔；若岩石的 Nd 同位素初始比值 $\in Nd < 0$ ，则该样品无疑来自地壳。其绝对值越大，表示其形成时间愈早；反之，表示其形成时间愈晚（许荣华等，1985）。

2、研究基底岩石年龄

陈义兵等（2000）在研究西南天山前寒武纪基底时代时，根据元素地球化学特征和低的 $\epsilon_{\text{Nd}}(t)$ 值（-4.4 ~ -7.1）、高的初始 Sr 比值（0.7076~0.7096）表明花岗片麻岩的岩浆物质来自成熟度很高的基底陆壳物质，结晶锆石的年龄代表了基底岩石重熔生成花岗质岩浆的时代。Nd 模式年龄结果表明木扎尔特群基底岩石具有 1.7~1.9 Ga 的地壳存留年龄。

彭松柏等（2000）对云开核部韧性-流变剪切变形眼球状花岗岩石样品进行了全岩 Sm-Nd、Rb-Sr 同位素年龄测定，获得 1414±68 Ma 的 Sm-Nd 等时线和 490±36 Ma 的 Rb-Sr 等时线年龄，它们分别代表这套花岗岩的形成时代和加里东期韧性-流变剪切部分熔融构造热事件发生时间，表明云开地区不仅在加里东期发生造山运动，而且在中元古晚期发生了更为重要的构造—岩浆造山运动，其时代与全球性的格林威尔造山运动时间可以对比。

第五节 放射性碳(^{14}C)同位素

一、样品测试

1、样品制备

1) 样品要求

(1) 动植物残骸

木炭、木片、果实、兽皮、骨头、象牙等，50 g；

(2) 有机沉积物

泥炭、淤泥、土壤等，50 g；

(3) 碳酸盐矿物

贝壳、珊瑚化石、石灰华、天然碱等，60 g；

(4) 含碳古文化遗物（纸、织物、陶瓷、铁器等）。

2) 样品制备：一般含碳物质可直接采用。但有些样品需采用分离技术，如从黄土、古土壤样品中分离胡敏素。其分离方法是：先将样品粉碎至-20 目，用 HCl (1N) 除去无机盐类；其残渣采用苯、乙醚除去类脂物（有机相）；将残渣用 2% 的 NaOH 浸泡，残渣即为胡敏素；碱溶液部分用 HCl 浸泡，除去溶液，沉淀物为胡敏素。

3) 测试方法: 传统的测试方法是采用衰变计数法。近 20 年来发展起来的加速器质谱 (Accelerator mpectrometry, 简称为 AMS) ^{14}C 测年法, 大大减少了样品量, 提高了年龄的可靠性。主要仪器设备:

Quantulus-1220 681 液闪仪 (芬兰 LKB-Wallac 公司)

3) 优点及测定时限:

^{14}C 测年的最突出的优点是测量精度高, 可测样品种类多, 数据可靠性好。测年时限一般为 $2 \times 10^2 \text{a} \sim 5 \times 10^4 \text{a}$ 。测年上限一般为 $40 \sim 50 \text{ka}$ (陈文寄等, 1999), 最大限度是 $7 \times 10^4 \text{a}$ 。

2、注意事项

1) 尽可能采集埋藏较深的样品, 以避免从表层灰岩、煤层中流出的水质污染;

2) 潮湿样品须尽早干燥, 以免霉变;

3) 样品应放入乙烯袋内, 不要用报纸包装;

4) 年龄校正: 由于样品受大气圈中 ^{14}C 含量的影响, 因而被测出的 ^{14}C 年龄并不代表真实年龄。因此, 不少人提出了有关修订年龄值的办法。HN Michael 和 EK Ralph 等 (1970, 1973) 采用平均偏离值校正法求得样品的真实年龄; WM Wendland 等 (1971) 应用多次回归分析, 得出 ^{14}C 年龄 (t) 与样品真实年龄 (T) 之间的关系式:

$$T=112+0.690t+0.152 \times 10^{-3}t^2-0.138 \times 10^{-7}t^3 \quad (12-15)$$

3、 ^{14}C 衰变: ^{14}C 是一种短命的放射性同位素, 其半衰期 $T=5568\text{a}$ 。所以地球形成时存在的 ^{14}C 已衰变完毕。现在的 ^{14}C 都是次生成因的。它是大气圈中部分的 ^{14}N 在宇宙射线的作用下产生一种核反应的结果。 $^{14}\text{N} \rightarrow ^{15}\text{N} \rightarrow ^{14}\text{C} \rightarrow ^{14}\text{N}$

^{14}C 又以一定的速度, 经过 β 衰变转化为 ^{14}N 。 ^{14}C 在大气圈中与氧结合生成 $^{14}\text{CO}_2$, 再与其它 $^{12-13}\text{CO}_2$ 混合, 进入生物圈、水圈, 然后通过生物的生物化学循环进入生物体内。当动植物死亡或碳酸盐矿物沉淀以后, 其中所含的碳便停止与外界的 CO_2 发生交换反应, ^{14}C 便开始衰变, 逐渐变成 ^{14}N 。利用衰变公式可以求出所测物体的年龄。根据研究, 宇宙射线在最近几万年内强度基本没有改变。据此认为现代碳 ^{14}C 的浓度和古代的 ^{14}C 浓度基本相同。

二、在矿床研究中的应用

1、考古

由于 ^{14}C 半衰期很短, 因此常用它测定第四纪内的年龄, 考古上用得最多, 测定范围可小到 500a 。如长沙马王堆发现汉代女尸以后, 经贵阳地化所用 ^{14}C 法测定一号汉墓外棺木盖板的时间为 $2130 \pm 95\text{a}$ 左右, 与考古年 (2100 年前) 一致; 河北满城二号墓棺木 ^{14}C 年龄为 $2170 \pm 90\text{a}$, 与考古年 (公元前 100 多年) 一致。

原思训等 (1996) 曾对 19 个脱层古代人骨进行 AMS ^{14}C 年代测定。因有些样品化石程度较高, 送样人认为其年龄可能在 $20 \sim 30\text{ka}$ 。但测量结果, 除两个样品 ^{14}C 年龄为 $8 \sim 9 \text{kaBP}$ 外, 其余 17 个样品均在 4kaBP 以内, 较期望值年轻很多, 而控制样检测正常。

2、地学研究

1) 石笋测年及古环境分析

我国南方的碳酸盐岩地区, 岩溶记录可以提高高分辨率环境信息。覃嘉铭 (1997) 对桂林盘龙洞研究时, 选择大型石笋剖面, 在沉积学分析学研究的基础上, 采用目前最先进

的测年技术—AMS¹⁴C法，并配合U系及稳定同位素地球化学综合手段，系统提取气候信息，建立了桂林地区3.6万a来气候变化的基本模式。认为该区末次冰期3.2~3.6万a时，年平均气温最低8~9℃。全新世在总的暖和、潮湿气候背景下，可划分出由暖到冷的1个气候旋回，每个旋回持续约3000a左右，暖期年平均气温高于现今3~4℃，冷期低于现今3℃左右，可鉴别的次一级冷期可与我国5000a物候记录资料进行对比。

Druffel等(1992)相继测定了北太平洋及大西洋中DIC及不同形态有机碳中¹⁴C的含量。较全面地总结了他们多年来应用¹⁴C研究大洋中碳循环的结果。使人们首次认识到海洋DOC的循环及存留时间远远大于DIC。图12-8显示了天然¹⁴C在北太平洋DOC、DIC、悬浮颗粒物(POC suspended)及沉降颗粒物(POC sink)中的分布。Druffel等得到以下结论：(1)¹⁴C在表层DIC中接近大气¹⁴C值，说明表层溶解的DIC是由大气CO₂通过海表面气液交换溶于海水的。1000m以下，DIC的¹⁴C的分布基本保持不变。(2)悬浮颗粒物及沉降颗粒物中的有机碳¹⁴C基本与表层DIC的¹⁴C值相同。(3)DOC的¹⁴C年龄在1.6~6.0 ka之间。表层DOC的年轻¹⁴C值也是受核试验产生的¹⁴C影响。

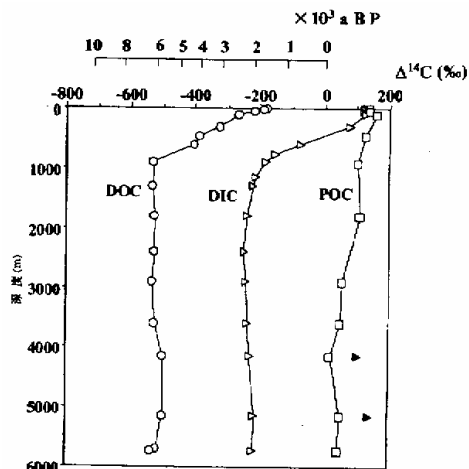


图12-8 北太平洋溶解无机碳(DIC)、溶解有机碳(DOC)及颗粒有机碳(POC)、沉降颗粒有机碳中天然碳¹⁴C含量分布及相应的¹⁴C年龄(据王旭晨等, 2002)

另外，对于形成时代较年轻砂金矿床，可采用砂体中淤泥或泥炭，进行碳同位素¹⁴C测试其形成时代。但这方面研究工作不多。

思考与作业

- 1、放射性测年的主要方法及其适用范围。
- 2、不同测试方法的采样、送样要求。
- 3、放射性同位素在矿产研究中的应用。

第十三章 综合研究

第一节 概述

一、编制综合图件

首先编制单因素图件，如已知矿床点水平投影及矿化点分布图、有利地层露头分布图、地质构造略图、岩体露头分布图、金元素地球化学图、铜元素地球化学图等等。

以单因素图件为基础，编制多因素图件或专题性图件，如综合地层柱状图、岩相古地理图、构造纲要图、联合剖面图、成矿规律图、成矿模式图等。

二、资料综合分析

在野外和实验室内工作的基础上，对所获得的资料要进行系统整理和综合分析。野外地质资源需要进一步整理综合，地层剖面的岩性需要通过室内鉴定对野外定名进行修订；化石需要鉴定；地单层厚度需要计算、统计等。测试分析结果需要计算、作图及分析。

根据野外和实验室内研究成果进行综合分析，如有的分析成果可能相互矛盾，这时不能人为去掉某些分析资料，而应当通过综合分析，去粗取精、去伪存真。研究具体一个矿床时，应根据成矿地质背景、矿床地质特征、地球化学特征，分析成矿元素及成矿流体来源，研究成矿作用及其过程；探讨矿床成因，总结成矿控制因素及成矿规律；并对区内矿

产进行成矿预测和矿床经济技术评价。

三、综合研究形式

综合研究的成果表达形式很多，小到一篇短文，长到一部专著。这里仅介绍常用几种。

1、专题研究

由于矿床研究所涉及内容很广，因此，具体的研究方法很多。所谓专题研究仅是对某一专门问题进行深入研究，比如矿石组构研究，矿石物质组份研究，某种矿物的标型特征研究，包裹体研究，常微量元素研究，稀土元素研究，某种元素的赋存状态研究，稳定同位素研究，放射性同位素研究，成矿温度的确定，成矿压力的估算，成矿物质的来源研究，矿床成因研究，成矿规律研究，找矿预测研究，矿石综合利用研究，矿区环境保护研究等等。而每一种专题研究又需要很多方法来完成，并进行综合分析，最终才能完成。比如要确定成矿温度，可通过围岩蚀变、矿物共生组合、矿物固溶体分离结构、均一法测温、爆裂法测温、微量元素温度计、同位素温度计、镜质体反射率温度计等。一定要注意，单一的分析方法有时是片面的，有时甚至是不可靠的，因为有的成果具有多解性。因此，必须采用多方法、多手段分析，尽可能得出与实际情况相符合的结论。本章以确定成矿年龄为例，介绍了成矿年龄综合估算的一些方法。

2、科研报告

通过野外现场观测和实验室内的综合研究、分析，最终形成一份科研报告。如矿床成因研究，其内容应当包括：绪论、成矿地质背景（区域及矿区地质）、矿床地质特征、矿床地球化学特征、矿床成因分析、结论、致谢及参考文献。而其中像成矿地质背景、矿床地质、地球化学和矿床成因等内容，实质上又是一个二级综合研究课题。如矿床地质应当包括矿床产出岩系、矿体形态产状、矿石特征、围岩蚀变、矿化期次划分等。其下又可分出三级、四级综合研究专题或子专题。如矿石特征应包括矿石类型、矿石组构和矿石组分等特征的研究；

下面以一个矿床的具体研究为例，介绍研究题目为《××矿床地质特征及成矿预测》所应研究的内容。随后是《××矿床成因探讨》的读书报告参考目录。

××矿床地质特征及成矿预测

1 引言

- 1.1 矿区交通位置等概况
- 1.2 矿区勘查开发与研究史
- 1.3 本课题的任务和目的
- 1.4 任务完成情况
- 1.5 主要研究成果
- 1.6 课题组成员及报告分工

2 成矿地质背景

- 2.1 大地构造背景
- 2.2 地层
- 2.3 构造
- 2.4 岩浆岩

- 2.5 变质作用
- 3 矿床地质特征
 - 3.1 矿床产出岩系或层位
 - 3.2 矿体形态产状规模、、
 - 3.3 矿石结构构造
 - 3.4 矿石物质组分
 - 3.5 围岩蚀变
 - 3.6 成矿期次划分
- 4 矿床地球化学特征
 - 4.1 元素地球化学研究（常微量元素、稀土元素）
 - 4.2 流体包裹体研究（成矿温度与压力、成矿流体盐度与密度、流体类型、成矿流体逸度等）
 - 4.3 同位素研究（氢氧碳硫铅同位素及放射性同位素测年）
- 5 矿床成因和控矿因素
 - 5.1 矿床成因
 - 5.2 控矿因素
- 6 成矿预测
 - 6.1 找矿标志
 - 6.2 模型单元的选择及综合找矿模型
 - 6.3 预测单元的划分和变量的提取与赋值
 - 6.4 定位统计预测
 - 6.5 优选靶区论证
- 结语
- 参考文献
- 图板说明及图版
- 附图

XX 矿床成因探讨（读书报告参考目录）

作者

摘要

关键词

引言

1 成矿地质背景

1.1 区域地质

大地构造位置，地层，构造，岩浆岩，变质作用

1.2 矿区地质 地层，构造，岩浆岩

2 矿床地质特征

2.1 矿床产出岩系

2.2 矿体形态产状

2.3 矿石特征

矿石类型、矿石物质组分及结构构造

2.4 围岩蚀变

2.5 矿化分带/成矿期次划分

3 矿床地球化学特征

3.1 常微量元素

3.2 稀土元素

3.3 流体包裹体

3.4 稳定同位素和放射性同位素

4 成因分析

4.1 成矿物质来源

4.2 成矿物理化学条件

4.3 成矿物质活化、迁移与沉淀

4.3 成矿模式（成矿过程分析）

结论

致谢

参考文献

特别应当注意是，文中所有引用前人文献（无论是图、表还是论点、论据），都必须注明出处，并在最后“参考文献”中相应列出。

第二节 地质年龄确定方法

一、古生物地层学方法

古生物地层学方法又称为古生物方法。

不同时代的地层中包含有不同的化石和化石群，并以此为划分地层和对比的重要依据（傅英祺，1987）。任何一种生物物种在地球有机界发展过程中只出现一次，不会重复出现，这是生物地层学方法能够划分、对比地层的理论根据。对于沉积矿床的年龄确定具有重要意义，但对于热液矿床、变质矿床、岩浆矿床等，则只具有参考意义。

1、标准化石法

所谓标准化石，是指在一个地层单位中，少数特有的生物化石在层位分布上只限于该地层单位，而且具有较广泛的地理分布的生物化石。这种化石在大区域之间和洲际之间的对比特别有用。根据标准化石来进行得出划分和对比的方法称为标准化石法。如寒武纪的三叶虫类，奥陶纪—志留纪的正笔石类，晚古生代的蜓类，中生代的菊石等。

2、生物组合（生物群）分析

标准化石法也具有明显的局限性，因为它只考虑少数所谓标准化石，而置其它大化石于不顾。因此，人们注意利用化石群（即生物组合）的总体特征来进行划分对比。生物组合分析即是利用对地层中所有化石进行系统研究和综合分析，以了解生物各门类、各属种

的共生组合及其变化关系。以生物组合来确定赋矿地层的时代显然比依靠少数“标准化石”确定更好。虽然晚元古代末已有无脊椎动物化石如软舌螺类出现，但在早寒武世早期，在最老的三叶虫出现之前，一些微小的无脊椎小壳动物十分发育。因此，形成了包括软舌螺类、腹足类、腕足类、单板类、海绵类等化石组合。这些组合化石的大量出现，标志着寒武纪的到来。

二、放射性同位素年代法

1、铀铅(U—Pb)法

1) 测定时限： $10^6\text{a}\sim 10^9\text{a}$

2) 样品要求

(1) 锆石 不一致曲线，最少 5 个点，每个点样品 5~10 mg；表面年龄（锆石铅-铅法），每个 15 mg；

(2) 独居石，30~50 mg；

(3) 磷灰石，大于 200 mg。

3) 注意事项

(1) 该方法是利用不一致曲线与和谐线相交求出上下交点年龄，据此确定矿物岩石形成和后期地质作用的时间；

(2) 精选锆石要求送无磁性或弱磁性部分，锆石按粒级分选，送样不少于四个粒级，也可按晶形、颜色分成若干组分；

(3) 送样时应附详细地质资料、采样图和样品的详细描述。

2、铷锶(Rb—Sr)法

1) 测定时限： $3.5\times 10^5\text{a}\sim 10^9\text{a}$

2) 样品要求

(1) 云母、长石、角闪石、磷灰石及全岩，等时线年龄每点 0.2~0.5 g，200 目；

(2) 矿物包裹体等时线年龄，每点 2~5 g，0.2~0.5 mm

(3) 锶同位素比值测定，30 mg，200 目

3) 注意事项

(1) 样品要求同源同时，体系保持封闭；

(2) 测定原岩年龄要采未受变质、风化、构造变动、岩浆活动影响的样品，测定变质年龄要采变质程度深的样品；

(3) 等时线样品必须有五个点以上，且要 Rb / Sr 比值拉得开的样品；

(4) 矿物内部等时线 可选云母、长石、磷灰石等矿物；

(5) 矿物包裹体铷锶法年龄测定，单矿物纯度 99.5%。

3、钾氩(K—Ar)法

1) 测定时限： $10^4\text{a}\sim 10^9\text{a}$

2) 样品要求

(1) 体积法(K—Ar)

云母类、钾长石类：5 g（前寒武纪），7 g（古生代），10 g（中生代）；

角闪石：20 克（前寒武纪），30 g（古生代），40 g（中生代），0.25~0.5 mm。

(2) 稀释法(K—Ar)：0.25~0.5 mm。

含钾矿物（角闪石、云母、钾长石、绿泥石等及全岩：

2.0 g（前寒武纪+古生代）， 3.0 g（中生代），

(3) 熔样-阶段加热法($^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$)：样品破碎至 0.2mm~1.0 mm；送样量 0.5~1 g

(4) 微区质子探针法 ($^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$)：手标本切下 0.5~2.0mm 厚，两面抛光，面积 25 ~300 mm² 的薄片。

3) 注意事项

(1) 最好采用角闪石、黑云母、钾长石、白云母等单矿物；

(2) 样品要新鲜（不能有蚀变）；

(3) 全岩指基性岩、酸性岩，其晶形清晰无蚀变者。

$^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 法只需用一份样品，避免了常规 K-Ar 法中因不同份数样品的不均匀性引起的误差；采用分阶段升温技术获得的年龄接近样品的真实年龄。

4、钐钕(Sm—Nd)法

1) 测定时限： $10^6\text{a}\sim 10^9\text{a}$

2) 样品要求

(1)（等时线）铁镁质、超铁镁质全岩或单矿物（最好是含有石榴石），每点 2.0~5.0 g，200 目；

(2) 钐同位素比值（包括钐同位素模式年龄），各类型岩石、矿物，1.0 g，200 目。

3) 注意事项：作等时线年龄时要注意样品点最好不低于五个

5、放射性碳(^{14}C)法

1) 测定时限： $1\times 10^2\text{a}\sim 5\times 10^4\text{a}$ （最大限度是 $7\times 10^4\text{a}$ ）

2) 样品要求

(1) 动植物残骸：木炭、木片、果实、兽皮、骨头、象牙等，50 g

(2) 有机沉积物；泥炭、淤泥、土壤等，50g；

(3) 碳酸盐矿物：贝壳、珊瑚化石、石灰华、天然碱等，60g

(4) 含碳古文化遗物（纸、织物、陶瓷、铁器等）

3) 注意事项

(1) 尽可能采集埋藏较深的样品，以避免从表层灰岩、煤层中流出的水质污染；

(2) 潮湿样品须尽早干燥，以免霉变；

(3) 样品应放入乙烯袋内，不要用报纸包装；

(4) 年龄校正： $T=112+0.690t+0.152\times 10^{-3}t^2-0.138\times 10^{-7}t^3$

仇士华（1990）专著研究了我国 ^{14}C 年代学。

三、新技术、新方法

1、热释光（TL）

1) 测定时限： $1\times 10^2\text{a}\sim 1\times 10^6\text{a}$

2) 样品要求

热释光测年的材料较为广泛，但目前多用石英矿物。使用的方法主要有： β

(1) 细粒法： $(2\mu\sim 8\mu)$ 石英颗粒；

(2) 粗粒法（包裹体法）： $(100\mu\pm)$ 破碎而不研磨；

(3) 前剂量法（石英 110℃峰灵敏度增高法）。

3) 注意事项

- (1) 所测样品的年龄代表最后一次热事件的年龄;
 - (2) 剖面取样须先刮去 20~50 cm 厚的长期见光的表层土, 最大限度地减少日晒的影响; 取样时避免阳光直射; 取好的样品装入塑料袋封好口, 再用黑纸或黑布包好;
 - (3) 尽量保持样品原有的含水量, 减少水份的丢失, 故绝不能用布袋装样;
 - (4) 取样点周围不应有核辐射污染或其它放射性污染; 不应在地下水强烈交换的地层中采样, 以避免地下水径流运动使天然放射性元素迁移。
- 如郑公望(1993.)、赵新华等(1996)将热释光法用于油气勘查; 计凤桔等(1995)用于崩积物的测年研究。

2、裂变径迹法

1) 测定时限: $n \times 10^5 \text{a} \sim n \times 10^8 \text{a}$ 。

2) 样品要求

- (1) 可测对象多, 尤其适用年轻样品, 如云母类、锆石、磷灰石、绿帘石、褐帘石、陨石、榍石、石榴石、独居石、天然玻璃及长石类、辉石类和橄榄石;
- (2) 1 kg 样破碎、筛分为 80~100 g, 选取单矿物;
- (3) 光薄片(砂光片), 透明度好的 0.05~0.06 mm, 透明度较差的为 0.04~0.05 mm。

3) 注意事项

- (1) 岩石要含有较多的含铀矿物。对于沉积岩要选择能代表岩石形成年龄的自生矿物;
- (2) 矿物须充分结晶, 尽可能不含包裹体及其它杂质
- (3) 样品中产生的自发裂变径迹密度要大于 $1 \sim 10/\text{cm}^2$ 才适合于作年龄测定;
- (4) 样品尽可能新鲜。

刘顺生(1984.)专门对裂变径迹年龄测定方法:技术和应用进行了研究; 康铁笙等(1991)采用裂变径迹法对地质热历史进行了研究。

3、电子自旋共振

1) 测定时限: $2 \times 10^3 \text{a} \sim 10 \times 10^6 \text{a}$

2) 样品要求:

- (1) 化学沉积物: 泉华、洞穴碳酸盐、硅质层、磷块岩、膏盐等
0.105 ~ 0.220 mm, 100~200 g ;
- (2) 生物化石: 珊瑚、贝壳、有孔虫、硅藻、骨头、牙齿珐琅质、蛋壳、硅化木等
0.105 ~ 0.220 mm, 20~ 100 g;

3) 注意事项

- (1) 样品采集后不要在阳光下曝晒或加热烘干;
- (2) 刮出或清洗样品表面污染后破碎、钵磨, 0.105 ~0.220 mm;
- (3) 醋酸(或稀盐酸)清洗表面。

王维达(1997)对中国热释光与电子自旋共振测定年代进行了研究。

四、其它方法

1、磁性地层学方法

古地磁学方法: 岩石的天然剩余磁性方位, 反映岩石形成时的地磁分布, 因此具有全

球的一致性。若地球磁场在某些时期倒转，则不管何时、何地形成的岩石都具有反向磁性。反之，则具有正向磁性。人们根据岩石的磁化方向作为标志，结合同位素年龄，建立了一个鉴定岩石相对年龄时间表，即地磁极向年表。目前已确定的地磁场极性倒转时间为 0~230 Ma。袁学诚（1991）专门研究了古地磁学原理及其应用。

测定：含磁性物质的细粒火山、风成和水沉积物。时限：

极性倒转	$50 \times 10^3 \text{ a} \sim 1 \times 10^6 \text{ a}$
极性漂移	$10 \times 10^3 \text{ a} \sim 50 \times 10^3 \text{ a}$
长期变化	$2.5 \times 10^3 \text{ a} \sim 3 \times 10^3 \text{ a}$

2、花粉分析法

孢子花粉：各种含孢粉的沉积物；测年范围：前寒武纪—第四纪；主要仪器设备：双目生物显微镜（德国 CARZEISS）。宋之琛（1965）报道了国内外各地质时代孢粉组合特征。

3、岩石漆测年法

生物作用形成的覆于岩石表面的漆状物中阳离子（K+Ca/Ti）比率，仪器：诱发粒子 X 射线光谱仪（PIXE）、电子探针或能谱仪（EDAX）射线荧光仪

4、地衣生长法

地图衣、网衣、橙衣，n ka~10ka，可参阅谢新生等（1991）所著《中国北部地衣测年研究》。

5、树木年轮：时限 $\sim 1 \times 10^3 \text{ a}$

6、断层崖坡度法

断层陡坎法，自由面不稳定→休止角

7、石英碎砾风化剥蚀形貌法

断层泥 200 g，分离石英碎砾，扫描电镜观察与统计

8、氨基酸外消旋法