前　言

金属矿产资源的需求量随着世界人口的增长、工农业生产和军事工业的发展，数十年来一般约以每年3—5%的速度增长。据估计，我国到2000年各种金属需求量将增长3—4倍。但是，矿产资源勘查工作的迅速发展，使地表直接出露的矿床已急剧减少，当前勘查重点为找寻盲矿体，因此，找矿难度增大，找矿费用也因之增高。今后将更依靠新的理论指导；找矿对象也从以富矿为主逐步转向易采、选、冶，并且规模庞大的品位低的矿床。矿石综合利用在先进国家已竭力向“无废物利用”目标前进；以上发展趋势将因金属需求量增长，采、选、冶技术的发展，呈与日俱增的趋势。传统的矿床工业类型也逐步为新的类型所取代。从而提出一个问题：金属矿床学将如何发展方能适应以上发展趋势。

作者认为，金属矿床学的发展和其它学科的发展一样，也必需走学科间相互渗透、相互扩散，不断发展边缘学科的道路。金属矿床学是一门综合性很强的学科，自然更需如此。

首先，金属矿床学必需适应金属需求量增长和品位下降的要求。当前，低品位、大储量、新矿床类型的发现和利用为储量大幅度增长作出重大贡献。和过去以富矿为主，所要研究的对象不同，成矿作用和成岩作用间已难划分出截然的界限，因此凡使成矿金属产生一定程度富集的地质作用都应为金属矿床学“今天”或“明天”研究的对象，从而金属矿床学和研究元素分布、分配、迁移、富集规律的科学——地球化学进一步结合，逐步形成新的边缘学科——金属矿床地球化学，这是金属

矿床学的一个发展方向。

其次，金属矿床在地球上的分布，不论从空间和时间上都是极不均衡的，某种金属在极少数地区可能集中全球储量的大部分的现象，已屡见不鲜，而储量地史分布的不均衡性使成矿金属也有“古老”和“年轻”之分，研究矿床空间分布的规律性由于和板块构造学的相互渗透，已取得显著的进展；而地史不同时期分布的不均衡性及其演化规律，显然“将今比古”，是难以说明的，而必须以一切事物都在不断发生、发展、衰亡的辨证观点来指导。当前，天体地质学、比较行星学、同位素地球化学、微体古生物学等学科的发展，又为我们研究太古宙、元古宙的成矿（岩）作用提供辨证研究的可能性。

不仅研究金属富集规律和矿床时、空分布规律性，同时也研究如何有效地利用矿石中全部有用组分，是金属矿床学的第三个发展方向。这就要求在有关学科理论指导下，用先进的测试手段，研究矿石中元素的赋存状态、元素的分配、矿石的工业性能等，才能指导矿石的工艺处理，提高矿石综合利用的效果，减少环境污染。

金属矿床地球化学就是适应上述发展趋势和要求而建立的新的边缘学科，它应以唯物辨证法为指导思想，从研究元素在全球和地质体的分布和分配入手，充分引进有关学科研究的最新成就，全面研究成岩、成矿作用的元素迁移、富集机理及其各种外表特征，以便阐明成矿机理，探索有效的找矿评价标志和新矿床类型。同时研究元素在矿（岩）石中的赋存状态和不同矿物相同的分配，以便为有效地综合利用矿石中有用组分服务。

全书分总论和分论两大部分。总论阐述金属矿床地球化学的基本理论及应用，分论讨论内生矿床主要类型成矿（岩）作

用地球化学的基本特征。由于各种因素的限制，暂先出版总论部分。

以上研究任务显然要依靠广大地质工作者共同艰苦努力才能完成。本书的编写与其说是对金属矿床地球化学有关问题的阐明，勿宁说是提出编著者在探索中发现的一些问题，提请国内同仁予以关注，共同进行研究，使之逐步形成较完整的学科体系，为提高我国矿产资源勘查效果，更充分地综合利用矿产资源服务。本书可用作地质、地球化学矿床、矿物等专业的大学生、研究生的教科书，也可供广大地质生产和科研人员参考。书中所引用的资料，大量来自地质生产、科研第一线同志的劳动成果，很多属于内部文献，未能在参考文献中反映，谨向他们表示谢意。本书初稿曾在成都冶金技术干部进修学院、昆明工学院地质工程师研究班、研究生班等试用，效果较好，定稿中又承我院地质系矿床地球化学学科组教师和研究生提出修改意见，并代清抄文稿，舒克宽同志代绘插图，在此一并表示感谢。

由于编著者水平所限和定稿时间仓促，本书定有许多谬误之处，尚请读者指正。

编著者

1986月12月

目　录

绪　论……（1）
一、金属矿产资源需求、勘查和利用的发展趋势……（1）
二、金属矿床地球化学及其研究任务……（8）
第一章　成矿物质的来源及其在地球各层圈的分布……（13）
第一节　成矿物质的来源……（13）
第二节　地壳的物质组成和元素丰度……（19）
第三节　地幔的物质组成和元素丰度……（43）
第四节　地核的物质组成和化学成分……（63）
第二章　元素丰度的类型及其概率分布、矿产资源评价和成矿富集系数……（69）
第一节　元素的原子丰度和浓度丰度……（69）
第二节　元素呈不同浓集程度的概率分布……（75）
第三节　矿产资源评价和成矿富集系数……（85）
第三章　成矿元素在成岩和成矿作用中的分配……（99）
第一节　概　述……（99）
第二节　分配系数的理论……（102）
第三节　用地球化学模拟实验研究元素的分配……（115）
第四节　地质观察和成矿元素分配的平衡计算……（116）
第五节　成矿元素分配研究举例……（139）
第四章　元素的地球化学亲合性和晶体场配

位场理论及其应用……（148）
第一节　元素的地球化学亲合性……（148）
第二节　晶体场理论和配位场理论及其在金属矿床地球化学中的应用……（163）
第五章　元素在矿石中的赋存状态及其研究意义……（186）
第一节　矿　物……（186）
第二节　类质同象……（201）
第三节　其它赋存状态……（208）
第四节　金属矿产资源赋存状态研究举例……（216）
第六章　元素丰度、地球化学环境、成岩、成矿作用的地球化学演化……（222）
第一节　全球金属矿产资源分布的时、空不均衡性……（222）
第二节　地球的演化和地壳（岩石圈）元素丰度的演化……（227）
第三节　地球化学环境的地史演化……（234）
第四节　岩浆岩的演化及其成矿意义……（243）
第五节　矿床的演化……（248）
第七章　含矿岩体和矿床的地球化学类型和成矿区域及历史地球化学……（262）
第一节　含矿岩体和矿床的地球化学分类……（262）
第二节　成矿区域和历史地球化学基本概念……（276）
第八章　金属矿床地球化学在矿产资源勘查和综合利用中的应用……（293）
第一节　地球化学探矿……（293）
第二节　矿物—地球化学探矿……（297）

第三节　应用岩体地球化学特征预测区域成
矿远景及岩体含矿性……（308）
第四节　探索矿床新类型……（331）
第五节　矿床综合评价和矿石综合利用中的
研究……（339）

绪　论

一、金属矿产资源需求、勘查和利用的发展趋势

矿产资源是人类生产、生活不可缺少的基本原料，也是我国社会主义四化建设的重要物质基础。矿产资源的勘查、开发和利用，在人类社会发展进程中起着极其重要的作用。

几千年来，我国劳动人民在矿产资源的勘查、开发和利用中，积累了许多有关矿产的分布、形成、共生、产状和利用的资料。如早在春秋战国时期，《山海经》山经中已记载金属产地170多处，包括金、银、铜、铁、锡等十多种金属，还有很多玉石的产地；《管子》地数篇“山上有赭，其下有铁……上有铅，其下有银”的记载，体现了朴素的矿床分带性和元素共生的思想；《汉书地理志》已报导石油、天然气井、盐井、铁矿山多处；唐代《酉阳杂俎》首先记载了植物找矿：“山上有蔥，下有银，山上有蒜，下有金；山上有姜，下有铜、锡……”等等。

中华人民共和国成立后，在党的正确领导下，通过广大地质工作者的辛勤劳动，我国矿产勘查工作取得了丰硕的成果，科学研究工作蓬勃发展，并取得初步的经济效果。我国已找到约150种矿产，其中钨、锑、稀土、锡、钼等金属，硫、磷等非金属原料，菱铁矿等冶金辅助原料，石膏、沸石等建材原料，探明储量均名列世界前茅；虽然还有一些稀缺矿种如铬铁矿、金刚石等，但仍不失为世界上矿产资源比较完备，储量比较丰富的少数国家之一。

地质学研究工作近年来也取到很大的进展。全国各省几乎都建立了有关矿产资源勘查和利用的科学研究机构，初步提出

一些符合我国实际的成矿理论，广泛开展成矿预测和各种物、化探工作，1／20万地球化学扫面工作在部分省区已接近完成，伴生元素综合利用也有较大的发展，环境保护也受到重视……，这些都为保证我国社会主义四化建设胜利完成创造有利条件。

当前，编者认为金属矿产资源需求、勘查、利用具有以下主要发展趋势：

1．金属需求量持续增长，矿石要求品位逐步下降。

世界和各国到2000年每年需要多少金属矿产资源才能满足工、农业生产及军事工业发展的要求，这是各国政府和广大学者都十分关注的问题，因此很多单位和人员都进行研究，并纷纷提出估计数据供有关当局参考。由于研究的方法和各国经济基础不同，估计的数据亦各异，但增长的总趋势则是一致的。一般认为世界金属年增长率介于3.4—5.5%之间，稀有金属的增长率因国防工业发展的需要，年增长率可能达到10%以上，个别金属如铀可能更要高一些。

据美国采矿局的估计，到2000年世界金属需求量为：铜将增长3倍，锌1.7倍，金4.5倍，铅9倍，铀将增长20余倍，并且如果世界人口继续增长，则矿产资源的需求量将以加速度的速率增长；A.D.舍格洛夫（Shcheglov 1979）对苏联20年中金属消耗量增长的估计为：铝钒土8倍、铜矿6倍、锌矿5倍、钼矿3.8倍等。

据中国地质学会矿产资源保护综合利用委员会（1982）的估计：到2000年，我国各种矿产资源的需求量将成倍增长，铜将增长4.83倍、锌4.2倍、镍4.3倍、铝5.3倍、铁矿石4.7倍、石油5.2倍、煤5倍等。

全球金属矿产资源需求量的迅猛增长导致仅依靠富矿石已

远不能满足需求，从金属不同丰度概率分布的理论研究和金属矿产勘查、利用的现状，都得到了共同的结论：金属矿石品位的逐步降低是长期发展的必然趋势。例如一百年前，铜矿石要求含铜品需达3%左右，现在非斑岩型矿石一般仅要求含铜0.5%左右，当伴生较高的金、银等有益伴生元素时，品位仍可适当降低；斑岩型铜矿估计到本世纪末，品位可降至0.15—0.2%，这种品位逐步降低的趋势，将长期保持下去；镍也与铜相似，硫化镍矿石在1953年需含镍1.2以上，1965年则降至0.84%，至1972年又降至0.66%，1980年则含0.5%左右即可经济利用，红土型硅酸镍矿石因冶炼消耗能量较高，要求品位也随之提高，但品位逐步下降的趋势，则和硫化镍矿石相同。其它金属也相类似。

2．找矿的难度逐步增大，并导致找矿费用的增高。

众所周知，矿床按其与地表出露关系可以分为三种类型：

（1）矿床本身或上部氧化带在地表出露的；

（2）矿体虽未出露地表，但和矿体伴生的蚀变带出露地表或地表已形成明显的地球化学异常晕圈；

（3）地表无任何矿化或地球化学异常晕圈，矿体隐伏在地下深处。

纵观找矿历史就是从第一类向第二类再向第三类逐步发展的。我国绝大部分地区已完成二十万分之一区域地质测量和找矿工作，（至1983年底，1／20万正规区调已完成610万km^2，占大陆面积的63%）。现在第一类矿床出现的可能性已急剧减小，今后勘查重点为第二、第三类型矿床。因此，没有符合我国地质实际的成矿理论指导，没有有效的成矿预测和找矿方法，盲目的开展钻探等探矿工程，则必事倍功半，甚至徒劳无功，造成大量人力、物力的浪费。

P. A. 贝利（Bailey，1981）系统研究了1943—1976年间西方发现斑岩铜矿采用的方法，统计说明在1967年以前，通过化探和物探找到的斑岩铜矿约占25%，在理论指导下找到的约占75%；1969年后全部斑岩铜矿基本上均在理论指导下发现，但因隐伏矿日益增多，找矿难度增大，勘查费用仍不断上涨。据J. D. 洛厄尔统计，1966年间，在西南美洲发现一个斑岩铜矿仅需两千万美元，十年后则增至五千万元，十年间，勘查费用增高一倍半。

我国的找矿实践也说明金属矿床勘查难度不断增长，勘查费用持续增高，开展成矿理论研究十分必要。例如据胡伦积（1982年）的统计，从1950—1980年三十年来，我国地质部系统所属各地质队经勘探已取得较大储量的矿床共有350个，其中地表矿占绝大多数；如将三十年划分为两个阶段，则第一阶段1950—1965年十五年间共发现和勘探280个矿床，占三十年勘探矿床的4／5，而第二阶段1966—1980年间仅发现和勘探70个矿床，占1／5。此统计数据形象地说明了在我国找矿难度的增长。

由于找矿难度增长必然导致找矿费用的增高。国内外一些学者对此进行了估计和研究：周昌龄（1981）估计几十年中我国找矿费用平均增长约2—5倍。贝利（1981）统计从1951—1970年在加拿大找矿勘探中每一加元所得到的收获，在消除通货膨胀影响后，得到找矿勘探费用在20年中，平均以3%的速率增长。以下为在不同年代区间内，每加元可获得的矿产资源价值：

1951—1955年，平均每加元可获得160元的矿产资源；1956—1960年，每加元可获得110元的矿产资源；1961—1965年，则降至95元；1966—1970年，每加元仅可获得55元的矿产

资源。

H. W. 施顿伯和M. E. 埃默森统计美国30家大公司的金属矿产勘查费用（不包括铁、铅和铀），除去通货膨胀，从1961年至1985年间增长了4倍以上，A. W. 罗斯和R. G. 埃格特用勘查"成功率"（发现矿产总值／勘查总费用）计算勘查费用的增长，认为美国从1955年到1985年，发现价值一美元的金属资源所需费用增长了9倍（按1981年不变美元值计算），编者认为此增长率可能估计过高。

综上所述，找矿难度增长和找矿费用的增高已成为世界的总趋势，此趋势如不依靠在理论上的突破和技术上的提高，必将以更快的速度发展下去。

3. 新矿床类型探索的必要性

金属矿床的形成是由于金属元素的富集作用，金属元素在地壳中分布、分配，分散、富集是有一定规律的，大量金属元素高度富集形成大而富的矿床仅能是极为个别的特例；从历史上看，矿产资源的利用趋势也是向开采低品位，而适合于露天开采的易选、冶的新矿床类型发展。由于发现了新的矿床类型使矿产储量大幅度增长的例子很多。例如低品位的斑岩铜矿新类型的利用，使铜矿的储量呈数量级的增长，斑岩型钨矿，锡矿、铅-锌矿等新类型的发现和利用，也正在改变钨、锡、铅-锌等矿储量的面貌；卡林型金矿的发现使美国金矿储量顿然改观……；甚至地下热卤水作为碘、溴、硼、镁、锂等金属的资源，铁锰结核作为铜、镍、钴的潜在资源，红海深渊下的软泥作为多金属的资源等等。因此，新的矿床类型的有效探索（其前提为元素的富集）对扩大矿产资源的远景有十分深远的意义。

4. 矿产资源综合利用的发展

金属矿产一般都具有多种矿物、元素共生及不能再生的特

点，对矿床中各种有用元素进行充分的和有效的利用，对降低矿物原料成本，扩大矿产远景以弥补资源不足及保护环境等均具有重要意义，因此党和政府均十分重视矿产资源的综合利用。例如我西南某钒钛磁铁矿矿山是一种以铁为主（但一般含铁仅30%左右，属中贫矿石），伴生钛、钒、钪、铬、镓、钴、镍、铜、锗、铂族元素等十余种有益组份的一组特大型共生矿床，其伴生元素拥有庞大的储量，并且其经济价值远远超过铁矿本身的经济价值，如不能有效合理地利用伴生元素不仅在经济上造成重大损失，而且环境污染严重，将长期危害人民和子孙后代的身体健康。此外，有些稀散元素，如钒、钪、锗、锆、铪、镉、等金属，综合利用几乎是这些元素的唯一来源。拟定技术上可行、经济上合理的综合利用方案，首先要求对矿床的物质组分、赋存状态等进行系统的金属矿床地球化学研究，作为矿床综合评价和综合利用的基础。

应当指出，近几年来由于一系列国际地学合作计划的执行，尤其是国际大地测量地球物理联合会和国际地质科学联合会提出的“国际固体地球科学研究规划”的顺利执行，其中心为研究岩石圈的成因、演化和动力学等课题；大量深海探测和钻探提供了许多新资料；一些国家开展1／20万或1／25万地球化学扫面；多种新矿产资源类型的被发现和利用；相邻学科如天体地质学、比较行星学、微体古生物学等的发展，使我们对前寒武纪地质历史及其成矿作用有了崭新的认识；各种测试手段的日趋精密化和微区化；同位素地球化学应用的日趋广泛和精确化；实验地球化学可控范围日趋广泛和控制条件更为准确等等，为金属矿床学理论的发展和找矿勘探实践提供了必要的养料，也修正一些传统的错误观点和认识。例如传统观点认为金属矿床仅形成于地壳上部二至三公里的狭窄范围内，但通过

苏联科拉半岛超深钻的结果说明，不仅在166.2～1830公尺的深度上见到Cu-Ni矿化，而且在6.6～9.5公里的深处也发现低温热液型Cd、Pb、Zn、Ni、Ag等矿化，这表明不仅地壳表层有利于内生金属矿床的生成，而且深层也可能形成内生金属矿床。如果此发现具有普遍意义，则今后寻找和开发深部矿床将成为一项越来越突出的任务。

此外，现代成矿作用的研究，其中包括海底喷气作用的观察和研究，对块状硫化物矿床形成的机理有了进一步了解；在岩浆成矿理论方面，现在更重视形成岩浆物质的原始成分，相容和不相容元素在岩浆形成和岩浆演化中的行为，及岩浆形成同时或形成前后的地质构造环境对岩浆成矿专属性的影响；地球、元素丰度、地球化学环境、岩浆岩以及矿床的演化观点逐步代替了传统的“将今比古”的观点，正不断改变着传统的成矿理论的概念等等。

前已指出，成矿理论新的发展和突破对找寻新的矿产资源的重要作用，现以南澳大利亚奥林匹克坝超大型Cu、U、Au矿床的发现历史为例，说明成矿理论的研究，尤其是地球化学理论和金属矿床学的研究相结合，对金属矿床理论的发展及矿床的勘查工作具有重要的意义。

1972年6月，D.W.海恩斯(Haynes)在研究南澳大利亚元古代和早古生代文献基础上，撰写了“沉积铜矿床的铜的来源、铜的搬运和铜矿的沉淀等问题”的博士论文，指出大陆玄武岩在某些蚀变中能释放出大量的铜，这些铜就是沉积铜矿床的物质来源，而经过蚀变的玄武岩为源岩可作为圈定找铜矿靶区的参数之一。海恩斯通过地质文献的研究和实际踏勘，指出南澳大利亚斯图尔特陆架地区为最有利的成矿预测区。在新测区第一钻就打到了38米厚含铜1.05%的矿化段，系统钻探后，已获

得约20亿吨矿石储量，矿石平均含铜1.6%，含$U_3O_8$0.6公斤/吨和含金0.6%克/吨。金属储量分别达到3200万吨铜，120万吨U_3O_8和1200吨金，为特大型Cu-U-Au的综合矿床。

必须指出，现在对金属矿床形成机理的认识，除砂金矿床、蒸发盐矿床和红土型矿床等表生矿床了解比较透彻外，对于斑岩铜矿床，沉积锰矿床，土耳其型豆荚状铬铁矿床等知识尚不完整，而对于其它类型矿床的知识尚多未能摆脱描述阶段。因此，G. J. S. 戈维特（Govett, 1983）认为“矿物勘查在经济上是高度冒险的事业，甚至就是赌博，其成功率一般为100：1”；在成矿理论研究和地球化学紧密结合上，许多学者提出自己的认识，如R. D. 埃利特（Ellet, 1982）提出“新的成矿理论若不与相关科学，尤其是地球化学的齐头并进，也就难以产生”。A. H. 奥夫奇尼可夫(1983)指出“近十年来，地质科学各领域的巨大进展，在许多方面都是广泛应用地球化学理论和方法对地球物质及其成分、结构和性质与存在环境之间的关系进行研究所取得的”。为了更深入地对具有经济意义（或潜在经济意义）矿床类型的了解，就必须要求地质工作者运用相邻有关学科和技术的最新成就，不断发展传统的地质科学，创立新的边缘学科，探索在成矿和成岩过程中元素的分布、分配、运移、分散、富集、共生的规律性，提高矿产资源的综合找矿，综合评价和综合利用的效果。金属矿床地球化学就是一门急待创建和发展的边缘学科。

二、金属矿床地球化学及其研究任务

金属矿床地球化学是介于金属矿床学和地球化学之间的一门边缘学科，它从全球观点出发，运用地球化学的原理和方法来研究金属在成矿（岩）作用的行为，其任务为探索金属造矿

元素在矿床形成、演化、分解，破坏的整个过程中的物质来源、运移、分配、富集成矿，在矿石中的赋存状态，伴随矿床形成和破坏产生的原生和次生晕圈的元素组成分布和形态等，并在有关现象和规律的基础上探索更为有效的成矿预测和找矿方法，探索新矿床类型和发展综合利用工作。一言以蔽之，即探索矿床（或潜在矿床）从形成到破坏的全部过程中造矿元素的行为，并用以指导找矿、勘探和综合利用工作。它将使金属矿床学的研究宏观和微观密切结合，并从定性走向半定量、定量，从现象描述和经验规律的总结，走向机理的探讨，从“将今比古”改变为一切事物都在不断发展变化的辩证观点。因此金属矿床地球化学是在新的科学技术条件下，对金属矿床学理论的继承和发展。

编者认为金属矿床地球化学研究任务主要有以下几个方面：

1．成矿元素在地球各层圈的分布是金属矿床地球化学研究的基本任务之一。因为金属矿床为金属在局部地区或地段的地球化学富集作用，因此研究成矿元素的来源，首先要研究它在地球各层圈中的分布并探索其空间分布的规律性。

2．研究控制金属成矿元素在地质体间及地质体各不同相间分配因素及分配规律性，是阐明成矿金属富集成矿作用机理的核心，也是使金属矿床学的研究逐步从定性的描述走向定量形成机理研究的关键。

3．金属成矿元素在各种地质体中的地球化学演化和地球化学环境的演化及其规律性，包括元素在地球演化的各阶段的分布和分配、元素在岩体和矿床中的演化、地球各层圈在不同地史阶段的物理化学条件演化及岩石和矿床的演化规律等。

4．研究岩体和矿体的地球化学类型及其分布规律性，包

括以下几方面：

（1）岩体的地球化学类型和分带性，即不同岩体的带状分布、岩体内不同岩相的带状分布、岩体内不同矿化类型的带状分布，不同成矿元素及其组合的分带性等。

（2）矿床的地球化学类型和系列性。

（3）矿床原生晕和次生晕圈的带状分布。

（4）控制区域成矿元素分布的因素。

5．研究矿产资源时、空分布不均一性及其成因，建立区域地球化学找矿标志，探索成矿（岩）作用的地史演化规律，逐步建立成矿（岩）区域和历史地球化学分支学科。

6．内生金属矿床地球化学，包括与基性、超基性、中性、酸性火成岩有关的各种成矿金属地球化学特征，热液矿床有关的成矿金属地球化学特征的研究等。

7．表生金属矿床地球化学。研究在风化、沉积、成岩及后生作用中成矿元素迁移形式及富集成矿的特殊规律等。

8．变质金属矿床地球化学。研究成矿元素在区域和接触交代变质作用中活化转移、再分配及富集成矿的因素和规律性。

9．金属成矿元素在矿石中赋存状态的研究。其中包括其类型、控制因素、呈不同赋存状态在活化转移和综合利用的作用等。

10．应用金属矿床地球化学。研究如何应用金属矿床地球化学的基本理论、工作方法及其基本规律来评价成矿远景、指导综合找矿、新矿床类型的探索和指导矿石综合利用等。

国内外迄今尚缺乏讨论金属矿床地球化学的专著，为了促进该学科的发展，本书拟起抛砖引玉的作用，以引起国内广大地质工作者对金属矿床地球化学的关注，共同努力，使之不断

充实完善，逐步形成完整的学科体系，并对我国所需的金属矿产资源的勘查、利用和研究作出贡献。由于多种因素的限制，暂先出版总论部分，探讨金属矿床地球化学有关的基本原理，并举例说明它在综合找矿、综合勘探和综合利用中的应用。

总论共分八章，第一、二、三章探讨元素在地球各层圈中的分布和控制元素在成岩、成矿作用中的分配及其规律性；第四、五章探讨元素的地球化学亲合性和赋存状态；第六章从演化的观点探讨地球元素，地球化学环境，成岩和成矿作用的演化；第七章讨论岩体和矿体的地球化学类型及成岩、成矿作用区域和历史地球化学的基本概念；最后一章为运用金属矿床地球化学基本理论和方法于评价成矿远景及其在指导综合找矿综合利用中的应用举例。

参 考 文 献

〔1〕周昌龄、葛霆，《地质与勘探》1981，№1，P.1—6。

〔2〕吴承栋，《地质科技动态》，1984，3，P.1—18。

〔3〕詹淑华，《地质技术经济研究》，1981，总№5，P.1—36。

〔4〕孙 圭，《自然辩证法讲义》，高等教育出版社，1984年。

〔5〕E.赛博尔德，《地质科技动态》，1985，1，P.1—6。

〔6〕中国地质学会，《差距及展望》，1984。

〔7〕李璞大，《中国地质》，1985，№5，P.11—14。

〔8〕朱江南，宋嘉明编译，没有极限的增长。四川人民出版社，1985。

〔9〕罗永国编写，《地质科技动态》，1985，10—12期。

〔10〕Bailey, P.A., Mineral resouces: Genctic understanding for practical applicating. National Academy Press, Washington D. C. 1981.

〔11〕Crowson, P., Mineral handbook 1984—85. Macmillan

Pub. London, 1985.
[12] Dorner, P.& M.A. EL—Shafie eds., Resources and development. The Univ. Wiscousin Press, Croom Helm. London, 1980.
[13] Ellet R.D., 《Mining Congress Journal》1982,V.68: No.3, P.31—36.
[14] Knoerr A. W., ed. 1981, Mineral facts and problems. Bureau of mines U.S. Bull. 671.
[15] Lyona L. A.《World Mining》1981. №7, P.28—32.
[16] Meadow D.H. et al., The limits to grow. New York. Universe Books. 1972.
[17] Roberts D. & G.R.T. Hudson《Econ. Geol.》1983, V.78: 799—822.
[18] Sasaki A. et al eds., Mineral resources and engineering geology. John Wiley & sons. Chichester, 1985.
[19] Shcheglov A. D., Fundamentals of metallogenetic analysis.Mir. Pub. Moscow, 1979.
[20] Shusterich K. M., Resource management and the oceans, the political economy of deep seabed mining. Westview Press, Boulder Colorado, 1982.

第一章　成矿物质的来源及其在地球各层圈的分布

第一节　成矿物质的来源

绪论中已述，全球金属矿产资源的探寻工作已愈来愈依靠新的成矿理论的指导，而技术方面已居于第二位。金属矿床的形成归根结蒂是金属(一般常以一种为主，伴随有成因联系的几种金属形成金属系列)在局部地区的地球化学富集作用、当然也受工艺处理和经济等因素的控制。因此研究金属矿床的成矿理论必须回答以下几个主要问题：

1．金属及其伴生元素来自何处？

2．成矿物质在地球各层圈的分布及其规律性。

3．它们在成矿作用中形成的各种地质体间的分配受到何种规律的制约。

4．它们在地球各层圈中的迁移形式及规律性。

5．它们是在何地，并处于何种地质和物理化学条件下有利于停止运移并富集成矿。

6．元素（及所形成的矿床）的时、空演化及地球化学环环的演化规律。

总之，即要恢复成矿总过程中的矿质来源、矿质分配，矿质运移、矿质聚集演化及其外在表现等一系列极为重要的环节，本章就首先探讨金属矿床的矿质来源问题。

金属矿床的矿质来源有哪些？在不同地质历史时期、不同

的地质学者们认识也并不完全一致，如谢家荣（1963）认为有四种矿质来源：

1．硅镁层玄武岩岩浆来源，

2．硅铝层再混化混合岩浆来源，

3．地壳表层来源，

4．地面来源。

徐克勤（1973）认为内生矿床的矿质来源有以下三种：

1．上地幔（硅镁层），

2。地壳硅铝层（多次花岗岩化），

3．从围岩中淋滤和溶解得到。

张秋生（1978）认为成矿物质来源有四种：

1．上地幔源，

2．地壳深部源，

3．地壳表部源（渗滤源），

4．宇宙源。

现代，多数地质学者持有“多源成矿论”。作者认为可能有以下五种来源，并在不同矿床中，有主从之别。

1．地壳源

最重要的金属成矿物质来源，在许多地区还可直接看到围岩原始成分影响矿体成分的明显标志。例如含矿石英脉交切不同岩石从而使之富集多种造岩元素的矿物；许多矿床赋存在某些特定的岩石中，如多金属硫化物矿化在一些地区和含盐层及生油层有空间联系；很多金属矿床与变质基性火山岩（所谓绿片岩）或地壳物质形成的花岗岩类演化有关等等。

地壳源的成矿作用主要表现在以下几方面，首先是花岗岩化，其波及范围广泛的沉积岩和火山岩层、岩浆熔融体和热液均可以起到使矿质迁移富集成矿的作用。第二是变质作用并析

出变质流体。变质流体主要由水、二氧化碳、硼和硫等组成，这些流体通过扩散作用或沿裂隙把成矿物质搬运到地壳最上部并富集成矿。第三是地壳岩石的风化作用，在风化作用中岩石分解破坏，从而使其中含有的某些元素或化合物被带出或沉积，并在适宜的位置富集成矿，埋藏在沉积物中的大气水或海水也可以为搬运造矿元素的地质营力。Ф·В·丘赫罗夫还提出地球氯-钙水圈是全球性成矿溶液来源的假说。

2．地幔源

地幔物质作为铁、铜、镍、钴、铂族元素等一系列成矿金属的主要来源似已无疑，而锡、铅、锌、金、铀等金属也可能部分为地幔源。地幔熔出的岩浆作为成矿的物质的搬运媒介以及独立的深部射气流(Д·С·柯尔仁斯基称为"穿岩浆流体")，可能是沿深断裂和裂隙系统上升，在上升过程中使岩石饱含成矿物质，这些成矿物质可能为熔融体，溶液，也可能是气体。它们伴随上升中压力，温度和组分逐渐变化，最终在地壳中富集成矿。

几十年来的地质-地球物理研究表明，在所有成矿时期，地壳内和地壳下地质事件的联系比一般设想要密切得多，一些长达数百或数千公里的成矿带或直径超过50—80公里的椭圆形-环形构造中发生的成矿作用，很难想象它能不依赖壳下带来进行，也很难想象成矿物质来源都集中在地壳薄壳中。控制矿带的分布的断裂无疑已达到上地幔，并且这种断裂也一定会把地幔射气带入地壳，这样，一些延伸很长的矿带，不同地区金属元素地球化学组合的稳定性和造矿矿物组合成分的稳定性也可得到解释，尽管这些矿带穿越不同岩石构造的地区。此外硫、锶、氩、氦等同位素的研究也证实了许多金属成矿物质来源于地幔。

3．宇宙源

宇宙源在成矿物质来源中所占的地位，目前在地学界争论较多，这里所指的宇宙源包括两种类型矿床。

（1）地球形成初始，即有成矿物质形成的矿床。

（2）地球形成和演化中，不断有宇宙物质——陨石坠落到地表，经过分异演化，逐步形成矿床，成为以后地壳形成矿床的一部分。

作者认为，现在已有大量资料证明，不仅在太古代有大量宇宙物质以陨石的形式参加到地球的组成中，（参见第六章第一节金属元素的地球化学地史演化），即使到显生宙，许多地区通过深入研究，也证明有宇宙物质坠落到地表。如1981年10月在美国犹他州召开的“大物体撞击和地球演化”会议中，指出宇宙物质有以下表现：

（1）已在世界五十个以上地区发现有铱异常，主要分布在北半球，如意大利、丹麦、西班牙、美国北部。南半球很少，如新西兰，也发现在大洋深钻孔内，如墨西哥湾（深海钻探第94号孔），此外在晚始新世和渐新统之间，白垩系和老第三系之间地层中世界许多地区都发现有铱异常。

我国在浙江，西藏等地二迭系和三迭系，白垩系和老第三系介限处也发现铱异常，含铱一般在5—10ppb之间。

（2）在世界一些地区发现有显微玻璃陨石的报导，如p.比利，p.格拉斯等在上述地区晚始新世沉积物中发现有显微玻璃陨石。

关于宇宙来源形成的矿床，现亦有报道，如加拿大萨德伯里硫化铜镍矿床，苏联西伯利亚地台诺里尔斯克硫化铜镍矿床，南部非洲的布什维尔德铬矿床等，均有宇宙源物质参加成矿作用。有些学者认为，萨德伯里矿床生成为富硫化物的碰撞熔

融体与来自陨石坑深部的角砾状基性-超基性底辟岩石的混合物（其最大深度可达30公里）。

因此，成矿物质有宇宙源似已无疑，但是宇宙源物质在成矿作用中占有何等位置以及如何正确判断的问题，尚待进一步研究。

4．地幔下的深部来源

这种来源在最近二、三十年来才为人们所认识，并为部分地质学者所承认，例如加拿大的R·博伊尔*（1983）认为大部分硫化物型矿床都与这个来源有关。地幔下的深部来源的成矿物质呈熔融体，溶液或气相状态从深部上升，并沿宽阔断裂进入地壳及沉淀下来。

5．混合源

地质学者早已注意到并为多种手段的研究所证实，在同一成矿期，矿质可能来自两个以上深度不同的带，并且矿质来源可能有不同类型（岩浆型和非岩浆型），或者虽属于同一类型，但却来源于相互隔离的岩浆房。在不同深度单独发育的矿源成矿特征可能有所差异，而不同矿源析出的流体的运移通道邻近时，则导致不同源的矿石矿物在空间相互部分重迭。我国矿床学者近年来也提出“三多”的成矿理论：多成因，多矿质来源、多期次。

众所周知，同一来源的物质形成的矿床一般具有较固定的矿物共生组合，并且在化学成分（包括微量元素组分）和生成顺序上也属于同一种类型。当迭加其它来源的成矿物质时，则表现出来类似的（当数量较少时）、或独立的矿物共生组合（当数量较多时），同位素地球化学的研究已为成矿溶液（熔体）和金属来自多源提供了新的证据。例如南非维特瓦特斯兰

*R.博伊尔为加拿大地质调查局工作者，国际矿床成因协会副主席。

德巨型金、铀矿带的矿化特点表现十分复杂，矿带在古老沉积岩地层中延伸数十公里，聚集有各种硫化物、金和铀的矿化、钴和砷化物浸染体和碳质等组分，因而其成因多年来争论不休，有人认为是古沙矿物质沉积的产物，有人认为是深部（可能为地幔）流体带入铀和其它成矿元素的结果。

探索金属成矿物质来源的前提是研究金属成矿元素，（及其伴生元素）在地球各层圈的分布，也就是要研究地球各层圈的物质组成。数十年来，通过国际广大地质学者的密切协作，一系列国际协作计划的完成或正在进行，如1962—1971年"上地幔及其对地壳发的影响计划"的主要目的在于查明地球上部1000公里厚层圈的基本特征，有五十余国参加；1972—1979年的"地球动力学计划"有四十余国参加，改变了传统的静力学观点，即从静态角度来研究地球结构，认识到地球无时无刻不在演变中，同时研究地球深处运动对地表的影响，从而把两者密切联系起来；现正在执行八十年代开始的，国际地质学会和地科联共同组织的"国际固体地球科学研究规划"，其研究中心为岩石圈的现状，动力学、起源和演化等问题，下设两个研究组，分别研究岩石圈现状、正在发生的作用过程及复原岩石圈过去的历史。"国际固体地球科学规划"的首批成果为大洋地壳剖面的建立，包括以下三部分：

1．现代沉积

2．枕状玄武岩熔岩或其碎块，

3．粗玄岩（岩墙）和与玄武岩喷溢有关的岩墙岩，

4．各种辉长石类岩石，呈块状或条带状，可能相当于剖面的不同层位下伏上地幔的超基性岩。

下面扼要介绍地球各层圈物质组成及元素丰度的研究概况及最新成就。

第二节　地壳的物质组成和元素丰度

地壳为莫霍面以上的暴露地表的外壳，因为地壳的上部可以通过直接观察取样来进行各种地球化学研究，并且各种金属矿产资源均赋存于其中，因此对地壳物质组分的研究历史最久，程度最深，研究也最为深入细致。地壳概念的使用有广义和狭义两种，广义的地壳包括岩石层圈、大气圈、水圈。狭义地壳仅包括岩石圈。*

地壳的厚度因地而异，海洋地壳厚度最小，最薄时可趋近于零；地块厚度最大，如青藏地块的地壳厚度约在70公里左右；并且地壳厚度还存在突变和局部变化，如秘鲁和智利沿海平原和科迪勒拉、安第斯山系。西欧平原、阿尔卑斯山系均存在此现象。地块的厚度也随岩石性质不同而异，一般为2.7—3克／立方厘米，如取地块平均厚度为35公里，则地壳质量占地球质量的0.8%左右。

地壳分为陆地和海洋两大部分，陆地面积149×10^6平方公里，占总面积的29.2%，平均高出海面0.875公里，莫霍面平均位于海面下35.6公里，平均厚度为36.5公里，如取陆地地壳平均密度为2.8克／立方厘米，则质量为15.1×10^{18}克，占地壳总质量的62.9%。海洋面积361×10^6平方公里，占地球总面积70.8%，平均深度3.8公里，海洋下的平均厚度为8.5公里，如平均密度为2.9克／立方厘米，则总质量为8.9×10^{18}克，约占地壳总量的37.1%。

研究地壳的平均化学成分或各种元素在地壳中的丰度，为金属矿床地球化学的基本任务之一，因为地壳成矿金属源为重

*涉及大气圈和水圈的地史演化新进展，考见本书第六章第三节。

要的成矿物质来源，多年来，大量的地质学者和地球化学学者均孜孜不倦地从事于此项工作，研究方法基本上可分为以下五大类型：

一、在全球各地大量取样，分析后得到地壳中元素丰度的平均值

其代表人物为F·W·克拉克（1847—1931）。克拉克以毕生五十余年的精力，从全球采集样品，并作了8500个火成岩的分析，其研究成果分别刊于1—5版《地球化学资料》（Data of Geochemistry）中，该书初版于1908年，五版于1924年，共历时十六年之久。克拉克首次系统地提出地壳中元素丰度表，为了表彰他的贡献，1932年国际地质学会命名地壳的平均化学成分（或地壳元素丰度）为克拉克值。以后又有许多地球化学家进行了大量的研究工作，如I和W诺达克（Noddak）仅对铼一种元素就作了1600个分析，对铼在地壳中的分布作出了贡献。

现将克拉克计算地壳中元素丰度的方法予以简要介绍：

克拉克将大气圈、水圈和岩石圈均包括入地壳的范畴，并认为火成岩（包括正变质岩）质量占95%，而沉积岩（包括副变质岩），质量占5%，其中有4%页岩，0.75%砂岩和0.25%石灰岩。并和华盛顿从8600个岩石分析资料中选择出“优质”的5159个样品作为计算火成岩平均化学成分的基础。首先按地理分布（仅代表大陆，划分为48个地区，分别求出各地区火成岩的平均化学成分；再合并为几个区域计算，最后在此基础上计算整个岩石圈的火成岩平均化学成分，如扣除水分和微量元素计算为100%，则其平均值如21页附表。

此组成与任何常见火成岩均不相当，但介于花岗岩和玄武岩之间，而两者因分布最广，显然和所有火成岩的总和相关

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO
60.18	15.61	3.14	3.88	3.56
CaO	Na_2O	K_2O	TiO_2	P_2O_5
5.17	3.91	3.19	1.06	0.3

联。

岩石圈的平均化学成分按火成岩和沉积岩的质量加权平均求出，地壳的平均化学成分以岩石圈、水圈和大气圈的质量比例加权平均求出。

克拉克计算方法存在以下三个主要问题：

1．分析样品在地理上分布不均是影响丰度精确性的重要因素，表1-1表示采集样品的地理分布

表1-1 克拉克样品的地理分布

地理分布	面积(%)	样品数(%)
亚 洲	31.22	6.05
非 洲	20.05	7.04
北美洲	15.14	33.12
南美洲	12.16	2.67
欧 洲	6.62	38.48
大洋洲	5.59	8.16

由表1-1可知，欧洲和北美洲虽然仅占地球总面积的6.62%和15.14%，却占有样品数的38.48%和33.12%，而亚洲和非洲的样品按比例则严重不足。

2．所取不同岩石类型比例和实际地质分布不一致，常见的岩石类型如花岗岩和玄武岩所取数量不足，而稀有及不常见的岩石又占有过高的比例，这一缺点可能为1924年丰度值中，仅采取新鲜，未蚀变样品的分析结果所弥补。

3．岩石样品分析数量及其真实数量不尽一致。如某种岩

石仅呈岩脉产出，而玄武岩却大面积分布，因此岩石分布面积和样品数有时不呈比例。这缺点可能由于地表出露面积并不代表地下产出体积所弥补。

表1-2为选择部分学者（从1924年克拉克至1978年里夫斯）发表的地壳元素丰度表。

二、元素偶对比法

J·H·L伏格特（vogt）1895—1898年首先发现地壳中性质相似的元素，在一定条件下，其含量常有一定的比例，例如Rb／K、Rb／Sr、Li／Mg、Na／Ca、Fe／Mg、Al／Ca、Mg／Ni、Ni／Co、K／Ba及Zr／Hf等元素均表现以上特征，从而当已知一元素的丰度时，就可根据一定的比值计算出另一元素的丰度。这种方法对于许多微量元素地壳丰度的研究有特殊的意义，如Rb和Cs的丰度就可从K的丰度计算出，Hf的丰度可由Zr的丰度计算等。例如C.V.赫维西（Hevesy）夫妇曾对锆和铪在各种矿物和岩石中的比例关系进行了大量的研究，锆和铪的原子序分别为40和72，由于镧系收缩的原因，使锆和铪表现极强的晶体化学和地球化学相似性，二者的半径几乎相等，二者，的电价相同，在许多矿物中铪常以类质同象存在于锆的矿物中并呈现很狭范围的比例关系，例如在花岗岩中锆和铪常位于2—4∶100或稍大一些的范围，在霞石正长岩石中铪锆的比例为0.5—1.5∶100，因而铪的丰度就可以由锆的丰度计算得到。

三、沉积岩分析的平均值法

V·M·哥德施密特（Goldschmidt，1888—1949）于1901年（当时仅13岁）随其父迁居挪威，在挪威南部约有20万平方公里的古老结晶岩的分布，同时又发育广泛的冰川和冰川后的

表1-2 地壳元素丰度表 （ppm）

原子序数	元素符号	克拉克和华盛顿 (1924)	哥德施米特* (1937)	维诺格拉多夫 (1962)	泰勒 (1964)	别乌斯** (1975)	黎彤 (1965—1985)	里夫斯 (1978)
a	b	c	d	e	f	g	h	i
1	H	8800	—	—	—	1000	1400	1400
2	He	—	—	—	—	6×10^{-6}	6.3×10^{-3}	—
3	Li	40	65	32	20	20	21	18
4	Be	10	6	3.8	2.8	1.5	1.3	1.9
5	B	10	10	12	10	7	13	10
6	C	870	320	230	200	170	2800	200
7	N	300	—	19	20	20	18	15
8	O	466200	466000	470000	464000	460000	460000	464000
9	F	270	800	660	625	600	450	500
10	Ne	—	—	—	—	7.7×10^{-3}	—	—
11	Na	26400	28300	25000	23600	23000	23000	24000

续表1—2

原子序数	元素符号	克拉克和华盛顿 (1924)	哥德施米特* (1937)	维诺格拉多夫 (1964)	泰勒 (1964)	别乌斯* (1975)	黎彤 (1965—1985)	里夫斯 (1978)
a	b	c	d	e	f	g	h	i
12	Mg	19400	20900	18700	23300	24000	28000	23000
13	Al	75100	81300	80500	82300	81000	83000	82000
14	Si	25750	277200	295000	281500	277000	270000	282000
15	P	1200	1200	930	1050	1000	1200	1050
16	S	480	520	470	260	300	400	260
17	Cl	1900	480	170	130	100	280	150
18	Ar	—	—	—	—	2.2×10^{-5}	—	—
19	K	24000	25900	25000	20900	18000	17000	21000
20	Ca	33900	36300	29600	41500	43000	52000	41000
21	Sc	0.x	5	10	22	24	18	20
22	Ti	5800	4400	4500	5700	6900	640	5700

续表1—2

原子序数	元素符号	克拉克和华盛顿 (1924)	哥德施米特* (1937)	维诺格拉多夫 (1962)	泰勒 (1964)	别乌斯* (1975)	黎彤 (1965—1985)	里夫斯 (1978)
a	b	c	d	e	f	g	h	i
23	V	160	150	90	135	190	140	180
24	Cr	330	200	83	100	120	110	71
25	Mn	800	1000	1000	950	900	1300	1000
26	Fe	47000	50000	46500	56300	57000	58000	56000
27	Co	100	40	18	25	34	25	26
28	Ni	180	100	58	75	95	89	75
29	Cu	100	70	47	55	65	63	60
30	Zn	40	80	83	70	87	94	70
31	Ga	$x\times10^{-5}$	15	19	15	17	18	17
32	Ge	$x\times10^{-5}$	7	1.4	1.5	1.3	1.4	1.4
33	As	X	5	1.7	1.8	1.9	2.2	1.9

续表1—2

原子序数	元素符号	克拉克和华盛顿 (1924)	哥德施米特* (1937)	维诺格拉多夫 (1962)	泰勒 (1964)	别乌斯* (1975)	黎彤 (1965)	里夫斯 (1978)
a	b	c	d	e	f	g	h	i
34	Se	0.0x	0.09	0.05	0.05	0.1	0.075	0.1
35	Br	x	2.5	2.1	2.5	2	4.4	0.26
36	Kr	—	—	—	—	4.2×10^{-9}	—	—
37	Rb	x	280	150	90	90	78	125
38	Sr	170	150	340	375	380	480	215
39	Y	—	28.1	29	33	26	24	19
40	Zr	230	220	170	165	130	130	155
41	Nb	—	20	20	20	19	19	12
42	Mo	x	2.3	1.1	1.5	1.3	1.3	2
43	Tc	—	—	—	—	—	—	—
44	Ru	$X\times10^{-5}$	—	—	—	—	0.001	0.0001

续表1—2

原子序数	元素符号	克拉克和华盛顿 (1924)	哥德施米特* (1937)	维诺格多拉夫 (1962)	泰勒 (1964)	别乌斯* (1975)	黎彤 (1965)	里夫斯 (1978)
a	b	c	d	e	f	g	h	i
45	Rh	$x\times10^{-5}$	0.001	—	—	—	0.001	0.005
46	Pd	$x\times10^{-5}$	0.01	0.013	-	$n\times10^{-3}$	0.01	0.01
47	Ag	0.0x	0.02	0.07	0.07	0.09	0.075	0.05
48	Cd	0.x	0.18	0.13	0.2	0.19	0.15	0.18
49	In	$x\times10^{-5}$	0.1	0.25	0.1	0.23	0.1	0.05
50	Sn	x	40	25	2	1.9	1.7	4
51	Sb	0.x	(1)	0.5	0.2	0.6	0.2	0.7
52	Te	0.00x	(0.0018)?	0.001	—	0.0006	0.001	0.01
53	I	0.x	0.3	0.4	0.5	0.6	0.5	0.05
55	Cs	0.00x	3.2	3.7	3	1.4	2	1.3
56	13a	470	430	650	425	390	450	600

续表1—2

原子序数	元素符号	克拉克和华盛顿 (1924)	哥德施米特* (1937)	维诺格多拉夫 (1962)	泰勒 (1964)	别乌斯* (1965)	黎彤 (1965)	里夫斯 (1978)
a	b	c	d	e	f	g	h	i
57	La	—	18.3	29	30	39	25	100
58	Ce	—	41.6	70	60	43	60	96
59	Pr	—	5.53	9	8.2	5.7	5.7	10
60	Nd	—	23.9	37	28	26	24	36
62	Sm	—	6.47	8	6.0	6.7	6.5	7
63	Eu	—	1.06	1.3	1.2	1.2	1	1.2
64	Gd	—	6.36	8	5.4	6.7	6.5	5
65	Tb	—	0.91	4.3	0.9	1.1	1	0.7
66	Dy	—	4.47	5	3.0	4.1	4.6	3
67	Ho	—	1.15	1.7	1.2	1.4	1.3	0.7
68	Er	—	2.47	3.3	2.8	2.7	2.6	0.3

续表1—2

原子序数	元素符号	克拉克和华盛顿 (1924)	哥德施米特* (1937)	维诺格多拉夫 (1962)	泰勒 (1964)	别乌斯* (1965)	黎彤 (1965)	里夫斯 (1978)
a	b	c	d	e	f	g	h	i
69	Tm	—	0.20	0.27	0.48	0.25	0.2	0.3
70	Yb	—	2.66	0.33	3.0	2.7	2.6	2
71	Lu	—	0.75	0.8	0.5	0.8	0.8	0.27
72	Hf	30	4.5	1	3	1.5	2.6	4
73	Ta	—	2.1	2.5	2	1.6	1	1.2
74	W	50	1	1.3	1.5	1.1	1.1	0.4
75	Re	—	0.001	7×10^{-4}		5×10^{-4}	7×10^{-4}	0.005
76	Os	$x\times10^{-4}$	—	—	—	0.001	—	0.0002
77	Ir	$x\times10^{-4}$	0.001	—	—	0.001	2×10^{-4}	0.001
78	Ht	0.00x	0.005	—	—	0.05	—	0.01
79	Au	0.00x	0.001	0.0043	0.004	0.004	0.0017	0.005

续表1-2

原子序数	元素符号	克拉拉和华盛顿 (1924)	哥德施米特* (1937)	维诺格多拉夫 (1962)	泰勒 (1964)	别乌斯* (1965)	黎彤 (1965)	里夫斯 (1978)
a	b	c	d	e	f	g	h	i
80	Hg	0.x	0.5	0.083	0.08	0.089	0.046	0.17
81	Tl	$x\times10^{-4}$	0.3	1	0.45	0.48	0.7	0.7
82	Pb	20	16	16	12.5	12	9	14
83	Bi	0.0X	0.2	0.009	0.17	0.0043	0.008	0.2
84	Po	—	—	—	—	0.001	--	—
88	Ra	$x\times10^{-6}$	—	—	—	—	—	—
90	Th	20	11.5	13	9.6	5.8	7.3	10
91	U	80	4	2.5	2.7	1.7	1.5	2

*( ) 表示沉积物中的数值，？表示数值有疑问。**凡惰性气体丰度均为立方厘米／克。

垆坶*堆积，哥德施密特认为本区的冰川剥蚀作用仅遭受机械分解而极少化学风化作用，因此冰川和冰川后的垆坶堆积就基本由机械粉碎的岩屑组成，它可以代表全区结晶岩的平均化学组成，从而也可以代表占地壳质量的95%的结晶岩组成。哥德施密特也同时考虑到风化作用对组成的影响，如为氧化增多了三价铁的含量，因碳酸钙的淋滤作用降低了钙的含量等，他从垆坶中采取了78个样品，其中68个取自原生沉积带，10个取自次生沉积带，样品经过分析计算后所得到的结果与克拉克、华盛顿（1924）的丰度值非常接近，仅垆坶中的钠和钙偏低。表1-3为挪威垆坶中元素的丰度值并和克拉克所得结果对比。除CaO和Na_2O相差较大外，其他造岩元素数值均很相似，说明其设想基本符合实际。

表1-3　挪威垆坶和克拉克平均丰度值对比表

元　素	挪威			克拉克、华盛顿(1924)
	原生带	次生带	平均值	
SiO_2	58.94	60.82	59.19	59.12
TiO_2	0.79	0.78	0.79	1.05
Al_2O_3	15.87	15.48	15.82	15.34
Fe_2O_3	3.28	4.25	3.41	3.08
FeO	3.69	2.82	3.58	3.80
MnO	0.10	0.12	0.11	0.12
MgO	3.33	3.02	3.30	3.49

*垆坶为一种几乎由等量的粘土、粉沙和沙粒组成的松散混合物，并常含腐殖质和少量砾石。

续表1-3

元　素	挪威			克拉克、华盛顿(1924)
	原生带	次生带	平均值	
CaO	3.19	2.25	3.07	5.08
Nao	2.05	2.90	2.05	3.84
K_2O	3.95	3.83	3.93	3.13
H_2O	3.01	3.10	3.02	1.15
P_2O_5	0.21	0.23	0.22	0.30
SO_3	0.09	0.05	0.08	—
S	0.08	0.03	0.07	0.05
CO_2	0.60	0.18	0.54	0.10

据V·M·哥德施密特（1954）表17.

K.H.魏德波耳（Wedepohl 1971）也指出，在地球历史中暴露在上部地壳的物质化学平均值，当选择得当时，可以从其沉积盖层推演得到，并认为造山带的碎屑物质，因搬运距离短，很少遭受化学蚀变作用，因此可以代表地壳中的元素平均丰度。

四、统计结晶岩中不同岩类以一定比例分布后，计算地壳中元素的丰度。

依照传统的观点，地壳由硅铝层和硅镁层两部分组成，其中结晶岩约占地壳总质量的95%，因此结晶岩的平均化学组成就可以代表元素在地壳中平均丰度；硅铝层和硅镁层的化学成份分别相当于酸性岩和基性岩的成分，因而如采用这两种类型岩石的分析资料，同时考虑硅铝层和硅镁层在地壳中所占比

例，即可计算出地壳的平均化学成份。例如国内地质工作者引用较多的维诺格拉多夫（1962）的元素丰度值，就采用酸性岩和基性岩为2∶1的比值，而S.R.泰勒（Taylor，1964）估计大陆地壳花岗岩和玄武岩的比值为1∶1，并计算得到他的一套元素丰度值。R.D.里夫斯(Reeves)和R.R.布鲁克斯(Brooks)以美国地质调查所两个岩石标准样本G-1和W-1，分别代表花岗岩和玄武岩，并仍以1∶1比例求得地壳元素丰度平均值，其结果除少数元素外，和泰勒的丰度值相仿佛。A.A别乌斯（Беус 1973）则假定花岗岩层与玄武岩的比值为1∶2为计算的标准*。

表1-2中列举了以上诸人的丰度值以资对比，对比后，在部分造岩元素丰度值产生较大的误差，如Na和K误差在20%以上，Si和Fe误差在10%左右，而Ti达30%；微量元素也有较系统的误差，亲酸性岩石的元素如Rb、Sr、Zr等在别乌斯丰度表中系统偏小，而亲基性岩石元素如Cr、Ni、Co等相反，出现系统偏大的趋势。

五、分区（分岩类）计算地壳元素丰度

以上各种地壳元素丰度的计算均未考虑地壳不同区域表现的特点，因此都是比较粗略的。从1955年开始，波特瓦尔特首先以莫霍面为地壳的下限，将整个地壳分为四区：深洋区、浅洋区、地盾区和褶皱带区。先分别计算各区的平均化学成份，再用加权平均的方法求出地壳的平均化学成分。

我国地球化学学者黎彤、饶纪龙（1965）首创“分区和分岩类综合计算法”，他们在波得瓦尔特分区基础上，进一步将整个地壳划分为以下各区：

---

* 别乌斯将海洋地壳也包括在内，而维诺格拉多夫和泰勒则仅考虑大陆地壳。

1．陆地地壳　又分为地盾区、褶皱区，火山岛屿三区。

2．海洋地壳　分为深洋区和浅洋区（包括大陆斜坡和岩棚）。

在分区的基础上，又分别考虑各区中各类岩石的分布量，例如陆地地壳各区岩石的垂直分布的厚度如下表：

表1-4　陆地地壳各分区岩石垂直分布厚度表(km)

岩石类型＼分区	地盾区	褶皱区	火山岛屿	密度(g/cm³)
沉积岩(包括少量火山岩)	0.5	3	—	2.7
酸性岩	22	24.5	—	2.75
中性岩	2.75	2.75	4	2.85
基性岩	10.5	8	10.5	3.0
合　计	37.75	38.25	14.5	

从而计算出在陆地地壳中地盾占43.8%，褶皱区占18.8%，火山岛屿占0.3%，海洋地壳亦作类似处理，共计算74种元素的丰度，见表1-5

表1-5　地壳不同部位和岩石圈的元素丰度表　（单位：克/吨）

原子序数	元素	海洋地壳	陆地地壳	地　壳	岩石圈●
1	H*			1400	900
2	H_2*			1.6×10^{-5}	4.6×10^{-6}
3	Li	20	22	21	7.4

续表1-5

原子序数	元素	海洋地壳	陆地地壳	地　壳	岩石圈*
4	Be	0.83	1.5	1.8	0.4
5	B	17	10	11	4.1
6	C	5500	1200	2800	630
7	N	17	19	18	12
8	O	450000	460000	466000	470000
9	F	420	470	450	170
11	Na	20000	25000	23600	12000
12	Mg	39000	21000	28000	1.7×10^{-3}
13	Al	84000	83000	83000	30900
14	Si	230000	290000	270000	210000
15	P	1400	1200	1200	650
16	S	520	330	400	200
17	Cl	580	100	280	96
19	K	11000	20000	17000	5000
20	Ca	71000	41000	52000	28000
21	Sc	19	17	18	11
22	Ti	8100	5300	6400	3200
23	V	170	120	140	91
24	Cr	160	77	110	1300
25	Mn	1800	1000	1300	1500

续表1—5

原子序数	元素	海洋地壳	陆地地壳	地　壳	岩石圈*
26	Fe	75000	48000	58000	88000
27	Co	37	18	25	130
28	Ni	140	61	89	1200
29	Cu	85	50	63	44
30	Zn	120	81	94	66
31	Ga	18	18	18	8.7
32	Ge	1.4	1.4	1.4	1.2
33	As	3.0	1.7	22	1.1
34	Se	0.1	0.059	0.075	0.05
35	Br	5.0	4.0	4.4	1.7
37	Rb	58	90	78	17
38	Sr	500	470	480	190
39	Y	19	27	24	9
40	Zr	120	140	130	65
41	Nb	18	20	19	8.5
42	Mo	1.5	1.1	1.3	0.7
44	Ru*				0.08
45	Rb*				0.02
46	Pd	0.014	0.0084	0.01	0.07

续表1—5

原子序数	元素	海洋地壳	陆地地壳	地　壳	岩石圈*
47	Ag	0.091	0.065	0.075	0.06
48	Cd	0.16	0.15	0.15	0.1
49	In	0.19	0.11	0.14	0.07
50	Sn	1.9	1.6	1.7	1.0
51	Sb	0.91	0.45	0.62	0.2
52	Te	0.00088	0.00036	0.00055	9.1×10^{-4}
53	I	0.63	0.51	0.56	0.2
55	Cs	1.2	1.6	1.4	0.5
56	Ba	370	400	390	140
57	La	33	39	39	7.8
58	Ce	19	57	43	9.3
59	Pr	4.5	6.5	5.7	1.9
60	Nd	21	28	26	9
62	Sm	5.5	7.6	6.7	2.3
63	Eu	1.0	1.2	1.2	0.5
64	Gd	5.5	7.6	6.7	2.3
65	Tb	0.92	1.2	1.1	0.4
66	Dy	2.8	5.0	4.1	1.2
67	Ho	1.1	1.5	1.4	0.4
68	Er	2.1	3.0	2.7	0.9

续表1—5

原子序数	元素	海洋地壳	陆地地壳	地　壳	岩石圈*
69	Tm	0.21	0.28	0.25	0.08
70	Yb	2.1	3.0	2.7	0.9
71	Lu	0.65	0.93	0.82	0.4
72	Hf	1.0	1.8	1.5	0.5
73	Ta	0.43	2.3	1.6	0.4
74	W	0.94	1.2	1.1	0.5
75	Re	0.00053	0.00042	0.00047	0.00061
76	Os*				0.04
77	Ir*				0.04
78	Pt	0.075	0.028	0.016	0.18
79	Au	0.0035	0.0035	0.0035	0.0047
80	Hg	0.11	0.08	0.089	0.03
81	Tl	0.34	0.56	0.48	0.14
82	Pb	10	13	12	4.1
83	Bi	0.0066	0.0029	0.0043	0.0028
84	Po	0.0014	0.00082	0.001	—
90	Th	4.2	6.8	5.8	1.8
92	U	1.0	2.2	1.7	0.45
质量	%	37.1	62.9	100.0	

*据黎彤，饶纪龙（1965）并参照黎彤（1985）数据补充和修改

黎彤于1985年又对岩石圈的结构和成份在新的资料基础上进行研究。这里应首先指出过去对于岩石圈的概念的认识是不一致的。例如V.M.哥德施密特发表的岩石圈元素丰度，实际指的是深度为16公里的狭义地壳。因此，他所求得的岩石圈元素丰度计算值，只近似于大陆地壳的元素丰度。现在的岩石圈新概念是指跨越地壳和上地幔的固态岩石层壳，它位于软流圈之上。岩石圈的厚度在地球的不同构造位置变化很大，在洋脊处厚度接近于零；在大陆下最厚可达140公里以上，全球岩石圈的平均厚度约为77公里。岩石圈又可分为两部分：上岩石圈（在莫霍面以上）和下岩石圈（幔岩层）。

上岩石圈的上部为沉积岩，下部为基底层，大陆上沉积岩厚度平均约2.3公里，主要由页岩组成，其次为灰岩和砂岩。大洋盆地上的沉积层，平均厚度为0.6公里，主要由钙质软泥组成，其次为硅质和铁质软泥。大陆沉积层下的基底层，由硅铝层和硅镁层组成，但此双层结构在活动带表现不明显，在稳定地块上硅铝层平均厚度约为16.8公里，大致相当于花岗闪长岩的成分；硅镁层介于康腊介面和莫霍介面之间，平均厚度为8.9公里，一般推断由辉长岩组成，但K.C.康迪（Condie，1976）提出由麻粒岩组成。大洋沉积层下的基底由玄武岩组成，平均厚度5.8公里 整个基底层平均厚度15.4公里。

黎彤采用岩石圈结构层的质量加权平均法对元素丰度进行了计算，其中上岩石圈的沉积层采用黎彤1965年计算地壳丰度时的沉积岩化学成分；基底层采用结晶岩的平均化学成分；下岩石圈采用林乌德的地幔岩化学成分。并以沉积层占岩石圈总质量的1.4%。基底层占18%和幔岩层占80.8%加权平均计算得到岩石圈的平均化学成分，见表1-5。

综上所述，近一世纪以来，为了取得地壳（岩石圈）中元

素的平均丰度，全世界数以百计的学者运用多种研究手段和方法，得到许多系统的地壳元素丰度表。为了对比这些丰度表的精确程度，G.J.S.戈维特（1983）收集36个从克拉克（1916）到R.D.里夫斯（Reeves1978）不同人次，用不同方法得到的元素丰度值，并从有关丰度值中分别用每一种元素的“最高值／最低值×100”来表示其变化范围，以说明不同学者丰度值的相差程度，见表1-6。

表1-6　元素在地壳中丰度估计值变化范围
（最高值／最低值×100%）表

变化范围(%)	元　　素
>3000	Ne、Ar、Br、Nb、Ru、Cd、Sn、I、Hf、W、Os、Pf、Tl、Bi、Po、U
2500—2999	N、Te
2000—2499	C、Cl、Yb
1500—1999	B、Ca、Se、Mo、La、Mg
1100—1499	H、Ta
1050—1099	
1000—1049	Mn、Rb、Cs、Ir
950—999	
900—949	
850—899	Ni
800—849	Co
750—799	Be
700—749	Eu、Cu

续表1-6

变化范围(%)	元　　素
650—699	Sb
600—649	Tb、Lu
550—599	Pd、Ba
500—549	Zn、Ag、Zn、Tm、Au、Ge
450—499	S、Cr
400—449	Sc
350—399	Li、V、Ca、Rb、Ti
300—349	Sr、Mg、Zr、Ce、Th
250—299	Dy、Ho、Y、Er、P、As、F
200—249	Gd、Re、Ra、K、Fe、Nd、Pr
150—199	Pb、Na
100—149	O、Al、Si、Sm、Pa

据戈维特(1983)表A-Ⅰ。

由表1-6可看到现有多数元素地壳丰度值的知识掌握不够，并且元素丰度值愈小，丰度值间的偏离程度就愈大。一般丰度值高的元素均具有高的吻合度，如O、Al、Si、Na、K、Fe、Mg、Ca、Ti等元素，而吻合度最低的元素包括以下几类：

1．惰气　现有丰度表多缺乏惰气在地壳中的丰度值，并且在稀少的数值中，变化范围大达3000者就有Ne、Ar等元素。

2．铂族元素。

3．分散元素　如Cd、Hf、Tl、Se、Rb、Cs等，其变化

范围均在1000以上。

此外，在多种地质作用占据极重要位置氢，吻合度也很低。但是在吻合度低的元素中最值得重视还有一些常见的重要成矿元素，如W、Sn、Bi、U、Mo、Hg等元素。现以W、Sn为例来进一步说明之。钨的最低值为里夫斯（1978）的0.4ppm，其高值为费尔斯曼（1933—1939）的76ppm，相差达三个数量级；锡的最低值为黎彤（1963）的1.6ppm，最高值为费尔斯曼（1933—1939）的80ppm，相差50倍，由此可以说明地壳（岩石圈）元素丰度的研究工作并未终结。在已发表的若干数值中，还有一些丰度值以地壳元素丰度值相当于火成岩的平均丰度来计算，而视沉积岩和变质岩为火成岩的衍生物。从金属矿床地球化学观点看来，不仅大陆地壳深部和海洋地壳的元素丰度，伴随大量新资料的积累，尚待不断补充与修正；即使大陆地壳上部元素丰度的区域变化特点及其规律性，虽直接对预测矿床分布和环境地球化学有深远的意义，也还有待深入研究。作者认为我国已全面开展的1／20万地球化学扫面工作，和全世界的区域地球化学研究工作，必将对此作出巨大贡献。

在用地震波对大陆地壳探测研究中，发现稳定地块和活动带的地壳结构不同，稳定地块具有明显的双层地壳结构，其间以康腊介面分隔。例如加拿大地盾，蒙古地块，华南地块，塔里木地块等，地震波层次清晰，表现地壳内部分异程度完好，上下地壳厚度，加拿大地盾上地壳厚均15公里，下地壳厚约25公里，蒙古地块上地壳厚约22公里，地壳总厚度为东薄西厚，变化于42—46公里之间。

K.E.伊德(Eade)和W.F.法里（Fahrig 1971、1973）及D.M.肖（Shaw1976）等分别对加拿大地盾上、下地壳的

元素丰度进行了研究，S.R.泰勒（Taylor 1979）收集了一些人的研究成果，将主要元素在上、下地壳的丰度列于表1-7。

表1-7

元　素	上部地壳	下部地壳
SiO_2	66.0	54.0
TiO	0.6	0.9
Al_2O_3	16.0	19.0
FeO*	4.5	9.0
MgO	2.3	4.1
CaO	3.5	9.5
Na O	3.8	3.4
K_2O	3.3	0.6

*为高价和低价铁之和并换算为FeO。据Taylor(1979)

此外，微量元素的丰度变化更大，总的趋势是不相容元素在地壳富集，如Rb在上地壳为110ppm，下地壳仅20ppm；Zr上地壳为240ppm，下地壳为30ppm。而亲铁元素则有相反的变化趋势，如在上地壳，Cr和Ni分别为35和13ppm，而下地壳为65和23ppm。

第三节　地幔的物质组成和元素丰度

一、地幔的基本性质

地幔位于莫霍面和古腾别格（Gutenberg）面之间，厚度约2883公里，体积约899×10^{9}立方公里，平均密度为5.4克／立方厘米，质量为40.75×10^{26}克，占地球总质量的68.1%。因此地幔无论从质量，体积来看均为地球的最大壳层，为地球的主要部分。地幔一般又分为以下三部分：

1. 上地幔　深度约从35—300和400公里，密度为3.32—3.65克／立方厘米，温度约在1000—1600℃之间，和下伏过渡层以二级介面（B（Byerly）介面）相隔。上地幔又可进一步分为以下三层

（1）上地幔表面，B′层，深度约从地表底部至80公里。

（2）上地幔低速层、B″层，深度约从80—220公里。

（3）上地幔均匀层，B″′层，深度约从220—400公里。

上地幔低速层以上至地表为岩石圈。岩石圈是由岩石构成的层圈，下界为软流圈顶部(相当于上地幔均匀层)，岩石圈的厚度变化很大，在洋脊处，其厚度接近于零；在大陆下，则可达140公里以上，平均厚度为77公里，跨越地壳和地幔。

2．过渡层　深度约从400—1000公里；密度为3.65—4.68克／立方厘米，和下地幔以二级界面R（Reppetti）界面相隔。

3．下地幔　深度约自1000—2900公里，密度为4.68—5.69克／立方厘米，温度约在5000—6500℃之间，占地球总质量约41%。与下伏外地核以G（Gutenbeurg)界面相隔。

据现代的研究，M-界面和G-界面可能都不是一个连续的平滑界面，而是有间断的，也可能出现复杂起伏的界面。由于地壳厚度的突然变化和局部变化，使地幔的出现深度即使在大陆部分也不一致。因为地幔源是成矿物质的重要来源，因此某些金属矿产的区域性分布可能也与之有关。

二、上地幔的物质组成和元素丰度

对于地幔的物质组成除了上地幔以外，现今的了解还是很有限的。对于上地幔的物质组成和元素丰度的研究，不仅有巨大的理论意义，而且直接和地壳中分布的许多火成岩及矿产有关，因此研究最为细致，国际的“上地幔及其对地壳发展的影响计划”和“地球动力学计划”曾组织了大量地质学家进行研究，并出版了大量的资料。例如从五十年代末，六十年代初开始至今，全球从玄武岩和金伯利岩中发现大量的超镁铁岩包

体，大部分学者都认为它们就是伴随玄武岩和金伯利岩喷出地表时挟带上来的地幔残余物，因而它们能为我们提供许多关于上地幔物质组成和元素丰度的第一手资料。我国从七十年代后期至今，北从东北黑龙江，南至海南岛的许多新生代的玄武岩中发现许多超镁铁岩包体，并且进行了矿物学、岩石结构、构造、岩石化学，地球化学等学科的研究。

玄武岩中的超镁铁岩包体的性质，现有两种观点：其一为同生假说，即认为玄武岩中的二辉橄榄岩等包体为中等或高压下形成的，为和玄武岩浆同源的堆积物，因此不能代表上地幔物质。持此说者有：O、哈拉（Hara1963、1968）、F.A.费莱（Frey）（1974）、B.A.库托林（Кутолин）（1972）等；另一为偶然性假说，即伴随玄武岩浆（一般多为早期，碱性系列玄武岩浆）上升时，岩浆挟裹地幔物质部分熔融的残余上升喷出地表，大量地质学者通过对包体进行矿物、岩石、岩石化学、地球化学和高温高压模拟实验研究后，认为有以下证据可以说明此成因：

1。岩浆物质可从包体物质部分熔融得到。

2。包体为地幔物质分出的熔融部分——岩浆的残余物，

3。部分包体可能并未和玄武岩浆的来源有直接的联系，而仅为深部地壳和上地幔圈中较早形成的地质堆积物，

4。高温高压模拟实验得到的玄武岩的热力学数据，说明基性岩浆似与一些固相物质处于平衡状态有关，而不论此包体的来源和构造位置如何（如G.M.Pisa1976）。

现将上地幔岩石和化学组成特征归纳于下：

1。岩石类型　主要有以下三类：

（1）橄榄岩

上地幔捕虏体最普遍的类型是含橄榄石大于50%的岩石，

又可分为以下两类：

（a）二辉橄榄岩

由镁橄榄石、顽火辉石、铬透辉石，镁铝榴石和铬（铝）尖晶石等组成。石榴石，铬尖晶石、单斜辉石和斜方辉石的含量变化很大，在一些含铝少的样品中可能不存在石榴石。矿物成分平均为：橄榄石65%，斜方和单斜辉石各16%，石榴石约10%。岩石结构以粗晶变晶结构最普遍，但也常出现明显的流状（fluidal）结构，形成明显的矿物条带，这种流状结构的形成有的学者如H.O.A.梅耶（Meyer1977）认为恰和地幔中运动的强压力有关，有时甚至有变形结构。世界各地新生代碱性玄武岩中常见的地幔岩捕虏体主要是尖晶石二辉橄榄岩。J.G.莫尔帕斯（1975）认为它反映深度约60公里未亏损地幔底辟上升的产物，而方辉橄榄岩则可能代表部分熔融亏损地幔物质。

各地采集的二辉橄榄岩有时在矿物组成上变化很大，可能代表上地幔在不同地区化学组成和物理化学条件的差异。例如镁铝石榴石据J.B.唐森（Dawson）和W.E.斯梯芬斯（Srepens）（1975，1977）的研究就有十二种之多，如钛镁铝榴石，高钛镁铝榴石、铬镁铝榴石、钛钙铬镁铝榴石等；斜方辉石也发现五种，如顽火辉石，铬铝辉石、钠钙辉石、钛辉石、高钛古铜辉石；单斜辉石发现十种，如次钙透辉石、透辉石、钛铬透辉石、铬透辉石、透铬辉石等。

（b）方辉橄榄岩（Harzburgite）

主要由斜方辉石和橄榄石组成的橄榄岩，几乎不含透辉石和普通辉石。如前所述，斜方辉石也有多种类型，结构特点和二辉橄榄岩相似。

（2）辉石岩

辉石岩含橄榄石少于50%，其主要矿物为斜方辉石和单斜

辉石，有时有石榴石，最普遍的副矿物是富铬尖晶石。有时橄榄辉石岩矿物组成和石榴石二辉橄榄岩相似，故可看作石榴石二辉橄榄岩的一种变种。

（3）榴辉岩

榴辉岩捕虏体在玄武岩和金伯利岩中分布有较大差异，在大多数金伯利岩中榴辉岩捕虏体仅占很小比例。榴辉岩主要由镁铝-铁铝-钙铝石榴石和透辉-硬玉(绿辉石)质单斜辉石组成。榴辉岩随副矿物不同又可分为各种类型：如尖晶石榴辉岩，刚玉榴辉岩、柯石英榴辉岩、碳质榴辉岩(含金刚石和石墨)等，榴辉岩在化学组成上和某些玄武岩变种相当。

2．化学组成

在成矿物质的来源一节中已指出，地幔是许多金属矿床成矿的重要物质来源：如铁、铬、钴等铁族元素，金和铂族元素等。许多学者分别基于不同的假设并采取了不同的方法对地幔的化学成分开展了多年的不懈研究，取得大量资料。他们的研究大致分为以下三种类型：

（1）地幔岩模型法

前已指出格林和林乌德早在1966年提出地幔岩模式，黎彤（1976）根据地幔岩模式，并以R-界面作为上下地幔的分界，按照橄榄岩和玄武岩为3∶1的比例，采用罗斯勒(1965)的超基性岩和基性岩的平均元素含量资料，对上、下地幔八十余种元素的丰度值进行了计算，其数值见表1-8地幔元素丰度表。

（2）地幔包裹体成分计算法

本法主要依据玄武岩（金伯利岩）喷发时，将其本未受变质作用影响的地幔物质作为包裹体带到地表。在各类型包裹体中使我们最感兴趣的是尖晶石——二辉橄榄岩，它代表深达70公里左右的上地幔物质。显然，当玄武岩浆上升途中，常伴有

喷发前后通过各种作用导致的混染作用。一般耐火元素如Al、Mg、Ca、Sc、Yb等，相对为相容元素，因此进入地壳的比例大概不超出10%，所以当地幔包体含Ca／Al、Al/Sc或Al/Yb比值大于Cl*值的10%时，则不能代表初始地幔物质。D.L.安德森（Anderson1983）用五种组分计算地幔组成：超镁铁岩32.6%，地壳0.56%，大洋中脊玄武岩（MORB）6.7%，金伯利岩0.11%和斜方辉石59.8%的化学组成，加权计算地幔的平均组成。H·万克（Wänke1984）等则直接用上地幔包体——尖晶石二辉橄榄岩的组成及地壳的组成加权平均，得到上地幔的化学组成，下地幔组成虽与上地幔不同，但在耐火元素和相容元素含量上，则似无很大差别。

（3）用稀土模式恢复原始地幔的化学组成

孙贤钵（1982）认为地幔在幔-壳分离之后，仍经过多次分离和分异作用，导致某些元素亏损，但从18亿年以后，初始地幔组成基本下不再发生变化。因此他试图用稀土模式来恢复初始地幔的化学成分，而初始地幔组成应包括地核形成后，未经分离的地幔物质；或相当于整个地球的组成减去地核物质；也相当于地幔组成加上地壳的组成，因地壳是地幔分异的产物。例如地幔中的铁、镍、硫等元素，就随不同的地史时代，其丰度值有显著变化。

表1-8将黎彤（1976）、安德森（1983）、万克等（1984）、孙贤钵（1982）按不同方法得到的地幔平均化学组成分别列出，当对比有关学者的数值之后，可以看到他们虽采用不同方法，但得到的数值对高丰度元素而言，差异不大，如Mg、Al、Si、Ca、Fe、Cr、Mn等，但对以下元素则有相当大的差异：

*Cl为1型碳质球粒陨石。

表1-8 地幔元素丰度表

原子序数	元素	地幔					初始地幔
		黎形(1976)		安德松(1983)		万克等	孙贤钵
		上	下	上	下	(1984)	(1982)
1	H	1400	780	—	—	—	—
2	He	1.7×10^{-6}	1.7×10^{-6}	—	—	—	—
3	Li	4.1	0.5	3.49	1.5	—	1.4
4	Be	0.2	0.2	—	—	—	—
5	B	2	1	—	—	—	—
6	C	100	—	—	—	—	—
7	N	10	6	—	—	—	—
8	O	4.3×10^{5}	4.2×10^{5}	—	—	—	—
9	F	170	100	91	1	16.3	26
10	Ne	1.1×10^{-5}	1.1×10^{-5}	—	—	—	—

续表1—8

原子序数	元素	地幔					初始地幔
		黎　彤（1976）		安德松（1983）		万克等	孙贤钵
		上	下	上	下	（1984）	（1982）
11	Na	9100	5700	6004	359	2745*	2890
12	Mg	2.1×10^{-4}	2.6×10^{5}	1.867×10^{5}	2.131×10^{5}	2.2×10^{5}	2.29×10^{5}
13	Al	25000	4500	365000	13300	2.17×10^{4}	2.28×10^{4}
14	Si	2.0×10^{5}	1.9×10^{5}	2.22×10^{5}	2.218×10^{5}	2.131×10^{5}	2.08×10^{5}
15	P	530	170	170	906	—	92
16	S	150	100	158	11900	—	350—1000
17	Cl	50	50	27	0.07	—	21—38
18	Ar	0.02	0.01	—	—	—	—
19	K	2300	300	476	14	—	230
20	Ca	22000	7000	38900	14800	25000	25000
21	Sc	10	5	22	13	—	—

续表1—8

原子序数	元素	地幔				初始地幔	
		黎彤（1976）		安德松（1983）		万克等	孙贤钵
		上	下	上	下	（1984）	（1982）
22	Ti	2500	300	2158	830	1320	1300
23	V	80	40	110	63	82	87
24	Cr	1600	2000	1969	2500	3010	3000
25	Mn	1600	1500	1029	1010	1016	1100
26	Fe	9.5×10^4	9.8×10^4	6.18×10^4	6.08×10^4	5.86×10^4	—
27	Co	160	200	91	105	105	110
28	Ni	1500	2000	1610	2110	2108	2000
29	Cu	40	20	31	28	28.2	30
30	Zn	60	30	63	23	48	56
31	Ga	6.5	2	7	3	3.7	4.5—5.0
32	Ge	1.1	1	1.2	1.1	1.31	—

续表1—8

原子序数	元素	地壳 黎彤（1976） 上	地壳 黎彤（1976） 下	地幔 安德松（1983） 上	地幔 安德松（1983） 下	地幔 万克等（1984）	初始地幔 孙贤钵（1984）
33	As	0.9	0.5	—	—	0.14	—
34	Se	0.05	0.05	0.05	0.01	0.0125	—
35	Br	1.1	0.5	1.19	0.05	0.015	0.06—0.09
36	Kr	1.0×10^{-6}	2.0×10^{-6}	—	—	—	—
37	Rb	2.6	2	—	—	0.276	—
38	Sr	120	10	43.3	5.2	26	—
39	Y	5	0.5	9.28	0.70	—	—
40	Zr	50	30	27	6	—	—
41	Nb	6	1	2.03	0.52	—	—
42	Mo	0.6	0.2	—	—	—	—
44	Ru	0.1	0.1	—	—	—	—

续表1—8

原子序数	元素	地壳				初始地幔	
		黎彤（1976）		安德松（1983）		万克等（1981）	孙贤钢（1982）
		上	下	上	下		
45	Rb	0.02	0.02	—	—	—	—
46	Pd	0.09	0.12	—	—	—	—
47	Ag	0.06	0.05	0.01	0.00	0.00251	0.0005—0.001
48	Cd	0.08	0.05	0.05	0.01	0.0255	—
49	In	0.06	0.01	0.02	0.03	0.0181	0.01—0.015
50	Sn	0.8	0.5	0.79	0.52	—	—
51	Sb	0.1	0.1	—	—	0.00415	0.003—0.006
52	Te	0.001	0.001	—	—	0.0199	—
53	I	0.1	0.01	—	—	0.0042	—
54	Xe	1.8×10^{-7}	2.5×10^{-7}	—	—	—	—
55	Cs	0.3	0.1	0.05	0.03	0.00144	0.008—0.017

续表1—8

原子序数	元素	地幔					初始地幔
		黎彤（1976）		安德松（1983）		万克等	孙贤钵
		上	下	上	下	（1984）	（1982）
56	Ba	10	1	13	1.72	2.4	—
57	La	0.7	0.4	1.63	0.12	0.35*	—
58	Ce	1.1	0.7	3.90	0.34	1.41	—
59	Pr	1	0.1	—	—	—	—
60	Nd	5	0.8	2.88	0.23	1.28	—
62	Sm	1.3	0.3	0.92	0.07	0.49*	—
63	Eu	0.3	0.01	0.362	0.03	0.18*	—
64	Gd	1.2	0.6	—	—	0.69*	—
65	Tb	0.2	0.07	0.241	0.02	0.12*	—
66	Dy	0.5	0.05	—	—	0.73	—
67	Ho	0.2	0.1	—	—	0.17	—

续表1—8

原子序数	元素	地 黎彤（1976） 上	黎彤（1976） 下	安德松（1983） 上	安德松（1983） 下	四 [illegible] 等（1984）	江 [illegible] 铼（1982）
68	Er	0.5	0.3	—	—	0.11	
69	Tm	0.05	0.05	—	—	—	—
70	Yb	0.5	0.3	0.88	0.09	0.17	—
71	Zu	0.15	0.05	0.144	0.02	0.071	
72	Hf	0.3	0.1	0.66	0.20	0.26	—
73	Ta	0.1	0.01	0.11	0.004	0.0126	—
74	W	0.3	0.1	—	—	0.0164	—
75	Re	0.007	0.007	0.00045	0.00010	0.00023	—
76	Or	0.05	0.05	2.43	3.10	0.0031	—
77	Ir	0.05	0.05	0.00243	0.00320	0.00028	—
78	Pf	0.2	0.2	—	—	—	—

续表1—8

原子序数	元素	地幔（黎彤，1976）		地幔（安德松，1983）		地幔（万宜等，1984）	初始地幔（Ringwood，1982）
		上	下	上	下		
79	Au	0.005	0.005	0.00053	0.00049	0.00050	—
80	Hg	0.01	0.01	—	—	-	-
81	Tl	0.06	0.01	0.02×10^{-3}	0.01	-	0.001—0.005
82	Pb	2.1	0.1	0.22	0.03	-	0.150
83	Bi	0.0025	0.001	0.009	0.0007		0.001—0.004
90	Th	0.75	0.005	0.224	0.014	-	-
92	U	0.13	0.003	0.057	0.004	0.0222	-

•表示地幔包体丰度可能不代表地幔丰度。

(a) 挥发性组分，如F、Cl、S、P、I等。

(b) 某些稀有分散元素，如Cd、In、Cs、Sb、Re、W等。

(c) 贵金属元素，如Ag和Pt族元素中的Os、Ir等。

综上所述，现有关于地幔的化学组成的知识，除少数高丰度元素外，许多挥发性元素、稀有分散元素和贵金属元素，既使考虑到地幔不均一的因素，其平均丰度值尚待进一步获取资料，深入研究。

以地幔的平均化学组成和地壳(岩石圈)对比，表现有以下特征：

(1) 地幔SiO_2含量较地壳显著降低，平均<45%，而MgO含量则显著增高，平均达到或超过40%；

(2) 铁-铂族元素在地幔中有明显增高趋势，并一般随着丰度降低，其增高趋势就愈明显，但钛和钒为例外。

(3) 挥发性组分的丰度值从地壳—上地幔—下地幔有明显降低的趋势。

三、我国学者对地幔超镁铁岩捕虏体的研究

我国自七十年代后期，从东北、华北、华中直至海南岛许多地区的新生代玄武岩流中均发现许多超镁铁岩捕虏体。它们一般产于碱性玄武岩中，采用研究方法包括矿物学，结构、构造，岩石学，岩石化学、微量元素及稀土分配等多种，现以研究最深入的河北汉诺坝玄武岩为例说明之。

汉诺坝玄武岩包括广义和狭义二者（冯家麟，1982），广义的汉诺坝玄武岩集中分布于蒙辽冀接壤的和蒙晋冀接壤的东西两个地区，面积约18000平方公里，狭义的汉诺坝玄武岩分布于张家口以北，位于崇义和尚义之间约1700平方公里。现仅介绍狭义的汉诺坝玄武岩（以后简称汉诺坝玄武岩）中的超镁

铁岩包体。

汉诺坝玄武岩位于内蒙地轴南缘，受近东西向的赤峰—围场—康保和建平—承德—张家口断裂控制，玄武岩包括第三纪早期玄武岩、中新世玄武岩和上新世玄武岩，但以中新世玄武岩为主，基本属于裂隙式溢流型火山活动。汉诺坝玄武岩包括有碱性系列玄武岩和拉斑系列玄武岩，前者一般均含有一定数量的深源捕虏体，已发现有十五种深源包体，深源捕虏晶和高压巨晶体产于岩被、岩流、火山锥、岩筒、岩墙中。碱性玄武岩包体大小不等，形状各异，圆度也不等，最大者可达600×450立方厘米，小者仅数毫米，甚至肢解为单粒捕虏晶，多呈次园状或次棱角状，成分以尖晶石二辉橄榄岩为主，也发现代表较大压力下形成的石榴石二辉橄榄岩包体和含富水分的金云母尖晶石二辉橄榄岩包体*。

包体的组构特殊，与阿尔卑斯型超镁铁岩相比，常见结构有原生粒状结构、重结晶粒状结构，斑状结构、反应边结构，次变边结构、出熔结构和扭折带（高温塑性流动受应力影响，晶体内部产生滑移而形成扭折带）。常见构造以块状构造较普遍，其它有条带状构造，似片麻构造和环带构造（尖晶石二辉橄榄岩球边部辉石相对富集，而中心则镁橄榄石相对增加）。

包体形成的物理化学条件，据冯家麟（1980，1982）用多种方法计算为：包体形成温度约为975—1266℃，平均为1100℃左右，形成压力则不尽相同，橄榄岩类为13.6—21.86千巴*，

*从伯林等（1982）将汉诺坝玄武岩中超镁铁质包体分为绿色（组Ⅰ）和黑色（组Ⅱ）二类，其中组Ⅰ远较组Ⅱ为多，组Ⅱ包体以尖晶石二辉橄榄岩为主，偶见石榴石橄榄岩。

*张德全（1981）研究认为汉诺坝玄武岩中包体的单斜辉石巨晶形成压力在10—20千巴之间，斜长石巨晶稍低，约小于12—15千巴。

（相当于45--72公里深度），根据本区莫霍面约为40公里左右的资料，显然本区深源包体来自上地幔。表1-9为汉诺坝碱性玄

表1-9　汉诺坝碱性玄武岩中包体成份一览表

岩石类型	岩石或矿物名称	含量（%）
包体	铬尖晶石二辉橄榄岩	<1
	铬尖晶石辉橄岩	
	铬尖晶石杆长岩	92
	杆长石二辉岩	
	铬尖晶石杆辉岩	
	石榴石二辉杆长岩、二辉杆长石榴辉岩	
	石榴辉岩	<0.05
	金云母尖晶石二辉杆长岩	<0.05
	辉石岩类 含杆长石岩，斜辉岩、二辉岩	
	透辉岩	2±
	辉长岩类 暗色紫苏辉长岩、紫苏辉长岩	
	浅色紫苏辉长岩	<0.5
	含辉斜长岩、斜长岩	<0.1
包体矿物晶岩	玻璃状普通辉石	<1
	歪长石	<1
	含钛磁铁矿	<0.05
	普通辉石	<0.1
	镁杆长石	<0.05
	金云母	<0.01
	石榴子石	<0.1
	透辉石	<0.05

据冯家麟（1982）

武岩中包体成分一览表。

汉诺坝玄武岩包体的成分，冯家麟等（1982），张德全（1981），从伯林（1982）等均进行了研究。表1-10为汉诺坝玄武岩中的三个深源包体的化学成分及其平均成分，当与林乌德地幔岩平均成分对比，1、2号包体中的SiO_2、Al_2O_3、CaO、Na_2O、K_2O偏高，MgO偏低。玄武岩中单斜辉石巨晶和歪长石巨晶的化学成分均很稳定，单斜辉石均属铝普通辉石，并常和岩浆有反应现象，歪长石巨晶虽存在反应现象但不如辉石巨晶发育，有的仅见熔蚀现象。

表1-10　超镁铁岩包体化学成分

顺序号	1	2	3	4
岩石名称	铬尖晶石二辉杆栏岩	铬尖晶石二辉杆栏岩	铬尖晶石杆辉岩	平均值
SiO_2	42.51	44.55	64.93	44.07
TiO_2	0.14	0.08	0.75	0.32
Al_2O_3	1.93	1.24	7.35	3.5
Fe_2O_3	0.61	2.56	1.43	1.5
FeO	8.61	5.04	0.55	7.4
MnO	0.11	0.12	0.18	0.15
MgO	44.26	41.34	20.81	25.47
CaO	2.86	2.31	9.97	5.01
Na_2O	0.25	0.21	0.60	0.36
K_2O	0.05	0.22	0.15	0.14
P_2O_5	0.10	0.01	0.21	0.11

续表1-10

顺序号	1	2	3	4
岩石名称	铬尖晶石二辉杆栏岩	铬尖晶石二辉杆栏岩	铬尖晶石杆辉岩	平均值
Cr_2O_3	0.22	0.96	0.05	0.41
烧失量	0.29	0.88	—	0.39
累计	99.91	99.45	99.00	99.43

据冯家麟（1982）“汉诺坝玄武岩及其深源包体”

四、上地幔组成的不均一性及其成矿意义

对于地幔物质组成是否均一的问题，长期以来曾争论不休，早期的地质学者如林乌德、久城和久野（1963），卡特（1970等）认为上地幔物质组成是均一的，如林乌德的“地幔岩模式”卡特的“上地幔的模式组成”等，均可作地幔物质成分均一论的代表。但是以后由于地幔包体发现数量的增多，伴之以研究方法和手段的多样化和深入，逐渐对均一说发生怀凝，例如P.G.哈里斯（Harris）（1974）通过铅和锶同位素的研究指出地幔化学成分是不均匀的，有长期的化学分疑的历史。

地幔物质组成不均一论的普遍被地质学者所接受是在1978年伦敦会议之后，1978年11月英国皇家学会的“矿物学会地球化学学组”召开会议讨论地幔的物质组成问题，会议共收到论文20篇，广泛从同位素（铅、锶、硫，氧及稀有气体）微量元素，稀土配分元素比值等多方面对地幔进行了研究，并于1980年出版会议论文集—《地幔中化学不均一的证据》，表明地幔物质的不均一性不仅表现在横向延伸上，也表现在垂向变化上，并且认为早在太古代已存在，虽然当时的温度约高于1600℃；还探讨了地幔物质不均一性的地球化学意义，以下举

例说明之。

B.M.詹（Jahn1980）通过研究西澳大利亚、阿比提比、罗得西亚、东芬兰等地太古代的火成岩，发现其中锶和铅的原始同位元素组成随地点不同而异，元素比值研究中发现许多科马提岩的$CaO/Al_2O_3<1$，$CaO/CaO+Al_2O_3$为0.4－0.5之间，与原始科马提岩的高钙铝比值不一致，J.V.瓦特逊（Watson）（1980）指出，地幔不均一性可能为许多金属内生矿床分布随地区而异提供证据。如和地幔源有关的铬、镍、铜、铂族元素，金等矿床，在某些地区在长期地史演化中，曾反复发生含相同金属或金属组合的不同矿化作用。如铬矿床的分布也并非产于所有基性-超基性岩中，下伏地幔的组成对基性-超基性岩体中铬矿床的数量和分布有关，例如南部非洲从罗得西亚到特朗斯瓦尔间约仅20万平方公里的范围内集中了世界上约2／3的铬矿床，就和地幔的不均一性有关（Anhaeusser 1974、1976、1980），太古代的金矿床也主要分布在南部非洲，而加拿大，西澳大利亚在相同时代地层中则较少。此外，硫化铜-镍矿床分布的区域异常也认为和地幔的不均一性有关，尤其可能和地幔中硫含量的多寡有关（而硫含量的多寡又常和铁含量的有关）。当硫含量高时，则有利于铜、镍等元素从超镁铁岩浆中熔离成矿（详见各论硫化铜-镍矿床地球化学部分）。有些锡在酸性岩浆中的富集，可能和地幔中含挥发性组分的不均一性有关。当地幔富含挥发性组分时，I型花岗岩也可能形成锡矿床。

产生地幔不均一性的原因何在，各学者的解释也不尽一致，一般认为可能和以下因素有关：

1．在地球增生以前或增生中，发生元素分异作用，导致地幔的不均一性。

2、在地球增生以后，地幔出现的熔融作用，产生地幔的不均一性。其中包括轻-重分异、早期地壳的形成、地幔中可能发生的矿物和化学成分的成层化作用等。

3、地核形成后的陨石冲击作用，使地幔中加入高温亲铁元素，贵金属元素。例如南非布什维尔德岩体就是地球上可辨认的最大陨石冲击构造之一，通过冲击作用，在短期内产生的岩浆量达到2×10^5立方公里之巨，从而使其中蕴藏有全世界2／3的铬矿资源。

4、地球内部局部加热作用产生的熔岩加入地幔。

第四节　地核的物质组成和化学成分

地核包括从古腾别尔格（Gutenberg）界面直至地心的全部，厚度为3470公里，体积为175×10^8立方公里，占地球的16%。平均密度为10.7克／立方厘米，质量为18.76×10^{26}地克，占地球总质量的32%。地核又可划分以下三带（K.E. Bullen1978）：

表1-11　地核的分带

分　带	深度（公里）	压力（兆巴）	密度（g/cm^3）
外　核	2898--4980	1.33—3.20	9.98—12.17
过渡核	4980—5120	3.20--3.28	12.17--12.15
内　核	5120--6371	3.28—3.61	12.15--12.51

地核的物质组成据传统观点认为是以铁为主的Fe-Ni合金组成，并常以铁陨石作为地核的代表成分。近年来通过地球物理和地球化学的研究认为纯铁或Fe-Ni合金的密度较地核实际

密度偏高，而体积声速率则偏低，因此地核中必须有一种较轻的并能提高体积声速率的合金元素存在于地核物质中，从而对地核物质组成发展为铁核假说及非铁核假说两大类。以下分别扼要予以介绍。

一．非铁核假说

为二十世纪中叶出现的假说，又可分为以下两类：

1．金属氢或氢化物的地核

此假说早于1941年（W.Kuhn和A.Rittman）已提出地核由非金属氢组成的设想，七十年代以后，通过新的实验数据又有所发展，如N.卡威等（Kawai1973），Н.Ф.维尔沙金等(Вершагин1975)在静压力为1—2兆巴下的实验资料并未否定低温下金属氢形成的可能性，O.X.库斯可夫(Кускоб, 1982)从氢在含碳、硅和硫的铁熔体中溶解度实验证明：Fe-C-Si-H多组分熔体中氢的溶解度随碳和硅的浓度增高而减少，因此在地核内部，关于氢化物的论断尚待商榷。如Ф.В.格里格利耶夫（1972、1978）在地核压力约3.6兆巴的条件下，测得金属氢的密度不超过1.3g／cm^3，因此和地核密度达13±3g／cm^3不符。

2．金属化的地核

В.Н洛多奇尼可夫和N.拉姆赛于三、四十年代曾提出下地幔和地核有相同组成的假说，Н.扎尔可夫（Жарков）（1962）等人也提出金属化硅酸盐外核的假说，R.A.李特顿（Lyttleton1973、1978)采纳地核与地幔有相同结构的假说等等。但是从现有的实验和理论研究的综合分析说明地核金属化假说难以成立。

二、铁核假说

铁-镍熔体的冲击压和波速传播实验的研究表明以下的事

实：纯铁的密度，尤其是Ni—Fe的密度都大于地球外核物质的密度，这就证明铁镍核假说根据不足，由此又提出一种或多种较轻组分加入地核的观点，理论论证氧、碳、硅和硫几种合金元素能起这种作用。

1．氧加入铁核组成

氧在铁核中的溶解过程可用下式表示：

$\frac{1}{2}O_2$（气）=〔O〕

〔O〕表示液态金属中的氧溶液。

2．硫加入铁核组成

哥德施密特早于1922年已提出此假说，并认为当温度高于熔点时，硅酸盐，硫化物和铁的混合物分解成三种不混溶的液体，五十年代后V.R.莫赛（Murthy，1970）等对比了地壳、地幔的挥发性元素（卤族元素，稀有气体，N、C、S和水）和球粒陨石的相对含量后，发现地幔中硫含量低几个数量级，从而根据地幔中硫的亏损假定其进入组成地核的FeS熔体组分中。

3．碳加入铁核组成

碳在液态铁中的溶解，至少约在100千巴左右随温度、压力的增高而愈为有利，因此从原则上来说，一定量的碳进入地核组成中是可能的。

4．镍和硅加入铁核组成

据库斯可夫（1974）的计算，伴随温度的增高有利于镍在液态铁中的溶解。从自由能的计算，在所有研究的温度、压力和浓度范围内都是有利的，并且也是稳定的，因此硅是最有可能存在于地核中的元素之一。

综合以上的研究成果，内外核不仅在物理性质上，而且化学组成上都是不一致的．库斯可夫（1981）认为内核基本由纯铁或Fe-Ni合金组成，外核基本由Fe-Ni-Si合金组成，内外核的

分界和地核、地幔的分界相似，也可看作化学分界。

参 考 文 献

[1] 黎彤，饶纪龙，《地质学报》1965，V.45 №1，P.82—92。

[2] 黎彤，《地球化学》，1976,№3，P.167—174。

[3] 黎彤，《地质学报》1985，V.59 №3，P.219—226。

[4] 杜向荣，《中国矿物岩石地球化学学会1978年学术会议论文摘要汇编》，（岩石学部分）P.41。

[5] 朱炳泉，《地质地球化学》，1979、№6，P.28—34。

[6] 从柏林，岩浆活动与火成岩组合。地质出版社，1979。

[7] 从柏林、紧儒瑗。地质科研成果选集，第一集，1982年，文物出版社。

[8] 冯家麟，《河北地质学院学报》，1980、№1，P.27—33。

[9] 冯家麟，《河北地质学院学报》，1982，№1—2、P.45—62。

[10] 邓晋福，《地质论评》，1980，V.26，№2，P.112—120。

[11] 张德全，第一届全国矿物学会论文，1981年。

[12] 韦瑟尔、G. W.等，《地质科技动态》，1982，№14，P.10—12。

[13] 道森J.B.，《地质地球化学》，1982、№9，P.24—31。

[14] 陈福祥，《地质地球化学》，1982，№12，P.24—36。

[15] 王恒升等，中国铬铁矿床及成因。科学出版社，1983。

[16] 吴黎明，《地质科技动态》，1983、№12，P.15—17。

[17] 肖小月、欧阳自远，《地质地球化学》，1984，№3P.32—38。

[18] 齐进英、张秀瑛，《岩石学报》，1985，№1，P.75—87。

[19] Ahrens, L.H.、(ed.) Origin and distribution of elements. Physics and chemistry of the earth, Pergamon Press London.(1979)。

[20] Anderson, D.I., 1983, Chemistry of the Primitive mantle, Lunar and planetary science, XIV 5—6 Lunar and Peanetary Institute,Houston

[21] Anhaeusser,C.R., 《Econ.Geol.》1976,V.71, P.16-43.

[22] Butler.I.R., 《Geochim. Cosmochim. acta, 》1964, V.28, P.2013—2024.

[23] Carter, J.L. 《Bull.Geol.Soc.Ameri.》1970, P.2021-2034.

[24] Dawson, J.B., Kimberlites and their xenolites.Springer-Verlag New York, 1980.

[25] Frey, F.A. , The mineralogy, geochemistry and origin of lherzolite inclusions in victorian basanites, 《Geochim.Cosmochim.Acta》1975,V.38,P.1023-1059.

[26] Govett, G.J.S., Rock geochemistry in mineral exploration.Elsevier Sci.Pub.Co. Amsterdam, .1983。

[27] Krauskopf, K.B., 《Geochim.Cosmochim.acta》1971. V.35, P.643—659.

[28] McElhinny, M. W., (ed.) The earth, Its origin. structure and evolution,London Academic Pr.1979.

[29] Mercier, J.C., &A.Nicolas, 《Jour.Petrol》1975, V. 16, P.454—487.

[30] Meyer,H.O.A., 《Jour.Petrol》1977,V.16,P454—487.

[31] Nielson, J. E., &E. C. Schwarzman, 《Jour.Geol》1977, V.85, P.49—61.

[32] Pattison, E. F., 《Canadian Min.》1979, V. 17, P. 257—274.

[33] Pisa, G.M., 《Geol. Rundschau》1976, V. 65, №3, P.864—873.

[34] Poldervaart, A., 《Geol.Soc.Amer.Spec.Paper》1955, 62,

[35] Ringwood, A. E., Composition and petrology of the

earty'S mantle,Mc Graw-Hill inc. 1975.
[36] Shen-Su. Sun, «Geochim.Cosmochim. acta» 1982, V. 46, P.179-192.
[37] Shen-Su Sun, Geochemical characteristic of archean ultramafic and mafic volcanic rocks; Implications for mantle composition and evolution in Archean Geochemistry eds. Kroner A.et al. springer-verlag Berlin, 1981.
[38] Sheyman, Yu. M., «Intern. Glol. Rev.» 1978, V. 12 P.151—160.
[39] Sun Yiyin et al., 1984, The discovery of Ir anomaly nearby the cretaceous-tertiary boundary Zhongha County, Xizahg(Tibet), China in Developmentr in Geoscience,contrib to 27th Geol. Congress. Science Press. Beijing-China.225--234.
[40] Taylor, S.R., «Geochim.Cosmochim.Acta.» 1964, V.28P.1273--1286.
[41] Watson, J. V., 1980, Metallogensis in relation to mantle heterogeneity in the evidence for chemical heterogeneity in the mantle.in«the evidence for chemical heterogenity in the mantle»Wiley,London.
[42] Yoder, H.S.JR.,Generation of basaltic magma.Nat. Acad.Sci.Washington.D.C. 1976.
[43] Wanke H., 1984, Mantle chemistry and accretion history of the earth in Archean Geochemitry eds. Kroner A.et al.Spring-Verlag.Berlin.
[44] Владимиров, Б. М. и др. Глубинные включения из базальтов и кимберлитоподобных пород. М., наука, 1976.
[45] кутолин В А проблем петрохимий и петрологий базальтов.М., 'наука, 1972.

第二章　元素丰度的类型及其概率分布、矿产资源评价和成矿富集系数

第一章讨论了地球各层圈中元素平均重量丰度，显然，从金属矿床地球化学的要求看来是远远不能满足需要的，例如元素的重量丰度是否能代表其实际丰度；形成不同类型矿床对金属富集程度的要求如何；元素的平均丰度和在岩体中与矿体中实际丰度分布的关系；不同金属富集成矿的难易程度，是否要求富集程度较低的金属易于成矿，反之则难于成矿；金属在地壳中的丰度和其储量多少有无直接的联系；能否利用丰度进行全球性和区域性的矿产资源评价等。本章准备就以上问题予以探讨。

第一节　元素的原子丰度和浓度丰度

一、原子丰度

元素的重量丰度是否能代表其在地球化学反应中的实际丰度，回答显然是否定的。因为当元素参加A + B⇌C + D化学反应时，是以元素的原子参加而不考虑其原子量（重量）的大小，例如氢的原子量为1.0079，氧为15.999，硫为32.06，铁为55.84，直至原子量最大的铀（238.039），在参加化学反应时，一克原子的氢或氧和一克原子的铁或铀相反应；因为元素的原子量不同，所以重量丰度不能准确表示元素分布量的多少。例如氢在地壳中的重量丰度仅0.1%左右，在所有元素中约居第十一位，但氢形成的矿物种据 A.S.波瓦连内（1972）

和G.蒂申道尔夫（1985）分别为1024种和1604种，为仅次于氧（二人分别为1538种和2239种）形成矿物种最多的元素。氢和氧的化合物——水，在各种成岩成矿作用中均起重要的直接作用和媒介作用。因此为了更准确地表示元素在地球各层圈（首先是地壳）中的丰度，有必要联系其原子量来考虑，这就是原子丰度。

费尔斯曼首先建议采用“原子克拉克”来表示元素在地壳中分布的实际情况。原子丰度可用下式来计算：

$$X_A = \frac{N}{\Sigma N_i} \times 100 \qquad (1)$$

$$N = \frac{W_m}{A} \qquad (2)$$

式中：X_A——为任一元素的地壳原子丰度，以百分数表示；

N——该元素的相对原子数；

ΣN_i——参与计算的全部元素的相对原子数总和；

W_m——元素的地壳丰度（以克／吨表示）；

A——元素的原子量。

费尔斯曼将地壳中元素的平均原子量定为17.25，这说明总的看来，地壳中轻元素分布量较重元素为多。将元素的重量丰度换算为原子丰度时发现凡原子量小于17.25的元素在原子丰度表中的名次都提前了，例如氢在原子丰度表中仅次于氧、硅、铝，而居第四名，与其在地球化学反应中所居的位置是相称的。费尔斯曼、维诺格拉多夫等人都提出系统的地壳元素原子丰度表。

但由计算原子丰度值的公式可以看出准确的ΣN_i是难以计算的，因为当重量丰度表中任一元素的丰度值稍有变化都会影响到ΣN_i值的变化，从而也改变了元素的原子丰度数值。例如费

尔斯曼将地壳中元素的平均原子量定为17.25，维诺格拉多夫则定为22，如以黎彤的地壳丰度值则平均原子量应为24左右，所以在从重量丰度换算为原子丰度时，易出现较大的误差。

第二种计算原子丰度的方法以分布最广的造岩元素硅作为标准*，因为硅的分布广，硅及其化合物不易挥发并且较易测定。再代入以下公式进行计算：

$$\text{任一元素的原子丰度} = \frac{W_m}{A_m} \times \frac{A_{Si} \times 10^6}{W_{Si}} \qquad (3)$$

式中：W_m——任一元素的重量丰度；

A_m——该元素的原子量；

A_{Si}——硅的原子量；

W_{Si}——硅的重量丰度。

如以黎彤的丰度表示，$\frac{A_{Si} \times 10^6}{W_{Si}}$为一常数（104.2），则上式可简化为$\frac{W_m}{A_m} \times 104.2$。表2-1为黎彤及A.H.布郎罗（Browlow，1979）部分化学元素以硅为10^6原子为标准计算的原子丰度。

以硅原子为标准计算的原子丰度有以下不足之点：

1．地壳（岩石圈）元素的平均丰度值，除高丰度元素外，不同学者得出的数据亦各异。尤其是稀散元素和贵金属元素的重量丰度值，不同学者所得的数据有较大的偏差；因此用以硅为10^6原子为标准计算的原子丰度，其精确度不高亦可预期，而对于原子量小的元素如H、Be、B、C、N、Ne等元素就表现出更大的偏离。如对比表2-1根据黎彤（1965）和布郎罗计算的部分元素的原子丰度，就可发现铍的原子丰度相差约一

* 一些地球化学家如黎彤称为相对丰度或对比丰度。

倍，而碳则相差达一个数量级。

表2-1　部分化学元素的原子丰度

原子序	元素	黎彤（1965）地壳原子丰度	布郎罗（1979）地壳原子丰度	原子序	元素	黎彤（1965）地壳原子丰度	布郎罗（1979）地壳原子丰度
1	H	145000	140000	20	Ca	130000	100000
3	Li	320	290	25	Mn	2500	1700
4	Be	15	31	26	Fe	110000	100000
5	B	130	93	27	Co	44	42
6	C	25000	1700	28	Ni	100	130
7	N	130	140	29	Cu	100	800
8	O	3000000	2900000	30	Zn	150	110
11	Na	110000	100000	42	Mo	1.4	1.6
12	Mg	120000	96000	50	Sn	1.5	1.7
13	Al	320000	300000	57	La	29	22
14	Si	1000000	1000000	74	W	0.62	0.82
16	S	1300	810	79	Au	0.0019	0.002
17	Cl	820	370	92	U	0.70	1.1
19	K	45000	53000				

注：原子丰度以硅为10^6原子为标准计算。

2. 和地壳平均原子量的计算方法对比。这种方法计算较为繁琐，直观性也较低，迄今在阐明丰度在成岩成矿地质作用中的意义中，极少利用。

综上所述，表达原子丰度更趋精确化，首先建立在重量丰度

研究更进一步的基础上。此外，如何简化计算方法和使数值更为直观，尚有待进一步研究改进。

二、浓度丰度

为了反映各种元素在不同地区分布的不均一性，B.N.维尔纳德斯基首先提出“浓度克拉克”的概念。所谓“浓度克拉克”（以后均用浓度丰度表示）C即某一地区某种元素的平均含量和该元素地壳平均丰度的比值：

$$C = f / F$$

f——某地区元素的平均含量；

F——元素在地壳中的平均丰度。

当$C>1$时则表示元素在本地区（或地质体）趋向于富集，$C<1$则趋向于分散。上式中地区所取的空间范围并没有一定的限制，往往由计算人按计算目的来确定，在实际工作中最常计算的是矿体或矿化面（体）积内的f值。也有采用“多级浓度丰度”来反映元素的区域分布特征，如：0级——地壳背景值，1级—陆地地壳（或海洋地壳）背景值，2级——各区背景值等。在研究区域地球化学中判断元素的区域背景值对指导找矿及预测成矿远景中有很大的意义。

表2-2列出部分金属元素在贫矿石和富矿石中的浓度丰度。从表中可看到对不同金属元素富集成矿要求的浓度丰度显著不同，某些丰度高的元素如铁（其它还有Al、Mn、Zr、Ti等）富集成矿要求的“浓度丰度”很低；但一些丰度低的元素如汞、金、铂、钨等元素则要求很高的浓度丰度，有时甚至在

表2-2　现代生产矿床中金属的含量及其浓度丰度

金　属	岩石圈中的丰度*	富　矿（%）	生产矿石中的金属含量（%） 一般矿石	贫　矿	浓度丰度(kk)(约数)
铁	5.8	60	36—50	选矿后达25	5—12
铜	63	3	1—3	0.5—1.0	100—500
铅	12	5	2—5	1—2	600—3000
锌	94	—	4	—	450
镍	89	3	1—3	0.5—1	55—350
钴	25	n	$n\cdot10^{-1}$	$n\cdot10^{-2}$	10—10000
钨 脉状	1.1	n	0.4—0.8	0.15—0.4	800—$n\cdot10^{3}$
钨 网脉状		0.4	0.15—0.4	0.08—0.15	
锡 脉状	1.7	5.0	1—5	0.2—1.0	50—2500
锡 网脉状		0.5	0.2—0.5	0.1—0.2	
铝 脉状	1.3	n	0.5—1.0	0.1—0.5	400—$n\cdot1^{3}$
铝 网脉状		0.3	0.1—0.3	0.05—0.1	
汞	0.089		0.5		5.5×10^{4}
金	0.0035	$n\cdot10^{-2}$	$n\cdot10^{-3}$	$n\cdot10^{-4}$	$n\cdot10^{3-4}$

* 据黎彤（1965）的数据。除铁外其它元素均以ppm为单位。

十万以上。例如汞，岩石圈中汞的丰度约为4.5×10^{-6}%*，而在富矿中含汞可达4%左右，浓度丰度达880000；但丰度高的元素如铁、铝等富集成矿要求的浓度丰度分别为7和5.5左右。但是仅从浓度丰度值的大小并不能反映其成矿能力的大小，并且许多元素富集成矿的浓度丰度值很大，使用不很方便，因而

* 本书引用的地壳丰度值如不加说明均取自黎彤、饶纪龙(1965)。而黎彤（1976）仍采用1965年地壳丰度值，1985年略有补充和修改。其他学者的数据则稍有差异，如别乌斯等(1975)汞的丰度值为4.6×10^{-6}%。

有人提出用“迁移动量”（MI）或“成矿强度”（OI）来判断表示元素富集成矿能力。

迁移动量$MI = \ln kk$

kk表示元素的浓度丰度，因此迁移动量就是浓度丰度的自然对数。例如汞的kk为800000时，$MI = 13.7$，而铜、钪、铁、镁的MI相应为$MI_{Cu} = 5.98$，$MI_{Sc} = 2.3$，$MI_{Fe} = 1.9$，$MI_{Mg} = 1$。显然MI的数值较kk为小，使用较方便，kk值变化可达数十万倍，而MI值一般仅在一个数量级内变化。

第二节　元素呈不同浓集程度的概率分布

在金属矿床地球化学中我们不仅要探讨原子丰度、浓度丰度，并且还要探讨成矿元素在地质体中呈不同浓集（或分散）程度分布的规律性，这种规律性的研究对了解元素的分布状况、预测成矿远景，并进而探索潜在资源的数量，研究矿床新类型等都有很大的理论和实用意义。

首先对岩石中造岩元素和成矿元素的概率分布规律进行研究的是L.H.阿伦斯（Ahrens 1953、1954、1957、1963），他对辉绿岩、花岗岩等岩石中的钾、铷、铯、钒、铬、钴、镍等元素的概率分布进行了研究，并得到“元素对数正态分布规律”，即元素在某种岩浆岩中的不同丰度呈对数正态分布的规律。图2-1表示铬在加拿大花岗岩中不同丰度的分布曲线，此曲线为200个样品分析后按0—10、11—20、21—30、31—40、41—50和50-60ppm六个区段分别计算其绝对频数（各测量值出现的绝对数量）和相对频数（将绝对频数换算为百分比），再以纵座标表示相对频率，横座标表示含量区段，将所得到的数值

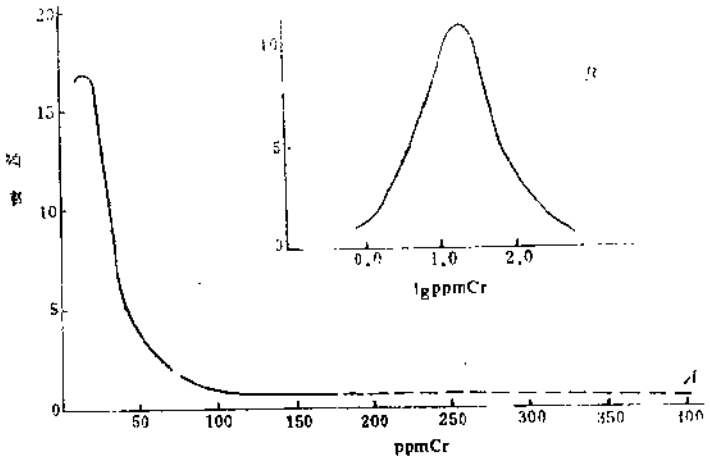


图2-1　铬在加拿大花岗岩中的分布曲线直方图

A，以铬含量表示的曲线，表现强烈不对称分布

B，以铬含量对数表示的曲线，表现正态分布

据L.H.Ahrens（1953）简化。

投入，作出铬在花岗岩中的频率分布曲线。由曲线可以看到铬含量在稍低于其花岗岩的平均丰度时出现的频率最大，并随其富集程度的增高而出现频率迅速减少，但达到某一富集程度后（约较平均丰度大3—5倍）则频率变化很小，表现出强烈不对称分布的特征。其它元素呈不同浓集程度的统计结果也有相似的特征。但在以花岗岩中铬含量对数表示的直方图中，则丰度变化曲线为正态分布，见图2-1B。以后又研究许多其它火成岩中元素的概率分布，如图2-2表示玄武岩和流纹岩中SiO_2含量的概率分布。

阿伦斯的“元素对数正态分布规律”提出后，许多地球化学学者纷纷表示异议，如米勒（1955）、奥勃雷（1956）、肖

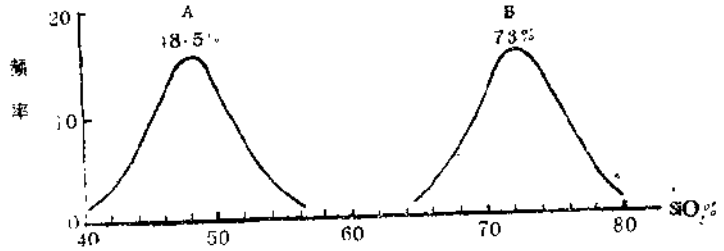


图2-2　玄武岩（A）和流纹岩（B）中SiO_2含量的频率分布曲线

据L.H.Ahrens(1965)。

（1961）、巴特勒（1964）等。D.M.肖氏认为虽然许多微量和稀少元素大致呈对数正态分布，但显然任何一种分布状态都并非可以普遍应用，由于控制物质迁移的地质作用的复杂多样和物质本身特性的多样，因此适合一切情况的元素分布规律是不可能得到的。

J.R.巴特勒(Butler1964)通过对世界许多地区（如日本、南部非洲等）花岗岩的研究后提出元素的分布并非如阿伦斯那样简单的对数正态分布，而随岩浆的演化，元素在岩浆岩中的分布可能发生正、负偏离的现象，甚至有时形成更为复杂的曲线，如硅的对称分布曲线先正偏离以后又发生负偏离，并且某些元素之间似存在一定的制约关系，如钾和硅与铝和钠的偏离方向相反。显然在这里必须考虑在岩浆演化中元素的不一致性。也有的学者指出分析误差也对曲线的形态产生影响。

我国学者林师整（1977）通过国内某地岩浆岩的含矿岩体和无矿岩体主要元素分布频率分布曲线的研究，指出属于正态分布或近于正态分布的情况是少数，它们主要是无矿岩体中的SiO_2、Al_2O_3、Na_2O，而多数属于倾斜分布或其它分布型式

（见图2-3至2-5）；但又指出其中属于正向倾斜分布亦即可能成为对数正态分布的情况则较多。林师整通过研究对元素分布初步得到以下规律：

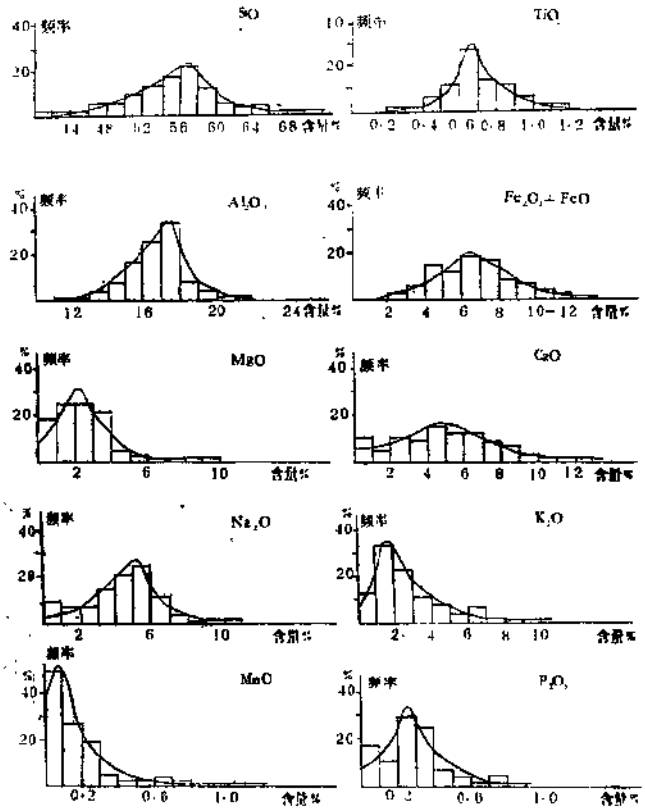


图2-3　全区岩浆岩的主要元素分布曲线
（据林师整1977）

1．当元素近似均匀地分散在多种矿物中时呈正态分布。当元素集中在一种矿物中时则呈对数正态分布，因此元素分布

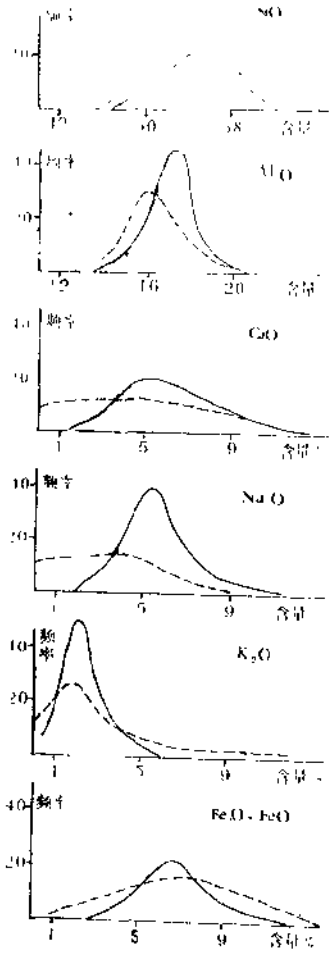


图2-4　闪长岩与闪长玢岩元素频率分布比较

（据林师整1977）

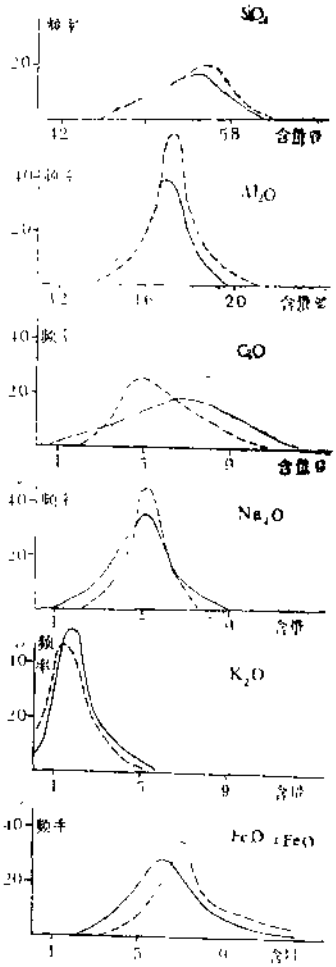


图2-5　含矿岩体与无矿岩体元素频率分布比较

（据林师整1977）

曲线有助于分析和判断元素的集中和分散规律。

2．单一地球化学作用形成的含量（如新鲜花岗岩中亲硫元素的含量）常呈对数正态分布。但被交代或经多次作用迭加的岩石中元素含量，则常服从正态分布或其它型式分布。

3．在未受其它因素干扰的单纯扩散情况下，元素丰度呈对数正态分布。而在对流扩散情况下，元素丰度呈正态分布；对数正态分布可能反映元素迁移为非平衡的不可逆过程。

4．在一定地质体中，含矿部分和不含矿部分可能有不同的概率分布，可用以判断某些岩体的含矿性。

归纳S.G.拉斯基（Lasky 1950，1956）、阿伦斯、B.F.斯金纳（Skinner 1976）、林师整（1977）H.N.萨弗罗诺夫（1978）、潘传楚（1985）等许多学者对元素频率分布的研究成果，地壳中各种元素分布模式可以划分为以下三种类型：

1．单峰式分布模式

拉斯基（1950，1956）通过研究斑岩铜矿床中铜的品位和矿石总量及金属量之间的关系时，发现一般当矿石品位以数学级数下降时，矿石量和金属量可以几何级数增长，提出所谓拉斯基定律。以后阿伦斯（1953、1954、1957、1963、1965）的“元素对数正态分布规律”总结出单峰式分布模式。据本模式元素总量与品位之间的关系为一抛物线方程：

$$y = aX^2 + bX + c$$

式中，X为品位，a、b、c为方程式系数，一般认为高丰度元素如铁、铝、镁等元素表现单峰式分布的特征。

2．双峰式分布模式

与单峰式对比，本模式中有两个总量峰值；当元素的总量为零时，矿石中金属总量也为零。品位增高，总量随之也相应增多，当品位增高到某一定值时，总量出现第一个极大峰值

（最大值）以后，总量随品位的继续增高而相应减少，当品位增高到一定值时，总量又几乎趋近于最低值。接着总量又随品位的增高而依次出现由最低值变化到第二个峰值，但比第一个峰值要小得多。以后又由极大值变化到趋近于以零为极限的最低值的另一变化循环。

3．多峰式分布模式

多峰式分布模式和双峰式对比，将出现三次或更多这样的循环。如罗斯（1980）发现世界镍的品位和总量之间就表现多峰式分布模式。（见图2-6）

哪些元素呈双峰式或多峰式分布模式，不同学者的认识也不尽一致。例如斯金纳（1976）认为地球化学中的稀有元素的总分布为双峰式分布，因而当高品位矿石耗尽后，就导致需要开采品位低的矿石，因此困难程度也增大。潘传楚（1985）认为锡、钨、铅等地壳中比较稀少的元素一般呈双峰式或多峰式分布，其元素总量与品位的关系可以下式近似地表示：

$$Y = A_0 e^{-\beta}(\cos\omega + \phi_0)$$

式中A_0、ω、ϕ_0和β为振动参数，Y表示品位。

研究成矿元素频率分布的地球化学模式对它们的勘查和开采利用都有很重要的意义。元素分布如为单峰式，则现在所开采利用的品位一般都处于远离其最大总量峰值的左翼，而开采利用的总量也相对较少。不难设想，如将这类元素的矿石品位降低一个数量级（如绪论中指出的矿产资源的发展趋势就是利用低品位易采、易选矿石，从而增大其远景储量，以满足国民经济发展的需要），则常可能大大地增加该矿石的储量。但对呈双峰式或多峰式分布的元素，当简单地降低少许品位，也不会增加大量的金属量。因此为了合理地限定各地矿石的工业品位和边界品位，为了更有效而充分地利用金属矿产资源，都有

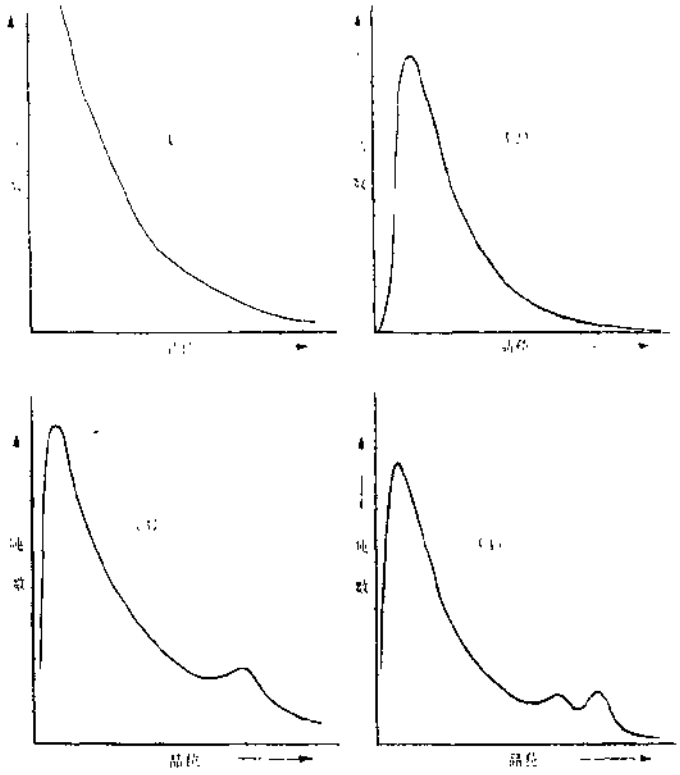


图2-6　地壳中元素分布模式图

(1) 拉斯基定律　　(2) 对数正态分布

(3) 双峰式分布　　(4) 多峰式分布

必要研究和确定岩石圈中的元素，特别是成矿元素频率分布的地球化学模式，我国某些矿区如德兴铜矿床、华东玢岩铁矿床等已开展这方面的研究，从而确定最合理的边界品位，并已初步

取得了一定的经济效益。

以下再通过萨弗罗诺夫对苏联锡矿储量的分布曲线的研究，介绍当他假定锡量单峰式分布时矿石和金属储量和品位变化的关系。

萨弗罗诺夫（1978）对金属分布进行了类比于“理论气体定律”的热力学理论计算，假设每吨或每立方公尺矿石从分散状态富集并形成“大气”，则单位体积的成矿能量为E，

$$E = K \ln K$$

K代表在成矿作用中的富集比例。并对苏联脉状和网脉状锡矿、斑岩铜矿，南非的金矿和矽卡岩铁矿各级储量的分布分别进行了计算。图2-7表示不同品位的锡矿储量的直方图和理论分布曲线，由图和表2-3可知，当含锡量相当于0.1—0.2时约占锡矿中全部含锡量的24.3%；而当含锡1.1—1.2时（即富集十倍时）仅占含锡量的2.5%（理论计算值为3.16%，其差值表示尚可能发现的远景储量）；当含锡增至1.6—1.7%时，则仅占0.01%（理论计算为0.019%，其差值表示可能发现的远景储量）。表2-4为对不同级别石英-锡石矿根据实际开采获得的相对储量所占百分比，本表也说明随品位增高，在平衡表中

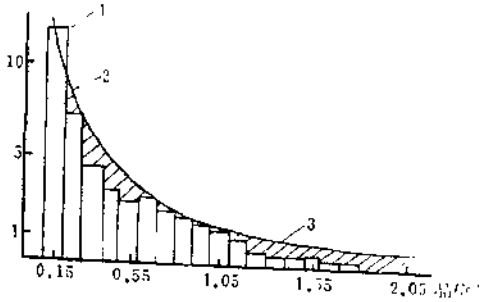


图2-7 按含锡量分级的锡矿储量分布直方图

1. 实际分布的直方图 2. 理论分布曲线
3. 矿石远景储量

表2-3 网脉状锡矿石中矿石储量和含锡量的关系

含锡%	矿石储量(假定单位) 实际	理论计算
0.1—0.2	11.81	11.81
0.2—0.3	8.74	8.91
0.3—0.4	4.76	6.04
0.4—0.5	3.80	4.80
0.5—0.6	3.30	3.87
0.6—0.7	3.31	3.31
0.7—0.8	2.78	2.84
0.8—0.9	2.32	2.49
0.9—1.0	2.14	2.26
1.0—1.1	2.05	2.05
1.1—1.2	1.21	1.82
1.2—1.3	1.34	1.68
1.3—1.4	1.163	1.525
1.4—1.5	0.035	1.407
1.5—1.6	0.051	1.291
1.6—1.7	0.047	1.112
Σ	48.621	57.523

据萨弗罗诺夫(1978)。

储量相对位置递减的特征，现将萨弗罗诺夫研究主要成果归纳如下：

1. 矿石含金属量愈高，则形成的可能性愈小，数量也愈少。例如含锡量0.1—0.2%的矿石的实测储量约比1.1—1.2%者高十倍；而含锡1.1—1.2%的矿石量又比1.6-1.7%者约高26倍；理论计算值的差异则较小，分别约高6.5倍和16.4倍，此差值表示仍可能分别找到约1/4已知的1.1—1.2%含锡矿石，和几乎相当已有的含锡1.6—1.7%矿石。

2. 金属矿石的总储量和其成矿条件呈反比。成矿条件要求愈苛，即富集程度要求愈高，则该类矿石的储量也愈少。

3. 贫矿石中约有90%以上的金属接近其平均丰度。

J.R.罗斯(Ross 1981)系统地研究世界各地的镍矿床，分别对与侵入纯橄榄岩组合和火山橄榄岩组合有关的镍矿床，按品位相差0.4%Ni进行分类，并通过频率直方图观察

表2-4　不同级别石英-锡石矿石的相对储量

矿石级别		含量范围		在平衡表中储量的相对位置%	单位丰度储量变化百分比（重量）
		重量%	浓度丰度		
极贫		0.1—0.3	333.3—1000	20.70	3.10×10^{-2}
含矿		0.3—3.0	1000—10230	34.80	3.77×10^{-3}
富矿		3.0—12.0	10230—44000	17.65	5.23×10^{-4}
极富矿	A	12.0—43.5	44000—220150	16.80	9.54×10^{-5}
	B	43.5—78.4	220150—650000	10.05	2.34×10^{-5}
总计		0.1—78.4	333.3—650000	100.00	1.54×10^{-4}

据萨弗罗诺夫等（1978）67页。

镍的频率分布特征。最趋近于正态分布者为被认为和陨石冲击成因有关的加拿大萨德伯里岩体，层状岩系中镍的频率分布曲线也接近正态分布；而与火山橄榄岩组合有关的镍矿床，其频率分布曲线则呈现不规则的多峰，说明频率分布曲线和成矿作用中元素分布均匀程度和富集成矿的机理有关。

应当指出，不同品位矿石分布量的研究仅只是开始，今后还要从开采矿山中进行大量统计工作，并配合理论计算，才能逐步了解不同品位矿石的分布规律。

第三节　矿产资源评价和成矿富集系数

一、矿产资源评价

为了使矿产资源保证国民经济发展的需要，十余年来许多国家，尤其是经济发达国家已分别制订了宏大的矿产资源评价

计划，对矿产资源评价方法进行探索和研究，并通过实用、试验等形式，现已形成一整套完整的方法，并建立了初步的理论体系。

矿产资源评价的基本问题是寻求矿产资源同成矿地质条件之间的关系，进而利用这种关系估计潜在资源量。最早有人认为矿产资源的分布只在足够大的区域内，应大致相当于这些元素在地壳中的分布，如M.阿莱（Allais）提出每个地质单元内的矿床数服从正态分布，并认为阿尔及利亚的撒哈拉沙漠区还可能发现二十个矿床。1965年D.P.哈里斯（Harris）初次建立地质条件与矿床价值关系的统计模型。1975年以后，通过国际地质对此计划第98条的执行，矿产资源评价已发展到实用阶段。资源评价企图达到以下目的：

1．确定一个区域内资源的总量；

2．确定在各种经济技术条件下可利用的资源量。

矿产资源评价的方法很多，目前较为常用的有丰度估计法、区域价值估计法、体积估计法、矿床模拟估计法、德尔菲法、综合估计法等。以下简单介绍丰度估计法。

丰度估计法的原理为地壳元素的丰度与矿产资源量之间有固定的关系，这关系在萨乌可夫《汞的地球化学》中首先提出，他估计地壳中的汞仅有万分之一能富集成矿。V.E.麦克开尔维（McKelvey 1960、1972）通过对比美国26种元素的储量及美国地壳中该元素的丰度值后，认为在丰度和储量之间存在以下的线性关系（除丰度最大的元素为例外）：

$$\text{储量（公吨）} = A \times 10^{6-11}$$

A为某元素在美国地壳中的丰度。并采用 储量 $= A \times 10^{6-10} \times 17.3$公式，预测十五种元素如Sb、Cu、Fe、Au、Pb、Hg、Sn、Al、Cr、F、Mn、Th、W、U和Zn的储量。式中17.3为

大陆面积是美国面积的倍数。

R.L.埃里克森（Ericksen 1973）运用储量（吨）= $2.45C\times10^{6}$，其中常数2.45×10^{6}来自美国铅储量，并认为铅曾经长期的勘探历史，因此可以作为对比的标准。计算中使用了七十年代美国矿产储量的估算数字，元素丰度值采用1965年黎彤、饶纪龙提出的地壳元素丰度值，对麦克开尔维的公式进行了修改，提出美国潜在可回收的矿产资源（PR）为：

$$PR=A\cdot10^{10.19}$$

J.W.布林克（Brinck）考虑到在计算资源量时，还应将过去已生产的储量加上探明储量的总和（DR），因此较埃里克森稍高，计算公式如下：

$$DR=A\cdot10^{10.69}\text{吨}$$

苏联奥夫奇尼可夫（1967、1970）两次研究全球范围矿产资源与地壳中元素丰度间的关系，提出以下计算公式：

$$\text{储量（吨）}=A\cdot10^{10.51}$$

计算矿产资源量的以上三个公式十分接近。公式表明金属的储量和资源量均直接和该金属在地壳中的丰度呈线性变化关系，即不同元素在成矿难易程度上无明显差异，此点在成矿富集系数的讨论中可以看到是和地质事实不相符的。

奥夫奇尼可夫于1982年又研究在元素经济——地球化学评价中的有关问题，如丰度、矿石中的最低含量、世界总储量、世界市场的价格等之间的关系，并以一系列回归方程式进行计算。例如对亲铁-亲铜元素组的几个主要公式如下：

从丰度求最低含量：

$$\log C=-1.040+0.805(\log K+3.172)\pm1.352,$$

从丰度求总储量：

$\log Q = 1.291 + 0.998\ (\log K + 3.172) \pm 1.528$；

从丰度求市场价格：

$\log P = 0.442 - 0.755\ (\log K + 3.172) \pm 1.889$；

从最低含量求总储量：

$\log Q = 1.291 + 1.239\ (\log C + 1.040) \pm 1.735$；

从价格求总储量：

$\log Q = 1.291 - 1.322\ (\log P - 0.442) \pm 1.231$；

从价格求最低含量：

$\log C = -1.040 - 1.066\ (\log P - 0.442) \pm 0.960$

等等。式中K表示丰度，C表示矿石中最低含量，Q表示世界总储量，P表示世界市场的价格。并用以上诸公式计算了32种元素的相关系数，例如在丰度和储量之间的相关系数达到0.899。对于亲石元素则用另一系列回归方程式。划分为亲铁-亲铜系列和亲石系列的原因，为考虑到亲铁-亲铜元素的成矿作用与地幔或玄武岩浆作用有关，而亲石元素则主要和花岗岩浆作用有关。

在研究究竟地壳中元素有多少量可能富集成矿中，H.N.萨弗罗诺夫（1978）计算了十一种元素富集成矿的百分比（表2-5），认为约有五千分之一的金属可能富集成矿，其中有些金属易于富集成矿，因而具有较大的成矿百分比，如汞、金、铅可达千分之几，在十一种元素中以钴富集成矿的能力最低，仅有百万分之几可富集成矿。笔者认为这种估计是十分粗糙的，估计可能富集成矿的百分比也过高，因此得到的结果在不同估计数值之间很难吻合。

二、成矿富集系数

如何估计不同金属元素富集成矿的能力，不仅对矿产资源

表2-5　金属集中成矿床和分散在岩石中的数量的对比

金　属	大陆地壳中金属的总量（吨）		富集成矿的百分比
	分散在岩石中	集中在矿床中	
Fe	2.1×10^{16}	4.3×10^{8}	2.1×10^{-8}
Cu	4.2×10^{13}	18.2×10^{9}	4.3×10^{-4}
Pb	6.7×10^{13}	10.2×10^{8}	1.5×10^{-5}
Zn	2.1×10^{13}	11.6×10^{8}	5.5×10^{-4}
Ni	3.3×10^{13}	0.6×10^{8}	1.8×10^{-6}
Co	1.2×10^{13}	52.5×10^{6}	4.4×10^{-6}
W	4.2×10^{11}	0.1×10^{8}	2.4×10^{-3}
Sn	1.7×10^{12}	0.5×10^{8}	3×10^{-4}
Mo	1.2×10^{12}	0.1×10^{8}	8×10^{-5}
Hg	2.9×10^{10}	3.7×10^{6}	1.3×10^{-4}
Au	2.1×10^{9}	3.15×10^{6}	1.5×10^{-3}
	算术平均		5.3×10^{-2}

据萨弗罗诺夫（1978）表8。

的正确评价非常关键，并且对探讨金属成矿富集规律也有裨益，因此具有很大的理论和实际意义。但是定量或半定量表达富集成矿能力强弱牵涉到许多因素，其中任何一种因素的精确确定都具有一定程度的困难。

第一种困难是　因为不同金属和不同矿床成因类型的成矿物质主要来源是不同的，现以丰度估计法为例说明之。恰如奥夫奇尼可夫（1982）将元素分为两个系列，亲石元素系列和亲

铁-亲铜元素系列，并认为其成矿物质分别来源于壳源和幔源。现已知金属成矿物质来源除少数元素如Pt族元素、Ni、Cr、Co和部分Fe、Cu等元素矿床主要成矿物质来源于幔源，而Sn、W、稀碱金属Li、Rb、Cs等主要来自壳源外，还有很多金属和挥发性物质的物质来源还不是很清楚的。因为不同元素物质来源的不同，采用的丰度值就应根据幔源或壳源分别采用地幔或地壳的元素丰度值。

第二种困难　取厚度为多少的地壳所含的金属量作为计算的基础。通过苏联科拉半岛超深钻的揭露，分别在1665—1830公尺和6.6—9.5公里的深处发现Cu-Ni矿化和低温热液Cu、Pb、Zn、Ni、Ag等矿化，因此成矿作用不仅在地壳浅处进行；现在已知的矿井的开采深度已达三千余公尺；已知的金属资源不仅在大陆上分布，在大洋底部许多地点发现的锰结核，当技术和经济问题解决后，将成为重要的潜在资源；但是，现在世界上已开采金属矿床基本上均位于大陆上，并且其开采深度一般不超过一公里的范围，因此取一公里厚大陆地壳的金属重量作为计算的基础还是恰当的。

第三种困难　缺乏确切的已形成矿床的金属总量数据。对世界上各国金属储量和核实资源（指特定的已核实的矿床，但不一定对其延伸或品位已进行评价，其中所含有的矿床在当前的技术和经济条件下不一定能有利或有效回收的矿产资源），有许多单位和学者的统计数字，但因世界各国找矿勘探工作仍在进行，新的储量和资源不断发现，因此一般仅能以最新的统计资料为准；此外，对一些常用金属如铜、铅、锌、锡、金、银等元素，已消耗部分如何估计并计入现已知储量或核实资源之和中，也是很不易准确估计的。

综上所述，在估计不同元素富集成矿能力中存在的问题是

很多的，笔者认为比较准确的方法是根据元素已富集成矿的部分储量或核实资源，对某些常用元素加入已消耗部分的估计值和元素的丰度作对比（视主要成矿物质来源为壳源或幔源分别采用地壳或岩石圈该元素的平均丰度值），作者称之为“成矿富集系数”，即一公里厚大陆地壳（或岩石圈）的某金属的全部重量除以该金属已知储量或核实资源（对常见金属再加入已消耗部分数量的估计值）。

计算中所采用的储量值主要根据P.克朗松（Crowson 1985）编的《1984-85矿物手册》、A.W.诺尔（Knorr 1981）编的《矿物真相和问题》，并参考D.A.布罗布斯特（Prost 1973）编的《美国矿产资源》中引用联合国统计数据。所用丰度值采用黎彤、饶纪龙（1965）的大陆地壳丰度值和黎彤（1985）的岩石圈丰度值。现以铁为例说明元素成矿富集系数的计算。

已知陆地的全部面积为146×10^6平方公里，平均密度暂取2.8克／立方厘米，则一公里厚大陆地壳的总质量应为4.17×10^{17}吨；铁在大陆地壳和岩石圈中的丰度分别为48000ppm和88000ppm，铁矿的储量和资源数据克朗松估计为65000×10^6吨及$>235000\times10^6$吨，诺尔分别为103000×10^6和217000×10^6吨，布罗布斯特分别为83800和779000×10^6吨，其中克朗松1985年铁储量数字小于诺尔1981年和布罗布斯特1973年的数字，说明铁矿石的消耗量大于储量的增长量，因此在计算中必须加入已消耗部分。据统计1978—1979年世界铁矿石年产量从530.8×10^6吨升至775.4×10^6吨，以铁产量的平均增长率约为5%，则估计有史以来铁矿石的消耗量约在五百亿吨左右，将此值加入诺尔的铁储量则为150000×10^6吨。在铁矿各种工业类型中，以含铁石英岩型最为重要，岩浆型铁矿所占比例较

低，因此采用大陆地壳的铁丰度值，计算得到的铁的成矿富集系数约为 7.5×10^{-6}（储址）和 3.92×10^{-5}（核实资源）。其含义为地壳中的铁仅约有十万分之几富集成矿。

以下按相同的方法对铬、铜、钼、铅、锑、锡等28种金属和硫、硒、砷的成矿富集系数进行了计算，见表2-6。

表2-6 常用金属的成矿富集系数

以储址计算的成矿富集系数 OCR		以核实资源量计算的成矿富集系数 OCP	
		Zn	5.33×10^{-4}
		Pb	2.8×10^{-4}
		S	2.2×10^{-4}
Cu	4.32×10^{-5}	Cu	7.8×10^{-5}
Pb	3.12×10^{-5}	Sn	5.54×10^{-5}
Mo	2.19×10^{-5}	Mo	4.4×10^{-5}
Sb	1.99×10^{-6}	Ti	4.04×10^{-5}
Sn	1.65×10^{-6}	Fe	3.92×10^{-5}
Ag	1.39×10^{-6}	Se	2.88×10^{-5}
		Ag	2.87×10^{-5}
		As	1.92×10^{-5}
Bi	7.83×10^{-6}	Mn	8.09×10^{-6}
Fe	7.5×10^{-6}	Hg	7.52×10^{-6}
W	7.29×10^{-6}	Pt	5.8×10^{-6}
Cr	6.6×10^{-6}	Ni	4.8×10^{-6}

续表2-6

以储量计算的成矿富集系数 OCR		以核实资源量计算的成矿富集系数 OCP	
Ti	6.5×10^{-6}	Nb	3.36×10^{-6}
Zn	5×10^{-6}	U	1.82×10^{-6}
Hg	3.6×10^{-6}	Al	1.3×10^{-6}
Au	2.72×10^{-6}		
Mn	2.16×10^{-6}		
Pt	1.79×10^{-6}		
Nb	1.68×10^{-6}		
U	1.2×10^{-6}		
Th	5.42×10^{-7}	Zr	9.2×10^{-7}
Zr	4.6×10^{-7}	Li	7.4×10^{-7}
Ta	2.8×10^{-7}	V	1.26×10^{-7}
Li	2.6×10^{-7}		
Al	1.5×10^{-7}		
Be	1.42×10^{-7}		
Ni	1.3×10^{-7}		
V	8.7×10^{-8}	Co	8.4×10^{-8}
Co	4.0×10^{-8}		
Tl	6.04×10^{-9}		

注：Ni、Pt、Au、Co、Cr均以岩石圈丰度计算，其它均以地壳丰度计算。

由于科学技术的进步，要求矿石中金属含量逐渐降低及世界范围加强金属矿床的找矿工作，金属储量逐步增长，以当前储量或核实资源计算的成矿富集系数也需要不断修改，但大致难易顺序可能变化不大，从中似可得到以下元素富集成矿规律：

1．对比表2-6所列31种元素的成矿富集系数，可以看到不同元素富集成矿的能力十分悬殊，相差可达五个数量级，即相差达十万倍之巨。

2．在地壳中和金属元素结合形成稳定不易溶化合物（矿物）的非金属元素和半金属元素一般有较强的成矿能力，因此呈富集状态出现的比率也较高。

例如S和Se属于成矿富集系数（OCP）为10^{-4}和10^{-5}数量级，分别居OCP之第三位和第九位，这和硫和硒两种元素本身化学性活泼，且其化合物具有低的溶解度有关。此外，二者丰度虽低，但形成的矿物种却很多，据A.S.波瓦连内和蒂申道尔夫统计分别为418和43种及605和70种（参见第五章表5-1），且近年来硒化物新矿物尚不断有所发现。

As、Sb、Bi的成矿富集系数也高，并且随其金属性增强，成矿富集系数有递减的趋势，这和它们一方面形成硫化物矿物，一方面又形成多种以Cu、Pb、Ag为主的硫砷、硫锑和硫铋化物有关。

3．亲硫元素如Cu、Mo、Ag、Pb、Hg、Zn一般都具有较亲石或亲铁元素为高的成矿富集系数。原因是在地壳中易形成不易溶的硫化物，并且在众多的有关矿物种中，其矿石矿物亦主要为硫化物。

4．元素的成矿富集系数和浓度丰度大小无直接关系，也就是和丰度大小无直接关系。例如Al在地壳中的丰度很高，居所有元素的第三位，但成矿富集系数却在31种元素中居倒数第

六位。钴（此外还有铱等）和铜、锌、铅等元素在地壳中的丰度属相同数量级，但成矿富集系数和以上元素相差在两个数量级以上。由此可知不同元素富集成矿的百分比和浓度丰度无直接关系，而另受其它规律所控制。

5. 元素当形成多种矿物时，其主要矿石矿物却只有极少数的几种。例如铜有235种矿物，其中主要矿石矿物不超过五种，而据不完全统计，工业上约有85%的铜来自黄铜矿。锂约有五十余种矿物，但锂辉石约占锂储量的92%，透锂长石和锂云母分别约占4%，其它锂矿物则极少。其它元素也相类似。

6. 丰度低的元素的成矿富集系数的高低常和该元素与高丰度元素能否形成简单较稳定化合物为转移，尤以过渡性元素更为明显。如铬能形成铬尖晶石类矿物，铜能形成多种铜、铁硫化物如黄铜矿、斑铜矿，钨形成黑钨矿或白钨矿，铌、钽形成铌钽铁矿等，故均具有较高富集系数；反之，如铯、钛、钒等主要呈类质同象赋存在铁的硫化物或氧化物中，因而具有很低的成矿富集系数。

应当指出，定量或半定量地讨论不同元素富集成矿能力的强弱涉及的因素十分复杂，成矿富集系数的提出仅系初步尝试，尚待进一步改进。

在分析成矿作用中，仅从富集成矿能力强弱考虑还不够全面，尚应讨论其富集成矿的绝对数量。因为在找矿中巨型或大型矿床的发现，对改变该金属资源的面貌有十分重要的意义。例如美国St.Illwater巨型铂矿的发现，根本改变了美国贫铂的面貌。全世界已知斑岩铜矿中约1／10矿床占有50%以上的全部铜矿已知储量（J.H.德扬，1981），全世界已知铬矿资源约2／3集中在南部非洲的布什维尔德复式岩体中（A.W.诺尔，1981）等。一般矿床按储量大小分级可分为巨型、大型、中型、小型

和矿化几种类型。表2-7为各级储量要求金属富集成矿的绝对数量。例如一般锰矿、铬矿、铝土矿要求达到数十万吨储量时才能算小型矿床，但金矿或铂族仅有数百公斤时就算小型矿床。对矿床规模划分随时而异，表2-7仅供参考。

表2-7 金属矿床的分类储量表（吨）

金属	矿点	工业矿床			
		小型	中型	大型	巨型
铁	$n\cdot10^6$	$n\cdot10^7$	$n\cdot10^8$	$n\cdot10^9$	$n\cdot10^{10}$
霞石或明矾、霞石或明矾石中铅光卤石中镁	$n\cdot10^5$	$n\cdot10^6$	$n\cdot10^7$	$n\cdot10^8$	$n\cdot10^9$
Mn原生钛矿床，铬、铅（铝土矿）、菱镁矿中的镁	$n\cdot10^4$	$n\cdot10^5$	$n\cdot10^6$	$n\cdot10^7$	$n\cdot10^8$
钛（砂矿）铜、铅、锌、镍	$n\cdot10^3$	$n\cdot10^4$	$n\cdot10^5$	$n\cdot10^6$	$n\cdot10^7$
Sn、W、Mo、Sb、V、Zr、Li、Nb、TR（铈族）	$n\cdot10^2$	$n\cdot10^3$	$n\cdot10^4$	$n\cdot10^5$	$n\cdot10^6$
U、Th、Hg、Be	$n\cdot10$	$n\cdot10^2$	$n\cdot10^3$	$n\cdot10^4$	$n\cdot10^5$
Co、Ta、Ag、Bi、TR（钇族）	n	$n\cdot10$	$n\cdot10^2$	$n\cdot10^3$	$n\cdot10^4$
Au、Pt	—	$\leqq n$	n	$n\cdot10$	$n\cdot10^2$

据《矿产工业要求参考手册》地质出版社（1972）。

参考文献

〔1〕萨乌科夫，A.A.，汞的地球化学，科学出版社，1955。

〔2〕黎彤、饶纪龙，《地质学报》，1965,V.45, №1,P.82—92。

〔3〕黎彤，《地质学报》，1985，V.59，№3，P.219—226。

〔4〕林师整，《地球化学》，1977、№1，P.7—23。
〔5〕李志鹤，第一届全国区域地质成矿会议论文摘要汇编，1981，P.408。
〔6〕潘恩沛等，矿产资源总量预测评价方法。湖南省地质局，1982。
〔7〕中国地质科学院，矿产资源评价的理论和实践。（地球科学国际交流一）1982。
〔8〕吴士海，《地质技术经济研究》，1984，总№5，P.37—84。
〔9〕潘传定，《大地构造与成矿学》，1985，№9，P.367—371。
〔10〕Ahrens, L.H., 《Nature》.1953, V.172 1148。
〔11〕Ahrens, L.H., 《Geochim.Cosmochim.Acta.》1954, V.5, P.49—73。
〔12〕Ahrens, L.H., 《Geochim.Cosmochim.Acta.》1957, V.11, P.205—212。
〔13〕Ahrens, L.H., 《Geochim.Cosmochim.Acta.》1963, V.27, P.333—340。
〔14〕Ahrens, L.H., Distribution of the elements in our planet.MacGraw Inc.New York, 1965。
〔15〕Brobst, A.& Pratt.W.P., (eds.) 1973, United State mineral resources.Geol.Surv.Spec.Paper 820。
〔16〕Brownlow, A.H., Geochemistry.Prentice-Hall Inc. Englewood Cliffs.N.J, 1979。
〔17〕Butler, J.R.《Geochim.Cosmochim.Acta》, 1964, V.28 P.2013—2018,
〔18〕Doerner, P., Resouces and develoment.The Univ. Wisconsin Press.London, 1980。
〔19〕Erickson, R.L., Crustal abundances of elements and mineral resources in United States mineral resource, U.S.G.S.Prof.Paper 820, 1973, P.21—26。
〔20〕Harris,D.P.&Agterberg,F.P.The appraisal of mineral

resources in economic geology seventy-fifth Anniversary Volume,1980, P.897-938。

〔21〕 Knorr, A.W., (ed.)《Bureau of Mine Bull》, 1981, 671。

〔22〕 McKelvey, V.E., 《Amer.Jour.Sci.》1960, V.258—A. P. 234—241。

〔23〕 McKelvey, V.E., U.S.Geol.Surv.Prof. Paper 820 1972。

〔24〕 Miller, R.L.& Goldberg E.D., 《Geochim.Cosmochim.Acta.》1955, V.8, 53—62。

〔25〕 Oertel, A.C., 《Geochim.Cosmochim.Acta》, 1969, V.33, P.833—840。

〔26〕 Povarennykh, A.S., Crystal chemical classification of minerals,pleuum Press, 1972。

〔27〕 Sekine, Y., 《Intern.Geol.Rev.》, 1963, V.5, P.505-515。

〔28〕 Shaw, D.M., 《Geochim.Cosmochim.Acta》, 1961, V.23, P.116—134。

〔29〕 Shusterich, K.M., Resource management and the oceans,Westview Press, Boulder Colorado, 1982。

〔30〕 Skinner, B.F., 《Amer.Scientist.》, 1976, V.64, P.258—69。

〔31〕 Сафронов, Н.И.и др.Энергия рудообразования. М., Недра, 1978。

第三章　成矿元素在成岩和成矿作用中的分配

第一节　概　述

元素的分配和再分配在各种成岩、成矿地质作用中均广泛进行，规模最大者如地球形成早期的幔-核分异及稍后的幔-壳分异中，不同元素分别以不等的比例（决定于分配系数）分别参加到核-幔-壳中，从而导致核、幔、壳中各种元素平均丰度的差异。第一章元素在地球各层圈中的分布已作详细阐明，在此不赘述。在内生成岩、成矿地质作用中，各种元素通过各种地质作用产生不同地质相间进行分配。例如在岩浆形成中，其中包括从地幔物质部分熔融生成玄武岩浆或地壳物质重熔生成花岗质岩浆，此时地幔中或地壳中原有物质含有的各种元素分别以不同比例分别参加到熔体相（岩浆）或残余固相中，这时元素一般分属于两种类型：一类元素在分异中趋向于在熔体相富集，这类元素称不相容元素，如一般挥发性组分及Li、Rb、Cs、Be、Nb、Ta、Cl和部分稀土元素等；另一类元素在分异中趋向于在残余固相中富集，这类元素称相容元素，如Sc、Ti、Cr、Mg、Ni、V等元素。由于元素的不同分配，导致其在各种成岩成矿作用中的分异，并分别富集在不同地质相中。由此可知，探讨元素在各种地质作用中不同地质相间的分配作用及其规律性，是研究元素在成岩、成矿作用中趋向分散、富集及其数量变化的基本课题，也是金属矿床地球化学研究的基本任务之一。但是，迄今为止，国内外尚缺乏有关专著阐述元

素在成岩、成矿作用中的分配及其规律性，为了进一步说明元素分配作用的广泛性，及其规律性研究的重要性，以下再举例说明之。

岩浆形成之后，伴随物理化学条件的变化，而发生熔离（不混熔）作用或分离结晶作用。现以熔离作用为例，进一步说明研究元素在熔离作用中分配规律性对探索成矿作用有关规律的意义。

何谓熔离作用？岩浆熔离作用有何主要类型？不同元素在各类型熔离作用中呈现的不同特征对研究成矿作用有何意义？

岩浆熔离作用一般指在一定温度下（多在高温条件下）的一种熔体，当其在另一种温度（多在较低温度下）时，便分解为两种或两种以上不相混熔的流体相的作用。岩浆（矿浆）的熔离作用有以下几种主要类型：

1．硅酸盐熔体间的不混溶作用。

2．硫化物熔体和硅酸盐熔体间的不混溶作用。

3．氧化物熔体和硅酸盐熔体间的不混溶作用。

4．由于存在P_2O_5、CO_2、F、Cl等挥发性组份导致的不混溶作用。

在任何一种不混溶作用中，由于出现两种或两种以上的不同相，则各种元素就以不同比例（由分配系数所决定）在各相间进行分配，从而导致其在不同相分别趋向于富集和分散。例如硫化铜镍矿床的形成就是在特定条件下（如岩浆富含铁和硫）当硫化物熔体从硅酸盐熔体中离溶时，镍和铜趋向于分配在硫化物熔体相中（均具有高达数百的分配系数），从而得到高度富集的结果。定量表达这种分配作用，可以镍和铜在一定条件下的分配系数来表示，与此相似，许多层状铬矿床、铁矿

床的形成，也都是铬和铁分别在氧化物熔体和硅酸盐熔体间的不均匀分配导致其富集成矿。

在变质作用中，当温度、压力等发生变化和外来组分的加入，通过变质分异作用导致元素进行再分配，这种再分配仍然受一系列控制元素分配的规律所制约，使部分元素主要参加到变质流体中并发生初步富集，通过物理化学条件的变化，在适当的位置聚集成矿。例如在变质交代作用中，化学性质活泼的变质流体选择地携带了部分岩石中的原有组分迁移，并在适当的位置再沉淀下来。在活化转移中，原有岩石中某些组分变化程度强，某些弱？决定于受交代岩石的矿物组成、交代流体的组成和状态、岩石粒度以及成矿元素的赋存状态（如在矿物晶格中，晶粒之间，吸附在晶粒或胶体表面）等。例如在碱交代作用中常导入NaK、等碱金属元素和许多微量元素如 Nb、Ta、REE、Be等元素进入变质热液中，和围岩进行交代反应导致这些成矿元素的富集作用。

以分配系数理论为中心，配合实验模拟和岩石、矿物分配率平衡计算的分配规律性的研究，为阐明成矿元素在成岩成矿作用中的分配机理，从而为定量预测元素富集成矿的条件和岩体的含矿性等提供了可能性。此外从理论上可以根据元素的分配系数和矿物中的浓度，推算出成矿溶液或熔体中该元素的浓度，这对于研究元素分异演化机理，进一步指导矿床的找矿勘探及矿石的综合利用工作，有重大的理论和实际意义。此外，因分配系数受温度的影响，也可做为地质温度计。

对各种成矿元素分配系数的研究很不平衡，稀土元素和第一系列过渡元素已通过实验取得大量的数据，但对一些有色、稀有元素数据还很少；对岩浆作用中熔离作用和分离结晶作中元素的分配研究较多，但对气水热液和岩浆之间元素的分配

系数及变质作用中元素的分配研究较少；尤其是如何将各种研究分配的手段综合使用，从而使得到的数据更符合于地质实际，也更能说明在成岩、成矿作用机理方面的问题还很不足。以下主要从三方面——理论研究、实验模拟研究和地质观察平衡率计算研究分别予以探讨。

第二节　分配系数的理论

一、分配系数及其类型

早于十七世纪晚期，M·伯塞洛（Berthelot 187?）和内斯特(Nernst 1891)已发现支配微量组分在共生诸相间处于平衡条件下的基本规律。一般由于伯塞洛的发现建立在内斯特的坚实理论基础上，因此称为“伯塞洛—内斯特分配定律”或简称内斯特定律。叙述于下：

在定温定压下，如果一个物质溶解在两个同时存在的二不相混溶的液体中，达到平衡后，该物质在两相中浓度之比等于常数。即

$$\frac{C_i^{\alpha}}{C_i^{\beta}} = K$$

C_i^{α} 和 C_i^{β} 分别为溶质 i 在 α、β 溶剂中的浓度，K 称为内斯特分配系数，或简单分配系数。内斯特分配定律成立的必要条件有以下几点：

1．必须为平衡体系。

2．必须在稀溶液中使之符合于亨利定律*。

3．如果溶质在任一溶剂中有综合现象或离解现象。则须能适用于呈分子状态者。

4．在地质中应用时，则要求各地质相（矿物、岩石、含矿溶液或溶体）的基本化学组分均一。

应用简单分配系数首先假定地质体为平衡体系，其基本化学组分是均一的，但实际在同一岩体中，相同的矿物在化学组分上常有一定的差异，因此就需要应用“复合分配系数”或标准化分配系数（normalized P C）表示如下式：

$$D^{s/l}_{Mt-Mc}=\frac{(Mt)^s/(Mc)^s}{(Mt)^l/(Mc)^l}=K^{s/l}_{Mt}\Big/K^{s/l}_{Mc} \qquad (2)$$

式中Mt为微量组分浓度，Mc为可被Mt置换的常量组分浓度，s和l分别表示固相和液相，如$(Mc)^s$、$(Mc)^l$就分别表示可被Mt置换的某常量组分在固体相及与之共存液相中的浓度，$K^{s/l}_{Mt}$和$K^{s/l}_{Mc}$分别表示Mt、Mc在固、液相间的简单分配系数。

$D^{s/l}_{Mt-Mc}$ 实质为理想溶液中Mt和Mc的平衡置换常数。

复合分配系数或标准化分配系数在处理微量离子置换矿物晶格中常量元素离子时有特别的用途。

H·A.多尔纳和W·M.郝斯金斯（1925）考虑到晶体生长较

---

* 亨利定律为“在给定温度下，稀溶液的某些物质活度和它在平衡条件下该物质气相的分压成比例。”$P_s=KC_2$式中Ps为分压，C_2一般用体积摩尔浓度，K为一常数，决定于温度、溶剂和溶质的性质，但在多数体系中和溶液的组成无关。亨利定律中“稀溶液”一“稀”的上限是多少？热力学尚不能回答。

大时，晶体内部的微量组分浓度有时和共存液相中相应组分的浓度并非处于平衡状态，这时只有晶体表面才和液相平衡，因此（2）式可写为：

$$(Mt/Mc)_{晶体表面} = \lambda (Mt/Mc)_l \qquad (3)$$

λ为此时的分配系数

这时认为在短暂的时间内仍存在暂时平衡，即当结晶作用进行时，因为液体组成含微量元素的浓度不断变化，从而使晶出的晶体从中心向外微量元素浓度也发生相应变化。

如令N^s_{Mt}和N^s_{Mc}分别为已晶出的微量组分 Mt 和相应的常量组分 Mc 的克分子数，N^l_{Mt}和N^l_{Mc}分别为结晶开始前初始液相微量组分 Mt 和常量组分 Mc 的总克分子数，则根据式（3），在无限短的时间内晶出的薄层晶体含有的微量组分和常量组分数 dN^s_{Mt} 和 dN^s_{Mc}，则和它们在液相中相对浓度呈比例关系：

$$dN^s_{Mt} \Big/ dN^s_{Mc} = \frac{N^l_{Mt} - N^s_{Mt}}{N^l_{Mc} - N^s_{Mc}} \qquad (4)$$

积分后得到：

$$\ln \frac{N^l_{Mt}}{N^l_{Mt} - N^s_{Mt}} = \lambda \ln \frac{N^l_{Mc}}{N^l_{Mc} - N^s_{Mc}} \qquad (5)$$

或

$$\ln \frac{N^l_{Mt}}{N^l_{Mt}} = \lambda \ln \frac{N^l_{Mc}}{N^l_{Mc}} \qquad (6)$$

N^l_{Mt}和N^l_{Mc}分别为与晶体共存的液相M_t和Mc的克分子数。

λ则称为对数分配系数。

从理论来说，如在结晶过程中液相始终保持极小过饱和，或结晶速度无限缓慢，则对数分配系数和简单分配系数K相等。

对数分配是微量组分在固体结晶时所特有的分配形式。λ的数值决定于复合分配系数D或简单分配系数K和晶体结晶速度的快慢。实验证明以下过程遵循对数分配定律：

1．由饱和溶液缓慢等温蒸发导致的结晶；

2．晶体从过饱和溶液中经搅动迅速晶出并立即与溶液分离；

3．由某种化学反应导致均一溶液中产生均匀的缓慢沉淀，如水解作用。以下过程则遵循内斯特分配定律：

1．过饱和溶液搅动后迅速结晶并和溶液能续保持接触；

2．过饱和溶液中的缓慢结晶，溶液在结晶过程中达到饱和平衡。

因此在大岩体中的结晶作用，视其中单矿物中微量组分的是否均一，分别遵循对数分配定律和内斯特分配定律。但当晶体生成后因重力分异或其它原因（如贯入作用）与原始岩浆分离，则晶体与岩浆间微量元素置换终止，后生成的矿物晶体含有的微量元素也发生变化，如层状岩系中在岩体不同部位产生微量元素的韵律性带状分布。

至于内斯特分配定律成立的四条必要条件之二："必须在稀溶液中使之符合亨利定律"。通过不同学者的实验结果说明情况比较复杂，首先，"稀溶液"中稀的上限是多少？元素浓度的变化对分配系数可能影响到何种程度？溶液（熔体）和矿物组成和构造不同时，影响程度是否也有差异等等，现有的实验资料还不能充分阐明。以下举例分别说明之。

亨利定律指出“在给定温度下，稀溶液的某物质活度和它在平衡条件下该物质气相的分压成比例”。当硅酸盐熔体的成分相当于$Jd_{80}Fo_{20}$($NaAlSi_2O_6$-Mg_2SiO_4体系)时，Ni在橄榄石和熔体间的分配系数和橄榄石中Ni的浓度的关系，也就是说橄榄石中Ni的上限达到何种数值前，浓度的变化不致影响Ni的分配系数 B.O.米森(Mysen,1979)和M·J.德雷克(Drake, 1981)模拟实验所得到的结果是不一致的。米森的实验指出仅当橄榄石含Ni在10—1000ppm之间时才遵守亨利定律，而含量大于1000ppm时，则Ni在橄榄石和硅酸盐熔体间的分配系数几乎降低一半；但德雷克在相当的条件下实验结果则为，当橄榄石含Ni量在10—60000ppm之间时，分配系数不随Ni含量变化而变化。德雷克并以$Di_{70}Fo_{25}Q_{28}$($CaMgSi_2O_6$-Mg_2SiO_4-SiO_2体系)熔体进行Ni的分配系数实验，所得的结果也相类似，当橄榄石含镍量在10—40000ppm之间时，分配系数均不受橄榄石中含Ni浓度变化而受到影响。

稀土元素在矿物和熔体间分配系数是否受浓度影响的实验也表明结果是很不一致的。如W·J.哈里森（Harrison,1980）发现Sm在斜长石和硅酸盐熔体间的分配系数，当Sm浓度达到5%以下时，仍不受影响，但是在石榴石和硅酸盐熔体中的分配，则仅当石榴石含Sm不足100ppm时已受Sm浓度的影响，哈里森（1981）对这种现象的解释是类质同象的机理不同的缘故。

表3-1和3-2分别列出亲石元素和过渡元素在玄武岩、安山岩及英安岩、流纹岩中斑晶-基质的分配系数，供研究元素分配参考。

二、控制元素分配的因素

控制元素尤其是微量元素在地质体、岩石、矿物中分配的

表 3-1　亲石元素和过渡元素在玄武岩和安山岩中晶斑-基质分配系数表

原子序数	元素符号	橄榄石		斜方辉石	单斜辉石		角闪石		斜长石		石榴子石	
		变化范围	平均值	一或二个数据	变化范围	平均值	变化范围	平均值	变化范围	平均值	变化范围	平均值
3	Li				0.26		0.12，0.19		0.20			
11	Na	0.0012—0.0024	0.02	0.075	0.27		0.72，0.80					
12	Mg	3.5—8.0	6.1	4，7	2—5		2.8，4.80					
13	Al	0.012		0.3	0.21—0.6	0.3			1.6—2.1	1.9		
19	K	0.0002—0.008	0.0007	0.01，0.02	0.002—0.27	0.03	0.33—0.86	0.60	0.02—0.36	0.17	2.7	
20	Ca	0.01—0.04	0.03	0.2，0.4			1.1，3.0					
21	Sc	0.14—0.22	0.17	1.2	1.7—3.2	2.7	2.2，4.2				2.6—5.4	4
22	Ti				0.8							
23	V	0.03		0.6	0.8—1.9	1.3						
24	Cr	1.1—3.1	2.1	10	4.7—20	8.4	0.10，1.6				0.06，0.29	
25	Mn	0.8—1.8	1.2	1.4	0.6—1.3	0.9			0.05			

续表3—1

原子序数	元素符号	橄榄石		斜方辉石	单斜辉石		角闪石		斜长石		石榴子石	
		变化范围	平均值	一成个数据 二	变化范围	平均值	变化范围	平均值	变化范围	平均值	变化范围	平均值
26	Fe^{2+}	1.2—3.0	1.9	1.8	0.6—1.0	0.8						
26	Fe^{3+}			0.75	0.37—0.86	0.53						
27	Co	2.8—5.2	3.8	2.4	0.7—2.8	1.2	1.4, 1.8				0.7—1.8	1.1
28	Ni	8—19	14	5	1.4—4.4	2.6						
31	Ga	0.04		0.7	0.30—0.58	0.40			0.85—1.3	1.0		
37	Rb	0.0002—0.011	0.006	0.02, 0.03	0.001—0.28	0.04	0.04—0.40	0.25	0.03—0.50	0.10		
38	Sr	0.0001—0.02	0.01	0.01, 0.02	0.07—0.43	0.14	0.19—1.02	0.57	1.3—2.9	1.8		
55	Cs	0.0004			0.002—0.018	0.01	0.05, 0.20		0.025			
56	Ba	0.0001—0.011	0.006	0.012, 0.014	0.002—0.39	0.07	0.10—0.44	0.31	0.05—0.59	0.23		

因素非常复杂，现将主要影响元素分配的因素综述如下：

1．元素的地球化学亲合性

成矿金属元素大量以氧化物和硫化物形式出现，并常赋存于一定的岩石类型中，成矿元素的迁移又常和各种挥发性组分及造岩元素的类型和数量有关，作为伴生有用元素综合提取的金属又常富集在一定类型的矿物中……；以上事实都说明在成矿作用中，挥发性组分的种类和数量，主要造岩元素的性质及含量比例对控制成矿元素的分配有极为重要的作用。哥德施密特早已将元素划分为亲石元素，亲铜元素和亲铁元素等类型，并分别与氧、硫、铁等有强的地球化学亲合性，这种亲合性对成矿元素在地球各层圈及矿床中的分布和分配显示着十分重要的作用。别杰赫琴也早已指出金属成矿元素对氧、硫的争夺是研究它们富集机理的重要内容。从热力学的观点，生成自由能的大小控制化学反应进行的方向，也控制成矿金属元素分配途径；从晶体化学观点，微量元素是否参加晶格构造和参加何种矿物的晶格构造，并以何种状态赋存，都和微量元素本身特性及宿主矿物的晶格构造等密切相关。下章将详细探讨元素的地球化学亲合性，本章第四节将通过若干实例说明之。

2．温度的影响

分配系数为一平衡常数，显然在一定压力和组分条件下受温度的控制作用，一般可用下式来表示相互关系：

$$\ln K = aT^{-1} + b \qquad (7)$$

K为简单分配系数，T代表温度，a和b均为常数，可以根据实验测定和热力学计算得到。由式（7）可表明$\ln K$和$1/T$之间存在着简单的线性关系。例如G·N·汉逊（Hanson，1978）和C·H·朗格莫耳（Langmuir）用模拟实验方法研究地幔物质在部分熔融中MgO和FeO在残余固相和熔体相之间的分配得到

表 3-2　亲石元素和过渡元素在英安岩

原子序数	元素	斜方辉石		单斜辉石		角闪石	斜长石	
		变化范围	平均值	变化范围	平均值	一个数据	变化范围	平均值
3	Li	0.16, 0.21			0.11		0.27—0.66	
11	Na	0.03—0.1	0.06	0.09—0.14	0.11	0.08	1.2—3.1	1.5
12	Mg	50—160	100				0.03—0.5	0.3
19	K	0.0006, 0.002					0.08—0.33	0.19
20	Ca	0.55—2.3	1.4	8—12	10		1.8—4.9	3.4
21	Sc	6.0—7.7	6.9	18—28	22	20	0.01—0.20	0.07
23	V	4.4—10	6					
24	Cr	0.6—3	1.6	90			0.03—0.7	0.2
25	Mn	29, 34					0.03—0.31	0.18
27	Co	2.1—3.6	2.9	6.0—11	8	45	0.04—0.5	0.15
37	Rb	0.0005—0.29	0.09	0.09			0.02—0.46	0.09
38	Sr	0.009, 0.05					1.5—8.8	6
55	Cs	0.3					0.01—0.13	0.05
56	Ba	0.003—0.03	0.02	0.02, 0.06		0.035	0.30—0.92	0.50

以下关系（压力为一大气压）：

$$\log_{10} K_{MgO} = -\frac{3740}{T} - 1.87 \qquad (8)$$

$$\log_{10} K_{FeO} = \frac{3911}{T} - 2.50 \qquad (9)$$

温度因素对某些矿物中的元素分配系数影响较小，例如在

和流纹岩班晶—基质中的分配系数

碱性长石		石榴石		黑云母	磁铁矿		石英	
变化范围	平均值	变化范围	平均值	一或二个数据	变化范围	平均值	变化范围	平均值
				0.39				
				0.10			0.0234—0.037	0.0286
0.05—0.33				22				
0.64—2.2	1.4	0.02		2.6, 5.6			0.011—0.014	0.126
0.10—3.8	1.9			0.62	0.3—0.5	0.4		
		10.2—20.2	16.0	11.3	3.3—4.5	3.9	0.01—0.015	0.012
				19	5—20	11		
0.03—0.52	0.18			6.0			0.015—0.066	0.039
		1.7—3.6	2.6	29	19—35	28		
0.11—0.8	0.38	0.009		3.3, 3.5			0.012—0.016	0.014
3.6—26	9.4	0.02		0.12, 0.36				
				2.4			0.014—0.044	0.029
2.7—12.9	6.6	0.017		6.4, 8.7	0.05—0.08	0.07	0.004—0.05	0.022

900°—1300℃ 之间，镁在橄榄石和斜方辉石之间的分配基本保持不变。此外，温度对复合分配系数的影响不如简单分配系数敏感，例如W·P利曼（Leeman）和D·J林德斯罗姆（Lindstrom，1978）在1400°—1070℃下对基性岩浆中Ni的分配的研究，结果在橄榄石和岩浆熔体中Ni的分配系数，强烈依赖于

结晶时岩浆的温度(图3-1)但基性岩浆的组成变化对分配系数影响不大；而复合分配系数的对数ln$D$对温度倒数的回归直线方程则斜率较小。

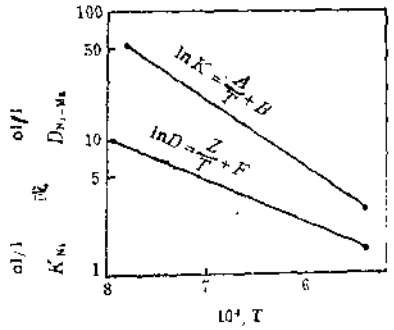


图3-1 镍的简单分配系数和复合分配系数随温度变化的回归线图

图中回归参数为：
$A = 12242\ (\pm 492)$；$B = -5.55(\pm 0.32)$
$E = 4303(\pm 530)$；$F = -1.94(\pm 0.36)$
据W·P利曼等(1978)

3．压力的影响

压力对分配系数的影响研究较少，一般认为当压力相当于地壳中等深度时，压力对分配系数的影响可以忽略不计，而复合分配系数D的压力系数更较简单分配系数为小。如弗斯特（1955）曾分别在一千巴和二千巴，500°—800℃范围内研究了Cs在透长石和水蒸气之间的分配，在实验误差内不能测得不同压力下分配系数的差别。但在地壳下部和地幔压力范围内，压力的影响显然是重要的。例如I·D麦克格策格耳（Macgregor 1969)在高温高压条件下研究玄武岩中TiO_2的分配后指出，玄武岩中的TiO_2含量为压力的函数，含钛高的玄武岩浆来自深处，含钛低的玄武岩来自浅处，此结论似和西南地区广泛分布的峨嵋山玄武岩含TiO_2普遍偏高是一致的。

4．氧、硫逸度的影响

氧逸度对变价金属元素的分配具有极大的意义。例如岩浆熔体中铬和铁的行为和锰、钴、镍、铜等显然不同，其原因为在一般岩浆熔体中f_{O_2}的变化范围使铬和铁可呈现不同价态，而

Mn、Co、Ni、Cu? 则仅有二价，此外，由于与硫的地球化学亲合性的差异，Co、Ni、Cu的分配则强烈受到fs_2的控制，当岩浆中富含硫时，可以产生不混熔的富硫岩浆，Co和Ni、其次为Cu有强烈的分配到富硫岩浆中富集趋势，硫化铜镍矿床的形成就与之有关；而锰则由于其亲石性强，一般仅分配到铁的硅酸盐晶格中或氧化物(如磁铁矿)晶格中。图3-2表示铬在橄榄

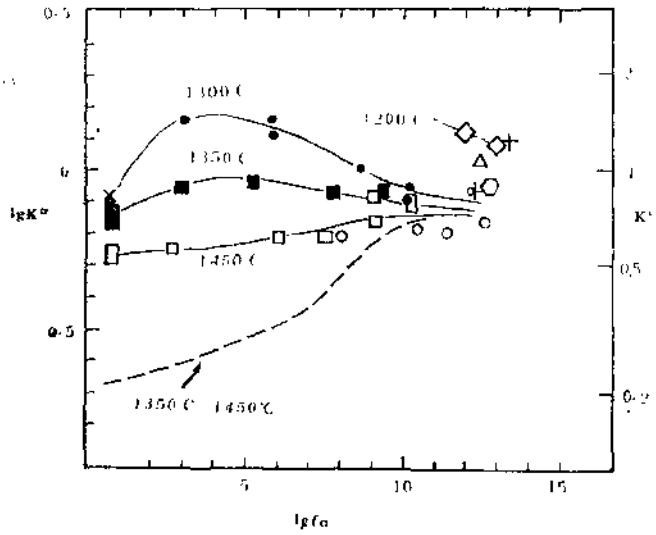


图3-2 铬在镁橄榄石中的分配系数随氧逸度的变化图

实线表示在镁橄榄石-钙长石-SiO_2系中，镁橄榄石内铬的分配系数和氧逸度的关系曲线。

虚线表示在镁橄榄石-钙长石-透辉石系中，镁橄榄石内铬的分配系数和氧逸度的关系曲线。

各种符号表示不同学者的实验结果，（据伊尔文，1978，图6简化）

石-钙长石-SiO_2系及镁橄榄石-钙长石-透辉石系中，氧逸度组成及温度变化如何影响铬在镁橄榄石中的分配系数。当在镁橄

橄石-钙长石-透辉石系中，亦即在相对富含钙的基性岩浆中，铬在镁橄榄石中的分配系数在一定温度范围内(1350-1450℃)随氧逸度的降低而增高，亦即有更多的铬分散到镁橄榄石晶格中，不能生成铬尖晶石系矿物使铬富集成矿。而在贫钙的基性岩浆中，氧逸度的影响则较复杂。

5．其它影响因素

除了以上所列举的地球化学亲合性、温度、压力和逸度因素外，浓度、晶体场效应、结晶速度、熔体构造其它微量元素的种类和数量等也对成矿元素的分配产生不同程度的影响。

对于过渡性元素的分配，晶体场效应产生的附加成键效应，使不同过渡性元素离子参加到从熔体晶出的晶体晶格的能力，和该元素离子的八面体位置优先能（OSPE）有关。在一定温度、压力和组分的平衡条件下，当离子的负电性、电价、半径等因素也相近时，过渡性金属离子的$\ln K$与其八面体位置优先能之间可能有一线性关系，八面体位置优先能愈大的离子，在晶体中占据八面体位置的能力（表现为$\ln K$）也愈大，因为岩浆中四面体位置和八面体位置之比随熔体的碱金属含量和SiO_2含量的增高而增高，因此对过渡金属离子在铁镁矿物如橄榄石、辉石和岩浆之间的分配影响最大的是岩浆中碱金属含量，硅和氧的比值（即基性程度），其碱金属和铝的比值等基本组分的变化。有关晶体场理论和控制岩浆结构因素等问题分别参阅第四章第二节和内生金属矿床地球化学有关部分。

此外，结晶速度的快慢改变各相微量元素的浓度变化，而微量组分的变化可能影响其活度系数，因此结晶速度对简单分配系数也发生相应的影响；但复合分配系数则变化很小，因为当矿物晶出时，只有半径，电负性、电价等性质相近的元素才能相互置换，从而使常量组分和微量数分活度系组受到相同的

影响，这也是复合分配系数在地球化学中应用很广的原因之一。

第三节 用地球化学模拟实验研究元素的分配

从第一节中所举少数实例已知地球化学模拟实验对研究元素在成岩和成矿作用中的分配有十分重要的价值，甚至可以说分配系数理论在地球化学中的广泛应用是模拟实验发展的重要成果之一。元素分配理论从提出、完善到广泛使用，无不与模拟实验密切相关。目前火成岩元素分配的模拟实验已进行大量工的作，尤以基性岩为最。但在成矿作用中元素的分配研究则少于成岩作用，研究较多的成矿元素如第一系列过渡元素：V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni，稀土元素，及某些成矿元素与造岩元素（如Ni和Mg、Fe、Si、Ca等）的相互关系，挥发组分如H_2O、F、Cl、B等对成矿元素分配的影响效应和机理，确定不同微量元素分配系数的主要影响因素，并尽可能分离这些因素以利于应用分配系数作用为成矿、成岩作用的指示剂。通过分配系数的研究，从理论上阐明了各种具有标志性微量元素比值的实质（Ni／Mg、Co／Ni……）等。

当前地球化学模拟实验的技术已日趋完善，诸如对微量组分浓度的控制，挥发性组分的控制，温度、压力等条件的调节范围，严格控制氧、硫逸度条件，实验产品的测试技术也日趋精密，不仅ppm级的微量元素可以精确测定，甚至某些ppb级的微量元素也能测试。当前积累的不同物理化学条件下的元素分配系数以第一系列过渡元素和稀土元素最多。图3-1，3-2等分别汇集了部分有关数据，供研究参考。

第四节　地质观察和成矿元素分配的平衡计算

以上探讨了分配系数的理论研究和地球化学模拟实验所取得的成果，这些成果为我们研究成矿元素在熔体、溶液、晶出的造岩矿物、副矿物、矿石矿物间的分配以及它们在不同地球化学环境下的富集分散，进而建立成矿作用地球化学模式提供了坚实的基础。但也须指出由于成矿作用的复杂性；成矿的多期次、多阶段及成矿作用的迭加；成矿物质的多源性；物理化学条件的多变性……；所以研究成矿元素在成岩成矿作用中的分配及其规律性的探索，进而揭示成矿元素富集成矿的机理，指导盲矿体的寻找和矿石综合利用，必须紧密结合矿床地质的观察及成矿元素在矿物间的分配率平衡计算进行。

首先应系统研究矿床的物质组成，正确划分成矿期和成矿阶段，并分别按不同成矿期，成矿阶段来研究矿石和围岩的矿物共生组合、结构、构造和成矿元素在矿石和围岩中的赋存状态；分离矿石中所有的矿石矿物和脉石矿物，并保证一定纯度，有时因为某些矿物粒度过分细小（如离溶析出的显微包体或超显微包体），机械分散难以保证单矿物的精度，可采用电子探针等仪器测定其中的微量元素，最后视成矿元素的种类和含量多寡，分别采用能保证必要的精度和检出限度的各种分析方法进行测定后，参加成矿元素的平衡计算。

成矿元素平衡计算一般步骤如下：

1．系统鉴定矿石中的所有组成矿物，并测定其相对含量百分比。当在岩石薄片下鉴定时，则测量所测矿物的面积乘以该矿物密度来计算重量百分比。（面积和体积间显然存在一定误差，故所得结果不如用人工重砂法准确）。

2．视矿物的种类和特性。破碎筛分后分别采用重选、电磁、静电、介电、浮选等方法分离出单矿物，并在显微镜下观察分离纯度是否达到90%以上。

3．准确测定分离单矿物中的部分或全部化学组成。

4．计算元素在矿石（或岩石）中的占有率如下式：

$$DR = \frac{Y \cdot C}{X} \%$$

Y—某矿物在岩石或矿石中的重量百分比

C—某矿物中成矿元素的含量百分比

X—矿石（或岩石）中成矿元素含量百分比

以下讨论钴、稀土及锂、铷、铯和铍等金属在矿石中的分配率，并试图总结其分配规律。

一、钴的分配率

第一系列过渡元素包括Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu共九种金属，其中除Sc外，其它八种金属在工农业生产和国防、尖端工业中都有重要的地位，Fe、Ni、Cr三种金属矿床地球化学将在内生金属矿床化学中予以详细的讨论。Ti、V和Co当其趋向于分散在铁矿物晶格中时，有一定的相似性。现以同时具有亲铁和亲硫特性的低丰度元素　钴为代表讨论它化造岩矿物和矿石矿物间的分配及其规律性。

含钴黄铁矿和含钴磁黄铁矿型钴矿床在我国和世界分布都很广泛，储量也占重要地位。1980年西方世界钴的总产量为25855吨（估计）较1978（21200吨）和1979年（24150吨）略有增长。其中以扎伊尔的钴铜矿床产量最大，约占西方总产量的2/3。我国此类型钴矿床据许文渊（1978）的统计，仅矽卡岩铁（铜）矿床伴生钴储量就占全国总储量的14.9%，仅次于岩浆型，居第二位。分布遍及山西、河北、湖北、海南岛等省区。

表3-3至表3-5列举海南岛某钴铜矿床，河北数含钴黄铁矿床中钴在造岩矿物和矿石矿物中的分配率平衡计算。

1.海南岛某钴铜矿床产于寒武-奥陶石碌群变质岩系。主要由白云母或灰质白云母及绢云母片岩组成，钴铜矿体的生成可能和中粗粒黑云母花岗闪长岩有关，含钴矿物有四种类型：

含钴黄铁矿、黄铁矿矿石，② 含钴黄铜矿、黄铁矿矿石，③ 含钴氧化铜矿石，④ 含钴风化矿石，其中以含钴磁黄铁矿黄铁矿矿石为主。矿石由黄铁矿（又分结晶和胶状两种），磁黄铁矿、磁铁矿和方解石、白云石等脉石组成。表3-3为所作四个人工重砂（G_9-G_{11}）中选取平衡程度较好的样品（G_9、G_{11}）。河北省某地区接触交代型铁矿床伴生有可供综合回收的含钴黄铁矿矿石，矿石含钴平均约0.010%(0.0064—0.0159)，黄铁矿平均含钴在0.167—0.37%之间，个别可达1.71%，脉石以透辉石、石榴石为主，还有透闪石、方解石等。钴在各有关矿物间的分配见表3-4。据本地区六个接触交代型铁矿床的研究，钴在黄铁矿中的分配率在46—92%之间变化。

2．表3-5表明钴在黄铁矿中的含量随黄铁矿世代和围岩性质不同而差异。这显然和不同成矿期或阶段含矿溶液的性质及物理化学条件有关。一般早期（高温阶段）黄铁矿含钴最高，鄂东黄铁矿含钴0.1—0.5%，河北一带黄铁矿含钴0.1—0.8%，华南含钴更富可达1.6%（可能含有钴矿物显微包裹体）。晚期低温黄铁矿一般含钴较低，鄂东一般为0.01—0.03%，河北亦相近似，平均含量不到早期的1/2，有时仅为1/4。黄铁矿中含钴量也和其结晶程度有关，如鄂东TL矿区早期胶状黄铁矿含钴0.175—0.877，四样平均值为0.486，早期结晶黄铁矿含钴从0.088—0.684，21个样平均为0.246，相差几乎达一倍。华北两矿床灰岩中的黄铁矿仅含钴0.055%。这种现象显

然和成矿溶液性质有关，成矿溶液富钴时，生成的黄铁矿含钴量也高，反之亦然。此外，温度等物理化学条件也有一定的影响。

3．钴在黄铁矿中的赋存状态。据国内外许多学者的研究以类质同象置换铁为主，有些地区可能部分呈显微或超显微钴矿物包体。D·D克莱姆(Klemm 1962)曾进行在高温下黄铁矿含钴性的研究，当400℃时黄铁矿可溶解17%的CoS（相当9%Co），随着温度下降，就有方硫钴矿（CoS_2）析离并在黄铁矿中形成包体。我国含钴黄铁矿一般因含钴量较低，因此当温度降低时，多未发生出溶现象。仅个别地区如山西某铜、钴矿床中报道有硫铜钴矿（Co_3S_4）和辉钴矿（CoAsS）等为主要含钴矿物（岳树勒1983）。

4．当矿石中黄铁矿和磁黄铁矿等共生时，亦有钴参加到有关晶格中。含钴量一般均低于黄铁矿，尤以磁铁矿表现更为突出，如某地共生的黄铁矿和磁黄铁矿中分别含钴0.91%和0.47%，但含镍量恰相反，这和钴兼有亲铁性和亲硫性的双重特性有关。

5．硅酸盐、碳酸盐等脉石矿物，含钴量均极微。一般仅含十万之几到百万分之几的钴，因此即使含量较高时，占有钴的金属量也甚微。

6．钴在不同矿物中的分配系数。据T·P帕斯特（Paster 1974）对东格陵兰斯盖嘎德岩体的研究，在橄榄石、磁铁矿和钛铁矿中钴的分配系数均较高。分别为3.1、3.4和2.2，又据拉贾马尼（1978）对SiO_2-Al_2O_3-FeO-MgO-CaO-Na_2O-K_2O体系在1255—1325℃温度范围下，钴在硫化物熔体和硅酸盐熔体间的分配系数为61—80。

迄今尚无实验模拟得到在岩浆分异形成的气水热液中钴的

表 3-3　海南某钴铜矿床中钴

	矿物含量%	含钴量%	G9	
			矿物含量%	含钴量%
含钴黄铁矿	11.715—47.69	0.72—1.638	47.69	0.87
含钴磁黄铁矿	0.415—3.54	0.52—1.18	2.16	1.11
辉钴矿	0.07—0.55	30.6—52.4	0.09	32.40
磁铁矿	0.262—7.95	0.006—0.62	3.47	0.18
方解石，白云石等	20.52—60.10	0.0003—0.003	39.26	0.003
共　计			92.67	

*矿样含钴0.5%。　　**矿样含钴0.352%。

表3-4　华北数钴矿床钴的

矿　物	甲矿床					
	矿物含量%		钴含量%		占金属%	
	№1	№2	№1	№2	№1	№2
黄铁矿	5.71	4.72	0.22	0.39	73.9	85.6
磁铁矿	70.44	69.52	0.0025	0.002	10.43	6.6
透辉石	8.00	11.06	0.0025	0.002	1.15	1.05
金云母	3.71	1.50	0.0035	0.003	0.74	0.21
硅酸盐(绿泥石、透闪石等)	6.28	7.50	0.0025	0.002	0.91	0.71
方解石等	5.83	0.06	<0.001	<0.001	0.4	0.29
总　计	100	94.36	0.3	0.39	87.53	94.46

注：为矽卡岩型磁铁矿体，磁铁矿含量一般在60—80%左右，黄铁矿

的分配率平衡计算表

样*		G11		样**	
钴分配率	钴占有率%	矿物含量%	含钴量%	钴分配率	钴占有率%
0.4149	87.29	35.85	0.72	0.2581	75.34
0.0239	5.03	3.54	0.65	0.023	6.71
0.0291	6.12	0.069	32.40	0.0223	6.51
0.0062	1.3	7.95	0.49	0.0389	11.35
0.00117	0.0025	45.08	0.0008	0.0003	0.09
0.47527	99.94	92.489		0.3426	100.00

据广东省地质局中心实验室（1971）

分配率平衡计算表

乙		矿		床	
矿物含量%		含钴量%		占金属%	
№1	№2	№1	№2	№1	№2
5.35	3.5	0.099	0.23	67	73.6
78.33	74.02	0.003	0.003	29	20.4
16.32	22.40	0.002	0.003	4	6.1
100	99.92	0.104	0.29	100	100.1

有早、中、晚三期含钴从0.03—0.89%早期含钴高。

表 3-5 华北两矿床不同成矿期矿石的造岩矿物中钴和镍的含量

	含钴量			含镍量		
	样品数	含量	平均	样品数	含量	平均
早期黄铁矿	4	0.82—0.144	0.411	3	0.14—0.004	0.058
晚期黄铁矿	3	0.31—0.11	0.197	3	0.045—0.016	0.028
灰岩中黄铁矿	1		0.005	1	0.065—0.023	0.004
人工重砂黄铁矿	2	0.34—0.32	0.33	2		0.044
磁铁矿	5	0.005—0.002	0.0032			
石榴石	6	0.006—0.001	0.0025			
透辉石	3	0.003—0.002	0.0028			
金云母	2	0.0064—0.005	0.0057			

据华北地质研究所(1972)

分配系数值。

7. 镍在不同矿物中的分配系数。镍和钴都具有亲铁性和亲硫性，但镍的亲硫性高于钴和铁，从而体现在硫化物熔体从硅酸盐熔体中离溶时有较高的分配系数，可达231—460，较钴高4—8倍，故硫化铜-镍矿床的形成一般主要由于硫化镍的熔离作用所致。

钴和镍在黄铁矿中的置换程度不同，这和CoS_2晶体构造和FeS_2的构造极为相似，而NiS_2的构造相差较大，对比见表 3-6

在CoS_2中，Co^{2+}处于低自旋状态下，从而在高温下和黄铁矿形成完全固溶体，并在自然黄铁矿中常含有钴，而镍的硫化物则和磁黄铁矿构造相似，因此常在磁黄铁矿中富集。

表3-6 铁、钴、镍二硫化物对比表

矿物 / 特征	FeS_2	CoS^2	NiS_2
3d电子配置	$(t2g)^6$	$(t2g)^6(eg)^1$	$(t2g)^6(eg)^2$
晶包大小(a_0Å)	5.4175	5.7345	5.6873
M-S距离(Å)	2.262	2.315	2.396
S-S距离(Å)	2.177	2.124	2.065
热稳定性T°c	742	950	1022

据 V.J.Vaughan (1978) 表10.1。

二、稀土金属的分配系数和富集成矿分配的讨论

稀土金属包括何种元素认识尚不完全一致，这里讨论的稀土金属包括全部镧系元素和钇。而钷(pm)在地壳中是否存在尚为疑问。已知稀土金属主要分配在三类矿物中：

1. 稀土金属的工业矿物，如独居石(Ce, La)PO_4，磷钇矿YPO_4，褐帘石(Ce, Ca, Y)$(ALFe)_3(SiO_4)_3(OH)$，氟碳铈矿(Ce, LaNd…$(CO_3)F$，易解石(REE, Fe, Th)(Nb, Ta)O_3，褐钇铌矿(REE, Ca, Fe, U)(Nb, Ta)O_4等。

2、含稀土金属的副矿物，如榍石，磷灰石和锆石等。

3、造岩矿物，如云母、辉石、角闪石、长石和石英等。

表3-7和表3-8分别表示稀土金属在玄武岩和安山岩及英安岩和流纹岩中的班晶-基质分配系数。表3-9和表3-10列举我国华南三个稀土金属矿床中稀土分配率平衡计算的结果。对比以上诸表，可以初步得到在不同岩类和不同造岩矿物、副矿物和稀土工业矿物中稀土金属是如何分配的，试图探索其分配规律性

表3-7 稀土元素在玄武岩和安山岩

原子序数	元素符号	橄榄石		斜方辉石		单斜辉石	
		变化范围	平均值	变化范围	平均值	变化范围	平均值
57	La	0.0084				0.08	
58	Ce	0.009		0.003—0.04	0.02	0.17—0.65	0.34
60	Nd	0.007, 0.010		0.03, 0.06		0.32—1.3	0.6
62	Sm	0.003—0.015	0.009	0.01—0.10	0.05	0.43—1.8	0.9
63	Eu	0.006—0.010		0.02—0.08		0.48—2.0	0.9
64	Gd	0.012				0.82, 0.88	
65	Tb			0.05		1.0	
66	Dy	0.009, 0.014		0.12, 0.29		0.56—1.46	1.1
67	Ho						
68	Er	0.009, 0.017		0.16, 0.46		0.53—1.3	1.0
69	Tm					1.1	
70	Yd	0.002		0.11—0.07	0.34	0.48—1.3	1.0
71	Lu			0.11		0.67, 1.0	

注：仅有一个或二个分配系数，则不再给出平均值

中斑晶-基质分配系数表

角闪石		斜长石		石榴石		磷灰石		磁铁矿
变化范围	平均值	变化范围	平均值	变化范围	平均值	变化范围	平均值	仅有一个数据
0.17—0.44	0.27	0.14				8.6		0.15
0.09—0.54	0.34	0.06—0.30	0.14	0.02		11.2, 35		0.016
0.19		0.02—0.20	0.08			14.0		0.026
0.34—1.46	0.91	0.02—0.20	0.08	0.22		14.6, 63		0.024
0.36—1.49	1.01	0.06—0.73	0.32	0.32		9.6, 30		0.025
0.51—1.7	1.1	0.03—0.21	0.10			15.8		0.018
1.02—2.0	1.4	0.03				15.4		0.019
0.64		0.01—0.20	0.09					
						13.3		0.017
0.48		0.02—0.24	0.08					
0.46—1.42	0.97	0.006—0.30	0.07	4.0		8.1		0.018
0.44—1.31	0.89	0.03—0.24	0.08					

表3-7和表3-8数据依据Paster1974; Cox, 1978; Henderson, 1982等

3-8 稀土元素在英安岩和流纹岩中

原子序数	元素符号	斜方辉石		单斜辉石		角闪石		斜长石		
		变化范围	平均值	变化范围	平均值	变化范围	平均值	变化范围	平均值	
39	Y	0.9								
57	La	0.50—0.09	0.65	0.5—0.8	0.6	0.85		0.24—0.49	0.32	
58	Ca	0.08—1.03	0.46	0.6—1.2	0.9	0.43—1.8	1.2	0.11—0.40	0.24	0.04
60	Nd	0.11—1.20	0.62	1.4—2.9	2.1	1.0—4.3	3.2	0.06—0.29	0.19	0.03
62	Sm	0.13—1.6	0.7	2.1—3.3	2.7	1.6—8.2	5.4	0.05—0.02	0.13	0.02
63	Eu	0.11—1.0	0.5	1.6—2.3	1.9	1.2—5.9	3.6	0.82—4.2	2.0	1.13
64	Gd	0.17—2.2	1.1	2.0—4.8	3.1			0.11—0.24	0.16	
65	Tb	0.8—1.6	1.2	2.0—4.1	3.0	3.0		0.10—0.22	0.15	
66	Dy	0.26—1.3	0.7	2.2—4.0	3.3	2.4-14	9	0.04—0.45	0.13	0.006
67	Ho									
68	Er	0.43—0.73	0.61			2.4-11	8	0.03—0.08	0.05	0.006
69	Tm	0.8—1.9	1.4			5		0.1—0.7	0.1	
70	Yb	0.73—1.2	1.0	1.6—2.8	2.1	1.9—9	6.2	0.02—0.30	0.08	0.012
71	Lu	0.74—1.4	1.1	2.0—2.6	2.3	1.8—6	4.5	0.03—0.11	0.06	

注：1 资料来源同表3—7

的班晶-基质分配系数表

石英	磁铁矿		褐帘石	磷灰石		锆英石		榍石
变化范围	变化范围	平均值		变化范围	平均值	变化范围	平均值	
0.012—0.018	0.21—0.88	0.53	820					
0.003—0.018	0.28—1.15	0.61	685	17—53	31	2.3—7.4	4.2	53.3
0.009—0.024	0.35—1.80	0.88	460	21—81	50	2.0—6.5	3.6	88.3
0.008—0.017	0.39—1.85	0.93	205	21—90	54	2.6—6.5	4.3	102
0.031—.008	0.28—0.96	0.58	80	15—27	21	1.1—5.2	3.4	101
			130	22				102
0.007—0.026	0.36—1.50	0.84	71					
0.010—0.017	0.3—1.4	0.8		17—69	42	38—54	48	80.6
				14—51	31	120—150	140	58.7
0.012—0.025	0.2—0.6	0.4	8.9	9—37	21	240—300	280	37.4
0.002—0.024	0.2—0.6	0.4	7.7	8—30	17	280—390	345	26.9

2 褐帘石和榍石均仅--测定值

表3-9　华南701矿床稀土元素分配率平衡计算表

矿物名称	白云母花岗岩CK_{2-3}				黑云母花岗岩（茶场地表）			
	矿物含量%	矿物中TR_2O_3含量	重量×品位	稀土占有率%	矿物含量%	矿物中TR_2O_3含量	重量×品位	稀土占有率%
氟碳铈钇矿			0.02	59.88			0.084*	24.70
磷钇矿	8克/吨	59.87	0.00048	1.44	31.4**	59.87	0.00188	5.53
独居石	5.5克/吨	60.63	0.00033	0.99	99.2**	60.63	0.00601	17.69
斜长石	31.03	0.0105	0.00326	9.76	64.5	0.0074	0.0049	14.41
钾长石	27.05	0.007	0.00189	5.66				
石英	34.54	0.0084	0.00290	8.68	31.5	0.0124	0.00391	11.50
白云母	7.38	0.009	0.00066	1.68	1.50	0.0379	0.00057	1.67
黑云母					2.50	0.045	0.00113	3.31
赤、褐铁矿	143克/吨	1.04	0.00015	0.45				
锆石	74克/吨	4.84	0.00036	1.08	116**	4.84	0.00056	1.65
萤石	2000克/吨	0.44	0.00088	2.53	28.9**			
总计	100			92.15				80.46

* 呈离子吸附状态的稀土　　** 均为克/吨

注：氟碳铈钇矿在白云母花岗岩中的稀土占有率是物相测定资料、利用其易溶于热醋酸的特征、与本区其它主要稀土矿物相区别。
黑云母花岗岩因微弱矿化，故存在离子吸附状态的稀土
稀土占有率的计算较大误差
（据江西省908地质队1972）

表3-10华南乙、丙二矿床稀土元素分配率平衡计算表

矿区名称	矿物名称	矿物中TR_2O_3含量%	矿物重量（克）	矿物中TR_2O_3重量	分配率		附注
乙矿床	磷钇矿	62.16	9.5113	591.28	82.4%		平衡率为98.48%
	独居石	64.470	6.7098	432.58			
	铌铁矿	0.1536	2.5824	0.397			
	石英	0.007	14583.62	102.08	17.60%		
	长石						
	云母	0.004	14583.62	58.33			
	黄玉	0.008	7291.81	58.33			
丙矿床	磷钇矿	56.00	0.128	3.4316	40.39	51.84	平衡率为69.98%
	独居石	53.616	0.23	0.1349	1.61		
	黑稀金矿	20.108	2.856	0.74575	8.89		
	锆石	1.46	2.340	0.0848	0.41		
	长石	0.0103	29103.75	2.99768	35.75	18.18	
	石英	0.01	8925.15	0.8925	10.68		
	云母	0.0503	77.61	0.03908	0.46		
	铁矿物	0.095	113.69	0.108	1.29		

据江西地质工业局地质实验室(1971)

并推导利于呈成矿分配的有利条件。

1. 从表3-7和表3-8中看到各种稀土金属在不同岩类斑晶-基质对中的分配系数可在很宽的范围内变化。例如在酸性岩中铜在褐帘石中分配系数可达820，而在斜长石中平均仅0.32。说明铜在不同矿物中的分配系数相差达四个数量级，也就是说当酸性火山岩凝结时，铜在不同矿物间的分配趋势相差极大，一般以稀土金属独立矿物为最高，副矿物如榍石、磷灰石、锆英石等次之，而石英、长石、闪石和辉石等为最低。

2. 不同稀土金属在同种矿物中的分配系数也在较广的范围内变化，有时可达到一个以上数量级。例如铽在斜长石中的分配系数在0.006～0.30之间变化，平均值约为0.07。钕和钐在斜长石和斜方辉石中的分配系数，铽和镱在磷灰石中的分配系数等相差均达到一个数量级，说明即使熔体组分相似，但伴随有其它物理化学条件的变化，仍然可能使分配系数在较宽的范围内变化。

3. 岩浆岩的基性程度对稀土金属在矿物间的分配系数有很大影响，仅在酸性岩中有分配系数达数百的稀土独立矿物。因此，稀土金属矿床大量产于伟晶岩和热液矿脉中，尤其是和富碱火成岩有关。不同基性程度火成岩中的造岩矿物中，稀土金属分配系数变化不大，但有一定变化趋势。例如在基性岩中，稀土金属除铕外，分配系数平均值常<1，然而在酸性岩中，稀土金属的分配系数常>1。

4. 在成岩作用中，花岗岩或伟晶岩含矿与否的关键是有无独立稀土矿物晶出。不含矿岩体基本上不形成或很少形成稀土矿物，绝大部分的稀土金属分配到造岩矿物和副矿物中。例如华南935地区早期侵入的角闪石黑云母花岗岩中，有60.65%的TR_2O_3参加角闪石晶格中，13.42%参加到黑云母晶格，

还分别有16.30%和8.90%参加长石和石英晶格，亦即99%以上稀土金属分配在造岩矿物中造成分散状态因而不可能成矿。导致稀土金属分散的原因和岩浆的组成有关，当岩浆中含钛和钙愈高，K+Na/Na比值愈低（低于0.8），尤其当含钾量愈低，则愈不利于稀土元素的富集成矿。从表3-7和3-8中，可以看出在酸性岩和基性岩的所有造岩矿物和副矿物中，以榍石中稀土元素的分配系数为最高，如Sm、Eu和Gd等的分配系数达到100以上，其它稀土元素的分配系数也在26.9-88.3之间，说明在分离结晶作用中，只要有微量榍石存在，就可能使大量稀土元素集中到副矿物榍石中。副矿物磷灰石所起的作用也相似。在造岩矿物中又以角闪石的分配系数最高，平均约在1.2—9之间，因此可以说当酸性岩分离结晶作用中有榍石或角闪石出现时，常为稀土元素富集成矿的否定标志。

5. 挥发性组分P_2O_5在岩浆熔体中的含量，对稀土元素的富集成矿有很大的影响。P.C赫斯（1980）通过高温高压模拟实验指出，P_2O_5的含量对岩浆发生不混溶作用中如何控制稀土元素的分配，有重要意义。例如岩浆含La_2O_3约为4%时，如不混溶熔体中不含P_2O_5则稀土元素分配系数仅为4，当含少量P_2O_5时，分配系数可达15，这种分配系数的急剧变化可与稀土元素与P_2O_5的亲合力有关；当不混溶熔体中含少量P_2O_5就可与稀土元素相结合形成独居石、磷钇矿等含磷稀土矿物，使稀土元素强烈富集。

6. 含矿花岗岩与上述相反，如表3-9、3-10所示，全部造岩矿物和副矿物稀土金属占有率还不到1／3，由此可以看到当地球化学环境利于使某成矿金属元素大量形成简单稳定化合物-该元素的独立矿物时，就是金属元素富集成矿的有利因素，并且矿物总量所占比利愈高，则矿化也愈强。例如华南甲、乙、

丙三矿区稀土矿物总量虽仅占0.1%左右，但稀土占有率已达11.38—32.4%。

但在表生成矿作用中，如磷块岩中稀土金属又有不同的分配和富集特点，因此必须区分不同成矿作用并作具体分析。

7．我国华南燕山期黑云母花岗岩中，稀土金属常主要以独立矿物形式出现，这就是我国江西、广东等地稀土矿床分布较广的原因之一。但燕山花岗岩的不同阶段，稀土金属在花岗岩各组成矿物间的分配又有所不同，如早期出现黑云母-褐帘石-褐帘石组合时，稀土独立矿物很少，不利矿化；但在较晚阶段岩浆富含F、CO_2等挥发组分及碱金属，出现黑云母（有时为白云母）-萤石-氟碳铈矿-硅铍钇矿〔$Y_2FeBe(SiO_4)_2O_2$〕组合时，稀土矿物占有最大分配率。

8．据地球化学研究所（1979）对华南花岗岩类稀土分配率的研究，肯定了稀土金属和K、F、Fe、Na、呈正相关关系，而与Al、Mn等呈反相关关系。因此可以根据岩石化学特征，基本可以判断其中稀土金属含量，再结合演化特点（一般在中晚期阶段有利）对岩体稀土成矿作用有预测作用。

三、锂铷铯的分配率

锂、铷、铯、铍均为亲石稀有碱金属或碱土金属元素，但因它们具有不同的晶体化学性质，因此在花岗伟晶岩中分配特性也不同。锂、铷、铯在基性和酸性火山岩造岩矿物及副矿物中的斑晶-基质分配系数见表3-7和3-8，三种元素均属不相容元素(仅在云母和碱性长石中例外)，故均趋向于在分离结晶作用的残余熔体中集中。锂有50余种矿物，其中以锂辉石和锂云母两种矿物分布最广，亦为锂的主要工业矿物，但锂在花岗伟晶岩中能否大量形成锂独立矿物，视锂分散在白云母中量的多少为关键。表3-11和3-12分别表出西北AL花岗岩和西南DV锂

辉石伟晶岩的造岩矿物中的锂含量，在各种造岩矿物中微斜长石和石英中含锂量均甚微，但白云母中含锂量却有很大的差异，锂在大量形成锂辉石的白云母中含氧化锂仅0.0365%，而大量分散在造岩矿物中的白云母含锂为0.221%，相差约达10倍。

铷在白云母(或锂云母)和微斜长石中含量较高，均在千分之几或百分之一以上，表3-11分别含0.269%和0.397%，表3-12含Rb_2O0.455%和0.458%。但铷尚未发现独立矿物，因

表3-12 西南DV矿区锂辉石伟晶岩中 Li_2O、BeO、Rb_2O、Cs_2O含量

矿物名称	Li_2O	BeO	Rb_2O	Cs_2O
石英	0.033	0.006	0.016	0.0033
钠长石	0.0165	0.0321	0.052	0.004
微斜长石	0.070	0.0508	0.455	0.046
白云母	0.0365	0.091	0.458	0.0079
黑色电气石	0.304	0.049	—	—
石榴子石	0.175	0.063	—	—

据张如伯(1974)

此AL伟晶岩和DV锂辉石伟晶岩中白云母和微长石对铷的占有率达90%以上，华南414矿区则达到99.8%(主要分散在锂云母和斜长石中)。这和铷与钾在晶体化学性质上相似有关，据地球化学研究所(1976)对华南花岗岩类的研究指出K/Rb比值对指示稀有元素矿化具有重要意义。K/Rb比在华南燕山花岗岩中变化幅度很大(9—327)平均为167，当K/Rb比值有明显降低时，常形成稀有元素矿化或矿床。铯因和钾的晶体化学性

表8-11　西北AL花岗伟晶岩矿物中Li Rb Cs和Be 的分配率计算平衡表

矿物	脉中含量%	元素在矿物中的平均含量				元素在各矿物中的分配率			
		Li	Rb	Cs	Be	Li	Rb	Cs	Be
微斜长石	41.5	0.006	0.269	0.026	0.00058	12.6	81.0	59.8	20.5
石　英	28	0.003	0.006	0.000	0.00050	4.1	0.0	0.0	12.0
钠长石	18	0.015	0.002	0.003	0.0029	13.4	0.3	3.0	45.0
白云母	6	6.221	0.397	0.043	0.0036	65.8	17.0	16.0	18.9
锂辉石	5.7	—	0.000	0.007	0.00048	—	0.0	2.2	2.4
绿柱石	0.3	0.275	0.040	1.035	—	4.1	0.1	17.2	—
石榴石	0.2	0.032	0.015	0.000	0.003	0.03	0.02	0.0	0.5
锂云母	0.12	—	1.70	0.293	0.0072	—	1.5	1.7	0.8
其　它	0.18	—	—	—		0.17	0.08	0.1	0.3
总　计	100					100	100	100	100

质相差较大，故在微斜长石和白云母中的含量一般仅为万分之几，并且有铯榴石等铯的独立矿物，因此在有利条件下，可以部分集中形成铯矿物。

铷在钾长石中分配和K/Rb比值的影响因素曾有一系列学者进行模拟试验，如M伏尔芬格（Volfinger1976）和I.V亚历山得罗夫(Alexandrov）在不同温度、压力和持续时间下得到的结果，说明温度和压力变化均对铷在钾长石中的分配系数有很大影响，其试验结果分别见表3-13和表3-14。

表3-13 铷在钾长石和溶液中的复合分配系数〔（Rb/K）液（Rb/K）钾长石〕

温　　度	400℃	500℃	600℃	800℃
（Rb/K）液（Rb/K）钾长石	3.8	2.5	2.4	2.4

3-14 压力变化对钾长石中的含量和K/Rb比的影响

温度 / 元素 / 压力	500℃			600℃			700℃
	K	Rb	K/Rb	K	Rb	K/Rb	Rb
500公斤/厘米²	11.30	1.38	8.2	11.10	1.62	6.9	1.69
750公斤/厘米	11.24	1.49	7.5	11.45	1.56	7.3	1.52
1000公斤/厘米²	—	—	—	—	—	—	1.46

压力为一个千巴，400℃时持续60天，800℃持续3天，结果表明温度升高有利于增高钾长石的铷钾比值，使铷相对富集。

铷虽和铯在离子半径和电价上均不同，但在有独立矿物上相同，铷有绿柱石(分布最广)，磷钠铍石、羟硅铍石等含铍很高

的矿物当熔体或溶液中铍具高浓度，并富含F和Na或(Na-Li)时，则有利于形成铍矿物。

铍在云母和长石中的分散可能呈以下形式置换：

云母中：$[BeO_2(F_2OH)_2]^{4-} \rightarrow (SiO_4)^{4-}$

长石中：$(BeO_4)^{6-} + TR^{3+} \rightarrow SiO_4 + (K, Na)^+$

表3-15 湖南瑶岗仙二云母花岗岩中铍的分配率*

主要组成矿物	岩石中含量%	含铍 1ppm	各矿物占有Be%
长石	57.9	6.0	73.7
石英	33.5	1.35	10.2
黑云母	2	5.4	2.3
白云母	3.5	13.0	13.8

* 全岩平均含铍量为5.4ppm

据刘振声(1975)

现以西北某地区花岗伟晶岩中，Li、Rb、Cs和Be的分配为例，初步探讨呈矿化富集的特点。西北某地区在广泛范围内分布有数万条花岗伟晶岩脉，可划分为十个矿田，有若干个大型以锂和铍为主兼有REE、Nb、Ta、Zr、Hf等金属的稀有金属矿床，所有伟晶岩按形成时代可分为三期：

1. 海西中期形成的花岗伟晶岩，其年龄约为300×10^6年，一般稀有元素矿化微弱。

2. 海西晚期形成的花岗伟晶岩，其年龄为$199—219\times10^6$年。稀有元素矿化种类繁多，如Li、Be、Nb、Ta、Zr、Hf、R、S、Cs等，此外大部分富含稀土金属的伟晶岩也属本期。一般与似斑状黑云母花岗岩有密切成因关系。

3. 燕山期花岗伟晶岩，一般稀有金属矿化不发育或矿化较单一，常以Be矿化为主，一般和二云母（或白云母）花岗岩有成因关系。

某花岗伟晶岩矿田位于××地背斜，范围约两百余平方公里，有上千条花岗岩伟晶岩脉，其中最大者长达250公尺，宽150公尺，略呈椭圆形，分带良好，从平面和剖面上均呈环带状。从边缘到中心可以分为九个近于同心圆的带，其中除最外带——文象、变文象结构带和核心带——块状微斜长石、块状石英带外，均有铍的独立矿物——绿柱石的出现，仅数量上有所差异，这和含矿溶液原始含铍量有关，最高可达1000ppm以上，而低者不足100ppm。除绿柱石外，般造岩矿物除白云母含BeO个别可达到100ppm以下外，微斜长石钠长石和石英含BeO多为数——数十ppm不等。

锂在花岗岩伟晶岩中的行为则不同，在各种造岩矿物和副矿物中，一般均含有相当量的Li_2O，其中白云母和绿柱石含锂可达数千ppm。其它造岩矿物也有数百ppm。九个带中仅有第五叶钠长石-锂辉石带；第六带石英锂辉石带；第八带钠长石锂云母带造成锂的富集成矿。带中除白云母外，其它矿物锂的分配系数均小于1，全岩平均白云母的分配系数约为1.45，但在第五、六带中分配系数仅为0.5和0.33，说明锂矿化除含矿溶液富锂以外，第二个必要条件是有利于矿化富集的分配。而在不具锂矿化的带中，如最外带文象、似文象长石带中，白云母占有约60%的锂，分配系数达2.8；第二带糖晶状钠长石带中，白云母占有锂的50%以上，分配系数达7以上，从而使锂趋向于分散。

综上所述，花岗岩浆的稀有元素高含量，和锂、铍一般为不相容元素，从而在形成花岗伟晶岩中趋向于富有稀有元素是锂，铍矿化的先决条件；而在花岗伟晶岩分带中稀有元素的有利分配是稀有元素矿化的必要条件。

从钴、稀土、锂、铷、铯、铍在成岩成矿中呈不同分

配的讨论中可以得到以下几点结论：

1．元素在岩石和矿物中的分配率是基于地质研究基础上得到的，对于研究元素在成岩成矿作用中元素如何迁移、分配、分散、富集、共生等行为可以得到较深入具体的了解。并且元素在造岩矿物和矿石矿物的分配率，及各种矿物分别对成矿元素的占有量，和元素能否富集成矿有密切联系。

2．控制元素在地质体内部各矿物间的分配率取决于很多因素：含矿溶液或熔体中成矿元素的原始浓度；成矿元素和含矿溶液的地球化学性质；共生元素的种类、数量和性质；成岩成矿作用的物理化学条件以及元素的赋存状态等。

3．各种元素在岩石、矿石中呈集中或分散分配和该元素形成独立矿物或参加到造岩矿物和副矿物晶格中有密切联系。应当指出，金属富集成矿的必要条件有两个：首先要求该金属有相当大的堆积数量，至少达到小型以上矿床要求的吨数，其次则视其形成单矿物或集中在某一种矿石矿物中，还是分散在造岩矿物和副矿物中，由以上若干金属分配率的讨论中，可从相对分配量的观点认识到为何不同元素具有不同成矿富集系数。

4．如钴，镍，铜三元素均属于第一系列过渡性元素，并且在周期表上的位置也相互毗邻，但在相同的地质和地球化学环境下，其分配特征却有很大差别。钴主要分配到黄铁矿晶格中，其次分配到磁黄铁矿晶格中，使在一般条件下二者对钴金属的占有量达到80%以上，因此钴的成矿富集系数很小；铜和钴则截然相反，大部分铜形成其独立矿物，占有铜的绝大部分，铜在一般造岩矿物和副矿物中均属于不相容元素。如据T.P. Paster（1974）的研究，在基性岩中铜在造岩矿物中的分配系数≤0.0n，而据拉贾马尼（1978）实验资料，当硫化物熔体从硅酸盐熔体离溶时，分配系数在180—331之间，因而铜具有很

高的成矿富集系数；镍则介于其间，当含矿熔体（溶液）含镍较高时，在硫化铜镍矿床中镍主要形成镍黄铁矿、但当含镍不高或含硫较低时，镍则分别参加磁黄铁矿、黄铁矿或橄榄石晶格中，使镍趋向于分散，因此镍的成矿富集系数也介于铜和钴之间。

5．以上讨论的金属分配率和占有率均指内生成矿作用下金属的原始分配率和占有率，当有其它地质作用迭加时，如后期气热蚀变，变质作用等，则元素又重新分配。重新分配的结果，有时使成矿物质更趋向集中；有时使成矿物质分散从而破坏了原有矿化；因为成矿作用延续时间很长，当多次迭加时则难以区别何次（种）作用导致何种分配，因此不仅要用统计的方法研究矿床中金属元素的分配率，也要用实验模拟和理论探索来进行研究，并补充和验证统计法研究的成果。

第五节　成矿元素分配研究举例

在第二、三、四节中分别探讨了研究成矿元素在矿石和岩石中分配规律性的三种方法；理论研究，地球化学模拟实验和地质观察和成矿元素在矿石中的平衡计算。如使三者密切配合则必将对分配规律的研究取得有利的成果。以下举例说明分配系数的几种研究实例。

一、复合分配系数与阳离子半径的线性关系

复合分配系数因将微量元系的分配与和它密切相关的常量元素联系起来，因此无论对多元素的组成变化和温度变化都不如简单分配系数那样敏感，S·巴诺等首先用标准化分配系数研究在玄武岩浆和晶出橄榄石间二价阳离子的分配，得到二价阳离子的标准分配系数D分别为：

$$D_{Ni}^{ol/l}=7.2,\ D_{Mg}^{ol/l}=2.8,\ D_{Co}^{ol/l}=1.45,$$

$$D_{Mn}^{ol/l}=0.6,\ D_{Fe}^{ol/l}=1.0$$

如以二价阳离子半径为横坐标，标准化分配系数的对数为纵坐标则各K点呈一条直线，即半径和分配呈反比关系，得到二价阳离子半径愈小，其分配系数愈大，亦即参加橄榄石晶格的倾向愈强烈的规律。此结论和一般地质观察所得的结果一致，即愈早期结晶的橄榄石含镍量愈高（亦可用晶体场理论说明）。

二、岩浆中其它组分含量的变化对元素的分配有显著影响。

O.N.沃利梅等（volymets 1975）对苏联以堪察加为主的许多地区玄武岩中镍、钴的比值研究中发现：

（1）镍进入结晶橄榄石的趋势十分强烈，表现在橄榄石和玄武岩中一般存在Ni／Co的差异上；

（2）超镁铁岩，尤其以阿尔卑斯型超镁铁岩更突出，在岩石和橄榄石间Ni／Co比值相差甚微（分别为12.4和10.5），并且岩石中的Ni／Co还稍大于橄榄石（15.6和14.9），认为镍的富集条件在于硫的含量。

（3）富镁玄武岩中镍进入橄榄石的趋势最强，而随Ca-Na等组分的增多，趋势渐减弱。例如富镁玄武岩中橄榄石中Ni／Co为1:1，岩石中则为0.5。

三、不同组分岩浆镍、钴、铜在不混熔硫化物熔体和硅酸盐熔体间的分配

拉贾马尼等指出镍、钴、铜都倾向于在硫化物熔体中富集，但倾向以镍为最大，铜其次，钴最小；其分配行为受硅酸盐熔体组分的影响。对于比普通玄武岩（含MgO约为8.3±

0.3%）基性较低的岩浆，如安山岩（含MgO为1.4%）镍在硫化物熔体中的富集程度远高于铜，其复合分配系数在1255℃时分别为59和34；但在基性程度较高的岩浆中，如橄榄玄武岩浆（含MgO为8.5%），则铜在其中的富集程度高于镍，其复合分配系数在1325℃时分别为48和34。拉贾马尼等用晶体场理论对以上现象进行了说明，具有最大八面体优先能和形成π键能力愈强的过渡金属元素，愈有利于在硫化物熔体中富集成矿，但也必须考虑畸变效应（如Cu^{2+}）的影响。

四、通过部分熔融形成的岩浆中微量元素分配研究举例

研究成矿元素在岩浆形成、运移、熔离和结晶作用中的分配及其规律性，对探索岩浆成因及成矿元素在岩浆作用中趋向于富集成矿的条件，判断岩浆岩含矿性等，都具有重要的理论和实际意义。

依照微量元素在岩浆生成或结晶作用中表现的不同分配行为，大致可将微量元素分为以下两大类型：

1. 不相容元素。凡分配系数远小于1，在岩浆结晶作用中不易置换主要元素，而趋向于在液相中集中的元素称为不相容元素。这些元素和主要造岩元素在晶体化学上不相类似，如电价畸高畸低，半径很大或很小，负电性、原子的电子层结构等的差异等。一般认为Li、Rb、Cs、Nb、Ta、B、Be、Th、U等元素均为不相容元素。

2. 相容元素。凡分配系数大于1者为相容元素。这些元素在岩浆结晶作用中倾向于参加到造岩矿物或副矿物晶格中，或当地幔物质或地壳物质部分熔融形成岩浆时，趋向于保留在未熔的残余固相中，如Ni、Cr、V、Sc、Mn等元素一般认为是相容元素。

由表3-1、3-2、3-7和3-8可知相容和不相容元素仅为相对

的概念，因不同造岩矿物或副矿物的结晶构造和化学组成特点不同，某些元素趋向于参加到某一些晶格构造中，而又被另一些晶格构造所排斥。例如Ni对于橄榄石晶格为相容元素，而对于长石则为不相容元素；Rb、Cs等对一般造岩矿物均为不相容元素，但对黑云母又为相容元素。因此，对不同矿物而言，相容或不相容并非绝对不变。

以下将应用分配系数理论探讨微量元素在岩浆作用中的行为。

岩浆形成的原因虽然很多，但主要通过两个途径：基性岩浆的形成主要是通过地幔物质的部分熔融，而酸性岩浆的形成则主要通过地壳物质的重熔作用。二者在形成时，因一般热量供应不足，故仅能部分熔融生成岩浆，其中含有的微量元素就在岩浆形成和侵位中重新分配。在部分熔融中存在着两种极端的状态。一种称为分批熔融或间歇熔融（batch melting），另一种称为雷里熔融（Rayleigh melting）。以下分别讨论这两种部分熔融模式中微量元素的分配。

分批熔融为部分熔融中最简单的一种模式。在固体物质熔融过程中，熔出的液相继续保留在熔化的位置，并和固相残余物保持化学平衡，一直到动力作用使已熔的液相运移到岩浆聚集处（如岩浆房）为止，并趋向新的平衡。

另一种部分熔融的极端模式为雷里熔融，它是一种在平衡状态下仅生成极少量的熔体，并且所生成的少量熔体及时从系统中被除去的部分熔融模式。这种模式对于地幔交代作用，或富含CO_2等挥发分，具有高流动性熔体的部分熔融可能适用。介于两种模式之间还有各种过渡型，这里因篇幅的限制，不再详细讨论。

现在，首先讨论微量元素在分批熔融中的分配。据热力学

的研究，分批熔融中元素的分配可用下式表式：

$$\frac{C_L}{C_0}=\frac{1}{F+\overline{K}-F\times\overline{K}} \qquad (7)$$

C_L和C_0分别表示某元素在熔体中和原始未熔融岩石（地幔或地壳）中的浓度。

F：表示部分熔融的程度，亦即熔体占有的体积百分比。

$\overline{K}$：当熔体从体系中移去时，残余固体的总分配系数，可通过岩石的矿物组合中某元素的简单分配系数（K）和每种矿物在岩石中所占的重量百分比（W）用下式计算得到。

$$\overline{K}=\sum_{i=1}^{n}W_iK_i \qquad (8)$$

现以铈为例说明之，假定某石榴石二辉橄榄岩（地幔源岩）含60%橄榄石，25%斜长辉石，10%单斜辉石和5%石榴石，通过查表3-7稀土元素在玄武岩和安山岩中斑晶—基质分配系数，得到铈在橄榄石、斜方辉石、单斜辉石和石榴石中的平均分配系数分别为0.009、0.02、0.34和0.02，则可计算铈在石榴石二辉橄榄岩中的总分配系数$\overline{K}_{Ce}$为：

$$\overline{K}_{Ce}=0.6\times0.009+0.25\times0.02+0.1\times0.34+0.05\times0.02=0.0454$$

代入公式（7），则可计算当部分熔融不同程度时，铈在熔体中的富集程度或分散程度。

当仅熔融1%时，熔体部分铈富集约18倍，计算如下：

$$\frac{C_L}{C_0}=\frac{1}{1\%+0.0454-0.454\times1\%}=18$$

当熔融10%时，熔体部分铈富集约7倍：

$$\frac{C_L}{C_0}=\frac{1}{10\%+0.0454-0.0454\times10\%}=7.09$$

由此可以推导出部分熔融程度愈低，分配系数愈小时，则熔体中可能富集程度愈高。

以下用相同的方法计算镱在石榴石二辉橄榄岩不同部分熔融时的行为：

$\overline{K}_{Yb} = 0.6 \times 0.002 + 0.25 \times 0.34 + 0.1 \times 1.0 + 0.05 \times 30 = 1.6862$

代入公式（7），则得到当部分熔融1%时镱在熔体中含量仅为石榴石二辉橄榄岩中的59%，即在熔体中趋于分散；当部分熔融10%时，则镱在熔体中含量为固相中的81%。并伴随部分熔融程度愈高时，镱在熔体中的含量愈趋近于固相中的含量。当全部熔融时，则二者相等。

由以上计算可以得到在分批熔融形成岩浆中，微量元素在熔体（岩浆）中含量的变化。不相容元素当熔融数量愈少，则在熔体中富集的程度愈高；而相容元素则当熔融数量愈少，则在熔体中贫化程度愈高，当部分熔融程度增高时，则微量元素在熔体中富集或贫化的趋势递减，从而看到在分批熔融形成岩浆中，成矿元素如何分异，并造成某些元素的富集。

以下讨论雷里熔融模式中铈和镱在熔体中含量的变化。据B.J伍德和D.G弗雷泽（Wood和Frazer，1976 220—222页）计算公式如下：

$$\frac{C_1}{C_0} = \frac{1}{K}\left(1 - F\right)^{\left(\frac{1}{K} - 1\right)} \qquad (9)$$

将铈和镱的总分配系数分别代入公式（9），则可求得在不同部分熔融程度时，铈和镱在岩浆中含量的变化。

当部分熔融1%时，铈在熔体中富集17.8倍，而镱则降至58%，部分熔融10%时，铈在熔体中仅富集2.4倍，而镱则降至56%。

图3-3表示分批熔融和雷里熔融两种部分熔融模式中，具不同总分配系数$\overline{K}$元素在熔体中的变化曲线。与此相似，在分离结晶作用中，相容元素则优先进入固相，不相容元素则在残浆中趋向富集，其计算方法可参考P·亨德松（1982）著的《无机地球化学》等专著。

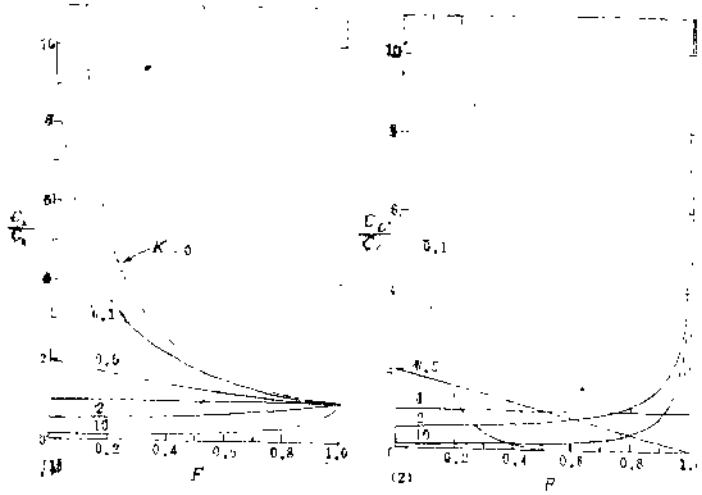


图3-3 在部分熔融中，随熔体所占重量比（F）的差异，微量元素富集程度的理论变化图·图上所标数字为总分配系数。

（1）分批熔融，注意当F→0，所有曲线趋向于富集（或贫化）1/K。

（2）雷里熔融，注意不相容元素在这批溶体中的浓度对比源岩浓度都有迅速降低的特征。

必须指出，在部分熔融中微量元素的行为远较上述标准模式为复杂，熔体的被移去更可能介于二种标准模式之间。此外不论简单分配系数和总分配系数均非固定不变之值，不同矿物

在部分熔融中并非以相同比例熔融，甚至可能发生不一致熔融（Incongruent melting）等等。因此以上的计算虽仅为近似值，但已半定量地阐明了相容元素和不相容元素在岩浆作用中的分异和富集的机理，显然已较过去定性臆测，发生了质的变化。

参 考 文 献

〔1〕林乌德，《地球化学专辑》，第一集，1955、62—95。地质出版社。

〔2〕陈武，《南京大学学报》（地质学专刊），1979。

〔3〕王贤觉等，阿尔泰伟晶岩矿物的研究。科学出版社，1981。

〔4〕岳树勤，《矿物岩石》，1983，№3，P.67—79。

〔5〕郑永飞，《西北地质》，1986，№3，P.47—55。

〔6〕Brett,R.,《Geochim. Cosmochim. Acta》1984,V.48, P.1183—1188.

〔7〕Drake,M.J.&D.F.Weil., 《Geochim. Cosmochim. Acta》1975, V.39, P.689—712.

〔8〕Drake,M.J., 《Geochim.Cosmochim.Acta》1981,V.45, P.431—437.

〔9〕Fleet,M.E.et al., 《Chemical Geology》1981, V.32, P.119—127.

〔10〕Hanson, G.N&C.H.Langmuir, Geochim.Cosmochim. Acta.1978, V.42, P.725—741.

〔11〕Harrison, W.J.,Geochim.Cosmochim.Acta,1981,V.45, P.1529—1544.

〔12〕Henderson, P., Inorganic Geochemistry. Pergamon Press.Oxford, 1982.

〔13〕Henderson, P., (ed).Rare earth element Geochemistry.Elsevier. New York, 1984.

〔14〕 Irving, A.J., 《Geochim.Cosmochim.Acta》1978, V.42, P.743—774.

〔15〕 Leeman W.P.& M.J.Lindstrom, 《Geochim.Cosmochim.Acta》1978, V.42, P.801—826.

〔16〕 Leemen, W.P.& D.W.Phelp, 《J.Geophys.Res》1981, V.86, P.10193—10199.

〔17〕 MacGregor, I.D., 《Amer. J.sci》1969, V.267—A P342—363.

〔18〕 Mysen, B.O.&Virgo, D.Geochim.Cosmochim.Acta 1980, V.44, P1717—1930.

〔19〕 Mysen, B.O.& Kushiro, I., 《Amer.mineral》1981 V.66, P 678—701.

〔20〕 Nash, W.P., &Crecraft H.R., 《Geochim.Cosmochim.Acta》1985, V.49, P2309—2322.

〔21〕 Oldham, L., 《World Mining 1981 Yearbook》P.54—65.

〔22〕 Rajamani, V.& A.J.Naldret, 《Econ.Geop》1978. V.73, 82—93.

〔23〕 Ryerson,F.J.&P.C.Hess, 《Geochim. Cosmochim. Acta》1978, V.42,P.920—932.

〔24〕 Sasaki, A.et al.(eds) Mineral resources and engineering goology. John wiley &Sons, Chichestor.1985.

〔25〕 Takahashi, E.《Geochim. Cosmochim.Acta》 1978, V.42, P.1829—1844.

〔26〕 Watson, E.B., 《Contrib.Minera.Petrol》1976, V.56, P.119—134.

〔27〕 Watson, E.B., 《Geochim. Cosmochim.Acta》1980, V.44, P895—897.

〔28〕 Wright, D.P., &A.Navrotsky, 《Geochim.Cosmochim.Acta》1985, V.49, P2385—2393.

第四章　元素的地球化学亲合性和晶体场配位场理论及其应用

第一节　元素的地球化学亲合性

从以上诸章讨论元素在地球各层圈的分布及元素于成岩，成矿作用在不同地质相间的分配中，可以看到元素的有关地球化学行为均与各元素的地球化学亲合性紧密相关。这种关系首先为哥德施密特所注意并进行了研究。哥德施密特研究了冶炼过程和陨石中元素的分布、分配规律，发现硫化矿石在冶炼中最终分离为三个不混熔的相：金属相，硫化物相和氧化物及硅酸岩相，成矿元素以不同比例参加以上各相并在不同相中分别趋向于分散和富集。

陨石中元素的分布和分配也与以上过程相类似，陨石显然可以分为三种主要类型：铁陨石，石陨石和铁石陨石，各种成矿元素也分别在其中富集或分散，哥德施密特认为可与地球各层圈的分带相比，并首先提出元素的地球化学亲合性的概念，将元素按其分别与氧、硫、铁亲合性的强弱分为三种地球化学类型，并于1922年首创元素地球化学分类。亲铁元素富集在陨石的铁相（或金属铁）中，也可能在地球的假想铁核中富集，典型亲铁元素有Ni，Co和Pt族元素；亲石性元素与氧的自由能大于铁，它们集中在地球的岩石圈或石陨石中呈氧化物或硅酸盐等含氧盐存在，典型亲石元素有Mg，Al，Na，Si等元素；亲铜元素形成陨石中的典型硫化物（如陨硫铁）或岩石圈的最上层的硫化物。哥德施密特考虑到陨石和地球之间地球化学环境的差异，在分类中将亲铜元素分为陨石中的亲铜元素

（数量较少）和地球上的亲铜元素（数量较多）两类。地球上的亲铜元素主要有：S、Se、Te、As、Sb、Bi、Ga、Zn、Tl、（Ge）*（Sn）Pb、Cd、Hg、Cu、Ag(Au)、Ni、Pd（Pt）、Co（Ru、Ir）、和Fe、Rh（Os）等27种元素。

一、亲氧性和亲硫性

元素的亲氧性和亲硫性从哥德施密特首先指出以后，引起许多地球化学工作者的兴趣，因为矿石原料大量以氧化物和硫化物出现，从第一章已知地壳中氧的重量丰度占地壳的1／2，占第一位，但硫的丰度却很低。其重量丰度仅为氧的1／千，因此，在成矿作用中许多成矿元素争夺硫，形成不易溶化合物（矿物）沉淀，这就是许多金属硫化物富集成矿元素的主要形式，也是亲硫性强的Cu、Pb、Zn、Ni、Mo、Hg、Ag等低丰度金属元素都有较高的成矿富集系数的重要原因。

研究元素亲氧性和亲硫性的方法很多，其中以热力学使用最广泛，也取得最显著的成果。最早用热力学研究元素的亲硫性，亲氧性的学者就是哥德施密特，他首先对许多金属氧化物和硫化物的生成热及自由能进行了对比。得到的结果和自然界所见到的矿物共生不相符合，如钙（ΔHCaO— ΔHCaS = −40.56千卡）比锌（ΔHZnO—ΔHZnS = −41.64千卡）具有更强的亲硫性，他认为原因为地球岩石中的金属形成硫化物并非和相同金属形成氧化物相争夺，而更多是和相同金属形成含氧盐相争夺，如硅酸盐，碳酸盐，硫酸盐等。所以应对比含氧盐与硫化物生成热才能得到正确的顺序。如与碳酸盐对比后得到在地壳环境下，元素的亲硫性应按以下顺序增高：Ba、Na、Mg、Mn、Ca、Sr、Fe、Co、Zn、Cd、Pb、（Ni）、（Cu）Ag。又与硫酸盐生成热对比后，除个别元素外（如Pb），其它元素的

* （）中的元素为具有几种地球化学亲合性的元素。

结果基本相同。

布郎和巴特森（1948）用铁的氧化物或硫化物的生成热作为划分元素亲氧性，亲硫性和亲铁性的标准。当元素生成氧化物的生成热大于FeO的生成热时则为亲石元素，生成热相差的幅度就作为亲石性强度的衡量。当任一元素生成氧化物的生成热小于FeO时则为亲硫或亲铁元素。进一步区分亲硫或亲铁元素则对比该元素硫化物生成热与FeS生成热，凡大于FeS生成热者则一般为亲硫元素。

兰姆赛（1953）以镁为金属元素亲氧性的衡量标准，当元素发生以下反应时：

$$MgS + Mo \rightarrow MgO + MS$$

则视反应自由能之差来判断其亲氧性的强弱，并按亲氧性增高的顺序将元素排列于下：

$Mg < Hg < Cu < Cu^{2+} < Cd < Pb < Bi < Co < Zn < Fe < N^{i} < Sb < Mn < Sn$

A·A.马拉库谢夫（Marakushev）和N·I贝茨曼（Bezmen 1971，1975）系统地对比金属和氧或硫的自由能来判断金属亲氧性或亲硫性的强弱。其原理如下：

M（固）$+ nO \rightleftharpoons M(O)_n$　　$\Delta Z^0_T = (\mu_0)_p$

M（固）$+ nS$（固）$\rightleftharpoons MS_n$　　$\Delta Z^0_T = (\mu_s)_p$

氧化物 $+ |S|$ = 氧化物 $+ O$

$\Delta Z^0_T = (\mu_s)_p - (\mu_o)_p$*

元素和氧及硫的亲合性用其自由能ΔZ_{298}的三个增量来表示，现以铜为例说明之：

* 马拉库谢夫注意到金属和氧的反应在气态下，而和硫的反应却在固态下，因此对氧和硫的Z^0_T（标准自由能）处于不同的物理状态。

$2CuO = 2Cu + O \qquad \Delta Z^{\circ}_{298} = 610$千卡

$2CuS = 2Cu + S \qquad \Delta Z^{\circ}_{298} = 12.6$千卡

将上二式合并则得以下反应：

$$2CuO + S = 2CuS - O$$

反应的自由能变化：

$\Delta Z_{298} = \Delta Z^{O}_{298} - \Delta Z^{S}_{298} = 18.1$千卡

ΔZ为正值，意味反应向相反方向进行。

用相似的方法可以计算成矿金属的$\Delta Z^{O}_{298} - \Delta Z^{S}_{298}$，例如$\Delta Z_{Au^+} = -85$千卡，$\Delta Z_{Au^{3+}} = -71$千卡，$\Delta Z_{Fe^{2+}} = 53$千卡，$\Delta Z_{Fe^{3+}} = 55$千卡（说明低价铁的亲硫性较高价铁为强）*，$\Delta Z_{Zn} = 56$千卡，$\Delta Z_{Cd} = 19$千卡，$\Delta Z_{Hg} = -15$千卡（说明Zn，Cd，Hg随在周期表上的位置从上向下，亲硫性逐渐增强的规律）。

计算后将金属按不同电价排列亲氧性从左至右增强的顺序如下：

四价金属：

Pt，Ru，Zr，Os，Mo，Re，W，Sn，Ti，Si。

三价金属：

Ir，Bi，Zn，Sb，La，Al，（B），

二价金属：

Pt，Hg，Cu，Pb，Zn，Ba，Ni，Co，Cd，In，Fe，Sn，Mn，Mg，Ti，Be，Sr，Ca。

---

* 对其它元素也体现相同规律，即同一元素的低价离子的亲硫性较高价离子为强。例如$\Delta Z_{Sn^{2+}} = 53$千卡，$\Delta Z_{Sn^{4+}} = 67$千卡，$\Delta Z_{Cu^{+}} = 12$千卡，$\Delta Z_{Cu^{2+}} = 18$千卡等。

以上序列决定在平衡反应中硫化物—氧化物系列中元素的分配，在序列中每个前者的硫化物和后者的氧化物可稳定共生，如四价金属中MoS_2（辉钼矿）和SnO_2（锡石），SnS_2（六方硫锡矿）和金红石等；二价金属如CuS（辉铜矿）和PbO（黑铅矿），PbS（方铅矿）与ZnO（红锌矿）等均可稳定共生。反之，则不能稳定共生，并将进一步反应，直至符合以上顺序时为止。

马拉库谢夫元素亲硫-亲氧序列的地球化学意义在于它决定了在平衡条件下，元素在硫化物-氧化物系列中的分配及矿物的共生※。

二、元素的亲铁性

何谓元素的亲铁性？哥德施密特定义为倾向于富集在陨石的铁相中间或地球的铁核中间的性质。亦即富集在金属铁中的性质。因为金属铁在地壳上仅有矿物学的意义，为量极少，分布也不广泛，因此似有给予新定义的必要。笔者认为凡倾向于呈自然元素状态产出或富集在铁的氧化物（含氧盐）或硫化物矿物中产出的性质称为亲铁性。

众所周知，倾向于呈自然元素状态的金属均有很高的第一电离势，如以K、Rb、Cs和Cu、Ag、Au对比，后者均有相当量（或大量）呈自然元素状态产出。其原因就在于Cu、Ag、

※ 马拉库谢夫等（1975）用下式计算温度对地球化学亲和力产生的效应，可以得到初次近似值：$\Delta Z^0_T = \Delta Z^0_{298}\Delta\frac{T}{298}) + \Delta H^0_{298}(1-\frac{T}{298})$（单位：千卡）

T表示绝对温度。例如

	298°K	800°K	1200°K
$SnO_2 + S_2 = SnS_2 + O_2$	67.118	65.456	64.178
$WO_2 - SnS_2 = WS_2 + SnO_2$	-9.999	-8.079	-6.595
$MoO_2 + S = MoS_2 + O_2$	9.747	11.310	12.550

Au第一电离势分别为4.318、7.542、和9.18eV较K、Rb、Cs的第一电离势分别为4.318、4.159、和3.87eV高得多。因而失去电子变为离子参加地球化学反应的能力也弱得多，能在一定地球化学环境下以自然元素状态出现。而Au的原子结构由于"镧系收缩"后，价电子和原子核联结十分牢固，导致其在金属中有异常高的第一电离势，所以大量以自然元素状态出现，很少和其它原子反应生成碲化物等化合物。

马拉库谢夫等（1971）提出用"中性系数"（Indifference coefficient）N来定量表示金属呈自然元素状态存在的趋势，其计算公式如下：

$$N_{me}=\frac{(\mu O_2\times\mu S_2)_{Pt}}{(\mu O_2\times\mu S_2)_{me}}=\frac{735.331}{(\mu O_2\times\mu S_2)_{me}}$$

因为Pt在自然界常以自然金属状态出现，故以Pt为标准。它的中性系数为1.00。其它部分元素的中性系数分别为：Ir—0.4733、Os—0.3541、Ru—0.3235、Sn—0.1041、W—0.0398、Mo—0.05723、Si—0.0531、Ti—0.0354等。

在以上序列中，当后一金属的氧化物或碲化物存在时，这一金属的自然元素状态就是稳定的。如自然铂和IrS（硫铱矿）可稳定共生。自然锡和MoS_2（辉钼矿）也可稳定共生等。实际上仅当$N>0.1$时，自然元素状态才是稳定的。如Pt、Ir、Os等常呈自然元素状态存在。自然锡则很少见*。而W、Mo、Ti、Si等元素则尚未发现它们呈自然元素状态存在。

元素亲铁性的第二个表现为常浓集在铁的氧化物（含氧盐）或硫化物中（内生条件下），呈独立矿石矿物出现者仅占地壳中元素总和的一小部分，现以邻近铁的Mn和Co为例说明其亲铁

* 自然锡仅可能在低的fO_2和fS_2环境下形成，见于玻璃质岩石、阿尔及利亚、格陵兰等地。而锡和铂族元素却可能形成多种矿物如锡钯矿、锡铂矿、斜方锡钯矿、等轴锡钯矿等约十种矿物。

性。

锰和钴在许多晶体化学性质方面均和铁很类似。锰、铁、钴二价时的离子半径分别为0.80Å、0.74Å和0.72Å。负电性分别为1.4、1.7和1.7，第一电离势分别为7.432、7.87和7.86eV。但三者也在其它性质上有很大的差别，首先表现在地壳中的丰度上，铁的丰度最高，锰其次（相差一个数量级），钴最低（和铁相差三个数量级）；它们虽然都是变价元素，但氧化电位相差很大。因此钴和锰在内生条件下一般均以二价出现，而铁可能以二价和三价出现；铁的矿物种最多，约687种。锰其次约323种。钴最少仅有十余种（参见第五章表5-1）。令人最感兴趣的是在内生条件下，尤其在岩浆作用下，锰和钴形成独立矿物而多浓集在富铁的造岩矿物及副矿物中。[illegible]性较强所以主要浓集在铁的氧化物和硅酸盐中，而钴则富集在铁的硫化物，首先为黄铁矿，其次为磁黄铁矿中（见第三章钴的分配率）。因此元素的地球化学亲合性及其丰度对元素的分配及趋向于形成单矿物或类质同象等状态起着决定性的作用。

表4-1　各类磁铁矿中的含钴锰镁含量

	岩浆熔离型	火山岩型	接触交代型	矽卡岩型	沉积变质型	副矿物型							
						超基性岩	碱性超基性岩	基性岩	中偏基性岩	中性岩	中酸性岩	酸性岩	平均值
钴	30	—	—	70	50	—	—	—	—	—	—	—	—
锰	0.54	0.24	0.45	1.48	0.09	0.65	0.33	0.27	0.52	0.52	0.20	0.29	0.45
镁	2.22	0.68	0.37	3.17	0.19	4.29	1.40	0.58	0.33	0.45	0.13	0.17	1.05

注：钴含量为金属量，单位为ppm据Ilieka等(1980)。镁锰含量为氧化物，单位为%，据林师整(1982)。

锰和钴的亲铁性特征的差异，可以从锰和钴在相应矿物（或熔体）间的分配系数的变化观察到。当在玄武岩或安山岩中及英安岩或流纹岩中，分别有以下矿物共生：

橄榄石、辉石、斜长石，碱性长石和磁铁矿，锰和钴在橄榄石和辉石中的分配系数均大于一，但进入长石中的分配系数均小于一，其中钴进入磁铁矿的分配系数在15—25之间，平均为28（酸性火山岩），以上均鲜明地表明其亲铁性。但当硫化物熔体从硅酸盐熔体相分离结时，锰强烈趋向于进入硅酸盐熔体，而钴则强烈趋向于进入硫化物熔体，又显示其亲硫性的差异。由此可见分配系数的研究，对判明元素的地球化学亲合性，较自由能的计算更为直接和有效。

三、对其它元素的亲合性

在成矿作用起搬运和浓集成矿元素的挥发性组分除氧和硫，或媒介元素如铁，还有氟、氯、硒、碲、硼、磷、砷等元素，其中尤以氟和氯在成矿作用中对元素的迁移和富集起着十分重要的作用。不仅因为氟和氯可以和许多金属形成各种络离子或化合物，许多金属的氟、氯化物具有较低的熔点和沸点（如FeF_3和$FeCl_3$的沸点分别为607℃和277℃）。并且氟和氯具有较高的丰度，它们形成的矿物种和络合物也很多，氟有194种矿物，氯有171种矿物，因此有必要讨论其亲合性。

首先观察卤族元素在陨石和各种类型岩浆岩中的分布及在不同造岩矿物中的分配。

据C·W·柯伦斯（Correns 1956）卤族元素在各种陨石中的分布为：氯集中分布在石陨石中，据19个样品分析的平均值为824ppm，而在铁陨石中仅有20～80ppm。溴和碘在陨石中的含量较氯低1～2个数量级。在岩浆岩中的分布则一般有以下规律：氟主要分布在酸性岩中，最高值为TH.G.萨哈马(Saha-

ma 1948）报道的东芬兰环斑花岗岩达3600ppm，英国26个花岗岩含氟平均值为830ppm，德国13个花岗岩含氟平均值为1330ppm……；基性岩含氟低，如诺尔21个辉长岩平均含氟310ppm；碱性辉长岩较高，如奥斯陆12个样平均含氟700ppm，最高可达1900ppm，闪长岩则界于其间。以上数据表明氟是亲酸性岩元素。

氟在岩浆岩的含量则与氟相异，据柯伦斯的资料，基性喷出岩中含氟最高可达1000ppm以上，花岗岩中则从数十至数百ppm不等。所以如方钠石类（$Na_3Al_3Si_6O_{24}Cl_2$含氯7.32%）矿物可能产于基性喷出岩内。火山喷气提供了大量的氯和氟。据Z·G齐斯（Zies 1929）对阿拉斯加万烟谷喷气的估计，每年在仅77平方公里的范围内喷出约1.25×10^6吨的HCl和0.2×10^6吨的HF。

氟在所有元素中负电性最高(4)，电子亲和能极大（322千焦尔／克分子）*，氟在自然界不可能出现自然元素或正价的阳离子，永远呈F^-出现。F^-是最强的氧化剂，化学性最活泼，可以从氧的化合物的中夺取阳离子而排除氧。表1-2列举岩石元素的生成热，以资对比。

氯的负电性虽较氟为低（3.0），但电子亲合能和氟相仿（348.7千焦尔／克分子），因此化学性也很活泼，几乎能和所有金属相化合。表4-2中可看到碱金属和碱土金属氯化物的ΔH_f，大于氧化物。更较硫化物为大。过渡元素的氯化物也常具有较高的生成热，因此在与火山喷气作用有关的成矿作用中，金属与卤族元素的化学亲合性不可忽视。此外氟和氯又可和许多元素如B、C、Si、Ge、Sn…形成挥发性化合物或形成稳定的络离子以利于金属的迁移，如$[AlF_6]^{3-}$、

*据J·E Huheey 1978《Inorganic chemistry》46页表2.5。

表4-2 部分金属氟、氯、氧、硫化物的生成热(-ΔHf)

金属 \ 非金属	F	Cl	O	S
Na	136000	98232	99100	87200
K		101875	83100	100000
Mg	268700	153100	143840	86000
Ca		190000	151900	115300
Mn		1.5008	92000	18840
Fe		9689*1	65920	32720
Cu		115200*2	37100	11500
As*3		71500	156183	10100

*1 $FeCl_2$为81700卡

*2 $CuCl_2$为52200卡

*3 三价砷化物的ΔHf，AsS为17050卡。

$[BiF_6]^{3-}$、$[BeF_4]^{2-}$…。因为氟主要存在于岩石圈中，而Cl约有70%存在于水圈之中。所以氯的化学性虽然不如氟活泼，但在成矿作用中所起的作用可能比氟更为广泛。如岩浆岩包体成分中NaCl占很大比例，有时已成仔晶。火山喷气和升华物中也发现大量HCl、$FeCl_3$、PbCl、NaCl、KCl以及BF_4、SiF_4等。

硒、碲、硼、磷等元素的亲合性因篇幅限制，在有关章节中予以说明。

四、地球化学亲合性的过渡性和多样性

一般谈到某元素亲石、某元素亲铜或亲铁，都是在给定的地球化学环境下所表现的元素地球化学亲合性，当地球化学环

境发生改变后，亲合性也发生相应地变化，从而形成矿床和岩石中复杂多变的元素分布、分配、组合和矿物的共生组合，这就是元素地球化学亲合性的过渡性和多样性的体现。哥德施密特首先依据元素分别分配在铁相、硫化物相、硅酸盐相、大气和生物圈的地球化学分类中，就将某些元素分别划分在不同的类型中。例如铁、钴、镍分别归属于亲铁元素、亲铜元素和亲石元素中（铁以单括号表示其量较少，而钴和镍以双括号表示其量甚微；钯、铂等元素分别归属于亲铁元素和亲铜元素（铂、铑、铱等在亲铜元素中以单括号说明其量较少）；锡和锗分别归属于亲铁和亲铜元素等。

现在观察部分第一系列过渡元素的行为。可以看到丰度高的元素含量对其它元素地球化学亲合性的明显影响。例如陨石中当含有参加化学反应所要求的过量铁时，Ni和Co均表现强烈的亲铁性产于铁相中，而Cr则表现亲硫性参加到硫化物相中；但在地壳中的地球化学反应，与氧和硫的数量相比，铁一般数量不足，形成各种铁、镁硅酸盐矿物，此时Ni和Co则有相当部分和硫相结合（也有相当部分参加铁镁硅酸盐中）表现亲铜性。与此同时，铬、钒等元素则与氧结合、并根据元素本身性质的差异，部分参加到铁镁硅酸盐或氧化物中，或结晶形成铬尖晶石类矿物。

马拉库谢夫（1971）的亲氧-亲硫序列中也指出其它元素丰度对序列的影响，如体系中含硅过量时，则Ba-Sr-Ca的亲氧性强于Mg-Be改变了原有的亲氧性顺序，其它如Pb-Zn、Mg-Be等的顺序也发生变化。

以下以锡为例系统说明元素的地球化学亲合性如何伴随地球化学环境的变化，如温度、其它组分的种类和数量、氧、硫等逸度条件而发生相应的变化。

锡和锗铅均位于第四族主族，锡和锗一般均认为属亲石元素，而铅属亲铜元素。M·希马（Shima 1964）通过热力学计算等方法对Ge、Sn、Pb进行研究后指出“Sn不论在高低温度条件下均不亲铜，高温下Sn^{4+}、Sn^{2+}均显示亲铁的性质”；E·斯扎德基-卡尔多斯（1952）在地球化学分类中将Ge、Sn、Pb列入亲氧-铜元素。以上叙述说明地球化学学者对锡的地球化学亲合性的认识分歧，其实这种分歧也存在于对其它成矿元素的地球化学亲合性的认识上，这恰反映了元素的地球化学亲合性随环境而变化的特点。

首先观察锡在陨石和岩石中的分布，L.和W，诺达克（1930、1931），哥特施密特和彼德（1933），大西和桑德尔（1957），希马（1964），魏德波耳（1969）等许多学者对锡在陨石中的分布进行了研究，但所得到的结果却有较大的分歧。

表4-3 锡在陨石不同相中的分配

研究者	L·和W·诺达克		哥德施密特和彼德（1933）
陨石相	1930	1931	
硅酸盐相	4	3	5
硫铁相	1610	15—1000	15
Ni—Fe相	102	77	100
平均值	40		20

据哥特施密德（1954）391页

由表4-3可看到锡在陨石的不同相间含量不同，其中以Ni-Fe相中最高，而硅酸盐相中最低，相差1—2个数量级，显然说明锡在高温条件下的亲铁性。和希马（1964）的结果是一致的。

大西和桑德尔（1957）的结果则较上引数值要低的多，如在球粒陨石中含锡1±0.5ppm，在铁陨石中为5—6ppm，温切斯特等（1957）研究不同类型铁陨石中含锡量平均为

6.7ppm，变化幅度较大，最低趋近于0，最高可达20.2（如Tocopilla铁陨石）。魏德波耳（1969）的结果为硅镁质陨石含锡0.07～2.4ppm，铁质陨石含锡0.2～7.72ppm。

以下再观察锡在不同类型岩浆岩中的分布。表4-4列举许多学者研究锡在硅铝质岩石、中性岩石、镁铁质岩石和超镁铁岩石中的含量以资对比。

表4-4　锡在不同类型岩浆岩中的含量（ppm）

岩石类型 \ 研究者	滨口等(1964) 样品数	滨口等(1964) 含量	大西和桑德尔(1957)	涂和魏(1961)	维诺格拉多夫(1962)	波德洛娃等 样品数	波德洛娃等 (1965)
硅铝岩石	35	1.5-7.4/3.6	3.5	高钙1.5 低钙3	3	35	2.4-2.5
中性岩石	19	0.7-2.0/1.5	1.3	×	—	57	2.9-3.5*
镁铁岩石	3	0.5-1.2/0.9	1.2	1.5	1.5		
超镁铁岩石	4	0.1-0.6/0.35	0.5	0.5	0.5		

* 外贝加尔二长岩和石英二长岩（25样）含锡2.4—6.3 ppm平均3.5ppm，西贝加尔石英正长岩和花岗正长岩(32样)含锡1.2-5.0平均2.9。

锡含量的数据以酸性岩中最多，除以上所举数值外，还有P·科尔布（1965）对南非花岗岩的研究（含锡2.4—4.4 ppm），彼得洛娃（1965）对苏联克达区花岗岩的研究（平均含2.4—2.5ppm）等。

我国花岗岩类岩石的含锡性也经过大量学者的研究，其结果虽有较大分歧，但一般含锡量多在1.5-3ppm之间。

中性岩中含锡量的数据较少，并且可靠性也较低，如彼得洛娃等（1965）对苏联贝加尔二长岩（25个样平均为3.5ppm）和正长岩（32个样平均含2.9ppm）含锡性的研究，滨口等对

日本15个火山岩体的研究，平均含锡2.0ppm等，数据比较零星。

镁铁岩和超镁铁岩含锡量的研究仅有个别的数据，如（大西（1957)对美国和加拿大超镁铁岩研究结果为含锡仅0.5ppm（13个样平均）。但广西佳北锡矿区超镁铁岩含锡量特别高，含矿超镁铁岩含锡达18—56.6ppm，不含锡矿的超镁铁岩含锡也有5—<30ppm（据广西70队李泽世）是否和地幔不均一性表现的区域异常有关，尚待进一步研究。

由以上所举陨石和岩浆岩中锡含量的数据表明以下各点：

1．在陨石中（亦即在高温下）锡的亲铁性是明显的。

2．锡在各类型岩浆岩中以酸性岩中最集中，镁铁岩和超镁铁岩中最低，又具有亲石性。

3．由于陨石中和岩浆岩中锡含量波动较大；因而区域性影响锡分布的因素显然是存在的。

下面讨论锡矿物的亲合性。锡的矿物有多少种？据A·C．波瓦连内（1972）《矿物的结晶化学分类》中仅列有30种，据编者*（1983）的统计，现已知锡矿物约有46种，其分布大致如下：

1．自然元素和金属互化物有12种。包括自然锡。锡和铂、钯等形成的合金有十种。自然锡已在加拿大、苏联、格陵兰、阿尔及利亚等许多国家和地区均已发现，但其分布远不如自然Cu、Ag、Au矿物为广，与其第一电离势仅为7.342eV，与Cu、Ag相似，但第二电离势仅为14.628远较Cu、Ag为低有关。

2．锡的硫化物和硫盐已达19种。约占全部锡矿物种的1/3以上，有些锡的硫化物分布广泛；如黝锡矿（国内大厂、个旧

* 《国外地质资料》1983·1，1—48页

及江西的许多钨锡矿床，国外如塔斯马尼亚、雅库梯、玻利维亚等地均有发现，有时形成主要矿石矿物）。辉锑铅铋矿、叶硫铅锡矿等不仅在钨石-硫化物矿床中分布广泛，并且有时为某些锡矿的主要矿石矿物，表现在一定条件下锡的亲硫特性。

3．锡的氧化物和氢氧化物有16种。众所周知，锡石迄今仍为锡的最主要矿石矿物，分布也最为广泛，表现锡的亲石性。

4．锡的硼酸盐有两种，硼钙锡矿产于许多矽卡岩锡矿床的接触带，黑硼铁锡矿在还原条件下有很广的稳定范围。

5．锡的硅酸盐矿物种类虽仅有七种。主要产于伟晶岩和矽卡岩中。但花岗岩中的锡大量分散在各种硅酸盐矿物（尤其是层状和链状构造硅酸盐中）中，有时几乎全部分散在云母中，表现强烈的亲石性。

锡在高温条件下呈现亲铁性，从锡矿床地质产状也得到证实。现以含锡矽卡岩的矿物共生和元素组合为例说明之。含锡矽卡岩可分为两类（Taylor 1979），一为富磁铁矿矽卡岩，一为富硫化物矽卡岩。富磁铁矿矽卡岩锡矿在国内外均有分布，国内如广东连平大顶、云南文山都龙、云南腾冲马鞍山、四川冕宁泸沽、内蒙自治区黄岗等。国外如美国阿拉斯加罗斯河、马来西亚玻璃市州兰家威岛、柔佛州本加榄等。泰国亚阿府平岳，苏联远东奥加尔白山等。矿床普遍具有含锡品位低、储量大、难以检查到锡石的特点。例如广东连平大顶锡矿，矿石含锡0.014—0.5%，锡赋存状态据陈孝荣等（1979）用化学分析法研究，原生锡石大部分被磁铁矿所包裹，其中20%的锡可能呈类质同象存在，70%以上的锡呈细分散锡石包裹体，粒径多在0.01毫米以下。云南腾冲马鞍山富磁铁矿矽卡岩锡矿用物相分析结果说明69.2%的锡集中在磁铁矿中。磁铁矿等磁性

部分含锡量随矿石类型而异，稠密浸染矽卡岩，磁性部分含锡0.16%，占矿石含锡量的81.2%，疏稀浸染矽卡岩磁性部分含锡较低，仅0.04%，占矿石含锡量的46.7%，二者平均占69.2%…；美国阿拉斯加州罗斯河富磁铁矿矽卡岩锡矿中的磁铁矿平均含锡1.1%，锡石呈出溶体浸染于磁铁矿中，粒径仅达0.0005—0.005毫米。马来西亚的含锡石榴子石矽卡岩，钙铁榴石中含锡1.5—2%，顽岩中少见或未见锡石。以上诸例充分说明富铁矿物对锡的富集作用。

以上大量地质资料充分说明锡的地球化学亲合性随环境变化也发生相应变化，从而导致其不同的分散和富集形式。也反映在锡矿床成因类型的多样化上其它成矿元素所表现的性质也相似，因此在研究金属矿床地球化学中，必须用唯物辩证法的观点来指导，才能避免形而上学观点的桎梏。

第二节　晶体场理论和配位场理论及其在金属矿床地球化学中的应用

由元素的地球化学亲合性的讨论已知元素间通过化学键相结合，化学键的性质和强弱决定元素结合的牢固程度和结合后表现的性质。一般化学键理论请参考有关无机化学，晶体化学及量子化学的专著。但对于过渡性元素的地球化学性质，还须辅之以晶体场理论和配位场理论才能较好的解释。

关于何谓过渡性元素，过渡性元素在地壳中分布的数量等问题，众说纷纭。例如大连工学院无机化学教研室编《无机化学》（192页）（1973）“通常把周期表各类副族元素和第八类元素叫过渡元素”。武汉地质学院地球化学教研室编(1978)（10?页）《地球化学》“四，五，六各周期第四副族至第二

副族之间的元素称过渡性元素”。代庆平等编（1979）《元素周期表》中将从ⅢB至ⅡB之间的元素称为过渡性元素”……。现在我们采用过渡性元素的定义为“凡d，f电子层未充满的元素（也包括氧化状态未充满的元素如Cu、Ag、Au）均称为过渡性元素”。又可分为三类：

1．主要过渡性元素或d一电子未充满的过渡性元素、包括3d，4d，5d未充满的元素：

第一过渡系列：Sc，Ti，V，Cr，Mn，Fe，Co，Ni，Cu。

第二过渡系列：Y，Zr，Nb，Mo，Tc，Rh，Pd，Ag。

第三过渡系列：Hf，Ta，W，Re，Os，Ir，Pt，Au。

2．镧系元素或4f电子未充满的元素，包括的元素有：La，Ce，Pr，Nd，Pm，Sm，Eu，Gd，Tb，Dy，Ho，Er，Tm，Yb，Lu。

3．锕系元素或5f电子未充满的过渡性元素：Ac，Tb，Pa，U，Np，Pu，Am，Cm，Bk，Cf，Es，Fm，Md，No，Lr……。

因此过渡性元素约占所有地壳中存在的元素的一半（包括惰性元素在内），占金属元素的大部分。由此可知研究晶体场理论和配位场理论的重大意义。

一、基本概念

晶体场理论创始于1929年，贝特将群论和量子力学应用于静电理论发展而成。1959年威廉士首先应用晶体场理论于解释地质现象。此后，凡涉及过渡性元素的地球化学行为均逐渐用晶体场理论来解释，并得到较好的效果。

为何过渡性元素的地球化学行为要用晶体场理论才能说明，这就和过渡性元素具有未充满的d或f电子有关。现首先观察过渡性元素的原子结构：

据最小能量原理，原子中电子的充填首先从能量最低的1s开始，然后再遵守每个原子轨道中能容纳两个自旋方向相反的电子的原则充填上去。因此S轨道最多充填两个电子，其电子云呈球形对称。如图4-1所示

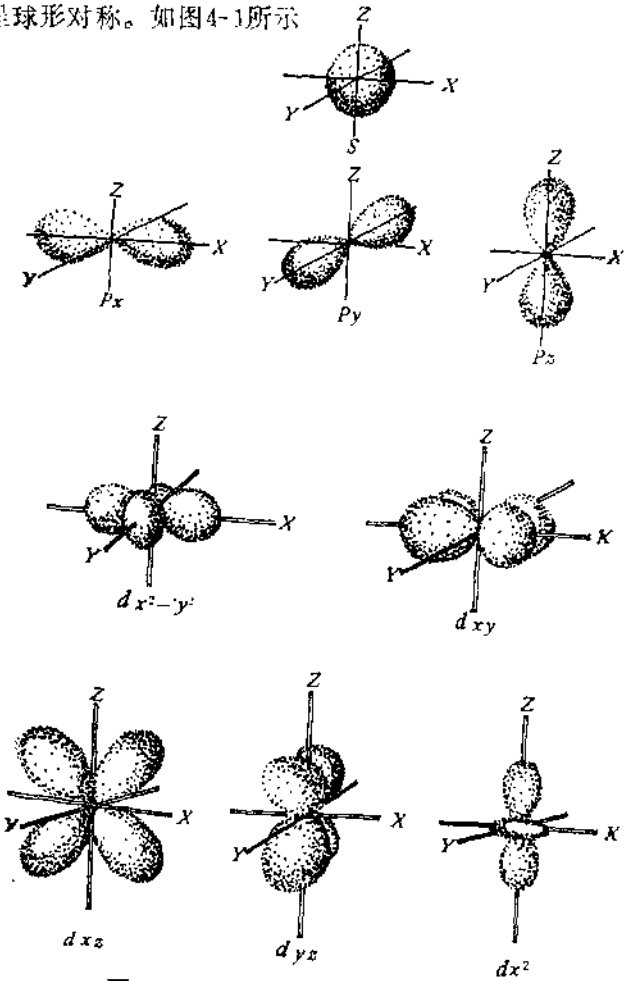


图4-1 s，p和d状态的y^2极坐标图

P轨道则根据量子力学原理，可有三个自旋成对的P轨道：p_x，p_y，p_z轨道，电子云呈哑铃形，分别和x，y，z轴相一致。同理，d轨道则可能有五个轨道即：dx^2-y^2，d_z^2；d_{xy}，d_{xz}和d_{yz}。其电子云呈花瓣状，延伸方向前两者分别和x、y轴或z轴一致；后三者分别介于二轴之间。

过渡金属离子和非过渡金属离子对比具有以下特点：

1．非过渡型离子各电子轨道在空间迭合呈球形对称分布，而过渡型离子如$ns^2np^6nd^{1-10}$因d层电子未充满，故一般不呈球形对称分布。

2．将过渡金属离子置于晶体场中时，因和周围配位体的相互作用，导致五个d轨道分裂，即d轨道电子能量升高或降低，同时配位多面体也发生畸变。这样导致的总位能量的下降称“晶体场稳定能”（CFSE）。它造成中央离子和周围配位体间的附加成键效应，这就是晶体场理论中化学键的特点。

因此晶体场理论是化学键的一种模式，所谓晶体场系指结晶格子中阳离子周围的配位体（一般为阴离子）形成的静电势场。当不仅考虑原子轨道（晶体场理论）同时还要考虑形成的分子轨道，如硫化物表现的一系列性质，则为配位场理论。二者均属于d-轨道的化学键理论。

二、d-轨道的晶体场分裂

前已指出过渡金属离子置于晶体场中发生d轨道的分裂。这种分裂在不同的晶体场中表现不同，现分别以正八面体场和正四面体场为例说明之。

在八面体场中金属离子位于正八面体的中心，配位体带六个负电荷，分别沿三个坐标轴方向$\pm x$，$\pm y$，$\pm z$向中心过渡金属阳离子接近，形成八面体络离子，这时可能有两种配置情况：

1．d轨道中的d_{z^2}，dx^2-y^2轨道和配位体的电子轨道迎头相碰。d轨道上的电子受到配位体负电荷的排斥作用，因而导致d_{z^2}，dx^2-y^2电子轨道的能量增高，但为二重简并轨道。

2．d轨道中的d_{xy}，d_{xz}，d_{yz}电子恰好位于配位体轨道的间隙中。这样会受到较小的排斥力，导致d_{xy}，d_{xz}，d_{yz}的能量降低，形成三重简并轨道。

中心阳离子原来能量相等的五个d轨道——简并轨道，发生能级的分裂。如把这种阳离子与其周围环境的全部相互作用视作纯粹点电荷间的静电作用时，就可以计算这些轨道能级分裂的大小。

由此可见，过渡金属离子在八面体场中，配位体的电场就把原来能量相同的五个d轨道分裂为两组，一组是高能量的d_{z^2}和$d_{x^2-y^2}$轨道，或通称为eg轨道，另一组是低能量的d_{xz}，d_{yz}轨道，或通称t_{2g}轨道。中央金属离子的五个d轨道能量变化可表示如下图。

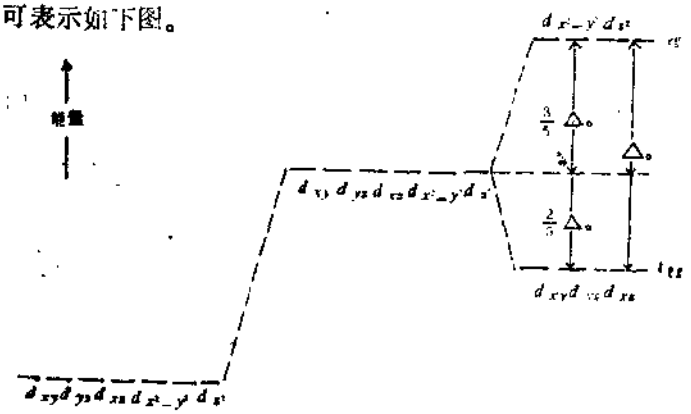


图4-2　八面体配位中过渡金属离子d轨道的分裂示意图

当五个d轨道在正八面体场中分裂为eg和t_{2g}轨道时，它们

之间的能量差用Δ表示，为“晶体场分裂参数”(ligand field strength)。八面体的晶体场分裂参数表示为Δ_o，从而：

$$\Delta = E_{(e_g)} - E_{(t_{2g})} \quad (1)$$

$$\Delta E_{e_g} + 6E_{t_{2g}} = 0 \quad (2)$$

联立求解得到：

$$E_{e_g} = 3\Delta_o/5 \quad (3)$$

$$E_{t_{2g}} = -2\Delta_o/5 \quad (4)$$

由此可见，在八面体场中，d轨道分裂的结果是：eg 轨道能量上升$2\Delta_o/5$，t_{2g}轨道能量下降$2\Delta_o/5$；其物理意义为能量上升低轨道稳定性降低，而能量下降的轨道则稳定性升高。

正四面体场因对称性不同，因此d轨道能量的分裂方式也不同。现再以正四面体为例说明之。

在四面体场中，d_{xy}，(d_{xz}，d_{yz})轨道的极大值指向立方体的边线中点，$dx^2—dy^2$，(dz^2)轨道的极大值指向立方体的面心，因而前者较后者更接近于配位体，所以dx^2-y^2轨道中的电子受到配位体中的负电子排斥作用要比d_{xy}轨道为小，即dx^2-y^2轨道的能量要比d_{xy}轨道能量低。d_{xz}，d_{yz}轨道的情况与d_{xy}轨道相似，而d_z^2轨道的情况又与dx^2-y^2轨道相似。所以在正四面体配位体场的作用下，五个简并的d轨道的能量分裂成e和t_2两组轨道（因正四面体无对称中心故不含表示对称中心的脚标g），其晶体场分裂参数Δ_t*应如下式所示：

$$\Delta_t = E_{(t_2)} - E_e \quad (5)$$

$$6E_{t_2} + 4E_e = 0 \quad (6)$$

联立求解

$$E_e = -3\Delta_t/5 \quad (7)$$

$$E_{t_2} = 2\Delta_t/5 \quad (8)$$

* t为四面体代号tetrahedron，O为八面体代号Octahedron

在四面体场中，不论e轨道或t_2轨道都不似八面体场中那样直接指向配位体。因而可预料它们受到配位体的排斥作用也不如八面体场中那样强烈。计算可知Δ_t仅为Δ_o的4/9倍。

对于对称性低于正八面体或正四面体的配位多面体，如直线型、平三角型等，则原五重简并的五个d轨道可以分裂为更多的轨道，因此情况也更为复杂。

三、晶体场稳定能CFSE

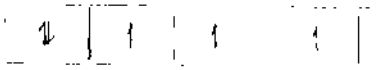
前已指出，过渡金属离子进入晶体场中，总的能量趋于下降，d电子进入分裂的轨道后相对于未分裂前的总能量的下降值称为晶体场稳定能CFSE。以下分别观察八面体和四面体中的晶体场稳定能。

如以E_o表示八面体场中总能量的下降值。那么，

$$E_o = -2\Delta_o/5 \times N_{(t_{2g})} + 3\Delta_o/5 \times N_{(e_g)} \qquad (9)$$

$N_{t_{2g}}$和N_{e_g}分别代表分裂后的电子数。

如以Fe^{3+}为例计算其E_o，Fe的电子构型为$3d^64S^2$，Fe^{3+}为$3d^5$，依据保里原理：在同一原子中，最多只能有两个电子处于同一状态（指n，l，m三个量子数规定的状态）。但这两个电子的自旋方向必须相反。$3d^5$中的五个d电子必分布在t_{2g}和eg的两组等能量的轨道中，代入公式计算后，则E_o为零。但Fe^{2+}的电子构型为$3d^6$，六个d电子应排列为：



t_{2g}　　eg

，代入公式(9)计算：

$$E_o = -2\Delta_o/5 \times 4 + 3\Delta_o/5 \times 2 = -2\Delta_o/5$$

$$CFSE = |E_o| = 2\Delta_o/5$$

即Fe^{3+}在八面体场中，得到$2\Delta_o/5$的晶体场稳定能，亦即

产生$2\Delta_0/5$的附加成键效应。

以下讨论四面体场中的能量变化E_t

$E_t = 2\Delta_0/5 \times N_t - 3\Delta_t/5 \times N_e$

N_e和N_t分别代表分裂后的电子数。

仍以Fe^{2+}代入公式（5），（6）计算：

$E_t = 2\Delta_t/5 \times 3 - 3\Delta_t/5 \times 3$

$CFSE = |Et| = 3\Delta_t/5$

表4-5为第一系列过渡离子在八面体场和四面体场中的晶体场稳定能。

对于第二，第三系列过渡金属离子的晶体场稳定能因情况更为复杂，现在还没有准确的数值。据谢有畅，邵美成(1979)所编《结构化学》指出：第二系列的晶体场分裂参数Δ约比第一系列增大40—50%，第三系列又比第二系列Δ值增大约20—25%。例如第二，三系列过渡金属离子容易生成低自旋络合物就与晶体场分裂参数数值特别大有关。

由表4-5中可看到d电子为1—3和8—10时，在八面体场中只有一种排列方式，而当d电子为4—7时，则由于洪特规则出现两种不同的电子构型：

（1）当一个轨道中已占有一个电子时，另一个电子要继续填入其中与之成对，就必须克服它们之间的相互排斥作用，所需要的能量称“电子成对能”。一般用符号P表示。由此，可以看到电子在这些分裂的d轨道上的充填，受到两个互相矛盾的因素所制约。当电子成对能大于使电子不成对而进入较高能级轨道所需要的能量时，亦即$P>\Delta$，则属弱配位场型。简称“弱场”，电子处于高自旋状态。

（2）当电子成对能小于使电子不成对而进入较高能级轨道所需要的能量时，亦即$P<\Delta$，则属强配位场型，简称“强

表4-5 第一过渡系列离子在八面体场和四面体场中的晶体场稳定能

离子		d电子数	八面体场				四面体场			
			弱场(高自旋)		强场(低自旋)		弱场(高自旋)		强场(低自旋)	
			d电子排布	CFSE	d电子排布	CFSE	d电子排布	CFSE	d电子排布	CFSE
	Sc^{3+}	d^0	$(t_{2g})^0(e_g)^0$	0	$(t_{2g})^0(e_g)^0$	0	$(e)^0(t_2)^0$	0	$(e)^0(t_2)^0$	0
	Ti^{3+}	d^1	$(t_{2g})^1(e_g)^0$	$2\Delta_o/5$	$(t_{2g})^1(e_g)^0$	$2\Delta_o/5$	$(e)^1(t_2)^0$	$3\Delta_t/5$	$(e)^1(t_2)^0$	$3\Delta_t/5$
	V^{3+}	d^2	$(t_{2g})^2(e_g)^0$	$4\Delta_o/5$	$(t_{2g})^2(e_g)^0$	$4\Delta_o/5$	$(e)^2(t_2)^0$	$6\Delta_t/5$	$(e)^2(t_2)^0$	$6\Delta_t/5$
V^{2+}	Cr^{3+}	d^3	$(t_{2g})^3(e_g)^0$	$6\Delta_o/5$	$(t_{2g})^3(e_g)^0$	$6\Delta_o/5$	$(e)^2(t_2)^1$	$4\Delta_t/5$	$(e)^2(t_2)^1$	$4\Delta_t/5$
Cr^{2+}	Mn^{3+}	d^4	$(t_{2g})^3(e_g)^1$	$3\Delta_o/5$	$(t_{2g})^4(e_g)^0$	$8\Delta_o/5$	$(e)^2(t_2)^2$	$2\Delta_t/5$	$(e)^2(t_2)^2$	$12\Delta_t/5$
Mn^{2+}	Fe^{3+}	d^5	$(t_{2g})^3(e_g)^2$	0	$(t_{2g})^5(e_g)^0$	$10\Delta_o/5$	$(e)^2(t_2)^3$	0	$(e)^2(t_2)^3$	$10\Delta_t/5$
Fe^{2+}	Co^{3+}	d^6	$(t_{2g})^4(e_g)^2$	$2\Delta_o/5$	$(t_{2g})^6(e_g)^0$	$12\Delta_o/5$	$(e)^2(t_2)^4$	$3\Delta_t/5$	$(e)^2(t_2)^4$	$8\Delta_t/5$
Co^{2+}		d^7	$(t_{2g})^5(e_g)^2$	$4\Delta_o/5$	$(t_{2g})^6(e_g)^1$	$9\Delta_o/5$	$(e)^3(t_2)^4$	$6\Delta_t/5$	$(e)^3(t_2)^4$	$6\Delta_t/5$
Ni^{2+}		d^8	$(t_{2g})^6(e_g)^2$	$6\Delta_o/5$	$(t_{2g})^6(e_g)^2$	$6\Delta_o/5$	$(e)^4(t_2)^4$	$4\Delta_t/5$	$(e)^4(t_2)^4$	$4\Delta_t/5$
Cu^{2+}		d^9	$(t_{2g})^6(e_g)^3$	$3\Delta_o/5$	$(t_{2g})^6(e_g)^3$	$3\Delta_o/5$	$(e)^4(t_2)^5$	$2\Delta_t/5$	$(e)^4(t_2)^5$	$2\Delta_t/5$
Zn^{2+}		d^{10}	$(t_{2g})^6(e_g)^4$	0	$(t_{2g})^6(e_g)^4$	0	$(e)^4(t_2)^6$	0	$(e)^4(t_2)^6$	0

场”电子处于低自旋状态。

现以Fe^{2+}在八面体场中为例说明。Fe^{2+}的六个d电子在八面体场中，随弱场或强场其排布可能有以下两种方式：

1．弱场中的排布。因$\Delta_o<P$，由于最低能量原理和洪特规则，有四个电子进入t_{2g}轨道，两个电子进入eg轨道，亦即电子首先自旋平行地占据了五个轨道后，才开始在能量较低的t_{2g}轨道中自旋成对，处于高自旋状态。此时由表4-6可知其晶

表4-6　氧化物中过渡金属离子在八面体和四面体配位中的CFSE和OSPE　（伯恩斯1979）

离子	d电子数	八面体CFSE 千卡/克分子	四面体CFSE 千卡/克分子	八面体位置优先能 OSPE	n_o/n_t
Sc^{3+}	0	0	0	0	0
Ti^{3+}	1	20.9	14.0	6.9	20
V^{3+}	2	38.3	25.5	12.8	157
V^{2+}	3	—	—		—
Cr^{3+}	3	53.7	16.0	37.6	2.9×10^5
Cr^{2+}	4	24.0	7.0	17.0	532
Mn^{3+}	4	32.4	9.6	22.8	8300
Mn^{2+}	5	0	0	0	1
Fe^{3+}	5	0	0	0	1
Fe^{2+}	6	11.9	7.9	4.0	—
Co^{3+}	6	45.0	26.0	19.0	1820
Co^{2+}	7	22.2	14.8	7.4	18.5

续表4-6

离子	d电子数	八面体CFSE 千卡/克分子	四面体CFSE 千卡/克分子	八面体位置优先能 OSPE	$n_o/_tn$
Ni^{2+}	8	29.2	8.6	20.6	3450
Cu^{2+}	9	21.6	6.4	15.2	420
Zn^{2+}	10	0	0	—	1

注：n_o/n_t由公式$n_o/n_t = e^{-(E_o-E_t)/RT}$计算，$E_o$、$E_t$分别代表八面体和四面体CFSE，$T = 1000℃$，计算得到$n_o/n_t$可说明岩浆中元素的分配

体场稳定能为$2\Delta_o/5$。高自旋状态的离子具有较大的离子半径，据香农和普鲁伊特（1969）的资料，Fe^{2+}在六次配位晶体场中高自旋半径为0.86Å。

2。强场中的排布。因$\Delta_o > P$，电子成对集中排布在低能量的轨道中。因自旋平行的电子数较少，故称为低自旋的电子构型。此时具有较高的晶体场稳定能（$12\Delta_o/5$）。低自旋状态的离子具有较小的离子半径，Fe^{2+}在六次配位晶体场中低自旋半径为0.69Å。

在四面体场中，因$\Delta_t = 4\Delta_o/9$，因此Δ_t一般不可能大于电子成对能，故四面体场中央离子的d电子一般只有高自旋而无低自旋。

四、八面体位置优先能OSPE

对比八面体场和四面体场的晶体场稳定能后，可以看到八面体晶体场稳定能总大于四面体晶体场稳定能，二者之差值称八面体位置优先能或八面体择位能（OSPE），八面体位置优先能的数值愈大，则趋向于使离子进入八面体配位位置的趋势

愈强，并且也愈稳定。

表4-6为氧化物中过渡金属离子在八面体和四面体配位位置中的晶体场稳定能和八面体位置优先能。

五、畸变效应或简-特勒效应（Jahn—Teller effect）

某些过渡金属离子如Cu^{2+}，Cr^{2+}，Mn^{3+}等在氧化物典型的八面体或四面体场中不稳定，而趋向于使配位体发生畸变后从而降低其对称性。如从等轴晶系的$3L^44L^36\bar{L}^2$PC降低为四方晶系的L^44L^2PC对称型才稳定，这种效应称畸变效应。这个效应指出对d价电子非对称分布的离子（如d^1，d^9低自旋d^7离子在八面体中），如果在基态中有几个简并能级，则必然会由几何构型变化使简并消失而稳定其中某一状态。

现以$Cu^{2+}(3d^9)$为例说明之。在八面体场中，当中心离子为d^{10}型离子时，d电子云总的看来是球形对称分布的。但当少了一个电子时，在八面体场中电子构型为$(t_{2g})^6(eg)^3$，电子云分布就会出现两种简并状态：

1. $(t_{2g})^6(dx^2-y^2)^2(d_z^2)^1$

2. $(t_{2g})^6(dx^2-y^2)^1(d_z^2)^2$

如果采用1的排布方式，显然在xy平面上的配位体就会受到比z轴方向上配位体更大的排斥力，达到平衡后，相对来说，z轴方向的两个键会缩短，而xy平面上的四个键则伸长，形成压缩的八面体（即相当于钝四方双锥）；反之，如采用2的排列方式，则形成拉长的八面体。究竟采用某种排列方式比较合适，尚无定论，实验发现多为拉长的八面体。故dx^2-y^2轨道和d_z^2轨道（同属于eg轨道）就进一步分裂得到额外的稳定能，三重简并的t_{2g}轨道也因之发生相应的分裂。畸变也可能增加阴、阳离子之间的距离R，这也可降低Δ_o的数值，从而降低晶体场稳定能。畸变效应也可以解释Mn^{3+}，Cr^{2+}，Cu^{2+}，Ni^{3+}

等化合物为何常和典型构型有所偏离。

六、配位场理论的基本概念

晶体场理论有以下局限性：

1．晶体场理论用纯静电概念来解释一切。考虑中心离子和配位体间的键是离子键，不存在电子轨道的重迭（即无共价键形成）。实际典型“离子型络合物”$[CoF_6]^{-}$和$[Fe(H_2O)_6]^{2+}$等也存在一定程度的共价键。

2．晶体场理论的基本假设是可以把配位体当作点电荷来处理。金属和配位体的轨道间没有重迭。

因而晶体场理论一般仅适用于过渡金属的氧化物和硅酸盐，而对于具强共价键的金属硫化物，含硫盐及其类似化合物（如As，Sb，Se，Te化合物等）则配位场理论更为适用。配位场理论除考虑纯静电效应外，还考虑共价键效应，引用了分子轨道理论。分子轨道理论的基本观点是原子形成分子后，电子不再属于原子轨道，而在一定的分子轨道中运动，可按照原子中电子的分布原理（能量最低原理，保里原理和洪特规则）来处理分子中电子的分布；参加成键作用的不只是外层未成对电子，而是所有外层电子都参加成键作用。

今以H_2为例说明之。由于氢原子间引力和斥力保持平衡，最终核间保持一定的距离，核间增高了的电子密度为1S原子轨道的重迭，如a原子的电子密度用Ψ_{1s}^{2}代表，分子轨道就可以由原子轨道的线性组合来构成，其最终的电子密度可表示为：

$$\left| \Psi_{1s}^{a} + \Psi_{1s}^{b} \right|^{2}$$

称为键合轨道（bonding orbital）。

电子密度在二核的中间处为零，电子被集中在核子间区域之外，它趋向于减弱核之间的吸引力，可表示为 $\Psi_{1s}^{a}-\Psi_{1s}^{b}$，称反键轨道（Antibonding Orbital）。

图4-3和4-4表示键合轨道（或成键轨道）和反键轨道电子云密度曲线，及电子密度示意图。图4-5为氢分子的反键轨道和成键轨道的能阶图解。

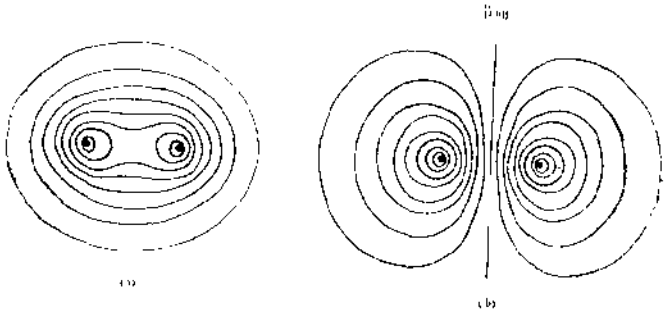


图4-3(a) 键合轨道(ψ_1)和(b)反键轨道(ψ_2)电子云等密曲线示意图

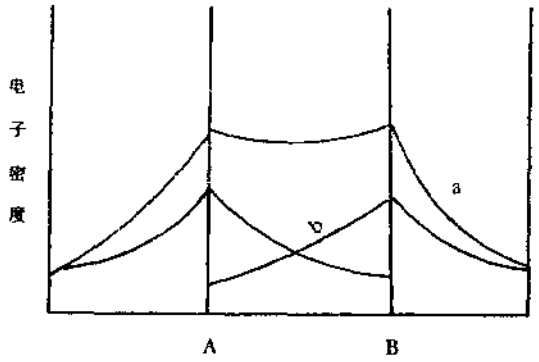


图4-4 成键和反键分子轨道电子密度示意图

a．成键轨道 $\psi_1=|\psi_{1s}^{a}|^2+|\psi_{1s}^{b}|^2$

b．反键轨道 $\psi_2=|\psi_{1s}^{a}|^2-|\psi_{1s}^{b}|^2$

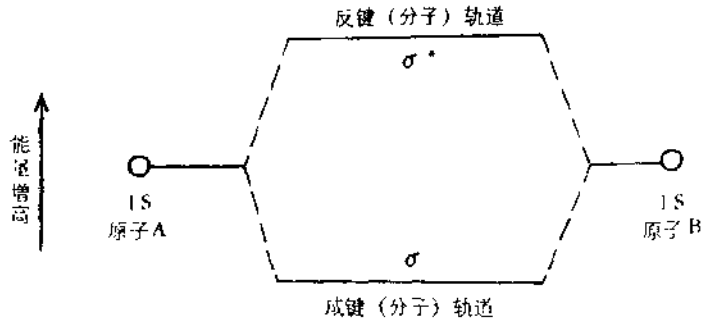


图4-5　氢分子能阶图解

图4-3为截面图，图中各条曲线为当轨道上只填入一个电子时的电子云等密度曲线。曲线上的电子密度从里向外递减，完整的电子云等密度空间图形是沿着键轴（即原子核之间的连线）旋转一周所形成的图形。

图4-3中成键轨道Ψ_1电子云集中于两核之间，它对核的吸引作用将两个原子核联系在一起；反键轨道Ψ_2电子云远离核间区，而集中在两核外侧。它们从两核外侧对核的吸引力，与两核间的斥力相结合，促使两核趋向于分离。因此从分子轨道理论看来，原子键化学键的形成是由于电子转入成键的分子轨道中所导致的结果。

原子轨道参于成键时应遵循以下三条原则：

1．能量近似原则。当参于成键的原子轨道能量相差很大时，不能形成有效的化学键。要形成有效的化学键就要求原子轨道的能量愈相近似愈好。如氧和氟原子因2S（分别为3.27eV和40.12eV）和2P（分别为15.91和18.60eV）轨道能级相差较大（>15eV）故S、P轨道之间不能组合成分子轨道。

2．最大重迭原则。当原子的核间距离缩短到某一定距离

时，其重迭程度最好。此时形成的化学键就最牢固，称之为最大重迭原则。如两原子的Px电子轨道沿X轴方向相互接近，则可形成分子轨道。S轨道与Px轨道间只要能量相近，也可能形成分子轨道。但2P_y和2P_z轨道间没有重迭区域故不能形成分子轨道。

3．对称性原则。为形成分子轨道的首要原则，指的是只有对称性相同的原子轨道才能组成分子轨道。例如S轨道和P_X轨道对键轴是对称的。但P_y和P_z当以键轴为轴旋转180°时，形状不变，而符号相反，故P_y、P_z轨道对键轴是反对称的。

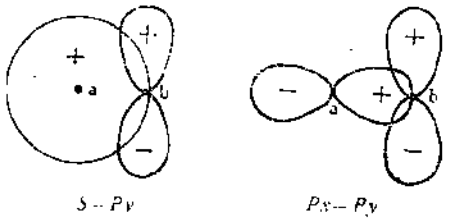


图4-6　原子轨道的重迭

图4-6表示S-P_y和P_x-P_y两种原子轨道重迭示意图。

根据对称性将分子轨道分为两类：

1．σ轨道。如S-S轨道，S-P_X轨道，P_x-P_x轨道等，如以X为键轴，沿键轴旋转任意角度，轨道形状和符号均不改变称σ轨道。此外dx^2-y^2和d_z也可和其它原子轨道组成σ分子轨道。

2．π轨道。特征为电子云集中在键轴的上面或下面，键轴上只有极少量的电荷，形成波函数的一个节（node），通过键轴的节平面可将电子云分为在节面上和节面下的两个部分。例如P_y-P_y，P_z-P_z均属π轨道。d_{xy}，d_{yz}、d_{xz}一般不能形成σ分子轨道，但可与其它原子的P轨道或d轨道形成π轨道。图为3dxy和3py之间及3dxy之间形成π分子轨道的示意图。

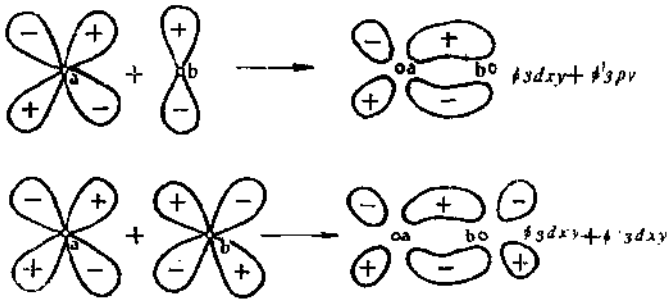


图4-7　π轨道形成示意图

以下说明σ键和π键是如何形成的。

分子轨道可以由原子轨道线性组合而成，由σ轨道线性组合形成的化学键称σ键，由π轨道组合成的化学键称π键。σ键和π键分别具有的特点概述于表4-7中。

表4-7　σ键和π键特性对比表

特性 \ 化学键	σ 键	π 键
重迭方式	头碰头	肩并肩
方　向	沿键轴方向	原子轨道对称轴相互平行
形　状	圆柱状对称	在节面上、下对称
重迭程度	大	小
键　能	强	弱
电子能量	较　低	较高(易活动为化学反应的积极参加者)

π键对说明硫化物及其类似化合物的许多物理及化学性质有很大的意义，前面所谈到的过渡元素的晶体场稳定能，一般均指氧化物和硅酸盐矿物，而亲硫元素硫化物矿物因π键的形成，又增加额外的晶体场稳定能。表4-8列举部分二价过渡金

b

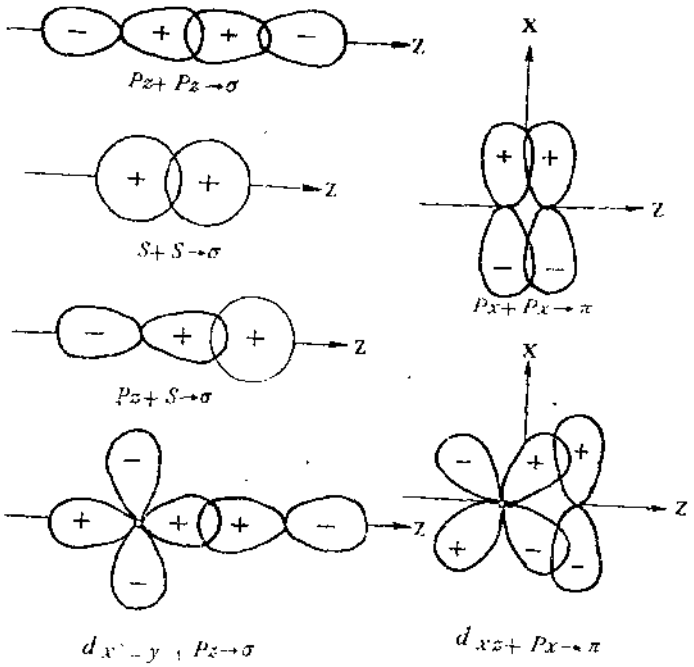


图4-8 σ键和π键形成示意图

a、s、p、d轨道原子形成σ键　　b、p和d轨道原子形成π键

表4-8 由热力学数据确定的过渡金属（Ⅱ）化合物的晶体场稳定能（千卡）

离子＼化合物	氧化物	硫化物	离子＼化合物	氧化物	硫化物
Fe^{2+}	15.6	17.6	Cr^{2+}	21.6	44.1
Co^{2+}	22.6	25.5	Ti^{2+}	45.9	33.3
Ni^{2+}	31.4	35.3	V^{2+}	55.8	—

据伯恩斯(1977)145页

属氧化物和硫化物的晶体场稳定能的数值，对比后可以看到铜得到的硫化物额外晶体场稳定能约较其氧化物大一倍，这和铜与硫形成三个π轨道有关。而随着Cu、Ni、Co、Fe、Ti硫化物额外晶体场稳定能递减的顺序，也反映了它们亲硫性的递减和亲氧性的递增，如钛不成硫化物，晶体场稳定能小于氧化物，故钛仅具亲氧性，而不具亲硫性。当某种地质作用同时形成硅酸盐、氧化物、硫化物、砷化物等不同矿物相时，则预期形成π键的过渡性离子更在硫化物、砷化物等相中发生相对的富集作用。

过渡元素呈现不等程度的亲硫性就和π键的形成有关，因为硫作为配位体时，其3d轨道全空，并比金属的t_{2g}更不稳定，π键形成后便这些轨道相互重迭导致金属t_{2g}轨道能量降低，趋向稳定，因而硫化物中的π键使两组金属3d轨道之间增大其能量间隔，增高晶体场分裂能和化学键的强度，这些变化被认为和过渡元素多具亲硫特性有关。如黄铁矿中的铁，硫钴矿（CoS）和方硫钴矿（CoS_2）中的钴等处于低自旋状态，也认为是π键的形成的结果。

表4-9　过渡金属离子自旋状态和配位体类型间的关系

配位体	Mn	Fe	Co	Ni
F	Hs	Hs	Hs	Hs
O	Hs	Hs	Hs/Ls	Ls
S	Hs	Hs	Ls	Ls
S_2	Hs	Ls	Ls	Ls

注：Hs表示高自旋，Ls表示低自旋。

六、晶体场理论和配位场理论在金属矿床地球化学中的应用

从1959年威廉士首先在地质研究工作中引用晶体场理论说明火成岩中过渡元素活动规律后，晶体场理论和配位场理论在地质研究中的运用日益广泛，说明的问题也日益增多，诸如离子半径的变化规律、化学键的性质和强度、岩浆结晶过程中过渡金属离子的分布和分配、富集因素、对成矿远景的预测等均有应用。以下仅从过渡元素在共生矿物间的分配及斑岩铜矿中控制铜富集的因素等方面予以简略介绍。

第三章讨论元素的分配时已指出能量效应对分配的控制作用。过渡元素在平衡共生的硅酸盐间矿物的分配，或平衡共生的硫化物-氧化物-硅酸盐矿物间的分配，也多受能量效应的支配。而过渡金属在硫化物中的浓集更受π键强度和CFSE及畸变效应等总和的控制。

1，过渡金属离子在共生矿物间的分配。

施瓦尔兹（1967）指出：如果两种矿物在一定温度和压力下处于平衡状态，过渡金属离子将以降低二矿物组合的自由能方式在其间进行分配，一般这将使过渡金属离子富集在得到最大晶体场稳定能的矿物中。

现假设α、β为两种平衡的矿物相，如果$\Delta_0^{\alpha} > \Delta_0^{\beta}$，则内斯特分配系数将随该元素离子的晶体场稳定能增高而增高。由表4-7已知二价金属晶体场稳定能是按Mn、Fe、Co、Ni的顺序增高，因此可以预计分配系数将按以下顺序增高，

$$K^{\alpha/\beta}_{Ni} > K^{\alpha/\beta}_{Co} > K^{\alpha/\beta}_{Fe} > K^{\alpha/\beta}_{Mn} > D^{\alpha/\beta}_{Mg}$$

三价金属离子在八面体位置上的分配系数应有以下顺序：

$$K^{\alpha/\beta}_{Cr} > K^{\alpha/\beta}_{V} > K^{\alpha/\beta}_{Ti} > K^{\alpha/\beta}_{Fe} > K^{\alpha/\beta}_{Al}$$

由第三章钴镍在共生不同矿物间的分配基本上符合以上规

律。如在海南岛某钴铜矿床中，主要含钴、镍矿物有含钴黄铁矿、含钴磁黄铁矿及方解石、白云石、赤铁矿、磁铁矿等，其含量变化如下：

表4-10 海南岛某钴铜矿床中共生矿物含Co、Ni、Cu量对比

	Co	Ni	Cu
含钴黄铁矿	0.72--1.638	0.328	0.41
含钴磁黄铁矿	0.52—1.18	0.4	0.09
方解石、白云石	0.0008—0.003	0.003	0.003
赤铁矿、磁铁矿	0.006—0.62		

钴镍和铜首先参加到黄铁矿、磁黄铁矿和黄铜矿中，这和Co、Ni、Cu首先与硫形成π键，因而在能量上除获得额外的晶体场稳定能外，还有π键的能量，因而表现亲硫性，并在共生的硫化物、氧化物及含氧盐中优先参加硫化物晶格中，造成以上元素的较高分配系数。Co、Ni在黄铁矿和磁黄铁矿间表现不同的分配趋势，可能和黄铁矿和磁黄铁矿与Co、Ni本身的矿物表现特征及晶体场稳定能的差异有关。由Mn、Fe、Co、Ni在氧、氯、硫，对硫化物表现的自旋状态看到，铁的一硫化物（如磁黄铁矿）为高自旋，二硫化物为低自旋（如黄铁矿），如在低自旋和高自旋下晶体场稳定能分别为$9\Delta_0/5$和$4\Delta_0/5$，相差一个Δ_0；但镍在低自旋和高自旋下晶体场稳定能均为$6\Delta_0/6$，并无差异；此外镍黄铁矿在晶体结构特征上也和磁黄铁矿非常相似，所以钴比镍优先分配到黄铁矿晶格中，易于用晶体场和配位场理论予以说明。

Cu^{2+}的情况比较特殊，因为Cu^{2+}的电子构型为$(t_{2g})^6$，$(eg)^3$，因此不存在高低自旋的差异，但Cu^{2+}易于畸变，可

能是在黄铁矿及磁黄铁矿中分配很不均匀的重要原因。

由此可知，过渡金属离子在共生的硅酸盐，氧化物及硫化物矿物相间的分配，强烈受到形成π键的强度及晶体场稳定能的控制。CFSE已为零的Mn^{2+}、Fe^{+}等离子其分配应不受晶体场效应的影响，而由几何因素及静电因素所控制。

2．铜在斑岩铜矿床中的富集作用

P·G费斯（Feiss，1978）研究斑岩铜矿时发现以下几点对铜能否富集成矿起控制因素：

（1）费斯认为斑岩铜矿的成矿物质来源于岩浆；

（2）岩浆中的铜主要以Cu^{2+}形式存在，铜在岩浆中能否大量聚集与岩浆的八面体位置有关，因为Cu有较高的八面体位置优先能（大于15千卡／克分子）。

（3）据伯恩斯等（1964）的研究，岩浆熔体中八面体位置的数目和岩浆的Al_2O_3/K_2O+Na_2O+CaO比值成正比，当比值愈高，则可能有更多的铜保存在岩浆熔体中，从而有利于斑岩的铜矿化，故至热液阶段，仍有大量铜存在于岩浆中通过热液作用运移成矿。

参 考 文 献

〔1〕吉林大学等校编，物理化学基本原理，下册，P。475—560，人民教育出版社，1976。

〔2〕伯恩斯R·G，晶体场理论的矿物学应用，科学出版社，1977。

〔3〕大连工学院编，无机化学，人民教育出版社，1978。

〔4〕武汉地质学院地球化学教研室编，地球化学，地质出版社1978。

〔5〕章振根，《地质地球化学》，1979，№8，P。8—15。

〔6〕谢有振、舒美成，结构化学，人民教育出版社，1979。

〔7〕代庆平，1979，元素周期表。

〔8〕任治钒，《地球化学》1982，№3，P．301—309。
〔9〕Adams，A.W.，A textbook of physical chemistry. Acad. Press Inc，1973.
〔10〕Correns，C.W.，《Physics and Chemistry of the Earth》，1956，V.1，P．181—234.
〔11〕Cotton，F.A.，Inorganic chomistry of the transtion element Chem. Soc. 1972，V. 1，New York.
〔12〕Feiss，P.G.，Econ. Geol. 1978，V. 73，P. 397—401.
〔13〕Goldchmidt，V.M.，Geochemistry，London. 1954.
〔14〕Huheey，J.E.，Inorganic chemistry，Principles of structure and reactivity，Harper & Row，New york，1978.
〔15〕Marakushev A.A. and N.I. Bezmen，《Interna. Geol.Rev》1971，V. 13，1781—1794.
〔16〕Marakushev，A.A.，《Intern. Genl. Rev》1975，V. 20，P. 1172—1184.
〔17〕Sahama，TH.G.，《Bull. Comm. Geol. Finlande》1948，No. 136.
〔18〕Taylor，R.G.，Geology of tin deposits，Elsevier Sci. Pub. co. 1979.
〔19〕Weast，R.C.，(ed.) CRC handbook of chemistry and physics，58th ed. 1977—1978.

第五章　元素在矿石中的赋存状态及其研究意义

元素在矿石中赋存状态的研究不仅能提供各种成岩和成矿作用中元素迁移、分散、富集的信息，而且在矿石利用中，也常因元素存在形式的不同，或存在于不同的矿物中，直接影响其在现代科学技术条件下能否有效地利用，并决定其工艺流程，因此具有重要的理论和实用价值。元素在矿石中的赋存状态主要有以下几种：矿物、类质同象、胶体吸附、显微和超显微包体、粒间贴附、晶格缺陷、吸着有机-矿物化合物等。研究中不仅应注意有关元素存在的形式，还要研究呈不同状态存在的数量关系及转化的规律性等。

第一节　矿　物

矿物是矿石和岩石的基本组成单位，也是元素富集的最基本形式及工业利用的主要对象。在讨论成矿作用中首先要讨论各种元素形成矿物的能力，还要讨论矿物的各种标型特征（尤其是形态和组成特征能提供大量的地球化学信息）、分布的广泛性、矿物的共生组合、微量元素在共生矿物间的分配等。

元素形成矿物的能力和形成矿物种的多少首先和该元素的丰度（尤其是原子丰度）的大小有关，一般丰度大者形成矿物能力较强，并且矿物种类也多，分布也广，例如斜长石和钾长石分别占地壳体积的42%和22%左右，石英占12～18%，表

5-1 为魏德波尔（1971）和梅森（1982）对主要造岩矿物和副矿物在地壳中和岩浆岩中分布的统计。反之亦然。但对低丰度元素的矿物种数还取决于其化学性质，如和氧或硫的亲和力，形成络离子的能力和高丰度元素晶体化学的相似性等；此外，环境的物理化学条件也有很大的影响，表现在有些元素同生和表生矿物种有很大差异等。表 5-2 按元素生成的矿物种数多少分为生成大量矿物种的元素、主要形成矿物种的元素、次要形成矿物种的元素、形成矿物种很少的元素及极少或不形成矿物种的元素五类。由此可见，生成矿物种的多少首先和该元素的丰度有关，其次，挥发性元素形成的矿物种多于一般金属元素。为了定量地研究元素丰度和形成矿物种数的关系，可应用“矿物种生成系数”（KB）来表示：

表5-1 造岩矿物和副矿物在地壳和岩浆岩中的分布

矿物	魏德波耳(1971) 岩石 %	梅森 (1982) (700个岩浆岩)%
斜长石	42	39.5
钾长石	22	
石英	18	12.0
角闪石	5	16.8
辉石	4	
黑云母	4	3
钛铁矿、磁铁矿	2	1.5
橄榄石	1.5	
磷灰石	0.5	0.6
其它副矿物		5.8

$$KB = \frac{Л}{K}$$

Л：元素生成的矿物种数；K：元素在地壳中的丰度值。

表5-2 元素按生成矿物

	矿物种类		化学	
生成大量矿物种的元素	Ⅰ	>300	O (1538)	H (1024)
	Ⅱ	>500	O (2239)	H (1604)
主要形成矿物种的元素	Ⅰ	300～100	Na (256)	Mg (220)
			B (128)	C (127)
	Ⅱ	500～150	Mg (446)	Na (445)
			C (234)	K (216)
次要形成矿物种的元素	Ⅰ	100～30	F (97)	Sb (95)
			Ag (63)	Ni (56)
			Y (31)	Co (31)
	Ⅱ	150～50	Ti (147)	Sb (147)
			Te (95)	Ag (92)
			Li (55)	Be (54)
形成矿物种很少的元素	Ⅰ	30～5	Li (27)	Nb (24)
			Pd (15)	W (13)
			Ge (8)	I (8)
	Ⅱ	50～10	Pd (47)	Zr (41)
			Te (29)	W (27)
			I (11)	Cd (10)
极少或不形成矿物的元素	Ⅰ	<5	Sc (3)	Ir (3)
			Os (1)	Rb
			惰性气体	
	Ⅱ	<10	Os (9)	Hf (6)
			Br (3)	Re (3)

注：Ⅰ．波瓦连内（1972）

Ⅱ．蒂申道尔夫（1985）

种数多少分类表

元	素	及	矿	物	种	数
Si (499)	Ca (441)		S (418)	Fe (346)	Al (344)	
Si (751)	Ca (719)		S (605)	Fe (687)	Al (580)	
Cu (220)	Pb (199)		As (196)	Mn (196)	P (188)	
K (115)	Cl (111)		U (110)			
Cu (335)	Mn (323)		Pb (315)	As (309)	Pb (289)	
F (194)	Cl (171)		U (164)	B (157)		
Ti (76)	Zn (72)		Ba (71)	V (68)	Bi (66)	
Be (55)	Te (44)		Sc (43)	Ce (38)	N (32)	
Sr (30)	Sn (30)					
Zn (127)	Ni (122)		Bi (120)	Ba (111)	V (101)	
Ce (89)	Nb (87)		Se (70)	V (65)	Sr (57)	
Ta (53)	N (52)		Sn (52)	Co (51)		
Cr (23)	Zr (23)		Ta (20)	Hg (18)	Mo (16)	
Au (13)	Th (12)		Tl (11)	La (10)	Pt (9)	
Cd (5)	Zn (5)					
Hg (41)	Cr (40)		La (36)	Th (33)	Pt (30)	
Mo (25)	Au (18)		Ge (13)	Ru (12)	Ir (12)	
Cs (3)	Ga (2)		Br (1)	Ru (1)	Rh (1)	
绝大部分稀土元素 Hf			原子序数>24的自然放射性元素			
In (6)	Cs (6)		Rh (5)	Sc (5)	Rb (5)	
Ga (2)	惰性气体					

为了易于对比，现将丰度相似的部分金属的KB列于表5-3

表5-3　具相似丰度元素生成矿物(种)的能力对比表

元　素	地壳中的丰度 K	生成矿物种 H		矿物中生成系数 $KB=\frac{H}{K}$	
		地壳中	内生条件下	地壳中	内生条件下
Cr	8.3×10^{-3}	17	6	2×10^{3}	7×10^{2}
Zn	8.3×10^{-3}	66	29	8×10^{3}	3.5×10^{3}*
V	9×10^{-3}	61	10	6.8×10^{3}	1.1×10^{3}
Ni	5.8×10^{-3}	53	40	9.1×10^{3}	7×10^{3}
Mo	1.1×10^{-4}	15	4	1.36×10^{5}	3.6×10^{4}
U	2.5×10^{-4}	104	8	4.1×10^{5}	3.2×10^{4}
Tl	1×10^{-4}	7	6	7×10^{4}	6×10^{4}
Hf	1×10^{-4}			0	0
Sn	2.3×10^{-4}	24	23	9.6×10^{4}	9.2×10^{4}
Ge	1.4×10^{-4}	9	5	6.4×10^{4}	3.5×10^{4}

据перельман(1979)表3。* 原书为3.5×10^{3}，疑有误。

中。从表中可看到丰度同为十万分之几的四种元素Cr、Zn、V、Ni，其矿物种生成系数不同，在地壳内最高者为镍，它在地壳中生成的矿物的能力也最强，反之为铬，生成矿物能力也较弱；此外，在内生和表生条件下，不同元素矿物种生长系数也不同，在内生和表生条件下，镍生成的矿物种相似，锌与铬则在表生条件下矿物种数都多于内生条件下的矿物种数。第二类六种元素铅、铀、铊、铪、锡和锗在地壳表生条件下“矿物种生成系数”最高为铀，较锡几乎高五倍，比铊高六倍，但在内

生条件下钽和铀的“矿物种生成系数”均大为降低，而锡和铋几乎保持不变。

按“矿物种生成系数”大小，E.M.克亚科夫斯基将元素分为两类型：“亲矿物元素（mineralophile）”具有高矿物种生成系数，如铋、锗、硒、铀、硫等；“憎矿物元素（mineralophobe），具有低矿物种生成系数如镓、铟、铊、铟、铋、稀土等。蒂申道尔夫进一步发展为：亲矿物元素，指那些能形成324种以上矿物的元素（可以锰为界），憎矿物元素应为形成不到12种矿物的元素（相当表5-2的第五类元素）。

元素丰度不同对该元素形成矿物表现的特点有制约作用。例如稀有阴离子CrO_4^{2-}、SeO_4^{2-}、MoO_4^{2-}等，大部和高丰度阳离子如Ca^{2+}、Mg^{2+}、Fe^{2+}等相结合形成矿物，反之稀有阳离子如UO_2^{2+}、Li^+、Cs^+、Ag^+、Cd^{2+}、Tl^+等则主要和分布广泛的阴离子如CO_3^{2+}、PO_4^{3-}、SO_4^{2-}等相结合，而自然界稀有阴离子和阳离子既使能结合形成矿物，其分布也极少，一般不具有形成矿石的意义。由此可见元素丰度对所形成矿物分布广泛性的制约作用。

各种金属元素的矿石矿物的种类一般远少于其矿物种。例如铜，约有矿物330余种，但其矿石矿物不超过十种，最主要的为Cu-Fe硫化物，如黄铜矿、斑铜矿等和铜的少数硫化物，其中又以黄铜矿分布最为广泛．据统计，工业上铜绝大部分来自黄铜矿。其它如钴、铬、钨、铅、锌等亦然。

由元素分配率的讨论得知，很多成矿元素分配在各种造岩矿物呈“杂质元素”存在，从而导致其大量趋向于“分散”，仅有少数部分形成独立矿石矿物或矿体。在造岩矿物中常见到哪些“杂质元素”并且其变化幅度如何，这对矿产资源的找矿和评价工作都有很大的理论和实用意义，表5-4中作者汇集了约

表5-4 造岩和副矿物中

矿物	伴生元素含					
	Li	Rb	Cs	Ga	Ge	REE
铝土矿	100—3000 (6920)			10—120 (2000)		
石英	(420)	1—420	1—20		1—10 (100)	
锆石					1.5—50	痕—18000
榍石					1—10	痕—42500
橄榄石						
石榴石				5—100 (1000)	<10—50 (x0000)	(20000)
黄玉					10—500	
绿帘石					1—10	10—1000 (54200)
褐帘石					1—50	
符山石						
绿柱石	30—6400	20—4200	140—3240 (70000)	1—30	1—67	
电气石	10—6500	1—50	1—10	6—100 (1000)	10—100 (x000)	
普通辉石		(400)		5—300 (1000)		
锂辉石		1—3600	1—100	10—800	5—100	
透闪石	10—800					
普通闪石	4—5000	1—300	10—45			
碱性角闪石	200—3200	(500)	(350)			
白云母	1—1000 (8850)	140—2000 (16000)	1—1100	5—100 (1000)	1—59 (x00)	
金云母	20—300	200—5500	0—50	10—50		

注：* 为Zr含量。

“杂质元素”一览表

量 克／吨			附注
Sc	Sr	Tl	
		200—1200*	有时含500—8000 V_2O_5 2—6.5% TiO_2
1—800			
	340—10000		含 Nb_2O_5 1400—9700, Ta_2O_5 70—1600
			有时含Ni，可达0.4%以上
10—100 (4000)			
			通常早期含Ge较高，可大于晚期含量10—20倍
	(20000)		
10—300	10—5000		为稀土元素矿物
			常含Be<1%，最高达9.2%称铍符山石，呈褐色
			蔷薇色绿柱石可作找铍榴石的标志
100—1000			红电气石含Li、Rb均较高
100—200 (超基性岩中)	10—300		超基性岩中透辉石和普通辉石含 Sc_2O_3 100—200—200ppm
1—12			
1—300			
1—300	10—1000		
1—100	10—500		
10—100 (6000)	5—100	10—200 (500)	
0—100			

矿物	伴生元素含					
	Li	Rb	Cs	Ga	Ge	REE
锂云母		2000—45000	1410—8480	10—300	3—100 (x000)	
黑云母	20—9050	120—6400	10—1130 (31400)	1—50		
铁锂云母	600—1210	6400—16300	110—410			
绿泥石	(400)	1—30		10—100 (1000)	1—50	
高岭石	20—5000	60—100				
蒙脱石		70—1740				
绿高岭石					1—4	
正长石	1—1000	100—2700		10—50 (100)	1—50	
钾微斜长石	2—1000	100—10000 (30000)	1—260 (5000)			
钠长石	1—250	1—390 (3600)	1—30		1—50	
白榴石			130—310		5—10	
霞石		痕 (2120)		10—1000		
方解石				1—50 (100)		
文石						
白云石						
磷灰石	(150)					400—12000 (120000)
磷块岩						150—1550 (150000)
石盐	(70)					
萤石						4400—30000 (270000)

注：1.（ ）表示个别地区的数据，2.（x）表示数量级，如

续表5-4

量 克／吨			附 注
Sc	Sr	Tl	
10—30		10—230	为含Rb最高的矿物
10—100 (1000)	10—1000	3—7 (50)	含Cs高的Cs黑云母和伟晶岩有关
50—500	1—10		
1—1000 (1000)	5—500		有时含Nb_2O_5达25%
	10—250		
	10—3300		
		1—3	有时含Ni达1%以上
	10—80	痕—130	
	10—3000	3—79	天河石中含Rb一般为1000—3000
	10—3000	1—3 (100)	
	100—1000		
	50—500		
	10—1000 (36000)		
	1—1000 (38700)		
	1—1000 (26600)		
	(137000)		含REE高的磷灰石产于花岗伟晶岩脉中，常带红褐色
			含U一般为20—560，个别达2500
10—500			含Br 20—500，常含B
	500—10000		含Sc可达1%

(x00)即为几百克／吨。

四十种常见造岩矿物和副矿物中的主要“杂质元素”供工作中参考。

以下系统讨论基性岩和酸性岩的矿物地球化学。

许多金属矿床和基性岩或酸性岩有密切成因联系，尤其当含有成矿物质的主要或重要来源的各种化学组成时更是如此。一般，超基性岩造岩矿物中“杂质元素”含量最高，可用堆积系数来定量表示其含量，堆积系数 R 为：

$$R = \frac{1}{n}\sum_{n=1}^{n}\frac{k_i}{K_i}$$

K_i ——岩石圈中的元素丰度；

k_i ——矿物中的元素含量；

n ——分析元素的数目。

一般超基性岩“杂质元素”的堆积系数最高，基性岩次之，酸性岩更次之。如格陵兰斯盖嘎德侵入体紫苏辉石和橄榄石辉长岩中的各种主要造岩矿物的“杂质元素”及其堆积系数如下：

表5-5 斯盖嘎德侵入体中造岩矿物“杂质元素”及其堆积系数

矿物	元素	堆积系数 R
斜长石	Ga、Sr、Ba	0.46
紫苏辉石	Cr、V、So、Zr、Mn (Ni、Co)	1.39
橄榄石	Mo、Ni、Co(Mn)	1.68

注：括号表示该元素在其它矿物中富集程度更高，如Ni在橄榄石中更高。

而组成与斯盖嘎德侵入体相当的玄武岩中的辉石中含B、Be、Ga、Cr、等十余种元素，其R值可达2.78。将各类岩石对比后，酸性岩一般含“杂质元素”较少，表5-6为美国加利福尼亚花岗闪长岩侵入体中造岩矿物含有

表5-6 美国加利福尼亚花岗闪长岩
造岩矿物中的“杂质元素”

矿物	杂质元素	堆积系数	附注
斜长石和石英	Sr(Ga)(Zr)(Ba)	0.18	括号表示该元素在其它矿物中富集程度更高
钾长石	Ba(Ga)Sr Rb	1.18	
角闪石	So Zr Y La(Ga)(Cr)(V)(Ni)(Co)(Ba)	1.97	
黑云母	Li Ba Rb(Ca)(Cr)(V)(Ni)(Co)(Sc)(Zr)	2.38	
磁铁矿	Ga Cr V Mo Ni Co	7.11	

的“杂质元素”及其堆积系数。P.M.D.布雷德肖(1967)对英国十三个含矿和不含矿侵入体中的长石、黑云母和白云母中的Sn、Pb、Zn、Cu进行了研究，发现Pb以长石中含量最高，Zn以黑云母最高，白云母次之，Sn和Cu在不同矿物中含量变化不大，说明各种造岩矿物对不同“杂质元素”有选择性富集的能力，而这种能力又和矿物的结晶构造和化学成分有关。例如石英中“杂质元素”一般不论从类型和数量看来均很少，橄榄石可含千分之几的镍，链状和层状构造硅酸盐常含有较多的“杂质元素”；副矿物中榍石和磁铁矿“杂质元素”含量一般较高。酸性岩中最突出的为黑云母，它一方面是许多酸性岩的主要造岩矿物，又是多种稀有和成矿元素的载体和富集剂，表5-7，5-8为苏联和个旧花岗岩中黑云母含有的若干成矿元素的统计数字。

前已提出，成矿作用是一种特殊的成岩作用，作用中环境

表5-7　苏联花岗岩类黑云母中“杂质元素”含量(ppm)

元素	花岗闪长岩	黑云母花岗岩	白云母花岗岩	花岗岩侵入体（平均）	含矿花岗岩
W	1.5（2）	6.8（65）	13.7（6）	7.2（73）	10.0
Mo	4.4（16）	5.8（108）	9.3（13）	6.0（137）	82—310
Sn	41.5（36）	66.8（179）	71.0（71）	76.5（396）	150—400
Nb	98.4（71）	168（207）	198.2（48）	143.6（326）	234—245
Ta	9.8（38）	16.8（168）	14.2（37）	15.3（243）	24.0

据B.B.拉赫维奇（1972）　（　）为样品数

表5-8　个旧花岗岩黑云母含锡量（ppm）

位置	岩石	黑云母含锡量ppm	占有全部锡的%	附注
打磨山	细粒黑云母花岗岩	410	100%	花岗岩含锡35ppm
青龙山	中粒黑云母花岗岩	600	100%	
白马寨	粗粒黑云母花岗岩	380	79%	石英含锡10ppm
长石矿	中粒黑云母花岗岩	880	88%	
龙岔河	斑状黑云母花岗岩	10—50	—	花岗岩含锡10ppm，岩体含矿差

据西南勘司308队（1981）

的化学组成，物理化学条件等信息也必然不同程度地反映在组成岩石（矿石）的各种矿物中，从而有些矿物（反映信息量最多且反映能力最灵敏）就可以作矿化的指示剂。黑云母和黄铁矿是两种分布最广泛，能反映信息量较丰富的两种指示剂。此外还有磁铁矿、磷灰石、钛铁矿、铬铁矿和榍石等多种矿物都可作岩体含矿性的指示剂。现以黑云母和磁铁矿为例说明如何

根据其含有的“杂质元素”种类，含量或比值等来判断岩体的含矿性。

对黑云母中含有的“杂质元素”很多学者进行过研究工作，他们不仅研究了黑云母中成矿元素的含量、种类、概率分布、元素比值等，也研究了其中的各种挥发性组分，甚至其中的氟离子含量等，大量的研究结果说明黑云母对多种矿化岩体的含矿性均有指示作用。如陶生和克拉申科早于1956年对苏联花岗岩类中黑云母的实验研究中指出：黑云母中的铅、锌含量为全岩铅、锌含量的十倍以上。G.W.普特曼（Putman）和C.W.伯纳姆（Burnam 1963）研究了美国阿利桑那州七个主要侵入岩体的黑云母后，指出黑云母对锌和铜的富集作用 帕里和纳科夫斯基也发现岩体含铜量愈高，黑云母中含铜量也愈高；并且又发现样品间铜的偏离程度也愈大，从而可以作为含铜斑岩体和无矿岩体含矿性的判别标志。但对于铅则认为二者之间无必然联系。T.G.洛夫林(Lovering 1970)等对美国南亚利桑那州多个侵入体黑云母中铜的分配研究后指出：侵入岩体最高的铜含量不论在成因上或空间上均和矿化有关，但是黑云母含铜量和整个侵入体相比并不突出，否定了以前学者认为黑云母是铜的浓集载体的观点；N.G.班克斯（Banks 1974）也认为黑云母中高的含铜量是绿泥石混染的产物。

表5-9为布雷德肖和洛夫林等对英国或美国亚利桑那州各十三个含矿和不含矿侵入体黑云母中含成矿元素的对比。从表中可以看到不同成矿元素在黑云母中的富集程度有显著的区别，因此对不同金属矿化的指示作用也因之而异。

黑云母中挥发组分研究最多的为卤族元素和水，研究结果发现一般黑云母中卤族元素含量多寡随岩体矿化与否呈规律性的变化。如帕里(1972)及以后和D.C.雅各布斯(Jacobs 1975,

表5-9 矿化和非矿化岩体黑云母含成矿元素对比数(ppm)

成矿元素	矿化岩体	非矿化岩体	全岩含量
1. 英国十三个侵入体(149)			
Sn	44	11	
Pb	31	20	
Zn	350	300	
Cu	23	22	
2.美国亚利桑那州岩体中铜含量			
前寒武纪花岗闪长岩，石英二长岩(3)		30—70／50	10
白垩纪花岗闪长岩(2)		100—200/150	20
古新世石英二长岩(4)		70—150／90	10
古新世石英英安斑岩(4)	700—7000／340		50

注：（ ）表示样品数，分子表示变化范围，分母表示平均值。

1976）合作用电子探针对美国两个地区酸性侵入体中黑云母的卤族元素含量进行了测定，发现三个斑岩铜矿体中含卤族元素分别为Cl从0.11—0.17%，F从0.97—2.73%；在接触带交代充填Cu、Pb、Zn、Ag、Au矿脉中黑云母含 Cl 0.14—0.21%，F 0.75—1.59%；无矿侵入体黑云母Cl 0.05—0.26%，F 0.73—2.65%，因而在矿化和无矿侵入体黑云母间卤族元素含量无显著区别。凯斯勒(1975)等对比美国和加勒比海35个侵入体的92个黑云母中Cl和F进行研究，发现在含矿侵入体中F的模式含量显著增高，然而Cl和水含量则变化不大，但概率分布有一定区别。

B.B.拉赫维奇(Ляхович 1972)对苏联寒武纪以后侵入花岗岩类黑云母中“杂质元素” W、Mo、Sn、Nb、Ta等元素的平均含量的研究后，初步获得黑云母中“杂质元素”有以下规律：

1．火成岩不同岩类的黑云母含杂质元素不同。这可能和岩石的酸性程度（Si／O比）及W、Mo、Sn、Nb，Ta等元素在岩浆中的浓度有关。

2．含矿花岗岩黑云母中W、Sn、Nb等元素含量高于不含矿花岗岩。这和岩浆中成矿元素化学位较高，从而参加黑云母中的数量也增多，因此黑云母中成矿元素的含量可作花岗岩含矿性的标志。

副矿物中磁铁矿分布广，数量大，因此对其“杂质元素”类型和含量的联系，在国内外开展很迅速，这种研究可以对成矿作用地球化学提供许多十分有用的信息，并且对铁矿石的综合利用也有很大的实用价值。表5-10为各种成因类型矿床中磁铁矿“杂质元素”的含量特征。从表中可看到在岩浆矿床（矽卡岩矿床），热液型铁矿床、火山沉积型铁矿床，区域变质型铁矿床等，“杂质元素”各有其特点，从而为通过研究磁铁矿的化学组成判断其成因类型、形成条件，进而指导找寻盲矿体提供了可能性（参见第八章第二节）。

第二节　类质同象

类质同象为矿物晶格中晶体化学性质相近的元素质点（原子、离子、络离子、分子等）间互相置换，占据相同的构造位置，但不显著改变晶格常数的现象。如元素的分配率一节所述，造矿元素有些因呈类质同象存在于造岩矿物中，而导致其趋于分散；但有时也可能在宿主矿物中造成一定的富集，如前所述之矽卡岩铁(铜)矿床中含钴黄铁矿平均含钴0.37%，高于地壳平均丰度数百倍，此型钴矿床占我国钴矿储量的4.9%，此种状态赋存的金属可通过冶炼、选矿等工艺流程中附带回收。

表5-10　各种成因类型矿床中磁铁矿微量元素含量特征

标型特征 / 数据 / 矿床类型	磁铁矿中微量元素的含量 ppm														
	Sc	Co	Ni	Cu	Pb	Zn	Sn	Cd	In	Ga	Ge	Tl	Au	Ag	Se
岩浆型铁矿床	14.22	30	180		1	400	2			19					1.9
矽卡岩型铁矿床	1.26	70	30	20		185 (9000)				19					
矽卡岩型铜铁矿床		125 (247)	65	650				119	1	24	25	5	0.29	4.42	15
矽卡岩型铜矿床				19000											
热液型铁矿床	1.26		440	400	400	—	—								
火山沉积型铁矿床				50	50	50	50				<1				
海底火山沉积型铁矿床						8800			3.5	19.6	2.4				
区域变质型铁矿床		50	10	—		30					—				

表5-11为云南某地铅锌矿矿石矿物对稀有元素选择性富集作用 矿石矿物主要有方铅矿、闪锌矿、黄铁矿和白铁矿几种，稀有元素 Cd、Ag、Tl 分别在闪锌矿、方铅矿、黄铁矿和白铁矿富集，Ge不明显。

表5-11 云南某铅锌矿矿石矿物伴生元素含量表(ppm)

元素		镉	银*	铊*	锗
地壳平均丰度%*		0.000015	0.075	0.48	0.00014
方铅矿	含量%	0.005—0.026	85—180	0—6	0.000
	富集倍数	330—1700	1130—2400	~12.5	—
闪锌矿	含量%	0.09—1.04	10.4—57.9	4—23	0.001—0.0082
	富集倍数	6000—70000	138—770	8.4—47.8	7—58
白铁矿和黄铁矿	含量%	0.00—0.027	11.5—58.5	55—879	0.000—0.0002
	富集倍数	~18000	153—780	114—182	~1.5

注：* 据黎彤(1965)

1. 闪锌矿含镉0.09—1.04%，较地壳平均丰度高六千倍到七万倍，含银、铊、锗较低。

2. 方铅矿含银85—180ppm，较地壳平均丰度高1060—2250倍。

3. 白铁矿和黄铁矿中，主要集中的是铊，较地壳平均丰度高114—182倍。

必须指出，在五十年代、六十年代对矿床的物质组分研究中，因研究手段的限制，尤其是一些微区微量测试手段尚未使用或使用很不广泛，从而对类质同象的概念的使用有扩大化的倾向。例如弗莱谢尔(1955)对黄铁矿和白铁矿伴生组分的研究(表5-12)，作了大量元素的测试和统计工作，对其中 As、

表5-12 黄铁矿、白铁矿中

元素	最高含量	矿物	每种含量矿				
			>1% 1%	5000—10000	10000—4999	500—999	200—499
砷 As	±5%	P	9	2	13	22	7
钴 As	7800	M	/	1	/	1	1
锑 Sb	700	P	/	/	/	1	1
钴 Co	72.5%	P	26	45	183	134	197
铜 Cu	≈3%	P	78	52	97	94	64
铅 Pb	5000	P	/	2	3	4	7
铅 Pb	200	M	/	/	/	/	/
镍 Ni	≈2.5%	P	3	9	60	71	163
镍 Ni		M	/	/	/	/	/
硒 Se	300	P	/	/	/	/	3
硒 Se	11	M	/	/	/	/	/
银 Ag	200	P	/	/	/	/	1
铊 Tl	100	P	/	/	/	/	/
铊 Tl	5300	M	/	1	5	3	/
锡 Sn	400	P	/	/	/	/	2
钛 Ti	600	P	/	/	/	1	8
矾 V	≈1000	P	/	/	1	/	/
矾 V	200	M	/	/	/	/	1
锌 Zn	≈4.5%	P	64	58	72	29	16

注：P表示黄铁矿，M表示白铁矿，单位为克／吨。

伴生元素含量一览表

物的样品数					样品数	分析精度
100—199	30—99	10—49	>10	不含		1／百万
4	4	5	／	33	99	10……50
2	／	1	／	／	6	
3	1	1	1	27	35	50
120	62	160	16	149	1097	2……500
39	75	74	109	103	785	1……10
／	1	2	／	5	24	10
／	／	／	／	／	1	?
117	96	340	39	155	1055	2……20
／	／	／	／	2	2	?
10	16	43	40	3	115	1……10
／	／	1	7	1	9	1……10
1	6	7	19	39	73	5……50
1	／	1	1	11	17	10
／	3	／	／	3	12	10
1	／	3	／	11	18	10
2	1	2	／	7	21	10
5	1	8	／	3	18	?
／	1	／	／	2	3	?
22	／	／	／	460	722	100

据M.弗莱谢尔(1955)

Sb、Co、Cu、Ni、Se、Ag等多种元素进行了样品不同含量的统计，并指出黄铁矿，白铁矿二者因结晶构造不同，其空间群分别为T_h^6—Pa_3和D_{2h}^{16}—$Pnnm$，所以对伴生元素含量有明显选择；如Tl在白铁矿中含量较高；但当时由于测试手段的限制，对于很多高含量部分仍笼统认为是类质同象，未考虑其呈显微包体或超显微包体存在的可能性。

现在已经积累了一些资料，根据这些资料，迫使人们重新考虑对矿物中类质同象的取代范围的认识，高分辨率电子显微镜观察、电子衍射技术和定位x光光谱分析相结合，对晶体中许多杂质元素来源于其它矿物相，显微或超显微包裹体的问题提出了新的证据。例如过去认为当方铅矿含1—2%的银时，银呈类质同象存在于方铅矿晶格中，这是因为在标准光学显微镜下常不能察觉粒径仅数微米的细小包体。当扫描电子显微镜离子探针等更精密的微区微量测试设备使用愈趋广泛后，发现银在方铅矿中常呈各种细粒的银矿物显微包体或超显微包体形式存在（详见本章第四节）。

矿物中类质同象置换的元素含量不仅决定于有关热力学参数，如温度增高有利于类质同象置换，温度降低，则使某些置换的元素出溶；压力的作用研究尚不够，但一般认为压力增大，不利于置换；成矿溶液化学位的高低也直接反映在矿物的组成上，某微量元素的化学位高，则进入宿主矿物晶格中的趋势也增强。但还决定于矿物的结构状态。

据近代研究成果，矿物的有序度也影响类质同象置换的程度，一般无序矿物（如透长石）比有序矿物（如微斜长石）具有更大的类质同象容量，无序矿物含成矿元素和稀有元素数量较高，这种现象的地质意义表现在当岩石和矿物产生脱玻化或有序化，可以使大量原含于岩石和矿物中的杂质元素析离出

来，并在热液中富集，从而可能使热液含更多的成矿物质。

研究矿物中的“杂质”微量元素有很大的理论和实用意义，从理论上，微量元素的种类和数量可建立矿石之间或矿石和源岩石之间的成因联系，可以指出热液流体的运动方向，可以作地质温度计……；从实用上，某些矿物中含有的微量元素的种类和数量可以作矿物-地球化学找矿标志（参看第八章第二节）、判断岩体含矿性、矿石综合利用的主要对象等。

现以硫化物中类质同象置换的微量元素为例说明之。硫化物中微量元素的含量可能反映以下地球化学特性：

1．沉淀溶液或熔体中元素的含量（例如钴在黄铁矿单独产出的含量）；

2．两种矿物之间可利用元素的分配（例如当不出现硫锰矿MnS时，共生闪锌矿和方铅矿中MnS的含量）；

3．当与该微量元素矿物共生时，矿物可溶的饱和极限（例如当辉银矿和方铅矿共生时，方铅矿中可溶解的银量）；

4．不同硫化物间的相互复杂反应（例如在方铅矿中铋和银之间生成$AgBiS_2$的协调效应）。

现以共生矿物间微量元素分配为例说明：如果两种矿物同时沉淀，二者之间相互平衡并与母溶液之间也处于平衡状态，则其中任何微量组分的活度将相等，例如共生闪锌矿（sp）和方铅矿（gn）均被锰所置换，那末其活度应相等：

$$a^{Sp}_{MnS} = a^{Gn}_{MnS} = a^{溶液}_{MnS} \qquad (1)$$

现以N表示MnS在闪锌矿、方铅矿或溶液中的克分子份数，r表示活度系数，则有

$$N_{MnS}^{Sp} = a_{MnS}^{Sp} / r_{MnS}^{Sp} \qquad (2)$$

从而式（1）则可转变为：

$$N_{MnS}^{Sp} \times r_{MnS}^{Sp} = N_{MnS}^{Ga} \times r_{MnS}^{Ga} = N_{MnS}^{溶液} \times r_{MnS}^{溶液} \qquad (3)$$

分配系数K为在任意二相中微量元素浓度之比

$$K_{MnS}^{Sp-Ga} = N_{MnS}^{Sp} / N_{MnS}^{Ga} = r_{MnS}^{Ga} / r_{MnS}^{Sp} \qquad (4)$$

固溶体中微量元素的活度系数可能随浓度而变化，但当浓度趋近于零时，活度系数趋近于一定值(此即亨利定律常数)。从而当所有矿物中微量元素保持低浓度时（此时遵循亨利定律）分配系数亦为常数，则温度对分配系数的效应为：

$$\frac{d\log K}{d(1/T)} = \frac{-\Delta\overline{H}}{2.3R} \qquad (5)$$

$\Delta\overline{H}$为反应物和生成物的克分子焓之差，代入Clausius—Clapeyron方程后即可标志分配系数P—T性质

$$\frac{dT}{dP} = \frac{-T\Delta\overline{V}}{\Delta\overline{H}} \qquad (6)$$

式中$\Delta\overline{V}$为反应物和生成物的分克分子容积之差。

共生矿物的分配系数可由实验求到，表5-14为部分硫化物中CdS，MnS和砷的分配系数，这些系数的值与组成无关，仅由温度所控制。

第三节　其它赋存状态

一、吸附状态

风化作用和沉积作用中生成的胶体矿物，或土状细分散矿

表5-13 作为温度和压力函数的共生硫化物分配系数

微量元素	共生硫化物	分配系数	克分子份数	ΔH 卡／克分子	ΔV 卡／巴	温度范围 ℃
1. Cds	Sp + gn	$K_{Cds}^{sp-gn}=\frac{Cds_{sp}}{Cds_{gn}}$	$\log K=\frac{2080-0.00264P}{T}-1.47$	−9500	0.1194	600—890
2. Cds	Wz + gn	$K_{Cds}^{Wz-gn}=\frac{Wz}{Cds}$	$\log K=\frac{2580-0.0268P}{T}-1.83$	−12200	0.1207	600—890
3. Mns	Sp + gn	$K_{MnS}^{sp\ gn}=\frac{MnS_{sp}}{MnS_{gn}}$	$\log K=\frac{1410-0.0261P}{T}-0.40$	−6440	0.1177	600—850
4. Mns	Wz + gn	$K_{MnS}^{Wz-gn}=\frac{MnS_{Wz}}{MnS_{gn}}$	$\log K=\frac{1890-0.0278P}{T}-0.74$	−10300	0.1274	660—850
5. Se	gn + Sp	$K_{Se}^{gn-cp}=\frac{PbSe_{gn}\times ZnS_{sp}}{PbS_{gn}\times ZnSe_{sp}}$	$\log K=\frac{2850+0.0027P}{T}-1.24$	−13030	0.0125	600—890
6. Se	gn + Cp	$K_{Se}^{gn-cp}=\frac{PbSe_{gn}}{Cu_{0.526}Fe_{0.526}Se_{cp}}$	$\log K=\frac{3410}{T}-2.85$	−15580	—	300—595
7. Se	Cp + Sp	$K_{Se}^{cp-sp}=\frac{Cu_{0.526}Fe_{0.526}Se_{cp}}{ZnS_{sp}}$	$\log K=\frac{-560}{T}+1.61$	+2650	—	从5、6计算得到

注：Sp闪锌矿　gn方铅矿　Wz纤维锌矿　Cp黄铜矿　温度为绝对温度　　据Vaughan(1978)P. 361

物集合体中常含有多种呈吸附状态的伴生元素，热液作用中尤以低温热液条件下形成的胶体矿物也常有类似的特点。因为这些矿物粒度极为细小，具有大的表面能量，表面含有未饱和的电荷，因而具有很强的吸附能力，如能吸附$(PO_4)^{3-}$于其表面并和铁结合形成磷酸铁的化合物，金属元素通过吸附作用可导致富集作用，如舍尔博克和罗兹科娃（1962）对苏联哈萨克斯坦沉积铁矿石用电渗析法研究，锗在其中为典型的吸附状态，如赤铁矿中含锗约30—40ppm，当通过变质成为磁铁矿后，可富集到大于100ppm以上。表5-14为煤灰中以锗为主的伴生元素含量表，煤灰并为锗等金属的重要来源。

表5-14 煤灰中的伴生元素含量表

元素	在煤灰中的平均含量ppm	在地壳中的平均含量ppm	富集倍数
B	600	3	200
Ge	500	2	250
As	500	2	250
Bi	20	0.2	100
Be	45	2	22
Co	300	23	13
Ni	700	80	9
Cd	5	0.15	23
Pb	100	10	6
Ag	2	0.1	20
Sc	60	5	12
Ga	100	1.5	7
Mo	50	1	50
U	400	2	200

以下举例说明吸附作用作为成矿物质来源或直接形成的矿床：

1．吸附作用作为成矿物质来源。我国从七十年代以来对火山作用形成的金属矿床已引起广大地质工作者的重视，并发现了一系列火山成因

的铁、铜、铅、锌、锑……的矿床，这些金属的相当数量以吸附状态被火山灰携带至水盆地中，并为火山成矿作用提供了大量物质来源。现举K.K.马尔希宁（1967）对苏联千岛群岛从白垩纪到现代（共约8100万年）所计算的以吸附作用被火山灰带出的物质数量如下：

Cl	$1-2\times10^{1}$ 吨	H_2BO_3	3×10^{11}吨
F	4×10^{11}吨	Na^+	3.5×10^{12}吨
Br	1×10^{11}吨	K^+	1×10^{12}吨
S	2×10^{12}吨	Ca^{2+}	2×10^{1} 吨
SO_4^{2-}	4×10^{1} 吨	Mg^{2+}	3×10^{12}吨
SO_2	5×10^{11}吨	Al^{3+}	1×10^{12}吨
HCO_3	4×10^{12}吨	Fe^{3+}	2×10^{11}吨
SiO_2	1×10^{12}吨	Fe^{2+}	4×10^{11}吨

通过计算证明海底喷发情况下有大量成矿元素沉积于水盆地中，并为火山成矿作用提供了大量物质来源。

P.J.古森（Goosson）（1975）对1970年萨尔瓦多的San Miguel火山喷发的研究，估计从1970年三月三十日至四月五日喷出火山灰达8×10^{-4}立方公里，在火山灰表面吸附的易溶金属有3吨铜、14吨锰、0.7吨锌、0.9吨钛和其它元素，并认为世界许多火山矿床形成的物质来源与此有关，如墨西哥格来洛和秘鲁黄卡弗利卡的Hg-Sb矿床，苏丹阿姆山的Pb-Zn矿床，玻利维亚柯罗的铜矿床等。

2．金属以吸附状态存在的矿床。我国华南陆续发现几个风化壳离子吸附型稀土矿床，稀土用盐水浸出率（即可利用的稀土比例）高者可达80%以上，基岩平均含稀土仅万分之几，因此主要由于有利的赋存状态才使之具有工业利用的价值。现举江西某风化壳离子吸附型稀土矿床为例说明之。该矿成矿母

岩为燕山早期新圩花岗岩西部舌状突起部分，以白云母花岗岩为主占87%，次为黑云母花岗岩占13%。基岩平均含稀土0.041%，以重稀土为主占70%左右，斜长石以钠长石为主，含$TR_2O_3$0.0105—0.011%，微斜长石含0.01%。花岗岩及其风化壳的副矿物达60余种，主要有氟碳钙钇矿、砷钇矿、钛钇矿、稀土锆石等，其中以氟碳钙钇矿对形成离子吸附型稀土矿床意义最大，含量占稀土总量的50—60%。

风化壳主要由粘土矿物(20—40%)、石英(40—50%)、钾长石(15—20%)、云母(5—15%)等组成。粘土矿物以高岭石为主，其次为多水高岭石和水云母，不同粘土矿物吸附稀土量不同，以多水高岭石吸附量最大，吸附0.2—1.2%TR_2O_3，平均0.6左右；高岭石其次，吸附0.1—0.6%TR_2O_3，平均0.254%；水云母最低，仅吸附0.08%，并均以重稀土为主约占85—90%；粘土类矿物粒度大小和稀土吸附量密切相关，粒度愈细，稀土含量也愈高，表5-15表明在各粒级粘土中吸附稀土量及稀土占有百分比，<0.051毫米粒级部分占有稀土总量的50%；此外在同一风化壳中随粘土和长石含量比也和吸附量有直接的联系，

表5-15 华南某离子吸附型矿床各粒级中的稀土含量

粒级(毫米)	TR_2O_3%	TR_2O_3占有百分比
>2.5	0.0168	6.01
2.5—2.0	0.024	1.29
2.0—1.0	0.042	6.30
1.0—0.5	0.0708	7.04
0.5—0.2	0.0952	9.51
0.2—0.154	0.1208	3.38
0.154—0.1	0.1444	4.30
0.1—0.075	0.1736	6.27
0.075—0.051	0.2032	5.61
<0.051	0.2306	50.28

（据江西908队，1968）

表5-16表示风化壳中随粘土和长石含量比值从37.17%降至15.33%时，稀土含量也相应从0.272%TR_2O_3降至0.086%，粘土中稀土含量占原矿百分比也从94%降至68.55%；而且由于地貌条件控制风化壳的厚度和风化壳的矿物组分，因此在低缓的山头上风化壳厚度大，粘土矿物比例高，从而稀土含量也高，稀土用盐水浸出率（即可利用的稀土比率）达52—64%；反之，在沟谷中风化壳厚度小，粗粒级矿物增多，稀土浸出率仅在15—25%之间。

表5—16　华南某稀土矿床风化壳中稀土含量和长石、粘土矿物的关系

样号	TR_2O_3 %	粘土含量 %	长石含量 %	粘土中稀土含量%	粘土中稀土含量占原矿的百分比
1	0.272	37.17	112.61	0.6978	94.00
2	0.154	27.15	26.13	0.3968	90.42
3	0.092	25.07	31.18	0.2312	81.23
4	0.091	16.82	30.71	0.2432	71.80
5	0.086	15.33	32.62	0.2592	68.55

现将吸附作用的规律初步概括为以下几点：

1．吸附剂的粒度愈小，即表面能量愈大，则吸附物质的数量也越多。

2．当吸附剂吸附的物质能与吸附剂生成溶解度低的化合物时，有利于吸附作用。例如，硫酸铁水解形成的氢氧化铁胶体吸附磷酸根离子后能生成不溶的磷酸铁（兰铁矿$Fe_3(PO_4)_2 8H_2O$），则有利于磷的吸附。

3．溶液中被吸附物质浓度愈高，吸附量也愈多。通过吸

附作用导致元素的富集，常服从哥德施米特类质同象取代规则。

4．被吸附物质的半径大小和吸附能力有关。一般离子半径愈大，吸附能力也愈强。例如：

$Li<Na<K<NH_4<Rb<Cs$

$Mg<Ca<Sr<Ba$

因阴离子一般半径较大，所以被收附的能力也较高。

二、显微包体和超显微包体

显微包体指一种矿物在另一种矿物中呈极为细小的包体，粒度仅数微米，为显微镜观察的极限。当粒度更为细小，仅能用电子显微镜才能观察清楚时则为超显微包体。贵金属和稀散元素有时呈显微包体或超显微包体存在于有关矿物中。如辉银矿及硫银锗矿（Ag_8GeS_6）在方铅矿中呈显微包体，斑铜矿中的锗石（$Cu_2(Fe{\cdot}Ge)S_4$）包体，自然金中的辉碲铋矿（Bi_2TeS）包体等。

显微包体及超显微包体主要在下列条件下形成：

1．以独立矿物从溶液中结晶出来，稀散元素或贵金属元素原始浓度高，没有形成其它矿物的类质同象。

2．呈固溶体出溶作用而分解析出。类质同象赋存在其它矿物晶格中的元素，当外界物理化学条件变化时而析出。

3．从胶体矿物中晶出。胶体矿物吸附的元素当胶体矿物老化结晶时，被吸附的元素不能进入新结晶矿物的晶格，从而呈单独矿物晶出等。

由于显微包体或超显微包体鉴定比较困难，过去曾误认为类质同象者也不少。

三、晶格缺陷

矿物晶体内部质点常呈非理想空间格子状排列而表现有各

种缺陷：如空位、位错、镶嵌构造等，其生成原因，首先由于晶体生长过程并非处于绝对零度理想条件，因而必然伴随有些运动，此外晶体内局部之间常发生相对位移等，这些都可能导致晶体的缺陷构造，从而造成晶体内异常的孔隙，外来质点就可能充填于其中而形成晶格缺陷赋存状态。如P.R.布赛克（Busek，1978）通过高分辨率电子显微镜的研究指出造岩矿物中常见有聚生缺陷，并在结晶位置中产生交错层构造，外来元素原子在宿主矿物结晶中，并非参加晶格，而系参加到交错层构造中，不相容元素对这种缺陷的效应可能是显著的。

当晶体内部构造的某一结点位置缺少应有的质点时，就形成空位。空位主要有两种：

1．弗仑凯尔（Frenkel）缺陷，晶格中空位上原有质点充填到其它质点间的空隙中，因而形成空位。

2．肖特基（Schottky）缺陷，空位上的原有质点通过依次扩散的方式，最后排列于表面的正规位置上。

这两种缺陷中以肖特基缺陷较多，尤其当温度接近于晶格熔点时，肖特基缺陷可以贯通整个晶体，从而使晶体导电。

位错是晶体构造中沿某一方向发生位移错动，从而造成缺陷，在错动间隙间产生一定的空隙。镶嵌构造是晶体内部构造间相互错开一微小角度后，形成似拼花地板般的构造。每一种构造都在晶体中造成一定的空隙，外来质点就可能存在于其中，形成晶格缺陷（或称构造残缺）的赋存状态。

现以辉钼矿和斑铜矿中的铼（Re）为例，说明晶格缺陷赋存状态。从前一般认为铼在辉钼矿中均以类质同象状态存在，并用对角线规律钼离子和铼离子二者在晶体化学的相似性来说明。但据波科洛夫（1971）的研究，铼在辉钼矿中并非全部呈类质同象，还有部分存在于晶格缺陷和晶粒之间。以下简述其

淋滤实验工作。波科洛夫先细磨辉钼矿样品，再用水淋滤18天后，有35.3%的铼被淋滤到水中；如用NaOH和HCl淋滤18天后，则分别有29.4%和23.7%的铼进入以上溶液。因为辉钼矿不溶于水、NaOH和HCl，所以铼不可能全部类质同象置换钼，波科洛夫认为有部分铼存在于晶格缺陷和晶粒之间。A.B.尤苏波拉（Yusupora1970）对斑铜矿中的铼进行赋存状态研究时，发现在选择性溶解铜的时候，铼保存在不溶部分，后用电渗析处理不溶部分，除发现部分呈铼的单矿物——dzhezkazganite（ReMo）S_2（国际新矿物和矿物命名委员会尚未承认它是新矿物）外，部分铼存在于晶格缺陷之中。

第四节　金属矿产资源赋存状态研究举例

当前，国内外有关矿石赋存状态对选冶过程的影响及不断提高有关金属的回收率的研究，已逐步发展为独立的分支学科：工艺矿物学或应用矿物学。工艺矿物学的基本任务为：查明各类选、冶原料的化学组成和矿物组成，有益、有害元素的赋存状态和分配，有用矿物和杂质矿物的嵌布粒度、嵌布形态和它们在破碎过程中的解离特性以及有益矿物或元素在选冶工艺中的行为等。此外，在成矿作用研究和矿物资源勘查中，元素呈不同赋存状态，在迭加地质作用中对元素的活化转移起着制约作用，从而控制成矿元素的迭加富集或趋于分散。以下分别讨论元素赋存状态为矿石工艺处理和综合利用指明了方向，及对元素活化转移的制约作用。

一、为矿石工艺处理和综合利用指明了方向

伴随国民经济的发展，对矿产资源需求量的增多和工艺技术手段的提高，对矿石品位的要求逐步下降（参看第八章第四

节），使矿物原料在提取其含有的各种有用元素之前必须通过一系列的工艺处理过程，如破碎、筛分、解离，针对不同矿石类型采用各种有效选矿方法以获得有关元素的精矿，再将精矿进行冶炼以提取金属等。金属在矿石中呈不同赋存状态和解离要求的破碎程度，不仅影响到选冶的回收率，并且也控制了工艺处理流程，如有些金属只能在冶炼产品通过电解后才能回收。

现以银为例说明赋存状态研究对选择工艺处理流程和回收效果的意义。

我国银储量约有2／3为伴生银，其中在Pb-Zn矿中的银储量约占30%，产量约占45%，因此银的重要来源为铅锌矿石的综合利用产物。在选矿中能否提高富银精矿的回收率，首先决定于银的赋存状态，其次才是工艺学因素。银在多金属硫化物矿石中主要有两类赋存状态：

1．银呈独立矿物存在

以前认为方铅矿中含1—2%银为类质同象，实际在铅锌矿石中多以几种独立矿物存在，并且铅锌矿中不同的矿物组合也有不同的银矿物组合。当铅锌矿为黄铁矿、方铅矿、闪锌矿组合时，常见的银矿物组合为自然银-螺状硫银矿-银黝铜矿组合；当矿石中没有或很少方铅矿时又常为自然银-螺状硫银矿-深红银矿组合；在富铜矿石中又为螺状硫银矿-铜矿物-自然银组合等，这些银矿物多为载体矿物固溶体出溶的产物，因此粒度一般细小，常小于0.01mm，嵌连关系复杂，呈显微或超显微包体存在于载体之中，或产于裂隙和晶粒之间。现以国内甲、乙、丙三个矿区研究结果，其粒度小于0.01mm者分别达45.9%64.5%和95.0%，日本丰羽铅锌矿小于0.01mm者约占60%。因此必须随银矿物的解离程度，选择不同的选矿方法。当有部

分银矿物解离时，选矿必须考虑银矿物的浮选性质；否则在选矿过程中，只需考虑银的载体矿物的性质来选择适当的选矿方法和药剂。

2。银分散在矿石矿物中

银在多金属硫化物矿石中所有组成矿物中的分配，决定于银的地球化学亲和性，载体矿物的化学组成，晶体构造和组合，也受到环境的影响（参见第三章第二节）。如某矿石主要由方铅矿、闪锌矿、黄铁矿和白云石、方解石等脉石矿物组成时，视组成矿物比例，银的占有率也有差异。据我国华南和西南五个铅锌矿床的统计资料，以方铅矿占有比例最高，从51.4—84.3%不等；闪锌矿和黄铁矿分别占有6.8—32.3%、2.4—10.6%；脉石矿物占有率最低，仅2.1—6.0%。由此可以看出银大部分集中在方铅矿中，最高可达数千ppm以上。

银在方铅矿中的赋存状态，传统的认识多认为呈类质同象，如哥德施密特（1954）、弗莱谢尔（1955）等均持此观点。但经显微镜观察、电子探针和离子探针分析、X射线衍射分析、物相分析和不同试剂溶解试验等多种方法研究证明，方铅矿中的银主要以不等大小的银矿物包体存在，进入矿物晶格的银所占比例甚低。如广东凡口铅锌矿石中，以类质同象形式存在的银不会超过12%。通过离子探针离子束对方铅矿扫描结果表明多数分析区域不含银，只在少数区域才见到银的富集。

在多金属硫化物矿石中，闪锌矿中占有的银一般仅次于方铅矿。由于银在生产冶炼过程中对操作有不良影响，因此银在闪锌矿中赋存状态的研究不仅涉及到银的充分回收利用，也直接影响到锌精矿的冶炼，这和方铅矿中银的赋存状态的研究对银在选冶过程的回收影响不大是不同的。

通过多种研究手段对闪锌矿的银研究后，认为银在闪锌矿

中可能主要有两种赋存状态：

1．锌精矿中含有一定比例的银矿物单体或连生体颗粒。如秘鲁杜瓦兹铅锌矿的锌精矿中约有15%的银为单体银矿物，50%与闪锌矿组成二元连生体，其粒度为0.06—0.12mm，经改善工艺后，银的总回收率从70%提高到85%。

2．闪锌矿中大部分银在离子束扫描下呈云雾状分布在闪锌矿的解理、裂缝和晶粒之间。用硫酸溶解后，仍有71—85%的银残留在残渣中（如凡口、会泽等），这些银用机械选矿的方法是不能解离并提取的。

黄铁矿中的银有以下几种赋存状态。

1．和方铅矿形成连生体带入的银；

2．和闪锌矿形成连生体的银；

3．黄铁矿本身的银。

据三个矿山研究资料统计，黄铁矿本身含银分别占20%（含泽）至7（丙村）不等，银在黄铁矿中主要是吸附在晶体生长线上，呈断续分布或呈云雾状分布，很少呈银矿物或微或超显微包裹体。这种银用机械方法均难以回收，有必要研究其冶炼提取方法。

通过银在有关矿物中的赋存状态的研究，不仅从理论上阐明了银在成矿作用中的行为和富集条件，并且为矿石中有用元素和矿物的选矿、回收的工艺处理，提高金属综合回收率，提供了科学的依据，为矿产综合评价和利用指明了方向。

二、迭加地质作用下，赋存状态对元素活化转移的制约作用

众所周知，许多矿床都是多成因多来源的，元素的成矿富集作用并非从“零”开始，也不是一次完成的。尤其是含有多种组分的巨型、大型矿床，必须充分考虑地壳某些地段成矿前的

历史就已有成矿物质的聚集和分散，在各种地质作用中通过活化转移，通过多期，多阶段的富集作用才能形成。元素在地质体中呈不同的赋存状态，对在迭加地质作用中的活化转移在适当的位置上进一步反应沉淀富集（如斑岩铜矿床蚀变形成局部富集带），或改变其原有的赋存状态（如含锡花岗岩云英岩化作用中，赋存于黑云母晶格中的锡，伴随黑云母的白云母化，锡也析出形成锡石）具有十分重要的意义。

如前所述，当元素处于吸附状态和粒间状态等未参加矿物晶格时，一般处于相对不稳定的分散状态，迭加地质作用的流体易于和呈这些赋存状态的元素进行反应。反应的强度和进入流体中金属的数量决定于流体的性质、数量、元素的分配系数等，从而被携带进入流体中，并在有利的物理化学和构造条件下富集成矿。一些火山沉积矿床的形成就可能与之有关，如海水对玄武岩类岩石的蚀变作用为澳大利亚奥林匹克坝巨大型Cu-U-Au矿床提供了成矿物质来源；此外，有些矿体附近的低值带，一般也是这种反应的结果。

当元素参加造岩矿物或副矿物晶格中呈矿物、类质同象、晶格缺陷等赋存状态时，如Ni在橄榄石中，Sn在褐石、石榴石、黑云母中，Co在黄铁矿中等。一般只有当迭加地质作用破坏原有晶格后，才有可能将有关成矿元素析出，析出难易程度当然和矿物本身的稳定性和迭加地质作用的强度有关。例如橄榄石通过蛇纹石化可以析出镍，当和液相反应后，使原有岩（矿）石进一步富集。

参 考 文 献

〔1〕靳是琴、李鸿超，成因矿物学概论。长春地质学院，1981。

〔2〕李家和，《云南地质》，1985.№4，P.327—352。

〔3〕彭同兰、卢文华、邹正光：《矿床地质》1985.№2.P69—76。
〔4〕斯申道尔夫，G.，《地质地球化学》，1986.№4P.61-65。
〔5〕Banks, N.G, 《J.Res.U.S.Geol.Surv.》1974, №2, P.195—211。
〔6〕Bradshaw, P.M.D., 《Inst.Min.Metall., Trans. Sect.B., 》1967, V.76, P.137-148。
〔7〕Busek, P.R.and D.R.Veblen, 《Geochim.Cosmchim. Acta》1978, V.42, P.669-678。
〔8〕De Villiers J.P.R.and P.A.Cawthorn, (ed.) Proceedings of the first international congress on applied mineralogy.Spec.Pub.No.7, Geol.Soc.of South Africa, 1983。
〔9〕Dowty, E., 《Geochim.Cosmochim.Acta》, 1977, V.41, P1643-1646。
〔10〕Fleischer, M., 《Econ.Geol.50th.Ann, 》1955, V01 970-1024。
〔11〕Goossan, P.J., 《Min.DeP.》, 1975, V.10, 43-15。
〔12〕Ivanov, V.V, 《Intern.Geol.Rev》, 1973, V.14 No. 2.P.1-105。
〔13〕Kukharenko, A.A., Intern.Geol.Rev.1971, V.4, P.546-557。
〔14〕Власов, К.А.Геохимия, минералогия и технология типы месторождений редки хэлементов Ga, Ge, Cd, In, Te, в гидротермальных месторождения. м., недра, 1964-1966。
〔15〕Ляховйч, в.в.Редкие элементы в породобразукщ их минералах гранитоидов.М.АН СССР.1672。

第六章　元素丰度、地球化学环境、成岩、成矿作用的地球化学演化

第一节　全球金属矿产资源分布的时、空不均衡性

大量统计资料表明金属矿产资源在全球的分布，不论从空间和时间看来，都是极不均衡的，成矿作用在整个地质历史时期中也不是均衡的。研究这种矿床时、空不均衡分布特征及其规律性，只能从地球各层圈层演化、元素丰度演化、地球化学环境的演化和成岩成矿作用的地球化学演化入手，才有可能阐明其规律性。

首先，许多金属矿床的空间分布是极不均衡的。现举铬、镍、铜、金、锡、钨等金属为例说明。全球铬的储量和资源量据J·L·莫罗宁(Morning 1983)等的统计分别为3700×10^6吨和36000×10^6吨。其中绝大部分集中在南部非洲约二十万平方公里范围内。仅南非一国就集中了储量的68%，资源量的6[illegible]%，而布什维尔德杂岩体一个岩体中又集中了全球大量的铬和铂族元素储量，并且品位也较高，如数层铬铁矿层含Cr_2O_3平均约40—47%，铂矿层含铂3—6克／吨；津巴布韦又集中铬储量的29%，资源量的30%左右。

其次观察镍矿床的分布。据N·A·马修斯和S·F·西布利(Mathews, Sibley 1981)的统计，全球镍储量和资源量分别为60×10^6吨和228×10^6吨（不包括海底锰结核中的镍）。

大洋洲占有镍储量的57%，资源量的59%；加拿大占有储量的14.5%，资源量的9%，而萨德伯里杂岩体硫化铜镍矿床又占加拿大镍资源量的一半以上，矿石含镍平均达1.6%。

表6-1 铬、镍和铂族元素资源地理分布表

国家	铬矿（千吨）		镍矿（千吨）		铂族元素	
	储量	资源总计	储量	资源总计	储量	资源总计
北美洲						
美国		11000	360	15300	1	300
加拿大		24200	8700	21200	9	16
格陵兰		11000				
南美洲						
巴西	2200	24200	3400	17600		
古巴	3300	11000				
哥伦比亚					4	4
欧洲						
苏联	17000	117000	8100	21300		
芬兰	28000	83000				
非洲			2300	9000	970	2400
南非	2,500,000	24,500,000				
津巴布韦	1,100,000	21,000,000				100
亚洲						
印度	5500	33500				

续表6-1

国家	铬矿（千吨）		钼矿（千吨）		铂族元素	
	储量	资源总计	储量	资源总计	储量	资源总计
土耳其	5500	27500				
大洋洲						
澳大利亚			5000	8800		
印尼			7800	62800		
新喀里多尼亚			13000	48000		
世界总量	3,700,000	32,000,000	60,000	228,000	1180	3220

注：我国资源量略去

铜、铅、锌、锡、钨、钼、金、银等有色、稀有和贵金属的空间分布也相类似，如大陆铜储量和资源量据H·J施罗顿（Schroden）和J·H·乔利（Jolly 1981）的统计，分别为496×10^6吨和1627×10^6吨，其中南北美洲占有储量的59%，资源量的52%，并且都集中在邻西海岸一带。如美国的犹他，阿利桑那诸州和智利、秘鲁等国的安第斯山区，仅智利就集中全球铜储量的约20%，资源量的16.5%，其中几个巨大型斑岩铜矿床又占有了绝大部分的储量。如丘基卡马塔铜矿床（已产铜1300余万吨）含铜0.99—1.38%，累积储量达5838万吨；埃尔·特尼恩特，铜矿床累积储量达5767万吨，含铜0.9-1.16%等。

此外，金矿储量集中在南非，锡矿资源集中在东南亚和我国的云南、广西等省，钨矿资源集中在我国的江西、广东诸省等，不胜枚举。金属矿产资源全球空间分布的极不均衡性，虽然对其成因解释不尽一致，但已为许多地质学者所认识。金属

矿产资源在时间上分布的极不均衡性，认识尚很不足，以下举例说明之。

由全球储量统计资料证实，一些金属矿床在不同地史阶段富集成矿的数量极为悬殊，有些金属属于“古老”成矿元素，有些又属于“年青”成矿元素。如铁-铂族元素：Fe、Ti、Cr、Co、Ni、Pt族，包括第一系列过渡元素的大部分（铜例外）和金矿床大部分生成于前寒武纪；Li、Rb、Cs等稀有碱元素也都属“古老”成矿元素；有色金属如铅和锌，稀有金属如钨、锡、铌、钽等主要形成于古生代-中生代；许多亲铜稀有元素如钼、铋、锑、汞和砷、铀(？)等矿床主要形成于中-新生代，属“年青”成矿元素。H·A·索洛多夫（солодов 1980）统计了稀有亲石元素Li、Nb、Ta、Rb、Cs、Be等按不同时代形成的矿床储量（表6-2），也明显地表现出其中一些

表6-2 世界稀有元素伟晶岩储量按成矿期分布表(%)

金属		Li	Rb	Cs	Be	Ta	Nb
金属成矿期（括号中表示百万年）	晚太古代 (3000—2500)	24	55	74	17	16	10
	早元古代 (2500—1800)	22	4.7	5	16	13	17
	中元古代 (1800—1600)	9	0.0	1.3	7	5	7
	早里费期 (1600—1000)	18	20	14.5	12	19	20
	晚里费期 (1000—600)	3.5	0.0	1.2	19	24	25
	加里东 (600—400)	13	0.9	3.2	12	11	10
	海西 (400—225)	7.5	0.4	2.5	10	7	6
	基米里 (225—100)	11	0.0	0.6	3	2	2
	阿尔卑斯 (100—0)	2	0.0	0.7	4	3	3

据索洛多夫（1980）表16。Li、Rb、Cs总和有误

元素成矿集中于某些地史时期的趋势。例如Li储量的73%集中于十亿年前生成，而其中又有6[illegible]%集中在太古代和早元古代（18亿年前形成）；Rb的储量有55%在晚太古代，而从十亿年以后形成的储量则微不足道；Cs则有约3／4储量形成于晚太古代，因此锂、铷和铯可称“古老”稀有亲石元素。与锂、铷和铯相反，铌、钽则介于3.6—4亿年间，即相当震旦纪和早古生代期间占有其储量的54—5[illegible]%，更早或较晚地史时期占有储量均有降低趋势。我国金矿储量也约有70%分布于太古-元古代等。

现以硫化镍矿为例进一步说明其地史分布的不均衡性。如将地质时期划分为以下四段：>2400百万年（即太古宙），2400—1800百万年，1200—600百万年和不足600百万年。据罗思(1981)的统计，太古宙镍资源占25.[illegible]%，早和中元古代占60.5%，亦即在1800百万年以前形成的镍矿占全部大陆镍资源的86%，而显生宙镍矿主要集中在苏联（如诺里尔斯克镍矿认为在三迭纪生成，现有陨石成因说），因此镍为典型的“古老成矿元素”。

同种金属不同矿床类型在地史上的分布也是有一定规律可循的。例如在铁资源中占有重要地位的条带状铁矿建造（相当于我国的鞍山式铁矿）绝大部分生成于24—18亿年之间，铜资源中占有重要地位的斑岩铜矿绝大多数生成于最近的七千五百万年中，极少斑岩铜矿被证实在450百万年以前生成。块状硫化物矿床中的塞浦路斯型，其成因为大洋中脊下已加热海火作用于基性岩，一般为蛇绿岩套的产物，仅限于显生宙生成，在太古代绿岩带中广泛分布的玄武岩中未发现Pb-Zn-Cu的火山喷气沉积矿床。

成因相似的矿床有时也随不同地史时代，其成矿元素和矿物组合有所变化，例如火山成因块状硫化物矿床（亦称多金属

黄铁矿型矿床），太古宙以黄铁矿-闪锌矿-黄铜矿型（Zn-Cu-Fe组合）为主，元古宙又以黄铁矿-方铅矿-闪锌矿-黄铜矿型为主（Pb-Zn-Cu-Ag组合），古、中生代又以含铜黄铁矿型（Cu-Fe组合），为主。这种金属矿床在空间和时间分布的极不均衡性及矿床类型的地史演化，只能用地球各层圈层演化及元素在地壳（幔）中丰度和地球化学环境的演化来阐明。因此研究金属矿床的演化规律首先须研究导致金属元素的地球化学历史演化的地球演化史和地球化学环境的历史演化特征及其规律性。

应当指出，以上的分析是建立在现有金属储量和资源量基础上进行的。显然，这些统计数据并不能全面准确地反映各种金属矿床资源在空间和时间的分布特征。首先，伴随着勘查工作的进一步开展，矿石要求品位的降低，储量和资源量也逐渐增长；不同国家和地区矿产资源勘查程度有详有略，也还有一些地质工作开展很晚的地区；此外，对某些金属，海底资源量占有举足轻重的地位……。但是金属矿产资源全球空间和时间分布不均衡这一基本特点，并不因上述因素而发生实质性的变化。那末，就必然产生一个疑问：某些因素会导致大陆金属矿产资源时、空分布的不均衡？这种不均衡性有无规律可循？如何利用这些规律性来指导矿产资源的勘查工作以提高找矿的效率和降低找矿的成本？

第二节　地球的演化和地壳（岩石圈）元素丰度的演化

一、地球的演化

第一节已通过许多金属矿床实例说明金属矿床在全球分布

的空间和时间的不均衡性，那末，什么因素导致并控制这种不均衡的分布呢？辩证唯物主义者认为，自然界一切事物都处于不断发展变化中，控制矿床形成的环境和条件也在不断发展变化。“现在是过去的钥匙”，或“将今比古”的地质学研究的传统原则，只是在过去科学不够发达的时期，不得以而为之。实际的情况是地球从46亿年前形成伊始至今，经历了几十亿年长期、复杂的演化过程，现在金属矿床在时、空的分布和控制金属矿床形成的地壳（岩石圈）元素丰度，也都是地球演化到一定时期的必然结果。

要深入认识现在的地球，必须研究地球的演化历史。因为地球早期历史的演变记录，常由于侵蚀构造和变质作用而被磨灭，今天天体地质学和比较行星学等相邻学科的成就，为研究地球的早期演化历史开辟了新途径，只有借鉴于其它天体保留下来的记录才能认识地球的演化历史。

地球早期亦即前地质时期（约46—40亿年左右）演化，现在有两种模式来说明：

1．月球模式

和太阳系其它星球相比，月球似较地球处于更早期演化阶段。月球初始缺乏水圈和气圈，二者均为地幔脱气作用的产物。和月球具有大量陨石坑对比，当时地球表面可能被陨石强烈轰击，地表的浅洼处可能被玄武岩流所充填。

2．金星模式

太阳系各行星中，金星不论在质量、半径和密度等方面均和地球极为相似。金星现在气压达93个大气压，因此前地史时期的地球周围也可能完全被浓厚气圈所包围，并且气圈的组成也和现在完全不同，可能以CO_2为最主要的组份。此外，金星的地表温度达741°K，地球表面在当时所处的温度也可能较现

在要高得多，如克诺特和爱泼斯坦（1976）通过氢氧同位素比值推算45亿年时地表平均温度为387°K。地面岩石的组成在低洼处为拉斑玄武岩质，而在高地则为碱性岩。

一般认为，前地质时期的地球很可能介于月球和金星模式之间。地球形成后由于放射性元素的衰变作用，特别是半衰期短的放射性元素如K^{40}蜕变放出的大量热量，使地球大部分物质处于熔融状态，从而导致核-幔的分异作用。在分异中，重力作用导致地核特别富含以铁、镍等重金属为主的元素聚集。以后伴随表面逐步冷却，地幔又进一步分异才形成原始地壳。地幔内部也进一步分异，并在局部地区生成亏损地幔，导致地幔的不均一性。原始地壳的成分由于多种因素显然和现在的地壳不同，但对早期大陆地壳的性质、分布、以及演化历史了解尚欠缺，而大洋区又较年轻，可能仅代表地球最后5%（即最末的二亿年）的地球历史，所以有些属于臆测性质。但原始地壳较富含镁、铁等组分似无疑问，有的学者认为早期地壳可能相当于英云闪长岩成分，也有的学者认为可能相当于辉长岩-玄武岩成分。

伴随着地壳表面广泛发育大气圈、水圈，继之又发育生物圈，表生作用逐渐加强，地壳逐渐增厚，地壳、地幔间的物质交换也趋向减弱，以后通过一系列风化、剥蚀作用，构造运动，沉积作用，使地壳物质进一步分异，最终形成显生宙以来的地壳，以上作用产生地壳的不均一性。上述地球演化史可能就是导致现在金属矿床空间和时间演化的基本因素，也是地壳（岩石圈）元素丰度演化的基本因素。

二、地壳（岩石圈）元素丰度的演化

当前许多地质文献引用地壳（岩石圈）元素丰度时，并不考虑成岩成矿作用的时间，而统一引用现在地壳（岩石圈）的

元素丰度数值，显然是不够恰当的。第一章中已指出，现在已有的地壳元素丰度值对许多稀有分散元素和贵金属而言，还有相当的分歧；即使现有地壳元素丰度的数据已很准确，对地壳（岩石圈）各种元素的丰度也必须以演化的观点来认识。在地球演化过程中，化学元素在地球物质中的分布和分配，曾经历过多次重大的变革，每一次大变革都会导致元素分布和分配的重新调整。因此根据现在的（即地球演化现阶段）物质分布状况计算出来的元素丰度值，只近似地反映出地球表面今天的地球化学场，它既不反映地球表层的原始化学场，也不反映地球历史中任何一个已经消逝了的演化阶段的化学场，今日地壳（岩石圈）的元素丰度仅是地球原始地球化学场经历了四十五亿年演化之后的结果，也仅仅是地球历史上各个演化阶段的延续和发展。

那么原始地壳元素的丰度受到哪些因素的控制，以后又以何种趋势进行演化？

控制原始地壳元素丰度的因素很多，原始地壳是壳-幔分异的产物，因此首先受到地幔组成的影响。并且有许多事实证明原始地壳形成后，壳幔间的物质交换迁移较现在要频繁得多，因此早地质时期的地壳和地幔的组成更为趋近，似无疑问。此外，据比较行星学的研究，已知许多天体普遍存在着大量陨石坑，结合卫星照片显示出地球存在的大量环形构造，说明地球早期也遭受到陨石的猛烈轰击，甚至原始海盆就可能因此而形成。宇宙物质的加入，也对早期地壳元素的丰度及地壳（岩石圈）元素丰度空间分布的不均一性产生影响。至于宇宙物质加入的数量，不同学者的估计有较大差异，如R·A·上·格里夫（Grive 1980）估计在45—39亿年前约有三千个以上大于100公里直径的冲击构造，其中可能约有25个达1000公里直径

的冲击，这种冲击对当时地球表面引起的一系列连锁反应，其影响之大可想而知。另据O·A·布加蒂可夫(Богатиков 1981)的估计，在45—40亿年间约有十万个半径为10—100公里的大宇宙体降落到地球上……。总之，与现代一般估计每年降到地球上的宇宙物质（陨石雨和宇宙尘）仅有数百吨或数千吨对比，地球形成早期阶段，由于宇宙物质的大量加入并形成大量陨石坑，陨石轰击产生的大量热量，对地表早期演化可能具有极为重要的作用。例如S·R·泰勒（Taylor 1979）指出这种大规模轰击作用产生的冲击波其压力可达数百万个大气压，如转化为热能可使局部地区达到1500℃，和月球的雨海、东方海的岩浆一般仅在约650—1200℃之间形成对比，有些学者认为太古宙的绿岩带的发育可能与此有关（如格林1972，格利克松1976等）。有些学者认为某些巨型硫化铜镍矿床和铬、铂矿床的形成也与之有关。如加拿大的萨德伯里，南非的布什维尔德·苏联的诺里尔斯克等含矿岩体的形成就与陨石轰击有关。R·迪茨（Dietz 1964）在通过卫星照片研究加拿大的环形地貌中，检查肯定了十多个古老的陨石坑，并指出萨德伯里岩体巨型硫化铜·镍矿床的形成就是陨石轰击的产物。其主要论据有：（1）肖德伯里岩体呈60×25公里椭圆形和陨石坑相似，（2）岩体分布有达25公里宽的独特角砾岩，（3）在环绕岩体的围岩中，有和原子弹爆炸相似的独特的矿物变形（如震裂锥构造和石英和长石的面纹特征），（4）同位素年龄测定。

从元古宙以来，宇宙物质加入地壳的量迅速降低，而大宇宙体撞击地球的事例则极为稀少，仅在某几个短暂的地质时期出现有大宇宙体冲击事件，如白垩纪末期，在世界许多海相和陆相沉积物中发现有异常高的铱含量（参见第一章第一节），

俄罗斯南部已发现一些白垩纪末期的陨石坑，其大小从3—25公里不等，附近的金属球粒中发现铱（和镍、钴）的异常富集。证明此末期也有一次宇宙体冲击事件的证据，在沉积物中不仅发现铱异常，也发现了微型玻璃陨石。

大陆增生可能为亲石元素丰度随地史时间不同而变化的另一重要因素，从早太古代到现在不同时代玄武岩中的不相容元素的研究也支持此观点。泰勒（1979）用稀土模式研究太古代沉积岩的组成，认为上地壳的组成和花岗闪长岩相似，并由地壳部分熔融生成。

A·П·屠加林诺夫（1976），王中刚、赵正华，孙贤钵（1982）等均对地壳（岩石圈）元素丰度随地史时期不同的演化趋势进行了研究，请参考表6-3和表6-4。

表6-3　不同发展阶段地壳平均化学组成表

序号		1	2	3	4
发展阶段（百万年）		—3500	3500—2600	2600—2000	2000—0
化学组成（%）	SiO_2	50.5	59.9	62.8	66.0
	TiO_2	2.5	1.6	1.4	1.0
	Al_2O_3	15.2	15.0	14.8	14.8
	Fe_2O_3	3.4	2.7	2.4	2.2
	FeO	7.5	5.0	4.0	3.0
	MnO	0.2	0.2	0.1	0.1
	MgO	7.0	4.4	3.3	2.5
	CaO	9.7	6.2	5.0	4.5
	Na_2O	2.8	3.0	3.1	3.2

续表6-3

序号		1	2	3	4
发展阶段（百万年）		—3500	3500—2600	2600—2000	2000—0
化学组成(%)	K_2O	1.4	2.6	3.0	3.4
	P_2O_5	0.2	0.1	0.1	0.1

说明：1 阶段地壳成分相当于辉长岩或拉斑玄武岩

2、3 阶段地壳成分近于英安岩

4 阶段地壳成分近于花岗岩或英安闪长岩

据屠加林诺夫（1976）

综上所述，地壳（岩石圈）元素丰度从古至今固定不变的论点已无立足之地，而代之以随不同地史阶段，元素丰度向一定方向演化的观点。虽然不同学者对丰度值定量变化的估计尚有分歧如表6-3，6-4有一定差异，如Ti，王中刚等为3.25%，而屠加林诺夫为1.5%），但是他们表现出的元素丰度演化趋势是相同的。例如伴随大陆地壳由薄到厚，化学成分出现从偏基性到偏酸性的演化过程，第一系列过渡元素丰度年代愈老，含量愈高，年代愈新则逐渐减少，这和有关元素储量和资源量随

6-4 地壳某些元素的古丰度值

元素	37亿年前	37—20亿年	20亿年至今
Li	15	20	40
Be	0.4	1.8	5.5
Nb	20	20	20
Ta	0.5	0.7	3.5
W	1	1	1.5
Sn	1.5	1.5	3
Fe*	8.6	5.9	2.7**
Co	45	10	5
Ni	160	55	8
O*	43.5	46.0	48.7
F	370	500	800

* 为百分含量，其它为ppm

** 此值偏低(？)据王中刚、赵振华（1978）

地史时代的变化基本一致；反之，钨、锡、铌、钽、钼、铋、锑、汞等资源占有率则以较新时代为主；个别元素如锂、铷、铯等稀碱元素则与资源量变化不尽一致，可能和地壳(岩石圈)金属元素再分配有关（它们均属于不相容元素）。

第三节　地球化学环境的地史演化

在地质历史发展过程中，地球表面逐渐出现了大气圈、水圈和生物圈，其组成和性质也不断变化，影响到地壳（岩石圈）的地球化学环境：温度、压力、酸碱度、氧化还原电位，氧和硫的逸度等一系列条件随之而发生变化，从而改变了元素的运移、分布、分配、分散、集中和共生，改变了成岩成矿的条件。地球化学环境的历史演化的研究在国内外均受到重视，国内如侯德封等（1974）、王中刚等（1978）、陈福（1978）……，国外如 A·П·维诺格拉多夫（1959、1968），H·B· 何兰（Hollond 1962、1978），E· 希罗尔（Schroll 1976），B·Ф·布利诺夫（Блинов 1983），清水（Shimizu1979），J·麦松诺夫(Maisonneuve1982)……分别对大气圈、水圈、岩石圈的演化和元素表现的特性进行了探讨，表 6-5 为古老地球

表6-5　古老地球演化和分异过程

时　间（十亿年）	事　　件
>10	核子综合开始
~4.0	通过“最后事件”核子综合结束
4.6	太阳内部原始分异，太阳系逐步形成
	第一阶段地球化学分异作用
4.5	地球形成

续表6-5

时　间（十亿年）	事　　件
4.0	地核形成
<3.7	酸性地壳形成
2.8	上地幔分异作用（结束）
	第二阶段地球化学分异作用
~4.0	生物圈和含氧大气圈发生
>3.0	光合作用开始（大气的含氧度为今日的0.001PO_2）
~2.7	兰　藻
<1.0	最早的单细胞生物
~0.7	动物界发生，吸氧生物发生（大气的含氧度为今日的0.01PO_2）
0.5	生物圈从海洋至大陆（大气含氧为今日1／10）
0.3	大气圈含氧度达到现在的水平
	第三阶段地球化学分异作用
	开始有人类
	“技术圈”开始

据E. 希洛尔 1976

演化和分异过程的一种较全面的设想，希罗尔认为太阳系大约在46亿年前形成，一亿年后地球开始形成，地核的形成比地壳约早三亿年，而上地幔的分异作用最晚，因此早期地壳组成接近于上地幔，表现较基性的特点。生物圈约在40亿年左右开始发生，但大量藻类的繁殖则在十余亿年以后，单细胞生物大量繁殖后，使地表从“纯化学”反应演变为生物化学反应渐居重要的地位，许多硫化物的氧化、硫化矿石的沉淀和形成均与之有关。

氧在大气圈中的含量及其变化对化学元素的运移和沉淀有

极为重要的作用，但不同学者的估计有所差异，希罗尔估计约七亿年前氧相当于现在的1%，约5亿年前为10%，至3亿年左右，则和现代相似；何兰估计较高，认为在前寒武纪时氧不到现在的1／5，东福（见表6-6）估计更高些，约十亿年前，已形成N-O气圈，从而海水中含有$(SO_4)^{2-}$，并逐步发现石膏、硬石膏等沉积物，并且其数量与日俱增。

表6-6　由大气圈中CO_2的分压估计前寒武纪温度

年龄（百万年）	4250	3500	3000	2500	2000
PCO_2（大气压）	0.3	0.07	0.03	0.0180	0.0085
T°K	310	293	288		

地史时期的地表温度也向一定方向逐步演化，据爱泼斯坦和克诺特用同位素方法测定了各地史时期的古温度大致如下：

48亿年前地表平均温度　123℃（外推值）
45亿年前地表平均温度　114℃（外推值）
30亿年前地表平均温度　70℃
18亿年前地表平均温度　35℃
12.3亿年前地表平均温度　20℃
现代地表平均温度　14.8℃

但麦松诺夫依据前寒武纪大气圈中CO_2的气压估计的温度则远比爱泼斯坦等人的数值为低，在42.5亿年前地表平均温度仅有310℃（相当于37°k），至35亿年前则仅20℃，并认为当时气温低的主要原因是太阳光照达到地表的还不到现在的25%。因此关于地表大气温度条件还有待于进一步研究。

一、大气圈的形成和演化

何兰首先对大气圈的演化进行较系统的研究并提出其大气圈演化模式，演化分为以下三个阶段：

1．地壳形成至十八亿年前的阶段。为高度还原的大气环境，大气圈主要由氢组成，还有一些甲烷、氮、NH_3和水蒸气。

2．18—12亿年演化阶段，大气圈主要由氮组成，其它还有水蒸气和CO_2，此阶段仍无游离氧存在。

3．12亿年以后阶段，大气圈发育，游离氧逐渐聚集并演化为氮-氧大气圈。

近代多数学者认为40亿年或35亿年前大气圈为原始火山气圈。原始火山气圈是如何形成的，据清水(1979)结合水星、火星探测的研究，认为原始火山气圈是地球生长早期时，内部脱气作用的产物。当时地表可能遍布大小不等的火山口，向空中释放出大量的混有水气的CO_2、CO、HCl、H_2S、OH、NH_3和少量惰性气体，其中的水分汇集起来形成原始的海洋，残余的CO_2、N_2等则形成原始火山气圈，其总大气压可能相当于90个大气压（陈福1978），但清水认为原始火山气圈仅有几个大气压，因而有较大差异。海洋中有机物质的形成可能由于CO的聚合作用，到30亿年左右，大气中含有的游离氧仅为现在的千分之一，即实际不含游离氧，K·托(Towe 1978)认为当时光合作用放出的少量游离氧迅速消耗在CO、CH_4等气体的氧化上，因而很难汇集起来，大气圈的主要组成为CO_2和水蒸气，但V·德莫林(Demonlin 1979)等则不同意此观点。至20亿年左右，由于以藻类为主的原核生物大量出现，游离氧逐步增多，但含量仍很低，可能仅相当于现在的1%，陈福将40—20亿年间的大气圈称“稠密CO_2气圈，CO_2占气圈总量的10/11—2/3。候德封(1974)将35—20亿年间的大气圈称为“火山气圈”，以后由于生物的发展和繁殖，光合作用日益强烈，导致大气圈中游离氧的增加，同时光合作用又不断消耗“火山气

圈”中的CO_2，NH_4，氧化的结果产生游离的氮气，地球原始大气圈逐步在生物影响下演化为具有氧化特性的、浓度较大的氮-氧大气圈。

综上所述，大气圈中氧的来源可能有以下几种：

1．通过光化学作用对水蒸气进行分解作用：这种反应在大气圈上部进行，分解生成的氢散失到外层空间，这是一个在整个地球历史都在进行的一种增加氧的反应。

2．植物的光合作用：其反应如下：

$$6CO_2 + 6H_2O + hr\text{（来自太阳能）} \rightarrow C_6H_{12}O_6 + 6O_2$$

此反应可能在20亿年前已经开始，通过光合作用产生的氧的总量，从理论上可从沉积岩已化石化的有机炭量进行计算。例如W·W·鲁比(Kubey1955)估计沉积岩中的全部有机炭约相当于250×10^{20}克CO_2，可能通过光合作用放出181×10^{20}克氧。

3．大洋底部涌出的玄武岩携带有氧气（布加托夫1985），当深处冷海水上升至地表，温度增高，压力降低，氧从海水中释放到大气圈中。

何兰(1978)制订了在地史时期大气圈的产生和消耗的平衡表如下：

总的估计产氧量：	
通过光合作用	181×10^{20}克
水蒸气光化学分解作用	1×10^{20}克
总产氧量为	182×10^{20}克
总的估计消耗量：	
在风化作用中低价氧化为高价	14×10^{20}克
在风化作用中S^{2-}氧化为SO_4^{2-}	12×10^{20}克
火山气体的氧化	

CO氧化为CO_2	10×10^{20}克
SO_2氧化为SO_3	11×10^{20}克
H_2氧化为H_2O	$<130\times10^{20}$克
总消耗氧量	$<197\times10^{20}$克
在大气圈中的自由氧	约为12×10^{20}克

但是，近年来有些学者通过研究>21亿年的红层，氧化古土壤，碎屑晶质铀矿床等指出在太古宙各期内已经有光合作用的大量氧化物，因此当时大气圈中已含有较多的氧。显然大气圈的演化研究并未终结，今后仍待继续搜集资料进行研究，逐步阐明其演化的规律性。

二、水圈的形成和演化

水圈的形成和演化的研究对许多沉积矿床和火山沉积矿床的形成及其规律性的研究，具有十分重要的意义，虽然近年来研究的学者很多，但仍有一些问题尚未解决。以下重点讨论两个问题：

1．水圈的主要部分——大洋是如何形成的

一般认为由于地球形成最早阶段所处的物理化学条件，还没有水圈的存在，只存在化学固定的水（指和矿物相结合的水和羟基），伴随地表温度的逐渐降低和出现的部分洼地，通过地幔物质的脱气作用释放出的水气在地表洼地中凝聚起来形成了原始海洋。陈福（1978）认为在太古代已开始有原始海洋，原始海洋水溶解有许多HCl、HF、H_2CO_3、H_2BO_3、H_2S等物质，具有明显的酸性特征，其pH近于1—2，溶蚀能力很强，所以具有较高程度矿化水的特征。但原始海洋分布范围狭窄，深度也浅和现代海洋有显著的区别。

以后水继续在地表聚集，至中元古代左右开始出现水圈，至元古代末，古生代初，地球上开始出现封闭的、以浅海为主

表6-7 大气和海水性质演化表

绝对年代（亿）	50	40	30	20	10
地质时代	前太古代	太古代	早元古代	中元古代 震旦纪	显生代
大气性质	原始火山气圈	大气圈 密CO_2气圈	的演化	弱氧化的CO_2	N_2—O_2气圈
主要气体组成	H_2O CO_2 HCl H_2S SO_2 CH_4	CO_2 H_2O (N_2 HCl H_2S SO ……)		CO_2 H_2O N_2O_2 (HCl SO_2……)	N_2 79% O_2 21% H_2O CO_2 0.03%
总大气压	≈90	≈7 ≈11 ≈3		? ≈1.5	1
PCO_2（大气压）		5 10 2		(?) 1	10^{-1} $10^{-3.5}$
海水平衡pH		海水性质的演化 I		II	III
		1—2 3 4		4.6 5(<5.5) 6	6.7 8.4
氧化还原条件		还原至弱氧化		氧化作用逐渐增强	
海水离子浓度		Fe^{++} Mn^{++} Cu pb^{++} Zn^{++} Mg^{++} Ca^{++}浓度逐渐降低			
		Na^+ K^+ Cl SO_4 ΣCO_2 浓度逐渐升高			
主要矿物共生组合	$Si(OH)_4$ $Fe(OH)_2$ $Al(OH)_3$	$FeCO_3$ $MnCO_3$ 白云岩（磷酸盐）	白云岩 → 黄生层状硅酸盐 鲕状赤铁矿	白云岩 → 表生层状硅酸盐 鲕状赤铁矿 石膏	灰岩 层状硅酸岩 石膏 盐类

据 陈福(1978) 简化

的水圈，并在古生代发展成相互连接的海洋。但当时大洋的体积还很小，大量从地球内部释放出的水发生在中生代-新生代。

据许多学者的研究指出，现代大洋的形成，除太平洋形成最早并且在中、新生代仍继续发展外，大西洋、印度洋均在晚侏罗纪（约140 m·y·）才开始生长，而北冰洋则在早第三纪（约70—40m·y·）才开始生长。这可能和地壳的膨胀及在其表面各个方向的蠕流有关，导致连续的初始地壳分裂，而介于其间的部分，由基性"铁镁"质组成的洋部层所充填，从而当水聚集于其中时则形成了现代的大洋。但L·J·萨洛普（Salop 1983）则认为大洋洼地是极古老的构造，在地球演化早期，当地球全面膨胀时，热前缘的上升，新形成的榴辉岩地壳与下部远太古代超地壳相伴，就可能下沉入异常地幔内。并且地幔物质就沿着下沉地块段间的裂缝上升到地表，从而形成广泛的玄武岩流，这些海洋洼地在整个地史时期不断联结并再度分离后，就形成了现代的海洋。

2。水中溶解物质和物理化学条件的演化

前已指出原始海洋海水的性质及其物理化学条件和现在的海洋显著不同，那末原始海洋水又如何演化为现代海洋水的，传统的观点认为海水是"地球的特征常数"（如维尔纳德斯基），其组成和物理化学条件只在某一平均值附近波动，几乎不随地质时期的过程而变化。显然这种形而上学的观点和实际情况不符。众所周知，现代海水是以Na、K、Ca、Mg等的氯化物为主要组成的，含有多种阴阳离子的复杂水溶液体系。总含盐度平均为3.5克／公升（开阔海洋）。对前寒武纪海水组成的认识，因研究中困难很多，识识也不尽一致。首先讨论海水溶解的阴离子种类和数量。一种观点认为以卤族元素中的

氯为主，并且长期以来基本上没有显著变化；另一种观点认为首先以碳酸根为主，逐步向以氯为主演化，这两种观点结合大气圈的演化，后者可能更为可信，阳离子组成的演化决定于受破坏岩石成分的变化、其风化特性和破坏产物的迁移条件。从整个地壳组成富铁、镁质向富硅、铝质演化趋势看来，早期似以碱土金属为主，Mg^{2+}含量可能多于现代，此外因海水中溶解有大量HCO_3^-、因此钙也较多，以后以Na^+为主的碱金属量逐步增多。一般认为海水中K^+含量在前寒武纪变化不大，以后因为K^+和Na^+迁移条件不同，因此Na^+强烈迁移并聚集于海水中，从而K/Na比值也随时间而发生变化。实验研究确定：海水中阳离子和海盆地粘土颗粒上吸附的阳离子之间存在着平衡关系，这种平衡关系决定于海水的成分和粘土的吸附能力。而海水组成这种定向性的变化反映了地壳外壳总成分的变化。

关于海水的地史演化尚有许多问题未解决：例如前寒武纪海水的总热度是否比现在海水高很多？早期海水是否已存在SO_4^{2-}离子……。这些都涉及到海水的物理化学条件的演化问题。

前已指出，原始海水的pH值较低，可能为1—2之间，溶解能力显然比现代海水为高，因此早期海水的矿化度可能从低至高发展，高峰期含盐量可能达10克／升左右（约在显生宙开始时期）。以后随海水体积的增长，溶解盐类的增多，导致酸度的下降，含盐量也逐步下降，最终至中生代晚期或新生代早期含盐量和现在相似。

原始海水的Eh值研究较少，因为早前寒武纪大气中不存在游离氧，因此海水中也不存在溶解氧，海水在低的Eh条件下，硫呈HS^-或S^{2-}离子状态存在，不存在SO_4^{2-}离子，因此太古代一般没有石膏等硫酸盐的沉积。如我国大量形成膏盐沉积

的时代始于震旦纪，但据报导南非早于32亿年左右，澳大利亚在35亿年左右已有厚大的重晶石和石膏沉积，说明当时海水已含有SO_4^{2-}。对此问题克劳德解释为硫化物变成硫酸盐的氧化作用对光合作用形成的氧起固定作用，从而防止了氧的散逸。

第四节　岩浆岩的演化及其成矿意义

许多金属矿床与各种岩浆岩不论在空间、时间和成因上都有紧密联系的事实，早已被许多矿床学者所公认，而许多成矿金属元素的富集成矿就是一定类型岩浆岩演化到一定阶段的产物，并且一定的演化阶段常和一定类型的金属矿化有关的观点，都是七十年代以来在国内外逐步被部分学者所认识并迅速予以发展。

首先提出岩浆岩演化的可能是R·A·代里（Daly 1933）等，戴里以历史发展的观点对待不同类型岩浆岩的形成，他认为在地球历史的早期阶段有玄武质原始岩浆和花岗质原始岩浆同时活动，以后则主要是玄武质原始岩浆活动，又指出较大的斜长岩体只出现于前寒武纪。而富含碱质成分的岩浆岩则为新生代火成活动所特有等。K·兰卡马（Rankama 1946）首先根据微量成分论述了花岗岩的演化问题。七十年代以来，B·W·查佩尔和A·J·R·怀特根据物质来源将花岗岩分为I型和S型两类，并论述其与锡矿成矿的关系，石原舜三（1977）又将花岗岩分为磁铁矿型和钛铁矿型，皮彻（1982）又依据大地构造位置将花岗岩分为五类等。

波加梯可夫系统地研究了全球地史演化中伴随不同地球演化阶段，（将地球演化分为五个阶段：月球阶段或原始地壳形成阶段，陆核阶段，克拉通阶段或原始硅铝岩浆阶段，大陆阶

段或分异岩浆作用阶段，大陆-大洋阶段）岩浆活动的演化阶段并伴随有关岩浆岩建造形成的主要矿产。波加梯可夫认为岩浆活动演化的主要趋势具有从老到新愈趋多样化的特点。例如在早期阶段以斜长岩、科马提岩等基性-超基性等为主，以后逐步被物质成分高度分异的岩浆活动所代替，因此表现的成矿作用也由早期的金、镍、铜、铁等金属成矿作用为主，逐步演化到晚期发育各种稀有金属和有色金属矿化作用（请参阅本章第五节及其它有关部分）。表3-3概括说明以上的演化趋势。

表3—3　地球万史中岩浆活动的演化及有关矿产

地球演化阶段	延续年龄	主要岩浆岩建造	主要地质事件及有关矿床
大陆-大洋阶段	2.5亿年—现在	岩浆活动明显分为大陆型和大洋型。大洋以拉斑玄武岩系列为主，大陆有细碧岩-辉绿岩、石英角斑岩、辉长岩-斜长花岗岩、花岗闪长岩-花岗岩建造等	现代大陆和大洋形成，火山岩较侵入岩更为活动，形成大量稀有金属和有色金属矿床
大陆阶段（分异岩浆作用阶段）	1.5—2.5亿年	广泛出现褶皱带和构造-岩浆活区的岩浆岩建造，如纯橄榄岩-斜辉橄榄岩建造，细碧岩-辉绿岩建造，石英角斑岩建造等	形成古地台边缘的褶皱带体系和地台的构造-岩浆活化区
克拉通阶段（原始硅铝岩浆作用阶段）	25—15亿年	花岗片麻岩，混合岩，紫苏花岗岩等建造规模增大，初次出现暗色岩和碱性花岗岩类	形成原始大陆-古老地台的核心，厚度可达40公里本阶段末期已形成现在硅铝岩浆岩的90%左右，大量铀矿床形成
陆核阶段	35—25亿年	花岗岩和片麻岩形成陆核的主体（早期发育科马提岩）	岩浆活动以安山岩-玄武岩型为主，大型金、镍、铜矿床与科马提岩-玄武岩建造有关

续表6-8

地球演化阶段	延续年龄	主要岩浆岩建造	主要地质事件及有关矿床
月球阶段（原始地壳形成阶段）	45—35亿年前	斜长岩	大量的冲击作用（仅在45—40亿年间约有十万个半径10—100公里的大宇宙体降落在地球上）并释放出大量热量，原始地壳形成深断裂，大量超基性、基性熔岩喷溢

据波加梯可夫（1981）

我国学者对华南和长江中下游的岩浆岩进行了深入细致的研究，其中以南京大学地质系和贵阳地球化学研究所为代表将花岗岩类划分为若干成因系列，如徐克勤等（1982）将华南花岗岩分为改造型花岗岩、同熔型花岗岩及碱质花岗岩（或幔源型花岗岩）三个成因系列，并论述其成因与南岭一带广泛分布的金属矿床的演化关系；王联魁等（1982）将花岗岩类划分为二成岩成矿系列：南岭系列和长江系列，前者与稀土、钨、锡及许多有色金属成矿有关，后者与铁、铜、钼、铅、锌等金属成矿有关。程裕淇（1982）、章崇真等也分别提出成矿系列的论述。研究工作所采用的手段包括野外现场研究及岩石化学、元素比值、同位素、稀土配分，成矿成岩实验等多种方法，因此所获得的成果是可信的。

由于篇幅的限制，关于花岗岩成因和物质来源问题将在岩浆矿床地球化学中予以讨论，这里只以华南花岗岩类及相伴随的成矿作用类型为例，讨论华南花岗岩的演化特点。

华南花岗岩从老到新，具有以下演化特点：

1．花岗岩类的矿物类型、化学组成和矿化类型等都有从简单到复杂的演化特点。例如矿物种类上，雪峰期花岗岩仅有

独居石、磷钇矿、锆英石、钛铁矿、金红石、锐钛矿少数几种副矿物，而至燕山期则已有三十余种稀有元素矿物。矿化类型方面在前寒武纪以稀土、铌、钍、铀等矿化较显著，至中生代则为钨、锡、钼、铋、铅、锌、铜及稀有元素的主要成矿期。

2．演化从基性到酸性，二氧化硅含量依次增高，而Mg^{2+}、Fe^{2+}、Ca^{2+}等二价离子含量依次减少，碱金属Na^{+}、K^{+}离子依次增高等。例如雪峰期花岗岩（据地球化学研究所1979）含SiO_2平均为69.31%，$MgO+FeO+CaO$，平均为5.84%，Na_2O+K_2O平均为6.75%；而燕山晚期花岗岩则SiO_2增高至73.8%，$MgO+FeO+CaO$减至2.91%，Na_2O+K_2O增至8.05%。

3．花岗岩的岩性、矿床类型、矿物组合和元素组合等呈现明显的时间和空间特征。例如云母类矿物从老到新可能有以下演化趋势：黑云母—富铁黑云母—黑磷云母—铁锂云母—铁白云母—白云母—锂白云母—锂云母，其中Mg^{2+}、Fe^{2+}含量和花岗岩演化趋势一致，逐步减少，Mg^{2+}/Fe^{2+}降低，Li和F含量逐步增多，而OH^{-}/F则降低等。

4．演化具有连续性和阶段性的特点。如花岗岩演化的岩浆阶段和伟晶岩阶段之间，岩浆阶段和岩浆分异交代阶段之间，有共同的连续性演化规律。

5．演化的继承性和不可逆性。矿化类型、矿物组合等虽非直线型演化，但都是不可逆的，并且演化主要由原始组分（尤其是氧含量）的控制。

王联魁（1982）提出两个成岩成矿系列如下：

南岭系列：成岩系列为二长花岗岩（或花岗闪长岩）—黑云母花岗岩—浅色花岗岩—花岗斑岩、石英斑岩—中基性岩

墙。成矿系列为REE—Nb、Ta、（Li、Rb、Cs）、Be、Sn、W、Mo、Bi、As—Cu、Pb、Zn—Sb、Hg、U。

长江系列：成岩系列为辉石闪长岩（包括少量辉长岩）—闪长岩、石英闪长岩（或石英二长岩）、二长花岗岩—花岗岩—钾长花岗岩—花岗斑岩、石英斑岩（或正长斑岩、石英正长斑岩）—中基性岩墙。成矿系列为Fe—Cu（Au）—Mn（W）—Zn、Pb—Pb(Ag)。

总之，地壳元素丰度随地质历史演化的规律的研究，现在尚属初步探索阶段，但对花岗岩类不同地质时代的成分变化，例如华南花岗岩微量元素成分变化及其与成矿作用的关系，经过南京大学地质系（1966、1981），地球化学研究所（1979）等单位及20万分之一地质测量中对花岗岩专题的长期研究，已取得显著的成绩。首先将华南花岗岩类划分为以下几期：四堡-雪峰期、加里东期、海西期和燕山期（又分为早期和晚期），并得到随地史时代的推移，造岩元素和微量元素均呈有规律变化的结论（见表6—9），如Cr、V、Co等明显减少，

表6-9 华南花岗岩类微量元素不同时代的平均含量(ppm)

时代 / 元素 / 含量	四堡-雪峰		加里东		海西		印支		燕山	
	平均含量	富集系数	平均含量	富集系数	平均含量	富集系数	平均含量	富集系数	平均含量	富集系数
Nb	15	0.75	21	1.05	21	1.05	25	1.25	35	1.75
Ta	3	0.88	6	1.71	4	1.14	3	0.88	8	2.29
TR_2O_3	208	0.59	209	0.60	152	0.43	195	0.55	256	0.73
W	2.2	1.5	2.2	1.5					4.1	2.8
Zr	137	0.69	202	1.01	207	1.04	111	0.56	133	0.37
Li	67	1.68	58	1.45					96	2.4

续表6-9

元素 \ 时代	含量	四堡-雪峰		加里东		海西		印支		燕山	
		平均含量	富集系数	平均含量	富集系数	平均含量	富集系数	平均含量	富集系数	平均含量	系数富集
Rb		180	0.95	214	1.07	235	1.18			358	1.79
Cs		16	3.2	16	3.2	15	3.0			25	5.0
Be		1.6	0.44	2.6	0.72	2.9	0.81			5.4	1.5
F		726	0.90	792	0.99					1388	1.7
Cu(1)		28	1.4	27	1.35	18	0.9	51	2.55	38	1.9
Pb		33	1.65	37	1.85	36	1.8	78	3.9	54	2.7
Sn		5	1.7	15	5	25	8.3	13	4.3	42	14
Cr		129	5.16	61	2.44	36	1.44	24	0.96	28	1.12
V		87	2.18	51	1.28	46	1.15	34	0.35	16	0.4
Co		10	2.0	4.6	0.92	6	1.2	4	0.8	1	0.2

注(1) 铜以下均为光谱半定量结果；

(2) 富集系数以维诺格拉多夫(1962)在花岗岩中的含量作对比得到，其中“维”的稀土含量可能估计过高。

据地球化学研究所(1979)表6.2简化。

Sn、W、Nb、Ta、Rb、F等显著增多。与花岗岩有关的稀有元素矿产，是花岗岩类岩石充分演化的产物，并指出应以岩浆作用在空间和时间活动强烈地区，及岩浆岩分异强烈、演化充分和构造上有利于挥发份集聚的部位，可作找寻稀土、铌、钽等稀有金属矿床的主要目标。

第五节 矿床的演化

金属矿床是一定丰度的成矿元素在一定的地球化学下的富集堆积体，如前所述，伴随整个地球的地史演化，金属成矿元

素、地球化学环境和成矿有关的岩浆活动均依一定规律，循一定方向，不可逆地有阶段地演化，则矿床随地史时间的推移也作相应的演化亦不言而喻。

研究金属矿床演化的规律性不仅具有很强的理论意义，并且也为区域成矿预测和指导普查找矿提供重要的基础，但是矿床演化规律的研究十分复杂，在控制一系列成矿作用因素的演化现象和规律尚处于探索阶段时，对矿床演化的研究只可能是非常初步的、探索性的，很难设想在短期内得到肯定的结果。

斯米尔诺夫（Смирнов 1977）在从事金属矿床的研究中，曾总结内生矿床演化的一般规律为：

1．循环性——某些金属矿床如Pb-Zn和铜矿床的形成在时间上表现依赖关系，及同一类矿床在不同成矿期中的重复性。

2．阶段性——表现在一定类型的矿床一般形成于不同地史时代地壳发育的一定阶段。

3．方向性和不可逆性　表现为伴随时间的推移，与造山运动有关的矿床如斑岩铜矿、矽卡岩多金属矿、铅锌矿脉等的成矿作用增强，而较早阶段形成的矿床在世界矿床经济中的意义逐渐减弱。

以下用Е·П·费里托夫（Фильтов 1979）对铅锌矿和铜矿的研究成果说明矿床的演化特征。费里托夫等将铅锌矿床分为黄铁矿-多金属型、层状铅锌矿型、铅锌矿脉型和矽卡岩-多金属型四种工业类型。将铜矿分为斑岩铜矿型（产量约占世界铜产量的一半）、含铜砂页岩型、黄铁矿型、硫化铜镍型和脉型五种工业类型。他统计了全世界以上各类型铅锌矿和铜矿的时间和空间的分布后，用假设单位来表示各类型矿床在不同成矿期中的成矿强度如表6-10所示。

表8-10 各种铅锌和铜矿床在不同成矿期中的成矿强度（假设单位）

矿床成因类型	成矿期																总计
	太古代	早元古代	中元古代	晚元古代	加里东				海西			基米里			阿尔卑斯		
					早期	边缘陷	活动期	中晚期	早期	边缘陷	中晚期	早期	边缘陷	中晚期			
黄铁矿-多金属型		9	89	16	21				29	15		4			7		190
层状铅锌矿型				10			54	1		24			13		1		102
锌矿铅脉型								1			2			3	16		22
砂卡岩-多金属型								1			2			4	13		20
总计		9	89	26	21		54	2	29	39	4	4	13	7	37		
						77				72			24				
各种铜矿床																	
斑岩铜矿型								1			5			59	119		184
含铜砂页岩型		7	3	50							22				1		83
黄铁矿型	3	4	2		3				17			6			3		38
铜镍型	4	3	6				1						11				
脉型			1					1			1			1	1		5
总计	7	14	12	50	3		1	2	17		28	6	11	60	124		
						6				45			77				

据费里托夫（1979）

从表中可见，铅（锌）在中元古代的成矿率最高（89个假设单位），加里东和海西期稍低，而以早元古代、晚元古代和基米里成矿期为最低，显示出鲜明的成矿阶段性。铜的成矿特点和铅显著不同，铜在阿尔卑斯成矿期最高（124假设单位），基米里次之，晚元古代和海西期又次之，而太古宙、早、中元古代和加里东期最低。并且成矿一般集中在各成矿期的中晚阶段。这种在各成矿期表现的不同成矿率决定于各种工业类型的矿床在时间分布的差异上，如黄铁矿-多金属矿床对地壳中铅的富集作用居于首位（190假设单位），约3／10的铅集中在碳酸盐地层的层状铅锌矿床中，而铜却以斑岩铜矿型居首，含铜砂页岩型居次，因而相对集中于地壳演化晚期的造山运动中。

随地史时代不同，块状硫化物矿床中含有色金属组成也呈有规律的变化，分别以Pb、Zn或Cu为主，例如前寒武纪以铅为主，约占本类型铅储量的68.2%；中、晚古生代则以铜为主，约占本矿床铜储量的46.7%；锌储量变化则不很明显。看表6-11。

表6-11　在不同成矿期世界黄铁矿矿石中铅、锌、铜的储量分布表

矿石的矿物类型	成矿期				总和
	前寒武纪	早古生代	中、晚古生代	中-新生代	
	铅				
黄铜矿型	0.1	0.7	0.1	—	0.9
多金属黄铁矿型	68.2	3.8	22.9	4.2	99.1
	锌				
黄铜矿型	1.5	3.0	9.9	—	14.4
多金属黄铁矿型	46.9	7.2	26.3	5.3	85.6

续表6-11

矿石的矿物类型	成矿期				总和
	前寒武纪	早古生代	中，晚古生代	中-新生代	
	铜				
黄铜矿型	22.1	5.9	41.1	13.1	82.2
多金属黄铁矿型	8.6	0.2	6.5	2.5	17.8
	铜、锌、铅总和				
黄铜矿型	5.8	3.0	14.5	3.0	26.3
多金属黄铁矿型	43.5	4.9	21.0	4.3	73.7

据A·I·Kristsov等（1979）

以下再以块状硫化物多金属矿床为例，进一步探索矿床演化及其规律性。

块状硫化物多金属矿床从本世纪五十年代作为在成因上特殊的一组矿床，在有色金属矿床中占有重要的地位，据费里托夫（1979）的统计，铅锌矿中本类型约占57%，铜矿约占11%，I·克里斯索夫等（Kristsov 1979）的统计在不同成矿期世界黄铁矿矿石中有73%的Pb、Zn和Cu的储量属多金属黄铁矿型，同时又有重要的副产品金和银。本类型矿床的成矿时代从太古代至新生代均有。

1．太古宙：如加拿大地盾的火山岩中有大量的块状硫化物矿床。据1971年统计，占有铜储量的41%，锌储量的76%，铅49%，金21%，银95%，还有一些其它金属。最有名的地区有诺兰达和启德克利克，但在其它地区如南非地盾，津巴布韦和巴西地盾等均只有极个别矿床。

2．元古宙：早、中、晚元古代均产出本类型矿床，早元古代

最有名的如加拿大的萨德伯里盆地和弗林弗隆，中元古代如我国浙江西裘，晚元古代如美国的达克镇、田纳西和纳米比亚。

3．古生代：早古生代分布在北大西洋东西两侧，而在西侧从加拿大、纽芬兰至美国新英格兰约上千公里的海相火山岩系中都发现有大量矿床。我国北祁连山东部黄铁矿型多金属矿带也属此。晚古生代以晚石炭世西班牙—葡萄牙矿带为代表，东西展布达35×230平方公里，苏联乌拉尔含矿火山岩系南北延伸近千公里。我国二叠纪青海玛沁县德尔尼含铜黄铁矿带亦属此。

4．中生代：塞浦路斯，阿曼，土尔其等地均有。

5．新生代：以日本黑矿为代表，如高坂中新世矿带断续分布达800公里。

本类型矿床在地质历史上有两个高潮：前寒武纪（以太古宙为主）约占Pb-Zn-Cu矿床的总储量的49.3%，和中、晚古生代（海西运动）约占35.3%。

块状硫化物含有的有色金属组成随地史时代不同也呈现有规律的变化，分别以Pb、Zn或Cu为主，并伴生有金或银（表6-12）。

R·W·哈奇生（Hutchinson 1973）对全球块状硫化物型矿床系统研究后，发现不同金属类型矿床和地壳发展的演化过程有密切的联系，并用时代-构造-地层的相互关系将本类型矿床分为以下三种类型：

1．黄铁矿-闪锌矿-黄铜矿型（Fe-Zn-Cu型）

在太古宙绿岩中本类型矿床数量最多，发育最好，因而也最重要，说明它们在薄的“原地壳”（Proto-crust）环境下生成，可能和尚处于分异不完全的“原地幔”（Proto-mantle）的脱气作用有关。本类型矿床随地质时代愈新，矿床数量减

表6—12 块状硫化物多金属矿床演化特征

类型	火山岩	碎屑沉积岩	大地构造位置			大致年代范围
			沉积环境	一般条件	板块构造位置	
原始Zn-Cu-Ag-Au	完全分异的从玄武岩至流纹-英安岩套	火山碎屑岩杂砂岩	浅至深水拉斑至钙碱性海底火山作用	以沉陷为主，压缩	消亡板块边缘的消减带，岛弧	太古代—早元古代
多金属Pb-Zn-Cu：Ag-Au	拉斑玄武岩钙碱性溶岩火成碎屑岩	火山碎屑岩增多，碎屑岩极少碳酸盐岩	爆发式钙碱-碱性浅海火山作用，大陆火山作用	沉陷，区域性压缩但局部伸张	后弧或弧扩张后，在消亡板块边缘的地壳裂谷	早元古代—显生宙
含铜黄铁矿Cu：Au	蛇绿岩套拉斑玄武岩	次要或缺碎屑岩	深海拉斑火山作用	以沉陷为辅伸张	在增生板块边缘的海洋裂谷	显生宙
黄铁矿矿床Cu-Zn：Au	铁镁质，拉斑质（？）	杂砂岩页岩（？）	深海沉积作用和拉斑质（？）火山作用	以沉陷缩为主	前弧槽或海沟	晚元古代古生代

据哈奇生（1980）

少，矿体也变小。本类型矿床的标志为除含大量铁外，仅富含锌或铜，或同时富含锌和铜，含铅量少，同时伴生有金（富铜矿床中）和银（富锌矿床中）。

2．黄铁矿-方铅矿-闪锌矿-黄铜矿型（Pb-Zn-Cu-Ag型）

本类型主要产于元古宙火山岩地层中，富含铅和锌，含少量铜，伴生金属以银为主，也有金，可能和高铅有关。脉石矿物随地层的新老而变化，较老地层中矿床以富含碳酸盐岩的脉石为特点，而在较新地层的矿床中则以硫酸盐脉石为主，包括层状石膏-硬石膏层和重晶石层，火山岩的岩石化学特点一般更为钙碱性。

3．含铜黄铁矿型（Fe-Cu型）

本类型矿床实际不含铅，仅含少量锌，并且含金远高于银，伴生的火山岩组成为铁镁质或超铁镁质，并有蛇绿岩（Ophiolite）性质，块状黄铁矿——黄铜矿矿石的扁豆体产于细碧岩化的枕状玄武熔岩中，显然为静止的较深海底裂隙喷发的产物，可能和现代沿裂谷中脊系统相似。熔岩组成与现代大洋拉斑玄武岩相当。这种类型和前二类型不同还在于长英质火山岩很少（甚至完全不含），伴生的沉积岩也很少，并且主要为化学沉积的放射虫遂石、铁岩和锰岩；火山碎屑岩也很少，但玄武岩流有时和水下沉积的凝灰岩、玻屑碎屑岩和枕状角砾岩层相间产出。近年来在红海底部热卤水下发现的富含金属，似胶凝状沉淀物可能为本型的现代实例。

哈奇生对含多种金属火山成因黄铁矿矿床的演化解释如下：

1．太古宙以黄铁矿—闪锌矿—黄铜矿型为主，而在元古宙—显生宙逐渐演化为Pb—Zn—Cu—Ag型和放射性蜕变成因

表6-13　三种火山块状硫化物矿床中有色金属含量表

类型、地区、名称	%Pb	%Zn	%Cu	Ag（噸）	Au（噸）	Ag/Au	附　注
一、Zn-Cu型							
魁北克省荷恩矿	—	—	2.3	—	0.18	很低	已产约六千万吨
魁北克省格兰特矿	—	2.69	1.52	0.92	0.17	5.4	估计储量九百万吨
魁北克省歪特矿	—	4.47	7.11	0.10	0.03	23.3	已产110万吨
安大略省马他比矿	0.84	7.67	0.91	3.13	0.007	447	储量1280万吨
二、Pb-Zn-Cu-Ag型							
纪士兰，艾萨山	8.3	7.2	—	6.3	—	极高	至1964年已采1920万吨铅
肖德伯里盆地艾灵顿矿	0.75	3.24	1.02	1.49	0.017	88	储量750万吨
肖德伯里盆地紫罗兰湖矿	1.0	4.56	1.10	1.78	0.02	89	储量280万吨
三、含铜黄铁矿型							
塞浦路斯斯科利奥蒂萨	—			2.02	0.33	6.1	几为纯硫黄的分析
塞浦路斯马弗洛弗乃	—	0.4	4.2	0.25	0.025	10.0	矿石平均品位
塞浦路斯马里地亚	0.04	0.4	0.58	6	0.08	7.5	低品位矿石
塞浦路斯马里地亚	0.015	0.33	1.1	5.5	2.0	2.75	高品位矿石
菲律宾希巴尔	—	—	9.36	0.98	0.11	8.9	

据哈奇生（1973）简化

有关。放射成因铅的增加对时代较新矿床中铅的较高丰度提供了可能性，在太古宙，铀变产生的铅数量较少，因此不可能在早期矿石中占据相当位置。对这种解释，卡纳赛维奇根据铅同位素资料提出了异议，但无论如何放射性铅的增多，总对时代较新矿床铅的较高含量作出了贡献。

2．时代更新的含铜黄铁矿矿床中为何以Fe-Cu为主，而实质上都不含铅？哈奇生认为海水下火山喷发矿床的铁和铜来源于洋下的壳-幔源，因海洋下地壳很薄或完全不存在，而地幔中铁、铜含量都比地壳中丰富得多，因此不论40亿年来地壳怎样演化，仍然提供了蛇绿岩环境下形成含铜黄铁矿矿石中铜和铁的适当来源。与此相反，在这种矿石中铅显然是超壳（指位于大陆基底之上的岩石）衍生物，可能通过硅铝壳的淋滤、深熔和再生作用再参加循环到矿石中来。

3．环境的演化——包括岩石圈、大气圈和构造演化对铅的增多也有作用。从太古宙大气圈——水圈中富含CO_2和还原环境，变化到元古宙逐步贫于CO_2和相对氧化环境，显然有利于碳酸盐岩的沉积，同样也必然影响到大洋中各种碳酸铅、硫酸铅和硫化铅的溶解和稳定性。元古宙的Pb-Zn-Cu-Ag矿床中富含层状硫酸盐也指出，当时位于氧化环境，与之对比，更早期太古宙Zn-Cu型矿床则处于还原环境，因此极少形成硫酸盐。最后，在太古代地面广泛发育的火山活动，与之相伴有较高的熟流和地表温度（参看地球化学环境的演化一节），使铅更倾向于参加硅酸盐和氧化物晶格构造中，而不进入难溶解的硫化物晶格中。

4．锌在火山成因块状硫化物矿床中的地球化学行为和铅不同，在各时代形成的矿床中均常含有相当量的锌。太古代矿床中富含锌和铜，元古代Pb-Zn-Cu-Ag型矿床中富于铅和

锌，含铜黄铁矿矿床中锌有时和铜伴生，这和锌同时具有亲地幔和亲超壳的特征是分不开的。在太古宙原始构造环境下，锌和铜铁相伴生可能来源于地幔，在地壳-地幔分异演化中，锌主要参加到超壳岩石中并与铅相伴。在显生宙造山带，锌又和铅一同参加到时代较新的Pb-Zn-Cu-Ag矿床的循环中。但是锌在地壳-地幔演化分配中显然不如铅那样完全，所以还有相当量的锌保存在地幔中，并有时参加到海底扩张体系的含铜黄铁矿矿床中和铁及铜相伴生。这种矿床有时含锌很高，如在塞浦路斯火山旋回中早期喷气富含锌，这时锌并非地幔源，而系来自邻近的硅铝板块。此外在红海沉积物中也富含锌。

5．在所有类型矿床中铁都是大量存在的元素，而在含铜黄铁矿中则更为突出（在Pb-Zn-Cu-Ag型矿床中相对含量较少）。这反映了不论在地幔和超壳环境下，铁都是丰度最高而且也稳定的特性。地壳通过四十亿年的演化后，铁仍在地幔中大量保存下来，并为形成含铜黄铁矿提供了物质来源；与之相似，在长时期演化后也广泛富集到超壳岩石内，并参加到其它两种类型的矿床中去。

以上实例阐述了在研究块状硫化物矿床随地质时期不同，共生组分也有差异时，必须从元素丰度演化和地球化学环境演化的观点来探索。对一个矿床的研究也是如此，因为矿床的形成一般常延续很长的时间，在这样长的时间内，组分来源、组分、物理化学条件等都不断发生变化，有时多种成矿作用相互迭加、改造。不从发展演化观点分阶段来探索其形成过程、事物的相互联系和制约关系，也是不可能阐明其成矿规律的。例如我国广泛分布的矽卡岩铁铜矿床，矿化时间延续很长，在金属矿物大量出现前，有许多矽卡岩硅酸盐矿物首先形成，二者组分特点可能截然不同，形成矿物数量又很多，在矽卡岩矿物

形成阶段常含大量Fe^{3+}的钙铁榴石表现其地球化学环境的高氧特征，与大量金属矿物形成时表现组分浓度的特点有显著差异，所以在研究矽卡岩铁铜矿床形成的氧逸度条件时，应分别考虑矽卡岩形成阶段和金属矿物形成阶段在组份、地球化学环境等的差异，才有可能阐明成矿作用的过程和机理。

关于矿床演化的细节，由于研究的困难，还有许多问题没有认识清楚，也有个别学者持有不同的观点。例如，B.N.卡赞斯基（1983）认为条带状铁矿建造在整个太古宙均有形成，并且分布非常广泛，黄铁矿型多金属矿床不论其形成早晚，从地质构造和赋存条件来看都是相似的；成矿作用从地球地质历史的一开始便已出现，而且主要发生在海洋中等等。因此，关于成岩成矿作用的演化研究还仅处于初级阶段，今后还需要依靠天体地质学，比较行星学和其它相邻学科的成就，促进成岩成矿演化的研究。

参 考 文 献

〔1〕南京大学地质系华南不同时代花岗岩类及其与成矿关系的研究，中国科学技术委员会出版，1966。

〔2〕南京大学地质系华南不同时代花岗岩类及其成矿关系，科学出版社，1981。

〔3〕刘振声，《地球化学》1975.№1.P.43—53。

〔4〕陈福，大气和海水性质的演变史，第二届全国矿物、岩石、地球化学会议论文摘要汇编，1978。

〔5〕曹荣龙，岩浆基性度演化的分异作用机制，第二届全国矿物、岩石、地球化学会议论文摘要汇编，1978，P.65—66。

〔6〕中国科学院地球化学研究所，华南花岗岩类的地质化学，科学出版社，1979。

〔7〕郭承基、王中刚，《矿物学报》，1981，№1，P.1—9。

〔8〕徐克勤等，《岩矿测试》，1982，V.1，№2，P.1—12。
〔9〕徐克勤等，《中国地质学会成立60周年中、新生代地质讨论会会议论文摘要汇编》，1982。
〔10〕王联魁，《地球化学》，1982，№4，P.329—339。
〔11〕宋叔和，《地质科学院地质研究所所刊》，1982，№3，P1—34。
〔12〕吴梨明，《地质科技动态》，1983，№12，P.15—17。
〔13〕卡赞斯基B·U·，《地质科技动态》，1984，№7.P.12—17。
〔14〕温德利E·F·等，《国外地质科技》，1986，№2，P.1—9。
〔15〕巴尔苏科夫B.A.，《地质地球化学》，1982，№2，P.39—44。
〔16〕Berce B.，Ore genesis，the state of the art，1980，P.637—643。
〔17〕Blinov，.V.F.，《International Geol. Rev》1983，V.25，P.335—344。
〔18〕Goldish，S. S.，《Econ. Geol》1973，V.68，P.1126—1134。
〔19〕Holland，H. D.，Petrologic studies，（Buddington Volume）1962，P.447—477.Geol.Soc.Amer.New York。
〔20〕Holland，H.D.，The chemistry of the atmosphere and oceans，John Wiley & Sons，1978，New York。
〔21〕Hutchinson，R. W.，Econ. Geol. 1973，V.68，P.1223—1246。
〔22〕Hutchinson，R. W.，《The continental crust and its mineral deposits，Geol. Assoc. Canada sp. paper 20》1980，P.659—684。
〔23〕Khain，V.Y，《Intern. Geol. Rev.》1984，V.26，P.7—14。
〔24〕Kri-tsov，A. I. et al.，《Intern. Geol. Rev》，1979，V.21，P.1301—1306。

[25] Lutgen, F.K., & E.J.Tarbuck, The atmosphere, an introduction to meteorology. Prentice-Hall, Inc. Eaglewood Cliff, New Jersey, 1979.

[26] Maisonneuve, J., «Sedimentary Geol» 1982, V. 31, P.1—11.

[27] Marsten, R. J. et al., «Econ. Geol» 1981, V.76, P.1330—1368.

[28] Shen-Su Sun, «Geochim. Cosmochim. Acta» 1982, V.46, P.179—192.

[29] Shimizu, M., «Precam. Res» 1979, V.9, P.311—324.

[30] Siegel, F. R., Applied geochimistry, John Wiley & Sons.1974.

[31] Schroll, Z., Analytische geochemie 1976, Bd. 2, Grundlage und Anwendungen.

[32] Wanke, H. et al, «Archaean Geochemistry» 1984, P.1—24.

[33] Богатиков, О.А., «Природа» 1981 №7, Р.32—40.

[34] Ставров, О.Д., Основные черты геохимии Лития Рубидия и Цезия в процесс становления гранититых. 1963.

[35] Тугаринов А. И., и др. «Геохимия» 1976, №8, Р.1151—1159.

第七章　含矿岩体和矿床的地球化学类型和成矿区域及历史地球化学

第一节　含矿岩体和矿床的地球化学分类

首先说明为何将含矿岩体和矿床合并来讨论其地球化学分类，其次再说明这种分类和传统的成因分类对比有何特点，及其理论和实际意义。

绪论中早已指出，由于工农业发展和人民生活水平提高的需要，对矿产资源的需求量日益增长，而找矿难度和费用却不断增大，基于不同品位丰度元素概率性分布特点，必然使找矿重点向品位低、储量大、易采、易选冶的方向转移。从金属矿床地球化学观点看来，成矿作用仅是一种特殊的成岩作用，二者对于促使成矿元素趋向分异这一基本点上，是没有本质差别的，仅在分异及促使成矿元素富集的程度上有所区别。例如斑岩型矿床逐渐从Cu-Mo发展到Sn、W、Pb、Zn、Au、Ag等多种金属，利用日益广泛，品位日益降低（据估计在本世纪末斑岩铜矿可能仅要求含铜0.2—0.15%），一般具有储量大，易采易选的特点就是对以上观点的佐证。此外如云英岩化风化壳锡矿床、红土风化壳镍矿床等也具有相似的特点，均逐步成为有关金属的重要工业类型。

最早的矿床分类可能始于十九世纪中叶，当时首先注意到的是矿体的形态，如脉状矿床层状矿床等。十九世纪后叶又根据矿床形态的规则程度分为规则矿床和不规则矿床（冯·科达），规则矿床又分为层状和脉状两类，不规则矿床又分为分

凝矿床和浸染状矿床两类。

至二十世纪初叶，许多矿床学者在矿床分类中已考虑到成因问题。如贝克将矿床分为原生和次生两大类，原生矿床又分同生和后生等类别。至二十世纪三十年代左右，林格伦、史奈德洪等人的矿床成因分类已基本成型，将矿床首先分为内生（岩浆）矿床、外生（沉积）矿床和变质矿床三大类，以下又分为岩浆分凝、接触交代、热液……等类型。这种成因分类的基本轮廓统治矿床学达数十年之久。岩石分类和矿床相似，也均袭用成因分类，在此不赘述。但是现行的矿床成因分类法是根据不同的标志拟定的，并且未充分考虑相邻学科所取得的许多新成就。例如三大类型矿床和三种成岩作用（内生、外生和变质成因）相对应；矿床类别有时考虑的是矿石聚集的机理（熔离的、淋滤的），有时考虑的又是成分（钙质矽卡岩、镁质矽卡岩），有时又是成因关系（火山成因矿床、火山沉积矿床）。此外，热液的成因虽有多种，但在矿床成因分类中，数十年来仅重点反映了岩浆期后热液，未能将许多新成就充分反映在矿床分类中，使分类能进一步概括矿床的多种特征。近年来，许多矿床学者在矿床分类中除考虑成因外，逐步考虑其它因素，如物质来源（幔源、壳源、宇宙源、混合源），成矿元素本身及其组合的特征，成矿的大地构造环境和岩石建造等等。

含矿岩体和矿床的地球化学分类是一种考虑到成矿元素本身特征及元素组合特征的一种分类方法，因为金属矿床的形成归根结蒂就是成矿金属的大量富集作用，因此金属矿床的形成，就是在一定的有利的地球化学和构造环境下，呈分散状态分布的元素活化迁移后富集形成的特殊类型的岩石（矿石）的堆积体。从而含矿岩体和金属矿床地球化学分类在理论上对矿床的

分类有所发展，在实用上有利于指导成矿预测，金属矿床的找矿及评价工作。

何谓含矿岩体和矿床的地球化学类型，和如何分类，每个学者的认识也是有差异的。分类也欠系统和完善，通过大量的理论研究和成矿评价的实践，认识会逐步趋向一致，而含矿岩体及矿床地球化学分类也会逐步趋于完善。

V·I·柯瓦连科（Kovalenko 1978）将矿床的地球化学类型看作为“在化学成分与矿物成分、微量元素分布、造岩元素与稀有元素的演化特征，以及矿床特征等方面的岩石组合”。并将稀有金属花岗岩类分为三种类型：锂-氟花岗岩，碱性（钠质）花岗岩和标准花岗岩三种地球化学类型，各种表现特征见表7-1。R·G泰勒（Taylor 1979）在含锡岩体的地球化学分类中又主要根据锡在岩浆岩中的分配所导致可富集机理的差异，

表7-1　稀有金属花岗岩的地球化学类型

地球化学类型	锂-氟花岗岩	碱性(钠质)花岗岩	标准花岗岩
岩浆岩系列	白岗岩-微斜长石-钠长石（有时天河石）花岗岩-钠长石-锂云母花岗岩	碱性花岗岩-以闪钠[illegible]花岗岩-碱性伟晶岩	黑云母、黑云母-白云母、白云母、电气石（有时含白榴石）花岗岩及各种伟晶岩
一般地球化学性质	富含Li、F、Rb、Tl、Sn、Hf、Nb、Ta、Ba、Sr、Tr、Y、Zr含量低；K/Rb、Nb/Ta、Zr/Hf比值低	富[illegible]、Y、Nb、Ta、Zr、Hf、Zn、[illegible]、Fe、[illegible]、[illegible]、Na[illegible]>Al	稀有元素含量[illegible]平均丰度值左右，有时富含Be、Ta、Nb
岩浆系列岩石组分的演化	标准矿物钠长石含量增高，钾长石、白云母、石英含量降低；F、Li、Rb、Tl、Sn、Hf、Nb、Ta含量增高	[illegible]增[illegible]、Nb、Ta、[illegible]、Sn、Ta、[illegible]、[illegible]其[illegible]	Na、K增大，Rb、Ta、Nb含量[illegible]大

续表7-1

地球化学类型	锂-氟花岗岩	碱性(钠质)花岗岩	标准花岗岩
标型矿物	铁叶云母-锂云母-白云母，黄玉、独居石、钛铁矿，铌铁矿	钠铁闪石、钠闪石、锥辉石、星叶石、霓石、多硅锂云母，Zr、Ti、Nb硅酸盐和TR、Nb、Zr硅酸盐等	白云母，石榴石，电气石
矿产	Ta、Li、Rb、Sn	TR、Y、Nb、Zr	Be、Ta、W
岩浆期后交代作用及其矿产	1. 锡石云英岩（Sn、W、Ta），2. 长石交代岩和钠长石岩(TR、Y)，3. 白云母云英岩（Sn、W）	由伟晶岩交代作用形成的石英	白云母云英岩（Sn、W、Be）
实例	苏联后贝加尔、蒙古、尼日利亚、乌干达、法国、东德、捷克斯洛伐克	苏联的图瓦、哈萨克斯坦、后贝加尔、科拉半岛，格陵兰，尼日利亚、蒙古、美国	苏联后贝加尔，蒙古
喷出岩及其次火山同类物	翁岗岩（蒙古，苏联），F—流纹岩（美国）	大洋和裂谷带及大陆转换断层中的碱流岩和钠闪碱流岩	F、Li含量低的翁岗岩

据V·I·科瓦连柯（1978）

A．B．林德维斯特（1975）则根据矿床中主导共生元素的类型，BE伊万诺夫（Иванов 1976、1980）对矿床的地球化学分类则首先根据主要成矿元素的地球化学亲合性、基本伴生微量元素的共生、结合大地构造特征和岩浆侵成因关系、近矿围岩蚀变、结合矿床的成区类型、最后列举其可能存在的工业类型，因此实质上是一种地球化学-地质矿床分类法（表7-2）。陶生等（1983）将岩浆岩的地球化学类型理解为形成条件和方

表7-2 矿床的地

类型号	类型名称	矿石的主要组份	矿石的主要微量金属和稀有金属	构造阶类型，地壳类型，大地构造类型	深部作用的性质，地壳断块在成矿前和成矿同期垂直运动的水平运动的方向，矿化在断块内的位置
I	亲石型	Si、K、Na、F、Sn、W、Mn、Ta、Be、Zr	Rb、Cs、Sc、Ga、Ge、Tl、Bi、U、Th	大陆型，地壳厚度很大，花岗岩层大于玄武岩层，褶皱结束或活化	物质致密程度非常低，长期发育的隆起，远离隆起的边部
I	亲石+亲铜型	Si、S、Fe、Mo、Sn、W、Au、Pb、Zn、Cu、As、Bi、U、F	In、Re、Ag、Cd、Ge、Tl、Te、Se、Be	大陆型，过渡型岛弧型地壳厚度很大，花岗岩层大于玄武岩层；褶皱结束或活化	物质致密程度非常低，起始者或十分稳定的隆起，隆起的边部
II	亲铜型	Ca、Mg、Fe、S、Cu、Pb、Zn、Sb、Ag、Hg、Ni、Sr、Mn、Sn	Ge、Re、Cd、Co、Ge、Tl、Te、Se、Bi、V	大洋型、过渡型、岛弧型；地壳厚度很大。花岗岩层小于玄武岩层；地台型构造或活化地台	物质致密程度增高，强烈度很小的下降。在坳陷的边部
III	亲铜+亲铁型	Fe、Mg、S、Cu、Co、Pd、Ni、Zn、Pb、Au	Pt、Rh、Ru、Ir、Os、Ru、Ag、V、Se、Te、As、Sb、Ge、Tl、Ga	大洋型、过渡型；玄武岩层与上地幔突起；地槽型和准地台型构造	物质致密程度增高，强烈下降
IV	亲铁型	Fe、Mg、Ti、V、Cr、Mn、P、Pt、Os、Tr	Sc、Ca、Pd、Ru、Ge、Ni、Au、Zn、Cu、Co、	大洋型、过渡型；很厚的玄武岩层与上地幔突起，地槽型和地台型	物质致密程度增高；强烈下降

球化学分类表

与岩浆作用的关系；生的岩浆建造及沉积建造	矿床围岩 蚀变	矿床的成因	矿床工业类型
成因关系，K或K-Na碱性的花岗岩类建造；陆源海相沉积建造（复理石和亚复理石建造）	云英岩化、长石化	岩浆型、变岩浆型、伟晶岩型、岩浆期后深成型	稀有金属花岗岩和变花岗岩、交代岩（云英岩和钠长岩）、花岗伟晶岩、含锡、钨和钽的氧化物—硅酸盐矿脉
共生关系，基性岩-花岗岩类建造，主要是Na、Na-K和K碱性的花岗岩类建造、安山岩建造；陆源海相沉积建造	石英-钾长石化、电气石化、绿泥石化、黄铁细晶岩化、矽卡岩化	岩浆期后深成型-火山型	锡、钨、金、铜、铅、锌、钼、铋、铍、氟的硫化物及硫化物—硅酸盐矿脉，网状矿脉及矿带
非岩浆的，共生关系；基性岩建造和基性岩-花岗岩类建造（主要是基性岩和安山岩建造）	青盘岩化、次生石英岩化、黄铁细晶岩化、泥化、白云岩化	岩浆期后火山-沉积型变质-沉积型	铅、锌、铜、银、金、锗、锑、钴、汞、砷、锶等的硫化物及硫化物—碳酸盐矿脉、矿体及层状矿体
成因关系和共生关系；基性-超基性岩建造和超基性岩建造	青盘岩化、黄铁细晶岩化、钠长石化、矽卡岩化	岩浆型、火山型、火山-沉积型	铜、铜-铅-锌、铜-镍-钴等的硫化物矿层、矿脉及矿体
成因关系和共生关系；基性-超基性岩建造和超基性岩建造	蛇纹石化、次闪石化	岩浆型、火山-沉积型、沉积-变质型	铁、铬、钛、钒、锰、镁、磷的氧化物矿石，氧化物—硅酸盐矿石和碳酸盐矿石

类型号	类型名称	矿石的主要组份	矿石的主要微量金属和稀有金属	构造圈类型；地壳类型；大地构造类型	含矿体所在的断块性质；地壳断块在成矿前和成矿同期垂直运动和水平运动的方向；矿化在断块内的位置
V	亲铁型		Sr、TR	构造，穿透型深断裂	
Ⅳ	亲铁-亲石型	Fe、Al、Mg、Ca、Na、K、Ti、P、Zr、TR、Nb、Sn、U、Th、Ta、F、Cu	Ga、Tl、Be、Co、Ni、Mo、Pb、Zn、Cr、Pd、Pt、Ru、Os、Ir、Au	在固结的地台型断块内的穿透型深断裂体系	物质的深熔作用和全球性断裂体系
Ⅲ	亲有机物型	C、V、U、S、Mo、Re、Ag、Se	Cu、Au、Ni、Pb、Bi、Cd、Cu、Ga、Te、Tl	地台型构造	成矿同期的下降；油田的破坏

式一致的一组岩石，表现为这些岩石的化学成分，矿物成分和稀有元素的成分相同，产在特定的地球动力环境中，并在相似的地质条件下形成潜在含矿性相近的含矿岩浆系统。

伊万诺夫（1980）的矿床地球化学分类以主要成矿元素和造岩元素的地球化学性质为基础将矿床分为七大类型：亲石型（成矿元素有Sn、W、Mo、Ta、Nb、Zr，造岩元素有Si、K、Na、F），亲石-亲铜型（主要成矿元素有Mo、Sn、W、Au、Pb、Zn、Cu、As、Bi和U，主要造岩及挥发性组分有Si、Fe、S和F），亲铜型（主要成矿元素有Cu、Pb、Zn、Sb、

续表7-2

与岩浆作用的关系；生的岩浆建造及沉积建造	近矿围岩蚀变	矿床的成因	矿床工业类型
成因关系，碱性-基性岩建造和超基性岩建造。陆地火山岩建造	长霓岩化、碳酸盐化、蛇纹石化、霞石化	岩浆型、变岩浆型	稀土、铌钽、铁、磷、锶、铀、金刚石等矿的氧化物、硅酸盐等的矿层、矿脉和矿体
非岩浆的，海相及陆相粘土质页岩建造、含煤建造及含油建造	硫化物化、褐铁矿化、硅化	变质-沉积型	含油、钽、钒、铼、硒、铼、银、铀等的含磷的、碳质的及碳质-硫化物的层状矿体、矿层、矿脉和矿卷

据伊凡诺夫（1980）表4简化

Ag、Hg、Ni和Sn，造岩元素有Ga、Mg、Fe、Mn、S），亲铜-亲铁型（主要成矿元素有Cu、Co、Pb、Ni、Zn、Pb、Au，造岩元素有Fe、Mg和S），亲铁型（主要成矿元素有Fe、Ti、V、Cr、Mn、Pt、Os和Ir、造岩元素有Mg，形成氧化物或含氧盐），亲铁-亲石型（主要成矿元素有Fe、稀土、Nb、Ta、U、Th、Cu和Sn，造岩元素Fe、Al、Mg、Ca、K、Na、P和F等），最后为亲有机物（主要成矿元素有U、V、Mo（Re）Ag、Se，造岩及挥发性组分有C，S等）。伊万诺夫认为这种地球化学分类对区域成矿预测和找矿有较大的实用意义，并能

适用于研究程度不同的地区。

以下介绍泰勒以锡在岩浆岩中的不同分配，导致锡富集机理差异的含锡侵入体的地球化学分类，泰勒将锡矿床根据地球化学特征的不同分为以下五种类型。

一、分异型（或称卡尔巴型）

锡含量如图7-1所示从闪长岩-花岗闪长岩-花岗岩的演化

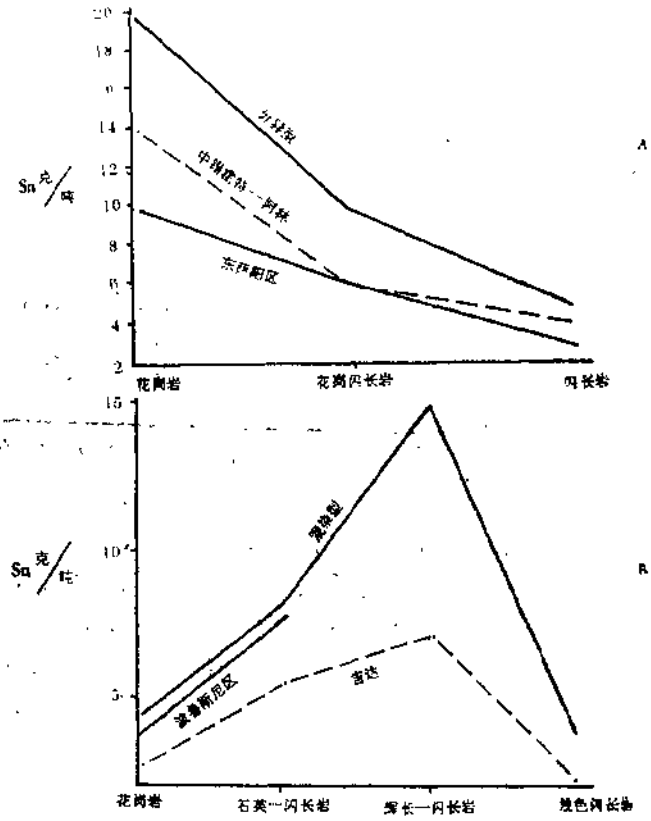


图7-1 锡在有关花岗岩类中分配的两种类式

A 分异型或卡尔巴型 B 混染型和不含锡矿类型 据泰勒(1979)修改

系列含量逐步增多，此类型锡矿床一般与石英-锡石矿床或云英岩锡石矿床共生。矿床实例如苏联东外贝加尔-索克图侵入杂岩中的锡-钨矿床，澳大利亚的塔斯马尼亚锡矿省，欧洲的矿山（Erzgebirge）锡矿省。

表7-3中以苏联索克图地块的花岗岩类中稀有元素在不同岩体演化相中的分配，说明稀有元素的分离富集成矿作用。

表7-3 苏联索克图地块的花岗岩类中稀有元素的分配

侵入相	元素（ppm）									
	Li	Rb	Ti	Be	Pb	Zn	Sn	Nb	Ta	F%
附加侵入体相的花岗岩（晚期分异）	84	372	4.4	6.9	19	42	7.4	44	6.8	0.33
主要黑云母花岗岩（顶部）	70	342	4.3	6.6	30	61	6.2	22	2.8	0.30
花岗正长岩和石英正长岩（黑云母花岗岩的脱气部分）	12	142	1.1	2.5	22	85	2.6	21	0.9	0.06

据陶生（1967）

二、第Ⅱ型或混杂型（亦称庙昌型）

本类型锡矿床的形成认为和更基性的花岗岩类具有高的锡含量有关，锡含量变化见图7-1B，含锡闪长岩认为是由于侵入花岗岩熔化富锡岩石导致混染作用的结果（据巴尔苏可夫等1966），这种混染作用可以解释一些石英闪长岩或二长岩和锡矿床的共生，称庙昌锡矿。

三、不含锡矿类型

见于古生代吉达杂岩中，锡及其它微量成矿元素含量从辉长-闪长岩最高点向两侧（包括向更酸性岩石中）逐渐减少，但和混染型的区别为初始含锡较低。这两种类型的锡分配模式

可能代表分异岩体的正常趋势，没有花岗岩类岩石和锡的富集作用相伴生，也不能生成锡矿床，锡大部分呈早期结晶化学分散于副矿物和造岩矿物中。

四、第Ⅳ型或不规则配分型

很多花岗岩类杂岩中锡和其它微量元素的分配较以上简单模式要复杂得多，这种复杂的分配是否是锡的真实反映，抑或由于迭加作用使对侵入体进行相分析时发生错误的结果，尚待进一步研究判明。如澳大利亚东北塔斯马尼亚的“兰层”（Blue Tier）锡矿省黑云母花岗岩在和围岩的不同接触位置所表现的元素标志性对比（表7-4）。

表7-4 塔斯马尼亚“兰层”锡矿省黑云母花岗岩不同接触位置部分标志性组成的对比

岩石	上接触带		下接触带	
	变化范围	平均值	变化范围	平均值
Li_2O%	0.02—0.10	0.006	0.00—0.01	0.01
Sn ppm	25—66	45	8—25	15
OH/F	0.5—9.0	1.0	3.8—50	6.3
K/Rb	80—50	88	74—95	84

五、第Ⅴ型或碱金属型

碱性岩体在微量成矿元素含锡上表现不同地球化学特征，有时出现极高的含锡量和一些罕见的共生微量元素如Hf，Nb-Ta和Zr，许多富碱矿物具有高锡值反映其含锡能量大（参见表7-5），这种罕见的微量元素共生似为碱金属型的特征。

陶生等（1983）结合物质来源和成矿作用特征拟定了花岗

表7-5　苏联东南土瓦和东萨杨碱性花岗岩类中锡的分配

		矿物%	Sn（ppm）	矿物中锡%	岩石含锡ppm
伟晶岩	钠闪石	15.8	75.0	85.0	
	微斜长石	18.8	4.0	15.9	
	石　英	63.2	1.1	0.002	
	锆　石	0.9	9.5	0.005	
	共　计	97.7		99.2	99.0
伟晶岩	钠闪石	11.2	25.0	15.5	
	霓　石	9.2	132.0	67.0	
	微斜长石	50.1	2.0	5.5	
	石　英	30.5	1.7	8.0	
	共　计	98.7		96.0	14.0
钠长岩	钠长石	12.3	250.0	31.0**	
	霓　石	14.5	540.0	78.0	
	钠长石	72.0	8.0	5.8	
	锆　石	0.8	14.0	0.1	
	钛铁矿	0.4	100.0	0.4	
	共　计			86.0	18.0
钠长石星叶岩	钠长石*	91.0	100.0	18.2	
	钛铁矿	1.0	600.0	1.0	
	星叶矿	8.0	5000.0	80.0	
	烧绿石	—	360.0		
	共　计	100.0		99.2	100.0

* 含细粒分散的星叶石。　** 原文如此计算疑有错误。

据科瓦连科(1968)

岩类和玄武岩类的地球化学分类，并认为这种分类为恢复地史的地球动力环境提供了可能性．还可能作为深部内生矿定向普查的科学基础。花岗岩类的地球化学分类如下：

一、“地幔”岩浆分异成因花岗岩划分为四个类型：

1．拉斑玄武岩系列的斜长花岗岩。

2．安山岩系列的花岗岩。

3．安粗岩系列的花岗岩类。对多种金属元素如Cu、Mo、B、Zn、Sn、W等具有很高的潜在含矿性。

4．钠质火成稀有金属花岗岩类。

二、再生花岗岩。陆壳物质在15—20公里范围内再生熔化生成，也划分为四个类型

1．钙碱系列的花岗岩。

2．稀有金属刚玉奥长浅色花岗岩。Sn、W、Nb、Ta等稀有金属的大型矿床常与之有关，如东南亚和我国部分锡矿床与之有成因联系。

3．碱性系列的花岗岩类。

4．稀有金属碱性花岗岩。

三、超变质花岗岩类。前寒武纪通过陆壳基底岩石的深熔作用、超变质作用和花岗岩化生成。

1．超变质浅色花岗岩。

2．奥长环斑花岗岩。

玄武岩类也划分为四个主要地球化学系列：

1．拉斑玄武岩系列。最大规模的拉斑玄武岩形成于大洋裂谷带中，构成中新生代的洋壳。

2．碱性玄武岩系列。

3．安山岩系列。

4．安粗岩系列。

综上所述，可见含矿岩体和矿床的地球化学分类还处于初级发展阶段，但是因为它们和成矿元素的地球化学性质相联系，从而对揭示成岩成矿作用中元素的分散、富集及演化、指导矿产资源的勘查，已开始发挥其作用。

现再以块状硫化物矿床为例，说明矿床地球化学类型的研究对阐明成矿机理和元素共生组合等意义。第六章中已指出本型矿床矿石矿物以铁的硫化物占大部分，并常伴铜、铅、锌等亲铜元素的硫化物，为有色金属和贵金属的重要来源。一般认为它仅产于和优地槽发育早期相产出的一组镁铁或铁镁岩浆岩-蛇绿岩或绿岩带中，和火山活动有密切成因联系，其成矿物质来源多认为是深部火山源，在玄武岩浆析出的气-热液上升运动中形成大量硫化物的沉淀。并因上升的途径不同，块状硫化物矿床的矿石组成也有差异，可以分为以下二类：

a. 次火山热液块状硫化物矿床。形成深度不大，一般不超过几百米，温度也从数十至数百度不等。

b. 喷气块状硫化物矿床，在海底较深的水下生成，由于海水的强大压力，使岩浆放出的喷气不致散逸，在海底沉淀以黄铁矿为主的各种硫化矿石，温度不超过100℃。

不同地球化学类型矿床具有的特征也反映在矿石矿物的组成上，从而通过矿石矿物“杂质元素”的种类和含量比值可以对矿床成因类型及形成的分散晕的成因类型作出评价。第五章中已对黄铁矿、磁铁矿等矿石矿物的“杂质元素”随形成条件不同，呈现了对当时地球化学环境的继承性。例如富含金的黄铁矿常以具有极高的Pb／Zn比值和Co／Ni比值为特征，块状硫化物矿床中的黄铁矿介于其间，而变质岩中的黄铁矿比值最低。因此对矿床分散晕中的矿石矿物、副矿物化学组成的研究对判断分散晕的成因类型有很大的意义。

第二节　成矿区域和历史地球化学基本概念

第六章第一节已通过铬、镍、铜等许多金属说明矿产资源全球分布的时间、空间不均衡性，此外又提出许多金属的主要工业类型随时代不同有所区别，并且随时代渐新，工业类型有趋向复杂化趋势。例如铅锌矿的工业类型在中元古代以块状硫化物型为主，晚元古代又以碳酸盐岩中的层状Pb-Zn矿为主，古生代则以上两种类型均有产出，而在中、新生代则又增加了砂卡岩型Pb-Zn矿，表现随地史演化工业类型有复杂化的趋势。W、Au、Cu、Fe等金属也有类似特点。探索这种时空分布不均衡性的规律以及金属矿床工业类型演化的规律，必将对矿产资源勘查和提高找矿效果起有益的作用。当前板块构造对金属矿床全球分布，尤其是内生金属矿床的时空分布规律性进行了大量的探索工作，并取得了可喜的成就，出版了几本专著。但仍需要藉助于成矿区域和历史地球化学的研究。因为板块构造仅能提供矿床形成的特定地质环境的宏观的骨架，而不能提供许多微观的细节。

一、成矿区域地球化学基本概念

区域地球化学研究对象是地壳上大的构造分区、地貌分区、岩体及其分带性的元素丰度及元素组合空间分布规律性以为发展国民经济，改善人民的生活环境服务。区域地球化学虽然早于1922年费尔斯曼出版《俄罗斯地球化学》中已经提出，但系统研究的创始人应属英国应用地球化学研究中心的韦伯教授。在他的领导下完成了第一本英格兰区域地球化学图册。以后相继出版苏格兰四本地球化学图册，系统开展了区域地球化

学工作，并受到世界各国的重视。图册中包括Be、B、Cr、Co、Cu、Fe等十余种元素丰度的空间分布和土壤的酸碱度等地球化学特征。区域地球化学图件的制作的意义，不仅指导区域矿产资源勘查，也指导农作物、植被的培殖，阐明人、畜疾病的起因、环境的治理等。从此许多国家均纷纷开展区域地球化学图件的制作，如苏联在过去化探扫面的基础上，制订了全苏区域地球化学图的计划。我国也从1978年开始了全国的1/20万地球化学扫面的准备和试点工作，现已取得了应有的成果。这里我们只讨论与金属成矿作用有关的区域地球化学问题。

前已指出，金属矿床空间分布是极不均衡的，那么导致这种不均衡分布的主要原因何在？如何探索矿产资源分布的规律性以指导金属矿产资源的勘查工作呢？就全球已有的大量资料表明，除个别例外，如认为和陨石成因有关的少数岩体有大量的Cr、Cu-Ni、Pt族元素等的成矿金属堆积，属于“灾变”成因外，矿产资源的全球分布都表现明显的分带性。这种分带性随不同的成矿作用和物质来源，大致可分为线型和面型分布两大类型。

控制金属矿床在地壳呈线型和面型分布规律的本质因素是元素的区域地球化学丰度，其它因素如地层、构造、岩浆活动、各种热液活运及其演化等，又常对区域的元素丰度起制约作用。例如通过构造和元素丰度之间制约的关系的研究发展了构造地球化学这一分支学科。它从构造的角度来研究地球化学，亦即构造与地球化学过程，或从地球化学的角度研究构造，即地球化学过程所引起或反映的构造作用。综合以上各种因素，导致在不同地史时期形成不同矿床类型、不同矿物和元素组合、不同产状和矿体形态等。

矿床学者早已指出金属矿床的线型（带状）分布特征。此

特征一般和地壳的深大断裂有关，例如世界闻名占有世界铜储量20%以上的智利—秘鲁间略成南北向分布的斑岩铜矿带，一般认为和美洲板块和太平洋板块的缝合线形成的深大断裂有关，带上分布有大小斑岩铜矿床数百个；锡矿带主要沿太平洋东、西两岸分布，其中西锡矿带的马来西亚半岛靠近赤道地区是世界锡矿床的最大分布中心，西北延伸到我国的云南、广西和西藏等地，此锡矿带的形成和太平洋板块和欧亚板块缝合线形成的深大断裂有关，而深断裂反映地幔和地壳在元素组合和丰度上的差异；加拿大的英属哥伦比亚省的层控铅锌矿床，不论其成矿年代和容矿岩石是否相似，其区域分布均受北西向展布的构造带所控制。我国从甘肃黑鹰山经双峰山到新疆黑峰山达数百公里分布的一系列海相火山岩铁矿床，受海西地槽褶皱带一系列断裂的控制等等。

矿床的面型分布在国内外实例也很多，它们首先受区域元素的高丰度的控制。如华南稀有金属钨、锡和多金属成矿区。有关元素在华南地层和燕山花岗岩中的丰度远高于世界花岗岩的平均丰度（见表6-8），而在花岗岩演化的晚期阶段Ta、W、Sn、Be、Li（Rb、Cs）等元素同步富集，华南许多钨矿床的成矿母岩多为富含钨的碱质（钠长石化、钾长石化）的花岗岩小岩体，而它们又是富含钨的花岗岩基的衍生物。华南一带的铍矿床一般和铁锂云母-黑鳞云母花岗岩、二云母花岗岩、白云母和锂云母花岗岩富铍有关，并从老到新有逐步富集的现象。对比第六章所列的华南各地区和苏联花岗岩中的铍含量，可看出华南花岗岩含铍量一般高于酸性岩的平均含量（5.5ppm），也更高于苏联同类花岗岩的含铍量。

我国的铁矿也多具有面型分布的特点。如长江中下游铁矿和侏罗-白垩纪陆相火山盆地的分布相一致，并在火山盆地中

心区常伴生石膏、明矾石、重晶石等硫酸盐矿化，以及含重晶石、黄铁矿、镜铁矿为特征的石英脉铜矿化，表现其成矿溶液的高氧、高硫、低镁的特点。又如鞍山式铁矿有几十个矿床集中于辽东地区，当有鞍山群分布处都有可能出现，受区域性太古代富含铁质的鞍山群的控制；西南和华中鄂、湘、桂数省广泛分布的宁乡式铁矿，受到中、下泥盆系以下区域性不整合的控制，是古风化壳上铁风化残积富集的结果，大小有数十个矿床呈面型分布。

研究金属矿床地球化学的主要任务之一就是探索区域地球化学找矿标志，因为成矿物质来源和围岩含金属量多少常有密切联系，例如据江西、湖南、广东、广西的统计，各种类型的钨矿床大部分产于加里东褶皱带的前震旦纪、寒武纪、泥盆纪、石炭纪等地层的燕山期花岗岩中，而与钨矿床分布有关的地层及花岗岩中钨含量均比地壳（或酸性岩）平均丰度值高十倍至数百倍。华南加里东褶皱带可称为钨金属省。所谓金属省系指一个地区聚集了一种或一组特定金属而不一定有其共同成因，仅当金属的来源及其聚积成矿的机理已查定后才宜于划分成矿省。因此，如世界闻名的锡矿产区马来西亚和玻利维亚就是典型的锡金属省，只有当透彻了解该省金属矿床的成因和历史后，才能称之为锡成矿省。华南加里东褶皱带钨金属在系统开展区域地球化学工作中对各有关地层开展钨的地球化学研究，作出了详细地层地球化学剖面图，阐明各地区钨的来源和含矿层位，加强了华南花岗岩形成机理和成矿溶液来源的研究，为在华南加里东钨成矿省中发现更多的稀有、有色和贵金属矿床，和总结发展现有成矿理论方面作出了贡献。

近年来，我国开展了大量的区域地球化学工作，除了1/20万地球化学扫面正在全国顺利进行外，对锡金属区域地球化学

研究也取得巨大的成就，现将广西和云南的主要研究成果综述如下：

1．发现锡区域地球异常场呈带状分布，划分了和锡矿化有关的十个地球化学异常场，并且其分带已突破了花岗岩成锡专属性的束缚。例如桂北锡-钨-铜矿带，有些锡矿床（化）直接和超镁铁岩体相伴生，这可能和广西两堡群锡的高丰度有关。

2．揭露锡矿化和地壳重熔花岗岩之间的成因和空间联系，并通过物探等方法寻找到一些隐伏花岗岩体，有效地指导了找矿。

3．在云南西部揭露了板块构造运动和锡矿化之间的联系，指出区域锡矿化和滇藏、泰马中间板块的仰冲作用有关。并认为滇西锡矿带为独立于太平洋锡矿带之外的大型锡矿带，为今后在云南和西藏进一步勘查锡矿提供了线索。

此外如张本仁等（1984）开展了河南西部的区域地球化学工作，研究了区域地层和花岗岩的地球化学演化，区分出两个地球化学省，认为东秦岭钼矿化特征决定于本区下部大陆地壳或古老海洋地壳的地球化学。内蒙开展的区域地球化学工作为进一步找寻富含稀土元素的铁矿床提供了有益的线索等。

二、成矿历史地球化学的基本概念

前已指出金属矿床的空间分布受到成矿区域地球因素的制约，而成矿区域地球化学又必须以历史地球化学为基础。因为金属矿床在整个地质历史时期所显示的区域分布特征和复杂演化史，都和地球的构造演化史、元素丰度演化史、地球各层圈的地球化学环境演化历史等紧密联系，并受它们的制约。组成各类型矿床的成矿物质仅是地史长期演化进程中，物质运动处于短暂的停顿而已。例如区域或全球范围内生成矿作用的分

带性，一般和岩浆作用、变质作用和地球化学分带一样，是地幔不均一性和岩石圈板块会合和碰撞中出现温度-压力梯度下，元素呈现不同迁移和堆积的结果。这种分带性表现的特点，在地壳和地幔一定层位上物质（其中包括含矿流体）侧向和垂向重新分布和分配的条件有关。

以下按地史先后顺序，分别阐述各期成矿作用和地球化学的基本特点。

1．太古宙（38—25亿年）。

太古宙成矿作用是和地球上最古老的构造——绿岩带紧密相关的，在绿岩带中产出有重要的原始Au、Ni、Cu、Cr、Zn和Fe矿床。太古宙绿岩带分布非常广泛，遍布世界各洲的古老地盾（块），如南非、西澳大利亚、加拿大、印度等。每个绿岩带的规模并不太大，如加拿大地盾阿比梯比绿岩带面积约94000平方公里，在空间上具有复杂的形态。绿岩带的特征和当时全球性火山活动广泛且频繁，地表仅有原始浅海盆存在等有关。因此绿岩带一般由早期的火山岩和晚期以浊流沉积为主的碎屑沉积岩组成。早期的火山岩一般由基性、超基性和酸性熔岩组成，晚期的沉积岩为硅质、泥质页岩，砂岩、和砾岩等，二者相互间常形成频繁的互层。

太古宙金属矿床绝大部分集中在绿岩带中，其中包括属于火山-沉积类型含铁石英岩建造（阿尔果马型）、火山成因的块状硫化物矿床（诺兰达型）、热液金矿床、稀有金属伟晶岩矿床和非金属矿床如层状重晶石矿床等。

太古宙成岩成矿作用必然受当时的地球构造演化，地球各层圈的演化和地球化学环境的演化等的制约。例如当时因幔-壳分异伊始，最早形成的地壳偏基性、趋于辉长岩质，以后虽然在某些地方形成了一些硅铝质地壳——最古老大陆的骨架，

但这种硅铝质大陆地壳达到巨厚的程度需要经历相当长的演化时间。因此地壳元素丰度值更接近于地幔的丰度值。Mg、Fe、Cr、Ni、Cu、Co、Au等元素的丰度远较现代地壳为高；此外当时地壳也不稳定，地热增温率也较现代为高，火山活动就象当前的某些类地行星一样遍布地壳表面，火山活动广泛而频繁，不断将地幔物质带到地壳中，这就为以上金属矿床的形成准备了必要的物质条件。据比较行星学、天体地质学和太古宙残存的地质记录表明，当时的地球化学环境和显生宙是不同的。当时的大气圈为原始火山气圈，不存在游离的氧，气压可达十个大气压以上；当时不存在覆盖约达地球表面2／3的水圈，可能只有分布广泛的，但规模不大的众多浅海盆地，形成了各古老地盾（块）广泛分布但规模不太大的绿岩带；和当时大气圈处于平衡状态的海水溶解了大量的CO_2、H_2S、HCl等气体呈现强酸性，使海水具有矿化水的性质，溶解作用极为强烈；在成岩成矿作用中具有重要地位的生物作用，在太古宙早期可能刚开始出现最原始的微生物（约35亿年），现在发现最古老的化石产于西澳大利亚的瓦拉伍那（Warawoona）燧石岩中，为迭层石和线微体化石，以后藻类等原始生物逐步发育，但总的说来，整个太古宙只有很少的化石记录，虽然当时已存在底栖微生物群落；光合作用刚刚开始，但光合作用所生成的氧气可能还不如消耗的多。因此在太古宙生物地质作用和显生宙不同，不占重要地位。

最早的成矿作用从何时开始？这个问题的阐明必须和壳-幔的分离相联系。在地壳分离但未开始固结前，元素处于较高度的活动状态，因此似不可能有成矿作用，或既使有成矿作用发生，但因当时的地质环境不适宜于金属的大量堆积，已形成的部分堆积也被后来的地幔运动所产生的热和构造作用所破

坏，而不可能保留下来。目前地球上已知的最古老的矿床位于格陵兰西海岸的伊苏河地区，属阿尔果马型的条带状铁矿建造，矿产于海底火山沉积岩层（绿岩带）中，成矿时期约为37.6亿年。沉积条带状铁矿的海盆形成机理可能有两个：陨石撞击形成的洼地，或上地幔和地壳下部的榴辉岩化作用使与上复岩层共同下陷的结果。以后通过岩浆脱气作用释放出的水，汇集在已形成的洼地中就形成原始海盆。

据已有的太古宙矿床的研究表明，太古宙的成矿作用一般和基性-超基性岩浆活动密切相关，如南部非洲各类岩石分布的统计资料指出，超基性岩、玄武岩和硅铝质岩石约为7：20：1之比，西澳大利亚、加拿大戈尔顿湖区等地区也相类似，似乎可以说明太古宙的岩浆活动以基性-超基性岩为主。例如太古宙的硫化镍矿床常与科马提岩有关，这些熔岩流可能相当于地幔源中35—55%的部分熔融体，实验研究指出其熔融温度约在1400—1600℃之间，南非地盾的博兹瓦那，印度科拉尔地块、加拿大地盾阿比梯比等均有科马提岩及伴生的镍矿产出。其形成时间多在30—25亿年以前，说明当时地壳的温度和地热增温率均较元古宙、显生宙为高，火山活动远较以后时期激烈，这些都显示出太古宙的成岩成矿特点。例如澳大利亚堪巴德产于科马提岩中的镍矿床，分布面积约400平方公里，厚度可达1000公尺，科马提岩上下均有玄武岩流的喷溢作用，形成时间约为28亿年，结合锶同位素初始比值和稀土元素丰度低，说明它是地幔高度熔融的产物。透镜状矿床的硫化物产于科马提岩流的近于底部或浅侵入体中，在浸染状矿体之中为块状矿石，几乎全部由硫化物组成。

2．早元古代（25—18亿年）。

由于地质构造的演化，地球化学环境的演化和元素丰度的

演化等结果，使早元古代的成矿作用和太古宙相比显示出一定的区别。早元古代最主要的金属矿产有苏必利尔型铁矿床，含金-铀砾岩矿床，含金石英脉矿床等。显然介于太古宙和元古宙之间，成岩成矿作用的变化不可能是突变，故其间应有一成矿过渡期。

元古宙地球化学环境演化中，大气圈和水圈的演化已如第六章中所述，这里应特别指出的是生物圈的发育。由古生物资料说明，兰绿藻等藻类生物在早元古代继续发展，数量迅速增多，从世界不同沉积环境岩石中发现的微体化石说明当时微生物生态系统已相当多样化。微体化石已逐渐在浅水海相碳酸盐岩中分布广泛、数量众多，到晚元古代时达到高潮（10亿年）。而进入显生宙时又迅速减少，代之以其它生物的发展。这些生物遗迹在众多岩石和矿床中均有发现，并对成岩成矿起能动作用，如磁石岩、磷块岩和条带状铁矿建造的形成和地层中生物硫对部分块状硫化物、各种硫化铜-镍矿床的形成，均说明有生物参与作用。

早元古代各种成岩成矿作用中以条带状铁矿建造最为发育，但作用类型已由太古宙的阿尔果马型转变为苏必利尔型。据罗诺夫（1964）的估计，苏必利尔型铁矿建造可能占早元古代沉积岩的15%以上，广布全球各地：如澳大利亚哈默斯利铁矿建造分布达15万平方公里，巴西的米那斯-日赖斯铁矿分布达8万平方公里，北美的魁北克-拉不拉多，苏必利尔湖区的梅萨比区，苏联的库尔斯克铁矿区、印度的比哈尔铁矿区等，分布范围均达数万平方公里以上。铁矿建造中一般不含或几乎不含碎屑沉积颗粒，这些特征显然只能从当时历史地球化学条件来说明。

在早元古代，大陆型地壳厚度可能已达十公里左右，分布面积约占全球的1/3，富铁-镁硅酸盐的岩石风化后因大气圈仍

富含CO_2而贫氧.（fO_2可能仅10^{-68}大气压）；海洋中SiO_2尚未被生物移去，几乎是饱和状态；海盆一般较浅，铁是低价的酸性碳酸铁易于长途搬运，和SiO_2一起在海盆中沉积。早元古代的火山分布范围和活动频繁程度已不如太古宙，因此，火山灰等虽仍提供了大量的铁质矿源，但成矿类型已由伴有大量火山岩的阿尔果马型转为苏必利尔型，由薄条带状的硅质岩和含铁岩的互层所组成。

3．晚元古代（18亿年—6亿年）

在早、晚元古代之间，成矿作用又出现一个过渡时期．在此过渡期间以条带状铁矿建造的突然减少，而其它类型成矿作用开始多样化为特征。此时，部分地区可能由于热地幔上涌，通过热点活动使热散失，引起火山和热而薄的岩石圈均衡隆起，导致了地壳拉伸，在全球许多大陆发育大陆裂谷。这时，裂谷发育金伯利岩，碳酸岩（如南非）并产有金刚石、钛铁矿等矿产；或发育玄武岩并伴有自然铜等矿床（如美国的密歇根州）；或伴随陆间裂谷盆地的沉积，开始出现以浊流沉积物为含矿岩石的层控硫化物矿床，一般称为沙利文型Ag-Pb-Zn矿床。加拿大在沙利文矿床中以含有大量磁黄铁矿为特征，说明当时矿体沉积在较高温度下，这种矿床从中元古代已开始出现，如澳大利亚的伊萨山和麦克阿瑟河Ag-Pb-Zn矿床，在晚元古代达到高潮，加拿大沙利文、英国佛兰克林、巴尔马特等矿床的形成也相类似。

在过渡期还有各地的基性-超基性层状侵入岩体的形成，并伴有世界上极为重要的Cr、Cu-Ni、Pt族元素等矿床，如南非的布什维尔德，加拿大的马斯科克斯等，层状侵入岩体均具有发育的韵律构造，并在不同层位上分别含有Cr、硫化Cu-Ni、Pt等金属的矿化。

在晚元古代晚期可能开始有斑岩铜矿床等斑岩型矿床的形成，如纳米比亚的哈伊斑岩铜矿，此外在美国西南部也有发现，但一般规模都很小，不占重要地位。

4．显生宙（6亿年—现代）

大陆地壳通过长期演化到显生宙时，厚度不断增大，成熟度也不断增高，这时，岩石圈的元素丰度，地球构造运动的程度和性质，地球化学环境等地球化学条件都更和现代接近。在长期的地质演化中，不相容元素在大陆地壳，尤其在大陆上部地壳中，通过反复的地质-地球化学分异作用，已在某些地区达到了最大的富集程度，这种富集作用在地球不同地区发展极不均衡，导致出现各地的金属异常区，为不同区域形成不同金属成矿提供了物质基础，这就是金属矿产在全球分布极不均衡的重要因素。

前已指出，古老地史时期很多成岩成矿作用多和玄武岩类岩浆的演化有关，并常为一定演化阶段的产物；显生宙因大陆地壳的高成熟度，故成矿作用多与花岗岩类的演化有关，尤其到中，新生代更为突出，表现为多种有色和稀有金属趋向成矿高潮，在矿床类型上也有趋向多样化的演化趋势。

斑岩型矿床的大量出现是显生宙成矿作用的一大特点，现已知斑岩型矿床已不局限于Cu和Mo、还有Sn、W、Ag-Pb-Zn等多种类型，分布也极为广泛。如前所述，斑岩型矿床在晚元古代已经发现，但在中、新生代才达到高潮。根据花岗岩类岩浆活动的大地构造位置，斑岩型矿床又可分为三大类型：热点型（或裂谷型），消减型和撞击型。多数斑岩型矿床在消减型造山带发育，已知世界主要斑岩铜矿带多分布在消减带说明地壳的成熟度对形成斑岩型矿床的意义。

现以锡为例说明锡矿床类型的演化。

锡矿床类型很多，并且从太古代到新生代均有产出，但原生锡矿床以中生代占有最大储量(包括以后风化为砂矿部分)。太古宙锡矿在西澳大利亚塔斯马尼亚的皮尔巴拉和依尔加思区，南部非洲的津巴布韦和斯威士兰等地均有发现，矿床类型简单，主要为伟晶岩脉和锡石-石英脉型，储量也很少；元古宙如我国的四川盆河锡矿，含锡花岗岩属晋宁期的产物；海西期花岗岩中的锡矿产于从英国的康沃尔，经西班牙到捷克的波希米亚，主要为矽卡岩型锡矿床，伴生有W和Mo；到中生代则为锡矿的成矿高潮，占有锡储量的绝大部分，从印尼—马来西亚—越南—中国西南和东南部泰国、原生矿从海西期（如马来西亚）到燕山期均有发现，矿床类型也极为复杂多样。锡石-硫化物型，矽卡岩型、锡石-石英脉型、锡石-云英岩型、斑岩型等（如广东银岩斑岩锡矿），除砂矿型以新生代为主外，几乎包括了锡矿的已知全部类型。

和基性-超基性岩有关的成矿作用，也体现与古老地史时期的成矿作用不同，而具有自己的特点。如在元古宙层状岩系曾为主要的Cr、Cu-Ni和Pt族金属的来源；而在显生宙层状岩系则主要和钛磁铁矿床有成因联系并产于其中，铬则演化为以阿尔卑斯型豆荚状铬铁矿为主，含矿岩石认为是大洋地壳残片形成的蛇绿岩套，当这种岩石逆冲于大陆边缘时形成铬矿。因此不论从容矿岩石类型（以方辉橄榄岩为主，还有二辉橄榄岩），产出地点（板块缝合线），矿石矿物组成（富铬），岩体大小（多趋小型）等特征，均与层状基性—超基性岩系中的铬矿不同。以上的演化特点，显然和显生宙地壳的整个演化趋势是一致的。

以上从全球性讨论成岩成矿作用的历史地球化学演化，这种演化趋势在某些岩类岩体的微量元素含量上也有所体现。例

如我国华南和钨矿有成因联系的花岗岩体，其含钨量从老至新逐步增多（刘义茂1978），如四堡期花岗岩（早元古代）平均含WO_3、0.73、ppm，雪峰期（晚元古代）花岗岩平均含2.84 ppm，至燕山期花岗岩剧增为5.16ppm。世界钨矿化时代也集中在中生代和晚古生代，早古生代仅有个别小钨矿床，而前寒武纪矿化则一般无实际意义。其中又以中生代最多，我国、苏联、泰国、缅甸、加拿大、美国等钨矿化一般均集中在中生代；早古生代居次，如澳大利亚、葡萄牙、西班牙等国。

随岩体的演化，内部成矿组分发生迁移、分散、集中的变化，当成矿元素富集到一定程度并处于有利的地质和地球化学环境下就可能析出成矿。而未经演化的初生岩体，其含矿性处于分散状态，成矿可能性很小，犹如地球在形成初期其各组分呈分散状态、难以发生成矿作用相类似。表7-6为华南燕山

表7-6 华南燕山花岗岩成矿特征

年龄（百万年）	出露地区	有关矿床
160—185	塔内仙、西华山、漂塘、大吉、上游山、骑田等。	W-（Sn-Be）
125—135	苏州、葛远、台山、波罗等	Nb-Ta
90—110	个旧、大厂、德兴、海陆丰	Sn-（Cu-Pb-Zn）
70—80	华南	U

花岗岩随演化程度不同，在不同地区不同元素分别在演化过程中集中并形成矿床，因而岩体的成矿能力和析出何种矿种与岩体的含矿性和演化历史有关。

华南燕山期花岗岩多期侵入活动伴随有多期多阶段的成矿作用，据尹汉辉（1978）的研究，如湖南某多金属矿田至少有四次主要岩浆侵入并相应生成各期有关矿床。第一次侵入为中

粒黑云母花岗岩，在砂卡岩内伴随有砂卡岩-云英岩复合型Mo、Bi矿床的形成；第二次为细粒黑云母花岗岩侵入，在大理岩带内形成网状Sn、Be矿床。两次侵入的花岗岩有相似的造岩元素和微量元素Mb、Ta等组成，例如分别含0.011%和0.004%Nb_2O_5，含Ta_2O_5相同，均为0.001.%。第三次花岗斑岩侵入，在其岩脉两侧的上下盘分别形成Sn、Cu、Pb、Zn、黄铁矿、及萤石等各种脉状硫化物的矿床。以上矿床呈现明显的垂直分带性，如W、Mo最靠近岩体接触带、埋藏也最深，Bi次之，Sn、Be矿体在最上部。第四期为中、基性岩脉侵入，规模小、矿化弱。表7-7和表7-8列举在第一、二次侵入花岗岩中主要成矿元素的含量，及在黑云母中的含量。

表7-7　湖南某花岗岩体主要成矿元素在两期花岗岩中含量

岩石	元素含量（%）			
	WO_3	Sn	Mo	Bi
第一次侵入的黑云母花岗岩	0.09—0.10	0.005—0.03	0.011—0.007	0.015
第二次侵入的黑云母花岗岩	0.03—0.01	0.005—0.03	0.000	0.007—0.002

表7-8　两期黑云母中主要成矿元素含量

矿物	元素含量（%）				
	Sn	Be	Cu	Pb	Zn
第一次侵入花岗岩中黑云母	0.007	0.0007	0.0003	0.005	—
第二次侵入花岗岩中黑云母	0.030	0.007	0.003	0.01	0.07

据尹汉辉（1978）

此外，在矿产资源地球化学勘查中，也要注意历史地球化

学的研究。例如在原生分散晕找矿中，也要考虑通过后生迁移使岩石化学异常经历了复杂的历史，许多分散晕遭受某种程度的变形，并从矿源处分离，在淋滤带中逐渐变弱，而在地球化学垒中又有所增强。地球化学垒系指因化学元素迁移强度由于物理化学条件等的变化而急剧减弱，从而在短距离内造成显著浓集的地段。所以对地球化学异常的正确诠释也要求进行历史地球化学的研究。

综上所述，从成岩、成矿历史地球化学演化的初步探讨中，似可归纳以下几点规律：

1．不同地史阶段中发生的各种成岩成矿作用及其表现的特点，均非偶然。说明它只是地球构造演化、元素丰度演化、地球各层圈的演化和地球化学环境演化到一定阶段的产物。这种成岩成矿作用的地史演化和整个地球的演化一样是遵循着一定演化方向发展而不可逆的，某些"灾变"可能使以上的演化趋于复杂化。

2．在整个地质历史时期，成岩和成矿作用的密切联系表明不能脱离成岩作用来研究成矿作用。恰如前几章所指出的，成矿作用仅是一种特殊的，使金属达到高度富集程度的成岩作用。例如太古宙和元古宙的成矿作用主要和玄武岩类岩浆的活动和演化有关，并由于分异程度的差异，其表现方式和明显程度也不相同。这种活动当分异较完全时，可以表现为侵入作用（如层状岩系中的Cr、Cu、Ni、Pt族元素矿化），也可能表现为喷溢作用（如太古宙的较高部分熔融形成的科马提岩中的镍矿床），也可能表现为喷气或火山喷发作用（如诺兰达型块状硫化物矿床在地史早期阶段形成）。到显生宙后，大陆地壳通过长期的地史演化已达到很高的成熟度，这就为和花岗岩类岩浆活动有密切成因联系的有色金属、稀有金属矿化逐渐发育

创造了条件，第六章所述的“古老”成矿元素多和玄武岩类岩浆活动有关，而“年轻”成矿元素又多和花岗岩类岩浆活动密切联系。

3．地质历史上的成岩、成矿作用并非均衡进行，而有若干高潮，在高潮之间又发育一些过渡期。在各高潮中常发育某些特定的成岩、成矿作用。例如阿尔果马型条带状铁矿建造发育于太古宙，和当时地表遍布小火山口，大量喷发火山物质有关；而苏必利尔型条带状铁矿建造发育于早元古代，又和浅海盆的发育及当时的地球化学环境有关，在晚元古代二者均迅速减弱。

4．从太古宙到显生宙，成岩、成矿作用有向多样化，复杂化发展的趋势。如地史早期块状硫化物矿化性质比较单一，主要表现为太古宙和元古宙的诺兰达型，到显生宙就趋向复杂化，又发育和蛇绿岩套有关的塞浦路斯型及与岛弧有关的黑矿型，成矿类型有复杂化的趋势；铅锌矿也在原有类型基础上又发育密西西比型；多种金属的斑岩型矿床在显生宙、尤其是中、新生代高度发展；风化壳型的矿床在新生代达到极盛时期……。这种成岩、成矿作用趋于多样化，复杂化的发展趋势，恰为地球化学环境的演化和漫长地史时期多种地质作用迭加的反映。

显然，以上规律的归纳，仅是非常初步的。因为成岩、成矿作用非常复杂，尤其在古老地史时期，很多地质构造和地球化学特征还未能研究清楚。例如太古宙地球化学环境究竟如何？大气圈中有无游离氧及其数量？原始海盆是如何形成的？现代的海洋盆地是否主要从中生代才开始出现？等等。

但是，在充分运用现代科学技术所提供的有关信息基础上，通过成岩、成矿历史和区域地球化学和天体地质学、比较

行星学等的研究，最终，古老地史时期大自然的奥秘终将被人们所揭露。

参 考 文 献

〔1〕刘振生，《地球化学》，1975，№1，P.43—53

〔2〕林师泽，《地球化学》，1977，№1，P.7—21

〔3〕尹汉辉，《地球化学》，1978，№2，P.279—289

〔4〕V·I·科瓦连柯，《地质科技动态》，1982，№4，P.5—8。

〔5〕A·M· Refeat等，《地质科技动态》，1982，№5，P.7—12。

〔6〕沈永和，《矿床地质》1982，№2，P.35—42。

〔7〕Н·N·萨洛普，《国外地质科技》1985，№1，P.48—58。

〔8〕Anhaeusser, C.R., 《Econ.Geol.75th.anniversaryvol》1981, P.42—62。

〔9〕Grieve, RAF., 《Precambrian Res.》1980, V.10, P.217—247。

〔10〕Khain, V.Ye, 《Intern.Geol.Rev.》1984, V.26, P.7—14。

〔11〕Maynard, J.B., Geochemistry of sedimentary deposits.Springer New York, 1983。

〔12〕Kroner, A. et al., (eds.) Archean Geochemistry. Springer-Verlag Berlin, 1984。

〔13〕Taylor, R.G., Geology of tin deposits.Elsevire Sci. Pub.Co., 1979。

第八章　金属矿床地球化学在矿产资源勘查和综合利用中的应用

研究金属矿床地球化学的最终任务为建立找矿标志，评价成矿远景，探寻矿产资源，探索新的矿床类型和指导综合找矿和综合利用等工作。以下分五节说明之：

第一节　地球化学探矿

应用地球化学基本原理于找寻金属和非金属矿产资源的工作早在1922年就开始了，怀特当时称之为铜量测量，1932年索柯洛夫用气量测量来找寻油田。几十年来逐步在岩石、土壤、铁帽、冰川堆积、植物、河流或湖泊沉积物，水和气体各种地质体中均开展了地球化学探矿工作，并和地质、地球物理工作相配合在全球找到了大量金属和非金属矿床，扩大了矿产资源，取得了良好的效果。据A·W·罗斯等人（1979）的统计，在六十年代和七十年代上半叶，用地球化学探矿法找到了Cu、Pb、Zn、Ag、Mo、Sn、W、U等巨型或大型金属矿床三十余个，并在找寻矿床的实践中，地球化学探矿法不论在理论、取样和测试手段各方面都取得了很大的发展，出版了许多专业性国际刊物，各国内部和国际性学术交流会议的召开亦日益频繁，每年有关论文发表达六百篇以上，D·R·德利（1971）在加拿大采矿冶金学会主席报告中甚至将地球化学视为联结矿床成因和探矿之间的纽带。他认为矿床的分解、破坏过程不断在接近地表或深入地壳下部发生，其过程均为元素的活化或再

活化作用。因此当对金属或非金属元素在各种不同地质条件下迁移、富集、共生等规律研究愈深入，则用地球化学探矿法找寻地下隐伏矿体（或元素堆积体）的工作也愈见成效。

在成矿元素大量富集形成矿床，或已有矿床分解破坏过程中，不仅成矿元素本身，而且伴生的微量元素及挥发性组分均能程度不等地形成地球化学分散晕。分散晕在空间的分布范围较矿体本身宽广得多，在晕中有关元素的含量高于区域背景值，并常呈带状分布，反映矿体在空间的分布特征。对分散晕根据不同找矿要求采用一定比例尺系统取样分析，最后用有关元素在不同搬运介质、不同物理化学条件和地貌等条件下的迁移理论作出正确的解释，指出隐伏矿体的位置、规模及类型，这就是地球化学探矿法的基本原理。

地球化学探矿法已广泛应用于岩石圈（原生晕和次生晕）、水圈、生物圈和大气圈中形成的分散晕，以达到找隐伏矿体的目的。不同类型矿床常要求不同地球化学探矿方法才能得到较好的找矿效果，象如原生晕在Pb-Zn-Ag、Pb-Zn-Bi、As-Mo、Ag-Bi-Cu、Ba-As-Hg-Cu等矿床中常有良好的直线对比关系，常能正确地解释异常，因而找矿的效果也较好。

现代地球化学探矿有向模式化发展的趋势，例如C·K·M布特（Bute，1980）通过全球不同时代52个矿床实例的分析，依据剖面的风化剥蚀程度（分为完全风化剖面、部分剥离剖面和新鲜基岩），地形高差的大小（分为大、中、小三级）和复盖物的有无及其性质（无复盖物、复盖物在当地保留，搬运来的复盖物），将地球化学晕按地貌环境划分为24种理想模式，并指出其间有过渡和重迭。

地球化学探矿成败的关键在于对地球化学晕各种数据的正

确解释，然而由于事物常具有“一果多因”的原因，相同地质现象的形成可能由于多种原因所导致，因而对地球化学晕的解释有时十分复杂，受到许多因素的控制。例如在地表显示分散面小的分散晕不一定表示矿化强度弱和矿体小；反之，强而宽的分散晕也不一定表示矿化强度强和矿体大。矿体距地表的远近、矿体的产状、矿体分解和剥蚀的程度、地貌和构造条件、各种元素在不同介质和条件下的迁移性质、元素本身的活动能力等一系列因素，都对分散晕在空间的分布范围、强度、空间位置、分带完善程度等起控制作用。因此在分析分散晕的形成和演化中，要求尽可能全面地揭示各方面起作用的因素，并具体分析每一种因素所占的地位和所起的作用，避免片面性、表面性和简单化，才可能取得较好的效果。对地球化学探矿持怀疑态度的地质工作者也可能由于对地球化学异常解释的复杂性认识不足，提出过高的要求所致。

现将当前地球化学探矿存在的一些最复杂并且争论最多的理论和实际问题概述如下：

1．对原始分析数据代表性的估计及其处理原则，

2．区分含矿异常和非含矿异常的标志，

3．普查方法综合运用的最佳方式，

4．国际标准样品问题，

5．不同矿石建造的矿床地球化学模型的结构，

6．如何有效地利用电子计算机处理常规地球化学数据和解释软件的商品化，使化探工作模式化，

7．发展勘查地质学家，地球物理学家和化探专家之间的多学科矿产地质勘查工作等。

以下简单介绍我国化探工作的兴起和发展过程。我国的地球化学探矿工作是从1951年开始，大致经历以下三个发展时

期：

1．第一发展时期（1951—1957）

我国首次化探试验始于1951年在安徽月山，采集了土壤和水系沉积物样品，在驻地用双硫腙快速进行铜的分析，发现铜矿的指示植物海州香薷，已被列为世界的重要的通用指示植物。1953年初成立化探室（设于地质部地矿司）。1956年冶金部也成立化探组（属冶金地球物理探矿总队），并在辽宁青城子等铅锌矿区进行首批试验工作。

2．第二发展时期（1957—1966）

本期特点为地球化学土壤测量和岩石测量在地质找矿中的应用已开始见到实效，如辽宁青城子用原生晕找到了盲矿，发现了陕西三阳坪汞矿、银洞沟的银铅矿和个旧蒙子庙的铅锌矿等。本期化探研究工作大大得到加强，并成立“找矿地球化学”专业（1960年）。但由于各种原因（如未能广泛使用于区域化探工作，许多元素分析灵敏度过低，数据处理方法有缺陷等），许多地质工作者对化探仍持怀疑和低估态度。

3．第三发展时期（1972年至今）

发展高潮始于1972年，冶金部和地质部分别在桂林和邵阳办了训练班。开始加强了区域化探的研究工作，并于1978年提出“区域化探全面扫面”计划，纳入区域地质填图计划中，并使化探方法全面现代化。至1982年我国已在四百余万平方公里的范围开展了化探工作，采样达二千余万件，发现异常数万个。几年来根据化探资料的线索，在江西和湖南找到了新的钨矿，在安徽和江苏找到新的斑岩铜矿，在广东、陕西和河南等省找到了许多新的钼矿等，从而使化探作为一种有效的找矿方法，已得到普遍承认。

第二节　矿物-地球化学探矿

矿物-地球化学探矿法主要根据矿床形成的机械和地球化学分散晕中矿物的标型特征、共生组合（元素和矿物）和找矿标志追索找寻矿体的目的。近年来由于对矿物标型特征研究不断深入，矿物-地球化学探矿法和地球化学探矿法同样也取得很大的进展。矿物作为自然地质作用形成的产物，其各种物理性质如形态、颜色、电性、磁性等和化学组成、矿物共生组合、矿物中包体的数量和组成等对成矿地质作用形成条件、矿床类型均能提供大量的信息，从某种程度看来，比单纯依靠元素异常提供的信息为多，因而很有发展前途。

利用河床漂砾和硫化物矿床氧化带次生矿物的种类、分布范围、残余结构、构造等来找寻矿床，在十九世纪早已为探矿者所熟知。近年来，因为矿物研究方法和手段不断发展和日趋精密，矿物的各种外表特征和内在特性均已被用来阐明其形成条件和演化历史，从而开扩了用矿物-地球化学探矿法寻找盲矿体并估计其矿床类形的发展远景。例如在苏联乌克兰地盾曾在找矿中应用闪锌矿的颜色和发光性能反映其生成条件和伴生组分的特性：

a．黑色闪锌矿　　含10—20%Fe，生成温度最高。

b．绿色闪锌矿　　成矿溶液富含钴。

c．橙色和红色闪锌矿　　伴生有In、Ga、Sn、Pb等元素，表明含锡和含锌矿床。

d．兰色闪锌矿　　在晶格的八面体孔隙中含铜，使闪锌矿呈兰色，于低温低压条件下生成。

不同“杂质元素”导致不同波长的发光性：

Ag^{+}	476μm
Cu^{+}	520μm
Mn^{2+}	555μm等

A·H斯米尔诺夫提出“找矿矿物学”作为矿物学和矿床学之间的边缘学科，以矿物的标型特征、矿化指示矿物、矿物共生组合、矿床分带性、近矿和矿床自身的围岩蚀变和表生带中金属矿物及伴生矿物的性质和状态等为其理论基础，将找矿中可利用的矿物标志分为两大类：直接标志和间接标志。

直接标志包括以下几方面：

1．硫化矿床氧化带和风化壳的次生矿物和矿石矿物淋滤后，形成晶洞中具有特征的骸晶结构来确定原生矿物。

2．侵入体外接触带蚀变矿物可指示侵入体或岩脉中的成矿作用。如古老变质岩系含锌尖晶石是Pb-Zn矿化的指示矿物。

3．矿石矿物的假象。如伟晶岩中的腐锂辉石（Cymatolite）呈钠长石集合体的假象，形成延伸板状白色晶体，或白云母呈锂辉石假象等。

4．利用伴生矿物找矿。如在找金刚石矿床中已行之有效的富铬镁铝榴石、锂云母和绿色、粉红色或无色电气石找铯、钽和锂矿物等。

5．利用矿物共生的重砂晕找矿法。如利用磁铁矿、磷灰石、烧绿石、铌铁矿呈烧绿石假象、斜锆石、钛锆钍矿(Zirhcolite)（Ca、Th、Ce）Zr（Ti、Nb）$_2O_7$等矿物的共生组合来找寻烧绿石碳酸岩体，如在重砂中烧绿石稳定存在，则说明含矿岩体在不远处存在，如在重砂中仅有上述组合的个别矿物，则不能表示有无矿体存在。

斯米尔诺夫（1980）又指出利用矿物直接标志不仅能指出

是否矿化，有些矿物标志还可能否定矿床的存在。如在花岗岩中广泛发育的副矿物——褐帘石可作花岗岩不含矿的指示剂；当金伯利岩石广泛发育不呈现明显铁磁性的钛铁矿和其它钛矿物则说明不存在金刚石工业矿体。

矿物找矿标志中更重要的是间接找矿法标志，亦即矿物中含有的“杂质元素”在找矿中的意义。现代化的微区、微量测试仪器可以对“杂质元素”的种类和数量迅速准确地予以确定，这是利用“杂质元素”传递成矿信息的有利条件。

如前所述，矿物中含有伴生组份的种类和数量都不是偶然的，均由当时的地球化学环境（包括成矿强度和微量组分的丰度）和矿物自身的结晶化学性质所决定。大量矿床(化)实例证明，当某金属或金属组合的工业堆积矿体形成时，同时，与矿石矿物相共生的矿物(造岩矿物、副矿物、其它金属矿物)又具有有利结晶化学条件时，则在共生矿物的晶体构造中导致该金属元素含量的升高。如在富锡花岗岩中，锡大量分配在构造有利的矿物如黑云母、白云母和各种铁镁造岩矿物或副矿物中；含铍榴石伟晶岩中的云母、长石含铍量也相应增高等。此现象均由岩浆中成矿元素具有高的化学位，和有关矿物的晶体化学特性所决定。在找矿中有时并非共生矿物中“杂质元素”的绝对含量，而系元素比值具有更高的指示价值，如评价花岗岩的含锡性时已使用过的元素比值有Mg／Li、Zr／Sr、K／Rb、Rb／Ba、TiO_2／Ba等；判断黄铁矿的含金程度用Co／Ni比值；评价伟晶岩的含矿性用Rb／Cs比值等。

O·B·斯塔伏洛夫（1963）指出伟晶岩演化的早期类型(斜长—微斜长石伟晶岩）和晚期类型（锂辉石—微斜长石伟晶岩）中铷含量从早期到晚期呈现有规律的增长，而Rb／Cs比值在不同伟晶岩造岩矿物微斜长石和白云母中从35—40下降到

8—12，并认为此规律对花岗岩浆的分异作用也适用。表8-1为含矿和不含矿花岗岩类和伟晶岩的Rb／Cs比值变化。

表8-1　用铷铯比值判断花岗岩类和伟晶岩含矿性

含矿性	岩石	Rb／Cs比值		附注
		微斜长石	黑云母	
不含矿	花岗岩类	300	10	
	斜长—微斜长石伟晶岩	180	—	
含矿	花岗岩类	43	9	含Rb≥.0%
	伟晶岩	35	—	Cs≥.06%

据斯塔伏洛夫（1953）

现以岩浆岩中分布极广并在重砂中稳定的副矿物——磁铁矿为例，系统讨论其伴生组分的变化规律，并探索其在矿物-地球化学找矿中的应用。

近年来许多地球化学、矿物、矿床和岩石学者部分别对各种组分和成因岩浆岩中磁铁矿（钛磁铁矿）的化学组成及其变化规律性进行了研究（表8-2）、有些化学者并试图将磁铁矿中的微量组分类型及数量的变化和岩体的含矿性相联系，现将各种类型和成因的岩浆岩中磁铁矿的化学组分变化规律初步归纳如下：

1．金伯利岩和麦美奇岩中的磁铁矿以富含Mg、Cr、Mn和Zr，而贫于V、Zn、Cu等为特征。如：

Cr	1400—35000 ppm	平均	3830 ppm
TiO_2	3.1—10%	平均	5.64%
Zr	40—430 ppm	平均	176 ppm
V	250—1200 ppm	平均	817 ppm

Zn	170—1600	ppm	平均	327 ppm
Cu	11—38	ppm	平均	19 ppm等

2．超基性岩中磁铁矿一般以富含Mg、Ti、Cr、Ni、Co等为特征，如：

TiO_2	1.87—4.85%	平均	4.12%
Cr	100—17400 ppm	平均	3811 ppm
Ni	170—360 ppm	平均	493 ppm
Co	1.0—4.0 ppm	平均	3.0 ppm等

3．大陆拉斑玄武岩中磁铁矿富含Ti、Al、Cu、有时富含Zr（可达数百ppm）和Zn（可达1000ppm以上，平均约300 ppm）。如

TiO_2	6.45—12.2%	平均	7.64%
Al_2O_3	2.0—3.2%	平均	2.74%
MgO	3.18—4.2%	平均	3.82%
Cu	50—1200 ppm	平均	416 ppm

大陆拉斑玄武岩中磁铁矿和超基性岩中磁铁矿相似，均具有较高的钴、镍比值。前者平均约为0.45、高者可达1以上，个别竟达1.0左右，后者平均约0.77，高者亦可达1以上。

4．拉斑安山岩中磁铁矿的伴生元素和玄武岩中相似，亦有高的钴、镍比值。

5．酸性岩中磁铁矿含Ti、Mn、Sn、Zn、Pb、Zr等较高，但贫于Mg、Al、Cr、Ni、Co和V等元素。

磁铁矿伴生元素组成也体现区域地球化学特征，例如同为酸性岩，在火山发育的堪察加磁铁矿中含亲铁元素如Ti、Ni、Cr等高于碱性结晶环境的锡霍特区。

磁铁矿伴生元素组成变化严格受原始熔体（溶液）的地球化学特性，和结晶作用过程物理化学条件的控制作用。原始熔体

表8-2 各类岩浆岩磁铁

编号	岩石类型	TiO_2	Al_2O_3	Fe_3O_4	MgO	MnO
1	超基性喷出岩	6.0	1.60	88.8	2.79	0.63
2	超基性侵入岩	4.12	2.63	88.6	2.79	0.26
3	蛇纹岩	0.06	0.8	97.4	1.6	0.20
4	科伏多尔地块晚期橄榄石	0.98	1.32	94.62	2.74	0.47
5	拉斑玄武岩	7.12	2.83	84.91	3.82	0.32
6	碱性玄武岩	9.9	2.1	86.3	1.95	0.00
7	拉斑玄武岩	11.42	2.0	84.8	1.58	0.19
8	花岗辉绿岩	11.20	1.5	83.95	0.86	0.54
9	辉长岩类	4.50	1.53	93.0	0.91	0.17
10	二长岩类	4.39	1.43	91.57	0.91	0.35
11	拉斑玄武岩中的杏仁石-斜长岩包体	7.20	4.08	83.8	3.62	0.32
12	辉长岩中基性角闪岩	5.20	3.93	89.5	1.15	0.33
13	铜-镍矿石	1.33	0.47	97.17	0.65	0.33
14	拉斑粗面安山岩	6.96	3.45	86.44	1.17	0.54
15	拉斑粗面安山岩	7.65	2.32	83.24	0.9	0.59
16	闪长岩和斜长花岗岩	1.56	1.8	95.1	0.6	0.35
17	花岗闪长岩	1.12	1.69	92.78	0.45	0.21
18	花岗岩和石英二长岩	11.35	2.38	83.22	0.94	0.84
19	酸性喷出岩	1.67	1.25	93.63	0.47	0.58
20	碱性花岗岩	1.77	1.5	95.4	0.2	0.94
21	正长岩	0.13	0.2	97.6	0.2	1.87
22	石灰岩中的矽卡岩	0.05	0.10	99.36	0.29	0.12
23	辉绿岩中的矽卡岩	0.07	0.77	98.38	0.32	0.26
24	热液蚀变辉长岩	1.09	1.20	96.11	0.82	0.09

据C·A策卡等（1980）

矿的平均化学组成

Cr	V	Ni	Co	Zr	Sn	Zn	Pb	Cu
3260	883	258	180	171	36	187	20	24
3911	3230	403	310	66	14	387	5	38
8739	251	998	169	16	16	254	8	11
30	534	9	170	32	43	743	10	21
762	7850	201	244	128	13	913	8	316
4467	1018	330	244	184	37	900	3	11
1013	6350	355	155	21	18	1050	5	595
50	1800	53	22	170	22	720	32	75
2940	5138	185	139	71	12	918	7	26
1370	5900	305	43	73	22	401	15	91
1209	5411	116	296	78	7	181	3	37
1093	5750	170	357	92	4	1275	6	34
20	616	2133	210	73	10	496	5	233
882	3866	155	242	79	17	782	13	190
1317	2500	290	38	113	16	1158	33	74
1180	2960	48	58	42	29	500	22	36
973	2845	109	39	137	19	223	27	81
481	1735	58	46	236	56	1546	33	108
154	1389	20	33	162	27	479	29	22
41	534	3	7	124	33	518	5	36
32	652	35	188	85	7	2100	12	3
30	41	16	13	18	526	549	18	21
44	207	70	380	50	36	375	30	73
205	3300	36	40	34	4	195	7	39

（溶液）地球化学特性中又以其碱度对磁铁矿组成影响最为强烈。碱度增高，Mg^{2+}、Zr^{4+}、Sn^{2+}等元素常增多，而V、Ni、Cs降低，Co／Ni比值也降低，温度的影响对喷出岩较侵入岩更为明显。

以下再讨论含矿岩体或矿体中磁铁矿伴生元素地球化学特点。一般含矿岩体或矿体中磁铁矿不仅继承了各岩类磁铁矿的组成特征，也体现了矿石元素及与成矿元素有密切联系的其它元素丰度特征。表8-3为苏联堪察加、普里莫里亚二矽卡岩锡矿和热液锡矿区及苏联几个多金属矿区各矿床中磁铁矿微量组分特征，现分别说明如下：

表8-3中1—8号均为含锡矽卡岩矿床和热液矿床中磁铁矿“杂质元素”平均含量，从表中可看到所有磁铁矿普遍含锡较高，平均含锡从198—2100ppm以上，显示了锡的亲铁性和锡的高丰度在磁铁矿晶格中的反映，基莫斯科（9）和达尔聂哥尔斯科(10)为二多金属矿区，磁铁矿中含锌或铅较高，如基莫斯科磁铁矿含锌平均达1 100ppm，达尔聂哥尔斯科磁铁矿含铅平均100ppm；但如前所述，磁铁矿“杂质元素”的含量又受围岩及共生矿物的地球化学及晶体化学性质的制约，因此实际情况是比较复杂的，如巴拉巴什科(11)和格德罗斯科（12）均为灰岩中的矽卡岩多金属矿床，因灰岩对多金属富集能力弱，因此磁铁矿含Pb-Zn量低；而基性岩中矽卡岩多金属矿床(13和14)的磁铁矿除含锡或铅较高外，还继承了基性岩富含Ti、V、Co、Ni等亲铁元素的特征。在玄武岩铜矿碱性交代岩中的磁铁矿（15）富含Ti（达7 000ppm）、Cr、V（达5 500ppm）、Cu（270ppm）等元素，也继承了玄武岩的地球化学特征。

磁铁矿化学组成特征当用作找矿标志来探寻盲矿体时，C·A·策卡（Цека 1980）认为一般可按以下步骤进行：首先

表8-3 含矿矽卡岩和热液矿床中磁铁矿的“杂质元素”

矿床编号和名称	Ti	Cr	V	Ni	Co	Mn	Zr	Sn	Zn	Pb	Cu	样品数
1. 费斯的瓦尔	105	20	22	21	84	610	28	103	110	13	290	6
2. 卡巴金斯科	100	30	42	16	19	1200	18	826	550	16	17	10
3. 昂托诺夫斯科	520	20	57	17	23	1400	25	240	170	1	23	2
4. 伏斯涅率斯科	60	20	39	3	10	1600	14	330	2200	11	23	6
5. 伏斯涅率斯科(矿床北翼)	480	15	170	22	14	190	17	320	220	20	3	2
6. 新尼科拉斯科	87	20	75	10	13	1950	13	2100	3150	14	45	2
7. 配尔率斯科	44	20	52	4	39	2400	12	290	900	30	10	10
8. 别洛哥斯科	280	36	20	1	20	37000	325	2000	21800	14	1	6
9. 基莫斯科	75	100	30	72	8	930	16	60	1100	9	68	2
10. 达尔聂哥尔斯科	2200	77	40	33	610	1650	185	54	240	100	71	4
11. 巴拉巴什科	33	20	15	8	27	3400	13	5	170	140	91	3
12. 格德罗斯科	130	20	115	7	65	3800	25	73	490	41	24	3
13. 大配立斯	500	24	580	230	810	1000	10	2	270	5	130	2
14. 卡缅奴金斯科	1900	46	310	245	250	350	27	2	295	34	15	2
15. 基尔甘尼斯科矿床	700	487	5500	175	78	1800	53	7	300	38	270	5

据策卡等（1980）

在研究地区采集基岩中磁铁矿标准样品，同时按一定网度采集残积物和水流中的重砂样品。然后用磁选分出磁铁矿样品60—200毫克，最后分析磁铁矿中的大量和微量组分，并对分析结果通过数学处理后找出其线性关系以指导找矿工作。

通过大量副矿物和矿石矿物化学组成的深入研究，指出许多其它矿物也和磁铁矿相似，微量元素组成也受其成因类型和地球化学环境的控制，呈现有规律的变化。因此也可能通过分析其化学组成，并结合共生矿物特点，来判断是否含矿及所属矿床成因类型，预测其成矿远景以指导找矿工作。例如表8-4表示不同成因类型矿床的锡石含微量元素的特征，供找矿实践中参考使用。

S·A·威廉士等（Williams 1977）利用金红石和磷灰石作找寻斑岩铜矿的指示矿物。他研究了77个斑岩铜矿床的金红石和磷灰石后发现凡和斑岩铜矿化有关的金红石，其Nb + Ta：Cr + V低，含铜高（100—500ppm），常带浅红色，金红石晶体长宽比从矿体中心的1.5：1向外渐增至2：1；而和斑岩铜矿无关者含Cu≤50ppm。斑岩铜矿的磷灰石可见熔蚀移动现象，并含氯达0.7—2.5%（一般斑岩<0.02—0.21%）。

J·伦希(Rentzsch 1981)应用矿物-地球化学找矿法在闻名于世的中欧铜矿带含铜页岩矿床的普查中，已取得良好效果。

中欧铜矿带和中非铜矿带相比，其成矿严格受区域断裂线性构造的古构造控制，矿床分布的矿物-地球化学规律如下：

1．腐泥岩质含铜页岩含有铁、钴、镍、钒、铬、有机炭等元素，其含量与正常黑色页岩中的相同。

2．铜、铅、锌、银等元素产于蔡希斯坦统(华力西晚期）底部的沉积物中，由于含金属溶液上升导致以上金属的高度富集。

表8-4　不同成因类型中锡石“杂质元素”的特点

成因类型＼杂质元素	锡石中元素的平均含量 ppm											
	Nb	Ta	Mn	Zr	In	Se	Hf	Y	Ga	U	Sb	As
含锡花岗岩	2672	835										
稀有金属花岗岩	17563	13261			34				40			
伟晶岩型	9426	9630	930	920	20	417	80	6	29	14	0	5
铍钽伟晶岩	15846	14616										
铍锂伟晶岩	470	500										
锡石-石英建造	3006	518	230	384	34	353	28	4	2		30	470
硫酸盐锡石硫化物建造	293	293	10	28	116	15	17	9	32	6	1600	1600

据徐国风(1978)

3. 以铜为主的有色金属矿石不仅产于含铜质岩中，也产在砂岩和灰岩中，伦希描述了元素分带和矿物组合类型分带。元素分带从底到顶或由红色沉积物从内向外为：Fe^{3+}—Cu（$+Fe^{2+}$）—Pb（$+Fe^{2+}$）—Zn（$+Fe^{2+}$）—Fe^{2+}；矿物组合类型分带为：赤铁矿型—辉铜矿型—斑铜矿型—方铅矿—闪锌矿—黄铜矿型—闪锌矿—方铅矿型—黄铜矿型。共生组合剖面和共生组合侧向分布图显示了矿床各部分的形成和演化，从而可对勘查区的前缘地带数订来范围作出有理据的预测评价以指导找矿，工作中趋势面分析对有效指导找矿也起了作用。

锡矿床有许多成因类型，不同成因类型锡矿床的特征也必然反映在锡石的“杂质元素”含量的种类和数量上。因为锡石很稳定，在研究重砂矿物中这一特点也作为矿物-地球化学找矿中判断锡的成矿远景的标志之一。表8-1列出不同成因类型锡石“杂质元素”的特点，供实际工作中参考。

此外，在找寻金、银矿床中，黄铁矿中Au、Ag等含量比它们在地球化学晕中的含量要高，根据黄铁矿中的“杂质元素”所查明的异常，其宽度和衬度都远超过根据原生晕确定的宽度和衬度，从而也提高了地球化学探矿的有效性，特别在找寻隐伏矿床中更是如此。

第三节　应用岩体地球化学特征预测区域成矿远景及岩体含矿性

金属矿床的形成归根结底是通过金属元素在地质体中的富集作用，因此金属矿床也是一种地球化学异常。数十亿年来地球的演化历史中，这种异常不断反复形成或消失，最后在接近地壳表面以新的富集形式再现，此即“今日”或“明日”探寻的

对象。因此研究金属矿床地球化学的主要任务就是研究成矿元素的分布、分配及其外在表现，提供评价含矿性及找矿标志的信息。大量研究成果证明成矿物质主要来源于母（围）岩，所以区域范围岩石中成矿元素显著增多时，常可作为区域地球化学找矿标志。在某种金属成矿区，该金属在岩体中或地壳中的丰度必然高于整个地区该金属的背景值，如我国在华南钨矿密集区内，花岗岩中钨的丰度显著增高；在赣华地区找到富含稀土花岗岩后，相继在附近的罗坑、6812、长岭等地也找到富含稀土花岗岩体；从全球范围来看也是如此，如玻利维亚和马来西亚就是两个锡金属异常省，分别有许多锡矿床和矿化分布全区。

对金属地球化学异常区确定其成矿能力的标志，并以指导探寻隐伏矿体的工作，许多地球化学和矿床学者都进行了大量的尝试，以下扼要介绍其成果。

一、成矿能力系数K

V·V·里亚科维奇认为当岩石中成矿元素含量高于其平均丰度，并形成成矿元素副矿物时，是含矿花岗岩的典型特征，并为成矿元素局部富集的结果。如再经过岩浆期后热液的蚀变作用，金属载体矿物在蚀变中析出其部分成矿元素，就可能使成矿元素在岩体中重新分配，从在岩体中原始较均匀分布趋向极不均匀分布，就可能形成富矿体。花岗岩体的成矿能力系数可用下式表示：

$$K_0 = \frac{\sum a \times 100}{\sum g + \sum M}\%$$

K_0 为岩体的成矿能力系数，

g 为岩体中矿石元素的含量，

M 为矿石元素在主要载体矿物中的含量。

成矿能力系数愈大则岩体形成矿床的能力愈强，里亚科维奇K_0的大小可作判断花岗岩含 Li、Be、Sn、W、Ta、Nb 等稀有元素矿化的地球化学标志。

二、成矿元素丰度

很多学者认为含矿岩体和无矿岩体的主要区别就在于某成矿元素或成矿元素组合的丰度，当与该岩类的平均丰度的差别愈大时，则该岩体愈有成矿远景，因而可作找寻盲矿体中判断岩浆杂岩体含矿性的地球化学标志。这种标志不仅适用于酸性岩浆岩体，也适用于基性-超基性岩体。世界上很多地区曾经进行过含矿岩体和不含矿岩体成矿元素含量对比的研究工作。如苏联A. A.别乌斯（Beus 1968）曾利用花岗岩中稀有元素Li和Sn的含量作为判别岩体是否含矿的标志（表8-5）。

表 8-5 用成矿元素丰度或其比值判断花岗岩的含矿性

指示元素或其比值	样品数	平均丰度ppm		可作标准的含量	大量样品指示数值出现机率	
		含矿花岗岩	无矿花岗岩		含矿花岗岩	无矿花岗岩
Li	60	80±20	37±6	≥100	≥0.23	≤0.02
Sn	75	15±4	5±1	≥20	≥0.16	≤0.01
Mg／Li	40	75±30	270±80	≤30	≥0.27	≤0.001
Zr／Sn	40	30±10	75±20	≤30	≥0.46	≤0.07

据别乌斯（1963）

我国西部地区找铬矿的工作也证明含铬铁矿岩体较一般不含矿岩体含较高的Cr_2O_3含量。含矿性好的岩体Cr_2O_3平均含量最高。马拉霍夫（1968）指出超基性岩中当含铬尖晶石>1%，Cr_2O_3>0.4%者对成矿有利。表8-6对比了部分我国

表8-6 超基性岩体成矿元素丰度及其含矿性

岩体	含Cr_2O_3量(%)		含矿性
	纯橄岩	辉石辉橄岩	
巧区	0.69	0.48	良好
罗布	—	0.48	良好
索仑	0.45	0.39	良好
乌珠	0.84	0.39	良好
玉石	0.62	0.62	良好
唐巴	0.51	0.30	较差
苏联肯尔皮赛	0.41	0.52	很好
克拉克	0.37	0.52	很好
哈里洛夫	0.28	0.43	较好

和苏联超基性岩体的含铬量及其含矿性。

三、岩浆分异相微量元素含量

L.V.陶生，M.G.鲁布(Rub)（1971）等认为岩浆分异相微量元素的含量比其平均丰度判断岩体含矿性更为有效，其原理如下：

在岩浆结晶分异过程中大部分稀有成矿元素有以下两种不同趋势。(1)趋向于“结晶化学分散”的元素。大部分微量元素原子因为在结晶化学和地球化学方面和造岩元素有联系，因而参加到造岩矿物或副矿物晶格中去称为“结晶化学分散”。（2）趋向于残余富集的元素。少数微量元素因为和岩浆中挥发性组分联系密切，在岩浆结晶分异作用中长期保存在熔体中，作为分异的最终相，这部分元素的原子分配在岩石的某些造岩矿物或副矿物中多呈显微包体出现，或保留在残余熔体或溶液中。

因此在判断岩体含矿性时，不应将主要注意力放在岩体平均丰度增高这一点，而在于岩浆结晶分异最终相的某些矿物中微量元素是否显著增高上，它更能说明岩体含矿的可能性。

在第三章金属元素分配率和分配系数中已指出，在组成岩石的各种矿物间，元素的分配是极不均衡的。例如锡趋向于集

中在花岗岩类的铁镁层状构造和链状构造硅酸盐造岩矿物黑云母、角闪石晶格中，当有榍石存在时，也集中在榍石中。这些矿物在花岗岩中为量虽很少，但却占有锡分配率的主要部分。如将锡在岩石中的平均含量代替在不同造岩矿物和副矿物中的分别含量，则显然不能表现出锡的分配特征和富集程度。

其它花岗岩副矿物如锆石、磁铁矿、钛铁矿等也可作岩体含矿性的标志。如鲁布（1974）研究苏联几个地区的含矿和无矿花岗岩锆石后，发现在含锡或含钨矿花岗岩的锆石中，一般含较高的锡或钨，显示一些成矿元素(Sn、W、Nb和TR等)有在锆石富集的趋势，并可将锆石中的微量元素含量看作岩浆杂岩体成矿演化的标志之一。其它学者也指出钽和铌矿化花岗岩中分别富含钽（110—245ppm）或富铌（1260—5470ppm）。锡、钨等成矿元素在锆石等副矿物中的赋存状态，经过电子探针研究后，不同地区可能呈不同赋存状态，多数以呈显微或超显微包体为主，也有时呈类质同象。呈类质同象分布时带状分布特征也间有发现，说明成矿溶液的间隙性变化特征。

在评价花岗伟晶岩的稀有元素含矿性时，V. V. 戈尔迪扬科（Gordiyenko 1971）认为可用钾长石和白云母中稀有碱金属含量作预测伟晶岩个别矿脉、矿田或伟晶岩省含矿性的标志。戈尔迪扬科将伟晶岩分为四种类型：（1）无矿长石伟晶岩；（2）具Be-Nb-Ta矿化的白云母-长石伟晶岩；（3）具Li-Be-Ta-Nb-Sn矿化物的锂辉石伟晶岩；（4）具Li-Cs-Ta-Be-Nb-Sn矿化的锂辉石-锂云母伟晶岩。以下分别说明各类型伟晶岩中微斜长石和白云母中稀碱元素的含量变化及分配系数。

（1）无成矿远景的伟晶岩

白云母中含Li<0.001%、Rb<0.1%、Cs<0.005%微斜

长石中Cs<0.001%。

（2）可能含矿或矿脉中的伟晶岩

① 无矿长石伟晶岩

微斜长石中含Li<0.002%、Rb<0.2%，锂和铷在白云母和微斜长石间的分配系数分别大于10和2。

② 贫Be-Nb（Ta）矿化的白云母-长石伟晶岩

微斜长石中含Li<0.005—0.01% Rb<0.25—0.4%，锂和铷在白云母和微斜长石间的分配系数分别小于10和2。

③ 具Li-Be-Ta（Nb-Sn）矿化的锂辉石伟晶岩

锂和铷在微斜长石中分别达到0.01%和0.5—0.7%（平均值）。

④ 具Li-Cs-Ta（Be-Nb-Sn）矿化的锂辉石锂云母伟晶岩。

白云母和微斜长石中的铯均大于0.07—0.1%。

四、挥发性组分含量

也有学者认为仅从造岩矿物（首先是云母）或副矿物中成矿元素含量来评价岩体含矿性仍然不够，还需要考虑其它伴生元素尤其是挥发组分的含量对成矿的作用。例如R．达令（Darling）（1970）在研究美国加利福尼亚州和石英二长岩有关的接触交代W-Mo-Cu矿床中，发现和钨矿直接伴生的侵入岩体的44个黑云母中，有90%通过磁性分选后进入磁性部分，黑云母含较高F、Zn、Cu、Li，而Na和Y却低于平均值。我国华南花岗岩就地球化学研究所（1979）等单位的研究，发现在成矿中挥发性组分尤其以F、B等元素起很大的作用。首先，不同时间花岗岩含氟量不同，并随时代从老至新含量逐步增高，各期花岗岩加权平均值如下（201个样品）：

四堡-雪峰期　　726ppm

加里东期	792ppm
海西-印支期	944ppm
燕山期	1388ppm
平均值	1049ppm(为地壳酸性岩丰度1.3倍)

地球化学研究所认为花岗岩体中氟含量的高低，反映了稀有元素含量的水平。一般氟含量高的岩体，Li、Be、Nb、Ta、稀土等亦高，反之亦低，因此也是区分岩体是否矿化的标志之一。国内外一些矿床氟量测定表明，氟的分散晕是稀有元素矿床的一种找矿标志。当围岩中氟含量不规则的增高或有含氟矿物的小脉时，可作为寻找隐伏矿体的标志。当氟含量连续出现时，表明已接近隐伏矿床。此外，溴和碘异常也是斑岩铜矿的找矿标志。

挥发分含量高低也反映在造岩矿物黑云母的组成中，因此也是判别矿化与否的标志之一。如在西北美洲和加勒比地区研究花岗岩侵入体含矿性中，S. E. 凯斯勒等（Kesler 1973）系统地研究了三十五个岩体中九十二个黑云母中的H_2O、Cl、和F的含量及其变化。他发现水含量变化与矿化无关，Cl 在矿化和无矿化侵入体中无显著变化，而矿化侵入体的氟的模式值则显然大于无矿侵入体。

黑云母中氯含量对含矿性判断的意义，认识尚有分歧，如斯托尔果等人（1972）在研究墨西哥含巨型 Ag-Pb-Zn-Cu 矿的普罗维顿西亚岩株时，发现岩株中黑云母高氯含量是伴生 Ag-Pb-Zn-Cu矿床形成的必要条件。帕里（1972）在研究美国西部内华达和犹他州盛产的斑岩铜矿中，则认为黑云母中的氯含量和伴生矿床之间没有明显的关系，这种现象可能和成矿作用的多样性有关。

顾承启(1985)在研究岩体含锡性中，首次提出黑云母氯的

高含量可作为侵入体含锡的重要标志。他认为黑云母(OH、F)位置上较高的氧离子含量，表示在极高的氧逸度条件下有利于锡以 $Sn(OH、F)_6^{2-}$络合物搬运，从而有利于锡的成矿作用。

众所周知，氟、氯等挥发性组分可和许多金属形成易挥发、溶解的络合物：$〔BeF〕^{2-}$、$〔NbOF_2〕^{2-}$、$〔FeCl_4〕^{1-}$、$〔PbCl_4〕^{2-}$、$〔WO_2F_2〕^{2-}$、$〔Sn(F、OH)_6〕^{2-}$等，当络合物在适宜位置分解沉淀聚集时就能形成有关金属的矿化。

五、元素比值

应用元素比值对判断岩体含矿性有时更为有效，因元素比值较单纯丰度变化更能反映花岗岩演化的趋势。许多成矿元素（从岩体整体考虑又多属微量组分）的原子在岩浆结晶分异过程中分散在造岩矿物和副矿物的晶体中，而另一部分微量元素原子，尤其是那些和挥发组分有关的部分，在岩浆结晶分异过程中随挥发分共同运移，从而导致其“喷气富集”，这种趋势显然为决定岩体含矿性的有效因素。

不同元素比值表现“喷气富集”趋势的能力也不同，常选用的元素比值有以下几种：K／Na、K／Rb、Ba／Rb、Li×100／K、F／Li、Mg／Li、Zr／Sn、TiO／Ta等。表8-7为不

表8-7 作为含锡花岗岩标志的元素比值

作者	元素比	岩石或矿物	比值范围
蒂申道尔夫等（1972）	Mg／Ti	正常花岗岩	40
		特殊花岗岩	10—0.3
别乌斯等(1968)	Mg／Li	无矿花岗岩	270±30
		含矿花岗岩	75±30
	Zr／Sn	无矿花岗岩	70±20
		含矿花岗岩	30±10

续表8-7

作　　者	元素比	岩石或矿物	比值范围
蒂申道尔夫等（1977）	K／Rb	正常花岗岩	>100(最大达300)
		特殊花岗岩	<100(最小达20)
别乌斯等(1975)	K／Rb	正常花岗岩	170
		和矿化有关的花岗岩	130
泰洛尔等(1965)	K／Rb	分异花岗岩及伟晶岩	<144
泰洛尔等(1960)	Ba／Rb	眼球片麻岩中长石	20.6
		伟晶岩中长石	6.06
		矿化伟晶岩长石	1.29
岛木（1973）	Rb／Ba	白云母伟晶岩钾长石	0.276
		稀有金属伟晶岩钾长石	23.2
		白云母伟晶岩黑云母	0.99
		稀有金属伟晶岩黑云母	62
		白云母伟晶岩白云母	0.321
		稀有金属伟晶岩白云母	1923
阿仑斯（1964）	Rb／Ti	花岗岩	200
		伟晶岩	115
		花岗岩中黑云母	
		花岗岩中锂云母	140

同学者提出的含锡性标志的比值。

对各种元素比值在判断岩体含矿性的意义中，不同学者也有不同的认识，陶生（1972）认为Ba／Rb比值能有效地反映花岗岩浆的演化，而过去较广泛使用的K／Rb比值则不能提供较多演化信息，原因为钡和铷的地球化学特性有很大差别，钡倾向于聚集在从花岗岩浆分离出的高温原始钾矿物中，和氟的关系微弱，从而在结晶作用时期呈现出剧烈分散的趋势，铷虽

然在钾矿物中也积极地取代钾，但与氟的关系密切，并与氟共同运移。最终在具高挥发分的分异岩浆中，钡的丰度逐渐减少，而铷的丰度增多，所以含矿花岗岩较无矿花岗岩 Ba／Rb 比值要小得多，表8-8为捷克斯洛伐克含矿和不含矿海西花岗岩和蒙古人民共和国的中生代花岗岩 Ba／Rb 比值，前者含矿花岗岩Ba／Rb比值为无矿花岗岩的 1／50，后者则为 1／80。

表8-8　含矿和无矿花岗岩钡、元比值的变化

地　　区	平均丰度ppm		Ba／Rb
	Ba	Rb	
捷克：哥尔斯克花岗岩（无矿）	2200	150	15
鲁多翟尔斯克花岗岩（含矿）	150	580	0.26
蒙古：再生花岗岩（无矿）	640	250	0.25
刚玉奥长浅色花岗岩（含矿）	20	640	0.03

据陶生（1972）

M．A．欧拉德（Oladl　1980）在研究北尼日利亚花岗岩含矿性中，发现含锡与不含锡花岗岩除含锡量多少外（一般含锡花岗岩的含锡量均在25ppm以上），还普遍具有低K／Rb和Ba／Rb比值，和高Rb／Zr比值的特性，并认为在预测岩体含矿性时可结合元素比值特性进行。

我国华南花岗岩据地球化学研究所对414矿区、赣姜岩体和430岩体等稀有金属含矿性的研究中，分析128个花岗岩样品的K／Rb比值，变化范围从9—433，其平均值为167*，按时代排列后，以燕山期平均值146（变化范围从9—327）为最低。并发现Nb、Ta、TR、W、Be等矿化和K／Rb比值联系密切，

* 原书第335页印为16.7，疑有错误。

并当比值明显降低时（几分之几或几十分之几）常形成稀有金属的矿化或矿床。

个别元素比值在判断岩体含矿性中，显然不如能显示岩体演化及矿化信息更多的多个元素比值更为有效，例如王韦玉等（1985）综合应用了六种元素比值以判断广西六个酸性岩体的含Sn、W性：（Na+K）／（Fe+Ti+R″），（10^3×Li）／Mg，Rb／Sr，TiO_2／Ta，K／Rb，（Sr+Ba）/（Li+Rb+Cs）。他发现前三种比值，以及与含矿岩体紧密结合的元素如Sn、W、Ta、Nb、Li、Rb、F和云母中的Sn、W含量均随岩体演化晚期而增高；后三种比值以及与非含矿岩体紧密结合的元素如Sr、Ba、TiO_2、MgO、CaO、FeO、Fe_2O_3等含量随岩体演化而减少。表8-9对比六个岩体中不同阶段黑云母中Mg／（Mg+Fe）、$Al^{Ⅵ}$和Sn含量的变化以判断岩体演化阶段及其含矿性，取得较好的结果。

表8-9　各岩体不同阶段黑云母中Mg／（Mg+Fe）、$Al^{Ⅵ}$、Sn含量的变化

岩体 \ 参数		Mg／(Mg+Fe)	$Al^{Ⅵ}$	Sn（ppm）
姑婆山东体	早	0.33	0	／
	中	0.25	0.059	52
	晚	0.08	0.168	114
姑婆山西体	早	0.31	0	72
	晚	0.08	0.774	116
花山岩体	早	0.28	0	175
	晚	0.14	0.002	381

续表8-9

岩体	参数	Mg/(Mg+Fe)	AlⅣ	Sn(ppm)
大厂岩体群	早	0.69	0.367	89
	中	0.37	0.65	115
	晚	/	/	/
栗木岩体群	早	0.13	3.029	541
	晚	0.09	2.16	579
昆仑关岩体	早	1.0	0.46	21
	晚	/	/	52
陆川岩体	早	0.87	0	249
	晚	0.53	0.02	679

据王韦玉等（1985）

六、利用岩体或造岩矿物的微量元素组合来判断岩体的含矿性及其矿床类型

以上对岩体的含矿性的评价准则主要依据成矿元素在岩体或岩体中某种造岩矿物或副矿物中的含量，或选择有指示岩体演化及矿化意义的个别元素比值作为评价含矿性的依据；由于个别元素含量受到很多因素的控制，因而其可靠性也受到严重的限制。近年来部分地球化学工作者提出以微量元素组合来评价含矿性。由于不同矿化类型有不同的微量元素组合，因此还可能判断其矿化类型。在区域成矿研究中，配合地质预测共同使用，可作为预测金属矿化及普查成矿的可靠基础。以下以国内外实例说明。

汪之明等（1982）在我国斑岩铜（钼）矿床进行化探专题

研究的同时，对安徽沙溪、黑龙江多宝山、江西付家坞和城门山四个矿区的几种主要金属矿物中微量元素进行了研究，现以黄铁矿为例说明其微量元素组合及其地质成矿评价意义。

汪之明等从以上四矿区分选出85个黄铁矿单矿物样品，分析了其中16种元素：Cu、Mo、Au、Ag、Pb、Zn、Co、Ni、Cd、Mn、As、W、Sn、Bi、Fe、和S，不同矿化类型中，黄铁矿中有指示意义的微量元素列于表8-10中，可看到与各种铜矿床有关的黄铁矿，其含铜量偏高，一般都大于1000ppm，以金

表8-10 沙溪、付家坞二斑岩铜（钼）矿区黄铁矿中微量元素（ppm）

	沙溪矿区		付家坞矿区	
	含矿地段黄铁矿（17）	无矿地段黄铁矿（6）	矿上围岩（千枚岩（9）	矿体内（5）
Cu	1190		895	2260
Ag	22.3	5.8	2.5	6.3
Au	7.7	3.1		
Co	554	325		
Ni			236	363
Se	106	81	177	649
Te	19	5.1		
Pb			134	72.4
Zn			346	47.6
Mo			16.5	60

注（ ）中为样品数

据汪之明等（1982）

为主的湘西金、锑、钨矿显示了金的高含量；豫西王山城银和金的高含量显示了银和金矿化的特点。而几个不含铜的铁矿床和黄铁矿矿床铜的含量很低，仅为痕迹。可见，黄铁矿中某些微量元素的高含量常有助于判断矿化类型。

表8-11　不同矿化类型黄铁矿中的微量元素

矿化类型	矿　区	微量元素的平均值（ppm）				样品数
		Cu	Au	Ag	Co	
斑岩型铜矿	沙　溪	1190	5.6	16.4	426	23
	城门山	1503	0.20	16.9	223	31
	付家坞	1375		11	318	16
矽卡岩型铜矿	武　山		0.42	15.23	237	7
	城门山	1735		19.8	178	14
其它类型铜矿	铜　井	3440	36.8	12.5	104	
	谷　里	3330	0.45	5.0	350	
	大平山	2990	2.50	21.3	440	
	伏牛山	1370	0.63	54.4	270	
含铜黄铁矿	盘龙山	350	0.15	2.5	48	
铁矿	梅　山	T*	0.50	1.25	26	
	卧儿岗	T	0.50	1.25	66	
	岔路口	T	1.10	1.75	22	
黄铁矿	云台山	T	0.75	1.75	32	
金、锑、钨矿	湘　西	5—400	60—92			188
银、金矿	豫西围山城	220	8.20	989	160	6

据汪之明等（1982）　　* T表示痕迹

此外沙溪矿区含矿地段比无矿地段黄铁矿中铜、金、银、钴含量较高，付家坳矿区也有类似特点，因此可作分辨含矿与非矿的标志。

此外，不同产状的黄铁矿如浸染状、细脉浸染状、大脉状等由于分属于不同成矿期的产物，含微量元素及其组合的量也不同。如主要成矿期黄铁矿中微量元素组分多，含量高，因而可能根据黄铁矿中微量元素推测形成时期。此外，根据不同标高黄铁矿微量元素的垂向变化规律，尤其是元素比值（如 Mo／Ag）变化规律，可作判断剥蚀程度的标志。

伊凡诺夫（1980）等通过研究苏联外贝加尔含锡花岗岩中微量元素组合含量及黑云母中微量元素组合含量，发现某些微量元素组合及其含量可作指示岩体含锡矿化的标志及划分锡矿化类型的标志。

表8-12表示含锡花岗岩及其中黑云母的微量元素组合含量随类型不同而异，首先含矿花岗岩普遍较不含矿花岗岩为高；不同矿化类型花岗岩及其中黑云母中微量元素组合含量的变化大致如下：

（1）含锡石-硫化物矿床的含锡花岗岩在微量元素组合含量上反映为Mo、Cu、Co、Ni和Th偏高。

（2）含锡石-石英脉矿床的含锡花岗岩反映为含Zn和Nb、Ta等元素高，而Mo偏低。

（3）含伟晶岩锡石矿床花岗岩反映为含Li、Be、Rb等高。

通过以上的区域成矿作用系统研究后，选择最有成矿预测信息意义的微量元素组合来作成矿预测的准则，对外贝加尔锡矿床选择Li、Be、Cu、Co、Ni、Mo、Sn和Pb作为成矿预测和划分矿床类型的指示元素组合比较妥当。以上结论当和苏

表8-12 含锡花岗岩（及其中黑云母）含不同类型锡矿床时微量元素的平均成分

	含锡正常花岗岩微量元素平均成分			黑云母中微量元素平均含量		
	含锡花岗岩	含石英-锡石矿床花岗岩	含硫化物-锡石矿床花岗岩	含锡花岗岩（28）	石英-锡石矿床（15）	硫化物-锡石矿床（8）
Sn	9.6±1.0（338）	8.1±1.7（161）	3.8±0.8（33）	75.2	98.0	9.2
Nb	20±3（47）	18.9±3.2（24）	16.6±3.3（3）	81.3	150.2	66.0
Ta	2.0±0.5（44）	1.8±0.5（24）	2.6±0.4（3）	25.3	31.5	10.0
V	23±3（314）	27±7（166）	47±7（34）	182	138	300
Cr	22±3（313）	17±3（165）	74±14（34）	80	24	350
Co	3.2±0.3（315）	3.2±0.6（167）	6.7±1.2（34）	23	12	45
Ni	7.0±0.9（313）	4.8±0.8（164）	21.0±5.0（33）	29	5	120
Cu	10±2（351）	13±2（165）	15±5（33）	28	11	46
Li	87±9（102）	74±12（29）	59±14（18）	1113	941	603
Be	3.9±0.4（352）	3.4±0.6（187）	1.8±0.3（38）	3.3	2.5	1.4
Rb	281±30（80）	252±40（33）	233±21（18）	1053	1241	975
Cs	16.7±3.3（54）	12.8±3.2（27）	17.0±2.0（2）	131	169	90
Pb	40±2（343）	42±3（162）	29±3（46）	19	21	10

注（ ）中数字表示样品数

据伊凡诺夫（1980）

取不同锡矿省的花岗岩及黑云母中微量元素组合对比后，有极少数元素可能地区性较强，而不尽一致。

表8-13列举在本锡矿省可作锡矿化标志及不同类型锡矿化花岗岩的微量元素组合。从表中可以看到黑云母对不同元素显示不同程度的富集作用，如Sn、Nb、Ta较花岗岩平均含量高一个数量级，Cs高两个数量级；此外，不同矿化类型对不同元素富集作用也有差异，如硫化物-锡石矿床中黑云母含Ni、Cr、Cu等元素量显著增高，可能和成矿溶液的性质及各种元素的地球化学亲合性有关。

表8-13 可作锡矿化指示标志的微量元素含量（ppm）

平均含量 / 元素	含锡花岗岩微量元素平均含量				矿化指示含量
	Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	Ⅵ	
Li	87±9	125±10	74±12	59±14	≥100或≥150
Be	3.9±0.4	4.4±0.7	3.7±0.6	1.8±0.3	≥4
Cr	22±3	13±2	17±3	74±14	≥50
Co	3.2±0.3	3±0.2	3.2±0.6	6.7±1.2	≥3
Ni	7.0±0.9	3.1±0.6	4.8±0.8	21±5	≥20
Mo	1.4±0.2	1.3±0.2	1.0±0.1	3.3±1.6	≥4
Sn	9.6±1.0	14.4±0.5	8.1±1.7	3.8±0.8	≥10或≥20
Pb	40±2	37±2	42±3	20±3	≥60

说明：据伊凡诺夫（1980）

Ⅰ所有含锡花岗岩；　　Ⅱ含石英-锡石矿床的花岗岩；

Ⅲ含伟晶岩矿床的花岗岩；Ⅵ含硫化物-锡石矿床的花岗岩。

通过以上的研究后，伊凡诺夫等认为在锡区域异常区用主元素和微量元素组合的统计分配参数，当与其它地质预测准则

相配合，对区域成矿研究中判断锡矿成矿作用及锡矿化类型，可以提供预测锡矿矿化作用的可靠依据。

七、利用岩体的岩石化学特点来判断岩体的含矿性也是应用较广并且有效的一种方法

以下举二例说明之：

“矽卡铁矿”为我国长江中、下游的重要铁矿类型，铁矿一般产于闪长岩或闪长玢岩中。林师整（1977）曾对某区岩浆岩化学成分与其含矿性进行了研究，他对所收集的该区20种岩浆类型的751个岩石化学全分析资料，通过考虑其岩石学研究程度是否完整，分析项目是否完备及分析的可靠性，保留了符合要求的325个分析资料，系统研究其岩石化学特征及其含矿性，总结出含矿岩体具有以下的岩石化学标志：

（1）表现在造岩元素含量上，含矿岩体一般有SiO_2（52.0—54.5）和K_2O（2.0—2.4）较低，而Al_2O_3（16.5—18.5）Fe_2O_3+FeO（7.3—7.5）CaO（6.3—7.2）和Na_2O（4.0—4.7）较高的特点。

（2）碱金属比值$Na_2O/K_2O>1$，表明岩石富钠碱性。

（3）含矿岩体造岩元素的概率分布特点为仅SiO_2和MgO服从正态分布，而无矿岩体则SiO_2、TiO_2、Al_2O_3、(Fe_2O_3+FeO)、MgO、CaO、Na_2O均服从正态分布。（参见第二章第二节图2-5）。

（4）含钙碱金属和铁较高，且含量近于相等。

（5）岩石查氏计算主要特征为：s值小，a、c、b值较大，岩石偏中基性，补充数值Q除少数岩体外大部分为负值。f'值较大，大部分为40—60说明岩石含铁量较高。

（6）含矿岩体平均原子量一般较无矿岩体大。因平均原子量主要取决于Ca、Fe、Ti等元素含量，铁钙含量高是含矿岩

体的特点，而Ti含量较高是区域的地球化学特点。

（7）本区北、中、南三段含矿岩体化学成分，中段和南北段相比有较大差别，反映时代相近的岩体具有相似的地球化学特征。

（8）含矿闪长岩和含矿闪长玢岩是本区最主要的含矿岩体，玢岩一般含Fe_2O_3、Na_2O、Al_2O_3及挥发性组分F、Cl、P、CO_2、S、H等较高，因而玢岩铁矿是本区重要铁矿类型。

利用岩石化学特征判断镁铁-超镁铁岩体含镍性也是研究最广泛的课题之一，采用的指标主要有镁、铁比值，某些造岩元素的含量，岩石化学数字特征，成矿元素含量等作为评价岩体含矿性的准则。

（1）利用镁铁比值m/f(MgO/FeO)，估计岩体含矿性。因为镍的强亲铁性和亲硫性，而岩浆中溶解的硫含量也和其含铁量紧密相关，（此点将在硫化铜-镍矿床地球化学部分详细讨论）因此镍矿床一般和铁质超基性岩有关，而铬矿床一般和镁质超基性岩有关。据我国西北某镍矿的研究，其m/f常在一定范围内变化，其它镍矿也常表现相似的特征，因此m/f比值可作为评价岩体含镍性的标志之一。

（2）利用造岩元素Ca、Al、Si、Na、K等估计岩体的含矿性。在岩浆分异过程中，伴随温度的逐步下降，熔点高的铁镁矿物首先析出，从而岩浆中铁和镁含量减少（其中尤以铁的减少最为关键），而Ca、Al、Si等含量逐步增高，使硫化物在岩浆中的溶解度降低，形成硫化物熔体和硅酸盐熔体间的熔离作用，因镍(铜)等元素在硫化物熔体中有极高的分配系数，使镍（和铜）强烈富集到硫化物熔体中，有利于镍（和铜）富集成矿（此作用也可能在岩浆房中进行，形成贯入型硫化铜镍富集体）。但当岩浆中富含碱金属时，则碱金属可以和硫及重

金属元素形成可溶性络合物$A_2S_x \cdot nMeS$，例如$Na_2S \cdot NiS$、$Na_2S \cdot Cu_2S$等，从而不利于硫化物熔离富集成矿。一般说来，镁铁岩和超镁铁岩中含Ca、Al、Si高而含碱金属低可作有利成矿的标志。

（3）利用岩体中含矿元素Ni、Cu、Co、Fe及挥发性组分硫的多少评价岩体含矿性。例如A.B.保尔费罗夫(Поаферов 1979）对大量硫化铜镍矿床岩体的研究指出：当未蚀变成微蚀变的基性-超基性岩中含Ni、Cu（Co）、S和H_2O^+高时则有利于成矿；加拿大地盾和魁北克省东部的61个岩体中含硫化铜镍矿床的研究，也发现含硫化铜-镍矿床的岩体比不含矿岩体在硫化铜、镍、钴含量上较明显的增高。

表8-14　加拿大地盾超基性岩体内S、Cu、Ni、Co的平均含量（ppm）

岩石 \ 元素	样品数	S	Cu	Ni	Co
无矿超基性岩	616	590	25.9	579	43.9
“小矿”超基性岩 矿量<100吨	91	1770	52.2	842	48.5
“大矿”超基性岩 矿量>100吨	372	5820	439	1845	83.7

（4）利用某些岩石化学参数来对比相同岩石的含矿性。有些人用查氏数字特征b、m'、n和a/c值来进行比较（表8-15），发现含镍和不含镍岩体的数字特征有明显区别，含镍岩体岩石的b值和m'值较高，n值和a/c值较低，而不含镍岩体的岩石则有相反的趋势。必须指出，在用数字特征进行含镍性评价时，必须全面考虑四个参数的变化，而不是其中的某一个，否则会得到错误的结论。

表8-15　含镍和不含镍岩体岩石化学数字特征对比表

		地　　区	分析数	b	m′	n	a／c
超镁铁岩	古铜辉岩	（代里）		48.8	83.9	87.5	1.0
		科拉半岛索普查、芒察	15	50.5	80.9	68.1	0.84
	异剥岩	（代里）		49.1	40.4	72.2	0.78
		苏联贝辰加	3	48.6	45.9	45.7	0.41
	斜辉橄榄岩	（代里）		63.2	88.6	83.3	2.0
		科拉半岛索普查、芒察	18	54.7	80.0	72.5	0.61
	异剥橄榄岩	（代里）		50.4	67.1	75.2	1.47
		苏联贝辰加	6	57.7	72.0	64.2	0.50
		（近贝加尔）多威连斯克	4	55.6	81.5	61.0	0.21
	橄榄岩	（代里）		56.6	74.4	70.5	0.4
		沃罗涅什地块东南不含镍岩体	14	50.0	69.9	79.0	0.7
		沃罗涅什地块东南含镍岩体	20	58.4	75.8	60.0	0.34
含橄榄石镁铁岩	橄榄辉长岩	（代里）		29.0	51.4	79.4	0.67
	橄榄辉长-粗玄岩	诺里尔斯克含镍岩体	74	34.0	53.9	75.2	0.41
		诺里尔斯克不具工业矿化岩体	38	35.4	47.7	84.6	0.57
		诺里尔斯克无矿化岩体	37	30.1	39.3	83.5	0.97
	橄榄辉长岩	（近贝加尔）多威连斯克含镍岩体	3	42.3	70.0	89.6	0.33
		（近贝加尔）多威连斯克不含镍岩体	2	32.0	60.4	95.8	0.34

续表8-15

		地区	分析数	b	m′	n	a/c
镁铁岩	苏长岩	（代里）		27.7	51.3	82.4	0.87
		科拉半岛芒察、洛符恩	22	36.0	67.7	81.8	0.63
		挪威镍矿床	7	30.1	64.8	81.8	0.5
	石英苏长岩	（代里）		18.5	39.6	75.0	1.4
		挪威镍矿	3	27.9	63.3	74.7	1.0
		加拿大萨德伯里		18.2	50.7	72.0	0.90
	辉长岩	（代里）		27.0	51.3	82.4	0.82
		多威连斯杂岩含镍岩体	2	37.5	68.8	88.8	0.35
		多威连斯杂岩不含镍岩体	2	32.5	43.9	93.3	0.50
		贝辰加	3	34.3	34.5	47.6	1.04
		沃罗涅什地块含镍岩体	69	27.7	56.5	74.5	1.03
		沃罗涅什地块不含镍岩体	23	21.6	46.3	70.3	1.65
含镍岩体岩石化学参数异常频率			249	90%	85%	10%	94%

据保尔费罗夫（1979）

以下以苏联诺里尔斯克含镍岩体说明之。诺里尔斯克含镍岩体为三迭纪辉长岩，当其侵位时穿过了石膏层并从中获得大量硫，为其中的镍的富集创造了有利的条件（其中δS^{34}‰值为+7—+17可资证明）。Ⅰ号岩体辉长岩为橄榄辉长-粗玄岩，$m'=49.9$（七个分析值）即低于“标准值”51.3，但其它三个参数都是异常的：$f=35.6$，$a/c=0.42$，$n=77.5$，基本上

反映了岩体的含矿性。此外该区的“下部-I号”岩体，b=33.6，a/c=0.59（七个分析值平均）虽均属异常值，但m'=50.0，n=83.9又表明岩体的含矿性差，这种情况恰与该岩体同时含有非工业矿化部分是一致的。

冯钟燕等收集并计算了我国某些镁铁-超镁铁岩体的岩石化学特征数字，发现在含矿岩体和不含矿岩体间有明显差别。如401矿区一号岩体橄榄岩的b值和m和n均无异常。云南某岩体的橄榄岩因遭受强烈蚀变。因此b和m'值均有偏低，小松山岩体的辉长岩有无工业价值的铜镍矿化，在与之伴生的橄榄岩岩石化学特征上有所反映。

八、其它评价岩体含矿性的方法

在评价岩体含矿性中除以上介绍的七种类型方法外，近年

表8-16　我国含镍和不含镍超镁铁岩体岩石化学参数对比

岩石	实例	分析数	b	m′	n	a/c
二辉橄榄岩	（代里）		57.4	88.6	83.3	0.7
	西北某含镍岩体	25	58.7	79.5	72.5	0.8
	山东济南华山岩体（不含镍）	1	45.1	55.6	95.2	0.6
橄榄岩	（诺科尔兹）	/	54.7	80.3	78.3	0.85
	西北某含镍岩体	18	62.3	82.6	75.0	0.5
	401矿区一号岩体（含镍）	9	58.0	80.8	77.6	0.53
	云南某含镍岩体	11	50.0	74.5	66.7	0.11
	宁夏小松山岩体	6	59.9	68.6	100	0.28
	401矿区二号岩体（不含镍）	8	54.0	79.7	80.0	0.67
	云南景谷岩体（不含镍）	5	53.8	72.9	100	0.32

据冯钟燕等（1975）

来又发展了一些新的方法如数学地质法，利用岩体中副矿物的种类和数量的方法，元素含量的概率分布法、岩石的磁性指数法等，限于篇幅不能一一予以介绍。总之，岩体含矿性的研究现在已从纯经验统计阶段逐步向应用理论指导，不断改进评价方法和指标的阶段过渡；在实践上也不断从单元素向多元素组合，由单一指标向多一指标发展。今后随着对矿产资源需求量的不断增长，找矿难度的进一步增大，预期今后对于岩体含矿性评价的研究将愈趋深入和多样化，也愈要求地球化学理论的指导。

评价岩体含矿性对成矿预测和指导找矿工作具有很大的理论和实际意义，并已取得丰硕成果。但必须指出岩体能否成矿及其规律性，以及所成矿体的大小等受一系列因素的控制。不仅要求成矿元素具有高的丰度，也和控制成矿元素分配的地球化学环境和构造因素等有关，仅当岩体富含成矿元素比较集中地分配于矿石矿物中才能形成巨大的矿体；此外，测定侵入体丰度时，因侵入体不同位置微量元素丰度值有很大的变化，例如花岗岩岩体顶板附近一般含微量元素较高，深部含量则迅速降低，副矿物微量元素的含量变化也有相似的特点，这显然和稀有元素运移的性质有关；元素比值也随所取矿物不同呈现一定范围的变化，例如苏联科拉半岛碱性超基性杂岩体中 Zr-Hf、Nb-Ta、Y-Ce族稀土比值随载体矿物不同可以相差数倍甚至十倍以上。因此在评价岩体含矿性时，必须充分估计其复杂性和某些规律的地区性特点，具体情况作具体分析，慎重应用。

第四节　探索矿床新类型

世界各国金属矿产资源的消费量随科学技术和工农业生产发展的需要，正在迅速增长中。据不完全的统计，周期表上所

列的各种金属几乎均已被使用，矿物原料开采量如和1924年相比，则汞、铝土矿和铂族元素增长最快，已达到314—41倍，铬、铀、镍、钨、锑等金属开采量增长17-10倍，锰、锌、铜、铁等金属也增长9.1—3.5倍，增长量最慢的金属如铅、金、汞、锡等也有一倍左右的增长。我国由于社会主义四个现代化的需要，消耗金属矿产资源的增长量应更高于世界平均水平，地质作为国民计划的先行，就要求地质工作者不断扩大矿产资源的储量以满足“四化”建设持续增长的需要。

金属矿产资源消费的另一特点为要求矿石含金属量的降低。二十世纪以来，由于采矿、选矿、冶炼等技术的提高，伴生金属综合利用的逐步发展，工艺成本的普遍降低等原因，对矿石中金属含量的要求也不断降低。

F·W·普罗科（Prokop 1975）研究了百年来世界数百个铜矿和镍矿石的品位变化趋势后指出：本世纪末斑岩铜矿的品位可降至0.2—0.15%，非斑岩铜矿的品位可降低至0.6—0.5%。

一百年前铜矿石要求含铜一般在3%左右，现在仅要求0.5%左右就可以作为铜矿石。当含有伴生有益金属时，尤其是较高的金、银含量时，品位仍可降低。据R·鲍温（Bowen 1977）估计，品位要求降低的趋势将延续到2050年仍然有效。因而今后对金属矿产资源找矿也提出了新的要求：储量大、品位低、易于开采和选、冶的矿床新类型，事实证明新矿床类型的发现也确实达到了扩大储量，满足人类生产和生活需要的要求。因此，H·П·拉维多夫认为“整个经济发展史就是查明和开发新类型矿床的历史”。例如含铜量可低至0.4%左右的铜矿新类型——斑岩铜矿的利用，对世界铜矿的储量有了很大的增长，号称“铜矿之王”的智利，探明铜储量约为一亿五千万

吨（铜金属），属世界之首。全部储量几乎集中在十一个巨型斑岩铜矿中，如乌基卡马塔铜矿累积储量达五千余万吨铜，平均品位0.99—1.38%；坎尔·特尼恩特铜矿探明矿石量达30亿吨，平均含铜0.9—1.10%。秘鲁、美国、加拿大等国的铜储量也多集中在斑岩铜矿型矿床中。

因为很多斑岩型矿床符合储量大，品位低、易采、易选冶的要求，因此斑岩型矿床是扩大矿物原料基地的重要来源。预期除Cu和Mo以外，W、Sn、U、Au、Ag、Pb等金属的斑岩型矿床均将成为重要的矿床工业类型，如W、Sn的斑岩型矿床常为大型或巨大型，并且矿石中贫中有富，易采、易选，并可综合利用，其中某些金属的斑岩型矿床在我国已有发现，现以锡的斑岩型矿床为例说明之。

斑岩型锡矿床于1975年首先在北美玻利维亚发现并受到重视，继之我国广东银岩斑岩锡矿床也被发现，含锡斑岩为花岗和石英斑岩组成的复合岩体，含SnO_2 0.02%、WO_3 0.01%。斑岩体在化学成分上有高硅、富碱、$K_2O>Na_2O$、贫R^{2+}（$FeO+MnO+MgO+CaO=2.51$）、富卤素元素的特征。类似斑岩型锡矿床在我国西南地区也有发现，前景是广阔的。

世界钨矿资源和铜也相类似。早期以石英脉型黑钨矿（较少为石英脉型白钨矿）占统治地位，以后矽卡岩型白钨矿渐取而代之跃居储量之首；近年来以产于前寒武纪和早古生代地层中的层控型钨矿已被确认为具有发展远景的新矿床类型，其含矿层的特点为“钨的地球化学背景值偏高，硅化作用和石墨化作用强，有基性变质火山岩的顺层岩体存在”。由于钨的新矿床类型的发现和利用，至1984年钨储量增长到328万吨（克劳森1985），较1976年182万吨增长约一倍。此外，卡林型金矿新类型的发现和利用，使美国金矿的储量和产量都有很大的增

长。大洋底部蕴藏有丰富的铁锰结核，一般估计到2000年，在经济开采和利用技术上有所突破，则除铁和锰外，钴、镍、铜等金属储量将呈数量级的增长等等。

成矿元素赋存状态从结晶的矿物状态改变为其它状态，如胶体吸附或溶液状态时，当其丰度显著增高，并可能以简易的工艺流程，用较低的成本提取其中所含金属时，是矿床新类型的另一发展方向。如胶体吸附型稀土和铀矿床在我国华南已均有实例，当铀酰或稀土元素大量吸附于粘土矿物表面，分别用15%HCl溶液浸泡或混有微量盐酸的食盐溶液浸泡，就可能使其中的铀或稀土大量转入溶液，供进一步提取金属的用途。粘土矿物作为一种胶体具有吸附较多的高价金属离子，如稀土、钼、钒、钴、镍和锡，或大半径金属离子如铀（呈铀酰）、铅、钡等的能力，因此当觅得价廉、消耗能量少并且有效的溶剂时，离子吸附型矿床也可能不再限于已发现的两种，而有广阔的前景。

由于赋存状态的原因使某些锡富集体在加工工艺上尚有困难，加工效率较低，例如在某些硫化物中常含有相当量的锡：

磁黄铁矿含锡可达0.15%，

闪锌矿含锡可达0.55%以上，

黄铜矿含锡有时达到0.32%，

毒砂含锡达0.25%，

方铅矿含锡可达0.15%，

硫锑铅矿含锡达0.17%，

黝铜矿因和黝锡矿在晶体构造上的相似性，二者同属四方晶系，结晶构造均与闪锌矿类似，故锡可达2.7%。

含锡磁铁矿矽卡岩也因工艺处理效率低，现一般不能作锡

的工业矿床使用，因而以下锡矿床可列入有发展前景的新的锡原料工业类型：

1．锡呈硫化物及含硫盐化合物（黝锡矿、硫铅锡矿$PbSnS_2$、硫铜锡矿Cu_2SnS_4、辉锑铅锡矿$Pb_6Sn_2Sb_2S_{14}$等）及其在氧化带中的蚀变产物，当研制出高效率利用工艺后可能具有重要的工业意义。如玻利维亚（奥鲁罗-波托西锡矿床）和日本（生野-明延锡矿床）已经在工业上利用。

2．锡赋存于矽卡岩矿石组合的不同矿物中的锡矿床：如锡榴石（又名马来亚石$CaSnSiO_5$）、硅钡锡石（$BaCa$）（$SnTi$）Si_3O_9，硅钙锡石$CaSn[Si_3O_9]\cdot 2H_2O$、羟硅锡石$Sn_5[SiO_4]_3[OH]_8$等锡矿物，或含锡较高的脉石矿物，如钙铁榴石含锡可达4.5%（人工合成）等形成大量堆积时，现已有加工这类矿石的火法冶金，但耗能偏高，经济利用尚有困难。

3．锡在资而储量大的网脉型矿床中通常呈锡石出现的锡矿床。

4．在含锡磁铁矿-矽卡岩中和磁铁矿共生的锡矿床，锡在磁铁矿中可能部分呈显微包体或超显微包体锡石存在，但也有部分可能呈类质同像状态存在。不同状态在工艺处理的难易程度和经济利用均有较大的差别。

当前世界各国都重视矿床新类型的探索以开拓非传统性的矿物原料来源，如1981年6月在捷克斯洛伐克的卡洛维发利曾召开这方面的国际讨论会，V·萨特兰将矿物原料的非传统来源包括：

（1）陆地上自然金属的自然来源，和由人类活动造成的某些矿物原料的来源（如矿石废石堆、选矿厂的尾矿、工厂的废渣废水）；

(2) 海洋中的（大陆架、深水盆地）矿产；

(3) 地球以外的矿产（如月球陨石等）。

有人将大洋铁锰结核、深水盆地的含金属卤水、洋脊上的块状硫化物等均包括在内。

前已指出，金属矿床的形成归根结蒂就是某种(或数种)金属在地质体中大量富集的结果，而研究金属元素富集成矿和元素在地质体内的赋存状态、共生等规律性就属于地球化学的范畴。第二章探讨元素呈不同富集程度丰度的分布中已指出不同丰度元素的概率分布曲线——单峰式、双峰式或多峰式分布，并随品位增高程度不同，储量也以不等程度减少。总之，成矿条件要求愈苛，储量也愈少，故随矿石品位的降低，伴生组分，综合利用的进一步发展，在金属矿床地球化学理论指导和科学技术发展的条件下，必将不断发现新的矿床类型，其中也包括易于处理的赋存状态新类型，并可能指出新类型的赋存地质条件，以指导潜在资源的找矿工作。

海洋蕴藏着大量的金属和非金属矿产资源，这些资源有的在海水中以溶解的形式出现，如Br、Mg、Au等，有些堆积在大陆架如各种砂矿、磷块岩。现在海底的铁锰结核受到极大的重视。铁锰结核的研究始于1872—1876年，“挑战者号”进行第一次海洋调查时首先采集到海底铁锰结核的样品，至今一百余年来，仅有约3%的海底经过了细致的研究。铁锰结核主要分布在太平洋6°N—20°N、110°W—120°W之间，宽约200公里、长约1500公里范围内，以克拉里昂-克里泼顿破碎带含金属最富，并随偏离赤道愈远，铁锰结核中有价值金属含量愈降低，结核常位于3500—6000公尺的深海下，其主要特性见表8-17。此外，南太平洋、大西洋和印度洋可能也有分布，但组成有所不同。

表8-17 海底铁锰结核主要特性

性质	特点描述
外形	最常为球粒状、椭圆状，也呈圆盘状或板状，其大小如豌豆至马铃薯不等，有时也堆积呈葡萄串外形
表面结构	常由紧密堆积的半圆形的乳房状物组成，从而使结核表面具有粗糙的疙瘩外形
核心的特征	可以是任意固体的形状，例如鲨石块或鲨鱼齿状，核心的形状常支配结核表面的形状
铁、锰氧化物壳的特性	结核大小约从0.5—10厘米直径，氧化物壳的厚度从与纸薄层到约5厘米厚度
矿物组成	常由自生矿物混合物组成，如锰可呈钙锰矿，水钠锰矿，δ-MnO_2等矿物，铁呈各种铁的氧化物粘土矿物有蒙脱石、钙十字沸石等，和以石英及长石为主的各种碎屑矿物
化学组成	夏威夷群岛东南的铁锰结核平均含 25—30% Mn 6% Fe 1.5% Ni 1.3% Cu 0.25% Co 含水高，空气干燥后仍含水达20—30%
湿密度	1.4—1.5克/立方厘米
孔隙度	50—60%

铁锰结核的生长速度，据B·芬尼等（Finney 1984）对东北部太平洋的研究，认为位于一千四百万年洋底下的结核生长速度十分缓慢，估计每百万年仅生长7毫米。一般粒径为0.5—10厘米，个别达10厘米以上。M·斯卡温金（Scavenging 1984）研究了十三种元素对铁锰结核的吸附作用，在海水pH=7.82时，其吸附能力大小顺序为：

Pb>Fe>Sn≥Co=Mn>Cu>Be>Sc≥Zn>Ni>Cd≥Ba>Cs。

铁锰结核中蕴藏有大量的Fe、Mn、Ni、Co、Cu等金属，估计资源量可达百亿吨，已远远超过大陆已探明Ni、Co、Cu三种金属储量的总和（表8-18），因此是一种非常有远景的矿产资源，世界上一些工业先进的国家对此资源十分重视，纷纷开展资源的调查评价工作，并已研究了一些实验性开采设施，预计铁锰结核在二十一世纪初将正式开采利用。我国于1986年也在太平洋开始进行铁锰结核的调查研究工作。

表8-18　太平洋铁锰结核中钴、镍、铜估计储量

金属	含量 %		储量	世界	地壳中已知
	变化范围	平均含量	（十亿吨）	顺序	储量
Co	2.5—0.02	0.33	10	4	1.14×10^6
Ni	2—0.2	0.63	20	3	68×10^6
Cu	1.6—0.03	0.35	10	2	200×10^6

据鲍温（1977）

近十余年来红海中几个海渊中的多金属软泥也开展了许多研究工作，虽然对多金属软泥的成因尚有分歧意见，如有的学者认为金属被高级变质形成的热卤水搬运，也有的认为是岩浆期后热液、变质热液或地下水对围岩淋滤作用的结果，但在软泥中蕴藏着大量可资利用的（或将来可以利用的）多种金属则无疑义。此外对现代大陆上许多地区的热卤水的研究也很有意义。例如苏联切列谦地区在晚第三纪沙-泥质沉积物中发现了十二个蓄水层，并从热卤水中提取碘和溴（称碘-溴矿床），卤水中含碘20.9—30.5毫克/升，含溴473.8—649.3毫克/升，此外还含有相当量的Ti、Li、Rb、Pb、Zn、Cu、Cd等金属（不同蓄水层含金属的种类和数量均不同，显然和围岩金属量有

关），仅从部分吸水导管和蓄水池中形成的闪锌矿被复物估计，每年可得五十吨锌。美国加利福利亚州萨尔顿海的热卤水含锂达321ppm，过去主要从中提取锂，在热卤水蒸发残余物中，还含锶（2000ppm）、锌（500ppm）、硼（500ppm）、铅（100ppn）、钨（达700ppm）等多种金属。

海水也是一种潜在金属资源。远古以来，我国劳动人民已经知道从海水中提取食盐，从“石油危机”以来，各国纷纷兴建核电站，铀作为核电站原料的需求量迅速增长。据国际经济合作和发展组织的核能机构和国际原子能机构对世界铀需求量的估计，从1976年的1.8万吨／年，到1980年已达四万余吨／年，至1985年增长至约10万吨／年，以后每隔6—7年需求量将再翻一番。因此许多国家均在研究海水提取铀的工艺。海水中含铀平均虽仅3.3微克／升，但为大陆水含铀量的十倍。英国梅奈计划准备每年以海水提U_3O_8一千吨，日本香川县在1975年已装置有日处理40吨海水的提铀实验装置，估计到1990年日本核燃料将有1／3来自海水。此外，以死海中提取锂、溴等元素也均已实现。

第五节　矿床综合评价和矿石综合利用中的研究

我国矿产丰富，并具有多种元素和矿物共生的特点。如我国钨矿资源居世界首位，储量约占全球的40%，主要分布在江西省南部地区，并且分别和锡、铍、铋、铌、钽等一种或数种金属共生，此外伴生有益组分还有Sc、Re、Zr、Li、Pb、Zn等金属元素和萤石等非金属矿物。我国铁矿石视矿床类型不同常分别伴生大量的V、Ti、Co、Cu、TR、Rb、Ta、Ge等有益

组分；矽卡岩铜矿常伴生Au、Ag、Fe、Co、Bi、Mo、Se、Te……；锡矿床常伴生Pb、Zn、As、Sb、Cu、In、Cd、Ge、Nb、Ta、Se、Te……。总之，自然界各种元素和矿物之间在成矿作用中既彼此联系，又互相制约，在一定的地球化学环境下均有一定共生规律，这种规律性是地球化学研究的内容，也是我们进行综合评价和利用的理论基础。即使在一种矿石矿物的内部，如前所述，也常含基本化学式以外的元素，而极鲜见"纯"的矿物，地壳中仅含单一元素的矿床却可能是极稀有的特例。因此为了充分利用矿产资源，降低矿物原料生产成本，扩大矿产远景弥补资源不足及保护环境减少污染等原因，矿石综合利用都具有十分重要的意义。工业和科学技术先进国家对矿床的综合评价和矿石原料的综合利用都十分重视。一种矿物原料的副产品可达数十种，而副产品的产值有时较主要金属的产值高数倍或数十倍，这样既节约矿物原料，也提高了矿床的经济效益。

金属矿床地球化学是研究金属矿床形成过程中元素在空间和时间的运移、元素的分配和赋存状态、元素和矿物的共生和分带的规律性，因而在矿床综合评价和矿石综合利用中，在理论和工作方法上均可发挥指导作用，并可能收到事半功倍的效果。

例如我国西南钒钛磁铁矿矿田，是一种以铁为主，伴生有钛、钒、铬、硫、钴、镍、铜、镓和铂族元素等十余种有益组分的一组特大型共生矿床，但矿石一般含铁仅30%左右，属中贫矿石，钛磁铁矿在矿石中一般呈致密程度不等的浸染状构造；矿石中含有5-11%TiO_2，约0.3%V_2O_5，还有万分之几的钴、镍等元素多呈硫化物包裹体于磁黄铁矿等矿物中，硫化物占矿石总量的1—3%左右，个别达5—18%（如PZH矿床Ⅵ—

I矿带）。本矿田各矿区的主要有益元素见表8—19，并占有很大的储量。对矿田内有益元素能否在工艺流程中有效提取，不仅仅关系到矿产资源的综合利用，创造更大的经济价值的问题，如弃而不用造成的自然环境的严重污染，还将长期危害子孙后代，遗害无穷。探索在技术上可行、经济上合理的综合利用方案，首先要求对矿床的物质组分在空间和时间的分布规律，各种元素的赋存状态等开展系统地矿床地球化学研究工作，以作为矿床综合评价和矿石综合利用的基础。

表8-19　西南某铁矿田不同矿区矿石主要有益元素含量表(%)

矿　区	PZH	BM	TH	HG
铁(TFe)	33.23	27.84	30.34	28.03
V_2O_5	0.28	0.19—0.33	0.28	0.28
TiO_2	11.68	5.4—8.37	11.73	11.74
Cr_2O_3	0.013	0.03	0.018	0.32
Co	0.014—0.023	0.036—0.029	0.015	0.0223
Ni	0.008—0.015	0.014—0.029	0.016	0.0705
Cu	0.025—0.037	0.020—0.042	0.026	0.0308

据《铁矿资源综合利用》(1977)

世界各国的贵金属金、银和铂族元素也有很多是矿石综合利用的副产品。例如美国二十五个金矿山中有十九个有色金属矿山以副产品的形式回收金，而从铜矿回收金已占美国生产量的40%左右。苏联1979年伴生金产量达63吨，其中75%来自铜矿、25%来自铅锌矿……。我国金储量中约有40%以上来自有色金属矿山的伴生金，许多矿山因重视了伴生金的研究和回收

工作，经济效益迅速提高。银依靠综合利用回收的程度更高于金。据苏联《有色金属》的统计，从有色金属矿回收的银占世界银产量的80%，其中主要部分来自铅、锌及铜、锑等硫化矿床，我国有2／3银来自伴生银，其中以铅、锌矿所占比例最大。世界铂族元素资源也有很大比例来自硫化铜-镍矿床，如苏联西伯利亚的诺里尔斯克铜镍矿床中，富矿含铂族元素可达10.6克／吨，浸染矿石含铂族元素2.2克／吨，美国蒙大拿州斯梯尔瓦特铜镍矿床中含铂族元素达十余克／吨，铂族元素总量约7000吨。我国铂族金属也有约90%与硫化铜镍矿床伴生，产量也相仿佛。只有少量赋存在钛磁铁矿，铬铁矿及砂铂矿中。

对许多分散元素来说，综合利用更为关键。本书前数章中早已指出很多稀散金属如Sc、Re、Hf、Ge、In、Tl、Se、Te、……等几乎不具有独立矿床，完全依靠从有关矿产资源综合利用中顺便提取。

现以钪为例说明综合利用几乎是许多稀有分散元素的唯一来源。钪在地壳中的丰度为18ppm，大陆地壳稍低，仅为17ppm，其丰度和钴、镍、铜、锌、铅等常见金属数量级相同，并不太低。有四种钪矿物——钪钇矿、水磷钪矿、硅钪矿和科尔伯克矿。还有一些含钪量较高（含Sc_2O_3达6%或以上）的矿物，如含钪的钽铌盐酸类和含钪的锰钽矿等，但都很少出现，而且不能形成矿床。钪目前最有远景的矿物原料是铝土矿（含20—50ppmSc）、钛矿石（钛铁矿约含30—60ppm）和磷块岩（含1—10ppm）等。以上矿物原料约集中了钪储量的90—99%（据Ⅱ·ф·鲍里申科（1981）估计世界总储量不包括苏联在内约在50—190万吨之间）。现以钛铁矿为例说明钪的富集特点。据研究钛铁矿中钪含量和岩浆岩的基性程度有关，即基性程度增高，钛铁矿中的钪含量也增加，如乌克兰地盾岩体

中辉长岩铁铁矿含钪65—91ppm，平均77ppm，花岗岩铁铁矿仅含钪20—31ppm，平均25.5ppm，相差三倍。

矿床综合评价、矿石综合利用中，一般可开展以下矿床地球化学研究工作：

1．在评价的矿床或矿体内，存在何种伴生有益组分。富集程度如何？何种元素已具有工业利用的价值。

2．查明矿床中各不同矿体、不同矿石类型（也考虑围岩和脉石）各种伴生有益组分分别和何种（主元素）矿物有关。在矿石中呈何种赋存状态？伴生元素和主元素之间及伴生元素相互间在数量上的关系及其规律性。（参见第五章的有关部分）。

3．查明主元素和伴生元素之间在空间（如矿体不同位置）和时间（如不同成矿期，成矿阶段）的相互关系及其规律性。

4．协助查明各元素在选矿和冶炼产品中的分配状况。如在选矿的精矿、中矿、尾矿、金属锭、炉渣、烟尘的分布状况等，为采矿、选矿和冶炼部门提供伴生元素综合利用的有关资料，以不断提高可回收矿物的品种和效果。

5．阐明矿体不同部位，不同阶段、类型和品位的矿石中各种元素分布、分配、分散和富集的特征及其规律性。有利于系统总结具有我国地域性特点的成矿理论，以指导相似矿床的综合找矿、综合评价和综合利用工作。

参 考 文 献

〔1〕中国地质科学院地质矿产所岩石研究室，《含铬铁矿基性岩超基性岩体类型及铬铁矿成矿规律》，地质出版社，1975年。

〔2〕徐国风、邵洁涟，《地质地球化学》1978，№2，P43—45。

〔3〕地球化学研究所《华南花岗岩类的地球化学》，科学出版社，1979年。
〔4〕长江中下游火山岩区铁矿研究组，《国际交流地质学论文集》№3，P170—187，地质出版社。
〔5〕余佳倩，《地质与勘探》1981，№6，P23—25。
〔6〕汪之明等，《第一届勘查地球化学学术讨论会论文选编》1982，P296—304。
〔7〕李志鹄，《国外地质资料》，1983，№1，P1—48。
〔8〕顾鹏，《地球化学》，1983，№2，P170—177。
〔9〕吴之良，《地质与勘探》1983，№7，P21—25。
〔10〕H·T·布兹可娃，《地质科技动态》，1983，№4，P11—14。
〔11〕王韦玉、韦元灼，《地质学报》1985，№1，P12—20。
〔12〕梅勇文，《地质论评》1985，№6，P531—538。
〔13〕顾承启，《地质科技动态》，1985，№6，P18—19。
〔14〕克鲁季等，《地质科技动态》1985，№12，P17—21。
〔15〕罗治爵，《矿床地质》1985，№4，P15—240。
〔16〕Bowen R, and A. Gunatilka., Copper: its geology and economics, Applied Sci. Pub. Ltd. London. 1977。
〔17〕Butt, C. R. M. and R. E. Smith, (eds.) Conceptional models in exploration geochemistry, Elsevier Sci. Pub. co. 1980。
〔18〕Emmerson, S., 《Geochim. Cosmochim. Acta》, 1984, V. 48, P895。
〔19〕Gordiyenko, V. V., 《Intern. Geol. Rev.》1971, V. 13, P134—142。
〔20〕Ivanov, V. V. and Y. N. Spomier, 《Geoch. Intern》1980, V. 17, P148—158。
〔21〕Olade, M. A., 《Econ. Geol》1980, V. 75, P71—82。
〔22〕Prokop, F. W., The future economic significance of large low grade copper and nickel deposits, Monograph

series on mineral deposits, No.13, Gebruder Borntraeger Berlin, Stuttgart, 1975.

[23] Rose, A.W. et al, Geochemistry in meneral exploration, 2nd. ed. Acad. Press, 1979.

[24] Rub M.G. and T.L.Loseva, «Intern.Geol.Rev» 1974, V.16, P.29—40.

[25] Shusterich, K.M., Resource management and the oceans, Westview Press, Boulder Colorado, 1982.

[26] Shanks, W.C., (ed) Cameron volume on unconventional mineral deposits, Soc. Mining Eng. New York, 1983.

[27] Tischendorf, G., «Mining Metall.Proc» 1073, V.82, B, P.9—24.

[28] Williams S. A. and F. P.Casheron, «Mining Mag.» 1977, №.318, P.288—292.

[29] Иванов, В.В., Региональная геохимия и рудообразование.1980, Р.32—48.

[30] Гинзбург, А.И., Минералы-индикаторы оруденения. В Геохимия минералогия. Р.176—182. М., Наука, 1980.

[31] Полферов, Д.В., Геология геохимия и генезис месторождении медно-николевых сульфидных руд. М., Недра, 1979.

[32] Перваго, В.А., Условия формирования и геолого-экономическая оценка промышленных металлов. М., Недра, 1983.

[33] Урванцев, Н.Н., Геохимические критерий поисков медно-никольрых месторождений. М., Недра, 1982.

[34] Щека, С.А., Парагенезисы микроэлементов магнетита. М., Наука, 1980.