第一章 成矿化学总论

坚持，对于勇气，正如轮子对于杠杆，那是支点的永恒更新。

[法]雨果（1802－1885，作家）

科学，唯能正确反映客观事物本质和规律的知识体系方可称谓之。自然科学，则是人类揭示大自然奥秘及规律的总结。

在这个世界上，人类若不向大自然索取物质，是一天也无法维系生命的！化学，是“研究物质的组成、结构、性质和变化规律的科学。”（现代汉语词典）。当然，人类的索取，何以回报？是一个问题的两个答复。

科学没有国界，科学的发展，靠撇开思想禁锢的畅想与实践。在禁锢的氛围中，必不会有创新。

一、开设本课的意义

当人类社会工业化愈益发达，各国经济走向全球化，因而力求全球一体化的大势所趋，对大自然的索取便日益强盛——首先表现在地质矿产的探求上。

（一）树立地质化学成矿的辩证思维

“物质、能量、信息”是构成整个宇宙的三大要素。既各自区别，又相互关联。

地球化学成矿，是一个由量变到质变的过程，有用物质（例

如铜）富集到一定的丰度（浓度），达到当前人类应用的要求，方能被开发利用。

天体，是按一定规律运动和变化的物质世界。物质世界无止境，对物质世界的认识也就永远不会完结。从地球→太阳系→银河系→宇宙的认识，便是一个从局域到宏域到宇域的探索过程。

（二）学习成矿化学研究的基本方法

不掌握研究方法，便难以进行资料处理，不能做进一步的深入分析，其结论只能停留于“猜测”。

任何科学研究，都是从观察入手，然后进行特征描述；但仅停留于描述是无法产生任何科学的，便需要实验数据；不过，大量数据的无序性，只能让人心烦意乱，就必须对数据进行数学处理；然后，对处理结果进行科学分析，予以论证，从而得出结论。

因此，通过多种途径获取原始资料，是化学成矿研究的重要门径。

（三）奠定成矿理论实践的研究基础

高屋建瓴，高层次的研究，必须具备高层次的基础。“成矿地球化学”的研究必将为成岩、成矿，乃至天体演化发挥作用。

科学，就是一系列成功经验的的提炼，上升到事物本质及规律的高度。

[英]培根说：“实践——科学的皇后”。[意]达.芬奇论断：“实践，必须永远建筑在坚实的理论之上。”总之，理论指导实践，通过实践，上升到新的理论，再指导更高层次的实践。

（四）为发现新的矿化类型开拓思路

学习的根本目的是将理论与方法用于实践，达到“人类总得不断地总结经验，有所发现，有所发明，有所创造，有

所前进。停止的论点，悲观的论点，无所作为和骄傲自满的论点，都是错误的”（毛泽东语，1964）的境界。

（五）立足地球探究宇宙

从地球观察并研究宇宙中的其他星球，一至借助飞行器、飞船，到达可能达到的星球取样，是一条重要研究途径。21 世纪初期的水平，人类的取样还仅游走于太阳系（**图** 1-1）。

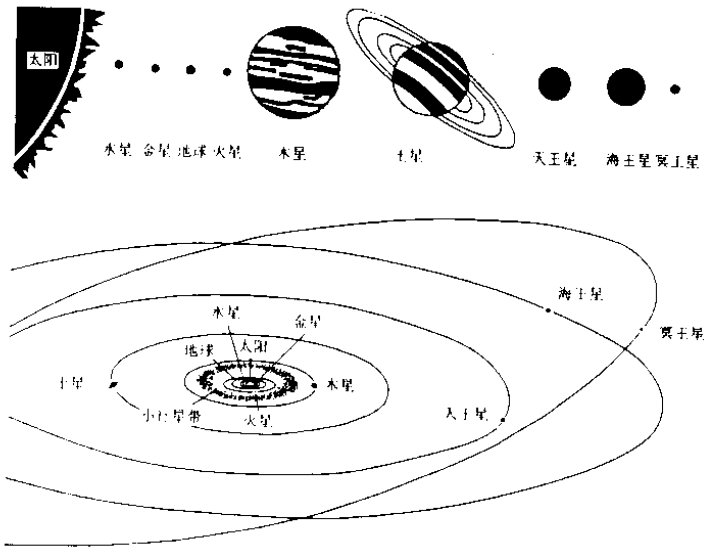


图 1-1　太阳系结构示意图

（引自汪新文等《地球科学概论》，2001. 6）

上图显示个星球大小比例；下图显示分布及运行轨道

2006 年 8 月 24 日国际天文学联合会将冥王星降为矮行星

在诺大的银河系（图 1-2），人类始终相信有“外星人”。《解放日报》报道（2006.7.26），[美]“卡西尼”飞船，路过土星第六颗卫星（土卫 6），雷达波发回图像显示，土卫 6 北极有湖泊，不过不是水 ，而“是液态的甲烷或乙烷等碳氢化合物”。该“湖泊”长、宽各呈几百公里的“黑色图像”。科学家解析，按土星系的温度较低，该显示，不会是水，而是“液态碳氢化合物”的结论。当然，究竟是什么，还必须取到样品，方能定论。

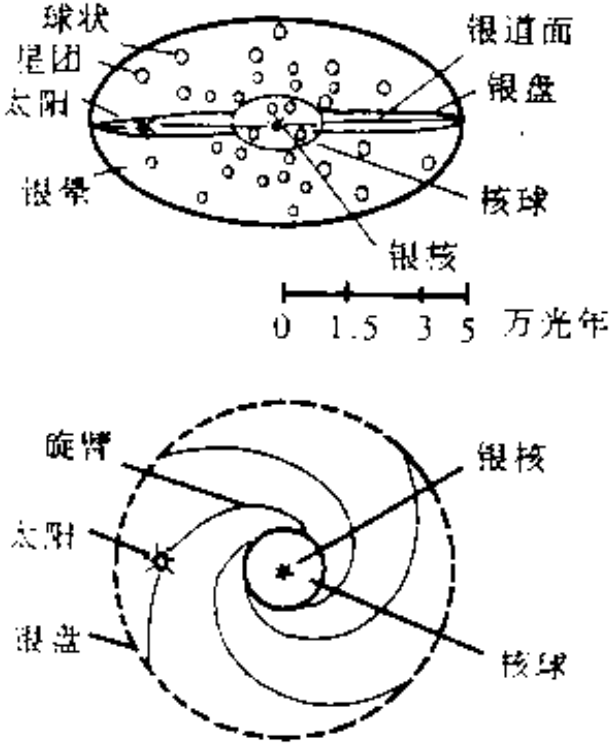


图 1-2　银河系结构示意图

（引自苏宜《天文学新概念》，2002.2）

二、前沿概念

（一）矿床（化）

1. 广义概念（自然矿床）

矿产在自然界中的集中产地。有固、液、气三态，分别例如铁铜矿床、矿泉水矿床、天然气矿床。

由于广义矿物就有固、液、气三态，分别例如橄榄石、自然汞、火山气（H_2S 等）；所构岩石也就有固、液、气三态。

例如橄榄岩体，Cr 含量＞ 克拉克值时，便是富集；但一般使用本地区同类岩石该元素的本底值（某元素的均值）作标准。因此，自然矿床是岩石中某种或某些有用组分相对富集的部分。

自然矿床是久远的，广泛的，潜在的研究与开发的方向。加强自然矿床的研究，具有远大的战略意义。

2. 狭义概念（经济矿床）

在地圈中由地质作用形成的，所含有用物质资源的质和量，在一定经济、技术条件下能被开采利用的地质体。①按物态，有固体矿床、液体矿床、气体矿床；②按物质，有金属矿床、非金属矿床、可燃有机矿床；③按成因，有内生矿床、外生矿床、复生（复成因）矿床。

衡量是否是经济矿床的标准是“边界品位”，是各国根据本国矿产概况、经济情况、技术能力（采矿、选矿、提炼、应用等）而确定的。

现将**岩石－矿床系列逻辑关**系展示于**图 1-3。**

矿床蕴含于一定地质构造背景的“矿田”中。一幅完整的成矿地质简图（论文插图）应包括：A-矿田大地构造位置；B-矿田区域地质背景；C-矿田地质特征（图 1-4）。

矿化：凡是成矿物质相对富集，都称为矿化。包括达到经济

要求的矿床，以及没达经济要求的富集带（矿化带、矿化点）。

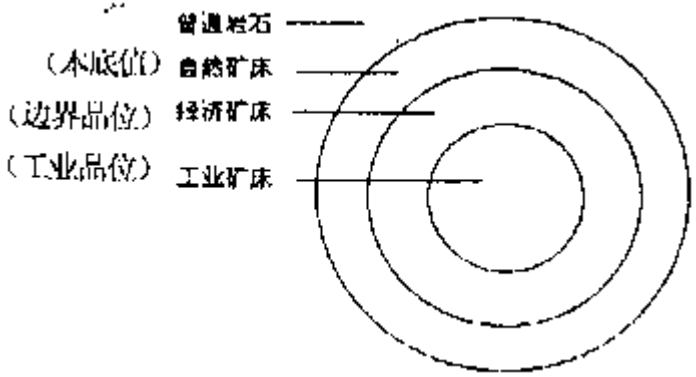


图 1-3　岩石－矿床系列逻辑关系

（据王思源《资源科学概论》，2002）

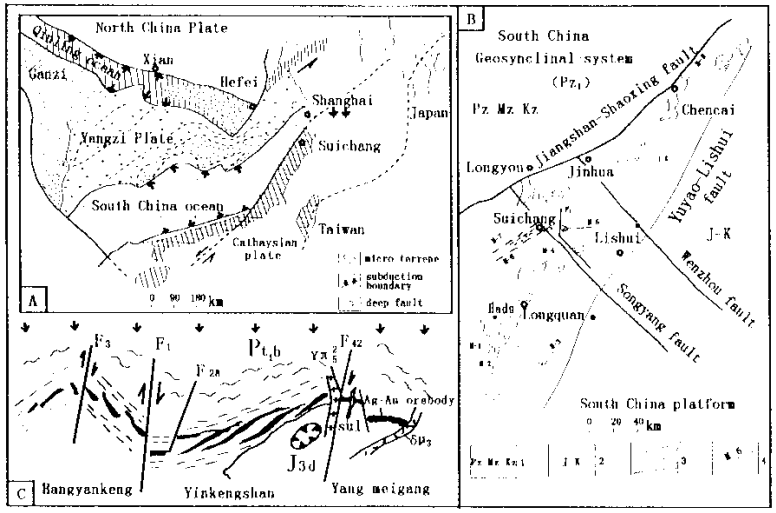


图 1-4　浙江遂昌银－金成矿地质背景

（据王思源等论文，2001）

A-遂昌矿田大地构造位置；B-遂昌矿田区域地质背景；C-遂昌矿田地质特征

（二）地球化学

研究地壳或地质体中的元素迁移和富集，以及在时间、空间上分布规律的学科。

地球化学，通常分为无机地球化学、有机地球化学两大类。

已经发现的 92 种元素 354 种核素，从未停顿其迁移、化合、分解的活动。整个地球，从微观到宏观，每时每刻都在发展与变化着。

无机地球化学：研究自然界无机物质的化学学科。

有机地球化学：研究自然界有机物质的化学学科。研究以“碳链”为主体的大分子的化学作用。

简单的烷烃的“碳链”呈直线型，例如正丁烷分子：

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH3$$

高级烷烃分子的碳链是锯齿型（折线型），缘于 4 价碳的 4 个键各连一个原子或原子团，构成一个四面体，四面体连接，便显示“折线链”（**图 1-5**）。

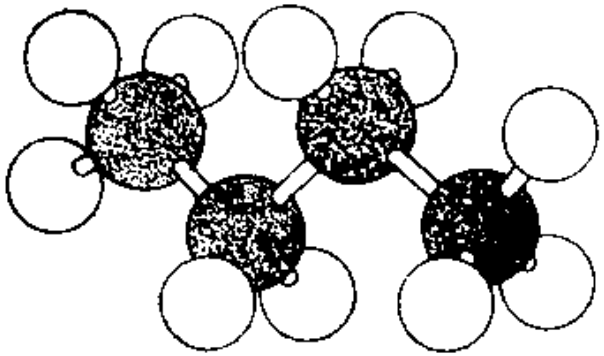


图 1-5　锯齿型的碳链结构图

（三）岩石化学

研究岩石的化学成分、岩石间的成因关系、化学成分与矿物组分间的规律等。

岩石化学，通常分为岩浆岩岩石化学、沉积岩岩石化学、变质岩岩石化学三大类。

岩石圈主要由造岩元素 Si、0、Al、Mg、Ca 等的矿物组成。岩石，便是“岩石化学”研究的主要对象。使用的主要数据资料是常量元素硅酸盐分析——13 项氧化物的含量%。：

SiO_2、TiO_2、Al_2O_3、Fe_2O_3、FeO 、MnO、MgO、CaO、Na_2O、 K_2O、P_2O_5 、H_2O^+（化合）、 H_2O^-（吸附）、CO_2

（四）成矿化学

研究成矿过程中的各种化学因素，及其动力化学行为的科学。它是成矿理论研究的基础，是建立成矿模式的先导。一般可分为：

1．矿床成矿化学

研究矿床本身的化学成分、矿床间的成因关系、化学成分与矿物组分间的规律等。其分析的主要样品是矿石，其次是蚀变围岩。因此也称为“矿床化学”

2．背景成矿化学

研究成矿条件中的化学作用机理。包括有关的岩浆岩及其岩浆作用，沉积岩及其沉积作用，变质岩及其变质作用等等。成矿背景研究，是成矿规律研究的必不可缺少。

3．动力成矿化学

研究生矿、运矿、分矿、成矿的动力作用。包括成矿体系的内动力——温度及压力等；另有作用于成矿体系的外动力，尤其是区域板块的驱动作用（图 1-6）。

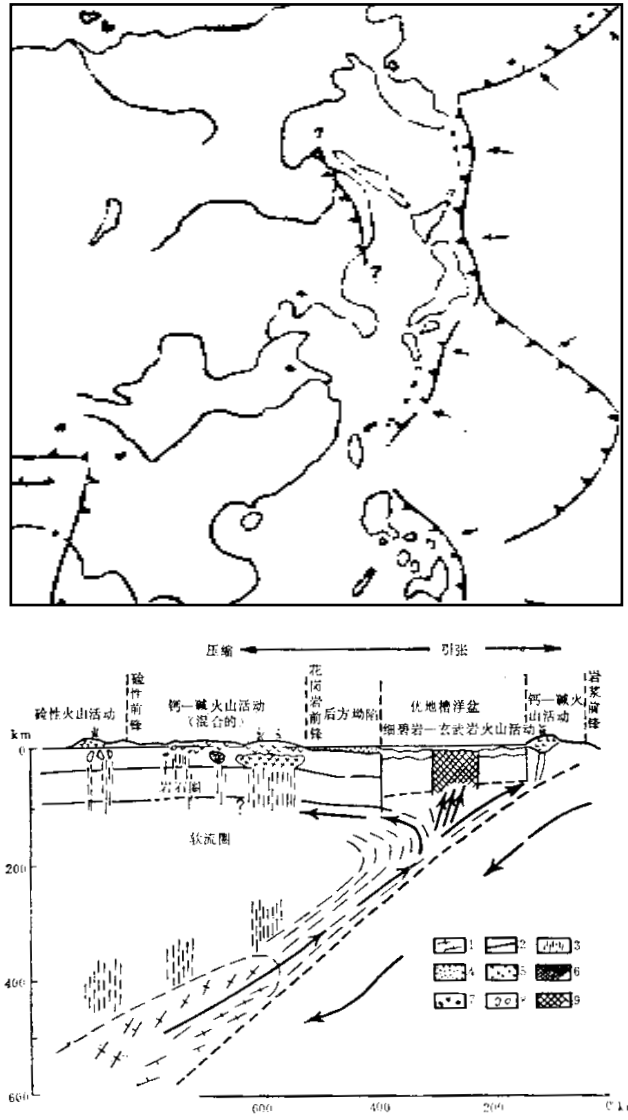


图 1-6　板块俯冲边缘动力－地质作用规律

上图：西太平洋盆-沟-弧-海-陆分布平面图；下图：剖面图（据佐年沙英，1975）

三、成矿化学研究简史

（一）萌芽期

1．因应用而建立矿石概念

原始社会，人类最早应用的矿石，莫过于作为敲打、砍削、弹射用的石具——石英石、燧石岩等的制作品。距今 28000 年山西峙峪人造的石镞便是射猎用的箭。

新石器时代（公元前 10000—4000 年）创造磨制石器：山西怀仁鹅笔口及广东南海石樵山有石器制造厂遗址便是证明。

奴隶社会（前 4000—475）

（1）红铜时代

公元前 4000—3000 年美索不达半亚及埃及首先利用自然铜；公元前 3100 美索不达半亚古碑上记载了金矿开发史。

（2）青铜时代（公元前 3000—1400）：公元前 1800 年美索不达半亚人炼出铜锡合金。

（3）铁器时代（公元前 1400—　）小亚西亚岛上的赫梯王国首先锻造铁器，中国春秋末（前 476 年）前广泛使用。

春秋—战国时（公元前770-221）著《山海经》，分矿产为金（14种）、玉（24）、石（42）、土（9）4大类，产于5个山系。分别用于冶炼、雕刻、凿制、制陶。提出“生于山，生于水，生于谷”。《山海经》是世界上第一部资源调研著作，略后尚有《禹贡》、《管子》、《考工记》。中国对矿产地质的理论贡献，开了国际之先河。

2．因探索而进行成矿研究

公元前 475 年开启的战国时期，中国首先进入封建社会;

1. 冶金：Au、Ag、Cu、Fe、Sn、Pb、Zn、Hg8 大金属。
2. 制瓷：粘土，景德镇。销欧州及南洋。
3. 探宝：上层、贵族要求，加工宝玉石成一大行业。

4. 采药：西汉“本草”药 365 种，南朝 730，唐 850，宋 1558。

5. 能源：煤、石油、火药。前 480 波斯人用石油作火箭攻雅典（古希腊）；前 221 自贡打出世界第一口盐、气、油井（盐、气、油伴生）；巴库公元 1 年亚历山大马其顿斯基点起永恒之火，伊朗 7 世纪前拜大会。

6. .园林：13 世纪《云林石谱》列名种孔雀 9 类庭园岩石。

5.建筑：佛塔、寺庙、宫殿。

7.著作：北宋沈括（1031-1095）著《梦溪笔谈》涉天文、地理、地质、物理、化学、数学、气象、生物、医学、工程技术。宋末元初郑所南（思肖，1241-1318）著《所南文集·答吴山人问远游观地理书》（1340），提出“热、水、气”说。

从而建立了固态矿石的概念，然后才有了液态矿石、气态矿石的认识。分别例如煤炭、石油、天然气。

《矿床学》作为一门学问创立于 1913 年[瑞，美]W. 林各仑。中国骆桢的《矿床学》著作于 1933 年，那是西学东渐时期的结晶。

3．鉴定矿床有用矿物成分

随着，工业发展，20 世纪“地质学”、“矿物学”、“岩石学”、“地球化学”、“矿床学”相继建立，主要基于矿物的自然界分布，各种地质体的概念、分类研究。

（二）初创期

1． 周期律的发现

[俄]门捷列夫（1834－1907）周期律的发现，并由此建立的“元素周期表”是化学史上的 一个**划时代的奇迹**。从此人们对看来杂乱无章的诸多元素，终于理出了一个头绪。

2．地球化学基础理论的奠基

对于“地球化学”，20 世纪 50 年代克拉克（Clarke）、戈尔德施密特（Goldschmide）、费尔斯曼（Ферсман）作出了杰出的

贡献。

3．测试分析技术的飞速发展

20 世纪 50 年代，发明了荧光光谱半定量分析；60 年代等离子光谱分析；70 年代质谱分析；80 年代以来等离子质谱分析法（ICP-MS）得到迅速发展。

4．生物地球化学的建立

1967 年[苏]地质学家维尔纳茨基建立了“生物地球化学”，该学科的发展在探讨生命起源、地质历史、生态平衡、生物成矿、生物找矿等方面发挥愈来愈重要的作用。

微生物在地球表层的普遍存在，标志着这是一个不可忽视的“生物化学”领域。20 世纪 70 年代开始，“生物成矿”研究曾经掀起一个高潮。1990 年 3 月，中国召开“生物成矿研讨会”，在此领域是一个推动。

（三）成熟期

1．同位素成矿时代的确定

成矿时代是成矿研究的首要问题，即所谓“时空观”中的时间观。

继放射元素发现，1903 年 Rutherford 和 Soddy 经验地论证了放射性元素衰变速率遵循指数规律：

$$\mathrm{d}N / \mathrm{d}t \propto N$$

$$\mathrm{d}N / \mathrm{d}t = -\lambda N$$

同位素测年法开始。

（1）根据地质关系推断：这种定年是相对的，或者讲是大致的。例如某花岗岩体侵入最新底层是泥盆系，因而其分异热液形成的石英脉型钨矿床的时代不会早于泥盆纪。沉积矿床则以化石确定的地层时代定年。

（2）辅佐同位素测年：20 世纪 50 年代初年，K-Ar 年龄测

定方法的理论基础建立，迅速应用于矿物、岩石测年。

2．同位素组成的研究应用

1973 年[德]J.霍夫斯《稳定同位素地球化学》的出版，标志着“同位素组成”的理论达到系统化，并迅速开始用于成矿理论的研究。其所以称为“稳定同位素”，是针对“放射同位素”而言的。

不同地质条件、物理化学条件下，同位素组成不同。

用于成矿研究，可以解决成矿物质来源、成矿流体性质、板块构造动力控制机理等一系列重大问题。

3．包裹体研究

矿物结晶过程中，捕虏一部分气水热液，即所谓“矿物流体包裹体”,如若这包裹体并未泄漏,便可以反映其结晶的“初始态”。

（1）确定成矿物质

（2）计算成矿物化条件

（3）测定成矿年龄

1981 年 Shephrd 等首先进行了流体包裹体同位素年龄的 Rb－Sr 法、$^{40}Ar-^{39}Ar$ 法测试研究，至邱华宁等于 1989 年取得了重要的进展，尤其是高精度的 $^{40}Ar-^{39}Ar$ 计时技术，对一件样品能够同时给出 $^{40}Ar-^{39}Ar$ 年龄谱和等时线图解。

4．能源成矿化学研究

（1）煤炭成因研究

煤炭的采掘与取暖，起自久远的古代。人们早已发现其与树木的亲缘关系。但，作为煤的系列及其成因研究，仅是近代的事。

（2）石油成因研究

20 世纪 20 年代[苏]维尔纳茨基院士首先提出自然界碳循环模式，论述了石油的有机组成及有机成因。

20 世纪 40 年代伊始，曾经经历过无机成油说、宇宙成油说、有机成油说的激烈论争。逮至 70 年代，亨特及蒂索的“热降解成油说”的模型建立，方得到一个较公认的基础理论。

（3）天然气成因研究

油成气的理论首先得到突破,这借助于亨特“热降解成油说”。煤成气的研究还是 20 世纪 80 年代以来的事。

（4）地热成因研究

20 世纪 70 年代初期，全球石油危机，勘探开发地热资源兴起。中国地热潜力占全球总量 7.9%，热储温度 150≥℃，为高温地热资源，但以中温、低温者多。主要分布在板块俯冲带，表现为火山、热泉、水热爆炸等。

5．板块构造化学研究

将构造作用与物质关联，板块构造理论立下了重要功勋。

板块理论的奠基，打破了长期统治学术界的“地球固定论”；大洋钻探取样的同位素年龄分析，有规律地说明了现代的陆板块的形态起自于三叠纪末的“岩石圈被打碎”，也就是全球印支运动之后的“破裂时代”。

大西洋扩张 2cm / a。大陆上最古老的岩石 30Ga 余，但海洋中最老的不到 2Ga（侏罗纪以降）。因此，现代大洋板块仅是侏罗纪以来的扩张生长的产物（**图 1-8**）。

1980 年美国板块代表团到西藏考察；同年中国科学院召开西藏高原座谈会，50 多个国家 70 多个代表去西藏一趟。

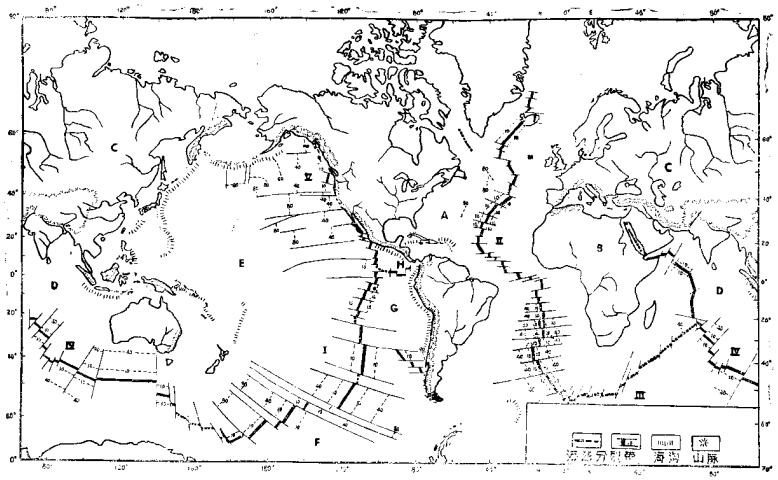


图 1-8　中生代以来逐渐形成的板块构造格局

（据 LePlchon，1968。转引李春昱，1981）

（四）扩展期

1．宇宙结构成因论

（1）爆炸论：[比]勒梅特（1894－1966）神甫。1927 年提出“原始原子模型”。该模型认为“原始原子”体积很小，密度很大，处于不稳定态，由于某种原因而爆炸，碎片向四面八方放射，宇宙形成。

（2）膨胀论：[美]伽莫夫（1904—1968）俄国血统。20 世纪 40 年代提出。认为宇宙起始于高温、高密度的“原始物质”(ylem)，不断辐射质子、中子、电子，随后成“火球”，空间膨胀；随着，温度降低，辐射物质凝结成各种星云。

2．宇宙成矿研究

1957 年[苏]人造卫星环球飞行，标志了人类对宇宙空间的探索开始，加加林代表人类首先看到了地球的整体面貌。

1969 年[美]阿波罗宇宙飞船取回月岩样 380kg，是人类第一

次登上其他星球的直接取样。月岩物质开始研究。

20 世纪 70 年代，人们就开始探讨了宇宙物质在地球上的成矿作用，例如陨石、陨尘的宇宙来客就是一种成矿物质来源。

1975 年 8 月[美]发射海盗 1、海盗 2 号飞船，探测火星生命，至 1980 年 8 月发回 50000 多张火星照片。

20 世纪 80 年代引入地学界的耗散结构理论，是针对着自然界大量的非平衡、不可逆过程。主要研究自组织、自模式现象等。从空间说，这是一个局部与整体的关系；从时间上说，这完全是一个动态的演化。例如，生岩、成矿流体传输过程中的物质－物化－动力学过程。

1989 年欧阳自远《天体化学》出版（科学出版社），标志着“化学”的视野向宇宙拓展。

现在知道，有机质除了存在于地球上生物体中，也存在于宇宙其他某些星球上。1969 年陨落于澳大利亚的默奇逊陨石，仅氨基酸就鉴定出 52 种。

3．人工污染的治理

人类生产活动，严重破坏了自然界的正常循环。20 世纪中叶，科技革命——无线电、电子技术、反应技术一跃而起，对有关资源的需求也便一跃而起 （**图 1-9**）；随之而来的则是 20 世纪后半叶出现的严重环境污染。主要根源于消耗石化能源（煤、油、气），以及人类合成有机物（农药、化肥、洗涤剂等）。

联合国通过的“全球监测纲要”（Munn,1973）,列主要危险的污染金属有 3 种：Pb、Cd、Hg；1980 年又补充了 11 种：Cu、Sn、V、Cr、Mo、Mn、Co、Ni、Sb、As、Se 。

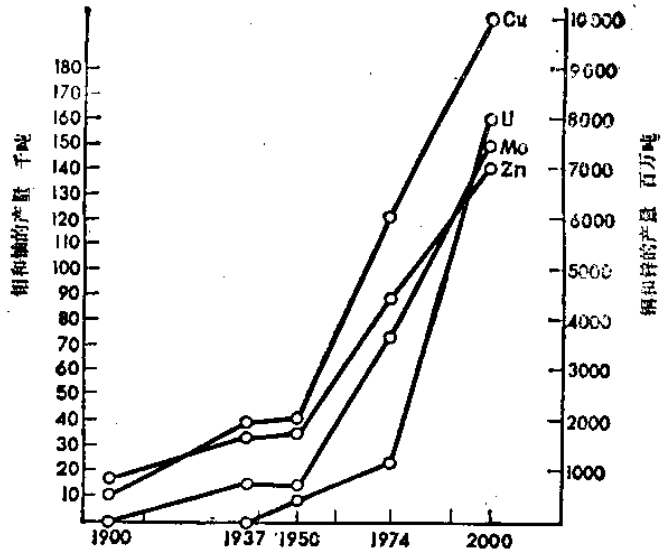


图 1-9　20 世纪金属开采量增长趋势

（引自[苏]B・B・多布罗沃利斯基《微量元素地理学》，1987）

第二章　成矿化学研究途径

有志献身科学的同志们，愿你们在科学探索中，恰当地运用那些行之有效的科学方法，这是打开成功大门的金钥匙。

[法]巴斯德

（1822-1895，生物学家、化学家、微生物学奠基人）

“研究途径”，在科技上称为“技术路线”，包含基本思维方法，研究进程中的分步，各步所应完成的关键内容，取得这些内容的原始资料的技术方法。

一、成矿化学的时空结构观

任何科学研究不能没有“时空观”，即必须研究事物随时间推移的演化规律；以及在各演化阶段的空间分布规律。

（一）耗散结构原理的自然观

1．耗散结构

索森（W. Thoson，1854）和翁萨格（L. Onsager，1931）曾先后研究过“非平衡态热力学”；1955 至 1983 近 30 年的时间的研究，[比]普里高津（I. Prigogine）于 1969 年提出

“耗散结构”。

当体系处于非平衡状态时，体系与外界进行能量、物质、信息的交换，形成一种稳定化了的结构。即在非平衡状态下的自组织现象，称为耗散结构。

推而广之：一个远离平衡态的开放系统，通过与外界环境交换物质和能量，在其外部条件变化达到一定阈值时，则可能从混杂无序状态转变到一种在空间上或时间上的有序结构，称之为耗散结构（dissipative structure）

平衡状态下的有序结构，称平衡结构；耗散状态下的有序结构，称耗散结构。按热力学第二定律，熵增，无序化则增大；熵减，则有序化增大。

$$dS = \frac{\delta Q_R}{T}$$

显示，dS 为熵，表示物质系统状态的一个物理量，反映该状态可能出现的程度；T 为该系统的初始绝对温度；δQ_R 为加给体系的热量。显然，所加热量（δQ_R）越大，熵（dS）就越大。而熵与混乱度（D）成正相关：

$$dS = K \lg D$$

就是说，熵愈大，或者说所加热量越大，系统越混乱。

地质过程，就是耗散结构过程。这过程是脉动性的，但是不可逆的（表 1-1）。

表 1-1　地质年代简表

地质年代			距今年数（万年）	地壳运动	生物群主要特征		考古分期	
代	纪	世			植物	动物		
新生代	第四纪	全新世（Q_4）	1.2	喜马拉雅运动	被子植物繁荣	现代人	青铜器时代 新石器时代 中石器时代	
		晚更新世（Q_3）	15～20			新人	旧石器时代	晚期
		中更新世（Q_2）	60～100			古人		中期
		早更新世（Q_1）	300			猿人（直立人）		早期
	晚第三纪	上新世（N_2）	1 200		被子植物兴起	拉玛古猿		
		中新世（N_1）	2 500			哺乳动物兴盛		
	早第三纪	渐新世（E_3）	4 000					
		始新世（E_2）	5 500					
		古新世（E_1）	6 300					
中生代	白垩纪	（K）	14 000	燕山运动 印支运动	裸子植物兴盛	爬行动物兴盛		
	侏罗纪	（J）	18 000			两栖动物兴盛		
	三叠纪	（T）	23 000					
古生代	二叠纪	（P）	27 000	海西运动				
	石炭纪	（C）	35 000		陆生植物出现	鱼类繁荣		
	泥盆纪	（D）	40 000	加里东运动				
	志留纪	（S）	44 000			无脊椎动物世界		
	奥陶纪	（O）	50 000					
	寒武纪	（E）	60 000	蓟县运动				
晚元古代	震旦纪	（Zz）	85 000					
	青白口纪	（Zq）	110 000					
	蓟县纪	（Zj）	140 000					
	南口纪	（Zn）	170 000			菌类植物世界		
	长城纪	（Zc）	195 000	吕梁运动 五台运动				
早元古代（Pt）			250 000					
太古代（Ar）								

注：本表“距今年龄”为参考值。通常，太古宙二分，即早（古）太古代（31 亿年）、晚（新）太古代（25 亿年）；元古宙三分，即早（古）元古代（18 亿年）、中元古代（10 亿年）、晚（新）元古代（5.7 亿年）。

2．天然物质分布的不均一性

整个宇宙世界，物质的分布是不均一的。所谓“均一”，只不过是局部的一种相对而已。例如某某湖泊的水相对均一；但该湖泊对于其自然环境，则是不均一。

耗散结构定理：

当一个系统内部具备了温度不均匀、压力不均匀、浓度不均匀的初始条件，便处于非平衡态。非稳定态的演化，

除了外界施加的条件外，还取决于体系内部参量分布的不均一性。

这用得着哲学上的一个原理：

“唯物辩证法认为，外因是变化的条件，内因是变化的根据，外因通过内因而起作用。”（毛泽东《矛盾论》，1937.8）

自然事件演化的不可逆性

自然界的一切物质作用，都是不可逆转的，总是从一种平衡向另一种平衡发展。

涨落，是指在耗散结构形成过程中，经过的脉动、颤动和起伏。因此，该过程，便有周期可循。

（二）分形理论原理的普适性

1．分形结构

分形（fractal），指不受外界特定干扰而自由生长的系统（物体或体系）。这种系统称“自组织”。自组织的事物，具有局部相似于整体的性质。注意！是自相似，不是自相同。统分有形态相似（几何相似）、物质相似（化学相似）、结构相似（物理相似）。

例如：太阳系是一个整体。地球的某原子由核及核外电子构成，相似于地球与月球的关系；地-月体系又相似于太阳系。又如：一花岗岩体，虽然可分出中央相、过渡相、边缘相，但各相带中的成分相似。再如云英岩化花岗岩的“脉钨五层楼模式”，由岩体顶部云英岩化带出生的大脉，向上中脉，再上细脉，再线脉，再微脉尖灭，犹如树木分杈。是典型的分形组构。

2．动力分形

旋转运动，是自然界物质的“自然运动”，包括自旋与公转。原子系在旋转，地球系在旋转，太阳系在旋转，银河系在旋转，

整个天体在旋转。

李四光等已证，地球变速旋转导致球体变形。这便是地球物质不均衡运动的根本原因。物质的不均衡运动，导致地壳某部挤压，他部拉张，便导致流体成生、运移与分异。

于是，地球某部挤压，例如板块俯冲挤压，生浆，上移到拉张部位冷却、结晶、分异。再如地壳某部拉张，断块下沉，接受沉积，反之剥蚀。

人类现在看到的地貌及矿化，只不过是动力作用后的结果。其研究是“逆向探索”，追求本原，总结规律，以便作它项研究或实际应用的参考。正如司法破案，先见到的是作案的结果，然后“逆向探索”，取据破案，总结规律，为同类案件的破获提供参考。

于是，整体控制局部，局部反映整体。是为“反映控制论”。就成矿研究说，矿化反映区域背景，区域背景控制成矿。因此，仅研究矿化本身而不研究背景（条件）是难以建立“成矿模式”的。

（三）协同学理论的关联思考

[德]哈根（H. Haken）于 20 世纪 60 年代从事激光研究得到启发，1973 年采用“横跨科学研究法”，提出“协同论”。

协同论（synergetics），意指某系统中，各子系统之间的相互协同作用，是研究系统自身走向一种有序结构规律及其变化的特征。如果一个系统中，诸要素相互离散、摩擦、挚肘，便不能协同，就必定呈无序状态。

任何一门学科都是一个系统，其各个章节间便是“协同关联”。就是说，系统中，各子系统间既独立，又相互关联协作。这为人们对某种系统中各信息的关联思考及关联应用提供理论依据。

（四）信息资料动态结构原理

“信息，是指反映客观世界中各种事物的特征和变化的组合。是一种有用的知识”（高振荣等，1987）。

信息特性具有：事实性——客观存在；滞后性——来源于事物之后；不完全性——一般仅能取得部分内容。

信息资料，反映信息的资料，多以数字、图像显示。因此，信息**资料动态结构原理是**：（1）可识别性。（2）可存储性，凭大脑记忆，更重要借用笔记、计算机、录音机、录像机等。（3）可转换性，可以从一种形态转换成另一种形态，例如语言、文字、图像、图表间的转换等。（4）可传递性 ，也就是传播，利用报纸、杂志、书籍、文件，讲课、谈话、表情、写作，电话、通信，广播、电视、电影等等多种手段。（5）可压缩性，对信息进行整理、归纳、概括，例如综合列表，便是压缩，使之精练、清晰。

二、科学研究的基本观念

（一）基本要求

任何研究，都是从观察开始，观察事物的基本特点，收集有关基本资料。深入思考，提出问题。做到如下基本要点：

五新：新发现、新资料、新方法、新理论、新认识。

五论：物质论、结构论、分形论、相似论、活动论。

五观测：物质、关系、产状、规模、分布。

四表达：口头、图象、书面、演示。

五勤：脑勤、腿勤、眼勤、手勤、笔勤。

创新人才的性格就是不囿于现象的描述，而是穷追不舍，弄清本质（原理），总结规律，上升理论，指导实践。

（二）双向反映定律

由于思想方法决定了分析方法，便会产生不同结论效果。因

此，思想方法是“硬件”，资料处理则是“软件”。

动力－物质－形式，构成了大千世界。在此，本书提出**“多向反映定律”**，述为：

“物质组构”与“动力作用”，是相反相成的两个方面。“物质组构”反映动力的作用方式，以此可去追索动力成因；“动力作用”反映物质组构形式，以此可推断动力作用结果。

例如：太平洋的热带风暴云图是旋卷状，即是水气的物质组构形态，以此可分析热带风暴是旋卷应力场；反之，在旋卷应力场中，必然产生旋卷的物质组构形态。

（三）主因激活多因论

事物皆具有多面性，正如几何多面体，又如。凡事多面看看，而不仅仅是两面观——非此即彼。这便是“一分为多”的思想方法，“一分为二”仅是一个特例，是一种线性思维。

主因激活多因论：

“事物存在”受控于“多种因素”，这多种因素的起作用，必定来自某种主要因素的激活，研究主要因素，实际是追根求源的过程，包括浅层原因、深层原因、本源的不同层次。

例如：一场大规模的岩浆侵入活动，是主要因素。可能激活地层物质、地下水等。其浅层原因是岩浆热作用；深层原因可能是地幔岩浆上升，激活了地壳岩石；本原来自动力源——板块运动。

三、科学研究的数字意义

（一）科技信息化

数据是科技论文必不可缺少的定量依据，缺此，那论文论证便苍白无力。

现在已步入信息时代，数/形变换、数字处理、信息传递，要求科技人员通过多种渠道去取得各种原始数据，然后按一定理论及方法予以处理，予以分析，得出结论。

此外，地球深部的物质及构造难以直接观察，然而，可通过构造控制物质，物质反映构造的辩证关系，通过岩浆取得深源信息。于是，构造研究也走向信息化。

（二）必须弄清地质关系

当然，数字应用，必须弄清地质体间的时、空关系，包括时间演化与空间分析，否则那数据的应用将是混乱而糊涂的。

因此，不能按地质时空关系处理数据，所得结果，不能置信，反而有可能导致“谬种”流传。

因此，“野外地质观察分析”是一件非常艰苦的事。

四、主要测分数据

（一）测分数据的类型

1．测量数据

实地丈量。

2．样品化学分析数据

通常称作硅酸盐分析。包括岩石化学分析、微量元素分析、稀土元素分析。

3．测试数据

电子探针，等离子光谱，质谱分析等。例如各种同位素的测试，需要质谱分析仪。

4．实验数据

具体实验项目，以**表 2-1** 显示。

表 2-1　成矿研究中的主要测试分析项目

样品类型	硅酸盐分析	锶同位素	钕同位素	铅同位素	硫同位素	氧同位素	硅同位素	碳同位素	氢同位素	矿物包裹体	矿物标型性	矿物热电性	矿物发光性	岩石声发性	同位素年龄
原生岩石															
构 造 岩															
蚀 变 岩															
矿　　石															

注：硅酸盐分析，包括岩石化学、微量元素、稀土元素。

（二）测分数据的获取

1．取样

一般包括地表捡块取样(敲露头)、钻孔岩芯取样(按勘探网)。

“取样”是非常关键的一个环节，它涉及到测分数据的可信度。取样，要实地露头观察、描述、测量、记录、照相、素描、选样。按如下时空观：

（1）按时间演化序，例如按岩浆岩期次，便需要弄清各种产状岩体的穿插关系。

（2）按空间分布律，例如自岩体中央相向边缘相；或自浅而深。若要研究矿体物质结构，或构造地球化学控制，则需要横切矿体及围岩做剖面取样。

2．送样

在所取若干样品中，选择有代表性的部分样品送测。就是说，所采样品，并不都供送样用。所送样品必须符合样品要求。

一般说，样品包括全岩样品，矿物样品，矿物包裹体样品；特别情况，采集土样、水样、气样等。采用的方法有化学分析方

法，光谱分析法，质谱分析法，电子探针法等。

质子探针分析（PIXE），用带电粒子轰击待测靶区中的靶点，激发出某原子的特征 X－射线。多元素的特征线，构成了该样品的 X－射线谱线。通过谱线各峰所示的能量与强度，与标准值对比 ，便可以识别元素的种类与含量。对南京栖霞山 Pb-Zn-Ag-Mn 矿床的研究（谢树成，1999），热变沥青的质子探针分析（**图 2-1**）显示，热变沥青中富含 S、V、Cr、Ni、Fe、Mn、Cu、Zn、As 等。

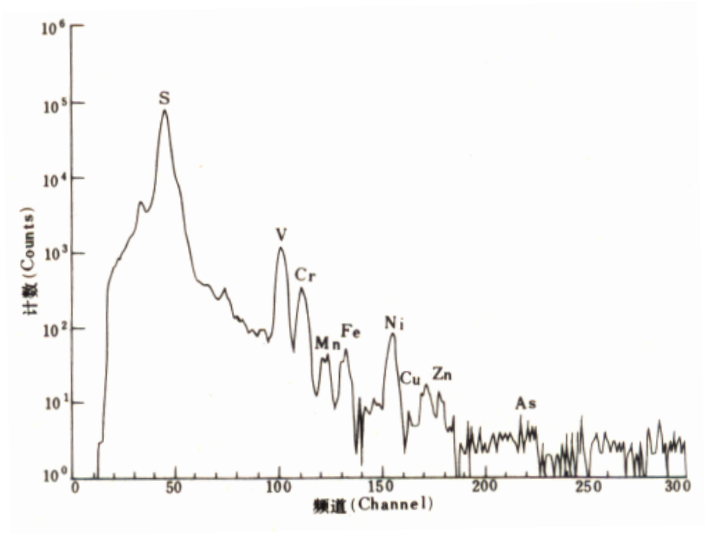


图 2-1　南京栖霞山 Pb-Zn-Ag-Mn 矿床热变沥青的质子探针分析

（据谢树成，1999）

质子探针较电子探针的灵敏度，可高 1－2 个数量级，为固体有机质中的金属元素分析提供了有力工具。

3．收集前人原始数据

可查阅前人的科研报告、学术论文等文献。将个人测分的原始数据，以及引用他人的原始数据，列于同一表格中。然后采用

个人的处理方法，作二次综合开发。所引原始数据，必须注明出处及年代，这涉及到学术道德的大问题。

五、原始数据处理

（一）列表计算

1．将原始数据列表

未经列表的数据，无规律可循；列表后，作横向及纵向对比，便可初步看出一定的规律。

将原始数据列表，是整理与保存原始数据的重要方式（**表 2-2**）。

表 2-2　单项测分的原始数据表格一般形式

序号	样号	样品	样数	样位	特点	测试分析数据
N0.1						
N0.2						

2．对原始数据计算

对原始数据表，进行某些计算，这含义是广泛的。其一，是指对大批量、小批量、少量数据的不同计算处理；其二，是采用概率统计、模拟计算、简单计算的不同； 其三，是计算机、计算器、手算的不同。总之，是不拘一格的。

以此，得到某些图解数值，供图解用；并且，计算某些参数，供与标准值进行比较分析。

（二）参数分析

1．标准参数比较

“标准参数分析”是最简单、最初步的分析方法。“标准参数分析”也称为“标准分析”。**没有标准，就难以分析**。例如为了衡量矿床的规模，各国根据各自的矿产资源情况，划定了大型、中型、小型规模的储量标准。

必须注意，参数分析，必须结合地质条件进行。

2．相对参数比较

“相对参数分析”是指抛开“标准参数”，仅囿于同一研究区，在同一地质体的不同部位，或不同地质体间，作相对参数对比。例如

（三）作图分析

1．图解

利用前人的统计图廓投点，按“**同类相聚原理**”，进行分析，即所谓“聚类分析”。

此外，尚可利用前人实验建立的相图，作成矿物理化学条件的分析。

2．作图

作各种统计图，包括条形图、统计圆分区图、坐标折线图等。

（四）综合分析

1．对处理结果分析

处理结果并不就是结论，需要将“结果”进行参数对比，或现实分析等。以得出初步结论。

2．模拟试验

必要时，可模拟自然条件做成矿过程的实验。但，这一般说是近似的。对构造的控制，可做构造图像模拟。

3．建立成矿化学模式

包括成矿化学机理模型，成矿控制因素化学模型等（图 2-2）。

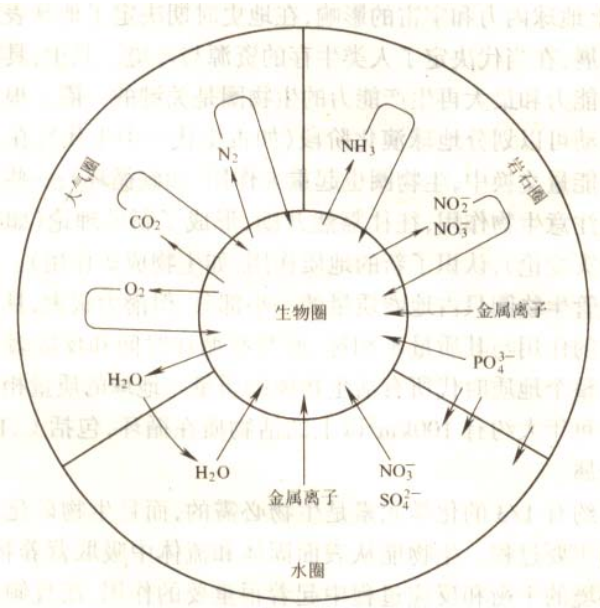


图 2-2　生物圈与大气圈-水圈-岩石圈的物质交换关系

（引自郝瑞霞《锰的微生物地球化学》，2000）

例如，B. B. 多布罗沃利斯建立的成矿地球表部圈层化学模式：

[苏]B. B. 多布罗沃利斯基于 1983 年出版了《География Микроэлементов Глобальное Расеяние》，对地理圈层微量元素首次作较系统归纳。研究了个圈层微量元素的含量、物质交换、循环过程，建立了自调的稳定系统。

气溶胶氟氯溴碘、汞锑砷硒

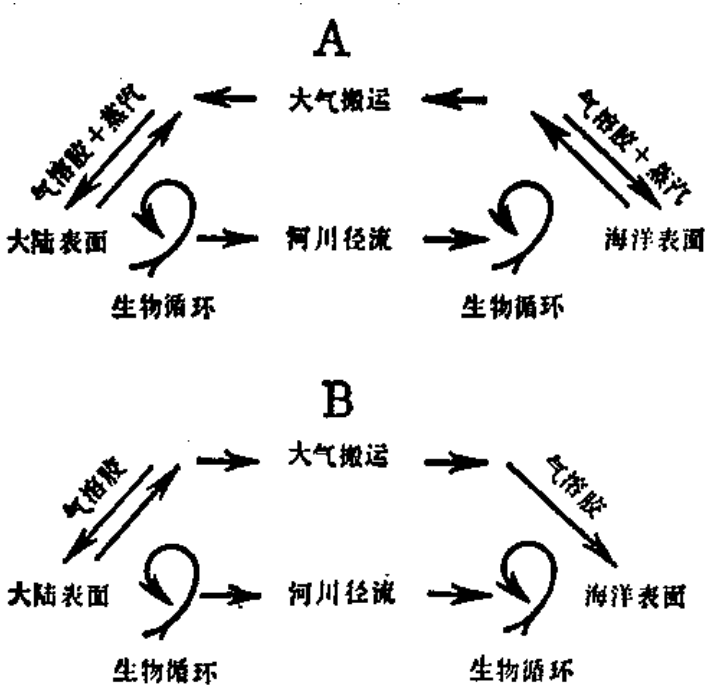


图 2-3　分散元素全球迁移示意图

（据[苏]B. B. 多布罗沃利斯基，1987）

A-水溶态和气态元素；B-结合在矿物细分散悬浮微粒上的元素

B．B．Доброволъский（1983）大胆地推断并建立了“分散元素全球循环模式”（**图 2-3**）。每年海洋蒸发水量 448m^3，大气降水返回海洋 411，约有 10%的水进入陆地。于是会有相当多的海洋气溶胶转移到陆地。据估算，每年被海洋气团搬到大陆的氯离子就有 2.0-2.8Gt，[日] I. Myake 等估算通过蒸发送到大气对流层中的碘有 50 万吨。飞机探查得知（Г．П．Абрамовский 等，1976），离地表 50m 高度，汞的浓度 0.4×10^{-9}～1.0×10^{-9}g/m^3，整个大气圈约含汞 300～350t。

六、重视大地构造背景

任何个体及其作用，都不会脱离一定的背景，“背景”就是存在的条件，发生作用的场所。成矿化学的研究不能脱离**大地构造背景**（图 2-4）。

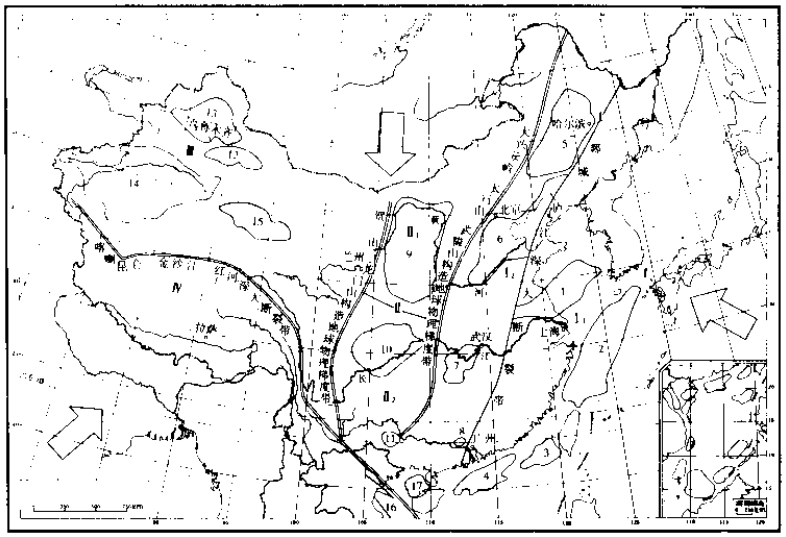


图 2-4　中一新生代中国大陆板块含油气构造分区及地球动力学环境

Ⅰ-东部裂谷构造活动区，Ⅰ1-近海裂谷盆地带、Ⅰ2-华夏裂谷盆地带；Ⅱ-中部克拉通构造恩定区，Ⅱ1-北部稳定区、Ⅱ2-南部次稳定区；Ⅲ-西北部构造返转次稳定区；Ⅳ-青藏碰撞挤压构造活动区。1-苏北-南黄海盆地；2-东海盆地；3-台西南盆地；4-珠江口盆地；5-松辽盆地；6-渤海湾盆地；7-江汉盆地；8-三水盆地；9-鄂尔多斯盆地；10-四川盆地；11-百色盆地；12-吐-哈盆地；13-准噶尔盆地；14-塔里木盆地；15-柴达木盆地；16-莺歌海盆地；17-北部湾盆地

第三章 常量元素成矿化学

打开一切科学的钥匙都毫无疑义的是问号，
我们大部分的伟大发现都应当归功于“如何”，
而生活的智慧大概就在于逢事都问个为什么？
——[法]巴尔扎克（1799-1850，作家）

“多数”必然构成事物的主体，也就决定了事物的整体特点。常量元素也称大量元素、主量元素，它们含量的相对多寡，比例的多少，确定了岩浆岩的大类划分。

一、常量元素涵义与原理

（一）基本概念

1．岩石圈中主要造岩元素

构成岩石圈的主要造岩元素，即常量元素，计 12 种：

O、Si、Ti、Al、Fe、Mn、Mg、Ca、Na、K、H、P ，占岩石圈总质量的 99%。

2．常量元素计量

取样做化学分析（称硅酸盐分析），以常量元素氧化物计量：

SiO_2、TiO_2、Al_2O_3、Fe_2O_3、FeO 、MnO、MgO、CaO、Na_2O、 K_2O、P_2O_5 、H_2O^+（化合）、 H_2O^-（吸附）、CO_2 、ZrO_2、Cr_2O_3

供研究应用。

（二）基本原理

地球初始，作为热团物质的自旋，发生自旋重力分异。重的造矿元素下沉，最重的（Au、Ee、Ni 等），戏称地核；较重的，形成地幔；轻的造岩元素上浮，固结成地壳；造气元素则上升，形成气圈。

其后，由于宇宙动力作用，导致岩石圈的破裂，板块构造运动开始，地幔岩浆上升。因此，研究的基本过程归结为：

构造运动 → 岩浆上侵 → 冷却为岩浆岩 → 取样分析

↑ ↓

构造环境 / 源区类型 / 演化历史 ← 活动条件 / 作用机理 / 矿化作用 ← 化学类型 / 成因类型 / 变质原岩

二、常量元素协同研究系列

（一）常用图解值

1．氧化物分子数计算

用样品某氧化物质量%除以该氧化物分子量，即得分子数。

$$\text{氧化物理论分子数} = \frac{\text{氧化物质量\%}}{\text{氧化物分子数}}$$

由于计算得到的理论分子数值太小，不便使用，故实际应用时，将理论值扩大 1000 倍。

2．氧化物原子数计算

$$\text{氧化物理论原子数} = \frac{\text{氧化物质量\%}}{\text{氧化物分子数}} \times \text{氧化物阳离子数}$$

同理，需要将理论值扩大 1000 倍，以供使用。

例如：$Na_2O = 3.10\%$，则

$$\text{理论分子数} = \frac{3．10}{61．99} = 0.050$$

应用分子数 $= 0.050 \times 1000 = 50$

应用原子数 $= 0.050 \times 2 \times 1000 = 100$

3．尼格里参数计算法：

瑞士岩石学家尼格里（P. Niggli）1919 年提出“尼格里参数”，主要用于变质岩图解。

该套参数主要有铝指数（al）、碱指数（alk）、钙指数（c）、铁镁指数（fm），尚有补充参数：硅指数（si）、钾指数（k）、镁指数（m）、氧指数（o）。

首先分别计算下列各氧化物的分子数，并求和（Σ）；然后将各氧化物分子数分别除以和数，再扩大 100 倍，便得各项“尼格里参数”：

$$\Sigma = Al_2O_3 + 2Fe_2O_3 + FeO + MnO + MgO + CaO + Na_2O + K_2O \text{ 分子数}$$

$$Al = \frac{Al_2O_3 \text{ 分子数}}{\Sigma} \times 100$$

$$Alk = \frac{Na_2O + K_2O \text{ 分子数}}{\Sigma} \times 100$$

$$C = \frac{CaO \text{ 分子数}}{\Sigma} \times 100$$

$$Fm = \frac{2Fe_2O_3 + FeO + MnO + MgO \text{ 分子数}}{\Sigma} \times 100$$

$$Si = \frac{SiO_2 + TiO_2 + P_2O_5 \text{ 分子数}}{\Sigma} \times 100$$

$$k = \frac{K_2O \text{ 分子数}}{Na_2O + K_2O \text{ 分子数}} \times 100$$

$$mg = \frac{MgO \text{ 分子数}}{2Fe_2O_3 + FeO + MnO + MgO \text{ 分子数}} \times 100$$

$$o = \frac{2Fe_2O_3 \text{ 分子数}}{2Fe_2O_3 + FeO + MnO + MgO \text{ 分子数}} \times 100$$

（二）岩石化学系列指数

在成矿研究中，常使用如下指数：

1．岩石酸度（Ac）

常将“SiO_2 W_B%酸度标准”（表 3-1）与“原子数比”对比运用。

Aciding = SiO_2 wt%

表 3-1　岩浆岩 SiO_2W_B%酸度标准

岩性	超基性	基性	中性	酸性
SiO_2	＜45	45-53	53-66	＞66

$$Ac = \frac{Si + Na + K}{Fe^{3+} + Fe^{2+} + Mg}\ （原子数比）$$

另，有给出如下公式者，可供参考：

$$S = \frac{SiO_2}{59.5}$$

S＜ 1，为超-基性；= 1，为中性；＞ 1，为酸性。

2．岩石基度（Ba）

Basicity = $Fe_2O_3 + FeO + 1/2$ （MgO + CaO）

3．全碱量（∑ALK）

ALK = $Na_2O + K_2O$ （wt %）

4．碱性系数（alk/al）

$$Factor = \frac{Na_2O + K_2O}{Al_2O_3}\ （分子数比）$$

5．铝饱和度（）

分子数比，也可用原子数比。

（1）过铝质（铝过饱和系列）

$$\frac{Al_2O_3}{CaO + K_2O + Na_2O} > 1$$

（2）偏铝质 （正常系列）

$$\frac{Al_2O_3}{CaO + K_2O + Na_2O} < 1 < \frac{Al_2O_3}{K_2O + Na_2O}$$

（3）亚铝质

$$\frac{Al_2O_3}{K_2O + Na_2O} \approx 1$$

（4）过碱质

$$\frac{Al_2O_3}{K_2O + Na_2O} < 1$$

（5）碱强烈过饱和系列

$$\frac{Al_2O_3 + Fe_2O_3 + FeO}{K_2O + Na_2O} < 1$$

6．钙碱指数（CA）

皮科克（M．A．Peacock，1931）建立。

皮科克指数由（$Na_2O + K_2O$）－SiO_2 及 CaO –SiO_2 两条曲线的交点的 SiO_2 值表示（**图 3-1**）。作法：

（1）在（$Na_2O + K_2O$）CaO －SiO_2 坐标系中，分别作（$Na_2O + K_2O$）－SiO_2 及 CaO –SiO_2 两条曲线。

（2）将曲线交点投影于 SiO_2 轴，即所求钙碱指数。

CA＞61 钙性；61-56 钙碱性；56-51 碱钙性（碱性）；＜51 碱性（过碱性）

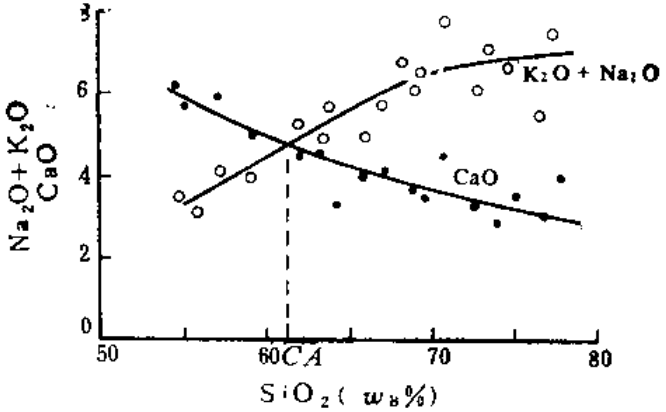


图 3-1　皮科克钙碱指数图解

7．组合指数（σ）

里特曼（A．Rittmann）先后于 1945、1953、1957、1962 年研究岩浆岩的碱度，提出里特曼指数（σ）如下：

$$\sigma = \frac{(Na_2O + K_2O)^2}{SiO_2 - 43} \quad (W_B\%\ 比)$$

适合于：45% ＜SiO_2 ＜70%

σ＜1.8 钙性； 1.8－3.3 钙碱性（狭义）；

3.3-9 碱性； ＞9 过碱性。

一般说，对于一个火山岩系列，σ 值大致相等，因此也称组合指数。

8．戈蒂尼指数（τ）

戈蒂尼（G.V.Cottine）1968 年提出如下指数：

$$\tau = \frac{Al_2O_3 - Na_2O}{TiO_2} \quad (W_B\%)$$

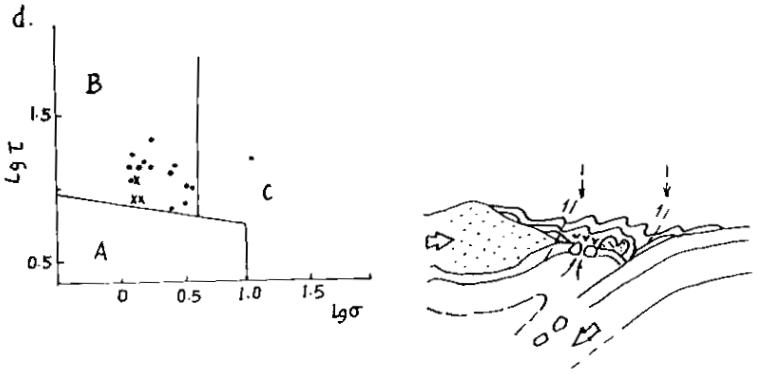


图 3-2　lgτ －lgσ 构造环境图解

（A.Rittmann，1973）

A-非造山带火山岩；B-造山带和岛弧火山岩；

C-A、B 区派生的偏碱－碱性岩类

经验参数：τ为4.14，反映为地幔岩；7.00为大洋拉斑玄武岩；5.90为大陆拉斑玄武岩；12.26为接近造山带（**图3-2**）。

9．碱度指数（AR）

赖特（J．B．Wright，1969）提出碱度指数AR

$$AR = \frac{Al_2O_3 + CaO + (Na_2O + K_2O)}{Al_2O_3 + CaO - (Na_2O + K_2O)} \quad (wt\%比)$$

作法（**图3-3**）：

（1）复制赖特坐标系SiO_2－AR，含钙碱性（狭义）；碱性；过碱性，三个碱度区间。注意，赖特坐标系的横坐标是对数坐标，但使用值仍为AR值，而非其对数值。

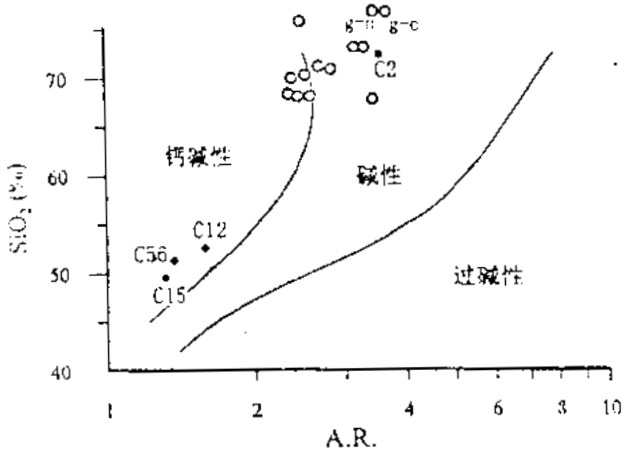


图3-3　赖特碱度图解

（2）将单个样品计算AR。

（3）将AR值及对应的SiO_2值投入SiO_2－AR坐标系，确定碱度。

若SiO_2＞50%，且2.5＞ K_2O/Na_2O＞1时，$Na_2O + K_2O$用2Na_2O代替。

皮科克、里特曼、莱特3种碱度标准对应关系列于表3-2。

表3-2　皮科克、里特曼、莱特3种碱度标准对应关表

莱特	皮科克	里特曼
	钙性	钙性
钙碱性	钙碱性	钙碱性
碱性	碱钙性	碱钙性
过碱性	碱性	过碱性

10．分异指数（DI）

C．P．Thornton & O．F．Tuttle（1960）提出。根据岩浆演化分异作用理论，硅酸盐岩浆分异向着富集SiO_2－$NaAiSi_3O_8$－$NaAiSi_3O_8$残余岩浆演化。按鲍文，SiO_2－$NaAiSi_3O_8$－$NaAiSi_3O_8$残余岩浆系统包含6种标准矿物（CIPW）：石英（Q）、正长石（Or）、钠长石（Ab）、霞石（Ne）、白榴石（Le）、六方钾霞石（Kp）。桑汤和塔特尔将上述6种标准矿物质量百分数之和，成为分异指数。

$$DI = Q + Or + Ab + Ne + Le + Kp$$

任何岩浆岩中，上述6种标准矿物不会同时出现。当Q出现时，就不会出现Ne 、Le 、Kp；有Kp出现，就不会出现Or 、Ab。

因此，分异指数实际上只是2或3种标准矿物之和。对于酸性岩浆岩：

$$DI = Q + Or + Ab$$

分异指数愈大，说明分异程度愈高；反之，结晶分异差（表3-3）。

表 3-3 主要岩浆岩的分异指数平均值

侵入岩	DI	熔岩	DI
碱性花岗岩	93	碱性流纹岩	91
花岗岩	80	流纹岩	88
花岗闪长岩	67	石英粗安岩	68
闪长岩	48	安山岩	56
辉长岩	30	玄武岩	35
橄榄辉长岩	27	橄榄辉绿岩	30
橄榄岩	6	苦橄岩	12

注：据C．P．Thornton & O．F．Tuttle（1960）

11．固结指数（SI）

久野（1957）提出固结指数（SI），也称凝固指数、硬化指数。基本原理是：任何岩浆都是向着亏损 MgO 的方向演化。适用于较基性岩石。

$$SI = \frac{100MgO}{MgO + FeO + Fe_2O_3 + Na_2O + K_2O} \quad (W_B\%)$$

玄武岩 40-30；玄武安山岩 30-20；

安山岩 20-10；英安岩 10-0。

固结指数（SI）愈小，则酸度愈强，结晶分异程度愈高。

12．氧化比率（F）

Ю．С．Кущев（1964）提出。基本原理是从侵入→喷发，氧化性愈来愈强（表3-4）。

$$F = \frac{Fe_2O_3}{FeO} \quad （原子数比）$$

表 3-4 从喷发→侵入氧化比率参数

地　　区	喷出熔岩	脉岩	侵入岩
哈巴洛夫区	0.99	0.47	0.43
阿尔明尼亚	4.18（火山碎屑岩）	1.40	0.77

13．氧化系数（W）

C．N．舒金（1963）提出。原理

$$W = \frac{Fe_2O_3}{Fe_2O_3 + FeO} \quad (W_B\%)$$

南天山区：熔结凝灰岩 0.73；凝灰岩 0.69；凝灰熔岩 0.65-0.66；熔岩 0.6；次火山岩 0.4。

哈萨克斯坦区：喷出相凝灰岩 0.66；火山通道相 0.60；次火山相 0.44。

Ю．И．利亚利研究中哈萨克斯坦的扎曼-卡拉扎尔酸性火山岩，得出：凝灰岩 0.66；或山角砾岩 0.65；流纹斑岩 0.45；石英斑岩 0.42。

14．标准氧化率（Ox）

澳大利亚里麦特尔（R．M．Le Maitre，1976）提出。用下式表示氧化律（度）：

$$OX = \frac{FeO}{FeO + Fe_2O_3}\ (W_B\%)$$

表 3-5　常见岩石标准氧化率（OX）

岩石类型	统计数	平均值	标准偏差
侵入岩	9604	0.59	0.23
火山岩	12961	0.56	0.22
响　岩	340	0.41	0.20
粗面岩	530	0.40	0.23
流纹岩	664	0.41	0.27
流纹安山岩	100	0.41	0.22
英安岩	639	0.48	0.24
安山岩	2578	0.55	0.20
二长安山岩（安粗岩）	188	0.38	0.19
粗安岩	230	0.50	0.20
橄榄粗安岩	70	0.53	0.20
粗面玄武岩	161	0.62	0.18
夏威夷岩	60	0.60	0.14
粗玄岩	769	0.74	0.16
辉绿岩	404	0.71	0.16
玄武岩	3504	0.65	0.17
碧玄岩	160	0.66	0.14
霞石白榴石玄武岩	81	0.54	0.16
霞石岩	176	0.52	0.19
碱玄岩	85	0.56	0,15

注：据 R．M．Le Maitre，1976。

统计分析发现（表 3-5），基性岩的 OX 高于酸性岩的；深成岩的高于火山岩的。OX 值与 SiO_2 及全碱量（$Na_2O + K_2O$）关系密切。通过 26000 个岩石化学样品回归，得标准氧化率经验公式：

火山岩：$OX = 0.93 - 0{,}0042\ SiO_2 - 0.022（Na_2O + K_2O）$

深成岩：$OX = 0.88 - 0{,}0016\ SiO_2 - 0.027（Na_2O + K_2O）$

规律：愈基性，OX 值愈大；侵位愈深，OX 值愈大。

或者说：OX 值，基性岩高于酸性岩；深成岩高于火山岩。

三、常量元素地质化学规律

（一）岩浆岩系列化学成分演化律

在超基性岩→基性岩→中性岩→酸性岩→超酸性岩的演化系列中（这种演化通常是跨时代的），随着 SiO_2 含量增大，各化学成分的变化规律是（**图 3-4**）：

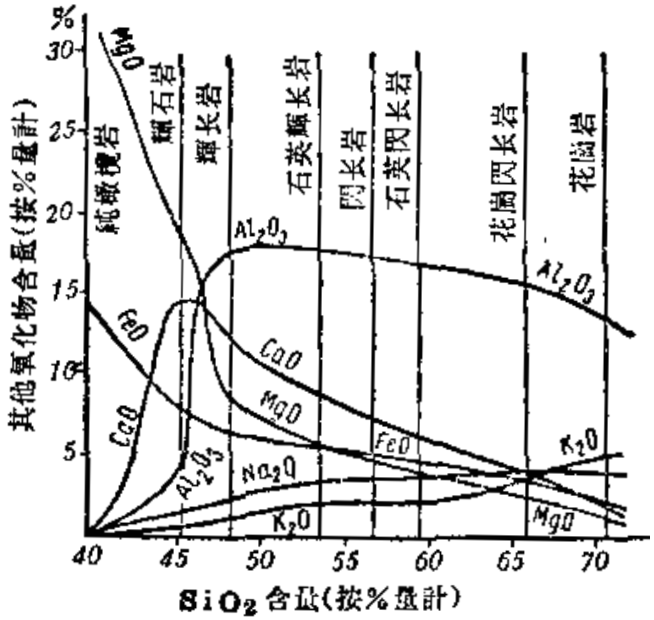


图 3-4　**岩浆岩系列化学成分演化规律**

（引自北京地质学院《岩浆岩岩石学》，1966.5）

（1）随着 SiO_2 含量增大，FeO 、 MgO 逐渐减少；其中

MgO 降低速率最快。

（2）CaO 在超基性岩中含量很少；基性岩中则最大；基性岩之后，又逐渐减少。

（3）Al_2O_3 在超基性岩中含量最低；基性岩中最高；基性岩之后，略有降低。

（4）Na_2O 及 K_2O 在超基性岩中含量极微；基性岩中稍高高；基性岩之后，上升极快。其中，K_2O 在酸性岩中上升速率快。

（二）陆壳重熔花岗岩成矿演化律

自 1958 年以来，在南岭造山带相继发现一系列中生代燕山期成矿花岗岩，其中稀有-稀土花岗岩意义重大。重要工业元素是：REE， Li、Be、Nb、Ta，W、Sn。人们根据矿化类型划为 3 类：稀土花岗岩（岩基、岩株）、铌钽花岗岩（岩基、岩株上方或边部）、富钽花岗岩（上方或边部岩凸）。根据富钽花岗岩 10 个矿区 32 个样品，铌钽花岗岩 8 个矿区 32 个样品，稀土花岗岩 6 个矿区 61 个样品。

20 世纪 60－70 年代，学术界对南岭花岗岩的成因限于“硅铝层重熔岩浆成因说”、“岩汁交代变质岩的花岗岩化说”之争议。将 123 个样品投入 Ca-Na-K（原子数%）三角图（**图 3-5**），得出：

规律 1. 所有稀土－稀有矿化花岗岩化学成分都远离钙，而与钠－钾相关密切。

规律 2. 稀土亲钾，富钽亲钠。因此，其演化方向是：稀土→铌–钽→钽。

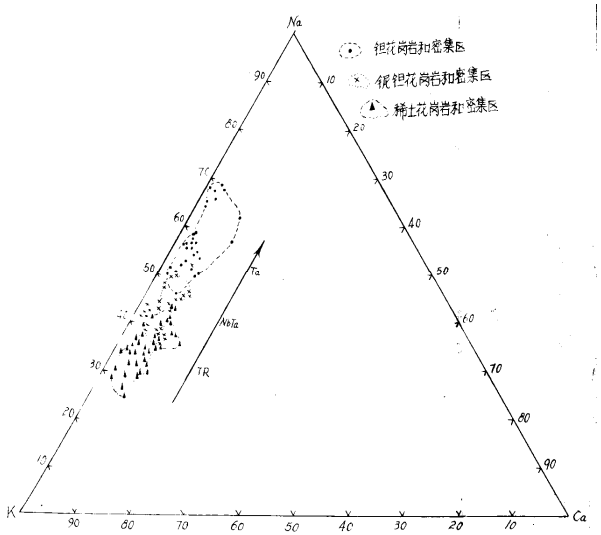


图 3-5　矿化花岗岩 Ca-Na-K（原子数%）矿化演化规律图解

（据张锦统论文，1983）

（三）板块构造系统化学成分分布律

不同板块结构部位，岩浆岩类型不同，因此化学成分就不同。

自大洋中脊→陆缘岛弧→弧后裂谷→陆缘裂谷→陆内裂谷，其岩浆岩相应为→拉斑玄武岩及蛇绿岩→安山岩及闪长岩类→碱性玄武岩及碱性花岗岩。

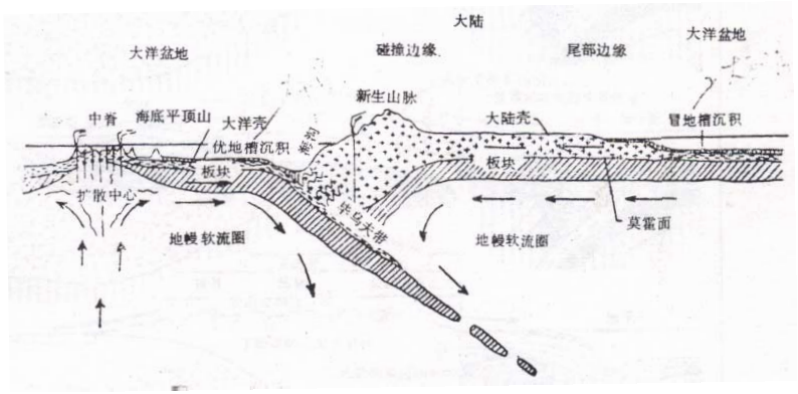


图 3-6　俯冲板块系统机制图

最特征的是：大洋中脊为钙性岩浆作用；陆内裂谷为碱性岩浆作用；介于两者之间的岛弧带，则是钙碱性岩浆活动。

碱性岩仅占岩浆岩的 1%，贫 SiO_2，但碱强烈过饱和（**表 3-6**）。

表 3-6　碱性岩主要化学成分（%）

岩石名称	Si02	Na20	K20
正长岩	60	4	5
霞石正长岩	52-65	5-10	4-6
碱性辉长岩	45-52	4-5	3-10
磷霞岩-霓霞岩	＜45	5-10	

1972 年 24 届国际地质学会在瑞典召开，碱性岩和似长岩小组认为：“只能将矿物成分中，存在有似长石和（或）碱性辉石及碱性角闪石的岩石，称作碱性岩。”

1946 年，[苏]Б.M.库普列茨基曾建立一个碱性岩三角坐

标分类系统（**图 3-7**）。

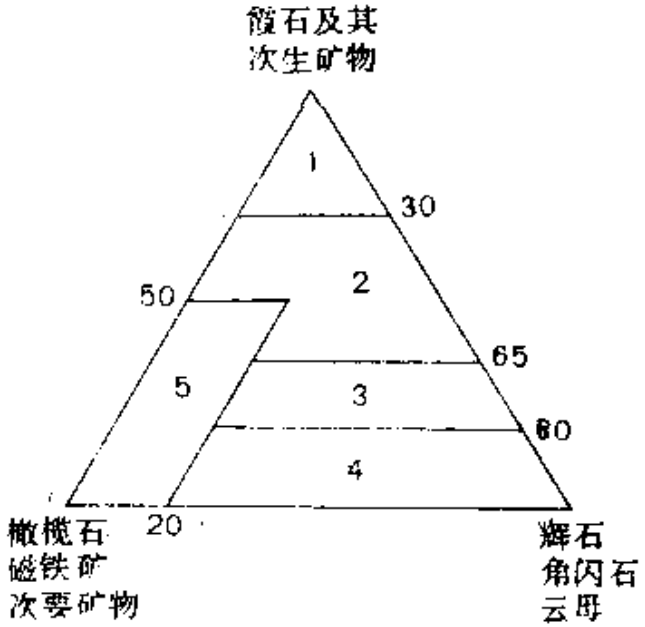


图 3-7　碱性岩类分类三角图解

（据Б.M.库普列茨基，1946）

1-磷霞岩；2-霓霞岩；3-霞霓钠辉岩；

4-钛铁霞辉岩；5-磷辉-霞石-榍石岩

四、常量元素成矿地质研究实践

（一）判别板块构造地质环境

由于不同板块结构环境产出的火成岩，其化学成分不同。这为利用岩石化学成分鉴定板块结构位置提供依据——原理。

罗塞尔等（Roser et al.，1986）给出板块 Na_2O/K_20-SiO_2 图解（**图 3-8**），图中的初生岛弧(IA)，系本书作者 1996 年研究河南西峡秦岭地区时根据处理资料的结果所加，供使用者参考。

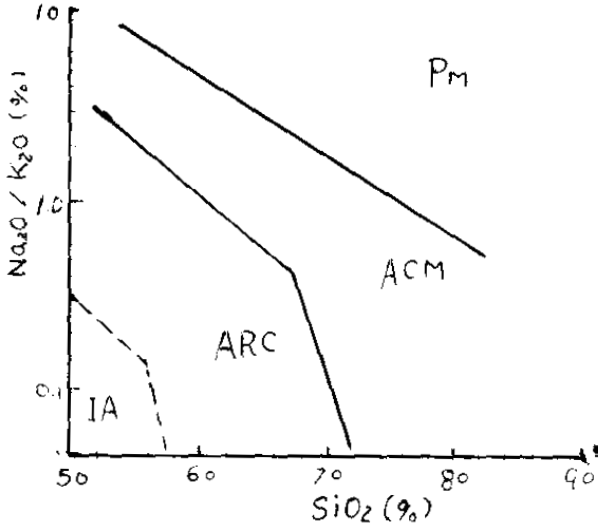


图 3-8　火山岩板块构造环境 K20/Na20-Si02 图解

（据 Roser et al.，1986；IA 为本书界定）

Pm-被动大陆边缘；Acm-活动大陆边缘；Arc-大洋岛弧；**IA-初生岛弧**

巴切勒等(R.A.Batchelor 等，1985)给出花岗岩类板块环境 R_1—R_2 判别图解（**图 3-9**）。该图较全面显示了岩浆来源、板块结构类型、演化规律。

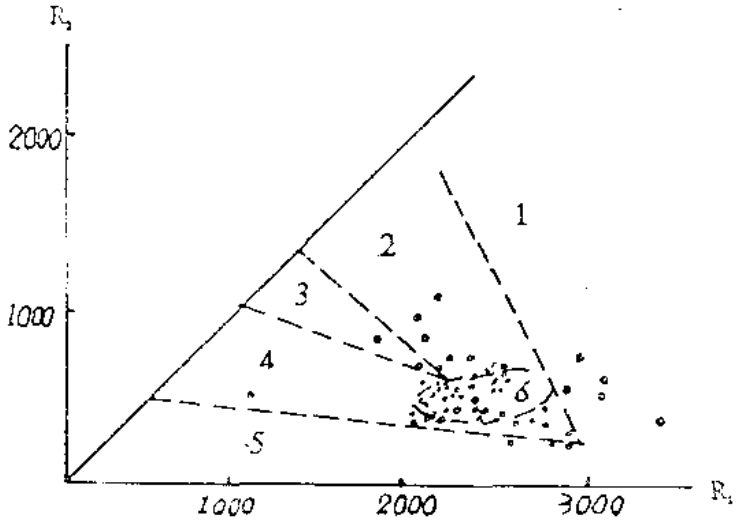


图 3-9 花岗岩类板块环境 R_1—R_2 判别图解

(据 R.A.Batchelor 等，1985)

R_1=4Si-11(Na+K)-2(Fe+Ti); R_2=6Ca+2Mg+Al

1.地幔斜长花岗岩（拉斑玄武岩质花岗岩）—幔源花岗岩（T 型）；2.钙碱性更长花岗岩（消减的活动板块边缘花岗岩）—板块碰撞前消减地区花岗岩（I 型科迪勒拉花岗岩）；3.高钾钙碱性花岗岩（加里东型深熔花岗岩）—板块碰撞后隆起期花岗岩（I 型加里东花岗岩）；4.二长岩（造山晚期花岗岩）—晚造山期花岗岩；5.非造山区 A 型花岗岩；6.地壳熔融花岗岩（同造山花岗岩）—同碰撞花岗岩（S 型）；7.造山期后 A 型花岗岩。

（二）参数判别岩浆岩成因类型

1．花岗岩成因类型判别

20 世纪 70 年代以降，花岗岩成因类型的研究有了长足的进

展。归纳如下：

花岗岩
- 幔源分异型（M 型）
- 幔壳同熔型（I 型）：磁铁矿型
- 地壳重熔型（S 型）：钛铁矿型
- 陆内裂谷型（A 型）

（幔壳同熔型、地壳重熔型、陆内裂谷型）—— 侵入花岗岩

混合岩化型（H 型）—— 交代型花岗岩

（1）交代花岗岩与侵入花岗岩的计算判别

首先要基于野外产状观察，侵入型与围岩间呈清晰或准清晰；交代型与围岩间渐变或模糊。

经验公式判别法：在南岭花岗岩研究中，贵阳地化所 20 世纪 80 年代回归了一组经验判别式：

变量 Ti（ppm，10^{-6}）：

$$Y_{交} = 14.35X_{Ti} - 3.59$$

$$Y_{重} = 2.89X_{Ti} - 0.15$$

变量 Ti、REE（ppm，10^{-6}）：

$$Y_{交} = 105.3X_{REE} + 12.6X_{Ti} - 4.13$$

$$Y_{重} = 331.99X_{REE} - 2.41X_{Ti} - 5.59$$

判别：$Y_{交} > Y_{重}$，为重熔型；反之，交代型。

（2）I 型与 S 型的参数判别

多参数判别（**表 3-7**）

表 3-7 I 型与 S 型的参数判别表

参数项	单位	I 型（磁铁矿型）	S 型（钛铁矿型）	依据
Na_2O	w_B%	一般＞3%	一般＞3%	
K_2O/Na_2O	w_B%比	＜1	＞1	
$Fe_2O_3/(Fe_2O_3+FeO)$	w_B%比			石原舜三，1980
Al/(Na+K+1/2Ca)	原子数比	＜1.1	＞1.1	查佩尔等，1974
$100\ Fe^{3+}/(Fe^{3+}+Fe^{2+})$	原子数比	0－70	10－30	
C（刚玉）		＜1%	＞1%	
Di（透辉石）		常见	多不见	

注：C、Bi 为标准矿物代号。

2．超基性岩成因类型判别

Mg O/ FeO（分子数比）（**表 3-8**）

表 3-8 超基性岩成因类型判别表

参数式	侵入超基性岩（冷侵及热侵）	玄武岩浆分异玄武岩	来源
Mg O/ FeO（分子数比）	9－10 ＞7 ＞6	5－6 ＜7 3．5－7.5	索波列夫 彼努斯 赫斯
一般	＞6－7	＜6－7	

（三）图解判别花岗岩成因类型

花岗岩类与有色、稀有、稀土金属成矿的关系密切。但，不同成因类型的花岗岩类，其矿化类型有别。下列各图解可互相参照讨论应用（图 10、11、12）。

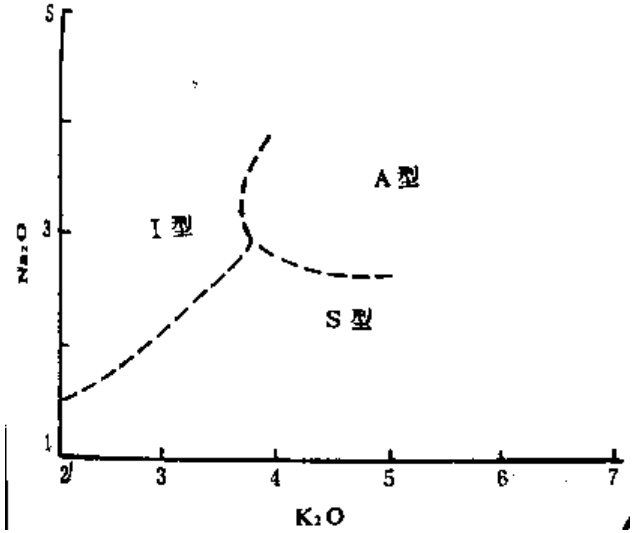


图 3-10　花岗岩类成因类型 K_20-Na_2O 图解

（据 W. J. Colins 等，1982）

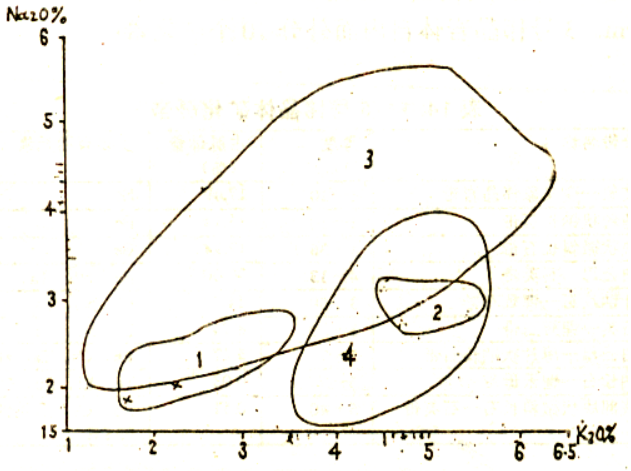


图 3-11　　花岗岩类成因类型 Na2O / K2O 图解

（据王思源等《芒场层控型锡多金属矿》，1990）

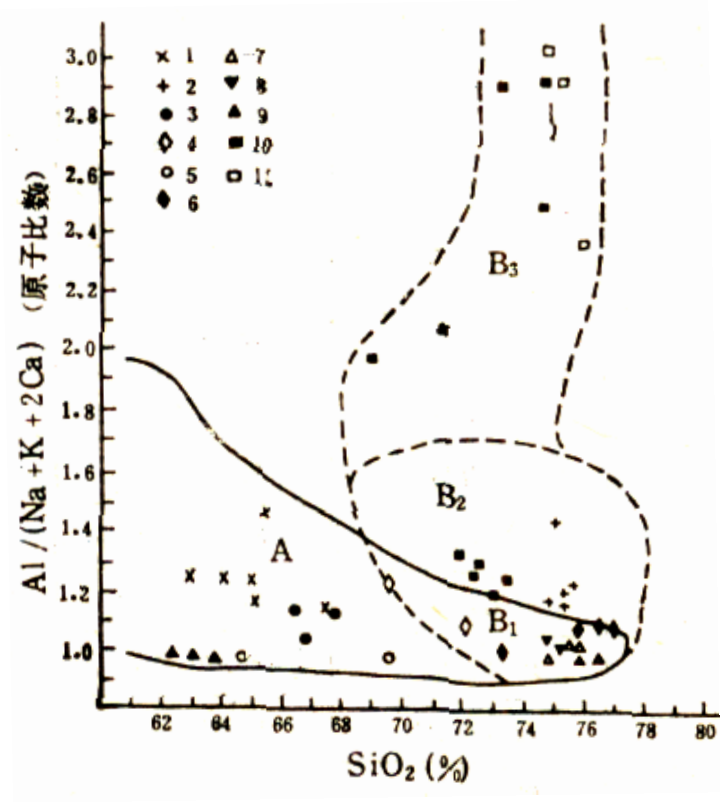


图 3-12　花岗岩类 Al / (Na+K+2Ca)－SiO2 成因图解

（王思源建立图廓，见《桂北及桂东北锡多金属隐伏矿床预测》，1994.3）

A-壳幔同熔型；B1-深壳重熔型；；B2-浅壳重熔型；

B3-浅壳重熔型酸性岩脉

可将图 10、11、12 等联合应用。

（四）推断岩浆来源深度

如果某岩浆岩成因类型研究清楚，便可以确定浆源深度。例如 S 型花岗岩的浆源下限不会超过莫霍面 M_0。

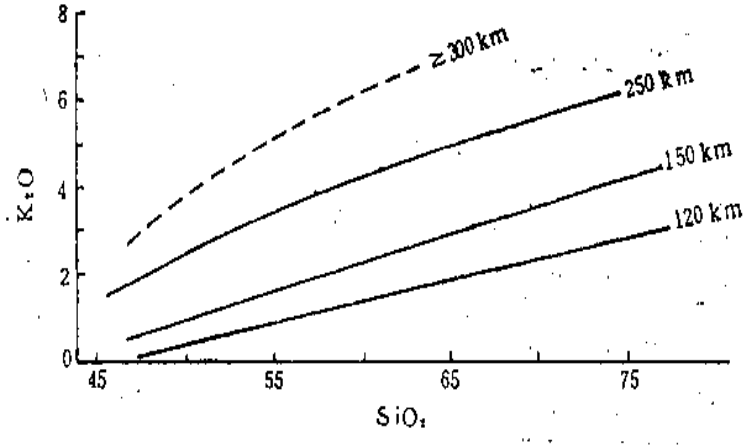


图 3-13　岛弧俯冲带火山浆源深度 K_20-SiO_2 判别图解

（据 D Ninkovich 等，1972）

图中 K_2O 及 SiO_2 的单位为 w_B%

D Ninkovich 等（宁科维奇等，1972）研究地中海岛弧消减带俯冲深度与火山岩中 K_2O、SiO_2 的关系，给出了岛弧消减带火山浆源深度判别图解（**图 3-13**），其深度（岩石壳厚度）与 K_2O 及 SiO_2 呈正相关。

21 世纪初，西藏冈底斯造山带花岗岩类研究表明，继特提斯洋壳向北青藏板块俯冲之后，印度陆板块继续俯冲，动力来自印度洋洋脊扩张，导致大量富钾岩浆成生。这说明了，大量硅、钾依然来自上地壳的重熔，而非或主要不是地幔岩浆的成分。因此，所谓“浆源深度”，实际上是俯冲深度。

（五）推断岩浆侵位深度

根据侵入相(岩石结构及产状)，参照参数判别侵入就位深度，是本思路。

王思源（1988）综合新疆区调队（1985）、武汉地质学院《地球化学》(1977)有关资料，建立了详细的“岩浆侵位深度 Fe^{3+}/Fe^{2+} 判别表（原子数比）”（**表 3-9**）。为推断成矿深度提供参数，并且带来方便。

表 3-9　岩浆侵位深度 Fe^{3+}/Fe^{2+} 判别表（原子数比）

Fe^{3+}/Fe^{2+}	氧化还原环境	侵入相	侵入深度（km）
＞＞1.0	强氧化	喷出相	＜＜0.5
＞1.0	中强氧化	超浅成相	＜0.5
1.0－0. 9	弱氧化	浅成相	0.5－3
0.9－0. 6	弱还原	中深成相	3－10
＜0.6	中强还原	深成相	＞10
＜＜0.6	强还原	超深成相	＞＞10

注：王思源（1988）综合新疆区调队（1985）、武汉地质学院《地球化学》（1977）有关资料。

（六）判断岩浆岩类型的矿化类型

1．超基－基性岩成矿

吴利仁（1963）据 166 件样品回归出镁铁比值（m/f）经验公式：

$$m/f=\frac{Mg^{2+}+Ni^{2+}}{Fe^{3+}+Fe^{2+}+Mn^{2+}}\text{（原子数比）}$$

表 3-10　超基－基性岩矿化类型判别

岩性	m/f比值	矿化类型
镁质超基性岩	14－6.5	铬铁矿
铁质超基性岩	6.5－2.0	铜镍硫化物-铂族
富铁质超基性岩及铁质基性岩	2.0－0.5	无矿化
富铁质基性岩	＜0.5	钒钛磁铁矿

3．花岗岩类与成矿判别

南京大学（1962，1966）南岭花岗岩研究组就花岗岩与成矿能力的关系，曾经给出如下统计判别参数：

（1）含矿与否

含矿岩体：原子数 Si＞1250，K ＋ Na＞210

无矿岩体：原子数 Si＞1200，K ＋ Na＞210

（2）含矿类型

岩浆岩成矿专属性判别参数

表 3-11　岩浆岩成矿专属性判别参数

含矿岩体	碱质	铝饱和度	CA	σ	$(^{87}Sr/^{86}Sr)_0$
含 Fe 岩体	富 Na	不饱和	53	＞3	0.705
含 Cu 岩体	富 K	不饱和	55－56	3－2	0.707
含 W 岩体	富 K	常过饱和	57－61	＜2	0.707－0.709

注：据南京大学。1962、1966。

（七）判断成矿规模

花岗岩类型与成矿规模判断参数（表 3-12）。

表 3-12　花岗岩类型与成矿规模判断参数表

矿床规模	K_2O+Na_2O（%）	SiO_2/K_2O+Na_2O	$Fe_2O_3/$,<FeO>
大型、中型	8－7	8－9.5	＞0.45
小型、中型	＞8 或＜7	＜8 或＞9.5	＜0.45
中国花岗岩均值	7.82	9.11	0.45
中国花岗闪长岩均值	6.62	9.80	0.45

注：据冶金工业部地质研究所“中国斑岩铜矿”，1986 转引自新疆地质矿产研究所（1984）。

（九）恢复变质岩的原岩

1．计算判别

DF 函数判别火成岩及沉积岩（D. M. 肖）。该判别式是作者研究加拿大安大略前寒武纪黑云母片麻岩时提出。共 5 式，此仅选其中之一。式中氧化物单位为质量%。

$DF = -0.21\ SiO_2 - 0.32Fe_2O_3$(全铁) $- 0.98MgO + 0.55CaO + 1.46Na_2O - 0.54K_20 + 10.44$

判别：DF＞0 为火成岩（正变质）；DF＜0 为沉积岩（副变质）。

错判率：理论上 0.29%，实际上 10%。

X 函数判别正、副斜长角闪岩（D. M. Shaw & A. M. Kudo，1965）

$x = 7.07\ lgTiO_2 + 1.91\ lgAl_2O_3 - 3.29\ lgFe_2O_3 + 8.48\ lgFeO + 2.97\ lgMnO + 4.81$

$lgMgO+7.80\,lgCa0+3.92\ lgP_2O_5+0.15\ lgCO_2-15.08$

判别：x ＞0 为正斜长角闪岩；x＜0 为负斜长角闪岩。错判率：理论上 5.7%。

该式氧化物单位用质量%。

在使用判别式计算时，最好再采用另外一或两种方法佐证。

2．图解判别

J. K. 威尔逊（1972）为了区分正常沉积岩与火山沉积岩，收集大量岩石化学数据，计算了尼格里钙指数与碱指数，建立了变质岩原岩图解（**图 3-14**）

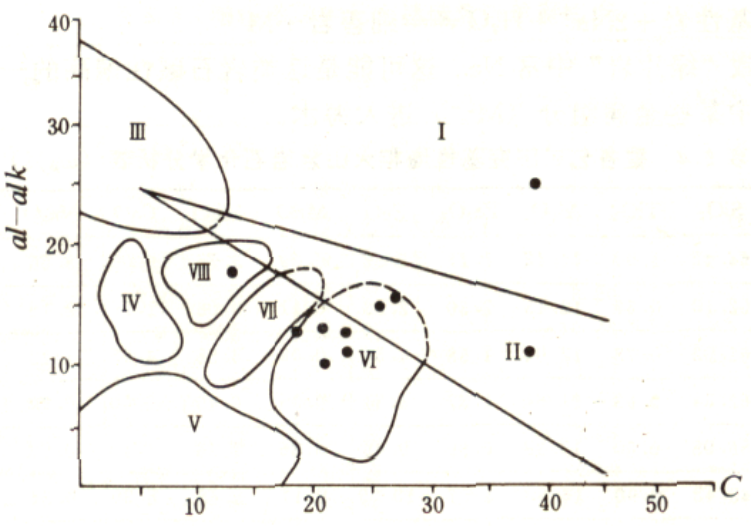


图 3-14　变质岩 al－alk 原岩图解

（图廓据 J. K. 威尔逊，1972）

Ⅰ-钙质泥质灰岩区；Ⅱ-白云质泥灰岩区；Ⅲ-粘土岩区；

Ⅳ-中酸性凝灰岩区；Ⅴ-角斑岩区；Ⅵ-细碧岩-玄武岩区；

Ⅶ-二长安山质凝灰岩区；Ⅷ-英安质凝灰岩区

内蒙古狼山北侧霍各乞特大型铜-多金属（Fe、Pb、Zn）矿田，主要产出中元古界绿片岩、绢云母石英片岩，其间夹有白云质大理岩。在该项研究中，为了恢复绿片岩及白片岩的原岩，本书作者曾经收集了大量**细碧岩与角斑岩**的岩石化学数据，建立了 $Na_20+K_20-SiO_2$ 图解（**图 3-15**）。

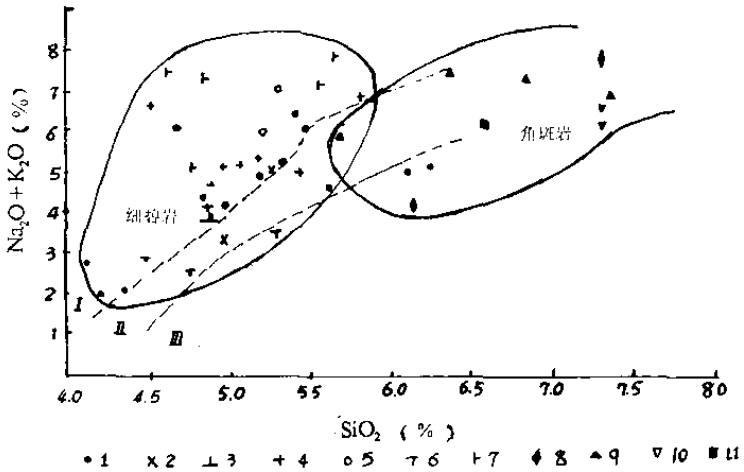


图 3-15　由区域变质岩系判断细碧岩与角斑岩原岩图解

（王思源建图廓，见《狼山造山带喷溢成矿研究》，1993.12）

1-内蒙古霍各乞矿田细碧岩（Pt_2）；2-贵州梵净山细碧岩（Pt_2）；3-内蒙古阿拉善地区玄武岩（Pt_2）；4-甘肃祁连山细碧岩（Pz_1）；5-意大利亚平宁细碧岩(J_3)；6-日本北海道常吕矿区细碧岩（J）；7-库页岛细碧岩（J－K_1）；8-贵州梵净山角斑岩（Pt_2）；9-甘肃祁连山角斑岩（Pz_1）；10-东秦岭角斑岩（Pz_1）；11 日本北海道常吕矿区角斑岩（J）。

Ⅰ-碱性玄武岩系；Ⅱ-拉斑玄武岩系；Ⅲ-高铝玄武岩系

（十）计算成岩时的温度与压力

1．玄武岩结晶温度

В А．К у т о л и н（1966）回归出如下 2 个经验公式，使用时带入氧化物含量（w_B%）：

橄榄石 Tol＝1056.6℃＋17.34MgO（ ±26℃）

斜长石 Tpl＝1144.7℃℃－136.26MnO－19.23TiO2＋7.41Al203－1.04FeO

（ ±25℃）

2．花岗岩侵位深度

据А．С．К у м п а н（1974）研究，花岗岩中 $H20^+$的含量与其侵位深度有关。当侵深 H＜6km 的范围，$H20^+$质量%与深度 H 大致正相关：

H＜1.0km，$H20^+$ = 0.2%－1%

1.0－1.5km，$H20^+$= 1%－2%

1.5－3.0km，$H20^+$= 2%－3%

3.0－6.0km，$H20^+$= 3%－5%

当侵深 H＞6km 时，H20＋含量随深度增大而减小。

第四章 微量元素成矿化学

要想有新的知识，就必须提出大量的新问题。

[美]兰格（哲学家，教育家）

虽然“多数”是宏观的，构成事物的主体；但，不起眼的“少数”，却常常决定了事物的基本性质。有如柔性的铁加入少量“碳”，则形成韧性的“钢”。

一、微量元素涵义与原理

（一）基本概念

常量元素以外的元素，称为微量元素。约占总元素数的 1%。包括：

活动性元素：Rb、 Cs、 Ba

非活动性元素：Nb、Ta、 Zr 、Hf、 Ti、 V

放射性元素：U、 Th

（二）基本原理

因为离子半径：Cs1.82 ＞Rb1.52＞ K1.42

所以在残浆中：Cs ＞Rb＞K

二、微量元素协同研究系列

（一）亲石元素系列

1．汤氏（Thompson,1982）序列：

Rb、Ba 、Th（U）、 K、Nb、 La、 Ce、 Sr、 Nd、
P 、Zr （Hf）Sm、 Ti、 Y 、Yb

按配分数 Di 顺序，以地幔元素为标准。

2．皮氏（Pearce,1982）序列：

Sr 、K、 Rb、Ba、 Th、Ta、 Nb、K 、Ce、
P、 Zr、Hf、Sm、 Ti 、Y 、Yb

按离子半径减小顺序，以 MORB、球粒陨石元素为标准。

（二）微量元素异常值

1．Nb 异常值 Nb^*

$$Nb^* = \frac{Nb_N}{(K_N + La_N)/2}$$

N 示元素标准化。

$Nb^* < 1$ ，Nb 负异常，即 Nb 相对于 K、La 亏损。

大陆壳物质、花岗质岩石，$Nb^* > 1$

大洋拉斑玄武岩、大陆碱性玄武岩，$Nb^* < 1$

2．K 异常值 K^*

$$K^* = \frac{K_N}{(Ta_N + La_N)/2}$$

$K^* < 1$ ，K 负异常，即 K 相对于 Ta、La 亏损。非岛弧区。

$= 1$，近岛弧区

> 1，岛弧区、花岗质岩石，与消减作用有关。

3．Sr 异常值 Sr^*

$$Sr^* = \frac{Sr_N}{(Ce_N + Nd_N)/2}$$

$Sr^* < 1$ ，Sr 负异常，即 Sr 亏损。强蚀变岩，与消减作用无关。

$= 1$，Sr 未分馏，弱蚀变岩

> 1，富集，抗蚀变岩，与消减作用有关。

三、微量元素地质化学规律

（一）矿石微量元素

矿石中，尚不能作为大量应用的微量元素，称为**矿石微量元素。**矿石微量元素常作为类质同象出现。

（二）蚀变岩微量元素

蚀变岩微量元素分析，为成矿过程中，带出及带入元素的种类及量值提供重要依据。

（三）矿物微量元素（microelemet analysis）

1．原理

性质相近的元素，在某种地质-物化条件下，呈类质同象共生于某种矿物中；当这种矿物被另一种地质-物化条件所改造，共生元素则分离。例如：内生热液黄铁矿（pyrit）：（Co,Ni,Fe）（Se,S）$_2$，当暴露到地表氧化时其性状不同：

Se^0 (+0.74V) ⟶ Se^{4+}

S^0 (+0.53V)→ S^{4+} (SO_4^{2-})迁移→FeS_2↓ 于水盆地，还原为沉积型黄铁矿，则贫 Se。

所以，热液型 FeS_2 中 S / Se 比值小；沉积型 FeS_2 中 S / Se 比值大。

2．不同成因黄铁矿微量元素的基本参数（表 4-2）

本书作者在科研的实践中，归纳、推进了黄铁矿微量元素参数分析，列出参数表（**表 4-1，4-2，4-3，4-4**），供实践修正。

表 4-1　黄铁矿微量元素对矿床成因的参数

项目	Co / Ni	S / Se	流体类型	物质来源	成因
正常沉积型	＜1	20 万	大气水或沉积封存水	陆源物质为主	陆源沉积
沉积改造型	1—2	20 万—2 万	叠加水源或混合水	沉积物质叠加热液物质	沉积—热液改造
岩浆热液型	＞2	2 万	岩浆水	岩浆物质为主	岩浆热液充填—交代

注：王思源综合分析，1998。

表 4-2　以黄铁矿 Se / Te 比值判断热也矿床类型

Se / Te	成因信息	资料来源
＞ 6	高温 Cu - Ni 矿床	据成都地质学院《矿床学》（1978）修增
6～ 0.2	中高温 Cu-Pb-Zn 矿床	
＜ 0.2	中低温 Pb-Zn-Sb 矿床	

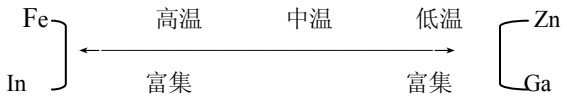
表 4-3　以闪锌矿 Ga / In 比值判断矿床成因类型

Ga / In	均值	成因类型	资料来源
0.01～ 0.05	0.03	高温岩浆热液型	据成都地质学院《矿床学》（1978）修增
0.01～5.00	0,10	中温岩浆热液型	
1.00～100	11.00	低温岩浆热液型	

表 4-4　以闪锌矿 Zn / Fe 等比值判断矿床成因类型

Zn / Fe	Zn / Cd	Ga / In	成因类型	资料来源
7.18	139.9～ 187	0.27～.71	岩浆热液型	李洪昌等《南岭地区铅锌矿床成矿规律》1985
36.60	152.3～268	6,6～24	层控型	
38.92		1.2	正常沉积型	

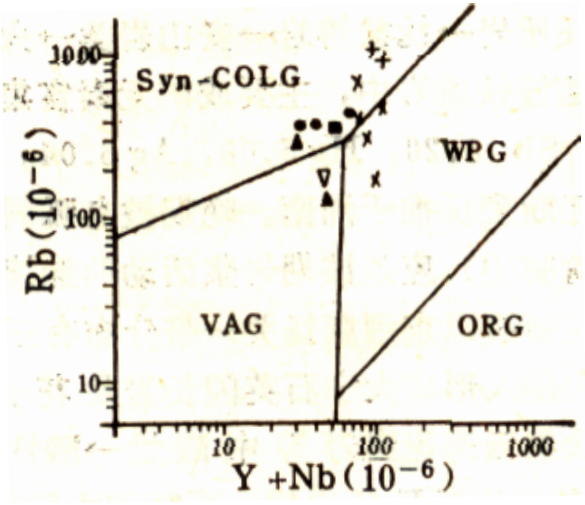
上述显示：

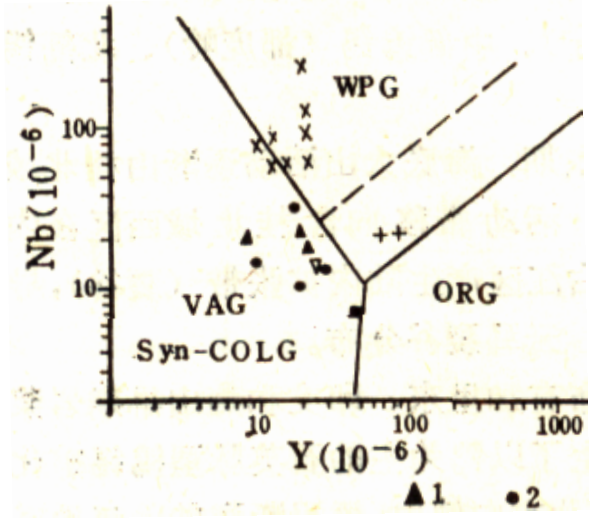


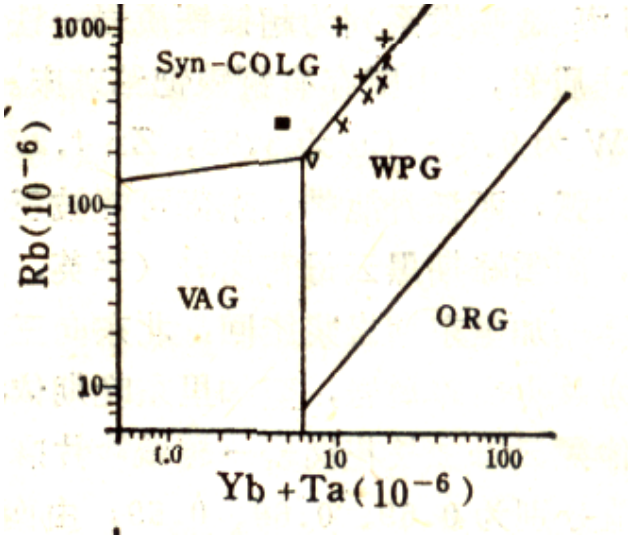
四、微量元素成矿地质研究实践

（一）判断板块构造地质环境

皮尔斯（J.P.Pearce，1984）“花岗岩类稀有一稀土板块环境四图解”在板块结构位置鉴定中占有重要的地位（图 4-2）。







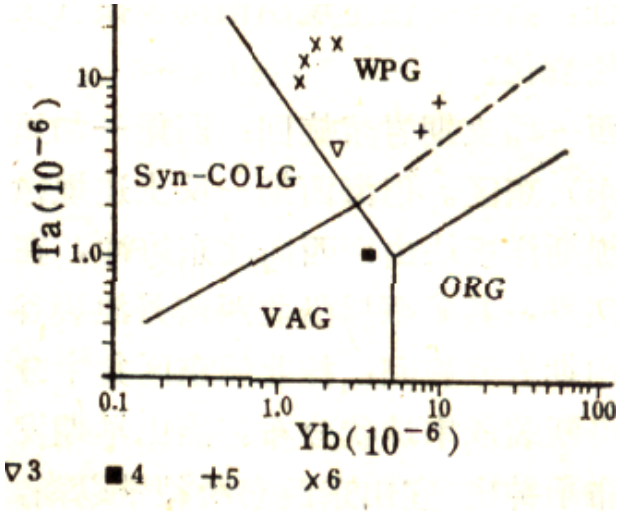


图 4-2 花岗岩类稀有－稀土板块环境四图解

（据 J.P.Pearce 等,1984）

同碰撞花岗岩（syn-COL）、火山孤花岗岩（VAG）、极内花岗岩（WPG）和洋脊花岗岩（ORG）。断线表示异常洋脊形成的 ORG 成分的上限。注意后碰撞花岗岩可投影于 ORG 以外的所有区域内，上消减带洋脊花岗岩投影于 VAG 域内。

皮尔斯（J.P.Pearce，1982）建立火山岩的 Ti－Zr 图解，用以区分洋中脊、岛弧、板内（图 4-3）。

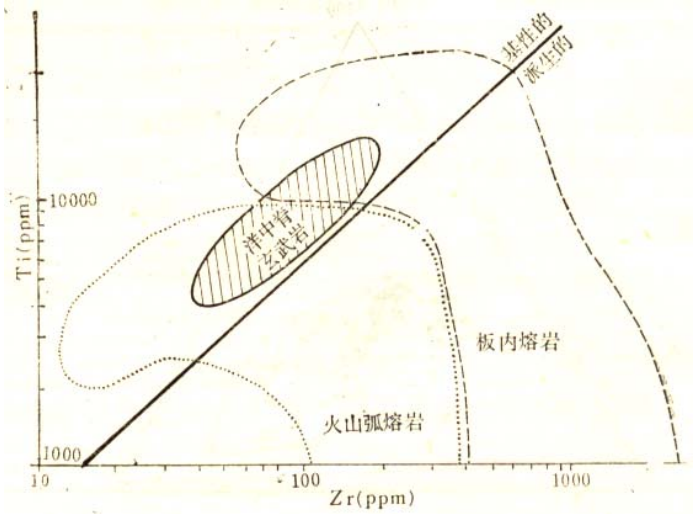


图 4-3 板内熔岩、火山弧与洋中脊玄武岩的 Ti-Zr 图解

（据 J.P.Pearce,1982）

（二）成矿古构造分析

板块构造理论的建立，起始于现代大洋板块调查，向前追索到中生代侏罗纪。就是说，自侏罗纪开始，渐进形成了现在的洋-陆板块构造格局。现代大陆板块边缘的构造线大致与洋中脊的延伸方向一致。环太平洋沿岸是如此，环印度洋沿岸特是如此。

然而，前侏罗纪的大陆板块的古老造山带，是封闭了的古大洋板块的造就，恢复古大洋的面貌及其板块的动力状态，主要依靠岩石组合、变形构造等。

南非西北岬博克斯普茨（Boksputs）地区，元古代 CuFe－硫化物成矿有关的玄武岩，经 Ti－Cr 图解，系岛弧玄武岩（**图 4-4**）。

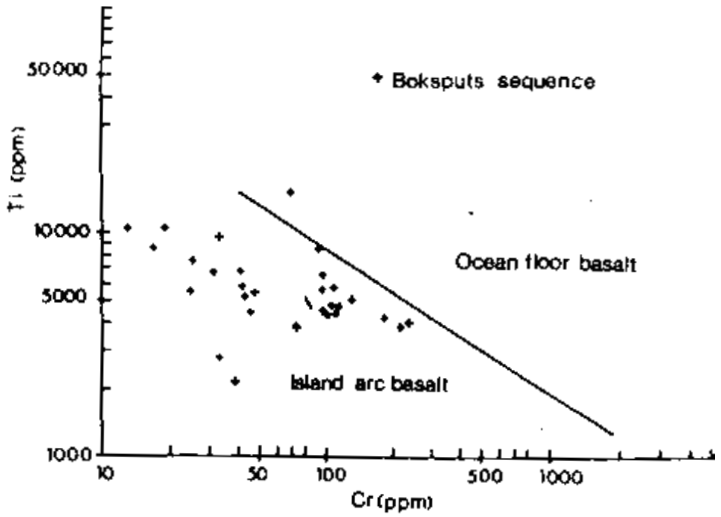


图 4-4　大洋玄武岩与岛弧玄武岩的 Ti-Gr 图解

（after G. J. Geringer et al.，1987）

岛弧玄武岩；洋底玄武岩

（三）判断成矿物来源

1．成矿地球化学垒原理

大量矿物在强酸介质中溶解；增大 pH 值，某些阳离子则以氢氧化物形式沉淀。实验表明，25℃的稀溶液，某些元素氢氧化物开始沉淀的 pH 值：

Ga（OH）$_3$ — 3.5　Sc（OH）$_3$ — 4.9　Zn（OH）$_2$ — 5.2

Cr（OH）$_3$ —5.3　Cu（OH）$_2$ — 5.4　Be（OH）$_2$ — 5.7

Pb（OH）$_2$ —6.0　Cd（OH）$_2$ — 6.7　Co（OH）$_2$ — 6.8

Hg（OH）$_2$ — 7.0　Mn（OH）$_2$ — 9.0

[苏] А. И. Перельман（1975、1979）提出地球化学垒的概念：由于介质物理化学条件的变化，某些分散元素便迅速沉淀堆

积成垒。

黑土，在赞比亚称作“挡水坝”，坦桑尼亚称其为“姆布格”（мбуга），在封闭的洼地中，黑土成了季节性沼泽的沉积特征，其集聚的微量元素来自近地基岩的风化冲刷（图 4-5）。

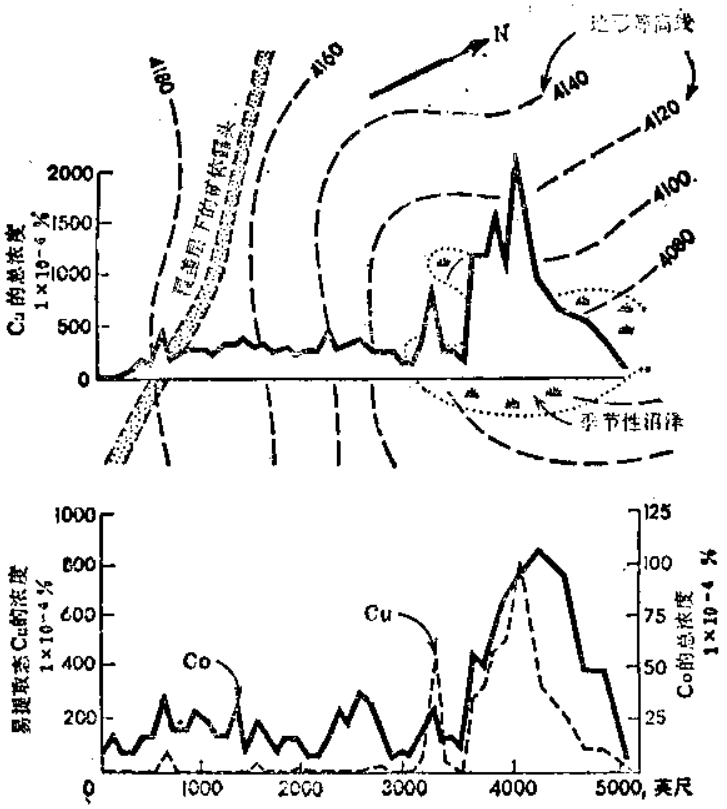


图 4-5　赞比亚挡水坝以内土壤中称矿物质在沉积造成的铜和钴的集聚

（据 J．Webb et al 1959，引自 В．В．Доброволъский，1983）

1 英尺 ＝0.3048 米

2．矿质来源相关分析

分别取矿石、矿体围岩（地层、岩浆岩等）的黄铁矿，作 Co 、Ni 、S 、 Se 测试，然后将各样品计算 Co /Ni 、S / Se 比值，投入坐标系中，再探讨其集群关系（**图 4-6**）。

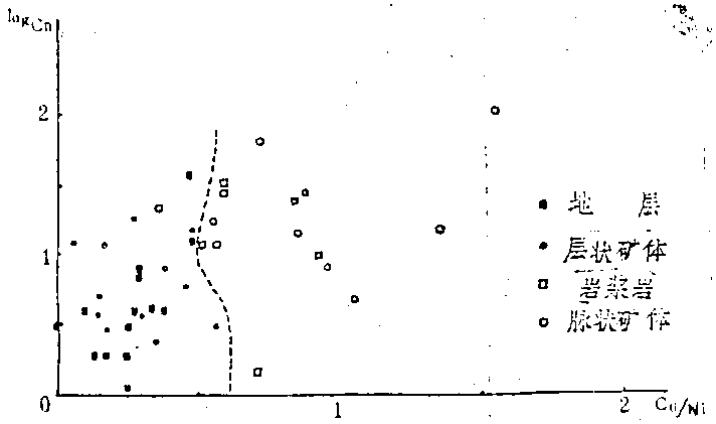


图 4-6　广西丹池带 lgCo－Co/Ni 相关图解

（据大厂课题组报告，1985）

南丹大厂锡-多金属矿田 lgCo－Co/Ni 图解显示：层状矿体与泥盆纪地层集群，脉状矿体与燕山期花岗岩密切。

（四）判别矿床成因类型

广西南丹芒场锡银-多金属矿床（Cu、Zn、Pb、S、As），盛产黄铁矿、磁黄铁矿，闪锌矿、铁闪锌矿。其中：

黄铁矿 7 件样品， Co/Ni 比值 0－1.92，平均 0.86。

8 件磁黄铁矿样品，Co/Ni 比值 0.19－3. 83, 平均 0. 8；其中 3 件磁黄铁矿 S/Se 比值 88772.72－129233. 3, 平均 110739. 38.

4 件闪锌矿样品，Ga/In 比值 0.027－0. 098, 平均 0. 032。

5 件闪锌矿样品，Zn/Cd 比值 173.39－195. 48, 平均 180. 76。

5 件闪锌矿样品，其中 4 件 Zn/Fe 比值 3.27－4. 90, 平均 4. 29；另一件（$\times 10^6$）Zn66.4237、Fe0.3468，其比值 191.53，为浅色闪锌矿（贫铁）。

以此进行矿床微量元素图解，提供了矿床成因信息（图 7、8、9、10 ）。

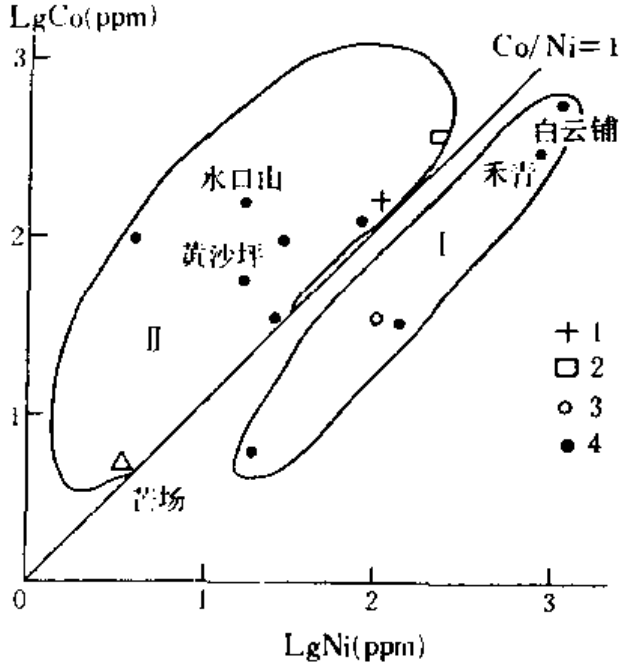


图 4-7　两类矿床黄铁矿 Co－Ni 分区图

（图廓据湖南地质研究所，引自赵兴元等，1985）

Ⅰ-层控型矿床；Ⅱ-过渡型、岩控型矿床

1-花岗岩中黄铁矿；2-辉绿岩中黄铁矿；3-沉积黄铁矿；

4-矿石中黄铁矿。△芒场

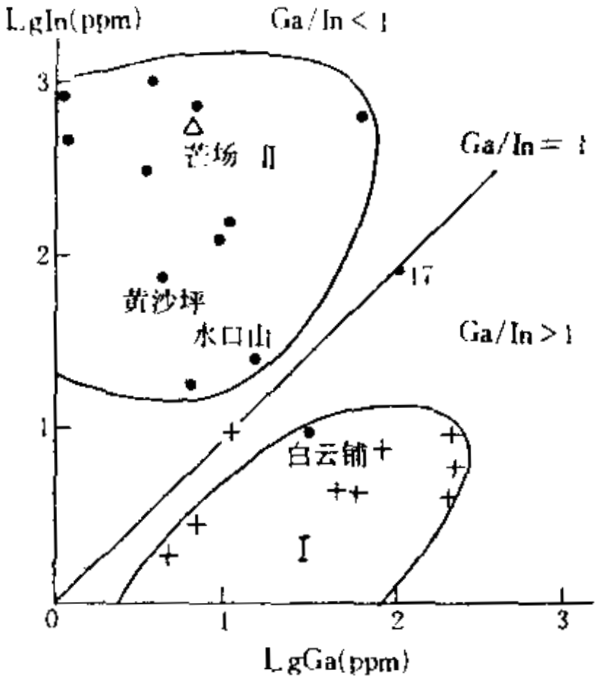


图 4-8　图　　两类矿床闪锌矿 In－Ga 分区图

（图廓据湖南地质研究所，引自赵兴元等，1985）

Ⅰ-层控型矿床；Ⅱ-过渡型、岩控型矿床

＋花岗岩中黄铁矿；●矿石中黄铁矿。△芒场

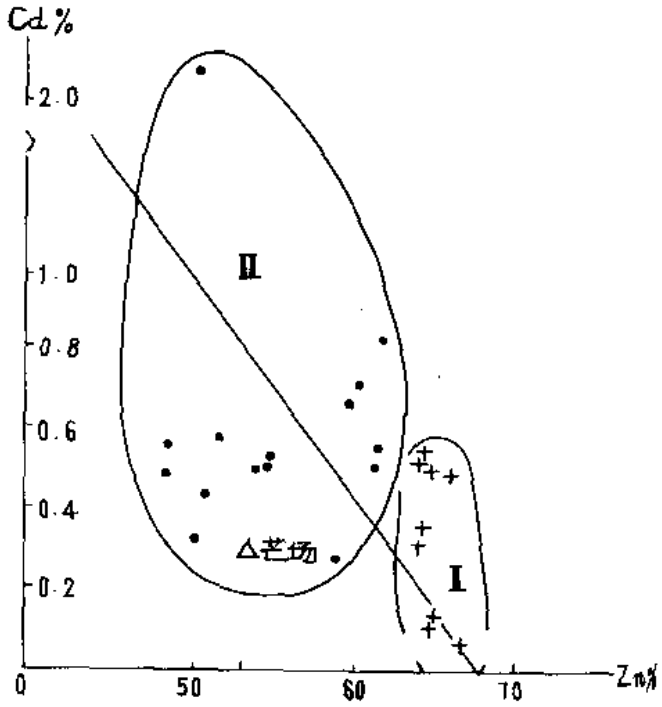


图 4-9　图　　两类矿床闪锌矿 Cd－Zn 分区图

（图廓据湖南地质研究所，引自赵兴元等，1985）

Ⅰ-层控型矿床；Ⅱ-过渡型、岩控型矿床

＋花岗岩中黄铁矿；●矿石中黄铁矿。△芒场

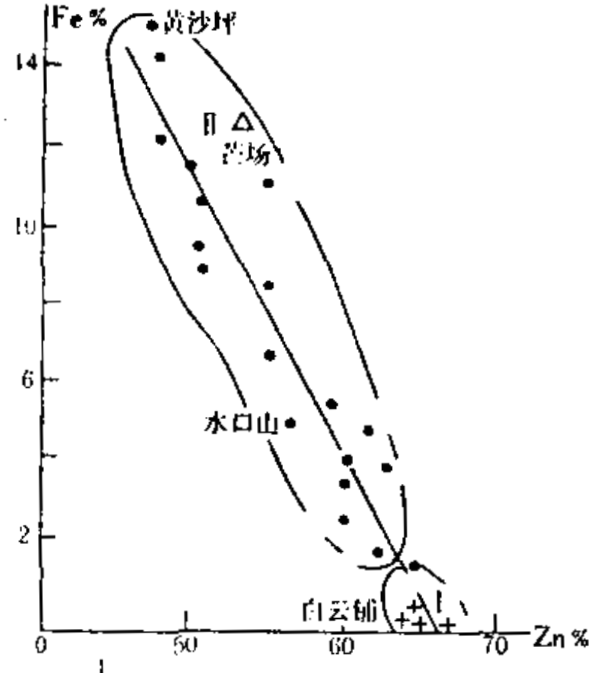


图 4-10　**两类矿床闪锌矿 Fe－Zn 分区图**

（图廓据湖南地质研究所，引自赵兴元等，1985）

Ⅰ-层控型矿床；Ⅱ-过渡型、岩控型矿床

＋花岗岩中黄铁矿；●矿石中黄铁矿。△芒场

建立 Co/Ni－ S/Se 图解，分三个区：沉积成因区、过渡区、岩浆及火山热液区（图 4-11）。

研究粤北地区的 PbZn-黄铁矿成矿，落入沉积成因区的如粤北黄铁矿的若干矿床（马口、红岩等）；而落入过渡区，一般为火山热液成因；岩浆及火山热液区，与矽卡岩型、斑岩型相关。

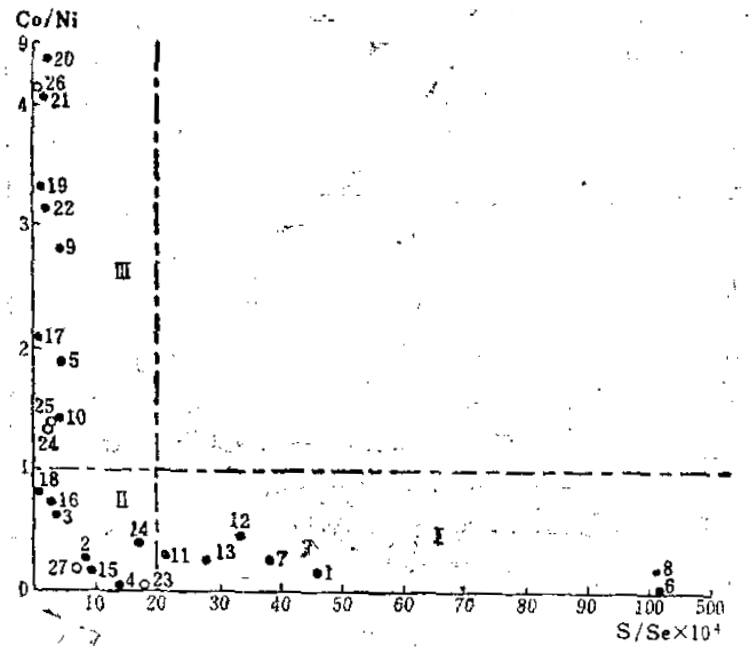


图 4-11　黄铁矿 Co/Ni－S/Se 对矿床成因图解

（据大宝山报告　　）

Ⅰ-沉积成因区；Ⅱ-过渡区；Ⅲ-岩浆及火山热液区。

黑点为黄铁矿；圆圈为磁黄铁矿

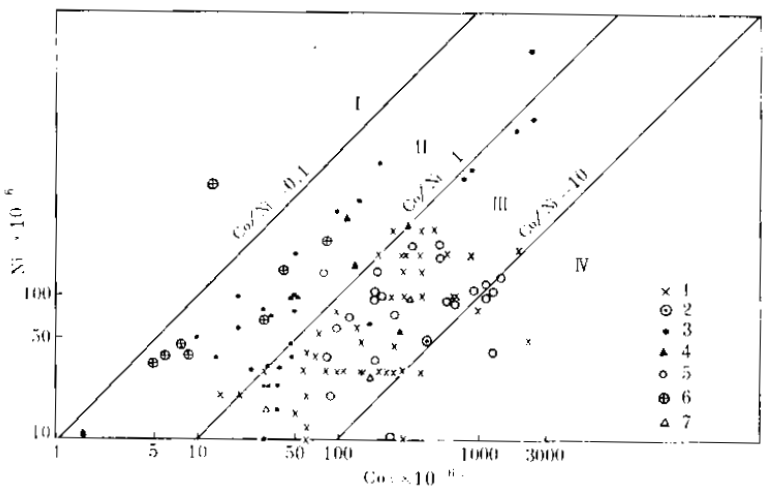


图 4-12　层控黄铁矿矿床 Co− Ni 含量关系

（据赵振华等，1987）

1-陆相火山岩型；2-海相火山岩型；3-沉积-改造型；4-沉积-变质-混合岩化型；

5-岩浆热液型；6-煤系和页岩中的黄铁矿；7-岩浆气液叠加。

Ⅰ、Ⅱ区为沉积和沉积改造区；Ⅲ、Ⅳ区为岩浆和热液区。

（五）判断成矿溶液类型

不同成因黄铁矿及磁黄铁矿 Co、Ni、Se 含量差别较大。从统计出发，以 Co、Ni、Se 为三端元，做三角图解（图 4-13）。

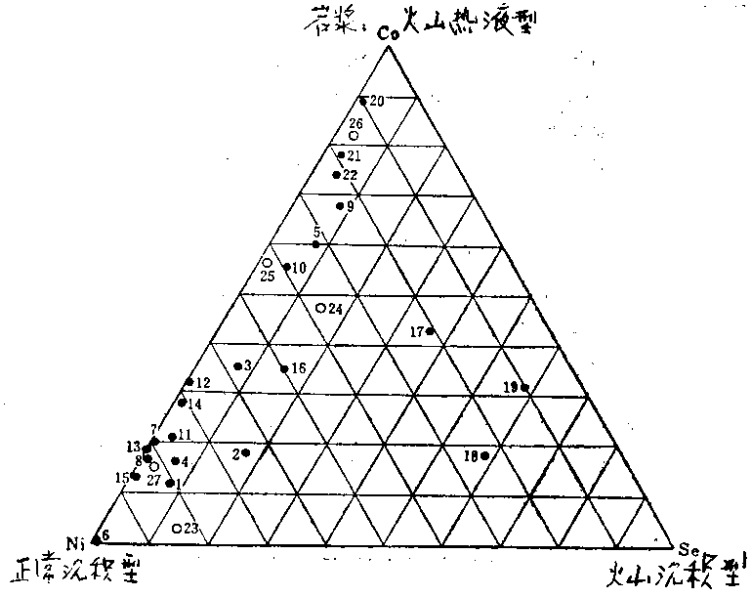


图 4-13　黄铁矿及磁黄铁矿 Co-Ni-Se 原子百分比成因图解

黑点为黄铁矿；圆圈为雌黄铁矿

（六）煤炭微量元素的分析应用

煤伴生微量元素，有 60 多种，大都超过克拉克值。主要有铀、钒、锗等易于富集。尚有：铍、锂、铷、铼、铪、铊、钍、钛、铌、旦、锆、锶、钨、银、金、铂等也常富集。

据民切夫（1972）资料，与原煤比较，木煤体（镜煤）富集钒、锰、锶、钡，镜质体中富集铅、镍，凝胶体中富集钴、砷、银、钼、锗、锡，丝质体中富集钇、铍、镱、锌。

（七）成矿物化条件

第五章 稀土元素成矿化学

智慧是对一切事物及产生
这些事物的原因的顿悟。
[罗马]西塞罗（前 106－前 43，政治家、哲学家）
《论责任》

元素周期表中第III副族元素的原子，由于最外层电子相同，因此性质相似；又因为次外层电子数不同，于是便有了区别。这未脱离事物中“同类有异”的一般规律。

一、稀土元素涵义与原理

（一）基本概念

1．稀土元素

稀土元素，系元素周期表中，第三副族（IIIB），包括、钪（21）、钇（39）、镧系元素（57～71），计 17 种元素的合称。英文 Rare Earth Elemente，简写 REE；法文 Terres Rares，简写 TR。是一类特殊的微量元素。

（1）二分法

轻稀土元素（Light Rare Earth Elemente，简写 LREE）：镧 La、铈 Ce、 镨 Pr、 钕 Nd Pm 钷、 钐 Sm、 铕 Eu；。其中，由于铈 Ce 有高含量，故轻稀土也称“铈组稀土元素”，写成∑Ce。

重稀土元素（Heavy Rare Earth Elemente，简写 HREE）： 钆

Gd、铽 Tb、镝 Dy、钬 Ho、铒 Er、铥 Tm、镱 Yb、镥 Lu、钇 Y。其中，由于钇 Y 有高含量，故重稀土也称“钇组稀土元素”，写成∑Y。

（2）三分法

轻稀土元素：镧 La、铈 Ce、 镨 Pr、 钕 Nd

中稀土元素：Pm 钷、 钐 Sm、 铕 Eu、钆 Gd、铽 Tb、镝 Dy、钬 Ho

重稀土元素：铒 Er、铥 Tm、镱 Yb、镥 Lu、

2．基本特点

（1）诸元素俄原子，皆 6 个电子层，最外层 2 个电子，构型相似；离半径相近。因此，化学性质十分近似，紧密共生。

（2）三价 REE 与 Ca^{2+}晶体化学参数接近，故常共为类质同象；

（3）电离势（负电性）低，碱度介于 $Mg(OH)_2$ $Al(OH)_3$ 之间；

（4） 易与 F^-、CO_3^{2-}、PO_4^{3-}形成络合物迁移。

（二）基本原理

稀土元素配分

1．原始混沌

（1）地幔中，稀土元素分配一般均匀；不匀者，多处于板块俯冲带。

（2）由于铈（Ce）和铕（Eu）是变价元素，在不同氧化还原条件下，显示不同价态。Eu 有 Eu^{2+}、Eu^{3+}价态；Ce 有 Ce^{3+}、Ce^{4+}价态。于是，在一定条件下，便部分脱离其它稀土元素，造成“亏损”或“富集”。很明显， “Eu^{2+}亏损”于氧化环境，而“Ce^{4+}富集”却在氧化环境中得到加强。

2．比重分异

（3）晚期一般富集轻稀土（图 5-1）。

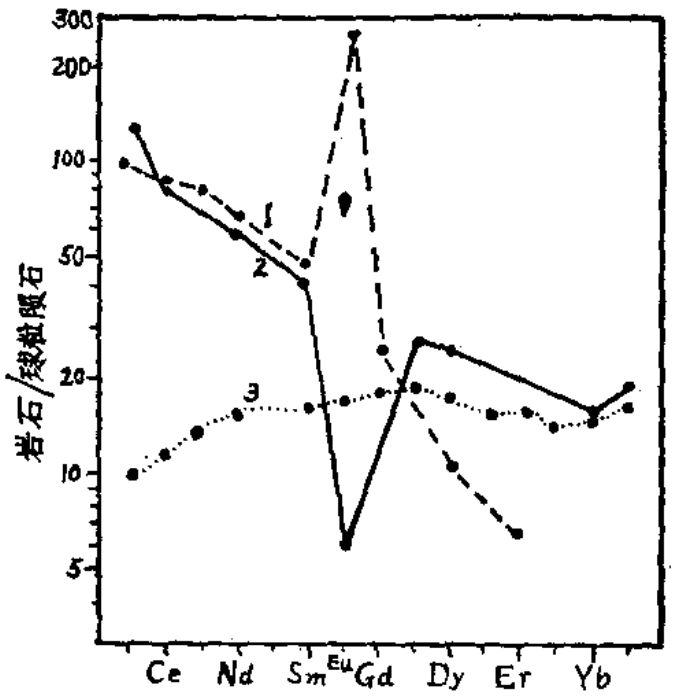


图 5-1　不同地质环境中稀土元素的不同标准化配分曲线

1-正铕异常型——铕富集型，加拿大磷霞岩（G. N. 埃拜，1975）；

2-负铕异常型——铕亏损型，西德花岗岩（R. Emmermann，1975）；

3-无铕异常型——铕无损型，大西洋橄榄拉斑玄武岩

二、稀土元素协同研究系列

（一）对比标准

球粒陨石的稀土平均含量，用作分析样品的对比标准。由于得出标准的研究者不同，其略有差异（表 5-1）。

赫尔曼对球陨石 REE 丰度（22 个样平均，1977，$\times 10^{-6}$）在研究中，通常得到较多地运用。

表 5-1　稀土元素标准丰度值

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y
1	0.3	0.5	0.1	0.6	0.2	0.08	0.4	0.05	0.35	0.07	0.2	0.04	0.2	0.035	0.8
	0.3	0.84	0.12	0.58	0.21	0.074	0.32	0.049	0.31	0.073	0.21	0.033	0.17	—	1.8
3	0.32	0.91	0.12	0.60	0.20	0.073	0.31	0.050	0.31	0.073	0.21	0.033	0.19	0.031	1.96
4	0.378	0.976	0.138	0.716	0.230	0.0866	0.31	0.0568	0.39	0.0868	0.255	0.0399	0.249	0.0387	
5	34	67	8.6	30.5	6.9	1.4	5.6	—	4.5	—	3.3	—	2.6	—	30
6	32	70	7.9	31	5.7	1.24	5.21	0.85	—	1.04	3.4	0.50	3.1	0.48	27

注：

1．维诺格拉多夫（А Д Вчноградов，1962）个球粒陨石平均；

2．哈金斯等（R．H．Harkins，1966），20 个球粒陨石平均；

3．赫尔曼（1971），22 个球粒陨石平均；

4．增田彰正等（1973），里德球粒陨石平均；

5．罗诺夫（1967），俄罗斯地台粘土；

6．哈金斯等（R．H．Harkins，1966），北美地台粘土。

（二）参数计算

1．稀土元素标准化比值

将样品的各稀土元素测试数据，分别与“标准样品稀土值”{球粒陨石均值}求比，其比值便是“标准化值”，此过程，称为将稀土元素标准化。用此比值可以作图、图解，并且常用以进行参数对比。“标准化值”用“N”（Normal 词头）在标准化元素右下角作注，例如 Eu_N、Sm_N 等。

2．铕异常（δEu）

钐 Sm、 铕 Eu、钆 Gd，3 元素相邻。δEu 称为铕异常系数，表征 Eu 的亏损程度。

$$\delta Eu = \frac{Eu\text{样} / Eu\text{球}}{0.5（Sm\text{样} / Sm\text{球} + Gd\text{样} / Gd\text{球}）}$$

当 δEu＞1，为铕正异常，也称铕富集型，在配分曲线中成“峰”； δEu≈1，为无铕异常，也称铕平滑型，在配分曲线中成“平”； δEu＜1，为铕负异常，也称铕亏损型，在配分曲线中成“谷”。

3．铈异常（δCe）

镧 La、铈 Ce、 镨 Pr，3 元素相邻。

$$\delta Ce = \frac{Ce\text{样} / Ce\text{球}}{0.5La\text{样} / La\text{球} + Pr\text{样} / Pr\text{球}）}$$

Ce 有 Ce^{3+}、Ce^{4+}价态。于是，在一定条件下，便部分脱离其它稀土元素，造成“亏损”。很明显，“Ce^{4+}富集”在氧化环境中富集，即大量停留于风化壳中，导致海洋沉积物贫铈。

4．稀土元素总量标准化

$$R = \frac{\sum REE\ 样}{\sum REE\ 标}$$

5．轻/ 重稀土比值

$$r = \frac{\sum LREE\ 样}{\sum HREE\ 标} = \frac{\sum Ce}{\sum Y}$$

6．某些稀土元素比值

常用：

Eu / Sm、 Sm / Nd、 Nd / La、 La / Sm 等（表 5-2）。

表 5-2 Eu / Sm 统计参数

岩石	大洋橄榄玄武岩	含铁石英岩	玄武岩（西伯利亚）	粗玄岩	花岗岩	古生代页岩
Eu / Sm	0.44	0.40	0.32	0.36	0.16	0.17

（三）稀土作图

1．稀土标准化曲线模式

“稀土标准化曲线模式”全称“稀土元素标准化配分模式”（Coryell 图解）。是用稀土元素对球粒陨石的**“标准化比值”**作图的。

Sc 不包括在模式图中。

稀土配分模式坐标系，横轴为等距刻度，将稀土元素按原子量由轻到重的顺序摆上。纵坐标轴为对数刻度，但所用数据却是每件样品中的每个元素对球陨石的标准化值，而不是对数值（**图 5-2**）。

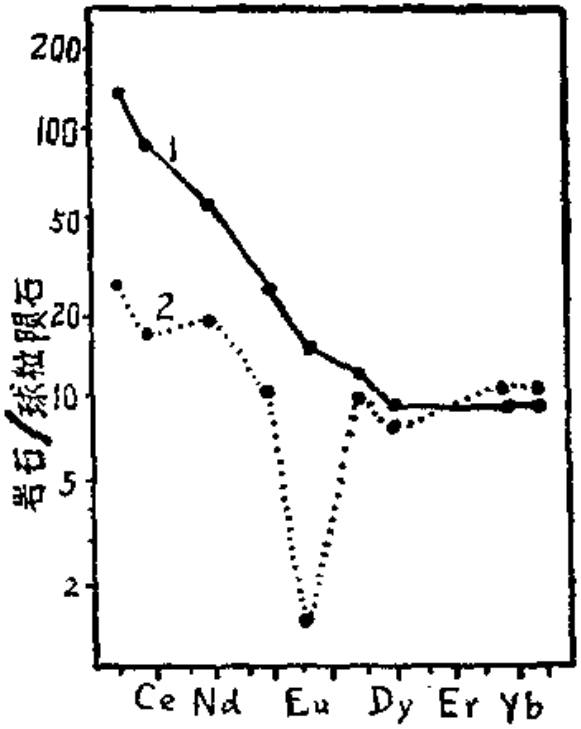


图 5-2 西德东南黑森林山区花岗岩稀土元素配分作图

（埃默曼，1975）

1-最老的圣布拉森花岗岩；2-年轻的巴哈的花岗岩

[德]R. Emmermann（埃默曼，1975） 对境内黑森林山区两类花岗岩稀土作图，发现：古老变质岩中的混合花岗岩（花岗岩化），配分曲线右倾、平滑；年轻的侵入花岗岩，总体右倾，但以显著的负铕异常为特色。

2．三角图解法

应用稀土元素系列 3 分法：

轻稀土元素（∑LREE）：镧 La、铈 Ce、 镨 Pr、 钕 Nd

中稀土元素（∑MREE）：Pm 钷、 钐 Sm、 铕 Eu、钆 Gd、铽 Tb、镝 Dy、钬 Ho

重稀土元素（∑HREE）：铒 Er、铥 Tm、镱 Yb、镥 Lu、

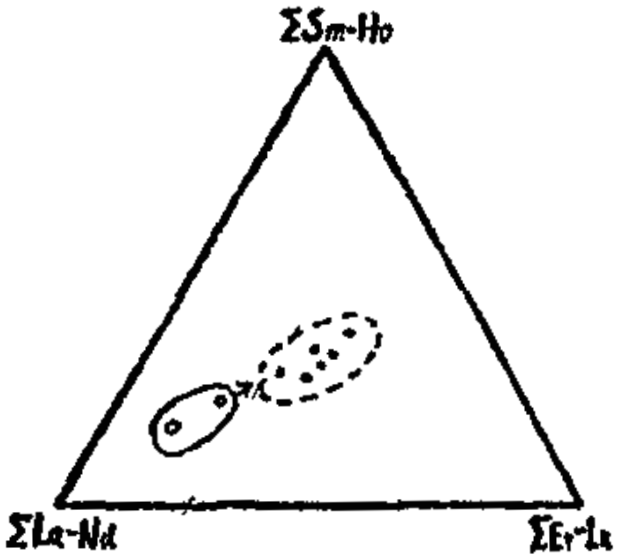


图 5-3　稀土元素三角图解

将每件样品，各分 3 组计算∑LREE、∑MREE、∑HREE 值。然后，做三角形，将∑LREE、∑MREE、∑HREE 分别置于 3 个角顶，将每一边作为 100。投点（**图 5-3**）。

3．直角图解法

La/Ce 对 La 作图，斜线演化为“平衡部分熔融作用”，而“分离作用”则构成水平线。

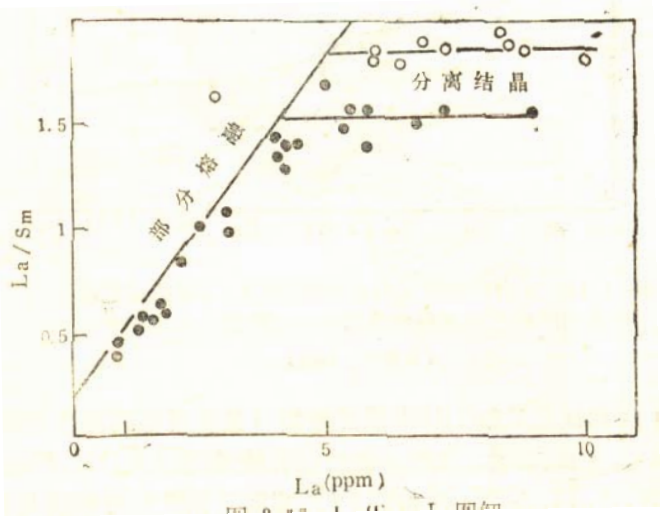


图 5-4　平衡部分熔融作用与分离结晶作用的轨迹

（据 M.Treuil 等，1975）

1-冰岛地表火山岩；2 –雷克雅内斯山脊

三、稀土元素地质化学规律

（一）稀土元素晶体化学参数律

稀土元素晶体化学参数（表 5-3）。

表 5-3　稀土元素晶体化学参数

离　　子	La^{3+}	Ce^{3+}	Ce^{4+}	Pr^{3+}	Nd^{3+}	Sm^{3+}	Eu^{3+}	Eu^{2+}	Gd^{3+}
半　　径	1.14	1.07	0.88	1.06	1.04	1.00	0.98	1.32	0.97
离子电位	2.54	2.80	4.50	2.83	2.89	3.00	3.06	1.50	3.10
电 离 热	5.43	—	6.41	5.76	6.31	6.55	—	5.67	6.65

离　　子	Tb^{3+}	Dy^{3+}	Ho^{3+}	Er^{3+}	Tm^{3+}	Yb^{3+}	Lu^{3+}	Y^{3+}	Ca^{2+}
半　　径	0.93	0.93	0.91	0.89	0.87	0.86	0.85	0.92	1.06
离子电位	3.23	3.20	3.30	3.37	3.45	3.49	3.53	3.23	1.90
电 离 热	6.74	7.06	—	6.08	5.81	7.06	6.15	6.38	6.11

（二）幔浆上升过程稀土配分律

当岩石圈某部位破裂，必然导致其内部压力释放，生成地幔岩浆，随后在内压力作用下上升。

在岩浆上升分异过程中，首先铕（Eu）亏损显著，即铕相对滞后，Eu^{2+}留在地幔 。因此，地幔岩的稀土配分曲线相对平缓，乃至铕相对富集；而地壳中出现有的“低谷”，愈向地表，此状愈显著（**图 5-5**）。

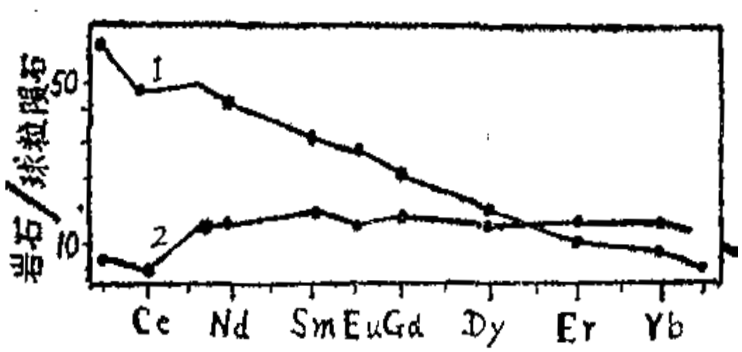


图 5-5　两类玄武岩稀土元素配分模式

（引自王人镜《岩石化学》，1984.2）

1-富集型，日本碱性玄武岩；2-平坦型，日本拉斑玄武岩

板块俯冲，导致弧后陆缘活动带陆壳重熔，形成“S 型花岗岩浆”,其演化分异遵循着从基性→中性→中酸性→酸性的分离过程。相应岩性为：辉绿玢岩→闪长玢岩→中细粒花岗岩（基、株）→花岗斑岩（墙、脉）；其 “铕亏损”相应变化为：弱→较弱→强→中强。

主要参数：Rb － Sr 等时线年龄 149.5，初始锶比值 0.711。**δEu** = 0.09 － 0.71；分异指数 380－93；固结指数 0.63－4.6。K_2O＞Na_2O，Al 过饱和，钙碱性。

广西南丹大厂矿田产出“S 型花岗岩（**图 5-6**）。

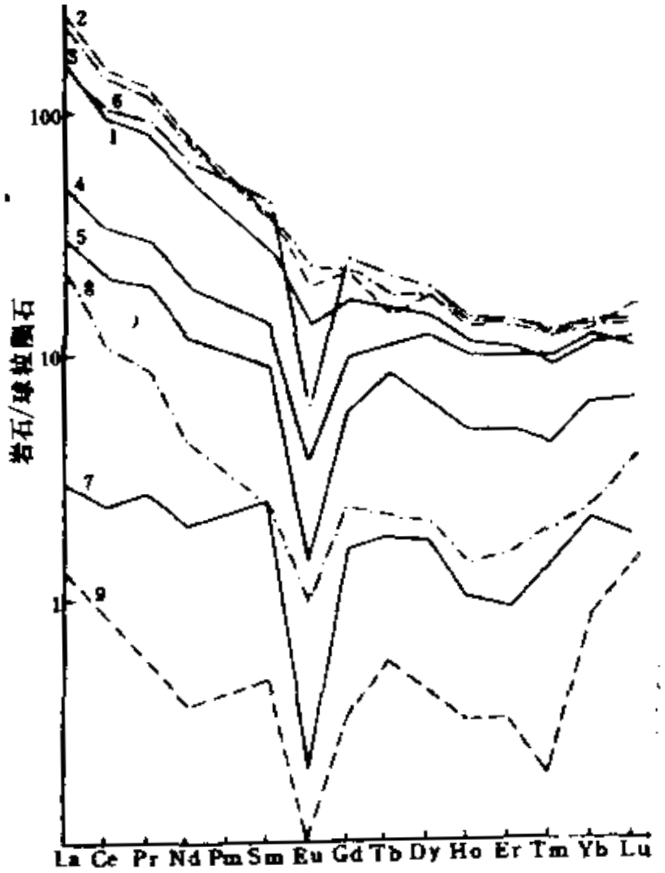


图 5-6　广西南丹大厂矿田岩浆岩系列稀土元素配分模式

（据黄民智等“75”报告，1989）

1-闪长玢岩；2-辉绿玢岩；3-杏仁状辉绿玢岩；4-含斑花岗岩；5-中细粒花岗岩（株）；6-巨斑状花岗岩；7-细粒花岗岩（床）；8-花岗斑岩；9-白岗岩。

（三）δEu 值对分异指数反消长律

岩浆上升过程中，随着温度及压力降低，分异能力愈来愈强，表现为 **DI** 值不断增大；随之，铕亏损量也越来越大，即 δEu 值逐渐减小。便出现了 δEu 值与 **DI** 值的反消长规律。

赵振华（1982）研究西藏花岗岩，作出了花岗岩类的 δEu－**DI** 相关图（**图 5-7**），明确地体现了上述规律。

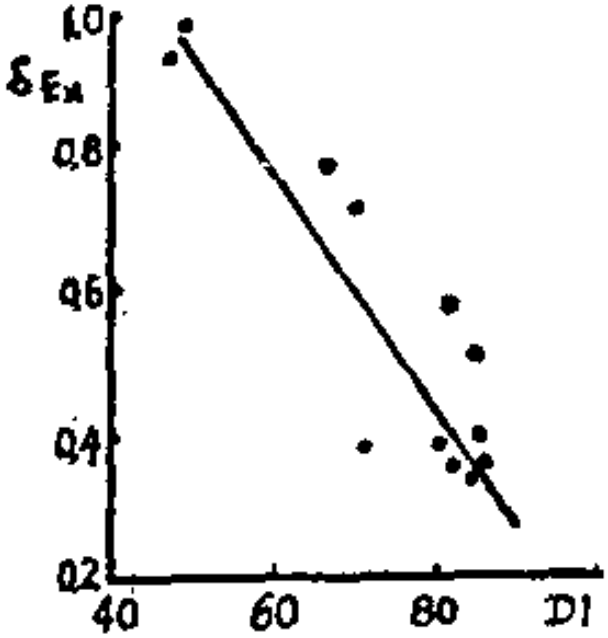


图 5-7　花岗岩的 δEu－DI 的反消长关系

（据赵振华，1982）

（四）奥长花岗岩类稀土演化律

钙长石－钠长石－钾长石三角图展示：钙长石－钠长石系列，是在任何温度下皆呈类质同像混溶的斜长石系列（**图 5-8**）；钠长石－钾长石系列，称碱性长石系列，在高温下呈完全类质同像，随着温度降低，便逐渐熔离，分结为钠长石与钾长石；钾长石与钙长石为不混溶系列。

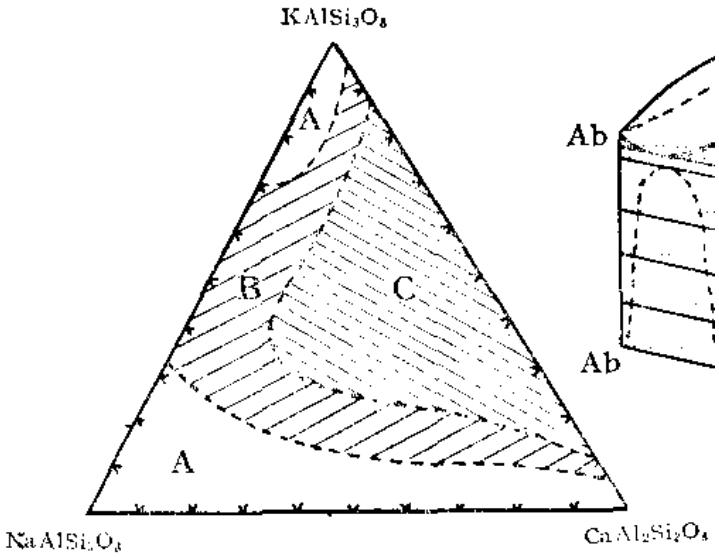


图 5-8　钙长石（An）－钠长石（Ab）－钾长石（Or）系列混溶与温度的关系

（据 Vogt Makinem）

A-斜长石系列－在任何温度下皆混溶的晶体；B-仅在高温下混溶；

C-晶体在任何温度下都不混溶的间隙

奥长花岗岩，即奥长石花岗岩。其系列长石矿物是：钙长石、倍长石、拉长石、中长石、奥长石、钠长石。可知，**奥长花岗岩**是富 Na 贫 Ca 的花岗岩。

阿思（1979）的样品，蛇绿岩套奥长花岗岩采自塞浦路斯特罗多斯；岛弧英安岩采自太平洋马利亚纳群岛的赛斑岛；大陆边缘奥长花岗岩来自加利福尼亚克拉马斯岩基；大陆内部英安岩来自新墨西哥州（**图 5-9**）。

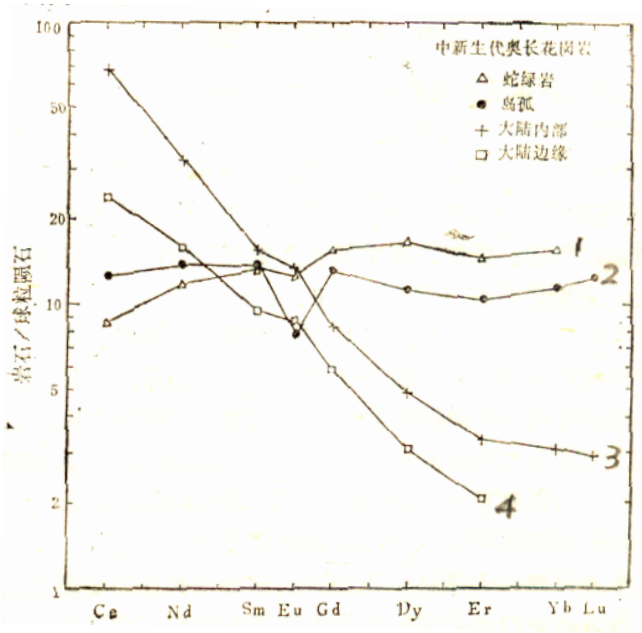


图 5-9　中－新生代不同构造环境的奥长花岗岩稀土元素配分模式

（阿思，1979）

1-蛇绿岩套奥长花岗岩；2-岛弧英安岩；

3-大陆内部英安岩；4-大陆边缘奥长花岗岩

作图结果，蛇绿岩套奥长花岗岩、岛弧英安岩配分曲线有一

致性。两者皆平缓，铕呈负异常，英安岩较奥长花岗岩铕亏损更显著；该两种岩性皆贫 Al_2O_3。对比“大洋拉斑玄武岩“稀土配分模式，说明“蛇绿岩套奥长花岗岩、岛弧英安岩”来自地幔岩浆分异（**图 5-10**）。

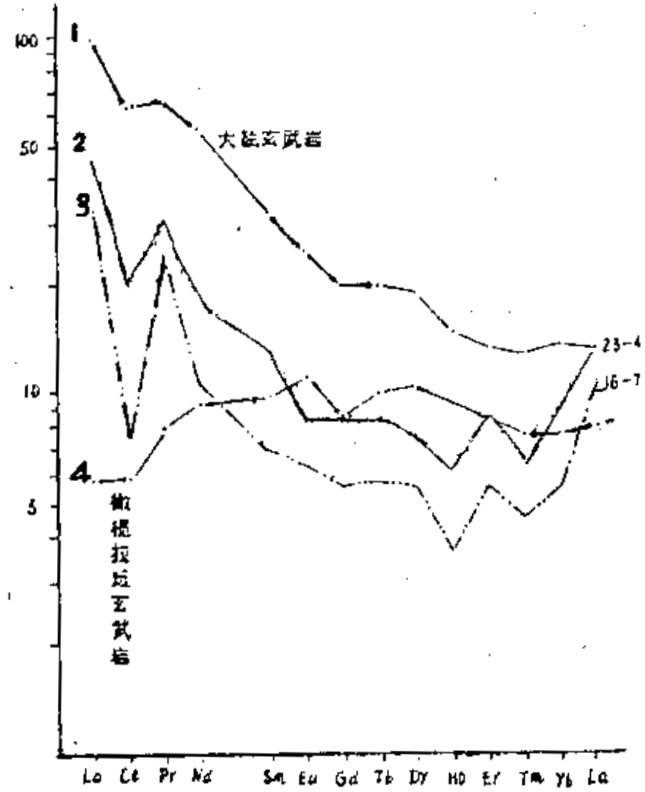


图 5=10　基性岩类稀土元素配分模式

（来自“75”南岭课题，1990）

1-大陆玄武岩；2-蚀变辉绿玢岩；3-橄榄辉石岩；

4-橄榄拉斑玄武岩

大陆边缘奥长花岗岩、大陆内部英安岩配分曲线有一致性。两者皆右倾，说明富轻稀土而贫重稀土；铕略呈正异常；该两种岩性皆富 Al_2O_3。对比“大陆玄武岩稀土”配分模式，说明“大陆边缘奥长花岗岩、大陆内部英安岩”可能来自岩石圈重熔岩浆的分异。

四、稀土元素成矿地质研究实践

（一）判别侵入岩板块环境：

可参考 Bhatio 稀土构造环境参数（1985）（**表 5-4**），不过，该表所给参数有某些样品数太少之嫌。

表 5-4　稀土构造环境参数

构造背景	样品数	La	Ce	ΣREE	La/Yb	Lan/Ybn	ΣLREE/ΣHREE	δEu
大陆岛弧	9	8±1.7	19±3.7	58±10	4.2±1.3	2.8±0.9	3.8±0.9	1.04±0.11
大陆岛弧	9	27±4.5	59±8.2	146±20	11.0±3.6	7.5±2.5	7.7±1.7	0.79±0.13
活动大陆边缘	2	37	78	186	12.5	8.5	9.1	0.60
被动大陆边缘	2	39	85	210	15.9	10.8	8.5	0.56

注：据 Bhatio，1985。Lan/Ybn 为标准化比值。

通常将原始测试数据作出标准化曲线，然后与标准曲线模式对比，以确板块构造环境（**图 5-11**）。

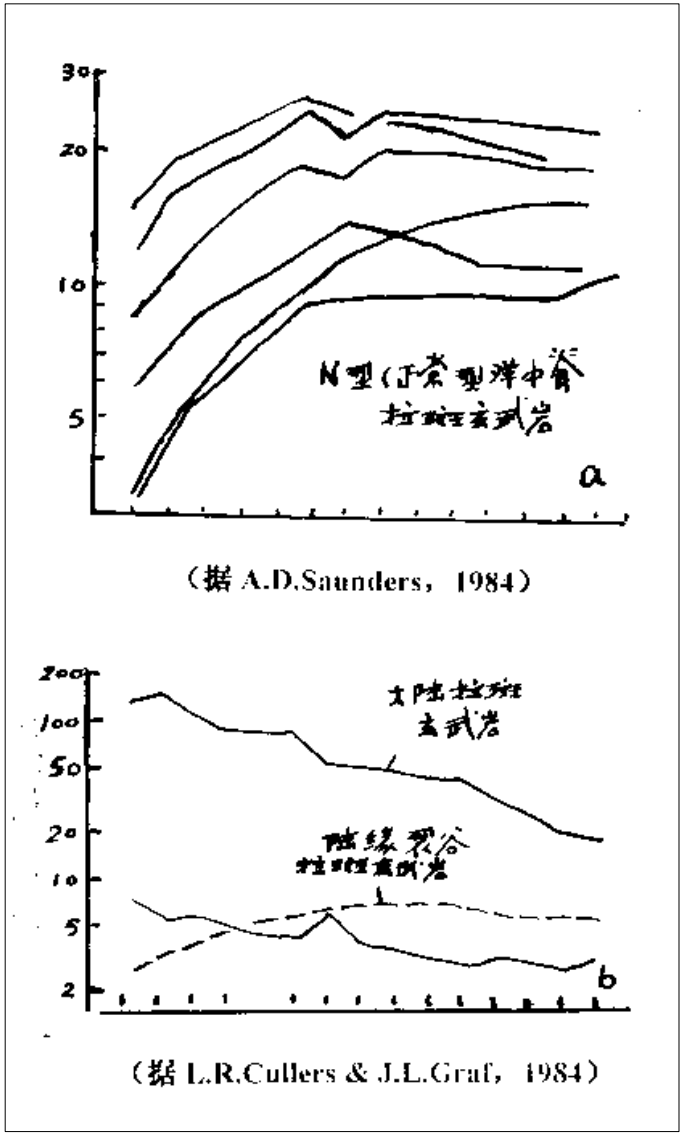


图 5-11　不同板块环境岩浆岩成因类型的稀土配分模式

（二）判别岩浆岩成因类型

La / Yb －ΣREE 图解，用于区别多种类型的岩石类型（图 5-12）。

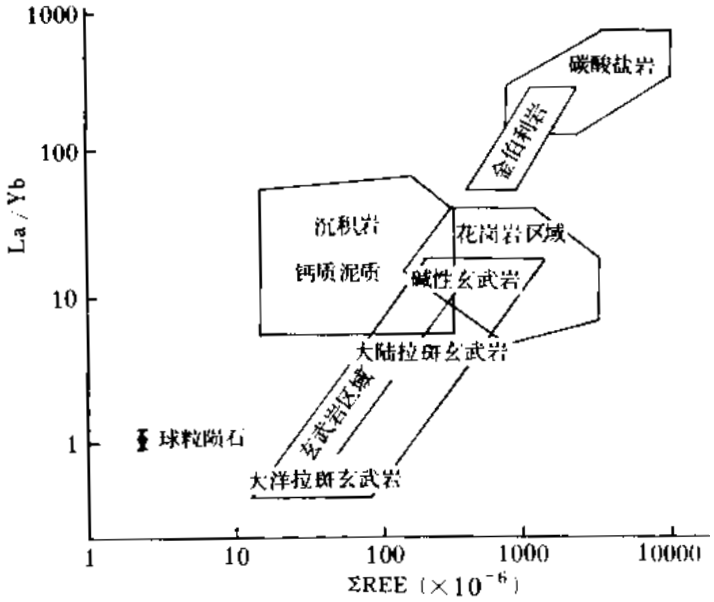


图 5-12　岩石类型 La/Yb－ ΣREE 图解

该图还显示，大洋拉斑玄武岩、大陆拉斑玄武岩、碱性玄武岩，三者间不绝缘的关系，而且碱性玄武岩的背景较复杂，因为它与花岗岩、钙质泥岩叠加，与“球粒陨石”相距甚远。

（三）判断花岗岩矿化类型

作为侵入花岗岩，δEu 值是重要的成因判别参数。

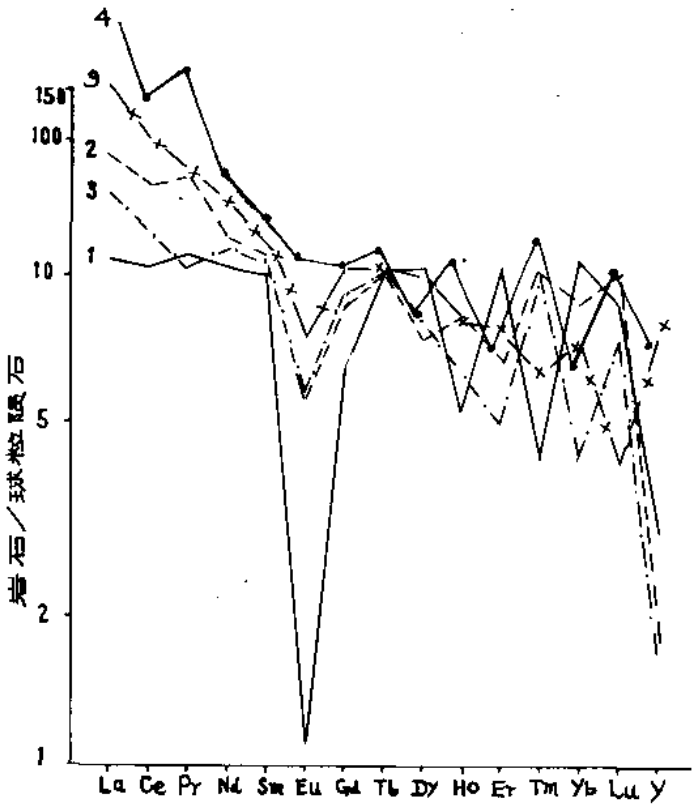


图 5-13　广西南丹芒场花岗岩类稀土元素配分模式

（据王思源等《芒场层控型锡多金属矿》，1990）

1-中粒花岗岩；2-细粒花岗岩；3-斑状花岗岩；

4-闪长玢岩；9-花岗斑岩

据王中刚（1982）研究，δEu＜0.4（尤其δEu＜0.2）的花岗岩，常与 Nb、Ta、W、Sn、Be、Li 相关密切。

广西南丹芒场花岗岩类稀土元素（表 5-5）。

表 5-5　广西南丹芒场矿田燕山晚期岩浆岩系列稀土元素丰度（ppm）

岩性	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy
花岗斑岩	49.55	95.14	9.23	30.26	5.99	0.54	4.61	0.63	3.63
斑状花岗岩	18.76	30.94	1.86	14.14	3.67	0.41	2.82	0.57	2.48
中细粒黑云母花岗岩	6.180	14.35	2.52	8.360	2.33	0.08	2.00	0.50	4.23
细粒花岗岩	28.57	50.88	7.24	18.43	4.05	0.40	2.65	0.60	2.31
闪长玢岩	90.00	134.0	21.0	45.00	8.90	1.60	6.10	1.50	2.70

岩性	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y			δEu
花岗斑岩	0.590	1.640	0.21	1.390	0.13	16.0			0.330
斑状花岗岩	0.580	1.050	0.34	0.800	0.24	3.15			0.409
中细粒黑云母花岗岩	0.380	2.450	0.14	3.470	0.16	5.80			0.121
细粒花岗岩	0.600	1.400	0.39	1.670	0.35	3.50			0.381
闪长玢岩	1.500	1.600	1.20	1.300	0.60	15.0			0.680

注：

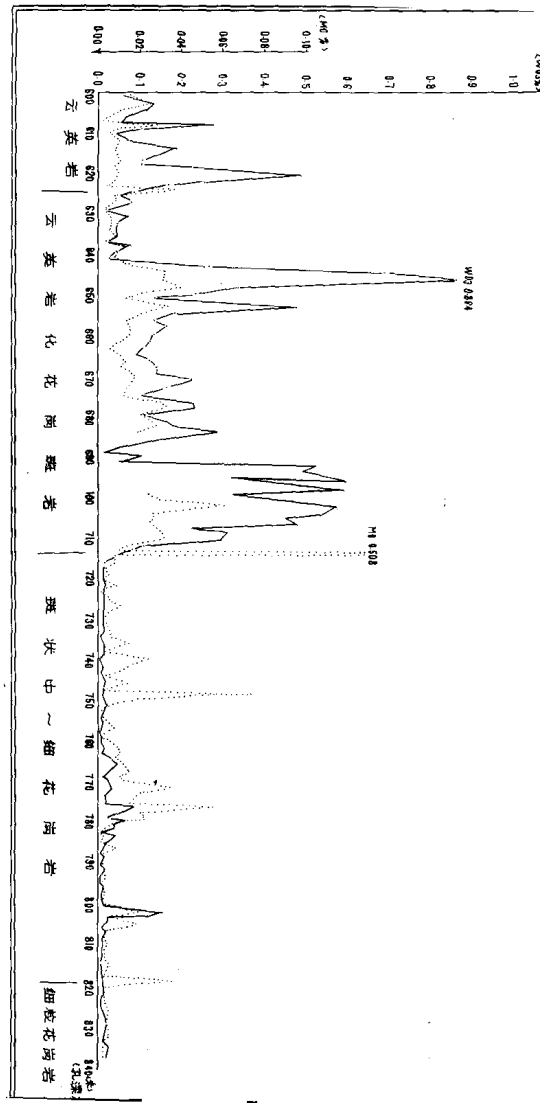


图 5-14　广西南丹芒场隐伏岩体钨-钼矿化规律

（资料来自广西第七地质大队三分队，1985）

（四）判断矿化成因类型

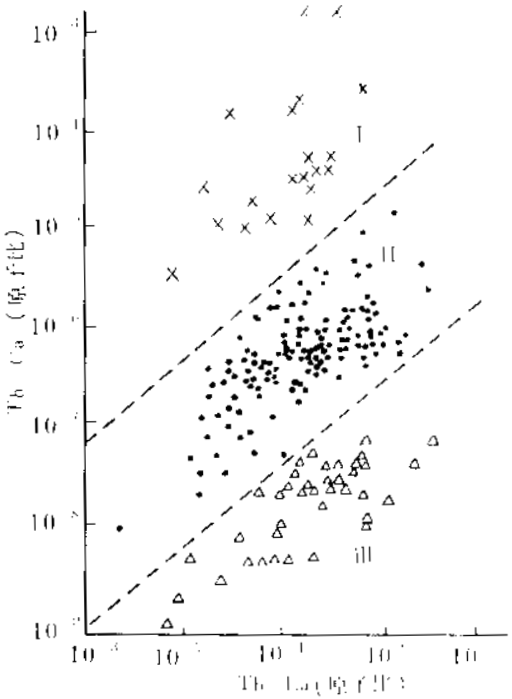


图 5-15　不同成因萤石的 Tb/Ca – Tb/La 图解

Ⅰ–伟晶岩的；Ⅱ–热液的；Ⅲ–沉积的

（五）判别变质岩的原岩

La/Yb－TR 变质原岩图解（图　　）。TR 即**ΣREE**

巴拉绍夫等人，1972 年研究科拉半岛贝辰加地区前寒武纪区域变质岩，包括各种斜长角闪岩及各类沉积岩的稀土元素资料而提出。其理论根据是急性火山岩及火山沉积岩在区域变质过程中，稀土元素的重新分配具有等化学性质。

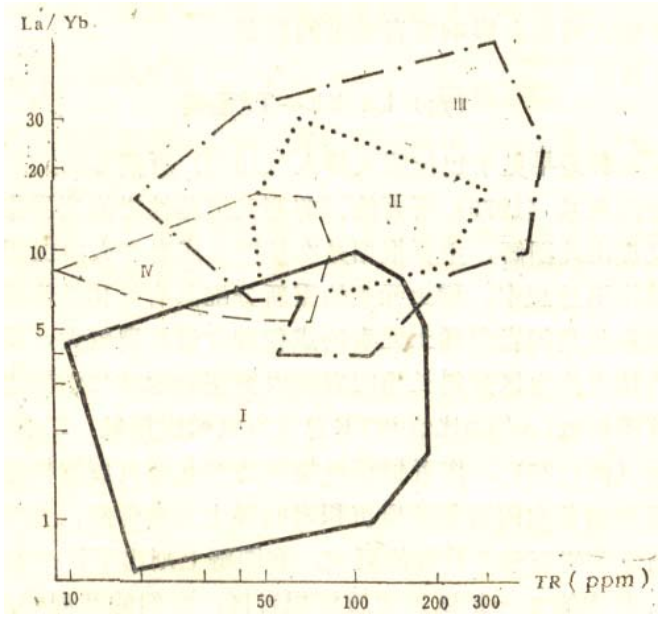


图 5-16　稀土元素 La/Yb－TR 变质原岩图解

（据巴拉绍夫等，1972）

Ⅰ-斜长角闪岩区；Ⅱ-砂质岩和杂砂岩区；

Ⅲ-页岩和粘土岩区；Ⅳ-碳酸盐岩区-

1979 年克列麦涅茨基《前寒武纪基性岩的变质作用》一书又提出此图。正斜长角闪岩 TR = 68－94ppm，∑Ce / ∑Y = 0。9－1. 35，Eu / Sm = 0.33。副斜长角闪岩 TR = 105ppm，∑Ce / ∑Y = 1.7，Eu / Sm = 0.32。

该图的缺点是沉积岩类的重叠量较大。

（六）稀土对岩浆熔体氧逸度（fO_2）计算

1．德雷克（M.J.Drake，1975）方程

硅酸盐熔体（基质）：

$$\mathrm{Lg}\ fo_2 = -4.55\,(\pm 0.17)\,\lg\frac{Eu^{2+}}{Eu^{3+}} - 10.89\,(\pm 0.19)$$

斜长石（斑晶）：

$$\mathrm{Lg}\ fo_2 = -4.60\,(\pm 0.18)\,\lg\frac{Eu^{2+}}{Eu^{3+}} - 3.86\,(\pm 0.27)$$

但，现代技术上无法直接测出样品的 Eu^{2+}及 Eu^{3+}的浓度

2．菲尔波茨（Philpotts，1970）公式

$$Eu_L^{3+} = \frac{Eu_{pl} - D_{pl/L}^{Eu2} \cdot Eu_L}{D_{pl/L}^{Eu3+} - D_{pl/L}^{Eu2+}}$$

则 $Eu_L^{2+} = EuL - Eu_L^{3+}$

式中：Eu_L^{3+}为熔体（基质）Eu^{3+}的浓度；Eu_{pl} 为斜长石（斑晶）Eu 的浓度，可直接测出；EuL 为熔体（基质）Eu 的浓度，可直接测出；$D_{pl/L}^{Eu^{2+}}$为 Eu^{2+}在斜长石与熔体间的分配系数；$D_{pl/L}^{Eu^{2+}}$ 为 Eu^{3+}在斜长石与熔体间的分配系数。

由于 Eu^{2+} 与 Sr2+里字电荷相等，半径相近，第二电离势相近，可用 $D_{pl/L}^{Sr^{2+}}$ 代 $D_{pl/L}^{Eu^{2+}}$。又因为 3 价稀土性质相近，Eu 相邻的 $D_{pl/L}^{Sm^{2+}}$ 、$D_{pl/L}^{Gd^{2+}}$ 的均值可代 $D_{pl/L}^{Eu^{2+}}$。上式便可改写为：

$$Eu_L^{3+} = \frac{Eu_{pl} - D_{pl/L}^{Sr^{2+}} \cdot Eu_L}{0.5(D_{pl/L}^{Sm^{2+}} + D_{pl/L}^{Gd^{2+}}) - D_{pl/L}^{Sr^{2+}}}$$

则 $Eu_L^{2+} = EuL - Eu_L^{3+}$

同理

$$Eu_{pl}^{3+} = \frac{Eu_L - D_{pl/L}^{Sr^{2+}} \cdot Eu_{PL}}{0.5(D_{L/pl}^{Sm^{2+}} + D_{L/pl}^{Gd^{2+}}) - D_{L/pl}^{Sr^{2+}}}$$

则 $Eu_{pl}^{2+} = Eu_{pl} - Eu_{pl}^{3+}$

式中：$D_{L/pl}^{Sm^{2+}}$ 、$D_{L/pl}^{Gd^{2+}}$ 、$D_{L/pl}^{Sr^{2+}}$ 分别是 $D_{L/pl}^{Sm^{2+}}$ 、$D_{L/pl}^{Gd^{2+}}$ 、$D_{L/pl}^{Sr^{2+}}$ 的倒数。

第六章 同位素成矿化学

简单的事情考虑得很复杂，可以发现新领域；

把复杂的现象看得很简单，可以发现新定律。

[英]牛顿：物理学家

例如，人的“性格”决定了人的本质，这“本质”不会因为他胖（重）了，或瘦（轻）了而有明显的改变。

一、同位素涵义与原理

（一）基本概念

同位素。质子数（原子序数）相同，但中子数（质量数）不同的元素。包括：

1．稳定同位素

无能放射微粒子的同位素，称为稳定同位素。有两类：

（1）某些主族元素。S、C、O、H、Si、B、N、Cl 等的同位素。它们与地球同时形成，丰度不变。例

碳同位素：$^{12}_{6}C$ $^{13}_{6}C$ $^{14}_{6}C$（放射性）

氯同位素：$^{35}_{17}Cl$ $^{37}_{17}Cl$

（2）放射性元素衰变的最终产物。这类同位素，除了存在例：

^{238}U 衰变成——→^{206}Pb

^{87}Rb 衰变成——→^{87}Sr

2．放射同位素

凡是能自发地放出粒子，衰变为另一种同位素的元素，称为放射性同位素。某些副族元素，例 ^{338}U、^{235}U、^{232}Th、^{87}Rb、^{147}Nd 等；也有主族元素，例 ^{40}K。锕系元素，U、Th 等，例

铀同位素：$^{235}_{92}U$　　$^{238}_{92}U$

3．同量素（附）

全称“异序同量素”。不同元素的原子，具有相同的质量数，但原子序数不同（即核电荷数不同）者。例如，^{40}Ar、^{40}K、^{40}Ca 互称“异序同量素”。

稳定同位素组成定义：

S、C、O、H 同位素成定义式（**同位素组成** isotopic composition）：

$$\delta\ (‰) = \frac{R_{样} - R_{标}}{R_{标}} \times 1000‰$$

$R = {}^{34}S/{}^{32}S$、 ${}^{13}C/{}^{12}C$、 ${}^{18}O/{}^{16}O$、 D/H

例：

$$\delta^{34}S = \frac{(^{34}S/^{32}S)_{样} - (^{34}S/^{32}S)_{标}}{(^{34}S/^{32}S)_{标}} \times 1000‰$$

其中：$(^{34}S/^{32}S)_{标} = 0.0450045$，为卡扬迪阿布罗峡谷陨石硫（FeS）

（二）基本原理

矿物中，某元素的同位素组成因地质条件及物化条件不同而

不同，因而可通过同位素组成值来探讨矿物生成的地质条件及物化条件。但在矿物生成后，由于地质条件及物化条件的改变，同位素会发生分馏，就必须对这些条件进行探讨。

二、同位素协同研究系列

（一）硫同位素组成

自然界：　^{32}S　95.1%，　^{33}S　0.71%，　^{34}S　4.2%，^{36}S　0.01%

$$\delta^{3}_{样} = \frac{(^{34}S/^{32}S)_{样} - (^{34}S/^{32}S)_{标}}{(^{34}S/^{32}S)_{标}} \times 1000\%$$

式中：$(^{34}S/^{32}S)_{标}=0.0450005$, 为北美洲卡扬迪阿布罗峡谷陨石中陨硫铁 FeS 的 $^{34}S/^{32}S$ 比值, 代号 CDT。

参数 $\delta^{34}S$（CDT，‰）：

地幔-下地壳 ≈ 0

海水 SO_4^{2-} ≈ +20

里海现代含 H_2S 的沉积物为－20～－36， 含 0_2 的沉积物为－6～－21

实际应用，可借助统计作图法（**图 6-1**）。

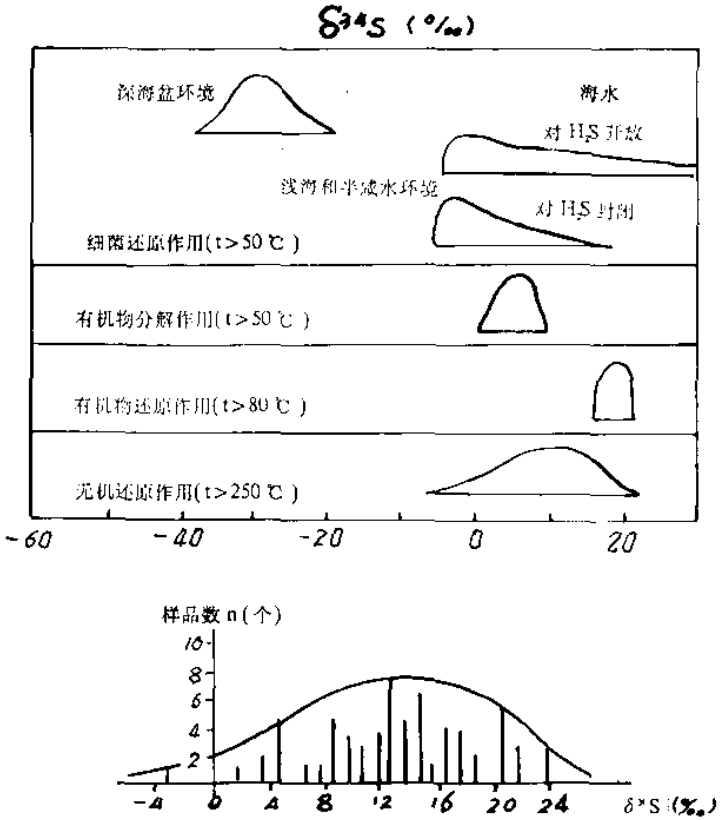


图 6-1　狼山北带霍各乞矿田 中元古代沉积环境硫同位素图解

（据王思源等《狼山造山带喷溢成矿研究》，1993.12）

上图为大本模式（1979）；下图为霍各乞 $\delta^{34}S$ 图型

（二）氧同位素组成

自然界：^{16}O 99.763%，O^{17} 0.0375%，^{18}O 0.1995%

$$\delta^{18}O = \frac{(^{18}O/^{16}O)_{样} - (^{18}O/^{16}O)_{标}}{(^{18}O/^{16}O)_{标}} \times 1000‰$$

式中 ①$(^{18}O/^{16}O)_{标}=0.0019972$ 为大洋水均值，SMOW。

②=415.802×10^{-5} 为北美洲白垩系中古生物化石拟箭石，PDB。

参数 $\delta^{18}O$（SMOW，‰）：

地幔－下地壳 +5～+7.4

幔源镁铁质超基性岩（重要控制点）+5～+7。

I 型花岗岩　+7.9～+9.4

S 型花岗岩　+9.9～+10.5

标准海水为 0

（三）氢同位素组成

自然界 ^{1}H99.9844% ^{2}D0.0156% ^{3}T（放射）微量

$$\delta D = \frac{(D/H)_{样} - (D/H)_{标}}{(D/H)_{标}} \times 1000‰$$

式中：$(D/H)_{标}=0.011225\%$　为大洋水均值 SMOW

参数 δ D（SMOW，‰）：

标准海水为 0

热泉水 –25 ～–120

大气水服从 Craig 方程：$\delta D = 8\,\delta^{18}O + 10‰$

海水 δD 与 $\delta^{18}O$ 都在 0 附近。

岩浆水：δD –48～–80；$\delta^{18}O$ +6～ +9（据佐佐木昭）。

由于不同成因的水，**其氢—氧同位素组成不同，**便可测试矿物包体水的 $\delta^{18}O$-δD 值，然后进行图解（图 6-2）。

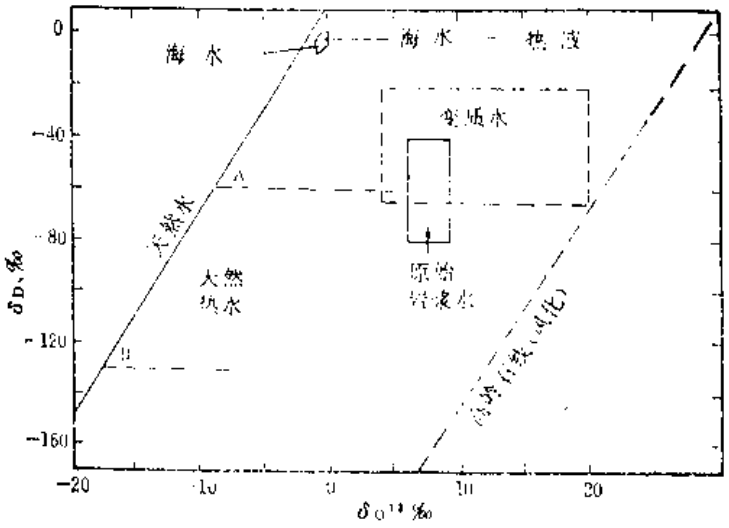


图 6-2　氢—氧同位素组成对不同流体水的判别图解

(据 S.M.F.谢泼德(Sheppard)，1977)

由于水-岩相互作用和交换表示了海水和

A、B 组份的地下水 ^{18}O 移位的趋势

（四）碳同位素组成：

自然界：^{12}C98.89%，^{13}C1.11%，^{14}C（放射）1.2×10^{-10}%

$$\delta^{13}C = \frac{(^{13}C/^{12}C)_{样} - (^{13}C/^{12}C)_{标}}{(^{13}C/^{12}C)_{标}} \times 1000‰$$

式中：$(^{13}C/^{12}C)_{标} = 1123.72\times10^{-5}$，[5] 为美洲拟箭石，PDB。

参数 $\delta^{13}C$（PDB，‰）：

陨石石墨碳　－5～－8.5

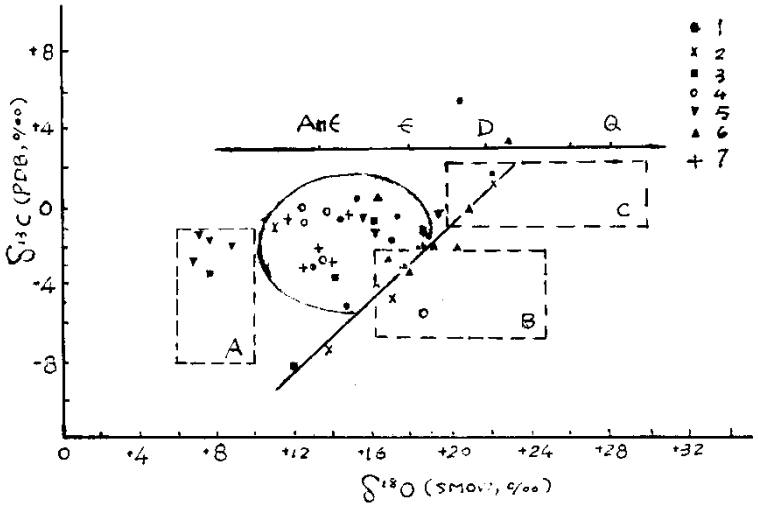
金刚石　-3～-8

火山成因　－4.5～－9

海相无机碳-1～+2　（德舍等，1969）

植物有机碳－6～－19

可借助图解分析（**图 6-3**）。



碳 6-3 -氧同位素组成图解

（本书综合资料编制）

A.深源碳酸盐；B.淡水碳酸盐；C.海相碳酸盐

图中：时间轴，代表地质年代；椭圆中为混合碳-氧来源

氧同位素 PDB 与 SMOW 两标准换算

为了图解及对比应用，又时需要将氧同位素两种标准统一，即将 **PDB 换算为 SMOW 标准。**

1. 奥尼尔公式（1977）

$\delta^{18}O$（SMOW，‰）= 1.0308 $\delta^{18}O$（PDB，‰）＋ 30.08

2. 涂光炽公式（1987）

$\delta^{18}O$（SMOW，‰）= 1.0365 $\delta^{18}O$（PDB，‰）＋ 30.5

实例：广西芒场多金属矿田（表 6-1）

表 6-1　广西芒场锡银多金属矿田矿石方解石

矿物（芒 05）	$\delta^{13}C$（PDB，‰）	$\delta^{18}O$（PDB，‰）
方解石	−0.46	−12.71

$$\delta^{18}O\text{（SMOW，‰）} = 1.0365\,\delta^{18}O\text{（PDB，‰）} + 30.5$$
$$= 1.0365 \times (-12.71) + 30.5$$
$$= 17.33$$

（五）硅同位素

自然界：28Si 92.27%，29 Si 4.68%，30 Si 3.05%（班布里奇和尼尔，1950）

蒂利斯（1961）将硅酸盐与碳酸钠混合熔融提取硅。发现 $^{30}Si/^{28}Si$ 的比值总变化约 5‰。并建立“天然元素硅同位素比值”（**图 6-4**）。可知，辉长岩、玄武岩较花岗岩明显富含轻硅。

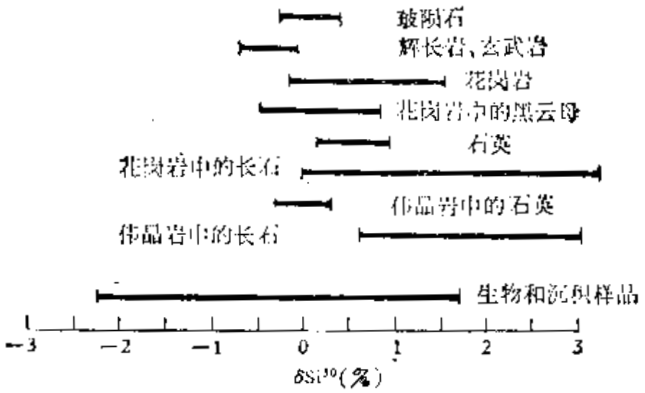


图 6-4　天然物质的硅同位素组成

（据蒂利斯，1961）

蒂利斯（1961）研究条带状伟晶岩体。长石 $\delta^{30}Si$（‰）= 0.6～2.7，由边缘向核部，其值增加。

作为坐标系，Si－O（$\delta^{30}Si$-$\delta^{18}O$）同位素组成分析，将会大大改善 $\delta^{30}Si$（‰）的单一使用的效果。

（六）硼同位素

自然界：^{10}B 18.98%，^{11}B 81.02%（班布里奇和尼尔，1950）

B－O（$\delta^{11}B$-$\delta^{18}O$）同位素组成分析

据施瓦茨（1969）：

海洋水 $\delta^{11}B$（‰） = 52 - 58，

岩石矿物 8 -12

（七）氮同位素

氮是大气圈及生物圈的重要组分，与生物、农业、土壤、环境等有密切关系。99%的 N_2 富存于大气圈及部分溶解于海水中。

大气圈：^{14}N 占 99.64%，^{15}N 占 0.36%（尼尔，1950）。$^{15}N/^{14}N$ = 0.0036。 **$\delta^{15}N$（‰）参考值（图 6-5）：**

火成岩－16～31；地下水 0～25；大洋水－8～10；土壤－4.4～17.0；植物－10～22；石油和煤 0～15；天然气－45～45；地外物质一般－40～100；月岩－190～125；陨石－326～973；火星大气 770±300（海盗号 Viking 火星登陆测）。

Kennicutt et al. 1992 年表明，叶绿素与植物整体 $\delta^{15}N$ 存在线性关系：

$$\delta^{15}N_{植物} = 1.30\,\delta^{15}N_{叶绿素} - 0.40$$

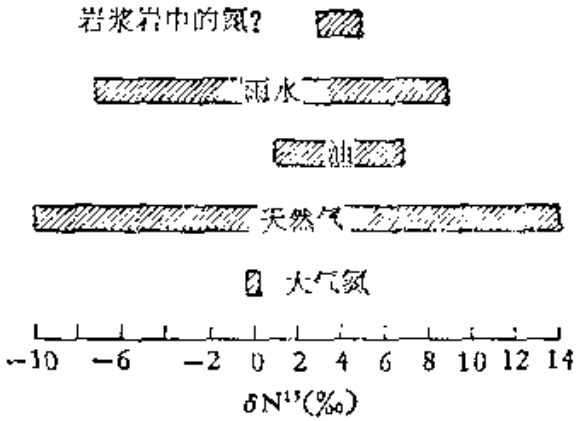


图 6-5　某些含氮物质的氮同位素组成（以大气氮为标准）

（引自霍夫斯，1973

（八）铅同位素

地壳中：　^{204}Pb　　^{206}Pb　　^{207}Pb　　^{208}Pb

原始　　原始+ 放射的

来源：　$^{238}U \rightarrow {}^{206}Pb$

$^{235}U \rightarrow {}^{207}Pb$

$^{232}Th \rightarrow {}^{208}Pb$

以北美洲卡扬迪阿布罗峡谷陨石铅代表 45.5 亿年地球形成时的铅丰度：

$^{204}Pb = 1$　$^{206}Pb = 9.46$　$^{207}Pb = 10.34$　$^{208}Pb = 29.44$

岩矿铅 = 原始铅 + 放射铅

样品计算：

$^{204}Pb = 1$

$^{206}Pb = 9.46 + {}^{238}U\ (4.55 \times 10^{9} e^{\lambda t} - e^{\lambda t})$

$^{207}Pb = 10.34 + {}^{235}U\ (4.55 \times 10^{9} e^{\lambda' t} - e^{\lambda' t})$

$^{208}Pb = 29.44 + {}^{232}Th\ (4.55 \times 10^{9} e^{\lambda'' t} - e^{\lambda'' t})$

参数：

（1）同位素组成

岩浆铅：206/204 ＜19.5　207/204＜16　208/204＜39

热卤水：18.77—19.94　15.62—16.11　38.94—40.67

（2）模式年龄：有三种情况，①老于真实年龄；②等于真实年龄；③小于真实年龄。通常将大批数据分组（划年龄段）应用。

（3）源区特征值

$\mu = {}^{238}U/{}^{204}Pb$　　$\nu = {}^{235}U/{}^{204}Pb$

$\omega = {}^{232}Th/{}^{204}Pb$　　$\kappa = {}^{232}Th/{}^{238}U$。

现代上壳 μ12.24， κ 3.42；

现代下壳 5.89 ， 5.98；

现代岛弧 10.87，3.64 ；

现代地幔 8.92 ， 3.57。

地球岩石圈构造铅同位素组成的变化趋势见表 6-2。

表 6-2　地球岩石圈构造铅同位素组成的变化趋势

地球圈层结构		$^{206}Pb/^{204}Pb$	$^{207}Pb/^{204}Pb$	$^{208}Pb/^{204}Pb$	变化趋势
上地壳	造山带上地壳	19.45	15.71	39.20	富 U、Th 异常铅
下地壳	造山带下地壳	17.51	15.39	38.67	↑　↑
	造山带壳下岩圈	18.37	15.54	38.20	
上地幔	地　幔	18.06	15.49	37.70	贫 U、Th 正常铅

注：数据引自 R.E.Zartma,1984；王思源建表，1998

（九）锶同位素

自然界：^{84}Sr 0.56%　^{86}Sr 9.8%　^{87}Sr7.20%　^{88}Sr82.56%

衰变：$^{87}Rb \longrightarrow {}^{87}Sr_{放}$

地球形成时，$(^{87}Sr/^{86}Sr)_{初} = 0.69897 \pm 0.00003$（陨石）

其后样品中：$^{87}Sr_{现} = {}^{87}Sr_{放} + {}^{87}Sr_{初}$

即 $^{87}Sr_{现} = {}^{87}Rb_{现}(e^{\lambda t}-1) + {}^{87}Sr_{初}$

两端除以 ^{86}Sr 得

$(^{87}Sr/^{86}Sr)_{现} = {}^{87}Rb/^{86}Sr_{现}(e^{\lambda t}-1) + (^{87}Sr/^{86}Sr)_{初}$

即 $y = ax + b$ 的直线方程（**图 5-6**）

斜率 $a = e^{\lambda t}-1$

即 $tg\theta = e^{\lambda t}-1$　　$e^{\lambda t} = tg\theta + 1$

取自然对数得 $t = 1/\lambda \cdot \ln(tg\theta + 1)$

便可计算 Rb-Sr 年龄，其中 θ 角于图上量出。

初始比值简计为 $(^{87}Sr/^{86}Sr)_0$。

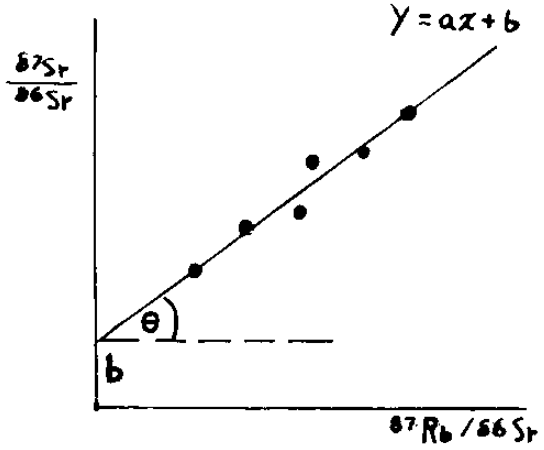


图 6-6　锶-锶同位素年龄图解示意图

通常在欲测地质体中均匀取有代表性的样品 5 件以上。

参数：

大洋火山岩（玄武岩、安山岩）＜0.704-0.706，平均 0.7037；

大陆壳 0.719；

花岗岩类：S 型＞0.708，I 型＜0.708，A 型＜0.707，M 型＜0.704。

（十）钕同位素

Sm－Nd 法测年，钐-钕年龄。

原理：

Sm-Nd 同为稀土元素，化学性质几乎相同，在区域变质、气液交代、地表风化中，子体与母体同位素比值保持稳定。测年结果精确，代表成岩年龄。

自然界：^{147}Sm 占钕同位素全部的 15.07%，为放射性同位素。经 α 衰变为 ^{143}Nd，丰度 12.20%；^{144}Nd，在年龄计算中，23.87%用作比值基础。

$$^{147}Sm \rightarrow {}^{143}Nd + \alpha$$

运用液体闪耀及数法测得 ^{147}Sm 衰变常数：

$$\lambda = 6.54 \times 10^{-12}\text{年}^{-1};\quad v = 1.060 \pm 10^{11}\text{年}$$

Sm-Nd 法等时线公式：

$$\left(\frac{^{143}Nd}{^{144}Nd}\right)_{\Sigma} = \left(\frac{^{143}Nd}{^{144}Nd}\right)_0 + \frac{^{147}Sm}{^{144}Nd}(e^{\lambda t}-1)$$

在已知的衰变常数中，λ_{Sm} 的速率最低，因此 Sm-Nd 法较适合测定古老变质岩、陨石、月岩等的年龄。

Sm-Nd 法的取样、作图及计算方法与 Rb-Sr 法相同。

三、同位素地质化学规律

（一）稳定同位素温度效应

温度，对同位素起十分的关键作用；或者说，同位素对温度十分敏感。此称为**同位素温度效应**

矿物结晶时流体水的$\delta^{18}O$（SMOW，‰）值计算：

$$1000\ln\alpha = A\times10^{6}\times T^{-2} + B$$

$$1000\ln\alpha = \delta^{18}O\text{（‰，矿物）} - \delta^{18}O\text{（‰，水）}$$

$$\delta^{18}O\text{（‰，矿物）} - \delta^{18}O\text{（‰，水）} = A\times10^{6}\times T^{-2} + B$$

20 世纪 60－70 年代，同位素专家们作了大量实验，建立了若干矿物－水对，为人们计算具体矿床的样品，提供了方便。

石英 — 水：

$$1000\ln\alpha = 3.38\times10^{6}\times T^{-2} - 3.40$$

（克莱顿，奥尼尔，1972）

方解石 — 水：

$$1000\ln\alpha = 2.78\times10^{6}\times T^{-2} - 3.39$$

（奥尼尔，1969）

同位素规律 1：

在超高温的状态下，同种元素的同位素混合一体，随着温度降低，便逐渐分离。也就是说，高温下，分馏系数差值小，随着温度降低，其分馏系数差值逐渐增大（**图 6-7**）。

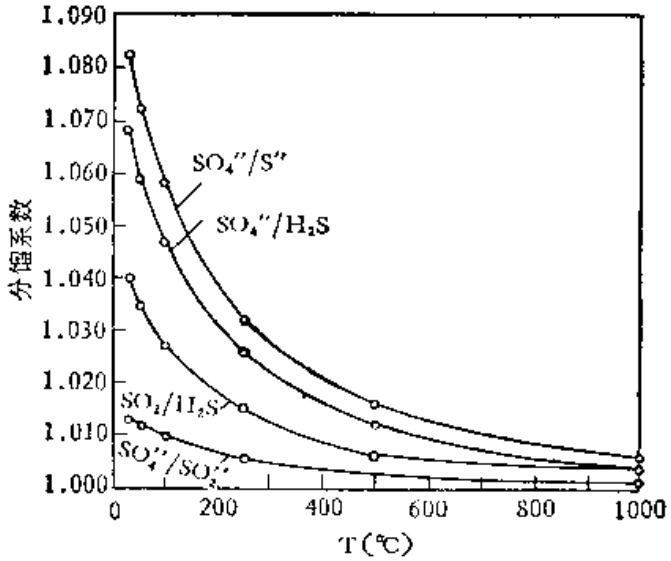


图 6-7　硫化合物分馏系数随温度的变化

（据酒井，1957）

同位素规律 2：

从岩浆，到残浆，到高温气液，到中温热液，到低温水溶液的演化过程中，重同位素优先分离出，愈向晚期，愈富集氢同位素（**图 6-8**）。

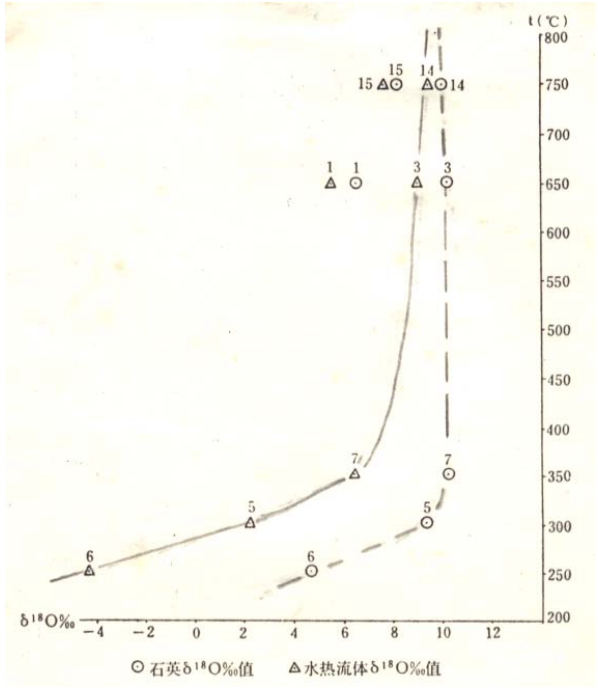


图 6-8　石英氧与流体氧随温度变化的分离效应

（据朱训等《德兴斑岩铜矿》1983；曲线为王思源所连）

（二）同位素组成变化规律

在一定的地质条件下，物理化学条件则一定，所形成的岩石、矿石或矿物，以及所含有的气水热液，皆具有一定的同位素组成。但，当这些条件发生了变化，先前的同位素组成便会失去平衡，而寻求新的平衡。主要通过两个途径：一是同位素交换；二是同位素混合。

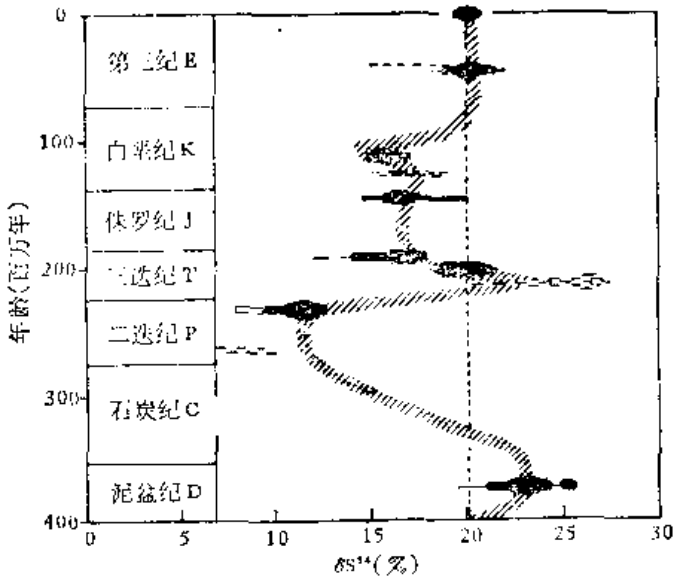


图 6-9　海水硫酸盐 $\delta^{34}S$（CDT，‰）值年代曲线

（据尼尔逊，1968）

黑色区为主要取样中欧蒸发硫酸盐；

阴影区为可能不全为海相蒸发岩盆地的值

（三）放射同位素年龄规律

放射性发现不久，Rutherford（拉瑟福德）和 Soddy（1903）经验地论证了放射性元素衰变速率遵循指数规律：

$$dN / dt \propto N$$

得：

$$dN / dt = -\lambda N$$

式中：N是时间 t 时放射性母体原子数，λ 为衰变常数。

积分得：

$$N = N_0 e^{-\lambda t}$$

N_0。是过去某时刻 t = t。时放射性母体原子数。

一个简单的衰变体系，时间 t 放射性母体 N 与子体 D 有如下关系：

$$N_0 = N + D$$

$$N = (N + D)\, e^{-\lambda t}$$

取自然对数并整理得基本方程：

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \left[1 + \frac{D}{N} \right]$$

1．K－Ar 年龄

^{40}K 具有双重衰变性：$^{40}K \rightarrow {}^{40}Ar$，$^{40}K \rightarrow {}^{40}Ca$

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \left[1 + \frac{\lambda}{\lambda e + \lambda' e} \frac{^{40}Ar^{\star}}{^{40}K} \right]$$

式中：$^{40}Ar^{\star}$ / ^{40}K 为现代样品中放射成因 $^{40}Ar^{\star}$ 与母体 ^{40}K 的比值；衰变常数是已知的。只要测定样品中的 $^{40}Ar^{\star}$ 和 ^{40}K 的量，年龄 t 便可计算。

上式可改写为：

$$^{40}Ar^{\star} = {}^{40}K \frac{\lambda e + \lambda' e}{\lambda} (e^{\lambda t} - 1)$$

2．$^{40}K/{}^{36}Ar$ －$^{40}Ar/{}^{36}Ar$ 等时线年龄

此法必须在真空中进行，尽量降低大气 Ar 污染，以保证 ^{36}Ar 仅仅来自样品本身。样品中总 $^{40}Ar_T$ 量，减去非放射成因 ^{40}Ari 量，

等于放射成因 $^{40}Ar^{\star}$ ：

$$^{40}Ar^{\star} = {}^{40}Ar_T - {}^{40}Ari$$

代入 $^{40}Ar^{\star}$ 式中，两边除以 ^{36}Ar，整理得：

$$\frac{^{40}Ar}{^{36}Ar} =$$

四、同位素成矿地质研究实践

（一）确定板块结构位置

1． 俯冲带

$(^{87}Sr/^{86}Sr)_0$ 0.704～0.706

$\delta\,^{18}O$（SMOW，‰）7.9～7.4

δ D（SMOW，‰）-66～-58

$\delta\,^{34}S$（CDT，‰）-3.6～4.2

2.板内活动带

$(^{87}Sr/^{86}Sr)_0$＞ 0.708

$\delta\,^{18}O$（SMOW，‰）9.9～10.05

δ D（SMOW，‰）-79～-75

$\delta\,^{34}S$（CDT，‰）-10.5～5.7

（二）判断盆地沉积环境

据基思和韦伯，取碳酸盐岩样品，分析：

$\delta^{13}C$（PDB，‰），$\delta^{18}O$（PDB，‰）值，代入公式：

$$Z = a(\delta^{13}C + 50) + b(\delta^{18}O + 50)$$

其中：a＝2.048， b＝0.498

判断：Z ＞120，为海相；Z＜120 为淡水相

（三）判断岩浆岩成因类型

[日]Su·Saki,1979 年将花岗岩类分为磁铁矿型与钛铁矿型两大类，给出同位素判别参数（表 6-3）。

表 6-3　花岗岩类 Su·Saki 同位素判别参数

类型	磁铁矿型	钛铁矿型
$(^{87}Sr/^{86}Sr)_0$	＜0.708	＞0.708
$\delta^{18}O$（SMOW，‰）	＜+10	＞+10
$\delta^{34}S$（CDT，‰）	1～9	-11～1

（四）判断成矿物质来源

不同类型碳酸盐来源碳－氧同位素图解（图 6-10　）

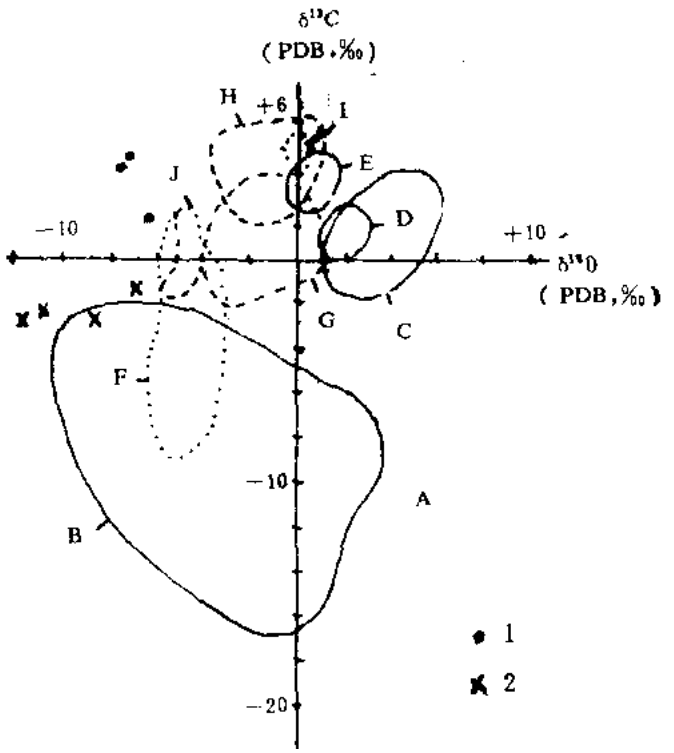


图 6-10　不同类型碳酸盐来源碳－氧同位素图解

（图廓据 Milliman，1974）

A-由甲烷产生的石灰岩和白云岩；B-淡水石灰岩；C-蒸发白云岩；D-深水石灰岩；E-浅水石灰岩；F-造礁型六射珊瑚；G-浅水软体动物和有孔虫；H-绿藻；I-非骨骼组分；J-红藻。1-山东东营罗家油田；2-塔里木东河油田

（五）判别水流体类型

施庞德（S·M·F·Shepprd，1977）给出水流体 δD（SMOW，‰）－δD（SMOW，‰）坐标值（表 6-4）。

表 6-4　水流体氢氧同位素参数表

类型	δ D（SMOW，‰）	δ D（SMOW，‰）
标准大洋水	0	0
原生岩浆水	-80～-48	6～9
区域变质水	-65～-20	5～25
天然大气水	服从 Craig 方程　δ D ＝δ ^{18}O ＋10‰	

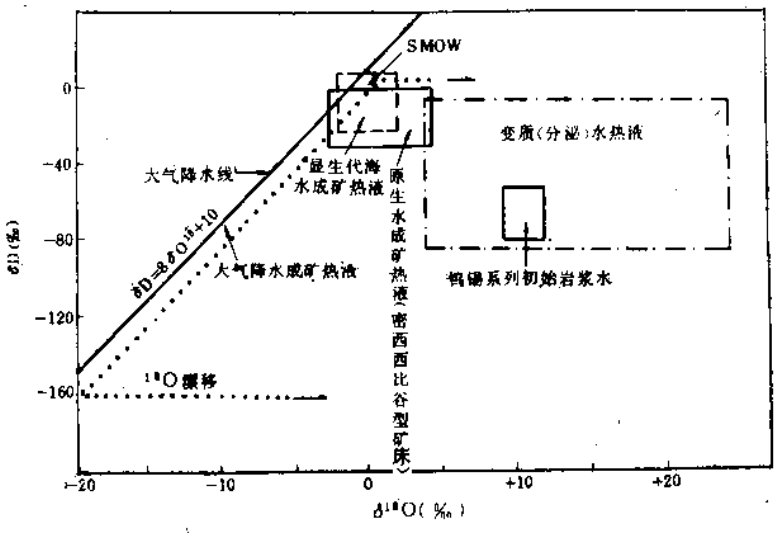


图 6-11　5 种类型成矿水溶液氢-氧同位素组成图解

（据张立刚，1985）

（六）判断天然气成因类型

四川盆地天气储层多时代，自老而新有：震旦系、寒武系、石炭系、二叠系、三叠系、侏罗系等。徐永昌等课题组取气样 90

个，进行了烃类气体碳-氢同位素、稀有气体氦-氢同位素、硫化氢硫同位素组成分析。显示：自震旦系→侏罗系储层 **δ ^{13}C 值，**29.7‰ → 42.1‰；**δ D_{CH4}** 值，-144‰→-196‰；δ ^{34}S 值，14.4→11.7；40Ar/36Ar，9255→445；^{3}He/^{4}He(10^{-8}) 2.8→0.9。

沈平等（1991）认为天然气氢同素组成受地质环境及水介质盐度制约，提出与海相有关的天然气 **δ D_{CH4}** 值小于 -160‰。四川盆地天然气 **δ D_{CH4}** 值一般小于-170‰ 多在 -196‰ ～ -190‰范围。而与海相碳酸盐岩有关的为大于-160‰。

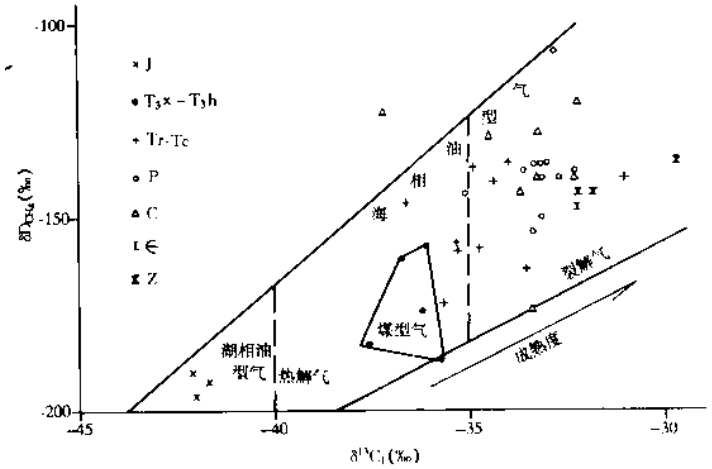


图 6-12　中国四川盆地天然气甲烷 δ ^{13}C－δ D 关系

（引自徐永昌等《天然气中稀有气体地球化学》，1998）

（七）确定流体成矿年龄

He－Ar 年龄（油、气、水）

地壳中，α 衰变：

$^{238}U \rightarrow 8^{4}He + {}^{206}Pb$

$^{235}U \rightarrow 7^{4}He + {}^{207}Pb$

$^{232}Th \rightarrow 6^{4}He + {}^{208}Pb$

岩石中 ^{238}U、^{235}U 、^{232}Th 放射氦气，溶入地下水。因此，测得岩石中铀、钍、氦的量，便可计算氦气形成年代。若采用沉积岩平均空隙度 12%,，比重 2.5，则 1 cm3 地层水空间岩石重为

$$\frac{1}{12\%} \times 2.5 \approx 20(g)$$

若为地层水年龄（年）；Q_{He} 为每升地层水中解析出的氦量（cm^3）。则地层水氦年龄：

$$t = Q_{He} / (3.4 \times 10-9cm^3)$$

$3.4 \times 10-9cm^3$ 为每升地层水每年所应储集的氦气浓度。

但，实际工作中是通过氦法引伸为氦-氩法。该法假设地层水进入埋藏前，空气氩饱和地溶于水中，与温度、压力、盐度有关。Соьченко 以 10℃、1atm 的淡水所溶解氩，其溶解度 0.0418,空气氩含量 0.93，据此求得 1cm3 淡水溶解氩量：

$$Ar = 0.0093 \times 0.0418cm^3$$

$$= 3.9 \times 10^{-4} cm^3$$

此值是常量，不随地质年代而变化。

$$\frac{He}{Ar} = \frac{3.4 \times 10^{-12} \times t}{3..9 \times 10^{-4}}$$

$$t = \frac{He}{Ar} \times 115（Ma）$$

第七章 包裹体成矿化学

不要仅描述现象，而要揭露
它们的发展规律。单从一些描述
中是产生不了任何科学的。
[俄]巴甫洛夫（1849-1936，生理学家）

任何事物在生长过程中，都有“捕虏”其他事物的能力及作用。正如生物的饮食。

一、包裹体涵义与原理

（一）基本概念

包裹体，全称流体包裹体，简称包裹体，又称气液包裹体。随着气水热液温度降低，矿物在结晶过程中，捕获的部分气水热液，称为流体包裹体。俗称为“成矿流体样品”。**成因类型**

1．原生包裹体

圆形，但以椭圆形为多见。

2．假次生包裹体

不规则圆形或不规则椭圆形，系矿物结晶过程中盼随应力作用，发生包裹体变形，但尚未破碎，因此还部署泄漏型。

3．次生包裹体

支叉状，系后期构造破碎 引起多导致气液泻露。

（二）基本原理

成矿流体，随着温度、压力下降，在结晶为矿物的过程中，所捕获的流体，它记录了不同阶段流体的成分、温度、压力、氧化电位、酸碱度、盐度、浓度等信息。人们便可通过一定的技术手段获得这些信息。但，首先必须保证矿物是密闭的，即所谓原生的，未与外界发生成分交换。

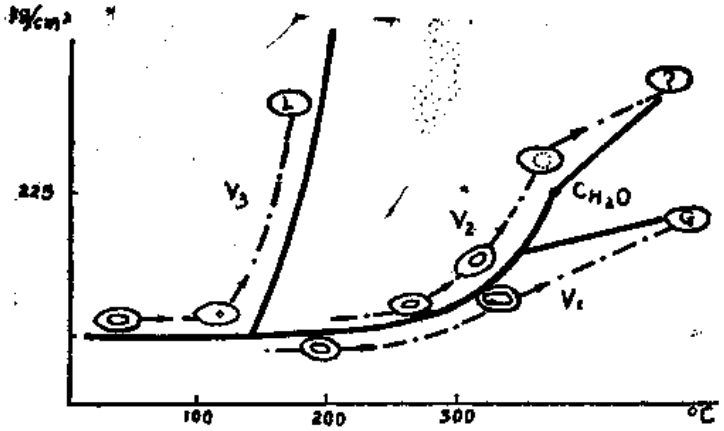


图 7-1　矿物流体包裹体

二、包裹体协同研究系列

（一）样品野外采集

1．沉积岩

（1）目的

①估计一个沉积体的任何一部分的覆盖深度；

②确定沉积水体的类型；

③C、H 化合物在沉积盆地中的演化历史——有机包裹体

④估计化石的形成温度。

（2）采样

①结核；

②碎屑颗粒；

③自生矿物；

④再生矿物；

⑤胶结物；

⑥晶洞中晶体。

2．变质岩

（1）目的

①确定变质作用过程中流体成分的演变；

②估算变质过程中，物化条件的变化。

（2）采样

常用变质矿物石英、磷灰石、长石、石榴石、碳酸盐、黑云母、蓝晶石、矽线石、红柱石等。变质石英常具石香肠（boudins）、压力影（pressure shadow）等构造。

3．岩浆岩

（1）目的

①了解火成岩矿物包裹体的特点；

②测试包裹体气相、液相成分，包括融态硅酸盐、气态分子、液相离子；

③估算流体包裹体的物化性质；

④由此确定其与成矿的相关关系；

⑤用于热晕找矿预测、蒸发晕预测。

（2）采样

侵入岩中的石英、长石；火山岩中的斑晶或捕获晶体。

4．矿床（化）

（1）目的

①了解体的成分，包括气、液、固三相；

②估算其物化性质，包括温度（t）、压力（p）、氧化-还原性（Eh）、酸碱度（pH）、盐度（s）、密度（ρ）等;

③推断流体来源；

④通过个阶段的流体对比，分析其流体的演化；

⑤根据流体成分，推测络合形态，例如金（Au）成矿溶液中：

$$[AuCl_2]^- \rightleftharpoons Au^+ + 2Cl^-$$

$$[AuCl_4]^- \rightleftharpoons Au^{3+} + 4Cl^-$$

$$HAuCl_4 = Au^0 + HCl + 3/2\ Cl_2$$

$$[Au_2S(HS)_2]^- + H^+ \rightleftharpoons 2Au^+ + H_2S + 2\ HS^-$$

$$[Au(HS)_2]^- + H^+ \rightleftharpoons Au^+ + H_2S + HS^-$$

（2）采样

采集矿石里的石英、方解石等热液矿物。

（二）包裹体样品制备

1．对透明矿物磨制包体片

最常用的矿物有石英、方解石、萤石等。

样品 →切片→ 两面抛光→ 胶合载片 →抛光到所需厚度

2．对不透明矿物挑选单矿物

常用矿物有黄铁矿、闪锌矿、方铅矿、磁铁矿等。

样品→ 破碎→ 挑选单矿物 →破碎过筛到所需粒度

（三）包裹体物理特征显微镜观察

在显微镜下观察矿物包裹体的物理特性，填制“矿物流体包裹体特征鉴定表”（表 7-1）

表 7-1　矿物流体包裹体特征鉴定表

序号	样号	样名	样位	形状	大小	颜色	气液比	类型
01								
02								
03								
…								

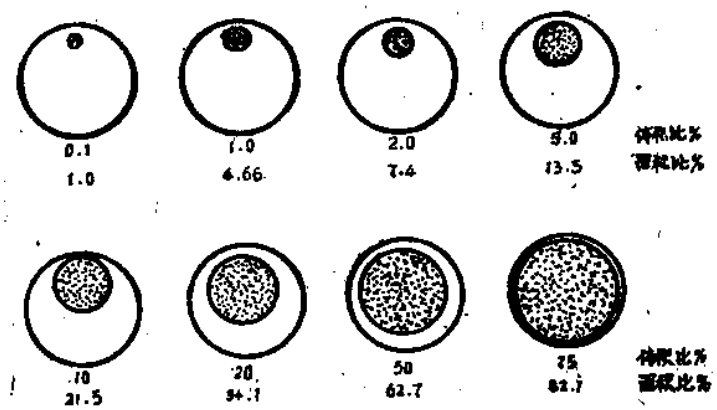


图 7-2　矿物流体包裹体

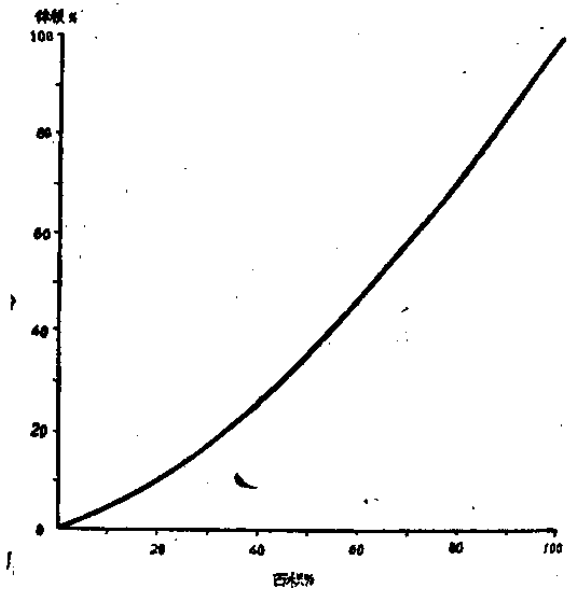


图 7-3　矿物流体包裹体

（四）流体包裹体化学成分分析

气态、液态、固态。

1．大量提取法

从大量同阶段的包裹体中提取流体，或自矿物的方法。有：

（1）标准化学方法

（2）气相色谱法

（3）等离子体发射光谱法

（4）中子活化法

2．单个包裹体提取法

10^{-11} g

（1）激光中子微探针法

（2）聚集电子束能谱色散法

（3）离子显微探针法

3．非破坏性提取法

激光拉曼光谱法。

（1）气体组成

CO2 、CH4 、H2S、SO2、SO3、N2、H_2

（2）阴离子组成

F、 Cl^-、SO4、CO_3^{2-} 、HCO_3^-、

（3）阳离子组成

K^+ / Na^+、Ca^{2+} / Mg^{2+}比值，与 Au 有正消长关系。

（4）含盐度

盐度以 $NaCl w_B$%的质量百分数表示。低盐度＜5%；中盐度 5～10%；高盐度＞10%。

三、包裹体地质化学规律

（一）酸性岩浆氯－碱分离律

花岗岩类岩浆析出的高温热液富含 K、Na、Cl 等离子，并且碱金属及其他金属离子的含量，随着氯离子浓度增大而增大。因

此，高温、高卤、高碱、多相（气、液、固）的包裹体，显示矿化中心。

（二）深循环热卤水矿化律

富含有机质的 Na-Ca-Cl 低温卤水深循环成矿论，由 E.洛德等人研究北美、欧洲、墨西哥、巴基斯坦等地的层状铅－锌矿、萤石矿、重晶石矿等矿床的包裹体得出的结论。例如著名的密西西比河谷铅－锌矿田。

这类矿田，伴有破碎带，但不见或少见岩浆岩体。成矿温度一般 100－150℃，少有超过 200℃，最后的方解石阶段一般小于 100℃。成矿溶液密度一般高于 1.18g/cm^3。盐度大于 10－20%，最后阶段小于 10%。成矿溶液迁移缓慢。

四、包裹体成矿地质研究实践

（一）包裹体物理化学参数计算

将包裹体气液成分，根据热力学原理，导出成矿流体物化参数计算公式。可以简便而快速地得到：盐度 S、矿化度 MR、还原参数 R、pH 值、Eh 值、fO_2、fCO_2、fCO、fH_2、fCH_4、HCO_3^-、Na/ K、Na/ Ca+Mg、CO2/ H2O、F/ Cl 等各项物理化学参数。

1．假设

（1）相对封闭系统

在成岩成矿过程中，流体处于相对封闭系统，而且固、液、气三相处于动态平衡。

（2）在高温高压下物质化学平衡

流体中主要成分是氢、氧、碳的化合物及盐类。主要为 H_2、CH_4、CO、CO_2、H_2O、NaCl、KCl 的水溶液。

（3）阴阳离子当量数平衡

流体中，阴离子当量数之和与阳离子当量数之和，应相互平衡，而 H^+、OH^-、CO_3^{2-}浓度极低，可忽略不计。

$m_{F^-} + m_{Cl^-} + 2m_{SO4^{2-}} + m_{HCO3^-} = m_{Na+} + m_{K+} + m_{Ca2+} + m_{Mg2+} m_{HCO3^-} = (m_{Na+} + m_{K+} + m_{Ca2+} + m_{Mg2+}) - (m_{F^-} + m_{Cl^-} + 2m_{SO4^{2-}})$

2．计算公式

依据流体包裹体成矿流体物理化学性质，摘要如下几项：

（1）富密尔 K － Na- Ca 计温公式（1973）

$$\lg K = \lg \frac{Na}{K} + B\lg \frac{\sqrt{Ca}}{Na}$$

式中：K 、Na、Ca 为包裹体中 K+ 、Na+、Ca2+ 离子浓度，B 为常数（取 1/ 3）

（2）含盐度 w_B%的计算

盐度采用质量百分浓度表示。

$$w_B\% = \frac{N_{Na} \times M_{NaCi} + N_K \times M_{KCi}}{N_{Na} \times M_{NaCi} + N_K \times M_{KCi} + G_{H20}} 100$$

如果 $N_{Na} < N_{Cl} <（N_{Na} + N_K）$，则

$$w_B\% = \frac{N_{Na} \times M_{NaCi} +（N_{Cl} - N_{Na}）\times M_{KCi}}{N_{Na} \times M_{NaCi} +（N_{Cl} - N_{Na}）\times M_{KCi} + G_{H20}} 100$$

如果 $N_{Cl} < N_{Na}$（$N_{Na} >> N_K$），则

$$w_B\% = \frac{N_{Cl} \times M_{NaCi}}{N_{CL} \times M_{NaCi} + G_{H20}} 100$$

如果 $N_{Cl} < N_K$（$N_K >> N_{Na}$），则

$$w_B\% = \frac{N_{Cl} \times M_{KCi}}{N_{CL} \times M_{KCi} + G_{H20}} 100$$

（3）矿化度 MR 的计算

矿化度定义为 1 升水中所溶解溶质总重量。单位克/ 升(g/1)。

$$MR = X_{F^-} + X_{Cl^-} + X_{SO4^{2-}} + X_{HCO3^-} + X_{Na+} + X_{K+} + X_{Ca2+} + X_{Mg2+}$$

（4）还原参数 R 的计算

按李秉伦，还原参数定义为气相中，还原性气体克分子数之和，与氧化性气体克分子数之和的比。

$$R = \frac{N_{H2} + N_{CH4} + N_{CO}}{N_{CO2}}$$

（5）pH 值的计算

由于包裹体液体量太少，很难直接测定其 pH 值。包裹体一般属于 CO_2 －H_2O －NaCl 体系，因此其 pH 值主要受控于 CO_2 分压（Pco_2）及 NaCl 浓度。

（6）Eh 值的计算

石英包裹体中 CH_4、CO_2 的大量存在，说明有下述平衡：

$$CH_4 + 2H_20 \text{ ======== } CO_2 + 8H+ + 8e$$

$$Eh = ET^\circ + \frac{RT}{nF} \ln[\frac{CO_2}{CH_4}][H+]$$

$$= ET^\circ + 2.48 \times 10^{-5} T (\lg\frac{[CO_2]}{[CH_4]} - 8pH)$$

式中：$E_T^\circ = \Delta G_T^\circ / nF$，n 为电子转移数，F 为法拉第常数 96.500kJ/ V，R 为气体常数 0。008314 kJ/mol • K。ΔG_T° 为自由能增量，$[CO_2]$、$[CH_4]$为浓度值，T 为成矿时绝对温度。

（二）流体包裹体测年

传统的 K－Ar 法、 Rb－Sr 法、U－Pb 法等测年方法，由于许多矿床中无法找到代表成矿时的含 K 或含 U 的矿物而归于无奈。20 世纪 80 年代开始，人们研究矿物流体包裹体测年。创立了流体包裹体 Rb－Sr 法、^{40}Ar－^{39}Ar 法。

^{40}Ar－^{39}Ar 法测试 对象主要是石英，易选，易鉴定，因为不或含铁甚微，中子活化时，少辐射。也用燧石，无铁锡石也是测试的理想对象。但硫化物一般含铁，不能用； 萤石及碳酸盐含钙，中子活化时，Ca 干扰 Ar 同位素，影响测年的准确性，也不能用。

应用原生包裹体。

（二）流体包裹体测年

传统的 K－Ar 法、 Rb－Sr 法、U－Pb 法等测年方法，由于许多矿床中无法找到代表成矿时的含 K 或含 U 的矿物而归于无

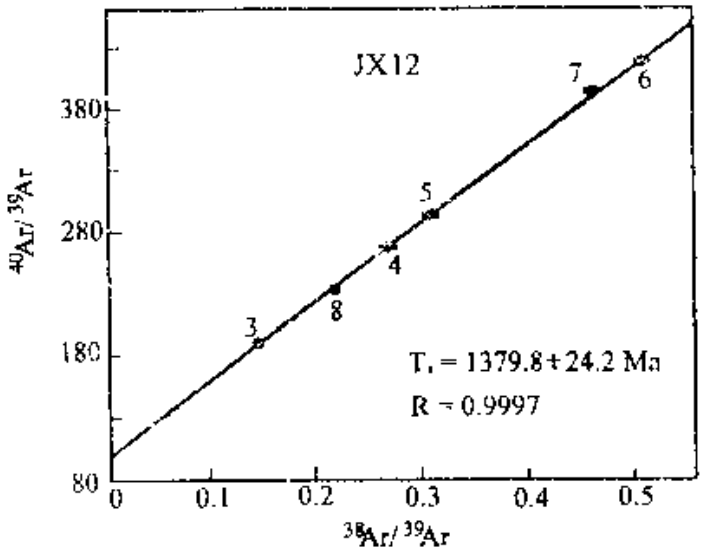
奈。20 世纪 80 年代开始，人们研究矿物流体包裹体测年。创立了流体包裹体 Rb－Sr 法、$^{40}Ar-^{39}Ar$ 法。

$^{40}Ar-^{39}Ar$ 法测试 对象主要是石英，易选，易鉴定，因为不或含铁甚微，中子活化时，少辐射。也用燧石，无铁锡石也是测试的理想对象。但硫化物一般含铁，不能用； 萤石及碳酸盐含钙，中子活化时，Ca 干扰 Ar 同位素，影响测年的准确性，也不能用。

应用原生包裹体。

年龄：214 .7±21.9Ma,与石英 Rb－Sr 等时线年龄一致。

初始值（$^{40}Ar/^{36}Ar$）$_0$ = 851±28，表明矿物流体包裹体中有过剩的 ^{40}Ar



图图 JX12 燧石 $^{40}Ar-^{39}Ar$ 法等时线图

（据王松山等，1995）

样品采自中元古界蓟县群高于庄组顶部。

纵轴截距值 95 .47±2.26，对应年龄 1380±24Ma，

与中科院地化所（1977）结果一致

（三）流体包裹体晕找矿

1．热晕

2．蒸发晕

3．气晕

第八章 地热流体成矿化学

宇宙中的能量和充斥其中的物质总和是恒定的，但它们之间可以互相转变。

爱因斯坦（Albert Einstein,1921）

平衡→失衡→新平衡→…，是事物发展的普遍规律。一场地震，打破了原来的平衡，产生物质的错位及再分配，以至引起分解与化合，达到新的平衡。

一、地热流体涵义与原理

（一）基本概念

地热流体，简称地热流。地热流体是地下热水及热气的总称。包括：地下热水、地热蒸汽、地热卤水等。

能为人类提供热能的地下热矿床。有热气矿床、热气水矿床、

热水矿床。

（二）基本原理

地球表面，每年散佚到大气的总热量大约 2.6×10^{20} 卡。地球是一个热的发散体。

大地热流，又称大地热流量。意为单位时间内，流经地球表面单位面积的热流量（矢量） 。公式表述为：

$$Q = \lambda \frac{d\theta}{Dz}$$

式中：λ为岩石热导率 μcal /cm·s·℃ ；dθ/Dz 为地热梯度；Q 为大地热流 μcal /c ㎡·s，可简写成 HFU。

全球平均热流量 1.50±0.5μcal /c ㎡·s。但其分布是不均匀的，稳定的克拉通区域，热流值仅 0.9±0.15μcal /c ㎡·s；新生代造山带，高达 1.7－1.9μcal /c ㎡·s。就是说板块稳定带（板内）热流值低；岛弧带及洋中脊，热流值高（**图 8-1**）。

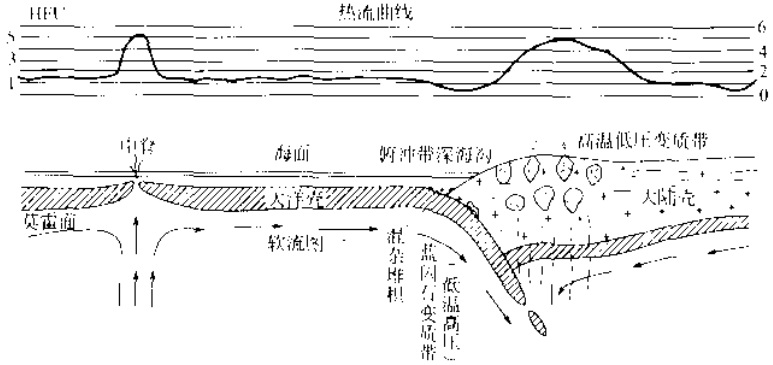


图 8-1　板块结构与热流曲线的变化关系

（据廖志杰，1990）

所谓“地热流体的基本原理”，重要的表现为构造－热源类型。

1．地热增温型

在正常情况下，地球深度与地球温度呈函数相关（**图 8-2**）。

地表至上地幔底部，地温随深度增加而增加，一般 30℃/ km。而下地幔以下，增温率趋于 0。

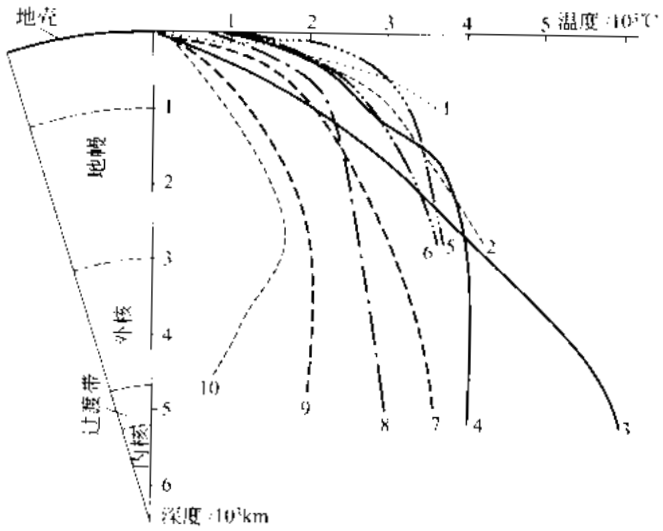


图 8-2　地球深度－温度推断关系

（引自斯梅斯洛夫等，1979）

1-Г.吉弗里斯（Г.Джеффрс）；2- J.A.吉科普斯（J.A.Jacobs）；

3- J.J.盖尔瓦里（J.J.Gilvarry）；4-Е.А留比莫娃（Е.А Любимова）；

5、6- F.D.斯泰西（F.D.Stacey）；7- Y.维尔胡根（Y.Verhoogen）；

8-B.古登堡（B.Gutenberg）；9-А.Ф卡普斯京斯基（А.Ф.Канустииский）；

10-В.И维尔纳茨基（В.И.Вернадский）

2．岩浆热源型

可分为岩浆喷发前的地热资源、岩浆喷发期的地热资源、岩浆侵入期的地热资源、岩浆侵入后的地热资源（**图 8-3**）。

例如[美]黄石高原区的地热，非常著名，开辟为国家公园——作为旅游，而不是地热开发了。

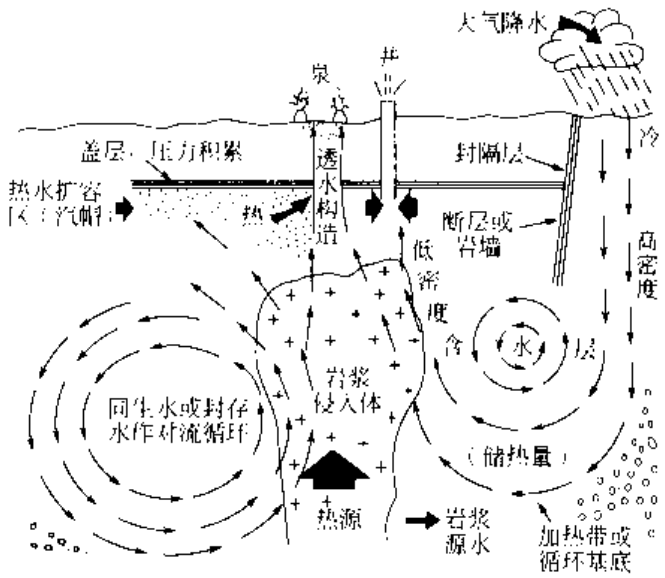


图 8-3　水热系统模式图

（据地质出版社《地质辞典》4，1986）

3．放射热源型

（1）由于地下放射性的存在，以及热传导作用，在深大断裂带及破碎区，常有地热田的产生。例福建漳州第四系下的热田。受控于 NNE 与 NWW 两组断裂的交叉（**图 8-4**）。

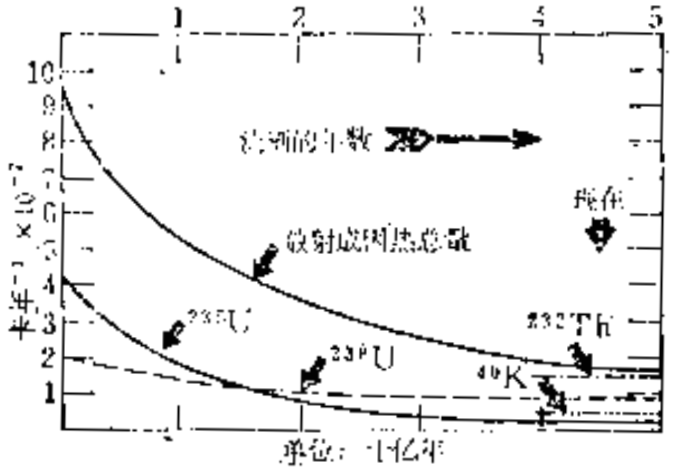


图 8-4　地球放射性热源

（据地质出版社《地质辞典》4，1986）

4．俯冲热源型

板块俯冲带，是构造极活跃地带，导致热点上升，因此也是深部岩浆重要活动区。该带地震频发，热气、热水并生。例云南腾冲；日本群岛－菲律宾群岛；环太平洋带等（**图 8-5**）。

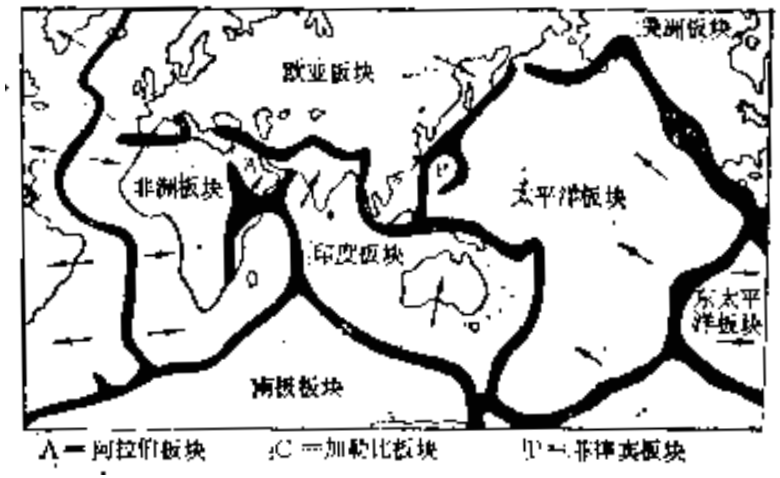


图 8-5　环球地热带与板块运动的关系

（据地质出版社《地质辞典》4，1986）

二、地热流体协同研究系列

（一）各类图件分析

1．地热地质图件

反映地热活动在地表显示，发生这种活动的地质背景，以及地热资源开发潜力的图件。主要包括：夏代地热活动产地；古地热遗迹；年青火成活动；导热断裂构造；冷水补给区；可能的热储岩石，例如储水的砂砾岩、破碎岩石等。

2．遥感构造图件

做出小比例尺的遥感地质图；分析板块结构位置。解译遥感图中的地热分布带；将已知地热田标明；分析储热构造，包括热源、热储、封闭盖层（导热性能差的岩石）。

（二）野外调研检查

1．填图

在分析已有资料的基础上，围绕地热发育区，进行大比例尺填图，填上所有的地热显示信息。

2．采样

采集岩样，分析岩性、孔隙度、裂隙度、含水性，提供储热能力数据。采集水样，包括天然露头（热泉、温泉、喷泉等）采样，人工露头（水井等）采样、钻井采样等。

（三）样品分析处理

1．化学成分分析

分析化学成分、有害杂质、物理化学参数等等。

2．同位素测试

包括同位素年龄、同位素组成等参数。

（四）物理化学参数的计算

1．P.M.Betnk(1971)成矿温度公式

Cd 在方铅矿和闪锌矿中分配系数与温度的关系：

$$K^{SP-Gn}{}_{Cds}=(CaS)^{Sp}/(CaS)^{Gn}$$

$$lgk^{SP-Gn}{}_{Cds}= 1663/ T- 1.092$$

上式为摩尔浓度比值，也可用重量百分比。

例：Cdsp=0.812%,Cd $_{Gn}$ =0.002%。则

K = 0.812% / 0.002%

T = 1663/（lgk+1.092）= 549.40K，合 176℃。

2．Skinner 成矿压力公式

$$a_0 = 5.4093\pm0.000456XSPh/FeS$$

式中：XSPh/FeS 为闪锌矿中 FeS 摩尔百分数；a_0为闪锌矿晶胞

参数。

a_0值通过晶体的 X 射线分析而取得。例广西芒场锡多金属矿区的铁闪我矿 a_0=5.41878A。代入 Skinner 公式，计算得 XSPh/FeS 为 20.7894736842，然后代入 S.D.Scott(1973)公式：

P=42.30-32.10lgXSPh/FeS

得 P=0.29448kbar，合 294.48×10^5Pa。

3．W.Siyuan（1995）成矿 pH 值公式

由于 H_2S 在小于 400℃时，方逐渐溶于水，且随温度渐降，溶解度渐次升高；同时，其溶解度又受 pH 值控制，随 pH 值升高，溶解度增大（**图　**）。

“七五”（1986－1990）国家攻关项目，在南岭桂北芒场多金属矿田研究中，本书作者对 H_2S 解离回归出 pH－T(℃)关系经验公式（王思源，1989）：

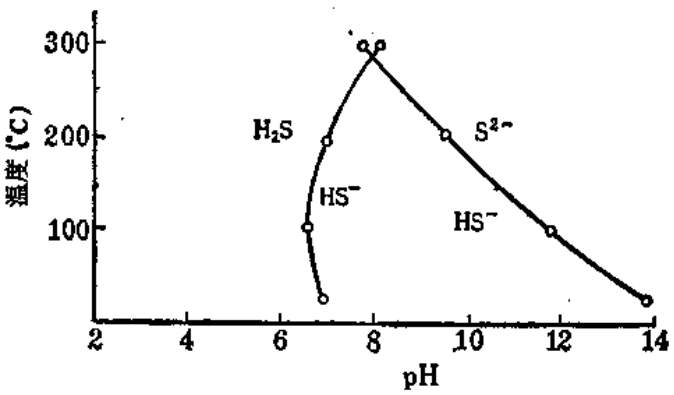


图 8-6　H_2S 离解常数与温度 T(℃)、pH 值间的关系

（据 H.C.Helgson，1969）

$$H_2S = HS^- + H^+$$

$$HS^- = S^{2-} + H^+$$

$$pH = 14.2165P^{-0.0027}T(℃)$$

其中，成矿 T（℃）可通过流体包裹体测温而取得。

4．成矿深度公式

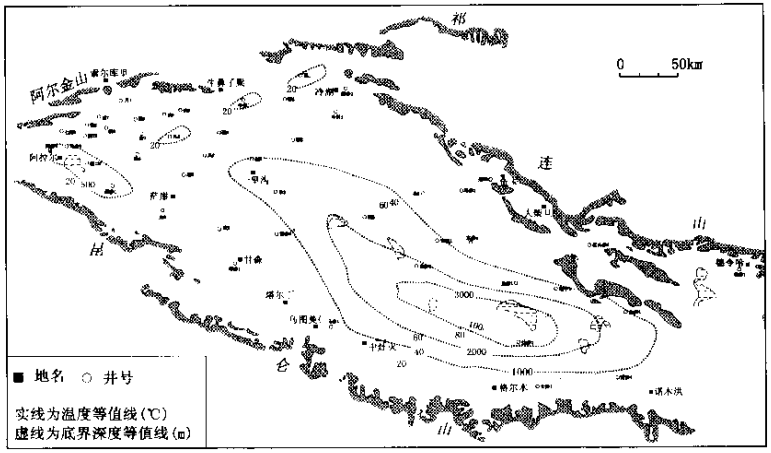
按《物理学》中深度与压力的关系：

$$P = H\ \rho g$$

式中：P 为压力（Pa）；H 为深度（m）；ρ 为大陆岩石平均密度（$2.7\times10^3kg/m^3$）；g 为重力加速度（9.8N/kg）。

（五）确定热流体成因类型

实质上是确定“热源类型”。需要通过各种参数分析，得出结论。



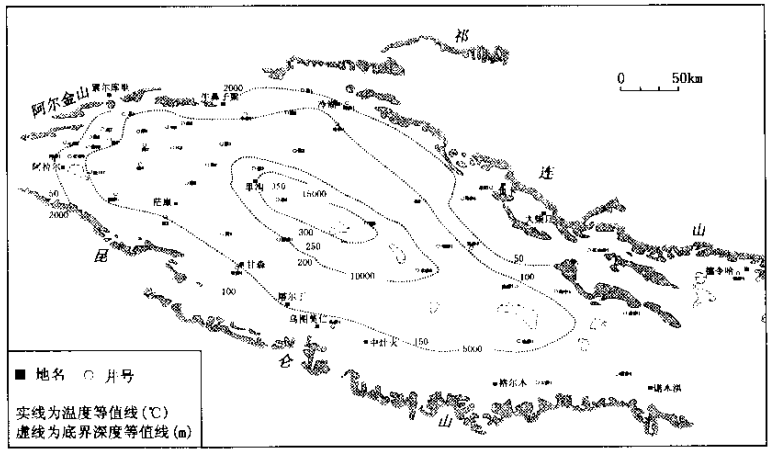


图 8-7　柴达木盆地地热温度分布

（据邱楠生等《沉积盆地热体制研究的理论与应用》，2004）

上图：第四系底界温度分布；下图：第三系底界温度分布

三、地热流体地质化学规律

（一）水热蚀变

水热蚀变，指地热流体（热水、热气）在运移过程中，与围岩反应，产生一系列的溶解与沉淀作用，形成新的矿物类型。如围岩中的“钾”被“钙”置换，发生方解石化、白云石化、沸石化等。

（二）水热矿化

地热流体（热水、热气）沿断裂、裂隙、孔隙上升过程中，随着温度、压力、Eh 值、pH 值的变化，形成一系列的金属与非金属矿化。

硫磺最易形成工业矿床，例如新西兰怀特火山岛硫磺矿、日本那须火山岛硫磺矿等。尚有明矾石、重晶石、萤石、石膏的富集。

金属矿化虽然规模小，但却很普遍。1917 年维苏威火山爆发，仅 10 天，在火山通道形成 1m 厚的镜铁矿。1983 年 3 月 28 日，[意]挨饿特纳火山爆发，伴随着烟气喷出金银及其他金属。西藏羊八井地热田，零星产出辉锑矿、辰砂、黄铁矿矿化；那曲城南热泉沉淀铁锰的氧化物。云南腾冲热海地热田产脉状黄铁矿，达到工业要求（小型）；该矿田还发现沥青铀矿、铀石及金矿等矿化。

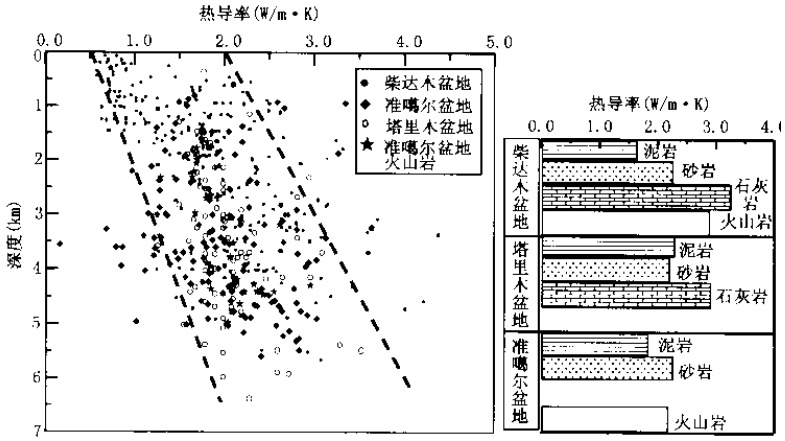


图 8-8　中国西部主要盆地岩石热导率随深度变化

（据邱楠生等《沉积盆地热体制研究的理论与应用》，2004）

（三）地热相关平衡

“测井温度”与“试油温度”具有良好的相关性（**图 8-9**）。说明石油的碳－氢组构类型，与埋藏深度相关。

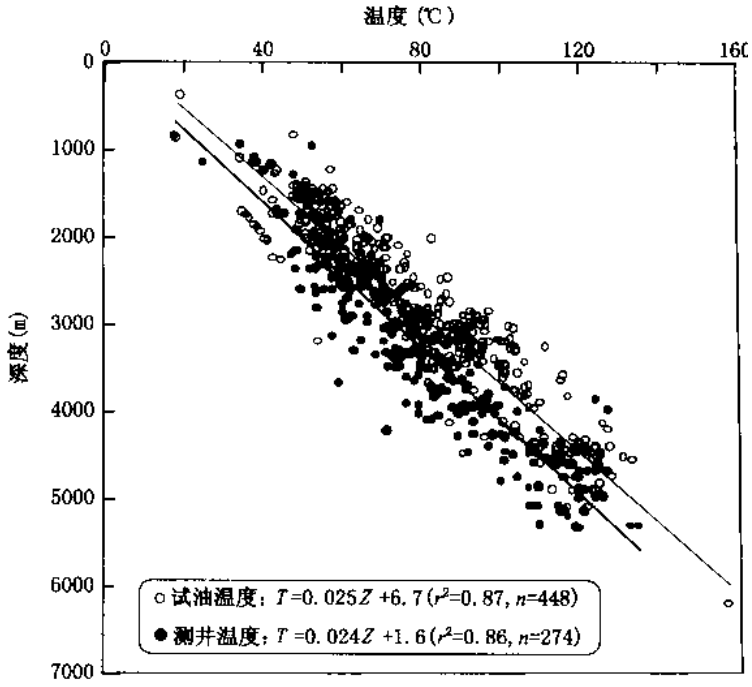


图 8-9　新疆准葛尔盆地测井温度-试油温度比较

（引自邱楠生等，2004）

四、地热流体成矿地质研究实践

（一）判别地热流体分布

储存热流体的构造空间、围岩岩性等。弄清地热背景。测定大地热流值，圈定不同级序的温度场。

地球化学评价，热源、成分、年代。

（二）判断热源中心

通过涌出地表或浅层的地热温度测量，可以找到地热田的中心，它们或者是岩浆侵入部位，或者是火山通道，也或者是几组断裂的交叉点。

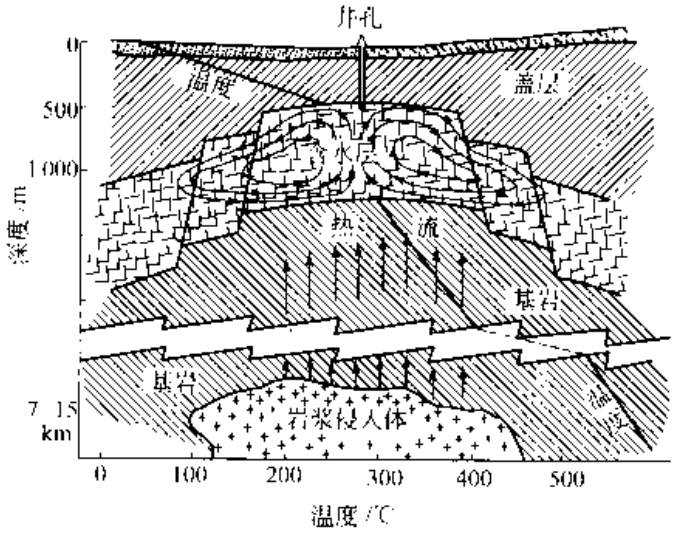


图 9-10　蒸汽田的基本模型

（据 H. C. H. 阿姆斯特的，1978）

作为一个地热田，必须具备 3 个条件：一是稳衡的热源，可长期供热；二是渗透性良好的热储，裂隙度、孔隙度发育，因此储水、储汽量大；三是有密闭的盖层，裂隙度、孔隙度不发育，

化学性也较稳定的岩层，例如板岩片岩等（**图 8-10**）。

（三）用于现代成矿研究

现代热卤水成矿，不乏个例。通常说的“温泉汤”便是。[宋]胡仔《苕溪渔隐丛话》分温泉为：

硫磺泉。汤泉多作硫磺气，浴之则袭人肌肤。

朱砂泉。惟新安黄山是朱砂泉，春时水即粉红色。

矾石泉。长安骊山是矾石泉，不甚作气也。

雄黄泉。朱砂泉虽红而不热，当是雄黄耳。

砒石泉。有砒石处，亦有汤泉，浴之有毒。

中国温泉大约 3000 余处，主要分布在云南、西藏、广东、四川、福建。

（四）用于研究古代成矿

地下热水成矿，尤其是地下热卤水的循环，在成矿上具有重大意义。许多层状铅－锌矿化、层状汞－锑矿化、层状重晶石矿化与此有关。

（五）用于矿产勘察

煤田、油田与地热有伴生关系；热卤水的深循环往往形成锌、铅、金、铀等的矿化带，与此密切相关。

1. 应用于构造地质的研究

圈定背斜、隆起、深断裂，地热流体是一个重要标志。

2. 应用于深井热害

世界上许多大矿山采深已达 1000m 以上，例西德鲁尔矿区采

深 1250m，岩石温达 38℃，最高 40—50℃，无法工作。如何既用地热。又可采矿，成为前沿课题。

（六）地热能量循环应用

1．开发地热水空调

武汉市工程科学技术研究院 2005 年研发成功的一套“**地热中央空调系统**”，全称“地源热泵装置”，俗称“地热空调”。

其原理是，利用地热资源进行制冷，或制热；通过地下水或地表水，与室外温差来调节室内温度。

具体方法是，夏季通过地源热泵系统，将室内多余热量不断排除，其热量为地下水所吸收；冬季通过地源热泵装置和热交换器，将地下热能送入室内。

该装置的主要优点是节省电能，环境净洁，冬夏皆可用。花 1 度电抽上来的地下水的降温效果，与普通空调 6 度电的制冷效果相当。

2．开发地热水发电

地球深层热，以各种方式向地表发散，若温度达 100℃以上，便可用以发电。例西藏高原羊八井，是著名的地热发电厂。该热田以冒气、高温喷泉形式发散。1975 年已施工 20 个钻孔，140—160℃最高 171℃；流量 80—200t / h ，压力 2—5atm，pH 值 7.8—8.9。1977 年在羊八井 4 号井建一小型发电厂，地热 180℃。

第九章 微生物成矿化学

大自然形成一个复杂、微妙而壮伟的生命的循环。对这种循环愈是进行精细的观察，愈是令人惊叹其结构的精巧。完全可以说是宇宙的一大艺术。人类的智慧早就觉察到自己是这一循环中的一环，想出了巧妙的生存办法。

[日]池田大作《生命的循环》

地球表部的风化层、沉积层，与水圈、大气圈关联。由于阳光、空气、土壤、水分的存在，这是一个生机勃勃的世界。微生物，其与动物、植物，构成了生物世界的三大生物类。微生物，是一个不可忽视的地球化学成矿因素。该领域在 20 世纪 70 年代以降，引起人们的高度重视，并进行了较大量的研究。人类进入到 21 世纪，对微生物的研究应用达到了高涨期。例如微生物柴油、微生物选矿等。

敬畏生命，团结的生命力量无穷。微生物的集体作用是十分巨大的。本章专述**活的微生物机体**的成矿化学问题。

一、微生物涵义与原理

（一）基本概念

1．微生物

微生物是一群形体微小、构造简单的单细胞或多细胞生物，有的甚至没有细胞结构。绝大多数的微生物的个体需要借助生物显微镜或电子显微镜才能观察到。

包括细菌、真菌、病毒等。由于孢子（Spore）和花粉（Pollen）是植物生殖器官的一部分，是具有繁殖作用与休眠作用功能的细胞，因此也归为“微生物”。孢子和花粉综称“孢粉”。

细菌：微生物的一大类。大小约 1 至数微米（μ），呈球形、杆形、弧形、螺形或长丝形（**图 9-1，9-2**）。一般以二等分分裂繁殖为主。有自养细菌、腐生细菌、寄生细菌。



图 9-1　细菌形态

（据《辞海》）

对于人类，有的细菌有利，例如固氮菌、根瘤菌、磷细菌等，

它们可以促使植物生长；有的有害，例大肠杆菌、痢疾杆菌等，它们导致人体生病。

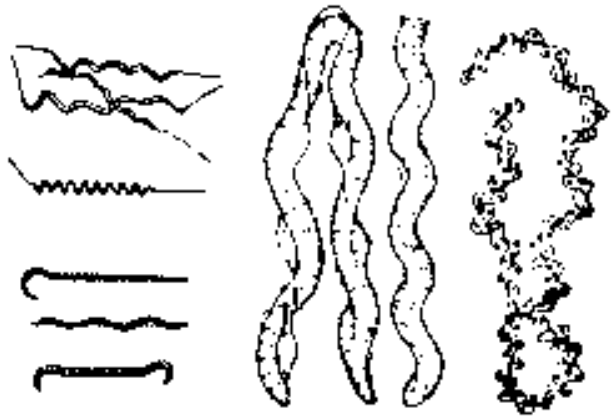


图 9-2　螺旋菌

（据《辞海》）

真菌：微生物的一大类。低等植物的一门。没有叶绿素，菌丝体中有明显的细胞核，以有性或无性的孢子进行繁殖。主要靠菌丝体吸收外界营养，通常寄生在其他物体上。有酵母菌（**图 9-3**）、青霉菌、霉菌、蘑菇、松蕈（xùn）、香蕈等，

其中蘑菇及蕈类属于高等菌类，它们一般生发于植物纤维素的腐烂营养。蘑菇及蕈类是人类食品的一个来源，根据野生蘑菇的生长原理，展开了人工的蘑菇培植。

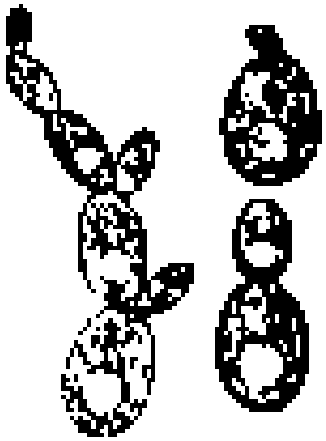


图 9=3　酵母菌

（据《辞海》）

病毒：没有细胞结构，但有遗传、变异、共生、干扰等生命现象的微生物。一般能通过细菌滤器，因此也称“滤过性病毒”。

立克次体：形体微小，介于细菌与病毒之间的一类微生物。

2．微体化石

需要借助于显微镜观察的那些石化的微生物遗体。包括具有矿化壁的微体化石，如有孔虫、介形虫；具有有机质壁的微体化石，如花粉类和疑源类（中空、有壁的单细胞囊胞）。

研究微体化石的科学，称“微体古生物学”。其中包括仅研究花粉及孢子的“孢粉学”（Palynology）。 “孢粉学”实质上研究保分化石，恢复当时植被特点，确定底层时代，研究古地理、古气候，进而研究古生态在成矿中的作用。

孢子植物：以孢子繁殖的植物。一般包括菌、藻、苔、藓、蕨类等植物，如海带、水棉等。

花粉：花药里的粉粒，多是黄色的，也有青色或黑色的。每一个粉粒里都有一个生殖细胞（图 9-4）。

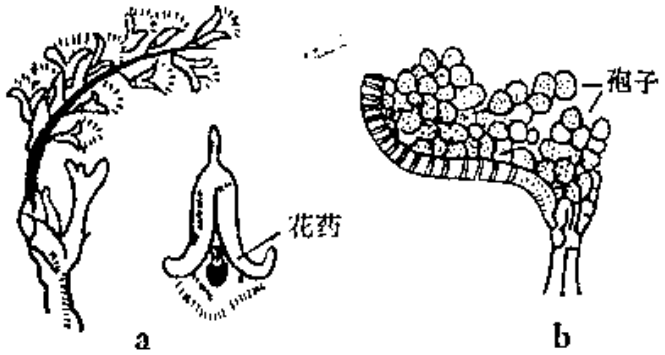


图 9-4　孢粉赋存示意图

（引自徐珏林等《孢粉学教程》，1984.7）

a-开花的柳的花药中的花粉粒；b-蕨类成熟的孢子囊

（二）基本原理

1．微生物新陈代谢作用

由于维持生命的需要，微生物选择吸收某些元素，构建自身肌体，就不可避免地进行新陈代谢。

这些被选择吸收的元素，例如 Mn^{2+}、Cu^{2+}、Zn^{2+}、Fe^{2+}、Mg^{2+} 等离子，通过生物体内的有机络合剂、螯合剂，在活性酶的催化作用下，构成细胞的有机分子。

有机—2 价金属络合物的稳定顺序：

Pd＞Cu＞Ni＞Pb＞Co＞Zn＞Fe＞Cd＞Mn＞Mg＞Ca＞Sr＞Ba＞Ra

有资料，每克可耕土壤有 10^7 个细菌、10^5 个真菌、10^4 种藻

类。

2．微生物吸附浓集作用

生物体对某些元素的富集，其量（干重）比介质浓度提高几到大于 10^5 倍。例如被囊类动物（Phallus mamillata）的血细胞浓集钒，是海水的 10^6 倍。

$$\text{生物浓集系数} = \frac{\text{生物体某元素含量}}{\text{生活环境介质同元素含量}}$$

3．有机体的微生物分解

有机污染物被微生物分解的现象非常普遍。这过程，消耗有机物的化学能，主要被分解为 H_2O、CO_2，在分解过程中，微生物吸收了他们所需要的物质。

4．微体生殖的世代交替

子体的不断繁生，母体的不断死亡，世代相继。

细菌繁殖速度惊人。大肠杆菌在适合条件下，20min 繁殖一代，3h 其代谢位能增加 1000 倍。当然，舍其条件则大批死亡。

例如（**图 9-5**）：苔藓植物世代交替的重要特征是：配子体发育、孢子体退化。

首先，孢子体萌发，生成丝状或片状原丝体（Protonema），并产生假根和芽体进一步发育成具有芽叶的绿色植物——配子体（苔藓）。

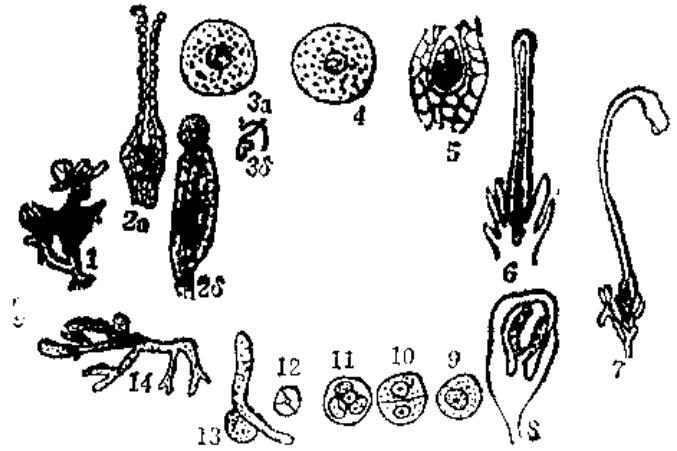


图 9-5　苔藓的生殖及演化过程

（引自徐珏林等《孢粉学教程》，1984.7）

1-配子体；2a-雌器；2δ-精子器；3a-卵细胞（放大）；3δ-精子（放大）；4-接合子；5-接合子萌芽；6-幼孢子器；7-成熟的孢子体；8-孢原组织在孢子器内的形成；9-孢子母细胞；10-减数分裂；11-孢子四分体；12-孢子；13-孢子萌发成原丝体；14-有芽的原丝体

5．“加成作用”而非“置换作用”的种属增加

将现代微生物与地质历史微生物化石比较，可知在约 35 亿年的地质年代中，微生物的躯体始终保持微小而简单的构造。这表明，为生物进化是一种“加成过程”（种类增多），而非“置换作用”（种数基本不变）。

二、微生物协同研究系列

（一）样品采集

地球若 1/6 的表层被软泥覆盖，显微镜下所见有数不清的微小生物。微生物学研究的包括活的有机为生物体，以及死亡埋藏经石化了的微体化石。

野外最好在一套微生物化石丰富的地层中，由老至新按不同岩性连续取样。标号、标位、标名，记录，以及典型素描、照相。

样品要求新鲜；若有条件，好结合钻探岩芯的取样。

（二）显微观察

将标本磨制薄片。

1．生物显微镜观察

先在普通生物显微镜下观察鉴定，一般放大 100～200 倍，特征鉴定时，可放大到 400～600 倍，甚至 1000 倍。所用倍数，视观察效果。

属种鉴定，描述，画图，照相，分属种统计百分含量。

2．扫描电子显微镜研究

扫描电镜于 20 世纪 80 年代初开始用于微生物观察鉴定。

扫描电子显微镜可以放大数千倍，乃至上万倍。可在不损坏标本的情况下观察细节（**图 9-6**）。



图 9-6　加维什的萨布哈坪地球状蓝菌与席藻混生

（据 W. E. 克伦宾《微生物地球化学》，1983，1990）

多糖-蛋白复合物几乎无例外地由纤维状物质组成。

标尺 ＝20μm

（三）化学分析

一般经过：机械破碎、化学处理、化石分离、孢粉制片等过程。

化学处理的主要目的是去除碳酸盐、硅酸盐、硫化物等。例如：

$$CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + H_2O + CO_2$$

（四）同位素质谱分析

珊瑚在三叠纪就是造礁生物，是珊瑚是现代珊瑚礁的主要骨架。虫黄藻栖居于珊瑚胃肠皮层内，对珊瑚的生长速度有促进作用。最简单的解释是，由于虫黄藻的光合作用，除去了 CO_2. $CaCO_3$,构筑了骨架：

$$Ca^{2+} + 2HCO_3^- = CaCO_3 + H_2O + CO_2$$

（五）模拟试验

微生物活动场（**图 9-7**）

卓别尔（Zobell，1946）用现代海底软泥研究，探讨了海相成岩环境的主要特征。细菌含量从沉积表面向下 2 英寸处 63000000 个/克，到 60 英寸处少于 1000 个/克。相应 Eh 值降低，沉积表面-0.07，到 96 英寸处为-0.28。pH 值总体规律向深部增加。

卓别尔（Zobell，1946）用亚甲基蓝还原软泥，以所耗亚甲基蓝的毫克当量数作为软泥的**还原能力**（reducing capacity）。对于细菌而言，软泥的还原能力，也就是环境的**还原强度**。

卓别尔（Zobell，1946）的实验表明，Eh 值 = 0 的还原界面以下，均属还原环境，但从沉积界面以下，还原能力很快降低，从 18→4。

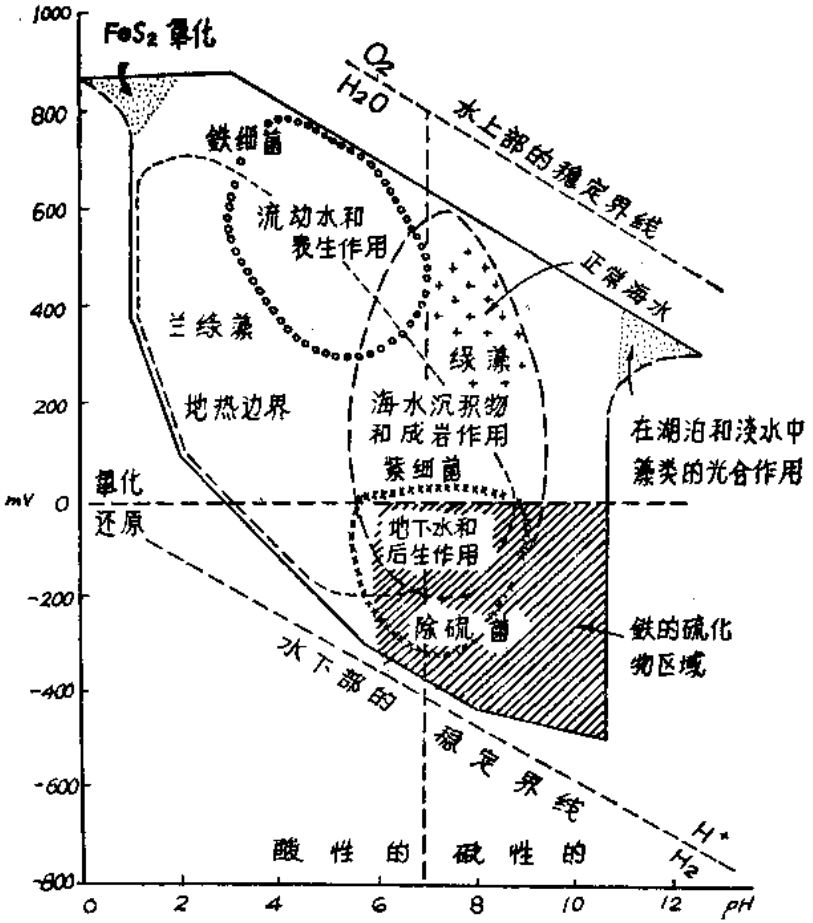


图 9-7　微生物矿化活动 Eh—pH 值场

（据巴斯、贝金等，Bass，Beking et al.，1960 ）

三、微生物地质化学规律

（一）碳循环律

碳是构成生命的核心元素，以共价键，与氧、氢、氮、硫共用电子对，构成有机物。

自然界碳循环主要无机碳与有机碳的物质形式转换(**图 9-8**)。

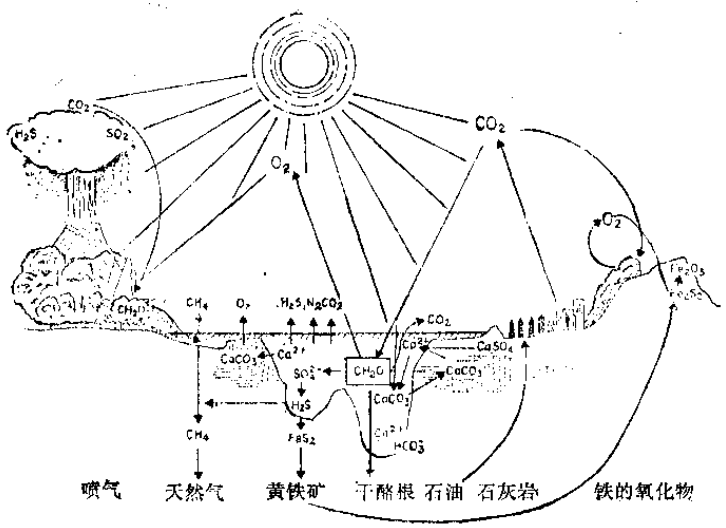


图 9-8　地球外部圈层碳循环

（据 W. E. 克伦宾《微生物地球化学》，1983，1990）

碳呼吸。细菌发酵反应可以写成：

$(CH_2O)106(NH_3)16(H_3PO_4)\rightarrow 53\ CO_2+53CH_4+16\ NH_3+\ H_3PO_4+106H_2O$

（二）氮循环律

死亡生物物质被细菌分解为铵 NH_4^+。

1．在缺氧环境中

NH_4^+被植物及细菌吸收。

2．在有氧环境中

部分 NH_4+被消化细菌氧化为亚硫酸根 NO_3^-。部分亚硫酸根被植物及细菌吸收；部分被氧化为氮气 N 散发到大气，部分被植物及细菌固定（固氮菌）。

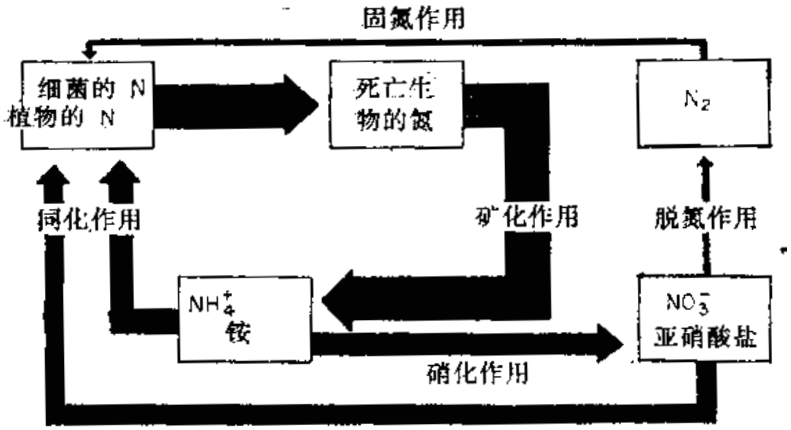


图 9-9　氮循环中的微生物作用

（据 W. E. 克伦宾《微生物地球化学》，1983，1990）

箭头宽度表示反应速度的快慢

3．无机氮与有机氮的循环作用

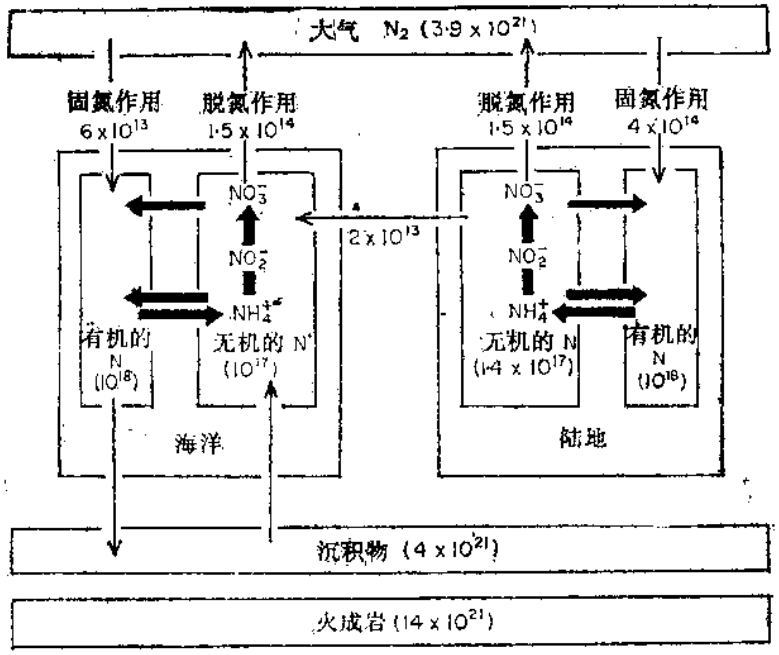


图 9-10　无机氮与有机氮的循环

（据 W. E. 克伦宾《微生物地球化学》，1983，1990）

（三）硫循环律

硫是地球上最丰富的 10 种元素之一，其价态－2～+6。

1．硫酸盐还原细菌

脱硫弧菌属（Desulfovibrio）的菌株，能用作能源的主要有乳酸盐、丙酮酸盐等。乳酸盐呼吸代谢作用：

$$2CH_3CHOHCOO^- + SO_4^{2-} \rightarrow 2CH_3CHOHCOO + 2HCO_3^- + H_2S$$

这里，硫酸盐经历了 8 个电子的转移，1 mol SO_4^{2-} 形成 2 mol HCO_3^-。

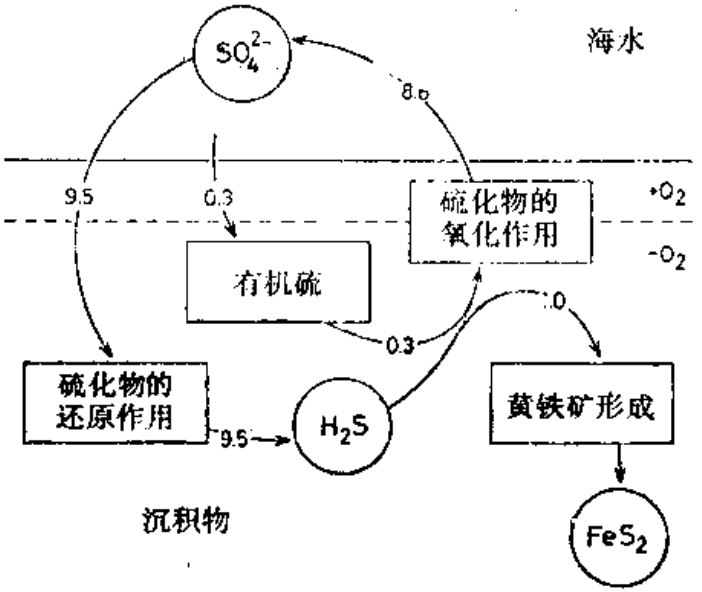


图 9-11　海相沉积物中硫循环的进程速率

（引自 Jorgensen，1977）

该速率通过沉积柱综合的，单位：m mol S / m^2d

2．硫化物氧化无色硫细菌

有杆状、球状、丝状等。主要是小型硫杆菌广泛分布于土壤

及沉积物中。

$$2\,H_2S + O2 \rightarrow 2\,S + 2H_2O$$

$$2\,S + 3\,O_2 + 2H_2O \rightarrow 2H_2SO4$$

作用过程：

$$H_2S \Leftrightarrow S \rightarrow SO_3^{2-} \rightarrow SO_4^{2-}$$

3．光合自养硫细菌

一类在光照作用下，氧化 **H_2S**，但不生氧气的光合作用。

$$CO_2 + H_2S \xrightarrow{h\nu} [CH_2O] + 2\,S^0 + H_2O$$

$$3\,CO_2 \quad 2\,S^0 + 5H_2O \xrightarrow{h\nu} [CH_2O] \quad + 2\,H_2SO4$$

（四）硅循环律

硅构成了地壳矿物的 28%，仅次于氧，居第 2 位。

地球表面所有矿物，几乎都受到细菌、真菌、地衣等的侵蚀——生物风化，有机酸的作用，往往令矿物较迅速溶解。当溶液 pH＜9.0 时，SiO2 以硅酸 H_4SiO_4 的形式存在；pH＞9 时，H_4Si04 就离解成 H_3Si04 和 $H_2SiO_4^{2-}$：

$$SiO_2\text{（非晶质）} + 2H_2O \rightleftharpoons H_4Si04\text{（多水的）}$$

此式在 25℃时，平衡常数 $K = 2\times10^{-3}$。

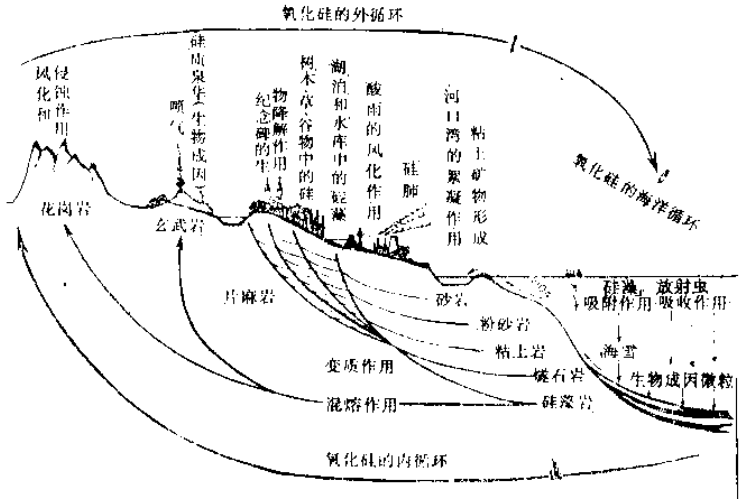


图 9-12　自然界的微生物与硅循环

（据 Lauwers 等，1974）

（五）铁循环律

铁丰度 在地壳中占第 4 位。Fe 是变元素，受 pH 值、Eh 值制约显著（**图 9-13**），就是说，具有敏感的物理化学性能。牢记 Fe 的化合价、物化性能、化合物形式，以及相互转化的条件等，无疑十分重要。

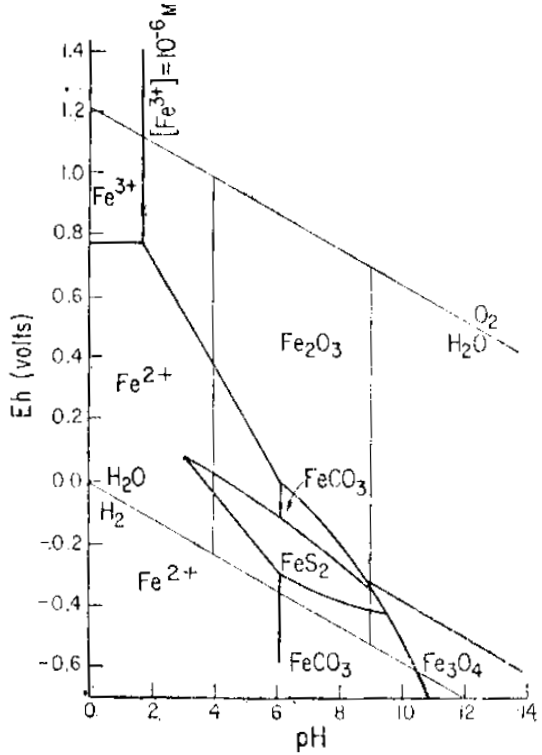


图 9-13　常见铁矿物 pH－Eh 场

（据 Garrels Christ，1965）

溶解 1mol 碳酸盐，10^{-6}mol 硫化物，10^{-6}mol 铁的总活度

微生物的铁循环，包括氧化作用、还原作用、螯合作用（环状结构的络合），具有直接性与间接性。

氧化环境中，螺旋体细菌、纤毛细菌可促使 Fe（OH）$_3$沉淀；滨浅海带的叠层藻，吸收 Fe_2O_3 。

还原环境中，铁环原酶还原高价铁为低价铁

（CH_2O）106（NH_3）16（H_3PO_4）$_1$ + 212Fe_2O_3 或 424FeOOH + 84 8 H^+

→ 106 CO_2+ 16 NH_3 + H_3PO_4 + 424Fe^{2+} + 53 0 或 742H_2O

对于赤铁矿（Fe_2O_3）,ΔG°为−1410kJmol 葡萄糖；在褐铁矿和针铁矿（Fe00H），ΔG°为−1330kJ/mol 葡萄糖.

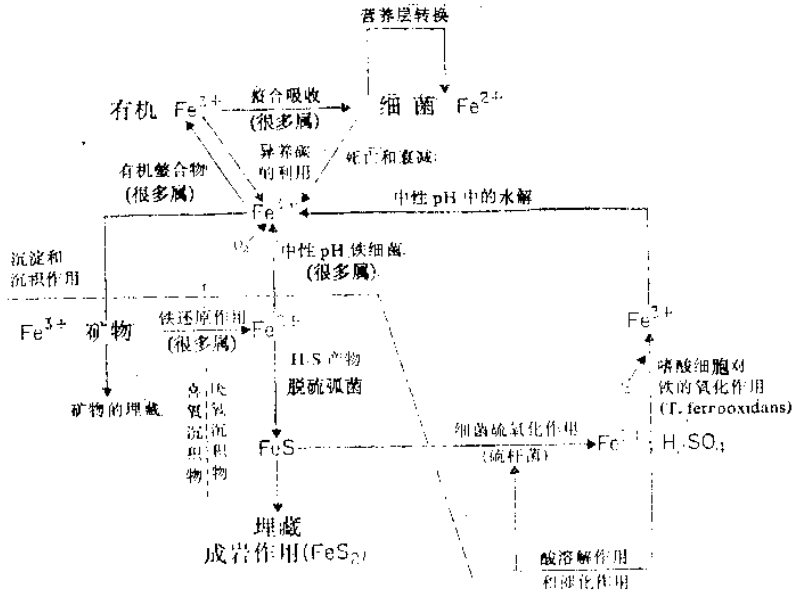


图 9-14　微生物的铁循环

（引自 W. E. 克伦宾《微生物地球化学》，1983）

（六）锰循环律

地壳中，作为重金属，锰的丰度仅次于铁。Mn 的价态从－2～+7，但自然界中常见的是 Mn^{2+}、 Mn^{4+} ，其次是 Mn^{3+}。

不列颠哥伦比亚 Saanich Inlet 天然锰氧化物，磨片经透射电镜显微观察（Emerson，1982），表明有类细菌与锰微层伴生（**图　**）。波罗的海锰结核，也有类似现象。可能与实验室培植

的锰氧化菌合拍。

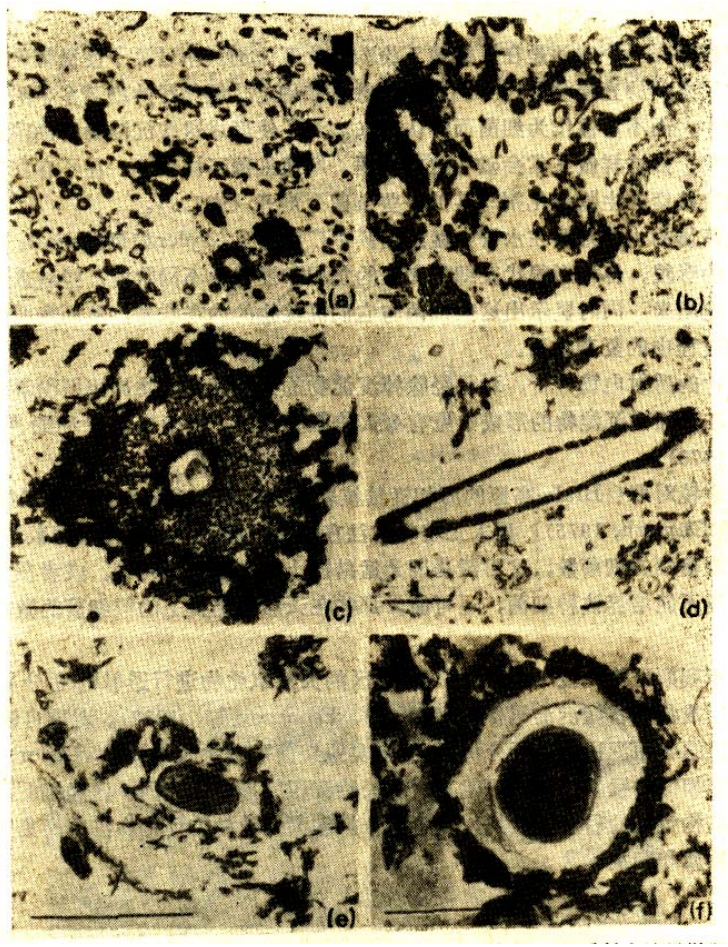


图 9-15　不列颠哥伦比亚 Saanich Inlet 天然锰沉积物透射电镜显微照片

（引自 W. E. 克伦宾《微生物地球化学》，1983）

线段比例尺代表 1 μ m

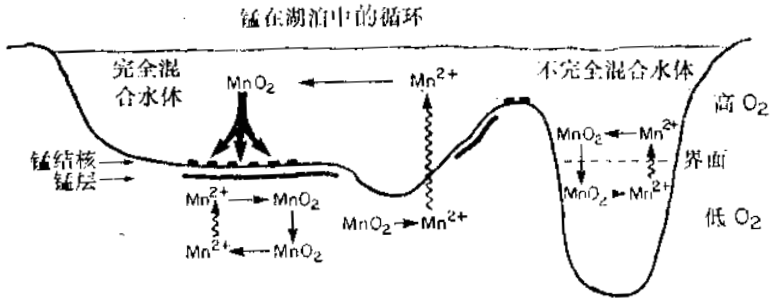


图 9-16　湖泊环境中的锰循环假说

（据 Kuzneetsov,1970；转引自 W. E. 克伦宾《微生物地球化学》，1983）

四、微生物成矿地质研究实践

（一）微生物指示矿化时代

微生物发育的沉积层，常常就是矿化层。例如硅藻土沉积层、叠层石-赤铁矿沉积层，其矿化时代为硅藻及叠层藻所指示。

也就是说，微生物化石指示的时代，便是其活动的矿划时代。

（二）微生物反映沉积环境

包括水体的广度、盐度、深度等。

通过微生物属种鉴定，研究当时的沉积环境，古地理环境，古气候状况。

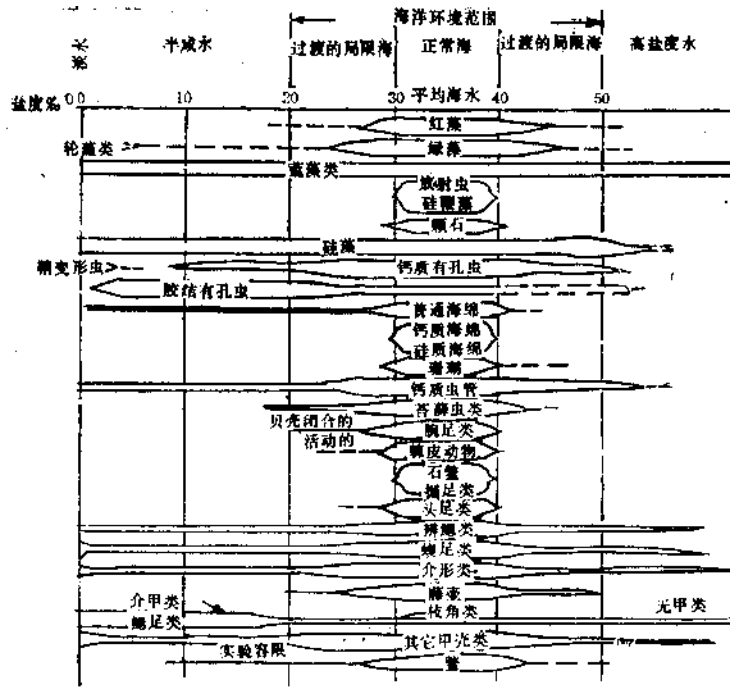


图 9-17　不同盐度水体的生物的耐盐尺度

（三） 微生物指示成矿作用

1．铁、锰微生物吸收成矿

在湖泊、海洋恩等各种水体中，铁、锰等离子，或胶体的含量很低。大量地存在于土壤，以及沉积物中（**图　**）。

1873 年发现大洋锰结核，其后在结核中发现了有孔虫、放射虫等各种微体化石。张富生等（1994）发现太平洋锰结核中 2 种纳米级超微体生物化石：中华微放线虫 *Miniactinomyces chinensis* 、太平洋螺球孢菌 *Spirisosphaerospora pacifica*，栖息在岩石表面，吸收 Fe、Mn，构建有机体，它们呈球状集体结合，

一代一代地构建“环状锰结核”。

不过，这仅是一种解释。

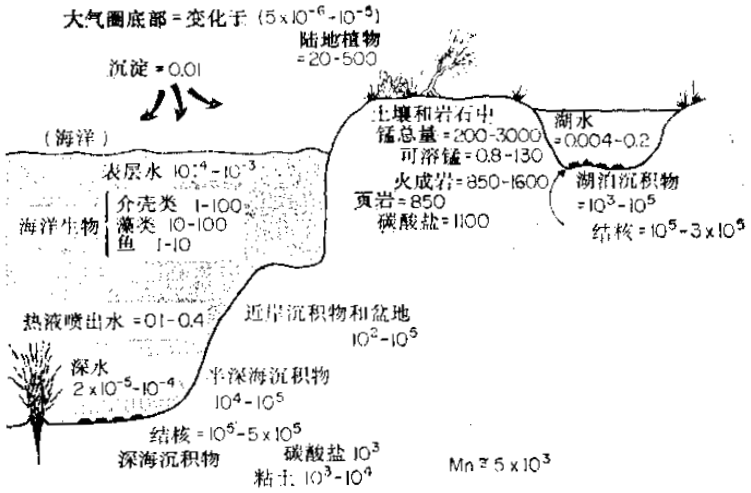


图 9-18　锰的分布及其丰度（ppm）

（引自 W. E. 克伦宾《微生物地球化学》，1983）

河水中锰 100-1000 ppm；地下水中锰 1-10 ppm

有鞘的铁细菌摄取铁质，经体内催化、氧化，被有机吸收。

$$CO_2 + 5H_2O + 4Fe^{2+} \longrightarrow [CH_2O] + 8H^+ + 2Fe2O3$$

2．微生物吸附成矿

惊人的富集能力。

在视屏显微镜或光学显微镜下观察藻类细胞表面吸附的金。金通常以 Au+、Au3+的络阴离子存在，例如$[Au(CN)_2]^-$、$[AuCl_4]^-$、$[Au(OH)Cl_3]^-$，被带反电荷的细菌颗粒吸附。

（四）微生物反映地下热泉

现代热泉地区，微生物十分发育。可见在较高温度下微生物十分发育。其中，真菌 56－60℃，蓝绿水藻 60－74℃，物色细菌 74－100℃。

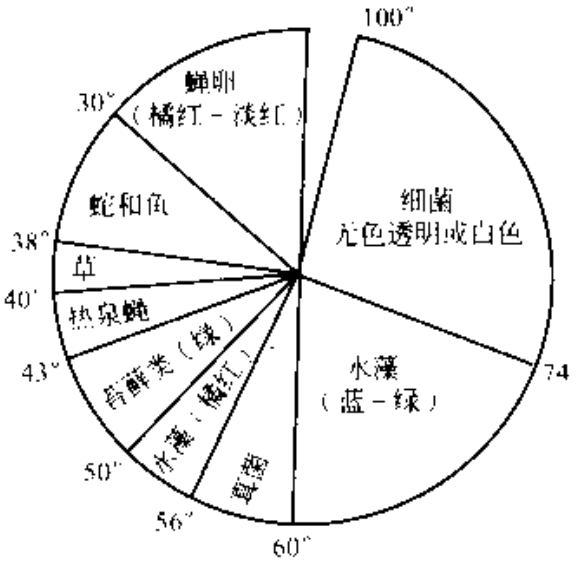


图 9-19　微生物种类与热泉温度的相关统计

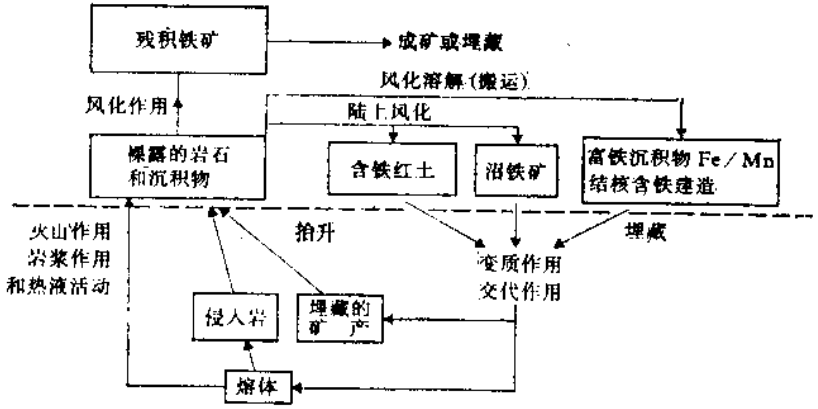


图 9-20 铁矿的循环演化

（五 ）微生物成岩成矿作用

在沉积埋藏过程中，下部 Eh 值降低，pH 升高。某些微生物死亡，菌解，生成 NH_3、H_2S 等，Fe、Cu、Zn、Pb 等硫化物交代微生物，形成球粒结构。同时，在碱性还原环境发生绿泥石化、碳酸盐化。

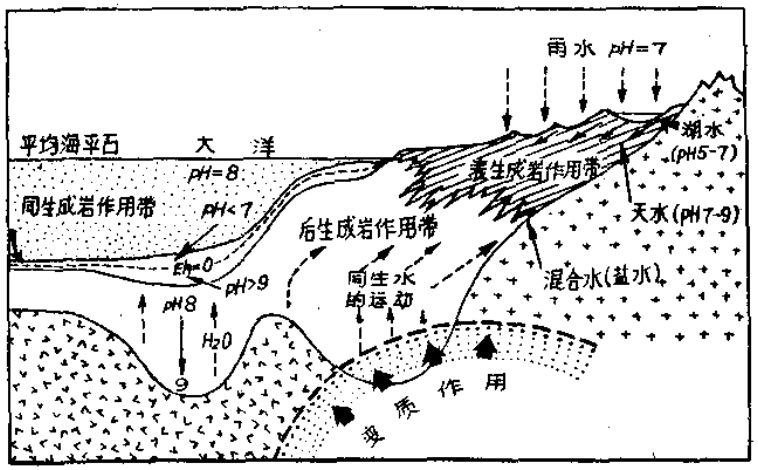


图 9-21　成岩作用阶段模式图

（据菲尔布列奇，1966）

第十章 有机质成矿化学

每个新的季节都是从过去季节残留的基础上发展起来的这时变化的本质，而变化是事物的基本法则。

哈尔鲍伦德

生物在自然界生存，便不停地向大自然索取，并不断发生新陈代谢。生物死亡，遗体腐烂，变成腐殖质，又回到自然界。

此过程，发生着重要的成矿化学作用，成矿物质主要来自生物体本身有机质。因此，这是有机成矿系列。

一、有机质涵义与原理

（一）基本概念

自然界构成有机体的物质，称为有机质。主要包括：蛋白质、脂肪类、糖类（碳水化合物）、色素、木质素。

3．成烃形式

1．链烃：

①烷烃 C_nH_{2n+2}；

②烯烃 C_nH_{2n}；

③炔烃 C_nH_{2n-2}

2．环烃：

①环烷烃 C_nH_{2n}（n≥3）；

②芳香烃 C_nH_{2n-6}（n≥6）

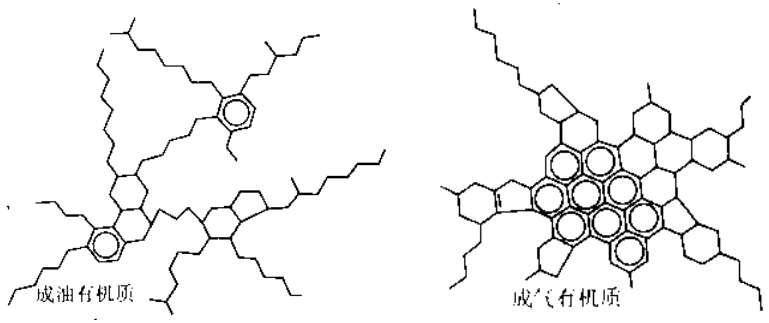


图 10-1　煤系中腐泥型（煤成油）及腐殖型（煤成气）母质分子结构对比

（据 Hunt, 1979）

（二）基本原理

1．有机质镜质组反射率（R°）

生物遗体埋藏分解过程中，发生凝胶化作用，反映凝胶化程度的百分比值，称为**镜质组反射率（R°），**亦称有机质光谱反射率。其主要原理是，凝胶化程度愈高，则胶质愈富，亮度则愈强。

按德国标准**（R°，%）**，褐煤＜0.58、烟煤 0.58-2.2、无烟煤＞2.2。

用于石油，**R°（%）＜0.5** 为成熟阶段；0.5-1.3 生油阶段；1.3-2.0 凝析油气阶段；＞2.0 裂解气阶段。

镜质组反射率（R°）的测定，实在有机岩磨光面上，用显微光度计测定。

2．挥发分（V^r）

煤样隔绝空气高温加热，有机质分解出来的液体和气体的总量减去水分，余值为挥发分。

3．干酪根

干**酪**根：亦称油母质。指“存在于沉积岩和沉积物中，不溶解于非氧化酸和碱溶剂，以及常用有机溶剂的有机质”，即化学性能非常稳定的高分子残渣。

按 H/C－O/C 的原子比，干**酪**根可分为腐泥型（Ⅰ型）、过渡型（Ⅱ型）、腐殖型（Ⅲ型）。这 3 种类型的干**酪**根通常以 **H/C－O/C** 坐标图像表现**（图 10-2）**。

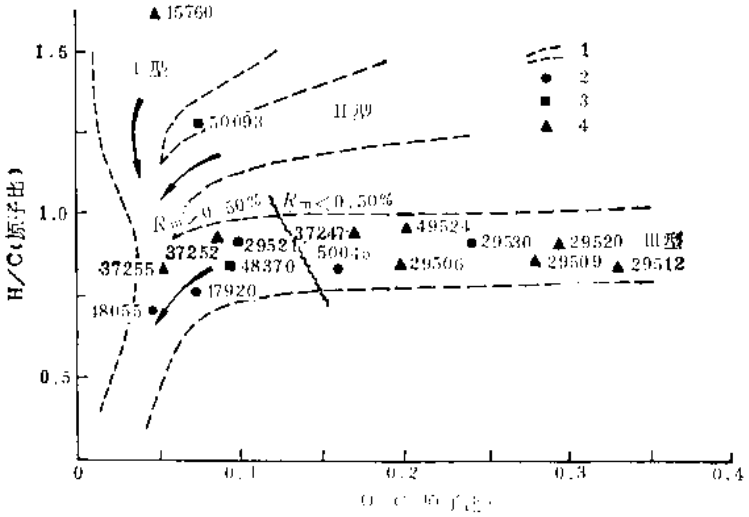


图 10-2　煤与干酪根样的 Van Krevelen 图

（据 Bertrand 等，1986）

1-演化途径；2-古生界；3-中生界；4-新生界，

No．15760；Ⅰ型干酪根，No．50093；Ⅱ型干酪根

二、有机质协同研究系列

（一）成煤系列

随煤化程度加深，C 增加，H、O 减少（表 10-1）。无机组成一般 2%—4%，有 S、Al、Si、Fe、Ca、Mg 等成分。

表 10-1　木材及煤的有机元素组成（%）

类型	C	H	O	N+S
木材	50	7—9	43	1
泥煤	50—60	7—10	38	2
褐煤	60—75	5—7	25	0.8
烟煤	75—90	4—6	13	0.8
无烟煤	90—95	2—4	2.5	痕量

（1）褐煤：煤化度低，无黏结性。用于造气和低温干馏。

（2）烟煤：按煤化程度由低至高分为气煤、肥煤、焦煤、瘦煤。黏结性中等，主要做炼焦及化工原料。

（3）无烟煤：煤化度最高。不能回收化学产品，主要供民用。

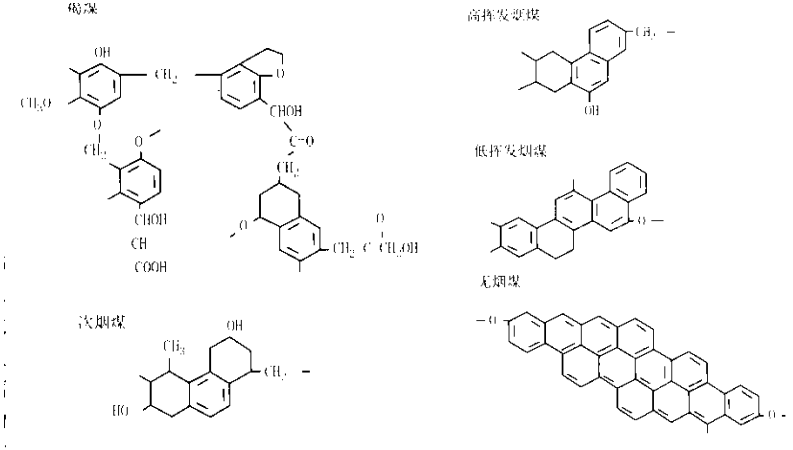


图 10-3　不同煤类的结构单元模型

（据朱之培等，1984）

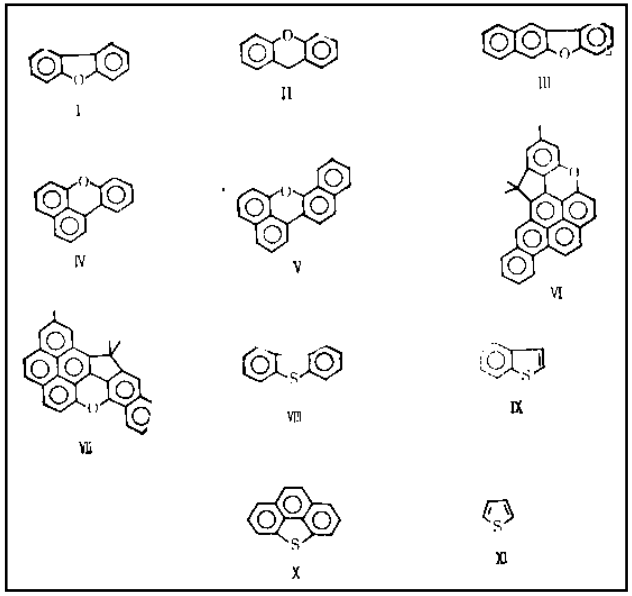


图 10-4　煤岩中杂环化合物

（二）成油系列

1．石油成分

（1）烃类（据 M.A.Bestougeff，1967）：

直链烃(正烷烃)：C5（戊）—C10（癸），占总质量 13.9%。

支链烃：C_6（甲基戊烷）—C_8（甲基己烷）、$C_{19}H_{40}$（老鲛烷），5.2%。

环烷烃：C6（甲基-环戊烷）—C8（环己烷），9.7%。

芳香烃：C6（苯）—C8（间二甲苯），5.4%.

（2）非烃类：

含氧化合物：主要为酸性物质，环烷酸占酸质 90%以上，尚有脂肪酸、酚占 10-20%

含硫化合物：硫醇、脂肪硫、噻吩

含氮化合物：吡啶、喹啉

胶质：经验化学式：CnH2n-mOp　n=30—70，m=15—25，p=1—3

沥青质（含 N、S、O）：原油残基，如：$C_nH_{2n-4}S$（噻吩）

2．石油特性因素分类

$$K=\frac{1.216\sqrt[3]{T}}{d_{15.6℃}}$$

式中:K 为原油特性因素, $d_{15.6℃}$为该油 15.6℃时的比重,T 为该油平均沸点(开尔文 K)

(1)　若 K>12.1 为石蜡基原油:链烷烃

(2)　12.1~11.5 为中间基：链烷烃、环烷烃、芳香烃

(3)　11.5~10.5 为环烷基：大量环烷烃

（三）成气系列

1．天然气成分

烃类以 CH_4 为主，C_2H_6、C_3H_8 为次，大于 C_4H_{10} 者极少。C2H6≥ 5%称湿气，＜5%称干气。据 Hcron（1964）：

表 10-2　典型干气及湿气的烃组成（V%）

类型	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}	＞C_5H_{12}	非烃
典型湿气	84.6	6.4	5.3	2.6	1.1	
典型干气	96.0	2.0	0.6	0.3	1.1	

非烃类有 N_2、CO_2、H_2S、H_2、CO、SO_2、Hg 蒸气及惰性气体。

按戴金星（1985）H_2S 含量参数：无 H_2S 型 0%，微 H_2S 型＞0%—0.5%，低 H_2S 型＞0.5%—2.0%，高 H_2S 型 2.0%—70.0%，H_2S 型＞70.0%。H_2S 涉及钻探安全、输管防腐、综合利用。

2．天然气按成因分类

（1）　微生物气：生物化学气

（2）　油型气：油田气

（3）　煤型气：煤成气

（4）　无机气：大气、火山气

（四）成金属系列

1．有机沉积金属矿化类型

（1）铀-钒有机沉积富集

碳质页岩型铀-钒矿化。鄂西北下寒武统铀-钒矿化区。

煤系岩型铀-钒矿化。湖北均县杨家堡。

沥青页岩型铀-钒矿化

磷块岩型铀-钒矿化

沙砾岩型铀-钒矿化

（2）钴-锰有机沉积富集

某些生物化学沉积的硫化物，富含钴-锰有机富集。例如康滇古陆东侧的四川汉源一带。

（3）镍-钼有机沉积富集

分布于云南、贵州、四川、湖南、浙江扬子板块上。

2．有机沉积金属矿化机理

V^{5+}在碱性介质中迁移

→水盆地被生物吸收

→死亡下沉菌解 ┌ 钒有机化合物（钒卟啉）
　　　　└ 钒云母等

U^{6+}以高溶解度-强迁移能力

→水盆地被生物吸收

→死亡下沉菌解 ┌ U^{6+} ＋有机酸 → 铀酰腐殖质↓
　　　　└ U^{6+}被腐殖酸-褐煤等吸附↓

（五）成非金属系列

1．磷块岩矿化

2．硅藻土矿化

3．珊瑚礁矿化

三、有机质地质化学规律

（一）干酪根降解律

甘酪根随着地壳下沉，埋深增大，温度升高，压力增大，便逐渐发生分解。产生“殊路同归”的作用规律，即不同类型的有机物，其甘酪根的演化，最终都归于干气（CH_4）与沥青。

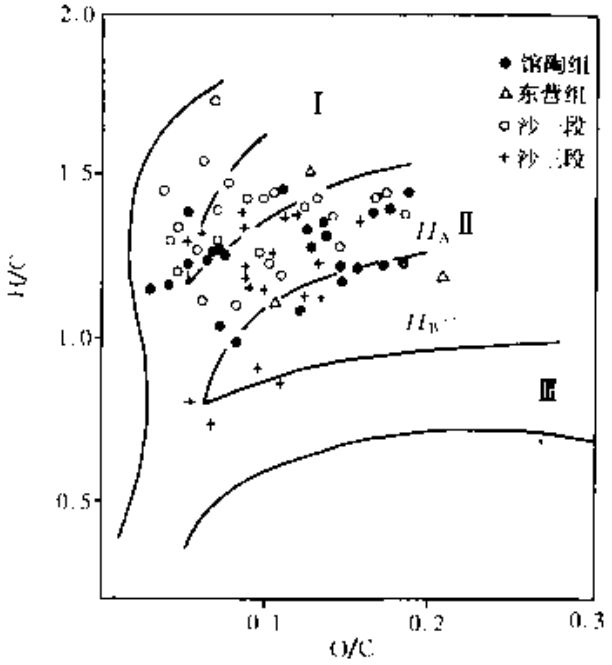


图 10-5　济阳拗陷不同层位生油岩干酪根类型

（据周光甲，1989）

（二）油气演化分异律

H-C-O 有机质演化成油成气图表明（图 10-6，据周光甲等，1982），

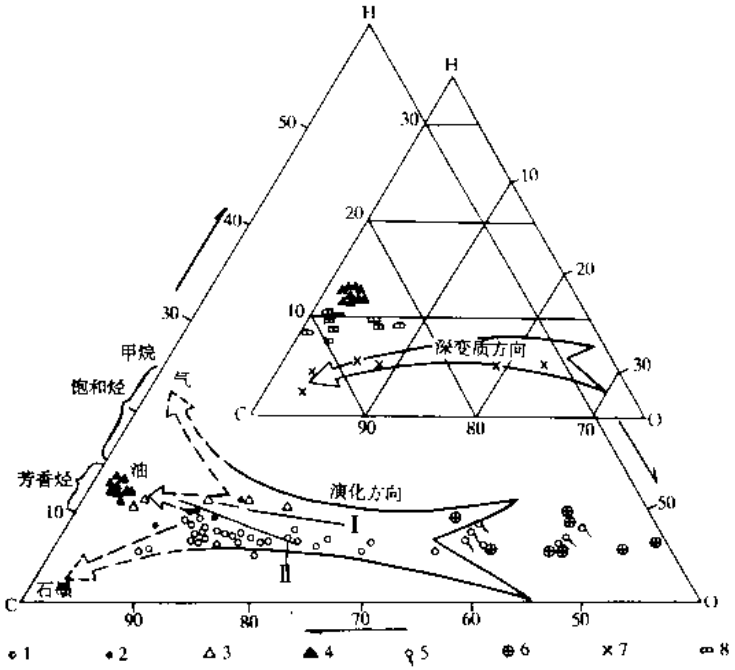


图 10-6　有机质演化成油成气图

（据周光甲等，1982）

1-东营及其他凹陷**干酪根**；2-东营 EAB 抽提物；3-东营氯仿抽提物；

4-东营原油；5-浮游生物及海藻；6-陆生植物、泥灰土、木质素、纤维素；

7-褐煤-无烟煤系列；8-天然沥青。

Ⅰ-干洛根→氯仿抽提物→油；Ⅱ-干洛根→EAB→氯仿抽提物→油

该图显示，东营凹陷第三系生油岩的氯仿抽提物，与东营原油的元素组成具有最密切的亲缘关系，是有机质向生油途径气化的终极产物，可以认为东营石油源于下第三系烃源岩。

建立成矿地球化学模式

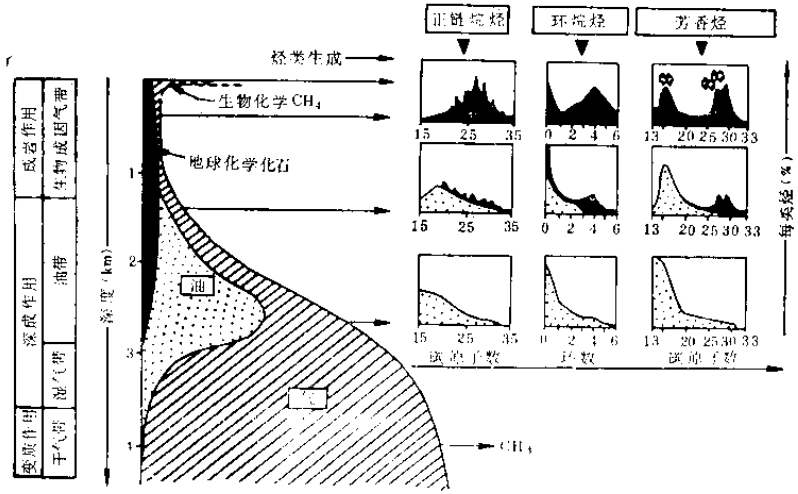


图 10-7　作为母岩埋深函数的烃类形成一般模式

（据 Tissot 等，1974）

（三）碳同位素组成与有机分子对应律

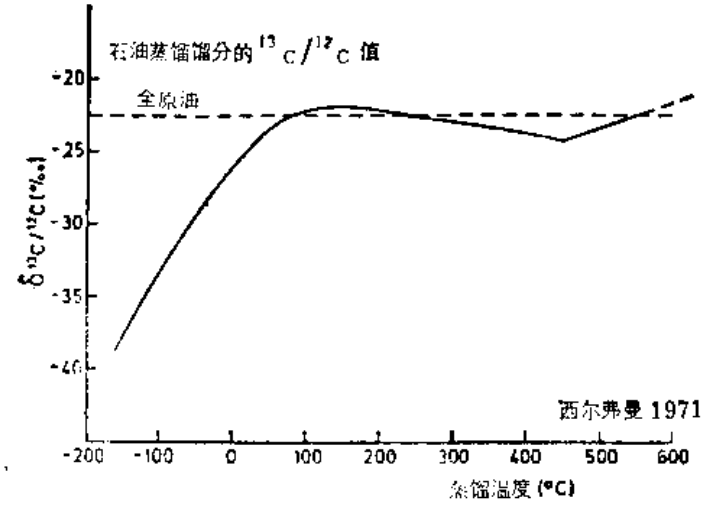
有机分子量增大，$\delta^{13}C$ 值相应增大，即重碳（13C）增加。具体说（**图　　**）：

1．按饱和烃、芳烃、杂环物、沥青质方向，加重。

2．异构烷烃比正构烷烃重。

3．环烷烃比链烷烃重。

4．芳香烃随花树增多而加重。



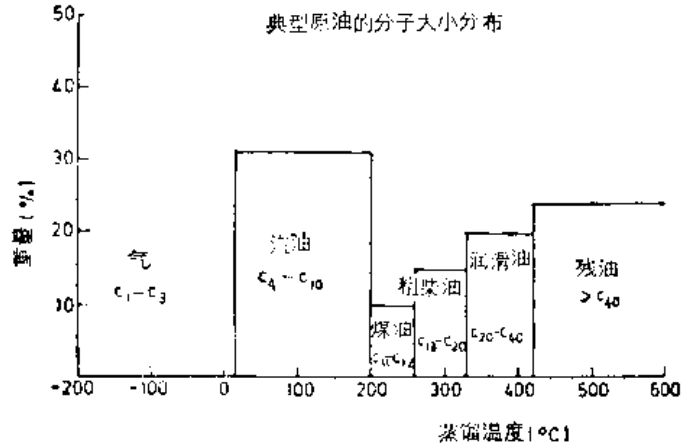


图 10-8　原油蒸馏组分的 $\delta^{13}C$ 值与分子大小对应分布

（据斯塔尔 W. J. Stahl，1977）

四、有机质成矿地质研究实践

（一）镜质组反射率（R°）的应用

有机质演化程度主要用镜质组反射率 R^o表示。徐永昌等（1898）回归了琼西莺歌海盆地有机质埋深（H）与之间的相关关系：

$$H = 4801.697 \lg (R^o) + 3666.222$$

$$r = 0.9145921$$

当 $R^o = 0.6\%$ 时，即相当于生油门限，其埋深 2600m。较琼东南盆地的 3200m 浅，与莺歌海盆地问梯度高有关。

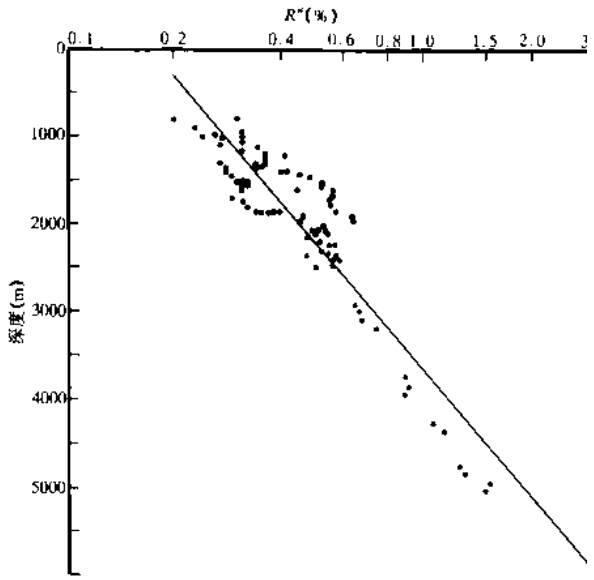


图 10-9　琼西莺歌海盆地底层埋深 *H* 与镜质组反射率 R^o相关关系统计图

（据徐永昌等，1898）

（二）镜质组反射率（R°）与 $\delta^{13}C_1$ 值关联分析

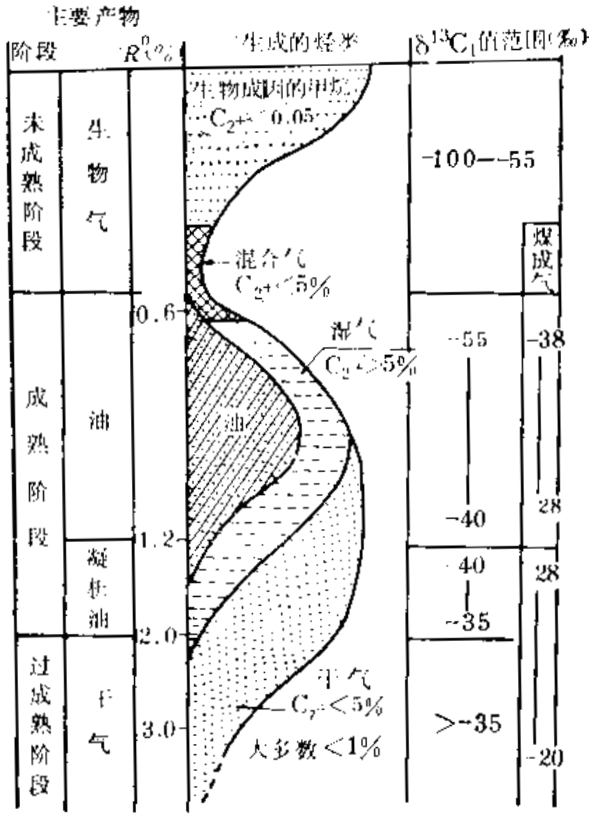


图 10-10　烃类生成与 $\delta^{13}C_1$ 值标志范围

（据廖永胜《天然气组分的氢碳同位素在石油勘探中的应用》，1986）

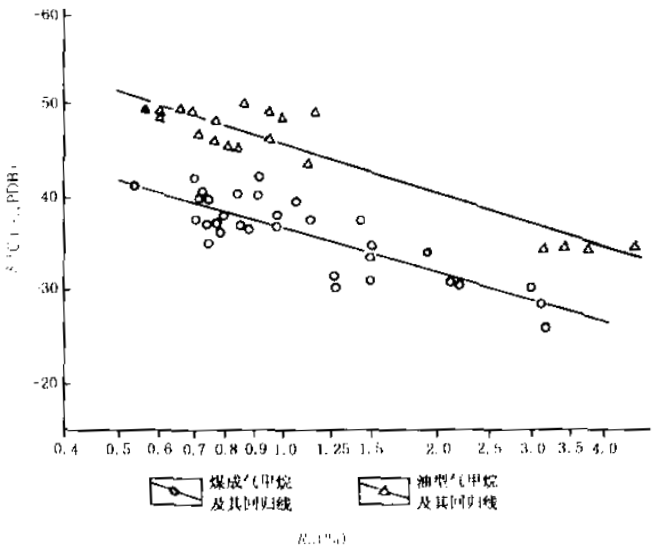


图 10-11

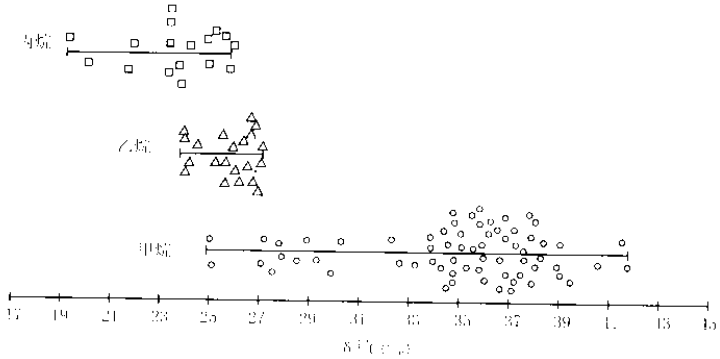


图 10-12

（三）煤成气

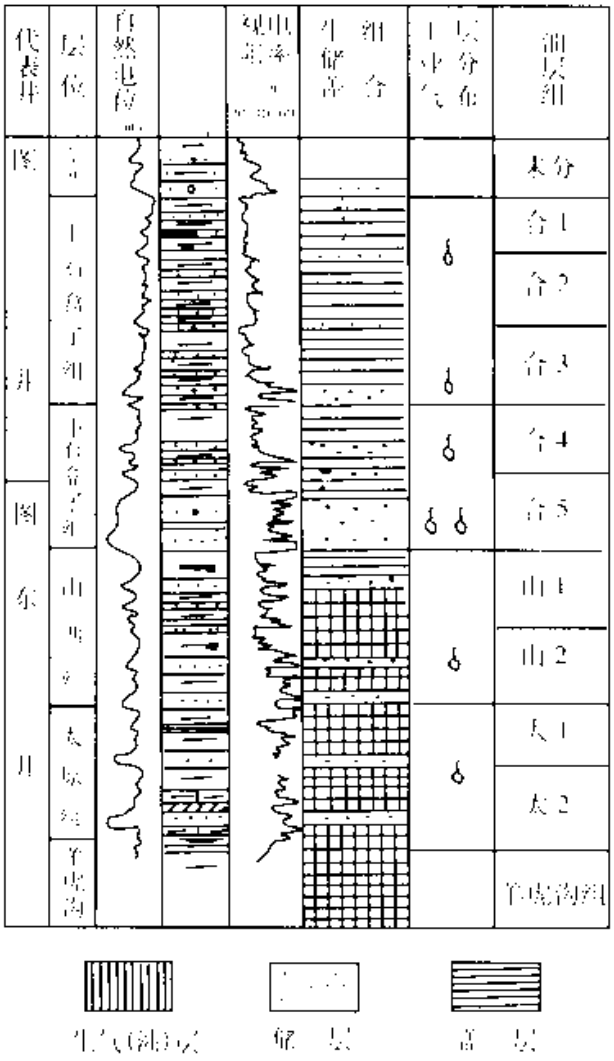


图 10-13　鄂尔多斯盆地上古生界生储盖综合剖面图

（据戴金星等，2001）

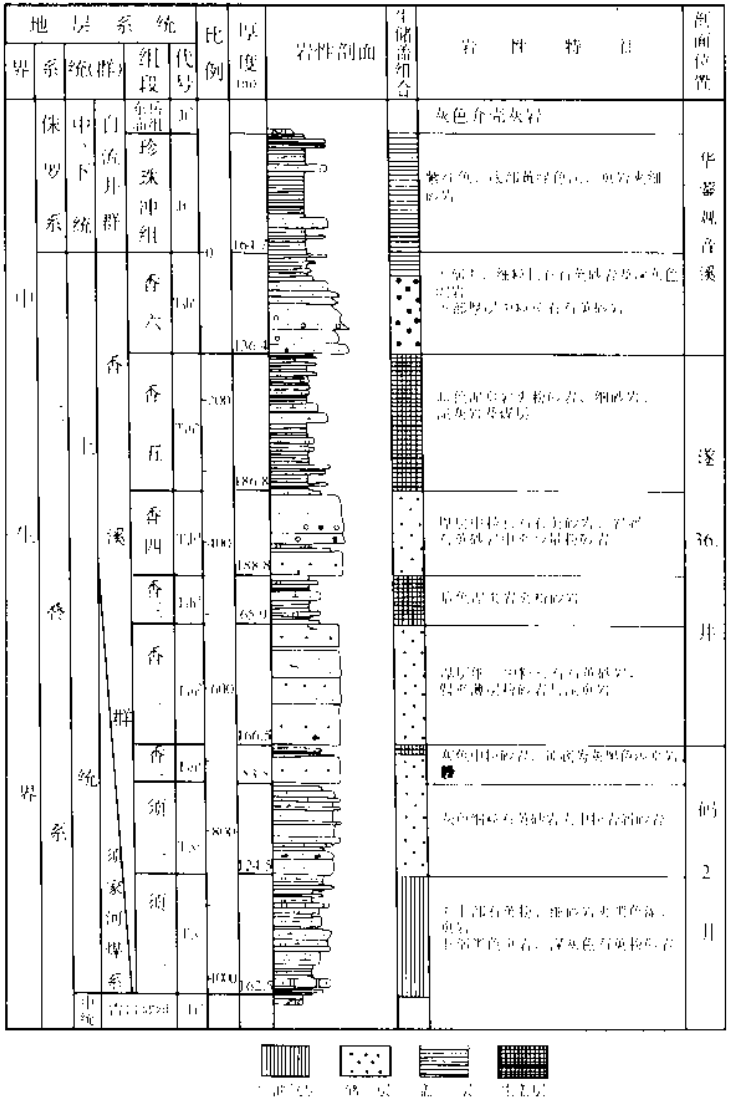


图 10-14　四川盆地上三叠统综合地质剖面图

（据戴金星等，2001）

（四）有机质成矿温度－时间演化关系

镜质组反射率 R。是时间与温度的函数

$$Lg\ t = 218.5E/T - B$$

$$E = 26.71\ lgR。+ 22.3$$

式中：t 为受热时间；T（K） 为温度；E 活化能（kcal/mol）；B 为常数；R。为镜质组反射率（%）。活化能 E 值计算式，是霍德（1975）建立的。

（五）有机质沉积地质盆地

高碳质降解甲烷还原作用

陆缘封闭或半流通型浅海盆地，在干旱环境中，水分不断蒸发。

（1）石膏 $CaCO_4$ 等硫酸盐类沉淀。

（2）生物死亡，沉积有机质岩形成。例如炭质页岩、炭质泥岩。

（3）埋藏降解，甲烷 CH_4 等有机气体产生。

（4）甲烷交代硫酸盐，H2S 产生，被地层封闭水解离，与金属离子结合成硫化物。

$$CaSO_4 + CH_4 \xrightarrow[\text{细菌}]{\text{热能}} H_2S + CaCO3 + H_2O$$

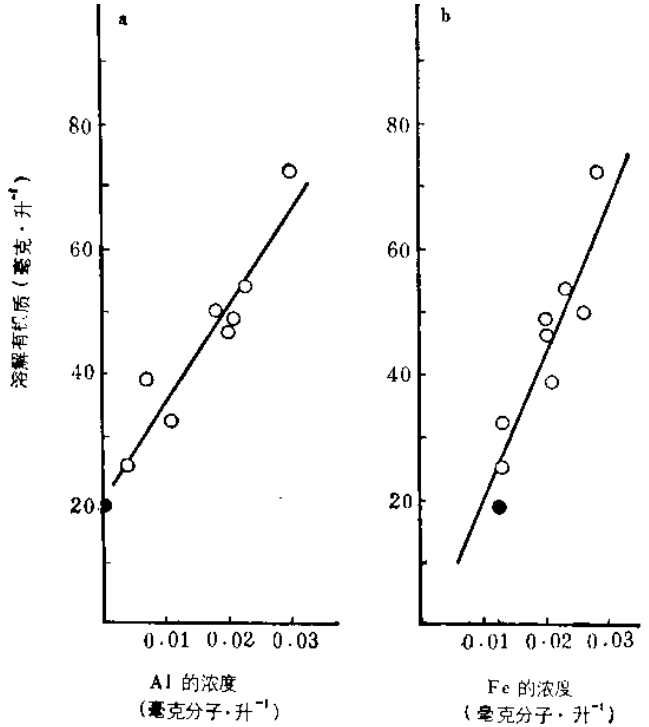


图 10。16　萨蒂拉河（○）同世界平均河流（●）中溶解有机质（mg/l）与 Al(a)、Fe(b)(mg 分子/l)浓度之间的相关关系

（据 E. M. 迪尤 Perdue，1976）

第十一章 板块构造成矿化学

科学就是整理事实，以便从中
得出普遍的规律或结论。
[英]达尔文（1809-1882，博物学家、进化论奠基者）

1967 年，摩根、帕克等人，将大陆漂移、海底扩张、海沟俯冲、转换断层等现象综合研究，提出板块构造的概念。随后，10 几个国家参与的上地幔计划，于 1970 年结束，板块构造学说建立。J．T．威尔逊称其为“地学中一场重大的科学革命”。

板块理论建立的过程，从大洋板块开始，推及大陆；由现代板块归纳，追溯古代板块；由全球板块的划分，研究局部板块作用。尤其是 **J. A. Pearce 等**于 20 世纪 70－80 年代通过大量样品统计，建立了一系列的地球化学－板块构造环境图解，将构造动力与物质类型紧密结合了起来。

一、板块构造涵义与原理

（一）基本概念

1．旋转着的圈层结构

地球初始状态，是一团旋转着的热态物质，因自旋作用，发生比重分异。造岩元素上浮，造矿元素下沉，逐渐形成了圈层结构（**表 11-1**）。

表 11-1　地球圈层结构模型

地球圈层结构序			组成	状态	厚度 km	密度 g/ cm^3
地壳	上地壳	硅铝层	花岗岩质岩层	固态	0～20	2．7
	下地壳	硅镁层	玄武岩质岩层	固态	20～60	2．9
地幔	上地幔	地幔岩	橄榄岩质岩层	固态	60～400	3．3
		软流圈	Cr、Fe、V Cu、Ni、Au	液态	400～1000	5．6
	下地幔		Fe、Cu、Ni、Au	固态	1000～2900	7．2
地核	外地核	金属液体	Fe、Ni、Au	液态	2900～5100	9．8
	内地核	金属固体	Fe、Ni、Au	固态	5100～6000	12．2

2．岩石圈破裂准则

由于各圈层间的相对运动及错动，导致固体层的破裂，并岩浆形成；同时，在强大的内部压力作用下，液体层物质沿甚大断裂上升，不断同熔混合上部 固体层的重熔岩浆，将深部的造岩元素带之浅部，经分异而富集。

（二）基本原理

1．岩石圈破裂

板块说认为：来自软流泉的热幔柱上拱，岩石圈破裂（**图　**）。但何以形成幔柱？如前所述的岩圈破裂准则，岩圈的局部破裂应该是导致局部内压释放，从而幔柱上拱的主因。

2．地幔对流

岩圈破裂，幔柱上拱，软流圈物质对流，形成若干对流环，将热点处（幔柱作用点）岩圈拉薄、拉开、载运，便开始了板块运动。

二、板块构造协同研究系列

（一）洋中脊岩浆作用模式

Dick1982 年给出模式，洋脊拉张，压力降低，导致幔岩熔融，在对流过程中分异。自深而浅为：橄榄岩→莫霍面→堆积辉长岩→均质辉长岩→岩墙杂岩→熔岩（图 11-1）。

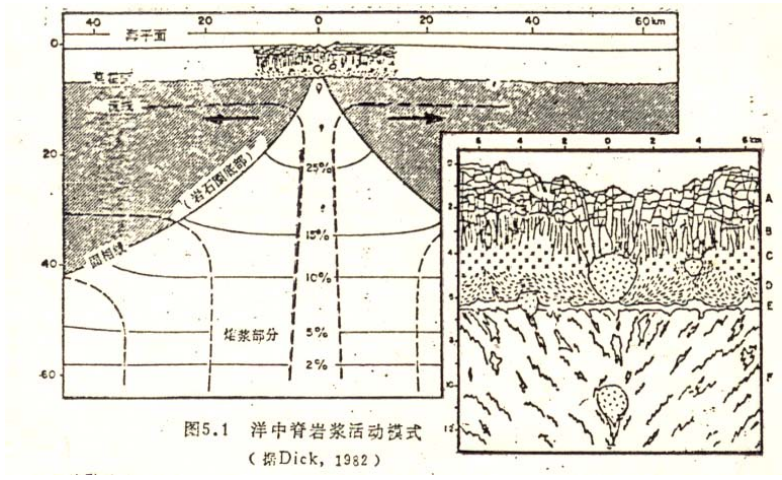


图5.1 洋中脊岩浆活动模式

（据Dick，1982）

这里熔融和对流由板块的分离驱使。轴部的岩浆房（小插图）可大可小，视周期地补充的新岩浆的数量而定。A—熔岩；B—岩墙杂岩；C—均质辉长岩；D—堆积辉长岩；E—莫霍面；F—橄榄岩

（二）俯冲带物质对流模式

俯冲带进行着陆源搬运物、大洋岩石圈、大陆岩石圈的物质对流，其结果大离子半径的物质向大陆一侧运移，小例子半径的物质移向洋中脊下方。于是，自洋脊→岛弧→陆内，随着俯冲深度增大，分布了拉斑系列→钙碱系列→碱性系列岩浆岩（图 4-2）。

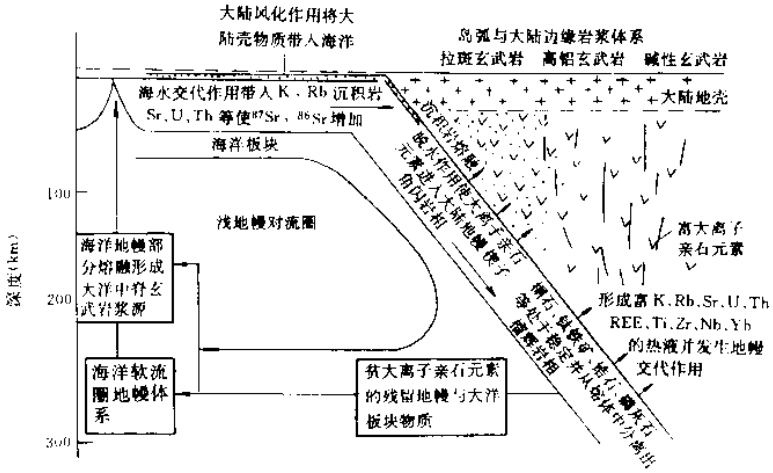


图 4-2　俯冲带地壳与地幔的地球化学循环

（三）板块结构系统分析法

1．沉积建造

（1）被动边缘：陆源沉积。

（2）俯冲边缘：岛弧向大洋一侧，为深海泥质沉积；向大陆方向过渡为火山—浅海混积→陆源浅海沉积→陆相沉积。

（3）弧后裂谷：陆源与海底喷发混积。

3．岩浆建造

大洋中脊：发育蛇绿岩套——主要由超级性-基性浅变质岩组合。剖面：

蛇绿岩套
- 深海沉积物
- 枕状熔岩
- 闪长岩及石英闪长岩
- 辉长岩
- 二辉橄榄岩
- 纯橄榄岩

斜方辉石橄榄岩

岛弧一般具有玄武岩—安山岩—流纹岩喷出岩序列；以及闪长岩—石英闪长岩—花岗闪长岩系列的中—中酸性侵入岩。

岛弧带火山岩以安山岩类为主。包括：安山玄武岩αβ、玄武安山岩βα、安山岩α、石应安山岩λα等；其侵入岩为闪长岩δ、石英闪长岩λδ、花岗闪长岩γδ等。

弧后裂谷：蛇绿岩套，热水沉积硅质岩等。

陆内裂谷：碱性玄武岩，碱性花岗岩类。只具备碱性、酸性两个单元，缺少中性岩类。即所谓“双峰结构”。

4．岩石化学分析

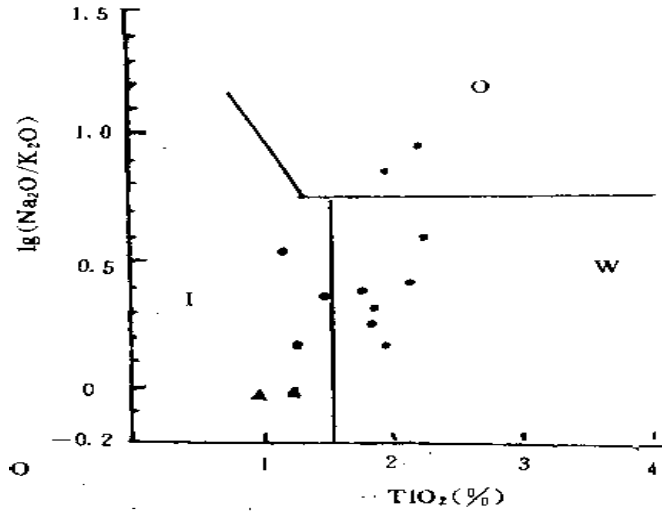


图 11-3

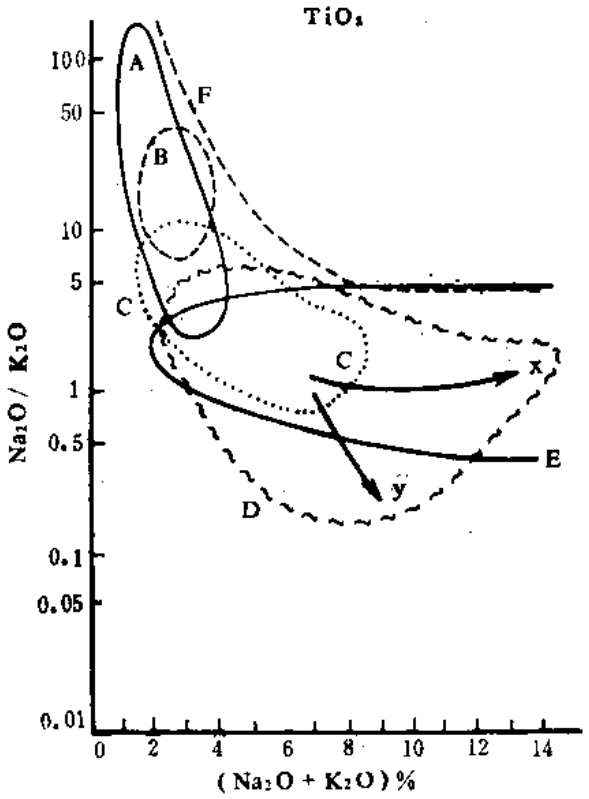


图 11-7　板块玄武岩（K_2O+Na_2O）－Na_2O/K_2O 环境图解

（Miyashiro，1975）

A-冰岛拉斑玄武岩；B-大洋拉斑玄武岩；C-岛弧拉斑玄武岩；

D-亚洲大陆东部碱性玄武岩；E-大西洋洋岛碱性玄武岩（冰岛除外）；

F-新鲜玄武岩中 Na_2O/K_2O 上限值

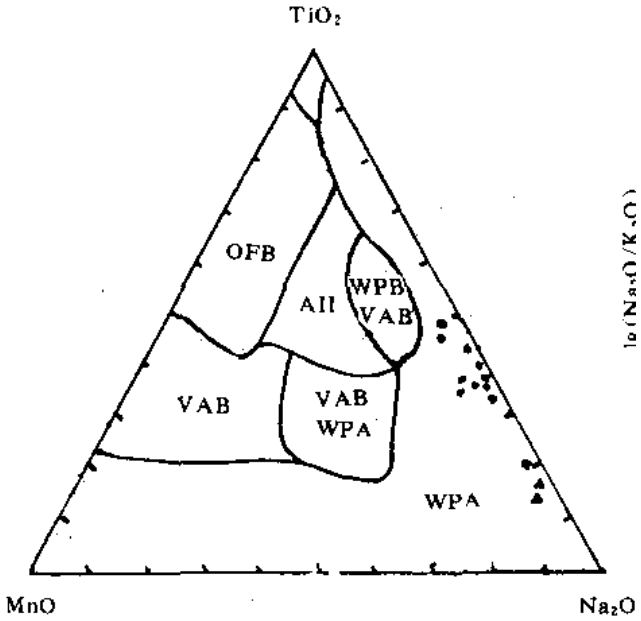


图 11-6

三、板块构造地质化学规律

（一）板块系统参数律

表　板块系统化学参数律

		TH	CA	A
组合指数$\delta=\left(\frac{(K_2O+Na_2O)^2}{SiO_2-43}\right)$		<1.8	1.8～3.3	>3.3
钙碱指数CA*		>61	61～56	<56
SiO_2=50～62%时	K_2O+Na_2O(%)	<4	4～5	>5
	K_2O/Na_2O(%)	<0.35	0.35～0.75	>0.75
玄武岩中	SiO_2(%)	>48	>48	<48
	TiO_2(%)	1.5～2	<1.5	>2.0
	Fe_2O_3+FeO(%)	>11	<11	>11
	Fe_2O_3/FeO	低	高	较高
	Al_2O_3(%)	<16	>16	<16
稀土分布(与球粒陨石比较)		轻稀土略亏损或球粒陨石型	轻稀土略富集	轻稀土富集

* 钙碱指数为火山岩系中，$CaO-SiO_2$与$K_2O+Na_2O-SiO_2$两变异曲线交点所对应的SiO_2含量。

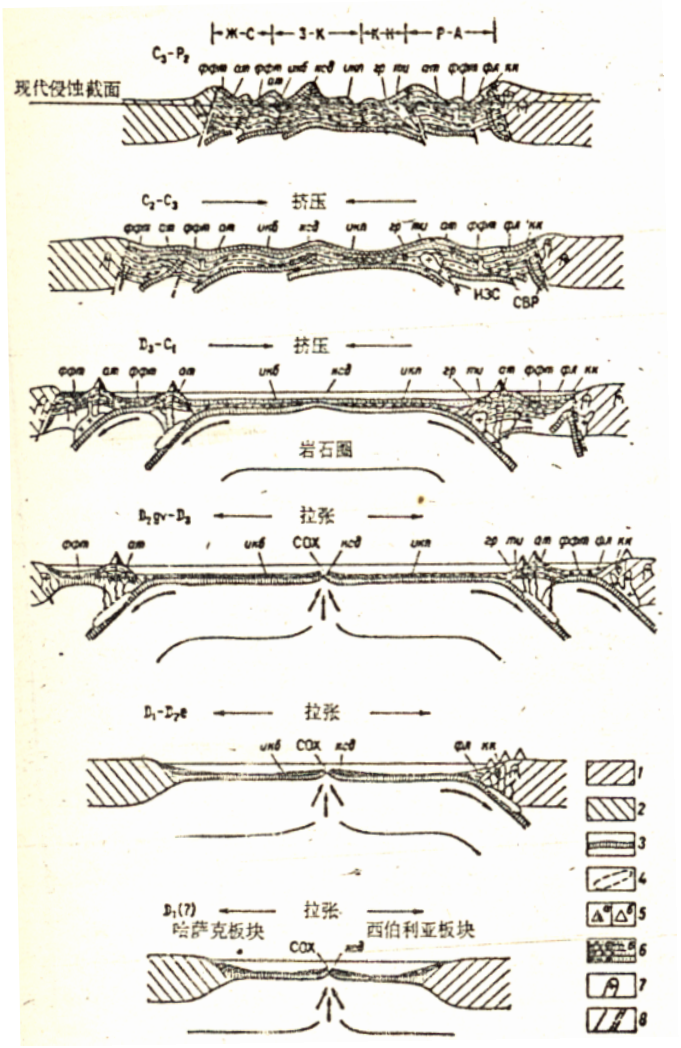


图　板块构造运动旋回

（参考 Trurnit,1982）

1.断裂阶段；2.裂谷阶段；3.扩张阶段；4.俯冲阶段；5.聚敛阶段；6.碰撞阶段

（二）板块作用估算

1．俯冲带岩浆来源深度

Dickison 研讨了环太平洋消减带震源深度，即浆源深度与火山岩 K_{60} 呈直线正相关。K_{60} 指岩石 SiO_2 固定为 60%时的 K_2O 含量。Dickison 浆源深度计算式为（1970）：

（km）= 89.3（K_{60}）－ 14.3

误差±30%。

2．俯冲带大陆壳厚度

Dickison 收集了环太平洋消减带大陆壳厚度资料，发现大陆壳厚度与火山岩 K_{60} 呈直线正相关。K_{60} 指岩石 SiO_2 固定为 60%时的 K_2O 含量。Dickison 回归出陆壳厚度计算式（1970）：

（km）= 18.2（K_{60}）－ 0.45

一般陆壳厚度，于小岛弧区 12～17km；大岛弧区 17～30km；活动陆缘区 30～80km

3．洋中脊扩张速度

J・A・Pearce（1975）以洋脊玄武岩中稳定的 TiO_2 研究了其与板块扩张速度的关系，发现二者正相关。因为洋脊两盘反向运动，故**图**　　所解速度为半速度（cm/a）

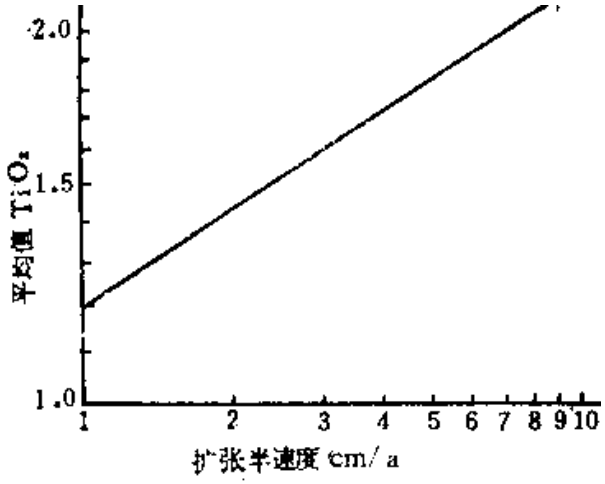


图　洋脊玄武岩 TiO_2 与板块扩张速度的关系

（据 J. A. Pearce，1975）

4．板块扩张-闭合速度

Sugisaki（1976）研究了板块运动速度与玄武岩岩石化学的关系。取值 K_2O 及 θ：

$\theta = SiO_2 - 47（Na_2O + K_2O）/ Al_2O_3$

式中：$（Na_2O + K_2O）/ Al_2O_3$ 为分子数笔。

图　显示，板块不动，K_2O 值及碱度最大；但，随着运动速度加快而降低。

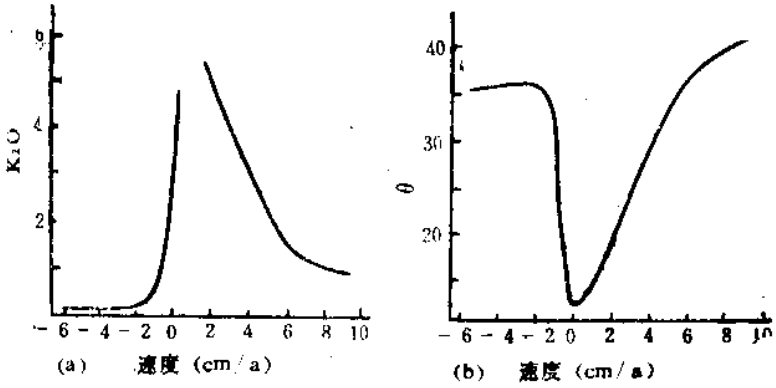


图　板块运动速度与玄武岩的 K_2O 及 θ 值的关系

$\theta = SiO_2 - 47（Na_2O + K_2O）/ Al_2O_3$

式中：SiO_2 为氧化物含量，Na_2O 、 K_2O、Al_2O_3 为分子数。

计算结果，若为负值，为扩张速度；若为正值，为闭合速度

5．消减带俯冲速度

Sugisaki（1976）指出：消减带的闭合速度与玄武岩、安山岩的出现频率有关（图　　）。

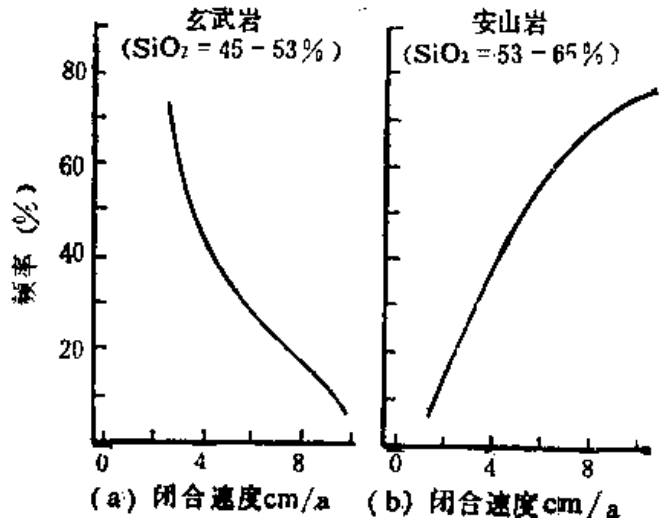


图　消减带玄武岩、安山岩的出现频率与板块的闭合速度的关系

（据 Sugisaki，1976）

Sugisaki（1976）还指出：消减带安山岩中 K_2O、Na_2O 及 θ 值与闭合速度有关，随着闭合增快，玄武岩减少，安山岩增多，安山岩碱度降低（图　　）。

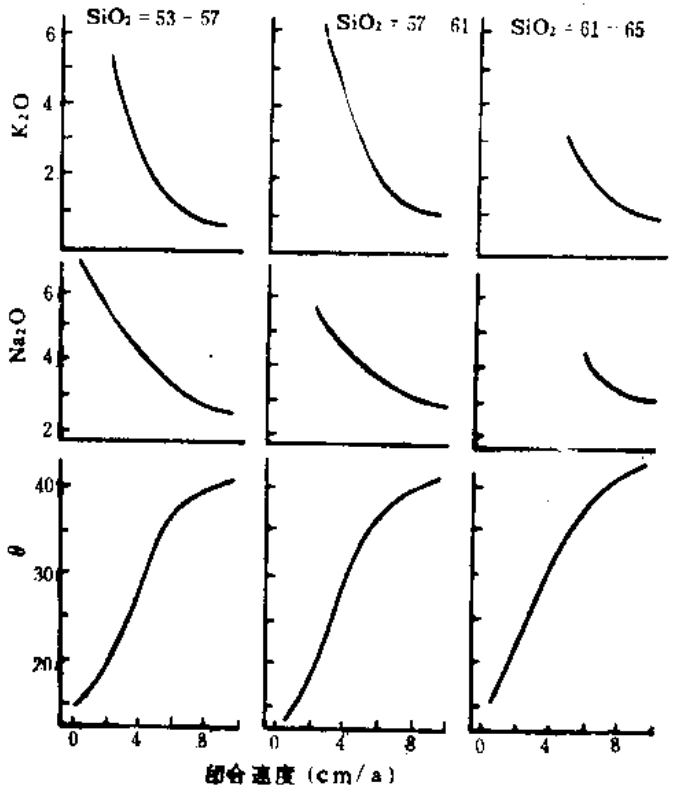


图　消减带安山岩中 K_2O、Na_2O 及 θ 值与闭合速度的关系

（据 Sugisaki，1976）

四、板块构造成矿地质研究实践

（一）板块构造成矿专属性

（1）洋中脊：自深→浅部：蚀变型石棉、分结型ΣPt—Cr-Fe矿、熔离型ΣPt—Cu-Ni硫化物矿、中酸性岩浆岩热液型Au矿 、黄铁矿型Cu矿、沉积型 Fe-Mn矿（图3-10）。

（2）岛弧：斑岩型Cu矿、斑岩型Au矿、斑岩型Mo矿。

（3）弧后裂谷盆地（小型大洋盆）：自深→浅部：蚀变型石棉、分结型Cr-Fe矿、熔离型Cu-Ni硫化物矿、中酸性岩浆岩热液型Au矿 、层控黄铁矿型Cu-PbZn矿。

（4）弧后碰撞带：自弧后→大陆：矽卡岩型 Fe-Cu 矿、高温热液型W-Sn-Mo-Bi矿及Sn-As矿、中温热液型Pb-Zn-Ag矿、低温热液型Hg-Sb矿等（图3-11）。

高温热液型W-Sn-Mo-Bi矿及Sn-As矿、中温热液型Pb-Zn-Ag矿、低温热液型Hg-Sb矿等（图3-11）。

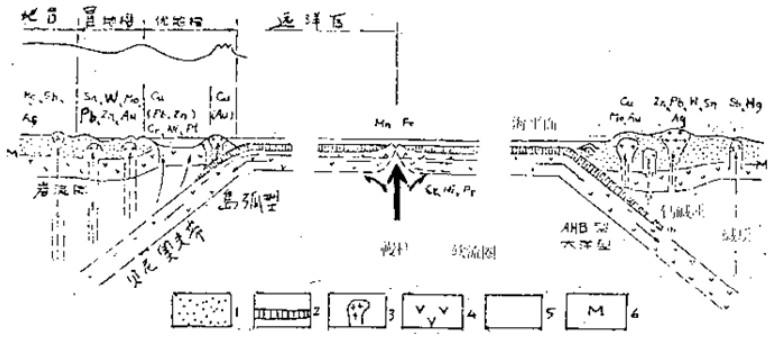


图 3-11 板块构造的成矿专属性

（引自杨敏之，1981；略有充实）

1. 大陆壳；2. 大洋壳；3. 岩浆岩（钙碱质、碱质）；

4. 地幔岩；5. 软流圈；6. 莫霍面

死海

地处约旦和巴勒斯坦之间，南北走向大裂谷中段，长80km ，宽5－17km；平均深度300m，最深大约400m。主要源头约旦河，带来大量盐类。世界最大的咸水湖。

（二）解释火山地震成矿

火山地震，皆发生于大洋中脊，以及板缘俯冲带；而被动板块边缘，则无地震发生（**图　**）。

贝冢等参考腾井义雄《LAVCEL活火山编目》（1971，1972）的资料，编绘了**“新生代世界火山分布略图”**，清楚地表明了新生代火山主要发生于俯冲岛弧带，例如环太平洋岛弧；其次是洋中脊，例如大西洋中脊；再其次是裂谷带，例如东非裂谷。

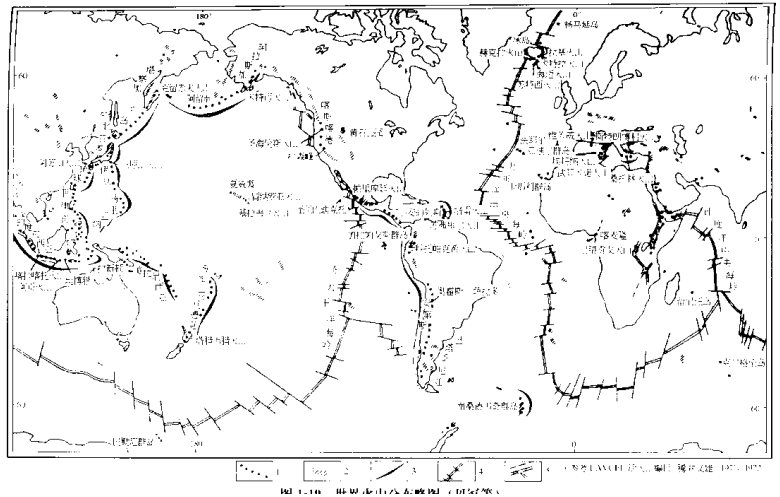


图　新生代世界火山分布

（据贝冢等，转引自刘时彬《地热资源》，2005）

1-活火山（包括有活动记录的火山及喷气中的火山）；

2-上新世－第四纪火山区；3-海沟；5-断层破碎带及地沟

（三）建立动力地球化学模型

当某一区域的板块结构位置弄清，结合环境板块，就可以着手建立“板块演化模式”。例如印度－青藏板块演化模式的建立，其关键在于印度陆板块是被动边缘（**图　**）。

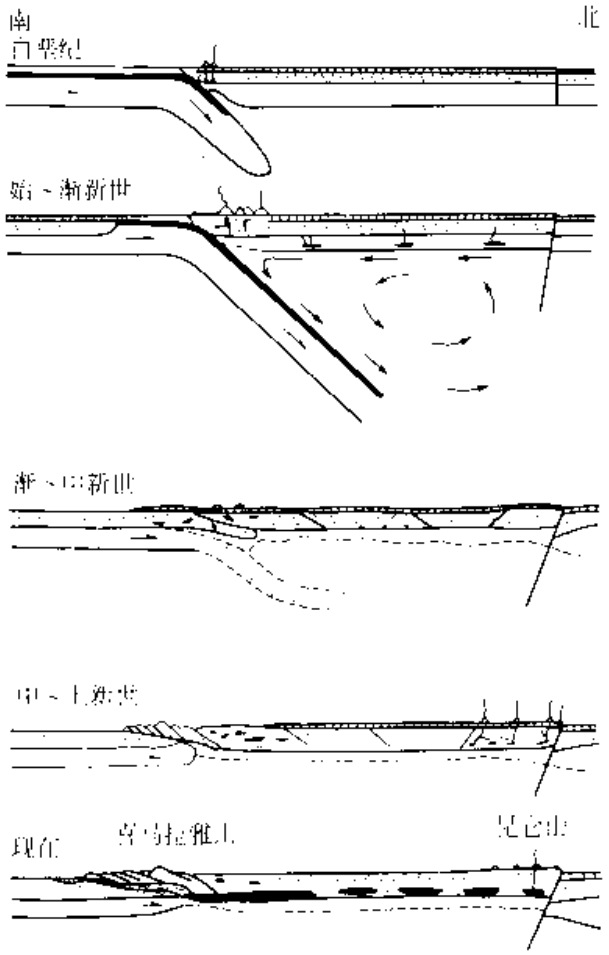


图　印度－青藏板块演化模式

（据刘时彬归纳，2005. 1）

简述：白垩纪特提斯样板块向北部冈底斯陆板块下俯冲；早第三纪洋板块消失殆尽，喜马拉雅山开始形成；晚第三纪之后，喜马拉雅山体向北俯冲冈底斯陆板块；第四纪，印度板块向北俯冲强烈。此时的驱动力，是印度洋中脊的扩张。

以如此机制，其一、形成了冈底斯花岗岩带，伴生斑岩铜矿发育，冈底斯班岩铜矿带为 20 世纪 90 年代厘定。其二、导致青藏高原上盆地系列成生，为油气形成创造了条件，如羌塘盆地。其三、地热资源极其丰富，例羊八井地热发电站。

（四）指导区域找矿

按板块构造带的不同矿化组合找矿。

第十二章 变形构造成矿化学

我的人生哲学是工作，我要揭示
大自然的奥秘，并以此为人类造福。
我们在世的短暂一生中，我不知道还
有什么比这种服务更好的了。
[美]爱迪生（1847-1931）：发明家、企业家

一、变形构造涵义与原理

（一）基本概念

1．变形构造

2．结构面

3．构造体系

（二）基本原理

1.地力场与物质场的双向反映

物质体系与力场作用，是在平衡与不平衡中对抗着。一旦力场发生变化，物质体系就会迁移。一旦体系内发生分异、演化，在力场的不同位置，按自身的适应条件而富集。

反转过来也成立，即可通过物质体系的状态，研讨控制该体系的构造体系类型，以及三维应力场作用。

因此，构造地球化学其实质是地球物理化学。在成矿与找矿上的应用，重点探求三维空间的构造应力场、成矿物质场、物理化学场，以及矿质就位空间。

一般说，压力强度与距离的平方成反比：

$$P = K\frac{1}{r^2}$$

式中：P 为压力；r 为距离；K 为系数。于是，对于断裂带说，中心受力大，向外围逐渐变为中压、低压、微压。

2．三种动力说

（1）槽台说

1．动力来自地球内部的不均衡运动。

2．主要表现不升降运动。

3．作用：①地槽阶段：a.下沉、沉积；b.褶皱、造山；c.稳定、剥蚀。②地台阶段：a.下沉、沉积；b.总体抬升、造陆；c.稳定，双层结构（褶皱基底及未褶皱的盖层）的地台形成。③活化阶段：a.地台断裂；b.差异升沉、沉积；c.火山喷发、岩浆侵入。相应阶段伴生着沉积、变质、岩浆、层控的成矿作用。

（2） 地力说

1．动力来自地球的变速转动。

2．主要表现为水平运动，即水平应力场为主导，升降运动由水平运动引起。例水平挤压，发生褶皱隆起；水平拉张，则产生差异升沉。

3．作用：①地球转速由慢变快，南北挤压，形成纬向构造体系；②地球转速由快变变，东西挤压，形成经向构造体系；③断块间的不均衡运动，引起剪切、山字型、多字型、S 型等各种扭性构造体系形成。

（3） 板块说

1．动力来自地幔物质的对流。

2．垂直运动与水平运动相互的持续转化。

3．作用：①幔柱上拐，岩石圈横向断列，或放射断裂。②地幔对流，断裂拉张成裂谷，继而大洋合，洋板块在拉张边界（洋脊）生长，陆板块被动。③洋板块与陆板块间破裂，洋板块俯冲到陆板块之下，或洋板块褶皱，爬块仰冲到陆板块之上，导致陆板块边缘增生。④陆板块间相向运动，最终碰，其间形成广阔的造山带，由于平面扭裂作用，事实上经常形成扭性裂谷带，例青藏高原。

二、变形构造协同研究系列

（一）岩石化学构造参数分析

1．朱松年离子构造带判别

阿、祁、昆造山滞时提出，由于 Mg^{2+}、Fe^{2+}、Mn^{2+}、Ca^{2+}的离子半径依次增大，Fe^{2+}、Ca^{2+}的离子电位值较小，对外力作用的反映较敏感，它们的原子数量的变化可以反映岩浆成岩时所受力状态。

$$f = \frac{Fe^{2+}}{Fe^{2+} + Ca^{2+} + Mg^{2+}} \times 100\%$$

$$c = \frac{Ca^{2+}}{Fe^{2+} + Ca^{2+} + Mg^{2+}} \times 100\%$$

若 f＞＞c 为挤压，f＞c 为压扭，f≈c 为扭，f＜c 为张扭，f＜＜c 为引。

2．伯尼（M.C.Birney，1969）岩石化学参数

表 12-2　MCBirney 构造环境参数

岩性	CaO/Na_2CO+K_2O	Na_2CO+K_2O(系列)	构造环境
钙质安山岩	>1	4.51	岛弧处
钙碱质安山岩	>1	5.18	大陆边缘
碱钙质安山岩	<1	8.17	大陆内部
铁质安山岩	Al_2O_3低	$FeO+Fe_2O_3$=9.85 $CaO=K_2O+NaCO$	大洋和大陆非造地带

3．佩特罗（W.L.Petro）等花岗岩构造参数

Sio_2等于 70%～75%的花岗岩，可区分为张性及压性 性类断裂构造环境，前者产于裂谷区及深断裂滞；而压性者见于消减带的俯冲区。其区分参数见**表 12-1**。样品来自不列颠、冰岛、阿留中、阿拉斯加、南加里福尼亚。

以分异指数（DI）及标准矿物（PL）频率典线判别，张性的呈双峰分布，即富基性及酸性而少中性；压性的其中性为主的单峰式。若仅单峰的酸性花岗岩，则无法判断。

以钙碱指数（CA）判别，张性的 CA=50～56，为碱度高的碱钙（碱）性系列花岗岩；压性的 CA=60～64，为碱底低的钙碱性系列。强碱性岩为张性所特有，压性的多为过铝质。

表 12-1　张性与压性板块环境的花岗岩类指数比较

指数项	张性性花岗岩类	压性环境花岗岩类
TiO_2	0.26～0.29	0.25～0.26
Al_2O_3	13.23～13.34	13.95～14.90
MgO	0.22～0.31	0.52～0.54
CaO	0.86～1.24	2.22～2.40
K_2O	4.08～4.78	2.42～3.41
K_2O+Na_2O	8.43～8.57	6.71～6.94
$CaO/(K_2O+Na_2O)$	0.104～0.152	0.342～0.382
<FeO>(<FeO+MgO)	0.907～0.928	0.791～0.829
钙碱指数	50～56	40～64
分异指数	88.87～91.97	83.10～88.34

注：据 W.L.Petro et al.1979

4．戈蒂尼岩石化学指数

表 12-3　戈蒂尼构造环境参数

岩性	$I=Al_2O_3-Na_2O/TiO_2$	构造环境
地幔岩	4.14	洋中脊、裂谷带
大洋拉斑玄武岩	7.00	洋中脊、大洋岛链、边缘海盒
大陆拉班玄武岩	5.90	大陆裂谷
接近造山带	12.26	大陆活动边缘、陆缘岛弧

5．康迪（K.K.Condie，1976)构造环境参数

表 12-4　Condie 构造环境火山岩的 Tio_2质量（平均）参数

构造环境	大洋		大陆内部（大陆裂谷）		活动大陆边缘及岛弧	
岩石类型	拉斑　碱性　大洋岛屿 玄武岩 拉班　拉斑玄武岩	安山岩	拉斑　碱性 玄武岩 玄武岩	安山岩	拉斑 玄武岩	安山岩

TiO_2 (%)	1.5　2.9　2.5	1.71	2.2　2.2	1.16	0.83	0.58～0.85

6．里特曼（1973）构造环境判别式

数据来自：①夏威夷大洋岛链熔岩均值：O-大洋岩；T-拉斑玄武岩；B-碱性玄武岩；H-中长玄武岩；M-橄榄粗安岩。在坐标系 $Fe^{3+}/(Fe^{3+}+Fe^{2+}+Mn)$-Alk(%)中呈直线性分布。其回归方程为：

$$Fe^{3+}/(Fe^{3+}+Fe^{2+}+Mn)=1.2[0.1+(Na+K)\cdot 10^{-3}]$$

日本陆缘岛弧熔岩均值：A-暗色安山岩及安山崖 ；LA-粗安岩；D-英安岩；RD-流纹岩。在坐标系 $Fe^{3+}/(Fe^{3+}+Fe^{2+}+Mn)$-Alk（%）中也构成一条直线。其回归方程为：

$$Fe^{3+}/(Fe^{3+}+Fe^{2+}+Mn)=1.8[0.07+(Na+K)\cdot 10^{-3}]$$

上述式中各元素为原子数。意大利里特曼（1973）将 $Fe^{3+}/(Fe^{3+}+Fe^{2+}+Mn)$称之为氧化度（$OX^{\circ}$）。

（二）微量元素构造参数分析

1．皮尔斯（J.A.Pearce，973）等微量元素参数

利用玄武中的注定微量元素:Ti、Zr、Y、Nb、Sr,给出了不同板块环境的判别参数（表 9-7）

表 9-7　各类玄武岩的平均微量元素（$\times 10^{-6}$）

岩类	样品数	Ti	Zr	Y	Nb	Sr
洋底玄武岩 OFB	72	8350	92	30	5.0	131
岛弧熔钾拉斑玄武岩 LKT	48	5150	52	19	1.5	207

岛弧钙碱性玄武岩 CAB	60	5400	106	28	2.5	375
岛弧橄榄粗安岩 SHO	9	3700	52	16	-	1193
洋岛玄武岩 OIB	78	16250	215	29	32	438
大陆玄武岩 CON	35	15150	215	29	20	460

注：据 J.A.Pearce,J.R.Cann,1973,集各种构造环境玄武岩。

（三）稀土元素构造参数分析

2．王思源（1996）稀土构造环境模式图解

研究浙江省遂温矿田时，建立了 δEu-ΣREE 稀土构造环境模式图解（9-1）。

该图解投进 Bhatio(1985)的大洋岛弧、大陆岛弧、活动大陆边缘、被动大陆边缘 4 个点。并选择投入了诸多已知矿田的点，确定了活动趋势线，以及相对稳定区、相对活动区。当研究区的点投入后，首先看其落入的是相对稳定不是相对活动区，然后参考活动趋势线、Bhatio 的构造环境点予以确定研究区，所处的构造环境。

图 9-1　矿田稀土构造环境模式图解

（图廓据王思源，1996）

1-大洋岛弧（A）；2-大陆岛弧（B）；3-活动大陆边缘（C）；4-被动大陆边缘（D）；5-青海拉脊山细碧岩（E）；6-拉脊山花岗闪长岩（加里东期）；7-内蒙霍各乞斜长角闪岩（Pt_2）；8-霍各乞闪长岩（Pt_2）；9-遂昌银坑山黑云斜长片麻岩（Pt_2）；10-银坑山混合花岗岩；11-银坑山闪长玢岩；12-遂昌杨梅岗石英闪长岩；13-遂昌崇山尖花岗斑岩（Js）；14-遂昌社后石英二长岩（K_1）；15-广西芒场黑云母花岗岩（S 型）

（四）同位素对构造参数分析

1．多伊铅源分析（Doe,1979）

表 9-9 为 Doe 铅构造模式。u 值的计算公式：

$$\mu = \frac{(^{206}Pb/^{204}Pb) - 9.307}{e^{\lambda 8t0} - e^{\lambda 8t}}$$

式中：9.30±0.006 为地球形成时原始铅比值；衰变常数 $\lambda 8=0.155125\times10^{9}/a$；地球形成年龄 t_0=4570Ma；t 为铅模式年龄。

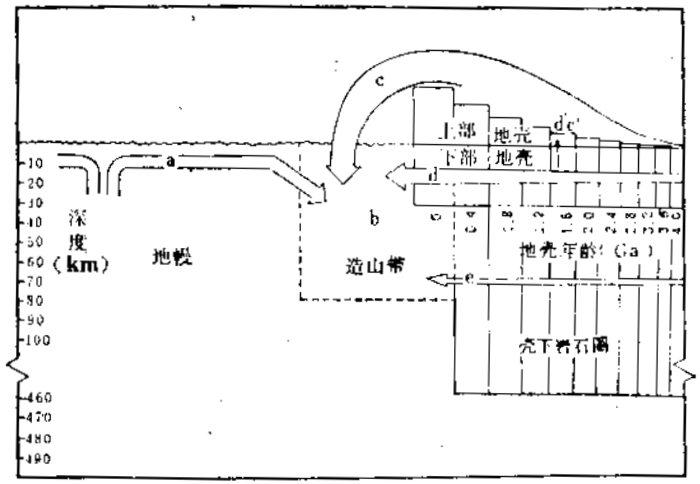
表 9-9　Doe 铅源构造参数

铅源	K=238u/204Pb	K=232Th/238U
上地壳	12.24	3.42
下地壳	2.89	5.98
岛弧	10.87	3.64
地幔	8.92	3.57

表 9-10　Doe 及 Stacey 铅源渗数

构造环境	u 值（B.R.Doe）1974	u 值(J.S.Stacey)1975
地幔——下地壳	<9.58	<9.74
壳幔混合	9.58	9.74
地壳	>9.58	>9.74

另有 Doe、Starcey 铅源渗数（表 9-10）。



图

9．R.E.扎特曼铅构造模式

R.E.Zartman(1984)给出非常有意义的铅构造模式（表 9-11）

表 9-11　R.E.Zartman（1984）铅构造模式构造参数

同位素比值	地幔	造山带	造山带上地壳	造山带下地壳	造山带壳下原子值
Pb^{206}/Pb^{204}	18.06	18.91	19.45	17.51	18.37

Pb^{207}/Pb^{204}	15.49	15.62	15.71	15.39	15.54
Pb^{208}/Pb^{204}	37.70	38.82	39.20	38.67	38.20
u^{238}/Pb^{204}	8.37	11.31	13.22	6.21	9.42
Th^{232}/u^{238}	3.46	3.63	3.45	6.02	3.69
Sr^{87}/Sr^{86}	0.7028	0.7067	0.7140	0.7060	0.7041
Rb^{87}/Sr^{86}	0.026	0.212	0.615	0.110	0.074
Na^{143}/Nd^{144}	0.51314	0.51262	0.51227	0.51211	0.51279
Sm^{147}/Nd^{144}	0.299	0.182	0.146	0.152	0.198

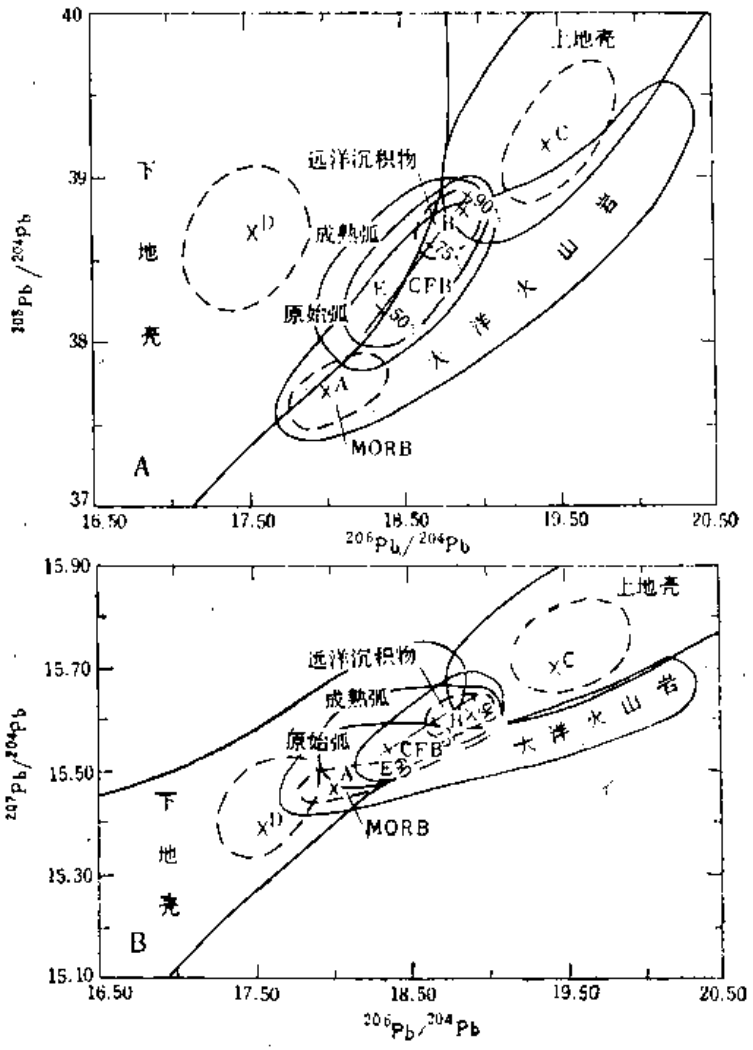


图　铅同位素构造模式

（据 Zartman，1984）

10. 迪德尔（Didier， 1982）等花岗岩类锶初始值成因模式

壳源型，英文 Crusta，称 C 型，以浅色花岗岩为特征。（87Sr/86Sr）≥0.709。相当于 A.J.R.White 等（1977）提出的 S 型。

混原型，英文 Mixed，称 Mi 型，以闪长岩、花岗闪长央、斜长花岗央组合为特征。（87Sr/86Sr）=0.709～0.7037。相当于 AQ.J.R.White 等（1977）提出的 I 型。

慢源型，英文 Mantle，称 M 型，以锌长岩、闪长岩、花岗闪长岩、斜长花岗岩组合为特征。（87Sr/86Sr）<0.703。

3. 钕同位素

Sm-Nd 同位素测年，可得到$\Sigma^{i}Nd$ 值。一般认为：原始地幔$\Sigma^{i}Nd$ 值为零，大陆地幔接近零，俯冲带则会偏零值较远。

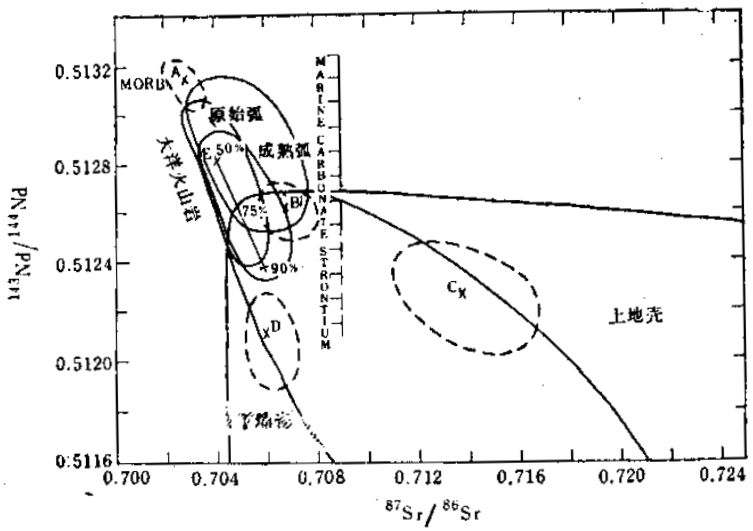


图　钐-钕同位素构造模式

三、变形构造地质化学规律

（一）对物质迁移富集控制律

一般规律以表 9-1 显示。

表 9-1　结构面性质与物质迁移富集的一般关系

结构面性质	压性	压扭	扭性	扭张	张性
物质迁移方向	迁出	→	运移	→	就位
物质相分滞	固相	→	过渡相	→	气液
物质离子半径分滞	半径小	→	半径中等	→	半径大

元素在应力场中迁移分异公式（李嘉林，1980.4）：

$C_2^1(2C1_1/2C_2)T \cdot pgradC_2=[V_1(1-\eta_1)-V_2(1-\eta_2)]gradp, SV_1<V_2$, 同时 $\eta_1<\eta_2$，得

$$V_2-V_1 < V_2\eta_2-V_1\eta_1 \qquad \text{(判别式)}$$

其中：C-物质浓度；P-压力；V-体积度=离子半径/原子量×100；η-粘度系数；1、2 示组元。

（二）对成矿流体物理化学性质控制律

一般规律以表 9-2 显示。

表 9-2 结构面力学性质与成矿流体物体性质

断裂性质	压性	压扭	扭性	扭张	张性
体系压力	大	→	中	→	小
体系温度	高	→	中	→	低
体系 Eh 值	小	→	中	→	大

（三）对成矿过程控制律

1．导岩导矿、运岩运矿、容岩容矿

一般说，①基底深大断裂被成矿时的应力场扭张，构成导岩导矿构造。②成矿时应力场中成生的构造体系中的扭张或张扭性深断裂成为运岩运矿构造。③与运岩运矿构造斜按或交叉的扭张或张扭性的次级断裂为容岩容矿构造。

2．成矿前、成矿时、成矿后构造

一般说，①基底地壳断裂或岩圈断裂体系是为成矿前构造。②其后于盖层或基层中形成的浅层断裂系为成矿时构造。③成矿时应力场持续作用，或另一次构造运动所成生的体系为成矿后构造（切矿）。

3．高层次、中层次、低层次构造

一般说，①成矿时构造系的高层次断裂控制中一阶段成矿；中层、低层依次控制第二、三阶段成矿。②或者高层运矿，中层容矿，低层切（破）矿。

例，中国东部区，前震旦于片麻岩地体（ Ar-Rt_1）中，形成了 NW310°及 NE40°两组交叉的网格状深大断裂系；于燕山期(J-K)新华夏的 S-N 对扭应力场中，NW310°走向的扭断拉张，充当了导岩、导矿构造，亦即新华夏系的张扭性结构面。而与其配套的 NW280°、NW350°等扭张性断裂与 NW310°断裂交接，成为运岩运矿构造,其带中的低层断裂成为主要的容 岩容矿构造。从东南沿海，到长江中下游，至山东半岛，东北正长白山地，诸多 Fe-Cu、Cu-Au 矿田浸其控制。引起这构造—岩浆—成矿作用的动力源是太平洋板块对中期板块自 SE 向 NW 俯冲、推挤、剪切导至地球各层间相对运动而生浆的结果。

四、变形构造成矿地质研究实践

（一）构造成矿化学的某些计算

1．板块闭合或拉张速度的判别

设 V 为板块闭合或扩张速度由于 V 与 K_2O 含量反相关，所以碱性若产于闭合或扩张速度最小区域，如裂谷；而钙碱性岩产于板块移动速度最大区域，如消减带。

据 R.Sugiska（1976）计算，在消减带若拉斑玄武岩为主，闭合速度 8～9cm/a；若钙碱性岩系列为主，闭合速度 3～7cm/a；若碱性玄武岩系列为主，闭合速度<2cm/a。

2．维宁、迈勒慈地压公式（图 8-）：

$$\frac{\sigma}{(\sigma_\theta + \sigma_\phi)} = -\frac{d}{R}$$

式中：σ为垂直应力分量；σ_θ 为经向应力分量；σ_ϕ 为纬向应力分量；R 为地球半径（6000km）；d 为某计算深度，负号为力的方向（指向地心）。上式可改写为：

$$\frac{\sigma_{垂}}{\Sigma\sigma_{平}} = \frac{d}{600\ km}$$

若 d = 2km，则

$$\sigma_{垂}/\Sigma\sigma_{平} = 1 / 300$$

显示水平应力占主导。若处于拉张状态，则扩张为裂谷，地幔上涌黑色金属（Fe，Mn，Cr）及有色贵金属（Cu，Ag，Au）自地幔

带出，前者产于洋脊及裂谷，后者产于岛弧。

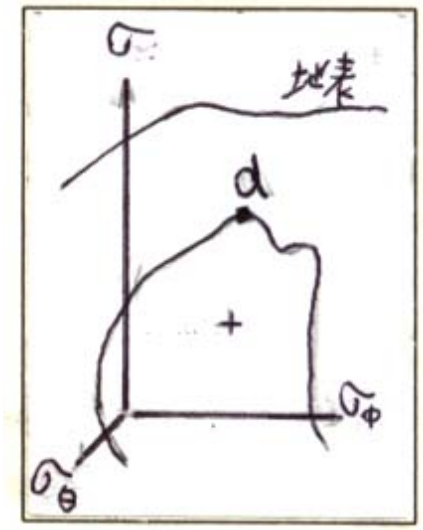


图 8-1-2　地球三轴应力取向示意图

3．覆盖层重力压应力公式

（1）　垂直方向上压应力

$$\sigma_z = \rho gz$$

σ_z 为垂直压应力；　ρ 为覆盖层平均密度；g 重力加速度；z 为至地表的垂直距离（垂深）

（２）水平方向上压应力：

$$\sigma_h = 1/2\,\rho gz$$

４．控矿节理及裂隙的测算

（１）节理密度统计

$$Mj=N/L$$

式中：N 为节理总数；L 为横交节理的测量线长度（m）；Mj 为节理密度（n/m），n 为条数。可用于不同尺度范围内的矿脉率计算。

（２）裂隙间距与裂隙长度的关系

钟大容《深层构造控制浅层构造讨论》一文中列出：

$$M = 0.311\text{-}0.01$$

式中：m 为裂隙间距（cm）；l 为裂隙长度（cm）。可用于扭性破裂的预测。

（３）节理强度统计

总体所占面积

K=∑I/A 所测露占面积

容量 K≤2%，弱裂隙性

20%≤K≤8%，中裂隙性

K>8%，强裂隙性

测其拒节理计算其拒断裂面 2x 及内摩擦用Φ

Φ=90°-22

（二）成矿流体与微构造的关系

广义的成矿流体包括：①正岩浆流体；②残浆流体；③浆液、气过渡流体；④气液流体；⑤水流体；⑥气溶体。它们可分别形成岩浆矿床、伟晶岩矿床、矽卡岩矿床、气液矿床、沉积矿床、喷气矿床等。

1．达西定律

通过土或岩石孔隙的地下水稳定渗流量 Q 与水力坡度 J 和过 K 断面的面积 A 成正比。适用于流量不大的情况。也称线性渗透定律。

$$Q = KJA$$

式中：Q-通过岩石孔隙的地下水稳定渗流量；K-渗透系数；J-水

力坡度；A-下水断面面积。

1 号透系数 K 等于水力坡度为 1 时，水透过某种土或岩石的渗透速度。单位 m/24h 或 cm/s。

水力坡度 J 为水头损失 Δh 与流程长度 L 的比：J=Δh/L。

2．水头

单位重量的水所具有的机械能。

量闪为长度，可用高度表示。

$$HS = Z + P/r + V^2/2q$$

式中：Hs-总水头；Z-水体中除一点单位面积水压；r-水的单位体积重量；p/r-压力水头；V-水流速度；g-重力加速度；$V^2/2q$-流速水头。

3．岩石孔隙度

（1）孔隙度是气液充填交代成矿的重要因素。计算公式：

$$N = r - \&/r\%$$

式中：n-总孔隙度；r-岩石比重；&-岩石干容重（元水时的比重）。

（2）有效孔隙度：能通过流体并被充填的孔隙。

n 有效=W&

式中：n 有效-有效孔隙度；W=岩石吸水率（水量）/岩石平重（%）；&-岩干容重。

（3）渗透系数

$$K = Q/IW$$

K-渗透和系数 cm/s；W-过水断面积 cm^2；I-水力梯度；Q-流量 cm^3/s。

4．用混合流体蚀变类型确定混合比例

用微量元素混合模型。

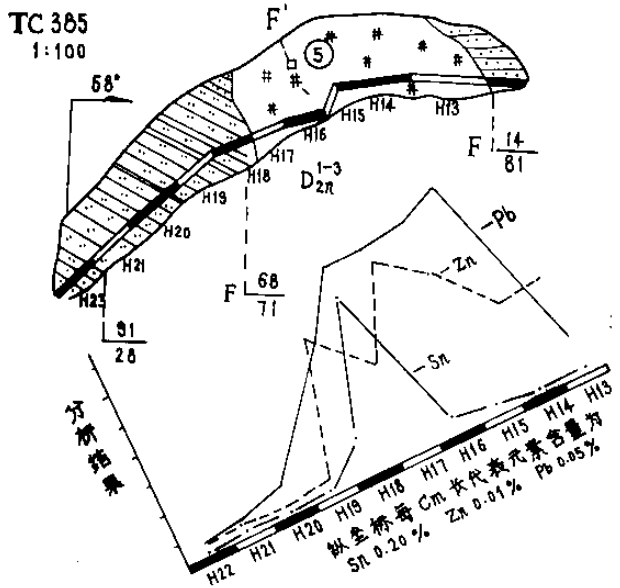
$$X = X_1 + KX_2 / 1+K$$

$$K = X-X_1 / X_2-X$$

K-混合比例；X_1、X_2-被混合组分的浓度；X-混合后的组分浓度。即

$$\frac{m}{n} = \frac{\delta O^{18} f_{(混合水)} - \delta O^{18} i_{(岩浆水)}}{\delta O^{18} i_{(大气水)} - \delta O^{18} f_{(混合水)}}$$

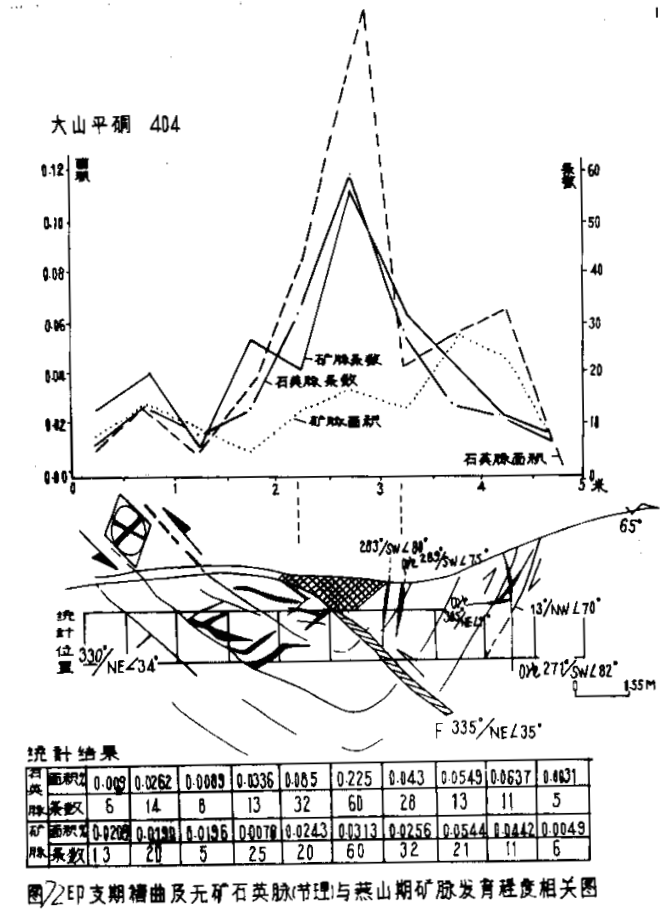
m-大气水的氧 源子数；n-岩浆水的氧原子数；i-初始值；f-最终值。



样号HTC385		13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
样长(M)		1.05	1.17	0.68	0.67	0.64	0.67	0.85	1.07	0.72	0.70
代表厚度(M)						0.62	0.64				
分析结果(%)	Sn	0.038	0.035	0.056	0.081	0.548	0.163	0.024	0.023	0.028	0.028
	Zn	0.019	0.016	0.024	0.030	0.013	0.024	0.004	0.003	0.004	0.003
	Pb	0.038	0.173	0.161	0.155	0.115	0.111	0.066	0.024	0.018	0.012

图7/ 围岩-岩脉-构造-矿化相关曲线图

图　广西南丹芒场



石英脉	面积	0.009	0.0262	0.0089	0.0336	0.085	0.225	0.043	0.0549	0.0637	0.0831
	条数	6	14	8	13	32	60	28	13	11	5
矿脉	面积	0.0208	0.0138	0.0196	0.0078	0.0243	0.0313	0.0256	0.0544	0.0442	0.0049
	条数	13	20	5	25	20	60	32	21	11	6

图72印支期糟曲及无矿石英脉节理与燕山期矿脉发育程度相关图

图　广西南丹芒场

第十三章 系统信息成矿化学

一、系统信息涵义与原理

（一）基本概念

变形构造

（二）基本原理

二、系统信息协同研究系列

（一）判别板块环境

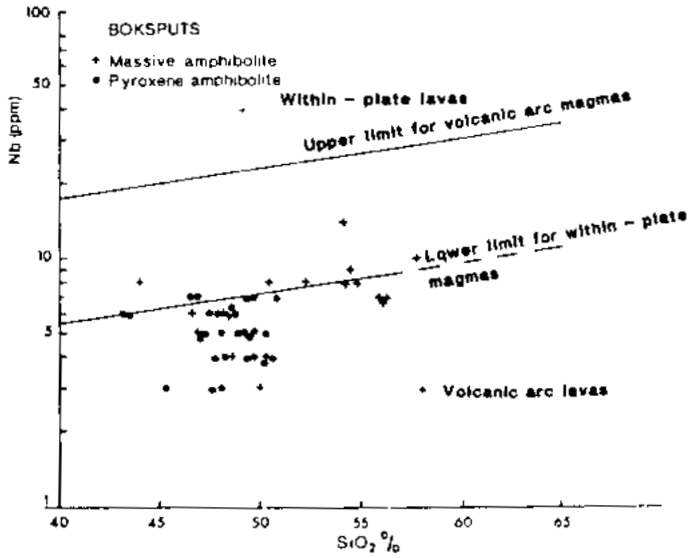
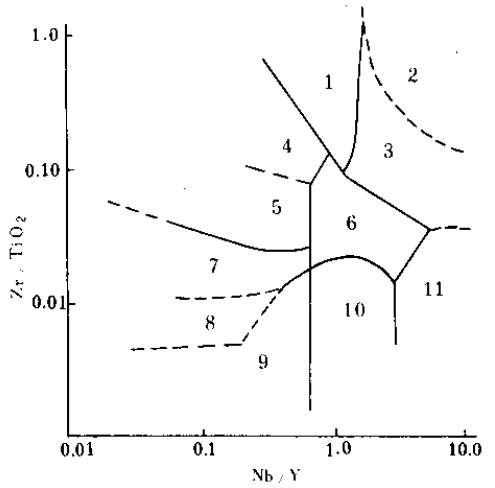
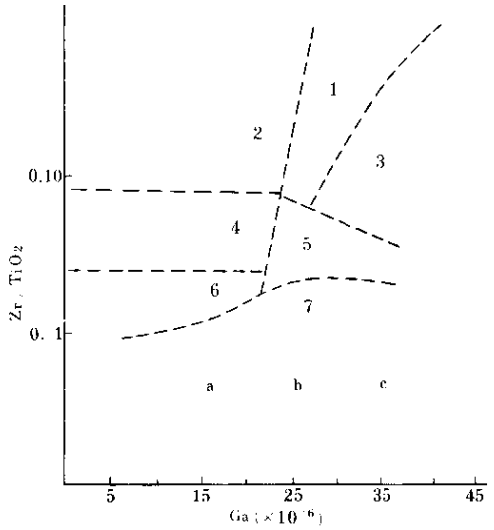


图 13-1

（二）花岗岩类成因类型综合判别参数

（三）系统图解





（四）成矿物理化学条件综合厘定方法

三、系统信息地质化学规律

滇桂黔油气盆地，四周皆有油苗或沥青出露。有机质达贫煤—无烟煤煤阶，表明为过成熟型，即达晚期甲烷气阶段。

四、系统信息成矿地质研究实践

（一）编制构造-地质-矿产图类

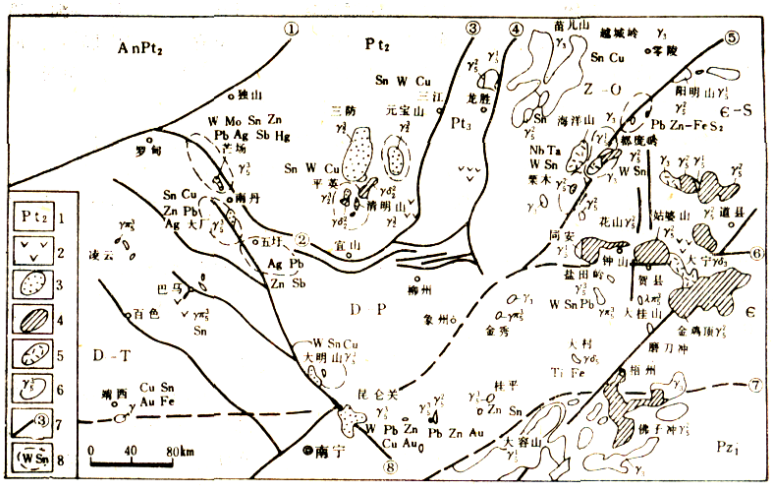


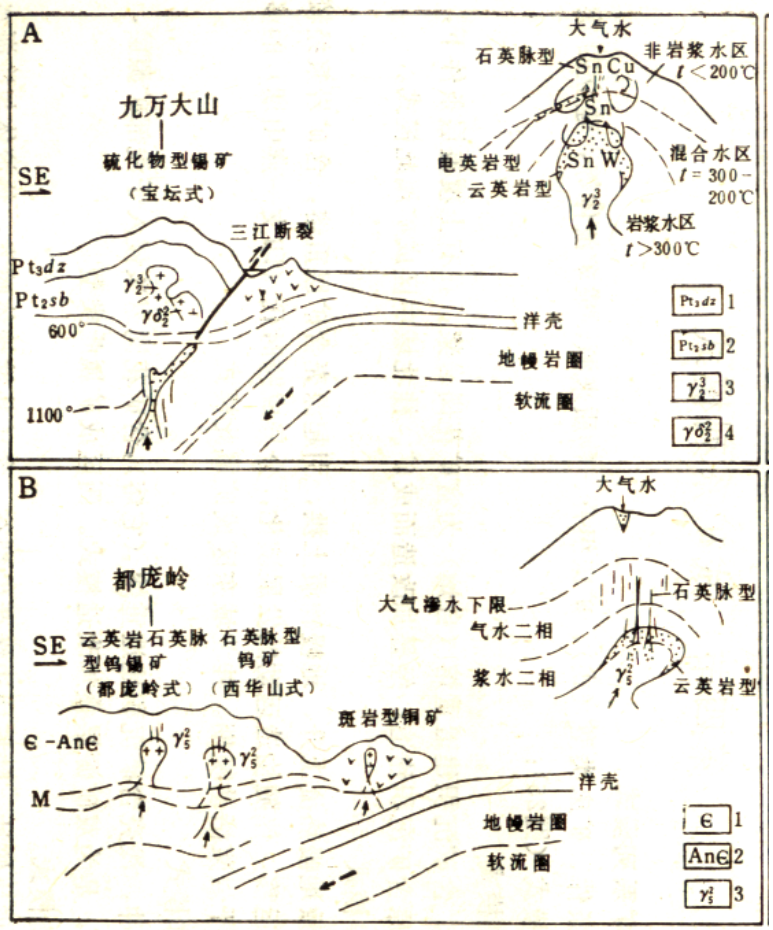
图　桂北区域燕山期构造-岩浆-矿化分布简图

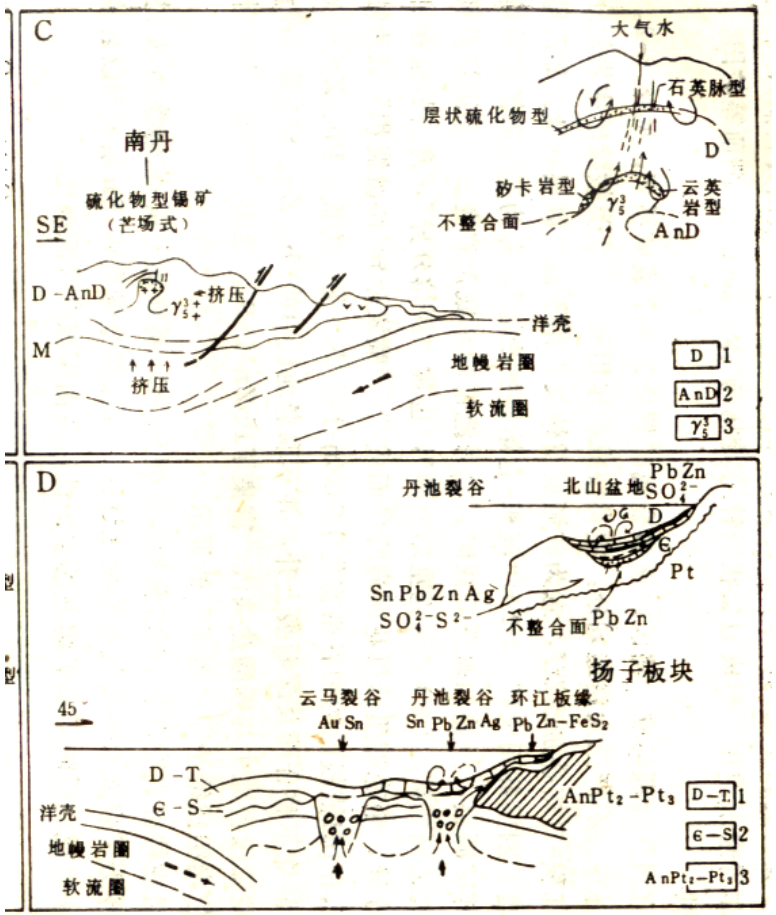
（据王思源 1994.3）

（二）编制统计表类

（三）综合图解类

（四）建立系列模式


A
九万大山
硫化物型锡矿
（宝坛式）
SE
三江断裂
大气水
石英脉型
非岩浆水区
t＜200℃
电英岩型
云英岩型
混合水区
t＝300－200℃
岩浆水区
t＞300℃
洋壳
地幔岩圈
软流圈
600°
1100°
B
都庞岭
SE
云英岩石英脉型钨锡矿
（都庞岭式）
石英脉型钨矿
（西华山式）
大气渗水下限
气水二相
浆水二相
斑岩型铜矿
洋壳
地幔岩圈
软流圈
M


C
南丹
硫化物型锡矿
（芒场式）
SE
大气水
层状硫化物型
石英脉型
砂卡岩型
云英岩型
不整合面
挤压
洋壳
地幔岩圈
软流圈
M
D
AnD
D
丹池裂谷
北山盆地
Pb Zn
Sn Pb Zn Ag
不整合面
Pb Zn
扬子板块
云马裂谷
丹池裂谷
环江板缘
Au Sn
Sn Pb Zn Ag
Pb Zn-FeS2
45°
洋壳
地幔岩圈
软流圈

第十四章 贵金属成矿化学

一、贵金属涵义与原理

（一）基本概念

贵金属冶炼和铸造提供原料的矿床。包括冶炼纯贵金属及贵金属合金。有金、银、铂族（白金）矿床，含独立型、伴生型两类。

（二）基本原理

热扩散公式：

$$D = \frac{K}{\rho C_v}$$

式中：D 为热扩散系数；K 为导热率；C_v 为比热；ρ 为介质密度。

显示，热扩散能力与导热率成正比，与节支密度及比热成反比。也就是说，一般情况，密度大的岩石，热扩散能力小，容易保热，有利于热储存，也就有利于热物质充分发生重结晶或化学

作用，

二、贵金属协同研究系列

（一）金矿床

（1）绿岩带型：Ar_1—Pt_1，35—21Ga，集中 27Ga 前后。自下至上：拉斑玄武岩—超 Fe-Mg 质海底熔岩。裂谷成因。

（2）混合岩化型：Ar_1—Pt_1 的混合花岗岩与斜长角闪片麻岩接触带。例小秦岭秦南金矿。

（3）剪切带型：Ar_1—Pt_1 片麻岩地体剪切带。一般经过：韧性剪切—块状成金阶段；韧脆性剪切—网脉；脆性剪切—石英脉成金阶段。例辽南（Pt_1），浙江遂昌（Pt_1）。

（4）中酸性侵入岩浆热液型：与中深—中浅 δ、λδ、γδ有关。钙碱性。产于岛弧带。例青海化隆（€/γδ$_3$）

（5）斑岩型：与浅—超浅成中—中酸性小型斑岩体有关，δμ、ληπ、γδπ、γπ系列。产于岛弧带。例黑龙江团结沟（K_2/γπ）。

（6）陆相火山热液型：与中—中酸性火山系列有关：α λα λ 系列，一安山岩类最重要。环太平洋中生代岛弧。例日本九州菱刈（80g/t，120t）。

（7）卡林型：美国（1961—1962）内华达州卡林（S—D）发现 200 多个矿床、矿点，Au124t。中国滇桂黔三角带（D_2—T）。

（8）兰德型：南非（1886），已采黄金超过 3×10^4 t，占世界金产量 60%。27.5—24Ga 兰德群：页岩、板岩、石英岩和含铁建造，夹 200 余层含 Au-U 砾岩。

（9）现代砂金型

（10）铁帽型

（11）伴生型

（二）银矿床

（1）矽卡岩型
（2）中酸性侵入岩浆热液型
（3）斑岩型
（4）陆相火山一次火山型
（5）海相火山一次火山型
（6）砂页岩型

三、贵金属地质化学规律

四、贵金属成矿地质研究实践

（一）应用评价

1.其评价一般不受地理条件限制。

2.提高选矿及溶矿理论技术，加强低品位大储量矿床的评价。

3.保护环境，尤其是溶矿用的氰化钠有毒，其费液的排放须以不污染环境为原则。

（二）应用方法

炼金法

火法： 氧化法、 氯化法、硫化法

湿法： 氰化法、王水法、 浓硫酸法

电解法

1.火法炼金

（1） 氧化焙烧法

若＞700℃，As、Au 化合成合金挥发，Au 损 33.7%。必须控制：①550—650℃，且限空气供给量，脱 As；②650—700℃，强供空气量，脱 S。

$4FeS_2+11O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3+8SO_2$

$3FeS_2+8O_2 \rightarrow Fe_3O_4+6SO_2$

$2FeAsS+5O_2 \rightarrow Fe_2O_3+As_2O_3+2SO_2$

$Au_2Te+O_2 \rightarrow 2Au+TeO_2$

TeO_2、As_2O_3 用吸尘布袋收集，SO_2 通于水制硫酸。

$2FeO_3 \cdot Au+8CO \rightarrow 7CO_2+C+6Fe+2Au$

————————酸解或电解

(2)氯化焙烧法

焙料=AuAg 合金+食盐+ 粉煤

焙烧

$4AuAg+4NaCl+C+2O_2 \longrightarrow 4Au+4AgCl+2Na_2O+CO_2\uparrow$

————————造渣

（3）硫化焙烧法

焙料=AgAu 合金+硫璜

焙烧

$AuAg+S \longrightarrow Au + Ag_2S$

---造渣

2. 湿法炼金

（1）氰化法

①球磨—浸出

硅质金矿块+ 石灰乳→球磨→浸出液—清液→真空脱氧塔

矿泥→搅拌槽

②在搅拌槽中：矿泥+氰化钠+消石灰+醋酸铅

$4Au+8NaCN+O_2+2H_2O\rightarrow 4NaAu(CN)_2+4NaOH$

$4Ag+8NaCN+O_2+2H_2O\rightarrow 4NaAg(CN)_2+\$NaOH$

$Ag_2S+4NaCN = 2NaAg(CN)_2+Na_2S$

$(CH_3COO)2Pb+Na_2S\rightarrow PbS\downarrow+CH_3COONa$

③在真空脱氧塔中

$NaAu(CN)_2+2NaCl+Zn+H_2O\rightarrow Na_2Zn(CN)_4+Au\downarrow+0.5H_2+NaOH$

$NaAg(CN)_2+2NaCl+Zn+H_2O\rightarrow Na_2Zn(CN)_4+Ag\downarrow+0.5H_2+NaOH$

(2)王水法

① 1 分浓硝酸+3∽4 分浓盐酸 王水

$HNO_3+3HCl=NOCl+Cl_2+2H_2O$

$2NOCl=2NO+Cl_2$

②1 分金银矿石粉+3∽4 分王水

$3Ag+HNO_3+3HCl\rightarrow 3AgCl\downarrow NO+2H_2O$

$Au+HNO_3+3HCl\rightarrow AuCl_3+NO+2H_2O$

③过滤，滤液中加草酸

$2AuCl_3+3H_2C_2O_4\rightarrow 2Au\downarrow+6HCl+6CO_2\uparrow$

滤出海绵金，经稀硝酸洗净，烘干，可得 99.9%纯金

④$3AgCl+Fe\rightarrow 3Ag+FeCl_3$

（3）浓硫酸法

将粗金（含 Ag、Cu、Pb 等）置入浓硫酸中，加热 160-180℃，搅拌 4-6h，Ag、Cu 等溶解，Au 沉淀

$2Ag+2H_2SO_4\rightarrow Ag_2SO_4+SO_2+2H_2O$

$CuO+H_2SO_4\rightarrow CuSO_4+H_2O$

3.电解法炼精金

（1）在电解池中

粗金作阳极，纯金作阴极， 金氯络合物及游离盐酸水溶液作电解液。电解液电离

$HCl=H^++Cl^-$

$HAuCl_4=H^++AuCl_4^-$

$AuCl_3=Au^{3+}+3Cl^-$

$AuCCl_4^-=Au^{3+}+4Cl^-$

（2）通电时，发生电泳

①在阳极上：

$2OH^- -2e=H_2O+0.5O_2\uparrow$

$Cl^- -e=0.5Cl_2\uparrow$

$Au-3e=Au^{3+}$

$Au-e=Au^+$

②在阴极上：

$H^++e=0.5H_2\uparrow$

$Au^{3+}+3e=Au$

$Au^++e=Au$

第十五章 放射元素成矿化学

智力的跃进，唯有创造力极强的人，
生气勃勃地独立思考，并在有关的正确知
识指导下走上正轨，才能实现。
[德]普朗克（法学家）

放射性，意指不稳定的原子核自发放出α、β、γ射线的现象。放射性元素，又称放射元素，是由放射性同位素组成的元素，包括天然放射元素，如铀、钍、镭、锕；人工放射元素，如钷、钚、铜、钔等。

一、放射元素涵义与原理

（一）基本概念

核子结合能

原子核中质子和中子的结合能。一般说原子量A等于单个质子质量(为1)P倍与单个中子质量(为1)的N倍之和：

$$A = P + N$$

但实际总比此数小若干1/1000，精确表达式为：

$$A = P + N十\Delta m$$

式中Δm称质量亏损(Mass defect)，为核子(质子，中子)间结合能之本源。结合能E遵循爱因斯坦关系式：

$$E = \Delta mC^2$$

式中 C 为真空光速，可见结合能异常巨大，单位百万电子伏特MeV(=10%V)。

（二）基本原理

放射反应

天然放射性：天然存在的放射性同位素能自发放出射线(α、β、γ)的特性。α粒子即氦核 ${}^{4}_{2}He$，β粒子为负电子或正电子，分别由中子和质子放出：

$${}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{1}_{1}p + {}^{0}_{-1}e、{}^{1}_{1}p \rightarrow {}^{1}_{0}n + {}^{0}_{1}e$$

正、负电子在10^{-7}秒内合成两个光子

$${}^{0}_{1}e + {}^{0}_{-1}e \rightarrow 2hv$$

柏克勒尔(法，1852—1908)1898 年首先于照相底片上发现了铀具放射性。

人工放射性：用高速质点(质子、中子、氦核、氘核等)轰击原子核，引起核反应而释放能量的特性。卢瑟福(1871 — 1937)于 1919 年首次用α粒子(${}^{4}_{2}He$)轰击氮原子，得氧同位素(${}^{17}O$)及一个质子(${}^{1}_{1}H$)：

$${}^{14}N + {}^{4}_{2}He \rightarrow {}^{17}O + {}^{1}_{1}H$$

裂变反应：将较重原子核分裂成较轻原子核的反应。例如铀核(${}^{235}U$)在中子轰击下分裂为两个或多个碎片，放出两个或多个新中子，新中子再使其它铀核分裂，如此反复下去，这种连续分裂称链式反应。哈恩(Otto—Hahn)经实验，于1937年首先得到方程：

$${}^{235}_{92}U + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{139}_{54}Xe + {}^{95}_{38}Sr + 2\,{}^{1}_{0}n$$

1g 铀裂变释放的能量相当于 3t 煤。

聚变反应：也称热核反应。是在异常高温下，轻原子核合成较重原子核的反应。例如太阳内部大于 2000*10⁴℃，激烈的热核反应，产生了巨大热量的光。氢弹爆炸前夕的热核反应以下式表述:

$$^{2}_{1}\mathrm{D} + ^{3}_{1}\mathrm{T} \xrightarrow{t>5000*10^{4}℃} ^{4}_{2}\mathrm{He} + ^{1}_{0}\mathrm{n} + 17.58\mathrm{MeV}$$

其能量，1kg 氘和氚相当于 10000t 优质煤。

能为放射性元素核能的利用提供原料的矿床。由于核反应释放巨大能量，故亦称核燃料矿床。按核作用原理，分该类矿床为：

（1）核裂变应用矿床，主要有铀矿床、钍矿床。

（2） 核聚变应用矿床，主要为天然水矿床、锂矿床。

二、放射元素协同研究系列

（一）放射元素铀矿床

1．岩浆型铀矿床。

为酸性或偏碱性岩浆分异产物，有正长岩型、钾长花岗岩型、钠长一钠闪石花岗岩型、白岗岩型。例纳米比亚罗辛富钾白岗岩型；辽宁赛马霓霞正长岩型。

2．伟晶岩型铀矿床。

多产于前寒武纪或古生代的花岗岩、混合岩及变质岩系中，一般在伟晶岩内，数百条伟晶岩脉中，常只有几十条含铀。内部常具带状构造，含铀矿物集中于脉的中部带内，成小的孤立矿巢，多为含铀铌钽矿及晶质铀矿，一般规模不大，含量较低。分布于马达加斯加、加拿大、巴西、北欧、印度。加拿大沙尔列布阿湖区石英长石脉构成的混合岩中含晶质铀矿，品位贫，但易选，储

量大。澳大利亚及美国有些地区发现似伟晶岩中的含铁及铀的钛酸盐类矿物的矿床均有较大价值。中国的见于南岭花岗伟晶岩带。

3．火山岩型铀矿床。

主要与流纹岩、粗面岩类有关。以 165—79Ma(J：一 K：)成矿为重要。

4．热液型铀矿床。

是重要的类型之一。最有工业价值的为高中温热液矿床，在成因上往往与酸性—中酸性花岗岩类有关。分以下几种建造：①矽卡岩及高温热液型沥青铀矿矿床，与磁铁矿、赤铁矿有时为量不多的 CO、Ni 的砷化物共生，例如西里西亚的施密迪别尔克等。②高温一中温热液型铜一铀一钴矿床，矿物组合为黄铜矿、硫钴矿及少量 MO、Ni、Pd 矿物和沥青铀矿，例如刚果喀坦加区的几个大型矿床。③中温一低温热液型沥青铀矿矿床，与沥青铀矿共生的有 CO、Ni 和 Fe 的砷化物、铋矿物、铌矿物、黄铜矿、赤铁矿、碳酸盐类矿物、石髓状石英、重晶石、萤石等。是所谓五元素或八元素(CO、Ni、Bi、Ag、U、Cu、As、Fe)矿床。例如大熊湖、史奈堡、雅希莫夫等。④中温铜一铀一多金属矿床，例如美国语罗拉多州及墨西哥的一些小型矿床，澳大利亚的大型矿床。此外有些锡、钨矿区中有铀矿，实际上，铀矿物也是与较晚阶段的 Cu、Pb、Zn 硫化物一起沉淀的。热液矿床中还有铀钼矿床及火山岩区内的铀硒组合的矿床。根据 B．M．克列特尔估计，热液铀矿床在储量上约占世界总储量的 30％(未算含铀页岩及磷灰岩)，产量曾占 80％。

5．陆相沉积型铀矿床。

①砂岩中的钒酸钾铀矿矿床：产于陆相红色岩层中，矿化多与浅色砂岩泥岩有关，工业矿石成透镜体，矿物主要为钒酸钾铀矿、钒云母、孑 L 雀石，分布于砂岩胶结物空洞及层理间，一般认为由于铀和钒成硫酸盐经潜水搬来沉积而成。例如美国西部犹

他、科罗拉多、澳大利亚等矿床。②含铀的煤和褐煤矿床：产于各时代煤系中，多为劣质煤系，铀矿化在煤层中常呈条带状或透镜状产出：主要为吸附性的铀的有机化合物，在易碎而有裂缝的煤中往往较富集，少数情况下的地表可见到板菱铀矿、钾钒铀矿等。含铀不高，规模中等或大，例如瑞典、西德、英国、美国。

6．海相沉积型矿床，

①含铀炭质页岩，分布在年代较老的如寒武纪和志留纪海相沉积区，为沥青质矽质页岩，暗色或黄色，含硫化物及少量碳酸盐，其中沥青化程度和铀的含量有明显关系，铀分散在细粒物质中或呈铀黑，含量极低，一般为 0．015%，有的可达 0．05%一 0．5%，但储量大，这类矿床首先在瑞典、美国发现。②含铀磷块岩，属于寒武系，下二叠统和老第三系的陆缘海盆沉积，在磷块岩中铀与磷酸盐共生，在富含磷质的砂岩粘土中也含铀。含量较低，分别较广，有很大工业价值，例如美国，中国的湘西、鄂西、江西等地盛产。⑧含铀的碳酸盐岩层，发现于第三纪灰岩中，灰岩富含有机物质，但储量大，如加拿大。

7．含铀独居石砂矿床：

也是重要的铀矿床类型，主要为海滨相及冲积砂矿，独居石含铀，独居石系来自前寒武纪的花岗岩类片麻岩及伟晶岩脉，例如印度、巴西、非州、中国。矿床综合利用 U、Th、Ti、Zr，含铀可达 0．2%～0．4%。

8．变质型铀矿床，

已知产于含铁石英岩、页岩和硅质白云化页岩、钙质页岩中，可归为两类：①含铀含铁石英岩矿床：围岩为铁质石英岩，矿化是局部的，产于一定层位，矿体多与围岩成整合关系，沥青铀矿的共生矿物有黄铁矿，少量黄铜矿、闪锌矿、方铅矿。围岩中并有绿泥石化及硅化，一般认为分散铀矿是沉积生成。在变质过程中，伴随着热液的交代，形成沥青铀矿并进一步聚集。②含铀含

金砾岩矿床，产于变质剧烈的前寒武纪砾岩层中，其中铀矿物为沥青铀矿，含量甚低(o．01%)，但储量大，南非维特瓦特斯兰德的铀矿是从金矿选矿的尾砂中发现，加拿大布兰德维尔也发现一个同类矿床，规模极大

9．风化型铀矿床

含铀坡积层矿床，是由原生含铀矿的基岩风化生成的一种风化壳矿床，一般规模不大，属于淋滤型的铀矿，为产于石灰岩中的不规则交代矿体或充填溶洞。在某些含铀硫化矿床氧带中有时铀聚集，并形成自上而下的分带：残余褐铁矿(含铀次生氧化物)带，含钙铀云母带含铜铀云母、砷怕矿带，含残余的铀黑带。

（二）放射元素钍矿床

1．矽卡岩型方牡石矿床，

例如，马达加斯加南部福特一多芬矿床。在花岗岩和前寒武纪的镁质石灰岩及白云岩接触带生成矽卡岩，主要由透辉石及少量的尖晶石、磁铁矿、石英、方钍石及金云母组成。方钍石($ThO_2$66．4%，$U_3O_8$13．8%)在矽卡岩中分布不均，常和金云母共生。含矿带长达 150km，中部宽达 30～40km，规模巨大。

2．热液型石英独居石矿床：

见于南非斯际开姆斯克拉利地区。矿床位于南非地盾西南边缘，绝大部分生于被伟晶岩脉及含石檀石长石脉切割的前寒武纪片理化的花岗片麻岩中，少数产于花岗岩岩株内．矿床由一条主脉及许多平行的小脉(厚 2．5～40cm)组成，主脉长 180m，厚约 2．5—180cm。脉由细粒石英、独居石、磷灰石及赤铁矿组成．整个矿床中 Th02 的平均含量为 1%～2%。

3．碳酸岩割钍矿床。

这类矿床在俄罗斯、美国、坦葛尼喀都有发现，碳酸岩主要由方解石、白云石组成，经常和碱性岩共生并有成因关系，呈脉状、

岩株状、透镜状及不规则块状产出．美国苏菲特一库因碳酸岩矿床中产独居石、褐帘石、牡石及其他稀土元察矿物，独居石在碳酸岩体的边缘地带富集。坦卡尼喀的滑达一黑尔碳酸岩矿床含烧绿石，烧绿石中含 $Nb_2O_5$55％一 66％，$ThO_2$0．5％～2．5%。

4．独居石砂矿床；

此种矿床为含独居及钍矿物的花岗岩、花岗伟晶岩、碱性岩及混合岩经风化搬运沉积而成，它可分为两大类；①海滨砂矿床：产于现代及古代海滨阶地、抄坝及河流三角洲中，矿体呈透镜状、延长较大，可采层厚度一般为 lm。常见重矿物为钦铁矿、金虹石、锆英石、独居石及磁铁矿(巴西、印度、儡兰、美国、中国)．②冲积砂矿床：产于河滩中的砾石层、砂层中，据重矿物组合可分三个亚类：乱含黑稀金矿、铀钍矿、钍铁矿、锆英石及铌铁矿的独居石砂矿床；美国爱达荷、巴西路易一格拉琴一杜脑基。b．含惦英石、钛铁矿、金红石及铝石的独居石砂矿床，如马来亚、尼日利亚，其中锆英石含量达 20％、独居石 40％。C.含金有时含宝石类(蓝宝石、红金石、红及蓝色的尖晶石)的铀牡砂矿床，如锡兰。

5．风化壳型钍矿床；

例如尼日利亚开内玛以南 32km 处的花岗岩经强烈风化(红土化)，其风化壳中独居石富集，含量 9kg/t。

三、放射元素成矿化学规律

（一）核裂变应用矿物

1． 铀矿物

铀呈银白色。1789 年克拉普劳特(法，M．H．klaproth)发现铀，1841 年培立果第一次取得金属铀，1896 年发现铀有放射性，

1919 年完成了人工方法引起核反应的试验，1938 年发现利用中子轰击 ^{235}铀时，铀核即分裂为两部分。分裂时又放出中子，引起铀核连续分裂，同时产生大量的能，1945 年原子弹爆炸。以后，为了使中子不被天然铀中‘’‘铀吸收，又使用重氢及石墨等减低中子速度，而使之易被 ^{235}铀吸收，同时又用镉棒控制裂变的速度，这样即制成了原子反应堆，1969 年核电站建成。

原子能广泛地应用于工业、农业、医学、科学研究方面。铀放射的三种射线，可以使空气电离，成为一种导电体，利用这一性质，在地质勘探上发展了放射性测量找寻铀矿和钍矿。铀的天然衰变过程有一定半衰期，可以根据地质体中铀衰变产生的氦和铅和含量，决定矿物、岩石及矿床的年龄。此外，铀衰变过程中产生镭，因而铀为提取镭的原料，镭用于发光材料及医学方面。

铀在地壳中平均含量为 $2.6*10^{-4}$％，是自然界分布相当广的元素之一，但铀高度富集却较少见。氧化环境中以 U^{6+}迁移，还原时为 U^{4+}沉淀。为亲石元素，在岩浆期少量以类质同象参加到如锆英石，磷灰石等副矿物中。铀与酸性及中酸性花岗岩类有密切关系，在伟晶岩期，形成含 U、Th、Ta、Nb、Ti 与稀土的矿物。但铀更主要的是进入热液矿物中，在热液矿脉中 U 则和 Co、Ni、Bi、Ag、Cu、As、Fe，有时还和 W、Mo、Au、Pb、Zn、Se、Hg 等伴生。在表生条件下，大部分铀矿物都不稳定，铀常转变为 U^{6+}离子进入溶液，以磷酸、砷酸和钒酸盐形式沉淀，形成各种色彩鲜艳的铀云母类矿物。在页岩及煤中铀、钒和磷富集一起。已知铀矿物有 150 种之多，而能作为开采的约有 11 种。

晶质铀矿：(U^{4+}、U^{6+}，Th，RE，Pb)O_x，x＝2．0—2．70 含(％)UO_2 75．41—23．10，UO_3，14．83—63．00，ThO_2 7．20——微。

沥青铀矿 $mUO_2 \cdot nUO_3$：$\cdot pPbO$，含(％)UO_2 27．55・—59．30，UO_3，52．78-22．33。

脂铅铀矿：红褐色或稻黄色，为板铅铀矿 $2PbO \cdot 5UO_3 \cdot 4H_2O$

及矽铀矿$(UO_2)5[SiO4]2$
的混合物

矽钙铀矿：$Ca(UO_2)2Si_2O_7 \cdot 6H_2O$ 含(%)$UO_3$66．80

钙铀云母：$Ca(UO_2)_2[PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ 含(%)$UO_3$58．00

铜铀云母：$Cu(UO_2)_2[PO_4]_2 \cdot 12H_2O$ 含(%)$UO_3$56．65

准翠砷铜铀矿：$Cu(UO_2)_2[AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$ 含(%)$UO_3$55．78

钒钾铀矿：$K_2(UO_2)_2[V_2O_8] \cdot 3H_2O$ 含(%)$UO_3$63．42

褐钇铌矿：(Y，Ce)(Fe，U)(Nb，Ta)O_4含(%)UO_2+$UO_3$0—9．17，$ThO_2$0．17—4．53

黑稀金矿：(Y，Ce)(U，Fe)(Nb，Ta)$_2O_6$ 含(%)UO_2 十$UO_3$1．96—16．40，$ThO_2$1．385．09

一些矿物中铀呈杂质存在，如方解石、石棉、蛋白石、玉髓、辉铜矿、褐铁矿、硬锰矿等。

2．钍矿物

1829 年于钍石中发现钍元素，1898 年获得金属牡，同时测知其有放射性。呈银白色.

钍用于制造发光阴极管及伦霉射线管，于铬一镍合金中可提高合金的坚固性，于镁合金中提高合金的常祖及高温下的机械性能，用其生产特种光学玻璃，作耐火材料且研磨材料，制造发光颜料及医疗药物，1940 年后用中于袭击铀核得潜在核能原料 ^{233}U。

钍的克拉克值为 0．0013%，为亲石元察，集中于岩石圈的上部，以花岗岩及碱性岩中含量较高．钍和铀常常共生，在火成岩中经常共同一矿物．钍存在于烧绿石、牡石、褐帘石、独居石、磷钇矿及其他矿物中，而这些矿物在酸性特别是碱性侵入体中常有显著的含量．有时也见于混合岩及片麻岩中．花岗伟晶岩中钍以方钍石、钶钍矿、褐帘石、钍石及独居石形式出现：少数情况下，钍以烧绿石、钍石及独居石的状态富集于岩浆期后；外生作

用下，含钍矿物不易分解，常在砂矿中。古钍矿物有 30 多种，重要的有 5 种：

独居石：(Ce，La)[PO_4]　含(%)$ThO_2$5 一 10，少数 28

方钍石：ThO_2　含(%)$ThO_2$74—93，常伴有 UO_2、PbO 及稀土元素

钍石：$ThSiO_4$　含(%)$ThO_2$7—82，常伴有 UO_2 及稀土元素，其变种铁钍石含 $ThO_2$50

磷钇矿：YPO_4　含(%)$ThO_2$2．5，极少为 5～7

锆英石：$ZrSiO_4$　含(%)$ThO_2$2．5，极少为 5～7

具有重要工业意义的矿物是独居石，其砂矿成为钍的主要来源．当砂矿中含独居石 1%一 2%时就具有工业意义，在其他类型矿床中钍一般为副产物。矿床如下：

3．再生核燃料

天然铀中，^{235}U 约占 0．7%，^{238}U 占 99%，Np 及 Pu 仅痕量。^{238}U 需经 ^{235}U 释放的高速中子的轰击，实现铀一钚转化，才可得到燃料“钚”：

$$^{238}_{92}U + ^{1}_{0}n \rightarrow ^{239}_{92}U$$

$$^{239}_{92}U \rightarrow ^{239}_{93}NP + ^{0}_{-1}e$$

$$^{239}_{93}N\ P \rightarrow ^{239}_{94}Pu + ^{0}_{-1}e$$

此外，大量的 ^{232}Th 可经人工俘获中于，得到一种新核燃料 ^{233}U。

地壳中蕴藏大量 ^{238}U、^{232}Th，其能量超过目前所用各种能源蕴藏量的总和。是有极大远景的新能源。

（二）核聚变应用矿物

能起聚变反应的同位索有：氘 $^{2}_{1}D$、氚 $^{3}_{1}T$、氦 $^{3}_{2}He$、锂 $^{6}_{3}Li$ 及 $^{7}_{3}Li$ 等，D_2O 是重水，1t 水中含 140g 重水，1 桶水所含重水的能量相当于 400 桶优质石油，1L 水含氘 0．03g，相当于 300L 汽油，1kg 氘和氚相当于 10000t 优质煤。地球上海水约有 1．37×10^{18}t，几乎是取之不尽的“氘库”。

氚于自然界中量极微，系宇宙射线作用于某些原子核的产物。大量来自中子轰击 $^{6}_{3}Li$ 的人工裂变。

$$^{6}_{3}Li + ^{0}_{1}n \rightarrow ^{3}_{1}T + ^{4}_{2}He + 4．8MeV$$

四、放射元素成矿地质研究实践

（一）放射元素矿床评价

1．评价原则

（1）植裂变原料目前主要来自天然铀矿床，其次是钍矿床。由于直接核燃料为 ^{235}U、^{239}Pu，而 ^{238}U 须经人工裂变为 ^{239}Pu 方可应用，故评价铀矿石，当以 ^{235}U 及 ^{239}Pu 含量高为优质

（2）核聚变原料主要取白天然水，其评价应以重水高、杂质少为原则。

（3）随着化石燃料(煤、石油、天然气)的急剧消耗，核燃料

(^{235}U、^{238}U、^{232}Th、$^{2}_{1}D$、$^{3}_{1}T$、$^{11}_{5}B$ 等的开发日渐上升。需要加强各类铀矿床的找矿评价，以及各类铀矿石的成分分析.

2．评价标准

铀矿石工业要求最低含铀(U_3O_8)量为 0．05%，有些矿床到 0．03%也已开采．铀矿床按 U_3O_8 的储量分为：巨型矿床；100000t 以上，大刹矿床：100000—10000t，中型矿床：10000～1000t；小型矿床：小于 1000t。

（二）放射元素矿床应用方法

1．铀矿冶炼

沥青铀矿（主要为 U_3O_8）、次生矿物钾钒铀矿($K_2O \cdot 2UO_3 \cdot V_2O_5 \cdot 3H_2O$)为最主要原料。用于冶炼的铀矿石晶位，通常为 $U_3O_8$0．05%～0．5%，大都是 0．1%一 0．2%。由于品位低，需要在矿山现场进行粗炼，制成含 U_3O_8，约为 80%的铀精矿(称为黄饼)，采用酸浸或碱浸，达到和脉石分开的目的。

工序：制黄并（铀精矿）的粗炼 →制反应堆燃料 UO_2 及金属铀的精炼。

（1）粗炼：

①浸出：

A． 硫酸浸法：3—7kg / m3 低浓度 H_2SO_4 浸取，高铁盐及 MnO2 为氧化剂，的六价铀。

$$UO2 + H_2SO_4 + 0.5O_2 = UO_2SO_4 + H_2O$$

B． 钠碳酸盐浸法：若矿砂含大量碳酸盐，会消耗大量酸，可改为 Na_2CO_3 浸取。

$$UO2 + Na_2CO_3 + 2NaHCO_3 + 0.5O_2 = UO_2CO_3 + H_2O$$

其上清夜经过滤，得富液。

②富液的精制和铀的浓缩

A. 离子交换法：用季胺基阴离子交换树脂吸附铀络阴离子 $UO_2(SO_4)_3^{4-}$ 、$UO_2(SO_4)_2^{2-}$。含 U3080.5—1.0kg /m3 的浸液可浓缩至 10 kg /m3。

B.有机溶剂萃取法：主要用 N－ 十二烷基 － 三烷基 － 甲基胺等萃取铀络离子（AMEX 法）。也用二 －2－ 乙基已基膦酸（D2EHPA）等萃取（DAPEX 法）。

$(R_3NH)_2SO_4$(有机) + $UO_2(SO_4)_2^{2-}$(水) = $(R_3NH)_2UO_2(SO_4)_2$（有机）+SO_4^{2-}(水)

在澄清槽、萃取塔中,用碳酸盐、氯化物、硝酸盐水溶液反萃到水相中。

③铀精矿（黄并）的制造

在浓缩铀液中加氨或苛性钠，则铀沉淀为重铀酸铵 $(NH_4)_2U_2O_7$，或重铀酸钠 $Na_2U_2O_7$。经干燥即为铀精矿（黄饼），含 U_3O_8，约 80%，再送往精制工厂。

（2）精炼

①黄饼的精制。黄饼通常用硝酸溶解后，再用 TBP（磷酸三丁酯）溶剂萃取除去杂质。所得精制 $UO_2(NO_3)_2$ 溶液的处理，有蒸煮析出分离 $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 结晶的 UNH（uraniumnitrate hexahydrate）法，和氨沉淀重铀酸铵 $(NH_4)_2U_2O_7 \cdot 2H_2O$ 的 ADU（ammonium diuranate）法。

这些化合物经干燥后，在 600K 以上加热分解为 UO_3。当 UO_3 作为 UO_2 的原料时，采用 ADU 法所得粉末的烧结性能好。在 UO_3 在 870-1020K，用氨分解的气体还原为 UO_2，再经 UF_4 制成金属铀，或使之成为 ^{235}U 浓缩用的 UF_6。

上述 UO_3 的氢还原以及用 HF 气体的氟化工序不用火法，而用湿式转换法。即铀精矿浸出液用溶剂萃取时，用盐酸使之变成 UO_2CL_2 溶液,再将其用离子交换膜的电解法还原为，UCl_2 ，然后

添加 HF 沉淀为 $UF_4 \cdot 3/4H_2O$，最后，约在 620K 脱水转变为 UF_4（绿盐）。

②金属铀的制法

在用 MgF_2 作衬里的不锈钢制高压瓶中，装进混合好的 10-20 目的金属镁粒和 UF_4 粉末，以石墨板覆盖顶部，用螺帽拧紧后，在加热炉中加热到 770-780K，按如下反应在瓶底部得到铀块：

$$UF_4 + 2Mg = U + 2MgF_2$$

2．钍矿冶炼

1．独居石精矿的浸出有硫酸法和苛性钠浸出法两种。

①硫酸法：粉碎到 100 目以下的独居石精矿，用约 2 倍量的浓硫酸，以 470-520K 加热得到糊状的饼。用约 10 倍的水稀释后，约 95%的钍和稀土溶于水溶液：

$Th_3(PO_4)_4+6H_2SO_4=Th(SO_4)_2+4H_3PO_4$

$2RE(PO_4)+3H_2SO_4=RE_2(SO_4)_3+2H_3PO_4$

滤液用氨调节到 PH 值 1.0，钍沉淀为磷酸盐，与稀土分离。

②碱法。粉碎到 300 目的独居石精矿，加 2.5-3 倍时苛性钠，NaOH 浓度为 30%-40%，在 420K 处理时，钍和稀土元素 RE 一起沉淀为氢氧化物：

$Th_3(PO_4)_4+12NaOH=3Th(OH)_4+4Na_3PO_4$

$2RE(PO_4)+6\ NaOH=2RE(OH)_3+2\ Na_3PO_4$

氢氧化物滤饼用浓盐酸在 350K 浸出，用 NaOH 调节 PH 值为 5.8 时，则钍和铀全部沉淀，而稀土仍留于溶液。

（2）精制　将上述的浸出沉淀物用硝酸溶液解后，用 TBP 的煤油溶液萃取，钍则选择性进入有机相，稀土元素等杂质留于水相中。将有机相中的钍反萃到水相后，使之沉淀为草酸盐，在 770K 以上加热分解，则得到精制 ThO_2。

（3）金属钍的制法　主要制法有金属还原氧化物或卤化物、熔盐电解氯化物、碘化物热离解等方法。例如用金属钙还原 ThF_4

的方法（Ames 法）：

$$ThO_2+HF+Ca+ZnCl_2 \xrightarrow[\text{高压釜}]{920k} CaCl_2+CaF_2+Th\text{-}Zn$$

$$Th\text{-}Zn \xrightarrow[\text{真空炉}]{1370K} Th+Zn\uparrow$$

3. 核武器

（1）原子弹

在裂变反应中，同于中子数目的逐步增多，反应就愈来愈快，这样的链式反应最后必定导致爆炸。此外，当一块可以分裂的物质，它的体积大到一定程度时，就是所谓临界体积，链式反应才可能继续保持，否则由于新中子的逃去而使链式反应中断，结果就不会引起爆炸，原子弹的装置就是利用这个原理，原子弹中放了两块 ^{235}U，每块都比临界体积略小一些，在使用时令内装普通炸药燃气将两块推拢到一起，其总体积便大于临界体积，即因链式反应的结果而立即爆炸（图 1、2）。

$$^{235}U + {}^{1}_{0}n = {}^{139}_{54}Xe + {}^{95}_{38}Sr + 2\,{}^{1}_{0}n$$

（2）氢弹

氢弹所装燃料为氘氚，尚有一颗小型原子弹（图 3）。当这颗小型原子弹爆炸时，所产生的异常高温将引起热核聚变反应，随之氢弹爆炸，放出巨大的热和光：

$$^{2}_{1}D + {}^{2}_{1}D \rightarrow {}^{3}_{2}He + {}^{1}_{0}n + 3.3MeV$$

$$^{2}_{1}D + {}^{2}_{1}D \rightarrow {}^{3}_{1}T + {}^{1}_{1}H + 4MeV$$

$$^{2}_{1}D + {}^{3}_{1}T \rightarrow {}^{4}_{2}He + {}^{1}_{0}n + 17.6MeV$$

4. 核反应堆

（1）核裂变反应堆

快速中子能逃出核外，不能引起链式反应，必须减缓中子的速度。在核裂变反应堆中用中子减速剂——石墨将铀棒隔开，中子与石墨的碳原子核发生弹性碰撞，返回铀棒，去撞击 ^{235}U 核，核裂变时，产生新核、新中子，放出巨大的热能。

（2） 增殖反应堆

天然核燃料的衰变过程中，次生核燃料同消耗掉的天然核燃料的原子数的比，称再生系数。所谓增殖反应堆就是再生系数大于 1 的反应堆。

再生系数= 生成的次生核燃料原子数/消耗掉的天然核燃料原子数

①铀—钚转化

$$^{235}_{92}U + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{139}_{54}Xe + {}^{95}_{38}Sr + 2\,{}^{1}_{0}n$$

$$^{238}_{92}U + {}^{1}_{0}n \longrightarrow {}^{239}_{92}U$$

$$^{239}_{92}U \longrightarrow {}^{239}_{93}Np + {}^{0}_{-1}e$$

$$^{239}_{93}Np \longrightarrow {}^{239}_{94}Pu + {}^{0}_{-1}e$$

②钍—铀转化

$$^{232}_{90}Th + {}^{1}_{0}n \longrightarrow {}^{233}_{90}Th$$

$$^{233}_{90}Th \longrightarrow {}^{233}_{91}Pa + {}^{0}_{-1}e$$

$$^{233}_{91}Pa \longrightarrow {}^{233}_{92}U + {}^{0}_{-1}e$$

$^{239}_{94}Pu$ 与 $^{233}_{92}U$ 为次级核燃料。

按使用的中子性能分，有快中子增殖反应堆，用于铀—钚转化；热中子增殖反应堆，用于钍—铀转化。

（3）核聚变反应堆

条件：以 D、T 作核燃料；点火温度（起始温度）大于 5000×10^4 ℃；有约束等离子体的装置离子体的密度 10^4 个/立方厘米 $^{3}\cdot$ 秒

第十六章 关系宇宙成矿化学

想象力比知识更重要。因为知识是
有限的，而想象力概括着世界上的一切，
推动进步，成为知识进化的源泉。
[德，美]爱因斯坦

不断拓展人类生存的空间，是人类的共同奋斗目标。科技工作者，总归是这奋斗目标的开路先锋。

爱因斯坦说得明白：“想象力比知识更重要。因为知识是有限的，而想象力概括着世界上的一切，推动进 步，成为知识进化的源泉。”

想象、猜测等等，皆是行动及实证的先导。当然，想象与猜测，也不能是毫无根据的。

一、白垩纪／第三纪生物演化问题

（一）条件变化演变说

这是一种传统学说。基本要点：

1．生存条件突然变化引起优胜劣汰

爬行动物的共同点，为角质鳞皮层，卵生繁殖，体温不稳定，部分冬季入地冬眠。其形体则有小型、中型、大型、巨大型。种类繁多，有陆地爬行的爬龙，海里游泳的鱼龙，空中飞行的翼龙。

它们主要生活在中生代（2.5—0.65 亿年），包括三叠纪、侏罗纪、白垩纪。

白垩纪末期，由于温差变化，夏季炎热干旱，冬季酷寒缺食。如此，高大的爬行动物——恐龙不能生存而灭绝。

但也有某些小型爬行动物渡过难关，通过代代繁殖，生存至现在。例如蜥蜴、蛇、乌龟等。

2．生存条件变化引起变异

适者生存，存也变异。这变异主要表现在内脏及形体变化。例如始祖鸟，具有翼龙及鸟的双重特征。其后牙齿退化，翼上三趾爪退化，演变为现代的鸟。还有爬行兽齿龙的牙齿与哺乳动物相似，说明两者具有亲缘关系。

（二）行星碰撞生物灾变说

白垩纪－第三纪之交，宇宙一颗小行星撞击地球，引起地球生态环境的极大变化，恐龙及浮游生物等灭绝。第三纪初期，新生了灵长目及被子植物。

1980 年[美]阿尔瓦雷斯（Alvarez）教授的研究组在意大利亚平宁山地古比奥镇（Gubbo）的白垩纪－第三纪（T/ K）海相地层 2cm 厚的粘土层中，发现了高含量的“铱”（Ir）达 1×10^{-9}，是上下层位的灰岩含量的 30 倍。丹麦、新西兰 20～30 倍。与某些球粒陨石铱含量相近。

古比奥镇（Gubbo）层序：第三系含抱球虫化石的浅灰红色石灰岩层/2cm 厚的粘土层/上白垩统含有孔虫化石的白色石灰岩层。

Alvarez 等（1982）推测 6500 万年前后（T/ K），一个直径约 10±4km 的小行星撞击地球，引起尘埃蔽日，达数月、数年之久。破坏光合作用及食物链。如此推断，应有 5×10^{11} 吨地球物质落到地球表面，造成全球铱异常。截至 90 年代末，报道此异常的有

50 多处（**图 16-1**）。中国西藏 1 处。

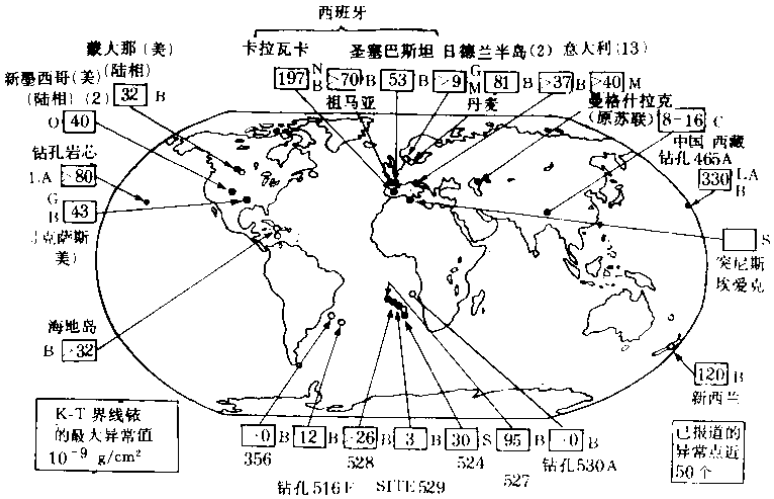


图 16-1　全球界线铱异常的分布

（Alvarez et al，1982 欧阳自远修改，1988）

二、陨石——宇宙来客

估计每年落到地球表面的陨石大约 500 个，总质量 3×10^{6}－30×10^{6}t；但具规模的也只有 5－6 个（群）。可分：

- 陨石
  - 铁陨石　含金属＞90%
  - 石－铁陨石　含金属约 50%
  - 石陨石
    - 无球粒陨石　含金属约 1%
    - 球粒陨石　含金属约 10%
      - 顽火辉石球粒陨石（E）
      - 普通球粒陨石（O）
      - 炭质球粒陨石（C）

炭质球粒陨石（C）含有有机化合物分子，主要由含水硅酸盐组成。这种有机、含水的组成，为人们探讨宇宙生命提供了信息。

1969 年陨落于墨西哥阿伦德陨石即为炭质球粒陨石。

如果碳键四面体的 4 个原子或原子团不相同，便有两种“镜面对映四面体”存在，称为**碳键四面体对映体**。这种碳原子，称为不对称碳原子，或手性碳原子。含有手性碳原子的化合物，可使偏光转动，偏振面右转（顺针向），称右旋体（+），左旋者称左旋体（－）。两者间为旋光异构体（**图 16-2**）。

旋光对映体，如果等量混合，则不具旋光性，这种混合物则称“外消旋体”

陨石中的某些氨基酸在生物质中很少存在，已检出的陨石氨基酸，都是外消旋的，说明是非生命合成的化学演化物。

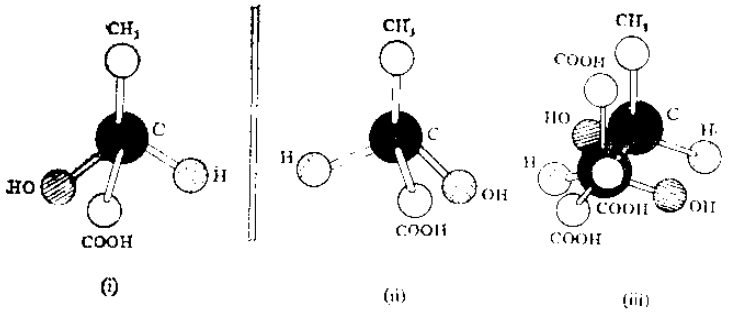
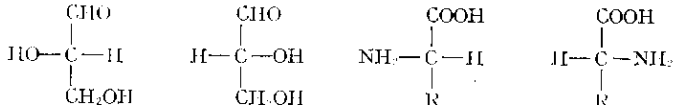


图 16-2　有机物分子碳键四面体的对映体对应图



L －（－）－甘油醛　D－（+）－甘油醛　L-氨基酸　D-氨基酸

右旋体（+），左旋体（－）

地质体中的氨基酸主要来源于生物蛋白质的 L 型氨基酸。生物死亡后，L 型氨基酸逐渐转化为 D 型氨基酸。当 L 型与 D 型数量相等时，便失去旋光性，成为外消旋体。此机理，称氨基酸外消旋化作用。

表　太阳系九大行星大气成分及特点

行　星	大气层	大气的主要成分	大气压与表面温度	高层大气	其　他
水　星	很稀薄	Ar、Kr、Xe、He、H、O、C、Ne 等	小于 0.3 kPa；600～700 K		
金　星	表面为云层所覆盖，具有浓密大气层	CO_2 约 95%，N_2 4.5%，H_2O 约 1%，O<0.1%	约 9 900 kPa；650～700 K	主要由 H 组成，D 很少	表面具明显的温度效应
地　球	厚度适中。可分为对流层、平流层、中层、热层与逸散层	N_2 78.1%，Ar 0.93%，O_2 21%，Ne 1.8×10^{-5}，CO_2 3.0×10^{-4}，CH_4 1.5×10^{-6}，H_2O 0.1%～2.8%	约 100 kPa；240～320 K	电离 1 层（50～1 000 km），有一个由 H、He 组成的厚 1 000 km 以上的地冕	
火　星	薄层大气层，低云层由水－冰组成，大气中 CO_2 不凝结成各种云，高云层由凝结的 CO_2 组成	海盗号宇宙探测器发现火星大气由 CO_2 95%，He 3%，^{14}N 与 ^{15}N 为 2%～3%，^{40}Ar 1%～2%、O_2 0.13%，以及 H、N^{2+}、CO、CO^{2+}、CO^+、CN、Kr、Xe 组成	0.5～0.7 kPa；203～295 K	很薄的电离层	表面低洼处有一层薄的雾霭，表明土壤有水蒸气排出
木　星	湍动的大气层在 H、He 的液态层之上，大气层内出现有温度饱和大红斑	含有 H_2、He、NH_3、C_2H_2、D/H 约 2.1×10^{-5}	0.1～50 kPa；130 K		木卫 1 有电离层和稀薄大气层，轨道上还发现有氢云和钠蒸气云
土　星	约 100 km 厚的大气层	NH_3、CH_4（少量）、H_2、He	5～50 kPa；125 K		
天王星		CH_4、NH_3、H_2 等	约 70 K		
海王星		CH_4（少量）、NH_3 与 H_2	约 56 K		

注：大气成分中的%表系质量分数。引自李春来等《空间化学》，2005.2。

阿波罗－11 高钾玄武岩，SiO_2 39.8，Na_2O 0.40，K_2O 0.06；Rb－Sr 年龄 35.6Ga，初始值 0.69930。阿波罗－15 低钛月海玄武岩，SiO_2 45.2，Na_2O 0.13，K_2O 0.03；锶年龄 32.1－33.7Ga，初始值 0.69899。

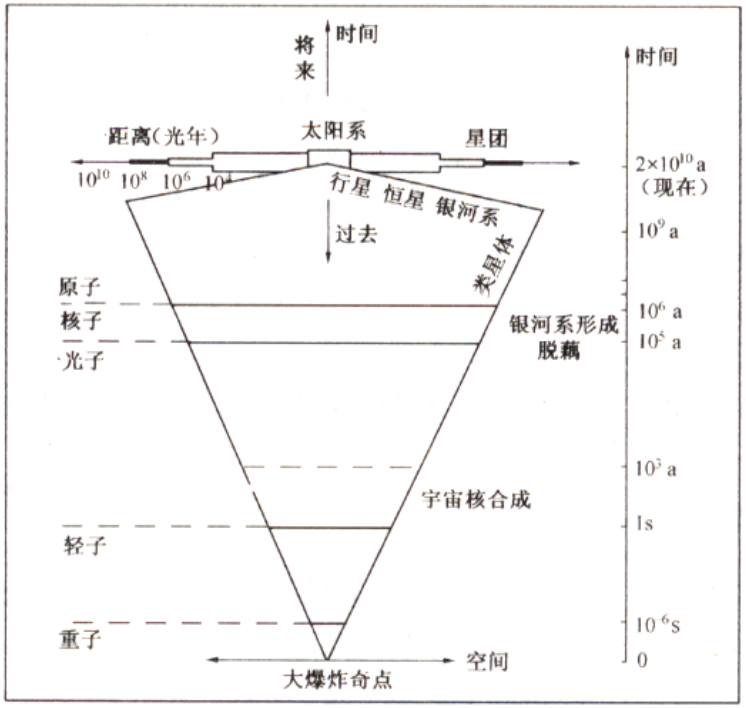


图 16-3　由宇宙爆炸－膨胀论推测的宇宙空间－时间演化示意

（据李春来等《空间化学》，2005）

第十七章　成矿化学附录

好学不倦者，必成大才。

[美]林肯（1809－1865），16 任总统

一、有关计算单位

（一）压力单位

1．1atm = 1.0332kg / cm^2

= 1.013b

= 1.013 × 10^5Pa

2．1Pa = N / m2

= 9.87 × 10^{-6} atm

= 10^{-5} b

3．1b = 106da(达因) / cm2

= 0.986923atm

4．K = ℃ ＋ 273.15

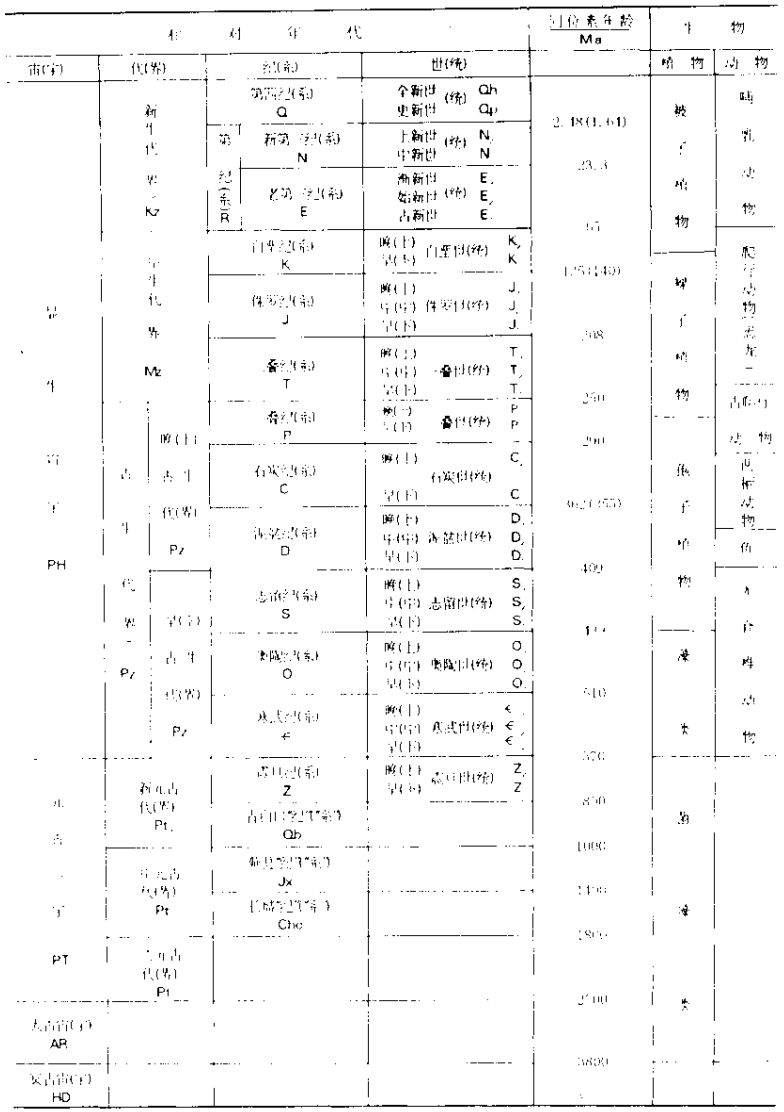
5．1 英尺 = 0.3048m，1 英里 = 1.6093km

（二）浓度单位

Ppm 浓度单位：g / t， mg / kg ， g / L

μg /g = μ = 10^{-6} = ppm = mg /L 。只适用于误差不小于 10^{-2} %的浓度。

表　　地质年代表



注：据王鸿桢等 1990。略有修改。

表　主要类型岩浆岩中元素的平均丰度（ppm）

元素符号	超基性岩		基性岩(玄武岩)		中性岩		酸性岩		
	(涂和费)	(维)	(涂和费)	(维)	正长岩(涂和费)	闪长岩(维)	富钙(涂和费)	贫钙(涂和费)	花岗岩(维)
Ag	0.06	0.05	0.11	0.10	0.0X	0.07	0.051	0.037	0.05
Al	20000	4500	78000	87600	88000	88500	82000	72000	77000
As	1	0.5	2	2	1.4	2.4	1.9	1.5	1.5
Au	0.006	0.005	0.004	0.004	0.00X	—	0.004	0.004	0.0045
B	3	1	5	6	9	15	9	10	15
Ba	0.4	1	330	300	1600	650	420	840	830
Be	0.X	0.2	1	0.4	1	1.8	2	3	5.5
Bi	?	0.001	0.007	0.007	?	0.01	?	0.01	0.01
Br	1	0.5	3.6	3	2.7	4.5	4.5	1.3	1.7
Ca	25000	7000	76000	67200	18000	46500	25300	5100	15800
Cd	0.X	0.05	0.22	0.19	0.13	—	0.13	0.13	0.1
Ce	0.X	—	48	4.5	161	—	81	92	100
Cl	85	50	60	50	520	100	130	200	240
Co	150	200	48	45	1	10	7	1.0	5
Cr	1600	2000	170	200	2	50	22	4.1	25
Cs	0.X	0.1	1.1	1	0.6	—	2	4	5
Cu	10	20	87	100	5	35	30	10	20
Er	0.X	—	2.1	2	7.0	—	3.5	4.0	4
Eu	0.X	0.01	0.8	1	2.8	—	1.4	1.6	1.5
F	100	100	400	370	1200	500	520	850	800
Fe	94300	98500	86500	85600	36700	58500	29600	14200	27000
Ga	1.5	1.5	17	18	30	20	17	17	20
Gd	0.X	—	5.3	5	18	—	8.8	10	9
Ge	1.5	1	1.3	1.5	1	1.5	1.3	1.3	1.4
Hf	0.6	0.1	2.0	1	11	1	2.3	2.9	1
Hg	0.0X	0.01	0.09	0.09	0.0X	—	0.08	0.08	0.08
Ho	0.X	—	1.1	1	3.5	—	1.8	2.0	2
In	0.01	0.013	0.22	0.22	0.0X	—	0.0X	0.26	0.26
I	0.5	0.01	0.5	0.5	0.5	0.3	0.5	0.5	0.4
K	40	300	8300	8300	48000	23000	25200	42000	33400
La	0.X	—	15	27	70	—	45	55	60
Li	0.X	0.5	17	15	28	20	24	40	40

元素符号	超基性岩		基性岩(玄武岩)		中性岩		酸性岩		
	(涂和费)	(维)	(涂和费)	(维)	正长岩(涂和费)	正长岩(维)	富钙(涂和费)	贫钙(涂和费)	花岗岩(维)
La	0.4	—	0.6	0.6	2.1	—	1.1	1.2	1.0
Mg	204000	253000	46000	45000	5800	21800	9400	1600	5600
Mn	1620	1500	1500	2000	850	1200	450	390	600
Mo	0.3	0.2	1.5	1.4	0.6	0.9	1.0	1.3	1.0
N	6	6	20	18	20	32	2.0	20	20
Na	4200	5700	18000	19400	40400	30000	28400	25800	27700
Nb	16	1.0	19	20	35	20	20	21	20
Nd	0.X	—	20	20	65	—	33	37	46
Ni	2000	2000	130	160	4	55	15	4.5	8
P	200	170	1100	1400	800	1600	920	600	700
Pb	1	0.1	6	8	12	15	15	19	20
Pd	0.12	0.12	0.02	0.019	?	—	0.00X	0.00X	0.01
Pr	0.X	—	4.6	4	15	—	7.7	8.8	12
Rb	0.2	2	3	4.5	110	100	110	170	200
S	300	100	300	300	300	200	300	300	400
Sb	0.1	0.1	0.2	0.1	0.X	0.2	0.2	0.2	0.26
Sc	15	5	30	2.4	3	2.5	14	7	3
Se	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
Si	205000	190000	230000	240000	291000	260000	314000	347000	323000
Sm	0.X	—	5.3	5	18	—	8.8	10	9
Sn	0.5	0.5	1.5	1.5	X	—	1.5	3	3
Sr	1	10	465	440	200	800	440	100	300
Ta	1.0	0.018	1.1	0.48	2.1	0.7	3.6	4.2	3.5
Tb	0.X	—	8	0.8	2.8	—	1.4	1.6	2.5
Th	0.004	0.005	4	3	13	7	8.5	17	18
Ti	300	300	13800	9000	3500	8000	3400	1200	2300
Tl	0.06	0.01	0.21	0.2	1.4	0.5	0.72	2.3	1.5
Tm	0.X	—	0.2	0.2	0.6	—	0.3	0.3	0.3
U	0.001	0.003	1	0.5	3.0	1.8	3.0	3.0	3.5
V	40	40	250	200	30	100	88	44	40
W	0.77	0.1	0.7	1	1.3	1	1.3	2.2	1.5
Y	0.X	—	21	20	20	—	35	40	34
Yb	0.X	—	21	20	20	—	35	40	4
Zn	5.0	30	105	130	130	72	60	39	60
Zr	45	30	140	100	500	260	140	175	200

注：据涂里千和费德波，1961；维诺格拉多夫，1962

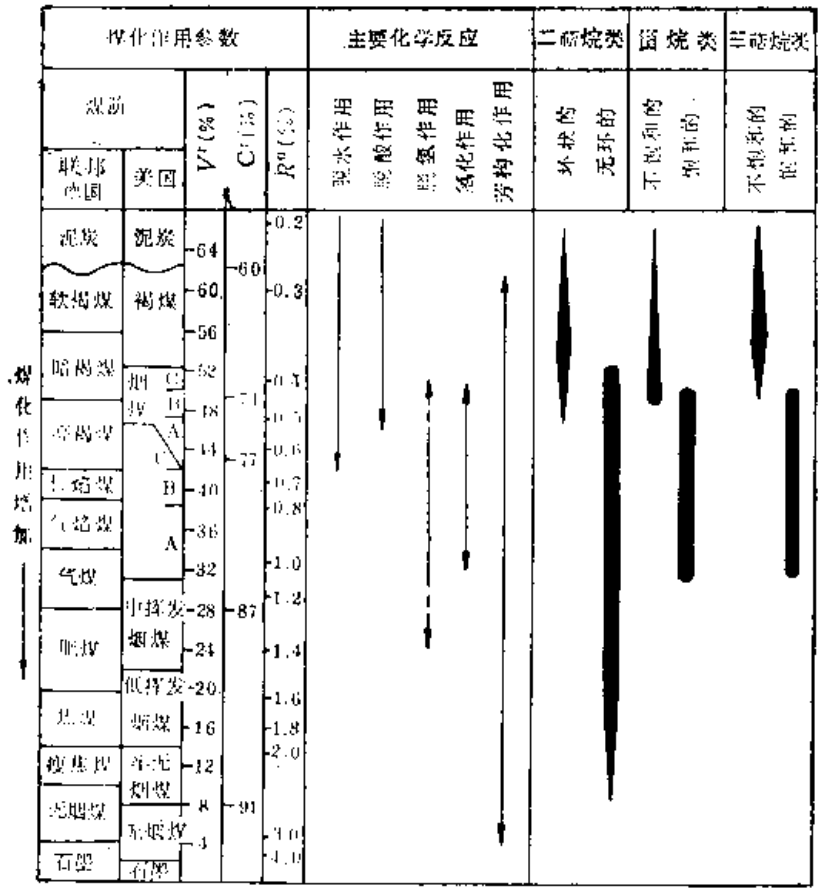


表 6.10　各植物门中天然萜类骨架的分布

植物门类	二萜烷 无环	二萜烷 环状	甾烷 胆甾烷 (C_{27})	甾烷 24-甲基胆甾烷 (C_{28})	甾烷 24-乙基胆甾烷 (C_{29})	甾烷 4,23,24-三甲基甾烷 (C_{30})	三萜烷 羊毛甾烷	三萜烷 达马烷	三萜烷 打碗烷	三萜烷 藿烷	三萜烷 月桂烷	三萜烷 碳骨烷	三萜烷 伽马蜡烷	三萜烷 奥利烷	三萜烷 乌散烷	三萜烷 无羁烷	三萜烷 普纳无限烷
单子叶植物				+	+		+					(+)	(+)				
被子植物							+	+	+	+	+	(+)		+	+	+	+
双子叶植物	+	(+)		+	+		+						+				
裸子植物	+	+															
石松类植物	+				+								+				
蕨类植物							(+)			+		+	(+)				
苔藓植物					+					+				+	+	(+)	
苔藓植物	+			+	+					+							
褐藻+红藻门	+		+	+	+												
绿藻门	+			+	+												
鞭毛虫纲	+		+		+	+	+										
虫　藻	+				+		+										
真　菌			+	+			+										
原生动物			+	+			+										

八、含铁矿物一览表

表 6.1 含铁矿物

（引自 Murray，1979 和 Wedepohl，1971）

组成	矿物名称	晶系
氧化物		
α $FeO(OH)$*	针铁矿（α自生陨铁）	斜方晶系
γ $FeO(OH)$*	纤铁矿	斜方晶系
β $FeO(OH)$*	四方纤铁矿	正方晶系
δ′$FeO(OH)$*	六方纤铁矿	六方晶系
α Fe_2O_3	赤铁矿	六方晶系
$6Fe_2O_3 8H_2O$	水铁矿	六方晶系
γ Fe_2O_3	磁赤铁矿（氧磁铁矿）	立方或正方晶系
Fe_3O_4或$(Fe,Mg)Fe_2O_4$	磁铁矿	立方晶系
$(Fe,Mg)(OH)_2$	羟铁矿	六方晶系
硫化物		
$FeS(Fe,Ni)_{1+x}S$	四方硫铁矿	正方晶系
FeS	陨硫铁（磁黄铁矿）	六方晶系
FeS_2	黄铁矿	立方晶系
FeS_2	白铁矿	斜方晶系
Fe_3S_4	硫复铁矿	斜方晶系
$FeCu_2SnS_4$	黄锡矿	正方晶系
Fe_2CuS_3	古巴矿（方黄铁矿）	斜方晶系
其他		
$(Fe,Mg,Mn)CO_3$	菱铁矿	菱面体
(K,Fe^{3+},Al)硅酸盐	海绿石	（云母）族
(Mg,Fe^{2+})硅酸盐	鲕绿泥石	绿泥石族
$(Mg,Fe)_2$硅酸盐	紫苏辉石	辉石族
$(Mg,Fe,Ca)_2$硅酸盐	易变辉石	褐型辉石族(Chironyroxene)

* 一种氢氧化铁和赤铁矿的混合物，也称褐铁矿。

参 考 文 献

[]廖士范，梁同荣登。**中国铝土矿地质学** 。贵阳：贵州科技出版社，1991。1。

[]张恺，陆克政，沈修志。**石油构造地质学**。北京：石油工业出版社，1989。3。

[]李增学，魏久传，刘莹。**煤地质学**。北京：地质出版社，2005。1。[]赵一鸣，吴良士等。**中国主要金属矿床成矿规律**。北京：地质出版社，2004。11。

[]徐永昌，沈平，刘文汇等。**天然气中稀有气体地球化学**。北京：科学出版社，1998。

[]王启军，陈建渝。油气地球化学。中国地质大学出版社，1988。

[]陈好寿，冉宗英等。康滇地轴铜矿床同位素地球化学。北京：地质出版社，1992。

[]傅家谟，刘德汉，盛国英等。煤成烃地球化学。北京：科学出版社，1990。12。

[]张宗清，袁忠信，唐索寒等。白云鄂博矿床年龄和地球化学。北京：地质出版社，223。12。

[]邱华宁，彭良。$^{40}Ar-^{39}Ar$ 年代学与流体包裹体定年。合肥：中国科学技术大学出版社，1007.3。

[]В. В. Добровольский. География Микроэлементов Глобальное Рассеяние. 《Мысль》, Москва, 1983。

[] Странов, Н. М. Основы теории литогенеза. МИзд. АН ССС Р. 1960.

[]赵振华。微量元素地球化学原理。北京：科学出版社，1997.7。

[]邱楠生，胡圣标，何丽娟。沉积盆地热体制研究的理论与应用。北京：石

油工业出版社，2004.8。
[]戴金星，戚厚发，王少昌等。我国煤系的气油地球化学特征、煤成气藏形成条件及资源评价。北京：石油工业出版社，2001.11。
[]《地质辞典》办公室。地质辞典。北京：地质出版社，1986.2。
[]《辞海》编辑部。辞海（生物分册）。上海：上海人民出版社，1975.12。
[]长春 7 月 9 日电。恐龙灭绝之谜有望揭开。人民日报，2006.7.10。
[114][比]尼科里斯 C., 尼科里斯 G, 罗久里等译。地球科学中的不可逆现象和动态系统分析。成都：四川大学出版社，1995。
[115][美]肖尔茨 C.H. 等著，刘祖荫等译。地球科学中的分形研究。北京：中国科学技术出版社，1991。
[116][德]霍夫斯 J. 著，丁悌平译。稳定同位素地球化学。北京：科学出版社，1976。
[]沈渭洲。**稳定同位素地质**。原子能出版社，1987。
[]魏菊英，王关玉。**同位素地球化学**。北京：地质出版社，1988。
[][美]R.F.米勒，S.K.萨克纳著，从柏林等译。化学岩石学。北京：地质出版社，1982.11。
[][苏]B •B •多布罗沃利斯基。微量元素地理学 。北京：科学出版社，187. 9。
[]W. E. 克伦宾编，杨承运等译。微生物地球化学。北京：地质出版社，1990.9。
[]M. D. 布拉谢尔著，郝怡纯等译。微体化石。北京：地质出版社，1986.9。
[]徐钰林，童林芬。孢粉学教程。武汉：武汉地质学院，1984。7。
[]张长年，罗铸金，郭秀云。有机地球化学概论。北京：地质出版社，1993。9。
[]赵伦山，张本仁。地球化学。北京：地质出版社，1988。6
[]刘时彬。地热资源及其开发利用和保护。北京：化学工业出版社，2005。1。
[]旺天明等。武汉市工科院成功开发地热转换系统。武汉晨报，2006.7.13。
[]陈勇。确凿证据显示土卫六上有湖泊。解放日报，2007.7.26。
[]廖志杰。中国的火山、温泉及地热资源。北京：科学普及出版社，1990。
[]张爱云等。海相黑色页岩建造地球化学与成矿意义。北京：科学出版社，

1987。
[]中国科学院地球化学研究所。沉积矿床有机地球化学。北京：科学出版社，1983.2。
[]殷鸿福，张文淮，张志坚等。生物成矿系统论。武汉：中国地质大学出版社，1999.4。
[]郝瑞霞。锰的微生物地球化学。北京：冶金工业出版社，2000.11。
[]卞晨光。大部分海洋微生物种类并不为人所知。科技日报，2006.8.3。
[]С. Д. 契特维里科夫著，刘智星等译。岩石化学换算指南。中国工业出版社，1963。
[]孙岩，徐士进，刘德良等。断裂构造地球化学导论。北京：科学出版社，1998.2。
[]李春来，欧阳自远等。**空间化学**。哈尔滨：哈尔滨工业大学出版社，2005.2。
[]何起祥。沉积岩和沉积矿床。北京：地质出版社，1978.12。
[]王思源，潘其云，赵兴元等。芒场层控型锡-多金属矿。武汉：中国地质大学出版社，1990。
[]王思源，黄民智，陈志雄等。桂北及桂东北锡多金属隐伏矿床预测。北京：地质出版社，1994.3。
[]张锦统。华南稀有元素矿化花岗岩岩石平均原子量及成因。矿床会议论文，1983。
[]王思源，魏俊浩，李立平，刘晓峰。应用矿床学。武汉：中国地质大学，1996。
[]於崇文。成矿作用和耗散结构。地质学报，1987，No.4。
[]北京地质学院岩石教研室。岩浆岩岩石学。北京：中国工业出版社，1966.5。
[]闵高仁，栾清和。碱性侵入岩的定量矿物分类及命名。地质评论，26（5），1980.9。
[]王人镜。岩石化学。武汉：中国地质大学，1984..2。
[]邱家骧，林景仟。岩石化学。北京：地质出版社，1991.3。
[]王中刚。花岗岩类稀土元素分布模式。花岗岩地质和成矿关系国际讨论会

论文摘要汇编，1982。

[]韦龙明。我国微细浸染型金矿床的稀土元素组成特征，第五届全国矿床会议论文集。北京：地质出版社，1993。10。

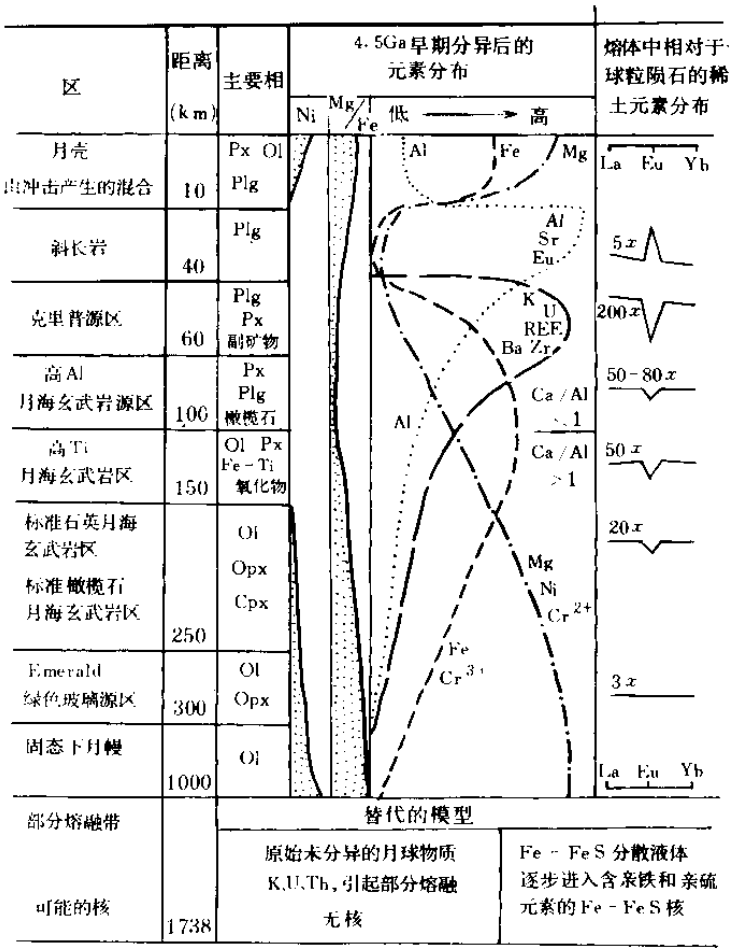
[]王仁民，贺高品，陈珍珍等。变质岩原岩图解判别法。北京：地质出版社，1987.11。

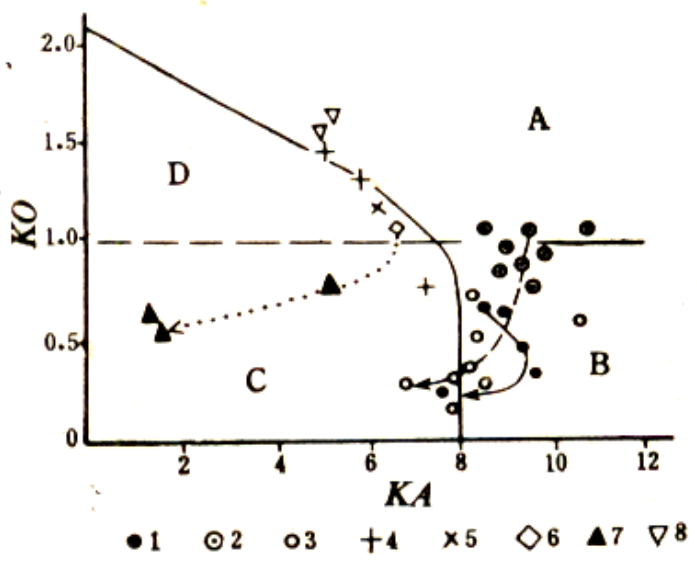
[]武汉地质学院矿物教研室。结晶学及矿物学。北京：地质出版社，1979.11。

[]北京地质学院结晶矿物教研室。矿物学（修订本）。北京：中国工业出版社，1964。

[]高隆昌。大自然复杂性原理。北京：科学出版社，2004.10。

[]高振荣，陈以新。信息论 系统论 控制论。北京：解放军出版社，1987.3。




2.0
1.5
1.0
0.5
0
KO
A
D
C
B
2
4
6
8
10
12
KA
●1 ⊙2 ○3 +4 ×5 ◇6 ▲7 ▽8