

沉积矿床 地球化学

[美] J.B. 梅纳德 著

地 质 出 版 社

沉积矿床 地球化学

周 凤 著



— — — — —

沉积矿床地球化学

[美] J. B. 梅纳德 著

丁 禾 译

地 质 出 版 社

内 容 简 介

《沉积矿床地球化学》一书原为美国辛辛那提大学教材。全书共分八章,即:一、绪论,二、铁,三、铜和银,四、铝和镍,五、锰,六、铂,七、铅和锌,八、火山—沉积矿床。在书中作者从沉积学、岩相学和地球化学方面详尽地阐明了沉积(金属)矿床和火山—沉积矿床地球化学特点和成矿规律。

本书读者对象为大专院校学生、教师和地质专业人员。

Geochemistry of Sedimentary Ore Deposits

J.B. Maynard

1983

Spring-Verlag

New York Heidelberg Berlin

沉积矿床地球化学

[美] J.B.梅纳德 著

丁 禾 译

责任编辑:刘乃隆 沈文彬

地质出版社出版

(北京西四)

蔚县印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

开本: 787×1092¹/₁₆ 印张: 11³/₄ 字数: 270,000

1986年6月北京第一版·1986年6月北京第一次印刷

印数: 1—2,277册 定价: 2.80元

统一书号: 13038·新248

表 地 球 化 学 周 期 表

原子系数										正电荷										原子量										地壳丰度										(ppm; 据Krauskopf, 1967第635页)																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																									
50 Sn 118.69										5 B 10.81										7 C 12.01										9 F 19.00										10 Ne 20.18																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																									
2										3										4										5										6										7										8										9										10																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
1										2										3										4										5										6										7										8										9										10																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																							
H 1.01										Li 6.94										Be 9.01										B 10.81										C 12.01										N 14.01										O 16.00										F 19.00										Ne 20.18																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
20										21										22										23										24										25										26										27										28										29										30																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																													
31										32										33										34										35										36										37										38										39										40																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																							
Na 22.99										Mg 24.31										Al 26.98										Si 28.09										P 30.97										S 32.06										Cl 35.45										Ar 39.95																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																											
24.000										23.000										41.000										40.08										39.00										38.00										37.00										36.00										35.00										34.00																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																							
19										20										21										22										23										24										25										26										27										28										29										30																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
K 39.10										Ca 40.08										Sc 44.96										Ti 47.90										V 50.94										Cr 52.00										Mn 54.94										Fe 55.85										Co 58.93										Ni 58.71										Cu 63.55										Zn 65.37										Ga 69.72										Ge 72.59										As 74.92										Se 78.96										Br 79.90										Kr 83.80																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																							
21.000										41.000										22										5700										135										100										950										56,000										55										55										75										63.55										65.37										70										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15										15									

镧系元素	58 Ce 140.12	+3 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm	62 Sm 150.35	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.92	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	+3 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.04	71 Lu 174.97
钪系元素	89 Y 88.91	+3 La 138.91	90 Zr 91.22	91 Nb 92.91	92 Mo 95.94	93 Tc	94 Ru 101.07	95 Rh 102.91	96 Pd 106.32	97 Ag 107.87	98 Cd 112.41	99 In 114.82	100 Sn 118.71	101 Sb 121.76

原 序

本书是作者致力于沉积岩石化学研究的产物。作者在讲授地球化学这一课程的过程中，清楚地认识到，对一些化学过程引证的最好的实例，都来源于对矿床的研究。因此，我们在辛辛那提大学开设了一门叫做“沉积矿床学”的课程，并把它安排在我们的沉积岩石学和矿床学的最后一学期来讲授，本书就是以这一课程的教学经验为基础编写而成的。由于作者所采取的方针，因而对书中一些问题的论述，比起一般的矿床学专著来，可以说是更偏重于沉积学方面；不过，作者倒是希望这样的处理方式能够成为本书的一个优点。另外，从本书中还可以清楚地看出，作者大量地引用了Robert Garrels的许多论点及其使用过的一些方法。

不少人对于本书的写作都给予了大力的协助。作者非常感激辛辛那提和纽芬兰纪念大学的学生和同事们，在我讲授这门课的过程中，他们使用的就是本书的原始版本。对于Bill Jenks, Malcolm Annis和Dave Strong所给予的帮助，作者尤为感激。

对于野外工作，作者深切感谢A.Hallam, R.Hiscott, J.Hudson, R.Kepferle, P.O'Kita, A.Robertson, C.Stone以及R.Stevens等的协助。Bob Stevens曾与作者进行过多次深入的讨论，对此，作者深表谢意。

书中有些章节都接受过许多人的审订和评论，由此，特别是对于作者的某些论点与评述者存在分歧之处，本书中的表达方式都得到了明显的改进。除以上所述者外，作者还向S.Awramik, A.Brown, M.Coleman, K.Eriksson, W.Galloway, M.Gole, D.Holland, K.Klein, J.Leventhal, B.Price, B.Simonsen, F.van Houten, J.Voizer, A.Walton表示谢忱。

在本书的编写过程中，还利用了斯坦福大学进行的一项科研计划WYLBUR的成果。辛辛那提大学计算中心提供了难以估价的经济和技术援助，Springer-Verlag图书公司的编辑们和WorldComp公司的工作人员细心地处理本书的手稿，作者在此一并致谢。

J. Barry Maynard

1983年1月于俄

亥俄州辛辛那提

目 录

第一章 绪论	(1)
第二章 铁	(8)
第一部分 含铁建造	(9)
一、矿物成分	(10)
1. 氧化物	(10)
2. 碳酸盐和硫化物	(10)
3. 硅酸盐	(10)
二、变质作用	(12)
三、表生富集作用	(12)
四、地球化学	(13)
五、岩相	(21)
六、垂向层序	(23)
七、成因理论	(26)
第二部分 铁岩	(29)
一、矿物成分	(30)
1. 氧化物	(30)
2. 碳酸盐	(30)
3. 硫化物	(31)
4. 硅酸盐	(31)
二、地球化学	(33)
1. 黄铁矿-菱铁矿	(33)
2. 鲕绿泥石-海绿石	(35)
3. 氧化物和氢氧化物	(37)
4. 稳定同位素	(37)
三、岩相	(39)
四、垂向层序	(40)
五、成因理论	(45)
第三章 铜和银	(49)
一、矿物成分	(50)
二、地球化学	(51)
三、表生富集作用	(52)
四、几个实例	(54)
1. 密执安州的怀特派因矿床	(54)
2. 俄克拉荷马州的克里塔矿床	(56)
3. 含铜页岩	(59)

4. 中非铜带·····	(61)
五、小结·····	(65)
第四章 铝和镍 ·····	(66)
第一部分 铝 ·····	(66)
一、矿物成分·····	(68)
二、地球化学·····	(70)
三、岩相·····	(72)
四、垂向层序·····	(73)
五、成因理论·····	(75)
六、小结·····	(77)
第二部分 镍 ·····	(79)
一、矿物成分·····	(79)
二、地球化学·····	(82)
三、岩相·····	(85)
四、垂向层序·····	(85)
五、成因理论·····	(86)
六、小结·····	(86)
第五章 锰 ·····	(88)
一、矿物成分·····	(89)
二、地球化学·····	(93)
三、岩相·····	(97)
四、垂向层序·····	(99)
1. 尼科波尔·····	(99)
2. 摩洛哥·····	(101)
3. 与含铁建造伴生的矿床·····	(103)
五、现代沉积中的锰·····	(104)
1. 现代沉积中的锰结核·····	(104)
2. 现代沉积中的锰碳酸盐·····	(105)
六、小结·····	(106)
第六章 铀 ·····	(108)
一、矿物成分·····	(110)
二、地球化学·····	(110)
三、各种不同类型铀矿床举例·····	(113)
1. 早元古代的Au-U矿床·····	(113)
2. 晚元古代的不整合-脉状铀矿床·····	(116)
3. 黑色页岩铀矿床·····	(120)
4. 以砂岩为主岩的铀矿床·····	(124)
5. 澳大利亚的钙结砾岩铀矿床·····	(131)
四、小结·····	(132)
第七章 铅和锌 ·····	(134)
第一部分 以碳酸盐为主岩的铅锌矿床 ·····	(135)
一、密西西比河谷型铅锌矿床·····	(135)

二、阿尔卑斯型铅锌矿床	(139)
三、爱尔兰贱金属铅锌矿床	(141)
四、讨论	(145)
第二部分 以碎屑岩为主的铅锌矿床	(146)
一、苏里万的铅锌矿床	(146)
二、麦克阿瑟河铅锌矿床	(148)
三、讨论	(151)
第八章 火山-沉积矿床	(156)
第一部分 离散板块边界的火山-沉积矿床	(153)
一、几个现代的实例	(153)
二、离散边界：几个古代的实例	(158)
三、离散边界：红海	(162)
第二部分 集聚板块边界的火山-沉积矿床	(168)
一、几个现代的实例	(168)
二、集聚边界：几个古代的实例	(171)
附录	(177)
参考文献 (略)	
作者索引 (略)	
主题索引 (略)	
矿床与地点索引 (略)	

第一章 绪 论

爱丽丝自语说：“如果我能爬上那个山顶，我就能更好地看一看那个花园；这儿，就是一条直达山顶的小路（沿着小路走了不远，并绕过几个陡弯之后）——不管怎么说，不，不对——不过，我总觉得，沿着这条小路总归能够爬到山顶。可这条小路又是这样的弯弯曲曲，简直就象拧成了一根麻花，哪象一条路！不过，依我看，绕过这个弯就能上山——不，还是不对，原来它竟是一条回家的路！好吧，那就再另选择一条路试试看吧！”

摘自《刘易斯·卡罗尔全集》“镜中奇
观”一文中爱丽丝的自白

矿床的种类极其繁杂。在矿床的研究中，可以说，差不多要涉及到地质学的所有分支。因此，仅只在一本书中或者在一门课程中要想面面俱到地论述经济地质学中的所有主要课题，确实是一件很困难的事。所以，事实上一般都是作出某种限制。对于北美的地质学家来说，过去曾经有过一种把经济地质学看成是热液矿床研究的同义词的倾向，不过，这种倾向现在已在减弱。过去有一段时间，这一倾向甚至走向极端，坚持认为几乎所有矿床都是热液矿床。近来，沉积过程在矿床成因中所起的重要作用，才开始受到重视。不过，为了研究这些沉积过程所必需的沉积学方面的知识，却很难合并到典型的经济地质学课程计划之中。作者认为，要想解决这一问题，应该采取的一种切实可行的办法，就是按照传统地质学各个领域间的分界加以区分。这样，我们就可以用火山学家的观点来探讨火山矿床，用沉积学家的观点来探讨沉积矿床。然后，从围岩的角度、而不是作为孤立的实体去研究矿床。本书的宗旨就是要设法满足沉积矿床研究中的这一要求。

大部分沉积矿床都是由各种化学过程形成的；本书的主题，就是对这些过程进行论述。因此，作者将砂矿大都删去。作者所说的矿床仅限于有经济价值的金属堆集，而且没有讨论非金属矿床。大部分非金属矿床都来源于蒸发盐；对于这类沉积作用，在其它著作中已有较好的论述（例如Braitsch, 1971）。除了非金属矿床之外的金属矿床，则构成多多少少相互有关的一个类别，这类矿床的沉淀主要决定于Eh梯度。亦即，譬如某种金属在Eh值低的地方被溶解，然后，沿着Eh梯度变化的方向运移，在Eh值高的地方沉淀下来；或者反其道而行之。

那么，所谓“沉积矿床”其含意又是什么呢？它与“同生矿床”或者“层控矿床”有什么区别呢？在本书中，作者所说的“沉积的”这一个术语，是从“由各种沉积过程形成的”这个角度来使用的。这样形成的矿床差不多全都是层控的，但是，确实也有不少层控矿床看来是由热液作用形成的（见第七章）。与此相似，也有许多沉积矿床是同生的，也就是说，是与周围的沉积物同时形成的。但是在同生矿床中，另外还有一个很重要的类别，它是由火山作用形成的（见第八章）；而且还有一些沉积矿床是后生的。因此，象下面这样重新加以明确，还是有必要的（以Tourtourot和Vine, 1976为依据）：

沉积矿床——指的是在地表附近的低温、低压下，由各种沉积过程形成的矿床，主岩是

沉积岩或者土壤；

层控矿床——被基本平行的沉积岩层所包围。但在一个岩层内部可以横切；

同生矿床——在沉积物沉积的同时形成的矿床。沉积的同生矿床可以以铁、锰矿床作为例子，火山形成的同生矿床可以以黑矿型Cu-Pb-Zn矿床作为例子；

早期成岩（或者同生成岩）矿床——在沉积物的沉积作用之后但仍与上覆水接触期间，由扩散作用通过孔隙流体形成。现代沉积物中黄铁矿里的硫就是以这种方式获得的；

晚期成岩矿床——形成于沉积物与上覆水隔绝之后，但是，是由同一地层层序内部的金属形成的。某些凝灰质岩石中的U矿床可能就是由这样的成因形成的（第六章）；

后成矿床——形成于沉积物固结之后，而且一般都横穿地层；其中的金属来自该沉积体系之外。又可分为两类：

地下水后成矿床——由冷的地表水形成，前滚式U矿床就是一个例子；

热液后成矿床——通常由来自深处的较热（ $>100^{\circ}\text{C}$ ）溶液形成。以碳酸盐为主岩的Pb-Zn矿床大都属此类型。

本书中，在各种矿床的地球化学研究中广泛使用的两种工具，一种是稳定同位素，另一种是平衡图；在这里，需要对它们作一些介绍。现在已日益证实，在沉积物的研究中，S、C和O的稳定同位素是非常重要的，而且，作者也尽可能地将这些同位素的数据应用于沉积矿床。关于地质学中稳定同位素的一般介绍，可以参阅Hoefs（1980）的专著；在此，仅就某些原理作一简要说明。

稳定同位素分析是用一种名为 δ 值的相对标度进行的，即

$$\delta = 1000(R_{\text{试样}} / R_{\text{标准}} - 1),$$

式中的R是重同位素数量与轻同位素数量的比。这样，对于S的同位素来说，就应该是

$$\delta^{34}\text{S}/1000 = ({}^{34}\text{S}/{}^{32}\text{S}_{\text{试样}} / {}^{34}\text{S}/{}^{32}\text{S}_{\text{标准}}) - 1,$$

由上式可以看出，如果某一试样的这一比值与标准比值相等，其 δ 值即为0‰：如果试样中的重同位素较多，其 δ 值即为一正值；如果轻同位素较多， δ 即为负值。“轻”和“负”以及“重”和“正”这些词，往往可以互相换用。对于所研究的每一种元素，都任意选出一个标准。例如S，选择的是迪亚勃洛峡谷陨石的陨硫铁，O选择的是“标准平均大洋水”，C选择的是一块箭石化石。除了海水之外，这些选定的原始标准实际上都已经消耗殆尽，而且都已经用间接标准进行了测量，不过所有测量结果都是用原始标准报导的。

各种沉积体系中的 δ 值，变化范围都很广，这说明发生过很大的分馏。对于S和C同位素来说，引起分馏的最重要的原因是生物的活度；O同位素分馏的最重要原因则是水的蒸发和沉淀。图1-1表明，海水中的S（大都呈 SO_4^{2-} 的形式）其同位素 δ 值的变化范围较小， δ 值为+20‰左右。沉积岩中的S（大都出现在 FeS_2 中），其同位素 δ 值的变化范围则大得多，而且大都偏向负值，这是由于细菌的硫酸盐还原作用造成的。C同位素（图1-2）具有类似的生物效应：海洋碳酸盐的C同位素 δ 值为0‰左右（就象以海相化石中碳酸盐的C作为标准时所预料的那样），而有机质不论是来自活着的生物还是来自化石，其C同位素 δ 值都明显地轻一些。因此，对于由有机物质氧化而成的碳构成的碳酸盐，可以根据它们较轻的C同位素 δ 值来识别。至于氧同位素（图1-3），雨水的O同位素 δ 值与海水的O同位素 δ 值相比明显地较轻，其原因是由于在水的蒸发过程中，较轻的O同位素优先蒸发（见Hoefs, 1980, 图31）。此外，O同位素的 δ 值还受温度的影响，随着成岩作用的发展

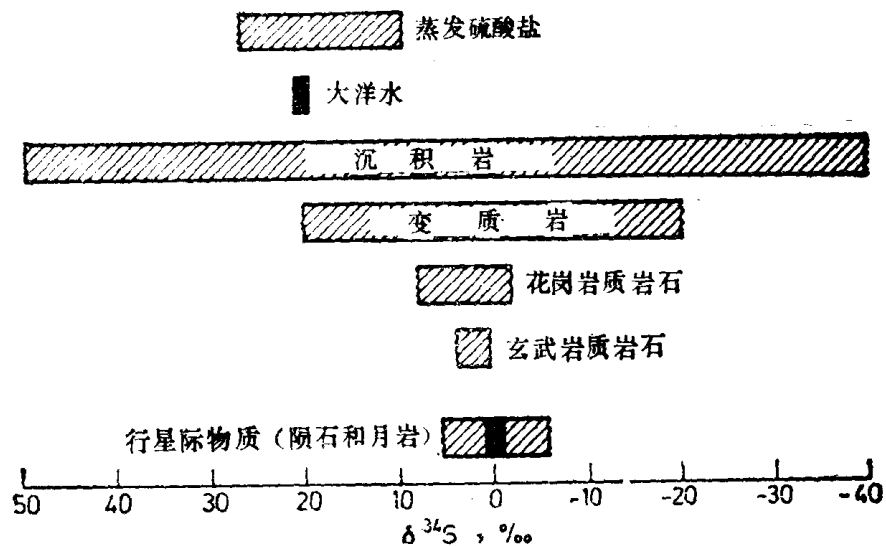


图 1-1 不同地质体系中S同位素 δ 值的变化范围。应该指出的是，来自地幔的S同位素 δ 值与沉积硫化物的S同位素 δ 值不同
(Hoefs, 1980, 图12)

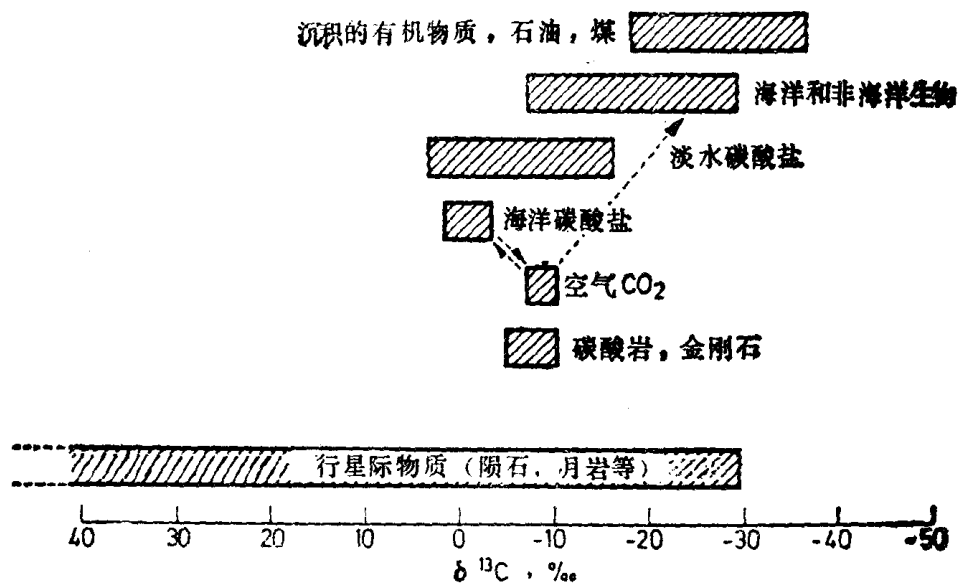


图 1-2 不同地质体系中C同位素 δ 值的变化范围。来自海水的碳酸盐中的C同位素 δ 值比有机碳同位素的 δ 值重得多，因而也比有机物质氧化形成的碳酸盐的C同位素 δ 值重
(Hoefs, 1980, 图9)

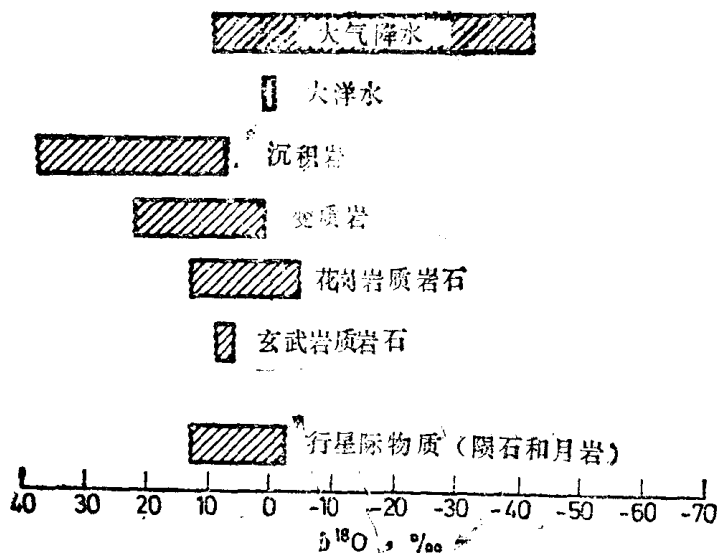


图 1-3 大气降水中O同位素的 δ 值一般都比海水中O同位素的 δ 值轻
(Hoefs, 1980, 图10)

和温度的增加, 矿物中的O同位素有变轻的趋势。因此, 在研究O同位素时, 区分矿物形成的时代是非常重要的。

海水中的这些元素和沉积物中的这些元素的同位素比, 都随着时间的演变发生过变化, 而且影响到了矿床中测得的同位素值。许多资料都证实了蒸发岩中硫酸盐的 $\delta^{34}\text{S}$ 的变化, 与同时期海水中的 $\delta^{34}\text{S}$ 差不多相同(Holser和Kaplan, 1966; Schidlowski等, 1977; Claypool等, 1980)。层控硫化物矿床的S同位素随时间变化的曲线与海水的这一曲线明显地互相平行(图1-4), 这一现象有力地证明在它们形成的过程中曾经有海水参加。

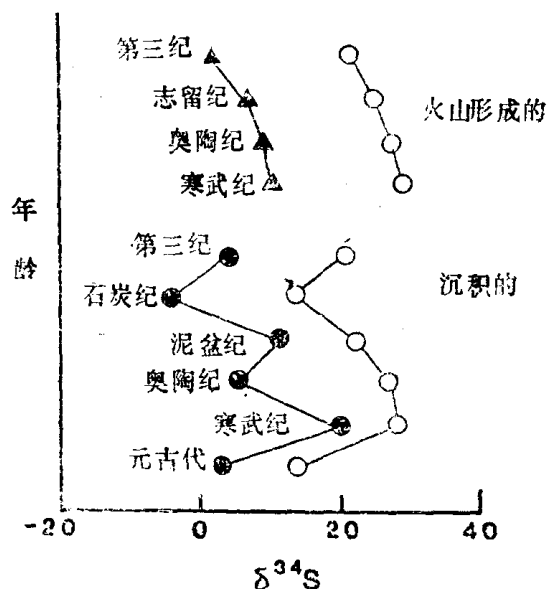


图 1-4 蒸发岩中的S同位素随时间变化的趋势, 和块状硫化物矿床中S同位素随时间变化的趋势一致, 说明硫化物中的大部分S来自海水

(据Sangster, 1968, 图8)

Veizer和Hoefs (1976) 证明, C同位素和O同位素随着时间的演变而发生的变化与此相似, 只是较小一些; Veizer等(1980)还指出, S同位素和C同位素的变化曲线呈相关关系(图1-5), 其原因可能是由于还原的S和C的储集层以及氧化的S和C的储集层都受地壳构造运动、特别是受海平面变化的影响(Mackenzie和Pigott, 1981)。

下述两种较短期的作用过程, 也能影响矿体中的S同位素。首先, 根据Schwarz和Burnie (1973)所提出的模式, 沉积物堆集中硫化物的S同位素决定于盆地与外海之间水的交换程度。如果水的交换迅速、完全, 这时, 由于细菌的还原作用只能影响到S的一部分, 而且尤其以 ^{32}S 为主, 所以, S同位素就较轻。相反, 如果

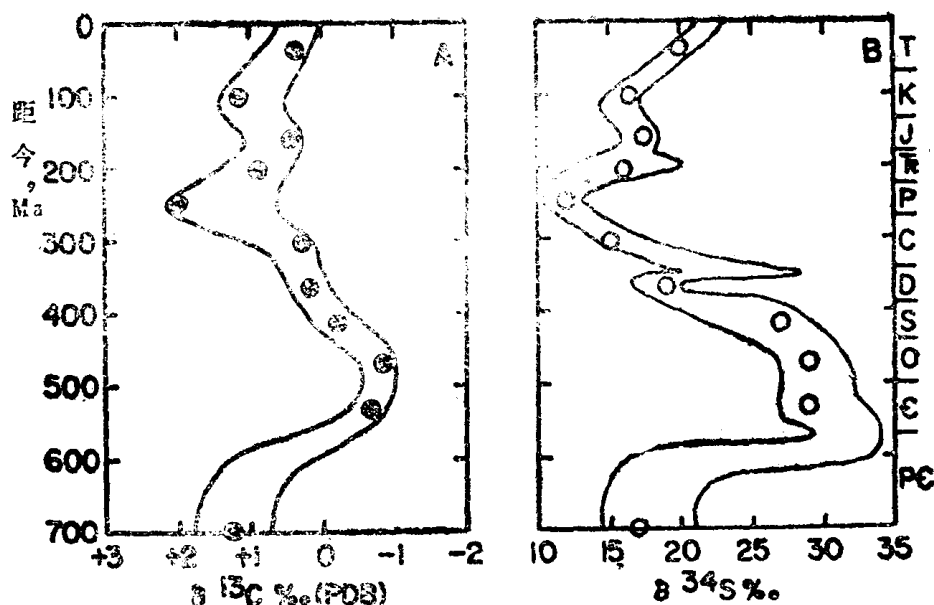


图 1-5 碳酸盐的以及硫酸盐的C和S同位素随时间的变化。早古生代岩石中的C同位素较轻、S同位素较重，表明大部分有用的C 是作为碳酸盐沉积的，S是作为黄铁矿沉积的。从石炭纪开始，有机C和硫酸盐的S变多
(据Mackenzie和Pigott, 1981, 图3)

水的交换程度较低，细菌就能使进入盆地中的S全部还原，形成与同期海水相近的正值。另外一个控制因素，便是沉积速率 (Maynard, 1980)。如果沉积速率高，硫酸盐被细菌还原的速率也会相应地增加。在还原速率高的情况下，细菌不能使S充分地分馏，因而形

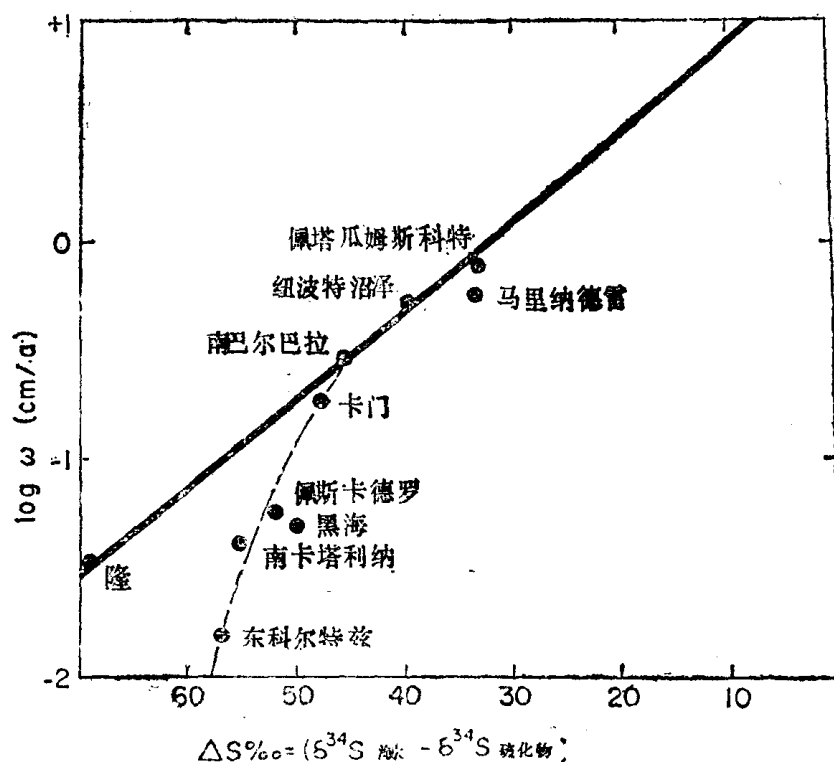


图 1-6 海水与硫化物之间S的分馏作用随沉积速率 (w) 的减小而增加，数据点散布约达50%
(Maynard, 1980, 图2)

成硫化物的 S 同位素偏向正值 (图 1-6)。看来, 在含铜页岩的形成中, 封闭盆地的影响起着重要的作用 (见第三章), 而在阿巴拉契亚盆地含铀页岩的形成中, 起重要作用的则是沉积速率的影响 (见第六章)。

表示矿物相和 Eh、pH、温度或流体成分等变量之间的关系的平衡图, 是不少地质人员已经熟知的。有关这一问题的系统论述 (其中包括在沉积矿床研究中的某些应用), 可以参阅 Garrels 和 Christ 的著作 (1965)。另一较新的参考文献以及对这些原理的简要总结, 则可以参阅 Froese 的著作 (1981)。在此, 作者仅就平衡图的应用以及作图时所需数据的来源, 作几点说明。不论哪一种热力学关系, 只有在所研究的体系处于平衡状态时才能应用, 但是, 沉积物中出现这样的平衡状态的情况, 却是极其少见的。既然如此, 那么, 本书之中又为何经常地应用平衡图呢? 理由是, 这种热力学关系能够告诉我们, 在一个体系中应该出现什么情况, 进而由此求出其地球化学特性的一个最初的近似值。然后, 将这一模式与观察结果进行对比, 就能判断出还有其它哪些因素需要加以考虑。所说的这些因素, 通常指的是各种反应速率, 这是地球化学中至今研究得仍然很不够的一个方面。作者提供了 Mn 和 U 动力学研究的几个例子, 并设法确定了有可能运用这一方法进行研究的其它几个领域。

矿物的热力学数据, 尤其是含 Al 相的热力学数据, 现在仍然处在不断变化的状态之中。只要有可能, 作者都尽量应用了 Robie 等汇编的资料 (1978)。至于与图中选用的数值一起引用的其它资料的来源, 则列于附录中。需要提请注意的是, 本书始终遵守新的国际协定, 采用焦耳 (或者千焦耳) 为单位, 而不是用卡为单位来表示能量的大小。换算时采用的系数是 0.239。

与此相同, 一种反应的平衡常数 (K) 与自由能变化 (ΔG_r) 之间的关系式

$$\Delta G_r = -RT \ln K$$

可换算为 25°C 时的

$$\Delta G_r = -5.707 \log K$$

如果这一反应中包含有氧化作用和还原作用, 则采用标准电极电位 (E°):

$$\Delta G_r = 96.487 n E^\circ$$

式中的 n 代表电子数, ΔG_r 以千焦耳计。这样, 这些关系式就可以用自由能变化的标准方程式表示:

$$\Delta G_r = \Delta G_f(\text{产物}) - \Delta G_f(\text{反应物})$$

式中的 ΔG_f 代表由各种元素的物质生成的自由能; 能斯特方程式为:

$$Eh = E^\circ + (0.059/n) \log (a_{\text{氧化}} / a_{\text{还原}})$$

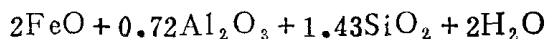
式中的 $a_{\text{氧化}}$ 和 $a_{\text{还原}}$ 分别为氧化的和还原的品种的活度。为了绘制本书所用的平衡图, 为了使用以上形式的能斯特方程式, 应将氧化的品种作为产物写在反应式中。例如



还应指出的是, 总是要将电子写在式子的右侧。

在没有热力学数据可资利用的情况下, 还有另外几种求近似值的方案。作者采用的是 Tardy 和 Garrels 提出的方案 (1974), 并参阅了 Lippmann (1977) 提出的方案, 对这些近似值进行了严格的核算。Tardy 和 Garrels 的方法主要是应用已知的层状硅酸盐的自由能数值计算层状硅酸盐晶格内 Al_2O_3 、 SiO_2 等的自由能, 然后用这些数值以简单的累

加法计算未知情况下的自由能。在本书中，为了结合其它自由能值使用这一方法，需将它们的数值略加改正，以求出其“已知”矿物的不同的容许值。为此，使用了表1-1中的数值。例如，纯的铁鲕绿泥石的成分是 $\text{Fe}_2\text{Al}_{1.43}\text{Si}_{1.43}\text{O}_5(\text{OH})_4$ 。这样，可以先将分子式写成下列各种氧化物的总和



就能求出它的生成自由能。由此，生成自由能即为

表 1-1 以Tardy和Garrels法(1974)计算层状硅酸盐的生成自由能所用的各种氧化物硅化的自由能

	千 卡 ^①	千 焦 耳
K_2O	-184.32	-771.21
Na_2O	-162.8	-681.2
MgO	-151.51	-633.9
CaO	-171.0	-715.5
FeO	-64.6	-270.3
Fe_2O_3	-177.50	-742.68
Al_2O_3	-383.2	-1603.3
SiO_2	-204.6	-856.1
H_2O	-57.8	-241.8
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	-201.7	-843.9
K_2O 交换	-184.32	-771.21

$2(-64.6) + 0.72(-383.2) + 1.43(-204.6) + 2(-57.8) = -813.28$ 千卡，或者3402.85千焦耳。

如果一种矿物中含有Mg，首先，应尽量把它归结为 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ，然后将其余的归结为 MgO 。

这样的计算方法只能求出一种矿物的生成自由能的概略近似值，但是，只要牢记“已知”的数值中还有哪些不可靠的地方，一般，就能得出合理的数值。进而，即使填绘到坐标轴上的各个参数的绝对值还不太可靠，也可以相当有把握地运用这样得到的数值来确定平衡图的布局。这样一来，就有可能查明各种矿物之间的关系。但是，在对比观察的矿物组合和测得的或者推测的水化学特性时，仍旧有一定的局限性。

①卡，是非法定单位的热量单位，应用焦耳表示，其值0.239为1焦耳

第二章 铁

爱丽丝问柴郡猫：“劳驾，请问我应该走哪一条路？”柴郡猫说：“那得要看你想要到哪儿去啦！”“去哪儿都无所谓……”爱丽丝说。“要是这样，你随便走哪条路都行，”猫说。“……只要我能到达一个地方就行，”爱丽丝又补充了一句作为解释。猫说：“噢，只要你能坚持不懈地走下去，你总归能走到一个地方的”。

摘自《刘易斯·卡罗尔全集》“爱丽丝奇遇记”

已经开采的铁矿床种类非常之多，但从现有铁矿石总产量的来源而论，却差不多全都来自两种类型的矿床，即：条带状含铁建造和鲕状铁岩。条带状含铁建造的时代，大都属前寒武纪，系由石英与含铁矿物的纹层状互层组成。这类矿床又可分为两种（Gross, 1980），一种是阿尔戈马型矿床，另外一种为苏必利尔湖型矿床。前一种矿床的形体，相对来说比较小，并伴有相当规模的火山岩组合；后一种矿床的规模则大得多，并有浅水陆架上形成的正石英岩-碳酸盐组合。阿尔戈马型矿床在太古代地层中极其丰富，不过，在加拿大新不伦瑞克巴瑟斯特（Bathurst）的奥陶纪地层中，也找到一个属于这种类型的矿床（见第八章）；在爱尔兰的蒂纳（Tynagh），也有一个可能与之类似的矿床，其中并伴有石炭纪Pb-Zn的沉积（见第七章）。与此相反，苏必利尔湖型矿床只分布在距今大约 20×10^8 年前的一段时间内。鲕状铁岩与含铁建造不同，它伴有较多的碎屑，而且含Al较多，不成条带状，最主要的沉积构造是由赤铁矿或鲕绿泥石构成的鲕粒。鲕状铁岩含燧石很少，可见于从元古代到上新世的各个不同时代的地层中。

在1970年，这两类矿床矿石的产量，已经达到了全世界铁矿石产量的90%以上。其中，仅苏必利尔湖型铁矿石就约占65%（Gross, 1970, 表3）。那时，鲕状铁岩矿石的产量约占总产量的20%。不过，由于英国产自侏罗纪鲕状铁岩矿床的最后几个铁矿已于1980年先后停产，所占比例现已下降到20%以下。澳大利亚分布广泛的苏必利尔湖型矿床现已渐次投产，正在取代较小型的矿床。苏必利尔湖型矿床矿石的产量，现在可能已经达到了75%以上。它们之所以占据了优势，原因之一，是对高炉冶炼用料的要求有了改变。过去，只能采用 SiO_2 已经大部分被淋滤而造成的自然富集矿石，亦即所谓“直接冶炼矿石”。为了降低高炉冶炼所需要的运费和能源消耗，从1955年起，开始采用球粒状坯料，换成了人工富集的燧石质铁燧岩（Kakela, 1978）。

鉴于含铁建造和鲕状铁岩的化学特性及沉积背景并不相同，下面将分开加以论述。在论述之前，先介绍一下铁在地壳中的分布问题，还是有必要的。

铁是地球上最丰富的金属之一，它的含量仅次于Si和Al，居第三位。因此，它是大部分岩石中的主要组分（表2-1），而且事实上，铁矿石本身就是不同类型的岩石。这些含铁岩石的形成，决定于氧化态的变化：在还原条件下，Fe能活化；在氧化条件下，Fe能沉淀。因此，只要有适当条件，它就会从低氧区向高氧区运移。应该指出的是，表2-1中各种火成岩的总铁含量虽不完全相同， Fe^{3+} 与 Fe^{2+} 的比却大体上一样。沉积岩则与此相