

现代成矿理论及 勘查地球化学汇编

第二集

秦皇岛冶金地质进修学院编

一九八一年十月·北戴河

前 言

建国三十多年来,冶金地质工作在党的正确领导和地质战线广大群众的积极努力下,为冶金工业的发展提供了丰富的矿产资源。其中化探工也取得了显著的成绩,并得到了迅速的发展。尤其近年来,由于提出从实际情况出发,加强有色、稀贵金属普查找矿的方针后,化探方法应用的范围越来越广,经验越来越多,效果越来越显著,方法技术水平亦不断提高。一句话,勘查地球化学方法的应用与发展,已广泛引起各方面的重视,并正在发展成为一个独立的学科,日益展现出它在地质找矿中的重要作用。

为进一步加强对有色金属、稀贵金属和其他矿种的找矿工作,提高冶金地质广大科技人员现代成矿理论水平,扩大勘查地球化学方法的应用领域,提高它的应用效果,加快找矿步伐,为冶金工业的发展,寻找更多的矿产资源,我们将1981年7月~10月冶金部地质局在秦皇岛冶金地质进修学院举办的“地球化学探矿进修班”的授课内容,编辑成《现代成矿理论及勘查地球化学汇编》。内容包括:现代成矿理论、控矿条件、岩矿相平衡,成岩成矿试验、找矿评价及资源预测方法;地球化学理论、热力学原理、络合物化学、构造地球化学、元素地球化学、元素丰度、区域化探,矿区化探、化探分析及国内外勘查地球化学发展现状与展望等。

《汇编》本着“百花齐放,百家争鸣”的方针,尽量保持原文特点和著者原意,但有的主讲人限于工作忙,时间紧,只得由编者整理纳入汇编。

《汇编》为了保证各篇文章的完整性,同时,也为了方便读者,故虽然出现了不同作者重复引用同一资料的情况,也未予删减,请读者使用时注意。

《汇编》本该按相近内容分册,但是,由于部分主讲人受各种因素的限制,不能提前出稿,为了赶时间完成编印工作,只能按来稿先后分册。编辑中的不妥之处,敬请著者与读者鉴谅。

《汇编》是在冶金部地质局领导下,在冶金部物探公司和冶金部桂林地质研究所的协助下编印的。负责和参加编辑工作的主要人员有:刘玺昌、张宗祥、吴昌荣、贾方、张美娣、吉羊、林润忠和冶金地质进修学院地质教研组的全体同志等。图件由阎宗凤同志清绘。

由于编者水平很低、缺乏经验、加之时间仓促,错误在所难免,恳请批评指正。

编 者

一九八一年十一月

目 录

有关地球化学找矿的某些基础理论

武汉地质学院 张本仁 1

七十年代金属化探的主要进展

冶金部北京冶金地质研究所 欧阳宗妍 78

苏联勘查地球化学现状

地科院情报研究所 吴传璧 126

元素周期律及其地球化学意义

北京大学地质系地化教研室 刘本立 168

地质中的若干基础化学问题

北京大学地质系 殷纯嘏 218

卤素找矿地球化学

冶金部地质研究所 初绍华 241

有关地球化学找矿的某些基础理论

武汉地质学院 张本仁

地球化学是研究地球和地壳中元素、分布、分配、集中、分散、共生组合及迁移演化规律的科学。勘查地球化学——化探则是应用元素分布、分配、共生组合及其变化规律指导找矿的应用科学。两者本来是基础理论和实际应用两个有机联系的部分；应该是在地球化学的理论指导下开展化探工作，反过来，化探工作中积累的大量实际资料和存在的许多问题又从另一个方面推动地球化学理论研究的深入发展。然而过去很长时期，由于种种原因地球化学的理论研究和勘查地球化学的找矿实践却是严重脱节的。这在一定程度上使得化探工作缺乏理论指导，还基本处于经验统计的阶段。另一方面由于地球化学过去较少钻研化探特有的理论问题，因此现有的地球化学理论也远远不能满足化探研究的需要。

怎样解决化探发展中存在的这种矛盾呢？从国内外近二十年化探工作成功和失败的正反经验看，应该是一方面重视和加强化探基础理论的研究，另一方面在化探的实践中加强对现代地球化学理论的学习和应用。

事实上，近二十年来勘查地球化学已经有了很大的发展。这不仅表现在化探样品分析技术的重大革新、数据处理和成图已经采用电子计算技术，而且还反映在化探方法的改进和多样化、化探异常解释评价水平的不断提高以及化探应用对象和范围的不断扩大。同时还可看出，化探方法技术的每一发展，常常都是与地球化学理论研究的某一前进相联系着的。

例如，随着元素共生组合理论的发展，随着人们对于元素迁移形式和沉淀条件认识的加深，随着元素地球化学、同位素地球化学和有机地球化学的前进，化探应用的指示元素已从少数成矿及伴生金属元素（Cu、Pb、Zn、Mn、As、Sb、Ni、Co、等），扩大到稀有分散元素（Nb、Ta、TR、W、Sn、Li、Be、Cd、In、Ga、Ge、Rb、Sr、Ba）、造岩元素（K、Na、Ca、Al）、卤素（F、Cl、Br、I）、碳氢化合物、气体物质（Hg、H₂S、SO₂、He、Ar、Rn）以及铅、硫等同位素。

由于元素在地壳中存在形式研究的深入，近年来已使样品的偏提取分析技术在化探工作中发展起来，因为只分析样品中特定形式的金属含量，较之分析金属总量可以大大加强金属的异常。

表生地球化学或景观地球化学所取得的成就，已深刻地影响着次生晕找矿方法的发展，目前土壤地球化学测量已不再是机械刻板的到处都可生搬硬套的一种方法，而是按不同自然地理环境开展不同的土壤地球化学找矿方法。例如，在国际化探会议上就已划分出红壤覆盖区化探、炎热沙漠区化探、热带化探和冰川沉积物覆盖区化探等专题组。此外，元素表生水迁移和电化学迁移理论的探讨，正在为突破在运积物覆盖层中和后成岩层中发现指矿异常开

辟道路。

元素内生迁移规律的研究发展,应用元素分配定律所取得的理论成就,研究成岩成矿物理化学环境的可能性的增大等等,也正在促进原生晕找矿方法的改进、效果的提高和应用范围的扩大。同时也使岩体含矿性地球化学评价正式列入化探工作计划。

在开展化探工作的同时,配合进行测区地球化学研究工作,已经成为一些水平较高的化探工作的经验。因为地球化学研究有助于设计最合理的工作方案,提高对测区地球化学异常形成原因和指示意义的认识,以及能更充分地发挥化探资料和成果在解决找矿和基础地质问题方面的作用。

随着对各类矿床形成地球化学机制研究的扩大,化探方法的应用范围也不断扩大。五十年代,化探还主要应用于寻找热液型有色金属矿床,而现在已扩大到岩浆型矿床、火山岩型矿床、层控矿床、沉积矿床、无磁性铁矿床、稀有元素矿床、非金属矿床、油气矿床等。

近年来,区域化探工作在某些经济发达国家已朝向多目标的地球化学制图方向发展。这不仅使地球化学测量的成果为找矿、农业、畜牧业、环境保护、医药保健等综合目标服务,而且必然的趋势是要求增大地球化学测量在解决基础地质问题方面的作用。从后一点的意义看来,区域化探与区域地球化学的界限也就不那么好划了。

综上所述,要更好地发展化探工作,就须在加强化探基础理论研究的同时,能使更多从事地球化学找矿工作的人学习掌握和运用现代地球化学理论。

本文不可能全面介绍地球化学,而只准备重点围绕矿区化探有关问题,介绍一些必要的基础理论。

一、地壳中化学元素的分布

地球化学已经对地壳(严格说为地壳岩石圈)的平均化学成分有了很好的研究,并且已提出多种类型的地壳中元素的丰度(克拉克值)数据表。元素地壳丰度表向我们提供了元素全球规模的总背景。

然而元素在地壳中的分布是不均匀的、起伏变化的,在地壳的不同区域中元素含量常常是偏离总背景值的。所以在不同区域中元素又各有其区域平均含量或背景值。在这方面,地球化学也逐渐积累了一些资料。

同样,在一个区域中元素含量也是起伏变化的,所以在一个区域内的不同地段元素又各有其局部背景值。然而,就是在一个很小的局部范围内元素含量分布仍然是起伏波动的。所有这些说明元素在自然界的分布是属于随机波动性的,这是客观存在的规律。因此,仅仅采用平均值来反映元素分布的特征是不充分的,不能全面反映出元素分布所能提供的全部地球化学信息,因为,元素在地质体中分布的离散性特征还能提供许多更有意义的地球化学信息。

大量研究已经证明,地壳和地质体元素含量分布服从统计分布规律,具有概率性模型特征。要全面描述元素分布特征,就须采用概率统计方法,确定元素概率分布型式(正态分布、对数正态分布等)以及含量平均值($\bar{X}$)、标准离差(S)和变差系数(V)等统计参数。

这些估计参数使我们有可能以数学方式描述从整个地壳到一个薄薄的地层任何大小的地质体中元素含量分布的特征。所以元素分布的统计参数可随研究对象的规模分类为全球的、区域的和局部的(表1)。

地壳内元素分布的统计学参数

表 1

全 球	区 域	局 部
各类、各族岩石在地壳规模上的特征参数。	特定区域或地球化学省中各类各族岩石的特征参数。	有限面积地段内个别岩体、岩系等的特征参数。
各类、各族岩石中或整个地壳中元素平均含量的估计值(称为相应类型岩石的克拉克值,岩石圈或地壳的克拉克值)。	这些参数用来评价局部参数偏离正常的程度。	在岩石没有遭受内生或外生矿化作用影响(即没有遭受成矿元素浓集影响)的情况下,这些参数用来描述该地段的地球化学背景。
这些参数用来估计区域参数偏离正常的程度。		

(据 A. A. Беус, С. В. Григорян, 1975)

地球化学测量往往是在有限的地区内进行。元素局部分布统计参数主要是依据研究地区内一些特定的地质单元(岩浆岩体、火山岩系、沉积岩和变质岩的一套地层或杂岩体)的数据来估计。如果这些地质体的岩石没有遭受过内生或外生矿化作用的影响,则这些局部元素分布的估计参数就可做为该地区的地球化学背景。各类在空间上相联的地质建造中元素分布的参数决定着这些元素的区域分布参数。如果我们知道了某些地质体的元素局部分布参数和各种类型岩石在一个区域内的所占面积大小,这就能够容易地估计出该区域的分布参数,来反映该区域的地球化学特征。

区域元素分布参数在某些情况下可以接近它们的全球参数,但在另外一些情况下,两者之间的差异可能相当大(表2和3)。所以在地壳范围内有些区域可以表现出一种或多种元素

花岗岩中某些元素的全球、区域和局部分布的参数值

表 2

参数值的 的类型	区域和岩石成分	数学平均值 $\bar{X}$		标准离差S		含量波动的界线(边界值概 率为0.01)
		含量	含量的对数	含量	含量的对数	
		钛Ti(%)				
全 球	地球的地台区 (30个区域的资料)	0.20	—	0.04	—	0.11~0.29 许多区域平均
区 域	乌克兰结晶地块 (据不同杂岩体的60个样品)	0.18	0.886	—	0.283	0.03~0.59
局 部	高森—诺鄂密格罗德侵入 体东部环斑建造普通角 闪石—黑云母花岗岩	0.31	—	0.07	—	0.15~0.47

全 球	锂Li(ppm)					
	各种含量 (根据150个样品)	38	1.504	—	0.255	8~130
区 域	乌克兰结晶地块 (根据不同杂岩体的40个样品)	40	1.528	—	0.294	4~174
	东部后贝加尔区	90	1.740	—	0.444	5~590
局 部	高森-诺鄂密格罗德侵入体 东部 环斑建造, 普通角闪石-黑云 母花岗岩	33	—	13.6	—	1~65
	东部后贝加尔区Khangilai- Shilinski岩体的花岗岩	120	2.147	—	0.165	60~340

(据Бусс и Григорьев, 1975)

的异常分布特征, 这些元素的区域平均含量可以显著地不同于它们在地壳规模相应类型岩石中的平均数据。这时, 就可以称该区域为某种特定的地球化学省。

在地球化学测量过程中, 善于应用元素分布规律和分布参数, 就可获得许多重要地球化学信息。在这方面地球化学家已经摸索出一些具体方法和经验。

例如, 为了便利比较具体地质体元素分布参数与全球或区域分布参数, 已经提出所谓浓集比率 (CR-concentration) 或浓集克拉克值 (CC) 的概念。浓集比率 就是所研究的地质对象 (某类岩石、岩体、杂岩体等) 中某元素平均含量同该元素区域或全球平均值的比值。在实际工作中, 应该采用局部平均含量同所在区域的统计参数进行比较, 得出浓集比率最为合适, 因为在某些情况下, 应用地壳克拉克值只能提供很粗略的关于所研究的地质对象的地球

花岗岩中造岩元素的全球和区域分布参数 (%)

表 3

元 素	全球分布参数值 (地球上65个区域的平均值)			
	算术平均值 $\bar{X}$	标准离差 S	变差系数 V	区域平均值波动的 界线值 (界线值的 概率为0.01)
O	48.7			
Si	34.0±0.2	0.70	0.02	32.4~35.6
Al	7.4±0.1	0.45	0.06	6.35~8.45
Fe	1.85±0.08	0.23	0.12	1.31~2.39
Mg	0.33(-0.507)**	(0.141)	0.22	0.15~0.66
Ca	1.12±0.06	0.24	0.22	0.56~1.68
Na	2.70±0.04	0.40	0.15	1.77~3.63
K	3.60±0.12	0.42	0.12	2.62~4.58
Ti	0.18±0.01	0.05	0.28	0.05~0.30
P	0.06(-1.256)	0.170	0.26	0.02~0.14
H	0.058	0.009	0.16	0.037~0.079

元 素	区域分部参数值 (后贝加尔区, 160个样品平均)			
	算术平均值 $\bar{X}$	标准离差 S	变 差 系 数 V	区域平均值波动的界线值 (界线值的概率为0.01)
O				
Si	33.8 $\pm$ 0.2	1.21	0.04	31.0~36.6
Al	7.8 $\pm$ 0.15	0.95	0.12	5.6~10.0
Fe	1.45(0.104)	(0.234)	0.37	0.36~4.46
Mg	0.38(-0.609)	(0.411)	0.69	0.03~1.78
Ca	1.02(0.056)	(0.303)	0.49	0.17~4.47
Na	2.70 $\pm$ 0.11	0.70	0.26	0.10~4.30
K	3.83 $\pm$ 0.14	0.92	0.24	1.69~5.97
Ti	0.14(-0.928)	(0.305)	0.49	0.02~0.61
P	—	—	—	—
H	—	—	—	—

*确定算术平均值的误差是在5%置信度水平上的,

**括弧中的数值是分布服从对数正态律时参数的对数估计。

(据А.А.Беус和С.В.Григорян, 1975)

化学特征。要知道甚至在相同类型的岩石中,微量元素的含量也是一个区域不同于另一个区域的。所以,相对于全球平均值所确定的浓集比率值($CR = \times \text{局部} / \times \text{全球}$)尽管相同,但在不同区域中它们完全可以具有不同的地球化学含义。例如,假定在苏联乌克兰结晶地块和东部后贝加尔地区(参见表2)某些花岗岩体中锂含量测定为100ppm,这时与全球Li的平均值相比较,得出的CR都等于2.5(100/38),都应属于异常情况。然而,在东部后贝加尔区中生代花岗岩中锂的含量本来就普遍高,区域花岗岩背景值为90ppm,所以,在这里区域浓集比率只稍稍高于1($CR_{\text{区域}} = 100/90 = 1.1$),并且100ppm的锂含量算不了异常值。然而,在乌克兰结晶地块区,根据花岗岩中锂分布的区域估计值(表2)可以看出,等于或大于100ppm的锂含量样品出现的概率应小于0.02(亦即小于100个样品中出现两次的情况),所以这种锂含量就应该做强地球化学异常来看待。从区域浓集比率($CR_{\text{区域}} = 100/40 = 2.5$)也可清楚地反映出这种异常情况。

在元素浓集比率(CR)的基础上,已经提出计算元素组合的垒乘浓集比率和垒加浓集比率的地球化学指标的意见,应用这些综合指标可以评价所研究岩石与其他相似类型岩石之间的地球化学相似性和差别。

伊席夫斯卡娅(1973年)用垒乘浓集比率和垒加浓集比率成功地进一步区分了高森-诺鄂密格罗德侵入体(在乌克兰)东部的地貌相似的花岗岩。在地质填图过程中,这些花岗岩被分为环斑建造球状普通角闪石-黑云母花岗岩和非球状黑云母花岗岩,并且把两类花岗岩都归类为高罗斯顿杂岩体的组成部分。然而,地球化学研究证明,环斑建造的普通角闪石-黑云母球状花岗岩包含着一个交代蚀变花岗岩相,后者在外观上同原来未蚀变花岗岩仅有微小的差别,但从计算出的垒乘浓集比率和垒加浓集比率可以证明两者在微量元素的分布模式

上却是各具特点(表4)。然而,非球状黑云母斑状变晶的花岗岩在微量元素的分布模式方面同高;罗斯顿环斑状花岗岩则有明显的不同,但却肯定与基洛夫格勒-吉伦米杂岩体的较老显微斑状变晶结构的花岗岩类相似(见表4)。

各亚类花岗岩的地球化学指标值

表 4

岩 石	$CR(Zr+Y+Nb+U+Yb+Be)$	$CR(Zr+Y+Nb+U+Y+Be) \times 100$
	$CR(V^{2+}Ni^{2+}Ag^{+})$	$CRZ \cdot (V+Ni+Ag)^*$
高森--诺鄂密格罗德侵入体:		
a) 球状普通角闪石-黑云母花岗岩	10^1	107
b) 交代蚀变的同样花岗岩	10^3	224
c) 黑云母残斑花岗岩(非球状)	10^{-3}	36
基洛夫格勒-吉伦米杂岩体的显微斑状变晶花岗岩	10^{-3}	36

* "2"用来使分母中的三种元素同分子中的六种元素的含量标准化

(据伊席夫斯卡娅, 1973)

伊席夫斯卡娅(1973)还提出比较地质体地球化学特征的所谓微量元素序列法。这种方法: 根据岩石中元素含量的大小将微量元素排列出一个顺序, 然后同全球或区域中该类岩石中微量元素类似顺序进行比较。表5中列出了地壳中花岗岩、中性岩、基性岩和超基性岩的标准序列。

如果通过地球化学测量得出某一岩体的微量元素的经验序列, 并与表5中的标准序列相比较, 就能很容易地发现所研究的岩石同标准岩石在地球化学特征方面的主要差别。高森-诺鄂密格罗德侵入体(见表4)中花岗岩的微量元素经验序列为:

1.	Ba 533	Zr 144	Zn 86	La 37	Pb 35	Y 21	Cu 19	Nb 10	U 5	V 3.9	Ni 3.8
	Sn 2.8	Co 2.7	Mo 2.7	Sc 1.8	Yb 1.8	Be 1.2	Ag 0.04				
2.	Ba 230	Zr 180	Zn 72	La 71	Pb 60	Y 42	Cu 14	Nb 11	U 9	Sn 5.3	Yb 5
	Ni 3.9	V 2.6	Mo 2.5	Be 2.3	Co 1.6	Sc 1.5	Ag 0.03				
3.	Ba 530	Zr 92	Pb 56	La 40	Zn 34	V 18	Cu 10	Ni 6.5	Y 4.5	Nb 3.5	Co 3.0

U	Sn	Mo	Yb	Sc	Be	Ag
3.0	2.8	1.3	1.1	0.8	0.7	0.05
→			→		→	

注：左指箭头表示该元素含量相对花岗岩平均值是增高了；右指箭头表示含量相对降低了；粗体数字表示该含量与花岗岩平均值相符或接近。

从上述序列中可以看出，环斑建造的未蚀变与交代蚀变的花岗岩尽管在绝对含量值上与花岗岩平均值有明显差别，但在顺序上还是相似的（上面1和2）。未蚀变环斑花岗岩（上面1）与平均花岗岩有以下不同（表5）：含量较高的元素为Zn（86对39）和Pb（35对19），其次为Co（2.7对1）；含量较低的元素为稀土元素（La37对55，Y1.8对4）和Be（1.2对3.5）。在交代蚀变的环斑花岗岩（上面2）中，除Zn和Pb含量较高外，U含量也偏高，TR元素和Be的含量则同花岗岩的克拉克值相接近（岩石圈中前寒武纪花岗岩的平均Be含量是3.0ppm）。对于黑云母残斑花岗岩（上面3）说来，微量元素序列中的顺序就有相当大的变化。这种花岗岩同平均花岗岩以及环斑状花岗岩的不同在于它们具有较低的Zr、Be、Y和TR元素的含量，而只有Pb的含量明显偏高。

岩浆岩平均成分中微量元素的标准序列， $n \cdot 10^{-4}\%$ (=PPm) 表5

花 岗 岩	Ba	Rb	Zr	Sr	Ce	La	V	Y	Zn	Li	Nb	Ga	Pb	Th	B	Cr	Cu
	840	210	180	110	92	55	44	40	39	38	21	20	19	17	15	10	10
	Sc	Cs	Ni	Yb	Be	Sn	U	Ta	Ti	W	As	Ge	Mo	Co			Ag
	7	5	4.5	4	3.5	3	3	2.5	2.3	2.2	1.5	1.3	1.3	1			0.04
中 性 岩	Sr	Ba	V	Zr	Rb	Zn	Ce	Cr	Ni	Cu	La	Y	Li	Sc	Nb		
	450	380	150	140	110	75	65	55	50	40	30	29	25	20	20		
	Ga	Pb	B	Co	Th	Yb	As	U	Be	Sn	Cs	Ge					
	17	12	9	9	8.5	2.8	2	2	1.8	1.6	1.5	1.3					
	Ta	W	Mo	Tl	Ag												
	1.2	1.2	1.1	1.0	0.07												
基 性 岩	Sr	Ba	V	Cr	Ni	Zr	Zn	Cu	Rb	Co	Ce	Sc	Y	Nb			
	470	330	250	170	130	110	105	87	50	48	48	30	21	19			
	Ga	Li	La	Pb	B	Th	Yb	As	Mo	Sn	Ge	Cs	U				
	17	15	15	6	5	4	2.1	2	1.5	1.5	1.3	1.1	1				
	W	Ta	Be	Tl	Ag												
	0.7	0.5	0.4	0.2	0.1												
超 基 性 岩	Ni	Cr	Co	Zn	Zr	V	Nb	Sc	Cu	Sr	Li	Ga	Ge	Sr	As	Pb	
	2000	1600	150	50	45	40	16	15	10	10	2	1.5	1.3	1	1	1	
	Rb	Sn	Ba	Mo	Ta	Be	W	(Y, Cs, La, Ce, Yb)				Tl	Th	U			
	0.5	0.5	0.4	0.3	0.2	0.2	0.1					0.X	0.06	<0.01	<0.01		

二、元素在岩石圈中的存在形式

在背景区的岩浆岩中元素主要有四种存在形式：

- (1) 做为独立矿物的构成组分，参加矿物化学计量的结构成分式；
- (2) 做为造岩矿物或副矿物中的类质同象混入物；
- (3) 存在于矿物中的气-液包裹体中；
- (4) 做为矿物颗粒间的毛细溶液和孔隙溶液的成分。

在沉积岩中微量元素主要呈被吸附形式而产生，这主要是由于沉积岩的细分散矿物组分具有吸附能力。

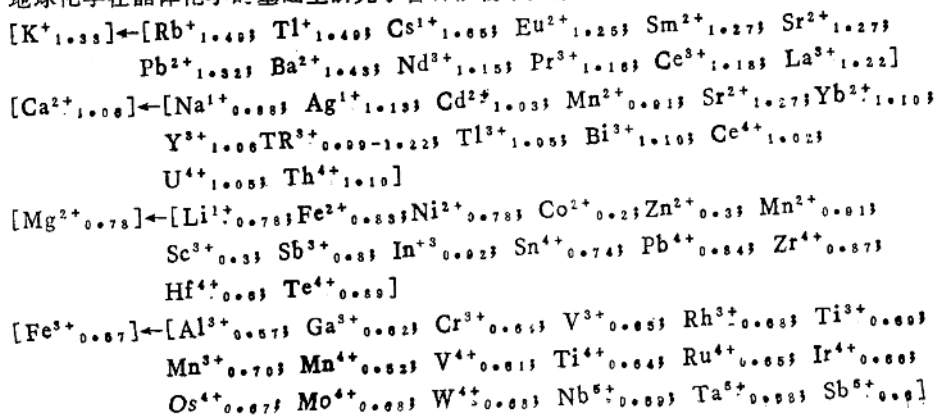
1. 独立矿物形式

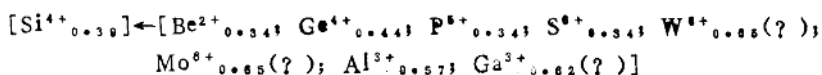
主要造岩元素(O、Si、Al、Fe、K、Na、Ca、Mg等)和某些在地壳中中等丰度的元素(Ti、P、Zr等)在岩石中常呈独立矿物(硅酸盐和副矿物)形式存在。许多微量元素一般则主要呈类质同象混入物形式存在于各种矿物中。但在某些特殊有利的情况下，例如当岩石发生交代蚀变或遭受成矿溶液作用形成原生晕时，许多微量元素就可形成自己的微小矿物颗粒。例如，云英岩化岩石中的微粒锡石(Sn)、毒砂(As)、绿柱石(Be)、萤石(F)等。对许多金属矿床原生晕岩石中元素存在形式的研究也证明，Cu、Pb、Zn、Ni、Mo、As等常常是呈硫化物矿物形式存在；U、Sn等则呈氧化物矿物形式存在(表6)。目前由于电子探针、离子探针等精密仪器的应用，已有可能对极细的矿物包裹体进行鉴定，并且已证明许多原来被认为在某些矿物中呈类质同象混入物存在的微量元素，实际上是呈自己的显微和超显微大小的矿物颗粒被包裹在寄主矿物中。

2. 类质同象混入物形式

许多微量元素(Rb、Sc、Hf、Ra、Re、Ag、Cd、Ga、In、Tl、Ge、Sb、Bi、Se、TR等)一般是呈类质同象混入物形式存在于各种矿物中；另外一些微量元素(Li、Cs、Ba、Sr、Y、V、Nb、Ta、W、Mo、Mn、Zn等)其主要部分也是呈类质同象混入物形式赋存于其他矿物中。

地球化学在晶体化学的基础上研究了各种矿物中元素之间发生类质同象置换的规律：



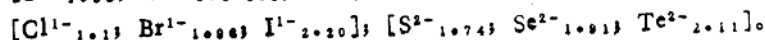


岩石圈中微量和微迹元素形成的主要矿物

表 6

元 素	花 岗 岩 类	中 性 岩	基 性 岩	碱 性 岩	超 基 性 岩
Ti	钛铁矿、榍石	钛铁矿 榍石	钛铁矿 钛磁铁矿	金红石、 榍石 钛的复杂 硅酸盐	—
P	磷灰石、 独居石	磷灰石	磷灰石	—	—
S	Fe、Cu、Pb、Zn等的硫化物				—
B	电气石	—	—	—	—
Zr	锆英石	锆英石	—	锆英石 锆的复 杂硅酸盐	—
Li	锂云母、锂磷 铝石、锂辉石	—	—	—	—
Be	绿柱石、硅铍 石、金绿宝石	—	—	—	—
F	萤石、黄玉	—	—	氟盐 萤石	—
Cr	—	—	铬铁矿	—	铬铁矿
Mn	次生氧化物	次生氧化物	次生氧化物	次生氧化物	次生氧化物
Cu、Zn	—	—	—	—	—
Pb、Ni	硫化物	硫化物	硫化物	硫化物	硫化物
As	毒砂	毒砂	毒砂	—	—
Mo	辉钼矿	—	—	辉钼矿	—
Sn	锡石	—	—	—	—
TR	独居石、褐帘石 磷钇矿、TR钽铌酸盐	—	—	烧绿石 复杂硅酸盐	—
Nb和Ta	细晶石、TR钽铌酸盐	—	—	烧绿石	—
Th	独居石、钍石	—	—	钍石	—
U	铀的氧化物、磷酸盐	—	—	—	—

在许多矿物中具有重大意义的阴离子之间的类质同象关系是：



掌握元素之间发生类质同象置换的关系，非常有助于理解元素在各类岩石和矿物中的分配规律；有助于把握在岩石遭受交代蚀变时微量元素随主要元素带入和迁出的行为。许多研

究已经证明,类质同象规律仍然支配着岩石同成矿溶液发生作用或交代变质时微量元素淋滤或沉淀的行为。例如,当花岗岩类岩石发生钾长石化时,由于钙长石的分解, Ca^{2+} 的淋失,在斜长石中类质同象置换 Ca^{2+} 的 Sr^{2+} 也随之带出,而在钾长石中能类质同象代替 K^{1+} 的 Rb^{1+} ,则随着钾的沉淀而被结合进入钾长石晶格。

在许多岩石中同种微量元素由于能够形成自己的独立矿物和呈类质同象混入物含于各种造岩矿物而具有不同的赋存形式,通过岩石矿物成分定量统计单矿物微量元素含量测定以及对这些数据的平衡计算,就可得出该元素呈不同形式赋存的量在岩石总含量中所占的比例(表7)。

天山Chatkai地区铅的分配平衡

表 7

矿 物	岩石中矿物的含量(%)	Pb在矿物中的含量(ppm)	各矿物Pb含量占岩石中Pb总量的比例(%)
石 英	28.0	未 测 定	—
斜 长 石	29.0	11	18.8
钾 长 石	37.9	34	75.8
黑 云 母	3.7	40	8.9
磁 铁 矿	0.2	11	0.1
锆 英 石	0.004	110	0.02
榍 石	0.003	未 检 出	—

岩石中Pb含量:(1)计算值17.6ppm;(2)测定值17ppm。

从元素分配平衡表,可以看出有些矿物含有岩石中该元素总量中的绝大部分,例如钾长石含有岩石中Pb总量的75.8%,这种矿物则称为该微量元素的携带矿物。另外一些矿物虽

岩石中微量元素的富集矿物和携带矿物

表 8

元 素	矿 物
Li	云母,特别是黑云母(在酸性岩中),普通角闪石(中基性岩)。
Rb	黑云母(中酸性岩中富集矿物);钾长石(花岗岩类中携带矿物);云母(中性岩)。
Be	斜长石(侵入岩中携带矿物);白云母(富集矿物)。
F	云母和角闪石(当无氟的独立矿物时)。
Cr	辉石和磁铁矿(基性和超基性岩中不含铬铁矿时)。
Ni和Co*	镍辉石和橄榄石(超基性和基性岩);黑云母(中、酸性岩)。
Cu*	辉石和角闪石,以及磁铁矿和黑云母(在侵入岩中)。
Zn*	黑云母和角闪石(中、酸性岩),磁铁矿(基性岩)。
Nb和Ta	钛铁矿、锆英石、锡石、榍石(花岗岩类);黑云母是有意义的指示矿物,其他云母意义较小。
Mo	钾长石和斜长石(岩浆岩中携带矿物);最大富集见于磁铁矿、钛铁矿和榍石。
Sn	黑云母(花岗岩类);白云母(白云母花岗岩);电气石。
Ce	黑云母,其次白云母(花岗岩)。
W	黑云母(花岗岩类)。
Pb	正长石(中、酸性岩),最高浓度见于锆英石中(和某些其他付矿物中)。

*黑云母和其他矿物常常含有这些元素的极细粒硫化物包裹体,其在数量上的意义很难估计。

然它们所含该微量元素的量在岩石总量中占有的比例不大,但微量元素在其中浓集程度则很高,如上例中的锆英石。这类矿物则称为该微量元素的富集矿物。

在表8中列出了一些微量元素在岩石中主要的富集矿物和携带矿物。

从上表可以看出,在中性和酸性岩石(花岗岩类)中黑云母是地球化学特征的最好指示矿物,它可指示Li、Ce、Cu、Zn、Nb、Ta、Sn和W的存在和浓集程度。其次,白云母(Be、F、Ta、Sn)、斜长石(Be、Mo)、钾长石(Pb、Rb、Mo)、榍石、钛铁矿和锆英石(Nb、Ta、Mo、Pb和Sn)、磁铁矿(Mo、Pb、Cr)及辉石和角闪石(Cu和Zn)也具有一定指示意义。

在基性和超基性岩石中,Cr、Ni、Co和Cu(除硫化物外)的最好指示矿物是辉石、角闪石,其次为橄榄石。

元素呈类质同象混入物赋存于其他矿物的情况下,只有寄主矿物晶格被破坏或溶解,该微量元素才能发生活动迁移。所以在造岩硅酸盐中呈类质同象形式赋存的微量元素一般说是活动性较小的。

3. 元素的其他赋存形式

一般说来,岩石中呈被吸附形式、矿物中气-液包裹形式、矿物颗粒间毛细溶液和孔隙溶液形式和易溶独立矿物形式的微量元素在岩石遭受其他自然溶液的作用时,最容易发生淋滤或活动转移,所以这几种赋存形式常被称为元素的活动赋存形式。检验这种赋存形式常常采用的方法是,用水或其他基本不溶解硅酸盐的溶剂(如碳酸钠、碳酸铵溶液和稀弱的盐酸溶液等)进行萃取试验。如果微量元素是呈活动赋存形式存在,则它们就可被这些弱试剂大量萃取出来。例如,当用1:50的弱盐酸溶液(加入少量NaCl—每升溶液中加入一克)处理花岗岩类岩石时,岩石中30~50%的Pb和70~90%的铀将转入溶液。

在研究背景区和异常区岩石中微量元素的赋存形式的基础上,近年来勘查地球化学已重视发展偏提取的分析技术,用来提高异常的衬度和规模。

例如,经研究证明,背景区岩石中U主要含在副矿物中,这基本是非活动赋存形式,以2%的苏打溶液(加入 H_2O_2)处理样品,只能萃取出很少的U。然而与矿化有关,迭加在含矿围岩上的U(异常区)则是呈独立矿物(沥青铀矿、铀黑等)形式。这些矿物易溶于加入 H_2O_2 的苏打溶液(浓度%)。

苏联某铀矿区所做的实验发现,采用苏打溶液处理样品进行铀的偏提取分析其中活动形式的铀,所得U的异常下限为2ppm,而依据样品中全铀分析结果计算的异常下限则为16ppm;根据偏提取分析数据得出的U的原生异常在矿上外延了300米,结果异常可达地表。然而,依据全铀分析数据圈出的异常,在矿上仅外延180米,结果异常在地表没有显示(矿体埋深200多米)。这一事实证明采用合理分析方法可以把铀的原生晕向上扩大1.5倍。

在相同的铀矿区中,研究确定在背景区岩石中Pb主要呈类质同象混入物形式赋存于钾长石中,但异常区岩石中,由于矿液迭加而代入的Pb则是呈极细粒的方铅矿形式产出。格里戈良等同样进行了偏提取分析技术的试验,得出了相同的肯定结果。他们用1:50(体积)的盐酸(加入少量NaCl,浓度达1克/升)处理样品,使PbS溶解(因形成易溶的 $Na_2[PbCl_4]$),而不破坏长石晶格,从而测定硫化物形式Pb的含量。同时又用发射光谱分析测定了样品中Pb的总含量。结果发现,硫化物形式Pb的异常下限为10ppm,而Pb总含量的异常下限为100ppm;依据硫化物形式Pb含量圈出的原生异常较之依据Pb总含量圈定的异常在宽度上大3倍,在矿

上延伸距离上则大10倍。

凯麦隆 (Cameron E.M. et al, 1971) 等人对加拿大地盾超基性岩中Ni、Cu、Co、和S的含量进行了偏提取分析技术的测定。他们用抗坏血酸加 H_2O_2 做为提取剂 (只溶解硫化物, 不溶解硅酸盐), 专门测定硫化物形式的Ni、Cu、Co含量。结果证明用这种部分提取分析技术可以得到比全提取分析更好的找矿效果。

三、有关原生晕形成的某些理论

近年来在国内外的化探工作中, 原生晕找矿方法有了很大发展, 受到愈来愈多的重视。在原生晕研究方面, 目前苏联仍是走在前列的。他们对于原生晕形成的理论、原生晕的工作方法、许多矿床原生晕的特征都有很多论述, 并在近年内编写了有关原生晕研究的综合成果。别乌斯和格里戈良1975年发表了《固体矿床地球化学勘查方法》专著, 其中第五章“矿床的原生晕”就是关于苏联原生晕研究方面所取得的成果与经验的系统总结。这部分内容已经中国地质科学院情报所编译于《化探资料选编》第(二)期中, 可以做为国内同志的参考。因此这里尽量不重复其中的内容, 而只就有关原生晕形成的地球化学理论做些介绍。

原生晕按其成因类型可分为两大类: 同生晕和后生晕。同生晕是岩浆矿床所特有 (外生沉积矿床也形成同生晕), 而后生晕则见于伟晶岩矿床和各种热液矿床。

目前, 对岩浆矿床原生晕的研究尚处于初级阶段, 对其特征和形成机制还了解的不多。但从少量报导中, 可知这类同生原生晕一般不大发育, 规模超过矿体不大, 在其中成矿与伴生元素的分配具有与后生原生晕不同的特征。例如, 苏联贝辰加地区基性和超基性岩中岩浆熔离型铜-镍矿床的原生晕 (图1), 就具有如下特征: 在矿体周围的岩石中Ni、Co、Cu和Ti含量随着由远向矿体接近, 由开始背景值水平逐渐平稳增大。

各类热液矿床原生晕是目前研究最多的一种后生异常。

在热液矿床原生晕的各种特征中, 最具有理论与实际意义的应为原生晕的分带结构。从理论方面看, 所有关于原生晕形成机制的学说都必须能完满地阐明原生晕的分带规律; 从实践方面看, 所有应用原生晕定性和定量判断矿体埋深、矿床侵蚀面深度、矿

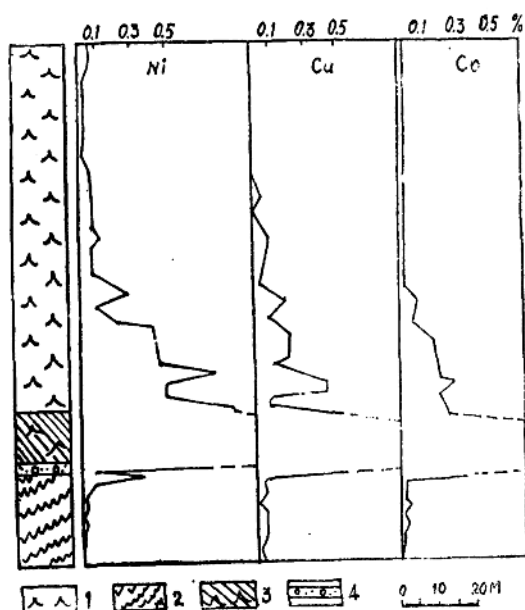


图1 苏联贝辰加地区岩浆熔离型铜-镍矿床围岩中Ni、Cu和Co含量的曲线 (据Т.Менополюн (1961))

1—蛇纹岩和蛇纹石化橄榄岩; 2—千枚岩和凝灰岩;
3—浸染状矿石; 4—角砾状富矿石。

床成分类型等找矿评价方法，无一不是以原生晕的分带规律为基础。所以研究原生晕也必然集中在原生晕分带规律这个关键问题上。

关于各类热液矿床原生晕的分带特征，国内国外已经积累了大量资料，尤其是苏联已经用专门设计的方法(分带指数)研究和排列了大量矿床原生晕中元素沿轴向和横向分带的序列(表9和表10)，并且在此基础上综合出成分不同和形成条件各异的许多矿床(47个)所共有的统一轴向元素分带序列：

Ba—(Sb·As·Hg*—Cd—Ag—Pb—Zn—Au
(93)*(100)(87)(100) (80)(84)(87)(84)
—Cu—Bi—Ni—Co—Mo—U—Sn—Be—W
(86)(72)(60)(55)(48)(100)(66)(60)(72)

依据我国热液矿床原生晕资料统计出的元素分带序列也同这样典型序列十分接近。

原生晕的横向分带 (据Беус和Григорян, 1975) 表10

矿床	元素序列
砂卡岩中的铅锌矿床	Ba,Zn,Pb,As,Ag,Cu,Sb
脉型铅锌矿床	Pb,Ba,Zn,Ag,Cu,As,Co
砂卡岩白钨矿矿床	W,Mo,Cu,Ba,Zn,Pb
石英金矿床	Au,As,Bi,Ag,Pb,Sb,Cu,Be,Mo,Co,Zn
斑岩铜矿床	Au,Cu,Mo,Ag,As,Sb
铜钼矿床	Cu,Bi,Pb,Ag,As,Ba,Zn,Co
铀矿床	U,Mo,Pb,Cu,Zn,Ag,Hg,As,Ba,Cu Pb,Zn,Ni,Ag,Co
汞矿床	Hg,As,Ba,Cu,Pb,Zn,Ni,Ag,Co
铜钼矿床	Cu,Mo,Zn,Pb,Co,Ni,Sn,Be,W,Bi, As,Ba,Ag
硫化物锡石矿床	Sn,Ag,Zn,Pb,Cu,Mo
层状铅锌矿床	Ag,Pb,Cu,As,Ba,Co,Zn,Ni

从表9所列实际资料看到，分带序列并不绝对相同，其中一些元素会有一定的偏离。因此，对每种元素处于序列相应位置上的概率进行了计算。由于一些元素在各矿床分带序列中位置发生变动，故其概率降低。但这类位置变动一般并不大(多数挪一个，充其量挪两个位置)。

对比表9中的资料，还可看出在不同的矿床中Cu、As和Sn在分带序列内都分别可以占据两个可能位置中的一个位置上，所以还可以把统一的分带序列改写为下列形式：

(Sb, As₁, Hg)—Cu₁—Cd—Ag—Pb—Zn—Sn₁—Au—Cu₂—Bi—Ni—Co—Mo—U—Sn₂—As₂—Be—W。

由于据以建立这种轴向分带的多数矿床中存在着矿化呈脉状穿切或迭加现象，对于这种分带序列是多阶段矿化，还是一次统一矿化的产物，人们还持不同认识。有些人(例如，

* 括号内的数字表示每种元素处于序列相应位置上的概率(%)。
* 在分带序列中相互关系不能明确确定的元素被放在一个括号内。