

次生铁锰氧化物在化探中的意义

次生风化环境对化探工作具有重大意义。原生矿物风化时解离出的成矿金属,在水圈中扩散或沿河流通道机械搬运或由土壤剖面渗出的水携带而从原地迁移开。被解离出的金属的运移距离取决于诸因素中的反应的化学动力和金属与河流沉积物及土壤间的相互作用。系统地采集河流沉积物和土壤样品对广泛应用的化探来说,是一种合乎逻辑的采样方法。

近年来,沉积物和土壤中的铁锰氧化物在次生风化环境中清除重金属的能力引起了注意。过去都把次生铁锰氧化物的清除性视为化探中的一种消极特性,因为氧化物有使背景环境中的金属富集的特性,因而导致产生与矿化无关的金属异常。而本文却强调次生氧化物在化探中的重要性,利用次生氧化物在土壤和河流沉积物中的普遍存在及其从风化带中清除成矿金属的能力,使其成为找矿地球化学中的有利因素。此外,本文还将涉及到氧化物清除金属的机理、提取和鉴定这些氧化物及其伴生金属的适当的分析方法的有效性和铁锰氧化物清除Ag、Co的程度。

土壤和沉积物中铁锰氧化物的赋存

在正常的空气条件下,土壤和沉积物中的铁和锰一般均以各种氧化物和含水的氧化

物形式存在。大多数关于次生环境铁锰氧化物的有价值的资料都仅涉及到土壤;然而在河床环境中,由于缺乏强烈的干燥和脱水作用,有助于使铁锰氧化物更多地成为氢氧化物,因此,就比在土壤中的形式更加活动,理解了这点,就能将有关土壤的资料应用于河流沉积物。永久浸水条件下的沉积物与还原条件下的沉积物中的次生氧化物的可迁移性有差异,与其伴生的金属呈可溶形式存在。

土壤和沉积物中的铁氧化物,可根据它们对化学提取的灵敏性来区别。酸性草酸铵提取非晶质铁氧化物及某些有机螯合的铁,连二亚硫酸钠不同程度地提取非晶质和晶质铁氧化物。根据化学上的可提取性来区分的方法仅是相对而言,因为从非晶质铁氧化物至隐晶质至晶质铁氧化物的转变根本没有清楚的界限。非晶质铁氧化物在化学上比晶质铁氧化物活跃。

普通土壤中所含的铁氧化物要多于锰氧化物,但后者却显示出更大的化学活动性和更复杂的矿物组分。锰氧化物的化学活动性与锰的某些特性有关:(1)锰能以几种氧化状态存在;(2)它以不同的价态形成非化学数量的氧化物;(3)其高价氧化物以几种晶质或假晶质形式存在;(4)锰氧化

经过充分研究了。它能够解决或部分解决一个地区的区域地质或矿区地质各个方面的问题,例如,寻找盲矿,研究风化淋滤露头或土壤,以及了解矿石沉淀环境,从而确定矿床的成因。据作者所知,所提到的各种可能的用途,有些还未经野外实践考验,有的虽受过这种考验但不是在最佳条件下进行这种考验。显然,先决条件是要有可用的包体的存在。所以这些方法用在多数细粒矿石(例如怀特派因的矿石)和许多变质的矿

石,不是困难就是不可能的,但是还有许多其它地区可以用这种方法,但没有用。和其它勘探手段一样,一次偶然的成功,就可证明这种方法是正确的。但必须记住,有很多矿是在错误的思想,甚至在错误的数据的指导下找到的,所以责任自负。

译自《Economic Geology》,

1977, Vol. 72, No. 3, pp. 503~520

作者: E. 络德

(贝庚译, 俞铁阶校)

物与铁氧化物形成共沉淀物和固溶体。文献记载的大约仅有6种铁氧化物,而氧化的锰矿物却有33~36种。泰勒等人曾用X-射线衍射法鉴定了从澳大利亚、百慕大、欧洲和中东的一些国家采集的土壤样品中分离和提纯的锰结核、固结沉淀物和斑点。鉴定出的特殊锰氧化物矿物有硬锰矿、钠水锰矿、碱硬锰矿、钡镁锰矿和软锰矿。伯恩斯(1976)列出了12种锰氧化物矿物的化学式,其中6种是从土壤中分离出来的。

铁和锰的氧化物表现出一种形成共沉淀物或混合氧化物的明显趋势。庞南佩马等人(1969)把这种组合归因于:(1)铁和锰高价氧化物的某些化学性质相似,包括可逆的氧化-还原作用、不溶性及决定电荷的pH的存在等;(2) M^{2+} (0.80Å)和 Mn^{3+} (0.66Å)的离子半径分别与 Fe^{2+} (0.76Å)和 Fe^{3+} (0.64Å)的离子半径很接近;(3)晶体一晶格感生价变换。

铁和锰氧化物的清除性质

分析化学工作者早已知道锰氧化物可以藉共沉淀使溶液中的离子预先富集。许多测定金属离子痕量的分析方法都是利用这些氧化物的清除特性。文献中曾论述过在化学分析中有11种金属离子可用锰氧化物作为清除剂,即Fe、Zn、Sb、Sn、Mo、As、Pa、Pb、Ce、Ga、Bi。

锰和锰氧化物在自然界中作为清除剂所起的作用,只是近年来才被重视。詹内(1968)提出铁锰氧化物所起的作用是使土壤和河流沉积物内的重金属“下沉”。含水的铁锰氧化物在粘土、土壤和沉积物中几乎到处都有,它们在其它矿物表面上形成薄膜,在簇群内呈细的分散颗粒及胶状集合体。这种赋存模式使这些氧化物对其它矿物种类施加化学影响,这种影响与它们的富集程度极不相称。铁锰氧化物的清除能力的一个最清楚的证明是,在大洋底和淡水中的铁锰结核内及锰氧化物的陆基沉积内,相对其它共存的矿物组份而言,许多重金属含量较高。

利用含锰、铁氧化物的堆积物的样品进行化探工作时,要注意由这些氧化物的清除性质引起的可能干扰。坎内(1966)曾告诫,在有铁锰堆积物的地区,按照惯例计算并采用一个不变的异常下限值会产生许多与矿床无关的异常;而矿化地区的河流沉积物与非矿化地区的河流沉积物相比,其重金属与Mn的比值一般要高得多。在近年来的河流沉积物地球化学调查中,卡彭特等人(1975)用盐酸胍溶解铁锰氧化物膜,利用其Zn/Mn和Cu/Mn比值来提高在河流下游发现矿化的可能性比利用-80网目冲积物的效果要好。惠特尼(1975)运用Mn与痕量金属的比值来确定矿致金属富集异常。这种比值一般比区域背景值低一、二个数量级。霍斯内尔等人(1969)在铁、锰及伴生金属的水圈扩散受水介质的Eh和pH控制的地方,辨认出各种金属的假异常和视异常;他们认为,在这样的条件下,异常下限值必须随着水系沉积物内锰、铁的浓度的增加而逐渐增加。

利用锰和铁的次生氧化物作为化探的一种采样方法时,在资料解释工作中应该运用金属与Mn、金属与Fe、金属与Mn+Fe的比值,以便使河流沉积物和土壤内清除剂的数量变化的影响减到最小。

铁和锰氧化物清除作用的机理

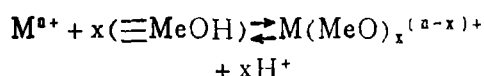
次生含水的铁锰氧化物对重金属的清除能力,是这些氧化物的物理化学行为所产生的固-液界面现象的一个证明。由于铁锰氧化物具有在土壤和沉积物内的矿物表面形成薄膜和细的分散颗粒的倾向,因此,它们的化学活动性就掩蔽了主要矿物的化学活动性。次生氧化物对重金属的清除可以凭藉下列任何一种或几种方式发生:(1)共沉淀;(2)吸附作用;(3)形成表面络合物;(4)离子交换;(5)晶格渗透。

在一定的条件下,铁、锰氧化物与其它金属一起从溶液中沉淀出的地方可以发生共沉淀,例如在地下含金属的液体进入氧化环

境的情况下。(2)、(3)、(4)、(5)条方式仅是为了方便而分别列出,鉴于一种方式与其它方式之间是相互联系和相互作用的,应该将它们放在一起考虑。

每一克锰氧化物可以具有几百平方米的表面积,其阳离子交换能力大于某些粘土矿物。外表面和内表面均有“张开构造”和因晶体的不完善性而造成的位置的易于交换的特性,使这些氧化物成为外来金属离子的有效清除剂。在pH不变的平衡条件下,实验室内测定的锰氧化物对金属离子的吸附作用常常可以用朗莫尔方式或法兰列什吸附式表述。部分吸附是由于通过静电吸引或形成表面络合物而进行的离子交换所致,而吸附的很大部分应根据存在一种与交换特性无关的有效吸附电位来解释。

洛加纳塞和布劳(1973)将含水的氧化物吸附金属离子的一般方式描述为氧化物表面的结合H离子与金属离子的交换,表示如下:



其中, M为被吸附的金属离子,(三MeOH)和(三MeO)为氧化物地表位置。这个模式具有相当的吸引力,因为它可以解释许多研究者观察到的 pH 值与含水的锰氧化物对金属离子的吸附作用及吸附后H离子的释放之间的依赖关系。

含水的锰氧化物对金属离子的吸附作用并不限于与表面结合离子的交换。安德森等人(1973)发现 Ag 吸附的最大量似乎随结晶不好的锰氧化物结构内的 Na 和 K 含量变化而变化。锰氧化物对 Ag 的吸附可认为是与 Mn、K、Na 的表面交换及 Mn、K、Na 的结构交换。麦肯齐(1970)研究了几种合成的锰氧化物对溶液中 Co、Cu 和 Ni 的吸附作用,他发现,最初这三种离子被易于交换的 Mn^{2+} 、 K^+ 和 H^+ 代替而迅速吸附,继之为一个缓慢的吸附时期。这种反应的缓慢阶段是由晶格内的离子交换而造成的,可称为“扩散交换”或“晶格渗透”。洛加纳塞和

布劳(1973)研究过一种合成的含水锰氧化物对 Co、Zn、Ca、Na 的吸附作用。当吸附 Co 和 Zn 时,锰被释放至溶液相;但吸附 Ca 和 Na 时则与此不同。多次回归式和多种位置等温吸附式表明, Ca 只与表面结合 H 一种位置互换。Zn 不仅与结合 H 互换,也与结构 Mn^{2+} 互换。Co 不但与两种位置互换,还与结构 Mn^{3+} 第三种位置互换。 Mn^{2+} 和 Mn^{3+} 都位于氧化物不规则层内。

水介质内的铁锰氧化物的胶态性极其复杂;从使用的观点来看,含水的铁锰氧化物可以看成是晶格间距可变化的含水固体电解质,其中,不同的离子,阳离子和阴离子的比例,在固体电中性的限度内是可变的。在自然条件下,有机质是另一个复杂的因素。有机质产生一种周期性的还原环境,将铁锰氧化物保持在一种含水微晶质状态;在长期的还原条件下,这些氧化物更易溶解;可以螯合金属离子,因此增加它们的游动性和扩散性。对次生氧化物清除金属离子的研究,需要了解那些影响铁锰氧化物形成和其活动性的因素和掌握最有效的分析和解释方法。

在次生风化带中,从作为清除金属离子的一种有效方法来看,锰氧化物相对铁氧化物更重要。蔡尔兹(1975)指出,从新西兰的一些土壤中分离出来的铁锰结核内,Co 富集在富锰相而不是富铁相内。对锰氧化物和铁氧化物清除能力的相对重要性起决定作用的因素是:(1)存在的 pH—Eh 条件;(2)在某一种金属离子导入时形成的氧化物的活动性和结晶程度;(3)氧化物的相对丰度;(4)氧化物沉积后的化学变化;(5)与氧化物竞争的螯合和混合剂——有机物的存在,与有机物有关的 pH—Eh 等。有些文章着重强调锰氧化物(作为一组)是比铁氧化物更好的对重金属的清除剂。

土壤和沉积物中铁锰氧化物的测定方法

过去曾几次试图研究一种新的化学方法,可以有选择地溶解一组氧化物而不严重地侵袭另一组,以便将这两组氧化物分开。

有几个人曾应用了各种连二亚硫酸钠试剂来提取土壤和粘土中的游离的锰氧化物（最初打算溶解游离的铁氧化物），但是，当从土壤和沉积物中提取与次生氧化物伴生的金属时，这些方法均未得到明确的结果，因为所提取的由铁氧化物吸附的金属可能实际上是由锰氧化物溶解而产生的，反之也是一样。

因此，需要一种有选择地溶解土壤和沉积物中的锰氧化物而最少侵害共生的铁氧化物的更为有效且快速的方法。根据土壤和沉积物中可溶解和可交换的重金属仅占总量的一个小部分这一事实，本文作者提出一种连续选择提取法，重点放在次生铁锰氧化物保留的金属部分。简言之，这种方法就是顺次用下列化学试剂提取一种土壤或沉积物样品，将金属分成不同的部分：

(1) 第一部分，与锰氧化物有关的：用含0.1M盐酸胍的0.01M HNO₃室温下溶解30分钟；

(2) 第二部分，与“非晶质”的铁氧化物有关的：用含0.25M盐酸胍的0.25M盐酸，70℃时溶解30分钟；

(3) 第三部分，与“晶质”的铁氧化物有关的：用连二亚硫酸钠溶解，50℃30分钟提取；

(4) 第四部分，与硫化物矿物有关的：用KClO₃ + HCl - 4N HNO₃煮沸20分钟溶解；

(5) 第五部分，与硅酸盐基质有关的：用HF-HNO₃煮解溶解。在顺次提取中，每一个接续的化学处理都比前一个更为猛烈。这样就有可能以不断增加力量来测定与不同矿物相伴生的金属有关的部分。

为了说明上述分部方法的应用，对已知铜矿区的30个土壤剖面 and 氧化物薄膜的样品都做了铜的分离。图1列出了分析结果，图中标绘了用HF和HNO₃煮解分离样品而测定的每个样品的5部分铜之和与铜总量的关系。在两个变量之间取得了极有意义的线性相关系数为0.99的一致。对这组样品而言，Cu主要与铜矿床外的采样点内的次生氧化

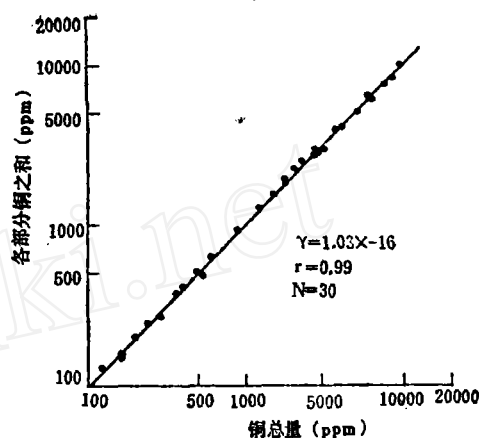


图1 将分离样品测定的5个部分的铜之和
(①锰氧化物；②“非晶质的”铁氧化物；
③“晶质的”铁氧化物；④硫化矿物；⑤
酸盐基质)对铜总量的线性回归

物伴生，但样品中的Cu与矿床有密切关系，大部分铜见于硫化矿物内。当锰氧化物含量低时，释放出的铜有在铁氧化物内富集的趋势。

依照上述分部方法，通常数量较少的可溶解的Cu和可交换的Cu包含在与锰氧化物有关的第一提取部分中。有机螯合的铜（若存在的话）在与“非晶质的”铁氧化物和“晶质的”铁氧化物有关的提取部分中水解和溶解。当有机螯合的Cu以相当的数量存在的情况下，在提取锰氧化物之后，还需要增加一个步骤，即用焦磷酸钾溶液提取有机铜。

掌握了由上述分部方法得到的某一金属的分布情况，可以提供对地球化学找矿过程的两个阶段有价值的情报：(1)在圈定异常阶段，相应某一特定的问题和地区，选择适当的采样手段和萃取方法；(2)在异常评价阶段，帮助评价金属异常的意义。

在圈定异常阶段，通常都想要找到能够提供由矿化产生的金属值和由其它来源产生的金属值之间最大衬度的资料。上述的分部方法可以识别不同来源的金属的特定位置。一旦这种资料可以利用，就能采用一种简易可行的萃取方法在一种样品类型内建立最佳的衬度。在异常评价阶段，这种分部方法可

应用于临界样品,能够供给必要的资料以便重建至少是一个异常的部分发育历史。这种发育史最终会有助于评价异常的意义。例如,在几种异常中,预选时应该重视属于次生氧化物的金属所引起的那些异常。区别硫化物和氧化物金属可以提供一个评价矿化源在时间或空间上的距离的标准。

把用选择性萃取特定矿物种类中的金属的手段作为一种提高和鉴定异常程度的方法是极有前途的,今后的研究应致力于此。

※ ※ ※

次生铁锰氧化物以薄膜、斑点、结核或胶状分散颗粒等各种形式遍及于河流沉积物和土壤中,是许多风化过程中释放出来的重金属的强烈清除剂。清除作用是与这些氧化物的矿物结构和物理化学现象有关的固-液界面现象的证明。可以采用部分选择性提取的化学方法把次生氧化物及其伴生的金属

分为不同的矿物相和化学形式。了解风化产物中金属的分布情况对化探工作是有价值的,可以对采样手段和萃取方法提供恰当的选择,帮助评价分析资料的意义。

在化探工作中,用次生氧化物作为采样手段,必须注意那些与矿化无关的、由数量不同的铁锰氧化物的清除反应引起的“假”或“视”金属异常。在此种情况下,在分析和解释试验资料时,应当考虑金属/Mn、金属/Fe或金属/Mn+Fe的比值或随样品中铁锰氧化物的浓度增加而增加的异常下限值。对次生铁锰氧化物及其与重金属地球化学关系的研究,为发现风化带内的金属异常提出一个更有希望的途径,应进一步加强研究。

黎青摘译自:《Economic Geology》,
vol.71, No.8, 1976, pp.
1560~1568

作者:T.T.乔和P.K.西奥博尔德
靳德荣校

一九七七年第3~5期勘误表

期	页	栏	行	误	正
3	9	编号 I	地理位置	宽山	霍山
		编号 43	时 代	$J_{2-3}-K_1$	$J_{2-3}-K_1$
		编号 45	时 代	J_2-K_1	J_2-K_1
		编号 46	时 代	J_2-K_2	J_1-K_2
		编号 60	时 代	J_{2-3}	J_{2-3}
		编号 61	时 代	J_{2-3}	J_{2-3}
	12	序号 6	火山岩盆地	蒙阴	蒙阴
	40		倒 13	$N_0 = N_t \cdot e^{-\lambda t}$	$N_0 = N_t \cdot e^{\lambda t}$
			倒 12	积分上式	上式取对数
			倒 8	e 为...基数	e 为...底
	50	右	4	$\sin(\beta - \alpha_1)$	$M \sin(\beta - \alpha_1)$
			6	$120^\circ / \angle 70^\circ$	$210^\circ / \angle 70^\circ$
	51	图 5 上	2~3 点间	351	251
	89		倒 23	无液氧压计	无液气压计
5	6	表 5	石陨石 N_1	18.7	1.87
	7		3	$O+O+M \rightarrow O_2+H$	$O+O+M \rightarrow O_2+M$
	8	表 8		35~亿 17 年期间	35~17 亿年期间
	9		13	“到了太古代和元古代之间,” 后加一句	“又一次强烈的地壳运动(如我国的燕山运动)使古陆核扩大为几个较大的古陆块,到了早元古代末期”,再一次...
	10	表 10		45~17 亿年期间	35~17 亿年期间
		表 10	Si/Fe	(1) 2.7~4.8	2.7~5.2
				(2) * 2.7~2.7	2.7~2.6
		表 11	酸碱度	57.~7.06	5.7~7.06
			Si/Fe	2.7~48	2.7~5.2