

到的胶体金的各种形态正是金的胶粒发育不同阶段被晶体介质固结后所留下的记录。

金的胶粒是由多个金原子 $[Au]_n$ 组成胶核,胶核表面吸附一层 $Au(OH)_4$ ,使金胶粒带负电(图4)。金是典型的憎液溶胶,因此如无亲液溶胶的保护很不稳定。金胶粒的这些性质制约着胶体分散金在地质作用中的行为。

从固相中直接晶出的胶体分散金形成原因是含金固溶体的分解。在高温下进入黄铁矿、毒砂等晶格中的金是属于异常混晶,容易分解出来,沿着矿物的晶隙解理等部位聚集成胶体颗粒。由于结晶净化作用,这些微细的金粒常常被排斥到矿物的边缘。

矿石中胶体分散金的普遍存在,在认识上提高了金的胶体溶液在成矿作用中的地位。固然目前强调络合物在金的迁移过程中的作用,但在其分解时要经历胶体溶液这一阶段。金的胶粒如遇到亲液的 $SiO_2$ 胶体或有机质大分子溶液,颗粒较大的金胶粒将被小粒的亲液胶粒所包围,而颗粒较小的金胶粒又包围了大颗粒亲液胶粒,从而使金溶胶得到保护。受到保护的金溶胶在350℃时也不会分解,显然它作为金的可能的搬运形式应得到重视,况且金与偏胶体石英共生是人所共知的事实。

在表生条件下矿石中胶体金可能发生如下两种变化:

1) 随着载体矿物的分解,金胶粒转入溶液形成液溶胶。在溶胶流动过程中由于金胶粒带负电,常被粘土矿物、含水氧化铁、腐植质以至细菌所吸附。若遇电介质或环境pH值改变,降低了胶团的电动电位使之发生聚沉;或者遇到带正电的 $Fe(OH)_3$ 溶胶,两者电性中和而凝聚,因此在褐铁矿中常见到较粗的金粒。

2) 在氧化带,环境的氧化还原电位升高。由金原子变成三价金离子的标准氧化还原电位 $E^0$ 为1.15伏,变成一价金而成为络阴离子中心阳离子的 $E^0$ 为1.00伏,因此,当环境中存在有氯、三价及四价锰或其他 $E^0 > 1.00$ 伏而处于氧化态的物质存在时,矿石中的金将被地表水所萃取。由于胶体金粒度细小,比表面大,溶解度可能更大。有一个矿区含胶体金的矿石用蒸馏水能浸出少量金,这部分金就是在自然条件下被溶解而存留在裂隙、孔隙溶液中的金。在这种情况下,金又由胶体分散转化成离子分散。含金溶液淋滤渗透,为形成金的次生富集创造条件。原有的金矿物在 $Eh$ 较低的情况下,由于含金溶液的浸润,逐渐次生加大,从这种意义上说,在金矿床的氧化带和砂矿床中见到粗大的金粒以至金块,要归功于胶体分散金。

#### 主要参考文献

- [1] Ф. В. 邱赫洛夫, 胶体矿物学原理, 科学出版社, 1965
- [2] 张振儒等, 次显微金的电子显微镜、电子探针、扫描电镜的研究, 中南矿冶学院科技情报, 1981
- [3] 中南冶勘研究所物相组, 矿石中金的赋存状态的分析试验, 湖北冶金地质, 1982, 2
- [4] В. И. Войцеховский, К вопросу о формах нахождения «освободившегося» золота в арсенопирите и пирите, Цветная металлургия, 1975, 3

## 利用共生矿物对中微量元素 作为地质温度计

孙宝田

### 前言

估计某种地质作用中矿物、岩石的形成温度,是地质工作者所关心的问题之一。本文着重介绍利用微量元素在共生矿物对中的分配估计地质温度的方法。

### 基本原理

在一定的温度、压力条件下,一种溶质在达到平衡的各相之间的分配是不平衡的。往往是在某一相中含量高些,而在另一相中含量低些,但是,它在两相中含量的比值却是个常数,这个常数就是

所谓的“分配系数”。显然，分配系数是所研究体系的温度、压力和组分浓度的函数。在某种特定的条件下，它可以近似地看成仅是温度的函数。因此，可以通过计算分配系数来估计某一体系达到平衡时的温度。

为简单起见，首先从理想溶液讨论起。

对于溶质  $i$  而言，当它溶于互不混溶的  $\alpha$  相及  $\beta$  相时，这个体系在任一温度、压力下达到平衡， $i$  在  $\alpha$  相、 $\beta$  相中的化学位相等，即应满足如下关系式：

$$\mu_i^{\alpha} = \mu_i^{\beta} \quad (1)$$

式中  $\mu_i^{\alpha}$ 、 $\mu_i^{\beta}$  分别表示溶质  $i$  在  $\alpha$ 、 $\beta$  相中的化学位。

若以  $\mu_i^{\alpha^*}$ 、 $\mu_i^{\beta^*}$  分别表示标准状态下（体系处于 1 个大气压、温度为 298.15 K） $i$  在  $\alpha$  相、 $\beta$  相中的标准化学位，用  $x_i^{\alpha}$ 、 $x_i^{\beta}$  分别表示  $i$  在  $\alpha$  相、 $\beta$  相中的克分子分数，公式（1）等价于下面形式：

$$\mu_i^{\alpha^*} + RT \ln x_i^{\alpha} = \mu_i^{\beta^*} + RT \ln x_i^{\beta} \quad (2)$$

$$\left( \frac{\partial \ln K_D}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{R} \left[ \frac{\partial (\mu_i^{\beta^*} - \mu_i^{\alpha^*})}{\partial T} \right] = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (5)$$

（5）式中  $\Delta H$  为  $i$  在  $\alpha$  相、 $\beta$  相中偏克分子热焓之差值<sup>[1]</sup>。在温度变化范围不很大时，可以把  $\Delta H$  近似地看成是独立于温度压力的常数。

将（5）式积分后得到：

$$\ln K_D = -\frac{\Delta H}{RT} + B \quad (6)$$

式中  $B$  是积分常数。（6）式和（4）式一样，都表示在恒压下，分配系数仅是温度  $T$  的函数。换言之，在恒压下的某一温度， $K_D$  是个常数，对于不同的温度则有不同的  $K_D$  相对应。

从（6）式可以看出， $\ln K_D$  与  $1/T$  呈线性关系。若以  $\ln K_D$  为纵坐标， $1/T$  为横坐标，则（6）

式表示以  $-\frac{\Delta H}{R}$  为斜率， $B$  为在  $\ln K_D$  轴上截距的一条直线。鉴于  $\Delta H$  的数值有时难以直接测定，或缺乏现成的数据可用时，则可用实验方法确定

（6）式。通过实验可以确定不同温度下  $i$  在  $\alpha$  相、 $\beta$  相中的浓度，计算出分配系数  $K_D$ ，将不同温度下得到的  $K_D$  数值标在  $\ln K_D - 1/T$  坐标图上，

将（2）式变形后得到：

$$\frac{x_i^{\alpha}}{x_i^{\beta}} = \exp \left( \frac{\mu_i^{\beta^*} - \mu_i^{\alpha^*}}{RT} \right) = K_D \quad (3)$$

式中  $R$  是气体常数（ $R=1.987$  卡/度·克分子）， $T$  是绝对温度。平衡状态下， $i$  在  $\alpha$  相、 $\beta$  相中

的克分子分数之比值  $\frac{x_i^{\alpha}}{x_i^{\beta}}$  就是分配系数，通常用  $K_D$  表示。由于在标准状态下， $\mu_i^{\alpha^*}$ 、 $\mu_i^{\beta^*}$  都是常数，故  $\mu_i^{\beta^*} - \mu_i^{\alpha^*}$  也是个常数。不难看出，在一定温度下  $\exp \left( \frac{\mu_i^{\beta^*} - \mu_i^{\alpha^*}}{RT} \right)$  表示一个常数。说得详

细些，（3）式表明，在恒温恒压下，溶质  $i$  在达到平衡的  $\alpha$  相、 $\beta$  相间浓度比值为一常数。

（3）式就是所谓“能斯特方程式”。由（3）式可以得到：

$$\ln K_D = \frac{\mu_i^{\beta^*} - \mu_i^{\alpha^*}}{RT} \quad (4)$$

假设压力不变，将（4）式对温度取偏微商

可得：

利用最小二乘法则可确定  $\ln K_D$  与  $1/T$  之间的回归直线，得到斜率  $-\frac{\Delta H}{R}$  及截距  $B$  的数值，把（6）

式确定下来。利用（6）就可以在所实验的温度间隔内，通过计算分配系数来确定系统平衡时的温度。上面的讨论就给利用微量元素在共生矿物对间的分配作为地质温度计提供了理论依据。

由于微量元素在共存的矿物对中含量很低，一般在  $0.0n \sim 0.1n\%$  之间，可以近似地认为它在两种矿物中的分配是具有理想溶液性质的。

当所遇到的体系不是理想溶液，例如对于实际溶液的处理则不那么简单。这时，就要考虑其它的溶液模型。在此不再赘述。但可以指出一点，一般而言，在一定温度压力下，达到平衡两相中某组分的分配也是固定不变的。因此，仍然可以通过研究它在两相中的浓度来估算温度。

若一个体系存在着如下化学反应：



当反应在某温度、压力下达到平衡时，其平

平衡常数  $K = \frac{a_i^s \cdot a_l^l}{a_i^c \cdot a_o^o}$  亦可称作分配系数。式中  $a_i^s$  表示  $E$  组分活度的  $e$  次方, 余类推。当诸组分含量较低时, 亦可用克分子分数  $x_i$  来代替  $a_i^s$ , 余类推。假若该化学反应没有气相物质参加或是反应前后总体积改变很小, 则可忽略压力的影响。那么,  $K$  亦可看成仅是温度的函数, 同样可以得到类似 (6) 式的方程式, 建立相应的地质温度计。

### 几种常用的地质温度计及应用实例

1. 利用 Ni 或 Co 在共生的黄铁矿—磁黄铁矿中的分配作为地质温度计。若以  $(\text{Ni})^{\text{Py}}$ 、 $(\text{Ni})^{\text{Po}}$ 、 $(\text{Co})^{\text{Py}}$ 、 $(\text{Co})^{\text{Po}}$  分别表示 Ni 和 Co 在共生的磁黄铁矿 Po 和黄铁矿 Py 中的重量百分比,  $K_{\text{Ni}}^{\text{Po-Py}}$ 、 $K_{\text{Co}}^{\text{Po-Py}}$  分别表示 Ni 和 Co 在相应的两相中的分配系数, 即  $K_{\text{Ni}}^{\text{Po-Py}} = \frac{(\text{Ni})^{\text{Po}}}{(\text{Ni})^{\text{Py}}}$ 、 $K_{\text{Co}}^{\text{Po-Py}} = \frac{(\text{Co})^{\text{Po}}}{(\text{Co})^{\text{Py}}}$ , 则有下列的公式可供选用

$$\lg K_{\text{Ni}}^{\text{Po-Py}} = \frac{2809}{T} - 3.568 \quad (7)$$

$$\lg K_{\text{Co}}^{\text{Po-Py}} = \frac{1859}{T} - 3.419 \quad (8)$$

适用范围:  $t = 300 \sim 500^\circ\text{C}$

文中  $T$  表示绝对温度,  $t$  表示摄氏温度  
 $T = t + 273.18$

例如, 经测定某矿床中共生的磁黄铁矿和黄铁矿中 Ni 的含量分别为 100ppm 和 70ppm, 代入 (7) 式进行计算:

$$\lg K_{\text{Ni}}^{\text{Po-Py}} = \lg \frac{100}{70} = 0.1519$$

$$\text{即} \quad 0.1519 = \frac{2809}{T} - 3.568$$

解之得:  $T = 754^\circ\text{K}$ , 即  $t = 754 - 273 = 481^\circ\text{C}$   
 经计算得到共生矿物形成温度是  $481^\circ\text{C}$ 。

如果同时测定了 Ni、Co 的含量, 则可分别用 (7)、(8) 式进行计算, 这样可以把利用不同地质温度计所得到的结果进行比较。Geym, H. H. 等人 (1975) 利用这两个温度计计算了苏联、北欧、加拿大、澳大利亚等国不同成因矿床中矿物生成温度, 取得了较好效果<sup>[2, 3]</sup>。他们

根据某些矿体中同一世代矿物的分配系数的数值有很大不同这一事实, 作出了该矿体未达到平衡状态的推论。他们也发现, 在有些矿床中尽管 Ni (或 Co) 在磁黄铁矿、黄铁矿中含量有较大变化, 但是  $K_{\text{Ni}}$  却近于常数, 这意味着体系达到了平衡状态, 而温度梯度近于零。他们对于前者, 则利用估算出来的温度, 画出矿体的等温线, 为研究成矿过程中矿液的运移、温度的梯度变化等提供了有用信息。

2. 利用 Cd 或 Mn 在共生的方铅矿和闪锌矿中的分配作为地质温度计。在这方面 Bethke, P. M. 和 Barton, P. B. (1971)、Гейм, В. Ф., Чернышев, Л. В. 和 Пастухов, Т. М. (1979) 通过实验研究了 Cd 和 Mn 在方铅矿和闪锌矿中的分配系数与温度的关系, 得到了相近的结果<sup>[4, 5]</sup>。CdS 和 MnS 的分配系数由下式决定:

$$K_{\text{Cd}}^{\text{Sp-Gn}} = (\text{CdS})^{\text{Sp}} / (\text{CdS})^{\text{Gn}}$$

$$K_{\text{Mn}}^{\text{Sp-Gn}} = (\text{MnS})^{\text{Sp}} / (\text{MnS})^{\text{Gn}}$$

式中  $(\text{CdS})^{\text{Sp}}$ 、 $(\text{CdS})^{\text{Gn}}$  分别表示 CdS 在共生的闪锌矿 Sp 和方铅矿 Gn 中的摩尔浓度,

$(\text{MnS})^{\text{Sp}}$  和  $(\text{MnS})^{\text{Gn}}$  分别表示 MnS 在共生的闪锌矿 Sp 和方铅矿 Gn 中的摩尔浓度。得到的地质温度计公式为:

$$\lg K_{\text{Cd}}^{\text{Sp-Gn}} = \frac{1663}{T} - 1.092 \quad (9)$$

$$\lg K_{\text{Mn}}^{\text{Sp-Gn}} = \frac{1299}{T} - 0.291 \quad (10)$$

适用范围:  $t = 350 \sim 890^\circ\text{C}$ 。

为了计算方便, 亦可用 Cd 和 Mn 在闪锌矿和方铅矿中的重量百分比来计算温度, 此时公式为:

$$\lg K_{\text{Cd}}^{\text{Sp-Gn}} = \frac{1663}{T} - 0.702 \quad (11)$$

$$\lg K_{\text{Mn}}^{\text{Sp-Gn}} = \frac{1299}{T} - 0.099 \quad (12)$$

有人曾利用 (9)、(10)、(11)、(12) 对不同矿床的矿物形成温度进行计算 (见下表)。

虽然利用不同的地质温度计、不同的计算公式得到的结果有一定的出入, 但是基本上还是令人满意的。

也有人利用在共生的方铅矿和闪锌矿中的

不同矿床中闪锌矿+方铅矿的形成温度\* (t/℃)

| 矿床名称  | 计算公式    |         | 计算公式    |         | 资料来源        |
|-------|---------|---------|---------|---------|-------------|
|       | (9) 式   | (11) 式  | (10) 式  | (12) 式  |             |
| 达尔文   | 383~439 | 322~381 | 351~413 | 331~417 | 霍尔等人 (1971) |
| 梅弗拉维尔 | 395~447 | 336~388 | 335~522 | 318~510 | 纳什 (1975)   |

\* 每个矿床都有多个测定值, 表中所给的数值是生成温度的大致范围。

Se 作为地质温度计, 其公式为:

$$\lg K_{\text{Se}}^{\text{SP-Gl}} = \frac{1241}{T} - 0.546 \quad (13)$$

适用范围:  $t = 600 \sim 890^\circ\text{C}$

3. 利用 Ni 在橄榄石—辉石间的分配来估算火成岩的结晶温度 Häkli, T. A. 和 Wright, T. L. 曾对美国夏威夷 Makaopuhi 熔岩湖中橄榄石、单斜辉石和熔岩玻璃各相间微量的 Ni 的分配进行研究。它们现场测定了橄榄石、单斜辉石、熔岩玻璃的结晶温度, 并且将样品淬火后分别测定了 Ni 的含量。他们得到了三个地质温度计:

对于橄榄石 Ol 和单斜辉石 Px 而言,

$$K_{\text{Ni}}^{\text{Ol-Px}} = \frac{(\text{Ni})^{\text{Ol}}}{(\text{Ni})^{\text{Px}}}$$

$$\lg K_{\text{Ni}}^{\text{Ol-Px}} = -\frac{3671}{T} + 3.32 \quad (14)$$

类似地对于橄榄石 Ol、辉石 Px 与熔岩玻璃 Gl 为:

$$\lg K_{\text{Ni}}^{\text{Ol-Gl}} = \frac{1617}{T} + 0.013 \quad (15)$$

$$\lg K_{\text{Ni}}^{\text{Px-Gl}} = \frac{5419}{T} - 3.409 \quad (16)$$

适用范围:  $t = 1050 \sim 1160^\circ\text{C}$

如果将上述关系式适当外推到较低温度, 则可利用橄榄石与辉石间微量 Ni 的测定值来估计侵入体的结晶温度。

除上述地质温度计外, 还有类似的地质温度计, 如 Rb 在金云母和透长石中的分配作为温度计等, 在此不再一一叙述。

## 讨 论

从分配系数的定义可知, 它是对应一定温度、压力、组分浓度条件下的平衡状态求得的, 这是

一个重要的前提。对于矿床或矿体产出的共生矿物对, 判定它们是否达到平衡状态, 这是个首要的问题, 但同时也是一个颇为难以解决的问题。之所以如此, 一方面是由于人们更多地遇到的是不平衡状态, 有时局部看来是接近平衡状态的, 但从总体看来又不平衡。再则由于地质体在各种地质作用的叠加下, 即使原先已达到平衡状态, 也不是那么容易保存下来, 往往被弄得面目皆非。但好在许多地质作用进行得很慢, 以至于可以认为它们处于一系列的准静态变化之中, 这样就可以当作平衡状态来对待它。例如, 岩浆在深处缓慢地冷却结晶而形成的深成岩岩浆岩可以认为在各个造岩矿物之间, 微量元素的分配是达到热力学平衡的, 是满足能斯特分配定律的。对于某些变质作用如区域变质作用, 从所见的变质矿物出发, 利用戈尔德施密特相律、柯尔仁斯基相律也可判定是否达到平衡状态。某些矿物组分分布均匀的沉积岩或沉积矿体, 当它们很少受到热液改造或其他变动时, 也可认为是处于平衡状态。

但是, 对于某些热液矿床而言, 其热液活动往往是脉动的, 或是有多阶段活动的叠加, 反映在某些矿物中往往呈交代假象、有多个世代的存在, 有时具有环带构造、斑状结构等都是不平衡状态的表现。这时使用地质温度计应该格外谨慎。

另一方面, 从微量元素在载体矿物中的存在形式而言, 可以分成几种情况: 一是呈类质同象置换载体矿物中某些元素, 它在载体矿物中的分布是均匀的。在一定的温度下, 有固定的分配系数。二是呈机械混入物或呈微小矿物包裹体存在于载体矿物的晶格空隙、节理或某些构造位置上, 其分布是不均匀的。其三是表面吸附。对于后两种情况而言, 显然不遵从能斯特分配定律。即微量元素在载体矿物中的含量与温度不呈严格的函

数关系,因而不能利用它在共生矿物对中的分配作为地质温度计。所以应该注意区分不同情况。

看来,对于在共生矿物对中微量元素的赋存状态预先应有所了解。只有确定下来它们在载体矿物中是均匀分布,才好利用这样的矿物对作为地质温度计。人们通常利用电子探针来查明微量元素的赋存状态,以至于测定它们的含量。当电子探针对作为温度计的某元素有足够高的灵敏度,则可选择相互毗连的共生矿物对进行电子探针测定。因为,两个毗连的矿物晶体,特别是其相邻接部位达到平衡的机会更多,更接近于平衡状态。

在很多情况下,由于电子探针灵敏度的限制,往往不能用上述方法进行测定,这时只好改用先挑选单矿物再进行测定的方法。显然,由于对微量元素的赋存状态不明,这样作会有很大盲目性,带来较大的估计误差。在这种情况下,除了应该保证单矿物纯度,尽力排除宏观机械混入物外,还应保证同一种矿物应是同一世代生成。不要把不同世代矿物混在一起。顺便指出,用来作地质温度计的矿物对并不是要求它们必须同时生成,可以有先有后,只要它们之间达到平衡状态即可。

综上所述,在测定微量元素对含量之前,最好所研究的矿物对中微量元素赋存状态有所了解。除了待测元素外的其他微量元素必须含量甚微,这样才能更接近理想状态。

如果在一个不平衡体系中,可以划出许多亚体系,每个亚体系都可近似地看成准平衡态,那么就可以分别测出每个亚体系的“平衡温度”,这无疑对研究成矿过程是有益的。

应该明确,任何一个地质温度计都有一个适用的温度范围,不能无限外推。此外,地质作用中的某一地质体是一个很复杂的热力学体系,为讨论方便,人们对它已经作了大大的简化,因而通过间接计算方法得到的温度估计还是比较粗糙的,有时会有较大的出入。应该结合矿体的地质特点,采用多种方法相互对照。

#### 参考文献

- [1] 饶纪尧,地球化学中的热力学,1979
- [2] Безмин, Н. И. и др., Геохимия, 1975, № 5
- [3] Гельмин, Н. И. и др., Геохимия, 1975, № 11
- [4] Гельмин, В. Ф. и др., Геол. рудн. местрж., 1979, № 6
- [5] Bethke, P. M. et al., Econ. Geol., 1971, 66



## 用流体胶覆盖薄片的方法

郝敬翔

传统的磨制偏光显微镜用的岩矿薄片,是以光学树脂胶粘结盖玻璃,费工费料。

笔者从1974年开始,在磨制碳酸盐类岩石薄片时,将固体光学树脂胶用二甲苯溶解,制成光学树脂胶溶液,储存于磨口浸油滴瓶内。溶液浓度应低于市面出售的粘信封的胶水制薄片时,用滴棒将溶液滴在薄片上,让其自由漫润,待二甲苯挥发后,薄片上即留下一层极薄的树脂胶盖层,盖片工序即告结束。

此法制成的薄片与盖玻璃盖制的薄片,镜下观察效果完全相同,也能较长时间保存。如要挑取盖胶下的矿物作其他鉴定,只须用二甲苯棉签擦去部分盖胶即可。

溶解树脂胶的溶剂还可以是乙醇、乙醚、丙酮等。光学树脂胶也可以是其他折光率值的光学树脂。这将改变矿物的镜下特征,是矿物显微镜研究领域一个新课题。

## 利用归赤道换算法解释磁法资料

磁场总强度异常的形状受磁化方向(磁倾角和磁偏角)和地磁场矢量的影响。除非磁倾角是90°或是0°,否则磁异常的中心就不在异常体的正上方。通常利用归极换算法消除这种磁倾角和磁偏角的影响使异常中心移至异常体上方。许多年前就认识到归极换算法不适用于在低磁纬度地区观察到的异常。这种方法使换算得到的异常有误差,走向也发生偏差。本文提出另一种处理方法来消除磁倾角和磁偏角的影响。这种新方法是将异常换算到磁赤道(磁倾角为0°)。这是一种滤波方法,重新计算磁场总强度异常,引起异常的物体有如是在水平方向被磁化。经滤波后,异常低值将位于引起异常的物体正上方。为了便于解释,使倒相180°,则低值异常变成高值异常,其位置仍在异常体正上方。此新方法易于使用,已用于处理低磁纬度地区的实测数据。

最后,对归极换算和归赤道换算法在波数域和空间域中的滤波习性做了研究,并对结果做了比较。归极滤波法仅在高磁纬度地区才稳定,可是归赤道滤波法在低纬度和高纬度地区都适用。

贺长文译自SEG 1981年年会论文摘要