

微量元素地球化学应用中的若干问题

匡耀求

(湖南地质研究所)

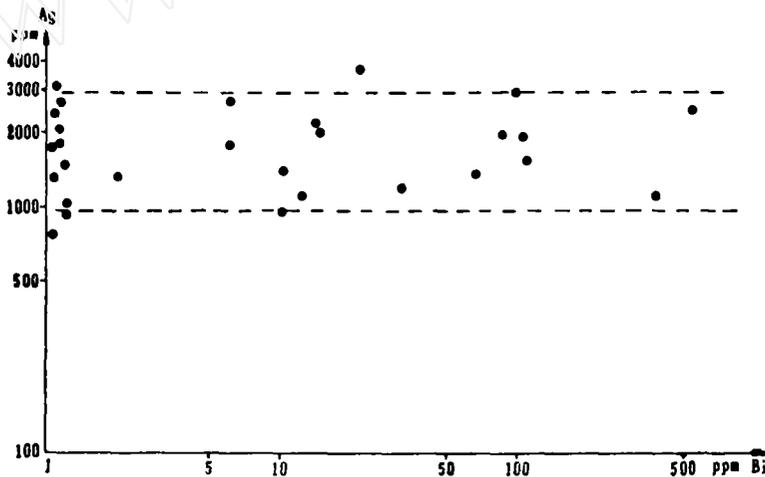
在研究湖南泥盆系层控矿床时,对方铅矿中 Bi、Ag 含量与成矿温度的关系、方铅矿与闪锌矿 Cd 分配系数地质温度计、黄铁矿 S/Se、Co/Ni 比值的成因意义等,提出了与前人不同的看法。

关键词: 成矿温度; 地质温度计; 矿床成因类型

在应用微量元素地球化学研究矿床成因方面,前人提出了很多经验规律,为进一步研究应用提供了方便。但有些认识局限于当时的条件,并非普遍适用。这里就笔者应用这些经验研究湖南泥盆系层控矿床时遇到的一些问题提出一些看法,与同行们讨论。

方铅矿中 Bi、Ag 含量与成矿温度的关系

一般认为:方铅矿中的 Bi、Ag 含量是随成矿温度的升高而增加的。我们对湖南郴县蛇形坪铅锌矿区 28 个方铅矿样品中的 Bi、



蛇形坪叠加型铅锌矿区方铅矿中 Ag-Bi 含量关系

Ag 含量作图 (见图)。从图中可以看出,当 Bi 的含量由 1ppm 升高到 1000ppm 时, Ag 的含量却始终稳定在 2000 ± 1000 ppm 范围;而当 Bi 含量固定在 1ppm 时, Ag 含量却可以在 800~3000ppm 的范围变化。显然,方铅矿中的 Ag、Bi 含量至少有一个或者两者都与成矿温度没有显著的相关关系。我们可以这样来分析:根据能斯特分配定律,某微量元

素 (x) 在结晶的固相和液相中的浓度 (C_s^x 、 C_l^x) 比值为一常数 (K_D , 即分配系数):

$$\frac{C_s^x}{C_l^x} = K_D, \text{ 即 } C_s^x = C_l^x \cdot K_D \quad (1)$$

这就是说:矿物中的微量元素含量 (C_s^x) 是由成矿流体中该元素的含量和该元素的分配系数决定的。影响元素分配系数的因素主

要有：元素本身的地球化学性质、矿物的晶体化学性质、成矿溶液的成分和物理化学条件（ T 、 P 、 f_{O_2} 等）。前二者系结构因素，受晶体化学规律制约，用类质同象法则和晶体场理论等可以定性阐明；后二者属外因，因成矿环境而异。对于方铅矿中的Ag和Bi，根据类质同象法则， Bi^{3+} 的半径小，电价高，优先进入方铅矿而富集在早期阶段， $K_D^{Bi} > 1$ ；Ag的半径大，电价低，被容许在晚阶段的方铅矿中， $K_D^{Ag} < 1$ 。因此，在较高温的早阶段，方铅矿中Ag的含量低于成矿流体中Ag的含量，但随着方铅矿的不断析出，成矿流体中Ag的含量会有所升高，使得较低温的晚阶段方铅矿中具有较高的Ag含量。尽管高温条件下有较大的 K_D^{Ag} ，但其值小于1，使方铅矿中Ag含量与温度之间的关系变得很复杂。对方铅矿中的Bi来说，由于 $K_D^{Bi} > 1$ ，它会优先富集在最早结晶的方铅矿中，使成矿流体中Bi的浓度大大降低，随后结晶的方铅矿Bi的含量亦会显著降低。因此，Bi含量较高的方铅矿必形成于较高温条件下，但Bi含量低的方铅矿不一定形成于较低温度条件。上述表明，方铅矿中Bi、Ag含量的变化与温度没有明显的相关关系。

方铅矿与闪锌矿Cd分配系数地质温度计

Cd分配系数地质温度计是国外学者根据热力学原理在Zn—Pb—Cd—Mn—S体系中通过成矿试验建立的，其表达式为：

$$t(^{\circ}C) = \frac{1663}{\lg K + 0.702} - 273.15 \quad (2)$$

按此式计算的成矿温度变化趋势，有时可较好地反映成矿过程的温度变化趋势，但其温度值与气液包裹体均一化测温结果相差甚大，达 $\pm 100^{\circ}C$ 。童潜明（1986）认为，“这主要是由于建立温度计的成矿实验中没有考虑Fe的影响，由于大量铁进入闪锌矿而

影响Cd进入闪锌矿，使得计算出的温度偏高”。提出用Fe含量对成矿温度进行修正：

$$t(^{\circ}C) = \left(\frac{1663}{\lg K + 0.702} - 273.15 \right) \times \left(1 - \frac{Fe}{Mn + Cd + Zn} \right) \quad (3)$$

用该式计算出的某些矿床的成矿温度确实与均一温度接近了一些。

我们的实践表明，该式的有效性带有偶然性，因为它仅对同一批样品的部分样品有效。据笔者分析，该式过分强调了闪锌矿中Fe含量的影响，而忽略了其他因素。童潜明（1986）认为：当 $Fe > 2\%$ 时，就必须加以校正，并以湘东银矿冲等矿区为例讨论了Fe含量对计算温度的影响，指出：“当闪锌矿含Fe4.922%时，计算温度 $235^{\circ}C$ ，共生萤石均一温度为 $160 \sim 197^{\circ}C$ ，相差40余度；当闪锌矿含Fe1.204%，计算温度为 $239^{\circ}C$ ，共生萤石均一温度 $140 \sim 275^{\circ}C$ ，计算温度包含在均一温度范围内，所以，计算温度与均一温度的差值随闪锌矿中Fe含量的增大而增大”。由此不难看出，作为对比的均一温度具有 $\pm 20 \sim \pm 60^{\circ}C$ 的变化范围，闪锌矿比共生萤石高 $40^{\circ}C$ ，在其允许变化范围内。另外，一般在 $300^{\circ}C$ 以下，当压力一定时，闪锌矿中Fe含量是随成矿温度升高而增大的。同一矿区内，含Fe1.204%的闪锌矿成矿温度为 $239^{\circ}C$ （包含在均一温度范围内）是可靠的，而含Fe4.922%的闪锌矿成矿温度其计算值为 $235^{\circ}C$ ，这个值不见得偏高。再者，根据上述修改公式，Fe含量越高，则成矿温度就越低，显然与 $300^{\circ}C$ 以下闪锌矿FeSmol%与温度、压力的关系相矛盾。

我们认为，上述修正公式混淆了Fe含量对闪锌矿中Cd含量的影响，以及Fe含量对计算温度的影响。应该就事论事，Fe影响Cd进入闪锌矿，我们就消除Fe对闪锌矿中Cd含量的影响，提出如下修正：

$$Cd^* = \frac{Cd}{Zn} \cdot (1.19Fe + 1.17Mn + Zn)$$

$$\approx \frac{Cd}{Zn} \times 67.09 \quad (4)$$

式中 Cd^* 为修正后的 Cd 含量。实践表明,对 Cd 含量修正后计算的温度仍与均一温度相差甚远,因此必须在方铅矿的 Cd 含量上去分析。一般方铅矿中 Cd 含量在 $n \sim n \times 10$ ppm,闪锌矿的 Cd 含量为 $n \times 1000$ ppm。由此可见,闪锌矿中 Cd 含量有 $n \times 10$ ppm 的绝对误差对计算分配系数的影响甚微,但方铅矿的 Cd 含量如果出现 $n \sim n \times 10$ ppm 的绝对误差,则会对分配系数产生显著影响,当方铅矿中 Cd 含量相对误差大于 50% 时,计算出的温度误差则达 $\pm 40^\circ\text{C}$ 以上。

我们所用单矿物的化学分析方法, Cd 的检出限为 1ppm,在检出限附近 ($1 \sim 10$ ppm) 其相对误差很可能会大于 50%。此外,单矿物的纯度也相当重要,因为如果方铅矿单矿物中混有 1% 的闪锌矿,方铅矿样品中 Cd 的含量就会提高 40ppm 以上 (闪锌矿中 Cd 含

量一般大于 4000ppm),使方铅矿的 Cd 含量出现 100~200% 甚至更大的误差,从而使计算出的成矿温度产生 $\pm 70^\circ\text{C}$ 以上的误差,故必须保证方铅矿单矿物的纯度 ($>99.5\%$, 尤其不能混有含 Cd 的矿物杂质) 及 Cd 的相对分析误差 $\leq 50\%$, 才能使计算出的温度误差不超过 $\pm 50^\circ\text{C}$ 。就笔者所掌握的方铅矿单矿物分析资料,多数都未达到上述要求。如方铅矿中 Zn 含量高达 $n \times 1000$ ppm,无疑表明样品中混有闪锌矿 (连晶、包裹体等),因此,必须根据方铅矿中 Zn 的含量对 Cd 含量作出校正。

$$Cd_{G1}^* = Cd_{G1} - (Cd/Zn)_{SP} \cdot Zn_{G1} \quad (5)$$

式中: Cd_{G1}^* 为修正后的方铅矿 Cd 含量; Cd_{G1} 为方铅矿 Cd 含量分析结果; Zn_{G1} 为方铅矿 Zn 含量分析结果; $(Cd/Zn)_{SP}$ 为共生闪锌矿 Cd、Zn 含量比值。

经上述校正后,再根据 (2) 式计算出的成矿温度是比较接近地质实际的 (见表)。

闪锌矿-方铅矿 Cd 分配系数地温计温度计算表

样品	矿区	闪锌矿 (ppm)				Cd*	方铅矿 (ppm)			计算温度*	
		Zn	Fe	Mn	Cd		Zn	Cd	Cd*	K_{Cd}	$t, ^\circ\text{C}$
泡1-3	泡金山	559300	87810	1413	4490	5328	1138	47	37.9	140.7	310
泡1-4	"	562200	84680	1090	4300	5068	2640	53	32.8	154.5	302
泡2-1	"	493700	124600	2492	4670	6077	2220	56	35.0	173.6	292
泡3-3	"	535300	93690	1467	5500	6644	1690	81	63.6	104.4	338
横12	横山岭	605400	25870	5377	5940	6300	962	77	67.6	93.3	349
横13-2	"	645800	11670	987	7830	8010	376	49	44.4	80.2	289
野20-2	野鸡尾	654800	8115	127	3650	3703	311	53	51.3	72.2	376
野21	"	553700	56690	3428	8870	9998	83	114	112.7	88.7	354

* 计算温度误差为 $\pm 50^\circ\text{C}$ 。

表中 3 个矿区都是岩浆热液叠加型矿床,野鸡尾矿区紧邻岩体,横山岭稍远,而泡金山矿区离岩体较远。

黄铁矿的 S/Se 比值

S/Se 比值已被广泛地用来作为判别矿床

成因类型的标志。笔者研究了湖南各类矿床的黄铁矿 S/Se 比值后,得出了不同看法。

1. 黄铁矿 S/Se 比值与 Se 含量

S 是黄铁矿的主要组份,在理想情况下,黄铁矿的 S:Fe 原子比为 2:1,重量百分比分别为 53.45% 和 46.55%。各种自然条

件下形成的黄铁矿，其S含量总是在理论值（53.45%）附近变化： $48\% < S < 55\%$ 。在极端情况下，S的变化对S/Se比值的影响在 $550000/Se \sim 480000/Se$ 之间，其相对误差 $< 15\%$ 。从笔者掌握的资料看，黄铁矿的Se含量一般在 $n \times 10^{-1} \sim n \times 10$ ppm之间。如果15%的误差来自Se含量，即有：

$$-15\% < (S/Se^*) / (S/Se) - 1 < \pm 15\%$$

$$85\% < Se/Se^* < 115\%$$

$$Se^* \times 85\% < Se < Se^* \times 115\%$$

Se*为黄铁矿中Se实际含量；Se表示黄铁矿中Se的实测含量。对 $n \times 10^{-1} \sim n \times 10$ ppm的Se来说，其含量变化于 $Se^* \times 85\% \sim Se^* \times 115\%$ 之间，完全在目前分析允许误差范围内。因此，黄铁矿中S含量的变化对S/Se比值的影响即使最大，也不如Se含量分析误差的影响大，即用S/Se比值比单独用Se含量反映不出更多的成因信息，因黄铁矿的S/Se比值本身是不严格的。

2. 黄铁矿中Se含量变化的成因意义

黄铁矿中Se含量变化主要取决于成矿流体中Se的含量，而成矿流体中的Se含量主要与区域地球化学背景及在不同的物理化学条件下Se的地球化学演化有关。在岩浆热液作用过程中，Se只会富集在硫化物熔离体中，而与花岗岩浆作用有关的岩浆期后热液中Se没有明显的富集；在近地表较强的氧化环境中，Se有很强的活化迁移能力，可以在某些渗滤成因的流体中得到富集。由此得出：在岩浆硫化物熔离体中和在部分渗滤成因流体中形成的黄铁矿均可出现较高的Se含量，因此，黄铁矿的Se含量不能用来区分岩浆热液矿体与层控矿床。但黄铁矿的Se及Se/Te比值却是金银矿床的一个重要找矿标志。

黄铁矿的Co/Ni比值

黄铁矿中的Co、Ni含量及Co/Ni比值在国内外均被认为是区分矿床成因类型的重

要标志之一。自徐国风、邵洁涟（1980）在“黄铁矿标型特征及其实际意义”一文中提出一套较系统的对比资料之后，Co/Ni比值在国内矿床成因研究中已获得了广泛的应用。过去许多地质工作者认为：沉积黄铁矿 $Co/Ni < 1$ ，热液黄铁矿 $Co/Ni > 1$ 。但随着资料的积累，各家对这一标志的成因意义出现了较大的认识差别。

A. Bralio等（1979）在研究了不同成因类型的黄铁矿Co、Ni含量之后指出：①沉积黄铁矿普遍具有Co、Ni含量低，但主要是Co/Ni比值低的特点，平均 $Co/Ni = 0.6$ ；②热液（脉状）黄铁矿Co、Ni含量和Co/Ni比值变化很大，这种变化在同一矿床甚至在同一块标本中均有出现，这种黄铁矿Co/Ni比值平均为1.17，单个矿床平均值 < 5 。曾永超等（1985）研究了湘南的一些矿床后指出：层控铅锌矿床黄铁矿中Co、Ni含量的变化也许与不同地区物源区的Co、Ni丰度有关，并指出：“岩浆热液型Co/Ni比值离散度大，多数大于1.5，层控矿床多数小于1.5”。张声炎、吴健民（1985）研究了湘南粤北铅锌矿床黄铁矿中微量元素特征后指出：“黄铁矿的Co/Ni比值不能作为区分层控矿床和其他类型黄铁矿的指标，尤其不能用大于1和小于1来划分，因为Co/Ni比值只能反映黄铁矿形成时的某些物化条件”。童潜明（1985）通过对湘南铅锌黄铁矿的研究后指出：岩浆热液矿床 $Co/Ni > 1$ ，沉积改造矿床 $Co/Ni < 1$ 。并认为Co/Ni比值的变化与热液的演化及氧化还原条件有关：岩浆作用过程中由于Ni进入造岩矿物分散而使Co在岩浆期后热液中相对富集，从而使与岩浆热液作用有关的黄铁矿 $Co/Ni > 1$ ；表生作用过程中，流体中的 Co^{2+} 易氧化成 Co^{3+} 而以钴土矿形式沉淀，导致成矿溶液中 Co^{2+} 降低，而 Ni^{2+} 却相对增加，从而使沉积改造型矿床 $Co/Ni < 1$ 。

由上可知，大多数研究者应用Co/Ni比

值都是凭经验。经验是在实践中归纳出来的，尚须接受实践检验。但黄铁矿Co/Ni比值判别准则在实践中却遇到了许多问题，从而出现了上述对Co/Ni比值成因意义的认识差别：一些人强调Co/Ni比值反映成因类型，而另一些人则认为只反映成矿物理化学条件。童潜明（1985）对流体来源和氧化还原条件的影响从理论上作了定性分析，使对Co/Ni比值变化规律的认识从经验上升到了理论，但讨论得不够深入，尚欠全面，得出的结论也带有片面性。

按分配系数理论，黄铁矿的Co、Ni含量取决于成矿流体的Co、Ni含量和Co、Ni的分配系数，即

$$(Co)_{\text{黄铁矿}} = (Co)_{\text{流体}} \times K_D^{Co}$$

$$(Ni)_{\text{黄铁矿}} = (Ni)_{\text{流体}} \times K_D^{Ni}$$

$$(Co/Ni)_{\text{黄铁矿}} = (Co/Ni)_{\text{流体}} \times K_D^{Co} / K_D^{Ni}$$

K_D^{Co} 、 K_D^{Ni} 均是温度的函数，但是温度对 K_D^{Co}/K_D^{Ni} 比值的影响是很小的，因为：

$$\ln K_D = \frac{-\Delta H}{RT} + B$$

$$\ln \frac{K_D^{Co}}{K_D^{Ni}} = -\frac{\Delta H_{Co} - \Delta H_{Ni}}{RT} + B'$$

由于 $(\Delta H_{Co} - \Delta H_{Ni})$ 小于 ΔH_{Co} ，也小于 ΔH_{Ni} ，因此，温度对 K_D^{Co}/K_D^{Ni} 的影响比对 K_D^{Co} 和 K_D^{Ni} 的影响都要小。所以黄铁矿的Co/Ni比值主要取决于成矿流体的Co/Ni比值。按晶体场理论，由于 Co^{2+} 进入黄铁矿比 Ni^{2+} 进入黄铁矿其晶体场稳定能增长要大一些，Co较之Ni更易于进入黄铁矿，因此 $K_D^{Co} > K_D^{Ni}$ ，即 $K_D^{Co}/K_D^{Ni} > 1$ 。所以黄铁矿的Co/Ni比值会略大于成矿流体的Co/Ni比值，但随成矿过程的进行，成矿流体

的Co/Ni比值会不断降低，黄铁矿Co/Ni比值也会逐渐降低，由最初的略大于初始成矿流体Co/Ni比值降至最后的略小于初始成矿流体的Co/Ni比值。因此，对一个矿区的黄铁矿进行系统取样求出全矿床黄铁矿Co、Ni平均含量的比值是比较接近初始成矿流体Co/Ni比值的。不同成因类型的成矿流体，由于其物质来源、演化特点、形成条件不同，其Co/Ni比值是有较大差异的：岩浆期后热液 $Co/Ni > 1$ ，渗滤流体 $Co/Ni < 1$ ，海水 $Co/Ni \approx 0.2 \sim 1$ 。但渗滤流体中和海水中Co/Ni比值会由于区域地球化学背景的特殊性而受到影响。

由此可得出：用矿床中黄铁矿的Co、Ni含量平均值的比值是可以反映矿床成因类型的，同一矿床黄铁矿Co/Ni比值的的变化是成矿过程在时间上演化的反映。Co/Ni比较大的黄铁矿形成较早。黄铁矿中的Co、Ni含量则既受成矿流体类型又受成矿温度的影响，同一矿床中黄铁矿Co、Ni含量的变化是成矿温度的反映（如果成矿流体是经过均一化的话）。笔者在对湖南泥盆系层控矿床的研究中，用 $(Co+Ni)-Co/Ni$ 图来判断矿床成因类型是普遍有效的（王甫仁、匡耀求、李玉平，1988）。

上述认识不一定妥当，供商榷。

参 考 文 献

- [1] 童潜明，地质与勘探，1986，第7期。
- [2] 徐国风、邵洁涟，地质论评，1980，第6期。
- [3] Bralial, A., et al., Mineralium Deposita, Vol. 14, №3, p. 353—374.
- [4] 曾永超等，矿产地质，1985，第3期。
- [5] 张声炎、吴健民，矿产地质，1985，第4期。
- [6] 童潜明，湖南地质，1985，第3期。

Some Problems on the Application of Trace-element Geochemistry

Kuang Yaoqiu

After making a serious study on the Devonian stratabound ore deposits in Hunan Province, views on following problems: 1. the relationship of the Bi and Ag contents in galena and mineralization temperature, 2. Cd distribution coefficients of galena and sphalerite-geological thermometer, 3. the genetic significance of the S/Se and Co/Ni ratios of pyrite, are put forward in this paper. These views are different from other colleagues and the author is willing to have a discussion with them.