



元素周期律与元素对比值

刘 本 立

(北京大学地质学系)

本文试图对元素对应用的理论依据、不同研究对象的选择原则作较为系统的概括, 并列举例加以说明。

关键词: 元素对比值; 地球化学标志; 应用原理; 实际应用

地球化学研究, 首先是通过提取自然过程实现后可能保存于矿物、岩石、地质体中的某些标志, 来“猜想”其形成过程和机理, 以及演化历史。要提取和优选的地球化学标志包括: 元素含量、元素组合、元素对比值、反映成岩成矿条件的物理化学参数、同位素含量及比值、同位素年龄、特征的存在形式(矿物中的气液包裹体, “活动铀”)等。元素对比值是在元素含量与元素组合的基础上, 进一步提取的一种标志。它往往能够更加清晰、有力、灵敏地反映地质作用过程的标志。元素对比值是众多地球化学标志中的一个值得挖掘其潜在应用价值的、而且是经济、简便、易于广泛采用的地球化学标志。它的提出和应用大约有30年的历史, 但是较系统的阐述这一问题尚不多见。经验规律不少, 应用原理方面的论述则比较缺乏。笔者试图将有关问题较为系统的加以概括, 与同事们共同探索。

基本原理

费尔斯曼在其许多著作中, 尤其是在其巨著四卷集地球化学中, 贯穿着一个基本思路, 即地球上元素活动的行为与分布分配规

律都与元素本身的性质有关, 因此, 他利用元素周期律作为分析元素地球化学行为的方法之一。周期表分析法, 作为地球化学研究方法之一, 有必要进一步提倡。对于元素周期律的充分了解, 是研究元素对比值的理论基础。因为“元素地球化学的基本任务是: 根据周期表中每个元素的物理与化学特性, 阐明元素在地球的各种地质体及地球附近可观察到的宇宙天体中的分布与分配规律, 在各种不同的地质作用中, 元素的分散与集中, 迁移与沉淀的过程和控制因素, 在各种自然条件下元素迁移与存在的形式, 元素富集成矿的地球化学条件; 最后查明每个元素地球化学演化的全部规律及其地球化学循环的历史”(刘英俊, 1985)。笔者认为, 单纯靠经验, 作类比是不够的, 应在基础理论方面作深入探讨。为此, 笔者提出几点原理性的认识:

1. 元素对应该是元素地球化学分类中的同类元素

笔者提出的分类, 各类元素在周期表中具有确定的位置, 同类元素以相似性为主, 以差异性为辅, 其差异性造成在地球化学作用过程中发生分异、分离的倾向, 而分异、分离的程度反映了介质的物理化学环境的改变。

2. 元素对比值往往是元素碱性强弱的比较

前已论及, 同族元素越下部的元素碱性越强。从分布分配规律讲, 愈下部的元素, 愈容易在酸性程度高的岩石、演化历史复杂和长期的地质体、板块俯冲带深度大的部位和同一演化系列的晚期产物中富集。

3. 元素在周期表中的位置, 决定元素对之间的量比关系

同族上部的元素, 一般分布量较大, 而愈下部其分布量愈小。在斜对角线方向上, 往往左上方的偶数元素控制着右下方的奇数元素的分配。微量元素同常量元素之间, 存在着千百倍, 甚至更大的数量差别, 因而浓度甚低的微量元素的分配与存在形式将受常量元素的影响和控制。影响和控制的程度与其演化历史、分异程度、熔融的比例、环境条件的变化有关。

4. 离子变价影响元素的迁移与沉淀

在周期系中离子变价存在着一定的变化规律, 利用元素离子是否变价与变价的难易程度, 选择合适的元素对, 能够较灵敏地反映环境条件的改变。

5. 元素对应该选择活动性、迁移性有差别的元素

周期系中, 元素的化学活泼性, 与电负性大小有关的络合物的稳定程度具有一定的变化趋势。演化历史复杂、分异程度高、熔融比例小的地质体, 往往富含化学活泼性强的元素, 如同族元素的下部元素。

6. 某些沉淀剂与吸附剂的存在往往影响元素对比值的变化

单纯从化学性质上讲, K 总是要比 Na 活泼, 但是地表水系中有各种吸附剂, 植物又吸收 K, 所以造成地表水中、尤其是海水中 K 远比 Na 含量低。因而海相沉积物中必然富 Na, 陆相沉积物相对富 K。褐铁矿、粘土矿物吸附 Ba 的能力大于 Sr; 吸附 Co 的能力大于 Ni。在有机质富集处, 特别容易造

成 Zn、Mo、V 及 U 等元素的富集。铁锰氧化物对于一些可溶性金属元素有两种显著的作用: ①能使可溶性金属元素一起共沉淀; ②铁锰氧化物的颗粒表面能吸附可溶性的元素离子。

一般讲亲酸性的元素在内生条件下往往相对活泼性强, 而相对亲基性的元素往往化学活动性弱。例如 Pb 与 Zn, Ba 与 Sr。但是在外生条件下, 两者的关系发生颠倒, Zn 的迁移性大于 Pb; Sr 的迁移性大于 Ba。有两点值得注意: ①内生条件下 Ba 与 Pb 绝大部分进入难风化的钾长石中, 因而不进入表生带的迁移过程; ②Ba 与 Pb 在表生作用中遇到了广泛而大量存在的 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 和 SO_4^{2-} , 这两者是 Ba 与 Pb 的重要沉淀剂。而 Zn 与 Sr 在内生条件下, 大部分进入暗色矿物或进入较易溶解的矿物中, 因而较容易进入表生带的迁移过程。

7. 元素软硬酸碱性质的变化具有周期性

同族元素上部硬, 下部元素软, 例如 Li^+ 和 K^+ 同属硬酸, 但 Li^+ 的半径小, K^+ 的半径大, 故 Li^+ 比 K^+ 硬。同周期的元素离子, 随原子价的增高而硬度增加。软硬酸碱理论规定的酸碱反应法则是: “硬亲硬, 软亲软, 软硬交界就不管”。即硬酸与硬碱或软酸与软碱可优先结合。因此, 软硬酸碱理论所揭示的规律, 必然影响元素的结合、分配以及在地质地球化学演化历史过程中发生分离分异的倾向。

总之, 元素对之间存在着相似性与差异性, 在周期表中具有确定的位置; 因而它们之间又具有一定的量比关系, 而且往往是常量元素与微量元素之间的关系。自然界的各种地质体, 都是地球化学作用过程的产物, 本质上具有一定的元素含量、元素组合, 以及由此转算而获得的元素对比值。这些可资对比的数据——地球化学标志, 有助于了解、揭示地质演化历史过程中元素的地球化

学活动规律。元素对比值是重要的地球化学标志之一,而且能更灵敏地反映各种地球化学体系的特征。

元素对的选择

元素对的选择视研究对象和待解决的问题而定。现提出如下几个方面,供研究与应用参考。

1. 对比研究岩浆岩的演化系列

如板块构造俯冲带不同位置和深度上的玄武岩或安山岩的地球化学特征,因其与大陆板块的混染程度有关,深度越大混染越强烈。最主要的是一套亲酸性的元素随混染程度(即随深度)的增加,或随向大陆的内部延伸,而有规律地增加。相反,一套亲基性的元素有规律地减少。因而选择下列元素对较好: Sr/Ca、Rb/Sr、Rb/K、Pb/Zn、 $\Sigma Y/\Sigma Ce$ 。若研究花岗岩的成因、物质来源、与幔和壳的关系、时代的演化特点、分异程度、不同期和阶段、岩相带的划分等。亦可选用上述元素对;此外还可以选用 Ba/Sr、U/Th、Ta/Nb、Hf/Zr、K/Na、Li/Mg、Ta/Ti、Sn/Ti、W/Mo 等。若研究基性超基性岩的有关问题,可选用 Mg/Fe、Ni/Co、Ni/Cu、 Cr_2O_3/Al_2O_3 、V/Ti、Sc/Fe、V/Fe、 $\Sigma Y/\Sigma Ce$ 、Sr/Ca 等。

2. 对比研究沉积岩的特征

研究沉积环境、岩相古地理、区分海陆相、微相的划分、地层对比及沉积物的演化历史、物质来源等问题。采用元素对时要注意:①内生条件下容易共生,而在外生条件下由于其中之一发生离子价态改变,造成分离的倾向。如U与Th在内生矿物和岩石中均呈四价,相似性为主,容易共生。而外生条件下 $U^{4+} \rightarrow U^{6+}$,U成为易迁移的元素而与Th分离;V与Ti在内生条件下容易共生,外生条件下, $V^{3+} \rightarrow V^{5+}$ 构成 VO_4^{3-} 而与Ti分离;再如Fe、Co、Ni,低价易迁移,高价易沉淀,它们随d电子数的增加而趋于低价,因

此Co比Ni呈三价的机率高,Ni比Co在表生带中的迁移性强得多。②外生条件下生物的吸收和各种吸附剂的存在,将对各种元素的迁移性能发生一定影响。如K比Na容易被生物和被吸附剂吸附;据Levinson(1974)研究,加拿大安大略柯柏尔特与吉利矿山的褐铁矿—粘土矿物胶状物中,Ba—175、Sr—40;Co—3185,Ni—1000ppm;可见被吸附性能 $Ba > Sr$, $Co > Ni$ 。③各种沉淀剂的存在影响元素的迁移性能,如Pb与Zn,Ba与Sr。因此,研究外生作用选择U/Th、V/Ti、Co/Ni、Pb/Zn、Ba/Sr、K/Na将是较好的元素对。

3. 区分正变质岩与副变质岩

根据外生作用的特点,副变质岩中陆相沉积物为原岩者,与岩浆岩的差别较小,而海相沉积物为原岩者,与岩浆岩的差别较大,实际上大部分副变质岩是由海相沉积物转变而来。变质岩若为深色岩可选择Co/Ni、V/Ti、Sr/Ca、Ni/Cu、 $\Sigma Y/\Sigma Ce$ 、Sc/Fe、V/Fe、 Cr_2O_3/Al_2O_3 等;若为浅色岩可选用U/Th、Ta/Nb、Hf/Zr、K/Na、Li/Mg、Ta/Ti、W/Mo、Ba/Sr、Rb/Sr、Rb/K等。

4. 研究气成—热液的阶段性、金属分带、蚀变分带、指示头尾晕、判断剥蚀深度等

解决这类问题,取决于热液作用中各元素的迁移能力,如 $Ba > Sr$, $Rb > K$, $Li > Mg$,这是指络合物中呈离子键结合的那些元素离子;若金属阳离子处于络阴离子中的中心阳离子部位,则可依据电负性的大小判断其络合物的稳定性,在配位体相同的条件下,电负性大者稳定,迁移得远。如 $W^{6+}-2.0$, $Sn^{4+}-1.8$, $Nb^{5+}-1.6 \sim 1.7$, $Ta^{5+}-1.7$ 。因此, Nb^{5+} 与 Ta^{5+} 将比 Sn^{4+} 和 W^{6+} 先行发生沉淀。钨矿或锡矿的深部将会出现Nb与Ta的富集。 $Ti^{4+}-1.5 \sim 1.6$,它将更早的沉淀;所以Ta/Ti、Sn/Ti、W/Ti、W/Ta都可以指示矿体的剥蚀深度。前述的Ba/Sr、Rb/K、Li/Mg可指示头尾晕。同一矿区,上述两类

元素对比值越大,其剥蚀程度越浅。顺便指出,人们熟悉W的成矿作用主要与气成—热液、高温热液作用有关,而对于W-Sb-Au矿感到费解,对于W可构成远程指示元素或指示头晕感到意外。其实,W的某些络合物是相当稳定的,其活动性大,可远距离迁移是理所当然的。

热液成矿作用中,某些元素或化合物具有挥发性,如Hg、As、Br、I、H₂S、CO₂等。这些挥发性元素或化合物对于指示头晕具有重要意义。可供选择的元素对有: Hg/Zn、As/Bi、(Br+I)/Cl、CO₂/CH₄。

5. 对复杂元素组合比值应取分析的态度

不能认为把所有矿床都贯以“多成因、多来源、多阶段”似乎就算“全面系统”了。成矿作用是多种多样的、复杂的,这在总体认识上是应该加以注意的。然而对于一个具体矿床,它总是有其主要成因,主要物质来源,主要矿化阶段。若这些不明确,来个“公共的抽象化”,实际上什么也未阐述清楚。对于具体的矿床、矿区是复杂还是较为简单,总有其具体的特点。因此,是否选择复杂的比值,应视成矿作用的复杂程度而定。元素组合的比值可分两种情况:累加元素组合的比值,如 $(Rb+K)/(Ca+Sr)$,或 $(Rb+K+Li+Tl)/(Ca+Sr+Na)$;累乘元素组合的比值,如 $Ni \cdot Co \cdot Cu/Ti \cdot V \cdot Mn$,或者 $Pb \cdot Ag \cdot Zn/Cu \cdot Mo \cdot Bi$ 。A. A. Beyc等(1975)还曾采用过元素对的线金属量比值。有的作者采用 K_2O/CO_2 、 SiO_2/CO_2 比值评价金矿化。亦可采用富集系数、衬度以及原子数的比值评价含矿性与剥蚀深度。

应用实例

1. 遍及德国大部及东欧,并远达苏联的乌拉尔二叠纪含铜页岩,曼斯菲尔德岩,

Cu的平均含量可达2.9%。地质研究证明,这种页岩是由正常海水沉积形成的,但是靠正常海水中的Cu含量,不可能形成如此大规模、大范围的铜矿。铜从何而来?有人认为可能来源于海底火山喷发。于是收集了欧洲各矿区的资料、统计出含铜页岩中 $Cu:Zn:Pb=1:0.31:0.17$ 。考虑到海底火山主要是基性成分。研究者就在北美收集了辉长岩和玄武岩的混合样,做了测定并计算出 $Cu:Zn:Pb=1:0.7:0.05$ 。根据这种比例关系的相近性,说明铜来源于海底基性火山喷发。

2. 研究沉积相元素对比值是非常灵敏的。若只用元素含量比较,其结果如表1(地矿所五室,1974)。

根据上述结果,选择部分元素对比值如表2所示。上述两个表清楚地显示出,元素对比值比元素含量对比能更加清晰、灵敏的反映海、陆相的差别。若将上述元素按累加比值, $(Na+Mn+V+Zn+Sr+B)/(K+Fe+Ti+Pb+Ba+Ga)$,海相为0.117,陆相为0.076,亦可显示出海陆相的差别。

据表1资料,将其整理成元素对比值,对于微相的划分(表3)亦可得出较好的标志。上述元素的累加比值,浅海相=0.158,海湾相+泻湖相=0.076,滨海相+三角洲相=0.027,近海湖泊+沼泽相=0.076。很明显,累加比值呈现有规律的变化。

3. 研究岩浆演化过程,分析成岩成矿作用中稀有金属的富集规律,元素对比值和元素组合比值是极有意义的地球化学指标。刘义茂(1975)在华南地区花岗岩的地球化学研究中曾用碱度A值 $[(K+Na+Li)/(Mg+Fe+Mn+Ca+Ti)]$ 及富钠度N值 (Na/K) 来作为划分稀有元素花岗岩类型的主要标志。A值实际上是笔者划分的亲酸性元素与亲基性元素组合的比值。若测定方便,碱中还应加上Rb、Tl、Ba。

M. B. Vinau等(1980)指出, TiO_2/Ta

各大相和元素含量 (%) 对比表

表 1

环境	K	Na	Ca	Mg	Fe	Mn	Ti	V	Cu
海相	0.662	0.36	10.19	3.1	4.45	0.1	0.318	0.013	0.0015
过渡相	0.74	0.07	0.816	0.306	3.63	0.033	0.32	0.003	0.0008
陆相	2.0	0.565	1.51	0.7	5.3	0.029	0.725	0.007	0.0012

环境	Pb	Zn	Cr	Sr	Ba	Sc	Ga	B	Zr
海相	0.002	—	0.007	0.1635	0.045	0.00015	0.00045	0.004	0.004
过渡相	0.0008	0.0006	0.005	0.0052	0.03	0.00003	0.0009	0.0044	0.0192
陆相	0.0045	0.0012	0.009	0.0035	0.0475	0.00075	0.0019	0.009	0.013

各大相的元素对比值

表 2

环境	Na/K	Mn/Fe	V/Ti	Zn/Pb	Sr/Ba	B/Ga
海相	0.544	0.022	0.041	—	3.633	8.889
过渡相	0.095	0.0091	0.0094	0.75	0.173	4.889
陆相	0.283	0.0055	0.0097	0.267	0.074	4.737

沉积相与元素对比值

表 3

环境	Na/K	Mn/Fe	V/Ti	Zn/Pb	Sr/Ba	B/Ga
浅海相	0.67	0.0073	0.059	—	6.67	5.0
海湾相+泻湖相	0.257	0.027	0.0166	0.4	0.432	15.75
滨海相+三角洲相	0.122	0.0103	0.0093	—	0.17	2.545
近海湖泊+沼泽相	0.283	0.0055	0.0097	0.333	0.074	4.74

是含锡花岗岩分异程度的指示剂。Л. В. 达乌松利用 Li/Mg, B. И格拉萨西莫夫斯基利用 Sr/Ca, 等等, 这些作者选择的元素对, 基本上都同元素在周期表中的位置有关, 与岩浆演化、物质来源、壳与幔的关系等相联系。

建议与讨论

1. 元素对, 其上下位置不应有随意性。若研究岩浆演化, 结晶分异等问题, 用 Co/Ni、Rb/K, Rb/Sr、Li/Mg 等, 而非相反。因为比值的增大同演化、分异的程度有关。文献中常出现的“Li/Mg 呈顺序增加, 而 K/Rb 呈顺序减小”。其实 Rb 与 K 的位置颠倒过来即可得出一致性的结论。

元素对比值, 其上应为碱性强、迁移活动性大、易变价者, 例如 Rb/K、Rb/Sr;

内生作用中 Ni 更容易进入结晶相, 因而采用 Co/Ni, 而外生作用中 Ni 容易迁移, 因而采用 Ni/Co; V/Ti、U/Th, V 与 U 是容易变价者。

2. 元素组合的比值也不是随意选取的。当研究演化系列时, 亲酸性元素组合/亲基性元素组合; 活动性强的元素组合/活动性弱的元素组合; 化探中选用远程指示元素与近程指示元素组合的比值。

3. 凡有一定数量测试数据的研究者, 请考虑试用元素对比值。第一线工作的同志们: 用元素对比值更加简便实用。没有必要将元素对比值看成是“低下的”论据。

4. 近年来国内已发表大量有关稀土配分的资料, 但最常见的是标准化曲线和 δE_u ,

(下转第 8 页)

性差异面上, 矿体连续性好, 走向延长600m, 倾斜延伸最大达761m, 赋存在-48~-654m标高之间, 厚度变化较大, 平均厚1.58m。主要组份为Ag (177.88g/t)、Cu (1.04%)、S (24.36%), 伴生Au (0.5g/t)、Pb (0.45%)、Zn (0.46%), 证实为一中型银、多金属矿床。

其余3处验证靶区, 经钻孔验证分别都见到了矿层或矿体, 一处金矿已供地方开采, 并获数万元的经济效益, 可望达小型矿床规模。预测的见矿情况, 与实际情况基本吻合。

综上所述, 此次预测成果显著, 对在九瑞地带进行新一轮铜、金普查找矿, 乃至长江中下游的普查找矿及成矿预测都具有重大意义。

本文是在国家“七五”重点攻关项目, 三级课题《江西九瑞地区铜金成矿条件及成矿预测》研究报告的基础上撰写而成。参加此项课题研究工作的有队总工黄恩邦, 高级工程师薛运义、张乃堂等同志, 研究过程中得到了队有关同志的大力支持和协助, 在此一并致谢!

Metallogenic Control and Prognosis of the Jiurui Cu-Au Deposit, Jiangxi

Zhong Liangshui

Geological features of the deposit investigated are summarized in this paper with the focal points standing out on an analysis of relations of mineralization with stratigraphy, structure and magmatic rocks. Based upon mathematical statistics on metallogenic factors and exploration guides, the results of mineralogenetic prognosis obtained are also given.

(上接第27页)

然而稀土元素之间的比值却用得很少。笔者深信, Ce/La、Sm/Nd、Eu/Sm、Gd/Tb、Yb/Lu等比值还将挖掘出很多很有意义的信息。

5. 以微量元素同常量元素之比, 最好乘以系数。例如研究花岗岩采用Li/Mg, 可将Li \times 100, 以使其比值近于1。若采用累加组合时: 如(Li+Na+K)/(Mg+Fe+Mn+Ca+Ti), 实际上花岗岩的演化和分异程度, Li含量的高低, 起较大的指示作用, 若不乘以系数就人为的压低了它的“贡献”。

6. 研究外生作用时, 应考虑水迁移系数。它是以综合因素反映元素在外生条件下

的迁移性能。

7. 元素对最好选3~5对, 不是只一对, 也不是越多越好。例如Sr/Ba应用于研究海陆相时, 要注意到海底火山喷发会带来较多的Ba。若只根据Sr/Ba比值有可能判错。总之选取稍多元素对比值可达到相互检验之功效。

主要参考文献

- [1] 刘本立, 《现代成矿理论及勘查地球化学汇编》(第二集), 1981年, 168—217页。
- [2] 刘英俊, 《勘查地球化学》, 科学出版社, 1987年。
- [3] 刘本立, 地质与勘探, 1991, 第6、7、8期。
- [4] 殷纯嘏, 地质论评, 1981, 第27卷, 第3期。