

变价元素在找矿评价工作中的意义和指示作用

刘炳璋, 杨泽湘, 王秀京

(四川省地矿局攀西地质队, 西昌 615000)

[摘要]自然界中的变价元素广泛存在, 不同价态的元素具有不同的地球化学性状, 反映了不同的氧化还原环境, 在成矿过程中形成各具特征的元素组合和矿物组合。利用 Eh—pH 图解和部分变价元素不同价态地化特征, 分析自然界中矿物的稳定性和不同价态元素的共存关系及迁移能力, 从中提炼找矿信息, 有利于提高野外找矿评价工作成果质量。

[关键词]变价元素 氧化还原 元素价态 指示作用

[中图分类号]P595 **[文献标识码]**A **[文章编号]**0495-5331(2007)06-0098-05

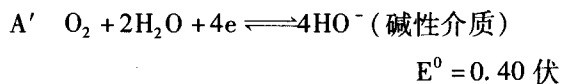
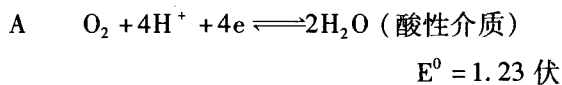
自然界中的氧化还原作用, 使同一元素出现不同的价态, 反映了不同的地球化学性状, 在不同的地球化学环境中成矿成晕。因此, 我们可以根据变价元素的价态反推其载体矿物的成矿条件和地球化学环境, 从中提炼找矿信息, 建立找矿标志, 有利于找矿评价工作的开展。

1 变价元素在自然界广泛存在

由于自然界广泛存在着氧化还原作用, 有的元素氧化, 有的元素则还原, 使同一种元素出现两个或几个不同的价态参与地球化学活动。如常见的金属元素 Fe (Fe^{3+} 、 Fe^{2+})、Mn (Mn^{4+} 、 Mn^{2+})、Ni (Ni^{3+} 、 Ni^{2+})、Sn (Sn^{4+} 、 Sn^{2+})、Cu (Cu^{2+} 、 Cu^{+})……等等, 非金属元素 S (S^{2-} 、 S_2^{2-} 、 S^{6+})、As (As^{3+} 、 As^{5+})……等等。元素变价深受氧化还原电位 (Eh) 和介质酸碱性 (pH) 所控制 (图 1), 也受温度 (T)、压力 (P) 和离子浓度的影响^[1-3]。

从图 1 中可知, 自然界变价元素的价态存在于水稳定的上、下界之间, 氧化还原电位随介质的酸性减弱 (碱性增强) 而下降。

水稳定性上界 A—A'



水稳定性下界 B—B'

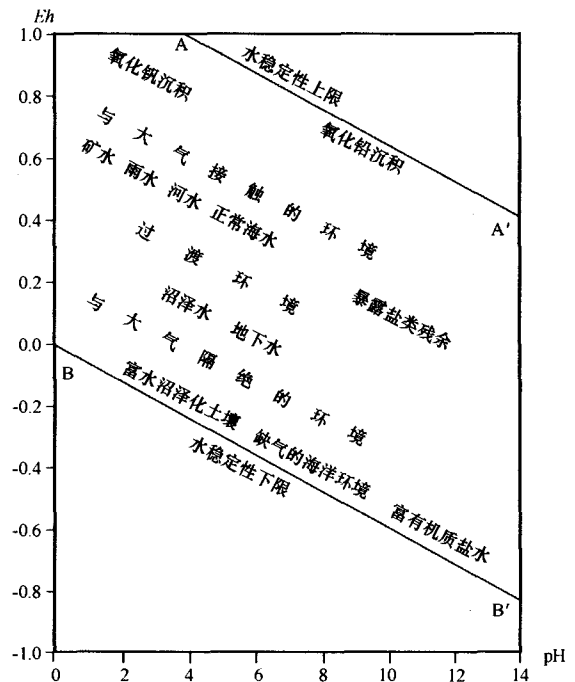
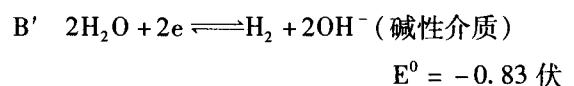
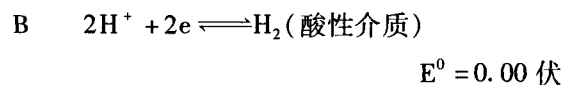


图 1 某些天然含水介质 Eh—pH 的大致范围
(据 R M Garrels, 1965)



即自然界常见的氧化还原电位均在上述 4 个 E^0 值所圈定的菱形范围内。

[收稿日期]2006-09-21; [修订日期]2007-01-09。

[第一作者简介]刘炳璋(1937 年—),男,1965 年毕业于成都地质学院,高级工程师,现主要从事矿产勘查、勘查地球化学和科研工作。

2 利用 Eh—pH 图解释矿物的稳定性及元素共生组合

Eh—pH 图在地质上的应用越来越广泛,尤其是在解释矿物的稳定性和元素共生组合方面具有独到之处和实际意义^[3]。以四川省会理岔河锡矿为例予以分析^[4,9]。

岔河锡矿主要成矿元素为 Fe、Sn、Cu、As 等,按其在主要矿体中不同价态的元素含量所反映的氧化还原反应和能斯特方程进行计算,绘制了 Eh—pH 图^[2](图 2)。从中看出它们的共生关系和载体矿物的稳定范围。

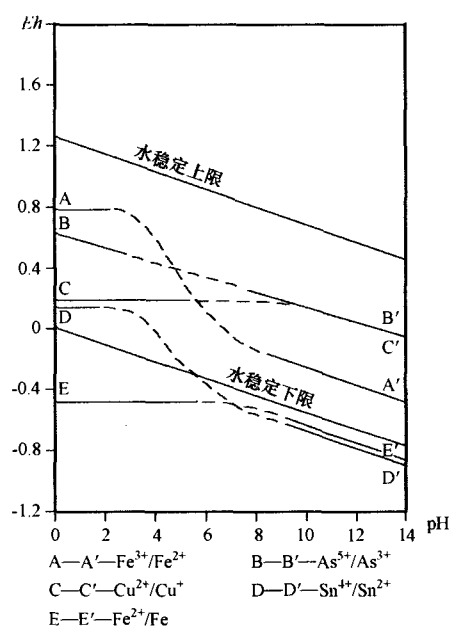


图2 岔河锡矿 Fe、As、Cu、Sn Eh—pH 图解

A—A'线以上是 Fe^{3+} 的生成环境, A—A'线与 E—E'之间为 Fe^{2+} 的赋存环境。

B—B'线以上是 As^{5+} 的生成环境, 以下为 As^{3+} 的生成环境。

C—C'线以上的环境存在 Cu^{2+} , 以下的环境存在 Cu^+ 。

D—D'线以上是 Sn^{4+} 的生成环境, 以下为 Sn^{2+} 的生成环境。

Sn^{4+} 在酸性和碱性热液中均能与 Fe^{3+} 或 Fe^{2+} 、 As^{5+} 或 As^{3+} 、 Cu^{2+} 或 Cu^+ 共存, 而 Sn^{2+} 只有在酸性热液中与 Fe^{2+} 、 As^{3+} 、 Cu^+ 共存。说明由于 $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ 的氧化还原电位较低, Sn^{4+} 存在环境的范围较广、共存元素较多, 而 Sn^{2+} 的存在范围较小、共生元素较少, 是其在锡矿床中含量较少的主要原因。黠

锡矿 ($\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$)、硫锡矿 (SnS)、水锡石 (H_2SnO_2) 等由 Sn^{2+} 组成的矿物不稳定而易氧化水解再脱水生成次生锡石。

As^{5+} 在酸性热液中可以与 Fe^{3+} 或 Fe^{2+} 及 Sn^{4+} 、 Cu^{2+} 并存, 在碱性热液中不能与 Fe^{2+} 共存, 而 As^{3+} 则相反, 在碱性热液中可以与 Fe^{3+} 或 Fe^{2+} 及 Sn^{4+} 、 Cu^{2+} 或 Cu^+ 共存, 在酸性热液中不与 Fe^{3+} 共存。

Cu^{2+} 在酸性热液中可以与 Sn^{4+} 、 Fe^{3+} 或 Fe^{2+} 、 As^{5+} 或 As^{3+} 共存, 而在碱性热液中与 Sn^{4+} 、 Fe^{3+} 、 As^{5+} 或 As^{3+} 共存。 Cu^+ 在酸性热液中可与 Sn^{4+} 或 Sn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 As^{3+} 共存, 不能与 Fe^{3+} 、 As^{5+} 共存; 在碱性热液中可与 Fe^{3+} 或 Fe^{2+} 、 As^{3+} 、 Sn^{4+} 并存, 不能与 As^{5+} 、 Sn^{2+} 共存。

通过以上实例, 我们可以了解矿床在成矿过程中氧化还原的大致环境和可能的主要矿物组合及成矿元素组合, 指导矿床的深部预测和评价, 并从中提炼出各种找矿信息, 指示找矿工作。

3 变价元素 Fe 的指示意义

3.1 对氧化还原环境的指示作用

变价元素 Fe 在自然界中分布广泛, 是对氧化还原作用较为敏感的元素。利用 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 大致判别某一地化作用的氧化还原环境是行之有效的(表 1)^[3]。

表 1 不同氧化还原环境及其代表性矿物

变价元素 Fe	代表环境	代表性矿物
Fe^{2+}	还原环境	菱铁矿、鲕绿泥石
$\text{Fe}^{2+} > \text{Fe}^{3+}$	弱还原环境	鳞绿泥石
$\text{Fe}^{2+} \approx \text{Fe}^{3+}$	过渡环境	
$\text{Fe}^{2+} < \text{Fe}^{3+}$	弱氧化环境	海绿石
Fe^{3+}	氧化环境	赤铁矿、褐铁矿

由于各种电对的标准氧化还原电位不一样, 表 1 是以电对 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 为标准, 氧化还原电位 Eh 随介质的 pH 增大而降低, 电对 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的 Eh 在酸性介质中小于 0.77 伏, 而在碱性介质中则小于 0 伏, 自然界中介质的 pH 值因受自然界缓冲剂的作用, 一般不会出现强酸或强碱性, 而处于弱酸或弱碱性的范围。利用表 1 定性判断氧化还原的相对环境是有效的。

利用各种成矿阶段所形成的矿体中的 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 的含量, 大致判断地球化学环境(表 2)

岔河锡矿的锡石主要生成于复杂砂卡岩和硫化物阶段, 简单砂卡岩和云英岩阶段虽有锡石生成, 但品位很低 ($\text{Sn } 0.1\% \sim 0.3\%$), 也未形成工业矿体,

指示了锡石主要生成于过渡环境—弱还原环境,碳酸盐阶段的还原环境无锡石生成^[4,9]。

表2 岔河锡矿床各成矿阶段的氧化还原环境

成矿阶段	Fe ³⁺ (%)	Fe ²⁺ (%)	Fe ³⁺ /Fe ²⁺	氧化还原环境
简单砂卡岩阶段	16.67	3.53	3.02	氧化环境
云英岩阶段	3.64	2.76	1.61	弱氧化环境
复杂砂卡岩阶段	11.39	11.67	0.98	过渡环境
硫化物阶段	3.19	7.03	0.45	弱还原环境
碳酸盐阶段	2.16	20.05	0.11	还原环境

据岔河锡矿勘探实测资料,1980年。

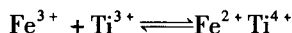
3.2 Fe 的不同价态对其他不同价态元素共存的指示作用

为了便于野外工作,根据变价元素电对的标准氧化还原电位 E^0 (可在《地球化学手册》中查得)与 $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0$ 比较,判别变价元素的不同价态是否在不同价态的 Fe 共存^[3,7]。

1) 所有 E^0 大于 0.77 伏 ($E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0$) 的电对中的氧化形可以与 Fe^{2+} 发生氧化还原反应,不能与 Fe^{2+} 共生。如 Mn^{4+} 、 Mn^{3+} 、 Pb^{4+} 、 Cr^{6+} 、 Co^{3+} 、 Ce^{4+} 、 V^{5+} 、 Ti^{3+} 、 Ag^{2+} 等价态元素,而这些元素电对中的还原形由于不能和 Fe^{2+} 反应,因而可以与 Fe^{2+} 共生,如 Mn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cr^{3+} 、 V^{4+} 、 Ce^{3+} 、 Tl^{+} 、 Ag^{+} 等价态元素。

2) 所有 E^0 小于 0.77 伏 ($E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0$) 的电对中的氧化形不能与 Fe^{2+} 发生反应,因此可以与 Fe^{2+} 共生。这些电对的还原形在下列情况下可以与 Fe^{2+} 共生,即还原形与 Fe^{3+} 作用后还有剩余,同时该电对的 E^0 值不能小于 -0.41 伏,因为 $E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0.41$ 伏,小于此值 Fe^{2+} 将被还原成 Fe。

例如,由于 $E_{\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}}^0 < E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0$, 所以下列的正反应可以进行:



$E_{\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}}^0$ 大于 -0.41 只要 Ti^{3+} 过剩就可以与 Fe^{2+} 共后生。因此 Fe^{2+} 、 Ti^{4+} 、 Ti^{3+} 、 V^{3+} 、 V^{5+} 、 U^{4+} 、 U^{6+} 等元素共生。

通过上述分析,不同价态的 Fe 对不同的价态的元素具有指示作用,据此地化理论应用于成矿作用和找矿工作中, Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 在成矿过程中分别组成各自不同矿物,对成矿环境和找矿工作均有指示作用。同时需要考虑它们的亲合性, Fe^{2+} 亲硫, Fe^{3+} 亲氧。由 Fe^{2+} 组成的黄铁矿化,对铜、铅、锌、银等多金属矿床具有指示作用,由于 Fe^{2+} 、 Sn^{4+} 、 W^{6+} 并存,对锡、钨矿化也具有指示作用。由 Fe^{3+} 组成的赤铁矿、磁铁矿 (Fe^{3+} 占优势) 化指示软锰矿、金红石、钛

铁石、锡石、黑钨矿等氧化物矿化可能存在。由于 Fe^{3+} 可以与 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 共存,也可指示其硫化矿的生成。

4 变价元素 S 的指示意义

S 在自然界有五种不同价态出现,除 S^{4+} 外都有相应的代表矿物(表3)。亚硫酸盐在自然界出现时间很短,易氧化成硫酸盐,我们在野外工作中都能见到除 S^{4+} 外的不同价态所组成的矿物^[1,6]。

表3 S 的不同价态及代表性矿物

S 价态	S^{2-}	$[\text{S}_2]^{2-}$	S^0	S^{4+}	S^{6+}
化合物分子式	ZnS	FeS_2	S_8	SO_3^{2-}	BaSO_4
代表矿物	闪锌矿	黄铁矿	自然硫	亚硫酸盐	重晶石

根据实验研究和理论推测,一般认为 S 在岩浆气液中的浓度取决于 H_2S 含量的多少。高温气成阶段, S 以 H_2S (气态) 存在,随气流体上升,一般不参与地球化学反应;温度下降, H_2S 进入热液,在还原环境中电离成 H^+ 和 S^{2-} 或 HS^- ;在弱还原环境中和 S 过剩的情况下形成 S_2^{2-} 。在高温热液阶段初期,以络合物(络阴离子团)迁移的亲 S 元素 Cu、Pb、Zn、Ag 等尚不能分解, S^{2-} 只能与 Fe^{2+} 结合生成磁黄铁矿 (FeS);随着温度下降,由于 Eh、pH 和温度、压力的改变, H_2S 大量电离浓度增加,硫过剩,形成 S_2^{2-} ,与 Fe^{2+} 结合成黄铁矿 (FeS_2)。中低温时,以络合物迁移的一系列亲 S 元素脱离络合物,与 S^{2-} 形成众多金属硫化物矿物,其中的 S_2^{2-} 优先与比 Cu 型离子电负性稍低的、浓度较高的、广义软硬酸碱度较软的 Fe^{2+} 结合成黄铁矿(据 R G person 软硬酸碱化学理论)^[8]。当热液在近地表的强氧化条件下, S 氧化成 S^{6+} 主要生成硫酸盐矿物如重晶石 (BaSO_4) 和石膏 (CaSO_4) 等。

通过 S 的不同价态在热液成矿过程中的作用,可作如下推测:

1) S^{2-} 的浓度较高,说明岩浆气液 H_2S 曾有高浓度的含量,长期处于还原环境,有利于亲 S 元素形成硫化矿物,是一系列亲硫元素尤其是有色金属的找矿标志。

2) S_2^{2-} 的浓度较高,说明硫的供应过剩,在 H_2S 分解后,部分 S 在氧化-还原作用中失去 1 个电子而形成 S_2^{2-} ,指示成矿流体由强还原环境过渡到弱还原环境,是黄铁矿、白铁矿 (FeS_2)、卡硫钴矿的成矿条件之一。对硫化物矿床、矿化具有重要指示意义。

3) S^{6+} 指示了强还原环境,常出现在硫化矿床的近地表处和近围。如在铅锌矿近围发现重晶石化,说明该矿床的成矿作用经历了由强还原—强氧化的全过程,硫的供应充足,矿物组合和成矿元素组合较复杂,矿床规模远景看好。

5 变价元素 As、Sb、Bi 的指示意义

As、Sb、Bi 在周期表中均列为第五主族,为金属—非金属过渡元素,外层电子结构(As 为 $4S_2, 5P_3$, Sb 为 $5S_2, 6P_3$, Bi 为 $6S_2, 7P_3$)相同,可出现相同的价态,地球化学性状相似。就 As 而言价态较多(表4),自然界均见代表性矿物^[1,6]。

As、Sb、Bi 的氧化还原电位均较低,易氧化为正价离子,As⁵⁺ 常形成砷酸盐,多出现在弱氧化—氧化环境,对 Bi、Co、Cu 具有找矿指示作用。As³⁺ 多出现在弱还原—弱氧化环境,分布较广,在成矿作用中占有重要位置,可形成多种硫化物和硫盐矿物。由

于 As³⁺、Sb³⁺、Bi³⁺ 配位数均3,地球化学性状相近,在硫盐矿物中可相互置换替代,互为找矿指示元素。因为 AsS₂⁻、SbS₂⁻ 和 BiS₂⁻ 的阴离子团半径较大,常与半径较大的阳离子 Cu⁺、Pb²⁺、Ag⁺、Hg²⁺ 生成硫盐矿物,其中 As³⁺、Sb³⁺、Bi³⁺ 可相互置换替代,因此 As³⁺ 为 Sb、Bi、Cu、Pb、Ag、Hg 的指示元素,对找矿和深部预测具有重要指示作用。As 的负价态,常形成砷化物或硫化物,所组成的矿物稳定性较差,易氧化分解生成稳定性较强的新矿物。如毒砂在表生带雨季风化后形成臭葱石(FeAsO₄·2H₂O),干季形成砷华(As₂O₃),据此表生带干季的土壤中存在砷华(灰色粉状物)预示含砷的原生矿物及其伴生的 Sb、Bi、Cu、Ag 等成矿元素的存在,锑华(Sb₂O₃,白色粉末)、Bi 华(Bi₂O₃,浅黄色粉末)也具有相同的指示作用。

表4 As 的不同价态及代表性矿物

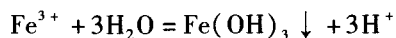
价态	As ³⁻	As ²⁻	As ⁻	As ²⁺	As ³⁺	As ⁵⁺
化合物	砷化物	砷化物	硫化物	硫化物	复硫化物	硫盐
代表分子式	Cu ₃ As	CoAs	FeAsS	AsS	As ₂ S ₃	Ag ₃ AsS ₃
代表矿物	砷铜矿	砷钴矿	毒砂	雄黄	雌黄	硫砷银矿

6 变价元素的迁移能力

自然界中,不仅不同的元素具有不同的迁移能力,就是同一种元素,其价态不同迁移能力也各异,如变价元素 Fe、Mn、Ti、Sn、Co、Ce、Cu、V、Cr、Mo 和 U 等。虽然影响迁移的因素较多而复杂,但从主要因素之一的水解反应,可作定性的了解^[3,5,10]。

6.1 低价比高价易于迁移的元素

Fe、Mn、Ti、Sn、Co、Ce 等元素高价离子比低价离子电价高,半径小,故水解能力比低价大,即 Fe³⁺ > Fe²⁺, Mn⁴⁺ > Mn²⁺, Ti⁴⁺ > Ti³⁺ 等,即这些元素的高价离子更易水解产生氧化物或氢氧化物沉淀。迁移能力低于低价离子。如 Fe³⁺ 在介质 PH > 2—3 时按下式发生沉淀:

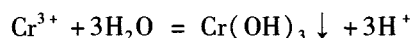


而 Fe²⁺ 水解只能在 pH > 6—7 时,才能开始水解产生 Fe(OH)₂ 沉淀,故 Fe²⁺ 比 Fe³⁺ 迁移能力大得多。

6.2 高价比低价易于迁移的元素

V、Cr、Cu、Mo、U 等元素,高价离子多与氧或其他阴离子形成络阴离子团如 [VO₄]³⁻、[CrO₄]²⁻、

[MoO₄]²⁻、[UO₄]²⁻、[CuCl₄]²⁻ 等,它们的水解能力显然比相应的低价离子小得多。如 Cr³⁺ 可在 pH > 5 时发生水解并产生 Cr(OH)₃ 沉淀:



但在同样情况下,Cr⁶⁺ 由于以 [CrO₄]²⁻ 形式存在则不能发生水解而继续迁移。由此看出 Cr⁶⁺ 比 Cr³⁺ 迁移大得多。

对元素及其离子迁移能力的了解,有助于对化探原生和次生异常的解释、推断、异常筛选、靶区选择及异常源的寻找,也对成矿作用的研究、矿床矿物分带、深部预测和评价工作提供了地球化学依据。

我们还能依据氧化还原反应变价元素的地球化学性状及特征,提炼更多的找矿信息,在今后工作中继续总结和验证。

[参考文献]

- [1] 刘俊英. 元素地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1984.
- [2] 赵伦山, 张本仁. 地球化学[M]. 北京: 地质出版社, 1980.
- [3] 殷纯嘏. 地质中的基础化学问题[M]. 北京: 地质出版社, 1980.
- [4] 金明霞, 刘炳璋, 等. 四川摩挲营地区锡钨成矿标志及找矿方向[M]. 成都: 西南交通大学出版社, 1993.
- [5] 刘炳璋. 四川会理岔河锡石—硫化物矿床原生晕研究, 勘查地

- 球物理、勘查地球化学文集(二)[M]. 北京:地质出版社, 1985, 243-268.
- [6] 曹 添. 个别元素地球化学, 现代成矿理论及勘查地球化学汇编(四)[M]. 秦皇岛:冶金地质进修学院编印, 1982, 71-148.
- [7] 中国科学院贵阳地球化学研究所. 地球化学手册. [M]. 北京:科学出版社, 1981.
- [8] 殷纯嘏. 软硬酸碱原理及其在地球化学中的应用. 现代成矿理论与勘查地球化学汇编(一)[M]. 秦皇岛:冶金地质进修学院编印, 1981, 176-186.
- [9] 刘炳璋. 四川会理岔河锡石—硫化物矿床成矿成晕地球化学特征及找矿标志研究报告[R]. 成都:四川省国土资源厅资料馆, 1983.
- [10] 蔡新华, 张怡军, 徐惠长, 等. 柿竹园钨锡钼铋多金属矿深部铅锌找矿潜力分析[J]. 北京:地质与勘探, 2006, 42(2) 29-32.

SIGNIFICANCE AND INDICATION OF ELEMENTS WITH ELECTROVALENCE CHANGE IN ORE PROSPECTING

LIU Bing - zhang, YANG Ze - xiang, WANG Xiu - jing

(Panxi Geological Team, Sichuan Bureau of Geology and Mineral Resources, Xichang 615000)

Abstract: elements with electrovalence change are widely distributed in the nature. Different electrovalence elements have different geochemistry characters, showing different oxidation and reduction environment, and forming typical element combination and mineral association in mineralization process. Using Eh - pH diagram and different geochemical characters of element with electrovalence change, stability of minerals in the nature, and coexisting relation and migration capability of elements with different electrovalence are analyzed. Extracting ore - finding information has advantageous to increase achievement quality in the field ore prospecting.

Key words: element with electrovalence change, oxidation and reduction, element electrovalence, indication