

簇,有的黑钨矿晶体靠裂隙壁的一端消失于块状赤铁矿中,显示次生析出结构。有时黑钨矿从赤铁矿中较均匀地结晶析出,呈似筛状结构(照片)。黑钨矿主要是钨铁矿,呈粒状、短柱状、板状自形、半自形至他形,棕黑色至黑色,(100)晶面上纵纹发育,粒径一般0.2~1.0毫米。单矿物分析(%) $\text{WO}_3$  75~76.3,  $\text{FeO}$  18.35~20.77,  $\text{MnO}$  2.42~3.78,  $\text{ScO}$  0.011~0.03。极少量的钨锰矿呈棕、棕黄、棕红、棕绿色,单矿物分析 $\text{WO}_3$  74.75%,  $\text{MnO}$  22.94%,  $\text{FeO}$  0.06%。两种黑钨矿均不含铌、钽,说明它们是在低温环境下产生的。

另外,矿床中部分胶状黄铁矿重结晶成块状黄铁矿,有时有黄铜矿、石英脉、钨铁矿、黄铜矿、菱铁矿脉穿插于铜硫矿石中,这是热液成矿作用的显示。但这种现象分布

不普遍,其成矿作用性质和矿化范围也与主矿体一致。我们认为它们是同一成矿期的火山热泉水沿裂隙充填成矿的产物,不大可能是另一次成矿热液叠加的结果。

火山热泉沉积钨矿床的提出,为我国钨矿增加了一个新的成因类型,在钨矿的找矿工作中提出了一个新的找矿方向。在有陆台型中酸性贫钠的浅海相火山活动的断陷盆地中,特别是南岭地区的上古生代断陷盆地中,应注意在硅质铁锰氧化物或铁锰质、硅质碳酸盐建造中寻找本类型钨矿床。广东大宝山的“含钨铁帽”可能即属本类矿床。因此,研究解决离子吸附钨铁矿石的选冶工艺具有很大的现实意义。

笔者等在东乡矿区工作期间,得到东乡铜矿有关同志的大力支持与协助,特此致谢。

## 与金属矿床有关的中—酸性侵入岩氧—钠、硫—钾成矿专属性法则的探讨

陈大经\*

### 问题的提出

关于岩浆岩的成矿专属性问题,前人从岩浆的酸度、碱度、岩浆岩时代、矿物学及地球化学等不同角度进行过许多研究,尤其是岩浆碱度对成矿的控制作用,更受到中外学者的注意。许多人对一些具体矿床或矿化类型研究后,总结了岩浆碱度与某些矿化类型间的关系,得出一些有益的结论。无疑,这些工作为岩浆岩成矿专属性的研究打下了一定基础,有助于问题的深化。但是也应看到,前人的结论或者只适用于具体的地区,或者只适用于具体的、且多是单一的矿化类型,因而有其局限性。事实上,矿床中常常并非单一的矿化,多种有用金属组分的组合是较常见的。那么,从碱度对于金属矿化的控制来看,到底金属矿化与岩体中的钠、钾含量有何内在联系、有否一般规律可循?同是与金属矿化有关的花岗岩是否总是与富钾岩石有关,其钾、钠含量上有何差异等问题,都是值得探讨的。在工作方法上,一般对岩石化学的处理往往限于同类岩石的对比,但实际

上,同大类岩石中 $\text{SiO}_2$ 的变化范围仍然较大,岩石中碱质含量的变化又明显与 $\text{SiO}_2$ 的变化有关,因此这种按大类岩石进行对比必然带来较大误差,而不能达到预期效果。基于此,笔者提出了在岩石化学数据的处理上要转化为在同酸度( $\text{SiO}_2$ )条件下进行对比的原则,并引入了碱质比变化系数( $\frac{\text{Na}}{\rho \text{K}}$ )这一参数。同时在前人研究的基础上

进一步提出了“与金属矿床有关的中—酸性侵入岩氧—钠、硫—钾成矿专属性法则”,试图以此来阐明在金属矿床成矿过程中矿化与中—酸性侵入岩中钠、钾关系的一般规律性问题。

### 工作方法

1.为了研究成矿过程中矿化与中—酸性侵入岩中钠、钾的关系,我们收集整理了我国南方与内生铁矿有关的中—酸性侵入岩及部分有色、稀有(Nb、Ta、TR)成矿岩体和无矿岩体的岩石化学资料。参加计算的样

• 参加工作的还有黄福久同志。

品要求主要分析项目齐全,总量在 99.00~101.50%之间,岩石较新鲜,烧失量(或与之相当的 $H_2O^+$ 、 $CO_2$ 、S、F、Cl等)一般小于 2.0%。岩体已分相者按各岩相取其平均值,未分相者按同一岩体计算平均值。据此共选了 159 个岩体(相)。之后与中国岩浆岩值(黎彤等)对比。

2.岩石中硅、钠、钾含量直接引用其氧化物重量百分比,钠、钾之间的相对含量用  $Na_2O/K_2O$  表示,岩石中钠、钾的增长率

用碱质比变化系数( $\rho \frac{Na}{K}$ )表示,求法如下:

$$\rho \frac{Na}{K} = \frac{\text{岩体(相)的 } Na_2O/K_2O - \text{同酸度中国岩浆岩 } Na_2O/K_2O}{\text{同酸度中国岩浆岩 } Na_2O/K_2O} (\%)$$

式中同酸度下中国岩浆岩的  $Na_2O/K_2O$  值用作图求得:以  $SiO_2$  为横座标、 $Na_2O/K_2O$  为纵座标,首先作出中国基性—中—酸性侵入岩  $Na_2O/K_2O$  的变化曲线,然后由图上直接量得不同酸度下岩浆岩的  $Na_2O/K_2O$  值。

$\rho \frac{Na}{K}$  值反映了某岩石相对于中国同酸度岩浆岩富含钠、钾的程度,为正值表示岩体相对富钠,负值表示岩体相对富钾。

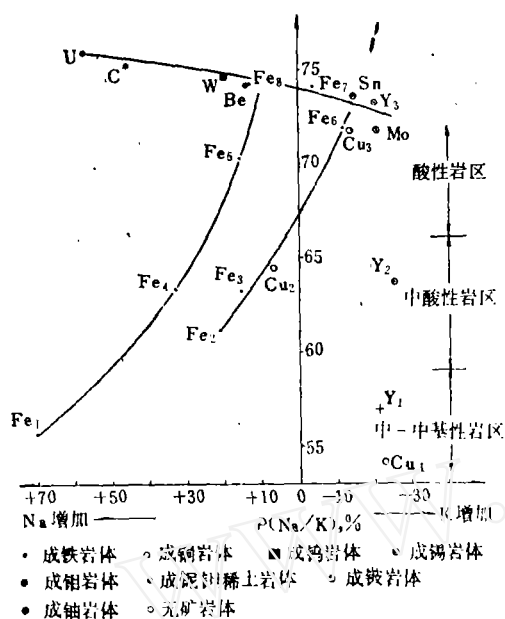
不同矿化类型岩体的岩石类型、酸度( $SiO_2$ )、 $NaO/K_2O$  值及碱质比变化系数 ( $\rho \frac{Na}{K}$ ) 表

表 1

| 编号             | 矿床类型 | 矿化类型     | 岩石类型                                 | 岩体(相)数 | $SiO_2$ (%) |             |             | $Na_2O/K_2O$ | $\rho \frac{Na}{K}$ (%) |
|----------------|------|----------|--------------------------------------|--------|-------------|-------------|-------------|--------------|-------------------------|
|                |      |          |                                      |        | 平均值         | 集中分布范围      | 变化范围        |              |                         |
| Fe1            | 宁芜式  | Fe—(V)   | 辉石闪长玢岩(角闪闪长玢岩)                       | 16     | 55.78       | 53.48~57.15 | 53.48~61.84 | 3.06         | +70.0                   |
| Fe2            | 铁山式  | Fe—Cu    | 石英闪长岩、花岗闪长岩、闪长岩(辉石二长岩、辉石正长岩、辉石闪长岩)   | 15     | 61.08       | 57.30~66.05 | 53.19~68.10 | 1.66         | +21.2                   |
| Fe3            | 铜官山式 | Cu—(Fe)  | 花岗闪长岩、石英闪长岩(闪长岩、富斜花岗岩)               | 11     | 63.16       | 59.44~65.30 | 56.99~71.24 | 1.50         | +15.4                   |
| Fe4            | 金山店式 | Fe       | 石英闪长岩、闪长岩、花岗闪长岩、石英二长岩                | 13     | 63.28       | 59.13~65.98 | 59.13~69.60 | 1.73         | +33.1                   |
| Fe5            | 旗杆楼式 | Fe—(稀土)  | 花岗岩、富斜花岗岩                            | 1      | 70.34       |             |             | 1.13         | +15.3                   |
| Fe6            | 芒铁岭式 | Fe—(多金属) | 花岗岩、黑云母花岗岩、钾长花岗岩、花岗闪长岩、富斜花岗岩         | 13     | 71.88       | 69.00~76.29 | 63.16~76.29 | 0.73         | -12.0                   |
| Fe7            | 大顶式  | Fe—(Sn)  | 黑云母花岗岩、花岗岩、钾长花岗岩                     | 17     | 74.07       | 72.31~76.18 | 70.15~76.18 | 0.68         | -4.2                    |
| Fe8            | 潘田式  | Fe       | 黑云母花岗岩、花岗岩、钾长花岗岩、石英二长岩(富斜花岗岩、白云母花岗岩) | 17     | 74.25       | 71.86~76.90 |             | 0.78         | +13.0                   |
| Cu1            |      | Cu       | 辉石闪长岩、含辉石闪长岩                         | 2      | 54.06       | 49.40~58.71 |             | 1.50         | -23.1                   |
| Cu2            |      | Cu       | 花岗闪长岩、石英闪长岩(斜长花岗岩)                   | 10     | 64.44       | 62.67~65.72 |             | 1.34         | +7.2                    |
| Cu3            |      | Cu       | 花岗岩                                  | 5      | 71.75       | 71.12~75.59 | 68.56~75.59 | 0.78         | -13.3                   |
| Mo             |      | Mo       | 花岗岩、斜长花岗岩                            | 4      | 71.54       | 69.60~73.48 |             | 0.72         | -21.7                   |
| Sn             |      | Sn、Cu    | 黑云母花岗岩、白岗岩                           | 8      | 73.50       | 70.00~75.80 |             | 0.64         | -15.8                   |
| W              |      | W        | 黑云母花岗岩、白云母花岗岩、二云母花岗岩                 | 9      | 74.62       | 73.32~75.88 | 71.95~75.88 | 0.79         | +19.7                   |
| C              |      | Nb、Ta、TR | 花岗岩、白云母花岗岩、黑磷云母花岗岩                   | 5      | 75.26       | 74.27~76.29 |             | 0.89         | +45.9                   |
| Y <sub>1</sub> |      | 无矿       | 辉石闪长(玢)岩、黑云母辉石闪长岩、闪长岩                | 5      | 56.90       | 52.65~60.51 |             | 1.34         | -21.2                   |
| Y <sub>2</sub> |      | 无矿       | 石英闪长岩、花岗闪长岩                          | 5      | 63.70       | 61.48~64.83 |             | 0.96         | -25.0                   |
| Y <sub>3</sub> |      | 无矿       | 花岗岩、钾长花岗岩                            | 5      | 73.18       | 72.38~73.52 |             | 0.62         | -20.5                   |

3.对选择的岩石化学数据按不同矿化类型进行讨论。铁矿床按主要伴生有用组分及其与岩浆岩的关系分为 8 种类型(表 1);

铜矿床分为与中基性岩、中酸性岩及酸性岩有关的三大类型;无矿岩体分为中基性岩、中酸性岩及酸性岩三类;稀有金属(主要为



某些金属矿化与岩石中Na、K、SiO<sub>2</sub>的关系图

Nb、Ta、TR)矿床及钨、锡、钼矿床各单独作一类型。然后求出各矿化类型岩体及无矿

岩体岩石的SiO<sub>2</sub>、Na<sub>2</sub>O/K<sub>2</sub>O及 $\rho \frac{Na}{K}$ 的平

均值。据所得SiO<sub>2</sub>及 $\rho \frac{Na}{K}$ 平均值作“SiO<sub>2</sub>

— $\rho \frac{Na}{K}$ 图”(即“某些金属矿化与岩石中

Na、K、SiO<sub>2</sub>关系图”)。

### 结果讨论

由SiO<sub>2</sub>— $\rho \frac{Na}{K}$ 图及表1得知:碱质比变化系数为正值的有Fe—(V)(常含Ti),稀有(Nb、Ta、TR),Fe,Fe—Cu,W,Cu—(Fe),Fe—(TR)等矿化的成矿岩体,矿化的主要金属元素为Fe、Nb、Ta、W、TR、V(Ti)、Cu。该变化系数为负值的有Fe—(Sn),Sn—Cu,Cu,Fe—(Cu、Pb、Zn、Mo)及Mo等矿化的成矿岩体,矿化的主要金属元素为Fe、Cu、Sn、Pb、Zn、Mo等。对比元素地球化学特点发现,第一组元素主要表现为亲氧性,生成氧化物与含氧盐。第二组元素主要表现为亲硫性,生成硫化物或复硫化物,两组中均

有少部分元素兼具亲氧及亲硫的特征,如Fe、Cu、Sn,既可生成氧化物,也可生成硫化物。但是这些元素的两性特征并不完全等同,总以一方面为主,或者主要表现为亲氧性,如Fe,经常生成磁铁矿、赤铁矿等,但也可生成黄铁矿及磁黄铁矿等硫化物,或者主要表现为亲硫性,如Cu,主要生成黄铜矿、辉铜矿、铜蓝及斑铜矿等,但也可生成赤铜矿及黑铜矿等氧化物;Sn的亲氧、亲硫性较为接近,它既常生成氧化物锡石,也常生成黝锡矿等硫化物。

根据上述特征,将金属矿床的成矿元素按亲氧、亲硫的特征及外电子层结构,划分为亲氧元素、亲硫元素及两性元素三大类。亲氧元素一般相当于戈尔德施密特分类中的亲石元素,其外电子层结构属惰性气体型离子,即离子最外层具2或8个电子(s<sup>2</sup>或s<sup>2</sup>p<sup>6</sup>),主要有Li、Be、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Rb、Sr、Y、Zr、Nb、Cs、TR、Hf、Ta、W、Fr、Ra、Ac、Th、Pa、U等。亲硫元素一般相当于该分类中的亲铜元素及部分亲铁元素。亲铜元素的外电子层结构属铜型离子,即离子最外层电子为18(s<sup>2</sup>p<sup>6</sup>d<sup>10</sup>),主要有Zn、Pb、Cd、Hg、Sb、Au、Ag、Bi、Ga、Ge、In等;亲铁元素的外电子层结构属过渡型离子,即离子最外层电子为8—18,主要有Co、Ni、Mo、Ru、Rh、Pd、Re、Os、Ir、Pt等。两性元素既可生成氧化物,也可生成硫化物,主要为戈氏分类中亲铜元素的Cu、Sn及亲铁元素的Fe。

从SiO<sub>2</sub>— $\rho \frac{Na}{K}$ 图中可知:亲氧元素均位于正值区;亲硫元素均位于负值区;两性元素既可在正值区,也可在负值区,但亲氧性强者在正值区,亲硫性强者在负值区。从而反映出不同类型的元素与钠、钾之间亲缘关系的差异。此外,岩石中钠、钾比值的变化还受酸度的控制,随着酸度的增加,铁矿化序列[Fe—(V)、Fe、Fe—(TR)等]及铁铜矿化序列[Fe—Cu、Cu—(Fe)、Cu、Fe—(Cu、Pb、Zn、Mo)等]成矿岩体的碱质比变化系数一般逐渐降低,而在同一酸度范围内,亲氧性强的元素的成矿岩体其钠质增长率仍然高于亲硫性强的元素的成矿岩体。无矿岩体也均位于负值区。

由上述,我们得出如下重要结论:

根据金属矿床成矿元素亲氧、亲硫特征的不同,可将成矿元素分为亲氧元素、亲硫元素及兼具亲氧亲硫特征的两性元素。在与中—酸性侵入岩有关的金属矿床成矿过程中,这些元素与钠、钾的亲缘关系明显不同:亲氧元素表现为亲钠性,亲硫元素表现为亲钾性,两性元素兼具亲钠亲钾特征,但亲氧性较强者亲钠性也较强,亲硫性较强者亲钾性也较强。反映在成矿岩体的特征上则表现为:亲钠性者岩体相对富钠(即钠质增长率较大),亲钾性者岩体相对富钾(即钾质增长率较大)。随着岩石酸度的增加,铁矿化序列及铁铜矿化序列成矿岩体的碱质比增长率逐渐降低。这一结论我们称之为:“与金属矿床有关的中—酸性侵入岩氧—钠、硫—钾成矿专属性法则。”

某些成矿实验的结果也有助于说明该法则所阐述的规律。铁在成矿过程中与 $\text{Na}^+$ 的关系极为密切,已为许多实验所证实。铜的成矿实验研究\*表明:“有利于铜在超临界状态下进行迁移的介质溶液是 $\text{KCl}$ ,铜的迁移量在50%以上的温度区间最为宽广,为 $400\sim 550^\circ\text{C}$ ;其次是 $\text{NaCl}$ ,铜的迁移量大于50%的温度范围较为狭小,为 $450\sim 500^\circ\text{C}$ ;铜在水中的迁移量均低于40%。”该实验结果有助于说明铜兼具亲钾、亲钠性,而亲钾性更强的两性特征。

### 地质意义

该法则从一个侧面初步阐述了金属矿床成矿过程中不同矿化类型与中—酸性侵入岩中钠、钾关系的一般规律性。

1.运用这一法则能解释不同矿化岩体中钠、钾含量变化的情况,从而说明钠、钾在成矿中的作用。

例如,同是与酸性岩有关的旗杆楼式、潘田式、大顶式及芒饿岭式铁矿中,前两类岩体相对富钠,后两类则相对富钾,其原因可能在于:旗杆楼式铁矿为 $\text{Fe}-(\text{TR})$ 矿化,伴生的 $\text{TR}$ 属亲氧元素,其亲钠性应更强,所以岩体相对富钠;潘田式铁矿为单一铁矿化,亲氧性较强,所以岩体仍表现出相对富钠的特征;大顶式铁矿属 $\text{Fe}-(\text{Sn})$ 矿化, $\text{Sn}$ 属亲氧亲硫性相近的元素,因此表现出一般是在0线左右波动而略为相对富钾的特征;芒饿岭式铁矿伴生 $\text{Cu}$ 、 $\text{Pb}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Mo}$ 等,

除 $\text{Fe}$ 、 $\text{Cu}$ 外, $\text{Pb}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Mo}$ 等均属亲硫元素,导致成矿岩体相对更富钾质。

铁矿化序列的成矿岩体,明显较铁—铜矿化序列成矿岩体更富钠质,原因可能也在于除 $\text{Fe}$ 外,前者伴生的 $\text{V}$ 、 $(\text{Ti})$ 、 $\text{TR}$ 等属亲氧元素,而后者伴生的 $\text{Cu}$ 属亲硫性较强的两性元素,其余 $\text{Pb}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Mo}$ 属亲硫元素,自然前者亲钠性强而更富钠质。

对铜矿床还未能按其伴生的有益组分进行分类,但笔者认为同样可根据其伴生组分的亲氧、亲硫性的不同来说明其岩体相对富钠、富钾的特征。

成铍、成铀岩体的 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ 及

$\rho_{\text{Na/K}}$ 平均值表 表2

| 岩石类型        | 岩体数 | 样品数 | $\text{SiO}_2$ (%) | $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ | $\rho_{\text{Na/K}}$ (%) | 资料来源               |
|-------------|-----|-----|--------------------|------------------------------------------|--------------------------|--------------------|
| 成铍岩体        | 5   | 18  | 74.13              | 0.80                                     | +14.3                    | 刘振声等,《地质论评》第24卷第2期 |
| 成铀中细粒二云母花岗岩 | 1   | 8   | 75.90              | 0.88                                     | +56.8                    | 覃慕陶等,《地质学报》第54卷第2期 |

另外,笔者还收集了有关成铍、成铀岩体的岩石化学资料(表2)。由表可知,其投影点均应落于 $\text{SiO}_2-\rho_{\text{Na/K}}$ 图的正值区(见图),表明岩体相对富钠。据前述,由于 $\text{Be}$ 、 $\text{U}$ 均属亲氧元素,故其成矿岩体应属相对富钠者。

2.这个法则可作为成矿预测的参考依据之一。

成矿专属性的研究包括区域性及局部性两级。前者主要是研究控制各矿种的成矿专属性,后者是研究岩体的含矿性及矿化富集程度的成矿专属性。本法则主要属于控制各矿种的成矿专属性,因此,可根据岩体中相对富含钠、钾的程度找寻不同的矿化类型。岩体相对富钠的则找亲氧性强的元素的矿化,岩体相对富钾的则找亲硫性强的元素的矿化。这就为区域性成矿预测提供了一个依据。另外,该法则对岩体的含矿性及矿化富集程度的研究也有一定意义。当然,这方面

\*据杨家琛等,铜在超临界下迁移能力的实验研究,《冶金工业部地质研究所一九七九年学术年会论文(摘要)汇编(上)》,1979年12月。

# 副矿物锆石法及其在地质上的应用

北京市地质研究所 莫采芬

副矿物在岩石中的含量多在1%以下。它分布广,种类多,生成于地质作用的整个过程,具有重要研究意义。根据副矿物的组合、种类、数量、晶形、晶面特征、颜色、透明度、粒度、微量元素、包裹体、双晶、环带构造、光性异常和蚀变或次生变化等特征,能为解决某些成岩、成矿地质问题提供矿物学方面的依据。副矿物研究是重砂分析工作中的一个新领域。

正确选择具标型特征的副矿物是研究工作的关键。笔者认为锆石作为标型副矿物最合适。

锆(英)石属四方晶系,晶体对称型为 $L^44L^25PC$ ,系复四方双锥面体类,常见的晶形是由(110)、(100)、(111)、(311)、(101)单形组成的不同聚形(图1)。化学式为 $ZrSiO_4$ ,  $ZrO_2$ 及 $SiO_2$ 的理论分值别为67.1%和32.9%,常含较多的水及杂质元素(Hf, U, Th, Ta, Nb,

Cu, Sc, P, Be, Ca, Mg, Al, Fe等)。随Zr和Si含量的降低,出现变种锆石(如水锆石、曲晶石、苗木石、山口石、富铪锆石等)。从锆石的晶体构造(图2)可知,柱面(110)和(100)是锆和硅两种离子共同组成的面网密度最大的晶面(面网中锆和

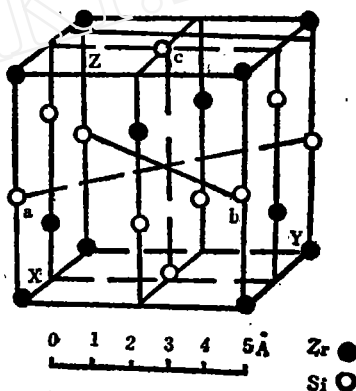


图2 锆石的晶体构造

(图中未画出氧的位置; X、Y、Z轴为X射线结构分析定向, a、b、c轴为几何结晶学定向)

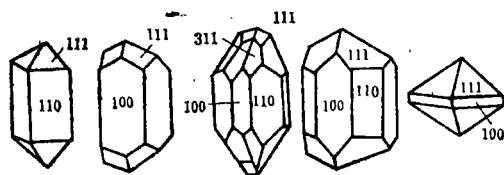


图1 锆石的常见晶形

硅的离子比为1:1)\*当介质中锆、硅浓度基本平衡时,锥面(111)发育;在硅和钾、钠含量均较低的介质条件下,除见锥面(111)外,常出现偏锥面(311)。可见,锆石的晶形与结晶时的介质环境密切相关

• 按照布拉维法则,晶体生长过程中面网度较小的面网优先生长,最终导致本身的晶面消失。

的工作还需配合其他岩石化学参数、岩体副矿物及微量元素等特征的研究。

3.该法则可能为矿床中物质组分的综合利用提供新的信息。

许多矿床伴生的有益元素亲氧亲硫特征的不同,在成矿岩体相对富含钠、钾的程度上必然有所反映。如果矿床中发现有用元素类型与岩体中相对富含钠钾程度间的关系矛盾,那么除了样品采集、数据处理的干扰、对比标准的误差等因素的影响外,就可能是还有未发现的可供综合利用的金属元素。

4.该法则为矿床成因的研究提供了一定依据。

对成矿专属性的研究使我们看到,即使某些受到一定层位控制的矿床,有些仍与岩浆岩有着密切的空间和成因联系,成矿专属性仍较明显,从而说明岩浆岩在其成矿中起着极为重要的作用,以致于没有它们,这些所谓层控矿床的形成就是极为困难的了。无疑,这种研究将有助于对矿床成因认识的深化。