

从克拉克值到元素的地球化学性质或行为再到成矿作用

赵 博¹, 张德会¹, 于 蕾², 石成龙¹

1. 中国地质大学(北京) 地球科学与资源学院, 北京 100083; 2. 中国工程爆破协会, 北京 100142

摘 要: 克拉克值→第一类反作用→元素丰度→第二类反作用→…→进一步富集成矿的机制构成了一个完整的化学成矿过程链。克拉克值的影响通过质量作用定律可以深入到成矿作用的各个方面, 但仍然只是一种必要非充分的成矿条件, 因元素而异的地球化学性质或行为将产生两种“反作用”: ① 成矿作用是元素在地球不同圈层和不同相以及不同集合体之间多次分配的结果, 一旦分配完成, 各级元素丰度有望重新成为最主要成矿约束因素之一, 丰度比值则体现了元素分配(异)行为的量化特征; ② 诸如离子电位、赋存状态等元素本身固有的性质或行为亦产生反作用, 可通过固定“性质”谈“丰度”认识其成矿学意义。对于最终将工作于远离平衡态条件下的成矿系统, 进一步富集的机制另将成为决定性控矿因素。

关 键 词: 克拉克值; 质量作用定律; 反作用; 成矿学意义; 元素地球化学性质或行为

中图分类号: P595 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-2802(2014)02-0252-10 **doi:** 10.3969/j.issn.1007-2802.2014.02.014

From Clark Values to Elemental Geochemical Properties or Behaviors, and to Mineralization

ZHAO Bo¹, ZHANG De-hui¹, YU Lei², SHI Cheng-long¹

1. College of Earth Science and Resource, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China;

2. China Society of Engineering Blasting, Beijing 100142, China

Abstract: We believe that Clark values→Reaction I→elemental abundance→Reaction II→…→mechanism of further enrichment and mineralization makes a successive chain for chemical mineralization. Although, elemental abundance may exert significant influence on every aspect during metallogenesis in the light of Mass Action Law, it is still a necessary, but not sufficient, condition for mineralization. At the same time, elemental geochemical properties or behaviors may exert two different forms of reactions on the abundance constrains: First, the enrichment and the ore formation of ore metals, in essence, result from the partitioning of ore metals among different layers, different phases and different aggregates of the Earth, but once the partition is done and a new phase generates, elemental abundance at various levels will play a fundamental role in the ore-genesis again, while ratio of abundance plays as a quantitative indicator for elemental differentiation or partition behaviors; Second, there is the reaction of elemental inherent geochemical properties or behaviors, such as elemental existence form, ionization potential and so on, therefore, to further understand the metallogenic significance of Clark value is to compare a fixed set of elemental properties with their abundances. Besides, as to the ore-forming system unavoidably far from equilibrium state, mechanism of further enrichment and mineralization may play an irreplaceable and decisive role in the final metallogenesis.

Key words: Clark value; Mass Action Law; reaction; metallogenic significance; elemental geochemical properties or behaviors

收稿日期: 2013-05-14 收到, 05-30 改回

第一作者简介: 赵博(1985—), 男, 博士研究生, 研究方向: 矿床地球化学. E-mail: xqqelove@163.com

通讯作者: 张德会(1955—), 男, 博士, 教授, 研究方向: 矿床地球化学. E-mail: zhdehui@cugb.edu.cn.

元素的地球化学行为,笼统地说,应取决于和原子电子层有直接关联的基本化学性质和热力学性质,但同时,不涉及量的概念也是很难说明问题的^[1]。矿床是赋存于地球中的成矿元素高度富集的堆积体,而成矿作用的最基本单元是元素^[2,3],元素的量和质以及它们之间的排列组合的差别很可能就是控制矿床的类别和规模大小的“基因”。其中,克拉克值在很大程度上反映了不同的成矿物质基础或成矿前提,决定着成矿特征的差异,进而成为元素富集成矿关键性约束之一,并且具有多方面的地质-地球化学意义^[4~6]。研究^[7,8]表明,成矿元素的丰度或克拉克值在解释地球的地球化学历史,特别是由质量平衡约束的化学亚系统的相互作用方面,具有很大的效用,元素在地球各层圈之间的分配特别是元素的地壳丰度乃是元素富集成矿的物质基础。

但另一方面,正如 Laznicka^[9]所指出的那样,元素形成大型-超大型矿床的能力或成因确实与其克拉克值有关,但并不完全依赖于克拉克值,而是与元素的赋存状态、活动性、迁移能力和形式等复杂因素密切相关^[10],特别是元素在地壳演化各个阶段的相容性,即强调元素富集成矿的过程实质上是元素在地球不同圈层和不同相以及不同集合体之间分配的结果^[2]。这就是说,克拉克值仅仅代表了元素存在的量化标志^[11],但却无法兼顾其地球化学性质或行为;因此,如何实现二者的合理衔接与统一将成为进一步认识克拉克值成矿学意义的最有效途径之一,并且具有十分重要的理论和实践意义,本文的综述和思考即着眼于此。限于篇幅,不能一一列举出所有的证据,主要通过例证来说明。

随着当前迅速发展的多尺度、高精度和快速分析测试技术的广泛应用以及巨量数据的积累,对于元素地球化学研究、勘查地球化学研究等工作已或将带来重要影响,同时也积累了关于元素丰度或克拉克值丰富的数据资料。笔者认为,丰度不仅具有“量”的数学意义,丰度的变化和对比又与元素的地球化学性质或行为密切相关,即具有“质”的属性,因此从克拉克值到元素的地球化学性质或行为再到成矿作用,最直接的判据仍在于丰度。

1 克拉克值是元素富集成矿的最主要约束之一

克拉克值标志着地壳作为一个地球化学系统化学成分的特特征^[3],决定着其中发生各种地球化学作用的总背景,同时也提供了一个衡量元素集中分散变化程度的标尺;地壳特别是上地壳往往是大多

数矿石和矿胎的储库,克拉克值则体现了元素富集成矿的物质基础。尽管目前有关克拉克值成矿学意义的文献并不多见,但毫不夸张地说,丰度或克拉克值可作为元素富集成矿的最主要约束之一,其影响可能深入到成矿作用的各个方面,这是通过具有一定普适性的质量作用定律^[10]来实现的。

本文之所以认为克拉克值对于元素富集成矿的约束既适用于全球尺度,又适用于地质时间及单个矿床,乃至导致成矿作用发生的各个环节,由“地质重演律”可作类比:“成矿作用在时间上和空间上发展的基本规律对不同规模的环节来说总是相似的,在时间上比较短暂的自然环节中发育过程好像发育史全过程的一个带有本身特色的缩影;在每一个较晚期的形成物中,演化系列开始时的矿物、岩石和矿石逐渐退化直到完全消失而末尾的矿物、岩石和矿石则得到越来越充分的发育,但相应的矿物、岩石、矿石、矿石建造在各个矿化阶段和矿化期的形成顺序在一般情况下往往是同方向和相似的^[12]”,这种现象充分显示了地球化学现象在局部和整体、宏观与微观方面普遍存在着广义“自相似性”结构^[13],它既有规律性一面,又有无规律性一面,克拉克值通过质量作用定律对元素的富集成矿产生广泛约束正是这规律性之一,为了有效地识别异常并追踪矿床成因就必须先查明克拉克值所代表的元素背景。

举例来说:一个巨型矿床或一个大矿田的形成往往需要巨量的成矿物质供应作为基础,这种巨量的供应在浓集成矿过程中势必要留下巨大的轨迹,也就是在矿床或矿田周围形成的各种高含量和稳定存在的地球化学块体^[2];它既是区域克拉克值增高的典型代表,又是成矿作用的密集区,其存在即意味着在地壳或地幔某一部分赋存着大规模的地球化学非均质性。这样的—个成矿省可以多次供应所富含的某些成矿元素,并且发生多次浓集成矿导致不同成因、不同时代的一种或几种不同元素的矿床均产于该成矿省内部^[14,15];如南岭地区的 W-Sn 地球化学省即被认为是包括加里东期、海西期、印支期和燕山期在内的 W-Sn 多金属多期次富集成矿的物质基础。

因此,元素的克拉克值又常被认为是资源或储量估计的上限,代表了区域岩石的最大可能金属含量^[16]。研究表明,若假定岩石类型与伴生矿床之间存在着密切的成因联系,那么通过计算每单位岩石类型、单位区域或单位地质省中某给定元素的地壳丰度;同时在总的地壳丰度之内,另估计资源数量和级别,以便将此已知浓度外推到类似的岩石类型、区域或地质省中以估计资源远景,则地壳中某种元素

的丰度与矿产储量之间将呈现出“有意义的和令人惊异的”线性关系^[17~19]。饶有兴趣的是,日本的国土面积远小于美国,仅为美国的 1/21.2,而美国面积仅为地球陆地面积的 1/17.3,也就是说,日本面积仅为地球陆地面积的 1/367,但在丰度-储量模型^[16]上二者之间又恰好相差了一个数量级。克拉克值约束成矿的普遍规律由此可见端倪。

事实上,尽管元素富集成矿的实际地球化学机理可能相当复杂,种类亦多种多样,如典型的水-岩反应即热液蚀变、蒸发盐的沉淀富集、沉积矿床的形成以及金属元素的表生富集作用等^[3],但岩体含矿的首要原因似乎仍然在于对具有较高元素含量的原始基质的继承性,即取决于成矿作用所损耗的围岩或底层岩石及其演化发展的程度^[20],亦即元素的丰度和比值,如至今在许多地区还可以直接看到围岩的原始成分(反映源岩丰度或克拉克值)影响矿体成分的明显标志,如含石英脉交切不同岩石而使之富集多种造岩元素的矿物;多金属硫化物矿床与变质基性火山岩或地壳物质形成的花岗岩演化明显具有成因联系及接触关系,等等^[21]。

对于成岩作用,有研究表明^[4],如果地壳或某地质体中甲元素的克拉克值或丰度居于高值,那么与甲亲合性类同的元素,因其丰度低于甲,倾向于以类质同象形式寄居于以甲元素为主要成分的矿物中。如 Au 的丰度虽远低于 Rb,但由于地质系统中一般不存在与 Au 亲合性类同的丰度元素,即不存在含 Au 的寄主矿物,导致 Au 往往以独立矿物产出;Rb 之所以呈分散态,是由于与其亲合性类同的高丰度 K 元素的存在,因而 Rb 寄主于广泛分布的 K 矿物中(碱长石等);其他常见的广泛分布的成相与非成相的元素对有:Zr 与 Hf, Mo 与 Re, Zn 与 Cd、In 等,这正体现了克拉克值制约元素分配的普遍规律。

对于成矿作用, Susak 和 Crerar^[22] 在研究热液矿床矿物分带的控制因素时提出: $\sum M^0 = Q_E \times Q_{min} \times Q_{ion}$ 。其中, Q_E 为环境特征项、 Q_{min} 为矿物特征相、 Q_{ion} 为离子特征相;因此在一定的温度压力条件下, $\sum M^0$ 考虑了金属 M 不同配位体总和的饱和浓度,当实际金属浓度 $\sum M$ 大于 $\sum M^0$ 时发生沉淀,或者当成矿作用起始阶段某金属形成成矿溶液的最小浓度 $\sum M$ 越接近其 $\sum M^0$ 时,就越容易或越早发生沉淀;然而由于该最小浓度往往克拉克值密切相关^[23~25],总体而言,导致单个金属矿床由早到晚富集成矿的顺序依次为: Cr、Ni-Au-Cu、Zn-Pb、Ag-

Sn、W、Sb、Mo-Hg,而这显然与元素克拉克值减小的顺序基本相同,即浓度或克拉克值较大的元素先沉淀,较小的后沉淀。甚至,克拉克值也制约着元素在地质历史中富集成矿的早晚,元素的克拉克值(丰度或浓度)越低,则其浓集为有经济价值的矿床所需要的地质时间也就越长^[9,26],如含 Fe、Ti、Cr、Ni、Co 等矿床大多形成于前寒武纪;而其他一些克拉克值很低的元素则需要在地壳的进一步演化中才能富集成矿,但上地壳的构造和地表环境通过岩浆和热液活动提供了各种进一步多阶段富集的机会,这对其达到矿石品级的元素富集是最基本的^[27]。

由此可见,丰度或克拉克值对于元素行为具有数量上的深刻约束,以至于元素富集成矿的难易程度、能力以及所需的能量等均直接或间接地与克拉克值有关^[2,7]。这是因为,克拉克值有力地影响了元素参与地球化学过程的浓度或成矿作用的预富集程度,进而支配着元素的迁移、集中和分散等成矿地球化学性状与行为。因此,克拉克值可作为元素富集成矿的最主要约束之一,其影响很可能遍历到成矿作用的各个方面:从成矿省到地壳丰度,从成岩作用到成矿作用,从储量估计到矿床成因均能发现克拉克值约束成矿的证据;同时又造成了这样一种错觉:即在一定的地质-地球化学条件或观测尺度下,成矿作用将以克拉克值约束为主,以元素的地球化学行为或性质为辅。然而,随着由元素地球化学性质或行为主导的“地壳元素丰度的反偶数规则^[28]”的建立,那种认为元素在地质体中的丰度或克拉克值主要取决于“原子核的性质及其组成方式——偶数规则”的观点已经不再适用了,故总的来说,克拉克值只是一种反映大区域、大尺度或高一级的控矿因素^[16]以及一种必要非充分的成矿条件,元素的地球化学性质或行为既能促进或加强,抑或淡化、延缓甚至消灭克拉克值的成矿约束,总之存在着不容忽视的“反作用”因素。

那么要问,元素的富集成矿究竟是以丰度或克拉克值约束为主,还是以其地球化学性质或行为之“反作用”为主?现在看来这是因元素而异的。据统计^[9,26],金属进入全球巨型-超巨型矿床的个数,由多到少依次为: Cu(103)、Au(99)、Pb(55)、Ag(43)、Mo(41)、Sb(24)、Sn(22)、Zn(21)、Hg(19)、W(12)、As(9)、U(9);

其主要的成矿约束因素为元素地球化学性质或行为,其次为: Fe(11)、Mn(9)、Ni(8)、PGE(7)、Nb(6)、REE(5)、Ti(1);

其主要约束因素为元素的克拉克值,再次为: Bi

(5)、Co(3)、Cr(3)、Zr(3)、V(2)、Cd(1)、Th(1)、Y(1);

性质因素和丰度因素兼而有之。由此,性质因素的“反作用”能力可见一斑。

2 元素地球化学性质或行为的反作用

1977年诺贝尔化学奖得主、比利时物理化学家和理论物理学家 Prigogine,在其著名的《从混沌到有序:人与自然的新对话》^[29]一书中强调了这样的观点:不可逆过程中的偶然性在分叉点或接近分叉点处起作用,此后决定论过程再次接替,直到下一个分叉。笔者理解,所谓“决定性”应为丰度或克拉克值(以及诸如元素的赋存状态、电负性等元素本身所固有的地球化学性质)对于成矿作用的约束;所谓“偶然性”似乎暗示着成矿作用将受制于元素在两相间的分配行为而非克拉克值。换言之,尽管元素的富集成矿最终被视为元素在地球不同圈层和不同相以及不同集合体之间多次分配的结果^[2,9],然而分配一旦完成并伴随着新相的生成,克拉克值(地壳丰度)→各阶段元素丰度通过质量作用定律很可能重新成为矿化富集的最主要约束因素之一。但同时,质量作用定律则规定:化学反应速率与反应物的有效质量成正比,其中有效质量实际是指浓度,而非克拉克值,二者之间存在差异的原因显然取决于另一类元素地球化学性质或行为。

那么同样,如果从统计学角度出发,根据“地球化学过程的基本定律^[30]”,由单一地球化学过程所形成的单一地质体中,化学元素的含量服从正态分布(μ_0, σ_0 , 其中 μ 反映分布的集中性,即数据在 μ 附近出现最多; σ 表示分布的离散程度, σ 大,数据在 μ 周围散布得宽, σ 小,散布范围就窄),其平均值 μ_0 即可记为元素的克拉克值或初始丰度,而不包括后期地质-成矿作用引起的含量增减^[31];如果在此地质体上再叠加另一地球化学过程或进行两相分配,则该过程本身造成的元素含量分布亦应服从正态分布(μ_1, σ_1),其平均值 μ_1 可记为一阶段元素丰度,以此类推,直至成矿。可见,正是由于 μ 值所具有的鲜明的统计概率意义,使其能够通过质量作用定律影响成矿,而有用元素的成矿实质上是元素从分散状态逐渐到富集状态的过渡过程, σ 由小到大即意味着元素由均匀分布或分散状态向极不均匀分布或局部富集状态的转变,这正取决于元素的赋存状态、活动能力等性质因素^[1,8];但同时,后期地质作用的叠加和改造等显然另与元素的选择性分配行为密切相关。

2.1 第一类“反作用”因素及其应用

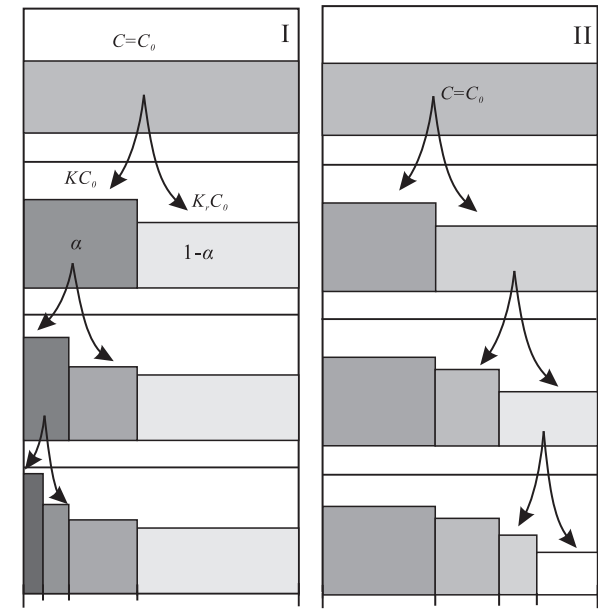
将元素在一定条件下的选择性分配行为称之为

第一类“反作用”因素。事实上,大陆地壳本身即克拉克值的形成作为除 Ni、Co、Ir、Pt 和 Cr 等高度相容元素之外所有矿石元素持续富集的主要因素,同样与不同元素在星云凝聚和增生、地球连续地分异成地核、原始地幔,大陆地壳从地幔中生长和演化以及地壳环境中的矿石沉淀之间的不均匀的地球化学分配过程密切相关^[3]。作为一种范式,图 1-I 描述了成矿元素在热液过程中溶解与沉淀的分配行为;而图 1-II 反映了元素在熔体-结晶相或岩浆-热液间的不混溶作用及结晶分异^[32]。

对于图 1-I,在每一级的演化层次中只有克拉克值为最高或最为富集的节段能够发生二次分异,直至成矿,表明元素的分配行为促进了克拉克值的累积效应及其对于成矿的约束。Turcotte^[33]认为在一定的区域范围内及各种地质作用的综合影响下,成矿元素由克拉克值不断富集并达到或超过工业品位的过程应满足这一模式,即:导致矿石形成的那些物理和化学过程在相当大的尺度范围内是标度不变的,能够反映地球化学分异作用的 K 、 K_r 和 α 均可视为固定,甚至不受如区域地球化学省、成矿远景区及成岩成矿等观测尺度的影响。这样的机制往往适用于由多孔体系或裂隙介质中的流体渗透及淋滤所产生的溶解-沉淀过程;既可以为多期次的连续性富集过程,如 MVT 型闪锌矿床中的同位素年龄分带^[32];亦可反映某一次性富集的过程。对于图 1-II,在每一级的演化层次中,只有最为贫化的节段能够发生二次分异,直至极度亏损,这表明元素的分配行为与克拉克值的累积效应背道而驰,限制了克拉克值的成矿约束;它体现了 Rayleigh 分馏非对称演化模式,试想若某种不相容元素在一个封闭体系中的固-熔两相间进行分配,无论其初始丰度如何,结果必然导致该元素在残余熔体中发生极端富集,与其在结晶相中的高度贫化形成共轭。

图 1 中的 K 、 K_r 和 α 又从另一方面说明,丰度(或含量)比值反映了元素发生分异地球化学作用的能力,即丰度在地质体系演化的不同相、不同时空和成矿作用不同环节之间的不均匀分配(异)程度,这显然具有特殊而深刻的找矿理论和实践意义。如 Hoffman^[34]认为,由于大陆地壳是在地质历史过程中通过地幔部分熔融岩浆向上侵入或喷出逐步形成的,形成地壳后的残余地幔就成为现今的亏损地幔即大洋中脊玄武岩(MORB),因此原始地幔标准化大陆地壳和 MORB 平均成分能够表现出很好的互补性,元素按大陆地壳/MORB 丰度比值增加的顺序明显与其相容性减小的顺序一致,Cs→Mo 不相

容性较强的元素表现得尤为清楚。



浓度富集因子： $K > K_r$ ， $K_r = (1 - K\alpha) / (1 - \alpha)$ ，质量富集因子： $\alpha > 1 - \alpha$ ； C 表示演化的初始浓度，初始质量记为 1；1-I 表示促进、1-II 表示淡化、颜色深浅对应于浓度高低；对于 1-II，各节段的质量分数及浓度仅代表结晶相，而非残余熔体，越往后结晶的节段越贫化

图 1 元素的地球化学性质反作用于克拉克值对成矿的约束 (据文献[32]修改)

Fig. 1 Elemental geochemical characteristics advancing the constraints of Clark values for metallogenesis(modified from ref. [32])

又如，程志中和谢学锦^[35]在利用中国西南地区 76 种元素编图的数据进行地球化学找矿过程时发现：存在一套区域岩性变化对成矿预测影响较小的元素，其在各类岩石最大背景值与预测区的异常下限比值小于 1，各类岩石中背景值的最大值与最小值比值通常小于 4，如 Hg、Cd、Sb、Au、Sn、Mo、Ag、U、Pb、Bi、W 等，它们都是地球化学方法应用最有效的矿种。丰度(或含量)比值小说明背景场性质均一，从易于突出异常，反之，如果元素最大背景值与异常下限比值大于 1，背景值的最大值与最小值比值大于 8，就必须通过分形方法^[36]压制不同岩性背景的干扰提取出有效的矿化信息，这类元素有 Pt、Co、Cr、Cu、Ni、V、Ti 等。

另从统计分析角度出发，由于平均数受少数特高或特低含量数据(反映后期地质叠加作用)的影响最大，会由于这些特异数据的存在与否而有较大变化；中位数则相对稳定，特别在样品达到一定数量时，它几乎不受少数特异含量数据的影响，因此能够反映元素的初始本底值，可作为元素丰度的近似^[37]。平均数包含了“背景+异常”两种因素，中位

数仅表征“背景”，二者的比值即体现了元素的局部富集状态、揭示了成矿介质接受矿化及进一步富集成矿的程度或能力，於崇文^[31]称其为后期作用叠加强度系数，并成功应用于地层的含矿性评价。可见，丰度(或含量)的比值亦可作为描述元素“背景-异常”二元分配(异)行为的一个理想刻画量。

研究表明，元素丰度应严格定义为地质体形成时元素含量的初始平均值，而不包括后期地质-成矿作用引起的含量增减；故凡属一次性通过正态检验的元素才能参与丰度计算^[31]，所得之平均值才是初始平均值；因此对于以分异作用为主导并服从分形或多重分形分布的地球化学异常场^[32]乃是无法使用丰度或克拉克值概念的，以混合作用为主导并服从正态或对数正态分布的地球化学过程才能使用^[31,32]。分异作用使地球物质对称性较小、有序性增加，造成元素的富集；混合作用使地球物质对称性增大、混乱度增加从而使元素发生分散；分异形成有序，混合导致无序，地球化学作用的双重性制约了所有的地质现象，因此，地质-地球化学作用中各种能够使得元素富集的分异作用均属成矿作用。可见，丰度或克拉克值作为元素存在的量化特征，反映的是混合作用；而丰度比值作为元素分配(异)行为的量化特征，反映的是分异作用，并普适于导致成矿作用发生的各个环节以及不同的观测尺度，如壳幔分异、不同岩石类型、背景-异常、流体不混溶等。

2.2 第二类“反作用”因素

前边提到：分配一旦完成并伴随着新相的生成，质量作用定律将重新成为元素富集成矿的主要控制因素，因此考虑元素丰度(而不是克拉克值，因为已完成分配)研究的成矿学意义，就必须兼顾丰度和第二类“反作用”因素——即诸如赋存状态、离子电位、电负性等元素本身所固有的地球化学性质或行为。

以赋存状态为例，禁锢在造岩矿物晶格中的微量元素，即便是具有较高的源岩丰度或克拉克值(全量)，甚至在此基础上分异出了一些低缓异常，因其处于分散-半分散的赋存状态，导致可被流体利用的化学活动态的金属含量相对较低，于成矿作用仍无意义^[2,4]。举例来说，化探样品中具有较高丰度的 Cr^{3+} 、 Ni^{2+} 等元素通常是以类质同象分散于硅酸盐矿物中的，也就不易被地质流体带出、带入而成矿；许多的中型以上铜-多金属矿床的主矿体往往沿接触带分布在异常的边缘和外部，异常的浓集中心位置经常是大面积基性和超基性岩的反映^[35]；所谓“矿源层”也并不一定是指成矿元素含量高的地层，接近、甚至低于地壳丰度同样可以成为矿源层。但

遗憾的是,化探传统找矿方法确定的元素背景值和异常值也均未反映元素状态的差异^[11],这最终导致元素在不同类型岩石中背景值的变化将可能对成矿预测产生很大影响。

因此,必须明确和承认诸如图 1-I 中丰度或克拉克值对于成矿的约束实际上并不是指传统意义上元素的全量,而在于能被成矿过程利用的活动态分量,并且活动态物质的含量比例越高于成矿越有利^[2],以 Au 为例附表 1 以资对比。一般地,由于成矿元素(除常量元素 Fe 和 Al 之外)都是微迹或稀缺元素,多数元素在造岩矿物中呈固溶体形式存在,或广泛分布于难熔矿物或溶解度极低的富矿物中,贱金属、半金属或贵金属对于占地壳质量大部分的常量元素亲和力小,大多数被排挤出造岩矿物的固

溶体,可以分配进入流体相,并最终形成自己的独立矿物,不过,对于具有多态产出的元素,究竟是以哪种状态存在,最终将取决于该元素对阴离子或络阴离子亲合性的差异以及系统环境条件的差异等因素。反之,如果忽视了元素存在状态的差异,必然将导致对国土资源开发利用的误导和大量资金的误投。那么,与其困囿于成矿元素在全岩中的丰度,不如研究和归纳该元素在其成矿载体矿物中的含量,以及该载体矿物在全岩中所占的比例,如在富 F 黑云母中 Sn 的高含量往往要比 Sn 在源岩中的更高含量更为关键,因为 Sn-F 不但在花岗岩特别是在黑云母中密切相关^[38],富 F 的熔体-流体亦支配着 Sn 在两相间的分配和运移。在这方面有大量先例可循,限于篇幅,本文不再赘述。

表 1 胶东地球化学块体中 Au 对于源岩丰度的继承能力(据文献[2]部分有改动)
Table 1 Inheritance and inheritable capabilities of gold in the Jiaodong geochemical block

参数	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	水提取 Au	吸附 Au	自然 Au	氧化物包裹 Au	碳酸盐包裹 Au	硫化物 Au	活动态 Au 量	不溶残渣	全量
含量/ng. g ⁻¹	0.3	0.2	0.2	0.6	0.3	0.4	2.1	2.4	4.5
比例(%)	6.7	4.4	4.4	13.3	6.7	4.8	46.7	53.3	100

注:1,7=1+2+3+4+5+6,9=7+8,代表源岩丰度;1~7 代表继承性;“比例”代表继承能力

元素本身所固有的化学性质影响丰度或克拉克值成矿约束的第二类“反作用”同样体现在元素的电负性、离子电位等方面。如研究^[26]证实,元素巨型矿床数量增大的顺序并非完全与浓集系数增大的顺序一致,尽管二者之间存在的显著相关性确实体现了元素的丰度在吨位堆积过程中的关键作用。一方

面,饶有兴趣的是,在上地壳中具有相似克拉克值(对数)数量级的 5 组金属元素:Fe;Zn-Cu-Pb- Ni-Co;Sn -U-W-Mo;Bi-Cd-Hg-Ag;Au-Pt 在与硫化物矿床有关的成矿作用中同时也是密切共生的,如图 2;但另一方面,这些元素以及其他元素的吨位堆积、成矿富集系数等与金属元素的活性(离子电位)之间却明显呈现出另外一种形式的关联,如图 3。

2.3 常用处理方法

为了抑制元素地球化学性质或行为的“反作用”,特别是所谓“第二类反作用”,除了 2.1 节中提到的比值思想,丰度约束成矿的思想仍然有用。如作为反映丰度活动态分量的重要量化形式之一,成矿溶液的最小浓度与矿石的最终品位之间往往保持着高度一致性,但研究^[23,24]表明,金属形成成矿溶液的最小浓度确实与其在源岩中的丰度有关,并且总是围绕着源岩丰度作上下波动,不过有时候这种波动的幅度也是相当显著的;又如,“丰位^[8]”即元

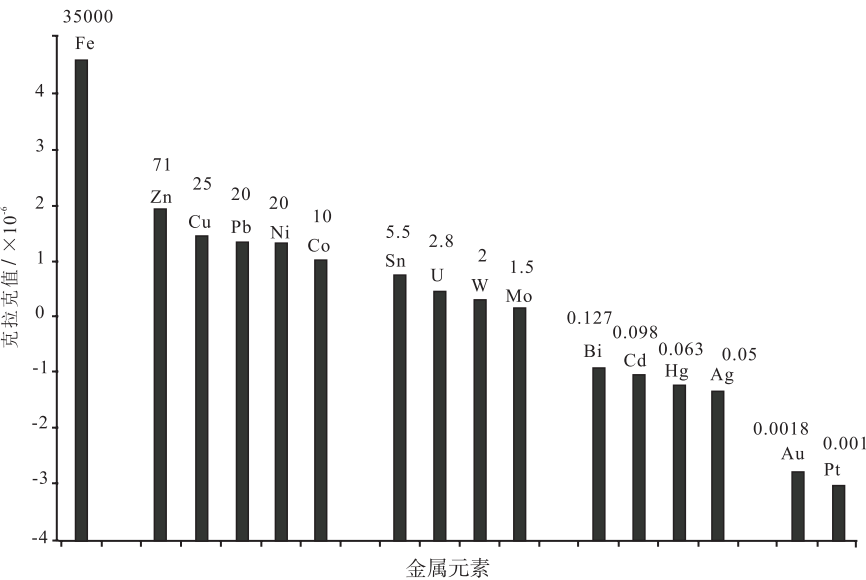
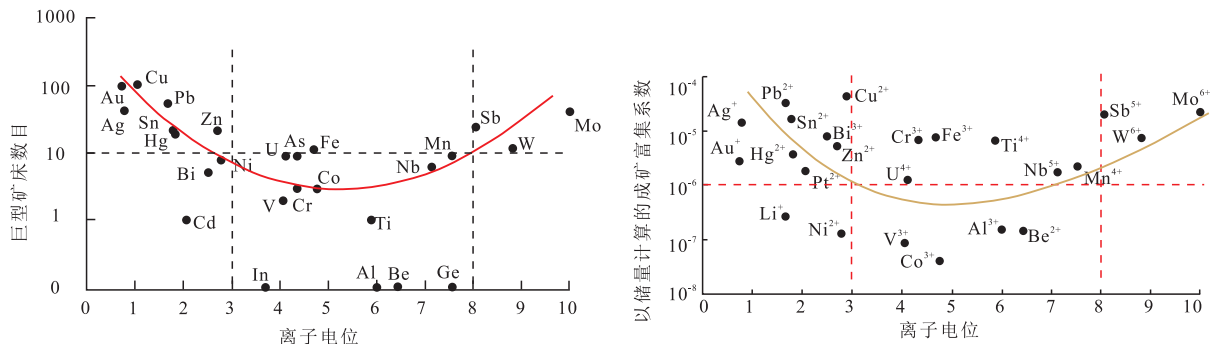


图 2 上地壳中具有相似浓度(x0000,x0,x,0,0x,0,00x)的 5 组金属元素的丰度
Fig. 2 Abundances of metallic elements in five associations of similar concentrations in the upper crust



某元素的成矿富集系数等于该元素的储量与其在 1 km 深度地壳中的总质量之比

图 3 元素离子电位与巨型矿床数目(左)及成矿富集系数(右)的关系

Fig. 3 Relationships between ionic potential of elements and the number of global giant ore-deposits or the enrichment coefficient of mineralization

素丰度自然对数的大小之所以能够直接反映质量传递的能力以及质量传递方向的潜力;元素上地壳丰度的对数(而非克拉克值本身)总是与相应的矿石储量、矿物种数、矿床数量及规模等的对数之间均保持良好的相关性^[39,40],很可能是因为对数化处理淡化或避开了这一类元素地球化学性质或行为的不确定性因素,强调并保留了丰度的影响因素。由此笔者认为,不妨通过固定“性质”谈“丰度”来认识丰度或克拉克值研究的成矿学意义,举例来说:

类似于岩浆结晶作用、成矿流体部分结晶和亲硫元素丰度的变化等^[9,26],或共同导致了最稀少元素(组合)在最新阶段沉淀;然而如果事先规定了元素或元素组合的某种重要性质(如亲硫性),则克拉克值似乎又重新成为元素矿化富集的首要约束因素。如火成岩中亲硫元素(而非亲硫+亲氧)的克拉克值明显与矿体中通常的沉淀顺序相一致,故一般的金属综合分带序列为:Fe-Ni、Co-Zn-Cu-Pb-Ag、Au;非金属的沉淀顺序为:S-As-Sb-Se,甚至如果按照元素地壳丰度减少顺序以及亲硫元素的地球化学性质或行为将其细分为 4 组:Ⅰ. Fe-Ni, Fe-Ni-(Cu);Ⅱ. Fe-Cu, Fe-Cu-(Zn);Ⅲ. Zn-Pb, Pb-Zn-(Ag);Ⅳ. Ag-(Pb), Ag-Au, Au 和 Ag,则结晶顺序仍然是由Ⅰ到Ⅳ。又如,Cu、Pb、Zn 的克拉克值虽为同一数量级并密切共生,但形成先后顺序则受三者相对丰度的制约且顺序经常改变:即 Cu 矿床多数情况下,黄铜矿形成早于方铅矿和闪锌矿;而 Pb-Zn 矿床闪锌矿或方铅矿早于黄铜矿形成等等;再如,亲硫造种阳离子、亲氧造种阳离子和造种阴离子元素所形成的矿物种数与其实际克拉克值之间的线性趋势总是明显优于针对全部元素的统计对比^[41]。显然,这些正是固定“性质”谈“丰度”所获得的一些认识,表明将元素按其本身固有的地球化学性质或

行为归类,成矿效应最直接的判据仍在于丰度。

从统计分析角度出发,这种“丰度”-“性质”双向因果链的思想也可以应用于地球化学中的多元分析,如丰度(μ)或富集系数(K)较高但方差(σ)或变异系数(CV)较小的元素及元素组合,以及 μ 或 K 较低但 σ 或 CV 较高的元素及元素组合均不能被认为具有可观的成矿潜力^[16,37];同时在大多数情况下,元素按 μ 或 K 增大的序列与按 σ 或 CV 增大的序列也并不完全一致。相反,既考虑了克拉克值的成矿约束规律,又兼顾元素地球化学性质或行为“反作用性”的 $\mu * \sigma$ 或 $K * CV$ 乘积显然具有更进一步的成矿地球化学意义。

另一典型例子是:储量实际上并不能真实反映地壳丰度和总储量间的相关性,因为这仅代表长期形成总储量的一部分,这一部分也是经过再循环后留下的残余部分^[18];那么如果使用“半寿命期”来定量表征成矿环境对不同成因矿石的保存潜力,并建立储量基准作为对金属最终可获得性的一种近似和更合理的估价,由图 4 可见:金属在上部大陆地壳中的平均丰度受由吨位-丰度图揭示的储量基准的一级控制,即元素沿 4 条分离的平行线分布;而 4 条线段的侧向偏移可以解释为上地壳丰度与总地壳丰度相比变化显著。这说明存在主要的原始控制因素(克拉克值)和由不同元素地球化学行为、形成环境及保存潜力所施加的二级控制,其中具有中-长半寿命期的元素很可能具有更大的找矿潜力。本案例中,元素的两类地球化学性质或行为统一被“固定”或归类为 4 条分离的平行线,丰度与成矿的关系一目了然。

3 其他认识

大量研究证实,多数与中酸性岩有关的矿床,依

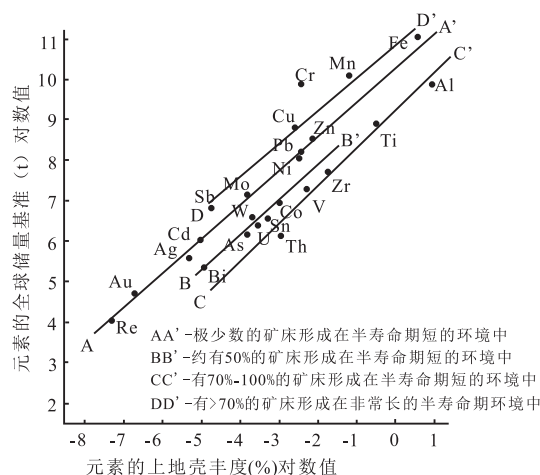


图4 24个元素的上地壳丰度与全球储量基准的双对数图解(据文献[18]修改)

Fig. 4 Double log plot between 24 elemental abundances of the corresponding upper crust and global reserves base(modified from ref. [18])

靠结晶分异未必能够达到工业品级的富集程度;对斑岩铜矿的研究^[42]表明,尽管在矿源岩广泛结晶分异作用之后,金属元素可以得到很大富集,然而相应的丰度水平与斑岩矿化中的经济矿石品位相比还是要低2~3个数量级,进一步富集成矿的机制往往起关键作用。另以新西兰 Taupo 火山岩带的地热环境情况为例,热液中金和银的通量分别高达 80~163 kg/yr 和 6800~13850 kg Ag/yr,很容易解释在大约 50000 年的短暂时间内能够形成世界上最大的热液矿床,然而 Taupo 火山岩带并未发现这种矿床。研究发现,该类矿床形成最重要的过程(作用)既非浓度或克拉克值,亦不是元素的地球化学性质或行为,而在于聚焦流体流动以及有效的金属沉淀等机制^[43]。图 5 也说明了这一点,Cu 较高的初始丰度发轫于地幔楔的部分熔融,分配系数 D (即晶体/熔体丰度比值,代表第一类“反作用”)略高于 0.1;相比之下,Sn 的富集成矿则源于上地壳物质的部分熔融,其初始丰度虽远低于 Cu,但随即发生的岩浆演化特征 D 表明 Sn 的分异能力远高于 Cu;嗣后,成矿作用发展到热液作用阶段^[44],系统可以进化、也可以退化,行进在十字路口,来自元素“丰度”和“性质”2 个方面的约束似乎均被取代。

针对这一问题,於崇文^[31,45]指出,以丰度或克拉克值增益程度为判据的地球化学演化实际上类似于某种数学迭代行为,以 logistic 离散映射($X_{n+1} = kX_n(1-X_n)$, $1 \leq k \leq 4$)为例,这一看似人为设计的例子,实际上很可能代表了地球化学演化的本质、发展方向和全貌。研究表明,对于成矿潜力 $k < 3$ 的非

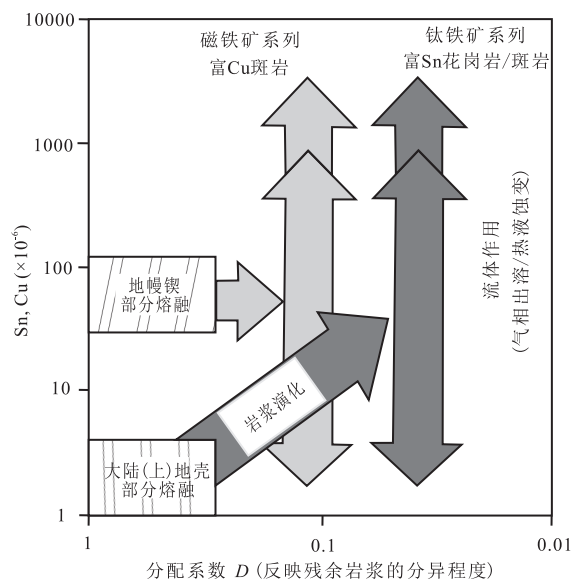


图5 Sn 和 Cu 的成矿富集模式(据文献[44]修改)

Fig. 5 The metallogenic models of Sn and Cu(modified from ref. [44])

平衡定态区,成矿作用以物质的供应或积累为主,其中 $k \in (1, 2]$ 时代表含矿岩或含矿石的形成条件,表明系统开始进入成矿阶段; $k \in [2, 3]$ 时为重要的成矿阶段,矿量 X_n 的积累迅速增加,但逐渐趋于稳定,代表着层控矿床^[45]的形成条件;至于图 5 中 Sn 和 Cu 的部分熔融和岩浆演化 2 个阶段是否同样以 $k = 2$ 为分界点并满足类似的演化规律现不得而知,但这不影响我们的类比。随着 k 值偏离^[3,4],平衡态失去稳定并发生分叉,演化初期具有周期性稳定轨道,嗣后进入了混沌状态,成矿作用以物质结构与化学成分的组合或分配为主,矿床空间的含矿率变化较大,代表了热液交代和风化成矿的特点,然而很难再计算出稳定且有意义的元素丰度和比值,这种与图 5 所展示的“热液作用阶段”十分吻合。

不难发现,logistic 演化方程本身成功地反映了“丰度或浓度(X_n)”-“性质(X_{n+1}/X_n 比值)”的简单耦合,使得像“丰度”-“性质”这样的双向因果链能够遍历整个成矿过程;然而就工作于远离平衡态条件的以侵入体为中心的热液矿床的形成来说,外部控制参量 k 即进一步矿化富集的机制另将成为约束成矿的决定性因素,并导致金属元素最终达到矿石级的富集;或者说,随着系统不可避免地走向分叉^[29,31],图 5 和 logistic 方程等均无法预言系统将取的路径:向上分叉还是向下分叉,但成矿作用则是将向上分叉置于两种可能的模式之一被偏爱并被选中^[29]，“进一步矿化富集机制”的重要意义由此显明,而克拉克值→“第一类反作用”→元素丰度→“第

二类反作用”→…(反复进行)…这样的模式只能用于描述近平衡定态的成矿过程,但其作为高一级的成矿约束则是毋庸置疑的。

如 Kesler 等^[46]发现,斑岩铜矿作为 Au 在上地壳中的最大储库之一,在所有低温浅成热液矿床中具有最重要的资源潜力,由 Cu/Au 比值可将其分为富 Au 和贫 Au 两种矿床类型;但 Au 的丰度或品位不同,反映其成矿的“命运”也各不相同,这正取决于不同的成矿作用机制。斑铜矿一般含 Au 量为 1×10^{-6} ,黄铜矿中的含 Au 量则要比斑铜矿低一个数量级;而辉铜矿和铜蓝虽然富含 $10 \times 10^{-6} \sim 20 \times 10^{-6}$ 的 Au,但却无法作为斑岩铜矿中 Au 的主要来源,尽管诸如流体的冷却等晚期事件在一定程度上或导致了 Au 的重新分配,但 Au 在斑岩铜矿中的成矿潜力仍然取决于在高温条件下进入 Cu-Au 硫化物固溶体中 Au 的活动态分量,而非该形式 Au 的物质来源。实验表明,在 $600 \sim 700^{\circ}\text{C}$ 的高温气相条件下,有相当数量的 Au 可以从斑岩铜成矿体系中被萃取出来,而 300°C 左右的低温热液蚀变则否;换言之,高温过程是将 Cu 带出、将 Au 带入;而低温过程将 Cu 带入、将 Au 带出,由此形成了极高和极低的 Cu/Au 比值,进一步矿化富集机制对于矿床的形成规模及品位具有重要控制意义。

Mustard 等^[47]在研究澳大利亚 Timbarra 金矿床时发现, Au 和其他一些金属在二长花岗岩到高度演化的碱性长石花岗岩的结晶分异阶段即能富集成矿,尽管 Au 在该初始岩浆中的浓度并不导致预富集。然而,这种情况却不多见,只有当进一步矿化富集机制十分“苛刻”时才可能出现:如熔体中具有低含量的氧化物和硫化物等附属矿物、早期富 Cl 流体相的缺失、 $5 \sim 10 \text{ km}$ 的埋藏深度、挥发性组分在熔体中的较高含量,等等。

4 结 论

近年来,随着《中国花岗岩类化学元素丰度》^[48]、《应用地球化学元素丰度数据手册》^[49]、《中国东部地壳与岩石的化学组成》^[50]、《Composition of the Continental Crust》^[25] 等一大批涉及元素丰度类书籍和文献的公开发表,丰度计算的精度大幅度提高,其广度几乎涵盖了成岩-成矿作用的各个环节,各种与丰度有关的元素地球化学特征也日臻丰富、完善和多样化,并更具代表性;然而关于丰度或克拉克值研究的成矿学意义却鲜有报导,这是不合理的,因为元素丰度的影响可以通过质量作用定律深入到导致成矿作用发生的各个环节或各个方面,

如异常的概念就是根据背景(丰度)提出来的,不认识背景也就无法描述异常。

与此同时,元素地球化学性质或行为对于丰度或克拉克值的成矿约束又存在着 2 种不同形式的反作用。第一种反作用认为,元素的富集成矿可视为元素在地球不同圈层和不同相以及不同集合体之间多次分配的结果,然而分配一旦完成并伴随着新相的生成,克拉克值→各级元素丰度很可能重新成为矿化富集的最主要约束因素之一,丰度比值可作为元素分配(异)行为如岩浆部分熔融、结晶分异、液态分离、挥发分分离以及气液相不混溶等的量化特征。其二,在分配之前(后)的单一相中,元素本身所固有的地球化学性质或行为(如赋存状态、离子电位等)对于丰度的成矿约束亦存在反作用,故必须明确和承认元素丰度对于成矿作用的约束实际上不囿于传统意义上元素的全量,而在于能够被成矿流体所利用的活动态分量,或者,不妨通过固定“性质”谈“丰度”来认识克拉克值的成矿学意义。总之,丰度或克拉克值只是一种反映大区域、大尺度或高一级的控矿因素以及一种必要非充分的成矿条件,因元素而异的地球化学性质或行为既能够促进或加强,抑或淡化、延缓甚至消灭丰度或克拉克值的成矿约束。但这仍然不是问题的全部,就工作于远离平衡态条件下的成矿系统来说,进一步矿化富集的机制将取代元素的丰度及其地球化学性质或行为成为金属元素最终达到矿石级富集的决定性因素。

传统上,人们往往只考虑克拉克值与成矿作用这样的“始”-“末”关系,而忽视了中间过程的影响,本文则认为,克拉克值→“第一类反作用”→元素丰度→“第二类反作用”→…(反复进行)…→进一步富集成矿的机制,共同构成了一个完整的化学成矿过程链,其中,丰度或克拉克值对于元素富集成矿发挥的基础性作用是毋庸置疑的,丰度比值体现了丰度的变化或对比,规定了元素的分配行为,但必须有进一步富集成矿的机制才能最终形成矿床。

参考文献 (References):

- [1] 戴塔根, 龚铃兰, 张起钻. 应用地球化学[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2005: 15—50.
- [2] 王学求. 大型矿床地球化学定量评价模型和方法[J]. 地学前缘, 2000, 10(1): 257—261.
- [3] 张德会, 龚庆杰. 初论元素富集成矿的地球化学机理: 以岩浆热液矿床的形成为例[J]. 地质地球化学, 2001, 29(3): 8—14.
- [4] 隋延辉, 戚长谋. 关于元素丰度与元素的分散和成相[J]. 吉林地质, 2005, 24(1): 5.

- [5] 黎彤, 倪守斌. 地球和地壳的化学元素丰度[M]. 北京: 地质出版社, 1990: 11—97.
- [6] 黎彤. 元素丰度的应用[J]. 地质与勘探, 1981, 6: 1—6.
- [7] 张德会, 叶荣. 注重辩证统一的地球化学思维教育[J]. 中国地质教育, 1999, 2: 16—21.
- [8] 倪师军, 张成江, 李泽琴, 徐争启, 汪云亮. 地球化学原理与应用[M]. 北京: 地质出版社, 2008: 1—50.
- [9] Laznicka P. Giant ore deposits: A quantitative approach[J]. *Global Tectonics and Metallogeny*, 1983, 2(1-2): 41—64.
- [10] Krauskopf K B, Bird D K. Introduction to geochemistry[M]. New York: McGraw-Hill, 1995.
- [11] 戚长谋, 郝立波, 甘树才. 关于元素丰度问题[J]. 长春科技大学学报, 2000, 30(4): 336—337.
- [12] 张德会, 秦长兴. 关于矿床形成的若干基本规律[J]. 广西地质, 1991, 4(1): 23—33.
- [13] Cheng Q M. Quantifying the generalized self-similarity of spatial patterns for mineral resource assessment[J]. *Earth Science*, 2004, 29(6): 733—743.
- [14] 翟裕生, 王建平, 彭润民, 刘家军. 叠加成矿系统与多成因矿床研究[J]. 地学前缘, 2009, 16(6): 282—290.
- [15] 尹冰川, 谢学锦. 地球化学省的概念、特征及其与成矿省的关系[J]. 长春地质学院学报, 1994, 24(1): 37—43.
- [16] 赵鹏大, 胡旺亮, 李紫金. 矿床统计预测[M]. 北京: 地质出版社, 1983.
- [17] Erickson R L. Crustal abundance of elements, and mineral reserves and resources[J]. *US Geological Survey Professional Paper*, 1973, 820: 21—25.
- [18] Mookherjee A, Panigrahi M K. Reserve base in relation to crustal abundance of metals: Another look[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 1994, 51: 1—9.
- [19] McKelvey V E. Relation of reserves of the elements to their crustal abundances[J]. *Am. J. Sci.*, 1960, 258: 234—241.
- [20] Shcherbakov Y G. The distribution of elements in the geochemical provinces and ore deposits[J]. *Physics and Chemistry of the Earth*, 1979, 11: 689—696.
- [21] 李志鹤. 金属矿床地球化学[M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1987: 20—70.
- [22] Susak N J, Crerar D A. Factors controlling mineral zoning in hydrothermal ore deposits[J]. *Economic Geology*, 1982, 77(2): 476—482.
- [23] Seward T M, Barnes H L. Metal transport by hydrothermal ore fluids[J]. *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*, 1997, 3: 435—486.
- [24] Bodnar R J. Hydrothermal solutions[A]. Marshall C P, Fairbridge R W (eds). *Encyclopedia of geochemistry*[C]. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1999: 333—336.
- [25] Rudnick R L, Gao S. Composition of the continental crust[J]. *Treatise on Geochemistry*, 2003, 3: 1—64.
- [26] Laznicka P. Quantitative relationships among giant deposits of metals[J]. *Economic Geology*, 1999, (94): 455—473.
- [27] Brimhall G H. Preliminary fractionation patterns of ore metals through Earth history[J]. *Chemical Geology*, 1987, 64: 1—16.
- [28] 黎彤. 地壳元素丰度的反偶数规则[J]. 中国科学技术大学学报, 1982, 1: 014.
- [29] 普里戈金, 斯唐热. 从混沌到有序: 人与自然的新对话[M]. 上海: 上海译文出版社, 2005.
- [30] Vistelius A B. The skew frequency distributions and the fundamental law of the geochemical processes[J]. *The Journal of Geology*, 1960: 1—22.
- [31] 於崇文. 矿床在混沌边缘分形生长(上、下册)[M]. 合肥: 安徽教育出版社, 2003.
- [32] Allegre C J, Lewin E. Scaling laws and geochemical distributions[J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1995, 132(1-4): 1—13.
- [33] Turcotte D L. Fractals and chaos in geology and geophysics[M]. New York: Cambridge University Press (Second Edition), 1997: 6—177.
- [34] Hoffmann A W. Chemical differentiation of the Earth: The relationship between the Mantle, continental Crust, and oceanic Crust[J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1988, 90: 297—314.
- [35] 程志中, 谢学锦. 岩石中元素背景值变化对地球化学成矿预测的影响[J]. 中国地质, 2006, 33(2): 411—417.
- [36] Cheng Q M. The perimeter-area fractal model and its application to geology[J]. *Mathematical Geology*, 1995, 27: 69—82.
- [37] 赵博. 几种统计分析方法在化探数据处理中的应用[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2010: 30—64.
- [38] Imeokparia E G. Fluorine in biotites from the AFU younger granite complex (central Nigeria)[J]. *Chemical Geology*, 1981, 32: 247—254.
- [39] Garrett R G. An abundance model resource appraisal for some Canadian commodities[J]. *Journal of the International Association for Mathematical Geology*, 1978, 10(5): 481—494.
- [40] Singer D A. World class base and precious metal deposits: A quantitative analysis[J]. *Economic Geology*, 1995, 90(1): 88—104.
- [41] 王璞. 矿物种数与元素丰度[J]. 矿物岩石地球化学通讯, 1992, (1): 16.
- [42] Štemprok M. Solubility of tin, tungsten and molybdenum oxides in felsic magmas[J]. *Mineralium Deposita*, 1990, 25(3): 205—212.
- [43] Henley R W, Berger B R. Self-ordering and complexity in Epizonal mineral deposits[J]. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 2000, 28: 669—719.
- [44] Lehemann B. Metallogeny of tin[M]. Berlin: Springer-Verlag, 1990.
- [45] Shen W. Dynamic model of mineralization enrichment and its applications[J]. *Journal of China University of Geosciences*, 2000, 11(2): 191—193.
- [46] Kesler S E, Chryssoulis S L, Simon G. Gold in porphyry copper deposits: Its abundance and fate[J]. *Ore Geology Reviews*, 2002, 21(1): 103—124.
- [47] 史长义, 鄯明才, 迟清华. 中国花岗岩类化学元素丰度[M]. 北京: 地质出版社, 2008.
- [48] 迟清华, 鄯明才. 应用地球化学元素丰度数据手册[M]. 北京: 地质出版社, 2007.
- [49] 鄯明才, 迟清华. 中国东部地壳与岩石的化学组成[M]. 北京: 科学出版社, 1997.