

成矿元素集中或分散程度的理想化研讨

徐锡华

(天津地质研究院, 天津, 300061)

摘要 本文在理想化的假定条件下, 借助于热力学与信息学的基本概念和原理, 讨论并推导出元素浓集克拉克值 K 分别与热力学概率 Ω 、热力学熵 S 以及信息量 I 的非线性关系表达式; 引用并探讨了元素浓集克拉克值 K 与成矿能耗 E 之间的关系。本文在一定程度上将有益对成矿作用的研究乃至成矿信息定量模型的建立与应用。

关键词 浓集克拉克值, 负熵, 成矿能, 平均信息量

1 引言

所谓成矿元素是指能够形成矿石矿物(包括脉石矿物)的一类元素。在地壳中, 它们普遍呈现分散状态。其特点是含量低, “储量”大, 且主要以非矿物形式存在。然而, 在地球化学异常或矿床中, 这些元素往往表现为集中状态。其特点是含量高, 具有可利用储量, 且主要以特定矿物形式存在。作为衡量元素集中或分散程度的指标, 浓集克拉克值(concentration clarke)这一术语早已在地球化学与化探工作中采用, 系指元素在某一地区或某种地质体内平均含量与该元素区域(或地壳)克拉克值的比值。实际上, 除 Si、Al、Fe 等少数元素外, 多数成矿元素均有较高的浓集克拉克值, 如 Au、Hg 等元素其数值可高达数万至数十万。成矿元素集中或分散程度不仅取决于核外电子层结构及其地球化学性质, 而且反映着该元素所经历的成岩、成矿过程和机制。因此, 尝试性地探讨与描述克拉克值 K 这一重要特征值与热力学概率 Ω 、热力学熵 S 、成矿能耗 E 以及信息量 I 之间的关系, 不仅对地球化学与化探领域具有重要意义, 而且有益于研究整个成矿作用过程乃至成矿信息定量模型的建立与应用。

不过, 从根本上精确地定量描述元素由分散转变为集中状态这一成岩、成矿过程中的特征现象则需要一整套热力学参数, 而这样的条件目前尚不具备。另一条途径就是求助于科学抽象的特定形式——理想化或数量化来求取所期望的近似解。在这里, 丰度各异的多元素地质体

收稿日期 1998-10-13 改回日期 1999-04-20

作者简介: 徐锡华, 男, 1944年生。高级工程师, 地球化学与化探。

被设定为理想的物质:即单位体积岩石或矿石中的多元素被设想为一定数量的、彼此间无引力且自身也不占体积的理想气体分子。由于这种理想化的研究方法有可能利用那些相对简单、业已证明的诸多关系式,因而能够在不违背公认的成矿规律,又能够遵循统计学、热力学以及信息学基本原理的情况下简单、量化地演绎出那些具有一定实用价值的关系式。

2 $K-\Omega$ 关系式

本节将从微观角度利用统计学原理导出浓集克拉克值 K 与热力学概率 Ω 之间的关系。热力学概率 Ω 是指实现某种状态的微观状态数^[1]。微观量 Ω 反映了微观粒子在空间与能量分布的混乱程度。

假设将一定量理想气体(1 mol)置于体积为 V_0 并使之成为隔离体系(isolated system)的理想容器中。又假定这些气体全部由体积 V_0 内某体积 V 中($V < V_0$)自发地扩散至体积 V_0 内。显然,与之相反的过程即气体由 V_0 集中到 V 是不可能自动进行的。根据大数定律,就一个分子而言,它出现在 $V(V_0)$ 内的热力学概率 $\Omega(\Omega)$ 应与体积 $V(V_0)$ 成正比;就 1 mol 的 L 个分子而言($L = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$),其同时出现于体积 $V(V_0)$ 中的热力学概率 $\Omega(\Omega)$ 应与 $V^L(V_0^L)$ 成正比,故有:

$$\frac{\Omega_0}{\Omega} = \left(\frac{V_0}{V}\right)^L \quad (1)$$

考虑到浓集克拉克值 K 在本质上属于相对平均含量的概念,故在假定为理想气体的情况下,应服从:

$$\frac{V_0}{V} = \frac{K}{K_0} \quad (2)$$

将(2)式代入(1)式,则有:

$$\frac{\Omega_0}{\Omega} = \left(\frac{K}{K_0}\right)^L \quad (3)$$

上式中, K_0 为体积 V_0 时的浓集克拉克值。当 V_0 很大时, K_0 趋近于 1, 此时 Ω_0 成为热力学概率最大的均匀分布。由于 L 数目庞大,其最概然分布比其余分布的热力学概率总和还要大,以至于可以用它来代替系统的总热力学概率。于是,该分布的数学概率将趋近于 1, 而 Ω 或 K 则成为热力学概率最小的不均匀分布,其数学概率 $p_{\Omega}(p_K)$ 也将趋近于 0, 即可由下式表示为:

$$K = \left(\frac{\Omega}{\Omega_0}\right)^{\frac{1}{L}} = p_{\Omega}^{\frac{1}{L}} = p_K^{\frac{1}{L}} \quad (4)$$

或简化为:

$$p_K = \frac{1}{K^L} = \frac{\Omega}{\Omega_0} \quad (5)$$

(4) 式及(5) 式表明, K 值愈大, 其数学概率愈低。它可以解释为, 在成岩成矿过程中, 自发地使某一地质体浓集克拉克值增高几乎是不可能的。换言之, 地壳中富矿石的发生是小概率事件(进一步说明见后(18) 式)。

此外, 需要指出的是, 某状态的数学概率总是小于 1, 而描述微观状态的热力学概率却是大于或等于 1 的正整数, 有时其数目非常之大。

3 $K-S$ 关系式

由于熵 S 在热力学中具有很重要的地位与作用, 且与热力学概率具有确定性的对应关系, 因而有可能用宏观量熵取代微观量热力学概率来讨论浓集克拉克值 K 与热力学熵 S 之间的关系。

3.1 关于熵 S

1865 年, 克劳修斯在《关于热的动力理论的基本公式的各种应用形式》一文中, 根据 $\frac{dQ}{T}$ 的全微分特性引进一个熵函数 S , 并规定:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad (6)$$

克劳修斯称之为物体的变换容度(transformation content) 即物体的转变含量, 并建议称量 S 为熵(entropy), 该词是由希腊文“变换”一词引入的。事实上, 熵的概念是从卡诺循环中经过逻辑推导而得到的。通常并不给出熵本身的定义, 而是将熵的改变量 dS 定义为系统吸收的热量 δQ (符号“ δ ”表示微小变化, 以与全微分符号“ d ”相区别) 与温度 T 之比。此外, 还能从以下几方面说明熵:

1) 虽然热量 Q 不是状态函数, 但是在过程条件业已确定而又可逆进行的情况下, δQ 为一特定值, 所以熵 S 是一状态函数, 即系统熵值的改变, 只由始态和终态所确定, 与其过程无关。并且, 系统熵的增量 ΔS 是一个完全确定的量;

2) 表达式(6) 只适用于可逆过程, 对于可逆过程, 其热力学第二定律的数学表达式应为:

$$dS > \frac{\delta Q}{T} \quad (7)$$

3) 在隔离系统中任何过程进行时, 熵永不减少, 这就是熵增加原理, 其表达式为:

$$dS \geq 0 \quad (8)$$

上式中, 等号适用于可逆过程, 大于号适用于不可逆过程, 而 $dS < 0$ 是不可能自动发生的过程;

4) 熵 S 作为热温商, 其量纲是能量除以温度, 单位为 $J \cdot K^{-1}$;

5) 从微观角度看, 热是大量分子无秩序的混乱运动的一种表现, 功是大量分子有秩序有方向的运动。自发过程总是向着混乱程度增加的方向进行。热力学概率 Ω 和熵 S 都是状态函数, 在自发过程中都趋向于混乱度增加, 因而二者之间必有某种函数关系, L. 玻兹曼给出了这一关系式:

$$S = k \ln \Omega \quad (9)$$

式中 $k = R/L$, 称为玻兹曼常数(Boltzman), R 是摩尔气体常数, L 是阿伏加德罗(Avogadro) 常数。据此, 熵是系统无序程度的一种宏观性量度, 它阐明了热力学第二定律的本质, 即在隔离体系中(系统与外界无物质或能量交换), 由有序向着无序状态的转化方向是自发

进行的。

3.2 矿石是负熵

有了(9)式,不难导出浓集克拉克值 K 与热力学熵 S 之间的关系式。为此,将(5)式两边取 \ln 对数后乘以 k ,得到:

$$k \ln \Omega - k \ln \Omega_0 = -kL \ln K \quad (10)$$

将(9)式代入(10)式,有:

$$S - S_0 = -kL \ln K \quad (11)$$

因为 $k = R/L$, 并设 $S_0 = 0$, 故有:

$$S = -R \ln K \quad (12)$$

上式表明,随着浓集克拉克值的迅速增高,岩石或矿石中的熵 S 量逐步降低,其组织性、有序程度逐步增大。也可以说,成矿元素浓集克拉克值较高的矿石是固态的负熵。

3.3 关于负熵流

考虑一封闭系统(closed system),该系统与环境无物质而有能量交换,按照(6)、(7)式所表示的热力学第二定律则有:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad (13)$$

引入非补偿热(uncompensated heat) Q' 后可将(13)式改写为等式:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + \frac{\delta Q'}{T} \quad (14)$$

令 $deS = \frac{\delta Q}{T}$, $diS = \frac{\delta Q'}{T}$ 则有:

$$dS = deS + diS \quad (15)$$

上式表明,系统的熵变由两部分组成,一部分是由与环境进行热量变换引起的(deS),一部是由系统内发生不可逆过程引起的(diS),前者称为熵流(entropy flow),后者称为熵产生(entropy creation)^[2]。由(8)式可推知,熵流 deS 与系统的熵变 dS 可为正、负和零,而熵产生 diS 却不能为负。这就是说,系统的熵产生永远不减。这一结论对于与环境有物质和能量变换的敞开系统(open system)也是成立的。在考虑到时间变量的情况下,则有系统熵生率永不负的热力学第二定律表达式:

$$\frac{diS}{dt} = \frac{\delta Q'}{T dt} \geq 0 \quad (16)$$

对于敞开系统,当(15)式中 $dS = 0$ 时,系统熵处于极值,此时,敞开系统维持一个非平衡的定态,即有:

$$deS = -diS \quad (deS < 0) \quad (17)$$

上式表明,对于非平衡的开放体系所出现的有序稳定状态是靠环境提供的负熵流得以维持的。普里高律(I. Prigogine)把这样形成的有序状态称之为耗散结构(dissipative Structures)。实际上,由(15)式可以推知,当敞开系统 $deS < -diS$ 时,仍然能够建立起一种有序的稳定结构。

因此,在敞开系统中(12)式应改写为:

$$diS = -\frac{R}{K} dK \quad (18)$$

上式说明, 环境提供地球自然能(负熵流)维持浓集克拉克值的增高。于是, 本文就有了比(5)式要进一步的描述, 即在没有环境介入物质与能量的前提下, 岩石或矿石中的浓集克拉克值增高是不可能的。而自然界所能见到的相反过程与现象(仍然是小概率事件)则是系统在环境提供物质和能量(负熵流)的情况下, 通过远离平衡态的非线性输运过程, 以其状态函数涨落引起的突变产生时间或空间上新的有序结构或导致有序化程度的增加。

4 $K-E$ 关系式

研究浓集克拉克值 K 与地球自然能耗 E 之间的数量关系早先见于前苏联金属矿化探先驱 H 萨弗罗诺夫晚年的研究成果《成矿能与矿产普查》^[3]。

4.1 表达成矿能

成矿(晕)能理论、方法及其指标是萨弗罗诺夫等人据物理化学基本定律, 为表达地壳中化学元素由普遍分散转向局部集中时而必然导致的能量消耗所开创的一种全新的科学研究途径。他认为, 成矿过程是一个能量过程, 并把“促使普遍分散的成矿元素形成它们的富集体(矿床)所需的地球自然能量称之为成矿能。它以物理的、化学的和物理化学的自然力作功形式表现出来”。尽管成矿作用极其复杂, 几乎是在一个“黑箱子”中进行的, 但借助于理想化假设与热力学手段, 还是能够从能量观点出发定量地描述成矿过程。表达成矿能的主要参数是浓集克拉克值 K , 其成矿元素集中或分散的过程被假定为理想化条件下的恒温过程。在 n 个元素参与过程的情况下, 形成一定浓集克拉克值的单位体积矿石(晕)所耗费的成矿能 E 是:

$$E = \sum_{i=1}^n K_i \ln K_i^{[3]} \quad (19)$$

上式表明, 成矿能耗 E 主要决定于矿石中少数几个浓集克拉克值 K 较高的主要元素上。此外, 萨弗罗诺夫还利用玻兹曼公式(9)导出了形成一定浓集克拉克值的全部体积矿石(晕)所耗费的成矿能 E_K 是:

$$E_K = \frac{1}{K}^{[3]} \quad (20)$$

式中 K 为某一主要成矿元素浓集克拉克值。

4.2 成矿能的应用

以浓集克拉克值 K 为参数的成矿(晕)能耗关系式可以广泛地应用于地质找矿的诸多方面:

1) 根据矿石中成矿元素不同品级计算其理论微分储量, 在某一成矿元素含量用浓集克拉克值 K 表示的情况下, 该元素矿石微分储量为

$$D_K = \frac{E_K}{E} = \frac{\frac{1}{K}^{[3]}}{\sum_{i=1}^n K_i \ln K_i} \quad (21)$$

从而, 建立了矿石中很有实际意义的“品位-储量”关系式。

2) 以成矿(晕)能为基础(19),探讨矿床原生晕表现于能量消耗的理想空间分布模型^[4]。

3) 关于成矿能方法在地球化学数据处理中的应用前景和局限性,作者也曾有过专门的评述^[5]。

4.3 讨论 $K-E$ 关系式

显然,萨弗罗诺夫等人是以平衡态热力学(经典热力学)范围内的平衡态与等温可逆过程为理想模型来展开对 $K-E$ 相关性规律讨论的。它只计算变化前后的净结果,不考虑过程细节,因而只能对 $K-E$ 之间的关系给予宏观的了解,其结论的局限性是存在的。

解决 $K-E$ 关系的有效途径应当是非平衡态热力学(现代热力学)中的非线性非平衡热力学。线性非平衡热力学的基本思想是通过局域平衡假设,借助于热力学基本关系式计算熵产生(15)、(18),利用宏观流与力的线性定律和昂色格(Onsager)倒易关系式研究近平衡态不可逆过程中各物理量之间的关系。而非线性非平衡热力学是将线性非平衡热力学以及平衡态热力学的方法加以推广,并引入可视有线性关系的超流与超力等一些新原理和新概念以解决远离平衡态的敞开系统能否出现耗散结构及其稳定性条件等问题。然而,非平衡态理论还不完善,直接演绎浓集克拉克值 K 与成矿能耗 E 这样一类的关系式还存在一定困难。所以,萨弗罗诺夫等人提出的成矿(晕)能理论特别是 $K-E$ 关系式仍然不失为一种十分有用的研究成果。这是因为所借助的经典热力学定律有牢固的实验基础,其推理方法严谨,故其结论具有高度的普遍性和可靠性。

5 $K-I$ 关系式

依据信息概念的普遍适应性,通过信息与熵之间的关系,本节将对浓集克拉克值 K 关于信息量 I 的表达式予以讨论。

5.1 信息是负熵

信息(information)从语源上来说是被告知(in)成为形态(formation)。它使人们在认识上的不确定性得以消除。信息是物质系统之间的一种相互联系形式,它与物质和能量有联系但又不能简单地等同于物质和能量。由于获得信息就相当于减少或消除了对某事物的认识的不确定性,克依申农把信息量定义为“不确定性减少的量”。设 X 是某个事物,共有几个不同状态,每个状态出现的概率为 $P_i (i = 1, 2, \dots, n)$, 则为了消除对 X 事物的不确定性所需要的信息量为:

$$I(X) = - \sum_{i=1}^n p_i \log p_i \quad (22)$$

通常,将 $I(X)$ 表达式称为平均信息量。由上式可以看出,信息量与事物发生的概率成反比。因此平均信息量就是表征“不确定”、“杂乱”,或者称之为“无组织”、“无秩序”。按照平均信息量增加法则,“全部自然现象必然走向平均信息量增加的方向。”正如维纳(Norbert Wiener)所说的,一个闭合系统总是存在着组织程度降低的自然趋向,即存在着熵增加的趋向。他在《控制论》一书中曾写道:“正如一个系统中的信息量是它的无组织程度的度量,这一个正好是那

一个的负数”。因此, 信息在系统运动中可以被看作是负熵^[6]。无论是自然现象还是社会现象, 那些由于限制条件严格、影响因素众多而发生的小概率事件其组织性、有序性程序高、熵值低、往往有更大的信息量。在信息量单位为奈特的情况下, 当存在如下关系式:

$$I = - \ln p = - S \quad (23)$$

5.2 导出 $K-I$ 关系

将(12) 式与(23) 式相比较, 显然应当存在如下关系式:

$$I = R \ln K = - \ln p \quad (24)$$

上式表明, 浓集克拉克值愈高, 其呈现的概率愈小, 因而其信息量也就愈大。

5.3 推广 $K-I$ 关系

对于含有 n 个元素, 其浓集克拉克值为 $K_i (i = 1, 2, \dots, n)$ 的岩石或矿石, 其信息量的表达式可以由(24) 式推导为:

$$I_n = R \sum_{i=1}^n \ln K_i \quad (25)$$

上式中, R 为常数。该表达式的意义在于, 诸元素所提供的总信息量主要取决于浓集克拉克值 K_i 高的那些元素(与(19) 式相似)。

实际上, 由于信息概念的普遍适应性, (25) 式中的浓集克拉克值 K_i 可以被赋予新的含义, 以使该式的应用范围得到推广。它可以被重新定义为系统中相对于自身最概然值的形态各异的各种标志量, 经过(25) 式所确定的简单的信息变换过程, 便可以寻找并建立其间的联系。

6 结 语

在理想化条件下, 本文对衡量成矿元素集中或分散程度的指标——浓集克拉克值 K 与热力学概率 Ω 、热力学熵 S 、成矿能 E 以及信息量 I 之间的关系进行了初步探讨。虽然讨论是以浓集克拉克 K 为中心进行的, 但是其余各量之间也存在有某种必然性的联系。这种从微观到宏观、从热力学到信息学的横断性研讨将有益于对成矿全过程的研究以及成矿信息定量模型的建立与应用。当然, 本文所讨论或导出的关系式尚需今后在实际应用中不断补充与完善。为此, 笔者热望于有此兴趣的广大地学工作者。

参考文献

1. 南京大学物理化学教研室傅献彩等编. 物理化学(上册), 第4版, 高等教育出版社, 1990. 119
2. 中国地质大学孙作为(修订). 物理化学. 地质出版社, 1989. 39
3. 吴传壁编. 化探资料选编(七). 地质矿产研究所, 1985, 11: 1~125
4. 徐锡华. 藉成矿能分布判定原生晕浓集中心的初步论证. 地质找矿论丛, 1989, 2(2): 84~89
5. 徐锡华. 论成矿能方法在地球化学数据处理中的应用前景. 第四届勘查地球化学学术讨论会议论文集. 出版品第15号, 中国勘查地球化学专业委员会, 1990, 11: 225
6. 章士骝, 等编. 认识论辞典. 吉林人民出版社, 1984, 12: 280

(下转第 62 页)

A RESEARCH ON OCCURRENCE OF GOLD AND SILVER IN ORE OF DIAOQUAN SILVER-COPPER DEPOSIT

Li Xirong Liu Xinjiang Wang Peiyang
(The 3rd Geological Exploration Bureau MMI, Xinzhou, 034000)

Abstract

Diaoquan silver-copper ore deposit is a large-scale subvolcanic type deposit with gold as by-product. Au and Ag in ore occur mainly in more than 11 Au-Ag minerals; a few in lattice of chalcopyrite, bornite, chalcocite, pyrite and galena in isomorphism. Various Cu sulfides are the main carrier of Au-Ag minerals and therefore Au, Ag are amassed in Cu concentrate and recovery of Au, Ag are more than 85%.

Key words Diaoquan silver-copper ore deposite, Gold and silver, Occurrence

(上接第 7 页)

AN IDEALIZATIONAL DISCUSSION ON THE CONCENTRATION AND DISPERSIVENESS OF METALLOGENIC ELEMENT

Xu Xihua
(Tianjin Geological Academy, Tianjing, 300061)

Abstract

The paper assumes ideal conditions by which non-linear expression of element concentration clarke (K) in connection with thermal dynamics probability (Ω), entropy, information volume (I) and ore-forming energy is derived according to concepts and principles of the rmdynamics and informatios. Relation of element concentration clarke(K) to energy depletion is introduced and discussed. The mentioned above will contribute to establishing models of mineralization and metallogenic information of ore-forming elements to some extent.

Key words concentration clarke, negative entropy, ore-forming energy, average information volume