

围岩蚀变过程中地球化学组份质量迁移计算^{*}

——以湖南沃溪 Au-Sb-W 矿床为例

高 斌 马东升

(南京大学内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室, 南京, 210093)

摘 要 在以往围岩蚀变的质量迁移研究基础上, 本文提出了一种判定惰性元素的方法, 同时结合等浓度线和加权最小二乘法, 给出研究热液围岩蚀变中组分质量迁移的计算方法。在判定惰性元素时, 更多地应用了线性回归分析中的方差分析与回归诊断参数与计算方法。这一系列的参数与方法被用于评述沃溪金锑钨矿床褪色化围岩蚀变质量迁移, 取得了较好的效果。研究表明, 在沃溪矿床围岩蚀变过程中, Ti 表现出了一定的活动性。

关键词 质量迁移, 地球化学, 惰性元素, 水岩反应, 围岩蚀变, 沃溪

0 引 言

质量迁移是水岩反应和流体成矿作用研究中的重要课题。选择适当的惰性元素作为质量得失的参照标准是正确反演质量迁移过程的关键所在。

Grant^[1]推导出了 Gresen 方程组的简单解法, 并结合等浓度图研究交代蚀变中元素的质量迁移。其研究过程中惰性元素的确定来自于所绘制的等浓度线, 它是由不同数量级的浓度值比例缩放后拟合而成的。Baumgartner 和 Olsen^[2]指出, 这种比例缩放有缺陷, 并提出了最大椭圆覆盖锥法用以选择围岩蚀变中的惰性元素。这是一种优秀的方法, 但不适于计算。

另一方面, 周永章, 涂光炽等^[3]和王祖伟, 周永章等^[4]在研究金矿田和银金矿床时, 曾使用“数学不变量”法评价热液围岩蚀变过程中的质量变化。但他们都没有进行惰性元素选择的讨论, 而是简单地采用水迁移系数小的元素 Ti 作为惰性元素。在此之前, 人们也用类似的方法研究土壤的质量迁移^[5]。这样选择惰性元素有时是不稳妥的。Kerrick^[6]和 Giere^[7]的研究就分别表明 Al 和 Zr、REE、Ti 在特定的流体环境和温压条件下表现出较强的活动性。

基于上述前人的工作和问题, 本文试图从另一个角度阐述惰性元素的判定和能用于热液围岩蚀变过程中的质量迁移计算方法。

^{*} 国家自然科学基金项目(编号: 49733012 和 49473186)资助。

收稿日期 1999-03-08

第一作者简介: 高 斌, 男, 1973 年 11 月生。硕士研究生, 元素地球化学。

1 惰性元素的判定

对于热液体系,惰性元素就是蚀变过程中元素本身或其化合物没有或仅有微小质量变化的元素。由 Grant^[1] 推导的质量迁移方程(下文出现的所有符号,参见表 1):

$$C_i^A = b(C_i^O + \Delta C_i)$$

(1)

可以看出,惰性元素的质量变化 ΔC_i 近似等于 0,即

$$C_i^A = bC_i^O$$

(2)

由此,惰性元素在蚀变岩中浓度与原岩中浓度能定义一条斜为 b 且过原点的直线,即等浓度线。这条等浓度线的方程就是用以判定惰性元素的基本模型。当 $b = 1$ 时,表明蚀变过程中原岩总质量没有得失;当 $b > 1$ 时,表明蚀变过程中原岩总质量减少,即质量迁出;而当 $b < 1$ 时,原岩总质量增加,即质量迁入。通过上述分析,判定惰性元素的问题实际可归结到对模型——方程(2)的回归分析上。引入回归方程

$$\hat{y}_i = \hat{b}x_i + \epsilon$$

(3)

和统计量:误差均方差 MSE ,误差平方和 SSE ,全相关系数 R^2 ,标准化残差 ϵ^* ,杠杆率 h_{ii} 和库克距离 $D_i^{[8,9,10]}$ 。 MSE 的平方根用以描述绝对误差。 SSE 可以描述 y 观测值围绕回归直线的偏差程度:当 $SSE = 0$ 时,所有观测值都落在回归直线上;反之,观测值偏离回归直线。 R^2 越接近 1,回归程度越好。 $\epsilon^* > 2$ 或 3 的观测值可视为关于因变量 y 的异常值;而 $h_{ii} > 2h$ 的观测值可视为关于自变量 x 的异常值。库克距离 D_i 依赖于 ϵ^* 和 h_{ii} ,所以它可以综合评价观测值是否异常。我们使用上述统计量综合考察一批观测值的回归显著性并做回归诊断。最终,剔除那些被诊断为强影响值的异常值,并把剩余的观测值选入回归模型的拟合。因为方程(3)是方程(2)的统计形式,所以判定惰性元素就可以转化为寻找对方程(3)有贡献的元素,即:它们对拟合斜率 b 贡献较大,但对拟合误差 ϵ 贡献最小。

表 1 本文使用符号一览表
Table 1 List of Symbols

符 号	意 义	符 号	意 义
α	显著水平	F	F 分布检验统计量
ϵ	回归随机误差	h	平均杠杆率
ϵ^*	观测值 i 的标准化残差	h_{ii}	观测值 i 的杠杆率
ΔC_i	元素 i 的浓度或质量变化	i	观测值 i 或元素 i ,文中二者一致
σ	观测值 i 的标准差	n	观测值或元素的总数
$\hat{}$	顶标 $\hat{}$,表示估计	Q_w	加权最小二乘法误差平方和
O	上标 O,表示原岩	R^2	全相关系数
A	上标 A,表示蚀变岩	w_i	观测值 i 的权重
$\square$	拟合直线的截距,本文中为 O	x	回归方程的自变量
b	拟合直线的斜率, $b = M^O/M^A$	y	回归方程的因变量
C_i	元素 i 的浓度	MSE	误差均方差,其平方根为 $RMSE$
D_i	观测值 i 的库克距离	SSE	误差平方和

下面,我们将结合湖南沅陵县官庄沃溪金锑钨矿床褪色化围岩蚀变的常量元素数据(如表 2),应用上述回归模型判定惰性元素组合。沃溪金锑钨矿床主要矿体位于元古界板溪群马底驿组(Ptbnm)的紫红色砂质板岩中;矿床成因系变质热液和地下水渗滤热液综合作用^[11];褪色化蚀变是与矿化关系密切的近矿围岩蚀变之一。

首先,取原岩(紫红色板岩)样品的定量实测值为自变量 x ,蚀变岩(褪色化蚀变板岩)样品的实测值为因变量 y ,求出前述统计量(如表 2, 3)。发现 SiO_2 的库克距离 D_i 远远大于其他的组分,可以假定它是异常值,并尝试将它剔除。然后,对剩余实测值进行上述统计计算,表明 SiO_2 对回归模型有残差贡献。尽管 R^2 有所减少,但剔除它后回归模型发生重大变化,故认为它是一个强影响值,剔除合理。由表 2 可见, Al_2O_3 和 Fe_2O_3 也有异常,于是分别剔除并与未剔除前比较。剔除 Al_2O_3 引发全相关系数陡然减少($R^2 = 0.657$),回归显著性降低;表明 Al_2O_3 是回归系数的大贡献者,取消剔除;而剔除 Fe_2O_3 被判别为合理剔除,计算结果如表 3 所示。重复上述计算和比较,最终剔除了 SiO_2 , Fe_2O_3 ,HCS(挥发组分), Na_2O 、 K_2O 、 FeO 、 CaO 、 MgO 和 TiO_2 。从而,判别 Al_2O_3 、 MnO 和 P_2O_5 为该地区热液蚀变过程中的惰性元素。通过计算,令我们惊奇的是 TiO_2 竟表现出一定的活动性。在逐步识别和剔除过程中, MSE 的平方根逐渐减小,而全相关系数 R^2 基本上增大。这一现象间接表征了剔除过程的合理性,但每步都用 F 统计量检验仍是必要的。文献[8, 9, 10]都详实论述了有关统计量的定义和计算方法。

表 2 沃溪 Au-Sb-W 矿床围岩常量元素组份及其相关统计量
Table 2 Average of wall Rock compositions from the Woxi Au-Sb-W Deposit

	紫红色板岩		褪色化蚀变板岩		库克距离	标准化残差	杠杆率
	$C^D(wt\%)$	σ^D	$C^A(wt\%)$	σ^A	D_i	ϵ_i^e	h_{ii}
SiO_2	65.80	2.98	62.80	3.70	20.342	- 1.2451	0.9323
TiO_2	0.77	0.09	0.61	0.096	0.000	- 0.0769	0.0001
Al_2O_3	16.25	1.54	17.70	1.20	0.103	1.3589	0.0569
Fe_2O_3	4.43	1.34	1.00	0.082	0.017	- 2.4173	0.0042
FeO	2.45	0.96	3.56	0.54	0.001	0.7252	0.0013
MnO	0.14	0.08	0.08	0.025	0.000	- 0.0321	0.0000
MgO	1.73	0.36	1.41	0.28	0.000	- 0.1498	0.0006
CaO	0.58	0.43	1.77	1.10	0.000	0.7307	0.0001
Na_2O	1.54	0.27	0.98	0.25	0.000	- 0.2961	0.0005
K_2O	3.02	0.40	3.90	0.26	0.001	0.5948	0.0020
P_2O_5	0.15	0.14	0.13	0.01	0.000	- 0.0084	0.0000
HCS**	3.02	0.44	6.00	1.10	0.007	2.2242	0.0020

注: (1) 南京大学地球科学系测试;
(2) HCS 表示挥发组分, 主要是 H_2O 、 CO_2 、S 的组合。

表 3 惰性元素的判定过程

Table 3 Identifying immobile elements

操 作	操作依据	<i>SSE</i>	<i>RMSE</i>	<i>R</i> ²	<i>F</i>	备 注
无剔除		28.98	1.62	0.993	631.70	发现异常
剔除 SiO ₂	<i>D_i</i> = 20.34	25.09	1.58	0.935	143.30	合理剔除
剔除 Al ₂ O ₃	<i>D_i</i> = 1.331	24.45	1.65	0.657	17.260	恢复剔除
剔除 Fe ₂ O ₃	<i>ε</i> [*] = - 3.36	10.18	1.06	0.947	350.02	合理剔除
剔除 HCS	<i>ε</i> [*] = 4.170	3.210	0.63	0.991	858.61	合理剔除
剔除 FeO	<i>ε</i> [*] = 2.025	1.924	0.52	0.994	1246.3	合理剔除
剔除 CaO	<i>ε</i> [*] = 2.173	1.114	0.44	0.997	1736.5	合理剔除
剔除 K ₂ O	<i>D_i</i> = 0.033	0.754	0.39	0.998	2094.8	合理剔除
剔除 Na ₂ O	<i>ε</i> [*] = - 2.60	0.280	0.26	0.999	4507.6	合理剔除
剔除 MgO	<i>ε</i> [*] = - 3.68	0.059	0.14	0.999	16073	合理剔除
剔除 TiO ₂	<i>ε</i> [*] = - 4.08	0.006	0.06	1.000	98388	结 束

2 等浓度线拟合与质量迁移计算

在以上计算中, 我们已找到了惰性元素的组合为{ Al₂O₃, MnO, P₂O₅ }。对它们的观测值按下式进行加权最小二乘法拟合:

$$Q_w = \sum_{i=1}^n w_i (y_i - a - bx_i)^2 \tag{4}$$

其中,

$$a = 0; \quad w_i = 1/\sigma_i \tag{5}$$

得(据 Baumgartener 和 Olsen^[2]):

$$b = \frac{\sum_{i=1}^n (\frac{C_i^0 \cdot C_i^A}{(\sigma^A)^2} \bigg/ \sum_{i=1}^n (\frac{C_i^0}{\sigma^A})^2} \tag{6}$$

从方程(6) 可得, 沃溪褪色化围岩蚀变过程中的惰性元素等浓度线拟合斜率, 即质量迁移因子 *b* = 1.089, 拟合标准差 *σ* 为 0.0086, *T* 检验值 = 126.77。拟合不成立的假设检验概率仅为 0.0001, 所以拟合很显著。绘出双对数浓度线图, 同时将活动元素也投影在图(1)。图 1 中每一种元素都给出了相应的双轴两向误差线, 用于对比与比较各元素与拟合等浓度线的关系。惰性元素的误差线都与拟合直线相交, 而活动元素的误差线则基本不与拟合直线相交。

然后, 由以下方程计算每种元素的质量迁移状况:

$$\Delta C_i = \frac{C_i^A - bC_i^0}{b} \tag{7}$$

$$\sigma_{\Delta C_i}^2 = [(\sigma_{C_i^A} \backslash C_i^A)^2 + (\sigma \backslash b)^2] (C_i^A \backslash b)^2 + (\sigma_{C_i^0})^2 \tag{8}$$

方程(8) 根据文献[2]。由方程(7), (8) 分别求出质量迁移量及其标准差, 计算结果如表 4。

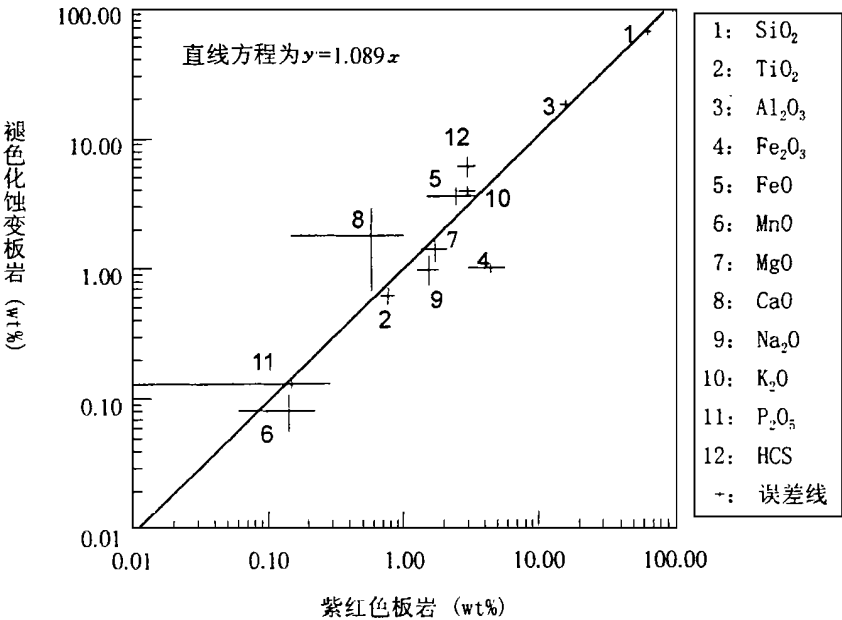


图 1 沃溪 Au-Sb-W 矿床原岩 - 蚀变围岩等浓度图

Fig.1 Isocon diagram for the Amaranthine Slate to the decolored slate at the Woxi Au-Sb-W Deposit

表 4 沃溪 Au-Sb-W 矿床围岩蚀变中常量元素质量迁移计算结果

Table 2 Calculated mass transport of major elements from the Woxi Au-Sb-W Deposit

	质量迁移量 (g/100g)	质量变化百分率 (%)	标准差 (g/100g)	质量迁移 方 向
SiO ₂	- 8.11	- 12.30	4.54	迁出
TiO ₂	- 0.21	- 27.18	0.13	迁出
Al ₂ O ₃	0.01	0.07	1.90	-
Fe ₂ O ₃	- 3.51	- 79.16	1.34	迁出
FeO	0.82	33.45	1.08	迁入
MnO	- 0.06	- 43.41	0.06	-
MgO	- 0.43	- 25.09	0.44	迁出
CaO	1.05	180.13	1.10	迁入
Na ₂ O	- 0.64	- 41.48	0.35	迁出
K ₂ O	0.56	18.62	0.47	迁入
P ₂ O ₅	- 0.03	- 20.35	0.14	-
HCS	2.49	82.41	1.10	迁入
合 计	- 8.06			

3 结论与讨论

由表 4 可见, 总体而言, SiO_2 、 Fe_2O_3 、 Na_2O 、 MgO 和 TiO_2 从围岩迁出, 而 HCS 、 K_2O 、 FeO 、 CaO 迁入。在围岩蚀变过程中, 原岩(紫红色板岩)总质量损失了约 8%。

SiO_2 减少与硅化相对应。围岩 SiO_2 迁移有两种去向: 参加脉石英的形成; 在褪色化蚀变岩局部沉淀形成穿插小脉。蚀变结果, $\Sigma\text{Fe}_2\text{O}_3$ 减少, 一部分 Fe 参与了黄铁矿的形成—黄铁矿化。蚀变围岩中的 Fe^{2+} 来自于部分 Fe^{3+} 和部分 Fe^{2+} , 总体表现为增加。在热液淋滤围岩时, Mg^{2+} 迁出, 并最终与成矿热液中的 Ca^{2+} 共同形成白云石化。而因为成矿溶液本身富 Ca^{2+} 离子^[11], 所以热液淋滤围岩时, 部分 Ca^{2+} 留在围岩中, 致使局部围岩碳酸盐化发育。围岩中 K^+ 与挥发组份 HCS (尤其是 H_2O) 增加, 与 SiO_2 、 $\Sigma\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的减少都能解释围岩绢云母化的发生。质量迁移计算反映的这些结论与实际基本吻合。至于 TiO_2 , 迁移量很小(0.21g/100g), 与微量元素分析一致^[12], 可能与沃溪 Au-Sb-W 矿床特定的成矿物理化学条件有关。但其迁移机制尚须进一步研究。

我们也应用前述程序对文献[2]提供的数据演算和对比, 结果基本一致。尽管如此, 通过我们的研究和讨论, 我们认为:

(1) 由于统计学还没有完全能识别回归强影响值的统计量, 所以应用多个统计量进行识别和异常诊断是必要的。这个过程貌似复杂, 但已有许多广为使用的应用软件, 如 Microsoft Excel, 能胜任这一工作。这样的结果比直观的散点图和残差图判别更稳妥。

(2) 对于前述计算程序, 就统计意义而言, 样品数越大, 效果越好。同时, 不能忽略样品观测值的方差。至于, 自变量和因变量的选取, 要结合实际数据测量状况(选取分析误差小且均一性较好的变量为自变量)。剔除异常值后, 回归检验依旧必不可少, 因异常值并不是强影响值。

(3) 单凭经验直接选取 Al 、 Ti 、 Zr 、 V 等元素作为惰性元素, 有时是不可靠的或不能做到定量分析。

(4) 通过 Al_2O_3 实测百分数和它对等浓度线斜率的贡献状况(图 1)的对比, 我们很容易理解成分数据的闭合效应。实测百分数的变化并不总能精确反映元素的得失。

致谢: 本文有关数据分析方法的研究曾得到南京大学数学系计算数学专业高祖新教授的启发, 在此表示衷心感谢。同时, 也感谢刘连文给予了大量宝贵建议和热情帮助。

参考文献

1. Grant J A. The isocon diagram — a simple solution to Gresens equations for metasomatic alteration. *Economic Geology*, 1986, 81, 1976~1982
2. Baumgartner L P and Olsen S N. A least-squares Approach to mass transport calculations using the isocon method. *Economic Geology*, 1995, 100, 1261~1270

3. 周永章, 涂光炽, Chown E. H. 等. 热液围岩蚀变过程中数学不变量的寻找及元素迁移的定量估计——以广东河台金矿田为例. 科学通报, 1994, 39(11): 1026~1028
4. 王祖伟, 周永章. 粤西廉江银金矿床热液围岩蚀变特征及元素迁移的定量估计. 地球化学, 1998, 27(3), 251~257
5. Krauskopf K B and Bird D K. Introduction to Geochemistry. 3rd ed. New York: McGraw-Hill Inc. 1991. 86~299
6. Kerick D M. Al₂SiO₅-bearing segregations in the Lepontine Alps, Switzerland: aluminum mobility in metapelites. Geology, 1988, 16, 636~640
7. Gieré R. Zirconolite, allanite and hoesgbomite in a marble skarn from the bergell contact aureoles: implications for mobility of Ti, Zr and REE. Contributions to Mineralogy and Petrology, 1990, 93, 459~470
8. 高祖新, 尹勤. 实用统计计算. 南京: 南京大学出版社, 1996. 67~172
9. 约翰·内特, 威廉·沃塞曼. 应用线型回归模型. 北京: 中国统计出版社, 1990. 61~456
10. S. 韦斯伯格. 应用线型回归. 北京: 中国统计出版社, 1998. 122~130
11. 马东升, 刘英俊. 江南金成矿带层控金矿的地球化学特征和成因研究. 中国科学(B辑), 1991, 4, 424~433
12. 刘英俊, 孙承轅, 马东升. 江南金矿及其成矿地球化学背景. 南京: 南京大学出版社, 1993. 1~260

IDENTIFYING THE IMMOBILE ELEMENTS AND EVALUATING MASS TRANSPORT IN THE GEOCHEMICAL PROCESS OF THE WALL-ROCK ALTERATION: APPLIED TO THE WOXI Au-Sb-W DEPOSIT IN HUNAN PROVINCE, CHINA

Gao Bin Ma Dongsheng

(State Key Laboratory for Research of Mineral Deposits, Nanjing University, Nanjing, 210093)

Abstract

The present paper advances a new method to determine immobile elements for the mass transport calculation during the wall-rock alteration of ore-forming processes. Here, the analysis of variance and the influence analysis are used to establish a linear regression model for the research of wall-rock alteration. As a study case, the method is applied to discuss the mass transport of the major elements in the bleached alteration in the Au-Sb-W deposit at Woxi, Hunan Province, China. The calculation gives well consistent result with both the geological observations and geochemical studies. The study suggests that the element Ti shows some mobility under given conditions of the wall-rock alteration in the Woxi deposit so it would not be suitable to take Ti as an immobile element arbitrarily for evaluation of mass transport in a wall-rock alteration process.

Key words mass transport, geochemistry, immobile elements, water-rock interaction, woxi, Wall-rock alteration