

[文章编号] 1004- 0609(2000)06- 0905- 04

# 攀枝花钒钛磁铁矿主要成矿元素 地球化学特征的能量因子<sup>①</sup>

龚荣洲<sup>1</sup>, 岑 况<sup>2</sup>

(1. 武汉理工大学 材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070; 2. 中国地质大学 地球科学与国土资源学院, 北京 100083)

**[摘 要]** 攀枝花钒钛磁铁矿矿床为富集钒、钛、铁等过渡元素的典型岩浆矿床。运用量子地球化学的理论和研究方法研究了该矿床的元素组合、分配及变化特征, 并用量子地球化学的 *ab initio* Hartree-Fock 分子轨道法对钛磁铁矿和钛铁矿晶体结构进行了模拟计算。结果表明: 在其结晶过程中, V, Ti, Fe 等成矿元素富集于钛磁铁矿和钛铁矿中而形成钒钛磁铁矿, 矿床受其晶体结构形成过程的能量最低原则控制。

**[关键词]** 量子地球化学; *ab initio* Hartree-Fock 分子轨道; 钛磁铁矿; 钛铁矿

**[中图分类号]** P 595

**[文献标识码]** A

攀枝花钒钛磁铁矿矿床是世界著名的钒钛磁铁矿生产基地之一, 矿床中钒、钛、铁等资源的综合利用已经在生产过程中得到了广泛重视。对钒、钛、铁等元素在矿石矿物中的赋存状态和含量变化规律进行的研究, 将对攀枝花钒钛磁铁矿矿床深入开采和资源综合利用的决策具有指导意义。关于攀枝花层状岩体的韵律成因和成矿机制的研究, 前人已有很多观点和看法<sup>[1, 2]</sup>, 但要对攀枝花钒钛磁铁矿矿床的成岩成矿过程提出本质的、合理的解释, 还需新理论、新方法的介入<sup>[3]</sup>。

为了认知矿物学和地球化学的本质, 不少学者将量子力学计算引入矿物学和地球化学领域进行了有益的探索<sup>[4~10]</sup>。由于量子力学能较好地揭示矿物的特征和机理, Tossell 等人提出了量子地球化学新概念<sup>[5]</sup>。由此, 量子地球化学作为完整地球化学理论体系的重要组成部分之一而得到人们的广泛重视<sup>[6, 7]</sup>。量子力学从头计算方法应用于水岩相互作用的过程地球化学动力学研究<sup>[4]</sup>和铜氧盐矿物的八面体配合物研究<sup>[8]</sup>, 推动了理论地球化学的进一步发展<sup>[7]</sup>。本研究应用量子地球化学方法对攀枝花钒钛磁铁矿矿床钒、钛、铁等元素的富集过程及其矿床成因进行了探讨。

## 1 矿床地球化学特征

### 1.1 岩体一般特征

攀枝花钒钛磁铁矿矿区在大地构造上位于康滇地轴中段的西侧边缘, 攀枝花钒钛磁铁矿矿床是主要由海西期辉长岩侵入体所形成的晚期岩浆矿床<sup>[1]</sup>。扬子准地台的康滇地轴, 太古宙时为古陆核, 早元古代地壳发生开裂, 形成具有裂谷雏形特点的断裂。基性、超基性岩体产于川滇南北向构造带中段的安宁河构造带。大规模的岩浆侵入和喷发活动, 一般沿着安宁河断裂带的主体构造线分布, 形成一个规模巨大、呈南北向展布的岩浆杂岩带。

攀枝花钒钛磁铁矿矿床产于辉长岩体之中, 产状与辉长岩体及流层产状相一致, 呈一单斜构造; 含矿岩体多呈层状、似层状。矿体的产状与岩体的韵律层相一致, 产于岩体底部的矿体多呈厚层状、似层状, 而产于岩体上部的矿体则较薄, 常呈薄的透镜状或矿条状。矿体的下界面清楚, 上界面常为渐变过渡形式。

### 1.2 主要成矿元素之间的关系

#### 1.2.1 钛铁氧化物

1) 钛磁铁矿的电子探针分析(中国地质大学测试中心)结果表明, 钛磁铁矿中的钛和铁含量存在着很好的线性关系, 关系式为

$$x(\text{TiO}_2)\% = -0.7471x(\text{FeO})\% + 68.74$$

钛磁铁矿中的铁与钛是负的消长线性关系, 造成这种负的消长线性关系的原因极有可能是钛磁铁矿中钛与铁的类型同象置换。

① [基金项目] 国家自然科学基金资助项目(49633120)

[收稿日期] 1999- 10- 28; [修订日期] 2000- 05- 06

[作者简介] 龚荣洲(1963- ), 男, 副教授, 博士。

2) 钛铁矿的电子探针分析(中国地质大学测试中心)结果表明,与钛磁铁矿相似,钛铁矿中的钛和铁含量也存在着很好的线性关系,关系式为

$$x(\text{FeO})\% = -0.7471x(\text{TiO}_2)\% + 143.07$$

它说明钛铁矿中的铁与钛也是负的消长线性关系,造成这种负的消长线性关系的原因极有可能是钛铁矿中钛与铁的类型同象置换。

### 1.2.2 矿石的成分

攀枝花钒钛磁铁矿矿床的各级矿石中,含有大量铁、钛、钒等有益元素,它们之间存在着相互消长的关系(数据源于四川地质局攀枝花地质综合研究队,106地质队,地质部矿床地质研究所,攀枝花—西昌地区钒钛磁铁矿共生矿物质成分研究报告)。

1)  $\text{V}_2\text{O}_5$  和  $\text{TiO}_2$  含量分别与 TFe 的含量呈线性关系,其关系式为

$$x(\text{V}_2\text{O}_5)\% = 0.01006x(\text{TFe})\% + 0.013$$

$$x(\text{TiO}_2)\% = 0.2996x(\text{TFe})\% + 0.73$$

2)  $\text{V}_2\text{O}_5$  与  $\text{TiO}_2$  也存在着线性关系,其关系式为

$$x(\text{TiO}_2)\% = 28.30x(\text{V}_2\text{O}_5)\% + 0.84$$

它们都是正的线性关系,呈互相消长。这也说明:钒、钛和铁在矿石中的富集机制是相同或相似的。

## 2 成矿元素富集的内在本质

在造矿矿物钛磁铁矿和钛铁矿的矿物晶体结构中,金属离子作为中心离子占据氧四面体和氧八面体的配位中心。攀枝花钒钛磁铁矿中的钒、钛、铁、钙、镁……等元素的阳离子充填氧四面体和氧八面体所形成的空隙,形成晶体结构中的基本单元——金属离子-氧四面体分子簇和金属离子-氧八面体分子簇。矿物形成过程遵循能量最低原则,所以钒、钛、铁等元素富集与它们形成四面体和八面体分子簇的能量有关。分子簇的稳定化能愈负,则该分子簇愈易形成,愈稳定。在形成主要造矿矿物时,中心离子与氧四面体及中心离子与氧八面体形成的四面体分子簇稳定化能( $E_{\text{TS}}$ )及八面体分子簇稳定化能( $E_{\text{Ohs}}$ )可分别用下式表述:

$$E_{\text{TS}} = E_{\text{T-M}} - E_{\text{T}} - E_0 \quad (1)$$

$$E_{\text{Ohs}} = E_{\text{Olr-M}} - E_{\text{Oh}} - E_0 \quad (2)$$

式中  $E_{\text{T}}$  为氧四面体能量,  $E_{\text{Oh}}$  为氧八面体能量,  $E_{\text{T-M}}$  为四面体分子簇的能量,  $E_{\text{Olr-M}}$  为八面体分子簇的能量,  $E_0$  为中心离子的能量。

以尖晶石族矿物的晶体结构为截取分子簇的基本依据,以测定的攀枝花钛磁铁矿的晶胞参数  $a_0$  (0.8409 nm) 为计算参数;分子中每一个氧原子同时与4个分子簇相连,在四面体配位和八面体配位的分子簇中以氧原子带0.5个负电荷计;取四面体配位结构(见图1)和八面体配位结构(见图2)为 Hartree-Fock 计算分子簇模型。

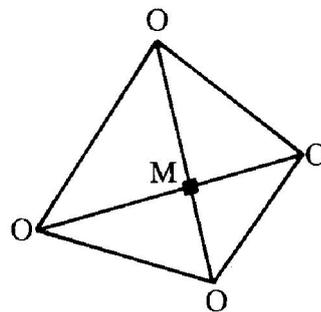


图1 四面体配位结构

Fig.1 Model of tetrahedral coordination structure

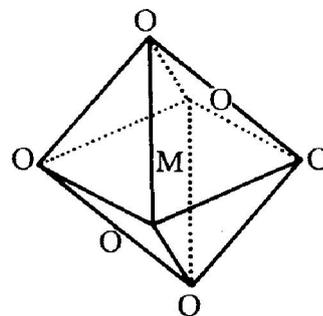


图2 八面体配位结构

Fig.2 Model of octahedral coordination structure

用 Gaussian92 计算程序,对主要组成元素的四面体分子簇和八面体分子簇进行 Hartree-Fock 计算。采用开壳层 Hartree-Fock 计算(UHF),选择 STO-3G 基组;考虑计算收敛性,选用自洽场参数:VSHIFT=1~10, MAXCYCLE=100~150, SCFCON=5。 $a_0$  为 0.8409 nm 时的计算结果列于表1。

经测量,攀枝花钒钛磁铁矿矿床中钛磁铁矿的晶胞参数  $a_0$  在 0.8406 nm~0.8420 nm 之间。不同晶胞参数的四面体稳定化能和八面体稳定化能的计算结果相一致,这表明了以下几点。

1) 在造矿矿物的形成过程中,与造岩矿物元素(钙、镁等)相比,钒、钛、铁等主要造矿矿物元素所形成的四面体、八面体分子簇稳定化能更负,说明钒、钛、铁等造矿矿物元素形成的四面体和八面体配位更加稳定。也就是说,钒、钛、铁等元素比钙、镁等元素更加集中在四面体和八面体配位体中,即钒、钛、铁等元素在钛磁铁矿和钛铁矿中得

表 1 主要元素的四面体分子簇和八面体分子簇能量及其稳定化能( $a_0 = 0.8409 \text{ nm}$ )Table 1 Energy and stabilization energy of molecular clusters for major elements consisting of tetrahedral and octahedral ( $a_0 = 0.8409 \text{ nm}$ )

| Coordination center cation | Energy of tetrahedron cluster $E_{T-M}/\text{a. u.}$ | Energy of octahedron cluster $E_{O-M}/\text{a. u.}$ | Energy of center cation $E_0/\text{a. u.}$ | Stabilization energy of tetrahedron cluster $E_{TS}/\text{a. u.}$ | Stabilization energy of octahedron cluster $E_{OS}/\text{a. u.}$ |
|----------------------------|--|---|--|---|--|
| $\text{Ca}^{2+}$           | - 964.377 82   | - 1111.935 98                                       | - 669.433 52                               | - 1.065 06  | - 1.743 36   |
| $\text{Mg}^{2+}$           | - 491.404 38   | - 638.991 22  | - 196.511 93                               | - 1.013 21  | - 1.720 19   |
| $\text{Fe}^{2+}$           | - 1544.074 49  | - 1691.376 50                                       | - 1248.071 51                              | - 2.123 73  | - 2.545 89   |
| $\text{Fe}^{3+}$           | - 1543.822 14  | - 1690.633 51                                       | - 1247.454 76                              | - 2.488 14  | - 2.419 65   |
| $\text{Ti}^{4+}$           | - 1133.826 26  | - 1282.511 82                                       | - 836.887 42                               | - 3.059 60  | - 4.865 30   |
| $\text{V}^{5+}$            | - 1226.222 21  | - 1375.268 18                                       | - 927.852 34                               | - 4.490 63  | - 6.656 74   |

$E_T = -293.87924 \text{ a. u.}$ ;  $E_O = -440.75910 \text{ a. u.}$

到明显富集。

2) 在形成晶体结构的结构单元时, 金属元素占据分子簇以其形成分子簇的稳定化能大小与元素的成矿富集程度相一致。其具体表现为: **a.** 比较四面体分子簇稳定化能和八面体分子簇稳定化能, 可以看出钒的富集程度是钒、钛、铁等元素的富集程度中最高的, 钛的富集程度次之, 铁的富集程度再次之, 这定性地说明了钒、钛和铁等元素富集的程度是与其形成造矿矿物的稳定化能密切相关, 钒、钛和铁等元素的富集倍数也与其稳定化能的大小呈现出正比例关系; **b.** 由于  $\text{Fe}^{2+}$  与  $\text{Fe}^{3+}$  在钛磁铁矿四面体分子簇稳定化能与八面体分子簇稳定化能之间的能量不同, 造成钛磁铁矿是反尖晶石结构。

3) 由于钛的四面体稳定化能和八面体稳定化能与铁的相近, 且前者比后者更负, 在形成其分子簇时存在着钛与铁同类质同象, 且有前者置换后者的趋势, 引起钛磁铁矿中的钛与铁之间存在负的相关关系。

4) 钛、铁元素在钛铁矿中富集与它们在钛铁矿晶体结构中的氧八面体分子簇的稳定化能密切相关。钛( $\text{Ti}^{4+}$ )和铁( $\text{Fe}^{2+}$ )具有较负的八面体分子簇稳定化能,  $\text{Fe}^{2+}$ 与钙、镁离子相较, 具有更负的八面体分子簇稳定化能;  $\text{Fe}^{2+}$ 与  $\text{Ti}^{4+}$ 又具有其八面体的电荷平衡关系。在钛铁矿形成过程中, 由于钛( $\text{Ti}^{4+}$ )和铁( $\text{Fe}^{2+}$ )的八面体分子簇稳定化能不同, 在钛和铁元素富集的同时, 引起钛置换铁产生更加稳定的晶体结构。因此, 矿床的钛铁矿中钛铁元素的含量呈负的消长关系, 各级矿石中钒、钛与其总铁含量呈正比例关系, 这与矿床的人工重砂矿石分析结果相一致。

5) 钒、钛、铁在各级矿石中的含量, 取决于它们在钛磁铁矿和钛铁矿中的含量。它们形成的四面体和八面体分子簇的稳定化能都有较大的负值, 具

有较负的八面体分子簇稳定化能, 特别是  $\text{Fe}^{2+}$  的八面体分子簇稳定化能与  $\text{Fe}^{3+}$  四面体分子簇稳定化能相近, 是造成钛磁铁矿反尖晶石结构的能量依据<sup>[11]</sup>, 也是它在钛磁铁矿和钛铁矿中富集的本质依据。

### 3 结论

1) 运用量子地球化学的理论和方法探讨了攀枝花钒钛磁铁矿矿床的元素组合、分配及其变化特征, 采用分子簇结构模型的 Hartree-Fock 分子轨道计算结果表明, 造矿矿物中阳离子在氧配位体中的配位是一个平衡竞争过程, 遵循能量最低原则。

2) 钛磁铁矿中的铁与钛的含量是负的消长线性关系, 钛铁矿中钛与铁的含量也呈负的消长关系, 钒、钛、铁等元素在钛磁铁矿和钛铁矿中得到明显富集, 其能量高低是其形成过程的本质控制。

### 致谢

本文得到导师於崇文院士的精心指导, 河北师范大学提供计算环境, 在此表示衷心感谢!

### [ REFERENCES ]

- [ 1 ] LU Ji-ren(卢记仁), ZHANG Cheng-xin(张承信) and ZHANG Guang-di(张光弟). 攀西层状基性超基性岩体岩浆类型及成因 [ J ]. Oredeposit Geology(矿床地质), 1987, 6(2): 1-15.
- [ 2 ] GONG Rong-zhou(龚荣洲) and CEN Kuang(岑况). 攀西地区钒钛磁铁矿矿床成因初探 [ J ]. Exploration Geoscience(地学探索), 1996, 12: 44-53.
- [ 3 ] GONG Rong-zhou(龚荣洲), YU Chong-wen(於崇文) and CEN Kuang(岑况). 攀枝花钒钛磁铁矿矿床成矿元素富集机制的量子地球化学研究 [ J ]. Earth Sci

- ence *Frontiers*(地学前缘), 2000, 7(1): 43– 51.
- [4] Lasaga A C and Gibbs G V. *Ab initio* quantum mechanical calculations of water-rock interactions: adsorption and hydrolysis reactions [J]. *Am J Science*, 1990, 290: 263– 295.
- [5] Tossell J A and Vaughan D J. *Theoretical Geochemistry: Application of Quantum Mechanics in the Earth and Mineral Sciences* [M]. New York: Oxford, 1992. 1– 7.
- [6] YU Chong-wen(於崇文). *Quantum Geochemistry*(量子地球化学) [A]. OUYANG Zi-yuan(欧阳自远) and NI Ji-zhong(倪集众) and XIANG Ren-jie(项仁杰). *Geochemistry*(地球化学) [C]. Beijing: Atomic Energy Press, 1996, 1– 10.
- [7] GONG Rong-zhou(龚荣洲) and CEN Kuang(岑况). 量子地球化学研究现状与发展展望 [J]. *Earth Science Evolvement*(地球科学进展), 1997, 12(2): 111– 117.
- [8] Burns P C and Hawthorne F C. Mixed-ligand  $\text{Cu}^{2+}$   $\text{O}_6$  octahedra in minerals: observed stereo-chemistry and Hartree-Fock calculations [J]. *Can Mineral*, 1995, 33: 1177– 1188.
- [9] Brodholt J. *Ab initio* calculations on point defects in forsterite and implications for diffusion and creep [J]. *American Mineralogist*, 1997, 82: 1049– 1053.
- [10] Kubicki J D and Apitz S E. Molecular cluster models of aluminum oxide and aluminum hydroxide surfaces [J]. *American Mineralogist*, 1998, 83: 1054– 1066.
- [11] GONG Rong-zhou(龚荣洲) and CEN Kuang(岑况). 尖晶石族矿物结构中的阳离子分布 [J]. *J Wuhan Univ Tech*(武汉工业大学学报), 1999, 21(6): 1– 2.

## Energy factors of primary ore-forming elements in Panzhihua vanadic titanomagnetite ore deposit and their geochemical characterization

GONG Rong-zhou<sup>1</sup>, CEN Kuang<sup>2</sup>

- (1. State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing,  
Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, P. R. China;  
2. School of the Earth Sciences and Land Resources, China University of Geosciences,  
Beijing 100083, P. R. China)

**[ Abstract ]** Panzhihua vanadic titanomagnetite ore deposit is characterized by high concentration of transition elements V, Ti and Fe etc. The theory and method of quantum geochemistry were applied to study the energy factors of primary ore-forming elements and their geochemical characterizations. The crystal structure models of titanomagnetite and ilmenite were calculated by *ab initio* Hartree-Fock molecular-orbital method. The results show that the primary ore-forming elements are controlled by the principle of energy minimization during the crystallization processes, and V, Ti, Fe and other ore-forming elements are re-concentrated in titanomagnetite and ilmenite.

**[ Key words ]** quantum geochemistry; *ab initio* Hartree-Fock molecular-orbital; titanomagnetite; ilmenite

(编辑 何学锋)