研究生教学用书 成都理工大学研究生教材建设项目资助

地球化学原理与应用

倪师军 张成江 李泽琴 徐争启 汪云亮 编著

DIQIUHUAXUE YUANLI YU YINGYONG

<u>研究生教学用书</u> 成都理工大学研究生教材建设项目资助

地球化学原理与应用

倪师军 张成江 李泽琴 徐争启 汪云亮 编著

地族 出版社

・北京・

内容提要

本书是在成都理工大学研究生课程《地球化学原理与应用》10年教学基础上,不断总结、改进编著 而成,由四部分组成。第一部分为地球化学学科概况,主要介绍地球化学的基本概念、基本任务和研究内 容、学科特点以及地球化学的创立与发展历程;第二部分为化学组成原理与应用;第三部分为化学作用原 理与应用;第四部分为化学演化原理与应用。

本书为地球化学专业研究生教学用书,也可供从事地球化学研究的相关人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

地球化学原理与应用 / 倪师军等编著 - 一北京: 地质出版社, 2008.8

ISBN 978-7-116-05818-7

Ⅰ. 地… Ⅱ. 倪… Ⅲ. 地球化学 Ⅳ. P59

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008) 第122674 号

责任编辑:孙亚芸 责任校对:郑淑艳 出版发行:地质出版社 社址邮编:北京海淀区学院路31号,100083 咨询电话:(010) 82324508 (邮购部);(010) 82324569 (编辑室) XX 址: http://www.gph.com.cn 电子邮箱: zbs@gph.com.cn 传 真: (010) 82310759 刷:北京印刷学院实习工厂 ΕD \pm : 787 mm × 1092 mm $\frac{1}{16}$ Ħ ΕD 张: 14.75 字 数:350千字 ED 数:1--1500册 版 次: 2008 年 8 月北京第 1 版·第 1 次印刷 定 价: 33.00 元 ŧ 号: ISBN 978-7-116-05818-7

(如对本书有建议或意见,敬请致电本社;如本书有印装问题,本社负责调换)

前 言

地球化学学科的形成和发展已有一百多年历史。它与地质学、地球物理学 和大地测量学一起,目前已成为地球科学的四大支柱学科。对于这样一门重要学 科,百年发展历史已使它具有较为完善的理论和方法技术体系。与初创之时相 比,其基本研究内容、研究领域都大大拓宽,今后的发展空间也非常广阔。编写 《地球化学原理与应用》研究生教材之目的,是要概述好学科基本理论和基本研 究内容,使读者很方便地了解地球化学的主要原理,并能自如地应用。

在安排本书的章节时有一个指导思想,即要充分体现地球化学基本原理和 应用示例相结合的特点。本书按化学组成原理、化学作用原理、化学演化原理这 样一条主线来安排章节,由四部分组成。第一部分为地球化学学科概况,由第 1章地球化学概述构成,主要介绍地球化学的基本概念、基本任务和研究内容、 学科特点以及地球化学的创立与发展历程。第二部分为化学组成原理与应用,由 第2章丰度原理、第3章晶体化学原理构成。第三部分为化学作用原理与应用, 由第4章"地球化学作用的方向预测原理"、第5章"地球化学作用的过程模拟 原理"构成。第四部分为化学演化原理与应用,由第6章"化学元素的活化原 理"、第7章"化学元素的迁移原理"、第8章"化学元素的富集原理"、第9章 "地球化学示踪原理"构成。

本书由倪师军总体构思和完成编写计划初稿,之后多次组织编写组成员集 体讨论和修改编写计划。在此基础上分工编写:前言(倪师军);第1章(倪师 军);第2章(汪云亮、张成江);第3章(李泽琴);第4章(李泽琴);第5 章(李泽琴);第6章(徐争启);第7章(徐争启);第8章(徐争启、张成 江);第9章(倪师军)。完成初稿后,编写组成员集体讨论,并对全书各章节 进行了修改,修改时做了少量删减和增写,完成了第2稿。吴香尧教授、尹观教 授审读了第2稿并提出了修改意见,编写组修改完成第3稿。

本书是在成都理工大学研究生课程《地球化学原理与应用》10年教学基础 上,不断总结、改进的成果。成都理工大学研究生院(部)对本教材的编写给 予了大力支持,10年教学过程中地球化学系的许多教师以及学习这门课程的研 究生对此也有很多贡献,谨此致谢!

作者

2008年1月于成都理工大学

Ι

1	

第1章 地球化学概述	(1)
1.1 地球化学的概念	(1)
1.2 地球化学的三大目标和基本任务	(2)
1.2.1 地球化学的三大目标	(2)
1.2.2 地球化学的基本任务	(3)
1.3 地球化学的分支学科	(4)
1.4 地球化学发展简史	(8)
1.4.1 地球化学的起源	(9)
1.4.2 经典地球化学时期	(9)
1.4.3 近现代地球化学时期	(11)
1.5 地球化学原理概述	(14)
1.5.1 哲学层面的理解	(14)
1.5.2 学科层面的理解	(16)
第2章 丰度原理	(17)
2.1 元素的丰度及丰度坐标系	(17)
2.1.1 元素丰度的概念	(17)
2.1.2 元素丰度的数值特征	(19)
2.1.3 丰度坐标系	(19)
2.1.4 与元素丰度有关的几个概念	(20)
2.2 丰位	(22)
2.2.1 丰位的概念	(22)
2.2.2 丰位的加和性——广义丰位	(25)
2.3 标准丰位	(28)
2.3.1 标准丰位	(28)
2.3.2 标准丰位的加和性	(30)
2.3.3 标准分离位	(31)
2.3.4 标准偶合位	(32)
2.3.5 标准异常位	(33)
2.3.6 稀土元素的标准丰位图	(35)
2.4 迁移位	(36)
2.4.1 元素迁移度和广义元素迁移度	(36)
2.4.2 元素迁移位	(37)
2.5 迁移位的加和性——广义迁移位	(42)
2.5.1 广义元素迁移位	(42)

	2	2. 5. 2	分离迁移位	(42)
	2	2. 5. 3	偶合迁移位和平均迁移位	(44)
	2	2. 5. 4	异常迁移位	(46)
第	3 1	章 晶	体化学原理	(49)
3	3. 1	元素	《原子的性质与化学键类型	(49)
	3	8. 1. 1	元素原子的性质	(49)
	3	8. 1. 2	化学键类型	(52)
3	3. 2	2 晶体	场理论与过渡金属元素	(53)
	3	8. 2. 1	过渡元素的电子层结构及晶体场理论	(53)
	3	3. 2. 2	晶体场理论在过渡元素结合中的应用	(55)
3	3. 3	5 分子	午轨道理论与元素分布和结合规律 ······	(57)
	3	8. 3. 1	Schrodinger 定态方程与量子力学原理 ······	(57)
	3	3. 3. 2	模型和计算方法	(57)
	3	3. 3. 3	深部地球化学作用及其演化研究	(59)
	3	3. 3. 4	硅酸盐熔体、水溶液、矿物表面	(59)
第	41	章 地	球化学作用的方向预测原理 ······	(61)
4	I . 1	地球	化学热力学的研究方法	(61)
	4	. 1. 1	热力学与地球化学的特点	(61)
	4	. 1. 2	平衡态与可逆过程	(61)
2	I . 2	? 平衡	雨态热力学的基本原理	(62)
	4	1. 2. 1	热力学三个基本定律	(62)
	4	1. 2. 2	状态函数	(63)
	4	1. 2. 3	自由能及其他平衡态热力学判据函数	(63)
	4	1. 2. 4	地球化学热力学分析基础	(64)
2	1. 3	5 质量	t作用定律与平衡常数 ······	(64)
4	1.4	1 活度	ぼ、逸度	(65)
	4	. 4. 1	活度和逸度	(65)
	4	4. 4. 2	电解质溶液理论与活度系数的计算	(65)
4	1.5	多相	国多组分系统化学反应途径数字模拟	(67)
	4	. 5. 1	多相多组分系统与部分平衡	(67)
	4	1.5.2	化学反应途径数字模拟	(67)
4	1.6	5 应用	实例	(68)
第	51	章 地	球化学作用的过程模拟原理 ·······	(72)
-	5. 1	非平	《衡态热力学基本原理与不可逆过程演化方向分析	(72)
	5	5. 1. 1	热力学流与热力学力	(72)
	5	o. 1. 2	线性非半衡热力学原理	(73)
-	5	b. 1. 3	非半衡态非线性热力学原理 ······	(74)
-	5.2	2 地球	死化字动力字过程	(75)
	5	5. 2. 1	化字反应动力学	(76)
	5	5. 2. 2	流体输运动力学	(78)

	5. 2. 3	化学反应与流体输运耦合动力学模型	(79)
5	.3 应用	目实例——成岩作用中流体-矿物反应的动力学模型	(80)
第(5章 化	学元素的活化原理······	(85)
6	.1 化学	完素的存在形式	(85)
	6. 1. 1	元素在流体相中的存在形式	(85)
	6. 1. 2	元素在固相中的存在形式	(87)
	6. 1. 3	元素在不同相中的分布	(90)
6	.2 元素	医的活化	(94)
	6. 2. 1	氧化还原条件	(95)
	6. 2. 2	酸碱性	(95)
	6. 2. 3	鍵型	(96)
	6. 2. 4	电离能	(96)
	6. 2. 5	溶解度	(97)
	6. 2. 6	共同离子效应	(98)
	6. 2. 7	离子电位	(98)
	6. 2. 8	温度	(99)
6	.3 不同	到地质作用中元素的活化	(100)
	6.3.1	表生环境中元素的活化	(100)
	6.3.2	沉积埋藏后元素的活化	(102)
	6.3.3	改造作用中元素的活化	(103)
6	.4 研究	图方法与实例	(105)
	6.4.1	化学元素的价态研究实例	(105)
	6. 4. 2	元素的"形态"分析实例	(112)
第	7章 化	学元素的迁移原理	(120)
7	.1 化学	全元素迁移形式	(120)
	7. 1. 1	物理迁移((121)
	7. 1. 2	化学迁移	(122)
	7. 1. 3	生物迁移((122)
7	.2 元素	《在液相中的迁移	(123)
	7. 2. 1	水的结构及水溶液的基本性质((123)
	7. 2. 2	元素在水溶液中的迁移	(124)
	7. 2. 3	元素在胶体溶液中的迁移((135)
7	.3 元素	霍气相中的迁移	(137)
	7. 3. 1	气体的组成及其在水中的溶解((137)
	7. 3. 2	气相迁移的过程((138)
7	.4 元素	餐在固相中的迁移	(143)
	7.4.1	沉积作用过程中元素的迁移((143)
	7.4.2	压实成岩作用过程中元素的迁移	(145)
	7.4.3	变质作用过程中元素的迁移((145)
	7.4.4	改造作用中元素的迁移	(147)

7	.5 元素	景在熔浆中的迁移	(148)
	7. 5. 1	元素在岩浆体中的存在形式	(149)
	7.5.2	岩浆的性质	(149)
	7.5.3	挥发分在岩浆元素迁移中的作用	(150)
	7.5.4	主要造岩元素在岩浆中的演化	(151)
	7.5.5	岩浆演化过程中微量元素的行为	(154)
第8	3章 化	学元素的富集原理	(161)
8	.1 元素	素富集的场所——地球化学界面	(161)
	8. 1. 1	地球化学界面的由来及发展	(161)
	8.1.2	成矿流体地球化学界面的组成及标志	(163)
	8.1.3	成矿流体地球化学界面的应用实例研究	(166)
8	.2 元素	零的富集与成矿	(171)
	8. 2. 1	岩浆作用中元素的富集	(171)
	8. 2. 2	气成-热液及热液作用中元素的富集与成矿	(175)
8	3 元素	雾的富集与环境	(178)
	8.3.1	元素的天然富集与环境	(179)
	8.3.2	元素的人为富集及环境污染	(183)
第9	章 地	球化学示踪原理	(185)
9	1 地球	K化学示踪基本原理 ····································	(185)
	9. 1. 1	微量元素的地球化学活动性	(185)
	9.1.2	放射性同位素的自发衰变	(189)
	9. 1. 3	稳定同位素的示踪原理	(191)
9	2 地致	化学示踪基本方法	(191)
	9. 2. 1	微量元素示踪	(191)
	9. 2. 2	同位素示踪	(195)
9	3 地球	术化学示踪应用	(199)
	9.3.1	微量元素示踪应用	(199)
	9.3.2	同位素示踪应用示例	(208)
	9.3.3	微量元素-同位素联合示踪	(214)
参考	ううちょう うちょう うちょう うちょう うちょう うちょう うちょう うちょ		(216)

第1章 地球化学概述

1.1 地球化学的概念

地球是一个极其复杂的物质体系,地球科学中的各个分支学科都是从各自的观点和不同的角度去认识和探索这个复杂物质体系的过去和现在。地球化学是地球科学传统学科,它是着重研究地球及其各个组成部分的化学组成、化学作用和化学演化的科学。地球化学是地质学和化学学科交叉的产物,同时还汲取物理学、数学、天文学、空间科学、海洋学等学科的丰富营养。现在,地球化学与地质学、地球物理学和大地测量学一起成为地球科学的四大支柱学科。

瑞士化学家 C. F. 许拜恩于 1838 年首创"地球化学"这个词,他说"在使描述地质 学过渡为地质学之前,必须创立一门新学科,这就是地球化学"。"先有地球化学,然后才 能谈真正的地质科学"。自从地球化学创立以来,不同时期的著名地球化学家都对地球化 学做过定义,这些定义不同程度地反映了地球化学各个时期的发展水平。现分别介绍 如下:

美国地质调查所主任化学师 F. W. 克拉克 (F. W. Clark, 1847~1931) 在 1924 年第五 版《地球化学资料》("The Data of Geochemistry")的序言中指出:"每一种岩石都可以看 成一个化学体系,在这个体系中,各种作用都可以引起化学变化,研究这些变化就是地球 化学的范畴。确定可能发生什么变化,怎样发生和什么时候发生,观察伴随这些变化所发 生的现象,记录它们的最后结果,就是地球化学的功能"。

前苏联科学院院士 В. И. 维尔纳茨基(В. И. Вернадский, 1863~1945) 在 1924 年 出版的世界最早一部地球化学著作《地球化学概念》中明确指出:"地球化学是用科学的 方法研究地壳中的化学元素,即研究地壳中的原子,并尽可能地研究整个地球上的原子。 它研究原子的历史,研究原子在时间上、空间上的运动和分布,研究原子在地球上相互间 的成因联系"。他的学生 А. Е. 费尔斯曼院士(А. Е. Ферсман, 1883~1945)同样强调地 球化学研究原子历史的任务,他在 1933 年出版的《地球化学》(四卷集)第一卷中指出: "地球化学研究地壳中化学元素——原子的历史及其在自然界的各种不同的热力学和物理 化学条件下的行为"。

V. M. 戈尔德施密特(V. M. Goldschmidt, 1888~1947)在他所著《地球化学》中也 阐明了地球化学的概念,他认为:"地球化学是根据原子和离子的性质,研究化学元素在 矿物、矿石、岩石、土壤、水及大气圈中的分布和含量以及这些元素在自然界的迁移。地 球化学的主要目的,一方面是定量地确定地球及其各部分的化学组成,另一方面是揭示每 种元素分布的控制规律"。

我国在 20 世纪 70 年代以后出版的《地球化学》也给地球化学做过明确的定义,如南 京大学刘英俊等编著的《地球化学》(1979 年)中对地球化学定义如下:"地球化学主要 是研究地壳(尽可能整个地球)中的化学成分和化学元素及其同位素在地壳(地球)中 的分布、分配、共生组合、集中分散及迁移规律的运动形式和全部运动历史的科学,也就 是研究地壳(地球)中物质的化学运动和变化过程的科学"。

20 世纪40 年代以后,修斯(H. E. Suess)和尤里(H. C. Urey)综合天体化学、天体物理学、同位素地球化学和陨石学研究成果,提出了核素宇宙丰度的概念,把地球化学的定义推广到天体化学研究领域。从 50 年代开始,由于空间探测技术和空间科学的发展, 宇宙化学成为地球化学领域中一项重要研究内容。美国全国地球化学委员会地球化学发展 方向小组(1973年)在《地球化学的发展方向》一书中对地球化学的理解大大扩展了其 研究范围,该书给地球化学定义如下:"地球化学是关于地球和太阳系的化学成分及化学 演化的一门科学,它包括了与它有关的一切科学的化学方向"。

涂光炽等编著的《地球化学》(1984年)对地球化学则作了如下定义:"地球化学就 是地球的化学,它是研究地球(也包括部分天体)的化学组成、化学作用及化学演化的学 科。它是地学和化学边缘杂交的产物。它更多的是地学的,但也可以是化学的分支学科"。 这个定义,将地球化学精练地定位于研究地球和部分天体的化学组成、化学作用和化学演 化的科学。

欧阳自远等在 2001 年出版的《地球的化学过程与物质演化》中定义:"地球化学就是 研究各种地质体中的元素及其同位素的组成与时空变化的科学。它既探讨元素的共生组 合、赋存形式和元素的物态、化合物种类、形式、键型、价态与其在晶体构造中的配值位 置,也探索元素在时空上的宏观与微观的分散、集中、迁移的动态过程,以至太阳系的化 学组成与演化,即太阳星云的化学成分、分馏和凝聚,太阳系各行星与小天体(卫星、小 行星、彗星、陨石与宇宙尘等)的化学组成与演化。"

由上可见,地球化学的研究对象、研究范围逐步发生变化。经典地球化学的研究对象 以地壳中的原子和元素行为为主,而现代地球化学的研究对象在空间上和时间上都发生了 较大变化。在空间范围,现代地球化学的研究对象从地壳扩展到地球各部分(包括大气 圈、海洋、地表、地壳、地幔等)、直至扩展到太阳系空间(主要包括行星、月球、宇宙 尘和陨石等);在时间尺度上,现代地球化学的研究对象从现代追索到地球形成之初的远 古地质时代。

1.2 地球化学的三大目标和基本任务

1.2.1 地球化学的三大目标

地球化学学科发展的基本目标可以概括为如下3个方面:

(1) 推动地球科学的发展

天体、地球、生命、人类及元素的起源和演化是当代地球科学面临的基本理论问题。 地球化学在解决这些地球科学基本问题时,有其重要的作用。例如,通过对陨石、月球、 火星以及近地行星等的地球化学研究,可以了解天体的组成和演化、元素的起源和演化等

问题。通过对地球各层圈以及各种地质体中元素及其同位素的化学组成、化学作用及化学 演化的地球化学研究,可以了解原始地球的形成和演化、地球生命的起源和演化、全球环 境变化等科学问题。地球化学研究成果,直接推动着地球科学的发展。

(2) 为资源(能源)勘查与评价利用提供理论依据和方法技术

地球化学研究能够帮助缓解人类面临的能源及资源紧缺局面。例如,通过勘查地球化 学的理论和方法技术研究,可能直接或间接地找到深埋于地下的紧缺能源和紧缺矿产资 源。通过矿床地球化学、石油地球化学、海洋地球化学和气体地球化学的理论和方法技术 研究,可以提供能源及矿产资源勘查评价利用的理论依据,并可能探索新能源和新资源类 型,也可能预测能源及矿产资源潜力。通过工艺地球化学研究可以提高能源及矿产资源的 经济价值和利用率,可以生产出天然矿产资源的代用材料。

(3) 为环境评价与环境改造提供理论依据和方法技术

地球化学的基本原理和方法技术应用于环境科学、生态学、第四纪地质和农业科学, 形成了环境地球化学、生态地球化学、第四纪地球化学、地球化学工程学和农业地球化学 等分支学科。这些分支学科,从不同的角度,对人类生存环境不同时空尺度出现的环境问 题作出科学评价,并提出改善环境和合理利用环境的科学建议。

利用地球化学手段,还可以预测预报地震活动、火山爆发、滑坡、泥石流等地质灾 害。这也是为评价和改善人类生存环境做出贡献。

1.2.2 地球化学的基本任务

地球化学研究内容经历了一个历史演变过程。地球化学创始阶段,其研究内容局限为 研究"地壳中的原子(包括自然界出现的90多种化学元素和常见的340多种同位素的原 子)"和"元素的行为"。现代地球化学则强调"地球的化学组成"、"化学作用"和"化 学演化"。从目前地球化学研究对象来看,地球化学的基本任务主要如下:

(1)研究地球(也包括部分天体)的化学组成

这是地球化学最基本的研究内容,它涉及地球(也包括部分天体)中元素及其同位素 的组成和时空变化。20世纪30~40年代,地球化学学科建立之时,大量的工作是关于地 壳和地壳不同部位、不同地块、不同地质体中各种元素含量和分布的研究。后来,随着地 球化学的发展,认识步步深入,逐渐开展了地球各个层圈、地外部分天体的化学组成研 究。现在开展的区域地球化学研究、全球地球化学填图等科技计划是这一任务的现实 体现。

(2)研究地球(也包括部分天体)的化学作用

地球化学的第二大任务是研究地球各个层圈中(也包括部分天体)发生的地球化学作 用。这些地球化学作用丰富多彩、千变万化。地球上发生的陨石雨、地震、火山爆发、崩 塌、滑坡、泥石流等地质灾害是激烈的、易于发现或觉察的,但地壳运动、岩石风化、矿 床的形成、化学物质的迁移转化等是缓慢的、不易发现的。不管是激烈的还是缓慢的地质 作用过程,都包含了丰富的地球化学作用。描述这些地质作用,发现这些地质作用过程中 的化学作用规律,模拟并以简化的形式展示这些地球化学作用过程,将这些地质过程的化 学作用原理应用并解决人类工程技术问题(例如地球化学工程等)等,是地球化学研究的 重要任务。

可以列举几个方面内容:

1)研究地球演化过程的各种地球化学作用中化学元素的活动性。主要是阐明化学元 素在不同物理化学条件的介质中活化、迁移和集中分散的规律,这涉及个别元素化学性质 及其行为的研究,包括化学元素的来源,其活化的驱动力以及迁移途径和搬运形式,沉淀 富集的规律。着重研究地球演化历史和过程,研究地球各层圈化学元素及其同位素的分 布、迁移和集中分散规律,并运用这些规律去解决地学有关理论和实际问题。显然,这些 方面的研究成果是建立矿床地球化学模式和环境地球化学模式必不可少的资料。

2)研究化学元素的结合规律。地球化学也研究化学元素在不同固相(主要是各种地质体,也涉及工业固体废物)中以各种形式相互结合在一起形成独立矿物的规律,也就是研究元素的共生组合和赋存形式。这里面包括元素的分配及其晶体化学控制问题,包括元素的物态、键型、价态、在晶体构造中的配位位置以及化合物种类和形式等等。

3)研究不同地球化学过程的化学反应机理。地球化学还研究促使化学反应的物理化学条件和元素地球化学参数,并据以阐述地球化学作用过程所发生的化学反应机理。应用地球化学热力学方法研究地质作用的化学反应方向,运用地球化学方法研究地质作用的化学反应过程和机理。

(3)研究地球(也包括部分天体)的化学演化

地球是有生命的,已经演化了46亿年,还要继续演化发展。地外天体成员也是有生命的,也存在过去的演化历史和将来的演化发展。地球化学的第三大任务是研究地球(也包括部分天体)的化学演化问题。对地球化学演化的研究,尤其要注重各层圈(尤其地壳)不同演化阶段的化学元素及其同位素的组成和演化特征,也要注重某区域、某地质体、某组成岩石和某矿物中的化学元素及其同位素的组成和演化特征。对太阳系的化学演化的研究,要注重太阳星云的化学成分、分馏和凝聚,太阳系各行星与小天体(卫星、小行星、彗星、宇宙尘等)的化学组成和演化特征。

1.3 地球化学的分支学科

地球化学的产生和发展与地质学、化学、海洋学、天文学等学科的发展有着密切的关 系,同时,地球化学的发展也推动着这些学科的发展。地球化学以化学(无机化学、有机 化学、物理化学、胶体化学、热力学、化学动力学、分析化学等)和地球科学(地质学、 矿物学、岩石学、矿床学、地理学等)为基础,汲取了数学、物理学、计算机科学、海洋 科学、大气科学、天文学、比较行星学、环境科学、生态学、生物学、医学、农学、土壤 科学等学科的精髓。一方面,地球化学的发展促进了地球科学的向纵深发展,促进了社会 繁荣和可持续发展;另一方面,地球化学学科本身也在为完成这几大基本任务的奋斗中得 到迅速发展。

由于地球化学是一门理论性和应用性并重并且不断发展的学科,地球化学和其他学科 不断相互渗透,于是便产生许多分支学科。这些地球化学的分支学科也具有生命力旺盛和 正在发展的特征。下面对地球化学一些主要分支学科作一简述。

(1) 元素地球化学

元素地球化学是最早和最经典的地球化学分支学科。美国的克拉克、中国的黎彤等地

球化学家早期的研究工作都是从元素地球化学人手的。现今元素地球化学的研究内容主要 有地球和部分天体中元素的性质、丰度、赋存状态、迁移形式、富集和分散规律、演化和 循环历史等地球化学特征。

(2) 量子地球化学

量子地球化学是 20 世纪 70 年代初晶体化学、量子化学(量子力学)、矿物学、固体 物理学等学科交叉的结果。它"研究矿物中的化学键或'电子结构',矿物的晶体结构及 其稳定性,矿物的物理和化学性质,化学元素的地球化学分布,相平衡和元素分配,晶体 结构随温度、压力和成分的改变(比较晶体化学),矿物能量学以及矿物的谱学性质。量 子地球化学的核心问题是用量子力学理论和各种谱学方法研究矿物中的化学键或'电子结 构'"。量子地球化学研究包括理论和实验两部分。理论研究就是应用量子力学理论,为所 研究的地球化学物种对量子力学运动方程(薛定谔方程)求(近似)解。实验研究就是 要用各种谱学方法来确定某物种的电子结构(欧阳自远,倪集众,项仁杰,1996)。

(3) 地球化学热力学

地球化学热力学是应用热力学基本原理研究地学系统的状态变化所产生的一门地球化 学分支学科,它主要研究能量及其转换,解决自然界过程的方向和限度问题,即平衡态问 题。其主要研究内容有:自然热液体系的热力学;矿物相平衡;矿物热力学性质;矿物固 溶体热力学;硅酸盐熔体的热力学;流体-岩石相互作用;非平衡非线性热力学;计算机 模拟和模型化研究等(欧阳自远,倪集众,项仁杰,1996)。

(4) 地球化学动力学

地球化学动力学是动力学基本原理应用到地球化学过程研究所产生的一门地球化学分 支学科,它研究自然过程的速度和机制问题,包括化学反应速率的化学动力学和物理运动 的动力学,主要指的是流体动力学、扩散和弥散等(中国科学院地球化学研究所,1998)。 目前地球化学文献中将化学动力学和动力学划分为两个学科。化学动力学(Kinetics or Chemical Kinetics)研究化学反应的速率和反应历程(或反应机制,指反应物分子在变为 产物分子的过程中所经历的具体途径与步骤)。而动力学(Dynamics)则是研究物体在力 的作用下宏观运动的速率和机制。在地球科学实际研究和应用中,化学动力学和动力学二 者兼而有之,不宜截然分割。所以,国内外学者用"地球化学过程的动力学"(简称地球 化学动力学)来反映地球化学研究中的化学动力学和动力学问题(欧阳自远,倪集众,项 仁杰,1996)。

(5) 同位素地球化学

同位素地球化学主要采用地质年代测定和同位素示踪研究手段,研究地球和宇宙物质 中核素的形成、丰度,以及根据这些核素在自然作用中的衰变和分馏来追踪各种地质地球 化学过程。同位素地球化学包括放射性同位素地球化学和稳定同位素地球化学。放射性同 位素地球化学主要根据放射性同位素的衰变进行地质体系计时,以及根据放射成因产物子 体同位素组成进行示踪分析。稳定同位素地球化学主要利用轻稳定同位素在自然界中的分 馏进行地质作用示踪(陈道公等,1994)。

(6) 实验地球化学

实验地球化学是地球化学中一门比较年轻的分支学科,对其定义还没有统一的认识。 人们一般认为,实验地球化学是在实验矿物学和实验岩石学基础上发展起来的,它主要涉 及流体相的地球化学过程中化学元素(包括同位素和有机质)的行为和反应机理的实验研究(欧阳自远,倪集众,项仁杰,1996)。

(7) 天体化学

天体化学又称空间化学(Space Chemistry)或宇宙化学(Cosmochemistry),是地学、 空间科学与天文学相互交叉渗透而产生的一门新兴科学。空间化学研究宇宙空间元素及其 同位素的起源与分布、各类天体的化学组成与化学演化。浩瀚宇宙中的物质由基本粒子构 成了 100 多种元素、2000 多种同位素和各种化学物,天体化学研究这几个层次物质的时空 分布、存在状态和演化规律(欧阳自远,倪集众,项仁杰,1996)。

(8) 岩石地球化学

岩石地球化学是近代岩石学与地球化学的交叉学科。它以地球化学的基本原理、实验 方法和研究成果,去探讨各类岩石学问题,从中引申出地质含义(欧阳自远,倪集众,项 仁杰,1996)。岩石地球化学的研究内容主要涉及火成岩、沉积岩和变质岩中主元素、微 量元素与同位素的地球化学组成、作用与演化。从研究地球或天体物质的岩石成因人手, 进而研究地球的起源、演化与资源环境效应等问题。

(9) 区域地球化学

区域地球化学的倡导者为 A. E. 费尔斯曼。根据费尔斯曼的意见,区域地球化学的任务是研究化学元素在一定区域中的时间和空间分配、分布、迁移和集中-分散规律。现代 区域地球化学是以区域岩石圈——全球岩石圈的子系统为对象,开展有关该子系统化学组成、化学作用和化学演化综合研究的地球化学分支学科(欧阳自远,倪集众,项仁杰, 1996)。

(10) 构造地球化学

构造地球化学思想萌芽于 19 世纪(H. C. Sorby),在 20 世纪 60 年代由范菲(W. C. Fyfe)和陈国达等人奠定理论基础。构造地球化学是构造地质学和地球化学的交叉学科,它研究构造作用下地球(主要是地壳)中元素在流体和固相岩石中的赋存状态、分配和迁移、分散与富集等地球化学过程。陈国达在 1976 年和 1984 年多次指出:"构造地球化学是一门介于构造地质学和地球化学之间,研究各种地质构造作用与地壳中化学元素的分配和迁移、分散和富集等关系的学科。它的主要任务是研究地质构造作用与地球化学过程之间,也就是运动和物质之间在时间、空间和成因上的联系,把形成与形变、建造与改造统一起来加以研究"(吴学益, 1998)。

(11) 深部地球化学

深部地球化学又称地球深部物质科学。这一分支科学主要研究地球深部(特别是地幔和 地核)的化学组成、化学作用和化学演化。这方面包括理论研究和实验研究。理论研究主要 是运用地质学、地球化学、地球物理、岩石学、矿物学、构造地质学等基本原理,构筑深部 地球模型。实验研究主要依托金刚石压腔和大腔体实验技术、静态超高压实验技术、超深钻 探技术等的发展而发展。其研究内容为:① 地球深部物质的物理和化学性质的研究;② 地 球内部物理和化学性质的研究;③ 地球演化及地球动力学研究(谢鸿森等,1997)。

(12) 矿床地球化学

矿床地球化学以研究矿产资源为主要对象,是矿床学与地球化学相结合的一门交叉学 科,它主要是用地球化学的理论和方法来研究矿床学。矿床地球化学一方面包含和继承了

经典矿床学、地球化学的理论和研究方法,同时也引进了地学领域以外的数理化等方面的 一些理论知识和研究手段。矿床地球化学不仅要研究矿床本身的化学组成、化学作用和化 学演化问题,而且还要研究矿床形成的成矿过程和矿床形成后的保存与演化(李朝阳, 1999)。

(13) 勘查地球化学

勘查地球化学(Exploration Geochemistry)是从地球化学探矿学(或地球化学找矿学 Geochemical Prospecting, Geochemical Exploration)发展起来的一门新兴应用学科。西方国 家对地球化学找矿的定义是:"地球化学找矿是基于系统地测定天然物质的一种或数种化 学性质的任何矿产勘查方法"(H. E. Hawkes et al., 1962)。前苏联学者认为:"地球化学 找矿是根据基岩及覆盖层中、地下水及地表水流中、植物中、土壤中和气体中的含矿物质 不明显的微观分散晕以发现矿床的一种找矿方法"(B. H. 克拉斯尼科夫, 1955)。在早 期,地球化学产生了一门以矿产勘查为目的的应用学科,被称之为化探(地球化学找矿)。 后来,地球化学找矿从理论上、方法上和技术上有了迅速进展,特别是应用领域发生了很 大的变化,从纯粹的找矿地球化学领域扩展到环境地球化学、工程地球化学、农业地球化 学等领域。所以,化探(地球化学找矿)这一名词逐步被勘查地球化学所取代。

(14) 低温地球化学

低温地球化学主要研究自然界中 200℃以下的地球化学作用和演化过程,也包括常温 和零摄氏度以下的元素被萃取、活化、迁移与富集成矿的地球化学行为。过去,低温地球 化学研究领域之所以较长期处于薄弱状态,原因主要是:① 过去的地球化学实验大都是 在中高温条件下进行的;② 过去成岩成矿测温数据不够多和不够完善;③ 长期以来人们 对元素活动性的理解存在片面性,未认识到低温条件下元素的较强烈的地球化学活动性; ④ 一些低温交代作用,过去被误认为是高中温热液的产物。20 世纪 90 年代以来,在涂光 炽倡导下,我国开展了低温地球化学的研究。目前已建立和完善了低温地球化学实验研究 体系,总结了我国若干低温矿床和矿化层位的地球化学特点,研究了金、银、铂族金属、 稀土元素和某些分散元素的低温地球化学行为和某些非金属的低温成矿作用,分析成矿、 埋藏变质的低级变质作用中成矿元素的迁移和富集过程,进行了低温条件下某些成矿元素 的活化、迁移、沉淀实验,建立了低温开放体系中水-岩相互作用模型(涂光炽,1998)。

(15) 有机地球化学

B. H. 维尔纳茨基在 20 世纪 20 年代初期先后发表了《生物圈》等著作,筹建了世界 上第一个有关有机地球化学的"活质实验室",标志着有机地球化学开始萌芽。之后,随 着石油地质学和石油工业的发展,由于地质学、沉积学、生物学、有机化学、石油地质学 等学科的发展和相互渗透,有机地球化学得到长足发展。其定义为:有机地球化学主要研 究天然产出有机质的组成、结构和性质,它们在地质体中的分布、转化和参与地质营力的 作用等(欧阳自远,倪集众,项仁杰,1996)。

值得指出的是,地球化学另一分支——生物地球化学,与有机地球化学有一定的关 联。所以不单独列出。可以认为,生物地球化学也是在20世纪20年代初期萌芽的,它是 研究生物圈中在生物有机体参与下发生的地球化学过程,揭示有机体与其环境在化学元素 组成上的相关关系,查明地球化学省及其与地方病的关系,侧重生物和人类活动对碳、 氮、磷、硫等元素地球化学循环的影响(国家自然科学基金委员会,1996)。

(16) 环境地球化学

环境地球化学研究人类活动与地球化学环境的相互关系,是地球化学与环境科学相互 渗透而产生的新兴边缘学科。它从地球环境的整体性和相互依存性的观点出发,以地质学 为基础,综合研究化学元素在地-水-气-生-人环境系统中的地球化学行为,揭示人为活动 干扰下区域及全球环境系统的变化规律,为资源开发利用、环境质量控制及人类生存、健 康服务(欧阳自远,倪集众,项仁杰,1996)。

(17) 流体地球化学

近十多年来,通过从火山、地震、海底热液、超深钻、非生物成因天然气、岩石矿物 中流体包裹体等直接探测和观察地球内部流体,同时进行流体-岩石相互作用的野外和室 内实验研究,获得许多重要发现和认识上的飞跃,完善了流体地球化学的研究体系(欧阳 自远,倪集众,项仁杰,1996)。流体地球化学研究越来越引起人们的重视。例如,1993 年和1997 年两次召开"Geofluid"国际学术会议,"流体地球化学"1996 年开始作为大学 (成都理工学院)研究生课程,1997 年,"流体地质与成矿效用"被列为国家攀登计划预 选项目等等。流体地球化学主要研究自然界流体的形成、运移、定位(改造、演化、卸载 和储存等)规律,重点探索流体地质作用过程中的地球化学规律、原理和效应。

(18) 气体地球化学

气体地球化学主要是研究自然界各种气体的地球化学特征、成因类型、运移、聚集规 律及其所参与的地球化学动力学过程和表征的地质学意义(欧阳自远,倪集众,项仁杰, 1996)。

(19) 农业地球化学

农业地球化学主要研究土壤中元素分布、分配规律、成壤的地球化学过程、土壤的利 用和改良、农业污染及其防治,以及土壤地球化学环境与农产品(特别是粮食)产量、质 量的关系。它在目前人口剧增、耕地锐减、土地负载力下降的严峻形势下有着重要的经济 意义(国家自然科学基金委员会,1996)。

(20) 海洋地球化学

狭义的海洋地球化学是指海底地球化学。20世纪60年代以前一直处于资料积累阶段, 60年代之后,随着大洋锰结核的大规模调查、海底热水硫化物的发现、深海钻探、国际 海洋调查等一系列事件,推动了海洋地球化学的迅速发展(国家自然科学基金委员会, 1996)。现代海洋地球化学的定义为:研究海洋环境下的各种地球化学作用过程和在这些 过程中化学元素的行为规律和自然演化历史(欧阳自远,倪集众,项仁杰,1996)。

1.4 地球化学发展简史

在人类长期探索地球和进行大规模矿产资源勘查、开发的过程中,地质学与化学、物理化学等一系列基础理论学科及分析测试实验技术相结合,产生了地球化学。地球化学科 学思想源远流长,根据地球化学发展的特点,可将地球化学发展简史大致分为3个时期: 萌芽时期(史前至19世纪末)、独立成型时期(20世纪初到20世纪中叶)和稳定发展时期(1950年到现在)(国家自然科学基金委员会,1996;欧阳自远等,1996;欧阳自远等,2001)。

1.4.1 地球化学的起源

这一时期的特点主要是对地壳的化学组成逐步有所认识,并进行一些工作,积累了一 定的资料,为地球化学兴起准备条件。这个时期历时最长,可以追溯到史前直至 19 世 纪末。

17世纪中期以前(或1661年以前)处于朴素的地球化学思想萌芽阶段。这个时期出现一些金属矿产的野外找矿标志的定性描述,如公元前六百多年的《管子・地数篇》: "上有丹砂者,下有黄金,上有慈石者,下有铜金……"。公元七百多年,唐朝的颜真卿曾 指出:"山上有葱,下有银;山上有韭,下有金;山上有薰,下有铜锡……"。还有,在北 宋沈括的《梦溪笔谈》(1092年)和明代李时珍的《本草纲目》(1594年)中都有许多论 述涉及地球化学思想,反映了勘查地球化学思想或矿床地球化学思想的萌芽。

1661 年,英国化学家 R. 波义耳发表了《怀疑派化学家》一文,提出了化学元素的 科学定义而开始了化学分析,从而为实际获得有关地壳某些部分化学组成的定量数据提供 了手段。这促进了地球化学思想萌芽的发展,推动了化学和地学的结合。在这个阶段中, 许多化学家、矿物学家都曾对地壳某些部分的化学组成进行过分析,取得了部分矿物、岩 石、水和陨石化学组成的定量资料。

1838年,瑞士化学家 C. F. 许拜恩在《论温度影响下某些物体颜色变化的原因》一 文中首次提出"地球化学"一词,并明确指出:"总之一句话……在揭开我们星球及组成 它的无机物质的形成奥秘之前,必须创立一门新学科,这就是地球化学"。1842年他再次 强调了建立地球化学这门学科的重要性。另外,这阶段不仅传统的重量分析和容量分析更 加完善,而且又新发展了比色分析,并出现光谱分析技术(1859年 G. R. 基尔霍夫和 R. W. 本生设计制造了第一台以光谱分析为目的的分光镜);不久, J. H. 门捷列夫 (1869年)发现了化学元素的周期律,这些都有力地促进了地球化学的发展。1882年, F. W. 克拉克作为美国地质委员会化学实验室负责人,选择了880个最典型的岩石分析计 算了10种化学元素在地壳中的平均含量,即克拉克值。1889年,F. W. 克拉克发表了 《化学元素的相对丰度》一文,提出19种化学元素在固体地壳和大洋中的平均百分含量, 这是最早定量探讨地壳化学组成的尝试。

1.4.2 经典地球化学时期

1908 年, F. W. 克拉克发表了《地球化学资料》,这是地球化学学科独立成型的标志。该书一版再版,第五版与华盛顿(H. S. Washington)合作,改名为《地壳组成》。这是世界第一部基础地球化学著作。这一时期地球化学不断地从化学、物理化学的发展中获得坚实的理论基础和分析测试手段,在日益深入研究地壳化学组成的同时,对地壳的某些化学作用和化学演化进行了研究,并逐步形成一门具独立的理论基础和研究方法的学科。这一时期在地球化学发展史上属于经典地球化学发展时期。

F. W. 克拉克和 H. S. 华盛顿是代表人物,他们开创了研究地壳及其各部分化学组成 的工作,发表了第一份地壳元素平均含量,即克拉克值表。这一期间,地球化学研究机构 开始建立。如1907年成立的美国卡内基研究所地球物理实验室,该实验室的一些尖端领 域也包括地球化学研究工作("高温高压实验岩石学"、"氨基酸生物地球化学"和"同位 素地球化学"等)。这个阶段主要是化学家在进行地球化学工作和资料积累工作。1912 年 A.E.费尔斯曼在莫斯科沙尼亚夫斯基人民大学设置了地球化学课程,标志着地球化学教 育起步了。A.E.费尔斯曼在 27 岁的时候晋升为矿物学教授;1912 年,A.E.费尔斯曼在 讲课的时候一再特别强调说:"我们要做地壳的化学家。矿物只是各种元素暂时稳定的结 合体,所以我们不但要研究矿物的分布和生成的情况,而且还要研究元素本身,研究元素 的分布、变化和运动"。十月革命后不久,列宁格勒工艺学院开设了全世界第一个培养专 门地球化学人才的地球化学系。

除了化学家以外,越来越多的地质学家、矿物学家投身于地球化学的研究行列,他们 应用光谱半定量分析等手段和物理化学,尤其是晶体化学原理和方法,研究矿物、岩石及 地质作用过程中元素的分配和运移规律,探讨元素-原子的运动历史。这一阶段的地球化 学工作者也非常重视野外科研。例如,35岁就荣任前苏联科学院院士的 A. E. 费尔斯曼 在阐述地球化学和矿物学的科学原理的时候都将野外调查资料列在第一位。在科拉半岛的 希宾苔原,植物茂盛的费尔干流域,炎热的中亚细亚的卡拉-库姆沙漠和克孜勒-库姆沙 漠,贝加尔湖沿岸和外贝加尔的大密林地区,森林密布的乌拉尔东部山坡,阿尔泰山,乌 克兰,克里木,北高加索,南高加索等地,都留下了他的足迹、汗水和成果。A.E. 费尔 斯曼的著作是非常多的,他发表了将近1500种文章、书籍和长篇的专业论文,除了结晶 学、矿物学、地质学、化学、地球化学、地理学和航空摄影测量方面的著述以外,在天文 学、哲学、艺术、考古学、土壤学、生物学和其他方面也都有著述。A.E. 费尔斯曼不仅 是地球化学科学家,而且也是出色的政治家、社会活动家和天才的作家。托尔斯泰称赞他 是"写石头的诗人"。

这一时期地球化学的主要代表人物还是挪威的 V. M. 戈尔德施密特,前苏联的 B. I. 维尔纳茨基和 A. E. 费尔斯曼,他们对地球化学的发展都做出了重要的贡献。在 20 世纪 40 年代,美国学者修斯(H. E. Suess)和尤里(H. C. Urey)提出了核素宇宙丰度的概念, 为宇宙化学(天体化学)的创立做出了贡献。另外,在这个阶段中,由于地球化学的发 展,系统的地球化学专著开始出版,如 B. II. 维尔纳茨基的《地球化学概论》(1924)、 《生物圈》(1926)和《生物地球化学概论》(1940), A. E. 费尔斯曼 1934~1939年完成 的四卷本《地球化学》, B. B. 谢尔宾纳的《地球化学》(1941)等。地球化学学术活动 明显增加。

由上述可见,这一时期的研究领域是地球的岩石圈、水圈、大气圈和生物圈,也包括 部分天体化学。研究内容是化学元素(呈原子或离子形式)的分布和迁移;研究手段主要 是无机化学、分析化学和晶体化学方法。这些都是地球化学兴旺发达的表现。

经典地球化学分为三大学派。

1) F. W. 克拉克学派:这一学派着重研究化学元素在地壳中的分布及其丰度值,这 里所指的地壳包括岩石圈、水圈、大气圈和生物圈。

2) B. H. 维尔纳茨基-A. E. 费尔斯曼学派:这个学派认为地球化学应该研究地壳中 原子的历史、分布和迁移以及原子的成因, B. H. 维尔纳茨基开创了生物地球化学和放射 性同位素地球化学的研究,首先提出地球化学旋回的概念,并用它阐述化学元素在前后相 继的地球化学作用中的演变历史。A. E. 费尔斯曼开创区域地球化学和地球化学找矿法, 提出晶格能和共生序数等。 3) V. M. 戈尔德施密特学派:被誉为现代地球化学之父的 V. M. 戈尔德施密特 1917 年在挪威奥斯陆创立了晶体化学新学科。这个学派在晶体化学基础上开创了微量元素地球 化学的研究,揭示了微量元素在岩石及矿物中存在的形式和分布规律。1930 年 V. M. 戈 尔德施密特在德国哥廷根大学建立了地球化学研究中心,将化学元素性状的概念引入地球 化学,创立了"哥廷根大学"学派。1933 年他提出了晶体化学第一定律,并拟定了元素 地球化学分类。后来他又提出了地球化学循环的概念(国家自然科学基金委员会,1996)。 他有远见地指出地球化学不仅要研究元素的分布和丰度,而且要研究同位素的分布和丰度 以及支配其分布的规律。他指出不仅要研究地球的物质成分,还要研究宇宙的物质成分。 他提出的地球化学平衡的计算也是开创性的成果。

这一时期,中国的地球化学先驱者做了不少工作。例如,谢家荣(1923)、章鸿钊(1927)、朱文鑫(1933)收集和描述过中国的陨石。1924年,《中国地质学会会志》第3卷第2期上,舒文博发表了《河南北部红山侵入体地质调查结果》,李四光发表了《火成侵入体地质调查之新法》。谭勤余(1935)将 B. H. 维尔纳茨基的《地球化学》译成中文介绍给国人,促进了地球化学思想在中国科技界的传播。地球化学思想在近代中国开始传播和兴起。

1.4.3 近现代地球化学时期

从 1950 年德、美、英、瑞典的地球化学工作者联合发起创办第一个国际性地球化学 定期刊物——《地球化学与宇宙化学学报》(Geochimica et Cosmochimica Acta)算起,地 球化学进入蓬勃发展时期。这时期由于分析测试技术、电子计算机技术及高温高压实验技 术的飞跃进步,同位素理论与方法以及热力学的新进展,使地球化学得到迅速发展。

(1) 地球化学研究手段更加先进,研究领域不断扩大

原有的学科分支(元素地球化学、勘查地球化学等)迅速发展,新的分支(有机地 球化学、实验地球化学、宇宙化学、环境地球化学等)相继出现。当前,地球化学分支学 科达 30 多个。其中,在中国发展的较好较快的分支学科主要有矿床地球化学、环境地球 化学、有机地球化学、勘查地球化学、天体化学、构造地球化学、区域地球化学、同位素 地球化学、元素地球化学等等。

(2) 地球化学著作大量出版

如 A. A. 萨乌科夫的《地球化学》 (1950), 兰卡玛(K. Rankama) 和萨哈玛 (T. G. Sahama)的《地球化学》(1950), 梅森(B. Mason)的《地球化学原理》(1952), 缪尔(A. Muir)编撰的 V. M. 戈尔德施密特的遗作《地球化学》(1954), A. Π. 维格拉 多夫的《土壤中稀有分散元素地球化学》(1959), P. H. 艾贝尔森的《地球化学研究》 (1959, 1967), W. S. 法伊夫的《固体地球化学》(1964), J. V. 勒斯勒的《地球化学 表》(1965), C. M. 曼斯卡娅的《有机地球化学》(1964), E. T. 迪更斯的《沉积物地 球化学》(1965), K. B. 克罗斯科普夫的《地球化学导论》(1967), K. A. 克文沃尔登的 《地球化学与生命起源》(1974), C. T. 沃尔克的《硼的地球化学》(1975), H. L. 巴恩 斯的《热液矿床地球化学》(1967, 1979), 列文生(A. A. Levinson)的《勘查地球化学 导论》(1974), J. A. C. 福蒂斯丘的《环境地球化学》(1980), A. H. Brownlow 的《地球 化学》(1996), H. H. 特洛菲莫夫的《金属矿床地球化学勘探》(1998), H. H. 特洛菲 莫夫的《溴和碘的地球化学》(1998), Chen Zhu and Greg Anderso 的《环境地球化学模型》(2002)等等。

中国也出版了不少专著。例如,《地球化学》(南京大学地质系,1961),《稀土元素 地球化学》(郭承基, 1963),《华南花岗岩类的地球化学》(中国科学院地球化学研究所, 1979)、《铁的地球化学》(中国科学院地球化学研究所,1979)、《地球化学》(武汉地质 学院地球化学教研室,1979),《有机地球化学》(中国科学院地球化学研究所,1982), 《西藏南部花岗岩类地球化学》(中国科学院地球化学研究所,1982),《铀地球化学》(张 祖还, 1984),《铀地球化学教程》(王剑锋, 1984, 1998),《元素地球化学》(刘英俊等, 1984),《地球化学》(涂光炽等, 1984),《中国层控矿床地球化学1~3卷,》(涂光炽等, 1984, 1987, 1988),《勘查地球化学》(刘英俊等, 1987a),《钨的地球化学》(刘英俊、 马东升,1987),《元素地球化学导论》(刘英俊等,1987b),《天体化学》(欧阳自远, 1988),《环境地球化学》(陈静生等,1990),《地球化学》(陈道公等,1994),《环境有 机地球化学》(傅家谟等,1996),《矿床地球化学》(中国科学院矿床地球化学开放研究 实验室,1997),《高等地球化学》(中国科学院地球化学研究所,1998),《低温地球化 学》(涂光炽等,1998),《微量元素地球化学》(赵振华,1998),《稳定同位素地球化 学》(郑永飞, 2000),《地球的化学过程与物质演化》(欧阳自远等, 2001),《地球化 学》(陈骏、王鹤年,2004),《月球科学概论》(欧阳自远,2005),《地球化学进展》 (张本仁、傅家谟, 2005),《空间化学》(李春来、欧阳自远, 2005)等等。

(3) 地球化学学术刊物大幅度增加

如《Chemie der Erde》(1919年创刊,德国),《Геохимия》(1956年创刊,前苏联), 《Geochimica et Cosmochimica Acta》(1950年创刊,国际刊物),《Geochemistry International》 (1964年创刊,国际刊物),《Chemical Geology》(1966年创刊,国际刊物),《Journal of Geochemistry》(1966年创刊,日本),《Geochronigue》(1968年创刊,法国),《Journal of Geochemical Exploration》(1972年创刊,国际刊物),《地球化学》(1972年创刊,中国), 《Organic Geochemistry》(1977年创刊,美国),《Chinese Journal of Geochemistry》(1982年 创刊,中国),《Biogeochemistry》(1985年创刊,荷兰),《Applied Geochemistry》(1986年 创刊,国际刊物),《Global Biogeochemistry Cycles》(1987年创刊,美国)等等。

(4)地球化学教学和研究机构、学术团体普遍建立,地球化学学术研究活动广泛开展 1949年新中国成立了,一批年青科学家从国外学成归国,推动了中国地球化学的教学 和研究事业。1950年,涂光炽与"中国核弹之父"邓稼先以及地质学家张炳熹、池际尚、 叶笃正等(都是中国科学院院士)一批爱国科学家乘"威尔逊总统号"轮船回国。1950 年代初在侯德封、涂光炽、叶连俊等一批老科学家的带动下,中国地球化学教学和科研事 业得到了长足的发展。

新中国的成立促成了中国地球化学教学事业的起步和发展。地球化学课程、专业和地 球化学系在新中国逐步开始建立,为国家培养地球化学及化探方面人才。例如,1950年涂 光炽自编讲义,在清华大学首次开设地球化学课程。北京大学地质地理系和南京大学地质 系在1956年设置了我国第一个地球化学专业。中国科学技术大学在1958年设立了我国第 一个地球化学系。北京地质学院在1958年也设立了化探专业(1985年中国地质大学地球 化学专业升格为系)。20世纪70年代之后,先后有北京大学、南京大学、中国科学技术 大学、中国地质大学(北京)、中国地质大学(武汉)、吉林大学(原长春地质学院)、成 都理工大学(原成都地质学院)、西北大学、兰州大学、东华理工大学(原华东地质学 院)、长江大学、大庆石油学院等高等院校招收地球化学专业本科生。上述12所高校,加 上中国海洋大学、中国石油大学、中国矿业大学、浙江大学、中山大学、西南石油大学、 桂林工学院、长安大学(原西安地质学院)等高等院校,还有中国科学院地球化学研究 所、中国科学院广州地球化学研究所、中国科学院地质研究所、中国科学院兰州地质研究 所等科研单位,都招收地球化学专业硕士和博士研究生,很多高校或研究所还建设有地质 学一级学科(含地球化学)博士后流动站。

在科研方面,地球化学科研机构纷纷成立,科研工作也迅速发展。例如,1958年在中国科学院地质研究所内建立了地球化学研究室。1966年建立了中国科学院地球化学研究 所。1961年中国科学院在中南大地构造所、兰州地质所和青海盐湖研究所内设立了地球化 学研究室。1957年成立的地质部地球物理探矿研究所在 60年代也开展了地球化学探矿工 作(80年代改名为地球物理地球化学勘查研究所)。现已建设有4个地球化学方面的国家 重点实验室。其中环境地球化学国家重点实验室(State Key Laboratory of Environmental Geochemistry)建在中国科学院地球化学研究所,矿床地球化学国家重点实验室(State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry)建在中国科学院地球化学国 家重点实验室(State Key Laboratory of Organic Geochemistry)建在中国科学院广州地球化 学研究所,气体地球化学国家重点实验室(State Key Laboratory of Gas Geochemistry)建在 中国科学院兰州地质研究所。

在学术交流方面,学术组织和学术交流活动也在迅速增长。例如,中国地质学会1963 年底召开了全国第一届矿物岩石地球化学学术会议。1978年,中国矿物岩石地球化学学会 成立,并于次年以中国国家的名义加入了国际地球化学与宇宙化学协会(IAGC)及国际 矿物协会(IMA),与学会成立大会同时召开了全国第二届矿物岩石地球化学学术会议。 目前,全国主要的省(市、自治区)也建立了矿物岩石地球化学学会。国际国内有关地球 化学的学术会议很多。常规的国际地球化学学术会议是每年一届的"Goldschmidt Conference",由 Geochemical Society and the European Association of Geochemistry 学会主办。常规 的国内地球化学学术会议是每年一届的全国矿物岩石地球化学学术年会,由中国矿物岩石 地球化学学会主办。

(5) 近现代地球化学研究快速发展

在研究对象、研究领域、研究范畴、研究的时间尺度、研究方法、技术和手段等方面 形成了以下几个特点:①研究对象从地球单一层圈内的物质组成和作用研究发展到不同 层圈间及界面之间的相互作用;②研究领域由地表、地壳向地球深部扩展,由大陆向海 洋扩展,由地球向月球及其他行星扩展;③研究范畴从三维空间向四维时空拓展,更加 注重对时空演化规律的研究;④研究的时间尺度有长有短、有老有新(既注重对过去长 时间尺度古老地质事件的研究,也关注短时间尺度地质作用的把握;既注重对过去地质事 件的重建,更关注对未来的预测;⑤研究方法、技术和手段也发生了变化,从静态的半 定量描述转向动态的定量模拟,从大区域范围岩石矿物样品的综合测定研究向单矿物颗粒 内部的微区分析发展(国家自然科学基金指南,2008)。

1.5 地球化学原理概述

任何一门学科,必然有坚实的学科理论基础,既要从学科本身建立学科层面的原理, 也要有哲学层面的原理,地球化学研究所涉及所有对象、内容、方法技术等方面的概念和 原理,是学科层面的原理;指导地球化学学科建立发展的涉及整体思维的上层知识结构和 范畴体系,属于哲学层面的原理。

1.5.1 哲学层面的理解

根据《简明牛津词典》,哲学"论述终极的实在或事物的最一般的原因和原理"。《环 境地球化学——整体论观点》中,提出了环境地球化学哲学的概念(约翰. A.C. 福蒂斯 丘,1980;李世玢、潘树荣译,1995)。该书提出了环境地球化学的层次原理和逐次近似 原理。实际上这两个原理也是地球化学学科的重要哲学原理。下面加以介绍并移植发展其 观点。

1.5.1.1 层次原理

地球化学研究,其目标是多元化的,研究内容和方法也是多样化的,因此层次性的问题应运而生。一般可以从空间等级层次、时间等级层次、化学复杂性等级层次和科研工作等级层次4个等级层次(hierarchy)的分级组织(graded organization)来加以说明。

空间等级层次:地球化学研究对象是地球(也包括部分天体)。在空间范围,现代地 球化学的研究对象从地壳扩展到地球各部分(包括大气圈、海洋、地表、地壳、地幔等) 直至扩展到太阳系空间(主要包括行星、月球、宇宙尘和陨石等)。我们可以依据地球化 学研究对象划分空间等级层次。例如,根据研究对象所属范围可以划分:① 地方层次 (面积一般小于100 km²);② 区域层次(面积大于10² km²,小于10⁶ km²);③ 全球层次 (跨区域的、涉及一个大陆或整个地球表面或结构部分);④ 天体层次(牵涉到地外空间 和星球的地球化学研究)。诚然,在每一个层次之下还可以细分出次级层次。

时间等级层次:在时间尺度上,现代地球化学的研究对象从现代追索到地球形成之初 的远古地质时代,还有对于未来的预测。这里的哲学思想是"将今论古","依今测未"。 一种划分应该是:① 过去层次(过去的化学组成、化学作用、化学演化的"考古式"的 研究);② 现在层次(现在的化学组成和正在发生的化学作用);③ 未来层次(通过化学 演化研究预测未来)。还有另一种划分是:① 地质时期(geological time,涉及数百万乃至 数千万年内缓慢发生的事件或过程);② 土壤时期(pedological time,为特定地方的土壤 发育所需要的时间,而且包括同气候的大变化有关的一次或更多次的风化循环);③ 生态 时期(ecological time,表示在一定的植被型影响下的景观的发展);④ 技术时期(technological time,表示人们通过物理干扰、化学干扰或更复杂的活动对环境的影响,即人们常 说的人类地质作用等)。根据研究需要,在每一个时间层次之下还可以细分出次级的时间 层次。

化学复杂性等级层次:在地球化学研究中,天然物质是具有化学复杂性的。以硫为 例,硫元素在地球化学环境中具有多个等级的化学复杂性:① 元素丰度中的硫,我们要 考虑硫的地球丰度、地壳丰度、月球丰度、宇宙丰度等等;② 硫的同位素,要分别研究 ³⁴S,³²S 等同位素地球化学行为等;③ 单离子形式的硫;④ 络离子形式的硫;⑤ 有机质中的硫;⑥ 持久性化学物质中的硫等。事实上,根据研究需要,化学复杂性层次还有常量 元素和微量元素之分。总之,天然物质在自然界的化学赋存状态和化学存在形式多种多 样,也就导致了化学复杂性的层次之分。

科研工作等级层次:科研工作的等级层次取决于两方面:一方面涉及地球化学原始资 料和二次开发数据资料,另一方面涉及实验手段和研究方法。首先,地球化学数据就有等 级层次之分。获得的地球化学数据的精度取决于国际参考标准物质(International Reference Standard Materials, IRSM)。在 IRSM 基准下, 化学测试数据的变差系数小于 1%, 被 认为是定量数据(Quantitative Data, QD)。在 IRSM 基准下,化学测试数据的变差系数大 于1%而小于10%,被认为是半定量数据(Semi-quantitative Data,SQD)。之外的数据被 认为是定性数据。还有一种层次,根据对国际标准材料 (ISS, International Standard Substances)的对比分析得到有关信息的数据,称为实验数据(Test Data, TD)。不具有国际 标准材料(ISS)对比信息得到的有关数据,称为估计数据(Appraisal Data,AD)。就工 作方法来看,还有一种四分的等级层次:① 描述级(Descriptive Level),一般来说,这是 最初级别的原始的资料,往往是经验性占主导地位,克拉克的经典著作《地球化学资料》 中的全部资料,都属于描述级内容;②统计级(Statistical Level),指的是用统计方法收集 处理过的地球化学资料;③ 系统模型级(System Modeling Level),指的是根据系统模型收 集处理过的地球化学资料,系统研究的数学方法与统计学方法不同,永远是基于来自现实 世界过程的假说,基于这种假说的研究方法,多采用流程图或流程表来将复杂的系统简单 化,复杂的地球化学过程用简单的模型图或模式图等明快的图件就可以给出高显示度的描 述;④ 系统模型模拟级(System Model Simulation Level),根据系统模型,采用系统分析的 数学方法、地球化学热力学方法、动力学方法等,模拟过去和现在的地球化学过程,预测 未来的地球化学进程。这是地球化学科研工作的最高层次。

1.5.1.2 逐次近似原理

为了了解局部地球化学(local geochemistry)和全球地球化学(global geochemistry) 之间的关系,还有从研究地球本身发展的地球化学(geochemistry)和与研究部分天体化 学有关的地球化学(cosmochemistry & geochemistry)之间的关系,自然就要了解连接它们 的一般原理,即逐次近似原理。

地球化学研究对象复杂。为了取得研究资料和数据,科研工作者受到空间无限大、时间无限长的基本条件限制。就空间无限大来说,超深钻只能钻到地壳的表层一定深度,我们的海洋作业能力和深空探测技术也还达不到随心所欲、随处可去的水平,我们要了解地球内部、海洋深处、宇宙空间物质的化学组成、化学作用和化学演化,不可能是一句"上天""人地""下海"口号就能解决的。就时间无限长来说,地球化学工作比考古工作的难度大得多,因为你所研究对象的时间竟然长到地球年龄46亿年甚至更长。尽管如此,地球化学研究还是要进行和发展的,科技工作者想了很多办法,"将今论古"、"由地表论地下"、"由浅海至大洋"、"由地球论天体"等等研究思维和实践,包含着逐次近似原理的基本思想。

此外,在研究过程中,分阶段方法(phased approach)使逐次近似原理形式化。一般 来说,可以分3个阶段来逐次近似和逼近:①可行性研究阶段,以较少的投资或投入进行 可行性研究论证,是一次近似过程,提交可行性报告;②发展阶段,常常要求时间、人力 和资金等实际投资,是二次近似过程,提交研究报告,以学术会议报告和学术论文形式交 流;③确定阶段,得到的认识和成果、研究方法技术等已经证明在其可应用的大多数情 况下是可靠的,可以建立新的理论、新的认识、新的方法技术标准等,是三次近似过程, 以专著、教材等形式加以传播。

1.5.2 学科层面的理解

地球化学研究的三大任务是研究地球和部分天体的化学组成、化学作用和化学演化。 从学科生存和发展角度来看,必须要在化学组成、化学作用和化学演化方面建立地球化学 学科的原理。

1.5.2.1 关于化学组成的原理

化学组成原理主要是元素丰度原理和晶体化学原理:

1) 元素丰度原理:研究地球和部分天体的化学组成,关键是化学元素的丰度。元素 的丰度通常是指元素的平均含量,有时将元素含量的倒数、比值也称为元素的丰度(汪云 亮等,1993)。对元素的地球丰度及丰度规律的研究有着很长的历史。1889年,美国学者 克拉克发表了《化学元素的相对丰度》一文,首先提出了19种元素在固体地壳和大洋中 的平均含量。近代地球化学关于元素丰度的研究主要是克拉克工作的延伸,其发展主要表 现为3个方面:优化计算方案,开展区域性元素丰度研究,扩大元素丰度的应用范围(赵 振华,1996)。经过长期研究,必然形成元素丰度原理。

2) 晶体化学原理:研究地球和部分天体的化学组成,除了元素丰度外,另外一个重要方面是研究矿物中元素的分配与结合规律。包括戈尔德施密特在内的地球化学研究先驱的经典地球化学研究的精华,建立了晶体化学原理并被应用于地球化学研究实践。

1.5.2.2 关于化学作用的原理

地球各个层圈中(也包括部分天体)每时每刻都在发生丰富多彩、千变万化的地球化 学作用。有激烈的地震、火山、崩塌、滑坡、泥石流等地质作用,也有缓慢的地壳运动、 岩石风化、矿床的形成、化学物质的迁移转化等等。要描述、揭示、模拟这些地质作用过 程中的化学作用,有两个地球化学原理是必须要掌握的,即:

1) 地球的化学作用的方向预测原理;

2) 地球的化学作用的过程模拟原理。

1.5.2.3 关于化学演化的原理

天体是不断运动的,地球也是不断运动的。要揭示天体运动和地球运动过程中的化学 演化历史和演化趋势,首先必须建立一个观点,地球或天体是有"生命"不断运动的,构 成地球或天体物质的化学组分也是有"生命"和不断运动的。因此,元素或化学组分的固 化与活化、滞留与迁移、分散与富集就是研究化学演化规律中的基本问题。因此,地球化 学研究就有以下一些关于化学演化的基本原理:

- 1) 化学元素的活化原理;
- 2) 化学元素的迁移原理;
- 3) 化学元素的富集原理;
- 4) 地球化学示踪原理。

第2章 丰度原理

元素丰度是元素地球化学研究中一个最基本的问题,自然界各种地质体中元素丰度关 系规律研究是地球化学研究的核心。

2.1 元素的丰度及丰度坐标系

2.1.1 元素丰度的概念

2.1.1.1 元素丰度

元素丰度(abundance of elements)是指化学元素在一定自然体系中的相对平均含量。 这里的自然体系,可以是太阳、地球、月球、行星等天体,也可以是地壳、地幔、水圈、 大气圈、生物圈等地球的各个圈层体系,但地球化学研究中常常指次级的天然地质体系, 如岩浆岩、沉积岩、变质岩等,有时还指更低层次的自然体系,如不同岩石单位、某地层 单位、某生物种群以及某物种等等。研究地球及其圈层的元素丰度,本教材常用某岩石作 为自然体系,因为对于微量元素而言,样品所代表的地质体本身就是一个宏观的体系。经 典地球化学就是在研究地壳元素丰度的基础上发展起来的。1889 年美国化学家 F. W. 克拉 克发表了第一篇关于元素地球化学分布的论文,他将来自不同大陆岩石的许多分析数据分 别求得平均值,进而得出陆壳中元素的丰度。为了表彰他的卓越贡献,国际地质学会将地 壳元素丰度命名为"克拉克值"。

不同自然体系的元素丰度,是根据组成该体系的主要物质的化学成分,用加权平均法 计算出来的。例如,岩石是组成地壳的主要物质,地壳元素丰度就是根据各种岩石的化学 成分用加权平均法求得的。

计算元素丰度可采用不同的单位,按照计算单位的不同,元素丰度可分为质量丰度、 原子丰度和相对丰度。质量丰度以重量单位表示;原子丰度以原子百分数表示;相对丰度 以相对于一百万个硅原子数表示,单位写作原子数/10⁶Si原子。其中质量丰度单位是最基 本的数据,它是直接从自然体系中主要物质的化学成分计算出来的数值,原子丰度和相对 丰度都是根据质量丰度换算出来的。

用不同计算单位表示的元素丰度,各有不同的用途。例如,质量丰度常用来表示自然 体系的背景值,或用来求出任一元素在自然体系中的分布量;原子丰度可用来求出各元素 在自然体系中的同位素丰度,以及原子或离子的体积百分数;相对丰度则主要是用来对比 两个或两个以上自然体系的原子数。

在过去的地球化学文献中,常以 ppm 作为质量丰度单位。它表示百万分之一,即 $1ppm = 1g/t = 1 \times 10^{-6}$ 。现在我国规定用 1×10^{-6} 或 1×10^{-4} %表示质量丰度单位,国际上

仍广泛用 ppm 为质量丰度单位。由于宇宙元素丰度常常以相对丰度表示,所以又称相对丰 度单位(原子数/10⁶Si 原子)为宇宙丰度单位,缩写成 Cau。

在微量元素地球化学研究中,元素丰度是该自然体系(可以是某岩石,下同)中某一 种元素的含量,用符号 C 表示。

2.1.1.2 元素丰度的广义概念

元素丰度是该自然体系中 i 个元素含量的幂函数的连乘, 用符号 A 表示

$$\mathbf{A} = \prod_{i=1}^{n} C_i^{n_i} \tag{2.1}$$

对于元素含量,当*i*=1, n=1 时

A = C

由上式,元素的含量常用符号 C 表示。除元素的含量外,由式(2.1)知,常见的广义的元素丰度(用符号 A 表示)还包括:

1) 该自然体系中某两种元素含量的比值(如: Th/U)称元素含量比。此时 C_1 = Th 含量, C_2 = U 含量; 幂 n_1 = 1, n_2 = -1, 则:

$$A = C_1 / C_2$$

2) 该自然体系中某种元素含量的倒数 (如: 1/La),称元素含量倒数。此时 i = 1, 幂 n = -1,则:

$$A = 1/C$$

3) 该自然体系中某两种或两种以上元素含量的乘积(如: Sm・Tb) 称元素含量积。 此时含量 C₁ = Sm,含量 C₂ = Tb; 幂 n₁ = n₂ = 1,则:

$$A = C_1 \times C_2$$

4)该自然体系中某种元素含量的平方值(如: Ce^2)称元素含量平方。此时 i = 1, n = 2, 则:

- $A = C^2$
- 5) 该自然体系中某种元素含量的开方值,称元素含量方根。此时 i = 1, n = 1/2,则: $A = C^{1/2}$
- 6) 该自然体系中两种以上元素有积、商、平方和开方值的多种组合,其中一类组合: $A = C_1 / (C_2 \times C_3)^{1/2}$

式中元素的广义丰度 A 称 C_1 异常, 如 Eu 异常:

$$Eu^{\circ} = Eu/(Sm \times Gd)^{1/2}$$

此时,元素的广义丰度 $A = Eu^{\circ}$; i = 1, 2, 3; $C_1 = Eu$, $C_2 = Sm$, $C_3 = Gd$; $a_{11} = 1n_2 = n_3 = -1/2_{\circ}$

另一类组合:

 $A = (C_1 \times C_2) / (C_3 \times C_4)$

式中元素的广义丰度 A 称 C_1C_2 异常, 如 Sm Tb 异常或中稀土异常:

$$M^{\circ} = (\text{Sm} \times \text{Tb}) / (\text{La} \times \text{Yb})$$

此时, $A = M^{\circ}$; i = 1, 2, 3, 4; $C_1 = Sm$, $C_2 = Tb$, $C_3 = La$, $C_4 = Yb$; 幂 $n_1 = n_2 = 1$, $n_3 = n_4 = -1_{\circ}$

2.1.2 元素丰度的数值特征

丰度是一个物理量,它在数值上有以下特征:① 丰度是一个正物理量,它的数值从 正无穷小到正无穷大,当丰度为岩石中元素含量时,数值上从正无穷小到1,当丰度为含 量的倒数时,数值上从1到正无穷大;② 丰度在数值上没有负值;③ 丰度在数值上没有 零值。有的元素在地壳中尚未发现(如:锝(Tc)和钷(Pm)),但锝(Tc)在S型、M 型和N型恒星的光谱中被发现,钷(Pm)在仙女星座的恒星⁴⁶⁵HR光谱中被探测到了。在 该恒星表面 Pm 元素正在形成。Pm 有 13 种同位素(141~154),¹⁴⁵Pm 半衰期最长。因为 它们的半衰期短:¹⁴⁵Pm 为17.7年,⁹⁷Tc 为2.6百万年,⁹⁸Tc 为1.5百万年,使锝(Tc)和钷 (Pm)在地壳中含量少到探测不出来,但理论上等于某一正的无穷小值。

2.1.3 丰度坐标系

由丰度的数值特征看出,这一数值特征具有对数中真数的特征,即对数的真数是正数,零和负数没有对数。因此对数镜像地反映了元素丰度值,用对数坐标系研究元素间丰度关系能镜像反映丰度变化特征。我们把对数坐标系叫做丰度镜像坐标系(简称丰度坐标系)(图 2.1)。



图 2.1 元素丰度坐标系

丰度坐标系(双对数坐标系)是一个正无限空间,岩石中某一元素丰度在这一正无限 空间中占据某一定部位,并在某一定范围内变化。

丰度坐标系没有原点(0,0),为了方便,规定一个准"原点"(1,1)。丰度坐标系

是研究元素丰度及其变化规律的基本坐标系。

其他坐标系,如线性坐标系、三角图等叫做丰度的变形坐标系。用线性坐标对丰度作 图,坐标系所利用的空间不到 1/4,即只利用了其中第 1 象限空间(不包括坐标原点和坐 标轴)。变形坐标系在研究元素丰度及其变化规律的某些情况下加以利用。

2.1.4 与元素丰度有关的几个概念

2.1.4.1 化学位

热力学讨论封闭体系时,体系的成分不变,体系与环境没有物质交换。由于质量不 变,所以热力学函数变化公式中,只写两个变量,而略去了物质的摩尔分数 (*n*)。但是地 球化学过程中恰恰涉及元素迁移和富集,即涉及质量的变化。这可以是体系与环境之间的 交换,如地幔部分熔融产生的原生岩浆的地壳混染作用;也可以是一个封闭体系中某一相 与另一相间的交换,如岩浆分离结晶作用中结晶相和残余岩浆相。在后一情况下,常把各 相单独作为一个体系考虑,这样,对这个体系内部各相可看为开放体系。吉布斯和路易斯 引进了化学位 (μ)的概念来处理开放体系。

化学位:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i}\right)_{T, P, \Sigma n_j} \tag{2.2}$$

化学位(μ)的意义是保持体系的温度、压力和除物质*i*以外的其他物质数量(Sn_i)不变,物质*i*改变 d n_i 摩尔,体系的吉氏函数变化 dz 与 d n_i 的比率,即化学位。由上式可见,化学位(μ)就是偏摩尔吉氏函数。吉氏函数(Z)是基本热力学函数之一。

设体系由 α 和 β 两相组成,两相中有 n 种元素,若两相要保持平衡,首要条件是两相 温度、压力必须相等。在恒温恒压下,设 β 相中有微量的第 *i* 种元素 d n_i^{β} 转移到 α 相,此 时体系吉氏函数总变化为

$$dZ = dZ^{\alpha} + dZ^{\beta} = \mu_i^{\alpha} dn_i^{\alpha} + \mu_i^{\beta} dn_i^{\beta}$$
(2.3)

由于 α 相所得等于 β 相所失,即:

 $\mathrm{d}n_i^{\ \alpha} = - \mathrm{d}n_i^{\ \beta}$

重新达到平衡时 dZ=0,

.:. .:

$$(\mu_{i}^{\alpha} - \mu_{i}^{\beta}) dn_{i}^{\alpha} = 0$$

$$dn_{i}^{\alpha} \neq 0$$

$$\mu_{i}^{\alpha} = \mu_{i}^{\beta}$$

$$(2.4)$$

如果上述元素 *i* 的迁移过程是自动进行的,则因 $(dZ)_{r,p} < 0$,故式 (2.3) 可写成: $(\mu_i^{\alpha} - \mu_i^{\beta}) dn_i^{\alpha} < 0$

又因为已假设元素 $i \, \text{ 由} \, \beta \, \text{相迁移到} \, \alpha \, \text{相}, \, \text{故} \, \text{d} n_i^{\,\alpha} > 0, \, \text{由此得} \, \mu_i^{\,\alpha} < \mu_i^{\,\beta}$ 。

由此可见,对于自发变化的方向是,元素从化学位 μ_i 较大的相自动流向化学位 μ_i 较小的相,直到元素*i*在两相中化学位相等为止,此时元素*i*在两相中的分配达到平衡。这个结果可以推广到多相体系中,各相之间建立平衡的条件是任何一个元素*i*在各相中化学位相等,即 $\mu_i^{\alpha} = \mu_i^{\beta} = \dots = \mu_i^{\alpha}$ 。

在热量传递时,温度高低可以决定变化方向;在体积变化时,压力的大小可以决定变 化方向;在质量传递时,即元素迁移和富集时,化学位的大小决定了元素迁移和富集的 20 方向。

2.1.4.2 亨利定律

亨利在1803年根据实验总结出稀溶液的一条重要定律——亨利定律。

亨利定律: 在定温和平衡状态下一种气体在液体中的溶度(摩尔分数)和该气体 (元素)的平衡分压(浓度)成正比。

在地球化学中, 亨利定律可叙述如下:

在定温和平衡条件下,一种元素在凝聚相(如岩浆)中的溶度(质量摩尔活度 a_m) 和该元素质量摩尔浓度(m)成正比:

$$a_{\rm m} = \gamma_{\rm m} m/m^{\theta} \tag{2.6}$$

式中: γ_m 为质量摩尔活度系数; m^0 为标准质量摩尔浓度(1mol/kg)。

当元素为微量元素时,对于该元素,岩浆可被视为稀溶液。 此时,该体系

$$\lim_{m \to 0} \frac{a}{\frac{m}{m^{\theta}}} = 1$$
(2.7)

或

$$a_{\rm m} = m/m^{\theta} \tag{2.8}$$

2.1.4.3 微量元素

微量元素定义:在矿物、岩石、岩浆等地质体中含量低于十万分之一并遵守亨利定律 的元素。

地壳中氧占47%,硅占28%,铝占8%,加上铁、钙、钠、钾和镁约占地壳总质量的 99%,这是岩浆体系中相当于溶剂的组成成分。周期表中大多数其他元素不到地壳总质量 的1%,这些元素多为微量元素,在地质过程中,符合亨利定律,相当于岩浆中的溶质。

2.1.4.4 分配系数 D

在两个相 A 和 B 之间一种元素(i)的分配,可以用分配系数(D)来表示。两个相可以是矿物/液相、矿物/矿物或熔浆/熔浆。分配系数(D)在遵守亨利定律的浓度范围内与元素的浓度无关:

$$D = \frac{A \operatorname{leht} n \operatorname{leht} n}{B \operatorname{leht} n \operatorname{leht} n} \qquad \text{is } D = \frac{C_i^a}{C_i^b} \qquad (2.9)$$

式 (2.9) 可以由热力学导出。令 μ_i^a , μ_i^b 分别代表两相中的化学位。在定温定压下, 当平衡时, $\mu_i^a = \mu_i^b$

0(a) DOLL OR A

...

$$\mu_{i}^{a} = \mu_{i}^{(0,0)} + RT \ln C_{i}^{a} \gamma_{i}^{a}$$

$$\mu_{i}^{b} = \mu_{i}^{0(b)} + RT \ln C_{i}^{b} \gamma_{i}^{b}$$

$$\mu_{i}^{0(a)} + RT \ln C_{i}^{a} \gamma_{i}^{a} = \mu_{i}^{0(b)} + RT \ln C_{i}^{b} \gamma_{i}^{b}$$

$$\frac{\gamma_{i}^{a} C_{i}^{a}}{\gamma_{i}^{b} C_{i}^{b}} e^{\frac{\mu_{i}^{0(a)} - \mu_{i}^{0(b)}}{RT}} = D \qquad (2.10)$$

.`.

2.1.4.5 元素的分类

按元素是否遵守亨利定律,将元素分为两大类:

1) 非亨利元素,如Si,O,Al等造岩元素。

2) 亨利元素,即遵守亨利定律的元素。这类元素按分配系数大小可以进一步分为:

●相容元素(D>1),在固、液相分配中,该类元素趋向于在固相富集(相容),在 液相亏损。如 Cr, Ni, Co 等。在岩浆体系中,相容元素又称憎岩浆元素。

 不相容元素(D<1),在固、液相分配中,该类元素趋向于在固相亏损(不相容), 在液相富集。在岩浆体系中不相容元素又称亲岩浆元素。

不相容元素中 *D*≪1 的 (一般 *D* < 0.1) 称强不相容元素或强亲岩浆元素。如 Th, U⁴⁺, K, Rb, Cs, Nb, Ta 和 La, Ce 等。

●中性元素, (D=1)。自然界不存在真正的中性元素, 一般将 $D \rightarrow 1$ 的相容元素和不相容元素称为中性元素, 如 Ga 和 Zn 等。

2.2 丰位

2.2.1 丰位的概念

2.2.1.1 丰位与化学位的关系

丰位是化学位(μ)的度量尺度。在质量传递时,即元素富集和亏损时,丰位的大小 度量了质量传递(元素富集和亏损)的能力和质量传递方向的潜力。

依据亨利定律,对微量元素来说,当岩浆具有稀溶液特征时,活度(a_m)为:

$$a_m = m/m^6$$

式中: *m* 为元素质量摩尔浓度, *m* = *C*/*M*, *C* 和 *M* 分别为该元素质量百分比和原子量。这样, 某一元素的化学位符合下列公式:

$$\mu = \mu^0 + RT \ln(m/m^\theta)$$

式中: µ⁰ 为标准化学位; R 为气体常数; T 为绝对温度。

$$\mu = \mu^{0} + RT \ln[(C/M)/m^{\theta}]$$
$$= \mu^{0} + RT \ln C - RT \ln(M/m^{\theta})$$

这样

$$RT \ln C = \mu - \mu^{0} + RT \ln(M/m^{\theta})$$
$$= \mu - \mu^{0}$$

式中:

$$\overline{\mu^{0}} = \mu^{0} + RT \ln(M/m^{\theta})$$
$$\ln C = \frac{\mu - \overline{\mu^{0}}}{RT}$$

上式变自然对数为常用对数:

$$\lg C = \frac{\mu - \overline{\mu^0}}{2.303RT}$$

我们用 *l* 表示丰位,并定义丰位:*l* = log *C*

(2.11)

丰位是具稀溶液性质的天然体系中元素质量的传递能力的潜力,数值上等于该体系形成的物质中元素含量(C)的对数。

2.2.1.2 零丰位和丰位零刻度

(1) 零丰位

由一种元素组成的纯物质中该元素含量(C)等于1,其丰位等于零:

l=0

除此之外,一切物质中元素含量均小于1(100%),其元素丰位均为负值,即丰位没有 正值。

(2) 丰位零刻度

微量元素含量最常用的计量单位是 10⁻⁶,我们将丰位的零刻度刻在含量 1×10⁻⁶的丰 度值上即定 $l = \log_10^{-6}$ 刻度为零。用这种刻度,纯单质金属中的元素丰位(l)是一个正 值, $l = \log_m 10^6$;将丰位的零刻度刻在含量 1×10⁻⁶的丰度值上,物质中元素丰位有正、负 和零值,但均小于纯单质金属中的元素丰位值。例如,四川冕宁碱性花岗斑岩钍含量为 44×10⁻⁶,其丰位 $l = \log_44 = n$ (丰位单位)。

(3) 丰位单位

丰位单位为 $\log_m m$, 丰位单位的符号为 f_m 。要得出丰位的值, 需要对丰位单位 (f_m) 进行刻度, 即确定 $\log_m m$ 中底 m 的值。

2.2.1.3 丰位单位的刻度

因为丰位在数值上等于物质中元素含量(C)的对数,丰位单位(f_m)的计量刻度取 决于对数 log_m m 的底(m)的选择。

(1) 以10 为底的刻度

1) 以 10 为底的零刻度:由丰位零刻度规定, $l=1 \times \log 10^{-6}$ 为零。以 10 为底时 $l = \log_{10} 10^{-6} = -6$ 刻度为零。

2) 以 10 为底的丰位刻度单位:当元素含量 $C = n \times 10^{-6}$ ($n = 10^{a}$)时,由丰位定义: $l = \log_{10} C = \log_{10} n + \log_{10} 10^{-6}$

因为我们将丰位的零刻度刻在含量 1×10^{-6} 的丰位值 ($\log_{10} 10^{-6}$)上,这样丰位为: $l = \log_{10} n = a \log_{10} 10$

这里,丰位的刻度单位为 log₁₀10。

3) 丰位以 10 为底的刻度单位(log₁₀10)称为"常丰",简称"丰",用符号 f 表示。
 常丰(f) 是最常用的刻度单位。

4) 以丰 (f) 为刻度单位时,物质中元素的含量 (C) 每递增或递降 10 倍,其丰位 增高或降低一个单位 (图 2. 2)。例如,四川冕宁碱性花岗斑岩钍含量 (C_1)为44×10⁻⁶, 其丰位 (l_1)为1.64f; 铪含量 (C_2)为4.4×10⁻⁶,其丰位 (l_2)为0.64f。 C_2/C_1 =0.1, $l_2 - l_1 = -1$ 。



图 2.2 以 10 为底时元素的含量(C)与丰位(l)的关系

(2) 以2为底的刻度

1) 以 2 为底的零刻度:由丰位零刻度规定, *l* = 1 × log10⁻⁶ 为零。所以以 2 为底时, *l* = log₂10⁻⁶ = -19.93 刻度为零。

2) 以 2 为底的刻度单位:当元素含量 $C = n \times 10^{-6}$ ($n = 2^{b}$)时,由丰位定义: $l = \log_{2} C = \log_{2} (n \times 10^{-6}) = \log_{2} n + \log_{2} 10^{-6}$

因为我们将丰位的零刻度刻在 1×10^{-6} 的丰位值 ($\log_2 10^{-6}$)上,这样丰位为: $l \log_2 n = b \log_2 2$

这里,丰位的刻度单位为 log,2。

3) 丰位的以 2 为底的刻度单位 (log₂2) 称为"倍丰",用符号 f₂ 表示。

4)以倍丰(f₂)为刻度单位时,物质中元素的含量(C)每成倍递增或递降一次, 其丰位(l₂)增高或降低一个单位(图 2.3)。



图 2.3 以 2 为底时元素含量(C)与丰位(l)的关系

例如甘肃省金川橄榄岩 Ta 含量 $C_1 = 0.09 \times 10^{-6}$, 其丰位 $l_1 = \log_2 0.09 + \log_2 10^{-6} = \log_2 0.09 = -3.47f_2$; 煌斑岩 Ta 含量 $C_2 = 0.36 \times 10^{-6}$, 其丰位 $l_2 = -1.47f_2$ 。

 $C_2 = 4C_1$, 煌斑岩 Ta 含量 (C_2) 较橄榄岩 Ta 含量 (C_1) 成倍递增两次; $l_2 - l_1 = 2f_2$, 后者丰位较前者增高两个单位,即两个倍丰。

(3) 两种刻度单位丰(f) 和倍丰(f₂) 之间的换算关系

元素含量为 C 的物质,元素含量按以不同底的幂函数表示

 $C = 10^{a} = 2^{b}$,

$$a = 0.3010b$$
 $\vec{y} = 3.3219a$

丰位(l)按不同刻度单位(f,f2)表示,其丰位值换算关系为:

 $l = \log C = af = 3.3219af_2$ 或

 $l = bf_2 = 0.3010bf$

(4) 以自然数 e 为底的刻度

 以自然数 e 为底的零刻度:由丰位零刻度规定, *l*=1×log10⁻⁶为零,则以自然数 e 为底时 *l*=log.10⁻⁶ = -13.82 刻度为零。

2) 以自然数 e 为底的丰位刻度单位: 当元素含量 $C = n \times 10^{-6}$ ($n = e^{a}$) 时,由丰位 定义:

 $l = \log_e C = \log_e n + \log_e 10^{-6}$

因为我们将丰位的零刻度刻在含量1×10⁻⁶的丰位值(log_e10⁻⁶)上,这样丰位

$$l = \log_e n = a \log_e e$$

这里,丰位的刻度单位为 log_ee。

3) 丰位的以自然数 e 为底的刻度单位 (log, e) 称为"自然丰",用符号 f。表示。

4) 以自然丰(f_e) 为刻度单位时物质中元素的含量(C) 每增高或降低 e (2.7183)

倍, 其丰位(l) 增高或降低一个单位(图2.4)。



图 2.4 以自然数 e 为底时元素含量(C)与丰位(l)的关系

例如美国俄勒冈州 Klamath 山变辉长岩中 Sr 含量 $C_1 = 218 \times 10^{-6}$,其丰位 $l_1 = \log_e 218 + \log_e 10^{-6} = \log_e 218 = -2.338f = 5.38 f_e$;石英辉长岩 Sr 含量 $C_2 = 500 \times 10^{-6}$,其丰位 $l_2 = 2.699f = 6.310 f_e$ 。 $C_2 = 2.29C_1$;石英辉长岩 Sr 含量 (C_2) 较变辉长岩 Sr 含量 (C_1) 增高近 e 倍; $l_2 - l_1 = 0.92f_e$,后者丰位较前者增高近一个单位,即一个自然丰。

(5) 以不同丰度单位表示的丰度值之间的关系

自然丰 (f_e)、丰 (f) 和倍丰 (f_2) 是丰位 (l) 的不同刻度单位,其丰位 (l) 值换 算关系为:

 $l = \log C = n f_e = 0.4343n f = 1.4427n f_2 \qquad \vec{x}$

 $l = b f_2 = 0.6931b f_e = 0.3010b f$

例如,法国中央地块粗面岩钡含量为470×10⁻⁶,其丰位 $l = \log 470$ (丰度单位)。丰 度单位以丰(f)、倍丰(f₂)和自然丰(f_e)表示时,其丰位值分别为: 2.672f, 8.876f₂ 和 6.152f_e。

2.2.1.4 丰位的细刻度

1) 以最常用的以10 为底的丰位刻度单位丰(f)为例,若

$$l = \log_{10} 1 \times 10^n$$

当n=1时,丰位 $l=1f_{\circ}$

当 *n* 分别等于 0.1, 0.01 和 0.001 时丰位(*l*)分别等于 0.1f, 0.01f 和 0.001f。丰的 细刻度称为分丰、厘丰和毫丰。

1 丰 = 10 分丰 = 100 厘丰 = 1000 毫丰

相应的符号为: 丰 f, 分丰 df, 厘丰 cf, 毫丰 mf。

2) 以丰(f) 为刻度单位时,物质中元素的含量(C) 每递增或递降10倍,其丰位 增高或降低一个丰(1f);物质中元素的含量(C) 每递增或递降25.9%,其丰位增高或 降低一个分丰(1df);物质中元素的含量(C) 每递增或递降2.3%,其丰位增高或降低 一个厘丰(cf);物质中元素的含量(C) 每递增或递降0.21%,其丰位增高或降低一个 毫丰(mf)。

2.2.2 丰位的加和性——广义丰位

以上讨论的是物质中一种元素的丰位,由丰位定义

$$l = \log C$$

丰位是具稀溶液性质的天然体系中元素质量的传递能力,数值上等于该体系形成的物质中元素含量(C)的对数。此时,元素丰度指元素含量C。

2.2.2.1 广义丰位

当元素丰度指广义的丰度 A 时,由式 (2.1)

$$A = \prod_{i=1-m} C_i^{n_i}$$

由丰位定义知, 广义丰位为广义丰度的对数值:

$$l_{\rm G} = \log A \tag{2.12}$$

由上式看出,物质中不同元素的丰位(l_1 , $l_2 \cdots l_m$)具有加和性,广义的丰位 l_c 为物质中不同元素的丰位(l_1 , $l_2 \cdots l_m$)的加和值。

$$l_{G} = \lg \prod_{i=1-m} C_{i}^{n_{i}}$$

$$l_{G} = \sum_{i=1-m} n_{i} l_{i}$$
(2.13)

2.2.2.2 广义丰位计算方法

求广义丰位 $l_{\rm c}$,即物质中不同元素丰位的加和值方法有两种:

1) 由式 (2.12), 先求物质中元素广义丰度值 *A*, 然后求广义丰位 *l*_c, 即物质中不同 元素的丰位 (*l*₁, *l*₂…*l*_m) 的加和值;

2) 由式 (2.13), 先求物质中不同元素的丰位 $(l_1, l_2 \cdots l_m)$, 然后求广义丰位 l_c , 即 物质中不同元素的丰位 $(l_1, l_2 \cdots l_m)$ 的加和值。

对加和后的丰位值,即不同的广义丰位 *l*_c 值,根据其地球化学含义,给于不同名称。 以下列举常见的几种广义丰位。

2.2.2.3 分离位

当广义丰度(C)为两个元素(2,1)含量的比值(C₂/C₁)时,其广义丰位称为这两个元素的分离位。元素(2)叫做分离元素,元素(1)叫做参照元素。分离位等于分离元素丰位与参照元素丰位之差,用符号 *l*_t 表示(图 2.5):

 $l_{\rm f} = l_2 - l_1$



分离位(*l_t*)
 偶合位(*l_e*)
 图 2.5 分离位、偶合位与丰位的关系

如果广义丰度(C)为 C_1/C_2 ,元素(1)叫做分离元素,元素(2)叫做参照元素。 分离 $d_{l_f} = l_1 - l_2$ 。

例如, 西藏玉龙夏日多斑岩钍(1) 和铀(2) 的含量分别为 Th = 16.4 × 10⁻⁶, U = 5.6 × 10⁻⁶。钍和铀的丰位分别为 l_1 = 1215 mf, l_2 = 748 mf, Th 对 U 的分离位为:

$$l_{\rm f} = 467 \, {\rm mf}$$

2.2.2.4 偶合位

1) 当广义丰度为两个元素(1,2) 含量(*C*₁,*C*₂)的乘积时,其广义丰位称为这两 个元素的偶合位,偶合位等于两个元素丰位之和,用符号 *l*₀表示(图 2.5):

 $l_{e} = l_{1} + l_{2}$

例如,晋北中元古代辉绿岩墙镧(1)和镱(2)的含量分别为 La = 50.4×10⁻⁶, Yb = 3.71×10⁻⁶。镧(1)和镱(2)的丰位分别为 l_1 = 1702 mf, l_2 = 569 mf。La 和 Yb 的偶合位为:

 $l_e = l_1 + l_2 = 1702 + 569 = 2271 \text{ mf}$

2) 平均丰位: *n* 个元素丰位的平均值或 *n* 个元素偶合位除以偶合元素的个数,称为 各元素的平均丰位,用符号*l*表示:

$$\bar{l} = (l_1 + l_2 + \dots + l_n)/n$$

例如,中天山石炭纪玄武岩稀土元素的含量和丰位分别为:

	La	Ce	Nb	Sm	Eu	ТЬ	Yb	Lu
<i>C/</i> 10 ⁻⁶	9.01	18.63	13.0	4. 27	1.48	0. 925	3.50	0. 535
l∕ mf	955	2625	1139	630	170	- 34	544	- 297

8个稀土元素的平均丰位为:

$$\bar{l} = (l_1 + l_2 + \cdots + l_n)/n$$

= [955 + 2625 + 1139 + 630 + 170 + (-34) + 544 + (-297)]/8

$$= 5732/8 = 716 \text{ mf}_{\circ}$$

3) 当元素 (1) 丰位自加时, 即 $l_1 + l_1$ 叫做自偶合。偶合后的丰位 $\overline{l_{ze}} = 2l_1$,称为自偶位。

例如,上例中玄武岩元素铕的含量和丰位分别为 1.48 × 10⁻⁶和 l = 170 mf。铕的自偶位 $\bar{l}_{xe} = 2l = 340$ mf。

2.2.2.5 异常位

这里提的元素的异常不是地球化学勘查中的元素的异常,而是指同一类地球化学性质相近的元素中,反映异常元素对相关的另两个背景元素的富集和亏损情况。元素异常值涉及3 个元素(*a*, *b*, *c*)含量的复杂关系,如Eu异常(Eu°)。令*a*=Sm, *b*=Gd, *c*=Eu,则:

$$\mathrm{Eu}^{\circ} = \frac{c}{\sqrt{a \cdot b}}$$

其中 Eu 为异常元素, Sm 和 Gd 为背景元素。其丰位 $l_y = \log Eu^\circ$ 称为异常位。异常位为异常元素的丰位(l_e)减两个背景元素的平均丰位(\bar{l}_{ab})(图 2.6)。



图 2.6 异常位 (l,)

 $l_{y}(Eu^{\circ}) = l_{c} - \bar{l}_{ab},$ 式中 $\bar{l}_{ab} = (l_{a} + l_{b})/2$ 异常位常用 $2l_{y}$ (Eu^o), 即异常元素 c 的自偶位 ($\bar{l}_{xe} = 2l_{c}$) 与背景元素 a 和 b 的偶合 位 $(l_e = l_a + l_b)$ 之差表示:

$$2l_{\rm v}({\rm Eu^{\circ}}) = 2l_c - (l_a + l_b)$$

例如,西藏玉龙多霞松多斑岩,元素 Sm, Eu 和 Gd 的含量分别为 6.34, 1.09 和 4.43 × 10⁻⁶,元素 Sm (*a*), Eu (*c*)和 Gd (*b*)的丰位分别为 *l_a* = 802 mf, *l_b* = 646 mf, *l_c* = 37 mf_o Eu 异常位:

$$l_y = l_c - l_{ab} = 37 - (802 + 646)/2 = 37 - 724 = -687 \text{ mf}_{\circ}$$

2.3 标准丰位

2.3.1 标准丰位

2.3.1.1 标准含量——物质中元素含量的标准化值

上面讨论的丰位只涉及一种物质。与丰位不同,标准丰位涉及两种物质:被研究的某 种物质和某种标准物质。求物质中元素含量(C)标准化值时,最常用的标准物质为 C₁ 型球粒陨石(其元素含量为 C₁)。物质中元素含量的标准化值

$$C^{\circ} = C/C_1 \tag{2.14}$$

C°叫做标准含量。

2.3.1.2 标准丰位定义

由丰位定义,标准丰位为标准含量的对数值,标准丰位用 l° 表示

$$l^{\circ} = \lg C^{\circ} \tag{2.15}$$

由式 (2.15), 当物质中某一元素丰度为标准含量 (C^e)时, 其丰位称为该元素的标准丰位。 l^e = lgC/C₁ = lg C - lg C₁

$$l^{\circ} = l - l_{c} \tag{2.16}$$

式中: l° 为某物质中某元素的标准丰位; l 为某物质中该元素的丰位; l_{c} 为球粒陨石中该元素的丰位。

由式 (2.16),物质中元素的标准丰位为某物质中元素丰位与 C₁ 型球粒陨石中该元素 丰位之差。

2.3.1.3 标准丰位计算方法

求标准丰位 l° 的方法有两种:

1)由式(2.14),先求某物质中某元素的标准含量值C°,然后由式(2.15)求该物 质中该元素的标准丰位l°;

2) 先求某物质中某元素的丰位 *l* 和球粒陨石中该元素的丰位 *l*_c, 然后由式 (2.16) 求该物质中该元素的标准丰位 *l*[°]。

例如,浙江拔茅流纹岩,元素铷的含量为 161 × 10⁻⁶, C_1 型球粒陨石中该元素含量为 2.30 × 10⁻⁶。求其标准丰位。

方法1: 先由式(2.14) 求流纹岩中元素铷的标准含量值

$$C^{\circ} = C/C_1 = 161 \times 10^{-6}/2.30 \times 10^{-6} = 70$$

然后由式(2.15),得流纹岩中元素铷的标准丰位:
$l^{\circ} = \lg C^{\circ} = \lg 70 = 1845 \text{ mf}$

方法 2: 先求流纹岩中元素铷的丰位

l = 2207 mf

再求 C, 型球粒陨石中元素铷的丰位

l = 362 mf

然后由式(2.16)得流纹岩中元素铷的标准丰位

$$l^{\circ} = l - l_{c} = 2207 - 362 = 1845 \text{ mf}$$

2.3.1.4 标准丰位的零值

当物质中元素含量(C)等于 C_1 型球粒陨石中元素含量(C_1),即

$$C = C_1$$

时,该物质中元素丰位等于C₁型球粒陨石中该元素丰位,即

$$l = l_c$$

此时该物质中元素的标准丰位为零

$$l^{\circ} = l - l_{c} = 0$$

2.3.1.5 标准丰位的单位

标准丰位的单位和丰位的单位相同,可选用丰(f)、倍丰(f₂)或自然丰(f₆)。标准 丰位有正值和负值。标准丰位的单位最常用的是丰(f)和毫丰(mf)。

例如西藏玉龙花岗斑岩 La 含量 $C = 65.77 \times 10^{-6}$; C₁ 型球粒陨石中元素 La 含量 $C_1 = 0.235 \times 10^{-6}$ 。花岗斑岩元素 La 丰位与 C₁ 型球粒陨石中 La 丰位分别为

$$= 1818 \text{ mf}, \qquad l_{\rm c} = -629 \text{ mf}$$

斑岩中 La 的标准丰位为斑岩中元素 La 丰位与 C₁ 型球粒陨石中 La 丰位之差:

$$l^{\circ} = l - l_{c} = 2447 \text{ mf}$$

2.3.1.6 标准丰位的图解法

上例可用图 2.7 求标准丰位值:西藏玉龙花岗斑岩 La 含量(图 2.7a 中 La 轴上空心方点) *C* = 65.77 × 10⁻⁶; C₁ 型球粒陨石中元素 La 含量(图 2.7a 中 La 轴上实心方点) *C*₁ =



图 2.7 元素丰位与标准丰位的关系

0.235×10⁻⁶。令 C₁ 型球粒陨石中该元素丰位 $l_c = 0$,即将图 2.7a 中 La 轴垂直向上移动, 使 C₁ 型球粒陨石丰位值 (l_c) 1.37 指向图 2.7a 左坐标轴丰位零刻度 (l = 0),这样斑岩 的标准丰位 $l^{\circ} = 2.45f$,标准丰度 (C°)为 280 (图 2.7b 左坐标轴)。

2.3.2 标准丰位的加和性

2.3.2.1 广义的标准丰度

$$l^{\circ} = \lg C^{\circ}$$

式中: *C* 为物质中元素含量; *C*₁ 为标准物质(如 C₁ 型球粒陨石)中元素含量。 当元素标准丰度指广义的标准丰度 *A*° 时,由式(2.1)和式(2.14)

$$A^{\circ} = \prod_{i=1-m} A_i^{n_i} / A_{C_i}^{n_i}$$
 (2.18)

2.3.2.2 广义的标准丰位

由丰位定义,广义标准丰位为广义标准丰度的对数值,用符号 1° 表示

$$l_{\rm G}^{\rm o} = \log A^{\rm o}$$

$$l_{\rm G}^{\rm o} = \log \prod_{i=1-m} A_i^{n_i} / A_{C_i}^{n_i}$$
(2.19)

$$l_{\rm G}^{\rm o} = \sum_{i=1-m}^{i=1-m} n_i l_i^{\rm o}$$
(2.20)

$$l_{\rm G}^{\rm o} = \sum_{i=1-m} n_i (l_i - l_{C_i})$$
(2.21)

由上式看出,物质中不同元素的标准丰位(l₁, l₂^o…l_m)具有加和性,加和值为广义的标 准丰位 l_c。

因此

$$l_{G}^{o} = \sum_{i=1-m} n_{i} l_{i} - \sum_{i=1-m} n_{i} l_{C_{i}}$$

广义丰位定义

$$l_{\rm G}^{\rm o} = l_{\rm G} - l_{\rm CG} \tag{2.22}$$

式中: *l*_c 为某物质中不同元素的广义丰位;*l*_{cc}为标准物质(如 C₁ 型球粒陨石)中相应元 素的广义丰位。由式(2.22)知,广义标准丰位 *l*_c 为某物质和标准物质广义丰位之差。

2.3.2.3 广义标准丰位 l_G 计算方法

求广义标准丰位 l_c,即物质中不同元素标准丰位的加和值的方法有 3 种:

1)先由式(2.18)求物质中元素广义标准丰度值 A[°],然后由式(2.19)求广义标准 丰位 l[°]_c;

2) 先求物质中不同元素的标准丰位 $(l_1^{o}, l_2^{o} \cdots l_m^{o})$; 然后由式 (2.21) 求广义标准丰 d_c ;

3) 先求物质中不同元素的广义丰位 (l_c) 和标准物质 (如 C_1 型球粒陨石) 中元素的 广义丰位 (l_{cc}), 然后由 (2.22) 求广义标准丰位 l_c 。

对加和后的标准丰位值,即不同的广义标准丰位 *l*_c 值,根据其地球化学含义,给予 30

不同名称。以下列举常见的几种广义标准丰位。

2.3.3 标准分离位

2.3.3.1 标准含量比及标准分离位的含义

如前所述,当物质中某一元素丰度为标准含量(C°)时,其丰位称为该元素的标准丰 位。当标准丰度为分离元素(1)的标准丰度与参照元素(2)的标准丰度的比值(C_1°/C_2°)(称为标准含量比)时,其标准丰位称为分离元素(1)对参照元素(2)的标准分离 位,用符号 l_1° 表示。标准分离位为分离元素与参照元素的标准丰位之差(图 2. 8a):

$$l_{\rm f}^{\rm o} = l_1^{\rm o} - l_2^{\rm o}$$

例如,西藏玉龙马牧普斑岩 (图 2.8b 中空心方块),元素 La 含量 $C_1 = 104.48 \times 10^{-6}$, Yb 含量 $C_2 = 1.62 \times 10^{-6}$; C₁型球粒陨石 (图 2.8b 中空心圆点) 中 La 含量 $C_{1c} = 0.235 \times 10^{-6}$, Yb 含量 $C_{2c} = 0.163 \times 10^{-6}$ 。斑岩中元素的标准丰度 $C^\circ = (La/Yb)_c = 44.7$, La 对 Yb 的标准分离位 $l_{\rm f}^\circ = 1650$ mf (图 2.8b 中右坐标轴)。



图 2.8 标准丰位的加和关系

斑岩中元素 La 的丰位, $l_1 = 2019$ mf, Yb 的丰位 $l_2 = 210$ mf; C₁ 型球粒陨石中元素 La 的丰位 $l_{1c} = -629$ mf, Yb 的丰位 $l_{2c} = -789$ mf (图 2. 8b 中 La 轴和左坐标轴间, Yb 轴和 右坐标轴间)。斑岩中元素 La 的标准丰位 $l_1^\circ = 2019$ mf - (-629 mf) = 2648 mf, Yb 的标准 丰位 $l_2^\circ = 210$ mf - (-789 mf) = 0.999f (图 2. 8b 中左坐标轴)。斑岩中元素 La 对 Yb 的标准 分离位 $l_1^\circ = l_1^\circ - l_2^\circ = 2648$ mf - 999 mf = 1649 mf (图 2. 8b 中 La 和 Yb 轴间)。

2.3.3.2 标准分离位值域

标准分离位值有正、负和零。为正值时,相对于 C₁ 型球粒陨石物质中分离元素对参 照元素分离富集;为负值时分离元素对参照元素分离亏损;为零值时,两个元素没有 分离。

物质中两个元素(1,2)标准分离位也等于该物质中两个元素(1,2)的分离位 (l_f)减去 C_1 型球粒陨石中该两个元素(1,2)的分离位(l_{cc}) $l_{\rm f}^{\rm o} = l_{\rm f} - l_{\rm fC}$

上例斑岩中 La 对 Yb 的分离位 $l_f = l_1 - l_2 = 2019 \text{ mf} - 210 \text{ mf} = 1809 \text{ mf}; C_1 型球粒陨石中 La 对 Yb 的分离位 <math>l_{fc} = l_{1c} - l_{2c} = \overline{i}.371 \text{ f} - \overline{i}0.211 \text{ f} = 160 \text{ mf}$ 。斑岩中元素 La 对 Yb 的标准分离 $\hat{l}_{fc} = l_{f} - l_{fc} = 1809 \text{ mf} - 160 \text{ mf} = 1649 \text{ mf}$ 。

2.3.3.3 标准分离位替换式

$$l_1^{\circ} - l_2^{\circ} = l_f - l_{fC}$$

等式两边可以相互替换。

由上述标准分离位(l^e_t)的两种表述式知,物质中两个元素(1,2)标准丰位之差, 等于该物质中两个元素(1,2)的分离位减去 C₁型球粒陨石中该两个元素(1,2)的分 离位:

 $l_1^{\circ} - l_2^{\circ} = (l_1 - l_{1C}) - (l_2 - l_{2C}) = (l_1 - l_2) - (l_{1C} - l_{2C}) = l_f - l_{fC}$

上例斑岩中 La 和 Yb 的标准丰位之差,等于斑岩中 La 对 Yb 的分离位减去 C_1 型球粒陨石 中该两个元素的分离位:

$$l_1^{\circ} - l_2^{\circ} = l_f - l_{fC} = 1.65f$$

2.3.4 标准偶合位

1)标准含量积和标准偶合位的含义

当标准丰度为两个元素(1,2)标准丰度(C[°]₁C[°]₂)的乘积(称为标准含量积)时, 其标准丰位称为这两个元素的标准偶合位,用符号 l[°]₆表示。标准偶合位为两个元素标准丰 位之和:

$$l_{\rm e}^{\rm o} = l_1^{\rm o} + l_2^{\rm o}$$

例如,江西相山流纹英安岩稀土元素 Sm 含量 $C_1 = 7.23 \times 10^{-6}$, Gd 含量 $C_2 = 7.67 \times 10^{-6}$; C₁型球粒陨石中元素 Sm 和 Gd 的含量 $C_{1c} = 0.147 \times 10^{-6}$, $C_{2c} = 0.197 \times 10^{-6}$ 。流纹英安 岩中 Sm 和 Gd 的标准丰度 $C_1^{\circ} = 49.18$, $C_2^{\circ} = 38.93$,标准丰位 $l_1^{\circ} = 1.692$ f, $l_2^{\circ} = 1.589$ f。流 纹英安岩中元素 Sm 和 Gd 的标准偶合位 $l_e^{\circ} = 3.281$ f。

2)标准偶合位值有正、负和零。

3)物质中两个元素(1,2)标准偶合位也等于该物质中两个元素(1,2)的偶合位 减去 C₁型球粒陨石中该两个元素(1,2)的偶合位。

 $l_{\rm e}^{\rm o} = l_{e} - l_{\rm eC}$

上例流纹英安岩中稀土元素 Sm 含量 $C_1 = 7.23 \times 10^{-6}$, Gd 含量 $C_2 = 7.67 \times 10^{-6}$; Sm 和 Gd 的丰位 $l_1 = 859$ mf, $l_2 = 885$ mf; 偶合位 $l_e = l_1 + l_2 = 1744$ mf_o C_1 型球粒陨石中 $C_{1c} = 0.147 \times 10^{-6}$, $C_{2c} = 0.197 \times 10^{-6}$, Sm 和 Gd 的丰位 $l_{1c} = -833$ mf, $l_{2c} = -705$ mf; 偶合位 $l_{ec} = l_{1c} + l_{2c} = -1538$ mf_o 流纹英安岩稀土元素 Sm 和 Gd 的标准偶合位 $l_e^\circ = l_e - l_{ec} = 1744$ mf - (-1538) mf = 3282 mf_o

4)标准偶合位替换式:

$$l_1^{\rm o} + l_2^{\rm o} = l_{\rm e} - l_{\rm eC}$$

等式两边可以互相替换。

上述标准偶合位的两种表述式表明,物质中两个元素(1,2)标准丰位之和,等于该 32 物质中两个元素(1,2)的偶合位减去 C_1 型球粒陨石中该两个元素(1,2)的偶合位:

 $l_1^{\circ} + l_2^{\circ} = (l_1 - l_{1C}) + (l_2 - l_{2C}) = (l_1 + l_2) - (l_{1e} + l_{2e})$ $= l_e - l_{eC}$

上例流纹英安岩中稀土元素 Sm 和 Gd 的标准丰位之和,等于流纹英安岩稀土元素 Sm 和 Gd 的偶合位减去 C₁ 型球粒陨石中该两个元素的偶合位。

5) 平均标准丰位

n 个元素标准丰位的平均值或 n 个元素标准偶合位除以偶合元素数,即为 n 个元素的 平均标准丰位,用符号 l^{-} 表示。

$$l^{\circ} = (l_1^{\circ} + l_2^{\circ} + \dots + l_n^{\circ})/n$$

上例江西相山流纹英安岩中稀土元素 Sm 和 Gd 的平均标准丰位

 $l^{\circ} = (l_1^{\circ} + l_2^{\circ})/2 = 3282/2 = 1641 \text{ mf}$

6) 当元素(*i*) 标准丰位(l_i°) 自加时,即 $l_i^\circ + l_i^\circ$ 叫做自偶合。偶合后的标准丰位 $\overline{l_{s_r}^\circ} = 2l_i^\circ$ 叫做标准自偶位。

上例江西相山流纹英安岩中稀土元素 Eu 含量为 0.06 × 10⁻⁶, Eu 的丰位 $l_c = -1222$ mf; C₁ 型球粒陨石中 Eu 含量为 0.056 × 10⁻⁶, Eu 的丰位 $l_{cc} = -1252$ f; 流纹英安岩 Eu 的标准丰位 $l_i^\circ = 30$ mf。Eu 的标准自偶位

$$L^{\circ}_{ze} = 2l_{i}^{\circ} = 60 \text{ mf}$$

2.3.5 标准异常位

元素的异常反映异常元素对相关的另两个背景元素的富集和亏损,涉及3个元素(a, b, c)。

1) 当标准丰度为异常值时,涉及一个异常元素和两个背景元素 (a, b, c) 丰度的复杂关系,如 Eu 异常 $(C^\circ = Eu^\circ)$ 。令 $a = C_{Sm}$, $c = C_{Eu}$, $b = C_{Cd}$,其标准丰位

$$\mathrm{Eu}^{\circ} = \frac{c}{\sqrt{a \cdot b}}$$

称为异常元素 Eu 的标准异常位,用符号 l_y 表示。例如,江西相山流纹英安岩稀土元素 Sm 含量 $C_1 = 7.23 \times 10^{-6}$,Gd 含量 $C_2 = 7.67 \times 10^{-6}$,Eu 含量 $C_3 = 0.06 \times 10^{-6}$;C₁型球粒陨石中元素 Sm,Gd 和 Eu 的含量 $C_{1C} = 0.147 \times 10^{-6}$, $C_{2C} = 0.197 \times 10^{-6}$, $C_{3C} = 0.056 \times 10^{-6}$ 。流纹英安岩中 Eu 异常的标准丰度 $C^\circ = Eu^\circ = 0.0245$,流纹英安岩 Eu 的标准异常位 $l_y^\circ = -1611$ mf。

2) 异常元素的标准异常位为异常元素 c 的标准丰位与背景元素 a 和 b 的平均标准丰位 $((l_a^c + l_b^c)/2)$ 之差 (图 2.9):



图 2.9 标准异常位

$$l_{\rm v}^{\rm o}({\rm Eu}^{\rm o}) = l_{\rm c}^{\rm o} - (l_{\rm a}^{\rm o} + l_{\rm b}^{\rm o})/2$$

上例, 江西相山流纹英安岩中稀土元素 Sm 和 Gd 的平均标准丰位(图 2.10 中 Eu 轴 上空心圆点)为

$$l_{ab}^{\circ} = (l_a^{\circ} + l_b^{\circ})/2 = 1641 \text{ mf}$$

流纹英安岩 Eu 的标准丰位 l[°]_c = 0.030f (图 2.10 中 Eu 轴上空心方块)。流纹英安岩 Eu 的标准异常位

$$l_{\rm v}^{\rm o} = l_{\rm c}^{\rm o} - (l_{\rm a}^{\rm o} + l_{\rm b}^{\rm o})/2 = 30 - 1641 = -1611 \,{\rm mf}$$



图 2.10 流纹英安岩的标准 Eu 异常位

3)标准异常位值有正、负和零。为正值时,相对于 C₁型球粒陨石物质中异常元素对 背景元素出现富集异常;为负值时异常元素对背景元素出现亏损异常;为零值时异常元素 对背景元素没有出现异常。

4)物质中元素的标准异常位也等于该物质中元素的异常位减去 C₁ 型球粒陨石中该元素的异常位

 $l_{\rm y}^{\rm o} = l_{\rm y} - l_{\rm yC}$

上例流纹英安岩中稀土元素 Sm, Gd 和 Eu 含量分别为: $C_1 = 7.23 \times 10^{-6}$, 含量 $C_2 = 7.67 \times 10^{-6}$, $C_3 = 0.06 \times 10^{-6}$; Sm, Gd 和 Eu 的丰位分别为: $l_1 = 859$ mf, $l_2 = 885$ mf, $l_3 = -1222$ mf; 流纹英安岩 Eu 的异常位 $l_y = l_3 - (l_1 + l_2)/2 = -2094$ mf。C_1 型球粒陨石中 Sm, Gd 和 Eu 含量分别为: $C_{1C} = 0.147 \times 10^{-6}$, $C_{2C} = 0.197 \times 10^{-6}$, $C_{3C} = 0.056 \times 10^{-6}$; Sm, Gd 和 Eu 的丰位分别为: $l_{1C} = -833$ mf, $l_{2C} = -705$ mf, $l_{3C} = -1252$ mf; C₁ 型球粒陨石 Eu 的异常位 $l_{yC} = l_{3C} - (l_{1C} + l_{2C})/2 = -483$ mf。流纹 英安岩 Eu 的标准异常位 $l_y^c = l_y - l_{yC} = -2094$ mf - (-483 mf) = -1611 mf。

5)标准异常位替换式:

$$l_3^{\circ} - (l_1^{\circ} + l_2^{\circ})/2 = l_y - l_{yC}$$

等式两边可以互相替换。

由上述标准异常位的两种表述式知物质中异常元素(3)标准丰位与背景元素(1, 2)平均标准丰位(l₁^o + l₂^o)/2之差,等于该物质中元素的异常位减去 C₁型球粒陨石中元 素的异常位

$$l_{3}^{\circ} - (l_{1}^{\circ} + l_{2}^{\circ})/2 = (l_{3} - l_{3C}) - [(l_{1} - l_{1C}) + (l_{2} - l_{2C})]/2$$

= [l_{3} - (l_{1} + l_{2})/2] - [l_{3C} - (l_{1C} + l_{2C})/2]
= l_{y} - l_{yC}

上例中,流纹英安岩异常元素 Eu 标准丰位与背景元素 (Sm, Gd) 平均标准丰位 ($(l_1^{\circ} + l_2^{\circ})/2$) 之差,等于流纹英安岩元素 Eu 的异常位减去 C₁ 型球粒陨石中元素 Eu 的异常位。

2.3.6 稀土元素的标准丰位图

球粒陨石的稀土元素丰度及丰位见表 2.1。

元素	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu
丰度 (C) /10 ⁻⁶	0. 234	0. 603	0. 4524	0. 147	0. 056	0. 0362	0. 163	0. 0243
丰位 (<i>l</i> _c) /mf	~ 632	- 220	- 345	- 832	- 1252	- 1441	- 789	- 1614

表 2.1 C₁ 型球粒陨石的稀土元素丰度及丰位

1) 令 C_1 型球粒陨石中各元素丰位 $l_c = 0$,即将各元素轴垂直向上移动,使各元素的 C_1 型球粒陨石丰位值位于丰位零刻度 (l=0)线上,如图 2.11a 得出稀土元素的标准丰位 基准图 (图 2.11b)。



图 2.11 稀土元素标准丰位图

2)稀土元素的标准丰位图,如西藏玉龙扎多沟东下三叠统流纹岩墙稀土含量、丰位 和标准丰位如表 2.2 所示。

 元素	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Ть	Yb	Lu
丰度 (C) /10 ⁻⁶	44.0	72.0	29.0	7.0	1.0	1.5	3.6	0.92
丰位 (l) /mf	1644	1857	1462	845	0	176	556	- 36
l _C /mf	- 632	- 220	- 345	- 832	- 1252	- 1441	- 789	- 1614
标准丰位(l ^o)/mf	2276	2077	1807	1677	1252	1617	1345	1578

表 2.2 玉龙扎多沟下三叠统流纹岩的稀土元素丰度及标准丰位

流纹岩稀土元素的标准丰位图的作图:将岩石中各稀土元素含量(C)直接投到稀土 元素的标准丰位图相应的该稀土元素轴上,得出该岩石样品稀土元素的标准丰位曲线(图 2.11c 中空心方块)。

2.4 迁移位

2.4.1 元素迁移度和广义元素迁移度

2.4.1.1 元素迁移度

在微量元素地球化学研究中,元素迁移度是自然体系(可以是某岩系,下同)中两种 状态(1,2,下同)同一种元素含量(C_1 , C_2)的比值,用符号 q 表示

$$q = C_1 / C_2 \tag{2.23}$$

2.4.1.2 广义元素迁移度

元素迁移度的广义概念:广义元素迁移度是该自然体系(可以是某岩系,下同)中两 种状态下 *i* 个元素的各自迁移度幂函数的连乘,用符号 *Q* 表示。

$$Q = \prod_{i=1-m} q_i^{n_i}$$
 (2.24)

式中: n 为迁移度的幂。

2.4.1.3 常见的广义元素迁移度

对于元素迁移度,元素的个数 i=1,迁移度的幂 n=1。由式(2.24)得

$$Q = q$$

由上式知,元素迁移度(两种状态下同一种元素的含量的比值)是广义元素迁移度的特例。除元素迁移度外,常见的广义元素迁移度还包括:

1)迁移度比:自然体系中两种状态下某两种元素迁移度的比值(如:Th/U),称元素迁移度比。此时 q₁ = Th 迁移度, q₂ = U 迁移度,幂 n₁ = 1, n₂ = -1。由式(2.24)得

$$Q = q_1 / q_2 \tag{2.25}$$

2)迁移度倒数:自然体系中某种元素迁移度的倒数(如:1/La),称元素迁移度倒数。此时,*i*=1,幂*n*=-1。由式(2.24)得

$$Q = 1/q \tag{2.26}$$

3)迁移度积:自然体系中某两种或两种以上元素迁移度的乘积,称元素迁移度积。 此时,i=1-m,幂n=1。由式(2.24)得

$$Q = \prod_{i=1-m} q_i$$
 (2.27)

如: Sm×Tb

$$Q = q_1 \times q_2 \tag{2.28}$$

由式 (2.27) 知,此时,i=2, $q_1 = Sm$ 迁移度, $q_2 = Tb$ 迁移度; 幂 $n_1 = n_2 = 1$ 。

4) 迁移度平方:自然体系中某种元素迁移度的平方值(如: Ce²),称元素迁移度平 方。此时,*i*=1,*n*=2。由式(2.24)得

$$Q = q^2 \tag{2.29}$$

5) 迁移度方根: 自然体系中某种元素迁移度的开方值, 称元素迁移度方根。此时, *i*=1, *n*=1/2。由式(2.24)得

$$Q = q^{1/2} \tag{2.30}$$

6)自然体系中两种以上元素的迁移度积、商、平方和开方值有多种组合,最常见的 两类组合如下:

• q 异常迁移度

$$Q = q_1 / (q_2 \times q_3)^{1/2}$$
(2.31)

此类元素的广义迁移度为3种元素迁移度组合。如 Eu 异常迁移度

$$Eu^{\circ} = Eu/(Sm \times Gd)^{1/2}$$
 (2.32)

由式 (2.24) 知, 式中 $Q = Eu^{\circ}$; i = 3, $q_1 = Eu$, $q_2 = Sm$, $q_3 = Gd$; 幂 $n_1 = 1$, $n_2 = n_3 = -1/2_{\circ}$

• q1 q2 异常迁移度

$$Q = (q_1 \times q_2) / (q_3 \times q_4)$$
 (2.33)

此类元素的广义迁移度为3种元素迁移度组合。如:中稀土异常迁移度

$$M^{\circ} = (Sm \times Tb) / (La \times Yb)$$
(2.34)

由式 (2.24) 知, 式中, $Q = M^{\circ}$; i = 4, $q_1 = Sm$, $q_2 = Tb$, $q_3 = La$, $q_4 = Yb$; 幂 $n_1 = n_2 = 1$, $n_3 = n_4 = -1_{\circ}$

2.4.2 元素迁移位

2.4.2.1 丰位的变化

前几节我们讨论了丰位,丰位是化学位(μ)的度量尺度。我们用1表示丰位

$$l = \frac{\mu - \mu^{\circ}}{2.303RT}$$

$$\overline{\mu^{\circ}} = \mu^{\circ} + RT \ln M$$
(2.35)

式中: R 为气体常数; T 为绝对温度; M 为元素的原子量。

气体常数 R = 8. 3166 × 10⁷ 尔格/(度・摩尔)

1 尔格 =1 ×10⁻⁷ 焦耳 =2.3901 ×10⁻³ 卡。

在质量传递时,即元素富集和亏损时,丰位的大小度量了体系中某一种物质的质量传 递(元素富集和亏损)的能力和质量传递方向的潜力。数值上等于该体系形成的物质中元 素含量(*C*)的对数

(2.36)

丰位是具稀溶液性质的天然体系中某一种物质的元素质量的传递的潜力,研究的是体 系中的个体,即体系中一种状态,一个相的元素质量的传递的潜力。

体系中一种状态的丰位和体系的另一状态的丰位有关。例如,同一天然体系中,某一 元素在某一种状态下的元素丰位等于 1000 mf,那是对丰位的零刻度而言;但是对于该元 素在丰位为 600 mf 的另一种状态而言,它的丰位的差值就应该是 400 mf。又如以该元素在 丰位为 2000 mf 的状态为标准,则它的丰位的差值是 – 1000 mf,因为该状态下该元素的丰 位比标准状态还低。由此看来,元素丰位到底是多少并不是唯一重要的问题,更重要的是 元素丰位的改变。

2.4.2.2 元素迁移位的定义

在具稀溶液性质的天然体系中,在两种状态下,某一种元素质量的传递能力,叫做该 元素的迁移位,简称迁移位,用符号 L 表示。迁移位是在两种状态下元素质量的传递能 力,即元素迁移(富集和亏损)能力。

元素迁移位总是与元素丰位的变化相联系的。元素迁移位等于在具稀溶液性质的天然 体系中,从一种状态(1)变化到另一种状态(2)时,元素丰位(*l*₁,*l*₂)之差

$$L = l_2 - l_1 \tag{2.37}$$

由上式及式 (2.35)

$$L = \frac{\mu_2 - \mu_1}{2.303RT} \tag{2.38}$$

在具稀溶液性质的天然体系中,从一个状态(1)变化到另一种状态(2)时,元素迁移 位与化学位(μ_1 , μ_2)之差呈正比,比例常数为1/(2.303*RT*)。元素迁移位在数值上等 于元素迁移度的对数

$$L = \log q \tag{2.39}$$

因此,元素迁移位是具稀溶液性质的天然体系可实测的体系物理量,是微量元素地球化学研究的重要数据基础之一。单位为毫丰(mf)、丰(f),1f=1000 mf。

2.4.2.3 元素迁移位的计算方法

元素迁移位的计算方法有两种:

1) 先计算迁移度 q, 然后由式 (2.39) 计算迁移位;

2) 先分别计算体系中两种状态下的丰位, 然后由式 (2.37) 计算迁移位。

例如,在四川冕宁牦牛坪稀土矿床中,萤石从状态1变化到状态2,萤石中镧(La) 含量 $C_1 = 66.07 \times 10^{-6}$, $C_2 = 11.727 \times 10^{-6}$,求镧的迁移位。

1) 由式 (2.23), 镧的迁移度为

$$q = C_2 / C_1 = 0.178$$

然后由式 (2.39) 得

$$L = \log q = -751 \,\mathrm{mf}$$

2) 由式

$$l = \log C$$

得两种状态下镧的丰位分别为 $l_1 = 1820$ mf, $l_2 = 1069$ mf。然后由式 (2.37) 得 $L = l_2 - l_1 = -751$ mf 氟碳铈矿(富含轻稀土的矿物)-霓辉石-萤石-重晶石矿脉是含 F⁻和 SO₄²⁻的热液体 系的产物,萤石是体系中主要代表物之一,氟是萤石和稀土元素矿物(如氟碳铈矿)的一 种主要成分。在稀土矿物结晶过程中,萤石中稀土元素含量的变化,是含氟热液体系中稀 土元素浓度变化的代表之一。

元素迁移位常用图解法求得。萤石从状态 1 变化到状态 2 (图 2.12 中 La 轴上空心 方块和空心圆点), 萤石中镧 (La) 含量 $C_1 = 66.07 \times 10^{-6}$, $C_2 = 11.727 \times 10^{-6}$; 镧的 迁移度 $q = C_2/C_1 = 0.178$ 。镧的丰位 $l_1 = 1820$ mf, $l_2 = 1069$ mf。镧的迁移位 L = -751 mf (图 2.12 右)。



图 2.12 两种状态下萤石中 La 的迁移位

2.4.2.4 迁移位的零刻度

将体系起始状态的丰位值定为迁移位的零刻度。对不同体系,起始状态的丰位值不同,迁移位的零刻度也不同。体系中的一个矿物相,如上例氟碳铈矿(富含轻稀土的矿物)-霓辉石-萤石-重晶石矿脉中的萤石,也可以看作一个小体系。代表体系起始状态的物质,相当于一种标准物质,它的元素丰位(*L*)刻度为零。如萤石状态1(图 2.12 右迁移位坐标0值)。

2.4.2.5 迁移位的大小和元素迁移的方向

迁移位的数值有正、负和零。从一个状态(1)变化到另一种状态(2),迁移位为正 值时,该元素迁移富集,叫做正迁移;迁移位为负值时元素亏损,叫做负迁移;迁移位为 零值时元素不活动,叫做无迁移。

上例中,从一个状态(1)变化到另一种状态(2),萤石中镧的迁移位为负值。这是 由于富含轻稀土的矿物(如氟碳铈矿)结晶,含氟热液体系中元素镧(La)亏损,含氟 热液体系中镧负迁移。

又如,从一个状态(1)变化到另一种状态(2), 萤石中镱(Yb)含量 C_1 = 4.083 ×

10⁻⁶, $C_2 = 6.772 \times 10^{-6}$; 镱的迁移度 $q = C_2/C_1 = 1.66$ 。镱的丰位 $l_1 = 611$ mf, $l_2 = 831$ mf; 镱的迁移位 L = 220 mf 。萤石中镱的迁移位 (L) 为正值。这是由于含氟热液体系中元素 镱迁移富集, 镱正迁移。

2.4.2.6 迁移位的物理意义

迁移位指同一种元素 (例如 La), 在同一地质体系两种状态 (状态1 和状态2) 中丰 位之差。它反映了某一地质过程同一地质体系中元素迁移的方向和强度。

如上例从一个状态(1)变化到另一种状态(2), 萤石中稀土元素的迁移方向和强度 见表 2.3。

			表之	2.3 两	种状态	变化中和	希土元素	迁移方	向和强	度		单位:mf		
La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Но	Er	Tm	Yb	Lu	
-751	- 383	- 182	- 106	38	128	183	198	202	231	258	225	220	228	

由表 2.3 看出,从一个状态 1 (图 2.13 中空心方块)变化到另一种状态 2 (图 2.13 中 空心圆点),由于富含轻稀土的矿物(如氟碳铈矿)结晶萤石中轻稀土元素 La, Ce, Pr, Nd 亏损,含氟热液体系中元素为负迁移,迁移强度逐渐减弱;从中稀土元素 Sm 到重稀土元 素 Lu,萤石中元素富集,含氟热液体系中元素为正迁移。中稀土元素迁移强度从 Sm 到 Dy



逐渐增强 ;重稀土元素(从 Ho 到 Lu)迁移强度最强,但元素迁移强度差别不大。

某一地质过程可以是一个地质体中一种地质作用,也可以是空间邻近的地质体中相同 或相近的地质作用。同一地质体系指地球化学性质相同或相近的体系或成因相关的岩石 系列。

例如,云南弥渡金宝山碳酸盐化橄榄岩钇(Y)含量(C_1)为2.95×10⁻⁶,纪丰位 (l_1)为470mf;碳酸盐化蛇纹岩Y含量(C_2)为5.81×10⁻⁶,丰位(l_2)为764mf。橄榄 岩蛇纹岩化后形成蛇纹岩,Y的迁移度 $q = C_2/C_1 = 1.968$,Y的迁移位 $L = l_2 - l_1 =$ 764-470=294mf。Y迁移位(L)的值说明,由碳酸盐化橄榄岩形成碳酸盐化蛇纹岩,在 蛇纹岩化过程中钇(Y)正迁移,迁移强度为249mf。

对于元素铈 (Ce),碳酸盐化橄榄岩 Ce 含量 (C_1) 为 16.0×10⁻⁶, Ce 丰位 (l_1) 为 204 mf;碳酸盐化蛇纹岩 Ce 含量 (C_2) 为 23.0×10⁻⁶,丰位 (l_2) 为 362 mf。橄榄岩蛇纹 岩化后形成蛇纹岩, Ce 的迁移度 $q = C_2/C_1 = 1.3421$ Ce 的迁移位 $L = l_2 - l_1 = 362 - 204 = 156$ mf。迁移位 (L) 的值说明,由碳酸盐化橄榄岩形成碳酸盐化蛇纹岩,在蛇纹岩化过 程中,铈 (Ce) 的迁移强度 (156 mf) 比钇 (Y) 的迁移强度 (249 mf) 小。

2.4.2.7 迁移位与体系外的标准的关系

迁移位与体系外的标准无关——迁移位的替换式:体系从状态1变化到状态2,某一个元素丰位 (l_1, l_2) 的差值等于该元素标准丰位 $(l_1^{\circ}, l_2^{\circ})$ 的差值

$$l_2^{\circ} - l_1^{\circ} = (l_2 - l_C) - (l_1 - l_C) = l_2 - l_1$$

所以迁移位(L)等于两种状态(状态1和状态2)中某一个元素丰位差,也等于该 元素标准丰位差



图 2.14 萤石中稀土元素的迁移位

因此,一个元素丰位差($l_2 - l_1$)可以和该元素标准丰位差($l_2 - l_1^\circ$)相互替换,方便 了在标准丰位图(图 2.13)上研究迁移位;另一方面,研究迁移位不一定要计算标准丰 位,即不一定参照体系外的标准物质,如 C_1 型球粒陨石等(图 2.14)。

2.5 迁移位的加和性——广义迁移位

2.5.1 广义元素迁移位

以上讨论的是天然体系中一种元素的迁移位。由迁移位定义

$$L = l_2 - l_1 \tag{2.40}$$

知元素迁移位等于在具稀溶液性质的天然体系中,从一个状态(1)变化到另一种状态 (2)时,元素丰位(l_1 , l_2)之差。迁移位等于元素迁移度的对数

$$Q = \prod_{i=1-m} q_i^{n_i}$$

式中: i 为元素的个数; n 为迁移度的幂。

2.5.1.1 广义元素迁移位定义

由元素迁移位定义, 广义元素迁移位为广义元素迁移度的对数值

$$L_{\rm G} = \log Q \qquad (2.41)$$

$$L_{\rm G} = \lim_{i=1-m} q_i^{n_i}$$

$$L_{\rm G} = \sum_{i=1-m} n_i L_i \qquad (2.42)$$

由上式看出,物质中不同元素的迁移位 $(L_1, L_2 \cdots L_m)$ 具有加和性。广义的元素迁移位 L_c ,为物质中不同元素的迁移位 $(L_1, L_2 \cdots L_m)$ 的加和值。

2.5.1.2 广义元素迁移位计算方法

求广义元素迁移位 L_c,即物质中不同元素迁移位的加和值的方法有两种:

1) 先求物质中元素广义元素迁移度值 Q, 然后由式(2.41) 求广义元素迁移位 L_c , 即物质中不同元素的迁移位(L_1 , L_2 … L_m)的加和值;

2) 由式 (2.37), 先求物质中不同元素的迁移位 $(L_1, L_2 \cdots L_m)$, 然后由式 (2.42) 求广义迁移位 L_c , 即物质中不同元素的迁移位 $(L_1, L_2 \cdots L_m)$ 的加和值。

我们对加和后的迁移位值,即不同的广义迁移位 L_c值,根据其地球化学含义,给予 不同名称。以下列举最常见的几种广义迁移位。

2.5.2 分离迁移位

2.5.2.1 分离迁移位

两种元素(a, b)迁移位之差叫做分离迁移位,用符号L_t表示。

$$L_{\rm f} = L_a - L_b \tag{2.43}$$

由式 (2.42) 得

$$L_{\rm G} = \sum_{i=1-m}^{i} n_i L_i$$

式中:i=2, $n_a=1$, $n_b=-1$ 时得式 (2.43)。元素 a 叫做分离元素, 元素 b 叫做参照元素; L_f 叫做 a 对 b 的分离迁移位, 或 a-b 分离迁移位, 或 a b 分离迁移位, 或元素分离迁移位, 简称分离迁移位。



图 2.15 重晶石--钡天青石系列中 Ce-Y 的分离迁移位

$$L_{\rm f} = L_{\rm Y} - L_{\rm Ce}$$

= -1498 - (-224)
= -1274 mf

反之, Ce 对 Y 的分离迁移位等于 Ce 和 Y 的迁移位(L_{Ce}, L_y)之差, 等于 1274 mf。 2.5.2.2 分离迁移位的数值范围

分离迁移位的值有正、负和零。为正值时,从状态1到状态2,分离元素对参照元素 分离富集;为负值时,分离元素对参照元素亏损;为零值时,分离元素相对于参照元素不 活动。

2.5.2.3 主动分离和被动分离

分离元素较为活动,参照元素较为稳定,分离元素迁移位绝对值大于参照元素迁移位 绝对值;此时,该分离元素为主动分离。如图 2.15,Y 较为活动,亏损率大;Ce 较为稳 定,亏损率小。当用 Y 为分离元素, Ce 为参照元素时,分离元素 Y 迁移位绝对值大于参 照元素 Ce 迁移位 (*L*_{ce}) 绝对值, Y 对 Ce 为主动分离。反之,分离元素较为稳定,参照 元素较为活动,分离元素迁移位绝对值小于参照元素迁移位绝对值;此时,该分离为被动 分离。如图 2.15, Ce 较为稳定,亏损率小;Y 较为活动,亏损率大。当用 Ce 为分离元 素,Y 为参照元素时,分离元素 Ce 迁移位 (*L*_{ce}) 绝对值小于参照元素 Y 迁移位绝对值, Ce 对 Y 为被动分离。

在同一体系,从状态1到状态2,分离迁移位(L_r)等于状态2元素的分离位(l_n) 与状态1元素的分离位(l_n)之差。

$$L_{\rm f} = l_{\rm f2} - l_{\rm f1}$$

上例中,状态1为重晶石,状态2为钡天青石;分离元素为Y,参照元素为Ce;重晶石中 Y-Ce分离位

 $l_{\rm fl} = l_{\rm Y1} - l_{\rm Cel} = 1.563 - 2.835 = -1.272 \,\rm f$

钡天青石中 Y-Ce 分离位

 $l_{\rm f2} = l_{\rm Y2} - l_{\rm Ce2} = 0.065 - 2.611 = -2.546f$

在重晶石 - 钡天青石系列矿物体系中,从状态1 到状态2, Y - Ce 分离迁移位

 $L_{\rm f} = l_{\rm f2} - l_{\rm f1} = -2.546 - (-1.272) = -1.274 {\rm f}$

2.5.2.4 分离迁移位互换式

状态1元素分离位对状态2的元素分离位之差,等于分离元素的迁移位(*L*_a)与参照 元素迁移位(*L*_b)之差。

由分离位定义,分离位等于两种元素(a和b)的丰位之差:

$$l_{f1} = l_{a1} - l_{b1} \qquad l_{f2} = l_{a2} - l_{b2}$$

所以分离迁移位(L_f)

$$L_{f} = (l_{a1} - l_{b1}) - (l_{a2} - l_{b2}) = (l_{a1} - l_{a2}) - (l_{b1} - l_{b2}) = L_{a} - L_{b}$$

这样从状态1到状态2,元素 a 对 b 分离位之差,等于元素 a 和 b 的迁移位之差。

上例中,从重晶石(状态1)到钡天青石(状态2),Y对Ce分离位(l_n , l_2)之差 为 – 1. 274f,Y和Ce的迁移位(L_y , L_{c_e})之差也为 – 1. 274f,两者相等。

2.5.3 偶合迁移位和平均迁移位

(1) 偶合迁移位

不同元素迁移位之和,叫做偶合迁移位,用符号 L。表示。

$$L_{e} = \sum_{i=2}^{m} L_{i}$$
 (2.44)

由式 (2.42) 得:

$$L_{\rm G} = \sum_{i=1-m} n_i L_i$$

当式中 i = 2 - m, n_i = 1 时, 得式 (2.44)。

偶合迁移位的平均值叫做平均迁移位,用符号 L。表示:

$$L_n = L_a/m$$

式中: m 为元素数。由式(2.42)

$$L_{\rm G} = \sum_{i=1-m} n_i L_i$$

当式中i = m (m > 2), $n_i = 1/m$ 时, 得式 (2.43)。

例如,从一个状态(1)变化到另一种状态(2),萤石中稀土元素的迁移位见表 2.4。

REE	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Ēr	Tm	Yb	Lu
丰位 (l ₁) /mf	1820	2060	1191	1901	1321	765	1331	448	1161	418	802	- 76	61	328
丰位(l ₂)/mf	1069	1677	1009	1795	1359	893	1514	646	1363	649	1060	149	831	100
迁移位 (L) /mf	-751	- 383	- 182	- 106	38	128	183	198	202	231	258	225	220	228

表 2.4 萤石中稀土元素的迁移位

REE 偶合迁移位

$$L_{\rm e} = L_{\rm La} + L_{\rm Ce} + \dots + L_{\rm Lu}$$
$$= 489 \text{ mf}$$

REE 平均迁移位

 $L_{\rm p} = 489/14 = 35 \, {\rm mf}$

平均迁移位(L_p)反映了元素组的平均迁移能力。当某元素的迁移位 $L < L_p$ 时,元素 在元素组中相对亏损;当 $L = L_p$ 时,元素在元素组中相对不活动;当 $L > L_p$,元素在元素 组中相对富集。

例如, 萤石 (图 2.16b) 形成过程中, 从状态 1 到状态 2, REE 元素组轻度富集, REE 平均迁移位 L_p = 35 mf。在 REE 元素组中, 轻稀土元素 (La, Ce, Pu, Nd) 相对亏 损, $L < L_p$; 元素 Sm 相对不活动, $L \approx L_p$; 从中稀土元素到重稀土元素 (Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) 相对富集, $L > L_p$ 。方解石 (图 2.16a) 形成过程中, 从状态 1 到状态 2, REE 元素组亏损, REE 平均迁移位 $L_p = -485$ mf。在 REE 元素组中, 中稀土 元素 Eu, Gd, Tb 相对亏损, $L < L_p$; 元素 Dy 相对不活动, $L \approx L_p$; 轻稀土元素 La, Ce, Pu, Nd 到 Sm 和重稀土元素 Ho 到 Lu 相对富集, $L > L_p$ 。重晶石 (图 2.16c) 形成过程中, 从状态 1 到状态 2, REE 元素组亏损, REE 平均迁移位 $L_p = -699$ mf。在 REE 元素组中, 重稀土元素 (Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) 相对亏损, $L < L_p$; 元素 Nd 相对不活动, $L \approx$ L_p ; 从轻稀土元素 (La, Ce, Pu) 到中稀土元素 Sm, Eu, Gd, Tb 相对富集, 其中 Eu 异 常富集, $L > L_p$ 。

(2) 偶合迁移位

在同一体系,从状态1到状态2,偶合迁移位(L_e)等于状态2元素的偶合位(l_{a2}) 与状态1元素的偶合位(l_{a1})之差。

$$L_{\rm e} = l_{\rm e2} - l_{\rm e1}$$

例如,状态(1)和状态(2)中,萤石中稀土元素的丰位见表 2.4 中第一、二栏,状态(1)和状态(2) 萤石中稀土元素的偶合位(*l*_{el}, *l*_{e2})分别为

$$l_{e1} = l_{La1} + l_{Ce1} + \dots + l_{La1}$$

= 13425 mf
$$l_{e2} = l_{La2} + l_{Ce2} + \dots + l_{La2}$$

= 13914 mf



图 2.16 方解石 (a)、萤石 (b) 和重晶石 (c) 中稀土元素的迁移位变化

从状态1到状态2, REE 偶合迁移位(L。)

 $L_{\rm e} = l_{\rm e2} - l_{\rm e1}$ $= 489 \,\mathrm{mf}$

(3) 偶合迁移位互换式

状态 2 的元素偶合位 (l_{el}) 和状态 1 元素偶合位 (l_{e2}) 之差等于元素迁移位 (L) 之和。

由偶合位 (l_e) 定义, 偶合位 (l_e) 等于两种或 n 种元素的丰位 $(l_a, l_b \cdots l_n)$ 之和, $l_{e1} = l_{a1} + l_{b1} + \cdots + l_{n1}$ $l_{e2} = l_{a2} + l_{b2} + \cdots + l_{n2}$

所以:

$$l_{e2} - l_{e1} = (l_{a2} + l_{b2} + \dots + l_{n2}) - (l_{a1} + l_{b1} + \dots + l_{n1})$$

= $(l_{a1} - l_{a2}) + (l_{b1} - l_{b2}) + \dots + (l_{n1} - l_{n2})$
= $L_a + L_b + \dots + L_n$

这样,从状态1到状态2,元素 $(a, b \cdots n)$ 偶合位 (l_{ei}, l_{e2}) 之差,等于元素 $(a, b \cdots n)$ 的迁移位 $(L_a, L_b \cdots L_n)$ 之和。

上例中, 从状态 1 到状态 2, REE 偶合位 (l_{el}, l_{e2}) 之差为 498 mf, REE 迁移位之和 也等于 498 mf, 两者相等。

2.5.4 异常迁移位

(1) 异常迁移位*

当式中i=3, $n_b=1$, $n_a=n_c=$

异常元素迁移位和背景元素平均迁移位之差,叫做异常迁移位,用符号 L_y 表示。 $L_y = L_b - 1/2(L_a + L_c)$ (2.45)

异常涉及3个和3个以上元素。由式(2.42)

$$L_{G} = \sum_{i=1-m} n_{i} L_{i}$$
-1/2 时, 得式 (2.45)。

例如, Eu 异常(Eu°)(图 2.17)涉及 3 个元素: a = Sm, b = Eu, c = Gd(其中元素
 b 为异常元素, a 和 c 为背景元素)

$$Eu^{\circ} = \frac{b}{\sqrt{a \cdot c}}$$

其异常迁移位为异常元素 Eu 的迁移位和背景元素 Sm 和 Gd 平均迁移位之差: $L_y(Eu^\circ) = L_b - 1/2(L_a + L_c)$

式中: L_v 为异常迁移元素 Eu 的迁移位; L_a 和 L_e 分别背景元素 Sm 和 Gd 的迁移位。



图 2.17 Eu 的异常迁移位

其他有 Ce 异常迁移位 L_y (Ce), U 异常迁移位 L_y (U), 中稀土异常迁移位 L_y (M) 等。 (2) 异常迁移位的数值范围和物理意义

异常迁移位的值有正、负和零。为正值时,从状态1到状态2,异常元素对背景元素 出现富集异常;为负值时,异常元素对背景元素出现亏损异常;为零值时,异常元素对背 景元素不活动。

(3) 主动异常和被动异常

异常元素较为活动,背景元素较为稳定,迁移位(L_{Eu})绝对值大于背景元素平均迁移位(($L_{Sm} + L_{Cd}$)/2)绝对值,此时,该异常为主动异常。如图 2.17 左,Eu 的亏损率大,Sm 和 Gd 的平均亏损率小,形成 Eu 的负异常;反之,当异常元素较为稳定,背景元素较为活动,异常元素迁移位(L_{Eu})绝对值小于背景元素平均迁移位(($L_{Sm} + L_{Gd}$)/2)绝对值,此时,该异常为被动异常。如图 2.17 右,Eu 的亏损率小,Sm 和 Gd 的平均亏损率大,形成 Eu 的正异常。

(4) 两种状态的异常迁移位

在同一体系,从状态1到状态2的异常迁移位等于状态2元素的异常位与状态1元素 的异常位之差。

$$L_{\rm y} = l_{\rm y2} - l_{\rm y1}$$

(5) 异常迁移位互换式

状态 2 元素的异常位与状态 1 元素的异常位之差,等于异常元素迁移位和背景元素平 均迁移位之差。

由异常位定义,异常位等于异常元素(b)的丰位(l_b)和背景元素(a, c)平均丰位(($l_a + l_c$)/2)之差。这样,状态1和状态2的异常位分别为

$$l_{y_1} = l_{b_1} - (l_{a_1} + l_{c_1})/2, \qquad l_{y_2} = l_{b_2} - (l_{a_2} + l_{c_2})/2$$

$$l_{y_2} - l_{y_1} = (l_{b_2} - l_{b_1}) - [(l_{a_2} + l_{c_2})/2 + (l_{a_1} + l_{c_1})/2] \qquad (2.46)$$

异常元素迁移位:

$$L_b = l_{b2} - l_{b1}$$

背景元素平均迁移位:

$$(L_a + L_c)/2 = [(l_{a2} - l_{a1}) + (l_{c2} - l_{c1})]/2$$
$$= (l_{a2} + l_{c2})/2 - (l_{a1} + l_{c1})/2$$

所以, $L_b - (L_a + L_c)/2 = (l_{b2} - l_{b1}) - [(l_{a2} + l_{a2})/2 - (l_{a1} + l_{c1})/2]$ (2.47) 由上式和式 (2.46) 知, 状态 2 元素的异常位与状态 1 元素的异常位之差 $l_{y2} - l_{y1}$ 等于异常 元素迁移位 (L_b) 和背景元素平均迁移位 (($L_a + L_c$)/2) 之差。

第3章 晶体化学原理

元素之间的结合方式取决于原子之间的作用力及其性质,即化学键。元素以何种化学 键相结合,结合之后的化学键的性质特征,都是由元素原子的性质及外部条件所决定的。

在地球化学发展的早期阶段,以戈尔德施密特为代表的地球化学家基于晶体的"离子 模型",认为矿物晶体均是由具有一定半径的带电荷的球体紧密堆积而成的,将离子电位 和离子半径作为衡量元素地球化学行为的基本参数。1937 年戈尔德施密特以阳离子的大小 (半径)和电荷为基础提出了支配微量元素分布的3条规则(著名的戈尔德施密特规则)。 这是一种以离子键模型为依据的经验规则。以后许多学者如 Ringwood 与 Ramberg 和 Ahrens 增加了电负性、电子亲和力等元素的地球化学参数作为对离子模型偏离的修正 (A. E. Ringwood, 1955; H. Ramberg, 1952; C. H. Ahrens, 1952, 1953; J. A. Tossell and D. J. Vaughan, 1992)。

过渡元素,特别是第一过渡元素的地球化学行为的解释是戈尔德施密特规则及其修正规则遇到的第一个最大的质疑。过渡金属元素的地球化学行为除了与原子的离子电位、电负性、电子亲和力、离子半径相关外,还与这些过渡元素的价轨道(d轨道)部分充填、引起 d轨道在晶体场中的分裂、产生晶体场稳定能(CFSE)有关。20世纪50年代发展起来的晶体场理论(J.A. Jossell and D.J. Vanghan, 1992; L. E. Orgel, 1966; R. G. Buns, 1993)应用于过渡金属元素地球化研究获得了巨大的成功,使地球化学从早期的资料积累和描述发展到中期的定性解释。

将量子力学理论应用于地球化学系统中,就不再需要用像电子亲和力等这样一些参数 简单地对物质的化学键类型进行机械地估计,而是能精确地计算物质的电子结构、化学键 的能量、键长、键角等,从而重新评价已有的元素地球化学行为、分布、分配规律,建立 起新的元素地球化学行为及元素分布分配的地球化学理论。

3.1 元素原子的性质与化学键类型

3.1.1 元素原子的性质

决定元素之间相互结合的最主要的原子性质包括原子外电层的构型、原子的电离势及 电负性、离子半径。

(1) 原子外电层的构型

原于由原子核及核外电子两部分组成。原子核包括不带电荷的中子和带正电荷的质子,核外电子呈云雾状的"电子云"弥漫于原子核周围的空间。核外电子排列或"电子云"的结构是由 n, l, m, m_s四个量子数来确定的(White, 2005)。主量子数 n 取值为 1,

2, 3……相应的"壳层"名称为 K 壳层, I 壳层, M 壳层, N 壳层, O 壳层, P 壳层…… 主量子数的取值越高,电子所处的轨道能级越高,电子的能量越高,距离原子核的距离越远。角量子数 l 的能量与电子在轨道中旋转的总角动量和轨道形状相关,取值 0, 1, 2, 3, 5…n-1,其相关的符号为 s, p, d, f, g……磁量子数 m 指示出轨道角动量是如何相 对某些固定方向取向的,它粗略地表征空间中电子云的最大伸展方向,它可以取 + l 到 -l间的全部整数值,共有 (2n+1)个值 (廖立兵,2000)。自旋量子数 m_s 取值为 -1/2 或 +1/2,取决于电子的自旋方向。对于量子数 n, l, m 的每一个空间轨道,一般都可以容 纳两个自旋方向相反的电子 (廖立兵,2000)。原子中核外电子运动(或"排列")必须 遵守 4 个量子数条件和两个基本原理:泡利不相容原理和最低能量原理(廖立兵,2000; White,2005)。在上述条件和原理的基础上,图 3.1 示为元素周期表与元素原子核外最外 层电子"层"的构型 (White,2005)。

H 1 <i>s</i> ¹																	He 1s ²
Li 2 <i>s</i> 1	Be 2s ²											B 4s²3p¹	C 4s ² 3p ²	$N \\ 4s^2 3p^3$	0 4s ² 3p ⁴	F 2 <i>s</i> ² 2 <i>p</i> ⁵	Ne 2s ² 2p ⁶
Na 3s ¹	Mg 3s ²											Al 3s ² 3p ³	Si 3 <i>s</i> ²3 <i>p</i> ²	P $3s^23p^3$	S 3s ² 3p ⁴	Cl 3s ² 3p ⁵	Ar 3 <i>s</i> ² 3 <i>p</i> ⁶
K 4s1	Ca 4s ²	$\frac{Sc}{4s^23d^1}$	Ti 4 <i>s</i> ²3 <i>d</i> ²	$\frac{V}{4s^23d^3}$	Cr 4s²3d⁴	Mn 4s ² 3d ⁵	Fe 4s ² 3d ⁶	$\begin{array}{c} \text{Co} \\ 4s^23d^2 \end{array}$	Ni $4s^23d^8$	Cu 4s ² 3d ⁹	Zn 4 <i>s</i> ² 3 <i>d</i> ¹⁰	Ga 4 <i>s</i> ² 4 <i>d</i> ¹	Ge 4s ² 4d ²	As 4 <i>s</i> ² 4 <i>d</i> ³	Se 4s ² 4d ⁴	Br 4 <i>s</i> ² 4 <i>d</i> ⁵	Kr 4s ² 4d ⁶
Rb 5 <i>s</i> ¹	Sr 5 <i>s</i> ²	Y 5 <i>s</i> ²4 <i>d</i> ¹	Zr 5s²4d²	Nb $5s^24d^3$	Mo 4 <i>s</i> ²4 <i>d</i> ⁴	Tc 5s ² 4d ⁵	Ru 5s²4d ⁶	Rh 5s ² 4d	$\frac{\text{Pd}}{5s^24d^8}$	Ag 5s²4d°	$\frac{\mathrm{Cd}}{5s^24d^{10}}$	In 5 <i>s</i> ² 5 <i>p</i> ¹	Sn 5 <i>s</i> ²5 <i>p</i> ²	Sb 5 <i>s</i> ² 5 <i>p</i> ³	Te 5 <i>s</i> ² 5 <i>p</i> ⁴	I 5s ² 5p ⁵	Xe 5s²5p6
Cs 6 <i>s</i> 1	Pa 6s ²	La 6s ² 5d ¹	Hf $6s^25d^2$	Ta 6 <i>s</i> ² 5 <i>d</i> ³	W 6s ² 5d ⁴	Re 6s ² 5d ⁵	Os 6 <i>s</i> ² 5 <i>d</i> ⁶	$ Ir 6s^2 5d^3 $	Pt 6s ² 5d ⁸	Au 6s ² 5d	Hg 6s ² 5d ¹⁰	Tl 5 <i>s</i> ²5 <i>p</i> ¹¹	Pb 5 <i>s</i> ² 5 <i>p</i> ⁶	Bi 5 <i>s</i> ² 5 <i>p</i> ¹³	Po 5 <i>s</i> ²5 <i>p</i> 14	At 5 <i>s</i> ² 6 <i>p</i> ¹⁵	Rn 5s ² 6d ¹⁶
Fr	Ra	Ac	Ň	•					<u> </u>		. <u></u>		·	L	1	-	1

1	La 6s ¹ 5d ¹	Ce 58554f1	Pr 6s²4f ³	Nd 6s²4f⁴	Pm 6s²4f ⁵	Sm 6s²4f°	Eu 6s²4f ⁷	Gd $5s^25d^1f^7$	Tb 6s²4f°	Dy 6s²4f ¹⁰	Ho 6s²4f ¹¹	Er 6s ² 4f ¹²	Er 6s²4f ¹³	Yb 6s²4f ¹⁴	Lu 58 ⁻ 5 <i>d</i> ¹ 49 ⁻¹⁴
ì	Ac 7s ² 6d ¹	$\frac{\text{Th}}{7s^26d^2}$	Pa 7s6d ¹ 5f2	U 7s²6d ¹ 5f ³	Np 73°6d ¹ 5f ⁴	Pu 7s*6d ¹ 5f*									

图 3.1 元素周期表与元素原子核外最外层电子"层"的构型

(引自 White, 2005)

(2) 离子电位、电子亲和能与电负性

由于原子核对最外层的电子束缚力弱,能量较高,当其相互作用时,有可能参与成键 作用。一般用离子电位、电子亲和力、电负性来表征元素原子在成键作用中的性质。其中 离子电位是用于表征元素原子失去最外层电子的势位,如:

$$Na \rightarrow Na^{+} + e^{-}$$
(3.1)

图 3.2 所示为元素的第一离子电位 (White, 2005)。

离子电位越小,越容易失去电子。元素的金属性愈强,离子电位愈低,愈容易失去电 子而成为阳离子。

电子亲和能用于表征元素原子获得电子的能力:

$$\mathbf{F} + \mathbf{e}^{-} \rightarrow \mathbf{F}^{-} \tag{3.2}$$

元素的电子亲和能愈大,非金属性愈强,愈易获得电子而成为阴离子(图3.3)。

7*s*1



(引自 De Leon N., 2008)

电负性用于表征在成键过程中元素对共用电子的吸引能力(图3.4)。

(3) 离子半径

传统晶体化学认为,晶体是由大量微观物质(原子、离子、分子等)按一定规则排列 成有序结构的物质,认为原子或离子是某种刚性球体。图 3.5 是 White (2005)给出的离 子半径相对大小示意图。多年来离子具有一定的大小及其加和性的观念已渗入到地球化学 的各个方面。在以离子状态为主的元素和以离子键为主的体系(离子晶体、熔体、水溶 液)中,比较成功地说明了离子的行为和组构现象,如晶体中原子的最紧密堆积原理、配 位多面体结构、离子间类质同象现象以及胶体对离子的吸附规律等。

Н 2.1		_															Не
Li 1.0	Be 1.5											В 2.0	C 2.5	N 3.0	0 3.5	F 4.0	Ne
Na 0.9	Mg 1.2											Al 1.5	Si 1.8	Р 2.1	S 2.5	C1 3.0	Ar
К 0.8	Ca 1.0	Sc 1.3	Ti 1.5	V 1.6	Cr 1.6	Mn 1.5	Fe 1.8	Co 1.9	Ni 1.9	Cu 1.9	Zn 1.6	Ga 1.6	Ge 1.8	As 2.0	Se 2.5	Br 2.8	Kr
Rb 0.8	Sr 1.0	Y 1.2	Zr 1.4	Nb 1.6	Mo 1.8	Tc 1.9	Ru 2.2	Rh 2.2	Pd 2.2	Ag 1.9	Cd 1.7	In 1.7	Sn 1.8	Sb 1.9	Te 2.1	I 2.5	Xe
Cs 0.7	Ba 0.9	La 1.0	`Hf `l.3	Ta 1.5	W 1.7	Re 1.9	Os 2.2	Ir 2.2	Pt 2.2	Au 2.4	Hg 1.9	T1 1.8	РЬ 1.9	Bi 1.9	Po 2.2	At 2.2	Rn
Fr 0.7	Ra 0.9	Ac 1.1	, , ,	```												-	
		```	La 1.0	Ce 1.0	Pr 1.0	Nd 1.0	Pm 1.0	Sm 1.0	Eu 1.1	Gd 1.1	Тb 1.1	Dy 1.1	Ho 1.1	Er 1.1	Tm 1.2	Yb 1.2	Lu 1.2
		`,	Ac 1.1	Th 1.3	Pa 1.4	U 1.4	Np 1.4	Pu 1.4									

图 3.4 元素的电负性

(引自 White, 2005)



图 3.5 元素离子半径 (引自 White, 2005)

# 3.1.2 化学键类型

(1) 离子键

离子键是正、负离子之间的静电相互作用力,键力中等至强,主要取决于离子的电价 和半径。由于离子的静电场为球形对称,所以离子键没有方向性,也没有饱和性。

元素周期表中碱金属与碱土金属元素离子电位低,易于形成正离子,非金属元素电负 性大,易于形成负离子,这些元素相互结合形成典型的离子键。以离子键结合起来形成的 晶体称为离子晶体。离子晶体中离子被当作球体,力求作最紧密堆积,形成对称性高的 晶体。

(2) 共价键

同种原子或电负性相差很小的原子结合成分子或晶体时,原子间的键合不能用离子键的静电作用力来解释,而是形成了另一种键,即共价键。共价键的形成是由于原子在相互 52 靠近时,原子轨道相互重置,形成分子轨道,原子核之间的电子云密度增加,电子云同时 受到两核的吸引,因而使体系的能量降低。由两个以上原子共用若干个电子构成的共价键称 为多原子共价键。共价键具有饱和性和方向性,键力中等至强,主要取决于原子价、原子间 距和极化强度。原子晶体不作最紧密堆积,配位数较低,决定于键的饱和性和方向性。

(3) 金属键

金属晶体中的金属原子最外层电子的电离势较低,易于脱离原子核的束缚,在整个晶体空间内运动,形成自由电子。它们和晶体中"正离子"构成的体系能有效地降低体系的能量,因而,金属晶体被描写为浸泡在自由电子气中的正离子集合,而金属正离子和"自由电子"之间的静电相互作用力被看作是金属键。金属键无饱和性和方向性,键力一般不强,主要取决于原子间的距离与自由电子的多少。由此可见金属键一方面和共价键类似, 靠共用自由电子产生原子间的凝聚力,另一方面又和离子键类似,是正负电荷之间的静电作用力。要从本质上深刻地揭示晶体周期势场中金属的本质,必须了解晶体的能带理论(廖立兵,2000)。金属晶体通常成最紧密堆积,具有最高的配位数。

(4) 分子键

分子键是一种比离子键、共价键和金属键弱得多的化学键,键能比上述3种键能小 1~2个数量级(约几个千卡/摩尔),它不会引起分子晶体内任一原子的电子运动状态出现 实质性的改变,是由分子的偶极之间引力相互作用形成,无饱和性和方向性。分子晶体为 非球形分子作紧密堆积。

# 3.2 晶体场理论与过渡金属元素

晶体场理论是化学键的一种模型,它把过渡元素与其周围的阴离子或偶极分子配位体 的作用视为静电力,把配位体当作负点电荷。

## 3.2.1 过渡元素的电子层结构及晶体场理论

过渡元素是指元素周期表中第四、五、六、七周期第三副族至第二副族之间的元素, 这些元素一般都具末充满的 d 电子层,例如,第四周期过渡元素 Sc, Tl, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni 和 Cu 的电子层结构为  $(1s^22s^22p^63s^23p^6) 3d^{1-10}4s^{2ig1}, d$  电子层共有 5 个轨道,  $d_{xy}, d_{xx}, d_{yx}, d_{x^2-y^2}, d_{z^2}, 其中 d_{x^2-y^2} 和 d_{z}$ 轨道沿坐标轴方向伸展,称 d, 或  $e_g$  和  $d_2$  轨道, 而  $d_{xy}, d_{xx}, d_{yx}$ 轨道则沿坐标轴对角线方向伸展,称为  $d_s$ 或  $t_{2g}$ 轨道。当一种过渡元素呈孤 立状态时,或当它处于球形对称势场中时,5 个 d 轨道是五重简并的,即它们都具有相同 的能量(图 3.6)。当过渡元素的离子处于晶体场中,其配位体形成非球形势场时,由于5 个 d轨道作用方向不同,使得 d 轨道的能级发生分裂,分裂的性质和程度取决于配位体的 类型及空间构型。

当一种过渡金属离子处于八面体配位体的中心位置时,6个配位体都位于3个主轴上。 此时,5个轨道的电子都受到配位体负电荷的排斥,而使轨道能级都有所提高,但电子云 密度沿坐标轴延伸的 $e_g$ 轨道 ( $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{z^2}$ )上的电子受到配位体负电荷的排斥力大,能级 提高得多,而 $t_{2g}$ 轨道 ( $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ )能级提高得少,这两组轨道的能级差 ( $\Delta_0 = 19D_q$ ), 称为八面体晶体场分裂能。如果以全部 d 轨道的平均能量为标准,则 3 个  $t_{2g}$ 轨道,每个都



图 3.6 原子轨道的边界曲面界面代表每个轨道中电子的角度分布概率,图中示出了每一个函数的符号 (引自李嘉林, 1988)



·/ 八面'种配'位中过 渡 金 属 离 于 a 轨 追 的 相 对 育 (引自 戚 长 谋, 1994)

降低了  $4D_q$ , 而两个  $e_g$  轨道每个都升高了  $6D_a$  (图 3.7)。

当过渡金属离子处于四面体配位或立方体配位中心时,则d轨道的能级分裂与八面体 配位中的情况相反, $t_{2g}$ 能量要高于e(图 3.8)。并且由于配位体负电荷数目(配位数)的 不同及空间构型差异,晶体场分裂能的大小也不相同。根据静电学计算,当阳离子、配位 体以及金属-配位体距离都相同时,四面体晶体场分裂能 $\Delta_i$ ,立方体晶体场分裂能 $\Delta_c$ 与八 面体晶体场分裂能 $\Delta_c$ 的关系为:

$$\Delta_{o}: \Delta_{c}: \Delta_{i} = 1: \frac{8}{9}: \frac{4}{9}$$
(3.3)

当配位体组成其他类型的多面体时, d轨道的能量分裂将更为复杂, 例如配位体为正 方形时,  $d_{x^2-y^2}$ 轨道电子受到了最大的斥力, 而  $d_{xy}$ 轨道电子所受斥力次之,  $d_{xx}$ 和  $d_{yx}$ 再次 之, 而  $d_{x^2}$ 轨道电子所受斥力最小, 因此, 5 个 d轨道在能量上就分异成为 4 个能级了。



图 3.8 在立方体、四面体和八面体配位中的过渡金属离子 d 轨道的相对能级 (引自戚长谋, 1994)

由于 d 轨道能级的分裂,晶体场中过渡金属元素离子的 d 电子排布将出现两种可能状态,当晶体场很弱时,洪特规则要求电子尽可能占据不同的轨道,趋向于电子自旋量子效 最大,呈高自旋状态;而当晶体场很强时,d 电子将首先占满低能量 8 轨道,而使电子呈低自旋状态。

由于 d轨道在晶体场作用下发生能级分异, d 电子首先占据低能量轨道, 这就使过渡 金属离子处于更稳定状态,由此获得的能量称为晶体场稳定能 (CFSE)。当所有 d 轨道都 充满或半充满时,晶体场稳定能为零,因为电子充填低能轨道所获得的能量和充填高能轨 道所消耗的能量相互抵消。在八面体晶体场中每一个低能轨道 ( $t_{2g}$ )上电子所获得的晶体 场稳定能为 2/5 $\Delta_{o}$ ,而每个高能  $e_{g}$  轨道上的电子更多消耗 3/5 $\Delta_{o}$ 的能量。因此,离子具有 以  $t_{2g}^{0}$  电子层结构时,整个离子的八面体晶体场稳定能  $\Delta U_{o}$  (CFSE)为:

$$\Delta U_{\circ} = \left(\frac{2}{5}p - \frac{3}{5}q\right)\Delta_{\circ}$$
(3.4)

而四面体晶体场稳定能  $\Delta U_t$ (CFSE) 为:

$$\Delta U_{t} = \left(\frac{3}{5}q - \frac{2}{5}p\right)\Delta_{t}$$
(3.5)

当晶体场的场强不同时, d 电子排布方式不同, 即 p, q 值不同, 当然晶体场稳定能也不同。

由于八面体晶体场分裂能( $\Delta U_{o}$ )一般远大于四面体晶体场分裂能( $\Delta U_{i}$ ),因此,每 一种离子的八面体晶体场稳定能一般也远大于四面体晶体场稳定能,这两者的差为八面体 择位能 (OSPE)。如: Fe²⁺的八面体择位能高于 Fe³⁺,所以在磁铁矿 Fe²⁺Fe³⁺O₄ 中占据 八面体位置,而形成反尖晶石结构。

## 3.2.2 晶体场理论在过渡元素结合中的应用

1) 磁铁矿的反尖晶石结构: 在尖晶石类矿物中,  $Fe^{2+} - Mg^{2+}$ ,  $Fe^{3+} - Cr^{3+}$ 的类质同象

即是一个很好的例子。 $MgAl_2O_4$ 及  $FeCr_2O_4$ 都形成正尖晶石结构,是由于  $Cr^{3+}$ 和  $Al^{3+}$ 电价高,同时  $Cr^{3+}$ 的八面体择位能远大于  $Fe^{2+}$ 的八面体择位能,这样  $Mg^{2+} - Fe^{2+}$ 都处于四面体配位位置。所以在尖晶石--铬铁矿系列中  $Mg^{2+} - Fe^{2+}$ 和  $Al^{3+} - Cr^{3+}$ 都能形成类质同象的连续系列。而在磁铁矿中,由于  $Fe^{3+}$ 的八面体择位能小于  $Fe^{2+}$ 的八面体择位能,磁铁矿构成反尖晶石结构, $Fe^{2+}$ 处于八面体配位位置中,这就使  $MgAl_2O_4 - FeFe_2O_4$ 间的类质同象受到很大的限制,磁铁矿中  $Fe^{3+}$ 只有 1/2 在八面体配位位置中,也使  $Cr^{3+} - Fe^{3+}$ 的类质同象成为不连续系列( 戚长谋, 1994)。

2) 黄铁矿 FeS₂ 的分子轨道与低自旋:图 3.9 所示为黄铁矿的分子轨道能级图。具有  $3s^23p^6$  外层电子构型的对硫基团形成 2×sp³ 共6 个杂化轨道。过渡金属离子有 5 个 3d, 1 个4s 和 3 个 3p 轨道,它们具有近似的能量。这些轨道中有 6 个,即  $d_{2^2}$ 和  $d_{x^2-y^2}$  ( $e_l$  组), s,  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$ 轨道,沿着直角坐标有其波函数的分量。当金属阳离子处于硫的八面体配位 中心时,它的 6 个在直角坐标轴方向上伸展的原子轨道与配位体 sp³ 杂化轨道重叠形成 6 个成键  $\sigma^b$ 和 6 个反键  $\sigma^b$ 分子轨道 (图 3.9)。对于 Fe²⁺的情况,只有 3 对电子占 5 个 3d 轨道,其中 4 个 d 轨道是半空的,因此 FeS₂中的  $\delta^b$  轨道主要由 S 配位体提供电子与 Fe²⁺的 3d 中的  $e_s$ 轨道重叠形成能量上更有利的分子轨道。而 3d 轨道上的  $t_{2s}$ 轨道被原有 的 6 个电子充满形成非键轨道,能量未有盈亏。如图 3.9 示,总共 18 个电子按洪特规则 充填轨道形成低自旋态的 FeS₂ 分子轨道组态(赵伦山, 1988)。



图 3.9 黄铁矿中 σ 分子轨道能级图 (引自赵伦山, 1988)

## 3.3 分子轨道理论与元素分布和结合规律

量子力学理论应用于地球化学系统中,可以精确地计算物质的电子结构、化学键的能量、键长、键角等,以研究元素地球化学行为、分布、分配规律,建立起新的元素地球化 学行为、元素分布分配的地球化学理论。对于应用分子轨道理论研究元素分布与结合规 律,属于理论地球化学的范畴,主要是应用量子力学原理和计算方法进行研究。

#### 3.3.1 Schrodinger 定态方程与量子力学原理

量子地球化学以理论研究为主。理论研究就是将量子力学理论应用于地球化学系统, 其核心则是进行量子力学计算,即所研究的地球化学物种对量子力学运动方程——Schrodinger 定态方程求(近似)解。

分子轨道中的电子运动规律遵循量子运动力学规律,可用 Schrodinger 方程来描述。 Schrodinger 定态方程的算符形式如下:

$$H\psi(x, y, z) = E\psi(x, y, z)$$
(3.6)

式中: [H] 是哈密顿算符:

$$\hat{H} = \hat{E} = \frac{1}{2m} (P_x)^2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2}$$
(3.7)

式中: E 为能量本征值;  $\psi$  为描写电子的运动状态的波函数。它反映电子运动的统计规 律。波函数的平方正比于电子在空间各点(用 x, y, z 标志)出现的几率。波的强度大的 地方电子出现的几率大, 波强度小的地方电子出现的几率小。电子在空间( $\gamma$ ,  $\theta$ ,  $\phi$ )处 出现几率密度为  $| \psi (\gamma, \theta, \phi) |^2$ 。

求解 Schrodinger 定态方程即是求解满足于式(3.6)的波函数 $\psi$ 。

对于每一种化学物质,原则上均可根据其分子特征,获得 Schrodinger 定态方程;通过 一定的计算方法求解 Schrodinger 定态方程,求得描述其电子运动状态的波函数 $\psi$ 。由波函 数 $\psi$ 即可获得分子的"电子结构",从而计算出键长、键角、键能等等,以进行有关的地 球化学研究。

## 3.3.2 模型和计算方法

由于物质分子通常包含有不止一个电子,所以求解分子的定态 Schrodinger 方程时,就 会遇到一个难解的多体(J. A. Tossell and D. J. Vaughan, 1992; 唐敖庆等, 1979; 江逢霖, 1987)问题。量子地球化学吸取了量子化学、理论固体物理学的新成果,使得求解复杂物 质的 Schrodinger 方程成为可能。从 1927 年 Heitler 和 London 首先近似解出氢分子的量子力 学方程,到 20 世纪 70 年代末,量子化学、理论固体物理学计算方法的研究工作基本完成, 80 年代计算软件陆续问世,但其计算方法仍是量子化学和理论固体物理学的主要研究领 域之一。有关详细的计算方法请参考相关学科的专门著作。在这里仅简要概述有关量子地 球化学研究中所涉及的主要计算方法的纲要。

求解 Schrodinger 定态方程,首先是选择物理模型和适合的计算方法。 物理模型可分为非局域(delocalized)和局域(localized)两大类:前者是将周期性结 构的固体作为整体处理,属于无限分子模型,并用离子晶格(点阵)理论和能带理论进行 模拟计算;后者则是将结晶固体视为由许多分子簇(molecular clusters)所组成,选择有 限的分子簇来代表所研究的矿物的性质,如选取 SiO4 代表石英模型,为有限分子簇模型。 非局域模型主要用于固体物理学的计算中。由于地球化学系统物质的复杂性,量子地球化 学主要以局域有限分子簇模型进行计算研究,以减少计算中所处理的电子的个数,简化 计算。

在局域有限分子模型下,用以描述电子系统的方法有三大类方法体系,一类为独立电 子近似法 (Independent Electron Approximation IEA),另一类为局部交换能量法 (Xα),第 三类为相关波函数法 (Correlated Wave Functions, CWF)。在量子地球化学的研究中,独立 电子近似法和交换势能法 (MS-Xα)应用较广,其精度一般可满足地球化学研究的需要。 但对于一些精度要求较高的量子地球化学研究则需采用相关波函数法进行较为精确的 计算。

(1) 独立电子近似法 (IEA)

独立电子近似法是应用鲍林不相容原理,以单个电子波函数的积来替代体系中的多电子波函数,以解决难解的多体问题。它假定每一个电子是在原子核和其他电子的平均电荷 密度所产生的势场中运动。在量子力学中,这种单电子的运动状态可由 Hartree-Fock 方程 来描述:

$$F\boldsymbol{\psi}_i = \boldsymbol{\varepsilon} \boldsymbol{\psi}_i \tag{3.8}$$

式中: F 为哈密顿算符;  $\varepsilon$  为单个电子的能量本征值;  $\psi_i$  为描写第 i 个电子运动状态的波函数。

这样就把一个 N 电子体系的多体电子问题,简化为若干个单电子 Hartree-Fock 方程问题。求解单电子 Hartree-Fock 方程比求解一个 N 电子的定态 Schrodinger 方程要容易得多。

在进行了 Hartree-Fock 近似之后,可根据研究精度的要求而选取求解 Schrodinger 方程的解的方法,主要有严格、精确的 Ab Inito Hartree-Fock 法(也称为从头计算法)和简化近似计算方法,如全略微分重叠法(CNDO)和间略微分重叠法(INDO)。

Ab Inito Hartree-Fock 计算严格、结果精确,但同时也难解、费时。Ab Inito Hartree-Fock 法是首先选取一组波函数作为基组(basis set)来表示这些原子轨道,然后用自治场 (SCF)的方法求解出 Schrodinger 方程的解,从而获得描述所研究的物质分子的电子结构 的波函数 ψ。由从头计算法得到的可直接与实验结果相比较的量,有轨道能量和体系总能 量,所以由从头计算法可以直接获得被研究对象的游离电势、分子的平均几何构型、化学 反应的势能面以及紫外与可见光谱的谱带位置等。虽然,从头计算法具有计算严格、结果 精确的特点,但是,由于从头计算法中有大量的中心积分计算,其计算量大得惊人,难解 耗时。因而,在量子地球化学研究中,在不失去基本准确性的情况下,亦谋求一些简化的 近似计算方法,如 CNDO 法和 INDO 法。

CNDO 法是在解方程中作零微分重叠,即只按最简单方式引进电子-电子排斥能,而 对两个具有平行或反平行自旋的电子间实际存在的相互作用未予以适当考虑。CNDO 法虽 然大大地简化了计算,但其所得的结果较为粗糙(J. A. Tossell and D. J. Vaughan, 1992)。 INDO 法是 CNDO 法的改进方法,其保留了单中心积分中的单原子微分重叠,而略去了其 他微分重叠。这样使得 INDO 法既提高了结果的可靠性而又不增加太多的计算工作量。 CNDO 法和 INDO 法对只包含轻原子的小分子和大分子计算结果均很成功,但对包含重原子(例如过渡元素、稀有元素)的分子或晶体的计算结果不佳。

(2) 局部交换能量法 (Xα)

局部交换能量法是定量、半定量地考虑电子的交换作用能的统计平均方法。其计算工作量低于 Ab Inito 法,高于 CNDO 方法,以 Muffin-Tin 平均分子(唐敖庆等,1979;江逢霖,1987)分别求解 Schrodinger 方程应用较广,也称为 MS-X $\alpha$  法。MS – X $\alpha$  主要应用于 对称性高的分子,计算结果十分令人满意,如 MnO₄⁻, CH₄ 等对称性高的分子。

(3) 波函数法 (CWF)

用相关波函数法求解定态 Schrodinger 方程,所得的结果在局域(localized)有限分子 簇模型计算方法中是精度最高的。主要有组态相互作用(CI)和多体微扰理论(MBPT)。 CI 是目前计算相关能的主要方法。CI 是把波函数按组态展开,而把组态函数按激发程度 分类,在具体计算时,由于无法展开到包含很高激发程度的组态函数,三重激发以上的组 态函数都被忽略(唐敖庆等,1979;江逢霖,1987)。

## 3.3.3 深部地球化学作用及其演化研究

量子力学的"计算实验"可以模拟高温高压条件下的矿物电子结构变化,从而开始了 应用量子地球化学对地幔乃至地核的物质、环境和地球化学作用及其化学演化的研究。尽 管对该方面的研究才刚刚起步,但其研究成果已引起地质学界极大的兴趣。以下仅举两例 (龚荣州、岑况,1997)。

(1) 地幔的温度压力与矿物结构

镁橄榄石 MgSiO₄ 和尖晶石被认为是地幔形成的矿物,势能模型模拟温度压力对 Si—O 键共价性的贡献得到的总体积模量及 SiO 和 MgO 的体积模量、弹性参数与实验结 果完全一致。

MgSiO₄ 的钙钛矿结构被认为是下层地幔和过渡区域的主要矿物结构,它的 Ab Initio LCAO SCF CO 计算研究表明,地幔过渡区域的压力为 70~109 GPa,从上层地幔经过过渡 区域到下层地幔存在 I1 = Pv, I1 = St + Pc, Pv = St + Pe 的反应(引自龚荣州、岑况, 1997);同时,MgO,CaO 的 LMTO 和 APW 计算研究表明,MgO,CaO 的 B₁→B₂ 的状态转 变过程的压力分别为 > 200GPa 和约 60GPa。

(2) 地核中心的物质及状态

地核中心的实验和理论研究更多的是推测的论点。其 α – Fe 的立方面心为地核中心状态是建立在低压力的实验结果对地核状态的推测基础上。对 α – Fe 的量子力学能带结构理论的计算表明,两倍至4倍压缩下的α-Fe 的电子结构是稳定的。

LMTO 计算 S 在高压下的电子结构,其结果支持(Fe,S)固溶体的存在; MS – X $\alpha$  对 Fe,S,K 及其化合物高压条件下的计算结果显示,其地核中心的 Fe 及(Fe,S)固溶 体的电子结构排斥 K 或 K⁺的进入,当然,量子力学在地核中心的模拟计算还是十分近似 的,有待于进一步发展。

#### 3.3.4 硅酸盐熔体、水溶液、矿物表面

硅酸盐熔体、水溶液、矿物表面的研究,由于实验条件和技术的限制而困难重重。由

于量子地球化学研究地球化学系统中微观质点之间可能的相互作用(离子之间电子云重叠的程度、角度、结合能量的大小等),原则上可应用量子地球化学"计算实验"来研究地球化学系统的物质的存在形式和状态、化学反应机制和过程,给这些研究领域的研究提供最有价值的理论指导(於崇文,1996; J. A. Tossell 1996; J. A. Tossell and D. J. Vaughan 1992; Y. Xiao and A. C. Lasaga, 1996, 1994a, 1994b)。

(1) 硅酸盐熔体的性质和晶体 - 熔体平衡

很多矿物和岩石由硅酸盐熔体结晶而成。因此硅酸盐熔体对于地球化学有极重要的意义,而对熔体结构的认识则是揭示岩浆及相关的液-固系统物理、化学和热学性质的前提。

1) 硅酸盐熔体有关的结构和化学键:通常人们将硅酸盐熔体中的金属阳离子划分为两种,一种是成网络阳离子,它们在构成熔体的聚合单位内出现在四次配位中;另一种是变网络阳离子,它们将上述单位连接在一起。近年来许多学者已经对铝、碱金属、碱土金属、过渡金属和挥发性物种在硅酸盐熔体中的作用进行过广泛的研究。

2) 晶体-熔体平衡:对于硅酸盐熔体中的结构和化学键的进一步了解将可深入揭示和 预测岩浆结晶作用的化学过程及熔体与晶体之间化学元素的分配,这方面已经积累了大量 的实验资料。较重要的理论研究主要集中在两个方面:化学键理论对于简单离子模型的应 用及晶体场理论对于过渡金属的应用。

(2) 水溶液

水溶液是地球表层中化学元素迁移和再分配、矿物和岩石形成的最重要的介质。

1) 水溶液的分子和电子结构:自由气相 H₂O 分子的基态、激发态和响应性质(如极化 性)是一个极精确的量子力学计算课题。对于水分子群及与少数水分子相互作用的简单阳离 子或阴离子也已获得精确的计算结果。对于阳离子  $M^{*+}$ ,曾进行过  $M^{*+}$  H₂O 距离 ( $M^{*+}$  - O 键长)、键能和  $M^{*+}$  水化能计算,这类研究原则上可以推广到阳离子  $M^{*+}$  和存在于成矿溶液 中的 Cl⁻, H₂S, HS⁻和 CO₃⁻⁻ 或硅酸盐熔体中的 SiO₄⁴⁻⁻ 等阴离子物种之间的相互作用。

2)溶液中配合物的形成及其稳定性:大多数金属矿床是在相对较高温度下从热水溶液中沉淀而成的,其中配位离子是多数热液中金属迁移的重要载体。因此研究水溶液中金属配合物在一定的温度和压力范围内的形成及其稳定性,对于热液中金属的迁移、反应和沉淀机理,即热液矿床的成因,具有关键性的意义。

热液矿床中比较重要的金属包括第一过渡系列元素,特别是 Mn, Fe, Cu, Zn 及其后的 过渡系列中的 Mo, Ag, Cd, Au, Hg,此外还有 Sn, Pb, As, Sb, Bi 等非过渡金属。配合 物中最重要的配合基有 Cl⁻, OH⁻和 HS⁻以及 H₂O,以及有机酸, NH₃, F⁻, S₂²⁻, S₂O₃²⁻和 HCO₃⁻。这些配位离子都是确定的分子实体,具有特定的几何构形和配位结构。利用光谱技 术和 MO 的量子力学计算即可将现代的电子结构理论应用于金属配合物的研究中。

(3) 矿物表面

最近几十年来,主要由于来自半导体物理、化学催化作用和金属腐蚀等不同领域的技术需求,固体表面的研究发展异常迅速。矿物(或其他结晶固体)的表面在晶体结构和电子结构方面均和整体物质有所不同。现在许多实验新技术,如多种光谱方法、电子衍射、扫描电子显微镜和扫描隧道显微镜等均已用于固体表面的研究。虽然目前对矿物表面进行的专门研究尚相对较少,但自然界中的许多反应现象都发生于矿物表面,因此矿物表面反应性的研究对于许多地球化学现象的发生具有重要意义,并且有广阔的发展前景。

# 第4章 地球化学作用的方向预测原理

地球化学热力学是应用经典热力学的原理来研究地球化学系统的演化。自 Van't Hoff 在 20 世纪初将热力学应用于地球化学研究开始,到六七十年代以来,通过 Helgeson 等人 卓越的工作,地球化学热力学迅速发展,使热力学理论和方法成为地球化学工作者研究地 球化学体系的主要工具之一。热力学特别是在阐明成岩、成矿作用的机理和物理化学条件 及其演化过程,从定性研究到定量、半定量计算研究等方面起着至关重要的作用。近十几 年来,在国外发展起来的地球化学系统化学反应演化过程数字模拟研究,成为地球化学热 力学发展的新起点。

4.1 地球化学热力学的研究方法

## 4.1.1 热力学与地球化学的特点

热力学以大量实验事实和生产经验中总结出的三大定律为基础,用演绎的方法,通过 严密的逻辑推理而得出相关的结论,具有高度的普适性和可靠性。热力学研究的对象是宏 观体系,而不考虑物质的微观结构;只考虑物质体系的始态和终态,而不涉及其变化的微 观机理和变化速率。

地球化学是研究地球和天体物质的化学组成、化学变化和化学演化历史的一门科学 (涂光炽等,1984),其研究对象具有空间上的巨大性,时间上的漫长性和演化过程的多阶 段多旋回性等特点。其成因和演化又往往具有不可直接观察性,甚至也难以在实验室里重 现。地球化学家只得采用反序的思维方法,即根据地质地球化学过程中产生的遗迹,反演 地球化学演化过程中发生过的各种地质地球化学作用的性质及其物理化学条件,甚至是化 学反应演化途径。

正是由于热力学的上述特点才使其成为研究地球化学有用的理论工具。

## 4.1.2 平衡态与可逆过程

自然界发生的地球化学过程一般都不是可逆过程,也没有达到平衡状态。一方面,正 是因为有亚稳态的存在,地质历史上的地球化学过程所形成的结果才得以保存到现在;另 一方面,与地质作用的时间相比,许多地球化学过程从动力学角度是可以认为达到或接近 平衡的。自然界大多数均相反应在瞬间到一小时,气相反应与石英沉淀需一天到几十年, 硫化物的沉淀和溶解为几秒钟到上百年,硫化物和硫酸盐的平衡及与 Na; K 和 Ca 的反应 为几天到几千年,氧化物、固相反应和难熔硫化物的反应从几天到几万年(B.J. 伍德, D.C. 弗雷泽, 1978)。虽然,几千年到几万年这样的时间尺度在实验室条件下是不可能实 现的,但与地质作用的时间尺度(以百万年计)相比,也可以说是瞬时作用。因此,在很 多情况下,地球化学过程是可以用可逆过程和平衡态的结果近似模拟的,同时可逆过程和 平衡态的研究结果也是不可逆过程和非平衡态热力学研究的基础和参照系。

体系的热力学平衡包含四种平衡,即热平衡、力学平衡、相平衡、化学平衡。就天然 地球化学体系的状态而言,从整体来看,常常是非平衡状态,例如热液体系和岩浆体系, 在宏观上它们是在不断运动演化着的,或是通过结晶作用,或是通过交代作用,或者通过 同化混染作用等,而使体系最终达到与环境平衡而完成其作用演化过程。自然条件是不断 变化的,为适应变化了的自然条件,刚建立的平衡状态又要向新的平衡状态过渡。特别是 当体系中的地球化学过程进行得十分缓慢时,某一时刻体系的状态就可近似地认为处于平 衡状态。

一个地球化学体系,总是经一种状态到另一种状态而发展演化,这种发展变化即可称为地球化学过程。地球化学过程是不可逆的自然过程,也就是说,在自然体系中不存 在某过程反向进行而外界条件不发生任何变化的情况。例如,要使结晶岩石再变成岩 浆,不改变环境条件是不可能的。但是,一个过程的进行总是以最接近始态的方式渐渐 达到终态,因而,虽然从整体看,一个地球化学过程是不可逆的,但在过程进行的极短 瞬间内,可看作是可逆的,这就意味着一个不可逆过程可以看作是无限多个可逆过程 之和。

因此,在地球化学研究中,是通过合理地把所研究的地球化学体系的演化状态近似作 为平衡态,把其演化过程近似为可逆过程,进而用平衡态热力学的原理进行分析研究的。

## 4.2 平衡态热力学的基本原理

## 4.2.1 热力学三个基本定律

(1) 热力学第一定律和内能

能量守恒定律是自然界的基本规律之一。该定律指出:自然界的一切物质都具有能量,能量表现为各种不同形式,他们能够从一种形式转化为另一种形式,在转化过程中能量的总量不变。第一定律引入了内能(U)状态变量,确定了内能与热(Q)和功(W)之间的能量守恒关系。体系中内能变化与体系和环境之间以功和热形式的能量变换具有定量关系,用数学公式表示如下:

$$\mathrm{d}U = \mathrm{d}Q + \mathrm{d}W \tag{4.1}$$

其中,若体系对环境做功和输出热量,使体系的内能降低,则Q和W为正值;反之 环境对体系做功和输入热量,使体系内能增加,则Q和W为负值。

(2) 热力学第二定律和熵

自然界的自发过程常常具有一定的方向性。例如热量只能从高温物体传递到低温物体; 溶解的盐类总是从高浓度溶液向低浓度溶液扩散; 水流总是从高压向低压流动等等。 热力学第二定律引入了熵(S)状态变量,提出了自发过程发生方向的判据。其定量表述为:

$$(dS)_{U.V} = 0$$
 (4.2)

由此可获得定量描述热力学平衡的熵判据:孤立体系自发演化的方向为(dS)_{uv}>0; 当孤立体系抵达平衡时,(dS)_{uv}=0。(4.2)式也称为平衡态热力学的一般演化判据。 它表明处于近平衡态的热力学体系,不管体系的动力学机制如何,发展过程总是单向地趋 于平衡态(李如生,1986)。

(3) 热力学第三定律和绝对熵

热力学状态函数中,熵函数可以有绝对值,这意味着在确定体系熵值时,存在零熵参 考态。零熵参考态的存在是热力学第三定律的内容。第三定律表明,每一种完全有序的纯 结晶物质在绝对零度时都有相同的熵,即熵值为零。以零熵参考态为标准,计算所得物质 在其他温度时的熵值,称为第三定律熵,又称规定熵或绝对熵。

体系熵值的实际意义可以理解为体系的有序度。体系的熵值增大表示体系的无序程度 增加,或称混乱度增加。在孤立或封闭体系中自发过程通常是倾向于形成更加无序(或更 加混乱)的结构。但对于一个开放的与外界环境有物质能量持续交换的体系,则自发过程 可以是有序之源。

## 4.2.2 状态函数

热力学体系的性质是随体系状态的变化而变化的,体系的这些性质又称为状态函数。 用以描述地球化学体系的状态函数主要有自由能(G)、功函(F)、内能(U)、焓(H)、 熵(S)、温度(T)、压力(P)、体积(V)、化学位(μ)。

由式 (4.1), 对于封闭体系, 第一、第二定律的结合式可表述为:

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - P\mathrm{d}V \tag{4.3}$$

式(4.3)称为第一和第二定律的联合形式,它适用于封闭体系的可逆过程。此式中包括了描述体系热力学性质的所有主要变量 *P*,*V*,*T*,*U*,*S*。其他热力学变量,如焓(*H*)、功函(*F*)和自由能(*G*)都可以由它们推演而得,它们的表达式的微分形式分别为:

$$(H): dH = TdS - VdP$$
(4.4)

功函(
$$F$$
): d $F$  = - Sd $T$  - Pd $V$  (4.5)

自由能(G): dG = 
$$-SdT + VdP$$
 (4.6)

对于多相多组分体系,上述表达式中还应加入化学位的贡献:

$$dU = TdS - PdV + \sum \mu_i dn_i$$
(4.7)

$$dH = TdS + VdP + \sum_{i} \mu_{i} dn_{i}$$
(4.8)

$$dF = -SdT - PdV + \sum_{i} \mu_{i} dn_{i}$$
(4.9)

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i} \mu_{i} dn_{i} \qquad (4.10)$$

不同类型变量表征的特征函数用于处理不同条件下的热力学问题。地球化学研究中主要涉及 T 和 P 及与化学位有关的组分活度 a_i 为变量的热力学问题,因而自由能 G 在地球 化学热力学中具有重要地位。

## 4.2.3 自由能及其他平衡态热力学判据函数

由于熵判据只能适用于孤立体系,难以在地球化学热力学中应用。在地球化学热力学

的研究中,多采用自由能(G)作为在一定温度和压力下体系平衡状态和演化方向的判据。由热力学第二定律和(4.6)式,可推得在一定温度和压力下平衡态热力学的自由能 判据:

$$(\mathrm{d}G)_{T,P,n_i} \leq 0 \tag{4.11}$$

式中:  $(dG)_{T,P,n_i} = 0$  表示体系呈平衡态或为可逆可程;  $(dG)_{T,P,n_i} < 0$ , 为自发过程,即在 一定的温度和压力下,体系将自发地向着自由能减少的方向演化,最终达到  $(dG)_{T,P,n_i} = 0$ ,而呈平衡状态,体系的性质不再随着时间的变化而变化,达到一个确定的量值。

类似于自由能判据,适用于其他条件的热力学判据函数还有:

$$\left\{ \begin{array}{l} (dF)_{T,V,n_{i}} \leq 0 \\ (dU)_{s,V,n_{i}} \leq 0 \\ (dH)_{s,P,n_{i}} \leq 0 \end{array} \right\}$$

$$(4.12)$$

但是,它们所要求的条件,如下标所示,在处理自然界的问题中很少遇到,所以在地 球化学热力学研究中通常不使用它们。因而自由能判据就成为地球化学过程最重要的热力 学判据函数。

## 4.2.4 地球化学热力学分析基础

由平衡热力学的基本原理可知,在平衡或近平衡的条件下,体系的发展过程总是自发 地向平衡态演化。一旦体系最终达到平衡,体系的性质就不再随着时间的变化而变化,而 具有确定的值。这正是地球化学热力学分析的基础之所在。在地球化学研究中,是以假设 所研究的体系处于平衡或近平衡为前提条件,分析体系呈平衡时的热力学性质,即可以获 得所研究的地球化学系统的成岩成矿的物理化学条件。或者,把所研究的系统的化学作用 过程合理地假设为可逆过程,即可用平衡态热力学的原理模拟其地球化学演化过程。

## 4.3 质量作用定律与平衡常数

质量作用定律的含义是:当一反应达到平衡时,各物种的活度积是一个常数,称为平衡常数 (K),表达式如下:

$$\ln K = \sum_{i} \ln(a_i^{v_i}) \tag{4.13}$$

式中: *a*_i 为第 *i* 组分的活度(可以是 *i* 组分在某固溶体相中、溶液中的活度或在气相中的 逸度), *v*_i 为其反应计量系数, 规定产物为正,反应物为负。

平衡常数 (K) 与自由能 (G) 的关系为:

$$RT\ln K(T, P) = -\Delta G^{\circ}(T, P) \qquad (4.14)$$

其中, $\Delta G^{\circ}$ 为系统在温度 T和压力 P条件下的标准反应自由能的增量。由此获得了:

$$\Delta G^{\circ} = f(T, P, a_i)$$

的确切关系式。因此,可以通过(4.13)和(4.14)式获取所研究体系的有关参数,如 T,P, $a_i$ ,或相关参数变量之间的关系,如T-P, $T-a_i$ , $P-a_i$ , $a_i - a_j$ ,以分析成岩 成矿过程中这些相关量的变化关系。有关标准反应自由能的具体表达式和计算方法及公式 见参考文献(陈道公等,1994;江培漠,1989;孙作为、李鹏九,1979等)。
# 4.4 活度、逸度

在平衡态热力学中,通过引入活度和逸度概念,将由理想模型所推导的有关热力学关 系式及定律应用于实际体系的研究中。

## 4.4.1 活度和逸度

在理想混合气体中 i 组分的化学位与成分的关系式为:

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T, P) + RT \ln x_i \tag{4.15}$$

式中:  $\mu^{\circ}_{i}(T, P)$  表示在一定的温度和压力条件下, 气态纯 i 组分的化学位(即在一定的温度压力条件下, 气态纯 i 组分的摩尔自由能);  $x_{i}$  为气体溶液中 i 组分的摩尔分数。

在理想溶液体系(包括液体溶液和固体溶液)中*i*组分的化学位与成分的关系也与上 式类似,即

$$\mu_i = \mu^{\circ}_i(T, P) + RT \ln x_i \tag{4.16}$$

式中: $\mu^{\circ}_{i}(T, P)$ 为一定的温压条件下,固态或液态纯组分i的化学位(亦即同样条件下 纯组分i的摩尔自由能); $x_{i}$ 即溶液体系中i组分的摩尔分数。

在研究实际气体、液体、固体溶液时,为了使上述公式仍保持有效,Lewis 引入了逸 度和活度两个重要概念。对于实际气体溶液,体系 *i* 组分的化学位为:

$$\mu_i = \mu_i^{\circ}(T, P) + RT \ln f_i \qquad (4.17)$$

式中: f_i为组分 i 的逸度。对于溶液和固态溶液体系, i 组分的化学位为:

μ

$$\mu_i = \mu_i^{\circ}(T, P) + RT \ln a_i \qquad (4.18)$$

式中: a_i为组分 i 的活度。逸度和活度与 i 组分在溶液体系中的真实浓度之间的关系分别为:

$$f_i = \gamma_i x_i \tag{4.19}$$

$$a_i = \gamma_i x_i \tag{4.20}$$

式中: $\gamma_i$ 分别为逸度系数和活度系数。

γ;是衡量实际体系对于理想模型偏离程度的一个物理量,可以由下式清楚地看出:

$$\mu_{i} = \mu^{\circ}_{i}(T,P) + RT \ln a_{i}$$
$$= \mu^{\circ}_{i}(T,P) + RT \ln \gamma_{i} x_{i}$$
$$= \mu^{\circ}_{i}(T,P) + RT \ln x_{i} + RT \ln \gamma_{i}$$

上式右端前两项即为理想溶液体系中组分的化学位;第三项为修正项。因此活度又称 为有效浓度,逸度又称为有效压力。

可见将理想模型应用于实际体系的关键是如何确定活度系数和逸度系数。精确地确定 活度系数和逸度系数一直是热力学和电解质溶液领域重要的研究内容。在现有的科学技术 发展水平条件下,气体的逸度系数主要靠实验确定。对于电解质溶液中各溶解类型的活度 系数可据不同的电解质理论所推得的公式确定。

# 4.4.2 电解质溶液理论与活度系数的计算

(1) Deby Hülckel 离子互吸理论

Deby Hülckel 理论认为:强电解质在低浓度溶液中完全电离,并认为强电解质与理想

溶液的偏离主要是由于离子之间静电引力所引起的,提出离子氛模型,并在此基础上推导 出稀溶液中平均活度与离子强度的关系:

$$\ln \gamma_{\pm} = -\frac{A \cdot |Z^{+}, Z^{-}| \cdot \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$$
(4.21)

式中: A 是与溶剂性质有关的常数, 25℃, 溶剂为水时, A = 0.509;  $Z^+$ ,  $Z^-$ 是正、负离 子的价数; I 是离子强度。Deby Hülckel 公式适用于常温常压下的稀溶液, 其离子强度 I < 0.1m。

(2) Helgeson-HKF 模型与活度系数 - 温度关系式

Helgeson 等发展了 Deby Hülckel 理论,除考虑离子间长程相互作用(Deby Hülckel 理论)外,同时考虑溶剂的水化作用及离子之间相互混合的短程作用,以及温度的影响,推得 HKF-活度系数方程:

对于阳离子:

$$\lg \bar{r_{i}} = -\frac{A_{r}Z_{i}I^{\frac{1}{2}}}{A} + \Gamma_{r} + W_{j}^{abs} \sum_{k} b_{k}Y_{k}\bar{I} + \sum_{l} (b_{il}Y_{l}\bar{I}/\varphi_{l})$$
(4.22)

对于阴离子:

$$\lg \bar{r_{l}} = -\frac{A_{r}Z_{i}^{2} \bar{I}^{2}}{A} + \Gamma_{r} + W_{l}^{abs} \sum_{k} b_{k}Y_{k} \bar{I} + \sum_{l} (b_{il}Y_{i} \bar{I}/\varphi_{i})$$
(4.23)

对于中性分子:

$$\lg \overline{r_n} = \Gamma_r + W_n^{abs} \sum_k b_k Y_k \overline{I} + \sum_i (b_{nj} Y_i \overline{I} / \varphi_i) + \sum_l (b_{nl} Y_i \overline{I} / \varphi_i)$$
(4.24)

式中:  $\Gamma_r = \frac{\Gamma_c}{2.303RT}$ ;  $b_{il} = \frac{\hat{b}_{il}}{2.303RT}$ ;  $b_{nj} = \frac{\hat{b}_{ni}}{2.303RT}$ ;  $b_{nl} = \frac{\hat{b}_{nl}}{2.303RT}$ , 其他有关参数及数 据请参考文献 (H. C. Helgeson et al., 1981; J. Tanger and H. C. Helgeson, 1988; J. W. Johnson et al., 1992; E. H. Oclkers and H. C. Helgeson, 1993; E. L. Shock and H. C. Helgeson, 1988; E. L. Shock et al., 1989, 1992; E. L. Shock and C. M. Koresky, 1995; D. A. Sverjensky et al., 1979)。

(3) Pitzer 方程

基于 Deby Hülckel 电解质理论所得出的有关活度系数的关系式均只适用于稀溶液。因 而 1973 年 Pitzer 引入了新的电解质溶液结构理论模型称为 Pitzer 理论,由 Pitzer 理论得到 半经验的 Pitzer 方程:

$$\ln \gamma_{m} = Z_{m}^{2}F + \Sigma m_{a}(2Bm_{a} + ZCm_{a}) + Sm_{c}(Zf_{mc} + Sma^{2}f_{mca}) + SSm_{a}ma^{1}\Psi aa^{1}m + |Zm| SSm_{c}m_{a}C_{ca}$$
(4.25)  
$$\ln \gamma_{x} = Z_{x}^{2}F + Sm_{c}(2B_{mcx} + ZC_{cx}) + S_{ma}(2f_{xa} + S_{mc}f_{xac}) + SSm_{c}m_{c}^{1}f_{cclx} + |Z| SSm_{c}m_{a}C_{ca}$$
(4.26)

用于计算多组分电解质溶液的渗透系数和单个离子活度系数。其中, *m* 为质量摩尔浓度; *Z* 为离子电荷, 下标 c 表示阳离子, a 表示阴离子; 式中 *F* 和 *Z* 的定义见参考文献(黄子卿, 1983; 李以圭等, 1998)。

Pitzer 方程的最大特点是其适用于广泛的浓度范围,特别是浓电解质溶液。

# 4.5 多相多组分系统化学反应途径数字模拟

多相多组分系统化学反应途径数字模拟是以 Helgson 为先驱。他所提出的部分平衡和 局部平衡的概念是多相多组分系统化学反应途径模拟的基础。有关多相多组分系统化学反 应途径模拟有两种类型,一类为平衡态模型,另一类为动力学模型。本节简述平衡态热力 学模型。动力学模型将在本章第五节中讨论。

自 20 世纪 60 年代末 Helgson 提出第一个单途径平衡模型以后,相继有 Moral 和 Morgon (1972), Walery (1979), Reed (1982), Spycher 和 Reed (1989) 等提出了各具特点 的新模型。

# 4.5.1 多相多组分系统与部分平衡

多相多组分体系的最显著特征是其体系的非平衡和化学反应的不可逆特征。Helgson (1968)的部分平衡概念使得近平衡态体系的化学演化过程可以用平衡态热力学模型进行 模拟。所谓部分平衡,是描述在一个非平衡体系中,存在有至少一种化学反应是热力学平 衡的,而相对于其他过程(或反应)是热力学非平衡的。即虽然整个热力学体系是处于非 平衡状态,但其中部分化学反应是可逆的。

一般在模拟多相多组分体系化学反应途径时,将液相中的反应视为平衡反应,固相与 液相之间的反应为不可逆反应。通过部分平衡的概念,可以用部分平衡反应来表达不可逆 反应。其中不可逆反应的相对速率由部分平衡反应所控制。

Helgeson(1968)部分平衡的概念,是模拟多相多组分体系化学反应的基础。

# 4.5.2 化学反应途径数字模拟

在多相多组分化学反应途径模拟平衡模型中, Reed 和 Spycher 的模型 (CHILLER) 设 计精巧,计算简便,易于实现,适用性强,并成功地运用于地球化学的研究中 (Li Zeqin et al., 1999; Lu C. et al., 1991; G. S. Plumlee et al., 1994a, 1994b, 1995; M. H. Reed 1983, 1995; N. F. Spycher and M. H. Reed, 1989)。

Reed 和 Spycher 拚弃了 Helgeson 等人用反应进程的偏微分来描述体系的反应进程,从 而在计算中避免了复杂的偏微分方程组求解,而是采用"滴定"法的方式,用质量作用方 程和质量平衡方程来规定每一步反应的反应物和产物,实现了在计算机上做"实验",以 数字模拟地球化学系统化学演化过程。

#### 4.5.2.1 热力学组分和次生物种

热力学组分是用以表示多相多组分体系化学成分的一组组分,用离子,如H⁺,Cl⁻, SO₄²⁻,HS⁻,Na⁺,K⁺,Al³⁺·····等,以及SiO₂和H₂O等中性分子表示。这些组分也称 为组分物种,以 $N_i$ 表示总的组分物种数。

次生物种,是存在于体系中除组分物种以外的其他溶解类型。N_i表示其物种数。

4.5.2.2 同时方程及其解

(1) 质量作用方程

当一个给定成分的多相多组分体系处于平衡状态时,可用质量作用方程和质量守恒方

程加以定量地描述。

对于第j个次生物种,有质量作用方程:

$$K_{j} = \frac{\prod_{i}^{m_{i}^{v_{ij}}} \gamma^{v_{ij}}}{m_{j}\gamma_{j}} (i = 1, 2, 3 \cdots N_{i}, j = 1, 2, 3 \cdots N_{j})$$
(4.27)

对于体系中的第 k 个矿物或气体相有质量作用方程:

$$K_{k} = \prod_{i}^{\nu} m_{i}^{\nu_{ik}} \gamma^{\nu_{ik}} / a_{k} (k = 1, 2, 3 \cdots N_{k})$$
(4.28)

式中:  $K_j$  为由组分物种来表示的次生物种的方程的平衡常数;  $m_i$  和  $\gamma_i$  为组分物种的摩尔 浓度和活度系数;  $m_j$  和  $\gamma_j$  为次生物种的摩尔浓度和活度系数;  $K_k$  是与固相和气相有关的 平衡常数。若为纯固相和气相,则  $a_k = 1$ 。

(2) 质量守恒方程

对各热力学组分,可以写出下式的质量守恒方程:

$$M_{i}^{t} = n_{w} [m_{i} + \sum_{j} v_{ij} m_{j}] + \sum_{k} v_{ik} n_{k}$$
(4.29)

将(4.27)式代入(4.29)式则有

$$M_{i}^{i} = n_{w} \Big[ m_{i} + \sum_{j} \frac{v_{ij} \prod_{ij} m_{ij}^{v_{ij}} \gamma_{ij}^{v_{ij}}}{\gamma_{j} K_{i}} \Big] + \sum_{k} v_{ik} n_{k}$$
(4.30)

这样由式(4.28)和式(4.30)就构成一套  $N_i + N_k$  个独立线性方程组,可求解出  $N_{i-1}$ 个未知的热力学组分的摩尔浓度  $(m_i)$  和  $n_w$  (溶剂水的质量) 和  $N_k$  个未知的矿物的 质量。然后由式(4.27)可求出  $N_j$  个未知次生物种的摩尔浓度  $(m_j)$ 。所求出的这套组分 和矿物相,又可作为反应物,进行新的滴定,如温度下降(或上升),压力下降(或上升),加入一定量的反应岩石、矿物、水及溶液等,循环往复即可模拟所研究体系的所有 可能的化学反应途径。

# 4.6 应用实例

李泽琴(2007,2002)以中国云南西部上芒岗金矿床为例,应用 CHILLERR 软件包, 对上芒岗金矿床的成矿作用过程进行了化学反应途径数字模拟。研究结果表明,上芒岗金 矿床成矿作用过程化学反应途径数字模拟与地质事实高度吻合,与地球化学研究结果相互 印证,再现了上芒岗金矿床的成矿作用过程。

上芒岗金矿床位于三江褶皱系怒江大断裂西南段,龙陵-瑞丽大断裂(F₁)南东盘, 上芒岗次级断裂(F₄)之中。赋矿地层为下二叠统沙子坡组(P₁s)和中侏罗统勐嘎组 (J₂m)。矿石主要有两种类型,硅质矿石和粘土质矿石;前者主要由石英和少量黄铁矿组 成,金品位平均为2×10⁻⁶;后者主要由伊利石、高岭石和黄铁矿组成,金品位一般为2× 10⁻⁶~4×10⁻⁶。矿石中金呈次显微状态,主要元素组合为Au,Ag,As,Sb,Hg,Ba。矿 床以强烈的黄铁粘土岩化为特征,热液蚀变作用过程即是金矿化作用过程。根据热液蚀变 的矿物共生组合及其生成序次,将金矿化作用过程分为5个阶段:黄铁矿-石英阶段(I); 镁贝得石-白云石阶段(II);辉锑矿-石英阶段(III);黄铁矿-高岭石-伊利石阶段 (IV);网脉状石英阶段(V)。其中黄铁矿-高岭石-伊利石阶段(IV)是金矿化的主成矿

68

阶段。该矿床属于卡林型金矿床。

所展示的成矿作用过程为:大气降水沿断裂带下渗,加热循环,获取成矿物质(但不 排除有深源成矿物质加入的可能性),形成起始成矿热液。成矿热液在构造作用的驱动下, 上升进入上芒岗断裂上部含水构造破碎带,并与下渗雨水混合而淬冷,形成沿上芒岗断裂 呈线状分布的早期硅化石英岩(成矿阶段 I);继而热液扩散进入下盘破碎带,与白云岩 反应,形成矿体下盘的白云石化。此后成矿热液上升充填裂隙空间,由于热传导而缓慢冷 却,成矿体系的温度由189℃降为165℃,形成含辉锑矿的梳状石英脉(成矿阶段 III)。成 矿热液继续上升进入上盘碎屑岩破碎带,停积于构造揉皱的泥质岩,并与之反应,形成上 芒岗矿床金矿化的主体——粘土质矿石。最后成矿残液逐渐冷却,同时伴随 CO₂ 的起泡, 形成晚期石英网脉(成矿阶段 V),至此热液金矿化过程结束(图 4.1 至图 4.5)。





在起始成矿溶液(I_s)中,逐渐加入25℃的水至60g,P_总=250bar❶。主要固相产物为:石英(96.23%) —炭质(3.76%)—黄铁矿(痕量)

Q一石英; C一炭质; Py--黄铁矿纵坐标表示沉淀出的矿物的质量, 箭头方向为反应进程的方向



加人二叠系沙子坡组(P1s)白云岩的量/g

图 4.2 成矿阶段(II)——成矿流体/白云岩(P₁s)反应

在成矿溶液(I_{end})中,逐渐加入二叠系沙子坡组(P₁s)白云岩至6g,恒温(T=189.5℃),P_总=250bar。 主要固相产物为:白云石(67%~75%)—美钡得石(16%~11%)—黄铁矿(9.2%~0.69%)—石英 (痕量)

Q—石英; Py--黄铁矿; Dolo--白云石; Beid--Mg--钡得石; C--炭质; Stib---辉锑矿。矿纵坐标表示沉淀 出的矿物的质量,箭头表示反应进程方向



图 4.3 成矿阶段(III) ——成矿流体冷却(189.5→165℃) 成矿热液(II_{end})由189.5℃冷却至165.5℃,主要固相产物为:石英(89.99%) —辉锑矿(8.94%) —炭质(1.06%),一黄铁矿(微量)—砷锑的硫盐(痕量)

Q---石英; C---炭质; Py---黄铁矿; Stib----辉锑矿; Ten---砷黝铜矿; Tetr---黝铜矿; 纵坐标表示沉淀出的矿 物的质量, 箭头表示反应进程方向



图 4.4 成矿阶段 (IV) ——成矿流体/泥质岩 (J₂m) 反应

在成矿热液(III_{end})中,逐渐加入中侏罗统勐嘎组(J₂m)泥质岩石40g,其固相沉淀产物可分为3个有序的亚矿物共生组合:早期为高岭石(44.78%)一石英(50.95%)一黄铁矿(4.12%)一炭质(1.06%)自然金银以及砷锑的硫盐;主期为伊利石(27.15%)一高岭石(19.03%)一石英(47.77%)一白云石(2.07%)—菱铁矿(3.94%)一重晶石(微量)一黄铁矿(微量)一自然金银,另外可有砷锑的硫盐和 辉铜矿(痕量);晚期为伊利石(27.15%)一高岭石(19.03%)一石英(47.77%)一白云石(2.07%)—菱铁矿(3.94%)一重晶石(微量)—赤铁矿(微量)—自然金银,黄铁矿被赤铁矿所取代Q—石英;Py—黄铁矿;Illi—伊利石;Kao—高岭石;C—炭质;Dolo—白云石;Sid—菱铁矿;Bari—重晶石;Hm—赤铁矿;Cod—金;Silver—银;Stib—辉锑矿;Cop—黄铜矿;纵坐标表示沉淀出的矿物的质量,箭头表示反应进程方向

由上述可见,上芒岗金矿床的成矿作用过程经历了:(初始)成矿热液与下渗大气降 水混合(I)→成矿热液与沙子坡组白云岩反应(II)→成矿热液缓慢冷却(III)→成矿 热液与勐嘎组泥质岩石反应(IV)→成矿热液冷却致沸腾(V)等5个演化阶段。模拟结 果进一步证实了上芒岗金矿床的热液成因。



图 4.5 成矿阶段(V) ——成矿流体冷却起泡(165.5→145.5℃) 在成矿热液(IV_{end})由 165℃冷却至 145℃,降至 155.5℃时开始大量 CO₂ 起泡,典型的矿物共生组合为: 石英(99.9%) 一重晶石(微量)

Q—石英; Bari—重晶石; Sid—菱铁矿; 纵坐标表示沉淀出的矿物的质量, 箭头表示反应进程方向

# 第5章 地球化学作用的过程模拟原理

地球化学动力学(geochemical dynamics)是以不可逆过程热力学原理为基础,应用化 学动力学(chemical kinetics)和流体输运动力学(fluid dynamics or hydrodynamics)的原 理,来研究地球化学体系化学演化过程及其机制的一门学科,它是继地球化学热力学之 后,随着地球科学的发展而形成的一门地球化学的基础理论学科。地球化学动力学研究包 含定量考察地球化学作用过程中物质和能量的输运、作用速度和机制,以及应用数学模型 描述作用的动态过程和相互制约关系。

地球化学动力学主要涉及三方面的研究内容:一是地球化学作用过程动力学,如水— 岩相互作用、风化作用、成岩作用、变质作用和岩浆结晶作用等过程的速率、物质传输和 机制的研究;二是矿物结晶过程动力学,研究矿物结晶的速度,矿物内部的分带、缺陷、 有序一无序及扩散等问题,对恢复其过程的热历史有很大帮助;三是全球地球化学循环动 力学,研究元素(碳、氧和硫等)在全球生物圈中循环的速率、机制和模式(张哲儒, 1992)。

# 5.1 非平衡态热力学基本原理与不可逆过程演化方向分析

经典热力学的基本原理指出: 在平衡或近平衡条件下,不管体系的动力学机制如何, 发展过程总是单向地趋于平衡态。但是,由热力学第二定律可知,一切自发过程都是不可 逆的,因而其演变过程中所经历的状态都是非平衡的。当体系处于非平衡态时,用平衡态 热力学的原理就不能得到其不可逆过程演化方向的一般性结论,而需应用非平衡态热力学 对其不可逆过程的演化方向进行判断和分析。对于偏离平衡态不太远的体系可用线性非平 衡态热力学的过程判据进行判别分析。对于那些远离平衡态的地球化学体系的演化过程则 要用非线性非平衡热力学进行分析研究。

# 5.1.1 热力学流与热力学力

体系发生不可逆过程通常是因为体系的某种性质的不均匀性而引起的输运过程。任一 不可逆过程可由下式来描述:

$$U = LX \tag{5.1}$$

式中: J 为热力学流,是各种过程在单位时间由通过单位截面所输运的物理量的统称; X 是引起热力学流的体系的某种性质的梯度,称为热力学力。

若在一不可逆过程中,同时存在一种以上的流和一种以上的力,则会发生不同过程的 耦合作用。如果体系热力学驱动力小,偏离平衡态不是太远,其热力学力和流的唯象关系 可用下述线性方程式表示:

$$J_k = \sum L_{kl} X_l \tag{5.2}$$

该式称为线性输运过程的动力学方程。其中, $J_k$ 为第k种热力学流; $X_l$ 为第l种热力 学力; $L_k$ 是由于第k种热力学力所产生的第l种热力学流的唯象系数;当l = k时, $L_u$ 或  $L_k$ 都是单纯的唯象系数, $L_k$ 则表示交叉唯象系数。

如果体系远离平衡态,或者体系发生输运过程的同时还发生化学反应,则体系的演化 过程常常是非线性过程,其动力学方程一般可写为:

$$J_k = \sum L_{kl} X_l + \sum L_{klm} X_l X_m$$
(5.3)

因此,热力学流与力的关系式可用来表征体系偏离热力学平衡态的程度:①热力学流 和热力学力皆为零,体系处于平衡态,其过程为可逆过程,适用于孤立或封闭体系;②热 力学流和热力学力皆不为零的开放体系,边界条件迫使体系离开平衡态,于是发生宏观不 可逆过程,此时,如果热力学驱动力很弱,体系偏离平衡不远,热力学流与热力学力之间 满足线性关系,体系处于非平衡态的线性区;③当热力学驱动力不是很弱时,体系远离热 力学平衡态,此时热力学流是热力学力的非线性函数,体系处于非平衡态的非线性区。

## 5.1.2 线性非平衡热力学原理

(1) 熵产生与最小熵原理

不可逆过程分析的起点是熵产生。一般地,体系的总熵变由两部分贡献组成:

$$dS = diS + deS \tag{5.4}$$

其中, deS 为熵流, 是由体系与环境之间物质与能量的交换过程所引起的熵变对体系 总熵的贡献, 其值可正可负; diS 为熵产生, 是体系内部不可逆过程所引起的熵产生对体 系总熵的贡献, 其值恒为正 (李如生, 1986)。

对于孤立或封闭体系的不可逆过程,由于 deS = 0,则有:

$$dS = diS \ge 0 \tag{5.5}$$

这就是热力学第二定律的另一表达式,即自发过程总是向着熵增加的方向发展,最终 达平衡,体系的熵值达到最大值。

对于开放体系的不可逆过程,则 deS≠0,有:

$$dS = diS + deS \tag{5.6}$$

按照线性非平衡态热力学,由系统内部不可逆过程引起的熵产生的强度  $\sigma$  可定义为  $\sigma = diS/dt$ 。单位体积内的熵产生速率  $\sigma$ ,可写为:

$$\sigma = \sum J_k X_k \tag{5.7}$$

其中  $J_i$  代表第 k 种不可逆过程的速率。整个体系的熵产生率 P 为  $\sigma$  的体积积分,即:

$$P = \int \sigma \mathrm{d}V \ge 0 \tag{5.8}$$

其中 P 是系统内部的熵产生速率,等式对应于平衡过程,不等式对应于不可逆过程。

如果系统内部的非平衡过程的非平衡程度比较弱,即在所谓的非平衡态的线性区,在 该区内热力学流 *J*_k 与力 | *X*_k | 之间具有线性唯象关系,则不可逆过程总是朝着熵产生减 小的方向进行,到达定态时熵产生最小。这就是线性非平衡态热力学中的一个重要定 理——最小熵产生定理。 按照这个定理,在近平衡的条件下,和外界强加的限制相适应的非平衡定态的熵产生 具有极小值。这一定理反映了非平衡系统的一种惰性行为:当外部条件不允许系统到达熵 产生为零的平衡态时,系统将发展到一个熵产生最小的定态。在系统从非定态向定态发展 的过程中(假定外部条件不变),系统内部的总的熵产生速率随时间减小,即有:

 $\mathrm{d}P/\mathrm{d}t \leqslant 0 \tag{5.9}$ 

其中等式对应于定态。定态是不随时间变化的极限状态。式(5.9)即是线性非平衡 态热力学中过程演化方向的熵判据。最小熵原理表述了在非平衡态的线性区,不可逆过程 的自发演化方向。

因此,由最小熵原理可以得出如下结论:在热力学流和力之间满足线性关系的条件 下,非平衡的定态是稳定的。如果体系受某种扰动而偏离定态,则体系随时间的变化总是 沿着熵产生减少的方向进行,直至熵产生率 dP/dt = 0,体系回到定态。

(2) Onsager 倒易关系

线性热力学的另一个重要结果是,当体系的热力学流和力是独立的,满足线性唯象关 系即式 (5.2),则动力学系数矩阵具有对称性,即:

$$L_{kl} = L_{lk} \tag{5.10}$$

该式称为 Onsager 倒易关系。Onsager 倒易关系是微观可逆的结果,反映了运动方程的 时间反演不变性。

Onsager 倒易关系具有普适性,表明线性非平衡态热力学和平衡态热力学一样可以产生与特定的微观模型无关的一般性结果。从实践的观点看,Onsager 关系的重要性还在于它大大减少了实验分析的困难和工作量。因为虽然线性唯象关系恰当地关联了各种缓慢的不可逆过程,它们的应用仍有很多困难,有了Onsager 关系,为确定唯象数所需确定的唯象系数的数目大为减少,所需的实验工作也大为简单。Onsager 倒易关系使得体系演化的动力学系数由  $n^2$  个减少到  $(n^2 + n)$  /2 个。

# 5.1.3 非平衡态非线性热力学原理

非平衡态的非线性区与线性区的一个重要差别在于:后者是接近平衡的,因此不论该 体系演化的动力学机制如何,其演化过程总是单向地趋于平衡态或者在一定程度上类似于 平衡态的定态,可以用热力学函数 σ 或 P 来表征。但是对于远离平衡态的非线性非平衡体 系的不可逆过程不适用,不再具有普适性的演化规律,必须寻求新的热力学判据。

(1) 超熵产生率与非平衡定态的稳定性判据

在平衡态热力学中,热力学第二定律规定了体系演化的不可逆过程发展的极限状态为 平衡态;在非平衡态的线性区,最小熵产生原理保证了体系演化的不可逆过程发展的极限 状态为稳定的定态。若以平衡态作为参考态,非平衡态线性区的定态则是对平衡态的偏离 (偏离最小)。这是由于体系消耗了环境的能量而转换为体系内部的熵产生所引起的。

类似地,在分析非平衡态在非线性区的不可逆过程的变化特征时,考虑远离平衡态的 热力学体系对定态的偏离,用超熵产生率 δ_xP 来描述:

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \left(\frac{1}{2}\delta^2 S\right) = \int_{V} \left[-\sum_{j} \delta J_j \cdot \delta\left(\bigtriangledown \frac{\mu_j}{T}\right) + \sum_{k} \delta J_k \delta\left(\frac{A_k}{T}\right)\right] \mathrm{d}V$$
$$= \int_{V} \sum_{k} \delta J_k \cdot \delta X_k \mathrm{d}V = \delta_x P \tag{5.11}$$

74

式中: $\delta J_k$ 称超热力学流(简称为超流); $\delta X_k$ 称为超热力学力(简称为超力); $\delta_x P$ 为超熵 产生率。

在局域平衡成立的条件下,  $\delta^2 S < 0$ , 根据 Lyapounov 稳定性理论(李开泰等, 1986; 王江海等, 1993), 可以选取  $\delta^2 S$  为体系的 Lyapounov 函数,  $\delta_* P$  的值可以分别为:

1) 当  $\frac{1}{2}\delta^2 S \leq 0$ ,  $\delta_x P = \frac{d}{dt}(\frac{1}{2}\delta^2 S) > 0$  时,体系是稳定的,因为此时 $\delta^2 S$  的值在扰动 之后逐渐重新趋于零,即扰动态逐渐回到定态;

2) 当  $\frac{1}{2}\delta^2 S \leq 0$ ,  $\delta_x P = \frac{d}{dt}(\frac{1}{2}\delta^2 S) < 0$  时,体系是不稳定的,因为  $\frac{d}{dt}(\frac{1}{2}\delta^2 S) < 0$  将 使  $\delta^2 S$  的值越来越负,即体系的状态将越来越偏离定态,或者说定态对这样的扰动是不稳 定的。但是,可以因形成耗散结构而稳定化。

3) 当  $\frac{1}{2}\delta^2 S \leq 0$ ,  $\delta x P = \frac{d}{dt}(\frac{1}{2}\delta^2 S) = 0$  时, 体系处于临界状态 (支点)。

上述3种情况即称为非线性非平衡热力学稳定性的一般判据,也称为超熵判据。δ_{*}P 为正、负或零,取决于体系演化动力学的具体内容。

(2) 耗散结构与自组织

由一般熵判据分析可知,当体系远离热力学平衡态时,即在非平衡态的非线性区,若 体系偏离平衡态超过某个临界距离,非平衡定态有可能失去稳定性。在发生不稳定性之后 的可能行为可用以下一般的动力学方程式来讨论:

$$dx/d\tau = f(x,\lambda)$$
(5.12)

当体系的状态接近于平衡时,λ值接近于临界值λ_o,最小熵产生原理保证非平衡定态的稳定性,体系不可能自发产生任何时空有序结构。而当体系远离平衡态时,λ值超过某 一临界值λ_o,导致处于定态的体系失稳并演化到与原来定态结构上(时空结构)完全不 同的新的稳定态。普利高津把这种建立在不稳定之上的新的有序稳定结构叫做耗散结构。

可见,耗散结构是在体系远离平衡的条件下,系统与外界环境交换物质和能量的过程 中,通过能量耗散过程和内部的非线性动力学机制形成和维持的宏观时空有序结构。耗散 结构是非平衡定态失稳和演化的结果,因此耗散结构的形成过程是一种导致时空结构有序 化的自发过程。所以也把这种非平衡体系中由于非线性动力学机制引起的时空有序结构的 自发过程称为自组织过程,耗散结构也称为自组织现象。

应该注意到,耗散结构所描述的是宏观的时空有序结构,这种有序只有在非平衡条件下 通过和环境之间的物质和能量交换才能实现。而另一类有序结构为微观尺度上的有序结构, 如晶体的点阵结构。这种有序结构可以在平衡的条件下形成,并可以在平衡的条件下稳定。

对于远离平衡的体系,热力学分析只能从原则上说明非平衡体系发展中可能出现不稳 定性,并由此导致产生时空有序结构的自组织现象的可能性,并不能确定到达和超过不稳 定临界点后体系会发展到一个什么样的状态和结构。为此必须进行具体的动力学过程分 析,在数学上,对应的动力学速度方程是一个(组)非线性方程。

# 5.2 地球化学动力学过程

地球化学动力学过程包括化学反应动力学过程、流体输运动力学过程,以及化学反应

一流体输运耦合动力学过程。下文介绍内容主要来自中国科学院地球化学研究所(1998)、
 於崇文等(1993)、王江海(1992)等文献。

地球化学作用是一种开放的、非线型性复杂系统,定量模拟地球化学演化过程的时空 演化特征及其动态耦合机制是地球化学动力学的核心课题。在这一方向已进行了大量的研 究探索,建立了多种描述具体地质过程的动力学模型,并进行了数值模拟。

# 5.2.1 化学反应动力学

# 5.2.1.1 化学反应速率与化学反应动力学方程

化学反应动力学方程主要以速率方程的形式表达。

化学反应一般的化学计量表达式可表示为:

$$\sum_{i} v_i Y_i = 0 \tag{5.13}$$

式中: $v_i$ 为化学计量系数; $Y_i$ 为参加反应的物质。 $v_i$ 对产物为正值,对反应物为负值,其反应速度定义为:

$$R = \frac{\mathrm{d}\xi}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{v_i} \frac{\mathrm{d}[Y_i]}{\mathrm{d}t}$$
(5.14)

式中: $\xi$ 为反应进程度,定义为:

$$\xi(t) = \{ [Y_i] - [Y_i]_0 \} / v_i$$

当离开平衡状态时,总反应速度为:

$$\frac{\mathrm{d}\xi}{\mathrm{d}t} = R = R_{\mathrm{f}} - R_{\mathrm{r}} = k_{\mathrm{f}}(T, P) \prod_{\vec{k} \in \underline{W}} [Y_{i}]^{-v_{i}} - k_{\mathrm{r}}(T, P) \prod_{\vec{r} \in \underline{W}} [Y_{i}]^{v_{i}}$$
(5.15)

显然化学反应速度方程是非线性的。其中  $R_i$ 和  $R_i$ 分别正、逆反应速度,  $[Y_i]$ 的指数叫做该反应对物质 i的反应级数,  $v_i = 1$ 称为一级反应,  $v_i = 2$ 称为二级反应, 其余类推。

对于一级反应速度方程为:

$$\frac{\mathrm{d}A}{\mathrm{d}t} = k \left[A\right]^{1.0} \tag{5.16}$$

对于简单可逆一级反应A=B,速度方程为:

$$\frac{dA}{dt} = -\frac{dB}{dt} = k_{+} [A]^{1.0} + k_{-} [B]^{1.0}$$
(5.17)

对于不可逆二级反应,速度方程为:

$$\frac{\mathrm{d}A}{\mathrm{d}t} = -k[A]^2 \tag{5.18}$$

对于简单可逆二级反应,速度方程可有下列5种形式:

$$\begin{cases} k_{+} [A]^{2.0} - k_{-} [C]^{1.0} \\ k_{+} [A]^{1.0} [B]^{1.0} - k_{-} [C]^{1.0} \\ - \frac{dA}{dt} = k_{+} [A]^{2.0} - k_{-} [C]^{2.0} \\ k_{+} [A]^{1.0} [B]^{1.0} - k_{-} [C]^{2.0} \\ k_{+} [A]^{1.0} [B]^{1.0} - k_{-} [C]^{1.0} [D]^{1.0} \end{cases}$$
(5.19)

#### 5.2.1.2 化学反应速度理论与化学反应速率常数

地球化学反应速率的获得一般有3个方面的途径:一是实验测定,其指导思想是唯象

方法,即力图将一个体系的反应速率与体系的可观测的宏观物理量(如成分、温度、压 力、体积和时间等)联系起来,用宏观参数表达其速度常数,根据体系的不同,可分别采 取初始速率法、唯象速率的积分-弧立法、弛豫法、多级反应方法等;二是通过分子结构 理论,由单相的性质推导出多相反应的速率及其机制,即在原子和分子的级别上,了解反 应进行的本质;三是精细矿物学工作,获得矿物的精细结构、缺陷、内部分带及有序无序 的分配等方面的性质,以推导出矿物晶体生长及物质扩散的速率及机制。第一个和第三个 途径分别属于实验地球化学和实验矿物学的范畴,不在此讨论。这里主要涉及与速率理论 有关的第二方面的内容。

反应速度理论主要有"碰撞理论"和"过渡态理论"。

(1) 碰撞理论

碰撞理论是在分子运动论基础上,接受了阿累尼乌斯关于"活化分子组"和"活化 能"的概念而发展起来的。以简单反应 *A* + *B*→*C* 为例,认为 *A* 和 *B* 分子的碰撞接触是发 生化学反应的前提,而且只有那些能量较高的活化分子组的碰撞即所谓"有效碰撞",并 能满足一定空间配置几何条件时反应才能发生。

反应物分子的碰撞以  $Z_{AB}$ 代表 A 和 B 两种分子在单位时间、单位体积内的碰撞数,并称为碰撞频率;  $n_A$  和  $n_B$  分别代表每毫升中 A 和 B 的分子数;  $d_{AB}$ 代表 A 和 B 分子半径之和; V代表分子平均相对速度; M 代表分子量,  $M_A$  与  $M_B$  分别代表分子 A 与分子 B 的分子 量,则据分子运动论求得:

$$Z_{AB} = n_A n_B d_{AB}^2 \pi \overline{V} = n_A n_B d_{AB}^2 \sqrt{8 \pi RT} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}\right) \not \nabla / (\text{mL} \cdot \text{s})$$
$$= Z_{AB}^0 C_A C_B (\text{mol/L} \cdot \text{s}) \tag{5.20}$$

式中:  $Z_{AB}$ 为当  $C_A = C_B = 1 \mod L$  时,每升每秒内 A 和 B 发生碰撞的摩尔组数。

有效碰撞频率是指活化能指数 Z₄₈在总碰撞数 Z₄₈中所占比例,即有效碰撞频率为:

$$\frac{Z_{AB}^{*}}{Z_{AB}} = \int \frac{1}{RT^{e}} e^{-\frac{E}{RT}} \cdot dE = e^{-\frac{E}{RT}}$$
(5.21)

因此有:

$$Z *_{AB} = Z_{AB} \cdot e^{-\frac{b}{RT}}$$
(5.22)

从而反应速率为:

$$V = Z_{AB} \cdot e^{-\frac{E}{RT}} = Z_{AB}^{\circ} e^{-\frac{E}{RT}} \cdot C_A C_B$$
(5.23)

它与质量作用定律应用于简单反应  $A + B \rightarrow C$  所得速率方程  $V = kC_A C_B$  相比较得:

$$k = Z_{AB}^{\circ} e^{-\frac{E}{RT}}$$
(5.24)

(2) 过渡态理论

过渡态理论,又称为活化络合物理论。它认为在一个反应中,先形成一种过渡态物质 不稳定的活化络合物,这种活化络合物一方面能迅速地与反应物达到热力学平衡,另一方 面可分解为产物,化学反应的速度就是单位时间、单位体积内活化络合物分解的量。

反应式可写成:

$$A + BC = A \cdots B \cdots C \rightarrow AB + C \tag{5.25}$$

式中: A, B, C 各代表一个原子, …代表不稳定结合。由 A 与 BC 反应生成 AB + C 的反应

速率主要由 A + BC 反应形成活化络合物 A…B…C 的速率决定,其反应速度为:

$$\frac{\mathrm{d}N_{A}}{\mathrm{d}t} = N_{A}N_{B}\frac{q_{AB}^{++}}{q_{A}q_{B}}\int_{0}^{\infty}\frac{P}{\mu h}K_{(\Gamma)}\exp(-\frac{p^{2}}{2\mu kT})\,\mathrm{d}P$$
(5.26)

式中:  $N_A$  和  $N_B$  为 A 和 B 的分子数;  $q_A$  和  $q_B$ 分别为 A 和 B 络合物的配分函数;  $q_{AB}^{++}$  为除反 应模外络合物所有其他模内能量分配的配分函数;  $K_{(\Gamma)}$  为穿透系数;  $\mu = dx/P$ ,  $\mu = \gamma m_A m_B / (m_A + m_B)$ ; P 为反应动量。其反应速度常数为:

$$K_{(T)} = \frac{q_{AB}^{++}}{q_A q_B} \int_0^\infty \frac{P}{\mu h} K_{(\Gamma)} \exp(-\frac{p^2}{2\mu kT}) \,\mathrm{d}P$$
(5.27)

若以平均穿透系数 $\overline{K}$ 近似代替速度常数 $K_{(r)}$ ,并用单位体积和摩尔配分函数 $Q = q_A / (VN_0)$ ,(5.27)式可近似为:

$$K_{(T)} \approx \frac{KT}{h} \frac{Q_{AB}^{++}}{Q_A Q_B} \exp(-\frac{\varepsilon^{++}}{KT}) \overline{K}$$
(5.28)

这就是艾林方程,它表明利用反应物及活化络合物的结构数据就可计算出反应的速度 常数 K_(T)。

过渡态理论可以运用于气相、液相和复相反应,目前地球化学中的反应动力学理论主 要建立在过渡态理论上。

# 5.2.2 流体输运动力学

(1) 多孔介质中的均质流体动力学模型

多孔隙介质中的流体可当作连续介质处理。当流体的流速较慢时,流体的运动服从达 西定律,此时,流体渗流速度与压力梯度呈线性关系。这种流动称为达西型流,把所有偏 离这种线性关系的流动称为"非达西型流",显然非达西型流是非线性的。

均质流体在孔隙介质中的运动,当其为稳定的慢速流动时,可用达西定律来描述,其 动力学方程如下:

质量守恒方程:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\Phi\rho) + \nabla \cdot \rho q = 0 \tag{5.29}$$

动量守恒方程(达西定律):

$$q = -\frac{K}{\mu} \cdot (\nabla P - \rho g) \tag{5.30}$$

能量守恒方程

$$\frac{\partial}{\partial t}(C_{\rm E}T) + \nabla \cdot (\rho q C_{\rm j}T) = \nabla \cdot (K_{\rm E} \nabla T)$$
(5.31)

式中:  $\phi$  为孔隙度;  $\rho$  为流体密度; K 为渗透率;  $\mu$  为流体黏度; P 为流体内压力; g 为重 力加速度;  $C_{\rm E}$  为等效热容;  $C_{\rm j}$  为流体的定压比热容;  $K_{\rm E}$  为等效热传导系数; T 为温度; q 为流体速率。

在上述动力学方程中,与介质有关的参数如介质热导率、渗透率和孔隙度等在一定规模的地球化学区域内是可变的;但在实际研究工作中,我们可以采用 Boussinesq 近似法(於崇文等,1993)进行研究,即将研究区划分成若干个小区,在每一个小区中上述参数视为确定的值。也就是说,上述参数是分片定常的,可以从微分号中移出。由于研究区内

温度的不均匀性所导致的流体密度的变化率  $\rho/t$  或  $\nabla \rho$  均较小,也可从微分号中移出。于 是 (5.29) 式、(5.31) 式分别变为:

$$\nabla \cdot q = 0 \tag{5.32}$$

$$q = -\frac{K}{\mu} \cdot (\nabla P - \rho g K) \tag{5.33}$$

(5.34) 式表明, 热液流体的驱动力除内压梯度  $\nabla P$ 外, 尚有由密度变化引起的热浮力  $g_{p}K_{o}$ 

此外,流体密度是温度的函数:

$$\rho = \rho_0 [1 - \alpha (T - T_0) - \beta (T - T_0)^2]$$

$$(5.35)$$

$$\Rightarrow T_0 \text{ by magnetic states} \quad (5.35)$$

(5.32) 式、(5.33) 式、(5.34) 式、(5.35) 式构成了多孔介质中热液运动的完整 动力学方程。不同的热液成矿作用体系,除表征热液和介质特征的动力学参数不同外,还 在于不同的边界条件和初始条件。

(2) 断裂裂隙中的流量动力学模型与双扩散对流理论

双扩散对流是指由于热扩散和物质扩散的双重扩散所引起的流体对流运动。当流体中 受热不均匀而存在温度梯度、成分不均匀而存在组分的浓度梯度,并且由于温度梯度引起 的密度梯度和由于浓度梯度引起的密度梯度方向相反时就会产生双扩散对流。流体沿陡倾 断裂裂隙的流动可简化为两个直立无限大平板之间的运动。热液流体的温度和浓度梯度均 平行于此平板。此时,热液流体运动的动力学方程组如下:

连续性方程 (质量守恒方程):

$$\operatorname{div} \boldsymbol{v} = 0 \tag{5.36}$$

运动方程 (Navier-Stokes 方程):

$$\frac{\partial}{\partial t}(\Delta\varphi) - \frac{\partial\varphi}{\partial Y}\frac{\partial(\Delta\varphi)}{\partial Z} + \frac{\partial\varphi}{\partial Z}\frac{\partial\Delta\varphi}{\partial Y} - \nu\Delta^{2}\varphi + \alpha g\frac{\partial T}{\partial Y} - \alpha cg\frac{\partial C}{\partial Y} = 0 \qquad (5.37)$$

热传导方程:

$$\frac{\partial T}{\partial t} + \frac{\partial \varphi}{\partial Z} \frac{\partial T}{\partial Y} - \frac{\partial \varphi}{\partial Y} \frac{\partial T\varphi}{\partial Z} - K\Delta T = 0$$
(5.38)

扩散方程:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial \varphi}{\partial Z} \frac{\partial C}{\partial Y} - \frac{\partial \varphi}{\partial Y} \frac{\partial C}{\partial Z} - D\Delta C = 0$$
(5.39)

状态方程:

$$\rho = \rho_0 [1 - \alpha (T - T_0) + a_c (C - C_0)]$$
(5.40)

上述动力学方程组中包含一系列表征热流体物理特征的参量,如流体的密度ρ,黏度 系数v,扩散系数D,定压比热容C,热导率K,热膨胀系数α,溶质膨胀系数a_c,在实际 研究工作中,根据 NaCl 电解质水溶液的性质,并利用动力学参数的偏摩尔数或表观摩尔 数及矿物气液包裹体的成分计算可得到上述动力学参数的值。

# 5.2.3 化学反应与流体输运耦合动力学模型

针对地球化学作用多为多重耦合过程,如物质的输运、化学反应、流体运动以及热质

传输等,对这样的复杂系统进行模拟必须解决多组成耦合过程的处理问题。近年来这一领 域做了大量的工作,以 Lichtner (1985, 1988, 1993, 1992a, 1992b), Lichtner and Bino (1992), Steefel 和 Lasaga (1994)的工作最具代表性。以下以 Steefel 和 Lasaga 的研究成 果为例作一简要介绍。

下面一组质量守恒微分方程描述在多孔介质中流体流动与围岩发生化学反应的地球化 学过程:

$$\frac{\partial(\varphi C_i)}{\partial t} + \nabla (J_{\text{disp}} + J_{\text{adv}} + J_{\text{diff}}) = R_i \quad (i = 1, 2 \cdots N_{\text{tot}})$$
(5.41)

式中:  $\varphi$  是孔隙度;  $N_{tot}$  是流体中溶解类型的总数;  $C_i$  为溶液中溶解类型 i 的体积浓度;  $J_{diso}$ ,  $J_{dif}$ 和  $J_{adv}$ 分别代表渗透、扩散和对流通量,分别为:

$$J_{\rm adv} = \mu C_i \tag{5.42}$$

$$J_{\rm disp} = -D_{\rm h} \nabla C_i \tag{5.43}$$

$$J_{\text{diff}} = -D * \nabla C_i \tag{5.44}$$

式中:  $\mu$  为达西流量;  $\mu = \varphi v$ , v 为流速;  $D_h$  和 D * 分别为渗透系数和扩散系数, 可合在 $一起写作 <math>D_o R_i$  是溶解类型 i 的总反应速度, 可分成非均相溶解-沉淀反应速度  $R_i^{min}$  和均 相反应(溶液内部反应)速度  $R^{eq}$ , 有

$$R_i = R_i^{\min} + R_i^{\mathrm{aq}} \tag{5.45}$$

非均相反应速度 R_i^{min} 更进一步写成:

$$R_{i}^{\min} = -\sum_{m=1}^{N_{m}} v_{im} \gamma_{m}$$
 (5.46)

式中: $\gamma_m$ 为矿物 *m* 溶解或沉淀的反应速率,沉淀反应定义为正值,溶解反应定义为负值;  $v_{im}$ 是组分 *i* 在矿物 *m* 中的摩尔数;  $N_m$  是含有组分 *i* 的矿物的总数。

这样方程(5.40)可简化为:

$$\frac{\partial(\varphi C_i)}{\partial t} + \nabla(\mu C_j - D\nabla C_j) = R_j^{\min} + R_i^{sq}$$
(5.47)

由方程(5.43),在给定一定的初始条件、边界条件和有关的常数时,可模拟在考虑 多种作用的固定条件下流体流经岩石时发生的地球化学过程。

溶液中的均相化学反应一般比矿物与溶液内的均相化学反应要快得多。为减少独立方 程数,将溶液中溶解类型分成两组,一组是主要类型,另一组为次生类型,这两个组的划 分不是唯一的,可以指定含 *i* 组分的任何类型为主要类型,两者的联系如下:

$$A_{i} = \sum_{j=1}^{N_{C}} v_{ij} A_{j}$$
(5.48)

式中:  $A_j$ 和 $A_i$ 分别为主要类型和次生类型的分子式,  $v_{ij}$ 为主要溶解类型j在1 mol 次生类型中的摩尔数;  $N_c$ 为系统中主要溶解类型数。

5.3 应用实例——成岩作用中流体-矿物反应的动力学模型

成岩过程中活性元素的地球化学行为实质上受流体 – 矿物反应的控制,因此在时空坐 标系上定量地描述成岩过程中流体-矿物反应,可以揭示成岩过程中流体与矿物相互作用 80 机理、探讨活性元素的地球化学行为(倪师军等, 1995)。

所谓成岩作用中流体-矿物反应,是由于流体流入岩石中,流体与矿物之间原有的平 衡遭到破坏,矿物发生新的组合,相应地流体也发生成分的变化,直到流体与矿物处于 新的平衡状态。一般地,在流体与岩石反应过程中,存在两种不同的反应:络合离子之 间的可逆非均匀反应及流体与矿物之间的不可逆均匀反应。倪师军等(2002)应用准 态-化学反应-时空连续法对拖市油田的含油地层下古近系新沟嘴组地层岩石的成岩作 进行了模拟。

拖市油田赋存于新生代江汉盆地,其储油地层储油层为古近系的新沟嘴组湖相砂岩,主要岩性为砂岩、粉砂岩、粉砂质泥岩、油页岩、泥岩、泥质膏岩层。其中砂岩储油层主要为 长石杂砂岩。物质组分为:石英41%~69%,长石24%~51%,岩屑2%~5%,基质4%~ 7%。随埋深的增加,胶结物含量增高,变化范围为3%~46%。胶结物主要为石英、长石、 高岭石、伊利石、石膏、方解石、白云石等。长石杂砂岩埋藏深度为3200~3500m。孔隙度 9%~15%。其主要的成岩特征表现为钾长石、钠长石碎屑被溶蚀,同时沉淀出石英,少量 长石、碳酸盐石膏、粘土矿物(主要为高岭石、伊利石)等呈胶结物或呈碎屑颗粒的生长 边。长岩杂砂岩的成岩作用过程可分为3个阶段:早期成岩作用阶段为钾长石、钠长石溶 蚀,沉淀出石英作为矿物碎屑的生长边,蒙脱石转换为伊利石,局部有微量方解石胶结 物,埋藏深度为500~1500m。中期成岩作用阶段表现为钾长石、钠长石进一步溶蚀,大 量的石英为生长边/胶结物,蒙脱石转换为伊利石,埋藏深度为1500~2300m。晚期成岩 作用阶段的特征主要为石英碎屑颗粒和呈胶结物的石英的溶蚀,蒙脱石完全转变为伊利 石,埋藏深度为2300~3500m。这些成岩作用的数字模拟结果见图 5.1 至图 5.6。



图 5.1 早期成岩作用模拟结果,成岩作用过程中, 成岩流体的主要离子形态随着埋藏深度增加的变化曲线



图 5.2 早期成岩作用模拟结果,成岩作用过程中, 成岩矿物的反应速率随着埋藏深度增加的变化曲线



图 5.3 中期成岩作用模拟结果,成岩作用过程中, 成岩流体的主要离子形态随着埋藏深度增加的变化曲线





2700

(×10⁻⁹)

2900

3100

3300

3500

0.4

0[_____ 2300

2500

由这些图可见,在早期成岩阶段,孔隙流体呈弱酸性,致使钾长石、钠长石溶解,因 而释放出 K⁺, Na⁺, Al⁺, SiO_{2(aq)}进入流体(图 5.1)。由于成岩流体中 K⁺, Na⁺, Al⁺, SiO_{2(aq)}的增加,而使得石英、高岭石、伊利石沉淀(图 5.2)。在中期成岩阶段的初期, 由于有较高的 H⁺浓度而使有机物分解(图 5.3),并导致钾长石、钠长石进一步溶蚀,大

83

量的石英为生长边/胶结物,蒙脱石转换为伊利石(图 5.4)。晚期成岩作用阶段,由于孔 隙流体呈弱碱性(图 5.5),钾长石、钠长石在弱碱性条件下稳定,仅伴随有石英和粘土 矿物的沉淀(图 5.6)。当埋藏深度大于 3000 m 时,孔隙流体转变为钠长石饱和、石英不 饱和而导致钠长石沉淀、石英溶蚀。可见模拟结果与野外调查及岩石岩相学研究结果高度 吻合,展现了成岩作用过程中流体-矿物相关作用的历程。



图 5.6 晚期成岩作用模拟结果,成岩作用过程中, 成岩矿物的反应速率随着埋藏深度增加的变化曲线

# 第6章 化学元素的活化原理

化学元素自形成之日起就处于不断的演化之中,元素演化的根本原因在于元素在一定 的条件及作用下发生了活化。化学元素的活化是指元素在各种内外界条件作用下引起元素 发生变化的过程,该过程使得元素由原来"死"的、不活动的状态变为"活"的、活动 的状态,进而使元素可以以各种形式进行迁移、变化。元素活化的根本原因在于元素从外 界获得了一定的能量,在外界能量的作用下,元素原来稳定状态被破坏,导致元素活跃起 来。本章主要就化学元素的活化问题进行探讨。

# 6.1 化学元素的存在形式

化学元素的存在形式复杂多样,不同的研究者从不同的角度进行了探讨。本书以不同 介质为对象分析元素在不同介质中的存在形式。

# 6.1.1 元素在流体相中的存在形式

元素在水流体相中有多种存在形式,首先它们可以按基本单位和聚合体的大小分成颗 粒物、胶体、絮状物和分子,在真溶液中则仅包括分子和离子。由于水溶液中的水分子  $H_2O$  在任何条件下都会发生一定程度的电离,生成 H⁺和 OH⁻离子,因此离子在水溶液中 就有与 H⁺或与 OH⁻结合的倾向性。根据这种倾向性将离子分为两种:倾向与 H⁺离子结 合的为酸性离子,倾向与 OH⁻结合的为碱性离子。离子的酸碱性强弱与它们的离子电位 有关。

天然水一般含有可溶性物质和悬浮物质,且可溶性物质成分十分复杂。由于各水体所 处的自然环境不同,所含的化合物也就不同。从宏观看,化学元素在水体中以真溶液、胶 体或悬浮状态3种形式存在。真溶液的特点是粒径小于1nm,透明,扩散很快,超显微镜 下也看不见;胶体的粒径在0.1μm~1nm之间,扩散极慢,光照下可看到浑浊;悬浮体 的粒径大于1μm,不能通过滤纸,不扩散,肉眼可见浑浊。

从微观上看,水体中物质存在形式有以下几类:

1) 游离离子和水合离子,如  $NH_4^+$ ,  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Mg (H_2O)_6^{2+}$ , Fe  $(H_2O)_6^{3+}$ , Cl⁻, HCO₃⁻, CO₃²⁻, SO₄²⁻ 等;

2) 无机络离子或无机络合物,如Fe (OH)²⁺,CdCl⁺,Hg (SO₄)²⁻₂,Ag (SO₄)³⁻₂, Cu (CO₃)²⁻₂,AlF⁻₄,AlCl³⁻₆,CaH₂PO⁺₄,MgH₃SiO⁺₄,CaH₂SiO₄等;

3) 有机络合物或螯合物,如 RCOOM 和氨羟螯合物等简单有机配位体形成的络合物;

4)金属与大分子有机物相结合形式,如M-腐殖酸、M-多糖、M-类脂聚合物等;

5) 高度分散的胶体形式,如 FeOOH, Fe  $(OH)_3$ , Cr, Mn, Al 等水合氧化物溶胶, 各种硫溶胶、硅酸溶胶等;

6)吸附形式,主要是吸附在胶体上或粘土上,离子、氧化物、碳酸盐、硫化物等都可以以吸附的形式存在;

7)与活的生物体相结合形式,如含碘的藻类、海带、富集镉和铬的贝类、富含钒的海生生物等。

上面7类中,水合离子和络离子是主要存在形式(表 6.1)。其中 Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Cl⁻, SO₄²⁻, HCO₃⁻和 CO₃²⁻等8种离子是天然水体中构成矿化度的主要物质。在一般情况下,这几种离子在水中占全部化学组成的95%~99%。这些离子在水中的积累过程称为天然水的矿化过程。海水的组成与淡水有所不同,最主要的特点是盐分含量很高,同时成分比淡水更复杂。组成海水的十大主要元素是:O,H,Cl,Na,Mg,S,Ca,K,Br 和 C, 它们的总量占海水中溶解盐类的99.9%以上。

类别	阳离子	阴离子	浓度的数量级
	Na ⁺	HCO3	
	K *	Cl-	
I	Ca ²⁺	S04 ²⁻	$n \text{ mg/L} \cong n \text{ mg/L}$
	Mg ^{2 +}	HSiO ₃	
	NH ₄ ⁺	F-	
	Fe ²⁺	NO ₃ -	
II	Fe ³⁺	CO ₃ ²⁻	0.1 mg/L ≨lj n mg/L
	Mn ²⁺		
III	Cu ²⁺	HS-	
	Zn ²⁺	BO₂ [−]	
	Ni ²⁺	NO ₂ ⁻	
	Co ²⁺	HPO ₄ ^{2 –}	<0. 1 mg/L
	Al ^{3 +}	H ₂ PO ₄	
	Cr ²⁺	Br ⁻	
		I-	

表 6.1 天然水体中的离子概况

严格地讲,水中真正以简单无机离子形式存在的元素是很少的,大多数是水合离子, 无机络离子的形式也极为普通。因为水中含有多种配位体,其中较重要者是 H₂O,OH⁻和 Cl⁻,其次是 SO₄²⁻,CO₃²⁻,HCO₃⁻,F⁻,Br⁻,H₂PO₄⁻,HSiO₂⁻等,几乎所有重金属和半 径较小的碱土金属和碱金属,原则上都可以形成各种稳定程度不同的无机络合物(表 86 6.2)。水中有机络合物最主要的是金属与腐殖酸形成的络合物。

胶体存在的形式有特别的重要性。因为胶体粒径小,而且都带电荷,吸附能力强,常 成为污染物质迁移的载体,对污染物在食物链中的循环和富集都有密切关系。

	主要溶存形式	固相形式	元素	主要溶存形式	固相形式
н	H ₂ O		Mg	Mg ²⁺ , MgSO ₄	硅酸盐
В	$B(OH)_3, B(OH)_4$		Al	$Al^{3+}, Al(OH)^{2+}$ $AL(OH)_{2}^{+}, AL(OH)_{4}$	Al ₂ Si ₂ O ₃ (OH) ₄
С	HCO ₃ ⁻ ,CO ₃ ⁻ ,CO ₂ ⁻ , 有机碳	$CaCO_3$ , MgCO ₃ , $CaMg(CO_3)_2$	Si	$Si(OH)_4,$ SiO(OH)_3	SiO ₂
N	N ₂ ,NO ₃ ⁻ ,NO ₂ ⁻ , NH ₄ ⁺ ,有机氮		Р	$HPO_4^{2^-}, PO_4^{3^-}, H_2PO_4^{-}, H_3PO_4$	$Ca_3(PO_4)_2$
0	H ₂ O,O ₂ ,SO ₄ ²⁻ ,CO ₃ ²⁻ 等含氧阴离子		s	SO ² ₄ - ,HSO ₄ -	
F	$F^-$ , MgF ⁺ , AlF ²⁺		Cl	C1-	
Na	Na ⁺	碳酸盐	К	K +	硅酸盐
Ba	Ba ²⁺	BaSO ₄ , BaCO ₃	Са	Ca ²⁺ , CaSO ₄	CaCO ₃ ,硅酸盐
Cr	$Cr^{3+}, Cr(OH)_{3}^{+}, CrO_{4}^{2-}$		Br	Br -	
Mn	$Mn^{2+}$ , $MnCl^+$ , $MnSO_4$ , $Mn(OH)_2$ , $Mn(HCO_3)_2$	MnO ₂ , MnOOH	I	I~,IO ₃ ~	~
Fe	$Fe(OH)^{2+}, Fe(OH)_{2}^{+}$ $Fe(OH)_{3}^{+}, Fe(OH)_{4}$	FeOOH, Fe(OH) ₃	As	$\begin{array}{c} HASO_4^{2-}, H_2 AsO_4^{-}, \\ H_3 AsO_4, As(OH)_3, \\ H_3 AsO_3, H_2 AsO_3^{-} \end{array}$	
Со	Co ²⁺ , CoCO ₃ , CoSO ₄	СоООН	Hg	$HgCl_4^{2+}$ , $HgCl_2$ $HgCl_3^{-}$ , $HgCl^+$	HgO
Ni	Ni ²⁺ , NiCO ₃ , NiSO ₄		Pb	PbCO ₃ , PbCl ⁺ PbCl ₂ , Pb ^{2 +}	PbO ₂ , PbCO ₃
		G (QU)	Ag	$ m AgCl_2$ , $ m AgCl_3^{2-}$ , $ m Ag^+$	
Cu	$Cu(OH)^+, Cu(OH)_2^+$ $Cu(CO)_3^+, Cu^{2+}$	$Cu(OH)_2$ , Cu(OH)Cl	Cd	$CdCl^+$ , $Cd^{2+}$ , $CdCl_2$ , $CdCl_3^-$	
Zn	$Zn(OH)_2^+, Zn(OH)^+$ $Zn^{2+}, ZnCl^+, ZnCO_3$	$Zn_2(OH)_2CO_3$	U	$UO_2(OH)_3,$ $UO_2(CO_3)_3^2$	铀的水解产物
			Ra	Ra ⁺ , RaSO ₄	

表 6.2 水中某些元素的溶存形式

(据樊邦棠, 1991)

# 6.1.2 元素在固相中的存在形式

元素在固相中的存在形式基本能反映固相形成时的物理化学环境。因此研究元素的存 在形式可以作为判断已发生过的地球化学作用的条件、元素迁移 - 演化历史特征的依据。

从地质意义来看,元素的赋存形式主要有独立矿物、类质同象、超显微混入物、吸附 和与有机质结合的5种形式(韩吟文,2002)。

#### 6.1.2.1 独立矿物形式

独立矿物是指能用肉眼或能在显微镜下进行研究的矿物,粒径大于0.001 mm。对许多 造岩元素及相容微量元素而言,独立矿物是其在自然界重要的存在形式。如 Si, Al, O, K, Na, Ca等造岩元素可以形成广泛存在的石英、长石等矿物; Fe, Cu, Pb, Zn 等容易 形成黄铁矿、黄铜矿、方铅矿、闪锌矿等常见矿物。

#### 6.1.2.2 类质同象形式

类质同象,或称为结构混入物,是指不同的元素或质点占据相同的晶格结点位置、而 晶格类型和晶格常数不发生明显变化的现象。在类质同象中,当微量元素进入主元素的晶 格后,如不通过破坏矿物晶格的手段,采用机械和化学的方法都不能使两者分离。类质同 象是自然界普遍存在的一种现象,许多微量元素都会以不同形式的类质同象形式存在。如 稀土元素矿物中,稀土元素之间可以产生类质同象,甚至完全类质同象。在橄榄石中,Fe 和 Mg 可以形成不同程度的类质同象(Mg,Fe)SiO₄,当只有 Fe 时,形成铁橄榄石;当 只含有 Mg 时,形成镁橄榄石。

类质同象是元素共生组合形式之一,它决定着矿物形成的可能性及其成分的复杂性, 也决定了微量元素的分散与富集。例如,碱金属元素 Rb 的克拉克值(150×10⁻⁶)与 Zr 的克拉克值(170×10⁻⁶)差不多,但 Rb 几乎完全处于分散状态,而 Zr 则形成独立矿物 锆石,以副矿物形式产出于岩石中。无论常量元素还是微量元素都可以发生类质同象,这 决定了自然界几乎没有纯化合物。研究类质同象的意义很广泛,下面介绍其中的几个 方面:

(1) 确定了元素的共生组合

以岩浆岩为例,大部分微量元素在不同类型岩浆岩中的结合-分配规律受类质同象规 律的控制,如:Ni,Co,Cr等元素主要集中在超基性岩中,这与在超基性岩中 Fe 和 Mg 矿物的大量结晶析出有关;在酸性岩中,Li,Be,Rb,Cs,Tl,Ba,Y,W,Sn,Pb 元素 含量的高低往往与K,Na,Si 矿物的富集有关。在各类岩浆岩中微量元素的含量高低及其 变化实际上反映了元素间的结合规律。微量元素和常量元素的组合及微量元素对常量元素 的依赖主要受类质同象规律的制约。

又如在沉积岩中,绝大多数微量元素在页岩和粘土类岩石中有较高的丰度,这是因为 粘土矿物的成分比较复杂,晶格构造比较松弛,在多种晶格构造位置上可以容纳不同类型 的元素。当然,某些元素在其中的高含量也可能与粘土矿物有较强的吸附能力有关。相对 上述规律的例外情况是: Sr 与 Mn 等元素显著地富集在碳酸盐类岩石中,这主要是 Sr²⁺和 Mn²⁺类质同象置换 Ca²⁺和 Mg²⁺的结果。

(2) 决定了元素在共生矿物间的分配

元素在同一岩石中各组成矿物间的分配往往是极不均匀的,这种不均匀分配受结晶化 学和热力学多方面因素的控制。可归纳为主要受类质同象规律和分配定律的控制。

岩石中元素在不同矿物中分配的差异很大,以花岗岩中元素的分配为例,Si,Al,K,Na,Mg,Ca等元素是硅酸盐矿物的主要成分,但它们在不同矿物中的含量不同。微量元素Ba,Rb,Cr,Pb,Zn在不同矿物中的含量差异取决于它们是否能与各矿物中主量元素间发生类质同象置换。如Ba和Rb在硅酸盐矿物中主要呈类质同象置换K,因此在富K的长石和黑云母中Ba和Rb的含量也高。由于在黑云母、角闪石和磁铁矿中Zn和Fe可以在

同一个晶格构造位置相互置换, Zu 的高含量也因此出现在这些矿物中。Ba 和 Rb 在各矿物中的含量与 K 同起伏, Zn 在各矿物中的含量与 Fe 共消长 (表 6.3)。

表 6.3 花岗岩主要组成矿物中部分元素的含量

(w_B/%)

氧化物	石英 (α)	长石	黑云母	角闪石	磁铁矿
SiO ₂	> 99	62. 79 ~ 65. 76	33. 06 ~ 43. 43	42. 05 ~ 53. 94	0. 15 ~ 2. 73
TiO ₂	0.048	-0.09	- 3. 60	0. 05 ~ 2. 20	0.04 ~0.50
Al ₂ O ₃	0.042	17. 80 ~ 22. 12	11. 95 ~ 22. 13	2. 42 ~ 14. 69	- 1. 40
K20	—	2. 98 ~ 16. 15	5. 12 - 9. 07	0. 12 ~ 1. 53	0. 02 ~ 0. 17
Na ₂ O		0.44~8.44	0. 20 ~ 1. 53	0. 54 ~ 2. 05	0.09~0.41
FeO	0.007	0.03 ~ 2.93	18. 27 ~ 28. 99	5. 61 ~ 18. 17	≥99%
MgO	0.008	-0.10	0.46 - 11.51	9. 72 ~ 22. 42	0. 03 ~ 3. 63
BaO		0. 11 ~ 0. 98	0. 02 ~ 1. 57	_	
Rb ₂ O	_	- 3. 30	0.04 ~0.30	_	—
Cr ₂ O ₃		_	—		-0.015

(3) 支配微量元素在交代过程中的行为

在热液作用下岩石常发生交代变质过程,该过程中系统是开放的,有元素的迁出和带 人。在常量元素发生迁移的同时与常量元素发生类质同象置换的微量元素也会发生相似的 迁移活动。如钾长石交代岩石中的钠长石时,Sr²⁺随 Na⁺迁出而 Rb⁺随 K⁺带人。

(4) 类质同象的元素比值可作为地质作用过程和地质体成因的标志

黄铁矿中常有 Co 和 Ni 等元素呈类质同象混入,在内生条件和外生条件下生成的黄铁矿 中 Co 和 Ni 的含量是不同的,应用黄铁矿的 Co/Ni (质量分数,下同)比值可以确定矿床的 成因。按克拉克值, Co/Ni 比值为 25/89 = 0.28;在沉积岩中 Co/Ni 比值为 0.28 ~ 0.20,沉积 黄铁矿中 Co/Ni < 1;在岩浆热液中,由于 Co 比 Ni 有更强的亲硫性, Co/Ni > 1。

(5) 标型元素组合

有些矿物中含有大量类质同象的"杂质"仍与一种矿物在特定的成因下往往只富含某 些特征的类质同象元素组合,据此可以推断矿物的形成环境,故可以将有成因意义的元素 组合称为标型元素组合。

例如磁铁矿矿物通式为  $Fe^{2+} Fe_2^{3+}O_4$ ,它有两个类质同象系列: $Fe^{2+} 系列和 Fe^{3+} 系列$ 。  $Fe^{2+}$ 可被  $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  ( $r = 0.078 \sim 0.091$  nm) 置换;  $Fe^{3+}$ 可由  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $V^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $In^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$ ,  $Ti^{4+}$ ,  $Ge^{4+}$  ( $r = 0.050 \sim 0.076$  nm) 置换。

不同成因的磁铁矿具有不同的标型元素组合,常见的组合方式为:①基性、超基性岩富  $Cr^{3+}$ ,  $V^{3+}$ ,  $Ti^{4+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ , 贫  $Al^{3+}$ ; ②酸性、碱性岩富  $Al^{3+}$ ,  $Sn^{4+}$ , 而贫  $Mg^{2+}$ ; ③接触交代型碳酸盐岩富  $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ga^{3+}$ ; ④沉积变质岩富  $Mn^{2+}$ ,  $V^{3+}$ ,  $Ge^{4+}$ 。

#### 6.1.2.3 超显微混入物形式

超显微非结构混入物(或称为超显微包裹体),指被包裹在其他矿物中、粒径小于0.01 mm的物质。由于它不占据主矿物的晶格位置,因此是独立矿物,但又不形成可以进行矿物学研究的颗粒。如在岩浆岩中的 Au, Ag, Pb, Bi, Hg 等,常可以呈超细硫化物存在于其他矿物中。

#### 6.1.2.4 吸附形式

吸附形式是在胶体、晶体表面或解理面上由于电荷不平衡而吸附异性离子的现象,是 一种结合力较弱、易被交换和分离的存在形式(活性赋存形式)。此外,在粘土矿物表面 由于表面张力也容易形成对离子的吸附。

#### 6.1.2.5 与有机质结合的形式

元素加入到有机物中,如血液中的 Fe,骨骼中的 Ca 和脑细胞中的 P 都完全进入到有 机质中。此外,微量元素常与有机物结合形成金属有机化合物或金属有机络合物,如铜乙 二胺配离子([Cu(CH)₂]²⁺),汞元素容易形成有机汞(CH₃Hg⁺)。大量的金属有机络 合物或金属有机化合物都可以溶于水,进而进入环境之中。

同种元素在同一类地质体中可以有多种存在形式,如 Nb 等微量元素在花岗岩中主要 以类质同象形式存在,但当其含量较高时也可以与 Nb 的独立矿物共存。又如 Pb 在热液矿 脉中主要以方铅矿和铅硫盐形式存在,部分 Pb 也可以以类质同象形式进入其他硫化物矿 物中。

同样,元素的存在形式不是一成不变的,以 Pb 为例,在岩浆熔体中呈简单离子 Pb²⁺ 或 PbS 分子;在岩浆结晶时主要以类质同象方式进入钾长石,少量呈微细 PbS 分子;在热 液作用过程中与 Cl⁻, F⁻, HS⁻等结合成配离子;在热液脉中形成方铅矿和铅硫盐,部分 类质同象进入其他硫化物矿物中;在地表风化后转变成白铅矿;在还原的沉积盆地中又可 以生成方铅矿。

讨论元素的存在形式,其目的在于研究元素的化学活动性。若元素的结合形式不同, 将具有不同的化学活动性。例如,不论是常量元素还是微量元素,若是存在于矿物的晶格 中,相对是比较稳定的,基本上不受外界环境和化学条件的影响,例如不会因环境酸碱度 的改变而从矿物中析出。但是,如果元素不是存在于矿物中,而是以被粘土矿物吸附的形 式存在,当环境变为酸性时,H⁺离子将和重金属离子争夺粘土矿物表面的可交换位置, 结果使被吸附在粘土矿物表面的部分重金属离子释放出来;H⁺离子浓度愈大,释放出来 的重金属离子就愈多。在环境变得极酸性时,粘土矿物吸附的重金属离子几乎全部被释放 出来,进入环境或流体。

对矿产资源的可利用性,元素的存在形式有时比元素的含量更有意义。如在超基性岩中镍 的含量一般较高,但即使达到了矿床的工业品位,也不等于其就有开采价值。因为如果镍存在 于硅酸盐中,其基本不能被利用,但如果镍以硫化物形式存在,就具有良好的利用价值。

# 6.1.3 元素在不同相中的分布

#### 6.1.3.1 形态及其类型

污染物在环境中的迁移、转化规律及最终归宿是环境科学研究的重要内容之一。然 而,污染物的迁移转化规律,并不取决于污染物的总浓度,而是取决于它们化学形态的本 性(韦进包,钱沙华,2002)。化学形态在环境研究中的两个领域是(Szpunar & Lobinski, 1999):① 通过测定潜在有毒元素的化学形态,进行环境风险评价;② 评价无机金属离子 和单一无机组分的生物转移机制。

在环境研究中,大家更注重污染元素在环境中的存在形式,因为污染元素在环境中的 存在形式直接决定该元素能否产生污染以及污染程度。对于环境中元素形态的研究,众多 学者主要研究土壤和水系沉积物中重金属元素的存在形式——形态。然而关于元素的形态,不同学者有不同的理解。在本书中,将根据目前大家广泛应用的形态分析方法来研究 元素在环境样品中的形态。

关于元素的形态研究,最早由吉布斯(Gibbs)(1973)、福斯特纳(Forstner)和帕契 尼拉姆(Patchineelam)(1976)等在对沉积物中重金属元素进行研究时从元素的键合机制 入手,研究了沉积物中重金属元素的存在形态。根据他们的研究,沉积物中重金属的键合 机制有5种(图 6.1)。



图 6.1 沉积物中重金属的键合机制

图 6.1 表明, 沉积物中的重金属除一部分是来源于岩石及矿物风化的碎屑产物外(未 受污染的水体中往往是主要的),相当一部分是在水体中(特别是在污染严重的水体中), 由溶解态金属通过吸附、沉淀、共沉淀及生物作用转变而来。这是目前对沉积物中重金属 形态进行划分的主要依据。

根据以上依据并结合当前形态分析中重金属形态的划分方法,环境样品中重金属形态 一般分为5种:① 可交换态,由沉积物中矿物(粘土矿物、铁锰水合氧化物、腐殖酸及 二氧化硅)对重金属的吸附作用而形成;② 碳酸盐结合态,与沉积物中的碳酸盐联系在 一起的重金属;③ 铁锰氧化物结合态,与铁锰水合氧化物共沉淀,或被铁锰水合氧化物吸 附,或其本身即为氢氧化物沉淀的这部分重金属;④ 有机结合态,与有机物或硫化物结合的 重金属;⑤ 残渣态,包含于矿物晶格中而不能释放到溶液中去的重金属。也有人将形态分为 6种,即在可交换态前加上水溶态(这对于土壤中的重金属形态分析是有用的,但在水系沉 积物中一般不采用)。

上述分析表明,元素在环境样品中的形态根本原因在于元素的键合状态,实际上是元 素在不同相中的分布状态。

#### 6.1.3.2 形态分析方法

(1) 一般重金属的形态分析方法

目前一般重金属的化学形态的分析方法主要有3种:仪器直接测定、化学平衡模拟计 算和模拟实验。最常用的是模拟实验方法,即顺序提取(sequential extraction)法,它是 根据样品的物理性质(如粒度、溶解度等)或化学性质(如结合状态、反应活性等)把 样品中一种或一组被测定物质进行分类提取的过程。顺序提取法又分为多步提取和一步提 取(刘晶等,2007)。其中比较常用的有 Tessier 流程、BCR (the Community Bureau of Reference) 三步提取法、改进的 BCR 法(Tessier et al., 1979; Hall et al., 1996; Hall & Pelchat, 1999; 王亚平等,2005),这3个流程的共同特点是都将元素形态分为酸可溶态(其 中 Tessier 流程将其进一步划分成可交换态和碳酸盐结合态)、可还原态、可氧化态和残留 态。各流程的区别主要在于试剂和操作条件的选取。

针对改进后的 BCR 顺序提取方案仍然存在流程长、耗时多、元素再分配等问题,一些学者开始尝试把超声波振荡、微波、连续流等技术的优点引入顺序提取中,对 BCR 方案做了改进,显著提高了工作效率(Pazos - Capeans et al., 2005; Campos et al., 1998)。

顺序提取法中的一步提取法,即用酸性试剂、螯合剂、缓冲试剂等作为提取剂对样品 进行一步提取。常用的酸试剂有 HOAc、HCl、HNO₃等。其中 HOAc 对 Cd, Co, Cr, Ni, Pb, Zn 等元素的浸提效果比较好。螯合剂用作萃取剂来萃取土壤和沉积物中可被植物直 接吸收和利用部分的重金属元素,是因为它能同大多数的金属离子形成稳定的水溶性螯合 物。常用的螯合剂有:DTPA (二乙烯三胺五乙酸),TEA (三乙醇胺),EDTA (pH = 7) 等。常用缓冲试剂有:NH₄OAc + HOAc (pH 为 4.8 或 5.0),H₂C₂O₄ + (NH₄)₂C₂O₄ (pH > 5.0),CaCl₂和 NaNO₃等。比较常用的方法是毒性淋滤试验程序法 (TCLP 法),它是美国 "固体废弃物试验分析评价手册"中的标准方法之一,是美国法庭所通用的生态环境风险 评价方法,此法评价重金属生态环境风险在美国已经开展研究多年。

Tessier (1979)的连续提取法是应用比较多的方法之一。该方法是目前从事环境中 重金属形态研究的基础,许多学者在此基础上结合研究对象进行了多种重金属形态的 研究。

Tessier 连续提取法的一般步骤(六步提取法)如表 6.4 所示。不同研究者根据研究对 象不同,对该方法有一些改进,如加人的试剂量可能不同。

形 态		分析方法		
I	水溶态	称 1.0000 g 样品,用去离子水萃取,振荡,离心;取出上清液,过滤定容,测试		
п	可交换态	在 I 的残渣中加 1 mol/L 的 MgCl ₂ 溶液 8 mL, 25 ℃下连续振荡, 离心; 取出上清液, 过滤定容, 测试		
III	碳酸盐结合态	在Ⅱ的残渣中加1 mol/L 的 NaAc 溶液 8 mL, 25 ℃下连续振荡, 离心; 取出上清液, 过滤定容, 测试		
IV	铁锰氧化物结合态	在 Ⅲ 的残渣中加 0.04 mol/L 的 NH ₂ OH · HCl 的 25% 的 Hac 溶液 20 mL, 96℃下恒 温连续振荡,离心;取出上清液,过滤定容,测试		
V	有机结合态	在 IV 的残渣中加 0.02 mol/L 的 HNO ₃ 5 mL, 30% 的 H ₂ O ₂ 3 mL, 85℃下振荡;再加 30% 的 H ₂ O ₂ 3 mL,振荡;冷却到室温后加 3.2 mol/L 的 NH ₄ Ac 和 20% 的 HNO ₃ 溶 液 5 mL,稀释,振荡 30 min,离心;取出上清液,过滤定容,测试		
VI	残渣态	用 HF + HClO ₄ + HNO ₃ 硝解所剩残渣,过滤定容,测试		

表 6.4 Tessier 连续提取法的一般步骤

除 Tessier 的连续提取法之外,近年来欧洲学者提出了"三步提取法",主要分为可氧 化态、可还原态及残渣态。

1987 年, 欧共体标准局(现名为欧共体标准测量与检测局)在 Tessier 方法的基础上提出了 BCR 三步提取法,并将其应用于包括底泥、土壤、污泥等不同的环境样品中。同时也有学者对 BCR 提取法进行了改进(表 6.5)。

步骤	形态	提取程序
1	FA: 可交换态	0.11 mol/L HAc, 20 mL
2	FB:还原态	0.5 mol/L NH ₂ OH · HCl, 20 mL, 用 HNO ₃ 调节 pH 至 1.5
3	FC:氧化态	0. 8 mol/L H ₂ O ₂ , 5 mL, 85 ℃水浴 1 mol/L NH ₄ Ac, 25 mL, HNO3调节 pH 至 2
4	FD: 残渣态	$2 \text{ mL HNO}_3 + 1 \text{ mL H}_2 \text{ O}_2 + 0.5 \text{ mL HF}, 160^{\circ}\text{C}$

表 6.5 改进的 BCR 顺序提取程序

(2) Hg 的形态分析方法

上述元素的形态分类及方法适用于大部分重金属元素如 Cu, Pb, Zn, Cd 等, 而对于 部分特殊的元素如 Hg 和 Se 等则有不同的形态分类及分析方法。

土壤汞的形态及其生物有效性:

1)研究表明,土壤总汞含量与植物吸收汞量之间并无显著的相关关系,这说明土壤 汞的生物有效性与其形态的活性有关。汞在土壤中具有多种无机和有机化合形态,同时也 具有种类繁多的有机及矿物胶体结合态。存在于土壤中的各种汞化合物由于其溶解性不 同,它对植物的有效性也有很大差异。喜田村正次等的研究指出,不同形态的汞化合物被 植物吸收的顺序为 CH₃HgCl > C₂H₅HgCl > HgCl₂ > HgO > HgS,这个顺序显然与化合物的 溶解度相一致。王庆敏等的试验也显示,水稻对汞化合物的吸收与其溶解性能有关,水稻 对不同形态汞化合物吸收强弱的结果是醋酸苯汞 PMA > HgCl₂ > HgO > HgS。就有机物结合 态汞对植物的有效性而言,小分子量的腐殖质结合汞的活性较高,但其活性低于可溶性的 Hg²⁺离子,蔬菜对不同有机结合态汞的吸收顺序为:Hg²⁺ > 富里酸 – Hg > 胡敏酸 – Hg > 柠檬酸 – Hg > 胡敏素 – Hg。高分子的腐殖质对土壤汞的活性有抑制作用。

2)影响土壤汞生物有效性的因素主要有: pH,  $E_h$ ,有机质含量与种类,粘土矿物, 微生物等。一般来说,在土壤 pH 较低,即土壤酸度较高时,有利于汞化合物的溶解,因 而土壤汞的生物有效性较高,但当 pH >8 时,由于  $Hg^{2+}$ 离子可与 OH⁻离子形成络合物而 提高溶解度,也使其活性增大。当土壤氧化还原电位较低时,由于有 S²⁻离子的产生,  $Hg^{2+}$ 与之形成难溶的 HgS 而降低其有效性。低分子的有机质会提高土壤汞的有效性,而 大分子的有机质则对其有抑制作用。粘土矿物因对  $Hg^{2+}$ 有吸附作用,相应地降低了土壤 汞的活性。微生物可将一些无机汞化合物转化为甲基汞等,使其有效性相应提高。

汞的形态类型及分析方法:

1) 水溶性汞 (形态 I:水溶性汞):称取土样 0.5000~1.5000g,于 40 mL 具磨口的 离心管中,加入 20 mL 去离子水,在振荡器上振荡 30 min,离心机离心 15 min;取上层清 液过滤于 25 mL 容量瓶中,滴加1+1 盐酸 2 滴,用去离子水定容。

2) 酸溶性汞 (形态 Ⅱ:盐酸无机汞和溶于酸的有机汞):在上一步残留物中,加入 1.0 mol/L 的盐酸 10 mL,振荡 30 min,离心 15 min,取上清液,过滤于 25 mL 容量瓶中, 并再浸提一次,合并两次上清液,加入溴化剂溴化,用 0.5%盐酸定容。

93

3) 浸提碱溶性汞 (形态Ⅲ:有机质结合汞):在前一步的残留物中加入 1% KOH 溶 液 30 mL,振荡 10 min,放置过夜,离心分离,移入 50 mL 容量瓶中,用 1% 的 KOH 溶液 定容。取上述碱浸液 2 mL 于 10 mL 容量瓶中,加入 1 +1 盐酸和去离子水到 5 mL,使其盐 酸酸度为 0.6 mol/L,加 0.1 mL 溴化剂摇匀,加入 5 mL 后加 1 滴盐酸羟胺,用稀盐酸定 容,使其浓度为 0.5%。

4) 硝酸溶汞 (形态Ⅳ:元素汞): 在上一步的残留物中加入 2 mol/L 的 HNO₃10 mL, 振摇 20 min, 放置 2 h, 离心分离、过滤于 25 mL 容量瓶中, 用 5% 盐酸定容。

5) 王水溶汞(形态 V:硫化汞为主的惰性汞):在上一步浸提后的离心管换上具通 气管的磨品塞(即王水消化管),在其残留物中加入 8 mL 王水,稍振荡后,放入 40 ℃水 浴中,浸提 2 h,冷却后离心分离、过滤于 25 mL 容量瓶中,用稀盐酸定容。

上述汞的形态分类方法及分析方法是目前对土壤汞形态分析中最常用的方法,当然也 有不同学者提出其他形态分类,关键是根据研究对象来确定。

(3) Se 的形态分析方法

硒的形态分析仍然采取连续浸提操作流程,将环境样品中的 Se 选择性地连续提取到 5 个"操作定义"的相态中,具体操作如下:

1)水溶态:称取 2.000g 样品于 15 mL 离心管中,加入蒸馏水 8 mL,加盖,平放于康 式振荡器上,室温下振荡 1 h,然后以 4000 r/min 转速离心 30 min,把上层清液倒入 10 mL 容量瓶中,再向离心管中加入 2 mL 水,振荡离心分离后上清液还倒入同一个 10 mL 容量瓶 中。定容待测。

2) 可交换态:在上述含有残渣的离心管中加入 0.1 mol/L KH₂PO₄ - K₂HPO₄溶液 8 mL, 室温下振荡 2 h,以 4000 r/min 转速离心 30 min,把上层清液倒入 10 mL 容量瓶中,再向离心 管中加入 2 mL 水,振荡离心分离后上清液还倒入同一个 10 mL 容量瓶中。定容待测。

3) 酸溶态:在上一步含有残渣的离心管中,加入3 mol/L HCl 8 mL,于90℃的恒温水 浴中加热 50 min,并间歇振荡,然后以 4000 r/min 转速离心 30 min,把上层清液倒入 10 mL 容量瓶中,再向离心管中加入2 mL 水,振荡离心分离后上清液还倒入同一个 10 mL 容量瓶 中。定容待测。

4) 有机物结合态:在上一步含有残渣的离心管中,加入 0.1 mol/L K₂S₂O₈ 10 mL,于 90℃的恒温水浴中加热 2h,并间歇振荡,然后以 4000 r/min 转速离心 30 min,把上层清液 倒入 10 mL 容量瓶中,再向离心管中加入 2 mL 蒸馏水,振荡离心分离后上清液还倒入同一 个 10 mL 容量瓶中。定容待测。

5)残渣态:取出上一步中的残渣,置于聚四氟乙烯坩埚中,用少量水润湿,加入5 mL浓 HNO3,2 mL HClO4和2 mL HF,于低温电热板上加热,至冒白烟,蒸至小体积。视情况补加酸,再蒸至近干。冷却,用10~15 mL 5 mol/LHCl 浸取,转移至50 mL 容量瓶中, 定容待测。

上述样品用原子荧光分光光度计进行分析。

# 6.2 元素的活化

元素的活化是在一定条件下元素从一种稳定存在形式变化成为不稳定的存在形式的过 94 程。在所有的活化中,都需要一定的能量才能实现。不同键型被活化的难易程度不同,所 需要的能量不同。影响元素活化的因素非常多,同时元素活化是在各种因素发生变化的条 件下发生的。下面将重点介绍对元素活化有重要影响的因素及元素活化行为。

### 6.2.1 氧化还原条件

氧化还原条件是影响变价元素发生活化的重要因素。氧化还原环境条件的改变直接影 响到元素价态的变化。元素的价态直接影响元素在自然界的存在形式,因为价态不同就会 形成不同的化合物或矿物,其化学活性也就不同。因此元素的价态是影响元素存在形式的 重要因素。如二价铁在自然界一般很难迁移,而一旦氧化形成三价铁的硫酸盐则以溶液形 式非常容易迁移;又如0价汞以气态存在于自然界,而二价汞则以化合物或矿物或有机结 合物(甲基汞)形式存在。

在成矿作用过程中,许多元素在氧化条件下发生活化迁移,而在还原条件下发生沉 淀。最常见的如原生矿物(硫化物)中元素比较稳定,但是当原生矿物暴露于地表或近地 表环境时,就会发生氧化,生成新的矿物,其中一部分元素被活化而发生迁移。如黄铁矿 在地表发生氧化是常见的现象之一,在氧化之后会形成"铁帽"而成为找矿标志。黄铁矿 的氧化过程如下:

 $2\text{FeS}_2 + 7\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{FeSO}_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$ 

又如铀矿成矿过程中,在还原环境下铀以原生铀矿沥青铀矿(UO₂)形式稳定存在, 但是当环境发生变化,成为氧化环境时,原生铀矿被氧化为六价铀矿物而活化,进而发生 迁移。在迁移过程中遇见还原环境,可被再次还原为四价铀而发生沉淀。

 $UO_2 + 1/2O_2 + H_2O \rightarrow (UO_2)^{2+} + 2OH^{-1}$ 

# 6.2.2 酸碱性

酸碱性是元素发生活化的重要因素之一。很多矿物在中性或碱性条件下是稳定的,但 在酸性环境中就会发生反应、溶解,进而活化迁移。比如在碳酸盐岩中,不仅溶解度影响 着 Ca²⁺, CO₃²⁻, HCO₃⁻和 CO₂ 在自然界中的存在形式,同时,酸碱度对它们的存在形式 也有一定的影响。

自然界中,存在着以下的平衡关系:

$$CO_{2} + H_{2}O \Leftrightarrow H_{2}CO_{3}$$

$$H_{2}CO_{3} \Leftrightarrow HCO_{3}^{-} + H^{+} \qquad K_{1} = 4.5 \times 10^{-7}$$

$$HCO_{3}^{-} \Leftrightarrow CO_{3}^{2^{-}} + H^{+} \qquad K_{2} = 4.7 \times 10^{-11}$$

$$\overrightarrow{E} C_{T} = [H_{2}CO_{3}] + [HCO_{3}^{-}] + [CO_{3}^{2^{-}}]$$

其分配系数:

$$\alpha_1 = \frac{[H_2CO_3]}{C_T}$$
$$\alpha_2 = \frac{[HCO_3]}{C_T}$$
$$\alpha_3 = \frac{[CO_3^2]}{C_T}$$

把 $K_1$ ,  $K_2$ 代入上式,则有

$$\alpha_{1} = \left(1 + \frac{K_{1}}{[H^{+}]} + \frac{K_{1}K_{2}}{[H^{+}]^{2}}\right)^{-1}$$
$$\alpha_{2} = \left(1 + \frac{[H^{+}]}{K_{1}} + \frac{K_{2}}{[H^{+}]}\right)^{-1}$$
$$\alpha_{3} = \left(1 + \frac{[H^{+}]^{2}}{K_{1}K_{2}} + \frac{[H^{+}]}{K_{2}}\right)^{-1}$$

根据  $K_1$  及  $K_2$  值,就可以制作以 pH 为主要变量的  $H_2CO_3^- HCO_3^- - CO_3^{-2}$  体系的形态分 布图 (图 6.2)。从图 6.2 可见: pH = 1 ~ 6 时,  $H_2CO_3$  是占优势的离子; pH = 6 ~ 10 时,  $HCO_3^-$  是主要离子; pH = 10 ~ 14 时,  $CO_3^{-2}$  是主要离子。



图 6.2 碳酸的 α - pH 曲线

# 6.2.3 键型

元素相互之间结合的化学键类型主要有离子键、共价键、金属键(原子键)。由于元 素本身的地球化学性质,在结合成化合物时会以不同的键型结合。化学键的类型极大地影 响着元素的存在形式,同时也影响着元素的活化。以离子键结合的化合物溶解性较高,极 易溶于水,容易活化,进而以离子形式存在于溶液中,如食盐 NaCl 是典型的离子键,溶 于水之后活化以 Na⁺和 Cl⁻的形式存在于水溶液中。众多的以共价键形式结合的化合物以 气态或液态形式存在,如 CO₂ 和烃类化合物。以金属键结合的元素一般会形成固体矿物, 如金刚石、金属单质等,这些元素不易活化。

在自然界中发生的地球化学反应,主要是金属离子与氧或硫产生的反应。因此,阳离 子吸引力的大小决定着矿物中的化学键。根据现代化学理论,不论阳离子还是阴离子,极 化和变形的加强都会使化合物中化学键的共价性趋向增加因而不易活化。例如,在硅酸盐 矿物及氧化物中,由于氧阴离子的变形不大,金属元素与氧主要形成离子键的化合物;而 在硫化物中,由于硫阴离子的强烈变形,故金属元素与硫主要形成共价键的化合物。

# 6.2.4 电离能

电离能主要影响弱电解质在溶液中的存在形式,进而影响元素的活化。电离能对强电 解质影响不大。对于弱电解质,其电离过程是可逆的。当电离达到动态平衡时,弱电解质 的分子和离子都处于均匀的液相中。一旦平衡破坏,则处于一种活动状态。对于一元弱酸 96 弱碱,它们在水中存在着电离平衡。例如:HAc 在水溶液中存在着离解平衡:

$$HAc + H_2O \Leftrightarrow H_3O^+ + Ac^-$$

则 HAc 在水中的存在形式即在 HAc - Ac⁻之间动态循环。

而 NH₃ · H₂O 在水溶液中存在形式则是在 NH₃ · H₂O—NH₄ · 之间循环转换。

对于多元弱酸的电离平衡,其电离是分级的,如H₂S

一级电离  $H_2S \Leftrightarrow H^+ + HS^-$ 

二级电离 HS⁻⇔H⁺ + S²⁻

 $K_{a1}$ 和 $K_{a2}$ 分别表示 H₂S 的一级电离常数和二级电离常数。在一般情况下,二元酸的  $K_{a1} \gg K_{a2}$ ,这表明 H₂S 的第二步电离比第一步电离困难得多。因为带有两个负电荷的 S²⁻⁻ 对 H⁺ 的吸引比带一个负电荷的 HS⁻⁻对 H⁺ 的吸引要强得多,又由一级电离所产生的 H⁺ 能 促使二级电离的平衡强烈地偏向左方。因此,溶液中 [HS⁻]  $\gg$  [S²⁻],溶液的酸性主 要由第一步电离所决定。对于二元弱酸,如果  $K_{a1} \gg K_{a2}$ ,则二级电离产生的 H⁺ 可以忽略, 溶液中 H⁺浓度计算方法与一元酸溶液中 H⁺浓度计算方法相同。实际而言,整个溶液系统 中 H₂S 的存在形式即在 H₂S—HS⁻—S²⁻之间转换,主要是以 HS⁻存在。

上述存在形式的不同决定了离子的迁移性,也决定了元素的活化程度。

## 6.2.5 溶解度

溶解度是决定物质在溶剂中能否较多地进入溶液中的重要因素。如果固体物质在溶液 中的溶解度较大,则这种物质就容易进入溶液,进而导致元素容易活化和迁移。通常,沉 淀的生成和溶解,总是在其他电解质存在的环境里进行,沉淀的溶解度不仅受离子强度的 影响,而且还受到因共存离子引起的副反应等的影响(表 6.6)。

离子强度	0. 001	0.005	0. 01	0. 05	0.1
一价离子	0. 96	0.95	0. 93	0, 85	0. 80
二价离子	0. 86	0. 74	0.65	0.56	0.46
三价离子	0. 72	0. 62	0. 52	0. 28	0. 20
四价离子	0. 54	0. 43	0.32	0.11	0.06

表 6.6 不同离子强度时各种相同价数离子的平均活度系数

以 AgCl 在纯水和在 0.1 mol/L HNO, 溶液中的溶解度为例。在纯水中, AgCl 的溶解度很小, 由它溶解产生的 Ag⁺和 Cl⁻很少, 离子强度  $I \approx 0$ , 活度系数  $\gamma_{\pm} \approx 1$ , 所以其溶解度 S:

 $S = \sqrt{K_{sp}} \approx \sqrt{K_{ap}} = \sqrt{10^{-9.81}} \text{mol/L} = 1.3 \times 10^{-5} \text{mol/L}$ 

在 0.1 mol/L HNO₃ 溶液中,溶液的离子强度可以仅从 HNO₃ 溶液的离解来考虑,则 I = 0.1,由表 6.6 得  $\gamma_{Ag^+} = 0.80$ ,  $\gamma_{Cl^-} = 0.80$ ,所以

$$S = [Ag^+] = [Cl^-] = \sqrt{K_{sp}} = \sqrt{\frac{K_{sp}}{\gamma_{Ag^+}\gamma_{Cl^-}}} = 1.6 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

可见 AgCl 在 0.1 mol/L 中的溶解度比在纯水中大。难溶电解质在含有其他电解质溶液 中的溶解度比同温度下在纯水中溶解度增大的现象,称为盐效应。因此,盐效应会增加物 质的溶解度,也会增加元素活化的能力。

# 6.2.6 共同离子效应

当沉淀反应达到平衡后,若向溶液中加入含有共同离子的电解质(通常指过量沉淀 剂)时,沉淀的溶解度将减小,这种影响称为共同离子效应。共同离子效应实质上也是影 响物质的溶解度,进而影响元素的活化程度。表 6.7 是 PbSO₄ 在含不同浓度 Na₂SO₄ 溶液 中的溶解度,随 Na₂SO₄ 浓度的增加, PbSO₄ 溶解度呈现先减小后又增大的趋势。这是由 于最先是共同离子效应,而后又是盐效应影响占优势之故。

NaSO4 的浓度/ (mol・L ⁻¹ )	0	0.001	0. 01	0. 04	0. 10	0. 35
$S_{\rm PbSO_4}$ ( mmol · L ⁻¹ )	0. 15	0. 024	0. 016	0. 013	0.016	0. 023

表 6.7 PbSO4 和 Na2SO4 在溶液中的溶解度

#### 6.2.7 离子电位

离子电位 π 是离子大小和离子电荷的综合作用效果,决定了离子吸引价电子的能力, π 为离子电价与离子半径(单位为 10 nm)的比值。在水溶液中阳离子与 0²⁻之间争夺价 电子的能力,或与 OH⁻争夺价电子的能力的相对高低,决定了离子的酸碱性。阳离子吸 引价电子的能力低于 H⁺的显碱性,以简单阳离子或氢氧化物的形式存在;而吸引价电子 的能力大于 H⁺的阳离子显酸性,在水溶液中以酸根配离子形式存在;吸引价电子能力与 H⁺相近的离子显两性,即在酸性溶液中呈碱性,在碱性溶液中呈酸性,在正常的天然水 溶液中易以氢氧化物形式沉淀,难于迁移;高价阳离子离子电位高,在水溶液中可呈多种 形成的配合离子。常见离子的离子电位见图 6.3。



图 6.3 元素的离子电位图 I—形成自由离子;II—形成复杂络离子;III—形成多元酸阴离子;IV—形成 CO₃²⁻和 SO₄²⁻型阴离子

在图 6.3 中,离子的性质和行为可按 π进行分类:

1)  $\pi < 2.5$ ,为电价低、半径大的碱性阳离子,在水溶液中同 H⁺争夺 O²⁻的能力弱, 其氧化物溶于溶液,带出 O²⁻,形成简单阳离子和 OH⁻,如:

$$CaO + H_2O \rightarrow Ca^{2+} + 2OH^{-}$$

2)  $\pi = 2.5 \sim 8.0$ ,为两性离子,多偏高价和具中等半径,在水溶液中与 H⁺争夺 O²⁻的能力弱,其氧化物易与 H₂O 形成氢氧化物沉淀,如反应:

 $Fe_2O_3 + 3H_2O \rightarrow 2Fe (OH)_3$ 

这类元素在强酸性条件下呈简单离子,在正常天然水溶液中生成氢氧化物沉淀。如果 体系中出现高浓度的具高电负性的配合剂,如 F⁻和 Cl⁻等,则配合剂可以从氢氧化物中 夺取阳离子,形成复杂的配离子使之溶解、迁移。

3)  $\pi > 8$ ,离子半径小的高价阳离子,在水溶液中争夺  $0^{2-}$ 的能力比 H⁺强,会夺取 H₂O 中的  $0^{2-}$ 并与之结合成配阴离子,由于使 H⁺游离,溶液显酸性,称为酸性离子。反 应方式如:

 $SO_3 + H_2O \rightarrow 2H^+ + SO_4^{2-}$ 

这组离子在正常天然水溶液中主要呈易溶的酸根离子形式迁移。其中 π = 8 ~ 13 的一 组离子易形成多元酸复杂配离子。

总之,离子的基本性质决定了其在化学反应中的行为及在自然环境中的活化迁移 习性。

## 6.2.8 温度

无机化学中很多内容都试图去说明各种化学体系的不同稳定性。若一个体系不随时间 呈现变化,就称它是稳定的。但究其根本,稳定性分为两大类,其一是指体系处于平衡状态,不能自发进行可察觉的变化,属热力学稳定;其二是指体系并非处于平衡状态,而只 是表观上的稳定,即指至少有一种可自发进行的可察觉变化,以难以量度的缓慢速率进 行,属动力学稳定。相对于热力学稳定,存在着一种热力学的不稳定,即元素的活化受温 度的影响。

化合物分解成单质的稳定性,可以用  $\Delta_{f}G_{m}^{e}$ 来衡量。一般说来,如果化合物的  $\Delta_{f}G_{m}^{e} < 0$ ,该化合物是稳定的,且越小越稳定;若化合物的  $\Delta_{f}G_{m}^{e} > 0$ ,则该化合物是不稳定的。 即越不稳定,活性越大;越稳定,活性越弱。表 6.8 列出了卤化氢(HX)的  $\Delta_{f}G_{m}^{e}$ 值。

HX/g	HF	HCl	HBr	HI
$\Delta_{\rm f} G_{\rm m}^{\theta} / \ (\rm kJ  \cdot  \rm mol^{-1})$	- 275. 4	- 95. 3	- 53. 4	1.7

表 6.8 HX 的 Δ_rG^θ_m

由表 6.8 中数据可以看出, 气态 HX 的  $\Delta_f G_m^{\theta}$  值, 从 HF→HBr 依次增大, 直到 HI 成为 正值。其稳定性按 HF—HI 顺序依次减小。事实上, HI 在 573K 已明显分解, 是较不稳定 的, 而 HBr, HCl 在 1273K 时才稍有分解, HF 在此温度还相当稳定。但化合物的分解不 能仅从  $\Delta_f G_m^{\theta}$  考虑,稳定性大小是针对这个化合物对应于某一特定变化而言的。

# 6.3 不同地质作用中元素的活化

元素的存在形式直接影响着元素的活化方式及程度。在讨论了元素的存在形式之后, 本节重点讨论化学元素在不同地质作用中的活化方式。

# 6.3.1 表生环境中元素的活化

表生环境中元素的活化主要受外界环境的变化而引起元素由原来的活动性不强甚至没 有活动性变为活动性。表生环境元素活化与表生地质作用有关,特别是与风化作用有关。 表生环境中元素受外界氧化还原环境和酸碱度的影响尤为明显,同时气候条件也有一定的 影响。

6.3.1.1 表生作用中元素活化的方式

(1) 潮解和溶解

化合物的潮解和溶解会释放出元素,使元素发生活化,进而发生迁移。一些易溶的化 合物,如 ZnCl₂ 和氢氧化钠等化合物,在湿度较大的环境中容易发生潮解,锌和钠等元素 就会被活化、流失。潮解一般是物理作用过程。

物质溶解可以使固相的化合物进入溶液相,从而使原来在固相中比较稳定的元素容易 发生迁移。物质溶解有几种方式:一些容易溶解的化合物或者单质,在水溶液中就可以溶 解,通过溶解进入水溶液中的元素就会容易迁移,发生各种反应及地质作用,这种溶解的 多少关键在于化合物的溶解度;另一种方式就是不容易溶于水的物质(矿物)在酸或者碱 性条件下可以溶解,元素因此进入液相,发生活化、迁移,这种溶解关键因素在于物质的 性质和环境的酸碱性。溶解既可以是物理作用过程,也可以是化学作用过程。

(2) 价态变化

变价元素可以在环境氧化还原条件发生变化时,由一种价态变为另一种价态。如果变 价元素从一种稳定的价态转变为一种活动的价态,那么这个变价元素就被活化。如铁元 素,在原生矿物中铁以二价铁存在,且稳定性较好,一般不易发生迁移,但是一旦环境发 生变化,即由还原环境变为氧化环境,则二价铁就会被氧化为三价铁,而三价铁与硫酸根 离子结合的活动性大大增加,铁就会以三价形式进行迁移。又如铀元素,铀在内生作用中 形成的往往是四价铀矿物,在还原环境下比较稳定,一旦四价铀矿物周围环境发生变化, 暴露在地表,或者有含氧溶液流经四价铀矿物,则四价铀矿物被氧化为六价铀矿物,六价 铀矿物的活动性较强,容易迁移。

价态变化引起的元素活化最根本的原因在于环境氧化还原条件的变化,而价态变化过 程中可以有化学作用,也可能有生物化学作用。

(3) 生物活化

生物活化是指元素在生物生命过程中,由于生物体生命的代谢而导致元素由不活动 的状态转变为活动的过程。在生物活化的过程中,最显著的是生物化学作用,如一些微 生物在生存过程中消耗原生矿石中的硫,使原生矿物被氧化,金属元素活化而进入环境 之中。

另一方面,生物体中所含的元素从无机质中而来,构成新的活动成分,其本身就是一 100
种活化。在人类现已发现的 109 种化学元素中,生物有机体一般需要 30~40 种化学元素, 其中 C, H, O, N 是主要的元素。生命系统的兴衰多取决于这些元素的供应、交换和转 化,因而被称为关键元素或能量元素。其他元素可划分为两类:一类是大量元素,包括 P, K, S, Mg, Ca 等,生物体对这些元素的需要量较大;另一类是微量元素,包括 Mo, Co, I, F, Se 等,生物体需要量虽少,但它们具有特殊的生理功能,是维持生命必不可少 的。这些元素都是由生物作用过程中活化、吸收而来。因此生物活化是一种十分重要的化 学元素活化形式。

## 6.3.1.2 元素在表生作用中的活化过程

在风化作用中一些元素会以化合物的形式溶解于地表水,如碱金属元素在风化过程中 自铝硅酸盐格架中解离出来,并以离子形式为自然溶液带至水体之中;在表生风化作用过 程中,锶和钡的内生矿物绝大部分分解成为可溶性的重碳酸盐、氯化物和硫酸盐,参加到 表生作用的循环中去。

铁族元素在表生作用中有以下共同的特征:① 当基性和超基性岩(或基性变质岩) 遭受风化作用时,暗色矿物(橄榄石、辉石和角闪石)解体,Ti,V,Cr,Mn,Fe,Co, Ni 等都能被释放出来,进而转入水体之中,或者土壤之中;② 由于铁族元素的变价特征, 在表生氧化条件下大都能形成络阴离子,形成易溶解的盐类在水体或土壤中进行迁移; ③ 一般来说,酸性和还原的介质有利于铁族元素金属离子的迁移,而在碱性和氧化的环 境下则发生沉淀;④ 在各类沉积岩中,以页岩和粘土岩中铁族元素的含量最高,特别是 在富有有机质的黑色页岩中有更大的富集。

许多稀土矿物,如氟碳酸盐岩及某些硅酸盐岩,它们抗风化能力较差。在表生条件下 容易发生风化、分解,释放出稀土元素。释放出来的稀土元素,有时在条件适宜的情况 下,也可以形成表生稀土矿物。岩石、矿床在风化过程中释放出来的稀土元素,大部分以 碳酸盐及有机络合物的形式进行迁移。含碱金属的稀土碳酸盐及有机络合物的稳定性,以 从镧到镥的顺序增加。在潮湿环境的天然水中,当 HCO3⁻ 的含量比较高时,可以引起重稀 土比轻稀土的溶解度更高,故风化过程中的迁移能力前者较后者为强。气候条件对风化过 程中稀土元素的活动性有一定影响,在温暖潮湿条件下发生的强化学作用,可以使稀土的 活动性增加。

岩石风化过程中,铜、铅、锌均有不同程度的淋失。铜的化合物溶解度较大,岩石风 化时可失去 50%~70%的铜,酸性淋滤可使铜大量淋失。锌的化合物溶解度也大,易被淋 失。铅的化合物溶解度较小,淋失较少。它们都易被风化产物如粘土矿物、氢氧化铁胶 体、有机酸等吸附,因而控制了自然水体中这些元素的活化。腐殖酸吸附能力为 Cu > Pb >Zn。铜、铅、锌在内生作用过程中,都以硫化物为主要的存在形式,这些硫化物在表生 作用条件下迅速被氧化,形成相应的硫酸盐。不同的溶解度对它们在表生带的富集有着重 要的影响。原生铜矿床以黄铜矿为主,氧化后形成的硫酸铜溶液部分被地表水带走,部分 在矿床附近形成次生铜矿物,部分硫酸铜溶液向下渗透到达地下水面以下,在缺氧的条件 下,Cu²⁺,Pb²⁺,Zn²⁺的硫化物进行交代(取代的可能性决定于它们的氧化还原电位的高 低),生成铜的次生硫化物,如辉铜矿、铜蓝等。原生铅矿以方铅矿为主,锌矿以闪锌矿 为主。在风化作用过程中,方铅矿被氧化生成铅矾(PbSO4),活动性差,不易迁移。在 碳酸盐地层中则形成白铅矿,铅矾及白铅矿性质稳定,在水中溶解度小,比重大,可以在 原生矿床附近的残积、坡积及冲积层产生富集,形成有工业价值的砂矿。而闪锌矿氧化电 位低,易被氧化,氧化时生成的 ZnSO₄ 易溶解,能强烈地被水带走,它在中性、酸性及碱 性条件下均能迁移较远。Zn²⁺与 C1⁻和 [NO₃]⁻形成的化合物溶解度也大,所以在锌矿床 氧化带中锌的硫酸盐不残留,而且被迁移出矿床以外较远地区。因而,在风化过程中锌是 趋向分散的,只有当碳酸盐非常发育的地区,才形成规模不大的菱锌矿矿床。内生作用带 铅锌紧密共生,表生作用使二者彻底分离,其主要原因是它们的硫酸盐溶解度有差别。

# 6.3.2 沉积埋藏后元素的活化

沉积物埋藏后,在矿物相变化与自生矿物形成的同时,时常伴有元素的活化迁移与重 组。不同的沉积物,活化迁移的元素类型与形式不同。下面以几种主要的沉积类型为例分 别述之。

(1) 砂岩

砂质沉积物埋藏后,与地层中的水相互作用,导致一些元素的活化迁移与重组。由于 砂质沉积物的矿物成分主要是石英、长石和其他一些铝硅酸矿物,因此,活化迁移进入流 体的元素主要有 Si, Ca, K 等。

$$SiO_2 + 2H_2O \rightarrow H_4SiO_4$$

 $CaAl_2Si_2O_8 + 2H_2O + 2CO_2 \rightarrow Al_2Si_2O_5 (OH)_4 + Ca^{2+} + 2HCO_3^{-}$ 

 $2\text{KAlSiO}_8 + 2\text{CO}_2 + 7\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{K}^+ + \text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \quad (\text{OH})_4 + 4\text{H}_4\text{SiO}_4 + 2\text{HCO}_3^-$ 

埋藏成岩阶段,一些元素进入流体的同时,另一些元素(Ca, Fe, Mg, Na 等)则从 流体转入固体:

$$Ca^{2+} + 2HCO_3^{-} \rightarrow CaCO_3 + CO_2 + H_2O$$
  
Fe²⁺ + 2HCO_3^{-}  $\rightarrow$  FeCO₃ + CO₂ + H₂O  
Fe + 2H₂S  $\rightarrow$  FeS₂

 $2SiO_{2} + 0.5H_{2}O + H^{+} + Na^{+} + CaAl_{2}Si_{2}O_{8} \rightarrow NaAlSi_{3}O_{5} + 0.5A1_{2}Si_{2}O_{5} (OH)_{4} + Ca^{2+}$ 

 $5MgCO_3 + Al_2Si_2O_5 (OH)_4 + SiO_2 + 2H_2O \rightarrow Mg_5Al_2Si_3O_{10} (OH)_8 + 5CO_2$ 

稳定同位素研究表明(Longstaffe, 1983),砂质沉积物埋藏后,物质的迁移与重组有 一定的规律。在浅埋低温(20~40℃)条件下,生成绿泥石矿物;在中低温(50~60℃) 条件下,生成碳酸盐矿物;埋深继续加大,依次出现石英的次生加大(65~80℃)和钠长 石化(150℃±)。当然这一规律不是绝对的,物质的迁移与重组除受温度、压力影响外, 还与沉积物成分及与之作用的流体性质有关。

(2) 粘土岩

粘土质沉积物在埋藏成岩阶段,除可发生砂岩中所发生的元素迁移与重组外,还有一 些自身的特点。

构成粘土质沉积物的矿物主要是粘土矿物,它们在埋藏成岩阶段最显著的变化是脱水、脱硅:

(Al, Mg)₂Si₄O₁₀(OH)₂ ·  $nH_2O + K \rightarrow KAl_2(Si, Al)_4O_{10}(OH)_2 + SiO_2 + nH_2O$ A1₄(Si₄O₁₀)(OH)₈ + K $\rightarrow KAl_2(Si, A1)_4O_{10}(OH)_2 + SiO_2 + nH_2O$ 

研究表明,除上述变化外,还有表 6.9 所列元素的带进带出(以蒙脱石转变为伊利石 为例)(Hower, 1976)。

元素	蒙脱石/ (mol/100g)	伊利石/ (mol/100g)	元素带进(-)带出(+)*(mol/100g)
Si	1.002	0.960	+0.229
Al	0. 478	0. 578	0. 000
Fe	0. 079	0. 049	+0.045
Mg	0. 083	0.058	+0.040
Са	0. 031	0.007	<b>*</b> +0.030
Na	0.027	0.009	+0.023
K	0. 054	0. 115	-0.051

表 6.9 蒙脱石转变为伊利石反应中元素的带进带出

* 以 Al 不变折算。

(3) 碳酸盐岩

最常见的碳酸盐岩是石灰岩和白云岩。因此,参与作用的金属元素主要是 Ca, Mg; 其次是 Mn, Fe, Sr 等。

研究表明,最初形成的碳酸盐沉积物的组成矿物主要是文石或高镁方解石。而这两种 矿物在埋藏成岩阶段是不稳定的,因此必然向稳定的矿物相转变。

文石是方解石的同质多相变体,在埋藏成岩阶段向稳定的方解石转变。这种转变主要 表现为结构的变化,化学成分变化不大。

高镁方解石与普通方解石比较, Mg 的含量较高(MgCO3 摩尔含量可达 18%)、晶格 稳定性较低。在埋藏成岩阶段,高镁方解石有两种变化趋势:① 去镁转变为普通方解石; ② 加镁转变为白云石。前者往往是高镁方解石与低盐度流体相互作用所致,后者则往往 是高镁方解石与富镁高盐度流体相互作用的产物。

需要指出的是, 混入原始碳酸盐沉积物晶格的微量元素, 如 Fe, Mn, Sr, Ba 等, 经 成岩变化, 往往被排出而进入流体。

# 6.3.3 改造作用中元素的活化

改造作用中元素的活动规律是很复杂的。简言之,元素的活动规律就是元素在活化— 迁移一定位这一改造作用过程中的演变。

改造作用中元素的来源主要是矿源层(岩)。除部分沉积改造矿床和复合型改造矿床 外,改造之前不存在元素的工业富集。只有当元素从矿源岩(层)中活化出来,再经迁 移、沉淀富集才有可能形成工业矿床。因此,元素活化是改造作用中元素活动的第一幕。

(1) 矿源岩(层)中成矿元素的赋存状态及可活化性

据现有资料,改造型矿床的矿源岩可以是任何一种岩石,其主要特点是岩石中成矿元 素含量高出地壳克拉克值的几倍甚至几十倍,如华南含铀花岗岩铀含量 >9×10⁻⁶(胡瑞 忠,1990),江西双桥山群下亚群千枚岩、变玄武岩等含金4.7×10⁻⁹~1.44×10⁻⁸(刘英 俊等,1989),东坪金矿碱性岩含金5.44×10⁻⁹~1.254×10⁻⁸(卢德林等,1993),江西 留龙金矿矿源岩(火山—次火山岩)含金1.5×10⁻⁸,银2.89×10⁻⁶,铅5.4×10⁻⁵,锌 1.33×10⁻⁴(张乾等,1990),广东茶洞银矿寒武系片岩含银1×10⁻⁶~8×10⁻⁶(张乾等, 1994),等等。

一般来说,岩石中成矿元素的高含量对改造成矿是有利的,但是作为矿源岩,成矿元 素的活化析出,其主要条件之一是岩石中成矿元素的存在形式和可析出性。 矿源岩中成矿元素的赋存状态一直是众多学者关注的热点和难点。由于岩石中成矿元 素的含量低且受测试手段灵敏度的限制,目前还没能取得完全可靠的研究结果。从现有资 料来看,矿源岩中成矿元素的存在形式大致有两种情形:①存在于造岩矿物晶格中(如 长石中的铅)或存在于岩石中呈分散状态的细粒硫化物中(如银、铅、锌等),以这种形 式存在的元素,只有当寄主矿物晶格被破坏时才有可能被活化出来,变质及蚀变作用中这 种现象是常见的,在改造成矿作用中这也是矿质来源的主要方式之一,如煎茶岭、大坪等 金矿,金都是通过对矿源岩的热液蚀变而活化析出的;②呈吸附、游离状态存在于矿源 岩中,以这种状态存在的成矿元素可活化性高,是改造成矿最主要的矿质来源,以简单的 淋滤即可将其从原岩中活化带出进入热液。

表 6. 10 和表 6. 11 列出了部分矿床矿源岩中成矿元素淋滤实验的结果。不难看出, 矿 源岩中成矿元素的可活化性是相当高的。粗略地估算, 若矿源岩中平均含金 1. 5×10⁻⁸, 银 1×10⁻⁶, 铅 4×10⁻⁵, 锌 1×10⁻⁴, 铀 1. 5×10⁻⁶, 活化率以 30% 计, 每吨岩石即可析 出金 4. 5×10⁻⁹, 银 3×10⁻⁷, 铅 1. 2×10⁻⁵, 锌 3×10⁻⁵, 铀 4. 5×10⁻⁶, 每立方公里矿源 岩可析出金 11. 25 t, 银 750 t, 铅 30000 t, 锌 75000 t, 铀 ll250 t。对于活泼性更强的汞、 锑、砷等成矿元素, 活化析出量可能更高。王秀璋等(1992)的实验显示, 贵州册亨沉积 粉砂岩在 0. 5 mol/L NaCl + 0. 1 mol/L HCl + 500 mg FeCl₃ 的溶液中经 12 个月的淋滤, 金的 析出率达 63%。由此可见, 尽管不同学者采用不同条件得出不同的结论, 但可以肯定的 是, 矿源岩之所以为矿源岩, 是因为在热液淋滤改造的过程中有大量的成矿元素活化被 带出。

矿床	岩性	<u>原样含金</u> 10 ⁻⁹	<u>滤液含金</u> µg	<u>活化率</u> %	实验条件
治岭头	片麻岩	25	0. 21	28	1 mol/L NaCl + 0. 1 mol/L HCl, 12 个月
小秦岭	斜长片麻岩	21	0. 19	30. 2	1 moL/L NaCl+0.1 mol/L HCl, 12 个月
册亨	粉砂岩	21.9	0. 14	63	0.5 mol/L NaCl + 0.1 mol/L HCl + 500 mg FeCl ₃ , 12 个月
粤西	混合岩	19	0.15	36	0.5 mol/L NaCl + 0.1 mol/L HCl + 500 mg FeCl ₃ , 12 个月

表 6.10 部分金矿床矿源岩中金的淋滤实验结果

表 6.11 540 铀矿床铀的淋滤实验结果

岩石	pH 值	样品量/g	U308 含量/10-6	U ₃ O ₈ 浸出量/mg	浸出率/%
黑色	3	4. 3728	490	1.64	76.0
角砾状	6	4. 3018	490	1. 13	53.3
硅化岩	9	4. 3655	490	0.69	32.3
弱蚀变 白云岩	3	5. 9198	300	1.25	70.6
	6	6. 5323	300	0.21	10.7
	9	4. 5177	300	0. 22	16. 2

(据涂光炽等, 1984 资料)

## (2) 流体和矿化剂对元素活化的作用

流体和矿化剂是改造作用中元素活化必不可少的两个重要因素。从目前的研究来看, 改造型矿床成矿流体的最主要来源为大气降水,对沉积改造矿床而言,可能有一部分沉积 物沉积时封存了海水。变质改造矿床的成矿流体除大气降水外,可能还有少量变质热液参 与。火成改造矿床的成矿流体大致可分为两种情形:其一为大气降水来源,代表性矿床有 104 额仁陶勒盖银矿、金窝子金矿、庞西洞银矿、桃林铅锌矿、留龙金矿等,这种矿床在火成 改造矿床中占多数;其二为与主岩不同期的岩脉侵入带来的岩浆水,如大坪金矿、煎茶岭 金矿等。无论哪种类型的改造型矿床,都有一些矿床的成矿流体是多来源的,这种情形的 矿床也是常见的。

可以这样理解流体在改造成矿中所起的作用:所有改造型矿床的形成,都是在溶液状态中进行的,只有矿源岩中的成矿元素活化进入流体才有可能形成成矿流体,目前还未发现没有流体参与的改造成矿作用。能够活化成矿元素的流体必须是含有矿化剂的热流体,这已由大量流体包裹体研究资料所证明。

可以这样认为:没有矿化剂的流体不可能将大量的成矿元素从矿源岩中萃取出来。元 素活化起重要作用的矿化剂主要有 F, Cl, C, S 等。大量的研究证实, CO₂ 在金、铀改造 成矿中起重要作用, F 在钨、锡等的成矿中起重要作用, Cl 在铅锌汞锑成矿中起重要作 用,在沉积改造成矿中不可忽略的是有机质的作用。热液中矿化剂元素的来源主要有对膏 盐层的溶解、岩石与热液作用使分散的矿化剂元素进入流体、地幔去气等。据资料, Kavati ljen 火山岩含 SO₂ 可达 5.06% ~6.02%, Cl 达 2.02% ~2.05%, F 达 0.13% (Delrnelh et al., 1994),这种岩石当有流体作用时,是矿化剂元素的潜在来源。不过,矿化剂 的研究目前还不深入。

Bottomley 等(1992, 1994)对地下卤水的研究发现,位于地下 1000 m 以内的大气降 水的来源中,地下卤水含 Cl 可高达 64000 mg/L,但可以不含金、银、铅、锌等成矿元素, 而含成矿元素的流体,矿化剂元素含量一定高。从这一现象推测,大气降水一开始下渗可能 就从岩石中汲取了矿化剂组分,但这时金属元素不一定能够进入溶液。根据地质、地球化学 及实验资料,含矿化剂的流体当温度升至 200~300℃以上时才能有效地萃取金属元素。

(3) 元素活化的地质条件

 构造变动频繁的地带、构造破碎剧烈的岩石有利于流体的增温、流动及反复环流, 水-岩比高,岩石中成矿元素易于被溶解出来。

2) 在相同条件下,火成岩及变质岩中的成矿元素比沉积岩中的元素易于活化。贾叶 飞等(1993) 的实验显示,火成岩、变质岩在450℃和50MPa的弱碱性流体中,金的浸出 率为14%~15%,比沉积岩中金的浸出率高出21倍。

3)流体包裹体研究证实,大多数改造型矿床形成深度小于 2000 m,其围岩中不存在 明显的成矿元素析出带。20 世纪 80 年代前苏联在科拉半岛深钻中于 4000 m 以下发现液体 富金层(王秀璋等,1992),德国 1993 年的超深钻,在地下 4000 m 深度打出高温高矿化 度流体。Henley 等(1983)认为,地表来源的热水可下渗到地下 5000 m 以下。据此可以推 测,矿源岩中成矿元素最有利的活化深度应该在 3000 ~ 5000 m 的深度范围内,由此也可得出 这样一个结论,即改造型矿床的成矿元素(金属)不一定就是矿体旁侧的围岩所提供。

6.4 研究方法与实例

# 6.4.1 化学元素的价态研究实例

元素价态是研究元素存在形式及能否活化的重要内容。元素价态研究是比较困难的,

其原因在于部分元素的价态较多,成分较复杂,同时分析手段也限制了价态的研究。下面 以攀枝花土壤中钒元素为例介绍元素价态研究的方法(曾英,2006;吴涛,2005)。

# 6.4.1.1 样品采集与处理

攀枝花以钒钛磁铁矿著称,因此钒的含量相对较高,是研究钒元素地球化学性质的理 想场所。根据攀枝花矿山、尾矿坝等主要污染源及城市居民分布状况,确定在攀枝花采集 昔格达组粘土的土壤样品,采集点见图 6.4 所示。PZH – 1 为攀枝花钒钛磁铁矿区;PZH -3 为尾矿坝上方区域;PZH – 4 为尾矿坝下方区域;PZH – 12,PZH – 16 及 PZH – 21 为 远离矿区和冶炼区的农业生产区;PZH – 31 为冶炼区。



图 6.4 攀枝花土壤样品采集点示意 ● 采样点及编号

每个采样点根据土壤剖面特征分4 层分别采样,采样层示意见图 6.5。其中,A 层 样品取样深度为0~5 cm 的土壤表层,以垦殖层和耕作层为主,该层每个取样点采集 3 个样点(A,A₁,A₂),据土壤利用分类,其中 A 为荒草地的表层土壤,A₁为旱田的表 层土壤,A₂为水田的表层土壤。B 层样品的取样深度为 15~25 cm,为土壤淀积层。C 层样品的取样深度为 30~50 cm,为土壤母质层。D 层样品的取样深度 > 50 cm,为基岩。 从土壤发生学角度来看,该区土壤的分层现象不十分明显,即土壤A,B,C,D分化不 明显。因此,采集的 A 层 (0~5 cm), B 层 (15~25 cm), C 层 (30~50 cm)及 D 层 (>50 cm)的样品不能完全代表各自的土壤发生层,而更大程度上反映的是相对深度对 样品的影响。

采样过程中,使用铁锹挖开新鲜的土壤剖面,在上述的各个不同深度采新鲜的样品 1~1.5kg,用聚乙烯塑料袋盛装,系紧袋口,以防止污染。采样位置尽量选择在无公路、 铁路、建筑物等明显人为干扰的地区。

## 6.4.1.2 实验过程

由于四价钒和五价钒在生物体内很容易相互转化,所产生的生物效应很难区分,因而 在钒的价态研究中,将四价钒和五价钒作为整体加以考虑。

(1) 钒价态分离原理

钒的价态分离利用呈不同价态钒在酸、碱液中的溶解度差异而实现。土壤样品首先用 碱溶液分解,三价钒不溶解而与四价、五价钒分离,过滤,从滤液中即可测得四、五价钒 含量;将含三价钒的碱不溶残渣洗净四、五价钒后,用硝酸-硫酸分解,以高氯酸将三价 钒氧化为五价,然后用极谱法测定便得三价钒含量。



图 6.5 攀枝花采样层位示意

(2) 土壤样品中不同价态钒的溶解浸出

土壤样品中三价钒的溶解浸出及测定:称取 2.0000 g 试样于 250 mL 烧杯中,加入 150 mL 氢氧化钠溶液 (100 g/L),加热分解至约 20 mL 体积,加入 100 mL 水,加热至沸,取下,静置 20 min 后倾出上层清液,再加入 100 mL 水,加热至沸,取下,静置 20 min,用中 速滤纸过滤,以热水洗至 pH = 7~8,用热硫酸 (1 + 50)洗 3~5 遍,将滤液及前述上层 清液合并浓缩后,冷却至室温,定容于 100 mL 容量瓶中,混匀。供测定四、五价钒含 量用。

将上述碱液不溶残渣连同滤纸转入 250 mL 烧杯中,加入 15 mL 硫酸、5 mL 硝酸,缓 慢加热至硫酸冒烟,取下稍冷,加入 2 mL 高氯酸,加热至高氯酸烟冒尽,微冒硫酸烟, 取下稍冷,加入 20 mL 水,冷却至室温,加入 5 mL 磷酸,用中速滤纸过滤,定容于 100 mL 容量瓶中。测定三价钒含量。

土壤样品中四、五价钒含量的测定:准确分取 50.00 mL"三价钒的溶解浸出液"中的 滤液于 500 mL 烧杯中,加入 20 mL 硫酸酸化后,加入 5 mL 磷酸、20 mL 水,加 2 g 过硫酸 铵,煮沸氧化至约 50 mL。取下冷却至室温,然后定容于 100 mL 容量瓶中。测定四、五价 钒的含量。

6.4.1.3 实验测定结果

攀枝花地区不同取样点、不同取样深度所采取的土壤样品经处理后,对其所含不同价 态钒分离浸出,并用示波极谱法进行了测定,测定结果见表 6.12。

	···· +			
		总 V	V(V) + V(N)	V (III)
	1A ₁	117. 83	77. 38	40. 45
PZH – 1*	1 <i>B</i>	117. 52	82. 88	34. 64
	1C	100. 90	89.05	11. 85
	1 <i>D</i>	100. 96	77.11	23. 85
	平均	109. 30	81.61	27. 70

表 6.12 攀枝花地区土壤样品中 V (V, Ⅳ) 和 V (Ⅲ) 含量测定值 (单位: Mg/g)

注: PZH-1*表示1号采样点,下同。

	÷.	- 4	-
- 62	~~		×.
- Z	Nr	- 4	-
		-40	e .
		-	

样号		总 V	V(V) + V(IV)	V (III)
	34	101.93	68.45	33. 48
	3A1	109.89	73.64	36.25
PZH - 3#	3 <i>B</i>	113. 82	78.16	35.66
	3 <i>C</i>	92. 23	68.92	23. 31
	3 <i>D</i>	100. 84	55. 33	45.51
	平均	103.74	68.90	34.84
	4 <i>A</i>	108.39	75.73	32.66
	4A1	123. 32	88.20	35.12
PZH -4"	4 <i>C</i>	127.72	96.16	31.56
	4 <i>D</i>	143. 41	108.24	35.17
	平均	125.71	92.08	33. 63
PZH – 12#	12A ₁	78. 52	47.80	30.72
	12A	92.90	69.65	23.25
	12 <i>B</i>	83. 51	51.91	31.60
	12 <i>C</i>	76. 21	54.97	21.24
	12D	91.93	70. 79	21.14
	平均	84. 61	59.02	25.59
	16A	90. 27	68.71	21.56
	16A ₁	91.27	75.92	15.35
PZH - 16#	16 <i>B</i>	84.68	73. 73	10.95
	16 <i>C</i>	81.67	60.46	- 21.21
	平均	86. 97	69. 71	17.27
	21A ₁	96.36	76. 37	19.99
VIII 01#	21 <i>B</i>	107.22	83. 39	23.83
ZH - 21	21 <i>D</i>	126.86	103.49	23.37
	平均	110, 15	87.75	22.40
	31A	138.32	116.74	21.58
	31 <i>B</i>	91.58	71.68	19.90
ZH - 31#	31 <i>C</i>	151.90	103.08	48.82
	31 <i>D</i>	100. 19	76. 02	24. 17
	平均	120.50	91.88	28, 62

(据曾英, 2006)

# 6.4.1.4 不同地点钒价态数据分析

根据表 6.12 土壤中钒的价态结果,将各取样点不同取样深度处各价态钒量绘制成柱 形图,分别见图 6.6 至图 6.12。





图 6.7 PZH-3*采样点不同采样层各价态钒量





图 6.12 PZH-31 "采样点不同采样层各价态钒量

(1) PZH-1*点——攀枝花钒钛磁铁矿矿区

图 6.6 为 PZH - 1^{*}取样点不同取样深度钒总量及不同价态钒量值的柱形图。由图 6.6 可见,在该取样点的表层土壤(<20 cm)中,全钒含量较高,表明钒钛磁铁矿开采过程中,钒随矿尘进入大气,并以降尘形式沉于表层土壤,从而使表层土壤含钒量增加。而在该取样点的不同取样深度处,土壤中的钒主要是以五价和四价形式存在,三价钒较少。在不同取样层,五价和四价钒量之和的分布特征为 1*C* > 1*B* > 1*A*₁ > 1*D*,三价钒分布特征为 1*A*₁ > 1*B* > 1*D*,三价钒分布特征为 1*A*₁ > 1*B* > 1*D*,2000

(2) PZH-3[#]点——尾矿坝上方

图 6.7 为 PZH - 3^{*}取样点不同取样深度处钒总量及不同价态钒量值的柱形图。由 6.7 可见,该取样点的 3B 层即淀积层钒含量最高,可能是由于地表钒元素随地表水的淋滤作用而在该土壤层沉积。在该取样点的不同深度处,五价、四价钒量 > 三价钒量。但 3D (基岩层) 层的三价钒量相对其他取样点偏高,四、五价钒量相对其他取样点偏低。各值的分布特征分别为:三价钒为 3D > 3A₁ > 3B > 3A > 3C,四、五价钒为 3B > 3A₁ > 3C > 3A > 3D。

(3) PZH-4*点--尾矿坝下方

图 6.8 为 PZH - 4*取样点不同取样深度处钒总量及不同价态钒量值的柱形图。由图 6.8 可见,该取样点含钒量较其他取样点高,在不同取样层中,旱地表层土壤全钒量最 低。该取样点位于尾矿坝下游,尾矿中所含可溶性钒可在雨水、地表水的浸渍作用下进 入水中,并通过水循环而渗入土壤层,从而导致土壤中钒含量的增加。而该取样点的不 同取样层间,五价、四价及三价钒的含量相差不是很大,没有出现明显的层间分布 差异。

(4) PZH-12^{*}、PZH-16^{*}点——农业生产区

图 6.9 为 PZH - 12*取样点不同取样深度处钒总量及不同价态钒量值的柱形图。由图 6.9 可见,在该取样点土壤钒呈现深层富集特征,D 层含钒量较高。但在表层土壤中,荒 草地表层土壤(A)含钒量明显高于旱田的表层土壤(A₁)。这在一定程度上说明了旱田 种植作物对土壤中钒的吸收,实现了钒从土壤至作物的迁移过程。

同时,该取样点虽位于尾矿坝下游河道区,但由于其远离冶炼区及尾矿坝,其总钒含 量明显低于受矿山开采活动干扰较严重的取样点。这在一定程度上说明,飘尘、降尘仍是 造成钒在环境体系中迁移的主要媒介。飘尘、降尘中可溶解态钒可在雨水及地表径流水冲 刷作用下渗入土壤,从而导致该取样点D层土壤中含钒量较高。

在各取样层间, *D* 层的五价、四价钒量较大, 三价钒相对量及绝对量均小, 即 *D* 层的 钒主要是以高价钒存在。但在旱地表层土壤(*A*₁)中, 三价钒含量明显偏高。

图 6.10 为 PZH - 16^{*}取样点不同取样深度处钒总量及不同价态钒量值的柱形图。该取 样点远离矿区和冶炼区,因而钒的含量相对较低,在不同取样层土壤中,钒含量相差不 大。卓地表层土壤中的钒主要以五价和四价形式存在,三价钒量较少,从而说明该取样点 旱地表层钒的潜在毒性较大。

(5) PZH - 21^{*}点——远离矿区和冶炼区

图 6.11 为 PZH - 21^{*}取样点不同取样深度处钒总量及不同价态钒量值的柱形图。该取 样点的 3 个取样深度三价钒含量比较接近。受风化作用的影响,该取样点不同取样层中五 价、四价钒量都较高,且表层土壤中五价、四价钒的相对含量更高。

在该取样点附近,没有矿山或其他矿业活动存在,但土壤中钒的含量较高,平均值达 110.15μg/g,高于 PZH – 1^{*}和 PZH – 3^{*}取样点。对于该测量结果,需要做进一步分析和 研究。

(6) PZH-31[#]点——冶炼区

图 6.12 为 PZH – 31*取样点不同取样深度处钒总量及不同价态钒量值的柱形图。该取 样点位于冶炼区,因冶炼产生的废气、废渣、废水等对土壤的渗入,使土壤含钒量明显高 于其他地区。

在该取样点的不同深度处,土壤中的钒均主要以五价形式存在,三价钒较少。各层间 四、五价钒量分布特征为 31*A* > 31*C* > 31*D* > 31*B*;而三价钒分布特征为 31*C* > 31*D* > 31*A* > 31*B*,即在 *B* 层,钒主要是以毒理性较强的高价钒存在。

6.4.1.5 各取样点土壤样品中各价态钒量比较

各采样点不同价态钒量及它们间的百分比分别见图 6.13 和图 6.14。从图可看出,所 测土壤样品中的钒主要是以五价及四价钒存在,三价钒含量相对较少。究其原因,可能是 110 在表生带中,内生的含钒矿物遭受到风化作用后,其中的  $V^{3+}$  离子很容易被氧化为含  $V^{5+}$  的  $(VO_4)^{3-}$  络阴离子。







# 6.4.1.6 不同取样层各价态钒的分布状况分析

将所取土壤样品中元素钒的测定值按不同层次计算其平均值,其初步统计分析结果见 表 6.13。由表 6.13 可知,各取样点不同取样深度全钒量测量值大小顺序为: D>C>A> A₁>B; 而五价钒含量在不同取样层含量大小为: D>A>C>B>A₁; 三价钒量大小顺序 为: A₁>D>A>C>B。由此可见,土壤中钒含量及其赋存价态与取样深度间没有较明显 的相关性,原因有二:① 正如前所述,在0~75cm 深度间所采土壤的分层现象不十分明 显,各层土壤样品并不能代表各自的土壤发生层,而更大程度上反映的是取样的相对深 度;② 土壤中钒含量高低及其赋存价态是多因素共同作用的结果。矿山开采、运输及冶 炼可使钒以 V₂O₅ 尘埃形式进入大气,又经大气沉降、雨水夹带等作用而降落在土壤地表 层,可使地表层钒含量增加;地表径流水的夹带可实现钒在不同区域间的迁移;地表水的 渗透、溶解作用可将钒由土壤表层向深层扩充;耕作层土壤中钒可被植物吸收,且吸收的 量大小随植物种类不同而产生差异;土壤溶液的氧化性能及吸附性能又将影响土壤中钒的 迁移能力及其赋存价态。所有这些因素都将导致钒含量的高低及价态间的转化,因而很难 从采样层上发现钒的分布规律。但同时从表 6.13 也可看出,相对而言,D层钒含量较高, 这可能是因为D层已达基性岩区,地表水淋滤作用开始减弱,水中所夹带的钒将在该土壤 层产生沉积区,同时该层土壤易受风化作用、氧化作用的影响,因而相对而言,总钒量及 高价钒含量偏高。

······		总钒/(μg・g ⁻¹ )	$V(\mathbf{N}, \mathbf{V})/(\mu \mathbf{g} \cdot \mathbf{g}^{-1})$	$V(\Pi)/(\mu g \cdot g^{-1})$
4	平均值	102. 87	73. 22	29.65
	最大值	123. 32	88. 20	47.80
(N=6)	最小值	91.27	40. 45	15.35
A	平均值	106.36	79.86	26. 51
	最大值	138. 32	116.74	33. 48
(N=5)	最小值	90. 27	68.45	21. 56
B	平均值	99.72	73. 62	26.10
	最大值	117. 52	83. 39	35.66
(N=0)	最小值	83. 51	51.91	10. 95
C	平均值	105.11	78. 77	26.33
	最大值	151.90	103. 08	48.82
(N=0)	最小值	76. 21	54.97	11.85
D	平均值	110. 70	81. 83	28.87
(N - 6)	最大值	126.86	108. 24	45. 51
(N=0)	最小值	100. 19	55. 33	21.14

表 6.13 不同取样层各价态钒的平均值

注: A, B, C, D,  $A_1$ 为采样层位; N为样品个数; 平均值 =  $\sum X_i / N_o$ 

(据曾英, 2006)

# 6.4.2 元素的"形态"分析实例

形态分析是近年来环境研究的热点之一,形态分析的核心和重点是研究元素的易活化 性。下面以成都市表层土壤中镉为例研究元素的化学形态特征(曾英,2006;吴涛, 2005)。镉的环境化学行为除同其总量有关外,更受其赋存形态的影响。不同形态的镉, 其迁移活性和生物有效性各不相同,因而对环境和人类健康的影响也存在差异。某形态镉 的迁移活性越高,生物有效性越高,则表明以该形态存在的镉越易从土壤向水、大气等环 境介质中迁移,越易被植物、动物和人直接或间接吸收,其对环境、动植物生长和人类健 康造成的影响就越大。因此,对成都市表生土壤总镉含量进行测定和研究,具有重要的 意义。

## 6.4.2.1 样品采集及处理

选取表层土壤为研究对象,研究 Cd 的形态特征。所采土壤样品取自成都市城乡结合 部的种植土壤,所种植的农作物为红薯、莴笋和萝卜。采样深度1~20 cm,该深度正是三 种农作物根系所在深度且容易受周围环境影响。采样均使用木制工具,所采集样品用塑料 袋盛装。

野外采回的土壤样品经登记编号后,经风干、磨细、过筛、混合、保存后制成分析样品,进行分析。处理样品的目的是:① 使分析样品可较长期地保存,不致因微生物活动 而变质;② 挑去非土部分,使分析结果能代表土壤本身的组成;③ 将样品适当磨细并充 分混匀,使分析时所取样品具有较高的代表性,减少称样误差;④ 将样品磨细,增大土 粒的表面积,使制备待试溶液时分解样品的反应能够完全。

样品处理、风干和保存的场所应该与化验室隔离,严防 NH₃, H₂S, SO₂ 和各种酸、 112 碱、蒸汽的侵入,以免土样吸附污染。

## 6.4.2.2 实验过程

土壤样品中镉不同化学形态的提取采用 Tessier 连续提取法。具体操作如下:

 水溶态:称取处理的样品 1.0000 g,加入 10 mL 去离子水,置于水浴恒温振荡器 上,将水温调节至 25℃连续振荡 2 h 后,离心,取上层清液于50 mL容量瓶中,定容后测 定镉的含量。残渣用少量去离子水冲洗,离心分离,作下一步形态提取用。

2)离子交换态:取上步残渣,加入10mL1mol/LMgCl₂溶液,置于水浴恒温振荡器 上于25℃恒温连续振荡2h后,离心,取上层清液于50mL容量瓶中,定容后测定镉的含量,冲洗残渣。

3)碳酸盐结合态:取上步残渣,加入 10 mL 1 mol/L NaAc 溶液(HAc 调至 pH = 5) 放置 8h 后,置于水浴恒温振荡器上于 25 ℃恒温连续振荡 2h 后,离心,取上层清液于 50 mL 容量瓶中,定容后测定镉的含量,冲洗残渣。

4) 铁锰氧化物结合态:取上步残渣,加入 10 mL 0.25 mol/L NH₃OH · HCl,置于水浴 恒温振荡器上于 95 ℃恒温间歇振荡 3 h,冷却后离心,取上层清液于 50 mL 容量瓶中,定 容后测定镉的含量,冲洗残渣。

5) 有机结合态: 取上步残渣, 加入3 mL, 0.02 mol/L HNO₃ 和5 mL 30 % H₂O₂ (用 HNO₃ 调节 pH = 2) 置于水浴恒温振荡器上于 85℃恒温间歇振荡 2 h, 再加入 2 mL 30 % H₂O₂ (pH = 2) 于 85℃恒温水浴中, 间歇振荡 2 h, 冷却后离心, 取上层清液于 50 mL 容量瓶中, 定容后测定镉的含量,冲洗残渣。

6) 残留态: 取上步残渣, 用 HF + HNO₃ + HClO₄ 混合酸体系消化处理, 离心后取上 层清液于 50 mL 容量瓶中, 定容后测定镉的含量。

## 6.4.2.3 分析结果

35个土壤样中各形态镉含量的测定结果见表 6.14,各土壤样各形态镉含量的柱形图 见图 6.15 及图 6.16。



图 6.15 1~18 号土壤样品中各形态镉含量柱形图

样号	<u> C_{可交換态} 編 (mg・kg⁻¹) </u>	<u>C_{碳酸盐}结合态镉</u> (mg・kg ⁻¹ )	CFeMn氧化物结合态编 (mg・kg ⁻¹ )	<u></u> (mg・kg ⁻¹ )	<u> C_{残留态镉} (mg・kg⁻¹) </u>	pH 值
1	0. 1960	0.0100	0.0100	0. 0410	0. 1000	6. 14
2	0.0740	0.0090	0.0000	0. 0280	0. 1005	6. 29
3	0. 3479	0. 0250	0. 1500	0, 0830	0. 1645	7.00
4	0. 1145	0. 0185	0. 1375	0.0765	0. 1865	7. 12
5	0. 2844	0. 0280	0. 2285	0.0845	0. 3075	6. 43
6	0. 0495	0.0050	0.0000	0.0230	0. 1015	6. 91
7	0. 1010	0. 0105	0.0000	0. 0260	0.0810	7.16
8	0.0600	0. 0050	0.0000	0.0635	0.0705	7.07
9	0. 1115	0. 0100	0.0700	0. 0255	0. 1205	7.00
10	0. 1605	0.0105	0.0000	0.0100	0.0500	6. 86
11	0.0720	0.0075	0.0500	0.0155	0.0510	7.03
12	0. 0520	0. 0075	0.0500	0. 0275	0. 1020	7.12
13	0. 1010	0.0070	0.0000	0.0115	0.0520	6.70
14	0. 0920	0.0035	0. 1000	0. 0325	0.0700	7. 28
15	0.0750	0.0060	0.0000	0.0360	0. 1390	6.97
16	0. 0960	0.0085	0.0000	0. 0275	0. 1005	7.09
17	0. 2325	0.0270	0. 2500	0.0465	0. 0705	6.65
18	0.0710	0. 0100	0. 0300	0. 0290	0. 1100	7.09
19	0. 0565	0.0045	0.0000	0.0210	0. 1000	7.15
20	0. 0465	0.0100	0.0750	0. 0310	0. 1270	7.20
21	0.0660	0.0060	0.0500	0. 0220	0.0710	7.32
22	0. 1250	0.0090	0.0000	0. 0145	0. 0515	6. 37
23	0.0920	0.0085	0.0000	0. 0380	0. 1600	6. 91
24	0. 1090	0. 0125	0. 1500	0.0650	0. 1025	7.25
25	0. 0945	0.0090	0.0200	0.0185	0.0765	6.77
26	0. 1625	0. 0205	0. 1400	0.0815	0. 2635	7. 17
27	0.0405	0.0060	0.0000	0.0075	0. 1805	6. 98
28	0. 1805	0. 0205	0. 3300	0. 0440	0. 1250	7.33
29	0.0600	0.0070	0.0700	0.0320	0. 1410	6. 82
30	0. 1370	0. 0155	0. 1465	0. 0585	0. 1365	7.98
31	0. 1145-	0.0125	0.0100	0.0480	0. 1650	6. 17
32	0. 1225	0.0075	0.0000	0. 0280	0. 1040	6. 98
33	0. 0975	0.0075	0,0000	0. 0395	0. 1835	6.97
34	0. 0595	0.0055	0.0000	0. 0370	0. 1385	7.40
35	0.0770	0.0045	0.0000	0.0325	0.0705	6.86

表 6.14 成都市表生土壤各形态镉含量及 pH 值

(据吴涛,2005)



图 6.16 19~35 号土壤样品中各形态镉含量柱形图

由表 6.14 和图 6.15 及图 6.16 可见,各土壤样品中各形态镉的含量有较大差异。

总镉含量小于或等于自然背景值(0.20 mg/kg)的6,10,11,13,19,35 号土壤 样,它们的总镉含量相差不大,含量范围为0.18 ~ 0.20 mg/kg。但各形态镉含量的测定 结果表明,这6个土壤样中生物有效性最高,迁移转化能力最强的可交换态镉含量相差较 大,分别为0.0495 mg/kg,0.1605 mg/kg,0.0720 mg/kg,0.1010 mg/kg,0.0565 mg/kg, 0.0770 mg/kg,最高值是最低值的3.24 倍,这意味着6个土壤样中的镉在生物有效性、迁 移转化能力、对环境和人体健康危害等方面的差异可能会远大于它们总镉含量的差异。再 如10号土样,其总镉含量为0.18 mg/kg,是35个土壤样中的最低值,而其可交换态镉含 量达0.1605 mg/kg,与总镉含量为0.72 mg/kg的26号土样的可交换态含量(0.1625 mg/ kg)接近,两个土壤样中所含镉的生物有效性、迁移转化能力等方面的差异可能远小于它 们总镉含量的差异。这也印证了镉的形态研究对镉的环境化学行为研究来说是十分必 要的。

总镉含量达中度、重度污染水平的3,5,17,26,28 号土壤样,它们的可交换态镉 含量也存在一定差异,分别为0.3479 mg/kg,0.2844 mg/kg,0.2325 mg/kg,0.1625 mg/ kg,0.1805 mg/kg,在35 个土壤样中也处于最高或较高水平,这5 个土壤样总镉含量的高 低与可交换态镉含量的高低也并非一一对应。

1,4,9,14,20,23,24,29,31,33 号共10 个土壤样总镉含量达轻度污染水平,除1号土壤样外,其余土样的可交换态镉含量在35 个土样中处于较低水平。1 号土壤样的可交换态镉含量为0.1960 mg/kg,是35 个土壤样中第四高值,且可交换态镉含量占总镉含量的百分比为51.58%,高于本次研究的大多数土壤样。

2,7,8,12,15,16,18,21,22,25,27,30,32,34 号共14 个土壤样未受镉污染,它们的可交换态镉含量也比较低,因而它们所含镉的生物有效性和对人体、环境的危害程度与其余土壤样相比,可能都较低。但由于环境的变化和含镉污染物排放的增加,对这些土壤所含镉发生形态转化而导致高生物有效性形态镉含量增加的可能性也不可忽视。

通过以上分析可见,各土壤样中总镉含量的高低与可交换态镉含量的高低并无一一对

应关系, 土壤样总镉含量的高低并不能完全反映其对环境、人体健康可能造成危害的 程度。

土壤中可交换态镉含量与环境污染程度有一定相关性,从总体来看,采样地周围环境 污染越严重,土壤中可交换态镉含量越高。

碳酸盐结合态镉也较易发生迁移、转化,生物有效性较高。在土壤 pH 值较低时,碳酸盐结合态镉可转化为可交换态镉,生物有效性进一步增强。在研究所涉及的 35 个土壤 样中,碳酸盐结合态镉含量范围为 0.0035 ~ 0.0270 mg/kg,占总镉含量的比率范围为 1.09 % ~ 5.83 %,绝对含量和所占比例均很低。

通过对取样过程和监测数据进行分析后认为, 土壤样品中 Fe 和 Mn 氧化物结合态、有 机结合态及残留态镉的含量多少更多地是受耕作因素和土壤母质的影响。如采用磷矿石制 造的磷肥含镉量较高, 粗磷肥含镉量可达 100 mg/kg, 过磷酸钙含镉 50 ~ 170 mg/kg, 这 些肥料中所含镉的形态多为 Fe 和 Mn 氧化物结合态和残留态, 大量施用含镉磷肥可导致土 壤中 Fe 和 Mn 氧化物结合态镉和残留态镉含量升高。广泛使用的农药和杀虫剂、锄草剂中 含有机结合态镉, 残留在土壤中的这些药剂是土壤中有机结合态镉的来源之一。

可交换态和碳酸盐结合态是土壤镉各形态中最易迁移转化、生物有效性最高的两种形态。将 35 个土壤样中可交换态镉含量和碳酸盐结合态镉含量占总镉含量的百分比进行计算,结果见表 6.15。

样号	1	2	3	4	5	6	7
$(C_{\rm Exc}/C_{\rm Cd})/\%$	51, 58	30. 83	43. 49	20.45	29.63	24. 75	42.08
$(C_{\rm Car}/C_{\rm Cd})/\%$	2. 63	3. 75	3. 13	3.30	2. 92	2.50	4. 38
样号	8	9	10	11	12	13	14
$(C_{\rm Exc}/C_{\rm Cd})/\%$	27. 27	30. 97	89.17	36.00	20.00	56.11	28.75
$(C_{\rm Car}/C_{\rm Cd})/\%$	2. 27	2. 78	5. 83	3. 75	2. 88	3. 89	1.09
样 号	15	16	17	18	19	20	21
$(C_{\rm Exc}/C_{\rm Cd})/\%$	26. 79	36. 92	37. 50	26.30	28.25	14. 53	28.70
$(C_{\rm Car}/C_{\rm Cd})/\%$	2. 14	3.27	4.35	3.70	2. 25	3. 13	2. 61
	22	23	24	25	26	27	28
$(C_{\rm Exc}/C_{\rm Cd})/\%$	56. 82	28. 75	23. 70	39. 38	22. 57	15. 58	24. 39
$(C_{\rm Car}/C_{\rm Cd})/\%$	4. 09	2.66	2. 72	3.75	2. 85	2. 31	2.77
样 号	29	30	31	32	33	34	35
$(C_{\rm Exc}/C_{\rm Cd})/\%$	17.65	26.35	30. 13	43.75	27.08	22. 88	38.50
$(C_{\rm Car}/C_{\rm Cd})/\%$	2.06	2. 98	3. 29	2.68	2. 08	2. 12	2. 25

表 6.15 各土壤样可交换态镉、碳酸盐结合态镉含量占总镉含量的百分比

注: C_{Exc}, C_{Car}, C_{Cd}分别代表土样中可交换态镉、碳酸盐结合态镉、总镉含量。

(据吴涛,2005)

由表 6.15 可见,35 个土壤样的可交换态镉占总镉含量的百分比范围是:14.53%~ 89.17%,平均值为 32.79%;碳酸盐结合态镉占总镉含量的百分比范围是:1.09%~ 5.83%,平均值为 3.00%。可交换态镉所占比例较高,碳酸盐结合态镉所占比例很低。由 于可交换态镉最易迁移转化,因此土壤样中较高的可交换态镉比例也反映了成都市表生土 壤镉污染的严重程度。

通过对 35 个土壤样品中各形态镉含量的测定和分析,可以看出,土壤中镉的生物有 116 效性、迁移转化能力、对人体健康和环境的危害程度等,不仅与总镉含量有关,更与各形态镉的含量相关。可交换态镉含量与采样地周围环境污染程度存在一定联系。对总镉含量 高而可交换态镉含量较低的土壤样,不能忽视其由于形态转化造成可交换态镉含量升高、 生物有效性增强的可能性。

## 6.4.2.4 土壤性状同土壤镉赋存形态的关系研究

(1) 土壤腐殖质与镉赋存形态的相关性研究

土壤腐殖质中由于存在多种含氧和含氮的功能团,因此可与土壤中所含镉生成配合物,从而对镉的赋存形态产生影响。尤为显著的是腐殖质与游离镉离子生成配合物后,将极大地降低其生物有效性和对人体、环境的危害。腐殖质在土壤中也有不同的结合态:松结态、稳结态、紧结态,这3种结合态腐殖质在土壤中的结合稳定程度依次增强,则相应地,它们同土壤中的镉结合生成配合物的能力就依次减弱。因此,通过测定土壤中的腐殖质总含量(即总有机碳含量)和不同结合态腐殖质的含量,来研究土壤中腐殖质与镉赋存形态的相关性是十分必要的。

35 个土壤样品中腐殖质的含量测定结果见表 6.16。由表 6.16 可见,成都市表生土 壤腐殖质含量范围为 3.16 ~ 6.19 g/kg,均低于 10 g/kg,这说明成都市表生土壤的腐殖 质含量较低。同时,表生土壤中紧结态腐殖质含量占 3 种结合态腐殖质含量之和的比例 均高于 50 % (50.20 % ~ 65.61 %),表明成都市表生土壤中所含的腐殖质多数不易 同镉生成配合物,从而不利于降低镉的生物有效性,不利于减少土壤中的镉向环境的其 他部分迁移。

依据表 6.16,成都市表生土壤中有机结合态镉的含量范围为 0.0075 ~ 0.0845 mg/kg, 同可交换态镉和总镉相比,含量非常低,这与成都市表生土壤中腐殖质含量较低,且生成 镉-有机配合物能力最弱的紧结态腐殖质占腐殖质总量的比例超过一半的情况相对应。

样号	$C_{ar{l}aft,ar{l}d,ar{w}}/(g\cdot kg^{-1})$	C _{松结态} /(g・kg ⁻¹ )	<i>C</i> 穆结态/(g・kg ⁻¹ )	C _{繁结态} ∕(g・kg ⁻¹ )
1	3.67	1. 18	0. 43	2.06
2	4. 25	0. 91	1.11	2. 23
3	3. 35	0. 27	1. 31	1.77
4	4. 68	1. 45	0. 57	2.66
5	3. 16	0. 24	1. 25	1. 67
6	3.72	0. 77	0. 74	2. 21
7	3. 77	1. 10	0. 65	2. 02
8	4. 63	1. 15	0. 78	2.70
9	3. 93	1. 15	0. 78	2.00
10	3. 60	0. 46	0. 78	2.36
11	4. 55	1. 26	0. 76	2. 53
12	4. 11	0. 77	1. 24	2. 10
13	3. 52	0. 32	1. 25	1.95
14	4. 35	1.06	1.02	2. 27
15	3. 64	0. 57	1.12	1. 95
16	4. 02	0. 59	0. 87	2. 56
17	3. 82	0. 85	0. 68	. 2.29

表 6.16 成都市表生土壤腐殖质含量

117

7.11	===
z ir.	- 70-
	x

样号	$C_{ar{l}aft tilde{h} tilde$	C _{松结态} ∕(g・kg ⁻¹ )	C _{種结态} /(g・kg ⁻¹ )	C _{繁结态} /(g・kg ⁻¹ )
18	4. 05	1. 12	0. 61	2. 32
19	3. 71	0. 37	1.26	2. 08
20	3.96	0. 64	1. 14	2. 18
21	4. 17	0. 73	1.09	2.35
22	3. 59	0. 51	1. 11	1.97
23	3. 78	0.60	1.00	2. 18
24	4. 38	1. 33	0. 65	2. 40
25	3. 62	0. 65	1. 15	1. 82
26	6. 19	1.88	0. 79	3. 52
27	5.04	1. 41	0. 97	2. 66
28	3. 81	0. 74	0. 76	2. 31
29	3.91	1. 02	0. 79	2. 10
30	3. 86	0. 76	1.05	2.05
31	4. 12	0. 58	0. 86	2. 68
32	3. 77	0. 53	1.03	2. 21
33	3. 89	0. 54	0. 97	2. 38
34	4.00	0. 85	0. 88	2. 27
35	4.09	0.84	0.86	2. 39

(据曾英, 2006)

根据 35 个土壤样中各形态镉含量数据和腐殖质含量数据,计算得成都市表生土壤中 各形态镉与腐殖质的相关性系数,见表 6.17。

	可交换态	碳酸盐结合态	铁锰氧化物结合态	有机结合态	残留态
相关性系数	-0. 2973	- 0. 0510	0. 0334	0. 2025	0. 2314

表 6.17 成都市表生土壤中各形态镉与土壤腐殖质的相关性系数

由表 6.17 可见,成都市表生土壤中可交换态、碳酸盐结合态镉与腐殖质呈负相关, 铁锰氧化物结合态、有机结合态、残留态镉与腐殖质呈正相关。与土壤腐殖质相关性最小 的是铁锰氧化物结合态镉,相关性系数为 0.0334;与土壤腐殖质相关性较大的是可交换 态、有机结合态、残留态镉。这说明成都市表生土壤中腐殖质含量的高低对铁锰氧化物结 合态镉的含量影响最小,对可交换态、有机结合态、残留态镉的含量影响相对较大,腐殖 质含量低是成都市表生土壤中有机结合态镉含量低的可能原因之一。

根据以上结论,向土壤中添加腐殖质可能对土壤中镉的形态产生影响,使土壤中部分 游离镉离子与腐殖质结合生成有机结合态镉,将具有高生物有效性的形态转换为生物有效 性较低,存在较为稳定的形态,这使镉的生物有效性降低,有利于镉污染的防治。因此, 对于成都市表生土壤的镉污染可采取的防治措施之一就是在农田中增加富含腐殖质的农家 肥的用量,这不仅可以转化土壤中镉的形态,降低镉的生物有效性,而且还可以增加土壤 肥力,改善土壤理化状况,同时减少化肥的用量,由于部分磷肥中含有一定量的镉,这无 异于又减少了进入土壤的镉污染物,有利于进一步增强防治效果。 (2) 土壤 pH 值与镉赋存形态的相关性研究

土壤 pH 值对土壤镉的存在形态和转化有一定影响,这是指土壤 pH 值发生变化时,可引起土壤中的镉形态转化。本书仅就土壤样的 pH 值与土壤镉形态的相关性进行讨论。

根据 35 个土壤样的各形态镉含量数据和 pH 值数据,计算得成都市表生土壤中各形态 镉与 pH 值的相关性系数,见表 6.18。由表 6.18 可见,可交换态、碳酸盐结合态和残留 态镉与土壤 pH 值呈负相关,铁锰氧化物结合态、有机结合态镉与土壤 pH 值呈正相关。 所有形态镉与 pH 值的相关性系数都很低,说明各形态镉与土壤 pH 值的相关性不显著, 土壤 pH 值对镉赋存形态的影响不明显。

农 6.10 从即间农土工模中省沙沁拥有工模 phi 值的怕天在示效								
镉形态	可交换态	碳酸盐结合态	铁锰氧化物结合态	有机结合态	残留态			
相关性系数	-0.2321	-0.0845	0. 2224	0. 1021	-0.0144			

表 6.18 成都市表生土壤中各形态镉与土壤 pH 值的相关性系数

(3) 土壤全铁与镉赋存形态的相关性研究

土壤的全铁含量是土壤的基本性状之一,它反映了土壤的矿化程度。成都市表生土壤 的全铁含量见表 6.19。根据相关数据,计算得各形态镉与全铁的相关性系数,见表 6.20。

样 号	1	2	3	4	5	6	7
$C_{\rm Fe}/({\rm g\cdot kg^{-1}})$	39. 19	42. 10	39.12	44.60	56.86	44. 24	51. 19
样号	8	9	10	11	12	13	14
$C_{\rm Fe}/({\rm g\cdot kg^{-1}})$	51. 90	44. 72	23.66	125. 94	39. 27	47.83	38.01
样号	15	16	17	18	19	20	21
$C_{\rm Fe}/({\rm g\cdot kg^{-1}})$	45. 26	20. 77	41. 89	47.28	41. 44	43.06	51.81
	22	23	24	25	26	27	28
$C_{\rm Fe}/({\rm g\cdot kg^{-1}})$	41. 15	41.65	40. 69	40. 56	46. 23	41. 69	40. 28
样号	29	30	31	32	33	34	35
$C_{\rm Fe}/({\rm g\cdot kg^{-1}})$	39. 69	45. 15	41. 19	39. 16	40. 32	40. 24	38. 54

表 6.19 成都市表生土壤全铁含量

(据曾英, 2006)

表 6. 20 成都市表生土壤中各形态镉与全铁的相关性系数

镉形态	可交换态	碳酸盐结合态	铁锰氧化物结合态	有机结合态	残留态
相关性系数	-0. 0874	-0.0021	0. 0629	-0.0326	-0.0613

由表 6.20 可见,除铁锰氧化物结合态镉与土壤全铁呈正相关外,其余各形态镉均与 土壤全铁呈负相关。所有形态镉与土壤全铁的相关性系数都极低,这说明各形态镉与土壤 全铁的相关性极不显著,土壤全铁对镉赋存形态的影响极不明显。

# 第7章 化学元素的迁移原理

物质的运动是绝对的,静止是相对的。地球化学体系中元素也是这样,随着时间的 推移,体系物理化学环境不断改变,早先形成的矿物、岩石及其组合将不断转变为新的 矿物、新的岩石和新的组合,相应地元素也发生转移和再分配。地球化学体系中,元素 的迁移明显表现为元素在空间上的运动,即元素在不同地圈、不同地质体或不同地段进 行迁移。在迁移过程中,元素之间将发生分离与重新组合,即进行再分配,出现分散与 富集。

在地球化学体系中,元素呈气态、液态、固态存在,气态或液态(包括岩浆与水溶 液)为活动态,固态(包括各种矿物与岩石)为相对的稳定态。元素在固相中的扩散迁 移速率极小,实际不起明显作用。某些固态化合物也可发生迁移,但都是借助其他流体的 作用,例如砂矿物随水流共同迁移。因而地球化学体系中元素迁移规律的中心问题是元素 的固态化合物与液态(气态)的转换问题,即主要为岩浆的形成和结晶问题与水溶液中化 合物的溶解和沉淀问题。

元素的分布规律、元素的丰度值决定了硅酸盐岩浆及水溶液是元素地球化学迁移最主要的两大体系。水溶液是一种极性分子集合体,它与硅酸盐岩浆具不完全混溶的特性,这决定了水溶液与硅酸盐岩浆为两大有关的独立体系。此外,元素还可以以固相及气相形式迁移。本章将首先讨论元素的迁移形式,然后分别讨论元素在液相、气相、固相和熔体中的迁移规律。

# 7.1 化学元素迁移形式

地壳中元素以不同的形式相互结合,组成各种矿物和岩石(包括土壤及有机质等), 这是元素在一定的物理、化学条件下相对稳定,暂时存在的一种形式。稳定是相对的, 运动是绝对的。由于环境的改变,已经形成的矿物和岩石就会失去稳定性,构成它们的 元素也会重新活动,并在新的条件下以新的方式重新组合,构成新的集合体固定下来。 随时间的推移,物质不断组合,不断解体,组成它们的元素也随着环境的改变而不断 转移。

元素的迁移是指元素从一种存在形式转变成另一种存在形式并伴随着一定的空间位 移的运动过程。元素的迁移总是包含在各种地质作用之中,是各种地质作用的有机组成 部分。各种地质作用(如岩浆作用、热液作用、变质作用、各种表生作用等等)的发 生,都伴随了不同程度的元素迁移。正是由于元素的不断迁移才形成了元素的再分配。 因此查明不同地质体中元素的分布、分配、分散、集中的实际情况,便成为研究元素迁 移的事实基础;搞清元素迁移的途径和化学机理是研究元素分布、分配、分散、集中的 120 理论指导。

元素迁移可以通过不同的物质运动形式来实现。根据迁移机理及驱动力,地壳中元素的迁移可以分为3种基本形式,即物理迁移、化学迁移和生物迁移。

## 7.1.1 物理迁移

物理迁移是指物质(元素)以物理形式进行迁移,迁移过程中物质保持原有的化学性 质。物理迁移是地壳表层元素的重要迁移形式之一,包括机械迁移、扩散与渗滤。

(1) 机械迁移

机械迁移是由于物质(元素)在迁移过程中依靠外力或外部介质的作用,本身的物质 组成没有发生变化。如自然灾害中的崩塌、滑坡、泥石流等发生时,物质(元素)在势能 及动能的作用下发生迁移,但这种迁移距离有限。另一种机械迁移方式如河流、湖泊、海 洋中的泥沙随着水体由高处向低处迁移,这也是在水体的势能和动能共同作用下的迁移, 但这种迁移一般距离较大。物质(元素)以悬浮物或气溶胶形式在气相中的迁移也是一种 典型的机械迁移,它主要依靠风能进行迁移。

(2) 扩散迁移

扩散迁移是一种常见的物理迁移,主要发生在相对静止的流体相(包括液体和气体) 中。如在静止的水体中加一种有色物质如墨水,过一会就会发现加入的墨水完全混溶了。 扩散迁移的主要动力是体系中物质(元素)的浓度差。一般来说,扩散迁移是在一个相对 稳定的体系中物质从浓度高的地方向浓度低的地方迁移的一种现象。在一个系统内,元素 或物质的浓度不同,元素或物质的质点将自动地从高浓度向低浓度迁移,直到均一为止, 这种现象称为扩散。扩散的实质是使系统内部各部分达到均一化的过程。扩散是自动发生 的一个连续的物质迁移的过程。

扩散作用有一个速度问题,扩散的速度往往与介质的性质有关,比如在气体或液体介 质中扩散的速度大于在固体介质中扩散的速度。此外,扩散速度还与介质的黏滞性及岩石 的孔隙度有关。

在岩石裂隙不发育的地方,成矿、成晕、围岩蚀变以及其他一些变化过程,扩散迁移 起了很重要的作用。例如矽卡岩的形成,是由于侵入岩中的硅、铝和碳酸盐岩中的钙、镁 借助于孔隙溶液的沟通,相互扩散发生交代作用的结果。地球化学找矿,也就是根据扩散 原理,从浓度低的地段追溯找寻浓度的中心,再结合其他地质条件来预测成矿地段。至于 扩散范围的大小,主要与元素本身的活动性、成矿作用的强度、矿化的规模、原始溶液的 浓度、作用时间的长短等因素有关。

(3) 渗滤迁移

渗滤迁移也是一种物理迁移方式,它主要发生在具有一定孔隙度的物质的两侧及其附 近。如在用滤膜进行过滤时,水分子及溶解在水中的物质可以通过滤膜进行迁移,而溶液 中的杂质则不能透过。渗透迁移的动力主要是压力差,浓度差也可以导致在可渗透介质的 两侧进行迁移。

渗滤作用是指溶液沿着岩石中细小的毛细管空隙运动时(这种细小的毛细管孔隙相当 于一种半透膜)溶质和溶剂的速度不同而发生分异的现象。引起渗滤的主要原因是由于 "半透膜"两侧所存在的压力差。和扩散作用不同,渗滤作用发生时溶液是流动的,元素 随溶液的流动而迁移。

为了表示岩石渗透性的强弱,用过滤效应系数 Φ 来表示:

$$\Phi = V_{\rm r}/V_{\rm f}$$

式中: V₄ 为溶质质点的平均速度; V₄ 为溶剂质点的平均速度。

如 Φ=1,说明无过滤效应; Φ<1 时,有过滤效应。Φ 值愈大,说明渗滤速度愈快; Φ 值愈小,说明渗滤速度愈慢,甚至被"半透膜"阻挡在另一侧而造成局部地段的相对浓 集。例如汞矿的形成,除了其他条件外,许多富矿体多赋存于薄层页岩之下。这种薄层页 岩,实际上也就起到了"半透膜"的作用。

在一般溶液中,由于阴离子的活动性大于阳离子,因此阴离子比阳离子更容易通过 "半透膜",而阳离子在通过"半透膜"时,总要不同程度地受到阻碍。通过实验测得了 几种主要阳离子的过滤效应系数如下:

 $Fe^{2+} > Al^{3+} > Zn^{2+} > Ni^{2+} > Cu^{2+} > Mg^{2+}$ 

0.88 0.86 0.79 0.76 0.74 0.66

需要指出的是,在各种地质作用的地球化学过程中,元素迁移的方式绝对不是单一 的,它们总是随着时间、地点、条件的不同而采取不同的迁移方式。就以扩散和渗滤而 言,两者是密切结合但又因条件不同而有所侧重。当溶液沿着通道上升时,需要有压力 差。初期,由于压力较大,溶液在构造破碎带及裂缝中运动时,溶液的流动性和渗滤作用 占主导地位,而此时扩散作用表现得不明显;随着流动和渗滤作用的不断进行,压力差会 逐渐降低,以致最后消失,这时岩石中大规模的溶液流动相对停止,此时溶液中所含的物 质成分和围岩中物质成分之间的浓度差就表现出来了,于是扩散作用开始占主导地位。矿 体周围存在的原生晕,实际上就是扩散和渗滤相结合作用的产物。

当扩散和渗滤作用发生的时候,常常伴随着化学作用的发生、围岩蚀变的产生、交代 带的形成、元素的迁移和沉淀等等,它们都是含矿溶液在扩散和渗滤的过程中,与围岩发 生各种化学反应的结果。

# 7.1.2 化学迁移

化学迁移是地壳中最常见、最主要和最复杂的一种迁移形式。化学迁移的本质是元素 在外界物理化学条件发生变化时由原来相对比较稳定的状态变为不稳定状态,即元素发生 了活化。活化了的元素活动性大大增强,容易迁移,元素从活化到富集之前的过程就是元 素的化学迁移,化学迁移往往伴随着元素性质的变化。如铁在黄铁矿中是以二价形式存 在,当黄铁矿暴露在地表环境中,黄铁矿中的二价铁被氧化成为三价铁,硫元素则被氧化 成为六价硫,以硫酸根离子的形式存在,最终一部分铁被以 Fe₂(SO₄)₃的形式带走导致铁 的迁移,另一部分继续氧化在原地形成铁帽(褐铁矿),成为一种最常见的找矿标志。化 学迁移最常见的是元素在水溶液和熔体中的迁移,此外,元素也可以在气相中进行化学迁 移。根据元素化学迁移所处的介质的不同,元素的化学迁移可以分为:① 熔体迁移;② 溶 液迁移;③ 气体迁移。7.2~7.5 节将详细描述元素在这 3 种介质中的迁移过程。

# 7.1.3 生物迁移

生物迁移是元素迁移的重要形式。生物迁移是指元素通过生物作用而发生转化、迁移 122 的现象。生物迁移的最大特点是元素在生物生命活动过程中发生的迁移。最典型的生物迁 移是植物的光合作用和微生物的分解作用及生态系统中元素在生物链中的传递。

生态系统中最基本的要素是生物群落,在生物群落中最重要的是维持各种群生命的生物链。通过生物链,元素就会在植物——低等动物——高等动物之间进行迁移转化。

生态系统中流动着的物质是生命中化学能的运载工具,又是有机体维持生命活动所进 行的生物化学过程的结构基础。生物地球化学循环是指各种物质在人--地复合系统各圈层 之间的迁移和转化。它是在全球地质大循环和地球化学背景上,有生物活动驱动的物质循 环。地质、气候、生物因素都是循环的重要驱动力量。当今,大气成分、土地利用等全球 变化的内容都是通过生物地球化学循环作用实现的。元素在生物之间的循环转化就是最重 要的元素迁移方式。

植物的光合作用是最典型的元素的生物迁移。在光合作用过程中,植物在太阳能的作用下吸收 CO₂ 和 H₂O,最终合成糖类,过程如下:

 $6CO_2 + 6H_2O \rightarrow C_6H_{12}O_6 + 6O_2$ 

在这一过程中,大气中的 C 经过生物作用转化迁移到了植物中。

细菌的分解作用实际上是一种生物化学作用,原来稳定的物质在细菌的作用下,变成 活动的物质,进而发生迁移。如在进行金矿原生矿的堆浸过程中,由于原生矿未被氧化, 难以从矿石中被浸出来,如果在矿堆中加入适当的专门细菌,细菌就会在生存过程中不断 地消耗原生矿中的硫,最终使原生矿中的金容易被浸出来。

# 7.2 元素在液相中的迁移

元素在水中可以呈真溶液状态,也可以呈胶体状态或者形成一种稳定性较高的络合物 状态。一方面,这和元素本身的地球化学性质有着密切的关系;另一方面形成这些产物的 外界条件也有很大的影响。

# 7.2.1 水的结构及水溶液的基本性质

水分子是一个键能很强的偶极分子,这是氢与氧原子的电子层结构决定的。氧的电负性 很大,为3.5,氢的电负性也较大,为2.1,且两者的离子半径接近。H-O之间属离子-共 价键,共价键成分约占70%。由于氢与氧的电负性差,氧带有一定的负电荷,氢具有一定 的正电荷,正负电荷中心不重合,因而水分子为偶极分子。

由于水偶极分子间的分子键强大,使水具有较高的溶点(冰点)和沸点。而其他分子 化合物如 CO₂, SO₂, CH₄, NH₃, H₂S, HF, HCl 等的熔点与沸点都低得多。这样就使水 成为地球化学体系中唯一的重要液相流体。而其他的分子化合物都是呈气相存在,或成水 溶液中的溶解物。

水的沸点与水的饱和蒸气压有关,随压力的增加,沸点不断增高(图7.1),而随着 温度的提高,水的密度不断降低。高压条件下的高温水遇到压力骤降时,水将发生沸腾、 汽化而导致温度骤降,这在地球化学热液体系中具有重要的意义。当温度与压力超过临界 点时(374.15℃和221×10⁵ Pa),水转化为超临界流体,H₂O以超临界流体存在,不再有 两相平衡。此时液体的密度主要决定于压力。



(据戚长谋,1994)

在这些条件下,从气体状态到液体状态的转变具有连续性。水蒸气和超临界流体的密度是随压力而改变的。在高温时一个给定相的水的密度是物质在这个相溶解度的主要控制因素。

常温常压下中性水 pH =7, 天然水中 pH 值可变动在 0.8 到 11 之间。水的解离程度随 温度的升高而增大,在 100 ℃时  $[H^+] \times [OH^-] = 10^{-12}$ ,于是 100 ℃时中性水的 pH 值 为 6。

由于水是偶极分子,使水具有很大的介电常数,常温常压下水的介电常数高达81,即 离子间的静电引力在水中将比在空气中降低81倍,这导致离子键化合物在水中极易溶解。 与此相反共价键化合物在水中的溶解度则很小。

水溶液中溶质的增加导致与之平衡的溶液蒸气压的减小,这使水溶液的冰点降低,沸 点增高。随溶液中盐度的增加,水溶液的临界温度和压力也将增加。在一般热液矿床形成 的温度、压力以及常见的那种盐度条件下,成矿热液基本上是处于液体状态的。

# 7.2.2 元素在水溶液中的迁移

## 7.2.2.1 水中化合物的存在形式

盐类化合物溶解于水中,呈中性分子及离子状态。例如,方解石在水中溶解后极少量呈 CaCO₃,大多数由于水的介电常数很大而成 Ca²⁺及 CO₃²⁻离子状态。随着元素的电价增高, 或化学键成分中共价性增强,化合物的解离程度迅速减小。例如 Fe(OH)₃→Fe³⁺+3OH⁻ 的解离程度就很小,其溶度积为4×10⁻⁴⁰ (25 ℃,101325 Pa),所以溶液中 Fe (OH)₃ 是 主要的存在形式,而 Fe³⁺和 OH⁻则很少。

溶于水中的元素的存在形式,即化合物在水中解离成什么离子,取决于元素本身的性 124 质,如离子的电价、半径、离子电位及它们的电负性等。

电价低、半径大的阳离子(碱金属、碱土金属)在水中争夺 O²⁻的能力比 H⁺弱,它 们的氧化物、氢氧化物或其他盐类化合物在水中溶解后,呈自由阳离子形式存在。

化合价高、半径又小的阳离子(B³⁺, C⁴⁺, N⁵⁺, Si⁴⁺, P⁵⁺, S⁶⁺等)争夺 O²⁻的能 力比 H⁺大得多,所以一般与 O²⁻能结合成稳定的酸根 CO₃²⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻等,因而在水 中呈酸根离子团形式存在。

离子电价介于这两类元素之间的元素( $Fe^{3+}$ ,  $Zr^{4+}$ 等), 它们与 H⁺争夺 O²⁻的能力相 近,因此它们的存在形式随水中 H⁺的浓度不同而变化,在 H⁺浓度很大时(酸性溶液), 它们才能成简单自由离子形式,否则将形成各种复杂的配离子。元素在水溶液中存在形式 可用离子电价一离子半径组成的离子电位(p = Z/r)图清楚地表示出来(图 7.2)。



## 7.2.2.2 水溶液中离子浓度的控制因素

水溶液中离子浓度最根本的控制因素是化合物的溶度积、离子强度、酸碱性及氧化还 原条件。

(1) 溶度积的控制作用

溶于水中的离子的可能存在量(离子浓度)受难溶化合物溶度积的控制。例如 Ca²⁺ 与 F⁻ 在水溶液中将形成 CaF₂ 沉淀,反应式为:

$$Ca^{2+} + 2F^{-} \rightarrow CaF_2$$
 (箇)

其溶度积即摩尔浓度的乘积为  $10^{-9.8}$  (常温、常压下),所以  $Ca^{2+}$ 和 F⁻的浓度是相互制 约的:  $[Ca^{2+}]$   $[F^-]^2 = 10^{-9.8}$ 。假定  $Ca^{2+}$ 在水中的离子浓度为  $10^{-2}$  mol/L,则 F⁻的含量不 能超过  $10^{-3.9}$ ,即水中 F⁻含量约等于 0.0001 mol/L (相当于 1.9×10⁻⁶)。钙在自然界是一种 大量元素,这就限制了在一般水溶液中 F 有巨大富集的可能性。Cl 与 K, Na, Ca, Mg 的化 合物在水中极易溶解,解离程度极大,所以只有 Cl⁻是水溶液中常见的大量阴离子。电价高、 共价键成分高,其化合物的溶度积就小。溶度积随离子键程度的增高而增加。

由于硫化物的溶度积普遍很低,显然呈简单离子状态迁移的浓度是极低的。在含 S²⁻ 溶液中许多金属(如 Pb, Zn, Cu, Ni 等)的浓度最低,表明它们最易被沉淀为硫化物, 这也就是野外调查中在炭质岩层及煤层等沉积岩中或在一些热液矿脉中看到的情况。这些 金属如果是同时以简单离子迁移,浓度一定很低,根本无法形成矿床。

当水中有许多其他离子存在时, 化合物的溶解度将增加(盐效应现象), 例如  $CaSO_4$ 在水中的溶解度约 2 g/L, 而在 0.1 mol NaCl 溶液中它的溶解度增为 3.3 g/L; 当 NaCl 在溶 液中的浓度达到 130 g/L 时, CaSO₄ 的溶解度增加到 7.48 g/L。

(2) 溶液中离子强度的意义

产生盐效应的原因是由于水中带有正、负电荷的离子间的相互作用,使 Ca²⁺和 SO₄²⁻ 离子活动性有所降低,它们能起作用的浓度(有效浓度)减小了。在热力学中讨论多种化 学反应的平衡常数等问题时都要用有效浓度,即活度(a)。活度 a = γ · c, c 为实际浓度, γ 为活度系数。活度系数与溶液中的离子强度(I)有关, I 为溶液中离子电场强度的 总和:

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i} c_i z_i^2$$

式中: c_i 为各种离子的摩尔浓度; z_i 为各离子的电荷。随离子强度的增加,活度系数将逐 步减小,且离子电价愈高,活度系数减小愈快。只有在很稀的溶液中活度系数才等于1。 不同离子强度的溶液中离子活度系数见表7.1。

在高矿化溶液中, 难溶化合物的溶解度将有较大的增长。当离子强度过大时, 反而会 使γ值增加, 甚至大于1, 以致造成相反的影响。

溶度积还随温度而改变,例如重晶石(BaSO₄)的溶度积在 25 ℃ 时为 1.1 × 10⁻¹⁰, 而 到 100 ℃ 时增至 2.8 × 10⁻¹⁰, 但一般说来温度影响较小。

被冰南乙程由		活度系数					
俗被离丁强度	一价离子	二价离子	三价离子				
0.000	1	1	1				
0. 001	0. 96	0. 87	0. 72				
0.002	0.95	0. 81	0. 63				
0. 005	0. 92	0.72	0. 48				
0. 01	0. 89	0. 63	0. 35				
0. 02 -	0. 87	0. 57	0. 28				
0. 05	0. 81	0. 43	0. 15				
0. 1	0. 76	0. 34	0. 084				
0. 2	0. 70	0. 24	0. 041				
0. 5	0. 62	0. 15	0. 014				

表 7.1 具不同离子强度的溶液中的离子活度系数 (γ)

(据戚长谋等, 1994)

综上所述,由于水是极性分子的集合体,盐类化合物在水中的溶解可以呈分子状态 (含量极低)和离子状态。离子状态浓度受溶度积控制,温度与溶液离子强度将影响溶度 积,但高价阳离子及电负性高的阳离子在水中呈简单离子的浓度都是很低的,只有 K⁺, Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺及 Cl⁻, SO₄²⁻, HCO₃⁻才能在真溶液中作大规模长距离迁移。

## 7.2.2.3 水溶液的酸碱度

水溶液的酸碱度对元素在水中的存在状态及迁移有重大影响。常温常压下纯水的 pH 值等于7,天然水的 pH 值一般变动在4~9之间,在少数情况下可具更大或更小的 pH 值。 某些水的 pH 值大致范围见表7.2。

(1) 天然水溶液酸碱度的控制因素

控制天然水溶液酸碱度的主要因素是 CO₂ 和电解质的含量。经物理化学方程计算,与 大气圈平衡的雨水,其 pH 值为 5.7 左右;河水、湖水在植物稀少的地区, pH 值变动在 7.2~8.4 之间。

在一些特殊情况下,溶液的酸碱度决定于某些特殊因素。例如,火山气体含有大量的 HF 和 HCl,它们极易溶于水,而使某些火山热液成为强酸性,pH 值可达 1。而一些硫化 矿床的氧化带,由于大量黄铁矿 (FeS₂)的氧化而形成 Fe₂(SO₄)₃,它的水解也形成强酸 性溶液。在强还原介质中有大量 H₂S 产出时,由于 H₂S 的溶解度比 CO₂ 为大, H₂S – HS⁻ – S²⁻体系使这些溶液呈酸性。

	pH值	水	的	) 类 型
0				·
1	- 沙漠土壤中的硫酸水			
2		ملت	1	酸性热水
3 —	●	小 矿 露 沉积		
4 —	↓ 沼泽水,泥岩水			
5—	- ↓ 褐煤露天采坑中的水			
6	雨水			
7 —	黑海型的海水(1000m深度	<b>E</b> )	14	钙质区域的泉水
8 —	↓ 钙质区域的海水和河水			
9 —	基性亚土壤水		<b>1</b>	海水(表面)
10 —	- 干旱碱性土壤水			

表 7.2 各种天然水的 pH 值

## (2) 水溶液中 pH 值的地球化学意义

金属元素的氢氧化物从水溶液中沉淀主要受溶液酸碱度的控制。表 7.3 列出了某些金属元素的氢氧化物溶度积及它们从溶液中开始沉淀时的 pH 值。从表 7.3 中可以清楚地看到,随元素阳离子电价的增高、半径的缩小以及电负性的增大,元素的氢氧化物的容积迅速减小,所以只有在强酸性的溶液中这些阳离子的存在才有重要意义。

氢氧化物	溶度积	рН	氢氧化物	溶积物	рН
Sn (OH) ₄	1 × 10 ⁻⁵⁷	2	La (OH) ₃	1 × 10 ⁻²⁰	8
Zr (OH) ₄	⁻ 8 × 10 ⁻⁵²	2	Be (OH) ₂	1 × 10 ⁻²⁰	5.7
Th (OH) ₄	1 × 10 ⁻⁵⁰	3. 5	Ni (OH) ₂	8. 7 × 10 ^{- 19}	6.7
Co (OH) ₃	2. 5 × 10 $^{-43}$		Cu (OH) ₂	$1.6 \times 10^{-19}$	5.4
Sb (OH) ₃	4 × 10 ⁻⁴²	0. 9	Zn (OH) ₂	4. 5 × 10 ^{- 17}	5. 2
Fe (OH) ₃	$4 \times 10^{-38}$	2.5	Fe (OH) ₂	4. 8 × 10 $^{-16}$	5. 5
Ga (OH) ₃	$5 \times 10^{-37}$	3. 5	Pb (OH) ₂	$7 \times 10^{-16}$	6.0
Al (OH) ₃	1.9 × 10 ⁻³³	4. 1	Co (OH) ₂	1. 3 × 10 ⁻¹⁵	6. 8
In (OH) ₃	1 × 10 ⁻³³	3. 7	Mn (OH) ₂	4. 1 × 10 $^{-14}$	9.0
Cr (OH) ₃	7 × 10 ⁻³¹	5.3	Cd (OH) ₃	2. 3 × 10 $^{-14}$	6. 7
Ti (OH)4	1 × 10 ⁻³⁰	1.4~1.6	Mg (OH) ₂	$5 \times 10^{-12}$	10. 5
Bi (OH) ₃	1 × 10 ⁻³⁰	4. 5	AgOH	$2 \times 10^{-8}$	9.0
Sn (OH) ₂	1 × 10 ⁻²⁷	3.5	Ce (OH) ₃	—	7.4
Sc $(OH)_3$	1 × 10 ⁻²⁷	4. 9	Nd (OH) ₃	_	7
Hg (OH) ₂	3 × 10 ^{- 26}	7.0	$UO_2 (OH)_2$	—	4. 5
Y (OH) ₃	1 × 10 ⁻²⁴	6. 8	NbO ₂ OH	—	0.4

表 7.3 金属氢氧化物的溶度积及其开始沉淀时的 pH 值

(据А. Й. Нерельман, 1968)

pH 值与化合物溶解度的关系:许多化合物的溶解度与溶液 pH 值有密切关系。酸性氧化物,例如 SiO₂,随溶液碱性程度增加而溶解度增大。中性(两性)氧化物,例如 A1₂O₃则是在强酸与强碱介质中溶解度增高,而在中性水中溶解极少。

在酸性的温泉水及矿水中 (pH < 4),  $Al_2O_3$  易溶, 而 SiO₂ 溶解度小, 因而有硅华沉 淀; 当地表水 pH 值为 5~9 时, SiO₂ 的溶解度增大, 而  $Al_2O_3$  不溶, 导致铝相对富集形成 红土型风化壳。

## 7.2.2.4 氧化还原反应

地球化学作用中,在相互作用的离子间发生电子转移的反应称为氧化--还原作用。氧化--还原是一种变价反应。元素的变价也是一种存在形式的变化,伴随着元素物理、化学性质的截然改变,因此在元素的迁移、沉淀活动中起十分重要的作用。

(1) 氧化还原电位

在地球化学作用中,如果发生电子的得失转移,就同时发生了氧化和还原两种反应, 128 这一对反应构成一个自然化学电池。氧化还原反应是自然界元素迁移过程中的重要反应, 它决定元素在水中的电价状态。水溶液中氧化还原电位(*E*_b)定义为:

$$E_{\rm h} = -\Delta r G/n/F$$

式中: *n* 为反应中原子间发生转移的电子数; *F* 为法拉第常数 (96.55 kJ/mol·V), Δ*rG* 为反应自由能。

氧化→还原电位是一个相对值,电化学中规定在 25 ℃溶液中氧化态和还原态的浓度均为 1 mol 时平衡共有所测出的半反应的电极电位称为标准电极电位,以  $E_{h_0}$ 标示。任意规定反应: 1/2H₂→H⁺ + e 的  $E_{h_0}$  = 0.00 V,称为氢电极。

将地壳中常见的各元素氧化 – 还原半反应作为一个电极与氢电极构成电池,测得标准 电极电位值,如表 7.4 所示。表中统一按半反应的还原态-氧化态 + e⁻ 的反应方向 *E*₀ 由低 到高的顺序排列,标准氧化-还原电位表的应用如下:

半反应 (pH=0)	$E_{h_0}/V$	半反应 (pH = 14)	E _{h0} /V
$H_2Te \rightarrow Te^0 + 2H^+ + 2e^-$	- 0. 72	$Ca + 2OH^- \rightarrow Ca (OH)_2 + 2e^-$	-3.03
$U^{3+} \rightarrow U^{4+} + e^{-}$	-0.61	U (OH) ₃ + OH ⁻ $\rightarrow$ U (OH) ₄ + e ⁻	-2.20
$AsH_3 \rightarrow As^0 + 3H^+ + 3e^-$	-0.60	$Te^2 \rightarrow Te + 2e^-$	-1.14
$Fe^0 \rightarrow Fe^{2+} + 2e^{-}$	-0.44	$HPO_3^2 + 3OH^- \rightarrow PO_4^3 + 2H_2O + 2e^-$	-1.12
$H_2Se \rightarrow Se^0 + 2H^+ + 2e^-$	- 0. 40	$SO_3^2 + 2OH^- \rightarrow SO_4^2 + 2H_2O + 2e^-$	- 0. 93
$H_2PO_3 + H_2O \rightarrow H_3PO_4 + 2H^+ + 2e^-$	-0.276	$Se^2 \rightarrow Se^+ + 2e^-$	-0.92
$V^{2+} \rightarrow V^{3+} + e^{-}$	-0.255	Sn $(OH)_{3}^{-} + 2OH^{-} \rightarrow Sn (OH)_{3}^{2-} + 2e$	- 0. 91
$Sn \rightarrow Sn^{2+} + 2e^{-}$	-0.136	$PH_3 \rightarrow P + 3H^+ + 3e^-$	-0.89
$Pb \rightarrow Pb^{2+} + 2e^{-}$	-0.126	$H_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$	-0.828
$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	0. 00	$AsO_2^- + 4OH^- \rightarrow AsO_4^{3-} + 3H_2O + 2e^-$	-0.67
$Ti^{3+} + H_2 O \rightarrow TiO^{2+} + 2H^+ + e^-$	+0.1	$Sb + 40H^- \rightarrow Sb (0H)_4^- + 3e^-$	-0.66
$H_2S \rightarrow S + 2H^+ + 2e^-$	+0.141	V0 $(0H)_2 + 20H^- \rightarrow CO_3^- + 2H_2O + e^-$	- 0. 64
$\operatorname{Sn}^{2+} \rightarrow \operatorname{Sn}^{4+} + 2e^{-}$	+0.15	$\operatorname{ReO}_2 + 4\mathrm{OH}^- \rightarrow \operatorname{ReO}_4^- + 2\mathrm{H}_2\mathrm{O} + 3\mathrm{e}^-$	-0.594
$Cu^+ \rightarrow Cu^{2+} + e^-$	+0.167	$Te + 60H^- \rightarrow TeO_3^{2-} + 3H_2O + 4e^-$	-0.57
$H_2SO_3 + H_2O \rightarrow SO_4^2 + 4H^+ + 2e^-$	+0.17	Fe $(OH)_2 + OH^- \rightarrow Fe (OH)_3 + e^-$	-0.56
$U^{4+} + 2H_2O \rightarrow UO_2^{2+} + 4H^+ + 2e^-$	+0.334	U $(OH)_4 + 2OH^- \rightarrow UO_2 (OH)_2 + 2H_2O + 2e^-$	-0.49
$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^{-}$	+0.337	$S^2 \rightarrow S + 2e^-$	-0.48
$V^{3+} + H_2 O \rightarrow VO^{2+} + 2H^+ + e^-$	+0.361	Se + $60H^- \rightarrow SeO_3^{2-} + 3H_2O + 4e^-$	-0.37
$U^{4+} + 2H_2O \rightarrow UO_2^{2+} + 4H^+ + 2e^-$	+0.407	$2Cu + 2OH^- \rightarrow Cu_2O + H_2O + 2e^-$	-0.358
$\text{ReO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ReO}_4^- + 4\text{H}^- + 3\text{e}^-$	+0.51	$Cr (OH)_3 + 5OH^- \rightarrow Cr_4^{2-} + 4H_2O + 3e^-$	-0.13
$Mo^{5+} \rightarrow Mo^{6+} + e^{-}$	+0.53	$Cu_2O + 2OH^- + H_2O \rightarrow 2Cu (OH)_2 + 2e^-$	-0.08
Te + $2H_2O \rightarrow TeO_2 + 4H^+ + 4e^-$	+0.53	$TIOH + 2OH^- \rightarrow TI (OH)_3 + 2e^-$	-0.05
$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^{-}$	+0.771	Mn $(OH^{-})_{2} + 2OH^{-} \rightarrow MnO_{2} + 2H_{2}O + 2e^{-}$	-0.05
$2Hg \rightarrow Hg_2^{2+} + 2e^{-}$	+ 0. 789	$NO_2^- + 2OH^- \rightarrow NO_3^- + H_2O + 2e^-$	+ 0. 01

表 7.4 标准氧化--还原电位表

续表

半反应(pH=0)	$E_{\rm h_0}$ /V	半反应 (pH = 14)	$E_{\rm h0}/{\rm V}$
$2 \text{Hg} \rightarrow \text{Hg}_2^{2+} + 2 \text{e}^{-}$	+ 0. 789	$\operatorname{SeO}_3^2 + 2\operatorname{OH}^- \rightarrow \operatorname{SeO}_4^2 + \operatorname{H}_2\operatorname{O} + 2e^-$	+0.05
$Ag \rightarrow Ag^+ + e^-$	+ 0. 799	$Hg + 2OH^- \rightarrow HgO + H_2O + 2e^-$	+ 0. 098
$VO^{2+} + 3H_2O \rightarrow V (OH)_4^+ + 2H^+ + e^-$	+ 1.00	$Mn (OH)_2 + OH^- \rightarrow Mn (OH)_3 + e^-$	+0.10
$TeO_2 + 4H_2O \rightarrow H_6TeO_6 + 2H^+ + 2e^-$	+1.02	$C_0 (OH)_2 + OH^- \rightarrow C_0 (OH)_3 + e^-$	+0.17
$2Br \rightarrow Br_2 + 2e^-$	+ 1. 07	Pb +2 (OH) $\overline{} \rightarrow PbO_2 + H_2O + 2e^{-1}$	+0.248
$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$	+ 1. 229	$I^{-} + 60H^{-} \rightarrow IO_{3}^{-} + 3H_{2}O + 6e^{-}$	+0.26
$Tl^+ \rightarrow Tl^{3+} + 2e^-$	+1.25	$TeO_3^2 + 2OH^- \rightarrow TeO_4^2 + H_2O + 2e^-$	+0.40
$Mn^{2+} + 2H_2O \rightarrow MnO_2 + 4H^+ + 2e^-$	+1.28	$40 \text{H}^- \rightarrow 0_2 + 2 \text{H}_2 \text{O} + 4 \text{e}^-$	+0.401
$2Cr^{3+} + 7H_2O \rightarrow Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^-$	+1.33	Ni $(OH)_2 + 2OH^- \rightarrow NiO_2 + 2H_2O + 2e^-$	+ 0. 49
$2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$	+ 1. 36	$MnO_2 + 4OH^- \rightarrow MnO_2^{4-} + 2H_2O + 2e^-$	+0.60
$Pb^{2+} + 2H_2O \rightarrow PbO_2 + 4H^+ + 2e^-$	+ 1. 45	$3OH^- \rightarrow HO_2^- + H_2O + 2e^-$	+ 0. 88
$Au \rightarrow Au^{3+} + 3e^{-}$	+1.51	$O_2 + 2OH^- \rightarrow O_3 + H_2O + 2e^-$	+ 1. 24
$Mn^{2+} + 4H_2O \rightarrow MnO_4^- + 8H^+ + 5e^-$	+1.52		
$Ce^{3+} \rightarrow Ce^{4+} + e^{-}$	+ 1. 61		
$Pb^{2+} \rightarrow Pb^{4+} + 2e^{-}$	+ 1. 69		
$Au \rightarrow Au^+ + e^-$	+1.70		
$Ni^{2+} + 2H_2O \rightarrow NiO_2 + 4H^+ + 2e^-$	+ 1. 75		
$Co^+ \rightarrow Co^{3+} + e^-$	+ 1. 82		
$O_2 + H_2 O \rightarrow O_3 + 2H^+ + 2e^-$	+ 2. 07		

1)确定电子转移的方向,即反应进行的方向。根据标准电极电位表,任一对氧化-还 原反应,位于表上方的半反应为( – )极,位于下方的半反应为( + )极,反应的驱动 力决定于电位差,即  $E_h = E_{hh}^- - E_{hh}^+$ 。

2) 当  $E_h < 0$  时,反应正向进行,即(-)极半反应向右进行,(+)极半反应向左进行。当  $E_h > 0$  时,反应向相反方向进行。

(2) pH-E_h相图

在氧化还原反应中,电极电位(氧化还原电位  $E_h$ )高的元素被还原,而电位低的元 素被氧化。由于自然界许多化学反应同时受  $E_h$  及 pH 值的控制,所以,  $E_h$  – pH 值图解得 到了广泛的应用。

以  $E_h$  为纵坐标, pH 为横坐标, 图 7.3 示氧化−还原反应的  $E_h$  与 pH 的关系。作图法 是首先根据不同存在形式建立氧化半反应方程,查表或通过计算反应 Δ $G_r$  求算  $E_{h_0}$ ;按反 应方程中出现的 H⁺或 OH⁻关系代人能斯特方程,得  $E_h$  和 pH 关系具体表达式并作图。

(3) 氧化-还原反应的地球化学意义

自然氧化-还原反应对变价元素的迁移、共生、沉淀有重要控制作用;变价元素的价态组合及其浓度比值定量地推示地质作用的环境条件。

元素的变价使其化学性质截然改变;氧化-还原反应改变元素原有的迁移状态,在短距离内发生沉淀,称为氧化障或还原障。如 Fe, Mn, Cu, Eu, Ti 等弱碱性元素在低价状 *130* 





曲线表示处在 25 ℃ 和总压为 101325 Pa 时暂时稳定的几个铁的氢氧化物和菱铁矿之间的关系。固体和离子之间的 分界线在溶解物质的总活度为 10⁻⁶时,总的溶解的碳酸盐物质为 10⁻²;虚线是以离子为主的领域间的分界线

态易于在水溶液中迁移,它们的高价离子具两性,迁移能力弱,因此还原条件(不含 H₂S)有利于这类元素迁移,氧化作用导致沉淀。而另一类元素,如 U, Mo, V, S, As 等低价离子具两性,易于水解沉淀,高价状态则形成易溶解于水的酸根络离子迁移,因此 氧化作用导致这类元素迁移活化。S 是典型的代表,氧化态的 SO⁴⁻ 是金属元素络合剂、 携带剂,还原态 S²⁻ 是成矿元素的沉淀剂。氧化-还原反应性质的差别导致共生元素间的分 离,如 Fe, Co, Ni, Mn 的表生分离作用。

根据矿物的共生组合推断作用的氧化-还原条件地球化学中把常见的变价元素价态及其 相应矿物作为氧化-还原条件的标型矿物。根据标型矿物组合及某些矿物的不出现推测作用 的氧化还原条件。由变价元素 S 和 Fe 的价态及其组合粗划分氧化-还原性质如表 7.5 所示。

环境	强还原	弱还原	弱氧化	强氧化
标型价态	$Fe^{3+}$ , $S^{2-}$ , $Fe^{0}$	$Fe^{2+}$ , $Fe^{3+}$ , $S^0$ , $S^{2-}$	$Fe^{3+}$ , $Fe^{2+}$ , $S^{2-}$	$Fe^{3+}, SO_4^{2-}$
	自然铁	黄铁矿	磁铁矿	赤铁矿
	黄铁矿	金属硫化物	褐铁矿	针铁矿
共生矿物	磁黄铁矿	磁铁矿	菱铁矿	硫酸盐矿物
	金属硫化物	菱铁矿	硫酸盐矿物	
		自然硫		

表 7.5 变价元素的标型价态及矿物组合

# 7.2.2.5 配合作用对元素迁移的影响

由一个简单的离子和几个异号离子或中性分子结合而成的复杂离子叫络离子,由络离子和其他带相反电荷的离子结合而成的化合物称为络合物。图 7.4 即为亚铁氰化钾 (K₄ [Fe (CN)₆])及硫酸四氨络铜 ([Cu (NH₃)₄] SO₄)两种络合物的结构示意图。



图 7.4 络合物结构示意图 (据饶筑平, 1990)

在络合物的分子中,有一个叫做离子形成体的带正电荷的离子占据中心位置,通常称 之为中心离子(有些络合物是中性分子),在直接靠近中心离子的周围,配置着一些带负 电荷的离子或中性分子,称为配位离子。这些配位离子构成了络合物的内配位层。不在内 配位层的其他离子,距中心距离较远,构成外配位层。

当元素形成络合物以后,它在溶液中的溶解度便会大大增加,同时也提高了它在溶液中的稳定性。例如角银矿(AgCl)是极难溶于水的,但当水溶液中含有较高的 NaCl 时,含 NaCl 的水溶液便和角银矿生成 Na [AgCl₂]络合物,这种络合物在水中的溶解度较大,这实际上提高了银的迁移能力。经多方面研究证明,许多成矿元素是在不同的条件下形成各种不同的络合物被迁移的。表 7.6 为成矿元素可能形成的各种络合物。

元素	$[Me (HS)_m]^{n-1}$	$[Me (S_2O_3)_m]^{n-1}$	[ MeS _m ] ⁿ⁻	$[Me(CO_3)_m]^{n-1}$	[MeCl] ⁿ⁻	[ MeF _m ] ⁿ⁻	$[Si (MeO)_m]^{n-1}$
Cu	$[Cu (HS)_3]^-$ $[Cu (HS)_3]^{3-}$	[Cu (S ₂ O ₃ ) ₂ ] ²⁻	[ CuS ₂ ] ^{2 -}	$[Cu (CO_3)_2]^2$	[ CuCl ₄ ] ^{2 -}		
РЬ	[Pb (HS) ₃ ] ⁻ Pb (HS) ₂	$[Pb (S_3C_3)_2]^{2-1}$			[ PbCl ] +	[ PbF ] +	

表 7.6 成矿元素可能的各种络合物

元素	[Me (HS) _m ] ⁿ⁻	$[Me (S_2O_3)_m]^{n-1}$	[ MeS _m ] ⁿ⁻	$[Me(CO_3)_m]^{n-1}$	[MeCl] ⁿ⁻	[ MeF _m ] ⁿ⁻	$[Si (MeO)_m]^{n}$
Zn	$[Zn (HS)_3]^-$ Zn (HS) ₂	$[Zn (S_2O_3)_2]^{2}$					
Cd	[Cd (HS)] ⁺ Cd (HS) ₂ [Cd (HS) ₃ ] ⁻ [Cd (HS) ₄ ] ²⁻					÷.	
Hg	$[Hg (HS)_{2}]$ $[Hg (HS)_{3}]^{-}$ $[HgS (HS)_{2}]^{2-}$	$[Hg (S_2O_3)_2]^{3-}$	[HgS ₂ ] ²⁻				
Ag	AgHS [Ag (HS) ₂ ] ⁻	$[Ag (S_2O_3)_2]^{3-}$	[AgS] ⁻		[ AgCl ₃ ] ^{2 -}		
Au		$[Au (S_2O_3)_2]^{3-1}$	[ AuS ] ⁻ [ AuS ₃ ] ^{3 -}		[ AuCl ₄ ] ⁻		
As	HAsS ₂		[AsS ₃ ] ³⁻				
Sb	HSbS ₂ [HSb ₂ S ₄ ] ⁻		[ SbS ] ⁻ [ SbS ₃ ] ^{3 -}		[ SbCl ₄ ] ⁻		
Fe	Fe (HS) ₂ [Fe (HS) ₃ ] ⁻	$[Fe(S_2O_3)_3]^2$			[FeCl ₆ ] ³⁻		-
Со	[Co (HS)] ⁺ Co (HS) ₂	$[Co (S_2O_3)_2]^{2-1}$					
Ni		$[Ni (S_2O_3)_2]^{2-1}$					
W, Mo			[ MoS] ²⁻				$[Si (W_{3}O_{10})_{4}]^{4} - [Si (Mo_{3}O_{10})_{6}]^{4} -$
其他元素 		$[Mn (S_2O_3)_2]^{2-}$	$[SnS_3]^2$ -	$[UO_2 (CO_3)_3]^{4-}$ $[Sn (CO_3)_3]^{3-}$		$[BeF_4]^{2-}$ [NbF_6] ⁻	

(据饶筑平, 1990)

一般来说,普通的络合物都是在水溶液中形成的,这自然和水的性质有关,但并非 所有的络合物在水中的稳定性都一样。这首先取决于络离子的稳定性,而络离子在水中 的稳定性,又取决于它们电离能力的大小。络离子在水中的电离情况,可用下列通式来 表示:

 $\left[ M^{n+} \cdot A_X^{M-} \right]^{(Xm-n)} - M^{n+} + x A^{m-}$ 

式中: M 为中心阳离子; A 为配位离子。

根据质量作用定律,当达到平衡时:

 $([M^{n+}] \cdot [A^{m-}])/[M \cdot A_X]^{(Xm-n)-} = K_{\overline{\Lambda}}$ 

式中:  $K_{\pi}$  为平衡常数。K 愈大,表示络离子的电离能力愈强,即溶液中会出现较多的简单金属离子,这样,络合物就受到了破坏,所以,K 值愈大,络合物就愈不稳定,因此, 把平衡常数  $K_{\pi}$  称为络合物不稳定常数,以  $K_{\pi}$  表之。络合物不稳定常数  $K_{\pi}$  愈小,络合 物愈稳定,它在地球化学运动中就愈被迁移。表7.7为某些重金属元素不同络合物的不稳 定常数。

络合物	不稳定常数 K	络合物	
[Co (HS)]*	1. 62 × 10 ⁻⁷	$[Mn (S_2O_3)_2]^{2-}$	大
Fe (HS) ₂	4. 73 × 10 ⁻⁸	$[Co (S_2O_3)_2]^{2-}$	
[Cd (HS)] * *	$3.61 \times 10^{-9}$	$[Ni (S_2O_3)_2]^{2-}$	
$[Fe (HS)_3]^-$	3. 56 × 10 $^{-20}$	$[Zn (S_2O_3)_2]^2$	
Co (HS) ₂	1. 13 × 10 ⁻¹⁰	$[Fe (S_2O_3)_2]^{2}$	
Pb (HS) ₂	6. $02 \times 10^{-15}$	$[Pb (S_2O_3)_2]^{2-}$	
$[Pb (HS)_3]^-$	2. 77 × 10 $^{-13}$	$[Cu (S_2O_3)_2]^{-}$	
$Zn (HS)_2$	3. 13 × 10 ⁻¹⁵	$[Ag (S_2O_3)_2]^{3-}$	
AgHS	$0.75 \times 10^{-15}$	$[Au (S_2O_3)_2]^{3-}$	$\downarrow$
Cd (HS) ₂	2. $68 \times 10^{-16}$	$[Hg (S_2O_3)_2]^{3-}$	小
$[Zn (HS)_3]^-$	1. 88 × 10 $^{-16}$		
[Cd (HS) ₃ ] ⁻	$3.24 \times 10^{-18}$		
$[Ag (HS)_2]^-$	$0.90 \times 10^{-19}$		
[Cu (HS) ₃ ] ⁻	$2.98 \times 10^{-27}$		
Hg (HS) ₂	$1.39 \times 10^{-41}$		
$[Hg (HS)_3]^-$	5. 69 $\times 10^{-43}$		

表 7.7 某些重金属不同类型络合物的不稳定常数

(据饶筑平,1990)

有些地球化学性质相近的元素在地壳中分离,除了一些其他的原因外,和它们所形成的 不同络合物具有不同的  $K_{\pi}$  也有一定的关系。例如 Cu,其硫氢络合物的不稳定常数  $K_{\pi}$  = 2.98×10⁻²⁷,而 Co 的硫氢络合物的不稳定常数  $K_{\pi}$  仅有 1.13×10⁻¹⁰。因此,Cu 可以迁移 得很远,而 Co 却较差。又比如 Hg,具硫氢络离子的不稳定常数  $K_{\pi}$  = 5.69×10⁻⁴³,因此 汞的溶解度虽然很小,但它的硫氢络合物却很稳定,能够迁移得很远。

在卤水及内生热液中,由于 K⁺, Na⁺, Mg²⁺, Ca²⁺及 F⁻, Cl⁻, CO₃²⁻, HS⁻, S²⁻及 S₂O₃²⁻ 等离子的大量存在,络离子成为许多金属的主要迁移形式。

决定络合物稳定性的因素包括两个方面的因素:一是中心原子及配位体的性质,另一 是介质浓度、温度、压力及 pH 值、*E*_h 值等条件。

以离子键为主的络合物中,中心阳离子电价愈高,半径愈小,即离子电位愈高,络合物愈稳定,所以在地球化学中只有三价及三价以上的稀土元素及 U, Th, Nb, Ta 等的氟络合物和 CO₃²⁻ 络合物才有重要的意义。

随化学键中共价键程度的增高、中心离子电负性的增加,络合物的稳定程度明显增高。这是 Cu⁺比 Na^{*}, Cd²⁺比 Ca²⁺的络合物要稳定得多的根本原因。所以,Cu,Ag,Hg 的 HS⁻络合物的稳定程度更高一些的原因也在于此。

配离子的稳定性还受介质环境的温度、压力、组分浓度、pH 值、f₂和 E_h 值等的影响,络 合物只能稳定在一定浓度的溶液中,随着配位阴离子浓度的降低,络离子将迅速分解。这样减 134 少阴离子浓度的地球化学反应都将破坏络离子的迁移形式。难溶化合物的形成,例如  $Ca^{2+}$  与  $F^-$ 形成萤石,将破坏氟络合物  $(NbF_7)^{2-}$  等。pH 值的变化,将改变  $HCO_3^-/CO_3^{2-}$ ,  $HS^-/S^{2-}$  离 子的浓度比;压力的骤降,  $H_2S$  和  $CO_2$  的逸出等都将影响络离子的稳定性。

共同迁移、共同沉淀决定了自然界元素的共生组合。REE, Zr, Hf, Nb, Ta, U, Th 等都能以氟(F, O)的络合物形式迁移,而形成常见的稀有元素组合。在 CO₃⁻ 介质中能 形成稳定络合物的只有 REE 及 U 和 Th,这样它们又能单独形成稀土元素及放射性元素的 碳酸盐脉。络合物不稳定常数的差异又带来自然界元素的分离, Hg, AS, Sb 的 S²⁻ 络合 物不稳定常数最小,它们常有更远距离迁移,从而与 Cu, Pb, Zn 等元素在空间发生分离, 引起矿床中元素呈现带状分布。

## 7.2.3 元素在胶体溶液中的迁移

一种物质的细小质点分散在另一种物质中所组成的不均匀的分散系,称为胶体。这种 细小的质点称为分散相,分散相周围的物质称为分散介质。

分散相和分散介质可以是固体,也可以是液体或气体。地壳中对元素的迁移有着重要 作用的是以水为分散介质的水溶胶。这种水溶胶具有两个重要特征:

1)质点细小:其质点粒径为10⁻³~10⁻⁵ mm。机械悬浮体、胶体以及真溶液的主要区 别之一也就在于质点大小不同。机械悬浮体的质点一般 > 100 μm,真溶液质点的大小为 <1 μm, 而胶体质点的大小则介于两者之间。

2)质点带电:胶体质点的表面往往有过剩的电荷,带正电者称为正胶体,带负电者称为负胶体。胶体粒子带有电荷是由于粒子表面具有较大的吸附能力,并选择液体中某一种离子吸附在它上面,在吸附离于的同时,获得了这些离子的电荷。

胶体的构成是这样的:胶体的中心是一个由 许多分子聚集而成的固体颗粒,称为胶核。胶核 表面吸附了一层与胶核具有相同组成的离子,由 于这层离子的静电吸引力,又吸附了一些带相反 电荷的离子,称为反离子。在其附近形成了双电 层。一般将胶核与吸附层称为胶粒;胶粒与扩散 层合称为胶团。图7.5 为胶体结构示意图。

根据胶体化学原理,胶核表面所吸附的离子 主要是那些与胶核的组成有共同元素的离子,而这样的 离子有正有负,因而也就造成了胶体带不同的电荷。现 以 Fe (OH),胶体为例 (图 7.6),说明胶体的不同带 电性。

由于胶体具有质点细小及表面带电的特点,所以胶体具有很大的吸附性,它可以吸附周围的正离子或负离

	吸附离子    反离子	反离子
胶核	吸附层	扩散层
	胶粒	-
	胶团	
	图 7.5 胶体结构示意	图
样的	{ $[mFe(OH)_3] \cdot nFeO^+ \cdot xCI^-$ { $[mFe(OH)_3] \cdot nOH^- \cdot xNa^+$	}(n-x)Cl ⁻ }(n-x)Na ⁺
。现	胶核 吸附离子 反离子	反离子
同带	胶核	扩散层
以胶	胶图 图 7.6 Fe (OH),胶体	fl 结构示意图

子。胶体的这种吸附性,除了电性的引力而外,胶体质点的细小,使表面积增大,也是一个重要的原因。例如1 cm³ 的肥皂在水中形成胶体以后总表面积将是原来的1000 万倍。胶体质点带电是胶体稳定的重要原因,这对许多元素的搬运和迁移起了重要作用。

由于胶体带电性质不同,从而分为正胶体和负胶体。自然界常见正、负胶体组成见表7.8。

表 7.8 自然界常见正、负胶体组成

正胶体	负胶体	
Fe (OH) ₃ , Ti (OH) ₄	粘土胶体, SiO ₂ , As ₂ O ₃ , Au	
Al $(OH)_3$ , Zr $(OH)_4$	腐殖质, SnO ₂ , Sb ₂ S ₃ , Pt	
Cr (OH) ₃	V ₂ O ₅ , ZnS	

胶体系统的分散程度常与胶粒的表面积有很大关系,而且表面积可以反映出胶体的许 多重要性。在胶体化学中常用粒子的表面积与其体积之比来表示分散程度,该比值称为比 面(或比表面),以 S₀ 表之,即

$$S_0 = S/V$$

式中: $S_0$ 为比表面积;S为表面积;V为体积。

胶体带电就能吸附反号离子,例如,SiO₂ 负胶体的结构如下:

$$\overline{\left\{m\left[\operatorname{SiO}_{2}\right]\cdot\underbrace{n\operatorname{SiO}_{2}^{-}\cdot 2(n-x)\operatorname{H}^{+}}_{\text{WME}}\right\}^{2x^{-}}\cdot 2x\operatorname{H}^{+}}$$

固定层与扩散层中的反号离子都是水合离子,所以胶粒周围构成一个水化层。当胶粒 接近时,水化层表现出"弹性",成为胶粒接近的机械阻力,防止溶胶胶粒的聚结。而胶 粒间的静电斥力,将使两个胶粒相碰撞后又分开,从而保持了溶胶的稳定性。粒间与扩散 层之间的"动电位"的绝对值(2x)可以作为溶胶稳定性的量度,"动电位"愈大,即反 号离子分布在扩散层越多、分布在紧密层越少,胶粒带电愈多,则溶胶愈稳定。胶粒带电 所产生的静电斥力是溶胶稳定性最重要的因素。

在内生作用中,胶体对元素的迁移并不重要,因为胶体具有一定的黏度,很难在岩石的细小裂隙中运动。同时,热液本身是一种很强的电介质,它可以破坏胶体的稳定性。然而在外生作用下,胶体对元素的迁移则起着很重要的作用。在表生作用下,各种物理风化可以使矿物和岩石的颗粒变细,极易形成胶体。另一方面,胶体的核心常常是由一些高价的阳离子组成,在地表条件下,具有较高的氧化电位,也有利于凝聚成胶体的各种化学反应。所以在地表条件下,一些很难溶解的Fe,Mn,Al等高价氧化物和氢氧化物多呈胶体溶液的形式被大量搬运,并在腐殖胶体的保护下可以迁移相当远的距离。

胶体的破坏,主要因素是电解质溶质浓度的增高,反号离子被挤进固定层,降低"动电位",最后使胶粒去电而发生聚沉。这就是大陆河水带有的各种胶体一进入海洋就迅速 沉淀的原因所在。海水中可溶性离子有大量聚集的同时,Al,Fe,Mn,Si等含量反比河 水中平均含量要低。两种电性相反的溶胶互相混合时。由于胶粒电性平和,也可发生聚沉 作用,例如带正电荷的Fe (OH)₃ 溶胶与带负电荷的 SiO₂ 溶胶发生聚沉,或带正电荷的 Fe (OH)₃ 溶胶与带负电荷的 As₂S₃ 溶胶相互聚沉等。

温度增高,使粒子运动加速,粒子间碰撞机会增多,同时离子水化程度降低,胶核的 稳定剂离子解析,胶体亦将迅速聚沉。再考虑到热液中带有高浓度的电解质溶质,所以目 前认为胶体迁移对热液作用没有重要意义。但热液作用中在某些情况下可能有胶体的产 生,例如,热液进入张裂隙,由于压力骤降,溶液大量气化,温度迅速降低,可能发生溶 液的过饱和而形成胶体,这已在许多矿石结构中得到证实。这对某些微量元素的分布却有
重要意义,因为胶体具有巨大的吸附力。

吸附作用是风化及沉积作用中决定微量元素分布的主要因素之一。胶体具有强烈的吸附作用: 正胶体吸附阴离子, 例如 Fe (OH)₃ 胶体能吸附 V, P, As, Cr, Mo 等配阴离子; MnO₂ 负胶体可以吸附 Cu, Pb, Zn, Li, Ba, Co, Ni 等 40 余种阳离子; 而腐殖质胶体吸附 Cu, Ni, Co, Zn 等。Mo, V, U, Co, Ni, Pb 等在黑色页岩及煤、褐煤中富集可能也与此有关。当然有机物的还原作用是这些元素沉淀的更重要因素。

在表生条件下形成的许多粘土矿物,其质点也是很细小的,许多粘土矿物就是由胶体凝聚而成。因此,它们也具有很大的吸附性。当含有某些元素的溶液长期流经富含粘土矿的岩石中时,可以因吸附作用而导致某些元素的富集。粘土矿物作为一个负胶体,能吸附大量阳离子。被吸附能力:Li < Na < K < Rb < Cs, Mg < Ca < Sr < Ba。上述系列后面离子水合能的减弱和被吸附能力的增强,导致 Na/K,K/Rb,Rb/Cs 比值在海水中比地壳平均值大得多,而在沉积岩(页岩)中碱金属得到富集。

不同粘土矿物吸附能力不同,蒙脱石比高岭石吸附能力大,这与不同粘土矿物的成分 结构差异有关。粘土矿物的吸附作用是土壤中金属元素形成地球化学异常的重要因素之 一。这样,含蒙脱石的土壤地球化学异常一般更为明显。

# 7.3 元素在气相中的迁移

### 7.3.1 气体的组成及其在水中的溶解

(1) 气体组成

地表水直接与大气圈接触,  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$ , Ar, He 等气体都能部分溶于水中。随水质 的不同,以及温度、压力等变化,溶解于水中的气体与气圈中的气体处于动态平衡之中。 在一些有机物富集的沼泽水中,常有  $CH_4$ ,  $H_2$ ,  $H_2S$  等还原气体存在。

火山气体分析结果表明,除 90% ~99% 为水外,最常见的是 CO₂,还有少量的 CO; 含硫气体有 SO₂ 及 H₂S 等,前者在高温时占优势,后者在低温时更多一些。卤素气体中主 要是 HCl,其次为 HF。此外还有 H₂ 及 CH₄ 和 NH₃ 等。在不同压力下形成的热液中,这些 气体都将部分被溶解,有的是气液共存相,水溶液中常有 HCO₃, F⁻, Cl⁻等离子,其中 Cl⁻含量可达最高值。

显然,在地球化学体系中  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $H_2$ ,  $CO_2$ ,  $SO_2$ ,  $H_2S$ ,  $NH_3$ ,  $CH_4$ , HF, HCl 等是 最重要的溶于水的气体,其中许多气体对金属元素在水中迁移有着重要的影响。

(2) 气体的溶解度

不同气体在水中的溶解度很不相同,这与气体分子的成分及结构有关。一些气体分子 在水中的溶解度见表 7.9。

单原子气体(惰性气体)及同核双原子分子气体(N₂, O₂, H₂)都是非极性分子, 在水中的溶解度都比较小。

异核多原子分子气体在水中的溶解度相对较高。这是因为这类分子的键中有离子键成 分,在水中能发生解离,而与水分子形成水合离子,而且许多气体分子本身又是偶极分 子,这样溶于水时与水分子能发生较大的放热反应。

气体	溶解度(体积比)
Не	0. 0088
H ₂	0. 01819
N ₂	0. 01570
02	0. 03103
CO2	0. 878
$SO_2$	40
H ₂ S	2. 582
NH ₃	702

表 7.9 气体在水中的溶解度 (20℃, 101325 Pa)

HF及 HCl 的气体分子都是极性分子, 键中离子键成分高, 电负性差值为 1.9 及 0.9, 化合价又都是一价, 因而它们在水中解离度较高, 从而导致在常温常压下, HF 的溶解度为 35.3%, HCl 为 42%。所以水溶液中可有大量的 Cl⁻和 F⁻离子存在, 尤其是 Cl⁻在地表水及矿物的气液包裹体中含量都很高。

CO₂ 和 SO₂ 溶于水中都能形成含氧酸  $H_2CO_3$  及  $H_2SO_4$ 。前者为弱酸,后者为中强酸, 所以它们的溶解度比同核双原子分子要高。而 SO₂ 又比 CO₂ 高 50 倍。这里还有分子的极 性因素,因为 CO₂ 为非偶极分子,O-C-O 键角为 180°,而 SO₂ 为偶极分子,O-S-O 键角为 120°。

综上所述,地球化学体系中异核多原子分子的溶解度增长序列为: CO₂, H₂S, SO₂, NH₃, HF, HCl。所以与水溶液平衡的常见气相为 CO₂ 及 H₂S, 而 HF 及 HCl 等分子只有 在高温低压条件下,水转变为水蒸气时,才能大量呈气相出现。

(3) 影响气体溶解度的因素

气体的溶解还受温度与压力的控制及水中其他组分的影响。在绝大多数情况下,温度 增高,气体的溶解度减小。在固定温度条件下,气体的溶解度与压力的增加成正比。被溶 解的氧气是水中能够有生命体的基础,也是地球化学作用中许多氧化反应的条件。构造运 动中压力变化很快,这对水中气体的影响很大,例如构造裂隙的发生,压力骤降,将导致 气体从水中迅速逸出。

电解质浓度的增高将降低气体在水溶液中的溶解度。此外,与水分子能形成水化物及 发生电离现象的气体分子,水中溶解气体的实际浓度,还受气体分子间及气体分子与溶液 离子间化学反应的控制。最明显的例子是  $H_2S = O_2$  的反应,它控制了水中氧与  $H_2S$  的浓 度。黑海海水中  $H_2S = O_2$  的含量见图 7.7。表层水与大气圈接触,因而水中的氧含量高。 深海淤泥中的  $H_2S$  大量生成,使深部水含有大量的  $H_2S$ ,而氧气的含量极微。对于过渡族 元素 (Fe, Mn 等)及金属元素 (Cu, Pb, Zn)等易于发生电价变化的元素,它们的地球 化学行为将受到水中  $H_2S = O_2$  含量的重大影响。

### 7.3.2 气相迁移的过程

元素在气相中能够迁移。各种气体是以气相形式进行迁移的,这是已经被大家公认的 138



事实。气体在迁移过程中受气体的成分、浓度、溶解度以及外界气候条件的影响。对于矿 床地球化学研究而言,气相迁移仍然有重要的意义。下面主要讨论成矿作用过程中,成矿 元素以气相迁移的可能及方式。

众多证据表明,在绝大多数热液成矿系统中,金属矿物是从溶液中沉淀聚积形成的, 而且几乎所有的热液矿床成因模式均认为液态流体是金属迁移的主要因素。然而,越来越 多的来自火山气体、陆上和海底的地热系统、富气相的流体包裹体及实验研究的证据表 明,在一些热液矿床体系中气相迁移可能有着重要的甚至是决定性的作用,气相迁移在矿 床形成中的地位已经引起了越来越多学者的关注 (Ulrich et al., 1999; Williams-Jones et al., 2002; Williams-Jones and Heinrich, 2005)。

早在 1644 年 RenéDescartes 就提出了金属的气相迁移,但由于绝大多数金属元素在液相中的溶解度远大于气相,并且对于金属元素在气相中的行为了解甚少,因此在对热液矿床的研究中,长期以来一直认为成矿物质是以络合物的形式在溶液中进行迁移的,金属成矿的实验研究也主要集中在水热体系中。随着新测试技术的发展(XRF, PIXE, LA – ICP – MS),

可以测量流体包裹体中金属元素的含量,以及气体运移金属能力的数据积累(主要来自于 对活火山的研究,尤其是火山喷口的凝聚物的分析),使人们对于金属的气相迁移有了重 新认识,认为气相搬运也是成矿的一种可能机制。最近关于金属在水蒸气相中溶解度的研 究,从实验的角度又给了我们进一步的证据,水蒸气的参与使得金属在气相中的溶解度增 大。因此某些金属在气相中的溶解、迁移是特定环境中的一种重要成矿机制,从而为我们 研究矿床成因提供了一条新思路。

包志伟(2007)在总结了金属气相运移的规律之后,根据金属元素在火山喷气中的含量、热液矿床流体包裹体、熔融包体的最新证据以及有关金属元素在蒸气中的溶解度实验研究进展,对热液矿床成矿过程中金属气相运移的可能贡献进行了一些分析和评述。

# 7.3.2.1 气体迁移金属能力的地质证据

近些年来,新方法和分析手段的应用,以及实验数据的积累使人们认识到气相迁移在 火山热液等成矿系统中可能起到重要作用。地质证据主要来自两个方面,即活火山的研究 和包裹体成分的分析。

(1) 活火山研究

火山气的主要成分是  $H_2O$  (摩尔百分含量大于 90%),水是主要的金属溶剂,摩尔百分含 量高的气体还有  $CO_2$ ,有时可达到 10%,  $SO_2$ 和 HCl 含量为 6% 左右,而其他气体  $H_2$ 与 HF 和  $H_2S$ 的含量 <1%。尽管水是火山气的主要成分,但它不一定是控制金属溶解的主要因素,金属 与  $CO_2$ ,  $SO_2$ , HCl,  $H_2S$ 等的络合作用有可能是增强金属溶解能力的有效机制。

火山气中含量(分析火山喷口凝聚物)较高的金属元素主要有 Cu, Sn, Pb, Zn, As, Ag, Au, Mo, W, Hg 等。金属浓度在火山气中变化很大,这种变化除与元素在自然界的丰度及产生火山的岩浆成分有关外,还与金属在气相中形成稳定的气体化合物的能力有关。

火山气的升华物大于 450℃高温时主要有  $Fe_3O_4$ ,  $MoS_2$ , ReSn, CdS, (Fe, Mn)  $WO_4$ 等, 而 NaCl, KCl,  $NH_4Cl$ ,  $Na_2SO_4$ ,  $K_3Na$  ( $SO_4$ )₂ 和  $SiO_2$  (方石英) 的沉淀, 从高温 800~900℃到低温 200℃均有出现,  $FeCuS_2$ , ZnS 和  $FeS_2$  一般在低于 450℃时凝聚; 小于 450℃低温时主要有 PbS, As, Te, Se, 而 S 的沉淀温度更低, 小于 200℃时, 以液态形式 存在; 小于 120℃时, 则以结晶固体沉淀。Korzhinsky 等(1994) 用石英管法首次发现了 铼的矿物 ReSn, 并与辉钼矿  $MoS_2$  共生在一起; Taran 等在石英管的内壁观察到了自然金 的晶体, 温度范围为 550~600℃。

从火山气升华物的矿物组成可以得出以下几点重要结论:① 辉钼矿、黄铜矿、闪锌 矿、硫镉矿和黄铁矿在高温条件下沉积,表明只有从高温的火山喷气中收集的冷凝物才能 可靠地反映火山气中相应金属元素的含量;② 石盐和钾盐的高含量显示氯的络合物对金 属在火山气中的迁移可能起着重要的作用;③ 普遍存在的无水芒硝和氯化铵亦表明硫酸 根和氨也可能是金属络合物的重要配位体;④ 矿物组成随岩浆类型和构造环境的变化证明火 山气的化学组成也存在相应的变化;⑤ 与氯化铵相伴的矿物种类比与石盐和钾盐相伴生的矿 物种类要丰富得多,说明氨也许可以络合比氯更多的金属(Willians-Jones et al., 2002)。

总之,从升华矿物可以看到 NaCl 和 KCl 的主导地位说明氯络合物可能是金属在火山 气中的重要形式;根据 Na₂SO₄ 和 NH₄Cl 的普遍出现,可以推断硫酸盐和铵亦可能是重要 的金属络合剂。以气相形式释放的大量金属成矿物质,都是在火山喷发中因岩浆脱气释放 出的,可见深部岩浆脱气可提供大量的挥发分和金属成矿物质。 (2) 包裹体研究

流体包裹体的数据给我们提供了新的信息。通过用 PIXE 分析富气相流体包裹体,发现 Fe,Cu,Pb,Zn已达成矿浓度(几百克/吨),而铜的浓度超过了其在共存的液相包裹体中 的浓度。铜在岩浆气体中的浓度是其在共存的碱流岩熔融体中的数百倍,最近用 LA – ICP – MS 分析得到铜在富气相流体包裹体中的浓度达到 3.3%。Heinrich 等通过分析流体包裹体发 现,Na,K,Fe,Mn,Zn,Rb,Cs,Ag,Sn,Pb 和 Ti 易于分配在卤水中(可能以氯络合物 的形式存在),而Cu,As,Au 和 B(可能是以硫氢络合物形式)选择性地进入气相。他们 指出流体的相分离对于元素在气液相之间的分配可能是重要的,同样 Andreas Audetat 等认为 热液相分离成为富盐卤水和低密度气体是造成金属分馏的原因之一,其中Cu,B,Li,As (±S,Ag,La)优先进入气相。Zhang 等通过减压使超临界流体实现相分离的实验,研究证 实了金可以出现在富 CO₂ 的气相中,从而指出了气相可以携带和迁移金属。

因此,我们有理由相信在特定的条件下,气相对于那些易于进入其中的金属元素的搬运及成矿有着重要的作用,并用相分离机制可合理解释岩浆-热液等体系中元素选择性的 富集及元素的共生分异。

LA-ICP-MS 法对一系列岩浆-热液矿床中单个流体包裹体的主、微量元素组成分 析显示,高温热液流体相分离(沸腾)过程中,不同元素有着完全不同的地球化学行为。 尽管绝对含量上存在一定的差异,但各样品均显示出明显一致的元素分配趋势。Na,K, Fe,Mn,Zn,Rb,Cs,Pb,Ag,B,Ba,Sr,Sn,W,U,Ce优先进入液相,而Cu,As, Au,S,Sb,B及Li则选择性进入气相。地质过程中两种最重要的配位离子氯和硫呈相互 分离的趋势,前者强烈选择进入液相而后者选择性地进入气相之中(Drummond and Ohmoto, 1985)。那些优先进入液相的元素与Cl⁻有较高的亲和性,主要以氯的配合物形式存在 于液相卤水中,而Cu,Au,As和Sb易与HS⁻形成稳定的配合物而进入气相。流体的相 分离过程可能是一个过去一直被低估了的重要的化学分离过程,它对从岩基到斑岩型和云 英岩型矿床、浅成低温热液矿和火山喷气等岩浆-热液体系中元素选择性富集有着重要的 控制作用(Heinrich et al., 1999)。

在流体沸腾和不混溶相的分离过程中, Cu 和 Au, 尤其是 Au 可以通过蒸气相大量迁移至远 离斑岩体数公里的地方。在很多情况下,也许正是由于这种蒸气相强烈的活动性使得一些斑岩 核部形成低品位的 Cu – Au 矿化,甚至是无经济意义的或流产的斑岩 Cu 成矿系统。

(3) 熔融包体与岩浆沸腾作用

熔融包体是研究岩浆去气或沸腾作用的重要途径之一。由于减压作用或结晶作用导致 挥发分过饱和,挥发分小气泡发生汇聚增大。熔体中气泡的数量及大小与熔体中挥发分的 含量、岩浆结晶的程度、岩浆的压力或侵位深度,及由喷发或与岩浆房相连的活动构造薄 弱带(如断裂)引发的减压作用有关(Cashman and Mangan, 1994)。沸腾作用所形成的 挥发分气泡极易附着在晶体的表面(Hurwitz and Navon, 1994),在晶体生长过程中被捕获 而成为熔融包裹体。由于所经历的沸腾的次数和强度的差异,不同的阶段捕获的熔融包体 中挥发分亏损的程度将会有一定的差别。所以斑晶中熔融包体记录着挥发分自岩浆熔体的 出溶过程。矿物和玻璃中挥发性组分的微区分析是探讨挥发分对高温地质过程及低温蚀变 过程影响的基础。二次离子探针质谱和微傅立叶变换红外光谱法是分析 C - O - H 挥发分 的有效手段(King et al., 2002)。对来自西太平洋 Eastern Manus 弧后盆地海底拖网样品 (岩石类型从玄武岩、玄武安山岩、安山岩、英安岩、流纹英安岩至流纹岩,可能源于单一的浅源岩浆作用)的分析表明,无气泡的熔融包体的含水量最高(2.1%~2.5%),玻璃中水的含量与熔融包体中气泡的大小成反比,熔融包体含水量的强烈变化(1.0%~2.5%)显示出岩浆过程中水的逃逸。S和Cl(可能还包括F)与水含量的正相关关系表明这些挥发分一起从熔体中出溶进入气相。熔融包体的玻璃中的水与碱含量的负相关表明岩浆结晶时有流体存在。

据估计,在岩浆结晶过程中可能有高达 65% 的挥发分的丢失(Yang and Scott, 2005)。Lowenstern et al. (1991)用 X 射线探针法对西西里 Strait 碱流岩石英斑岩中的熔融包体进行了研究。可能与铜在开放体系中随挥发分逃逸有关,碱流岩的基质玻璃和泄漏的玻璃质包裹体的铜含量较低(3±1)×10⁻⁶;未经历过去气作用的包裹体中铜常具有较高的含量(20±10)×10⁻⁶;富铜的熔融包体中的气泡常比贫铜的熔融包体中的气泡(收缩成因)体积要大。铜主要赋存于气相中,根据熔融包体中单个气泡的 X 射线探针分析推算的铜的表观蒸气/熔体分配系数可高达 1000 以上。

由此可见,岩浆的去气或沸腾现象对岩浆中成矿元素的淋滤富集具有重要的意义。基于对安第斯矿带含锡斑岩系统石英中熔融包体的研究,Dietrich et al. (1999)认为斑岩体 是由含石英斑晶的高演化硅酸盐熔体与安山质或玄武质岩浆在上地壳混合形成的。

岩浆的混合过程很容易触发气相组分的出溶,在一定的岩浆组成和氧逸度条件下产生 大规模的成矿元素的淋滤作用,对斑岩铜、钼、金矿床的形成可能具有重要的意义(Anderson, 1976; Sparks et al., 1977; Huppert et al., 1982; Candela, 1989)。Farmer and DePaolo (1984) 指出, Nd 同位素组成可以清楚地显示 GreatBasin 地区成矿岩体中地幔物 质的比例显著地高于贫矿岩体。而且作为最重要的斑岩铜 – 钼矿集区 Bingham 地区的贫矿 侵入体 (barrenintrusions) 成岩物质中源于地幔的初始岩浆的混合比例比含矿侵入体 (productive intrusions) 要小 (Keith et al., 1997)。对我国斑岩铜金矿床的研究亦表明,主要成 矿带中具有一定规模的矿床均与那些具有较多地幔组分加入的岩浆活动 (如埃达克质岩 浆)有关 (李光明和芮宗瑶, 2004)。气相组分的淋滤有助于将贫 Mo 岩浆 (3×10⁻⁶)转 化成富 Mo 的岩浆 (>1000×10⁻⁶),并在最终的分离结晶过程中形成富集的成矿流体 (Keith et al., 1998),由岩浆混合引发的气相运移对斑岩铜 – 钼矿的形成可能具有重要的 意义 (Carten et al., 1988)。

地质证据的积累,使得研究者对于气体对金属的搬运能力及在特定的条件下对成矿的 作用有了重新的认识,而金属气相迁移的实验研究及新技术的应用,也给我们提供了新的 信息,气相中金属元素的迁移能力不仅与其挥发性有关,更主要的是因为与气体溶剂发生 反应,增强了它们在气相中的溶解度。挥发性强的金属元素有可能以气相迁移,挥发性相 对弱的金属元素若与气体溶剂形成水合物,则同样可提高它们在气相中的溶解能力,并以 气相金属水合物的形式进行溶解、迁移。这一认识对加深理解气相中金属元素的活化、迁 移及其对成矿的意义有重要的作用。

### 7.3.2.2 金属元素的气相迁移

虽然金属气相运移和富集成矿概念的出现已经有 360 余年的历史,但其在近代矿床学 和矿床地球化学研究中一直没有得到应有的重视。近年来对火山喷气、富气相的流体包裹 体及熔融包体的微量元素组成的分析,以及一些实验地球化学证据,均显示出金属元素的 气相迁移在热液矿床形成过程中的作用可能远比人们想像得要重要。当然要确切地回答金 属元素气相迁移在热液矿床形成过程中的重要性程度还为时尚早。还有待更多的对个别矿 床更加祥尽的流体包裹体、熔融包体以及微量元素、铂族元素对岩浆亚固相下气相淋滤示 踪的研究和资料积累。由于岩浆过程对岩浆的沸腾作用有重要的影响,所以对含矿岩体的 岩浆形成、演化过程(如岩浆混合等)的研究,对于了解岩浆去气过程中成矿元素在气 相一熔体间的分配及热液矿床的成矿机理无疑有着重要的意义。

7.4 元素在固相中的迁移

# 7.4.1 沉积作用过程中元素的迁移

组成沉积岩的沉积物质的可能来源有:陆源——母岩风化产物;生物源——生物残骸 和有机物质;深源火山喷发物和热泉喷发物;太空来源宇宙尘和其他地外物质。其中母岩 风化产物,是沉积物最主要的来源,也是构成主要沉积岩的基本物质。如母岩风化的碎屑 物质是构成陆源碎屑岩(砾岩、砂岩、粉砂岩)的主要成分;不溶残积物质是泥质岩的主 要成分;溶解物质则是构成化学或生物化学岩(碳酸盐岩和蒸发岩等)的主要成分。

沉积物的母岩,即先成岩,可以是岩浆岩、变质岩,也可以是先成的沉积岩。母岩风 化是指地表岩石在温度变化、大气、水、生物等因素作用下发生的机械破碎和化学变化。 按作用性质,可分为物理风化、化学风化和生物风化。其中化学风化是母岩风化的重要方 面。化学风化过程中伴有一系列的地球化学变化,如矿物相的转变、元素的活化迁移等。

(1) 矿物相的转变

母岩中的一些原生矿物相,尤其是深成母岩中的原生矿物相,在地表条件下往往是不 稳定的,在风化过程中常常被分解并向地表条件下稳定的矿物相转变。如辉石相变为蒙脱 石、斜长石相变为伊利石等。

在风化带中,矿物相的变化具有明显的阶段性,一种原生矿物随着风化程度的加深, 通过一系列中间阶段,依次形成一些过渡性矿物,然后转化为与风化环境取得平衡的矿物。下面是一些造岩矿物在风化过程中的相变规律:

辉石→绿泥石→水绿泥石→蒙脱石→多水高岭石→高岭石;

黑云母→蛭石→蒙脱石→高岭石;

钾长石→绢云母→伊利石→高岭石。

在风化带中,各种造岩矿物的稳定性不同,它们抗风化的能力也有明显的差异。 Goldish (1938)和 Blatt 等人(1972)经过研究,总结出风化带中矿物的稳定性序列(图 7.8)。该稳定序列与鲍温的结晶反应系列完全相同,但两者意义不同。在稳定序列中自上 而下稳定性增加,表明矿物的结晶条件愈接近地表,在风化带中稳定性愈高。

矿物的稳定性与其化学成分具有一定的相关性,据此,Reiche(1950)提出用风化势能指数(WPI)来表示矿物的稳定性。其计算公式为:

 $WPI = 100 \times [K_2O + Na_2O + CaO + MgO + H_2O] / [SiO_2 + A1_2O_3 + Fe_2O_3 + Fe_2O_3$ 

 $MgO + CaO + Na_2O + K_2O$ 

指数愈大,稳定性愈小。



图 7.8 在风化带中矿物稳定序列

(2) 元素的活化迁移

母岩风化过程中元素的活化迁移主要表现在一些元素的淋滤分散和另一些元素的残积富 集。各种元素在特定的风化条件下活化迁移的能力是不一样的,亦即各种元素从母岩中析出 的难易程度不同,因而造成不同元素按一定顺序从母岩中分离出来——元素的风化分异。

波雷诺夫(1934)首先提出可用河水中元素的含量与该河流域的岩石中相应元素的比值,来判断元素的相对活动性。彼列尔曼(1955)在此基础上。提出用"水迁移系数 K"来 衡量元素在风化带中的迁移能力。此系数为河水干渣中的元素含量与该河流域岩石中相应元素含量的比值。K 值愈大,表明该元素的迁移能力愈强。"水迁移系数"的计算公式如下:

$$K = 100 \times \frac{m}{an}$$

式中: K 为元素的水迁移系数; m 为元素在河水中的含量 (mg/L); a 为河水中矿物质残 渣总量 (mg/L); n 为元素在该河流域岩石中的平均含量 (%)。

根据计算, 彼列尔曼将风化带中的元素分为5类:

1) 最易迁移元素 (K=n×10~n×10²): Cl, Br, I, S;

2) 易迁移元素 (K=n~n×10): Ca, Mg, Na, F, Sr, K, Zn, Pb;

3) 迁移元素 (K=n×10⁻¹~n): Cu, Ni, Co, Mo, V, Mn, P, Si (硅酸盐中);

4) 弱迁移元素 (K < n × 10⁻¹): Fe, Al, Ti, Sc, Y, REE...;

5) 几乎不迁移元素 (K≈n×10⁻¹⁰): Si (石英中)。

上述每一类元素又是按"水迁移系数"降低的顺序排列的。从迁移序列中可看出,各种元素的迁移能力相差很大。这就形成了原来共生的元素在风化过程中因迁移能力的差异 而发生分异。迁移能力最强的 Cl 和 S 等元素最先从风化带中流失;其次是 Ca, Mg, Na, F 等; K, Mn, P 等元素迁移能力相对较弱; Al, Fe, Ti 等迁移能力很弱,往往残留在原 地形成红土或铝土。

在风化带中,不同的风化阶段,元素的活化迁移也有一定的规律:

1)碎屑阶段:以物理风化为主,元素几乎不发生迁移。

2) 饱和硅铝阶段:岩石中如有氯化物和硫酸盐将全部溶解, Cl⁻和 SO₄²⁻全部被带出。然后在 CO₂和 H₂O 的共同作用下,铝硅酸盐和硅酸盐矿物开始分解,游离出 K, Na, Ca, Mg, 其中 Ca 和 Na 的流失要比 K 和 Mg 容易。这些阳离子的存在,使介质呈碱性反 *144* 

应,致使一部分 SiO₂ 转入溶液。这个阶段形成的粘土矿物有蒙脱石、伊利石、绿泥石等。 同时,碱性条件下难溶的碳酸钙开始堆积。

3)酸性硅铝阶段:碱金属和碱土金属大量被溶滤,SiO₂进一步游离出来。随着有机 质分解形成大量有机酸和 CO₂,使环境介质转为酸性。上阶段形成的矿物进而转变为在酸 性条件下稳定的不含碱金属和碱土金属的粘土矿物高岭石、埃洛石等。

4) 铝铁土阶段:此阶段铝硅酸盐矿物彻底分解,碱金属和碱土金属全部游离出来,SiO₂ 也大量流失。可迁移的元素几乎全被带走,剩下的主要是铁和铝的氧化物及部分二氧化硅。

### 7.4.2 压实成岩作用过程中元素的迁移

沉积物沉积下来后,从松散状态到形成坚硬岩石还要经历一系列物理化学变化。这些 变化主要有压实、压溶、胶结、交代、重结晶和矿物的多相转变以及与其相伴的元素的活 化迁移与重组等。下面就其中有关的地球化学问题作简要论述。

沉积物被埋藏后,由于物理化学环境发生变化,原先稳定的矿物在新的条件下不再稳定,从而导致矿物相的变化。在埋藏成岩阶段,矿物相的变化有多种形式,其中包括原有 矿物的溶解、交代、重结晶以及多相转变等。

在新的环境条件下,一些原有的沉积矿物不再稳定而溶解。原有矿物溶解后可在沉积 岩中留下溶蚀孔。有时一种矿物溶解的同时,另一种新生矿物发生沉淀,以占据原有空 间,这种现象在沉积学上称为交代作用。如方解石被白云石交代和碳酸盐被 SiO,交代等。

沉积物埋藏后,温度压力增高,一些矿物在新的条件下,以溶解一再沉淀或固体扩散 等方式,使细小晶粒集结成粗大晶粒,这一过程称为重结晶作用。

沉积物埋藏后,一些结构不稳定的矿物相向结构稳定的矿物转变。沉积岩中,最常见的是 文石和高镁方解石向方解石的转变;此外,沉积岩中还常见非晶质 SiO₂ 转变为玉髓或石英。

随着埋藏深度的加大,压力和温度增加,还会引起粘土矿物的重结晶和相转化。一般 情况下,随着埋深的增加,高岭石和蒙脱石会逐渐转变为伊利石或绿泥石。

在埋藏成岩阶段,除原有矿物的溶解和相变外,还有新生矿物的形成。在沉积期后各 阶段新生成的矿物,称自生矿物。常见的自生矿物有海绿石、绿泥石等硅酸盐矿物,方解 石、菱铁矿等碳酸盐矿物,石英、蛋白石等氧化矿物以及黄铁矿、白铁矿等硫化矿物。这 些矿物往往形成于特定的条件下,因此可作为判别成岩环境的重要标志。

### 7.4.3 变质作用过程中元素的迁移

(1) 造岩元素

在变质作用过程中,造岩元素主要表现为重新组合和再分配,这种转变一般受控于温度、压力、流体、氧逸度和变形作用等因素。当温度增高时,高温矿物组合将替代低温矿物组合;当压力增高时,高压矿物组合将替代低压矿物组合。在矿物组合转化过程中,造岩元素也随之不断再分配和重新组合。有时温压条件的改变可能并未引起矿物种属或矿物组合的变化,但造岩元素一般通过扩散作用要作相应的调整。矿物组合稳定场和相平衡的实验研究表明,变质作用过程中矿物组合的演变主要通过变质反应来实现,进变质表现为脱水或脱碳酸反应,退变质则表现为水化反应。因此,原岩中所含的 H₂O 和 CO₂ 等挥发组分随变质作用的进程,其成分和含量都会有明显的变化,但其他造岩元素仍可视为一种等化学过程。然

而,由于  $H_2O$  和  $CO_2$  等流体的渗透作用,  $K_2O$  和  $Na_2O$  等元素的活动性可能会有所提高,并 可能引起矿物组合的改变。氧逸度 ( $f_{O_2}$ ) 也可能对矿物组合产生很大影响,当 $f_{O_2}$ 较高时, 更多的  $Fe^{2+}$ 被氧化成  $Fe^{3+}$ ,反之  $Fe^{3+}$ 可被还原成  $Fe^{2+}$ ,这种转换可能有利或不利于某些含 铁矿物的形成,从而引起矿物成分或组合的改变。变形作用一般通过增大矿物晶格扩散速度 和促进水流体的渗透来加快变质反应的速度,并可能有利于某些应力矿物的形成。

在区域变质作用过程中,造岩元素的大规模迁移一般与交代作用有关。关于交代过程 中造岩组分的相对活动性柯尔仁斯基曾进行了一系列的理论和实验研究,他提出的活动顺 序由大到小为:H₂O,CO₂,K₂O,Na₂O,CaO,MgO,FeO,Fe₂O₃,SiO₂,A1₂O₃,TiO₂。 但是,外界条件的改变常使元素的活动顺序有所变化,交代作用的强弱也可强烈地改变元 素的活动性,一般随交代作用的增强,元素由惰性组分转变为活动组分。所以,在高级变 质地区的区域性混合岩化作用过程中,由于深成热液和混合熔浆的影响,变质岩的化学成 分可发生明显的变化,包括一些主要造岩元素的带入和带出,从而形成混合岩及各种花岗 质岩石,并导致某些成矿元素富集成矿(如弓长岭富铁矿床),这一过程并非等化学变化。

(2) 微量元素

当前,对变质作用过程中微量元素的地球化学行为的系统研究还很不够。过去多认为 岩石中的微量元素在变质过程到达超变质阶段之前基本保持不变,但近年的研究表明部分 微量组分在变质作用过程中发生了重新组合、分散和富集(张本仁等,1979)。某些成矿 元素(特别是亲铜元素)可以在较大的温度范围内变为活动组分,被变质热液带出或带 入。如 As,Sb,Hg,Se,Te,Au及一部分Ag在低温时即开始活动;Cu,Pb,Zn,Cd则 根据自己的元素地球化学特点,分别在各种中低温条件下开始活动。大离子亲石元素 K, Rb(Sr),Th和U常具有较大的活动性而易于被带出,所以它们在麻粒岩相岩石中均有不 同程度的亏损,但亲铁元素则大部分表现稳定。一些难溶的铂族元素等,即使在麻粒岩相 条件下仍可保持稳定。据贺同兴等(1988)介绍,乌克兰地盾变质岩中微量元素 V,Mn, Cr,Ni,Co,Cu,Pb,Zn,U的平均含量,从麻粒岩相、角闪岩相、绿帘角闪岩相到绿片 岩相逐渐升高,它们在绿片岩相中平均含量为0.16%,而在麻粒岩相中仅为0.09%。王 秀璋等的研究表明,Cu,Zn,Ag,Rb,Sr及Ag/Au,Zn/Pb比在大多数岩石中随变质程 度增高而减少(涂光炽等,1988)。看来,这种变化趋势是变质作用过程中的普遍规律。 这些成矿元素在流体溶液影响下的带出或带人,对于变质成矿作用是十分有利的,如Au 常从高级变质相迁移到绿片岩相中沉积成矿。

王中刚等(1989)认为,至少在低于角闪岩相的变质作用过程中,稀土元素不发生明显的迁移,只要没有后期(热液)蚀变作用,那么用稀土组成的特征来恢复或判断原岩的性质是有效的。然而,关于麻粒岩相变质作用的稀土元素性状问题尚有争议。Jahn 和 Zhang(1984)对河北迁西麻粒岩的研究证明,该区麻粒岩亏损某些亲石元素,但稀土元素配分模式和丰度一般保持原状,与变质程度无关。但是,如果在麻粒岩相条件下发生了混合岩化或花岗岩化,稀土元素组成可能要发生变化,苏格兰西北部刘易杂岩中稀土元素强烈亏损及正 Eu 异常的出现即是一个良好的例子。

高压超高压变质作用的稀土元素行为是该领域研究的重要方面之一,其目的在于确定 榴辉岩的原岩性质,并进而解决它们是异地成因还是原地成因问题。许多学者对不同地区 变质杂岩中榴辉岩的研究表明,稀土元素在榴辉岩中的活动性是有限的或不活动的(Evans 等, 1981; Bernard-Griffiths 等; 1985; Gebauer 等, 1985), 但也有人持有异议, 如 Griffin 和 Brueekner (1985) 对挪威榴辉岩研究后认为, LREE 中的 La 和 Ce 在角闪岩向榴 辉岩转变过程中将丢失 30% ~50%。针对这一分歧, Shatsky 等(1990) 对几个典型地区 榴辉岩、变辉长岩和角闪岩及其围岩稀土元素的分布特征做了详细的研究, 结果证明它们 在榴辉岩形成过程中是不活动的, 其中 LREE 约 30% ~60% 存在于粒间孔隙中, 并进而解 释了榴辉岩的低流体/岩石比值。由此看来, 使用稀土元素确定榴辉岩的原岩属性及构造 环境仍是一种有效的方法。

(3) 同位素

对变质作用过程中同位素成分变化研究最多的是氧。Shien 和 Taylor(1969)研究发现,当泥质岩遭受进变质时,随着变质级的增高,岩石中的¹⁸ O/¹⁶ O 比值倾向于逐步下降。低级变质的泥岩(绿泥石带)¹⁸ O 值同页岩的典型数值(15%~18%)接近,它经过黑云母带、石榴子石带、十字石--蓝晶石带到砂线石带,最终稳定地降到9%~13%。但与区域变质岩不同,在各级接触变质晕中岩石的¹⁸ O/¹⁶ O 比值非常稳定,接近于原始沉积岩的数值。他们认为这可能与接触变质过程中岩石脱水未与深部岩浆沟通有关(张本仁等,1979)。崔文元等(1986)在研究冀东变质岩时也证实了随变质程度增加¹⁸ O 减少的规律。说明变质作用促进了岩石中¹⁶ O 的增加和¹⁸ O 的减少,混合岩化作用一般使¹⁸ O 进一步降低。对于其他稳定同位素,王秀璋等的研究证明,硫同位素作用过程中发生了强烈的均一化,并随变质程度的增强而加强,而碳同位素未显示随变质程度变化有系统改变的迹象,但混合岩化作用可以使¹³ C 降低。

放射性同位素在变质作用过程中常发生再分配,同位素组成均有不同程度的改变或均一化,这也是使用同位素方法测定变质作用年龄的一个基本前提。一般情况下,K-Ar,Rb-Sr,U-Th-Pb和Sm-Nd四种同位素系统活动性的顺序由强到弱,并且,变质程度的增加有利于它们的均一化。但研究表明,Sm-Nd全岩体系在麻粒岩相系变质作用过程中也很少受到干扰,所以这一方法已被广泛地应用于变质岩原岩年龄的测定。实验研究证明,不同同位素体系在不同矿物中的封闭温度有所不同,据此可根据不同矿物的同位素年龄来反演变质岩的热演化及抬升历史。研究还发现,在高压榴辉岩相条件下同位素系统常不易达到平衡(Vidal and Hunziker, 1985)。有意义的是,在几个典型的超高压变质地区(如西阿尔卑斯 DoraMaira 地块、挪威西部片麻岩区及我国大别一苏鲁地区),使用不同方法测定的同位素年龄都存在一些反常现象,最明显的例子是⁴⁰Ar/³⁹Ar 法年龄偏老,全岩一矿物 Sm - Nd 法年龄偏新,而 U - Pb 法年龄有老有新 (Griffin, 1987; Tilton et al., 1994),许多学者据此认为在高压、超高压条件下可能存在 Ar 过剩问题 (Li et al., 1994),但目前尚未找到令人信服的证据。所以,高压、超高压变质作用的同位素行为也是今后值得进一步深入讨论的问题。

# 7.4.4 改造作用中元素的迁移

(1) 改造作用中元素迁移的可能形式

当成矿元素从矿源岩中活化析出后,如果不经过一定的汇集,仍可能就像科拉半岛深部分散于岩石中的含金流体一样,形不成成矿热液;德国发现的高温高矿化度流体已经在4000 m 地下埋藏 200~300 Ma,仍未沉淀;美国内华达 Lvanhoe 地区的 Hollister Mine 金矿

由钻孔中直接喷出含金热液,热液形成时代为13.6 Ma,含矿热液分散于40 Ma 左右的玄 武岩一花岗闪长岩中(Hollister等,1992)。由此可见,迁移是改造成矿中必不可少的。

有关改造作用中元素迁移的形式,论著很多,归纳起来,主要有以下一些重要观点: ① 以无机和有机络合物形式迁移,如金和银在含硫溶液中,均可与二硫化物离子结合成 Au (HS), 和 Ag (HS), 络合物在溶液中稳定迁移 (Wood et al., 1987), 在高盐度的贫 硫溶液中贱金属主要以氯络合物形式迁移,据资料,产于沉积岩中的改造型矿床的成矿元 素,都有可能以有机络合物、螯合物的形式迁移,王声远(1991)对国内外有机质搬运金 属的研究成果作了系统总结;② 金属的气相迁移,高温流体在迁移过程中,往往气、液 相共存,除 CO, 和 H,S 等挥发性矿化剂组分外,某些挥发性强的金属或其络合物也必然有 不同程度向气相转化的趋势,这种方式也可能是改造作用中金属迁移的一种形式,但目前 这方面的研究较少,以这种方式迁移的金属能否形成矿床尚未可知;③ SiO, 的作用,几 乎所有的改造型矿床都有广泛而强烈的硅化存在,有些形成石英脉型矿体。已有的研究表 明, SiO, 的存在对金、银、铅、锌等元素的溶解活化是有利的(涂光炽等, 1988; 王秀璋 等,1992),实验表明,在有 SiO, 存在的溶液中溶解进人溶液的金属元素含量比无 SiO, 存 在的情形下以数量级增长。王声远等(1993)的实验研究证实,在具地质意义的物理化学 条件下,金硅络合物(AuH₃Si⁰)的含量远高于金氯络合物(AuCl₂)的含量,说明与硅 络合对金的活化迁移比氯更重要;在含硫和硅的体系中,随着 SiO₂ 的增高, AuH₃SiO₄ 的 作用将比 Au (HS),更重要。

(2) 改造作用中元素迁移的驱动力

引起元素迁移的原因是相当复杂的,温度压力的不均衡、氧逸度的变化、挥发作用、 压实作用及断裂构造的产生等都可能起着不同程度的作用。根据改造型矿床成矿特点分 析,元素迁移最主要的动力为构造应力。封存于岩石中的建造水及沿断裂构造下渗的大气 降水,虽然可以溶解活化矿源岩中的成矿元素,然而不经迁移富集,就会像科拉半岛的含 金流体那样分散于岩石中。当构造挤压使岩石产生构造薄弱带——断裂构造时,分散于岩 石中的含矿流体就会从高应力区向低应力区迁移而进入断裂构造中并沉淀成矿。由于构造 挤压与引张的阶段性和波动性,往往造成常见的矿化多期次性和分带现象。

(3) 改造作用中元素迁移的距离

这个问题是改造成矿作用研究中长期未能解决且研究较少的问题。具体到一个矿床, 的确很难说清成矿物质迁移了多长距离,因为目前还没有能够用来确定迁移距离的地质和 地球化学参数。以下几点或许可以提供一些线索:① 改造型矿床的形成深度一般不超过 3000 m,多数在 2000 m 以内,有些仅数百米,并且多数矿床大范围内的围岩无蚀变、无元 素明显迁出的证据,这意味着成矿元素可能并非就矿体附近而来;② 目前发现的成矿流 体(尚未沉淀的含矿流体)都存在于地下 3000 m 以下,多数在 4000 m 以下,那些喷出地 表的含矿流体其来源也是地下较深部位,据此推测,改造成矿作用中,成矿元素系自下而 上迁移,迁移距离至少在 1000 m 以上;③ 对于部分改造前已有工业富集的沉积改造矿床, 诸多证据表明以就地改造为主,有些矿床也存在远距离矿液对其叠加改造的可能。

7.5 元素在熔浆中的迁移

岩浆是地幔和地壳在一定温度和压力下选择性熔融产生的熔体。岩浆的主要成分为 148 O, Si, Al, Fe, Ca, Mg, Na 和 K 等, 其中 SiO₂ 约占岩浆氧化物总质量的 60%, 其中还 含有少量和微量的其他元素及挥发组分。因此, 岩浆可视为以硅和氧为主的多元素多相体 系。在岩浆演化过程中, 有些元素在适当条件下可形成与岩浆有关的内生矿床。元素在熔 浆中的迁移主要是随熔体的上升、上侵而迁移, 此外, 还由于条件的变化, 随着矿物结晶 析出、熔离而迁移。

# 7.5.1 元素在岩浆体中的存在形式

研究表明,岩浆主要由 Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Fe²⁺ (Fe³⁺) 和 Al³⁺等阳离子以及 Si(Al) 与 O 结合的配离子所组成的熔体。主要依据主要有:

1) 硅酸盐熔体具有导电性,表明熔体中有离子存在。

2) 常见微斜长石被钠长石化,说明存在离子交换反应(Na→K)。

3) 主要造岩矿物只有几种,不可能以简单的离子或分子状态存在。

4)从 Bowen 反应系列来看,元素的析出顺序符合以简单阳离子和配阴离子存在的能量降低法则(离子电位降低,晶格能降低)。

5)现代实验研究证明, 熔体及淬火熔体(玻璃)中存在着 Si – O 配离子团和 SiO₂ 的 三维网格,说明岩浆熔体具有一定的有序结构。

岩浆熔体中氧是唯一大量可起阴离子作用的元素,熔体中 Si⁴⁺, Al³⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Fe²⁺, Na⁺, K⁺等主要阳离子的亲氧性必然导致它们对 O²⁻的争夺。其中离子电 位最大的是 Si⁴⁺,其次是 Al³⁺,它们的离子电位分别为 10.26 和 5.26,而 Mg²⁺和 Fe²⁺ 等其他元素阳离子的离子电位为 2.56~0.75,所以 Si⁴⁺必首先与氧结合。硅的电子层结 构为  $3s^23p^2$ ,通过  $sp^3$  杂化轨道能与 4 个氧结合形成以共价键为主的牢固的 [SiO₄]⁴⁻, 构成硅酸盐熔体中 Si – O 配离子的基本构造单位。氧的电子层结构为  $2s^22p^4$ ,有两个 p 轨道 可以成键,所以当一个 p 轨道电子与硅结合后,每个氧仍剩有一个 p 轨道可以成键,因而氧 可以继续与硅结合形成类似于硅酸盐矿物的岛、链、带、层、架等不同形式的 Si – O 配离 子。岩浆熔体中的这些配离子称为"群聚态组",它们之间不断交换 O²⁻离子或互相转化, 处于动态平衡中。各种 Si – O 配离子在岩浆中存在的量与岩浆体成分和所处的物理化学条件 有关。

硅酸盐熔体与硅酸盐晶体一样,其基本结构单元也是 Si - 0 四面体。从局部看 (20Å●范围内),熔体结构类似于晶体结构;但从全局看,熔体不像晶体那样原子在三维 空间呈连续的规律排列,且没有固定的晶格位置,离子群的位置随着原子不规则的热运动 而不断改变。然而,它的平均结构(平衡结构)在温度、压力、成分固定的情况下,却是 一个固定的可重现的函数。

### 7.5.2 岩浆的性质

(1) 岩浆的黏度

与水溶液体系相比,岩浆是黏稠的熔体。黏度的大小对成岩和成矿组分的迁移有很大 影响。黏度增大,岩浆的流动性降低;黏度小,流动性强。黏度单位是 Pa・s。

•  $1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$ 

149

岩浆的黏度与岩浆的成分、挥发组分的含量、温度和压力等有关。一般地说,岩浆 的基性程度增高,黏度减小,酸性程度增高,黏度增大。岩浆的黏度与化学成分的关 系,主要取决于岩浆熔体中简约四面体的聚合程度。硅氧四面体的聚合程度高,熔体的 黏度大。

岩浆的黏度受温度和挥发组分的影响是明显的。黏度随岩浆酸性程度的增高而增大; 温度升高,挥发组分增多,岩浆的黏度变小。

压力与岩浆黏度的关系:在相对干的岩浆中其黏度随压力的增大而增大。当岩浆含 挥发分时,随着压力的增大,挥发分在岩浆中的溶解度也增大,因而能够降低岩浆的 黏度。

(2) 岩浆的温度

各类岩浆的温度大致变化于 600 ~1300 ℃之间。酸性岩浆为 700 ~900 ℃,中性岩浆为 900 ~1000 ℃,基性岩浆为 1000 ~1300 ℃,碱性岩浆为 980 ~1095 ℃。挥发组分能够推迟 矿物的结晶,亦即能够降低岩浆存在温度的下限。

(3) 岩浆中的氧化还原条件

岩浆中的氧化还原条件主要根据岩浆矿物中变价元素的价态、含量和矿物组合来判断。铁是变价元素中含量最多的元素, Fe³⁺/Fe²⁺值可以作为岩浆氧化还原条件的环境标志。统计得出 Fe³⁺/Fe²⁺值在超基性岩中约为 0.25,基性岩中约为 0.45,酸性岩中约为 0.77,这表明随岩浆的酸性程度增大,其氧化程度增强。

 $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e \qquad E_{h_0} = 0.771$ 

对于其他变价元素来说,凡是  $E_{h_0}$ 值低于铁的元素将被氧化,凡是  $E_{h_0}$ 值高于铁的元 素将被还原。由于岩浆中铁的含量大大超过其他变价元素,因而在上述两种情况下,铁 虽将部分地被还原或部分地被氧化,但都不可能以单一的  $Fe^{3+}$ 或  $Fe^{2+}$ 的形式存在。于 是岩浆中将含有  $Ti^{4+}$ ,  $U^{6+}$ ,  $V^{5+}$ ,  $Mo^{6+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Ce^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ , Au, Ag。

岩浆中铁的氧化程度主要取决于自由氧的浓度。一般地说,岩浆愈到演化后期, 酸性程度愈大,自由氧的浓度愈高,这对铁的富集成矿有重大影响。若以铁的丰度计 算,铁在酸性岩中最低,超基性岩中最高(达酸性岩的 6.6 倍)。然而,与岩浆有关 的铁矿很少产于超基性岩中,相反地,基性、中性或酸性岩石常与铁矿床有密切的成 因联系。

岩浆中富含 CO 和 CH₄ 与 H₂ 时,可视为比较还原环境;富含 CO₂ 与 H₂O 时,则环境 相对氧化。

# 7.5.3 挥发分在岩浆元素迁移中的作用

挥发分对于岩浆的物理化学性质、元素的迁移和富集成矿都有重要影响。岩浆中常见的挥发分有 H₂O, CO₂, F, Cl, S 等。

水:随温度的升高,水在熔体中溶解度减小。而随压力增大,水在熔体中的溶解度增大。事实上,水在岩浆中一般是不饱和的,这与产生岩浆的构造位置、深度和地幔岩成分 有关。水分子能够降低岩浆的结晶温度,促进岩浆的分异和矿浆的熔离,使成矿元素富集 于岩浆晚期或进入岩浆期后的热水体系中。 二氧化碳: CO₂ 在熔体中的溶解度很小, 熔体中非四次配位的阳离子浓度的增大可使 CO₂ 的浓度增大。CO₂ 在熔体中主要以 CO₂ 分子状态存在, 另外还有一部分呈 CO₂²⁻ 形式。 由于 CO₂ 与阳离子结合可使四次配位的 Al³⁺趋向于从硅铝基团中移出转变成为六次配位, 从而导致硅酸盐熔体的聚合度相对降低, 因而 CO₂ 同样可以降低硅酸盐的熔点。岩浆中 CO₂ 的溶解度随岩浆基性程度的降低而减小。

氟: F⁻和 OH⁻化学性质相似,因而氟在硅酸盐熔体中的溶解与 H₂O 极相似,它们都 能使熔体发生退聚合作用。另外,氟与碱金属之间有较大的结合能,实验证实熔体中碱增 加将加大氟的溶解度。花岗岩浆中氟增加将使碱长石结晶区缩小,石英的结晶区扩大。与 CO₂ 比较,氟在熔体中的溶解度较大,在岩浆结晶过程中,直到岩浆结晶晚期,碱性元素 消耗到一定程度时,氟才逐渐进入气相。

氯:与 H₂O 和氟相比,氯在硅酸盐熔体中的溶解度较小。因为 Cl⁻半径较大,不能代 替硅氧网格中的 O²⁻。在无水熔体中,氯将与钠、钾结合。在含水熔体中,氯则进入气-水相中。氯在岩浆中的含量随岩浆酸性和碱性程度增加而增大。因而对于与酸性和碱性有 关的成矿元素,氟水气液具有成矿载体的重要作用。

硫:硫在岩浆中可能的存在价态为 S²⁻和 S⁴⁺,这取决于岩浆体系的氧逸度,天然岩 浆中主要以 S²⁻存在,因而可能有:

 $SO_2 + O^{2^-}$  (熔体)  $\rightarrow S^{2^-}$  (熔体) + 3/2O₂

由于 S²⁻离子不能替换 Si - O 网格中的氧,因此,硫在岩浆中的溶解度主要受岩浆中 亲硫元素的含量所控制。岩浆主要成分中,铁具有较强的亲硫性,因而硫在富含铁的基 性、超基性岩浆中溶解度较大,在酸性岩浆中硫的溶解度最小。

由于不同挥发分化学性质的差别,它们在熔体中的溶解机制和溶解度有较大差异。F 和 H₂O 趋向于在熔体的残浆中聚集,而 CO₂,Cl 和 S 则趋向在岩浆结晶的早期阶段分离出 流体相。另外,挥发分的溶解度还受压力、温度等因素影响。

# 7.5.4 主要造岩元素在岩浆中的演化

大量的观察研究表明,在大多数情况下,岩浆造岩矿物的晶出具有一定的顺序性。不同的矿物晶出的先后,体现了元素在岩浆体和固相中的不同分配,反映出元素在迁移过程中的演化规律。

关于矿物在岩浆中的晶出顺序, 鲍温反应系列(表 7.10)表明了岩浆结晶演化的基本趋势。

在反应系列中,暗色矿物的晶出顺序为:

橄榄石→辉石→角闪石→黑云母→钾长石→白云母→石英

 $Mg \rightarrow Fe \rightarrow Ca \rightarrow Na \rightarrow K$ 

产生上述规律的原因在于主要造岩元素在岩浆中的存在状态及其能量性质。如前所述, 岩浆中主要造岩元素包括O, Si, Al, Fe, Ca, Na, Mg 和K 8 种。它们是岩浆作用的主导元 素。按元素的作用,这些元素可分为两类: Si⁴⁺ (包括部分的铝)和 O²⁻结合为 Si – O 配 离子起阴离子作用;其他皆为阳离子。认识到元素在岩浆中呈带电离子状态存在是岩浆作 用地球化学的一大进步。这一认识使得有可能从离子的能量性质去研究矿物和元素在岩浆 冷却过程中的晶出和演化规律。各离子的能量参数列于表 7.11。



表 7.10 鲍温反应系列的矿物结晶化学性质的变化

(据戚长谋等, 1994)

阳离子	Mg	Fe	Ca	Na	К	
离子电位	2. 65	2. 14	1.90	1.02	0.75	
矿物	橄榄石	辉石	角闪石	黑云母	长石	石英
晶格能/(kJ・mol ⁻¹ )	17600	17200	15900	12600	10000	10900

表 7.11 岩浆主要离子的离子电位及主要造岩矿物的晶格能

由表 7.11 所列各离子的离子电位数值可以看出,阳离子和配离子的晶出顺序均按离 子电位降低的方向进行,即由  $Mg^{2+} \rightarrow K^+$ 或由  $[SiO_4]^{4-} \rightarrow [AlSi_3O_8]^-$ ,各离子的离子电 位是逐渐降低的,规律十分明显。元素的晶出应通过矿物的晶出而实现。因此,阴阳离子 结合必须服从能量对等的要求,即高离子电位阳离子与高离子电位配离子优先结合,早期 晶出;低离子电位阳离子与低离子电位配离子次后结合,后期晶出。这样才能保证体系吉 布斯函数最低。例如  $[SiO_4]^{4-}$ 优先与  $Mg^{2+}$ ,其次是  $Fe^{2+}$ 结合形成橄榄石,如  $Mg^{2+}$ 和  $K^+$ 过剩必出现斜方辉石。在橄榄石和斜方辉石结晶的整个阶段不可能有  $Na^+$ 和  $K^+$ 参加晶格 成为晶体构造的成分。

矿物的晶出顺序在晶格能上得到同样反映。主要造岩矿物的晶格能基本反映出鲍温反 应系列的矿物结晶顺序遵循晶格能降低的方向,其中只有石英例外,这是由于计算石英的 晶格能时只考虑到元素以简单离子为单位,忽略了硅和氧的实际存在状态。可以认为在石 英晶出之前硅和氧的基本骨架已经形成。因而以硅和氧为单离子状态计算出的石英晶格能 必定超出石英结晶时所放出的能量。 根据计算氧化物与 SiO₂ 结合的反应的吉布斯函数改变量可以看出, 矿物晶出顺序与 反应的吉布斯函变增高的方向相一致。

鲍温反应系列制约着岩浆演化的不同阶段中元素在固相和熔体中的分配,它对元素的 迁移规律具有重大影响。一般地说,在岩浆结晶分异过程中 Mg 和 Fe 的含量递减,SiO₂ 的 含量增加。随着岩浆的演化,硅与氧的聚合程度愈来愈高,Si/O 值由 1/4 变至接近 1/2。

碱土金属钙的晶出主要在基性岩浆结晶阶段,当岩浆演化为酸性或碱性时,钙会递 减,钠和钾含量递增,至岩浆演化晚期更含钾质。

应当指出,鲍温反应系列表明的矿物晶出顺序是对地壳范围内岩浆结晶分异的综合概括,它在任何一个岩体中都不会完整出现,而只是分段、部分地存在。岩浆的多源性使得 不会产生由超基性演化为酸性岩浆的完整过程。

不同氧逸度条件下,岩浆的结晶有不同的反应系列(图7.9)。在高氧逸度条件下, 玄武岩浆中的铁以磁铁矿晶出分散于整个结晶反应系列中,并形成富 SiO₂ 的残留熔体。 有人认为,安山岩浆就是由玄武岩浆经过这样的结晶作用而产生的。在低氧逸度条件下, 部分铁主要以 Fe²⁺形式进入暗色硅酸盐矿物晶格,而大部分的 FeO 被集中于残留熔体中, 形成富铁残浆。



图 7.9 不同氧逸度下岩浆的结晶反应系列 (据戚长谋等, 1994)

挥发组分对矿物结晶顺序的影响是很明显的,特别是氧分压和其他挥发组分的联合影 响常改变矿物的结晶顺序。例如,当玄武质熔体中含有3%左右的水,在高的氧逸度条件 下,玄武质岩浆矿物结晶顺序为:磁铁矿(1200℃)→辉石(1095℃)→斜长石(1065℃)。

岩浆的冷却速度也影响矿物的晶出顺序。R. J. Kirkpatrick (1981) 指出,大洋中脊的 枕状玄武岩中斑晶为透辉石,而基质中普遍存在着橄榄石。这是由于在迅速降温的条件下 橄榄石的成核作用强,能在过冷却状态下呈亚稳定相存在。

在岩浆演化过程中,结晶分异起着重要作用,但绝不能忽视岩浆的液态分离。观察到 某些岩相组合的空间分布特点,特别是反堆积、韵律层等是不可能单纯用结晶分异来解释 的。实验证明多数情况下,当结晶作用在低温低压条件下发生时,硅酸盐熔体内的不混溶 性是容易发生的。液态分离的条件是各分异部分在结构与能量上的不均匀性。熔体的分层 可视为体系热动力的有序化行为,熔体液态分离组分的能量差别越大,液态分离作用就进 行得越充分。

熔体内挥发组分的存在对岩浆的液态分离起促进作用,例如,熔体中富含 F, Cl, S, CO₂, H₂O 等时,则液态分离作用加强。

然而岩浆的液态分离只是岩浆中组分迁移的部分过程,只要温度不断下降,在非共结 系体系中,岩浆的结晶过程仍将按结晶分异规律进行。

## 7.5.5 岩浆演化过程中微量元素的行为

### 7.5.5.1 微量元素的概念

微量元素是指在所研究的地质相中其含量低到(一般低于0.1%)可以近似用稀溶液 定律描述其行为的元素。即微量元素在某一地质相中的活度与其浓度成比例:

$$a_i = K \cdot x_i$$

式中: K为 Henry (亨利) 常数。

微量元素由于在体系中浓度低,一般情况下不能形成独立矿物相,而以分散态存在于 寄主相中。微量元素的含义是相对的,某元素在某体系中是微量元素,而在另一体系中可 能是常量元素。

岩石中微量元素常以多种形式存在,主要是呈类质同象存在于造岩矿物中;其次是存 在于火山玻璃和造岩矿物气-液包体中;第三是吸附于矿物裂隙、解理或存在于矿物晶格 间隙中。

岩浆在其形成与演化过程中,由于不同相的形成,微量元素必将在不同物相间发生分配,如在结晶矿物 α 与熔体 β 之间,达到平衡时,微量元素在这两个相之间的分配将服从 Nernst 分配定律,即在定温定压下,达到平衡后,微量元素 *i* 在 α 和 β 两相中的浓度之比 等于常数。即:

$$K_{\rm D} = \frac{c_i^{\alpha}}{c_i^{\beta}}$$

式中: K_p 称为分配系数,与微量元素 i 浓度无关,受温度、压力、熔体成分及元素自身性质的影响。



不同体系,服从 Henry 定律的极限含量不同。如,在钾长石中, Rb≤1%, Na≤

0.85%, Cs ≤ 0.048%; 在钠长石中, Rb ≤
0.16%, K≤0.015%, Cs≤0.05%。

并非元素含量无限低时就一定要服从 Henry 定律,例如,镁铝榴石中的 Sm 含量低于 12 × 10⁻⁶时, Sm 不服从 Henry 定律, Sm 在镁铝榴石 和熔体间的分配系数不是一个常数(图 7.10), 这与石榴子石晶体中晶格缺陷或"晶体空位" 有关。

岩浆在其形成过程中,由于不同相的形成, 微量元素必在不同相之间发生分配,根据热力学 原理有:  $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$ 

式中: $\mu_i$ 为*i*元素化学位; $\mu_i^0$ 为标准状态下化学位; $a_i$ 为活度。处于平衡状态时, $\mu_1 = \mu_2 = \mu_3$ ; 当两相平衡时,有下列关系式:

 $\mu_1^0 - \mu_2^0 = RT(\ln a_2 - \ln a_1) = RT \ln \frac{a_2}{a_1}$ 

在固定温度条件下,  $\mu_1^0 - \mu_2^0$  为常数, 于是  $a_2/a_1$  为常数, 令  $K_{D_a} = a_2/a_1$ , 对于服从 Henry 定律的稀溶液来说, 活度系数等于 1, 其  $K_D = \frac{x_2}{x_1}$ ,  $K_D$  为分配系数。在岩浆结晶过程

根据分配系数的大小,可以将微量元素划分为相容元素和不相容元素两大类:

 相容元素 (compatible element): 趋向于富集在残留固相中的元素,如Cr,Ni等, 其 K_p > 1。

2) 不相容元素 (incompatible element): 趋向于富集在熔浆中的元素, 如 Rb, Sr, Ba, Zr, Nb, Ta, REE 等, 其 K_D <1。

根据离子电位的大小不相容元素又可分为两类:

大离子亲石元素 (large ion lithophile elements, LILE): 指离子半径大,离子电荷低,离子电位 *p* <3,易溶于水,化学性质活泼,地球化学活动性强的元素。如,K,Rb,Cs,Sr,Ba等。</li>

高场强元素 (high field strenth elements, HFSE):指离子半径小,离子电荷高,离子电位 *p* >3, 难溶于水,化学性质稳定的非活动性元素。如,Nb,Ta,Zr,Hf,P,Th,HREE等。

### 7.5.5.2 岩浆作用中微量元素的定量模型

岩浆作用是指岩浆形成、演化和固结成岩的一系列作用。在岩浆作用过程中,往往 经历部分熔融、同化混染、岩浆混合和结晶作用等过程。微量元素在矿物和熔体之间的 分配可能导致在岩浆作用过程中微量元素的浓度变化可达到几个数量级。因此,微量元 素分配的定量研究可以用来作岩浆演化的高度灵敏的指示剂。近 30 年来,微量元素地 球化学研究已取得了很大进展,相继建立了许多模拟多种岩浆作用过程的微量元素定量 模型。

(1) 结晶作用模型

矿物从熔体中结晶有两种平衡方式。一是晶体与熔体仅具有表面平衡,这是因为微量 元素在晶体内部的扩散速度远低于熔体的扩散速度,使得元素在晶体边缘和核心分布不均 一,而导致熔体仅与晶体边缘达到了局部平衡,但与晶体内部不平衡;或者晶体形成后很 快地离开熔体。二是矿物晶体在缓慢冷凝条件下结晶并与熔体始终保持平衡,其结果形成 成分均一、没有环带的矿物晶体。前者称为分离结晶作用,也称为雷利分离作用,后者称 为平衡结晶作用。

A. 分离结晶作用

研究一个包含不同组分的总摩尔数为 n 的有限岩浆库,其中包括 y mol 的微量元素 i, 因此,体系中微量元素 i 的摩尔分数为  $X_i = y/n_o$ 

当一个含 i 的矿物相结晶时, 由于 i 在晶体中扩散缓慢或晶体下沉而使得晶体的每个

相继的层未能与残余熔浆保持平衡,则在一个短时间后,n变为n - dn, y变为y - dy, 此刻晶体和熔体中i的摩尔浓度分别为:

$$X_i^{\text{life}} = \frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}n}, \quad X_i^{\text{tire}} = \frac{y - \mathrm{d}y}{n - \mathrm{d}n}$$

因为组分*i*是遵循亨利定律的微量元素,于是根据分配定律则有:

$$X_i^{\rm data} = \frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}n} = K_{\rm D} \cdot X_i^{\rm tata}$$

然而, dy/dn 也可直接用 Xi^{kk} 来表示, 即

$$X_i^{\text{#}^{\text{#}^{\text{#}}}} = \frac{y - \mathrm{d}y}{n - \mathrm{d}n} \approx \frac{y}{n} \qquad \qquad y \approx n \cdot X_i^{\text{#}^{\text{#}^{\text{#}}}}$$

上式两边对 n 进行微分, 则得:

$$\frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}n} = n \, \frac{\mathrm{d}X_i^{\text{kek}}}{\mathrm{d}n} + X_i^{\text{kek}}$$

$$K_{\rm D} X_i^{{\rm K}{\rm K}{\rm K}} = n \, \frac{{\rm d} X_i^{{\rm K}{\rm K}{\rm K}}}{{\rm d} n} + X_i^{{\rm K}{\rm K}{\rm K}}$$

将上式整理后,得:

$$\frac{1}{X_i^{\text{#}/\text{#}} (K_{\rm D}-1)} \mathrm{d}X_i^{\text{#}/\text{#}} = \frac{1}{n} \mathrm{d}n$$

如果  $K_{\rm D}$  在结晶过程中为常数,通过对上式在  $X_i^0$  和  $X_i^{\#/k}$  之间,熔体的初始  $n^0$  和任何时刻的 n 值之间的积分,就可得出分离结晶过程中微量元素 i 的浓度的总改变:

$$\ln \frac{n}{n^0} = \frac{1}{K_{\rm D} - 1} \ln \left( \frac{X_i^{\rm track}}{X_i^0} \right)$$

整理后,得:

$$\frac{X_i^{\text{max}}}{X_i^0} = \left(\frac{n}{n^0}\right)^{K_{\rm D}-1}$$

 $(n/n^0)$ 为残余熔体占原始熔体的百分数,以F表示, 1 – F 就反映岩浆的结晶程度, 于是有:

$$X_i^{k} = X_i^0 \cdot (F)^{K_0 - 1}$$

式中:  $X_i^{\# 4}$  是残余岩浆中微量元素 i 的摩尔浓度;  $X_i^0$  为初始熔体中 i 的摩尔浓度;  $K_{\rm D}$  为 i 在晶体和熔体之间的分配系数。

将  $X_i^{\text{lak}} = K_p \cdot X_i^{\text{kk}}$  代人上式,则可得出 i 在晶体中浓度与 F 的关系式:

$$X_i^{\mathrm{fl}/\mathrm{k}} = K_{\mathrm{D}} \cdot X_i^{\mathrm{O}} \cdot (F)^{K_{\mathrm{D}} - \mathrm{fl}}$$

实际上,岩浆中矿物往往不止一种,在这种情况下,应该用总体分配系数 (D) 代替  $K_{\rm D}$ ,总分配系数 (D) 可按下式求得:

$$D = \sum_{i=1}^{n} W_{i} \cdot K_{\mathrm{D},i}$$

式中:  $W_i$  为每种矿物在矿物集合体中所占的质量百分数;  $K_{D,i}$ 为元素 i 在每种矿物与熔体间的分配系数。如果  $K_{D,i}$ 在结晶过程中为常数,且结晶矿物种类和各种矿物相对比例保持 156

不变,则有:

$$X_{i}^{\text{kf} \text{k}} = X_{i}^{0} \cdot (F)^{D-1} \qquad \qquad X_{i}^{\text{ll} \text{k}} = D \cdot X_{i}^{0} \cdot (F)^{D-1}$$

如以质量浓度表示,可写为:

 $C_i^1 = C_i^0$ .

$$(F)^{D-1} \qquad C_i^{\mathfrak{s}} = D \cdot C_i^0 \cdot (F)^{D-1}$$

对于具有环带构造的矿物晶体而言,其晶体边缘与晶体中央的成分具有如下关系:

$$\frac{C_{\underline{\upsilon} \$}}{C_{\underline{\upsilon} \underline{v}}} = \left(\frac{F_{\underline{\upsilon} \underline{v}}}{F_{\underline{\upsilon} \underline{s}}}\right)^{D-1} \qquad \qquad \frac{F_{\underline{\upsilon} \underline{v}}}{F_{\underline{\upsilon} \underline{s}}} > 1$$

不相容元素(D<1)在矿物晶体边缘相对较富,而相容元素(D>1)则相反。

B. 平衡结晶作用

根据平衡结晶作用的条件,按照上述类似推导方法,得出平衡结晶过程中微量元素的 定量模型为:

$$\frac{C_i^1}{C_i^0} = \frac{1}{D + F \ (1 - D)}$$

(2) 部分熔融作用

部分熔融作用可分为以下三种端元模式:平衡部分熔融(分批熔融),分离熔融,收 集熔融。

A. 平衡部分熔融、分批熔融或批式熔融

平衡部分熔融:指在熔融作用过程中,熔体与固体残留相之间的微量元素保持平衡, 直到熔出的熔体多到离开熔融区为止。

分批熔融 (batch melting): 指岩浆侵入时总有一些岩浆留在原地,即分批熔出。

如果在部分熔融过程中,微量元素在固相与熔体之间分配系数恒定,设F为产生熔体的份数,可推导出分批熔融定量模型为:

$$\frac{C_i^1}{C_i^0} = \frac{1}{D_0 + F \ (1 - P)}$$

式中: C¹_i 为微量元素 i 在形成熔体中的浓度; C⁰_i 为微量元素 i 在原始固相岩石中的浓度; F 为形成的熔体占原岩的质量百分数; P 为进入到熔体中矿物相的分配系数, 而

$$P = P^{\alpha} \cdot K_{\mathrm{D}}^{\alpha/1} + P^{\beta} \cdot K_{\mathrm{D}}^{\beta/1} + P^{\gamma} \cdot K_{\mathrm{D}}^{\gamma/1} + \cdots$$

$$D_0 = X_0^{\alpha} \cdot K_D^{\alpha/1} + X_0^{\beta} \cdot K_D^{\beta/1} + X_0^{\gamma} \cdot K_D^{\gamma/1} + \cdots$$

其中,  $D_0$  为原始固相总分配系数;  $K_D^{\alpha'}$ ,  $K_D^{\alpha'}$  等为每个矿物和熔体间之间的分配系数;  $X_0^{\alpha}$ ,  $X_0^{\alpha}$  等为每个矿物相的初始质量百分数;  $P^{\alpha}$ ,  $P^{\beta}$  等为每个矿物相提供的熔体占全部熔体的质量百分数。

如果在熔融过程中原始固相中某一矿物的质量百分数( $X_0^{\alpha}$ )等于熔融后残余固相中 该矿物的质量百分数( $X^{\alpha}$ )和进入到熔体中该矿物的质量百分数( $P^{\alpha}$ ),即 $X_0^{\alpha} = X^{\alpha} = P^{\alpha}$ , 则 $D_0 = D = P$ ,

$$\frac{C_i^1}{C_i^0} = \frac{1}{D_0 + F \ (1 - D_0)}$$

上述模型可简化为实际熔融(modal melting)情形。

一般岩石中的各矿物是不会按它们的实际比例熔融的,而且各相提供熔体的相对数量 也不会保持不变。 当 F 趋于 0 (如 F < 0.5%)时,  $C^{l} \approx C^{0}/D$ , 若 D 小于 1,则元素在岩浆中富集。

当 D 很小时 (如 0.01),  $C^1 \approx C^0/F$ ,表明部分熔融程度越低,越富集不相容元素。对于最常见的岩浆,其 F = 0.05 ~ 0.2,若 D < 1,特别是 D ~ F 时,  $C^1 \approx C^0/(D+F)$ 。

B. 分离熔融模型

分离熔融 (fractional melting): 部分熔融产生的无限小量的熔体连续地从残余固相中 移出。于是,岩浆只是和所接触的源岩矿物的表面达到平衡。

根据雷利分离定律可推导出分离熔融定量模型:

$$\frac{C_i^1}{C_i^0} = \frac{1}{D_0} \left( 1 - \frac{PF}{D_0} \right)^{(1/P-1)}$$

对于实际熔融 (modal melting), 上式可简化为:

$$\frac{C_i^1}{C_i^0} = \frac{1}{D_0} (1 - F)^{(1/D_0 - 1)}$$

当 F 趋于 0 (如 F < 0.5%)时,  $C^{1} \approx C^{0}/D$ , 若  $D_{0}$  小于 1,则元素在岩浆中富集。

C. 收集熔融模型

收集熔融:部分熔融产生的熔体连续地从残余固相中移出,但均聚于一个岩浆房中, 并经过充分混合最后得出一种平均成分。

对于实际熔融,上式可以简化为:

$$\overline{C}_{i}^{l} = \frac{1}{F} \int_{0}^{F} C_{i}^{l} dF$$

$$\overline{C}_{i}^{l} = \frac{1}{F} \left[ \left( 1 - \frac{PF}{D_{0}} \right)^{1/P} \right]$$

$$\overline{C}_{i}^{l} = \frac{1}{F} \left[ \left( 1 - F \right)^{1/D_{0}} \right]$$

从上述3种部分熔融实际熔融模型的对比分析可以得出,当 D₀ 值较小时,收集熔融 与分批熔融难以区分;当 D₀ 值较大时,三者差异明显,此时若 F 值固定,则分离熔融作 用会使熔体中微量元素富集最为强烈,而收集熔融富集程度较弱。

### 7.5.5.3 微量元素定量模型的应用

对于一套岩浆岩,我们可能面临着两个问题:一是这些岩石成因上是否有联系?如果 存在联系,是什么样的过程所形成?比如,是由不同程度的部分熔融还是由原始母岩浆不 同程度的结晶作用形成?二是确定形成该岩石的过程中出现的一些参数,如原始母岩浆或 原岩中微量元素的含量、熔融程度或分异程度等。

(1) 部分熔融作用与分离结晶作用的判别

M. Treuil 和 J. M. Joron (1975) 将微量元素划分出超亲岩浆元素(H) 和亲岩浆元 素(M) 两类,其中,超亲岩浆元素(H) 的总分配系数极低,相对于 0.2~0.5 而言 可以忽略不计(可以看作其总分配系数  $D \rightarrow 0$ ),例如 Ta, Th, La, Ce 等元素。亲岩浆 元素(M) 的总分配系数相对于 1 来说可忽略不计,如 HREE, Zr, Hf, Sm 等具有这样 的特点。

对于部分熔融作用有:

$$C_1 = \frac{C_0}{D - DF + F} \Rightarrow \begin{array}{c} C_1^{\rm H} \approx \frac{C_0^{\rm H}}{F} \\ C_1^{\rm M} \approx \frac{C_0^{\rm M}}{D^{\rm M} + F} \end{array}$$

对于部分熔融作用过程,其超亲岩浆元素(H)和亲岩浆元素(M)具有线性关系:

$$\frac{C_1}{C_1^{\rm M}} = \frac{D_0}{C_0^{\rm M}} C_1^{\rm H} + \frac{C_0}{C_0^{\rm M}}$$

对于分离结晶作用过程,其超亲岩浆元素(H)和亲岩浆元素(M)的比值近于 常数:



从上面的公式可以看出,在 $\frac{C_i^{H}}{C_i^{M}}$ - $C_i^{H}$ 图解中,由分离结晶作用所形成的岩浆的微量元 素成分将构成一条水平线,而平衡部分熔融作用则在该图上构成一条斜线。

M. Treuil (1975) 利用该方法,采用 La/ Sm - La 图解讨论了冰岛和洋中脊玄武岩的成 因(图7.11)。

(2) 综合模式判别

上述方法在鉴别岩浆岩的形成过程时需要 对分配系数作出限制,或对 F 值作出先决假定。 为了克服这些缺陷, D. R. Maclaskie (1984) 提 出一种新方法,该方法是利用两种以上的微 量元素及它们的比值建立各种模型方程。

由于不同的元素 i 都有共同的 F 值,利用 两个以上的元素、建立包含F的方程组、消 去 F 值便可得到不同岩浆过程的微量元素地 球化学模型。

对于分批熔融(批式熔融)作用模型, 元素 X 和元素 Y 的含量将构成一条双曲线:



图 7.11 平衡部分熔融与分离结晶作用 (据 M. Treuil 等, 1975)

1一冰岛地表火山岩样品:2一雷克雅内斯山脊样品

$$\frac{1}{C_Y} = \frac{1 - D_Y}{1 - D_X} \cdot \frac{C_X^0}{C_Y^0} \cdot \frac{1}{C_X} + \frac{D_X + D_Y - 2D_X D_Y}{(1 - D_X) \cdot C_Y^0}$$
  
有和 *U/V* 比值之间也构成一条双曲线.

元素 Y/X 比值和 U/V 比值之间也构)

$$\frac{C_Y}{C_X} = \frac{C_Y^0}{C_X^0} \cdot \frac{A - B \cdot \frac{C_U}{C_Y}}{E + F \cdot \frac{C_U}{C_Y}}$$
  
$$\vec{x} \div : A = C_U^0 \cdot (D_X - D_Y) \qquad B = C_V^0 \cdot (D_X - D_U)$$
  
$$E = C_U^0 \cdot (D_Y - D_Y) \qquad F = C_V^0 \cdot (D_U - sD_Y)$$

159

	U/V - X/Y	Y - X	X/Y-X	U/Y - X/Y	X/V - X/Y
分离结晶作用	幂函数	幂函数	幂函数	幂函数	幂函数
平衡结晶作用	双曲线	双曲线	直线	双曲线	直线
分离熔融作用	幂函数	幂函数	幂函数	幂函数	幂函数
分批熔融作用	双曲线	双曲线	直线	双曲线	直线
收集熔融作用	近直线	近直线	近双曲线	近双曲线	近双曲线
多阶段熔融	幂函数	幂函数	幂函数	幂函数	幂函数
混合作用	双曲线	直线	双曲线	直线	双曲线

表 7.12 各种微量元素实际熔融模型的几何图形总结

# 第8章 化学元素的富集原理

元素一旦被活化后,就会产生不同形式的迁移,而这种迁移不是无止境的,元素最终 还是要在一定的条件下转变成为相对稳定的状态而停留下来,其最终表现形式是元素的富 集或者分散。元素在经历了一系列演化之后,可以用一个统一的名词——"富集"进行描 述。元素富集的根本原因在于元素的稳定性发生了变化,即由不稳定状态变为稳定状态, 导致元素这种变化的是元素在迁移过程中的物理化学条件发生变化。这种物理化学条件的 变化一般表现为突变,这种突变位置就是地球化学界面。因此在研究元素富集时,首先讨 论导致元素富集的地球化学界面问题,之后分析元素富集的两种效应:形成矿产资源和对 环境的影响。

# 8.1 元素富集的场所——地球化学界面

地球化学界面是在前人提出的地球化学垒及地球化学障的基础上发展起来的(滕彦国 等,2001;倪师军等,2001;张成江等,2001),是元素富集的一个重要场所。

# 8.1.1 地球化学界面的由来及发展

### 8.1.1.1 地球化学界面的概念及特征

А. И. Перельман 于 1965 年提出了地球化学垒的概念, 20 世纪 70~80 年代, А. И. Перельман 曾多次运用地球化学垒的原理论述表生作用中元素富集沉淀的机制;此 期间国内外学者将地球化学垒的原理广泛应用于矿床成因的研究,强调突变的环境条件是 矿床形成的决定性因素。20 世纪 90 年代初有人对地球化学垒的形成、类型和成矿关系做 了研究,并注意到流体性质的改变对地球化学垒的影响。之后人们又开始重视水-岩反应 或流体-岩石反应导致金属成矿物质的沉淀作用研究。在 1991 年有人提出了界面成矿地球 化学的概念。

随着流体成矿机制研究的深入,人们发现许多重要的地球化学作用都集中发生在某些 界面上。例如,通过研究热液流体混合界面上和热液流体沸腾界面上反映出的地球化学现 象来揭示铀矿床垂直分带和铀成矿作用的实质;通过研究构造物理化学界面上发生的金矿 成矿作用来追溯流体活动踪迹。诸如此类的研究都是成矿流体地球化学界面思想的萌芽。 倪师军等 1997 年完成的国家计委科技找矿项目中提出了"构造物理化学界面的概念",并 指出"含金流体在构造带中运移,只有当其物理化学性质变化到适宜的时候才有可能引起 矿质的沉淀,而这种变化通常是突变,即金的成矿存在一个地球化学全——构造物理化学 界面",并对这一构造物理化学界面的研究内容、界面的表现形式、界面的识别标志及识 别方法技术作了初步探讨。倪师军等在开展国家"九五"科技攻关重点项目专题"矿床 (体)快速追踪的地球化学新方法、新技术"研究过程中,提出了"流体成矿的地球化学 界面"的概念,对其形成机理、地球化学模式进行了探索,并通过识别流体成矿的地球化 学界面进行矿床(体)的快速追踪。

### 8.1.1.2 成矿流体地球化学界面的含义

在科学研究的基础上进行理论抽象思维,可以建立流体成矿地球化学界面的初步概 念,这一初步概念的核心内容在于:成矿流体在运移演化过程中,由于成矿流体周围环境 的突变、成矿流体演化的不连续性和成矿流体-环境的相互作用等内外因素突变而造成了 成矿作用突变界面——流体成矿地球化学界面。

成矿流体地球化学界面是由于成矿环境的不连续性、成矿流体性质的演化和成矿流体 -环境作用等内外因素所造成的矿床地球化学突变部位,这是在前人地球化学垒研究、水-岩(或流体-岩石)反应研究和界面成矿地球化学的认识基础上建立的新概念,并强调流 体成矿是流体性质改变-流体环境作用-环境条件变化综合作用的产物。

流体成矿的研究是当前地质流体研究的重要领域,也是进行矿产预测和评价的重要基础 和前沿,流体成矿的地球化学界面是流体地球化学研究的一个新概念,通过流体成矿地球化 学界面,研究查明成矿流体活动过程和成矿机制则是研究成矿流体地球化学的一条新思路。

流体成矿地球化学界面是成矿环境的变化、成矿流体性质的演化、成矿流体-环境作用 的突变部位,这些部位往往是流体成矿定位的重要场所。流体成矿的地球化学界面的形成、 演化以及地球化学界面附近发生的各种作用,必然在地球化学界面及其附近留下各种宏观和 微观的标志(地球物理异常标志、地球化学异常标志、地质异常标志等),这些标志是反映 流体成矿地球化学界面的最直接、最可靠的信息。如能准确、快速地确定这一界面,则对于 指导找矿预测工作有重大意义。选用合适的物化探方法可以有效地识别流体成矿地球化学界 面的标志,追踪流体成矿地球化学界面的分布,进行矿床(体)的预测和评价。

应用近年来成矿流体地球化学研究所取得的大量成果,既研究流体成矿的地球化学界 面并建立其识别标志,也应用合适的物化探方法快速有效地探测流体成矿的地球化学界面 的空间部位,将流体成矿机理和找矿实践有机地结合起来,以达到快速勘查矿产的目的。 因此,这方面的研究不但在流体成矿理论研究方面具有重要的科学意义,而且对于矿产勘 查和评价水平的提高也将具有较大的实际意义。

将流体环境条件变化、流体性质演化、流体 – 环境的相互作用作为一个综合整体考虑 来研究流体成矿作用的过程,对流体成矿机制的研究具有积极的意义,对于解决矿床地球 化学源一运一聚的核心问题提供了新的思路。流体成矿地球化学界面把复杂的地球化学作 用过程用"界面"这一简单明了的概念加以描述,并强调了控制和影响流体活动过程的关 键因素和主导因素,有利于突破以往流体地球化学研究的薄弱环节。

### 8.1.1.3 成矿流体地球化学界面的组成

流体成矿的地球化学界面的核心内容是成矿环境突变界面、成矿流体性质演化界面、成 矿流体-环境作用界面(图8.1),这些界面控制了流体的成矿定位,也是地质地球化学作用 集中发生的重要场所。环境条件突变的地球化学界面控制了流体运移和定位,是流体成矿的 外因;成矿流体演化过程中存在着各种反映不同演化阶段流体性质突变的地球化学界面,这 些地球化学界面的动态发展决定着成矿流体演化的方向和规律,是流体成矿的内因;成矿流 体-环境界面上的各种地球化学作用是流体成矿的内因、外因相结合的关键因素。



图 8.1 成矿流体地球化学界面层次结构

在成矿流体定位的地球化学界面研究方面,以成矿流体活动过程为主线,将流体演化 一环境变化一成矿定位作为一个系统,追溯地球化学界面的动态发展过程及时空演化,查 证地球化学界面及附近的流体作用过程及地球化学效应,建立成矿流体地球化学动态界 面;通过环境条件突变界面研究、流体性质演化界面研究、流体-环境作用界面研究,建 立成矿流体地球化学界面的各种标志;利用各种方法技术手段,对成矿流体地球化学界面 进行识别,建立成矿流体地球化学静态界面;在此基础上,建立成矿流体地球化学界面的 理论模型。利用地球化学界面标志识别地球化学界面和反演地球化学界面的发展,综合研 究成矿流体活动的地球化学机理和规律,进行矿产资源快速勘查评价实践研究,获得成矿 流体活动的地球化学界面效应研究成果 (图 8.2)。



图 8.2 成矿流体地球化学界面研究思路

# 8.1.2 成矿流体地球化学界面的组成及标志

### 8.1.2.1 地球化学界面的组成

流体成矿的地球化学界面主要由环境条件突变界面、流体性质演化界面、流体−环境

作用界面组成。

(1) 环境条件突变界面

环境条件突变界面控制了流体的形成、运移和定位,是流体成矿的外部因素和客观条件。 环境条件突变界面主要包括地球物理结构变异界面、地球化学异常界面和地质异常界面。由于 流体作用使地球内部的物质和能量结构发生了重新分配,改变了地球内部物质的物理性质如渗 透性、孔隙度、地温结构、地磁结构、地电结构等,从而形成地球物理结构(或性质)变异界 面。由于地壳规模流体运移、演化、循环等流体活动过程对区域岩石圈的物质组成、化学性质 等均会产生影响,尤其是在壳幔作用强烈地区,岩石圈的地球化学异常更加明显,地球化学异 常区域和地带以异常界面为区别标志,这些异常界面影响着流体成矿作用。

近年来人们十分重视应用地质异常进行矿产资源的预测和评价,地质异常部位经常是 流体作用强烈的地段,也是地质地球化学作用集中发生的重要场所。内生矿床中地质体结 构、成分具有分划性的物理面(结构面),也是岩石结构、构造、物理性质或化学组分突 变的不均一界面,因此这些地质界面是控矿的重要因素。

(2) 流体性质演化界面

目前对流体成矿机制的认识不断深入,认为温度变化、压力变化、流体沸腾、流体混 合、不混溶作用、水-岩反应等是流体成矿的重要机制,这些都与成矿流体性质的改变具 有密切的关系。成矿作用主要发生在流体沸腾界面、流体混合界面、流体不混溶界面等流 体性质演化界面上。

(3) 流体-环境作用界面

流体与环境之间的物质、能量交换和传递主要发生在流体-环境作用界面上。流体-环境作用界面最主要的表现形式是水-岩交换界面,水-岩交换作用的微观地球化学机理则是流体-矿物的反应。因此,流体-环境作用界面应注意宏观水-岩交换界面和微观流体-矿物反应界面相结合,查明流体活动的过程。

### 8.1.2.2 地球化学界面的识别标志

流体成矿的地球化学界面的形成、演化、地球化学界面及其附近发生的各种作用,必 然在地球化学界面及其附近留下各种宏观和微观的标志,这些标志是反映流体成矿地球化 学界面最直接、最可靠的信息。

(1) 地球物理异常标志

**地电异常标志**由于成矿流体是富含大量离子(Na⁺, K⁺, SO₄²⁻, H⁺, Cl⁻, F⁻等) 的电解质溶液,因此,地球内部成矿流体的活动会引起流体作用区域的物质导电性的增强,同时,由于地球内部物质结构的差异、化学组分的不同以及流体岩石反应的影响,必 将造成地球不同部位岩石地电结构的差异,这种差异构成地电异常界面。地电异常界面与 流体活动关系密切。

**地磁异常标志** 地磁结构对流体成矿作用的发生具有一定的作用,也是影响流体活动 的重要因素。流体运移、演化过程对地磁结构会发生一定的影响,如流体浸出岩石中的磁 性物质或者沉淀出磁性物质均会造成地磁异常界面的形成;同时古地磁异常地带、地磁结 构的变异或深部地磁异常界面的存在,将控制成矿流体的渗透深度及活动范围,影响流体 成矿作用的发生。

**地温异常标志**流体活动的热效应将导致地温异常界面的形成,流体热效应的研究得 164 到高度重视。流体活动的热效应主要表现为流体运动对热的传输、流体-岩石作用的化学 反应热效应、流体活动对岩石导热性及机械性质的影响等。流体的热效应对流体成矿作 用、成岩作用、构造变异、水-岩反应、盆地演化、油气生成等地质地球化学过程具有重 要影响。因此,区域地温异常是成矿流体活动过程的重要信息。

(2) 地球化学异常标志

**元素地球化学标志**地球物质的不均一性是地球化学异常界面形成的原因之一。地球不同圈层(垂直方向)物质成分的不均一性和不同区域(水平方向)的形成原因是十分复杂的,可能与地球演化过程和地球动力学过程有关,也可能与地球内部流体的作用有关。全球 矿产的分布规律、区域成矿带、超大型矿床的形成与分布、同位素急变带等都与岩石圈物质 组成不均一性有关。由于岩石圈物质组成的不均一性,形成物质不均一界面,这些界面控制 了流体-岩石作用过程,并且由于这些界面的存在,导致了元素地球化学储库的形成,地球 化学储库在界面附近与流体作用而成矿。另外,地层成矿元素的初始富集异常界面也是一种 岩石圈物质不均一界面的表现形式之一,与流体成矿过程也有密切关系。

流体不仅是物质转移的主要媒介,也是热量传输的重要途径,即流体的运移传输、进行各 层圈间物质和能量的交换,流体活动在很大程度上控制着地质、地球化学作用过程的发生,因 此,流体活动是元素地球化学界面形成的重要条件。流体活动过程中成分和性质及其演化是控 制成矿元素活化迁移沉淀的直接因素,并因此决定了矿化元素的种类和分带。因此,成矿元素 及伴生元素的分带性、地球化学原生晕、次生晕等是成矿流体活动的重要踪迹。

**物理化学标志**成矿流体的物理化学标志主要体现为流体成矿过程的物理化学条件, 如温度标志、压力标志、pH标志、*E*_h标志、流体混合标志、流体沸腾标志等。

同位素地球化学标志 同位素地球化学研究不但可以追踪成矿流体的来源、演化过程,也可以揭示流体─岩石的反应过程,因此,同位素地球化学特征是成矿流体地球化学界面。地球化学界面的同位素标志有:H,O,C,S,Si,Sr,Pb等同位素。

(3) 地质异常标志

**岩石组合标志** 流体成矿对原岩有一定的选择性,这种选择性主要取决于岩石物理性质、化学性质的差异。不同物理性质(密度、渗透性、孔隙度、导热性等)的岩石类型以及化学组分不同、化学活动性不同的岩石类型在空间上的突变构成了地球化学界面的岩石组合标志。

岩石组合对流体成矿的控制作用主要表现为:① 不同性质上、下层面以及不整合或 假整合面往往控制流体的流动或循环。含矿溶液沿层面方向较易流动,而在垂直层面方向 则流动较为困难,即形成一种有利于成矿的物理障壁作用(地质界面);② 孔隙度大的透 水岩石与致密的不透水岩石合理搭配,孔隙度小的岩层作为屏蔽层,抑制成矿流体的扩 散,从而在透水性好的岩层富集成矿;③ 不同力学性质的岩石合理搭配,往往在易碎的 脆性岩石中产生构造破碎带,直接影响岩浆的侵入和热液的运移,如岩性单一的厚层块状 岩石分布地段,岩浆和热液活动往往较复杂岩性地段弱而不利于成矿;④ 岩石化学组分 的差异和化学活泼性的不同,在流体活动过程中往往影响了成矿元素的淋滤、浸出,并制 约着水-岩作用的过程。

构造变异标志 构造应力场转换与构造应力变异界面是流体成矿作用动力学的关键之 一,也是决定矿床形成与分布的重要因素之一。成矿流体系统的压力决定着流体沿构造带 的流向及流体定位、矿质沉淀定位的场所。压力的突变是流体成矿的重要条件之一。当流体从相对封闭的系统进入开放系统,由于外压突然减小,导致成矿流体沸腾,体系物理化 学平衡遭破坏,引起流体卸载成矿。

**围岩蚀变标志** 围岩蚀变是流体─岩石作用的最直接的结果,蚀变程度不同的岩石中 成矿元素含量的明显差异,是流体与岩石作用过程中流体体系物理化学条件改变的结果。

**矿物标型标志**在流体成矿的地球化学界面部位,由于物理化学条件和流体组分的突变,形成不同矿物组合或同一矿物某些特征的显著变化,因此,不同热液矿物组合及矿物标型特征也是地球化学界面的重要标志。

### 8.2.2.3 地球化学界面识别方法

通过研究成矿流体的演化过程和特征,利用现代先进的地球化学模拟手段和方法,从 而可以模拟并恢复地球化学界面的形成、演化过程。采用合适的地质、地球化学及地球物 理方法可有效地查证地球化学界面的标志,进而识别地球化学界面的分布。识别地球化学 界面的方法技术见图 8.3。



图 8.3 地球化学界面标志识别的方法技术

通过查证和识别地球化学界面可有效地圈定矿体及矿化带,从而追踪矿体(化)的空间分布。另外,地球化学界面研究将成矿机理和找矿预测有机地结合起来,可以达到快速 勘查矿产的目的。

# 8.1.3 成矿流体地球化学界面的应用实例研究

下面以四川田湾金矿为例,讨论成矿流体地球化学界面的特征及在矿床研究中的 应用。

### 8.1.3.1 田湾金矿带地质背景

田湾金成矿带位于扬子地台西缘陆内转换造山带的石棉-泸定段,属扬子地台与西部松潘-甘孜造山带的过渡部位。田湾金矿带从北向南由杜河坝、安美乐、大发沟、牛场坪、广金坪、芍药槽等几个矿点组成,该成矿带金矿体受韧性剪切带控制,矿体产在碳酸盐中,与辉绿岩脉关系密切。矿石类型有黝铜矿-碳酸盐岩型、糜棱岩型、褐铁矿 166 化黝铜矿糜棱岩型等。矿石主要矿物成分有方解石、石英、黝铜矿、黄铁矿、褐铁矿、 孔雀石、蓝铜矿等。近矿围岩蚀变强烈,主要有硅化、碳酸盐化、黄铁矿化、绢云母 化等。

### 8.1.3.2 成矿环境突变界面

环境条件突变界面是流体成矿的重要基础和前提,是流体成矿的外部因素。地球物理 条件、地球化学条件和地质条件的改变均可构成环境条件突变界面。

(1) 地质异常界面

近年来人们十分重视应用地质异常进行矿产资源的预测和评价。地质异常部位经常是 流体作用强烈的地段,也是地质地球化学作用集中发生的重要场所。内生矿床中地质体结 构、成分具有分划性的物理面(结构面),也是岩石结构、构造、物理性质或化学组分突 变的不均一界面,因此这些地质界面是控矿的重要因素。

构造控矿界面 田湾成矿带韧性剪切带是重要的金成矿控矿界面,表现为该成矿带金 矿化几乎绝大部分均与韧性剪切带存在空间联系,在空间上表现出韧性剪切带控矿的特 征。不同的差异应力界面内成矿元素的含量也略有不同。对 Au 来说,随着差异应力变大, 其含量也有增高的趋势(图 8.4),反映了应力变化对 Au 成矿的影响程度。



图 8.4 剪切带中 Au, Ag, Zn 含量与差异应力的关系

岩石组合界面 田湾金矿带流体成矿的岩石组合界面主要表现为辉绿岩脉对金矿化的 控制,表现为:① 辉绿岩脉的宏观分布与矿化展布具有密切关系,体现为辉绿岩脉控矿 的特征;② 蚀变辉绿岩是矿化的有效指示,有些蚀变辉绿岩本身就是矿体;③ 产于剪切 带中的辉绿岩脉由于剪切变形变质等的影响,大多含矿。

(2) 地球化学异常界面

由于岩石圈物质组成的不均一性,形成物质不均一界面,这些界面控制了流体-岩石 作用过程,并且由于这些界面的存在,导致了元素地球化学储库的形成,地球化学储库在 界面附近与流体作用而成矿。另外,地层成矿元素的初始富集异常界面也是一种岩石圈物 质不均一界面的表现形式之一,与流体成矿过程也有密切关系。田湾成矿带泥盆系中金含 量较高,可能对金的成矿起了初始富集的作用,而辉绿岩脉金的异常可能与岩浆活动有 关,围岩中金的初始富集异常构成该成矿带主要的地球化学异常界面。

(3) 地球物理结构变异界面

由于流体作用使地球内部的物质和能量结构发生了重新分配,改变了地球内部物质的 物理性质如渗透性、孔隙度、地温结构、地磁结构、地电结构等,从而形成地球物理结构 (或性质) 变异界面。

地电异常界面 当两种相互接触的岩石地电参数差异较大时可能形成地电异常界面, 田湾成矿带大发沟矿段不同岩石视电阻率由小变大的顺序为: 蚀变矿化带→辉绿岩→绿片 岩→硅化白云角砾岩→白云质灰岩→白云岩, 蚀变矿化带视电阻率值最低, 白云岩视电阻 率值最高, 不同岩石的视电阻率差异构成该成矿带的地电异常界面之一。大发沟矿段视极 化率值由大到小排序为: 白云质灰岩→白云岩→细脉矿化带→绿片岩→硅化白云角砾岩→ 辉绿岩, 白云质灰岩视极化率值相对较高, 辉绿岩视极化率值最低, 不同岩石的视极化率 值的差异构成该区的又一重要的地电异常界面。

**地磁异常界面** 地磁结构对流体成矿作用的发生具有一定的作用,也是影响流体活动 的重要因素。宋鸿彪和滕吉文等对川滇地区进行了地磁研究。该区东部显示为强大(达 150 nT)的椭圆形大范围正负异常镶嵌排列的特征,这是盆地基底刚性断块结构的反映。 西部为低磁异常区,强度为0~50 nT,并间布有若干 50~100 nT 的局部异常,这既反映深 部物质磁性较弱,也反映上部地壳盖层较大。石棉田湾成矿带处于正负磁异常的过渡部 位,并略显负异常,强度为-50~0 nT。不同地质体的地磁强度差异明显,形成区域地磁 异常界面,田湾成矿带就处于这样的界面附近。

**地温异常界面** 流体活动的热效应将导致地温异常界面的形成,田湾成矿带区域遥感 解译结果表明,该区存在很多环形构造,以田湾环形构造、西油坊环形构造为主。骆耀南 (1998)将该区的环形构造统称为穹窿状变形变质体,并将其分为四种类型:变质核杂岩、 岩浆核杂岩、片麻岩穹窿及构造穹窿。这些变形变质体的形成与构造热事件、岩浆热事件 及区域变质热事件具有重要关系,是该区地热异常的反映。同时,该区的变形变质体具有 一定的成矿控矿作用。

### 8.1.3.3 流体性质演化界面

目前对流体成矿机制的认识不断深入,认为温度变化、压力变化、流体沸腾、流体混 合、不混溶作用、水--岩反应等是流体成矿的重要机制,这些都与成矿流体性质的改变具 有密切的关系。

(1) 流体物理化学性质演化界面

温度是成矿流体热力学性质的重要参数之一,不同演化阶段的流体,其温度往往具有 很大的差别,成矿流体演化过程中不同阶段温度的变化构成了温度界面。石棉田湾矿区成 矿流体的温度是根据流体包裹体均一温度测试结果确定的,而流体在地下深处热储的温度 则根据石英包裹体液相成分应用 K - Na 阳离子温度计确定:

$$t$$
 (°C) =  $\frac{1390}{1.750 + \lg (Na/K)} - 273.15$ 

田湾成矿带成矿流体的温度见表 8.1。该成矿带的温度界面表现为两个不同的范围: 428~496.4℃为成矿流体在地下深处热储的温度; 230~280℃为浅部热液成矿的温度。

编号	T - 108	T – 105	T – 151	T – 160	Sb - 85	D7 - B1	Df - 1
均一温度/℃	245	235	230	230	244	245	240 ~ 280
热储温度/℃	466. 88	470.8	496.4	450	476. 8	428	496. 4

表 8.1 石棉田湾矿区流体包裹体均一温度测量结果

田湾成矿带流体成矿的压力及成矿深度见表 8.2。可见,该成矿带各矿点均属于浅成热 液矿床,且该成矿带南部(牛场坪、广金坪、芍药槽)较北部(杜河坝、大发沟)成矿深 度略大。沸腾作用是大多数中低温热液金矿化的主要形成机制,它们直接或间接地造成成矿 流体中金银等金属配合物发生失稳等变化,使金银矿物同时或稍后晶出沉淀。田湾矿区典型 的含矿脉体矿物组合为黝铜矿-方铅矿-黄铁矿-白云石-石英,原生矿石中金银主要以自然 金、含银自然金、碲金矿及碲金银矿、碲银矿的形式赋存于黝铜矿、方铅矿、黄铁矿、石英 和白云石的裂隙和颗粒间隙之中,表明金银矿物以在成矿流体沉淀的中晚期晶出为主。

产地	杜河坝	牛场坪	广金坪	芍药槽
成矿压力/Pa	308 × 10 ⁵	433 × 10 ⁵	393 × 10 ⁵	320 × 10 ⁵
成矿深度/km	1.02	1. 71	1. 55	1.26

表 8.2 田湾成矿带流体成矿的压力和深度

流体成矿过程中, pH 值的变化是反映流体物理化学条件改变的重要因素之一。在流体 演化过程中, 所处环境的突变导致体系 pH 值的变化, 形成 pH 界面, 金沉淀富集于该界面 附近。金成矿时流体的 pH 值可根据流体中 CO₂ 的溶解平衡来计算, 结果见表 8.3, 计算得 到的 pH 值较同样温度下流体的中性点略大, 表明该区金成矿主要发生在弱碱性环境。

编号	T – 157	T – 155	T – 132	T - 160	Sb - 85	D7 – B1	Df - 1
 产地	杜河坝1	杜河坝2	银厂沟	牛场坪	光金坪	芍药槽	大发沟
矿物	石英	石英	石英	石英	石英	石英	石英
рН	7. 278	7. 331	6. 613	6. 345	6. 503	6. 823	6. 734
МрН	5.706	5.716	5. 706	5.722	5. 707	5. 704	5. 679
pH – MpH	1. 572	1.615	0. 9. 07	0. 623	0. 796	1. 119	1.064

表 8.3 田湾成矿带金成矿的 pH 值

注: MpH 为在某一温压条件下流体呈中性时的 pH 值。

由于流体包裹体中含有 CH₄, CO 和 CO₂, 因此,可以根据 CH₄ 氧化成 CO 和 CH₄ 氧化 成 CO₂ 两种方法计算出流体的  $E_h$  值。表 8.4 是根据 CH₄ ~ CO ( $E_{h1}$ ) 体系和 CH₄ ~ CO₂ 体系 ( $E_{h2}$ ) 计算得到的流体的  $E_h$  值,可见,该矿带流体成矿发生时  $E_h$  为 -0.523 ~ -0.395 V, 处于相对还原的环境。

编号	T – 157	T – 155	T – 132	T – 160	Sb - 85	D7 – B1	Df - 1
产地	杜河坝1	杜河坝2	银厂沟	牛场坪	光金坪	芍药槽	大发沟
$E_{\rm hl}/V$	-0.541	-0.526	- 0. 462	-0.418	-0. 445	-0.485	-0. 541
$E_{\rm h2}/{\rm V}$	- 0. 505	- 0. 491	-0.441	-0.372	-0.415	-0.451	- 0. 499
$E_{\rm hl} + E_{\rm h2}/2/{\rm V}$	-0. 523	-0.5085	-0.4515	- 0. 395	-0.43	-0.468	-0.520

表8.4 成矿流体的 E, 值

由于流体包裹体中含有 CH₄ 和 CO₂ 等成分,因此流体体系中可能存在 CH₄ - CO₂ 等有 氧参与的氧化还原反应,可确定成矿流体体系的氧逸度(表 8.5)。可见,田湾成矿带金 的成矿发生在较低的氧逸度条件下(-36.457~-39.309),由于成矿后发生了褐铁矿化 等蚀变现象,因此,成矿后流体的氧逸度升高,这与 *E*_值的变化情况基本一致。

编号	T – 157	T – 155	T – 132	T - 160	Sb - 85	D7 - B1	Df - 1
产地	杜河坝1	杜河坝2	银厂沟	牛场坪	光金坪	芍药槽	大发沟
$\lg f_{o_2}$	- 38. 606	- 39. 309	- 38. 804	- 39. 233	- 38. 373	- 38. 055	- 36. 457

表 8.5 氧逸度的计算结果

成矿流体的硫逸度的计算采用黄铁矿被氧化后释放出硫来计算。田湾矿区流体成矿的 硫逸度见表 8.6。由于黄铁矿的氧化过程发生在流体成矿之后,因此采用该方法得到的是 流体成矿后的硫逸度。由表 8.6 可见,流体成矿后的硫逸度范围为 – 12.958 ~ – 15.526, 由于金的成矿是伴随着硫化物的沉淀,因此,流体成矿之前硫逸度可能更大。

表 8.6 成矿流体的硫逸度

编号	T - 157	T - 155	T - 132	T - 160	Sb - 85	D7 - B1	Df - 1
产地	杜河坝1	杜河坝2	银厂沟	牛场坪	光金坪	芍药槽	大发沟
$\lg f_{\mathrm{S}_2}$	- 14. 897	- 15. 526	- 14. 349	- 13. 195	- 14. 111	- 15. 370	- 2. 958

(2) 流体混合界面

不同流体的混合作用在成矿物质沉淀中的重要作用越来越为人们所认识,它在各种类型热液矿床的形成中都起了重要作用。流体成矿主要发生在流体混合的界面上,热的盐度高的上升流体与冷的相对纯的地表附近水体的混合界面是流体成矿的重要部位;其他不同性质、不同类型流体的混合界面也往往与成矿作用密切相关。

H和O同位素研究表明田湾成矿带成矿流体具有不同的来源,表现为大气降水沿剪切带下渗、深部岩浆水沿剪切带上升,二者在剪切带的混合是导致成矿作用发生的重要机制之一;另外铅同位素、碳同位素也表明该成矿带具流体混合的特征。根据流体包裹体液相成分也可以判断成矿流体的来源,一般,若成矿流体中 Na⁺/K⁺ < 2,而 Na⁺/(Mg²⁺ + Ca²⁺)>4时,为典型的岩浆热液;若 Na⁺/K⁺ >10, Na⁺/(Mg²⁺ + Ca²⁺)<1.5 时为典型 热卤水。该方法与采用 H和O 同位素方法获得的流体来源基本一致(表 8.7),进一步证 明该成矿带有流体混合作用的发生。

表 8.7 田湾成矿带流体包裹体液相成分的比值

产地	杜河坝1	杜河坝2	银厂沟	牛场坪	光金坪	芍药槽	大发沟
Na + /K +	4. 50	6. 12	1. 02	19.66	7. 55	7.72	6. 21
$Na^{+}/(Mg^{2+} + Ca^{2+})$	0. 176	0. 30	0. 17	0. 65	1. 35	3. 05	0. 95

### 8.1.3.4 流体-环境反应界面

(1) 水-岩反应界面

成矿流体在运移、演化过程中不断地与围岩发生一系列化学反应,这些反应所产生的 围岩蚀变现象提供了其运移的踪迹。水-岩作用的重要结果之一就是形成蚀变带,田湾成 170 矿带围岩蚀变强烈,表现为硅化、绢云母化、黄铁矿化等。田湾成矿带硅化不仅是一种重要的蚀变现象,而且与金矿化也具有密切的关系,甚至发育了石英脉型金矿。该成矿带金矿化与硅化、绢云母化密切相关,因此,硅化、绢云母化是该区重要的找矿标志。碳酸盐围岩的溶解(被交代)与硫化物的沉淀之间有密切的时空关系。Barnesand Gould应用实验研究了弱酸性流体与碳酸盐发生中和反应导致硫化物沉淀的过程。总而言之,围岩蚀变是显示成矿流体水-岩反应界面存在的佐证。

(2) 流体-矿物作用界面

流体-矿物界面是一种自然界面,在化学上具有定向性和不均匀性,与流体本身和矿 物本身在化学上和物理上存在差异有关。金成矿过程中流体的宏观演化历程起着重要的作 用,但成矿体系局域内流体的微观发展趋势对金的成矿定位也具有重要的作用。如硫化物 生长 (沉淀)造成的局部氧化还原条件的改变及 H₂S 的消耗可以引起金的沉淀,体系局部 存在的电化学反应,可以使金沉淀于负极 (多为硫化物的表面);应力作用过程中,由于 石英压电效应的存在也可导致金的沉淀。

田湾成矿带硫化物生长界面对金沉淀的影响主要通过如下途径实现:在有利于黝铜 矿、黄铁矿生长的宏观物理化学条件下,由于这些硫化物的生长过程需要消耗热液中的组 分硫,从溶液到这些矿物生长界面的体积扩散将产生硫的浓度梯度,矿物生长界面附近的 硫浓度会低于溶液中的同组分浓度,因而随着这些矿物的生长,Au(HS)²⁻等配合物将易 于在它们的生长界面附近分解,进而导致金在黝铜矿、黄铁矿中富集。热液流体中,金配 合物的分解反应均为获取电子的还原过程,如:

Au  $[HS]_2^- \xrightarrow{+e} Au^0 + 2 [HS]^-$ 

金在硫化物表面的电化学富集也是局部物理化学条件(E_b)的改变造成的。

田湾金矿带流体成矿严格受地球化学界面的控制:区域地球内部物理性质变异界面和 矿床地质条件突变界面为流体成矿提供了适宜的成矿环境条件;流体性质演化及水-岩交 换反应导致了流体卸载成矿。

8.2 元素的富集与成矿

在元素迁移过程中,当经过地球化学界面(或地球化学障)时,元素在地球化学作用下,发生富集,最终形成某种元素的异常或成为具有工业意义的矿产资源。元素的富集是由元素的地球化学行为所决定的,其最根本的原因是元素所存在的环境介质发生了物理化学条件改变,也就是前面所叙述的元素经过地球化学界面时,由于物理化学条件发生改变,进而导致元素富集沉淀。

下面以 Cu, Pb, Zn 及稀土元素在岩浆作用和气水热液作用中的富集为例,说明元素的富集过程与其形成的矿产资源。

## 8.2.1 岩浆作用中元素的富集

### 8.2.1.1 铜铅锌在岩浆中的富集特征

(1) 铜铅锌在岩浆中的性质

铜在基性岩中含量最高,中性岩其次,超基性岩和酸性岩中较低,而碱性岩中最低。

这一变化规律与硫在各类岩石中的有效浓度相互对应,表现出铜具强烈的亲硫性。铜的成 矿母岩主要是基性岩、中性岩及中酸性岩,这除与它们中铜的原始浓度较高外,还与硫的 含量高具有促使铜沉淀有关系。在岩浆作用阶段,铜除主要形成铜镍铁的硫化物之外,还 有少部分分散在造岩矿物之中。黑云母中的铜含量与岩石的基性程度有关,基性岩中黑云 母含铜量大于 50×10⁻⁶;花岗岩中的黑云母可低至 8×10⁻⁶。黑云母中铜含量也与地质体 中铜的原始浓度有关,斑岩铜矿中黑云母含铜量高达 10000×10⁻⁶,可作为找矿标志,白 云母中铜含量较低,所以黑云母发生白云母化可使铜量带出一半。

锌具有亲硫性,但比铜弱些。在岩浆作用的早期阶段,锌与铜不同,即使到达亲硫结 晶作用阶段,也无锌的独立矿物出现。岩浆作用早期形成的硫化物(磁黄铁矿、镍黄铁 矿)中锌含量甚少,它主要加入铁镁硅酸盐矿物晶格(辉石、角闪石,特别是黑云母) 及铁的氧化物(磁铁矿、钴铁矿)之中。各类火成岩中锌含量表现出与岩石中(Fe²⁺ + Mg²⁺)总量变化大致呈正相关关系,但纯镁质的结晶岩,如橄榄岩等岩石中锌的含量又 很少。这是因为 Zn²⁺通常并不加入镁质硅酸盐中,如果晶格中有 Fe²⁺存在,那锌的含量 就会增加。

铅的含量变化规律与上述二者显著不同,它从超基性岩到花岗岩,其量不断增长。岩石中铅的含量与铀的含量有着同步增长关系,因铀经放射性衰变可形成铅。因此各类岩石中 U/Pb 比值近于一致(²³⁸U/²⁰⁴Pb < 9)。这种一致性由花岗质岩石到超镁铁质岩石稍有减弱,各类岩石中铅的含量与⁴⁰K 呈正相关关系(图 8.5)。岩石中铅的含量亦随 SiO₂ 的增加而升高,火成岩中的含量一般接近地壳中铅的含量,只是花岗岩稍高些。铅在岩浆作用过程中主要分散在一些含钾的造岩矿物晶格之中,一般不呈独立矿物出现(只有少数学者,如布拉尔在 1970 年报道,他在岩浆岩的重矿物中见到方铅矿)。



钾长石是铅的主要载体矿物,其含铅量为(5~100)×10⁻⁶,早期结晶的钾长石含铅量 最高,在这些矿物中可以同时富集 Sr²⁺ 及 Zn²⁺。岩浆结晶作用早期含钾矿物中铅富集,主要 受到铅的结晶化学性质的控制。云母中含铅量比钾长石中低,约为 20×10⁻⁶,黑云母与白云 母共生时,黑云母晶格更有利于铅的进入,其他造岩矿物中铅的含量都低于含钾矿物。一些 含钙的矿物也可含有少量的铅,如斜长石中铅平均为 19.5×10⁻⁶,角闪石是 15×10⁻⁶。霞石 *172*
和钠沸石含铅量与斜长石相似,因结晶结构关系,橄榄石和石英中铅含量都低于1×10⁻⁶。

总的来说,火成岩中铜、锌、铅分布的特点有显著差别,铜的亲硫性最强,它主要集 中于岩浆作用早期的硫化物中,少量分散于造岩矿物之中。而铅、锌主要分散在造岩矿物 中,铅追随钾,主要集中于含钾的造岩矿物。而锌追随铁,主要分布在铁镁矿物之中。从 超基性岩到酸性岩,锌含量下降,而铅却上升。铜的最高含量却分布在含硫最高的基性岩 中,而超基性岩、酸性岩中铜含量趋于降低。

(2) 铜铅锌在岩浆中的富集规律

岩浆结晶作用中铜可以富集形成矿床,但仅限于基性岩之中,来自上地幔的基性-超 基性岩浆,在早期结晶作用过程中,因温度下降,发生熔离作用。岩浆硫化物和硅酸盐成 互不相溶的两个相,铜与其他亲硫元素一起进入硫化物熔体之中。据实验资料,基性一超 基性岩中铜镍矿化的温度约在1200~860℃之间,这时岩浆基性程度高。硫化物晶出的温 度高,含镍量也高。温度下降,则含铜量高,镍与铜成反消长关系。岩浆硫化铜镍矿床的 形成,主要取决于岩浆中硫的有效浓度,而硫的有效浓度又随着岩浆中 SiO₂ 含量的增加 而下降,因而基性一超基性岩中可以有深部的熔离(伴生)或结晶分异(同生)的硫化 物铜镍矿床。

硫化物和硅酸盐两相的成分,受岩浆熔融温度的控制,二者有一定对应关系。因此, 超基性一基性岩的成分,特别是 MgO (FeO)的含量可以作为间接的找矿标志,而镍黄铁 矿、磁黄铁矿和黄铜矿的比例以及 Cu/Ni 比值可作为判断富铜、贫铜的标志。

当岩石成分中 MgO 的成分为 12% ~25% 时,基性程度高,相当于辉橄岩-橄榄岩类, 形成温度也高,约为 1000 ~ 1200℃。这部分硫化物熔体的熔点高,矿石矿物主要是磁黄铁 矿、镍黄铁矿,而黄铜矿少。矿石成分中 Ni > Cu, Pt > Pd,形成富镍贫铜的矿化。

岩石成分中 MgO 下降至 8% ~12%,相当于橄榄辉长岩类,形成温度较低,约 860 ~ 1000℃,该熔体的硫化物熔点也较低,是黄铜矿型(主要是黄铜矿,偶见磁黄铁矿和镍黄铁矿),矿石成分 Cu > Ni, Pd > Pt,形成富铜贫镍的矿化。

玄武岩中铜的含量较高,海洋玄武岩更高,有时还会出现区域性含量增高的现象。富 含铜的玄武岩浆冷却后,铜与硅酸盐相分离,在少硫的还原条件下,玄武岩中的铜可以富 集呈巢状、豆状、块状或浸染状的自然铜。

岩浆作用中,铅、锌浓度很低,少量分散于造岩矿物之中。早期硫化物中含铅锌很少,多数以 ZnCl₂和 Zn (OH)₂存在,PbCl₂形成气化,转移到残余气液之中。火山喷气中含有 Pb, Zn,火山升华物及硫气孔中都有铅、锌沉淀。因而岩浆作用中铅、锌不发生矿化,这与铜是不同的。

## 8.2.1.2 岩浆作用中稀土元素的富集

各类火成岩中稀土元素含量不等(见表 8.8),分布模式也不一样,总的变化规律是: 从碱性岩和花岗岩向基性、超基性岩方向,稀土总量明显下降。虽然在霞石正长岩、正长 岩和花岗岩中稀土的成分有很大变化,但它们有一个共同特点,即在稀土的平均成分中轻 稀土明显占优势( $S_{LREE}/S_{HREE} = 4 \sim 5$ ),在超基性岩和基性岩中则轻、重稀土比较接近 ( $S_{LREE}/S_{HREE} = 1.0 \sim 1.2$ )。稀土分布的差别是由于地球演化过程中稀土的分异引起的。重 稀土趋向分布在较基性的岩石中,可能是由于结晶化学因素的影响,橄榄石与辉石中 Fe²⁺ 和 Mg²⁺与 Sc²⁺的类质同象置换比较广泛,Y 等的性质与 Sc²⁺ 相似,故推测基性岩和超基 性岩中 Y 等与  $Fe^{2+}$ 和  $Mg^{2+}$ 的置换也是可能的。重稀土的离子半径与  $Mg^{2+}$ 和  $Fe^{2+}$ 的半径相 差不超过 30%,这与长石中 K – Na,斜方辉石中 Mg – Ca 类质同象置换时离子半径的差别 相近。

岩浆结晶的早期,稀土元素析出较少,一般不发生富集。岩浆作用过程中稀土元素的 富集一般与酸性一碱性岩及超基性一碱性岩关系密切。稀土元素的矿化类型与母岩的性质 有关,钇族稀土的富集与碱性岩有关;铈族、钇族在酸性一碱性侵入杂岩中比较富集;而 铈族的富集则主要与霞石正长岩有关。超基性一碱性杂岩的特点仅仅是铈、镧、钕和镨的 富集程度较高。因此,铈族稀土可以聚集在不同成分的岩浆岩和岩浆期后的地质体中,而 钇族则主要聚集在花岗岩、碱性岩及与它们有关的岩浆期后形成的岩石中。

稀土元素的富集与火山岩关系不大,但近几年在碱性流纹岩及碱流岩中发现稀土的含量比酸性岩的平均值高得多。M. 鲁勃等人在流纹岩中发现有褐帘石等稀土矿物。太平洋最新的现代火山产物及喷出岩中,稀土、铌、锆及镓的含量较高,大部分稀土、稀有元素分散于深色玻璃基质之中。硅钛铈钇矿也可呈斑晶形式产出,说明原始岩浆富含稀土等元素。岩浆作用过程中,钇族稀土有向晚期富集的趋势,即随着岩浆作用由早期向晚期发展,*S_Y/S_{REE}呈规*律性增加。因而这些比值常可作为表征岩浆作用演化的地球化学标志。

斜长石、辉石及角闪石等造岩矿物中 Ca²⁺ 的半径与 REE³⁺ 的半径相近, Ca²⁺ 易被 REE³⁺置换,故岩浆作用过程中,稀土的性状严格受 Ca²⁺ 的控制。稀土的地球化学行为在 相当程度上取决于钙在岩浆熔体中的原始浓度。

岩石	橄榄石	辉长岩	辉长岩		花岗岩		 白岗岩	碱性岩一超基性岩	
$\sum_{i=1}^{n} Ce/\sum_{i=1}^{n} Y$ $Ce/Nd$ $REE_{2}O_{3}$	1. 1 1. 4 $2 \times 10^{-1}$	1.0 1.3 9×10 ⁻⁴	1.2 - 1.7 0.3 - 1.2 0.4 × 10 ⁻²		12. 0 3. 6 $(2.7 - 4.2) \times 10^{-2}$		3. 6 2. 6 1. 8 × 10 ⁻¹		
 岩石	碱性岩一辉长岩	正长岩	霞	石正长岩	辉绿	伟晶岩	花岗伟晶岩	细晶岩	
$\sum Ce/\sum Y$ Ce/Nd REE ₂ O ₃	2. 9 1. 9 2. 2 × 10 ⁻²	3. 0 2. 1 3. 3 × 10 ⁻²	3.7 2.1 3.6	× 10 ⁻²	0.7 1.7 1.3 ×	10 - 1	0. 6 2. 1 1. 5 × 10 ⁻²	0. 35 1. 1 3. $4 \times 0^{-2}$	

表 8.8 稀土元素在不同岩浆岩中的含量特征

(据刘英俊等, 1987)

花岗岩中稀土元素分布特点(REE,(La/Yb)_N及Eu)可以用来作为判断岩石成因类型的标志,也可以用作找矿指标。应当指出,上述各类花岗岩的形成机理是复杂的,一个岩体在其形成过程的各个演化阶段,稀土的组成会发生变化。一般由早期到晚期稀土分布模式曲线呈有规律的逆时针转动变化,即由富轻稀土的铕弱到中等亏损向富重稀土铕呈明显亏损的方向变化。在一个岩基或岩体的不同期或不同相带中,也会出现不同的稀土分布模式。

花岗岩中稀土元素主要呈副矿物形式出现,常见的稀土副矿物有独居石、褐帘石及磷 钇矿,它们所含的稀土为岩石中稀土的主要部分。花岗岩中也有部分稀土是分散到造岩矿 物中的,黑云母含稀土量最高,约1000×10⁻⁶,其次是角闪石与斜长石等。花岗岩中稀土 副产物呈浸染状产出。稀土副矿物的形成可以在岩浆的早期阶段、晚期阶段及岩浆期后阶 174 段,但具有重要工业价值的稀土副矿物往往在岩浆晚期或期后阶段形成。有时,岩石中副 矿物形成阶段较难确定,造成了花岗岩中一些稀土矿床的成因长期争论不休。

花岗岩中稀土元素能否富集成矿,除与岩石中稀土元素的浓度有关外,最关键的还是能否形成稀土的独立矿物。由于稀土元素的离子半径与 $Ca^{2+}$ 相近,而 $Ca^{2+}$ 在花岗岩中又 分布很广,所以,稀土元素常以类质同象形式与矿物中的钙发生置换。因而,岩石中钙的 含量对稀土元素能否发生富集起着决定性的作用。如果岩浆中富钙,则岩体中含钙的造岩 矿物(如角闪石,斜长石等)就会大量出现,于是稀土元素便通过置换钙而分散到这些矿 物之中。岩浆中的钙除形成造岩矿物外,还可与 $PO_4^{3-}$ 结合形成磷灰石,与 Ti 结合形成榍 石,这些含钙的副矿物中也可以分散部分稀土元素。如果稀土还有剩余,还可能与钙结合 形成富钙的硅酸盐——褐帘石。在这类岩石中,稀土主要呈分散状态存在,一般不能富集 成矿。另一类岩石是含钙量不足,形成斜长石后,钙已差不多消耗殆尽(因贫钙,斜长石 An 牌号较小,以钠长石为主),因而含钙的副矿物如榍石、磷灰石、褐帘石等极少出现, 或根本没有。因此,稀土元素分散到含钙的造岩矿物或副矿物中的几率大大减少。此时只 要原始岩浆中稀土元素的含量比酸性岩的平均值稍高,在条件有利时,稀土元素是可能形 成独立矿物并富集成矿床的。如因岩浆中含钙量低, $PO_4^{2-}$ 不能与 $Ca^{2+}$ 结合,有可能与稀 土元素结合形成稀土的独立矿物——磷酸盐。轻稀土的活动性小于重稀土,因而在多数情 况下,独居石结晶析出较早,在独居石形成的后期, $PO_4^{2-}$ 才可能与 $Y^{3+}$ 结合形成磷钇矿。

## 8.2.2 气成-热液及热液作用中元素的富集与成矿

## 8.2.2.1 铜铅锌的富集与成矿

(1) 铜的富集规律

矿化母岩主要是中性及中酸性岩体, 矿化与火山岩关系密切。热液中 Cu 的来源主要 是:① 来自上地幔, Cu 的矿化与地幔的分熔和分异形成的火成岩(基性和中性岩)有着 成因上的联系,世界上大型的热液 Cu 矿床中硫的同位素均为陨石型;② 铜也可以通过热 液对已冷却的岩浆熔体的淋滤而得,这可通过岩浆侵入体和与之共生的铜矿床之间 Cu 的 浓度有一定的相关性得到证实。

热液中 Cu 的迁移方式主要呈氯的络合物及硫氢络合物等形式,如 [Cu(HS)₃], [CuS(HS)₃]³⁻,[CuCl₃]²⁻及 [CuCl₃]⁻等。热液迁移过程中物理化学条件的变化,是络 合物分解产生 Cu 沉淀的原因之一。随着介质条件不同,特别是 Fe,O及 S 的浓度差别, Cu 可以沉淀出不同的矿物组合。

热液中铜的析出与富集,在高温的气成─热液阶段,中温及低温热液阶段都可以发 生,形成气化-热液交代型的矽卡岩铜矿、斑岩铜矿、黄铁矿型铜矿及脉状充填型铜矿床。

与砂卡岩铜矿化密切相关的主要是中性到中酸性钙碱系列的岩石产生的气成-热液,即 二长花岗岩—花岗闪长岩—石英闪长岩—闪长岩类。Cu 与 W, Sn, Mo 伴生时,母岩的石英 (其次是钙长石)增高,过渡到酸性花岗正长岩—花岗岩类。Cu 与 Fe 伴生,母岩中石英略 减,斜长石、铁镁矿物略增,过渡到较基性的辉石闪长岩类。Cu,Pb,Zn 和黄铁矿伴生时, 母岩中,钾长石略增,过渡到碱性的花岗二长岩—石英二长岩类,并趋浅成。母岩中钾、钠 总量及其相对含量对矿化类型也有重要影响。总量偏低,而 Na > K,与 Cu 伴生的 W, Sn, Mo 矿化增强,含矿岩体较不含矿岩体中 Cu 与 S 的含量增高。据桂林冶金地质研究所资料, 含 Cu 岩体含 Cu 量 >20 × 10⁻⁶,成矿岩体中含 Cu 量为(30 ~ 40) × 10⁻⁶。围岩成分对铜矿化 也有影响,有利于铜矿化的是白云质灰岩。早期高温阶段析出 Fe,中期温度降低溶液因硫 (砷)浓度增加而变成酸性。含矿溶液中 Fe 大量析出且很少得到上升溶液补充时,铜、钴浓 度增高,交代磁铁矿形成黄铜矿、钴磁黄铁矿或毒砂等。因磁铁矿及矽卡岩型黄铁矿中的 Fe 起了使铜、钴等氧化物沉淀剂的作用,故应在磁铁矿化地段内侧找铜。

另外,热液阶段,铜可以富集成各种脉状体。气成-热液及热液阶段中铜的富集作用 往往与火山作用有着密切的关系。斑岩铜矿即是与弱酸性钙碱系列的浅成侵入体(次火山 岩相──斑岩)密切相关的。该系列的岩浆作用末期,熔浆成分主要是碱性富钾的水── 硅酸盐体系。由于形成斑岩的岩浆是来自上地幔硅镁层的物质,原始成分中含 Cu 及 S 较 高,挥发性气体以卤素 Cl 为主,也有不同含量的 Br, I, F, B, P, S, CO₂ 和 H₂O 等。 因此,这些气态流体可与金属产生易溶、易迁移的金属络合物。这种黏度小、流动性大、 碱性富钾的含金属络合物的低温气态流体,透过未完全凝固的先晶出矿物的间隙,上升到 顶部或边部,若遇脆性盖层则可形成内爆发型角砾破碎带。

斑岩的矿化与蚀变是同时形成的,分带明显。由中心向边缘可分为钾化带、似千枚岩化带、泥化带、青磐岩化带。Cu的富集主要集中在钾化带及千枚岩化带。开始矿化蚀变 温度为 700~600℃,相当于岩浆作用末期,而矿石矿物形成的温度大部分为 350~250℃ 或更低些,属中低温热液型。这表明斑岩型 Cu 矿床的形成,经历了从岩浆结晶末期高温 自变质阶段到中低温热液阶段的长期发展过程,K-Ar 年龄测定证明侵入与矿化时间 接近。

海底火山喷发产生的富 Cu 气成-热液也能引起 Cu 的富集,成矿物质与玄武岩浆同源。 在大规模喷发的间歇期,含卤素、硫质、碳酸质的火山喷气,是持久活动的因素,随着温 度下降形成热液,其中,一部分 Cu,Pb,Zn,Fe 等呈复杂的络阳离子随之迁移,另一部 分在上升途中充填于火山岩中,形成细脉浸染状矿化。海水中溶有火山喷出的 H₂S 时,能 促使络阴离子分解和亲硫元素的沉淀,最先沉淀的是 Cu 的硫化物 (因 Cu 的亲硫性最 强),依次是 Zn,Pb,Fe,Mn等。由于火山岩和海水均可供给 Fe 离子,因此,能大量沉 积形成层状的黄铁矿。这就形成上部为整合的层状含 Cu 黄铁矿,向下逐渐过渡为网脉状 矿化,进而连接成枝状黄铜矿矿床。另一部分矿质在 H₂S 不充分的条件下较长时间保留在 海水中,从喷发中心向海底凹地形成矿化分带。在火山活动的中心气成热液交代强烈,向 远处逐渐过渡到正常的陆源沉积矿化。矿化围岩由火山岩过渡到沉积岩互层,直到远处的 纯陆源沉积岩。

综上所述,内生铜矿床形成环境(深度、温度)变化很大,其地质环境更是复杂多 样,但它们的矿物组合及矿石构造往往有很大的稳定性。矿物组合与矿石构造是成矿中一 些基本地球化学特征的反映。我国内生铜矿床的基本地球化学特征如下(据桂林冶金地质 研究所):铜矿床都含硫化物,可推断成矿溶液中富硫,有利铜的富集及成矿;内生铜矿 床中的铜矿物主要是黄铜矿,其次是斑铜矿;以辉铜矿为主的矿床,数量少,且规模小, 推断成矿溶液中富铁,也有利于铜的富集及成矿;矿床中 Fe 和 S 都以低价状态出现,推 断成矿溶液中贫氧对铜矿形成也有利。

(2) 铅锌的富集规律

铅锌在岩浆作用过程中不形成硫化物析出,分散在造岩矿物中的量也很少。随着岩浆 176 的演化,它们主要呈挥发性的化合物如 PbCl₂,ZnCl₂,Zn (OH)₂等进入岩浆期后的气水 热液之中,形成与岩浆射气有成因联系的矽卡岩型及高中温热液型铅锌矿化。当然形成这 些矿床的物质还来自气液对含 Pb 和 Zn 岩石的交代、淋滤作用。例如,用2~4 mol 的 NaCl 溶液淋洗流纹岩、安山岩就可以提取铅,淋滤出来的铅量与溶液中 NaCl 浓度成正比。盖 夫雷宁 (Gavrilin)等 (1967)研究过正长岩、花岗岩热液蚀变过程中铅的行为。这些岩 石在发生青磐岩化时,有50%的原始铅由岩石中转移出来。在钠长石化、云英岩化过程中 被淋滤的铅更多,钾长石化过程中铅也有类似的现象。

富含 NaCl 的酸性溶液,同样可以淋滤出花岗岩黑云母中 40% ~90%的锌。成矿区域 中黑云母含锌量低,交代岩石中锌含量也降低。但铅、锌活化转移的途径是不同的,铅的 活化转移主要是钾长石的钠长石化,钠长石化过程中锌量也有减少的趋势,但减少的百分 比小于铅。锌的活化转移途径是铁镁矿物的绿泥石化。

与铜的矿化相似,一些海陆相火山活动也可引起铅锌富集,因火山喷气中常含有大量 铅锌的氯化物,与陆相火山活动有关的铅锌矿床,一般是火山一次火山气液形成的。与海 相火山活动有关的铅锌矿床,也可以是火山气液充填—交代火山喷溢物质形成的,还可以 是火山气液与海水作用在一定环境下沉积形成的。

气成-热液、热液作用过程中,铜、铅、锌矿化的类型相近,它们可以同时存在于一 个矿床之中,也可以分别富集。铅、锌与铜相比,其富集偏向于较低温度条件下,加之与 硫的亲和力的差别,所以 Cu, Pb, Zn 常出现一定的分带性,铜趋向于深处、中心,而铅、 锌则趋向于浅部与外围。

在热液作用及气成-热液作用中, Pb 和 Zn 的迁移形式决定于温度、溶液的 pH 值、 Cl⁻/HS⁻的比值等,在酸性富 Cl⁻的条件下,复杂的络合物将是它们的主要迁移形式,在 碱性条件下也可呈硫氢络合物形式搬运。当成矿热液流经控矿断裂系统时,由于压力减 小,温度降低,或由于酸碱条件变化等原因,可引起其络合物的分解,促使铜、铅、锌富 集。由于它们都具有亲硫性,所以都以硫化物(黄铜矿、方铅矿、闪锌矿)形式为主,但 也有区别。中低温时,铜和铅都可形成一定量的硫盐。而锌与它们不同,中低温以不生成 硫盐为特征,低温时形成少数少见的硅酸盐矿物,如硅锌矿、异极矿,铅只有在极端缺硫 的情况下,才能形成铅的硅酸盐 (如美国新泽西州富关克休锌矿)。

#### 8.2.2.2 稀土元素的富集与成矿

在空间、成因上与霞石正长岩—碱性正长岩及碱性花岗岩有关的气成-热液产物中, 稀土元素的富集具有重要意义,而与正常花岗岩有关的气成-热液产物中稀土的富集意 义不大。超基性—碱性岩中原始分散在含钙的造岩矿物中的稀土元素,在岩石受到气成 -热液交代(烧绿石化、霞石化)时,稀土元素可以活化转移到溶液中,故在这些作用 的晚期可有稀土析出、富集(烧绿石、氟碳铈矿等)。上述作用中不仅产生轻稀土的富 集,还可发生重稀土的矿化。因为在碱性条件下稀土元素可以形成易溶络合物,能长时 间地保存在热液中。稀土元素常呈氟碳酸盐形式析出,与萤石等含氟的矿物共生,故推 测在此作用阶段稀土元素主要呈含 F 和 CO₃²⁻ 的络阴离子形式迁移。气成-热液阶段稀土 的富集与母岩的成分及蚀变类型密切相关。由于铈族稀土具有较强的碱性,所以与超基 性—碱性岩有关的岩浆期后地质体中主要富集镧、铈及镨,它们与锶、钡紧密共生。仅 在锆的矿物(异性石)中见到为数不多的钐和钇族稀土元素的聚集,因此与超基性—碱 性岩共生的主要是铈族稀土元素。含钙很少的酸性—碱性侵入杂岩中,稀土元素在矿物 中分散量不大,因而在岩浆期后的气成-热液中可以聚集相当数量的稀土元素。当这些 岩石发生钠长石化等蚀变时,便析出稀土元素矿物。早期蚀变中主要富集轻稀土,如烧 绿石、铈磷灰石等,而在晚阶段蚀变中,则主要聚集重稀土,如褐钇钶矿、钇易解石、 硅铍钇矿等。

在与碱性岩及碱性花岗岩有关的钠长石化过程中,稀土元素常发生富集,并具工业价值。重稀土在碱性花岗岩的铀长岩中呈独立矿物黑稀金矿、褐钇铌矿、硅铍钇矿等形式出现,也有一部分分散到锆石及萤石等矿物中。轻稀土在霞石正长岩的钠长岩中富集,其独立矿物有铈磷灰石、褐帘石及氟碳铈矿等。

在一些古老片岩发育地区的构造带内,发生钠长石化而形成的钠长岩往往也富含稀土 元素,同时还伴生有铌、钽、锆及铍等矿化。这类钠长岩中 S_{LREE}/S_{HREE} ≈1,未发生稀土 的分馏,其独立矿物有钇萤石、氟铈矿、硅铍钇矿、氟碳铈矿等,含稀土的矿物有烧绿石 及变生锆石等。

在与正常花岗岩有关的云英岩中,稀土贫化,且主要分散在钛铀矿物中,并与钨锰铁 矿、辉钼矿、绿柱石共存于云英岩中。而与碱性—半碱性花岗岩有关的云英岩中,则有稀 土的富集,且 S_{LREE}/S_{HEE} ≈1,其独立矿物有独居石、磷钇矿、氟碳铈矿等,也有一部分分 散在萤石等矿物内。

砂卡岩化过程中,稀土含量有所升高,但它们主要分散在一些含钙的矿物(石榴子 石、符山石)内。

与超基性一碱性岩有关的碳酸盐化的早期阶段,稀土元素大部分分散在方解石、磷灰 石中,仅少部分形成铈铌钙铁矿、铌钇矿等。稍晚阶段则少部分分散在方解石、磷灰石 中,大部分形成独立矿物——烧绿石等。晚期的白云石碳酸盐中稀土元素析出较多,90% 呈独立矿物,如独居石、氟碳铈矿,少量分散在白云石中。晚期白云岩中稀土的来源是由 方解石分解释放出来的,然后再由热液带入。

热液中稀土元素的行为特征与母岩成分关系很大。能发生稀土富集的热液主要与正长 辉石岩—碱性正长岩—正长岩及碱性花岗岩—花岗正长岩—花岗岩(常为白岗岩)系列的 各种岩石有关;与正常花岗岩有关的热液贫稀土,热液作用过程中,稀土主要呈磷酸盐、 氟碳酸盐等独立矿物出现,也有少量分散在萤石之中。稀土矿物常与萤石共生,有时也与 赤铁矿、磁铁矿及重晶石等共生,推测热液作用过程中稀土元素主要是与 F⁻和 CO₃⁻ 形成 络合物进行迁移。

# 8.3 元素的富集与环境

元素富集之后可以形成矿产资源是大家已经取得的共识,元素富集或分散之后可能对 环境产生重要的影响也逐渐被人们所接受。元素富集与环境的关系从两方面可以理解:一 是某种元素在地质历史时期以大大高于背景值的异常或矿体形式富集,对环境产生一定的 影响;二是某种元素在人类活动中产生的富集对环境产生影响。前者如某地由于放射性矿 产的存在对环境产生了不良的影响,又如湖北恩施地区由于硒富集含量过高导致人畜患 病。后者就比较普遍,易于被人们发现,如众多的金属矿山开采过程中,产生的废水、废 178 气、废渣等三废导致重金属元素在环境介质中的富集。下面分别叙述这两种情况下的元素 富集及对环境产生的影响。

## 8.3.1 元素的天然富集与环境

元素的天然富集主要表现在地质历史时期元素在各种地质作用下发生的富集。这种富 集可以形成矿产资源,但对于某些元素而言,又可产生明显的环境问题,影响人类健康。 某些元素对环境的影响主要表现在环境中缺乏某种元素会对动植物、人体产生一定的不良 影响,同时,如果过量又会产生中毒等严重后果。下面以硒为例说明元素的天然富集与环 境的关系。

#### 8.3.1.1 硒的地球化学特征及与健康的关系

硒是一种分散元素,也是人体必需元素。硒是动物机体所需的微量元素之一,至少有 6 种氨基酸(胱氨酸、半胱氨酸、蛋氨酸、甲基蛋氨酸、甲基胱氨酸等)含有硒,视网膜 也需大量硒。硒含量不足或过多都会产生不良反应,只有适量的硒对人体健康有重要的促 进作用。经过众多学者几十年的研究,对硒对人体的生理作用有了一定的认识,具体 如下:

(1) 硒对健康的贡献

1)抗氧化作用:一是硒直接参与细胞(或组织)抵抗氧自由基对细胞的氧化作用,保护细胞膜脂质不受损害;二是硒有直接猝灭和清除氧自由基的功能,减低活性氧自由基对人体细胞的攻击。硒可使有毒性的过氧化物还原为无害的物质,使过氧化物分解,清除自由基,保护细胞膜结构和功能,修复分子损伤部位,增强机体免疫力。

2) 能提高人体免疫功能: 硒可促进体内多种代谢活动,增强人体对病原体的抵抗 能力。

3) 硒在体内有拮抗和降低多种重金属的毒性作用,可与银、汞、铅、镉等重金属形成不溶性的物质,减轻这些元素对人体的毒副作用。

4) 硒有很强的防治肿瘤作用。硒能阻断化学致癌物质亚硝酸胺诱发 DNA 基因突变, 防止某些癌症的发生。

(2) 低硒与人体疾病

1)低硒与克山病:克山病是以心肌病为主的地方病,临床上分急性、亚急性、慢性 和潜在型等4类,目前病因尚未完全弄清。但是,经我国专家多年研究发现,在硒水平适 宜地区,从未有克山病发生的病例;相反,在低硒地区,克山病的发病率相当高。经对低 硒地区人群的血、头发、尿中硒的检测发现,硒的含量都低于硒水平适宜地区。1965年西 安医学院等单位首次用口服亚硒酸钠的方法来预防克山病。

2)低硒与大骨节病:大骨节病是一种变形性骨关节病,主要发生于青少年,严重地影响青少年骨的发育和成长,并使其日后劳动生活能力降低。经试验研究发现,在硒水平适宜地区也从未发现大骨节病病例,而在硒缺乏地区大骨节病的发病率较高,这说明大骨节病与硒缺乏有关,是缺硒地区的地方病。试验证明,补硒可以缓解大骨节病的病状,防止病情恶化,但是,不能有效控制大骨节病的发病率。即,低硒是大骨节病发生的因素之一,另外可能还有其他致病因子在大骨节病的发病上起主要作用。

3) 低硒与癌症:中国学者 1984~1990 年在我国肝癌的高发区进行了调查研究,并进

行了6年的补硒试验,结果表明,肝癌的发病率由补硒前的52.84%显著下降到补硒后的34.49%,肝癌死亡率与血硒水平呈负相关。河南林县进行了近3万人的补硒和同时补β 胡萝卜素、维生素E的试验,结果发现,总癌死亡率下降13%,胃癌死亡率下降20%。但 是,补硒并非对所有癌症都有效,试验证明,硒对食道癌无效,对皮肤癌效果不理想。

4)低硒与心脑血管疾病:在美国,发现食物中含硒低的地区,死于心脏病、中风及 其他与高血压有关疾病的人数要比含硒高的地区约高3倍。这可能与硒具有维生素 E 同样 的作用、能抑制体内过氧脂质的产生有关。

(3) 高硒与人体疾病

人体对硒的认识是从中毒开始的。1934 年美国农业部在本国的两个农业实验站发现,导致动物碱毒症的原因是吃了含硒量高的食物。1984 年美国曾报告过 13 人吃了一种补硒"健康食品"而发生硒中毒的事故,其硒含量高于标签所示的 182 倍。受害者摄入的总硒量估计为 27 ~ 2387 mg。中毒病人出现恶心、呕吐、头发脱落、指甲变形、烦躁、疲乏和外围神经病变。20 世纪 60 年代,在我国湖北省恩施市曾发生人食用高硒水果和粮食引起的中毒事件。中毒特征为头发、眉毛、指甲脱落,皮肤损伤,牙齿腐蚀和神经系统异常。

(4) 人体膳食硒的需求量和安全摄入量

我国对硒与人体的关系研究,在国际上处于领先地位,杨光圻等进行的膳食硒安全量 研究是迄今为止唯一的人体实验研究,他们在我国西南广大地区经过十多年的调查研究, 积累了试验数据。后经中国营养学会提出中国人体膳食需求量和可耐受的最高摄入量分别 为50μg/d和360μg/d。这个数据得到了联合国卫生组织的认可,美国等发达国家和一些 发展中国家都以此数据制定了本国人体硒的需求量和最高摄入量。

建议在缺硒的省份采用地方法规使农产品富硒,通过膳食给人体补硒,进而防止人体 硒缺乏,提高缺硒地区人民的身体健康。大蒜、海味食品、芝麻、小麦、玉米、大白菜、 南瓜等含硒较多,缺硒者宜多食用。

我国对硒的研究源于地方病——大骨节病的研究,几十年来研究成果丰硕。众多学者 在不同范围内对不同对象进行了研究,其中以李家熙和谭见安的研究时间最长,研究范围 最广,研究深度更高。1989 年谭见安经过多年研究提出了划分生态景观硒的界限值(表 8.9)。国家环境保护局 1994 年制定了中国土壤中硒的环境质量标准(表 8.10),对各级 标准的适宜地区进行了限定。

含量分级	表土总硒	表土水溶性硒	粮食硒	头发硒(儿童)	硒效应
缺乏	≤0. 125	≤0.003	≤0. 025	≤0. 20	硒反应丰富
边缘	0. 125 ~0. 175	0.003 ~ 0.006	0. 025 ~ 0. 04	0. 2 ~ 0. 25	潜在硒不足
中等	0. 175 ~ 0. 40	0.006 ~ 0.008	0.04 ~0.07	0. 25 ~ 0. 50	足硒
	0. 40	0. 008	0. 07	0. 50	富硒
过剩	≥3.0	≥0.02	≥1.0	≥3.0	硒中毒

表 8.9 划分生态景观硒的界限值

(µg⁄g)

资料来源:《中华人民共和国地方病与环境图集》(谭见安, 1989)。

表 8.10 中国土壤中硒的环境质量标准

(µg⁄g)

级别	标准适宜地区	土壤总硒	土壤水溶性硒	粮食硒	人发中硒	备注
0级区	为缺硒区,由于缺 硒引起克山病、大 骨节病等地方病的 发病区	≤0. 125	≤0.0026	≤0.014	≤0. 164	* 有些地方土壤总硒 ≤ 0.1mg/kg就会引起缺硒病 *病区水溶性硒基本占土壤 总硒的2.4%,有些地方土壤 中水溶性硒 < 0.003mg/kg, 才会引起疾病
1级区	相当于自然保护区 及城市、农村饮用 水源区	0. 125 ~ 0. 45	0. 0048 ~ 0. 025			
2级区	农牧业用地	0. 1~1	0.`0005 ~ 0. 05	0. 035 ~ 0. 7		*农田土壤总硒又分为4级
3级区	各类林地(天然林、 人工林、荒地)	1~3				
4 级区	硒富集区,在我国 主要针对煤富硒 矿区	≥3	≥0. 005	≥0. 77		*大于或等于此值均会引起 硒中毒

* 资料来源:张东威, 1994。

#### 8.3.1.2 硒过量与环境问题

硒在环境中如果过度富集,就会造成严重的环境问题。我国最典型的硒过度富集的例 子是湖北省恩施的部分地区。被誉为硒都的恩施自治州,地处湖北省西南,与重庆、湖南 接壤。该地区地质环境中,除含有丰富的硒元素外,同时还伴随着高镉和高氟的存在,其 水平均为我国土壤背景值的数十倍。该地区为燃煤型氟中毒严重流行区,硒中毒偶尔发生 与流行。特别是硒中毒发生在一定的时间和一定的小地域环境中。恩施地区的硒中毒现象 及原因得到了众多学者的关注及研究(毛大均等,1990,1993,1996,1997,1998, 1999;李家熙等,2000;苏宏灿等,1990;张光第等,2001;牟素华等,2002,2005, 2007)。以下综合前人的研究成果对湖北恩施地区的硒中毒现象及原因进行介绍。

(1) 硒中毒流行概况

据调查统计,人硒中毒可上溯到 1923 年,至 1987 年后一直未见报道。1923~1987 年 共发生 477 例,其中 70% 病人集中在 1959~1963 年,90% 以上病人集中分布在恩施市的 沙地、新塘、双河 3 个区,尤以双河鱼塘坝村发病最为突出。当地 1963~1964 年间全村 23 人有 19 人发生中毒,牲畜因中毒全部死亡。其余少数病人分布在恩施来抚、巴东的南 潭、后门,宣恩的沙坨等村。猪硒中毒在牲畜中最具代表性,1979~1987 年间主要集中于 宣恩沙坨,巴东南潭、后门村。无论是人或畜硒中毒,都是在特定时期、特定条件下集中 在某一地区呈暴发流行。如人的硒中毒自 20 世纪 60 年代大规模暴发流行后,人群硒中毒 现象已逐渐消失,猪的硒中毒还时有发生。

(2) 硒中毒的因素

地质因素: 硒中毒最根本的原因在于地质背景中硒的含量过高, 也就是硒在相应的地 质体中进行了过量的富集。研究表明, 恩施硒中毒主要发生在有石煤的高硒环境地带。硒 来源于石煤(硒含量均值为143.9 mg/kg)。石煤风化释放硒至土壤,特别是出露表浅的高硒石煤给上覆地层造成影响。地层剖面分析表明。随着土层的加深直至成土母质(风化石煤)和母岩(石煤)含硒量逐级成倍增加。调查证实,恩施市有240个村为高硒区,总面积达2000km²。以估计的岩石风化速率计算,全州每年因石煤风化释放的硒至少有7722kg以上。由于地形地貌复杂,使高硒区的地层出露分布不具连续性,成点状、线状或小片状分布。因此,目前240个高硒村中只有12个村发生过硒中毒,其分布也呈点状或线状。

食物因素:食物因素在所有硒中毒病例中,无一例外全部是通过食物途径进入人体而 引起中毒。在20世纪60年代硒中毒大规模暴发流行时,因连续3年自然干旱,农作物大 面积歉收,居民食用主粮少,多以蔬菜、野菜充饥,蛋白质、脂肪摄入量大为减少,改变 了原以大米为主的膳食结构。旱地的高硒玉米、蔬菜,特别是富硒的野菜使人体内硒摄入 量增加,同时伴低碳水化合物、低脂肪、低蛋白质的膳食是流行区村民暴发硒中毒的直接 原因。通过对高硒区植物硒含量的调查可见,许多野生植物具有很强的硒富集能力,如艾 蒿、石生繁缕、包菜等,其中很多是当地居民可食用的野菜。因此,在3年自然灾害时 期,居民除以少量高硒玉米为主食外,更多的是以野菜充饥,以致体内硒摄入过量,加之 营养缺乏,导致局部硒中毒的大流行。

生态环境因素:自然生态环境破坏,致硒在局部土壤中剧增。如病情最为严重的鱼塘坝 是四面环山的一块洼地,历史上四周山坡森林密集,1958年树木砍伐殆尽,致岩石裸露,几 年风化后经1963年历史上一次特大暴雨袭击,雨水冲刷和地表水淋溶的搬运,使大量可 溶性硒聚集于洼地土壤,造成农作物玉米硒的大量富集,当时土壤硒含量达 6.32 mg/kg, 玉米中达 34.98 mg/kg,由此可见,森林植被的破坏增加了硒的淋溶搬运作用,致使硒在 局部土壤中堆积,引起农作物粮食硒的增高是硒中毒暴发的因素之一。

耕作习俗因素:中毒区居民喜用石煤烟气熏土作肥料种植玉米,严重污染土壤,由此 增加了旱作物,尤其是玉米中的硒含量。实验表明,原本富硒的土壤经燃烧石煤熏 12 h 后总硒增加 8.6 倍,其中水溶性硒增加 24.9 倍。以熏土作肥种植试验结果表明,试验组 硒均值是非熏土栽培组的 6.7 倍。恩施气候特点是阴雨绵绵,晴天较少。收获季节粮食往 往不能如期晒干储存,就采用燃烧石煤的方式将粮食烘干储存。以致烘干的玉米中硒含量 增加几十倍。此也是人畜硒中毒的原因之一。

水对硒中毒的影响:① 水的迁移和淋溶作用,恩施降水丰富,多雨潮湿,强大的地 表径流可减轻环境的硒容量,即使在石煤风化的残积景观和坡积景观单元生长的饲草硒含 量也只有 2mg/kg 左右,因此,全州 95% 的高硒区没有发生人畜硒中毒,当硒因水迁移作 用在尘洼地堆积时才有可能导致人畜硒中毒;② 水环境中硒易与硫化铁结合,生物的利 用度很小,当水田改为旱田后利用度则大大提高,同样的植物在含同量硒的土壤中,旱种 比水培硒增加 58.2%。因此,高硒环境下水培粮食较旱种粮食安全;③ 是否发生硒中毒 还取决于当地土壤中总硒和水溶性硒的含量,特别是水溶性硒的含量。张光第(2001)的 研究表明,即使在总硒低的情况下,有高水溶性硒存在时,也一定会发生硒中毒,因这种 土壤长出的粮食硒含量高,说明土壤中的水溶性硒容易向植物中迁移。

#### 8.3.1.3 硒不足与环境问题

最早研究硒是在调查研究地方病时开始的。1880 年欧洲有些地区的幼畜患一种急性疾病,死亡率很高。后来这种病又在美国、加拿大、澳大利亚、土耳其、日本和我国东北及 182 西南等地发现。此病的特点是幼畜生下来几天或几周后就患病死亡。主要表现为心力衰竭,最典型的是心肌内膜出现灰白色的坏死点,连骨胳、肌肉也出现坏死变白,因而称之为"白肌病"。直到 1958 年科学工作者才发现"白肌病"是由于牧草中缺硒所造成的。 在饲料中投放亚硒酸钠,或给幼畜注射亚硒酸钠针剂,都收到了良好的效果。

克山病是一种以次心肌坏死为主要症状的地方病。虽然其早期症状不明显,但一旦发 病往往出现急性或慢性心力衰竭、气短、呼吸困难、头晕、恶心、呕吐,严重者出现脉搏 细弱、面色黄白、四肢冰凉、血压下降,如果抢救不及时,会在短短的几个小时内死亡。 大骨节病是一种伴随有机体改变,进而造成四肢畸形的地方病。主要表现为关节软骨和骨 石板软骨发生病变或坏死,影响骨骼生长,关节疼痛,肌肉萎缩,小脚畸形等,甚至失去 劳动能力和生活自理能力。

克山病和大骨节病无论在地理分布上,还是病因及相关地理环境特征上都有相似之 处。我国的发病区主要在北起大兴安岭的黑龙江畔,呈东北到西南走向或狭长状延伸至云 南的澜沧江边,且刚好处于我国东南部季风湿润带和内陆干旱带之间的过渡带,包括黑龙 江、吉林、辽宁、内蒙古、河北、河南、山西、陕西、甘肃、宁夏、四川、云南、西藏等 十几个省区。我国学者谭见安经过20年的研究,认为地理环境中缺硒的"缺硒说"及补 硒防病产生的主要作用已为人们所公认。他通过研究认为,克山病和大骨节病多分布于地 质剥蚀区以及历史上上升运动与下降运动的交接与过渡地带。如低山丘陵和山前倾斜平原 之间,剥蚀地形与堆积地形的过渡带,区域性的分水岭两侧或四周,地形低洼区如山间盆 地、洼地、平原的闭流洼地、流水不畅的低地等。如大兴安岭病区主要位于大兴安岭东坡 的丘陵和山前平原一带,小兴安岭的病区主要分布在剥蚀丘陵和山前堆积平原,黄土高原 病区主要分布在黄土高原与渭河冲积平原过渡带的黄土丘陵区,云贵川病区主要分布在大 巴山、横断山与云贵高原四川盆地的接合部位。这些地区的突出特点是地表元素淋失严 重,并导致水土缺乏硒、锶等微量元素。如四川西部和北部地区主要是紫红色泥岩、砖红 色砂岩、紫红色粉砂岩等,岩石本身的硒含量就很低,平均为0.05 ng/g;在此基础上发育 的紫色土同样处于低硒状态,一般为0.10~0.15 ng/g。川西和藏东地区的土壤主要是山地 棕壤和棕色灰化土,因为属于湿润地区,淋滤作用强,表土呈弱酸性,易溶盐基本淋失殆 尽,尤其是硒流失后导致植物及动物直至人体缺硒。大兴安岭东坡山前丘陵和平原一带, 气候湿润,年降雨量大于600mm,属于元素的强烈淋滤流失区。居民饮用坡积层、洪积层 或基岩风化壳中潜水。这类潜水具有偏酸性,硬度低,矿化度低,常呈黄绿色、铁锈色、 茶色,甚至带有腥味,因此发病率高。

## 8.3.2 元素的人为富集及环境污染

随着工业化进程的发展,人类对矿产资源的需求越来越大。在矿产资源开采过程中, 破坏了元素原来的存在形式,导致了元素的释放和活化。活化了的元素释放和迁移到环境 介质中会对环境产生严重的污染,导致矿山周围环境质量的恶化,最终影响人体健康。特 别是金属矿产资源的开发更是引起严重的环境问题。这类例子不胜枚举。

19 世纪末欧洲曾有人在废弃的铅锌矿矿山附近居住,数年后这些人得了一种奇怪的 病,浑身的骨骼疼痛难忍,后来,病人手脚稍用力或略一弯腰就会导致骨骼断裂,最后只 能在痛苦中死去。对此许多名医都未能查出病因,后来还是法医发现病人破碎骨骼中镉含 量异常高。这种病后来被定名为"骨痛病"。

镉是怎样进入人体的呢? 铅锌矿石主要由 PbS 和 ZnS 等硫化物组成。由于 Zn²⁺(离 子半径为 0.083nm,相对电负性为 1.6,地壳丰度为 70 × 10⁻⁶)和 Cd²⁺(离子半径为 0.097nm,相对电负性为 1.7,地壳丰度为 0.2 × 10⁻⁶)的地球化学性质非常相似,矿石中 的 Cd²⁺往往以类质同象的形式进入闪锌矿(ZnS)。在地表的强氧化环境下铅锌矿石发生 氧化作用后 Zn²⁺和 Cd²⁺都转入到硫酸盐 ZnSO₄, CdSO₄中:

 $\begin{aligned} &ZnS + 2O_2 = ZnSO_4 & ZnS + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2S \\ &CdS + 2O_2 = CdSO_4 & CdS + H_2SO_4 = CdSO_4 + H_2S \end{aligned}$ 

ZnSO₄和 CdSO₄的溶解度大,能溶于水中并发生迁移,只有在强碱性条件下才会沉 淀。粮食、瓜果、蔬菜在生长过程中如吸收并浓集了 Cd²⁺,人食用了这些食物后 Cd 就进 入了人体。同样,人若长期饮用含 Cd²⁺离子的水,Cd²⁺也能不断地在人体骨骼中聚积, 这就会导致 Cd 中毒并患上"骨痛病"。

又如铜矿周围由于铜的人为释放和富集,导致周围土壤和水体中铜含量增加,若用污染了的水再去灌溉,则会进一步加大土壤中铜的污染。通过种植农作物,铜会进入粮食之中,最终对人体产生严重危害。20世纪60年代,日本曾经发生过因铜矿开发导致农田铜污染,通过水稻最终导致人体食物中毒死亡的案例。

今后应该重视矿产开发过程中产生的环境问题,将人为释放的重金属元素对环境的影 响降到最低,将环境保护与资源开发相结合,走绿色矿业之路。

# 第9章 地球化学示踪原理

地球化学示踪的技术性和方法性很强。由于其实用性和可操作性,在地球化学发展 过程中,它几乎覆盖了地球化学各个领域,在矿床地球化学、流体地球化学、环境地球 化学、同位素地球化学、天体地球化学等地球化学分支学科中都发挥了极大的作用,为 学科的发展起到了巨大的推动作用。地球化学示踪研究是查明元素在地质地球化学作用 过程中的来源、演化及其最终发展状态,揭示地球化学作用机理和过程的重要途径和有 效手段。

本章将介绍最常见的地球化学示踪原理、示踪方法和应用示例。

# 9.1 地球化学示踪基本原理

地球化学示踪技术的理论基础就是利用某些元素的特殊性质(物理、化学性质)来判断与其相关的物质来源、形成环境、变化过程等。每一种地球化学示踪技术总体的原理是相同的,在具体示踪过程中,可能不同的示踪技术侧重点有所不同。

自然界是不断运动的。在这样一个运动体中,元素要体现出地球化学活动性。元素 在自然界不同空间中的分布有明显的差异,自然界同一地质体中的元素在不同时间上也 有明显的变化。例如,元素的分布在宇宙、星体、陨石、月球和地球各圈层等地质体中 的分布与分配在同一时代不同空间具有明显的差异,在不同的地质时代,元素在地质体 中的迁移方式、赋存状态、演化与循环等也有明显的不同。这些差异和变化就是地质体 中元素的地球化学活动性。各种地球化学条件下元素的活动性,奠定了元素的地球化学 示踪原理的基础。因此,元素的活动性是元素地球化学示踪的基础,是探讨成岩成矿作 用的重要依据。

在地球化学示踪研究中,最常用的是微量元素地球化学示踪和同位素地球化学示踪。 微量元素的地球化学活动性导致了它们在自然界不同地质体中分布的差异性和变动性,元 素的地球化学活动性就是微量元素地球化学示踪原理的核心。放射性同位素的自发衰变和 稳定同位素的分馏作用是自然界同位素变化的主要动力,所以同位素地球化学示踪原理主 要讨论放射性同位素的自发衰变规律和稳定同位素的分馏作用。

## 9.1.1 微量元素的地球化学活动性

在近代地球化学研究中,微量元素常被用于成岩成矿作用过程追踪的示踪剂。微量元 素地球化学示踪的原理和技术方法研究发展较快,应用较广。

地球不同层圈、不同岩石及矿物中,元素的丰度有显著的差异。在常见的地球化学文献中,人们常将地壳中含量在1%以上的元素(如0,Si,Al,Fe,Ca,Mg,Na,K,Ti)

称为常量元素,含量低于1%的元素统称为微量元素或痕量元素、杂质元素、副元素、稀 有元素、次要元素等。但在实际研究对象中,主要元素和微量元素的区分是相对的,某一 元素在某种体系中是微量元素,而在另一体系中可能是主要元素。因此,目前地球化学中 对微量元素的严格定义是:只要元素在所研究的客体(地质体、岩石、矿物等)中的含量 低到可以近似地用稀溶液定律描述其行为(即服从亨利定律),该元素可称为微量元素 (赵振华,1997)。

微量元素地球化学示踪研究有两个非常重要的关键点:从静态来看,是微量元素在地 质体中的存在形式;从动态来看,则是微量元素在地球化学过程中的活动性。

## 9.1.1.1 微量元素在地质体中的存在形式

微量元素在地质体中的存在形式主要有以下几种(赵振华, 1997):

 独立矿物:微量元素是矿物中的主要元素,并在矿物晶格中占据一定位置,例如 Zr 在各种岩石中常见的存在形式是独立矿物锆石(ZrSiO₄); Nb 则一部分或大部分呈铌
 (钽)铁矿、褐钇铌矿等形式; REE 与之类似,一部分或大部分呈独居石、磷钇矿等独立 矿物存在。

2)类质同象混人物:微量元素以分散状态赋存于寄主矿物晶格中,置换某一晶体化学性质与之相似的主元素,例如,长石中的 Rb 以类质同象置换 K,很少形成铷的单矿物,仅在少数情况下形成天河石。Ta 主要以类质同象置换 Nb 而存在于铌的独立矿物中。

3)非类质同象混人物:包括固熔体分凝物(或称规则连晶混人物)和机械混人物, 以显微颗粒包裹于寄主矿物中,或以离子、分子及气体、液体状态存在于矿物晶体内错位 构造的间隙或其他空隙内。例如,在铜镍硫化物矿床中,铂族元素矿物常以细小包裹体 (几十微米或更小)包裹在黄铜矿等硫化物中;在稀有金属花岗岩中 Nb, Ta, Sn 等也可 以细小矿物存在于造岩矿物的包裹体中。

4)吸附:微量元素以离子状态吸附于矿物颗粒表面,典型实例是我国华南离子吸附型重稀土矿床,在这种矿床的风化壳中,长石类矿物风化形成粘土类矿物,由于粘土矿物硅-氧-铝氧单位边缘的破键或晶体结构中 Al³⁺置换 Si⁴⁺,或外露(OH)⁻基等因素,使得粘土矿物可以吸附稀土元素阳离子而形成离子吸附型稀土矿床,电渗析、电泳及人工膜吸附模拟实验证明稀土元素主要以简单阳离子 RE³⁺形式被粘土矿物吸附。

确定微量元素在地质体中的存在形式主要采用下述方法(赵振华,1997):电子探针、 扫描电镜等是研究微量元素存在状态的有效手段。例如,在电子探针分析时面扫描的浓度 分布均匀者,表明元素微量元素以类质同象分布;而局部富集或射线扫描强度出现局部峰 值者,表明元素呈包裹体或独立矿物存在。吸附状态的确定则采用电渗析、电泳等方法 进行。

具体工作中,还可以采用单矿物平衡法研究微量元素在岩石或矿石等地质体中的分配,了解其分布特征。该方法的步骤大致如下:① 测定各矿物在岩石或矿石等地质体中的质量百分含量;② 测定所研究的微量元素在岩石或矿石中的含量;③ 测定岩石或矿石 所含各种矿物中微量元素的含量;④ 根据每一种矿物中某微量元素含量及各矿物在岩石 中的质量百分比,计算单位质量岩石内各矿物中该微量元素含量;⑤ 计算地质体中各矿 物所分配的微量元素比例。

## 9.1.1.2 微量元素在自然界的活动性

查明微量元素在自然界的活动性,对地质过程的地球化学示踪具有十分重要的意义。 研究元素的活动性有元素性质法、双变量投影分析法、实测地质剖面法等方法。前人 做过许多的探索和研究(赵振华,1997)。

(1) 元素性质法

一般情况下,元素的活动性可以用离子电位  $\pi$  度量。离子电位 ( $\pi$ ) 等于离子的电荷 与半径之比值 ( $\pi = z/\gamma$ )。它决定了元素的存在形式和迁移能力。具有中、低离子电位 ( $\pi < 3$ )的元素,如 K 和 Rb 等,是活动性元素,而高离子电位 ( $\pi > 3$ )的元素,如 Ti, Zr, Hf, Nb 等,一般为不活动元素 (韩吟文,马振东, 2003)。

(2) 双变量投影分析法

该方法是在研究加拿大块状硫化物矿床时提出的(Maclean 等, 1987)。在一直角坐标 系中用一个相容元素对另一个不相容元素作图(图9.1),当它们都是不活动元素时,就 会构成一条相关线,即它们的浓度保持恒定比值,这条相关线通过总成分点和原点。这种 图解提供了一种鉴别元素活动性的有力手段。由于相容元素活动性引起的变化,可在图解 中由一些不同途径区分出来。当图解中一元素是活动的,另一元素是不活动的时候,投影 点不构成过原点的直线。图9.1 中 *BD* '和 *BD* 代表了在质量为常数时活动组分的加入或丢 失。图中通过总成分和原点的回归线的相关系数,可用以选择不活动的元素对。图中岩浆 趋势线和蚀变线的截距可用以确定未知的原始岩石。



图 9.1 活动和不活动元素的蚀变趋势

(Maclean et al., 1987, 转引自赵振华, 1997)

a一两个元素均为不活动性元素; 蚀变趋势通过原点(0)和总成分(B); 对于火成岩不相容元素对, 蚀变和火成岩趋势相一致(OBC), 而对于相容一不相容元素对则偏高, 后者蚀变趋势的斜率依赖于原始成分, 蚀 变趋势仅仅由获得或丢失其他组分而产生

b—相容-不相容元素对: 蚀变趋势 BD'和 BD 代表在质量恒定时活动组分的加入或丢失,当一元素从 B 到 D 是活动性的而随后是不活动的,则产生 ODE 线,即它通过新的总成分和原点,HBI 代表活动组分 H 的加入或 提取;FBC 代表由于一矿物的获得或丢失所产生的活动组分的变化,这种活动组分是该矿物中的一种成分

用各种微量元素或常量元素对 Zr 作图(图 9.2),可见  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ , Nb, Y 与 Zr 有 很高的相关系数,并构成过原点的直线,因此,它们属较典型的不活动元素,而 Fe, Mg, Si 等均不通过原点,属活动性元素。表 9.1 列出了各元素对之间的相关系数,相关系数均 较高,表明它们是典型的不活动元素,  $Al_2O_3 - MgO$  虽有较高的相关系数,但直线不通过 原点,所以 Mg 是活动的。



图 9.2 表示元素活动性的哈克图解 (引自赵振华,1997) γ为相关系数 (回归线); 圈点代表最小蚀变的流纹英安岩样品

表 9.1 元素对相关系数

元素对	相关系数
$Al_2O_3 - Zr$	0. 993
$Al_2 O_3 - Nb$	0. 981
Zr – Nb	0. 977
$Al_2O_3$ -Ti $O_2$	0. 972
$Nb - TiO_2$	0. 964
Al ₂ O ₃ - MgO *	0. 943
$Al_2O_3 - Y$	0. 961
Zr – Y	0. 960
$Zr - TiO_2$	0. 959
Nb [*] - Y	0. 939
Y - TiO ₂	0. 917

*不通过原点。

(引自赵振华, 1997)

元素的活动性还可以通过元素与参比元素的相关性来反映。研究一个活动性未知的微量元素,可以用已知活动性元素或已知不活动性元素来参比。例如 H₂O 和 *188* 

 $Fe_2O_3/FeO$ 值可作为岩石蚀变程度的指数,是已知活动性元素。如果所研究的元素与 参比的活动性元素有明显相关性,则该元素也是活动的。反之,则是不活动的元素。 再如,洋中脊玄武岩样品(新鲜的和受蚀变的)的Zr是不相容元素,反映出元素的 相对不活动性。以K和Ti分别对参比元素Zr作图(图9.3),无论是新鲜的还是蚀变 的玄武岩中Ti和Zr均具有相似的比值,相关系数很高,而K和Zr只在新鲜岩石中呈 正相关,在蚀变岩石中K与Zr不具有明显相关性,表明K在成岩过程中是不活动的, 但在岩石蚀变过程中是相对活动的,而Ti和Zr一样,无论是成岩过程还是岩石蚀变 过程,均是不活动的。



图 9.3 元素活动性鉴别图 (引自赵振华, 1997) a—K – Zr 图解; b—Ti – Zr 图解 1—新鲜玄武岩; 2—蚀变玄武岩

(3) 实测地质剖面法 (Rösler et al., 1983)

采用8个不同的成岩-变质阶段剖面的粘土泥岩、粘土、粘土岩、页岩和粘土页岩、 千枚岩、云母片岩、片麻岩和麻粒岩共71个不同样品,测量48种不同微量元素。根据在 8个不同的成岩-变质阶段中微量元素浓度的变化,并与花岗岩类相比,可以将微量元素 划分为以下8种类型(图9.4):

I.B型: Au, B, Hg, I, 它们在成岩-变质阶段明显降低;

II. Cl型: Ag, Br, Cl, Cr, C_{有机}, Mo;

Ⅲ.N型:Cs,Cu,N,Nb,Ne,Pb,Se,Sn,V等,在成岩阶段不变,在变质阶段 降低;

Ⅳ.F型: Be, F, Mn, Th, U, Zn, Cd, 在成岩-片麻岩阶段浓度保持恒定, 在高级 变质阶段(麻粒岩)降低;

V. Ta 型: Hf, Pt, Ta, Ti, Zr, Ba, 在整个成岩-变质阶段保持恒定;

Ⅵ. RE 型: Sc 和 REE,在成岩阶段稀土元素具有相似行为,但在高级变质作用阶段 轻稀土与重稀土元素之间出现差异(轻稀土元素变化不大,重稀土元素有一定丢失);

Ⅶ. As 型: As, Li, Ni, Rb, (Be), (Co), 在高级变质阶段亏损;

W. Sr 型: Sr, (Na), 在成岩-变质各阶段逐渐增加。

## 9.1.2 放射性同位素的自发衰变

利用放射性同位素的自发衰变规律和稳定同位素的分馏规律,可以有效地对地质作用

189



(据 Rösler et al., 1983, 转引自赵振华, 1997)

和过程进行地球化学示踪研究。

放射性同位素母体由于自身核的不稳定性,通过释放出一些基本粒子(如:α,β,γ 射线)和能量,最终自发衰变成一种新元素的稳定同位素原子(子体),通常称之为放射 性衰变。利用同位素衰变规律研究地球物质的放射性同位素母体、子体之间数量关系,可 以测定地质年代。

设自然体系中所研究的物质之放射性同位素母体的量为 $N_0$ ,经过t年的衰变,现在的放射性同位素子体的量为N。根据放射性衰变规律,有:

$$N = N_0 e^{-\lambda t} \tag{9.1}$$

式中:λ 为母体同位素的衰变常数。求解方程(9.1),得:

$$t = (1/\lambda) \ln (N_0/N)$$
(9.2)

在放射性衰变过程中,放射性母体同位素的原子数衰减到原有数目的一半所需要的时间称为半衰期,记作  $t_{1/2} = \ln(2/\lambda)$ ,  $\lambda$  为母体同位素的衰变常数。当母体的半衰期  $t_{1/2}$ 与 *190* 

体系所经历的时间间隔有相同的数量级时,就可以通过测定放射性同位素母体和子体中的 量 N 和 N₀,用式(9.2)中计算自然体系中所研究物质的形成年龄。这就是放射性同位素 示踪地质体年龄的基本原理。

## 9.1.3 稳定同位素的示踪原理

稳定同位素分为轻质量数的稳定同位素和放射性成因的稳定同位素。前者利用同位素 的分馏作用达到地球化学示踪目的,后者利用地质体形成过程中的分异作用和混合作用导 致的不均一性分布或积累效应达到地球化学示踪目的。

## 9.1.3.1 轻质量数稳定同位素的分馏作用原理

轻质量数的稳定同位素如硫、碳、氧、氢等元素,由于化学活动性强,一些元素的 同位素又存在变价的特征,故在不同物理化学条件下形成的化合物,同一元素之间的同 位素丰度存在较大的差异。轻质量数的稳定同位素是构成地球物质的基本成分,差不多 所有的地球化学过程都与这些元素相关联,因而,利用这些元素的稳定同位素在不同物 理化学环境条件下的分馏特征去研究各种岩石、矿物的物质来源,成岩成矿过程的物理 化学条件及演化规律,岩浆、变质过程中的各种物质的交换及混合作用,沉积成岩过程 中的生化反应以及岩石圈、水圈、生物圈和大气圈之间的物质循环运动,具有十分重要 的意义。

同一元素不同同位素的原子质量不同,其热力学性质有微小的差异。正是这种差异导 致同位素组成在物理、化学作用过程中发生变化,引起同位素分馏。一般来说,同位素分 馏主要包括热力学平衡分馏和动力学非平衡分馏两种类型。

热力学平衡分馏是指体系达到同位素分布的平衡状态,同位素在体系两种物相中的交换反应达到平衡的同位素分馏,具有固定的同位素分馏系数。

动力学非平衡分馏是指体系偏离同位素分布的平衡状态,同位素在体系两种物相中的 分配随时间变化而变化,没有固定的同位素分馏系数。一般来说,蒸发、扩散、生物过程 等可以导致同位素的动力学非平衡分馏。

#### 9.1.3.2 放射性成因稳定同位素的分异作用和混合作用

放射性成因的稳定同位素,一般质量数较大,如锶、钕、铅等,在自然界的各种化合物中,以阳离子的方式存在,化合物单一,目前尚未发现这些元素的同位素在不同物理化 学条件的地球化学过程中存在同位素分馏现象。这些元素在各种地球物质中存在同位素丰度的差异,主要是由于这些物质在形成过程中的分异作用和混合作用导致其不均一性分布 和放射性成因稳定同位素的积累,或者由后期混合作用造成的。

# 9.2 地球化学示踪基本方法

## 9.2.1 微量元素示踪

微量元素地球化学示踪及定量模型是近代地球化学中发展最快、成果最丰、最具活力 的研究领域,已广泛用于恢复变质岩原岩,探讨成岩成矿物质来源与物理化学条件、成岩 构造环境及成岩作用。微量元素在不同相之间的分配可用能斯特分配定律描述,是其作为 地球化学示踪剂及建立定量模型的基础(赵振华, 1997)。

常采用微量元素比值、微量元素组合图、微量元素数据统计、微量元素反演等方法进 行地球化学示踪研究。

## 9.2.1.1 微量元素比值

微量元素比值或比值对在地球化学示踪分析中有非常重要的作用。在分析研究问题 时,用单一微量元素得不出更深看法的情况下,一般可以构建两个微量元素的比值、用比 值来揭示更深层的地球化学问题。用于构建比值的微量元素,一般是地球化学性质比较接 近的元素,常见的微量元素比值有 Nb/Ta, Zr/Hf, Sr/Ba, Th/U, Cr/Ni, Cl/Br 等;也可 以采用常量元素与性质相似的微量元素构成比值,如 K/Rb, Mg/Li, Ca/Sr, Fe/V, Al/ Ga, S/Se 等: 稀土元素也可以构建元素比值, 如 La/Ce 等。

有时候,根据研究目的也可能选择不同的微量元素构建比值。如研究岩浆形成机制和 过程鉴别要选择分配性质相同或相反的元素对,如 Ba/Nb, Nb/Th, 以及 Ce/Ni, Cr/Ta 等;讨论氧化、还原状态,要选择变价元素对,如 Fe²⁺/Fe³⁺, V³⁺/V⁵⁺, Eu²⁺/Eu³⁺, 以 及 Mn/Mg 等;研究岩体剥蚀深度,要选择元素浓度随深变而增减的,如 Li/Sc, Rb/Bi, Sb/Bi 等;进行变质岩原岩恢复,则需选择相对变质作用较稳定的元素,如 Zr/Ti, Zr/Ni, Cr/Ti, Zr/Mg 等等。有时为了加强元素对比值的指示意义,所选择的往往不是两个元素的 比值,而是两组元素含量和的比值或含量积的比值,如(Li+Rb+Cs)/(Sc+Zn)或 (Li×Rb×Cs)/(Sc×Zn);也可以是一个元素对与第三个元素的比值,如K/Rb-Ti等 (陈道公等, 1994)。

在用各种气候指标建立的黄土气候地层序列中,磁化率曲线反映了黄土成壤作用强度 的变化,记录了东亚夏季风的盛衰史。由于变化机制复杂,限制了磁化率这一替代性气候 指标的广泛应用。另一方面,陕西洛川黄土剖面的 Rb/Sr 变化很有规律。通过对比陕西洛 川黄土 – 古土壤剖面 2.50 Ma B. P. 以来 Rb/Sr 曲线和磁化率曲线,发现两者的形状和变化 十分相似。研究结果表明, Rb/Sr 曲线记录了 0.80 Ma B. P. 左右一次重要的气候转型界 面,反映了早更新世黄土高原较温暖潮湿的特点以及更新世以来气候由湿向干的变化趋 势。Rb/Sr 值可以作为衡量东亚夏季风环流强度变化较为敏感的替代性指标(陈骏等, 1999)

#### 9.2.1.2 微量元素组合关系图解

微量元素的比值或比值对图解, 如  $X_1/X_2$  对  $X_3/X_2$ ,  $X_1$  对  $X_1/X_2$ , 或  $X_1$  对  $X_2/X_1$  等, 是为了分类的目的而设计的,其图形或在图解上的演化趋势在进行成岩成矿成因解释方面 起较为重要的作用。

例如,用不相容元素比值-比值图解可以识别火成岩的源岩特征。分馏作用效应在高 度不相容元素的比值 - 比值图解上表现得最小,从中我们能够观察地幔源区的特征,如不 同的地幔源区在不同的相关直线之上(图9.5)。

除微量元素对关系外,多种微量元素的组合关系也是经常采用的一种方法。如塔 乌松等在研究花岗岩分类时选用 Rb, Zr, Zn, Li, Nb, Pb, Cu, Be, Cs, Ta, Sn, W, Mo 等13 种元素,还有采用25 种元素关系来进行分类的,比较多的是采用三元 素的图解法。如玄武岩类型划分的 Ti/100 - Zr - Sr/2, Ti/100 - Zr - Y × 3 图解。花岗 岩类型划分的 F - Sr + Ba - Li + Rb 三角图解。海陆相地层划分的 Ga - Ba - Rb 图解。



图 9.5 红海中脊玄武岩的 Th/Ta 对 Th/Tb 的双变量图解 (据 Hugh R. Rollison, 2000)

Th/Ta 对 Th/Tb 的比值存在 0.25, 0.5 和 0.8 等 3 个趋势,表明有 3 个不同的地幔源区

稀土元素的球粒陨石标准化丰度图、不相容元素的蛛网图也属于这一类(陈道公等, 1994)。

蛛网图是一种多元素标准化图解或不相容元素图解,是基于一组对于典型地幔矿物呈 不相容元素为基础的图解,是在球粒陨石标准化图解上的扩展。蛛网图把其他微量元素加 到传统的 REE 图解上,这种图解对于描述玄武岩的地球化学特征特别有用。当然,几乎 所有的火成岩类和某些沉积岩的地球化学特征也可以用这样的图解来描述。利用原始地幔 的数值或者球粒陨石的数值作为标准化数值,可以测量岩石样品对原始地幔的偏离情况 (图 9.6 和图 9.7),也可以采用球粒陨石来标准化(图 9.8)。术语"原始地幔(或者球 粒陨石)标准化多元素图解"常常被更容易上口的"蛛网图"(Spider diagram 或 Spideragram)所代替(Hugh R. Rollison, 2000)。



图 9.6 原始地幔标准化的微量元素蛛网图 (据 Hugh R. Rollison, 2000),标准化数据引自 McDonough 等(1992) OIB—洋岛玄武岩,MORB—洋中脊玄武岩



富集-亏损图解是表示微量(和主要)元素相对富集和亏损的一种简便方法。例如, 这种图解可以用来比较一个火成岩套中早晚端元的化学成分,展示元素的富集和亏损的程 度。Hildreth (1981)对比了 Bishop 早期和晚期阶段凝灰岩元素浓度的相对变化(图 9.9)。该图解的 *X* 轴表示按原子序数排列的元素,*Y* 轴为元素在最晚期阶段喷出物中的浓 度与最早期阶段喷出物浓度之比。*Y* 轴上的数值也可以用对数坐标来表示(Hugh R. Rollison, 2000)。



图 9.9 Bishop 凝灰岩中主要元素和微量元素富集因子的富集-亏损图 (据 Hugh R. Rollison, 2000) 元素按照原子序数增大的顺序排列;对比 Bishop 凝灰岩中早期和晚期阶段喷出物端元的相对浓度, 以测量岩浆房的分带

## 9.2.1.3 微量元素组合的多元统计分析

微量元素在矿物、岩石中分布有一定的规律。这种微量元素的分布规律对地质作用过 程的地球化学示踪有一定的指示意义。根据微量元素分析数据,采用回归分析、因子分 析、聚类分析、趋势分析和对应分析等多元统计分析方法,揭示微量元素之间、微量元素 和主元素之间的关系,推测复杂的地质、地球化学过程。

#### 9.2.1.4 微量元素的反演技术

微量元素的反演技术是利用一套同源火成岩石的元素浓度变化,来确定其源区的成分 和矿物学特征、引起元素浓度变化的物理过程(如分离结晶作用、部分熔融作用或其他作 用过程)及其进行的程度(如分离结晶程度、部分熔融程度或其他作用程度)等未知因 素。反演方法强调由微量元素数据限定模型,提供解决地球化学问题的最大可能性的答 案。原则上,反演方法能够应用于所有岩石学过程。关于微量元素的反演技术,已有较多 的专著或论文专题讨论,读者可以专门查看有关示例(Hugh R. Rollison, 2000)。

## 9.2.2 同位素示踪

#### 9.2.2.1 放射性同位素示踪

放射性同位素除了可以利用放射性衰变原理来计时外,还可利用放射性同位素组成的 稳定效应与规则变化效应相结合的方法进行地球化学示踪研究。当一个自然体系形成或从 一种状态变化为另一种状态时,衰变体系中的母体和子体按各自的地球化学习性发生改 变,但是只要这种变化过程不是延续相当长时期,则过程前后的子体同位素组成仍保持不 变,这就是所谓的同位素稳定效应。在经历了相当长时期后,按照放射性衰变规律,母体 同位素不断减少,子体同位素不断增加。这种母体减少和子体增加的数量关系是严格按照 放射性衰变规律产生的新的母子体关系,称为规则变化效应。把同位素的稳定效应和规则 变化效应相结合,就可用正演或反演的方法探讨体系形成的地球化学过程和演化历史,这 便是放射性同位素示踪方法的根本所在(陈道公等,1994)。

示踪的标准参考物质或参考点一般选用平均地球(未分异地球)的现代值、原始值, 或者将地球看作是封闭的单阶段体系,取不同时期单阶段演化值。这些值中的一部分通过 球粒陨石、玄武质球粒陨石和陨硫铁等的研究确定,还有一些现代值不能直接从陨石获 得,而要通过地球物理和其他途径来确定。一些重要的参考数值列于表9.2。

	平均现代值	原始值
⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr	0. 7014 ~ 0. 7047	0. 69898
¹⁴³ Nd/ ¹⁴⁴ Nd	0. 512638	0. 50682
¹⁷⁷ Hf/ ¹⁷⁶ Hf	0, 28286	
²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁴ Pb	17. 33 ~ 17. 51	9. 307
²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁴ Pb	15. 33 ~ 15. 43	10. 294
²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁴ Pb	37. 47 ~ 37. 62	29. 476
Rb	0. 67 ррт	
Sr	21 ppm	
Sm	0. 23ppm	
Nd	0. 97 ppm	
⁸⁷ Rb/ ⁸⁶ Sr	0. 839	
¹⁴⁷ Sm⁄ ¹⁴⁴ Nd	0. 1965	
μ	7.8 ~7.95	

表 9.2 地球参考系中其些重要的参考数据

(据陈道公等, 1994)

以整个地球作为参考系的示踪同位素相对偏差的表示方法有以下3种:

1)  $\varepsilon_{I}$  值: 直接表示测定的样品体系同位素组成  $I_{m}$  与平均地球  $I_{\varepsilon}$  的相对偏差,它可 以用样品的现代值进行比较,记为  $\varepsilon_{I}^{0}$ ,也可以用样品的形成时间 *t* 时的初始同位素组成和 *t* 时的全球平均值进行比较、记作  $\varepsilon_{I}^{i}$ 。分别有:

$$\varepsilon_{\rm I}^{0} = \left[ (I_{\rm m}^{0}/I_{\rm E}^{0}) - 1 \right] \times N \tag{9.3}$$

$$\varepsilon_{\rm I}^{t} = \left[ \left( I_{\rm m}^{t} / I_{\rm E}^{t} \right) - 1 \right] \times N \tag{9.4}$$

式中: N 为放大倍数,有的用 10000 (常见于 Nd, Sr 同位素),有的用 1000 (常见于 Pb 同位素等)。

2)  $\Delta_{(P/D_s)}$ 或  $f_{(P/D_s)}$ 值:现存放射性母体同位素量 P 与子体元素中一种没有放射成因积 累的稳定同位素量 D_s构成的 P/D_s比值的相对偏差为 $\Delta_{(P/D_s)}$ ,反映了岩石在历史上平均的  $(P/D_s)_{m}$ 值和平均全球值  $(P/D_s)_{E}$ 值的相对偏差。它可以是岩石中现在的直接测定值  $(P/D_s)_{m}^{0}$ 与地球的现代值的相对偏差,有:

$$\Delta_{(P/D_{*})}^{0} = (P/D_{*})_{m}^{0} / (P/D_{*})_{E} - 1 = f_{(P/D_{*})}^{0}$$
(9.5)

也可以是岩石形成后 t 时间内 (P/D_s)_m 平均值与地球的现代值的相对偏差:

 $\Delta_{(P/D_{\rm s})}^{t} = (P/D_{\rm s})_{\rm m}^{t} / (P/D_{\rm s})_{\rm E} - 1 = f_{(P/D_{\rm s})}^{t}$ (9.6)

也可以取整个地球年龄 T 时间内 (P/D_s)_m 平均值与地球的现代值的相对偏差:

$$\Delta_{(P/D_{s})}^{T} = (P/D_{s})_{m}^{T} / (P/D_{s})_{E} - 1 = f_{(P/D_{s})}^{T}$$
(9.7)

3)地球模式年龄比较法:在不同的同位素体系进行对比时,由于:① 衰变常数大小 不同,② 地球平均母子体比值的大小不同,③ 母子体的分异程度和经历时间的不同,使 应用 Δ⁰_(P/D₄)和 e₁值都难以统一到同一个尺度上来。解决这个问题的办法是:将它们都计算 成单阶段地球模式年龄 T_m。

$$T_{\rm m} = 1/\lambda \cdot \ln[(I_{\rm m} - I_{\rm E})/(P/D_{\rm s}) + 1]$$
(9.8)

取  $T_{\rm m}$  与真实的地球年龄的绝对偏差  $\Delta T_{\rm m}$  进行比较,不同的同位素体系比值变成了同一时间的量纲。图 9.10 清楚地表示了  $\Delta_{(P/D_{\rm s})}$  值和  $T_{\rm m}$  值的意义。



图 9.10 放射成因同位素示踪表示方法及有关参数物理意义 (据中国科学院地球化学研究所, 1998)

 $I_m^0$ 为样品的同位素组成测定值, $I_E^0$ 为现代地球平均值;  $(P/D_s)_E$ 为地球平均母子体比值,  $(P/D_s)_E^T$ 为从 4. 57Ga 前的平均地球同位素组成演化到  $I_m^0$  所要求的母子体比值,  $(P/D_s)_E^t$ 为样品测定的母子体比值,

*t*为样品从原始地幔派生的时间

## 9.2.2.2 稳定同位素示踪

稳定同位素丰度发生变化的主要原因是同位素的分馏作用,即在一定的地球化学条件 下物质中的轻同位素和重同位素分配发生变化,造成一部分物质富集轻同位素,另一部分 富集重同位素。根据稳定同位素丰度的变化就可以反推地质过程中的地球化学条件及其 变化。

在实际应用中,要注意运用好同位素分馏系数、同位素标准和同位素富集系数。

(1) 同位素分馏系数

单位物质中某元素的重同位素和轻同位素的原子数之比称为该元素的同位素比值 *R*。 在体系的同位素达到平衡的条件下,经过同位素分馏之后,该元素在一种物质中的同位素 比值与另一种物质中的相应同位素比值的商,称为该元素在两种不同物质中的同位素分馏 系数 *a*。

在  $A \cap B$  两种物质中, 某元素的同位素比值分别为  $R_A \cap R_B$ , 则同位素分馏系数  $a \rightarrow :$ 

$$a_{A-B} = (R_A/R_B) \ \text{if } a_{B-A} = (R_B/R_A)$$
(9.9)

一般来说, a 值为接近1的一个数字, 离1愈远, 同位素分馏愈大。a = 1 表示物质间无同 位素分馏。R 值可通过研究对象的同位素测定而获得。由于 a 值与体系的物理化学条件密 切相关, 也可通过实验过程确定 a 值。把 R 值和 a 值联系起来, 可用来示踪地质过程的物 理化学条件。

(2) 同位素标准

在稳定同位素地球化学研究中,人们感兴趣的是物质同位素比值的微小变化,而不是 绝对值的大小,同时为了便于进行比较,物质的同位素组成除了用同位素比值 *R* 表示外, 更常用δ值表示,其定义为:

$$\delta = \left[\frac{R_{\#}}{R_{\bar{k}\bar{k}}} - 1\right] \times 1000(\%) \tag{9.10}$$

它表示了样品中两种同位素比值相对于某一标准的对应比值的相对千分差。当δ值大于 零时,表示样品的重同位素比标准富集,小于零时则相反。由于样品的δ值总是相对于某个 标准而言的,同一物质,比较的标准不同,其δ值也不同。所以对样品同位素组成进行对 比,必须采用同一标准,或者将各实验室的数据换算成国际公认的统一标准才能进行对比。

目前国际上公认的标准主要是:

SMOW (Standard Mean Ocean Water): 以标准太平洋水的 D/H = 156 × 10⁻⁶ 和
 ¹⁸O/¹⁶O = 2005 × 10⁻⁶的量值作为氢、氧同位素标准,根据定义,其δD = 0,δ¹⁸O = 0。

2) NBS-1 (National Standard Bureau): 美国 Potomac 河的蒸馏水, 其 D/H = 149 × 10⁻⁶,¹⁸O/¹⁶O = 1989 × 10⁻⁶, 以 SMOW 为标准, 其 δD = -47.1‰, δ¹⁸O = -7.89‰。

3) PDB (Peedee Belemnitella): 美国南卡罗莱纳州白垩系皮狄组地层中的美洲拟箭石,用作碳同位素标准。其¹³C/¹²C = 1123.72 × 10⁻⁵, ¹⁸O/¹⁶O = 2067.1 × 10⁻⁶。根据定义, 其 $\delta^{13}$ C = 0,相对于 SMOW,其 $\delta^{18}$ O = 30.86‰。

4) CDT (Canyon Diablo Troilite): 美国亚利桑那州迪亚布格峡谷中铁陨石中的陨硫铁 用作硫同位索标准,其³⁴S/³²S = 4500. 45 × 10⁻⁵,  $\delta^{34}$ S = 0。

除此之外,还有一些其他氢、氧、碳、硫标准,例如,V-SMOW, SLAP, NBS-28, NBS-18, LTB-1等。

不同标准之间δ值的关系可进行如下换算,设*X*,*A*,*B*分别为待测样和两个标准,则 根据δ值的定义得:

$$\delta_{X-A} = \delta_{X-B} + \delta_{B-A} + \delta_{X-B} \cdot \delta_{B-A} \times 10^{-3}$$
(9.11)

式中: $\delta_{X-A}$ , $\delta_{X-B}$ , $\delta_{B-A}$ 分别为样品 X 对标准 A,样品 X 对标准 B 以及标准 B 对标准 A 的  $\delta$  值。 (3) 同位素富集系数

同位素达到平衡时,两种不同化合物  $A \to B$ 的同类同位素组成  $\delta$  值的差,称为同位素 富集系数  $(\Delta_{A-B})$ : -

$$\Delta_{A-B} = \delta_A - \delta_B \tag{9.12}$$

对于同一元素的一系列化合物而言,其富集系数有简单的加和关系:

$$\Delta_{A-C} = \Delta_{A-B} + \Delta_{B-C} \tag{9.13}$$

同位素富集系数与同位素分馏系数的关系是:

$$\ln_{a_{A-B}} = \ln(1 + \delta_A \times 10^{-3}) - \ln(1 + \delta_B \times 10^{-3})$$
(9.14)

*198* 

当 $\delta_A \times 10^{-3}$ ,  $\delta_B \times 10^{-3} \ll 1$ 时,可简化为

$$000 \ln_{a_{A-B}} = \delta_A - \delta_B = \Delta_{A-B} \tag{9.15}$$

# 9.3 地球化学示踪应用

微量元素地球化学示踪和同位素地球示踪在地质作用过程研究中发挥了巨大的作用, 既有大量经典的成功示例,也有许多新的进展。例如沉积岩构造环境和源区判别、岩浆岩 成因及源区成分判别、岩浆岩构造环境判别、岩浆岩成岩作用定量模型研究、变质岩原岩 恢复、矿床成因及地质体含矿性的判别、古海洋温度计、成矿流体来源示踪等等。

## 9.3.1 微量元素示踪应用

#### 9.3.1.1 沉积岩构造环境和源区判别

沉积岩物质来源和构造环境研究中,微量元素地球化学示踪可以发挥较大作用。一般 采用沉积岩中稳定副矿物的微量元素地球化学示踪研究和沉积岩全岩的微量元素地球化学 示踪研究(赵振华,1997;蔡观强等,2006)。

(1) 沉积岩中稳定副矿物的微量元素

沉积岩石砂岩中分布较广和最稳定的副矿物是锆石和钛铁矿。沉积物的源岩物质从物 源区到沉积地点,经过了风化、剥蚀、搬运和成岩作用等一系列地质过程。由于副矿物的 稳定,其中的微量元素含量也是稳定的,不受蚀变等作用的影响。这两种副矿物中的某些 微量元素或微量元素组合,是探讨砂岩物质来源较为理想的"示踪剂"。例如,锆石中 Zr/Hf,钛铁矿中 Cr, Ni, V, Cu, Mn 等元素均是源区的灵敏示踪剂。

(2) 沉积岩全岩的微量元素

陆源碎屑沉积岩的化学组成在一定程度上反映了物源的化学组成。选择一些在陆源碎 屑物的风化、剥蚀、搬运和成岩作用等一系列地质过程中具有较低活动性的元素,例如 REE, Th, Sc, Co, Cr等,可以指示沉积岩的物源性质。不同类型源岩由于其化学成分不 同,其主量元素、微量元素含量和元素比值等地球化学参数存在差别。如 La 和 Th 相对富 集在长英质岩石中,而 Sc, Co, Cr, Ni 等过渡元素则在镁铁质岩石(如辉长岩、玄武岩 等)中含量高, La/Sc, Sc/Th, Cr/Th, Co/Th 等比值在花岗岩、安山岩、镁铁质岩石以 及地壳的不同部位都存在差异(表9.3)。

							A COLORADO AND A COLORADO ANDO AND A COLORADO AND A COLORADO AND A COLORADO AND A COLORADO AND A	
元素比值	花岗岩	安山岩	蛇绿岩	基性砂岩	硅质砂岩	UCC	LCC	OC
La/Sc	8.0	0.9	0. 25	0.4~1.1	2.5~1.6	2.7	0. 30	0. 10
Sc/Th	0. 28	4.65	56	20 ~ 25	0.05 ~ 1.2	1.0	34	1. 73
Cr/Th	0. 44	9077	410	22 ~ 100	0. 5 ~ 7.7	3. 3	222	1227
Co/Th	0. 17	4.65	70	7.1~8.3	0. 22 ~ 1. 5	0. 9	33	214
Eu/Eu *	0. 34	0.66	1.00		_	0. 61	1. 07	1. 02

表 9.3 不同类型岩石的元素比值

(据 McLennan S M, Taylor S R., 1983, 转引自蔡观强等, 2006)

注: UCC 为大陆上地壳; LCC 为大陆下地壳; OC 为洋壳; Eu/Eu* = 2Eu_N/(Sm_N + Gd_N)。



图 9.11 区分海相与淡水相的镓-硼-铷图解 (据 Degens, 1958)

沉积岩石中的微量元素 B,V,Ga,Rb,Sr,Ba,Ca,Rb,K,Ni 等可以示踪海相和 淡水相沉积环境。现代海水中 B 含量为 4.7 × 10⁻⁶,淡水中一般不含 B,内陆盐湖中硼含量较 高。Potter 等(1963)利用钒、硼含量区分海相 与淡水相。Degens(1958)曾用硼、镓、铷含量 关系来区分海相与淡水相沉积岩(图9.11)。由 于 Sr 比 Ba 迁移能力强,淡水与海水相混时, Ba 易成 BaSO₄ 沉淀,因此,在淡水沉积岩石中 Sr/ Ba < 1, 而在海相沉积岩石中 Sr/Ba > 1。湖相和 河相沉积岩石的微量元素以 Sr/Ca 值低为特征, 海相沉积岩石的微量元素 Sr/Ca 值则较高。沉积 岩石中的 Rb/K 值和 V/Ni 值,海相沉积均高于 淡水相沉积(赵振华,1997)。

#### 9.3.1.2 岩浆岩成岩演化与构造环境示踪

微量元素地球化学示踪在研究岩浆形成和演

化、岩浆源区成分判别等方面起了重要的作用。通常采用不同形式的图解和地球化学参数 探讨火成岩问题(周新民, 1996)。地球化学示踪时, 可以选择不同地球化学行为的元素 对作图,如Rb-Sr,Sr-Ba,K-Rb,Sr-Ce,U-Th,Cr-Y,Ti-Zr等。由于元素在岩 浆作用过程中的丰度变化很小或很大,因此,元素-元素关系图在判别岩浆成因及演化时 往往有一定的限制。更多的是采用元素比值图解法。选择作比值的元素应是地球化学性质 相似或同位素子体与母体的元素。常用的元素比值有: K/Rb, K/Cs, K/Th, K/Tl, Rb/ Sr, Rb/Cs, Sr/Ba, Sc/Sr, Sc/Ba, Sr/Ca, Ba/Ca, Nb/Ta, Nb/U, U/Th, Zr/Hf, Ta/ Hf, Th/Ta, Th/Hf, La/Sm, La/Nd, La/Ce, Ce/Nd, La/Yb, Gd/Yb, Pd/Ir, Pt/Pd 等。

用上述任意两对元素比值对(U/V)和(X/Y)组合,作出元素比值对元素比值的协 变图。在协变图上一般有直线、曲线和幂曲线,对应于不同的成岩过程(表9.4)。

根据岩浆岩的微量元素地球化学特征判别岩浆形成的大地构造环境和岩浆源区的化学 性质在 20 世纪 80 年代发展很快,提出了许多判别理论和方法。这些方法集中在对地壳中 分布最广泛的玄武岩质岩浆岩和花岗质岩浆岩的判别。适合玄武质岩浆岩判别的主要有: Ti/100 - Y × 3 - Zr 三角图 (Pearce J. A. et al., 1973), Th - Hf/3 - Ta 三角图 (Wood D. A. et al., 1979), Th/Rb - Ta/Rb 关系图 (Pearce J. A., 1982), Th/La - Ta/La 关系图 (Loubet M. et al., 1988) 等。适合于酸性岩的主要有: Rb - Y + Nd, Rb - Yb + Ta, Ta -Yb, Y - Yb 关系图 (Pearce J. A. et al., 1984), Tb - Rb/100 - Ta 三角图 (Thleblement D. et al., 1990) 等。这些方法的判别标志大多是根据对大洋环境的研究建立的, 能够较好 地判别出大洋环境下岩浆源区的大地构造环境,但不能很好地解决大陆及洋陆结合带这种 复杂构造环境的岩浆源区的判别。近年来,汪云亮和张成江等根据世界典型大地构造环境 区岩浆岩系的 Th 和 Ta 及 Hf 最新数据,提出了岩浆源区大地构造环境判别的 Th/Hf-Ta/ Hf 关系图,并讨论了不同地质条件下岩浆岩系地球化学演化及其源区构造环境的判别方 法。对大陆及洋陆结合带构造环境的岩浆源区判别起了一定的促进作用(Zhang et al., 1996; 张成江等, 1996, 1999)。

成岩方式	坐标与协变图形								
	(U/V) - (X/Y)	Y - X	(X/Y) - X	(U/Y) - (X/Y)	(X/V) - (X/Y)				
分离结晶作用	幂曲线	幂曲线	幂曲线	幂曲线	幂曲线				
平衡结晶作用	双曲线	双曲线	双曲线	双曲线	直线				
批式熔融作用	双曲线	双曲线	直线	双曲线	直线				
分离熔融作用	幂曲线	幂曲线	幂曲线	幂曲线	幂曲线				
聚集熔融作用	近直线	近直线	近双曲线	近双曲线	近双曲线				
混合作用	双曲线	直线	双曲线	直线	双曲线				

表9.4 不同成岩过程的微量元素协变图形组合

* (U/V) 和 (X/Y) 代表任意两对元素对。

(据周新民, 1996)

张成江等人(2000)将兰坪盆地及东侧主要岩浆岩体(皂角场岩体、老君山岩体、 永平岩体)样品点投到 Pearce 等人(1984)给出的 Ta - Yb 图解上(图9.12 (a)),样品 点落在火山弧和同碰撞区域,以火山弧区域为主;将样品点投到 Pearce 等人(1984)给 出的 Rb - Yb + Ta 图解上(图9.12 (b)),样品点同样落在火山弧和同碰撞区域,但以同 碰撞区域为主。综合这两方面的结果,可以初步认为兰坪盆地内主要岩体为裂陷槽环境的 产物,暗示了幔源岩浆沿深大断裂侵入的特点,另外,可以反映出喜马拉雅构造岩浆活动 时期盆地处于不稳定的状态。



1一粗面岩;2一正长斑岩;3一石英正长斑岩;4一辉长岩;5一辉石 Syn-COLG—同碰撞花岗岩;VAG—火山弧花岗岩;WPG—板内花岗岩;ORG—洋脊花岗岩

## 9.3.1.3 变质岩原岩恢复

确定变质作用前岩石的微量元素组成是较困难的,只可能比较变质的和未变质岩石中 同一种微量元素的变化。恢复变质岩原岩时,一般是选择在不同级别变质作用过程中不活 泼的或惰性微量元素,而将随变质作用进行其浓度呈有规律变化的元素作为变质作用特征 的标志。常用的判别图解有:TiO₂ - SiO₂, Zr/TiO₂ - Ni, La/Yb - REE, Zr - MgO, Cr -TiO₂, Cr - Mg, Ni - Mg, SiO₂ - Zr/TiO₂, SiO₂ - Nb/Y, Zr/TiO₂ - Nb/Y, Zr/TiO₂ - Ce, Zr/TiO₂ - Ca, Ca/Sc - Nb/Y 等(图 9.13 至图 9.15)(赵振华, 1997)。



图 9.15 角闪岩与沉积岩的稀土元素组成 I 一角闪岩区; II 一砂质岩和杂砂岩; II 一页岩和泥质岩; IV 一碳酸盐岩区

#### 9.3.1.4 地质体含矿性评价

微量元素地球化学示踪在地质体含矿性评价中应用较广。含矿与不含矿地质体的区分 是找矿和勘探工作中最感兴趣的问题。目前用于这一目的的地球化学方法主要有全岩地球 化学法、矿物-地球化学法和数理统计(多元统计)方法。无论哪种方法,其基本前提是 有大量精确的分析数据,其中微量元素分析数据又是最重要的依据之一(赵振华,1997)。

(1) 全岩地球化学法

在火成岩含矿性评价中除应用常量造岩元素外(如酸碱度和基性度),微量元素应用 最为广泛,其中包括成矿元素,因为许多成矿元素在地质体中实际上也呈微量元素存在。 赵振华(1997)在对我国阿尔泰地区花岗岩类进行含矿性评价时运用了此方法(图 9.16),可以看出,该区白云母碱长花岗岩及二云母钾长花岗岩全部落人含矿区或潜在含 矿区内,与实际地质情况相符。

产于广东贵东花岗岩岩体东端的 337 铀矿是一个典型的热液铀矿床。矿床所在区域出露 有燕山期花岗岩和寒武系浅变质岩。选择了典型的矿石样品、贵东花岗岩岩体不同期岩石、 寒武系浅变质岩样品,分析了全岩和矿石的 REE 成分,作出了 337 铀矿床岩石和矿石的 REE



I—不含矿岩体区; Ⅱ—矿化(古矿有限)岩体区; Ⅲ—含矿岩体区, Ⅲ₄—潜在含矿区, Ⅲ_b—含矿区

组成模式图(图9.17)。从图上可以看出,铀矿石的 REE 组成模式和贵东花岗岩体岩石的 REE 组成模式非常接近,与寒武系浅变质岩石的组成模式明显不同。结合其他证据分析后判 断贵东花岗岩体可能提供了铀源,是含铀的花岗岩岩体(倪师军,1987)。



图 9.17 337 铀矿床岩石和矿石的 REE 组成模式

1—燕山第—期花岗岩; 2—燕山第三期第三阶段电气石化花岗岩; 3—寒武系浅变质岩; 4—铀矿石 I; 5—燕 山第三期第三阶段细粒白云母花岗岩; 6—铀矿石 II; 7—燕山第三期第二阶段花岗岩

203

(2) 矿物-地球化学法

为了了解岩体和脉体的含矿性,对岩体和脉体中矿物的微量元素地球化学研究成果非常 之多。岩体方面研究得最多的是花岗岩石中的黑云母、钾长石、石英等矿物。脉体研究则注 重石英、方解石、长石、萤石、磷灰石等矿物中的微量元素。现已证实,石英的 K/Rb 和 REE,方解石、萤石的 Tb/La - Tb/Ca 和 Yb/Ca - Yb/La 关系具有重要的成因意义。通过黄 铁矿、方铅矿、闪锌矿等矿石矿物中的微量元素研究,如黄铁矿的 Co/Ni 和 S/Se 比值,方铅 矿中的 Re 和 Se,黑钨矿的 Nb 和 Ta 等的研究,可以探讨成矿物质的来源(赵振华,1997)。

302 铀矿床是一个垂幅大于千米的热液铀矿床。利用矿石中的微晶石英成分可以研究 该铀矿床的垂直分带。在矿床不同垂深部位采集了 18 个微晶石英样品,作出了 Al - K -Na,K - Na - Ca, Al - (K + Na + Li)和 Al - (Ca + Zn + Fe + Mg + Cu) - (K + Na + Li)的4 个三角图解(图 9.18)。铀矿床上、中、下三个部位的微晶石英杂质组分各自有一个聚点 区,互不重叠,呈现出比较直观的矿床垂直分带。非常有意思的是,在华南铀成矿区的另 一个花岗岩型铀矿床下部采集到的两个微晶石英样品的杂质组分在这4个三角图中的投影 也落在矿床下部投影区(倪师军等,1992)。



图 9.18 微晶石英杂质组分(10⁻⁶)三角图解 1-302 铀矿床下部样品(海拔-420~-210m);2-+铀矿床中部样品(海拔-200~-0m);3--铀矿 床上部样品(海拔 250~500m);4--另-+铀矿床下部样品

电气石中微量元素含量一般反映源岩或矿床中这些元素的富集程度。如块状硫化物矿 床中电气石一般含较高的 Cu, Pb, Zn 和 Ag, 含锡的块状硫化物矿床和花岗岩浆热液锡矿 床中电气石具有较高的 Sn。大厂锡多金属矿床与层状矿体共生的层纹状电气石和与花岗岩 有关的脉状电气石具有完全不同的 U - Th 和 Zr - Hf 元素分布模型(图9.19)。层纹状电 气石比脉状电气石含较高的 Sn, Cs, Sc 和 V, 但 Li, Mn, Co, Zn, Sr 和 Ba 含量较低 (蒋少涌等, 2000a)。

204



图 9.19 大厂锡多金属矿床中两类电气石的 U - Th (a) 和 Zr - Hf (b) 含量关系图 (据蒋少涌等, 2000a)
 ○层纹状电气石;□脉状电气石

(3) 多元统计方法

对岩体、地层、脉体、矿体、矿石等进行成分分析,在取得大量化学分析和微量元素分析 数据基础上,可以进行多元统计分析来辅助判断地质体的含矿性或成岩成矿物质来源。一般来 说,有元素的含量频率分布形式、多元回归、因子分析、群分析、判别分析等。

根据矿石、岩石的 REE 成分,可以采用对应分析方法来研究花岗岩体的含矿性。在 贵东花岗岩体 337 铀矿床岩石和矿石的 REE 成分对应分析图上(图9.20),两个铀矿石样 品(N-9,N-10)与燕山第三期第三阶段细粒白云母花岗岩(N-3)、正长岩(N-6)、 伟晶岩(N-7)及燕山第三期第三阶段电气石化花岗岩(N-11)落在同一区域,说明铀 矿成矿与岩浆演化晚期的花岗岩(燕山第三期第三阶段花岗岩以及更晚期的正长岩脉伟晶 岩脉等)关系密切。另外也可以看出,铀与中到重组的稀土元素 Sm, Cd, Ho, Tm, Lu 等元素也有密切的关系(倪师军, 1987)。



图 9.20 337 铀矿床岩石和矿石的 REE 成分对应分析图

N-1: 燕山第一期花岗岩; N-2: 燕山第三期第二阶段花岗岩; N-3: 燕山第三期第三阶段细粒白云母花 岗岩; N-4:辉绿岩; N-5: 辉绿玢岩; N-6: 正长岩; N-7: 伟晶岩; N-8: 细伟晶岩; N-9: 铀矿石 I; N-10: 铀矿石 II; N-11: 燕山第三期第三阶段电气石化花岗岩; N-12: 寒武系浅变质岩

#### 9.3.1.5 古海洋温度计

根据共生矿物间微量元素分配系数与温度、压力的关系,已有人提出了微量元素地质 温度计和微量元素地质压力计。

通过珊瑚的 Sr - U 体系建立古海洋温度计是一个很好的研究例子。边缘海沉积物及珊 瑚等的微量元素和同位素地球化学示踪古海洋温度,为探讨全球变化提供了重要依据。珊 瑚具有与树木类似的年轮,其定年分辨率可达到一周或数天。珊瑚中微量元素在珊瑚形成 (钙化)过程中直接从海水进入珊瑚骨骼中,其含量由微量元素在海水和珊瑚(文石)之 间的分配系数以及海水中这些元素的浓度所决定,而微量元素的分配系数主要受温度控 制,因此,珊瑚中微量元素成为灵敏的温度计。Sr/Ca 温度计超过同位素方法,Sr/Ca, Ba/Ca,Cd/Ca,Pb/Ca,Mn/Ca等比值是海洋气候环境变化的灵敏指标,显示盐度、水均 衡、径流、人为输入、营养循环等特征。有孔虫壳体的 Cd/Ca 和硅藻壳体中的 Ba/Si 值可 以反映古生产力。如青海湖近代沉积物岩心中介形虫壳体的 Mg/Ca 和 Sr/Ca 值反映了湖区 1.2 万年以来气候的变化(赵振华,2005)。

韦刚键等(1998a)用 ID - ICP - MS 技术测定了南海北部 28 个滨海珊瑚样品中微量 U,建立了南海北部近岸海域的珊瑚 U/Ca 温度计,计算海洋表面平均温度 T 的关系式为

 $T(\mathcal{C}) = [(75.4 \pm 3.0) ~ (41.1 \pm 1.37)] × 106(R_{U/Ca})$  (9.16) 式中:  $R_{U/Ca}$ 为珊瑚中 U/Ca 原子比。以此关系式获得了南海北部海洋表面的平均温度变 化 (图 9.21),该温度计精度为 ± 0.5℃。U/Ca 温度计优点是灵敏度高,相对变化率为 (-2 ~ -4)%/℃。

与此类似的还有 Sr/Ca 和 Mg/Ca 温度计。Sr/Ca 比值随温度变化很小,相对变化率为 -0.75%/℃,因此需要用高精度分析法 ID - ICP - MS。珊瑚 Mg 含量比较高(约1000 ug/g),可用 ICP - MS 精确测定。韦刚健等(1998b)测定了南海北部滨海珊瑚的高分辨 Mg/Ca 温度计。

Mg/Ca = (10.25 ±0.40) × 10⁻⁵T (℃) + (0.002001 ±0.000100) (9.17) 该温度计精度为 ±0.4 ~ ±0.5℃,适用范围 20 ~ 32℃。



图 9.21 珊瑚 U/Ca 比值与月平均表层海水温度 (SST) 的对应关系 (据赵振华, 2005)

#### 9.3.1.6 成矿流体来源示踪

根据微量元素示踪还可以探索流体来源。

李泽琴等(2002)应用流体包裹体滤液分析方法,测定了川滇7个 MVT 铅锌矿床成 矿流体的 Na, Cl, Br 含量,结果表明成矿流体的 Na/Br 和 Cl/Br 的平均值分别为 185 和 73,并与高度蒸发浓缩残留海水的 Na/Br 和 Cl/Br 相近(图 9.22)。成矿流体的 Na 和 Cl 含量呈正相关,在 lgNa - lgCl 图解中呈线性分布。根据这些事实以及矿床地质特征,认为 原始成矿卤水起源于蒸发浓缩的残留海水,原始含矿卤水与富含有机质的大气降水混合导 致矿质沉淀而成矿。



图 9.22 川滇 MVT 铅锌矿床成矿流体 Na/Br - Cl/Br 相关图 I 一岩盐溶解形成的含矿卤水区; II 一海水蒸发形成的含矿卤水 □为海水成分投影点; ●为川滇7个 MVT 铅锌矿成矿流体成分投影点

#### 9.3.1.7 氧化还原状态分析

利用变价元素不同价态的比值(如  $Eu^{3+} - Eu^{2+}$ ,  $Ce^{4+} - Ce^{3+}$ ,  $U^{6+} - U^{4+}$ ,  $V^{5+} - V^{3+}$ ,  $Fe^{3+} - Fe^{2+}$ 等), 可确定系统的氧化还原状态。

在判断沉积物形成环境的氧化还原条件方面,变价元素不同价态的比值可以用于判断 沉积物形成环境的氧化还原条件,变价元素不同价态的比值可以用于判断沼泽湿地的沉积 环境的氧化还原状态。一般采用古氧相(paleo-oxygenation facies)的概念。目前常用的较 为可靠的判断沼泽湿地古氧相地球化学判别标志有 V/Cr, Ni/Co, Ni/V 和 V/(V + Ni)等 (王国平等, 2006)。

也可以使用有机碳和有机硫含量比值(C/S)、黄铁矿矿化程度(DOP)、U/Th 比值 及自生铀含量(AU)、各种痕量元素比值,如 V/Cr,Ni/Co,Ni/V 和(Cu+Mo)/Zn 等 来研究沉积岩石沉积环境的古氧相(施春华等,2001)。古氧相的各种地球化学指标汇总 于表9.5。施春华等(2001)研究了广西来宾铁桥剖面栖霞组的沉积环境。对岩石微量元 素含量、黄铁矿矿化程度的 DOP 值、痕量元素 V/Cr,Ni/Co,U/Th,V/(V+Ni)等比值 的研究结果显示,研究区具有缺氧沉积成因的地球化学特征,是由温度引起的季节性 贫氧。

古氧相 溶氧量/(ml・L⁻¹) DOP U/Th AU/10⁻⁶ V/Cr Ni/Co 厌 氧 出现黄铁矿 >0.75 >1.25 >12.00 >4.25 >7.00极贫氧  $0.0 \sim 0.2$ 0.42~0.75 贫氧  $0.2 \sim 2.0$ 1.25~0.75 12.00 ~ 5.00 4.25~2.00 7.00~5.00 富氧 >2.0< 0.42 < 0.75 < 5.00 < 2.00 < 5.00

表 9.5 古氧相地球化学指标对比

注: DOP: 黄铁矿矿化程度: AU: 自生铀含量。

(据施春华等,2001)

近年来,氧化还原敏感性微量元素(Redox Sensitive Elements,简称 RSE)的应用较多。RSE 主要包括 U, Cd, V, Mo, Cu, Ni, Pb 等,这些元素在氧化性海水和在还原状态沉积物孔隙水中的溶解度明显不同,在海洋环境研究中具有环境指示意义(许淑梅等, 2007)等。

长江口外底层水缺氧区的存在有可能会导致水体中溶解态的氧化还原敏感性元素 U, Cd, V, Mo, Cu, Ni, Pb 等在沉积物中的自生沉淀富集。张晓东等(2005)对长江口外 底层沉积物的研究表明;在水溶解氧含量正常区基本没有 RSE 的自生沉淀富集,沉积物中 RSE 的分布明显地受"粒控效应"的制约。在缺氧区,RSE 的分布主要受氧化还原环境 的影响而不受"粒控效应"的制约。另外,缺氧程度的不同也会导致沉积物中富集不同 的 RSE。

## 9.3.2 同位素示踪应用示例

同位素地球化学示踪的典型示例非常多,下面列举几个常见的应用示例。

## 9.3.2.1 氢、氧同位素示踪

在水循环系统的研究中,发现大气降水的同位素分馏规律,即全球性大气降水方程: δD=8δ¹⁸O+10,以及雨水的同位素温度效应、季节性效应、纬度效应、大陆效应等;确 定了海水、卤水等水体的同位素组成范围,进而在水的循环系统动态(即地表水、地下水 和大气降水的循环关系)方面取得了重要成果,同时在水源组成、径流形成机制及水文规 律方面也获得积极进展。通过冰岩心的同位素研究,得到了自威斯康星冰期以来的古气 候、古温度、古环境的系统资料。

W. Dansgaard (1984) 提出了氚过量参数 (d) 的概念, 并定义为:

$$d = \delta \mathbf{D} - 8\delta^{18}\mathbf{O} \tag{9.18}$$

d值的大小,相当于该地区的大气降水斜率(ΔδD/Δδ¹⁸O)为8时的截距值。不同地区的 大气降水的 d值,可以较直观地反映该地区大气降水蒸发、凝结过程的不平衡程度。d值 实际上是一个大气降水的重要的综合环境因素指标。

尹观等人(2001) 研究了四川九寨沟和冶勒地区各种水体的氚过量参数(d)。研究 表明,四川九寨沟部分水体丰水季节地表径流各采样点水的 d 值多接近于 10, 氚含量在 20Tu 左右, d 和氚含量总体变化不大,反映出径流成分以大气降水为主。在旱季,由于直 接降雨很少,径流中岩溶地下水的补入量相对增加,溪流各采样点水的 d 值和氚含量均有 变化,个别采样点水的 d 值分别降至 4.46 和 5.10, 氚含量也分别为 14Tu 和 15Tu,反映 径流中岩溶水补入量的增加。这一地区的泉水也显示出同样的特点:在丰水期和枯水期,
长海大泉水的 d 值分别为 4.16 和 3.64, 氚含量均为 15Tu, 是典型岩溶水的特征。经仔细分析,还可发现这些水体的 d 值与氚含量均呈正相关规律变化(图 9.23)。四川冶勒地区承压水和泉水的 d 值与氚含量也有明显的区别,是非常好的示踪指示物。同样,冶勒地区承压水和泉水的 d 值与氚含量也呈正相关规律变化(图 9.24)。



尹观等人(2001)的研究还表明:① 源于大气降水的地下水的氘过量参数的演化是 以当地大气降水为基础,通过地下含水层内的水-岩氧同位素交换,随交换程度的增加而 降低。在同一地下含水层内,水的氘过量参数 d 的演化是地下水滞留时间(t)的函数。 ② 在同一地下含水层内,从补给区到排泄区水的 d 值逐渐降低,二者之间水的 d 值差异越 大,表明水在含水层内滞留的时间越长,径流的速度越慢。相反,滞留时间短,径流速度 快。地下含水层内水的 d 值从高到低的梯度变化,指示了地下水径流的方向。

#### 9.3.2.2 碳同位素示踪

尽管碳同位素用于物源示踪的准确性开始被人怀疑,但至今仍被广泛用于指示油气来 源、运移演化、热液矿床的成矿物质来源、全球变化等问题。在研究热液矿床成矿流体来 源时,碳同位素常与氧同位素体系综合作用。不同来源的碳同位素组成范围具重叠特征。 在金矿床研究中发现,碳同位素组成不仅位于典型的深源碳的同位素组成范围内,而且与 沉积岩和变质岩碳的组成很难区分。碳同位素的物源示踪应建立在同位素体系的演化以及 具体成矿环境分析的基础上,而不应是简单的对比,成矿体系中碳(氧)同位素的演化不 仅可以提供成矿物源的信息,而且对成矿过程、成矿方式的研究具有重要意义。天然气运 移时气体同位素组成的变化及其对天然气运移的示踪具有一定的意义。可以利用天然气乙 烷碳同位素与烃源岩酸解气乙烷碳同位素的可比性进行气源对比,追踪天然气的来源, 碳、氧同位素结合追踪油气物源将更为有效(倪师军等,1999)。

胡瑞忠等(1993)研究了华南花岗岩型铀矿床成矿热液中 $\sum CO_2$ 的来源。通过火山气体中的  $CO_2$ ,流体包裹体中的  $CO_2$ 和华南花岗岩型铀矿床成矿热液中 $\sum CO_2$ 的碳同位素研究(图 9.25),结合其他地质地球化学证据,得出了华南花岗岩型铀矿床成矿热液中 $\sum CO_2$ 的同位素组成是典型的幔源碳或岩浆碳的结论。





1一火山弧玄武岩; 2一洋岛玄武岩; 3一洋中脊玄武岩; 4一洋中脊玄武岩; 5一花岗微晶岩; 6一橄榄石斑晶; 7一华南花岗岩型铀矿床成矿热液中 CO₂

## 9.3.2.3 硅同位素示踪

硅是地壳中分布最广的元素之一,石英是最主要的造岩矿物,很多热液矿床中均发生 硅化,而且已经发现大量石英脉型热液矿床,因此,研究硅的来源及其与流体成矿活动的 关系具有重要意义。硅同位素动力学分馏是引起硅同位素变化的最主要原因。热液活动带 来大量的硅质和成矿物质,由于温度下降及物理化学条件的变化,部分硅质和成矿物质首 先在喷口附近沉淀下来,形成海底黑烟囱、硅华和热水沉积成因硅质岩。不同成因的硅质 岩、粘土矿物等具有明显不同的硅同位素特征,而且这些特征不会在后来的变质、改造过 程中发生明显变化。因此,硅同位素已成为恢复变质原岩、示踪脉石英硅质来源、判别硅 质岩、粘土矿物等成因的重要手段之一。丁悌平在《硅同位素地球化学》中讨论了一些层 状矿床和石英脉型矿床中硅同位素的组成及特征,硅华 $\delta^{30}$ Si: -3.4‰~0.2‰,脉石英  $\delta^{30}$ Si: 0.7‰~-1.5‰,硅化岩石 $\delta^{30}$ Si: 1.1‰~-0.5‰,并指出硅同位素在指示成矿流 体来源、成矿物质来源及硅质的来源方面具有一定的实用价值(倪师军等,1999)。

刘显凡等(1998)⁻ 对黔西南和桂西北微细粒浸染型金矿床的硅同位素的研究发现, 硅 同位素的组成δ³⁰Si 变化范围为: -0.4‰ ~0.6‰, 且围岩、矿石和热液硅化石英的硅同 位素组成特点不同,可以明显分开。根据硅同位素动力学分馏原理配合阴极发光和成矿年 龄判断,不同矿区和不同层位矿体中的硅化作用属同一成矿硅质流体所为。结合其他方面 的证据,认为硅质成矿流体主要来源于上地幔,成矿硅质流体在沿深大断裂主通道由深至 浅快速运移时,硅同位素发生了动力学分馏(图9.26),导致了不同围岩、矿石和热液硅 210





1---围岩曲线; 2--成矿硅质流体曲线; 3--粘土矿物曲线

T₂by + T₂b--中三叠统边阳组和百蓬组钙质石英粉砂岩、粉砂质泥岩; C₁y--早石炭世岩关组弱蚀变玻屑凝 灰岩; P₁d--早二叠世"大厂层"弱蚀变玄武岩角砾; P₂d--晚二叠世"大厂层"大隆组海绵骨针硅质岩

### 9.3.2.4 铅同位素示踪

人们较早采用铅同位素进行成矿物质来源的研究,它也是研究成矿物质来源比较有效 的方法之一。现已建立了地球不同深度的铅同位素演化模式借以判断成矿物质的来源。根 据矿石矿物及围岩的铅同位素组成特征(²⁰⁶ Pb/²⁰⁴ Pb)及 Zartman 铅构造模式示踪成矿物 质来源、研究矿床的成因机制、矿床的垂直分带等均具有积极意义。

尚英男等(2005)分析了成都市河道(沙河、府河、南河)表层沉积物淤泥铅含量 特征及铅同位素丰度比的测定数据,结果表明铅含量变化范围是 21.1~279 mg/kg,平均 值为65.3 mg/kg,中值 55.2 mg/kg,统计标准差 65.03,变异系数为0.996,说明河道表层 沉积物含量变化大。端元物质的铅同位素组成特征是燃煤的放射成因铅高于燃油,可以 示踪和鉴别成都市环境铅的污染来源。三河淤泥铅同位素组成均大多落在崔家店热电厂 降尘和华能热电厂燃煤飞灰的范围,沙河、府河有少数几个样品点落在燃煤铅(崔家店 热电厂燃煤降尘)和柴油铅之间,其铅的来源可能是两者的混合。2006年,又分析了 成都市近地表大气尘样品铅及其同位素含量比,铅含量变化范围为(119.76~ 1327.42)×10⁻⁶,均值为 374.51×10⁻⁶,统计标准偏差为 273.36,变异系数为0.73, 说明成都市近地表大气尘铅含量变化大。燃煤飞灰的放射性成因铅明显高于汽油和柴 油,可作为鉴别大气尘铅含量变化大。燃煤飞灰的放射性成因铅明显高于汽油和柴 油,可作为鉴别大气尘铅含量变化大。燃煤飞灰的放射性成因铅明显高于汽油和柴 位是汽车尾气和扬尘的叠加作用,重污染区是燃煤飞灰汽车尾气和工业污染源的综合表 征(尚英男等,2006)。





李献华等(2002) 对川西南关刀山花岗岩体大样品 99KD45 的 16 个锆石颗粒进行了 16 个分析点的 U – Pb 同位素年龄分析,其中 14 个分析点在误差范围内有一致的²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb,²⁰⁶ Pb/²³⁸ U 和²⁰⁷ Pb/²³⁵ U 比值,其²⁰⁶ Pb/²³⁸ U 年龄的加权平均值为(857 ± 13) Ma(2δ) (图 9.28),示踪了关刀山花岗岩的结晶年龄。



图 9.28 关刀山岩体的锆石 U - Pb 一致年龄图解 (据李献华等, 2002)

#### 9.3.2.5 Re-Os 同位素示踪与定年

近些年来, Re – Os 同位素分析测试技术方法取得重大突破。Re – Os 同位素在定年和 地球化学示踪两个方面的作用越来越大。

利用 Re - Os 同位素可以对金属矿床中硫化物进行直接定年,目前,较常用的测定对 象是辉钼矿。采用辉钼矿的 Re - Os 定年,既有对十分古老的矿床的精确定年成功实例, 也有对十分年轻的矿床精确定年的成功实例(蒋少涌等,2000b)。

原始地幔贫放射成因同位素,具有较低的¹⁸⁷Os/¹⁸⁸Os 比值和  $\gamma_{Os(t)}$ 值。 $\gamma_{Os(t)}$ 值代表样品 Os 同位素组成在某一特点时间 t 相对于当时球粒陨石平均值的 Os 同位素组成的百分差异(蒋少涌等,2000b)。地壳岩石则具有相对较高的¹⁸⁷Os/¹⁸⁸Os 比值和  $\gamma_{Os(t)}$ 值。壳、幔岩石具有不同的¹⁸⁷Os/¹⁸⁸Os 比值和  $\gamma_{Os(t)}$ 值,这是探索矿床成矿物质来源的理论基础。利用硫化物矿石的 Re – Os 同位素组成可以揭示岩浆成因 Cu – Ni 硫化物矿床、金矿床、斑岩铜矿以及现代大洋底块状硫化物矿床的成矿物质来源,根据硫化物矿石和赋矿超基212

性岩石的 Os 同位素组成,可以估测不同来源物质在各矿床中所占的份额(蒋少涌等, 2000b)。

## 9.3.2.6 碳酸盐的⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 比值示踪

碳酸盐在大陆黄土堆积和深海沉积物中的含量分布一般在冰期时高而在间冰期时低, 说明碳酸盐在沉积物堆积中的溶解和沉淀结晶受不同生物气候环境变化的影响。陕西洛川 黑木沟黄土剖面中碳酸盐的⁸⁷ Sr/⁸⁶ Sr 比值从 0.7104 变化到 0.7120, 其中古土壤碳酸盐的 Sr 同位素比值一般比黄土高。在剖面上, Sr 同位素比值的变化显示人们所熟悉的 100ka 左 右的冰期一间冰期循环周期,而且与相同时期古海水的 Sr 同位素组成变化相似(图 9.29)。这一研究结果说明黄土中碳酸盐的 Sr 同位素组成变化可以指示风化程度和古气候 的变化,古海水 Sr 同位素组成的周期变动主要是大陆地壳物质风化作用程度变化的结果 (刘丛强等, 1999)。





#### 9.3.2.7 氧化还原敏感元素 (Se, Cr, Mo) 稳定同位素

自然界中各种无机过程(氧化还原)和生物有机过程均能使氧化还原敏感元素 Se, Cr, Mo 产生同位素分馏。Se 同位素在自然界中的变化最大, $\delta^{82/76}$ Se_{NIST}为 – 12. 77‰ ~ 3. 04‰; Cr 和 Mo 同位素变化较小, $\delta^{53/52}$ Cr_{NIST}值为 – 0. 07‰ ~ 0. 37‰,  $\delta^{97/95}$ Mo_{JMC}值为 – 0. 27‰ ~ 2. 65‰。 其中,硒同位素标准为 NIST SRM – 3149, 铬同位素标准为 NIST SRM – 979, 钼同位素标准为 Rochester JMC MO。近年来,由于表面热离子质谱(TIMS)和多接收电感耦合等离子体质谱 (MC – ICP – MS)的应用,加上同位素分析方法的改进,氧化还原敏感元素(Se, Cr, Mo) 的稳定同位素地球化学得以快速发展。Se, Cr, Mo 同位素体系在热液矿床的物质来源、 形成过程及机理研究,环境元素毒性形态的污染指示检测、环境污染源示踪,古环境演 化示踪,海洋 Mo 循环示踪,海洋古氧化还原条件以及海洋中生物活动规律研究,地外 撞击事件示踪,太阳系和行星演化历史示踪研究等方面的应用越来越重要(樊海峰等, 2007)。

## 9.3.3 微量元素-同位素联合示踪

近些年来,原子序数低、相对原子质量小的"轻"微量元素作为地球化学示踪剂的应 用越来越引起人们的关注。"轻"的微量元素主要有 Li,Be,B,N 等示踪剂,常常是元 素含量与同位素特征联合构建地球化学示踪体系。

微量元素-同位素联合示踪的典型示例是 Li。Li 的原子序数 3,两种同位素 (⁶Li 和⁷Li)的丰度分别为 7.52% 和 92.48%。20 世纪 90 年代已建立了 Li 同位素高精度测量方法。表 9.6 为不同类型岩石的 Li 和 B 元素含量及同位素组成 (赵振华, 2005)。

	·					
岩石类型	$\text{Li}/(\mu g \cdot g^{-1})$	δ ⁶ Li/‰	资料来源	$B/(\mu g \cdot g^{-1})$	δ ¹¹ B/‰	资料来源
洋中脊玄武岩	3~7 (5.5)	-4.7 ~ -3.4	Sahoo 等 Chan 等	0.4~4	-6.5 ~ -1.2	转引自蒋少涌
洋岛玄武岩	3 ~ 7	-6.6 ~ -4.7	Decitre 等	0. 21 ~ 2. 37	14.6~+0.6	
弧后盆地玄武岩	3~11	-2.9 ~ -0.7	Decitre 等	0. 48 ~ 17. 8	-10 ~ +21	
花岗岩	6 ~ 40	0.9~1.5 (0.12) 0.3~0.5 (0.4)	Chan 等 James 等	富 B 花岗岩 大于 1000	-2.4 ~ +6.8	
深海沉积物	10 ~ 100	-11.5 ~10.3	Chan 等		-6.6~+4.8 现代海相沉积物	
新生代海相生 物成因碳酸盐岩	0.2~4	-40 ~ +12	Hoefs 等		-4 ~ +32	Vengosh 等 Ishiwawa 等
现代海水	0. 18	- 31	James 等 Chan 等	4. 5	+ 19 ~ + 25 + 39. 5	Hemming 等 Bath 等 Hemming 等

表 9.6 不同类型岩石的 Li和 B 元素含量及同位素组成

大洋水体、地壳岩石、地幔岩石的 Li 含量不同,其 Li 同位素组成也有不同。利用 Li 的微量元素-同位素联合示踪,可以示踪蚀变作用及大洋沉积物和蚀变洋壳在地幔中的 循环。

新鲜玄武岩、蚀变玄武岩及火山弧熔岩研究发现,新鲜和蚀变的玄武岩的  $\delta^{\circ}$ Li 与 1/Li 具有很好的线性关系(图 9.30),表明蚀变玄武岩的 Li 是由新鲜玄武岩中的 Li 和进入蚀 变矿物的海水中的 Li 混合而成。而中美洲火山弧熔岩的 Li 含量与大离子亲石元素 Y 的比 值 Li/Y 及  $\delta^{\circ}$ Li 有较好的线性关系(图 9.31),据此认为该区熔岩是由板块俯冲带来的流 体与亏损及富集地幔混合而成(ChaoL. H. et al., 1992;赵振华,2005)。







图 9.31 中美洲火山弧熔岩 Li/Y - δ⁶Li 关系 (据 Chao L. H. et al., 1992, 转引自赵振华, 2005)

## 参考文献

包志伟.2007. 成矿金属元素的气相运移研究进展. 大地构造与成矿学、31(1):83~91 鲍征宇. 1989. 双扩散对流下理论简介及国外研究现状. 地质科技情报, 8(4)35~42 蔡观强等. 2006. 碎屑沉积物地球化学:物源属性、构造环境和影响因素. 地球与环境、34 (4): 75 ~ 83 陈道公,支霞臣,杨海涛编著。1994. 地球化学. 合肥; 中国科技大学出版社 陈静生,邓宝山,陶澍等. 1990. 环境地球化学. 北京:海洋出版社 陈骏等. 1999. 陕西洛川黄土剖面的 Rb/Sr 值及其气候地层学意义. 第四纪研究, 4 期, 350 ~ 356 陈骏,王鹤年. 2004. 地球化学. 北京:科学出版社 陈天虎,岳书仓,2001. 热液矿床中气相成矿作用. 合肥工业大学学报 (自然科学版), 24 (4): 470~476 崔文元等,1986. 中国北部太古代区域变质杂岩的氧同位素研究. 见;前寒武纪地壳演化讨论会论文集. 北京;地质出版社 邓建成主编,2003.大学化学基础,北京:化学工业出版社 邓军,吕古贤,杨立强等. 1998. 构造应力场转换与界面成矿. 地球学报, 19 (3) : 244 ~250 樊海峰等.2007. 氧化还原敏感元素(Se, Cr, Mo)稳定同位素. 地学前缘, 14 (5): 264 ~ 276 房春晖.1996. 电解质溶液结构研究进展.地球化学进展,8(4),72~73 费尔斯曼 AE. 1956. 趣味地球化学. 北京: 中国青年出版社 傅献采. 1961. 物理化学. 北京: 高等教育出版社, 第四版 (下) 龚荣洲,岑况 1997. 量子地球化学的研究进展和发展展望,地球科学进展,12(2),111~117 关广岳,1991. 界面成矿地球化学——兼论矿床空间分布规律,见全国第四届矿物岩石地球化学学术讨论会论文摘要汇 编.北京: 地震出版社, 386~387 国家自然科学基金委员会. 1996. 地球化学. 北京:科学出版社 韩吟文,马振东.2003. 地球化学.北京:地质出版社 贺同兴,卢良兆,李树勋等,1988. 变质岩石学.北京:地质出版社 胡瑞忠等.1993. 华南花岗岩型铀矿床成矿热液中ΣCO,来源研究. 中国科学 (D辑), 23 (2): 189~196 华仁民,1992. 流体——矿物反应及流体——矿物界面地球化学水岩反应研究系列评述(1)、南京大学学报(地球科 学),4(4):13~21 华仁民,1993. 流体在金属矿床形成过程中的作用和意义:水——岩反应研究进展系列述评(3). 南京大学学报(地 球科学),5(3):351~360 黄艺,倪师军,张成江. 2003. 攀枝花昔格达土中钒的含量分布. 成都理工大学学报 (自然科学版), 2 (30): 187 ~ 191 黄子卿.1983. 电解质溶液导论,北京:科学出版社 贾跃明.1995. 地球内部流体与成矿.见走向二十一世纪的中国地球科学.郑州;河南科学技术出版社,189~198 江逢霖,1987. 量子化学原理. 上海: 复旦大学出版社 江培漠.1989. 地质热力学基础.北京:科学出版社 姜泽春,章振根.1996. 金的气相迁移探索,地质地球化学,(2): 23~26 蒋少涌等.2000a. 电气石——成岩成矿作用的灵敏示踪剂. 地质论评, 16 (6): 594-604 蒋少涌等 . 2000b. 金属矿床 Re – Os 同位素示踪与定年研究 . 南京大学学报(自然科学),36(6):669 ~ 677 解庆林,马东升,刘英俊.1996. 硅化作用形成机制的热力学研究——以锡矿山锑矿为例.地质找矿论丛,11(3):1~8 金洪蕊. 2005. 成都市土壤汞形态研究. 成都理工大学硕士学位论文 李朝阳. 1999. 对当前矿床地球化学研究的一点认识. 地球科学进展, 14 (6): 549~554 李光明, 芮宗瑶. 2004. 西藏冈底斯成矿带斑岩铜矿的成岩成矿年龄. 大地构造与成矿学, 28 (2): 165~170 李家熙,张光第,葛晓立等.2000. 人体硒缺乏与过剩的地球化环境特征及其预测. 北京: 地质出版社 李嘉林.1988. 地球化学导论, 兰州: 兰州大学出版社 李九玲,亓锋,李铮,韩璐,任天祥,郭立鹤,邬立言。2004. 金在气相中迁移与有机质演化生烃关系的实验研究. 地 学前缘, 11 (2): 413~423

216

- 李军, 高世杨. 1994. 水溶液化学平衡. 地球化学进展. 9 (5), 32~37
- 李如生.1986. 非平衡态热力学和耗散结构, 第一版.北京:清华大学出版社
- 李献华等. 2002. 川西南关刀山岩体的 SHRIMP 锆石 U Pb 年龄、元素和 Nd 同位素地球化学——岩石成因与构造意义. 中国科学(D辑), 32 卷(增刊): 60~68
- 李以圭等.1998. 电解质溶液的分子热力学模型研究进展.化学进展,8(2),155~161
- 李佑国编著.2004. 应用地球化学. 成都: 成都理工大学内部教材
- 李玉昌.2004.攀枝花城市环境地球化学研究.成都理工大学硕士学位论文
- 李泽琴等.2002. 川滇密西西比河谷型铅锌矿床成矿流体来源研究:流体 Na Cl Br 体系的证据. 矿物岩石,22 (4): 38~41.
- 李兆麟. 1987. 实验地球化学. 北京: 地质出版社
- 廖立兵. 2000. 晶体化学及晶体物理学. 北京: 地质出版社
- 廖自基.1989.环境中微量重金属元素的污染危害与迁移转化.北京:科学出版社
- 刘丛强,张劲,李春来.1999. 黄土中 CaCO3 含量及其 Sr 同位素组成变化与古气候波动记录.科学通报,44 (10): 1088~1092
- 刘晶,滕彦国,崔艳芳,等. 2007. 土壤重金属污染生态风险评价方法综述. 环境监测管理与技术, 6: 6~11
- 刘荣高,张哲儒。1996. 微细浸染型金矿成矿过程中金沉淀机理。地质地球化学,24 (6):60 ~63
- 刘显凡等.1998. 微细浸染型金矿成矿物源的硅同位素地球化学示踪——以黔西南和桂西北金矿为例.黄金科学技术, 6(2):18~26
- 刘英俊,曹励明. 1987. 元素地球化学导论. 北京: 地质出版社
- 卢焕章,李秉伦,沈昆等.1990. 包裹体地球化学.北京:地质出版社.1~242
- 吕新彪,赵鹏大,姚书振.1998. 长江中下游地区地质异常与成矿.地质学报,3:260~266
- 骆耀南,俞如龙,侯立玮等.1998. 龙门山——锦屏山陆内造山带. 成都: 四川科学技术出版社, 1~171 。
- 马东升. 1997. 地壳中大规模流体运移的成矿现象和地球化学示踪——以江南地区中低温热液矿床的地球化学研究为

例. 南京大学学报,33(地质流体专辑):1~10

毛大均,苏宏灿.1993. 鄂西自治州硒中毒地理因素. 湖北预防医学杂志,4(3):23~25

毛大均,苏宏灿,胡卫红等.1996. 猪煤烟污染型硒中毒的调查. 中国兽医科技。26 (12): 15~16

- 毛大均, 苏宏灿. 1997. 石煤硒在含水介质中的迁移与环境硒容量. 地方病通报, 12 (3): 58~59
- 毛大均, 苏宏灿. 1998. 高硒堆积景观一些植物的硒含量. 湖北预防医学杂志, 9 (2): 110
- 毛大均,苏宏灿,严良荣等。1990. 鄂西自治州硒中毒流行病学调查分析。中国地方病学杂志,9(5):311~314
- 毛大均,郑宝山,严文祥.1999. 鄂西南石煤出露区土壤中硒与镉的含量. 湖北预防医学杂志,10 (2):1~2
- 牟素华、胡启托、颜玲.2007. 湖北恩施地区地方性硒中毒研究进展、中国公共卫生,23(1):95~96
- 牟素华、颜玲、胡启托等.2005. 氟硒镉致大鼠睾丸脂质过氧化及微量元素的变化. 中国公共卫生, 22 (3): 336~337
- 牟素华,杨克敌.2002.氟硒镉联合染毒对大鼠脂质过氧的影响.中国公共卫生,18(2):146

南京大学地质学系编。1984. 地球化学,北京:科学出版社

- 倪师军,曹志敏,张成江等.1997. 西秦岭成矿远景区构造——岩相组合特征与隐伏金矿构造物理化学预测研究(科研报告).
- 倪师军,曹志敏,张成江等.1998. 成矿流体活动信息示踪的三个标志.地球学报,19(2):166~169
- 倪师军,金景福.1994.302 铀矿床热液的混合和沸腾垂直分带模式.铀矿地质,(2):70~77
- 倪师军,滕彦国,张成江等.1999. 成矿流体活动的地球化学示踪研究综述. 地球科学进展, 14 (4): 346~352
- 倪师军,张成江,滕彦国.1998. 成矿流体活动信息示踪-流体地球化学研究新趋势. 冶金地质动态, 10:18~19
- 倪师军,张成江,滕彦国.2001a.成矿流体地球化学界面: I概念的由来及发展.地质地球化学,(3):19~21
- 倪师军,张成江,滕彦国.2001b. 矿山环境的地球化学影响研究. 矿物岩石, 21 (3): 190~193
- 倪师军. 1987. 337 铀矿床 REE 地球化学特征与成矿物质来源. 成都地质学院学报, 14 (4): 18~28
- 倪师军等. 1992. 应用微晶石英标型特征研究某隐伏铀矿床的垂直分带. 矿物学报, 12 (3): 243~250
- 倪师军等.1999. 成矿流体活动的地球化学示踪研究综述.地球科学进展,14(4):346~352
- 倪师军等.2000. 矿床(体)快速追踪的地球化学新方法、新技术研究(研究报告)
- 欧阳自远, 倪集众, 项仁杰. 1996. 地球化学: 历史、现状和发展趋势. 北京: 原子能出版社

欧阳自远. 1988. 天体化学. 北京:科学出版社 欧阳自远等. 2001. 地球的化学过程与物质演化. 济南: 山东教育出版社 攀枝花市环保局.1965~1985.环境生态质量.攀枝花市环保志:142~144 戚长谋,邹祖荣,李鹤年编.1985. 地球化学通论.北京:地质出版社 戚长谋,1994. 地球化学通论,北京:高等教育出版社 戚长谋主编.1994. 地球化学通论(第二版). 北京: 地质出版社 饶纪龙.1979. 地球化学中的热力学.北京:科学出版社 饶筑平编.1990. 地球化学简明教程. 重庆: 重庆大学出版社 芮宗瑶,艾永德,王龙生.1996. 金属矿床学研究的热点、地质论评,42(4):334~340 尚林波,胡瑞忠,樊文苓.2004元素在气相中迁移的实验研究进展.地球科学进展,19(2) 尚英男等.2005. 成都市河道表层沉积物(淤泥)铅污染特征. 城市环境与城市生态.18(6):40~42 尚英男等.2006. 成都市近地表大气尘铅分布特征及源解析.物探与化探,30(2):104~107 施春华等,2001. 广西来宾栖霞组缺氧沉积环境的地球化学特征,沉积与特提斯地质,21 (2): 72~77 苏宏灿,严良荣.1990. 鄂西自治州环境硒及高硒区成因调查.环境科学,11 (2):86~89 孙作为,李鹏九 1979. 物理化学 . 北京 : 地质出版社 谭见安.1989. 中华人民共和国地方病与环境图集.北京:科学出版社 谭凯旋等.1998. 非线性地球化学动力学. 地球科学进展, 13 (2), 146~149 唐敖庆等,1979. 量子化学,北京;科学出版社 滕吉文.1994. 康滇构造带岩石圈物理与动力学.北京:科学出版社 滕彦国,1999. 田湾金矿带流体成矿的地球化学界面,成都:成都理工学院硕士论文 滕彦国,倪师军,张成江. 1999. 成矿流体活动的地温信息及地球物理示踪.地质地球化学,27 (3): 17 ~22 滕彦国,倪师军,张成江. 2003. 应用标准方法评价攀枝花地区表层土壤的重金属污染. 土壤学报, 40 (3); 374~379 滕彦国,倪师军,张成江,吴香尧, 2001. 成矿流体地球化学界面:Ⅲ应用实例研究.地质地球化学,(3):26~31. 滕彦国,倪师军,张成江等.1999a. 阿西金矿床流体成矿的地球化学示踪研究. 贵金属地质, 8 (2) : 104~108 滕彦国,倪师军,张成江等.1999b. 阿西金矿床流体成矿的元素地球化学界面及 X 荧光测量识别试验、矿产与地质, 13 (5) : 299 ~ 302 滕彦国,倪师军,张成江等.2000a. 川西北巴西金矿田流体成矿的地球化学界面及核技术识别研究.地质与勘探,36  $(1): 60 \sim 62$ 滕彦国,倪师军,张成江等,2000b.田湾金成矿带成矿流体来源的同位素地球化学示踪,长春科技大学学报,30 (2); 145~149 滕彦国,张成江,倪师军,1999. 阿西金矿床流体成矿的元素地球化学标志,地质找矿论丛,14 (2);3~42 涂光炽. 1998. 低温地球化学. 北京: 科学出版社 涂光炽等编著.1982. 地球化学.上海:上海科学技术出版社 涂光炽等. 1984. 地球化学. 上海: 上海科学技术出版社 涂光炽等,1988.中国层控矿床地球化学(第三卷),北京:科学出版社 汪金舫,刘铮.1994. 钒在土壤中的分布和影响因素. 土壤学报, 31 (1): 61~67 汪金舫,刘铮.1995. 土壤中钒的化学结合形态与转化条件的研究. 中国环境科学,15 (1):34 ~39 王国平等,2006. 半干旱区沼泽沉积剖面特征元素比值及其物源、氧化还原变化信息. 吉林大学学报 (地球科学版), 36 (3): 449~454 王江海.1992. 耗散结构理论与地质学研究.地球科学进展,7(2)5~11 王江海等.1993. 地质过程中非平衡自组织导论. 贵阳: 贵州科技出版社 王声远, 1991. 低温热液成矿作用中的某些问题, 见: 中国科学院地球化学研究所矿床地球化学开放研究室 1991 年报. 北京:科学出版社 王声远等.1992. Au 在 200 ℃, SiO₂ - HCl - H₂O 体系中的溶解测定-----硅化对金矿化的意义初探. 见:中国科学院地 球化学研究所矿床地球化学开放研究室 1992 年报.北京:科学出版社

王先彬.1996. 地球内部流体研究的若干关键问题.地学前缘,3(3):105~118

218

- 王兴谋,夏斌,陈根文,阎汉杰,陈海云,郭栋.2004.中国东部地区新生代岩浆活动对区域性 CO₂ 形成时间的制约. 大地构造与成矿学,28 (3):338~344
- 王秀璋等.1992. 中国改造型金矿床地球化学.北京:科学出版社
- 王亚平, 黄毅, 王苏明. 2005. 土壤和沉积物中元素的化学形态及其顺序提取法. 地质通报, 24 (8): 728~734
- 王玉明.1998. 韧性剪切过程中金沉淀富集的新机制. 地质论评, 44 (6): 643~647
- 王玉荣.1993. 实验地球化学. 地球科学进展, 8 (1), 55~57
- 王中刚等.1989.稀土元素地球化学.北京:科学出版社
- 韦刚键等.1998a. 珊瑚中微量铀的 ID ICP MS 高精度测定及其在珊瑚 U/Ca 温度计研究中的应用.地球化学,27 (2): 125~131
- 韦刚键等.1998b. 南海北部滨海珊瑚分辨率 Mg/Ca 温度计. 科学通报, 43 (15): 1658~1661
- 韦进包, 钱沙华. 2002. 环境分析化学. 北京: 化学工业出版社
- 吴淦国.1998. 矿田构造与成矿预测. 地质力学学报, 4 (2): 1~4
- 吴涛. 2005. 成都市表生土壤镉的环境化学行为研究. 成都理工大学硕士学位论文
- 吴香尧编.1986. 地球化学(上、下). 成都: 成都地质学院内部教材
- 吴学益. 1998. 构造地球化学导论. 贵阳:贵州科技出版社
- 伍德 B J, 弗雷泽 D C 著. 1978. 张昌明译. 地质热力学基础. 北京: 地质出版社
- 武汉地质学院地球化学教研室编。1979. 地球化学 . 北京: 地质出版社
- 夏家淇等,1996. 土壤环境质量标准,中华人民共和国国家标准,北京,中国标准出版社
- 夏立江主编.2003.环境化学.北京:中国环境科学出版社
- 小霍切拉 M F. 1992. 矿物——水界面地球化学. 地质科技动态, 7:7~10
- 谢鸿森等. 1997. 地球深部物质科学导论. 北京: 科学出版社
- 谢鸿森等.1998. 静态高压高温下就位物性测量实验研究的新进展.见: 欧阳自远主编. 世纪之交矿物学岩石学地球化 学的回顾与展望. 北京: 原子能出版社
- 熊大和.1991. 高温高压实验研究在地球化学领域的新进展. 地球科学进展, 6 (1), 21~25
- 许淑梅等.2007. 海洋环境中氧化还原敏感性微量元素的地球化学行为及环境指示意义.海洋地质动态,23(3):11~18
- 薛华等编著.1994. 分析化学.北京:清华大学出版
- 杨开庆.1982. 构造动力作用中地球化学作用. 大地构造与成矿学, 8(4): 87~94
- 杨学明等译. Hugh R Rollison 著. 2000. 岩石地球化学. 合肥: 中国科技大学出版社
- 殷辉安.1993. 矿物热力学数据的获取.地球科学进展,8(2),34~39
- 尹观等.2001. 氘过量参数及其水文地质学意义——以四川九寨沟和冶勒水文地质研究为例. 成都理工大学学报,28 (3): 251~254
- 尹观等.2001. 地下水氘过量参数的演化. 矿物岩石地球化学通报, 20 (4): 409~411
- 於崇文.1987. 成矿作用与耗散结构. 地质学报, 61 (4), 336~349
- 於崇文等.1993、热液成矿作用动力学.武汉:中国地质大学出版社
- 约翰 AC 福蒂斯丘. 1980. 环境地球化学——整体论观点. Springer-Verlag, New York, Inc. (李世玢, 潘树荣译. 1995. 北京: 高等教育出版社)
- 岳红主编.2002. 高等无机化学,北京:机械工业出版社
- 曾键年,范永香.1998. 内生金矿成矿作用地球化学研究若干进展. 地质科技情报,17(1)55~18
- 曾贻善.1987.实验地球化学.北京:北京大学出版社
- 曾贻善.1993. 热水溶液中化学元素的迁移形式. 北京: 地质出版社
- 曾贻善.1996. 实验地球化学、见: 欧阳自远等主编.地球化学:历史、现状和民、发展趋势.北京:原子能出版社 曾英.2006. 表生环境下元素的地球化学热力学研究.成都理工大学博士后出站报告
- 张本仁,傅家谟主编. 2005. 地球化学进展. 北京:化学工业出版社
- 张成江,倪师军,1996. 阿西金矿床流体活动踪迹及找矿信息.见四川省地学核技术应用开发重点实验室年报.成都: 成都科技大学出版社,43~45
- 张成江,滕彦国,倪师军. 2001. 成矿流体地球化学界面:Ⅱ组成及标志. 地质地球化学,(3):22~25

- 张成江等.2000. 兰坪盆地喜马拉雅期构造 岩浆活动与流体成矿的关系. 矿物岩石, 20 (2): 35 ~ 39
- 张德会.1997a.关于成矿流体地球化学研究的几个问题.地质地球化学,12(3):49~57
- 张德会.1997b. 流体的混合和沸腾在热液成矿中的意义. 地球科学进展, 12 (6): 546~552
- 张德会.1998. 成矿流体地球化学研究的若干进展、欧阳自远、见:世纪之交矿物学岩石学地球化学回顾与展望.北京: 原子能出版社.290~294.
- 张东威.1994. 中国土壤中硒及其土壤环境质量标准研究,水土保持研究,1 (5)
- 张光第,葛晓立,张绮玲等.2001. 湖北恩施硒中毒区土壤硒的分布及其控制因素.中国地质。28(9):37~40
- 张理刚, 1992. 铅同位素地质研究现状及展望. 地质与勘探, 28 (4): 21~29
- 张生.1999. 金属矿物的反应动力学与地球化学意义. 地学前缘, 6(2) 351~359
- 张晓东等.2005. 长江口外缺氧区沉积物中氧化还原敏感性元素的"粒控效应".中国海洋大学学报,35(5):868~874 张哲儒.1992. 地球化学动力学.地球科学进展,7(2)80~81
- 张哲儒,1996. 地球化学热力学,见:欧阳自远等主编,地球化学:历史、现状和发展,北京:原子能出版社
- 张正斌, 刘莲生. 1989. 海洋物理化学. 北京: 科学出版社
- 章邦桐.1991.论成矿物理——地球化学垒的形成、类型及其地质找矿意义.南京大学学报(地球科学),4:330~336 赵伦山,张本仁.1988.地球化学.北京:地质出版社
- 赵伦山.1988. 地球化学.北京:高等教育出版社
- 赵鹏大,池顺都,陈永清,1996. 查明地质异常:成矿预测的基础. 高校地质学报, 2 (4): 361~372
- 赵鹏大,王京贵,饶明辉等.1995.中国地质异常.地球科学,20(2):117~127
- 赵振华.1996. 元素地球化学.见:欧阳自远等主编.地球化学:历史、现状和发展趋势.北京:原子能出版社,48~55 赵振华.1997. 微量元素地球化学原理.北京:科学出版社
- 赵振华.2005. 微量元素地球化学研究进展.见:张本仁,傅家谟主编.地球化学进展:北京:化学工业出版社,199~248 中国科学院地球化学研究所.1998. 高等地球化学.北京:科学出版社
- 周新民.1996. 岩石地球化学.见:欧阳自远等主编.地球化学:历史、现状和发展趋势.北京:原子能出版社,75~85 朱立等编著.2004. 放射性元素氡与室内环境.北京:化学工业出版社
- 朱小翠,青长乐,皮广洁.1996.土壤汞形态及其影响因素研究.土壤学报,33(1):94~100
- Ahrens C H. 1952. The use of ionization potantials: Part 1, Ionic radii of the elements Geochim. Cosmochim. Act, 2: 155 ~ 59
- Ahrens C H. 1953. The use of ionization potantials: Part 2, Ionic radii of the elements Geochim. Cosmochim. Act, 3: 1 ~ 29
- Anderson A T. 1976. Magma mixing: petrological process and volcanological tool Journal of Volcanology and Geothermal Research, 1: 3 ~ 33
- Archibald S M. 2002. The role of vapour in the transport and deposition of metals in oreforming systems. Doctorate thesis, Department of Earth and Planetary Sciences, McGill University, Canada, 212
- Archibald S M, Migdisov A A and Williams-Jones A E. 2001. The stability of Au-chloride complexes in water vapor at elevated temperatures and pressures. Geochimica et Cosmochimica Acta, 65: 4413 ~ 4423
- Archibald S M, Migdisov Art A, Williams Jones A E. 2002. An experimental study of the stability of copper chloride complexes in water vapor at elevated temperatures and pressures. Geochimica et Cosmochimica Acta, 66 (9): 1611 ~ 1619
- Baker T, Achterberg E V, Ryan C G and Lang J R. 2004. Composition and evolution of ore fluids in a magmatic-hydrothermal skarn deposit. Geology, 32 (2): 117~120
- Barnes H L, Gould W W. 1992. Hydrothermal replacement of carbonate by sulfides. In: Kharaka and Maest (eds). Water Rock Interaction. Rotterdam: Balkema, 1565 ~ 1567.
- Barnes H L 1997. Geochemistry of hydrothermal ore deposits 3rd edition. New York, JohnW iley and Sons, 972
- Bateman A M. 1950. Economic mineral deposits. New York: John Wiley and Sons, 916
- Benning L G and Seward T M. 1994, Hydrosulphide complexes of gold (I) at high pressures and temperatures: equilibrium and kinetic problems. Mineral Mag., V. 58A, p. 75 ~76.
- Brown J S. 1948. Ore genesis: a metallurgical interpretation, an alternative to the hydrothermal theory. Hopewell, 1 N J, Hopewell Press, 204
- Brownlow AH. 1996. Geochemistry. Prentice Hall, New Jersey 07458

Buns R G. 1993. Mineralogical applications of crystal field theory. 2nd ed, New York: Cambridge

- Burnham C W. 1979. Magmas and hydrothermal fluids. In: Barnes H L (ed.). Geochemistry of hydrothermal ore de-posits, 2nd ed. W iley, Toronto, 798
- Campos E, Barahona E, Lachica M, et al. 1998. A study of the analytical parameters important for the sequential extraction procedure using microwave heating for Pb, Zn and Cu in calcareous soils. Anal. Chim. Acta, 369: 235 ~ 243
- Canadela P A. 1997. A review of shallow, ore-related granites: textures, volatiles, and ore metals. Journal ofPetrology, 38 (12): 1619~1633
- Carten R B, Geraghty E P, Walker B M and Shannon J R. 1988. Cyclic development of igneous features and their relationship to hightemperature hydrothermal features in the Henderson porphyry molybdenum deposit, Colorado. Economic Geology, 83: 266 ~ 296
- Cashman K V and Mangan M T. 1994. Physical aspects of magmatic degassing II: Constraints on vesiculation processes from textural studies of eruptive products. In: Carroll M R and Holloway JR (eds). Volatiles inmagams. Mineralogical Society of America, 30: 447 ~ 478
- Charpentier J FW. 1799. Beobachtungüberdie Lagerstatte der Erze, hauptsachlich aus den sachsischen Gebirgen. Leip-zig.
- Craw D. 1992. Fluid evolution, fluid immiscibility and gold deposition during Cretaceous Recent tectonics and uplift of the Otagoand Alpine Schist, New Zealand. Chem. Geol., 98: 221 ~ 236
- Daubrée A. 1841. Mémoire sur le gisement, la constitution et l'origine des amas deminerai d'étain. Annalesdesmines, 3esérie XX, 65 ~ 112
- De Leon N. 2008. Chemistry, http: // www.iun.edu/ ~cpanhd/ C101webnotes/ modern ~ atomic theory/ electron affinity. Html
- DietrichA, Lehmann B, Wallianos A, Traxel K and Palacios C. 1999. Magmamixing in Bolivian tin porphyry systems. Naturwissenschaften, 86: 40~43
- Drummond S E and Ohmoto H. 1985. Chemical evolution and mineral deposition in boiling hydrothermal systems. Economic Geology, 80: 126 ~ 147
- Eastoe C J. 1982. Physics and chemistry of the hydrothermal system at the Pangua porphyry deposit, Bougainville, Pa-puaNew Guinea. Economic Geology, 77, 127 ~ 153
- Gemmell J B. 1987. Geochemistry of metallic trace elements in fumarole condenstates from Nicaraguan and Costa Rican volcanoes. Journal of Volcanology and Geothermal Re-search, 33: 161 ~ 181
- Getahun A, Reed M H and Symonds R B. 1996. Mount St. Au-gustineVolcano fumarole wall rock alteration: mineralogy, zoning, composition and numerical models of its formation process. Journal of Volcanology and GeothermalResearch, 71: 73 ~ 107
- Giggenbach W F. 1988. Geothermal solute equilibria derivation of Na-K-Mg-Ca geoindicators. Geochim. Cosmochim. Acta, 52 : 2749 ~2765
- GiggenbachW F and Matsuo S. 1991. Evaluation of results from Second and Third IAVCEI Field Workshops on Volcanic Gases, MtUsu, Japan, and White Island, New Zealand. Applied Geochemistry, 6: 125 ~ 141
- Gough D I. 1992. Electromagnetic exploration for fluids in the Earth's crust. Earth Science Reviews, 32 : 3 ~ 18
- Hall G E M, Pelchat P. 1999. Comparability of results obtained by the use of different selective extraction schemes for the determination of element forms in soils. Water, Air and Soil Pollution, 112: 41 ~53
- Hall G E M, Vaive J E, Beer R, et al. 1996. Selective leaches revisited, with emphasis on the amorphous Fe oxyhydroxide phase extraction. Journal of Geochemical Exploration, 56 : 59 ~ 78
- Haynes D W, Cross K C, Bills R T et al. 1995. Olympic Dam ore genesis: A fluidmixing model. Econ. Geol. , 90 : 2123 ~ 2142
- Heinrich C A, Günther D, Audétat A. 1999. Metal fractionation between magmatic brine and vapor, determinded by microanalysis of fluid inclusions. Geology, 87: 755 ~ 758
- Heinrich C A, Ryan C G, Mernagh T P and Eadington P J. 1992. Segregation of ore metals between magmatic brine and vapor: a fluid inclusion study using PIXE Microanalysis. Economic Geology, 87: 1566 ~ 1583
- Helgeson H C. 1968. Evalution of irreversible reactions in geochemical processes involving minerals and aqueous solutions-The rmodynamics reaction; Geochim. Et Cosmochim. Acta. V82. P853 ~ 877
- Helgeson H C. 1969. Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures. Min. Soc, Amer. Spec. Pub. 3, 155 ~ 186

- Helgeson et al. 1970. Calculation of mass transfer in geochemical processes involving aqueous solutions. Geochim. Acta 34, 569 ~ 592
- Helgeson H C and Kirkham. 1974a. Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures. I. Summary of the thermodynamic / electrostatic properties of the solvent. Amer. Jour. Soc. 274, 1089 ~ 1198
- Helgeson H C and Kirkham. 1974b. Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures. II. Debye – huckel parameters for activity coefficients and relative partial mole properties. Amer. Jour. Sci. 274, 1199 ~ 1261
- Helgeson H C and Kirkham D H. 1976. Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures. III. Equation of state for aqueous species at infinite dilution. Amer. Jour. Sci. 276, 97 ~ 140
- Helgeson H C, Kirkham D H and Flowers G C. 1981. Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures: IV. Calculation of activity coefficients, osmotic coefficients, and apparent molal and standard and relative partial molal properities to 600°C and 5 kb. Amer. J. Sci. 281, 1249 ~ 1516
- Henley et al. 1984. Fluid mineral equilibria in hydrothermal systems, Rev. in Econ. Geol. 1, 267, Society of Econ. Geol. Chelseam MI.
- Henley RW and McNabb A. 1978. Magmatic vapor plumes and ground-water interaction in porphyry copper emplacement. Economic Geology, 73 (1): 1~20
- Hochella M F, J r. 1992. The changing face of mineral fluid interface geochemistry. In: Kharaka & Maest (eds). Water-rock interaction. Rotterdam: Balkema, 7~12
- HurwitzA and Navon O. 1994. Bubble nucleation in rhyolitic melts: Experiments at high pressure, and water content. Earth and Planetary Science Letters, 122: 267 ~ 285
- Jean G E and Bancroft G M. 1985. An XPS and SEM study of gold deposition at low temperatures on sulphide mineral surfaces: Concentration by adsorption/reduction. Geochim. Cosmochim. Acta, 49, p. 979~987
- Johnson J W et al. 1992. Supert92: A software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of minerals, gases, aqueous species, and reactions from 1 to 5000 bar and 0 to 1000°C. Computers & Geosciences. 18, 899 ~947
- Kavalieris I. 1994. High Au, Ag, Mo, Pb, V, and W content of fumarole deposites at Merapi volcano, central Java, Indonesia. Journal of Geochemical Ex ploration, 50: 479 ~ 491
- Keith J D, Whitney J A, Hattori K, Ballantyne G H, Christiansen EH, BarrD L, Cannan TM and Hook C J. 1997. The role of magmatic sufides and mafic alkaline magmas in the Bingham and Tinticming district, Utah. Journal of Petrology, 38; 1659 ~ 1690
- Keller T J, Shelton KL, Gregy J M. 1997. Fluid rock interactions and fluid migration in the Reelfoot Rift System, mid continent USA. J P Hendry, et al. Geofluids II ' 97, 187 ~ 189
- Komninou A and Sverjensky D A. 1996. Geochemical modeling of the formation of an unconformity type uranium deposit. Econ. Geol. 91, 590 ~ 606
- Korzhinsky M A, Tkachenko S I, Schmulovich K L, Taran Y A and Steinberg G S. 1994. Discovery of a pure rhenium mineral at Kudriavy volcano. Nature, 369: 51 ~ 52
- Krauskopf K B. 1964. The possible Role of volatile metal compounds in ore genesis. Economic Geology, 59: 22 ~ 45
- Li Zeqin, Tu Guangchi and Li Chaoyang. 1999. Chemical reaction path modeling of ore depositional processes in the Shangmanggang gold deposit, Yunnan, Chinese Science Bulttin, 79, Supplement2, 157 ~158
- Li Zeqin, Tu G. and Li C. 2002. Chemical reaction path modeling of ore depositional processes in the Shangmanggang gold deposit, Yunnan, China. Geochim. Cosmochim. Acta. 66 (SA), A452
- Li, Zeqin. 2007. Tu Guangchi and Li Chaoyang. Water rock interaction modeling of ore forming process in a Carlin type gold deposit, SW China. Water - Rock Interaction, edted by Thomas Bullen & Yancin Wang. Taylar&Francis, London, UK. 681 ~ 1686
- Lichtner P C. 1985. Continuum model for simultaneous chemical reactions and mass transport in hydrothermal systems. Geochim. Cosmochim. Acta. 49, 779 ~ 800
- Lichtner P C. 1988. The quasi stationary state approximation to coupled mass transport and fluid rock interaction in a porous medium. Geochim. Cosmochim. Acta. 52, 143 ~ 156
- Lichtner P C. 1992a. Time-space continuum description of fluid/rock interaction in permeable media. Water Resources Research.

28, 3135 ~ 3155

- Lichtner P C. 1992b. Scaling properties of time space kinetic mass transport equations and the local equilibrium limit. Amer. Jour. Sci.
- Lichtner P C and Bino G G. 1992. A first principles approach to supergene enrichment of a porphyry copper protore: I. Cu Fe S subsystem. Geochim. Cosmochim. Acta. 56, 3987 ~ 4013
- Lichtner P C. 1993. Scaling properties of time space kinetic mass transport equations and the local equilibrium limit, Amer. J. Sci., 293, 257 ~ 296
- Lowenstern J B, Mahood GA, Rivers M L, et al. 1991. Evidence for extreme partitioning of copper into a magmatic vapor phase Science, 252 (7): 1405 ~ 1409
- McLennan S M, Taylor S R. 1983. Geochemical evolution of Archean shales from South Africa I. The Swaziland and porggola Supergroups J Precambrian Rev., 22; 93 ~ 124
- Migdisov Art A, Suleimenov O M, Alekhin Yu V. 1998. Experimental study of polysulfane stability in gaseous hydrogen sulfide. Geochimica et Cosmochimica Acta, 62 (15): 2627 ~ 2635
- Migdisov A A, Williams-Jones A E and Suleimenov O M. 1999. The solubility of chlorargyrite (AgCl) in water vapor at elevated temperatures and pressures. Geochimica et Cosmochimica Acta, 63; 3817 ~ 3827
- Morel F and Morgan J. 1972. A numerical method for computing equilibria in aqueous systems. Environmental Sci. and Technol. 6, 58 ~ 67
- Moller P Kersten G. 1994. Electrochemical accumulation of visible gold on pyrite and aresenopyrite surface. Mineral Deposita, 29: 400~413
- Nechay B R, Nanninga L B, Nachay P S E. 1986. Vanadyl (IV) and vanadate (V) binding to selected endogenous phasphate, carboxyl, and amino ligands; calculations of cellular vanadium species distribution [J]. Arch. Biochem. Biophys., 251: 128 ~ 138
- Ni Shijun, Luo Yutian, LiuLihua, Wang Xuben, Li Sue, Luo Yangdi, and Han Dingrong. 1994. Thermodynamicsof diageneticfluid and fluid/ mineral reactions in the Eogene Xingouzui Formation, oil field T, Jianghan basin J : Chinese Journal of Geochemistry, V. 13, p. 193 ~ 201
- Ni Shijun, Yang Weidong, TangJianwu, JinJinfu, Wang Xuben, Liu Li, Luo Yutian, Liu Lihua, Li Sue, and He Qichuan. 1996. Geochemical behavior of the reactive elements during burial diagenesisof sediment M : Chengdu, Sichuan Publishing House of Science & Technology, p. 1 ~ 82, in Chinese
- Oelkers E H and Helgeson H C. 1993. Calculation of the activity coefficients and degrees of formation of neutral ion pairs in supercritical electrolyte solutions. Geochim. Cosmochim. Acta. 55, 1235 ~ 1251
- Orgel L E. 1966. An intraduction to transition metal chemistry: Ligand field theory. London: Methuen
- Ortoleva P, Chadam J, Merino E, and Sen A. 1987b. Geochemical self organization II: The reactive infiltration instability, Amer. J. Sci., 287, 1008 ~ 1040
- Ortoleva P, Merino E, Moore C, Chadam J. 1987a. Geochemical self organization I: The reactive transport feedbacks and modeling approach, Amer. J. Sci., 287, 979 ~ 1007
- Pazos Capeans P, Barciela Alonso M C, Bermejo Barrera A, et al. 2005. Chromium available fractions in arousa sediment using a modified microwave BCR protocol based on microwave assisted extraction. Talanta, 65: 678 ~ 685
- Pennington J T, Jones J W. 2003. Molybdenum, nickel, cobalt, vanadium, and strontium in total diets. J. Am. Diet Assoc., 1987: 1644 ~ 1650
- Peregoedova A, Barnes S-J and Baker D. 2003. Transport of platinum-group elements in a S-dominated vapor at magmatic temperatures. Abstracts with Programs-Geological Society of America, 35 (6): 231
- Plumlee G S et al. 1994a. Chemical reaction path modeling of ore deposition in Mississippi Valley type Pb Zn deposits of the Ozark region, U. S. Midcontinent. Econ. Geol. 89, 1361 ~ 1382.3
- Plumlee G S et al. 1994b. Fluid chemistry evolution and mineral deposition in the Main stage Creede epithermal system. Econ. Geol., 98, 1860 ~ 1882
- Plumlee G S et al. 1995. The potential role of magmatic gases in the genesis of Illinois Kentucky fluorspar deposits: Implications

from chemical reaction path modeling. Econ. Geol. 90, 999 ~ 11011

- Pokrovski G B, Zakirov I V, Roux J, et al. 2002. Experimental study of arsenic speciation in vapor phase to 500 °C : Implications for As transport and fractionation in low density crustal fluids and volcanic gases. Geochimica et Cosmochimica Acta, 66 (19): 3453 ~ 3480
- Pokrovski G S, Roux J and Harrichoury J-C. 2005. Fluid density control on vapor-liquid partitioning of metals in hydrothermal systems. Geology, 33 (8): 657 ~ 660
- Poledniok J, Buhl F. 2003. Speciation of vanadium in soil. Talanta, (59): 1~8
- Ramberg H. 1952. Chemical bonds and distribution of cations in silicates. J. Geol. 60, 331 ~55
- Reed M H. 1982. Calculation of multicomponent chemical equilibria and reaction processes in systems involving minerals, gases, and an aqueous phase. Geochim. Cosmochim. Acta. 46, 531 ~ 528
- Reed M H. 1983. Seawater basalt reaction and the origing of greenstone and related ore deposits. Econ. Geol., 78, 466~485
- Ringwood A E. 1955. The principles governing trace element distrbution during magmatic cystallization, Geochim Cosmochim Acta, 7: 189 ~ 202
- Rose N M. 1995. Geochemical consequences of fluid flow in porous basaltic crust containing permeability contrasts. Geochim. Cosmochim. Acta. 59, 4381 ~ 4392
- Rusk B G, ReedM H, Dilles JH, Klemm LM and Heinrich C A. 2004. Compositions of magmatic hydrothermal fluids determined by LA-ICP-MS of fluid inclusions from the porphyry copper-molybdenum deposit at Butte, MT. Chemical Geology, 210: 173 ~ 199
- ShmulovichK I and Churakov S V. 1998. Natural fluid phases at high temperatures and low pressures. Journal of Geochemical Exploration, 62: 183 ~ 191
- Shock E L and Helgeson H C. 1988. Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures: Correlation algorithms for ionc species and equation of state predictions to 5 kb and 1000°C. Geochim. Cosmochim. Acta. 52, 2009 ~ 2036
- Shock E L and Koresky C M. 1995. Metal-organic complexes in geochemical processes: Estimation of standard partial molal thermodynamic properties of aqueous complexes between metal cations and monovalent organic acid ligands at high pressures and temperatures. Geochim. Cosmochim. Acta. 59, 1497 ~ 1532
- Shock E L, Helgeson H C and Sverjensky D A. 1989. Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures: Standard partial molal properties of inorganic neutral species. Geochim. Cosmochim. Acta. 53, 2157 ~ 2183
- Shock E L, Oelkers E H, Johnson J W, Sverjensky D A and Helgeson H C. 1992. Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures: Effective electrostatic radii to 5 kb and 1000°C. J. Chem. Soc. London. Faraday trans. 88, 803 ~ 826
- Spycher N F. and Reed M H. 1989. Evolution of a Broadlands type epithermal ore fluid along alternative p T paths: Implications for the transport and deposition of base, precious, and volatile metals. Econ. Geol. 84, 328 ~ 359
- Steelfel C I and Lasaga A C. 1994. A coupled model for transport of multiple chemical species and kinetic precipitation dissolution reactions with application to reactive flow in single phase hydrothermal systems, Amer. J. Sci., 294, 529 ~ 2101
- Sverjensky D A, Shock E L and Helgeson H C. 1997. Prediction of the thermodynamic properties of aqueous metal complexes to 1000 °C and 5 kb. Geochim. Cosmochim. Acta. 61, 1359 ~ 1412
- Symonds R B and Reed M H. 1993. Calculation of multicomponent chemical equilibria in gas-solid-liquid systems; calculation methods, thermochemical data, and applications to studies of high-temperature volcanic gases with examples from MountSt. Helens. American Journal of Sciences, 293 (8): 758 ~ 864
- Szpunar J, Lobinski R. 1999. Speciation in the environmental field trends in analytical chemistry. Fresenius J Anal Chem, 363: 550~557
- Szteke B, Jedrzejczak R, et. al. 1989. Influence of the environmental factors on cadmium content in strawberry fruit [J]. Fruit Science Reports, 16 (1): 1~6
- Tanger J and Helgeson H C. 1988. Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures: Revised equations of state for the standard partial molal properties of ions and electrolytes. Amer. J. Sci.

288, 19~98

- TangJianwu, Ni Shijun, and Wang Xuben. 1996. A numerical calculation programof geochemical kinetics to diagenetic fluid/mineral intereaction J: Com puting Techniquesfor Geophysical and Geochemical Exploration, V. 18, p. 287 ~ 293, in Chinese
- Taran Y A, Bernard A, Gavilanes J C and Africano F. 2000. Native gold in mineral precipitates from high-temperature volcanic gases of Colima volcano, Mexico. Applied Geochemistry, 15: 337 ~ 346
- Teng Y, Tuo X, Ni S, et. al. 2003. Environmental geochemistry of heavy metal contamination in soil and stream sediment in Panzhihua Mining and Smelting area, Southwestern China. Chinese J. of Geochem. 22 (3): 253 ~ 262
- Teng Yangguo, Ni Shijun et. al. 2002. Geochemical baseline and trace metal pollution of soil in Panzhihua Mining area. Chinese J. of Geochem., 21 (3): 274 ~ 281
- Tenyakov V A. 1965. The geochemistry of vanadium in bauxtis. Geokhimiya, 6: 733 ~738
- Toutain J P, Aloupogiannis P, Delorme H, et al. 1990. Vapor deposition of trace elements from degassed basaltic Lava, Piton de la Fournaise volcano, Reunion Island. Journal of Volcanology and Geothermal Research, 40: 257 ~ 268
- Ulrich T, Günther D, Heinrich C A. 1999. Gold concentrations of magmatic brines and the metal budget of porphyry copper deposits. Nature, 399 (17); 676 ~ 679
- Wahrenberger C, Seward T M, Dietrich V. 2002. Volatile trace element transport in high temperature gases from Kudriavy volcano (Iturup. Kurile Islands, Russia). Water Rock Interactions, Ore Deposits and Environmental Geochemist ry, 7: 307 ~ 327
- Wang Xuben, Ni Shijun, Luo Yutian, Yang Saoguo, and Liu Lihua. 1996. Geothermal evolution characteristics and their geological interpretation of the Tuoshi area in Jianghan basin J : Journal of Chen gdu Institute of Technology, V. 23, P. 30 ~ 35, in Chinese
- White W M. 2005. Geochemistry, www. imwa. info/Geochemie/Chapters., 2008
- Wilkison R E, Duncan R R. 1993. Vanadium influence on calcium adsorption by sorghum root tips. J. Plant Nutrition, 10 (2): 126 ~ 132
- Williams-Jones A E and Heinrich C A. 2005. Vapor transport of metals and the formation of magamtic-hydrothermal ore deposits. Economic Geology, 100: 1287 ~ 1312
- Wolery T J. 1979. Calculation of chemical equilibrium between aqueous solution and minerals; the EQ 3/6 software package. UCRL - 52658, Lawrence Livermore Laboratory
- Wood S A et al. 1987a. Solubility of the assemblage pyrite-pyrrhotite-magnetite-sphalerite-galena- gold-stibnite-bsmuthinite-argentite-molybdenite in H₂O - NaCl - CO₂ solutions from 200° to 350°C. Econ. Geol., 82, p. 1864 ~1887
- Wood S A. 1987b. Thermodynamic calculations of the volatility of the platinum group elements (PGE): The PGE content of fluids at magmatic temperatures. Geochimica et Cosmochimica Acta, 51: 3041 ~ 3050
- Wood S A et al. 1992. The aqueous geochemistry of platinum, palladium and gold: Recent experimental constraints and a re-evaluation of theoretical predictions. Canadian Mineralogist, 30, p. 955 ~ 982
- Xiao Y, Lassaga A C. 1994a. Application of an Inito quantum mechanical potential surfaces to mineral physics calculations. Mineral Mag., 58 A, 992 ~ 993
- Xiao Y, Lassaga A C. 1994b. An Inito quantum mechanical studies of the kinetics and mechanisms of silicate dissolution: H⁺ (H₂O⁺) catalysis. Geochim. Cosmoch. Acta, 58, 5379 ~ 5400
- Xiao Y and Lasaga A C. 1996. Ab Initio quantum mechanical studies of the kinetics and mechanisms of quartz dissolution: OH catalysis. Geochim. Cosmoch. Arta, 60, 2283 ~ 2295
- Yang K and Scott S D. 2005. Vigorous exsolution of volatiles in the magma chamber beneath a hydrothermal system on the modern sea floor of the Easter Manus back-arc basin, Western Pacific: Evidence from melt inclusions. Economic Geology, 100: 1085 ~1096
- Yoder H S Jr. 1980. Experimental mineralogy: Achievements and prospects, Bull. Mineral, 103, 5 ~ 25
- Zakaznova Iakovleva V P, Migdisov Art A, Suleimenov O M, et al. 2001. An experimental study of stibnite solubility in gaesous hydrogen sulphside from 200 to 320 °C. Geochimica et Cosmochimica Acta, 65 (2): 289 ~ 298
- Zhang Ronghua, Hu Shumi. 2002. A case study of the influx of uppermantle fluids into the crust. Journal of Volcanology and Geothermal Research, 118: 319 ~ 338
- Перельман АИ. 1965. Ап кесандр Ильич, Геохмияэпиенетиче ских лрцессов (зона Гигенеза). Изд. е, ерербот. идол. М., Недра

# 地球化学原理与应用

倪师军 张成江 李泽琴 徐争启 汪云亮 编著



定价: 33.00 元