面向21世纪课程教材

面向21世纪课程教材
Textbook Series for 21st Century

地球化学

韩吟文　马振东　主编

地质出版社

高等教育面向21世纪课程教材项目

国家理科基地创建名牌课程项目

研究成果

高等教育面向21世纪课程教材

Textbook Series for 21st Century

地球化学

韩吟文　马振东　张宏飞　张本仁

李方林　高　山　鲍征宇

编

地质出版社

·北　京·

内 容 简 介

本教材以地球系统的化学组成为背景，对地球化学的基础理论（晶体和物质结构化学、水溶液化学、热力学和动力学理论及同位素地球化学等）进行了集中的论述，并以地球子系统的特征结合对其中作用的分析，深化、扩展了对前述基本理论及其应用。最后在地球系统的整体上，讨论了地球层圈的相互作用和演化中各类地球化学作用的相互制约和综合效应。编写者本着以学生为本，对基本原理、定律、概念表述力求准确完整；精选实例进行辩证分析，问题讨论的依据和思路清楚，使本教材有一定的特色和启示性。本教材主要面对初学地球化学的本科生和研究生，也可供地球科学和相关学科的研究人员自学或参考。

图书在版编目（CIP）数据

地球化学/韩吟文，马振东主编．-北京：地质出版社，2003.7（2004.5 重印）
面向 21 世纪课程教材
ISBN 7-116-03507-9

Ⅰ．地… Ⅱ．①韩…②马… Ⅲ．地球化学-高等学校-教材 Ⅳ．P59

中国版本图书馆 CIP 数据核字（2003）第 053130 号

DIQIU HUAXUE

责任编辑：王永奉 王 璞
责任校对：黄苏晔
出版发行：地质出版社
社址邮编：北京海淀区学院路 31 号，100083
电 话：（010）82324508（邮购部）；（010）82324572（编辑室）
网 址：http://www.gph.com.cn
电子邮箱：zbs@ gph.com.cn
传 真：（010）82310759
印 刷：北京朝阳区小红门印刷厂
开 本：787mm × 960mm 1/16
印 张：23.75
字 数：465 千字
印 数：3001—8000 册
版 次：2003 年 7 月北京第一版·2004 年 5 月北京第二次印刷
定 价：24.00 元
ISBN 7-116-03507-9/P·2243

（凡购买地质出版社的图书，如有缺页、倒页、脱页者，本社出版处负责调换）

前　言

20世纪20～30年代，地球科学大家族中诞生了一个新的成员，被称为“地球化学”。历经近1个世纪的艰辛探索，在化学、物理化学和地球动力学等学科发展的推动下，在现代科学技术的支持下，地球化学与相邻学科互相促进，学科的研究领域有了很大的拓展。20世纪70～80年代，地球化学学科逐渐走向成熟，学科的性质发生了质的飞跃，由单纯研究地球和地壳等自然系统中元素的分布量及元素在各地质体中的分配、集中分散、共生组合和迁移规律，进入到对这些规律的化学机制研究；从重点关注资源的勘察开发，到全面对各自然系统中物质化学运动的热力学和动力学机制的研究；地球化学的研究方法正在逐渐实现从表象到本质、从微观到宏观、从定性到定量的转变；地球化学的理论不断完善。地球化学的理论、方法、技术已逐渐渗透到地球科学及其他相关学科的研究领域，并成为地球科学中重大基础问题——诸如地球的形成、生命的起源等研究中一个不可或缺的方面军。

在地球化学发展的不同阶段，国内外地球化学家编写了多种地球化学专著和教材，从1960年起，仅中国地质大学曹添、於崇文、张本仁、赵伦山等前辈就先后出版过四版《地球化学》教材。近30年来地球化学学科也取得了迅猛的发展，为适应21世纪地球化学教学的需要，中国地质大学（武汉）地球化学研究所决定由所有从事地球化学教学的教师合力编写新版《地球化学》。在完成分章编写后，张本仁院士统阅了初稿，对教材的编写思想、选材、编排等提出了系统、全面、具体、中肯的意见，赵伦山教授也给本教材的编写提出了许多宝贵的建议。

本书的各章分工如下：第一章由李方林、高山执笔，第二章和第三章由韩吟文编写，第四章由韩吟文、鲍征宇合作完成，第五章和第六章分别由马振东和张宏飞编写完成，第七章和第八章由韩吟文执笔，第九章由张本仁完成。全部书稿完成后由韩吟文、马振东统一校核和整理，并由韩吟文编写了绪论。

编写过程受到张本仁院士和赵伦山教授的悉心指导和鼓励，张本仁院士还倾心参与编写，在此向两位老师表示诚挚的谢意。本书图件全部由何建华清绘，贾先巧、侯广顺、侯青叶参加了部分文字的录入和修订工作，在此谨表谢意。

历经一年多的重编，本教材终于完稿，在书稿付印之时，我们仍心怀忐忑，这不仅因为时间所限、资料收集不全，难免挂一漏万，更因为我们的学术

水平有限，在地球化学学科迅猛发展的今天，对目不暇接的大量新成果缺乏足够的分析和驾驭能力。此书中的不足和欠妥之处，诚望读者批评指正。

尽管此书远非完美，仍愿将它献给希望了解地球化学和关注地球化学教学的人们。

编写者

2002 年 3 月

目　录

前　言

绪　论 …… (1)

0.1　地球科学与地球化学 …… (1)

0.2　地球化学的基本问题及定义 …… (2)

0.2.1　地球化学的研究思路 …… (2)

0.2.2　地球化学的基本问题 …… (3)

0.2.3　地球化学的定义 …… (5)

0.2.4　地球化学的学科特点 …… (6)

0.3　地球化学发展简史 …… (7)

0.3.1　地球化学学科的建立 …… (8)

0.3.2　现代地球化学及其发展趋向 …… (9)

0.3.3　我国地球化学发展概况 …… (10)

0.4　地球化学的方法论和方法学 …… (10)

0.4.1　地球化学的方法论 …… (10)

0.4.2　地球化学的基本工作方法 …… (11)

第 1 章　太阳系和地球系统的元素丰度 …… (14)

1.1　太阳系的组成和元素丰度 …… (14)

1.1.1　太阳系组成的研究方法 …… (15)

1.1.2　陨石的化学成分 …… (15)

1.1.3　行星和月球的化学成分 …… (20)

1.1.4　太阳的化学成分 …… (25)

1.1.5　星际物质和宇宙射线的化学成分 …… (25)

1.1.6　太阳系的元素丰度及元素的起源 …… (27)

1.2　地球的结构和化学成分 …… (30)

1.2.1　地球的结构和各圈层的成分 …… (30)

1.2.2　地球元素丰度 …… (35)

1.3　地壳的化学组成 …… (39)

1.3.1　大陆地壳化学组成的研究方法 …… (40)

1.3.2　大陆地壳的结构与组成 …… (44)

1.3.3　地壳化学成分和元素克拉克值的地球化学意义 …… (48)

1.4　小结 …… (51)

第 2 章　元素的结合规律与赋存形式 …… (54)

2.1 自然体系及自然作用产物 …… (55)
2.1.1 地球化学体系的特征 …… (55)
2.1.2 自然过程产物的特征 …… (55)
2.1.3 自然界元素结合的基本规律 …… (56)
2.2 元素的地球化学亲和性及其分类 …… (56)
2.2.1 元素的地球化学亲和性 …… (56)
2.2.2 亲氧性元素和亲硫性元素 …… (57)
2.2.3 亲铁性元素 …… (58)
2.3 类质同象 …… (60)
2.3.1 类质同象和固溶体 …… (60)
2.3.2 控制类质同象置换的晶体化学因素 …… (60)
2.3.3 类质同象置换法则 …… (62)
2.3.4 类质同象规律的意义 …… (63)
2.4 晶体场稳定能及其对过渡金属行为的控制 …… (67)
2.4.1 晶体场理论概要 …… (67)
2.4.2 晶体场理论对过渡金属元素行为的控制 …… (71)
2.5 元素结合规律的微观控制因素 …… (73)
2.5.1 决定元素结合的基本参数 …… (74)
2.5.2 硫化物类矿物中的化学键及元素的行为 …… (81)
2.6 元素的地球化学分类和元素的赋存形式 …… (82)
2.6.1 元素的地球化学分类 …… (82)
2.6.2 元素的赋存形式 …… (86)
2.7 小结 …… (91)
第 3 章 水-岩化学作用和水介质中元素的迁移 …… (93)
3.1 地球系统的化学作用和化学迁移 …… (94)
3.1.1 地球系统的化学作用类型 …… (94)
3.1.2 元素的地球化学迁移 …… (94)
3.2 水-岩化学作用 …… (96)
3.2.1 水-岩化学作用的物理化学条件 …… (96)
3.2.2 水-岩化学作用的基本类型 …… (97)
3.2.3 地球中天然水的类型 …… (100)
3.2.4 水溶液中元素的搬运形式 …… (101)
3.3 水-岩化学作用的影响因素 …… (102)
3.3.1 体系组成对水-岩化学作用的影响 …… (102)
3.3.2 体系物理化学环境对水-岩化学作用的影响 …… (109)
3.4 水-岩化学作用的实例 …… (119)
3.4.1 风化过程中的水-岩化学作用 …… (119)
3.4.2 沉积地球化学作用 …… (128)

3.4.3 高温水-岩化学作用 …… (133)
3.5 小结 …… (138)
第 4 章 地球化学热力学与地球化学动力学 …… (140)
4.1 热力学基础 …… (141)
4.1.1 热力学第一定律和第二定律 …… (141)
4.1.2 热力学参数及其基本性质 …… (141)
4.1.3 平衡态及相律 …… (143)
4.1.4 化学平衡 …… (145)
4.2 热力学在元素结合规律中的应用 …… (147)
4.2.1 元素地球化学亲和性的热力学控制 …… (147)
4.2.2 矿物固溶体热力学 …… (148)
4.2.3 矿物溶解度及元素在流体中的存在形式 …… (151)
4.3 自然过程的方向和相图的编制 …… (155)
4.3.1 确定自然过程的方向和限度 …… (155)
4.3.2 矿物相平衡计算和相图的编制 …… (157)
4.3.3 相平衡研究的意义 …… (166)
4.4 地球化学动力学 …… (169)
4.4.1 基本概念 …… (169)
4.4.2 地球化学动力学研究步骤和方法 …… (169)
4.4.3 均相化学反应的速率定律 …… (171)
4.4.4 水-岩作用化学动力学 …… (175)
4.4.5 孔隙介质中流体渗流-组分扩散-化学反应耦合过程的动力学 …… (176)
4.5 小结 …… (179)
第 5 章 微量元素地球化学 …… (181)
5.1 微量元素地球化学基本理论 …… (181)
5.1.1 微量元素的概念 …… (181)
5.1.2 能斯特定律及分配系数 …… (182)
5.1.3 分配系数的测定及其影响因素 …… (184)
5.2 岩浆作用过程中微量元素分配演化的定量模型 …… (186)
5.2.1 岩浆形成过程中部分熔融模型 …… (186)
5.2.2 岩浆结晶过程中结晶作用模型 …… (188)
5.3 稀土元素地球化学 …… (189)
5.3.1 稀土元素的主要性质 …… (190)
5.3.2 稀土元素在自然界中的分布 …… (195)
5.3.3 稀土元素在自然界的分馏 …… (196)
5.3.4 REE 组成数据的表示 …… (197)
5.4 微量元素地球化学示踪作用 …… (202)
5.4.1 岩浆成岩过程的鉴别 …… (203)

5.4.2 成岩成矿构造环境的判别 …… (204)
5.4.3 成岩成矿物理化学条件示踪 …… (207)
5.4.4 地球历史中灾变事件的微量元素地球化学证据 …… (210)
5.5 小结 …… (211)
第 6 章 同位素地球化学 …… (213)
6.1 自然界同位素成分变化的机理 …… (213)
6.1.1 同位素的基本性质 …… (213)
6.1.2 自然界同位素成分变化 …… (214)
6.2 同位素地质年代学 …… (218)
6.2.1 衰变定律及同位素地质年代学的基本原理 …… (218)
6.2.2 Rb-Sr 法年龄测定及 Sr 同位素地球化学 …… (221)
6.2.3 Sm-Nd 法年龄测定及 Nd 同位素地球化学 …… (225)
6.2.4 U-Th-Pb 法年龄测定及 Pb 同位素地球化学 …… (231)
6.2.5 K-Ar 法及 ^{40}Ar-^{39}Ar 法年龄测定 …… (239)
6.2.6 ^{14}C 法年龄测定 …… (241)
6.2.7 其他同位素年龄测定方法 …… (242)
6.2.8 同位素封闭温度及冷却年龄 …… (242)
6.2.9 同位素年代学的地质意义 …… (243)
6.3 稳定同位素地球化学 …… (246)
6.3.1 氢、氧同位素地球化学 …… (246)
6.3.2 硫同位素地球化学 …… (254)
6.3.3 碳同位素地球化学 …… (259)
6.4 小结 …… (266)
第 7 章 岩浆化学作用 …… (268)
7.1 岩浆的成分与性质 …… (268)
7.1.1 岩浆起源与化学组成 …… (268)
7.1.2 岩浆熔体结构 …… (269)
7.1.3 岩浆的性质 …… (271)
7.1.4 岩浆中的水和其他挥发分 …… (272)
7.2 岩浆演化过程元素的行为 …… (275)
7.2.1 岩浆的形成机制 …… (275)
7.3 岩浆源区和构造环境的判别 …… (279)
7.3.1 火成岩中元素及同位素组成与源区和构造环境的关系 …… (279)
7.3.2 微量元素和同位素示踪标志的选择原则 …… (281)
7.3.3 微量元素和同位素示踪应用 …… (284)
7.4 岩浆的演化机制与岩浆成矿 …… (292)
7.4.1 类质同象规律对岩浆结晶分异过程微量元素富集的影响 …… (292)
7.4.2 岩浆作用过程微量元素的富集成矿 …… (296)

7.5 小结 …… (301)
第 8 章 有机地球化学 …… (303)
8.1 自然界中的有机质和元素的生物循环 …… (303)
8.1.1 自然界中的有机质 …… (303)
8.1.2 有机反应、能量的转换与储存 …… (309)
8.1.3 元素的生物地球化学循环 …… (311)
8.1.4 有机质的同位素研究 …… (314)
8.1.5 生物标志化合物 …… (315)
8.2 可燃类矿床的有机地球化学 …… (317)
8.2.1 煤的有机地球化学 …… (317)
8.2.2 石油的有机地球化学 …… (319)
8.3 金属成矿过程中生物和有机质的作用 …… (323)
8.3.1 有机质对金属的富集作用 …… (323)
8.3.2 层控矿床有机地球化学 …… (330)
8.4 小结 …… (336)
第 9 章 地球的化学演化 …… (338)
9.1 地球的形成和早期分异 …… (338)
9.2 地壳的形成与演化 …… (340)
9.2.1 原始地壳的成因 …… (340)
9.2.2 原始地壳的成分 …… (341)
9.2.3 洋壳的形成 …… (342)
9.2.4 陆壳的形成与早期发展 …… (343)
9.2.5 地壳的化学演化 …… (345)
9.3 大气圈和水圈的演化 …… (348)
9.3.1 大气圈和大洋的成因 …… (348)
9.3.2 早期大气圈的成分 …… (349)
9.3.3 早期的大洋 …… (350)
9.3.4 大气圈-海洋系统的演化 …… (351)
9.3.5 大气圈 CO_2 的历史 …… (352)
9.3.6 大气圈自由氧（O_2）的历史 …… (353)
9.4 生物圈的演化与生物地球化学循环 …… (356)
9.4.1 生命的起源 …… (356)
9.4.2 生物地球化学作用的演化 …… (358)
9.5 全球性变化 …… (362)
9.5.1 海相碳酸盐岩锶同位素组成的演化 …… (362)
9.5.2 海相沉积硫化物和硫酸盐的硫同位素组成变化 …… (363)
9.5.3 古气候的变化 …… (365)
9.5.4 矿床类型随地质时代的演化 …… (366)
9.6 小结 …… (370)

绪　论

与生俱来的好奇心，是人类观察和认识世界的动力，但要发展一门学科则需要人类持续不断地系统探索。关注地球及宇宙的人们已发现：地球及整个宇宙都是由永恒运动的物质构成的。地球内部的不稳定核素自发地进行衰变，其所释放的能量是地球物质运动的主要能源，它们足以引发岩石熔融、岩浆活动、火山喷溢，以至全球规模的构造运动等各种作用过程。物质组成和能量分布的不均一性，导致了地球不同尺度物质系统间的物质交换和相互作用。地球表层物质运动的能量则主要来自太阳，近现代生物，尤其人类的活动也对地球表层的物质组成、运动方式产生了明显的影响。几十亿年来经久不息的地球物质运动，既不断改变着地球的内部结构和外貌，也推动着垣素间的结合、分异和迁移活动。地球科学面对的就是这样一个已经历了几十亿年发展变动，至今仍在持续演化的地球。

0.1　地球科学与地球化学

地球及其子系统内部、系统与环境间总是处于相对不平衡状态，因此，地球不仅有复杂的组成，而且是一个在不断运动着的物质体系。

地球系统的物质运动可以表现为力学的、物理学的、化学的和生物学的运动形式，而且各种运动形式相互作用，构成综合、复杂的高级运动。对地球及各子系统中各类基础运动形式的综合研究，是地球科学的目标和任务。

地球物质的各种运动形式互相依存和互相制约，并可以互相转化。以大洋板块向大陆板块之下的俯冲为例：当洋壳板块在板块会聚带向大陆之下俯冲时，主要表现为构造（力学）运动；随洋壳板块下插，板块的温度压力不断升高（物理环境的变化），导致洋壳板块脱水和变质，甚至产生岩浆（化学反应）。在这一过程中，洋壳板块的远洋沉积物中所含的生物遗体或其他有机分子可以发生降解作用（生物化学反应）。

地球形成初期，地球物质经分异形成了圈层结构。而后，圈层间不断发生的物质和能量交换及动量的传递、对流等，使地球整体构成一个完整的动力学系统。因此，不同圈层间物质的相互作用是推动地球发展演化的动力。

在地球的圈层结构形成后的漫长时期，均有岩浆、沉积、变质作用和造山运动发生，表明在地球历史中相同的地质事件可以重复出现。然而，随时间推

移类似事件的特性会发生变化。例如，源自地幔的岩浆作用仅在前寒武纪才能产生科马提岩浆，以后则只能产生玄武岩浆；又如，随着大气成分的演变，在早前寒武纪形成的沉积铁矿以硅铁建造为主，震旦纪时主要生成鲕状赤铁矿，显生宙又转为以湖相沉积为主；地球上的生物从无到有，由低级向高级演化，其间还曾发生过大规模的生物大爆炸和生物灭绝事件。以上事实说明，地球的发展演化具有旋回性和非均变性（突变性）发展的特点。

地球演化的旋回性使得有可能通过研究近现代的地质作用来了解历史上的地质作用；地球演化的非均变性又使地球科学家认识到：不能简单、机械地“将今论古”，必须用发展、变化的观点来认识地球的形成演化历史。

地球是一个极其复杂的物质体系，地质体或地球各圈层构成了地球的子系统。地球科学的众多分支学科从不同侧面研究地球的过去和现在。地球运动的载体是地球系统中的物质，原子和离子是这些物质客体中具有独立化学个性的最小组成单位，地球化学从这些最小的物质组成单位入手，着重研究地球及其子系统中物质的化学运动。地球化学的研究目标与其他地球科学一致，它与其他地球科学之间的区别只是在解决问题的途径上有所不同。地球化学与化学研究的物质单位相同但基本目标不同，化学的主要任务是阐明化学元素间的结合力和结合方式、尝试合成新的化合物等，而地球化学是通过应用化学理论来阐明元素在自然界的行为，并借此探索地球的奥秘。从这个意义上讲，地球化学虽然有化学科学的属性，但不应属于化学类学科，而是地球科学中的一个二级学科。它和其他地球科学二级学科一起，对地学起着支撑的作用，它一方面从地球的一种基本运动（化学运动）形式来研究地球，另一方面已进展到以地球或其子系统作为学科的研究对象，地球化学具有很广阔的研究领域。

0.2 地球化学的基本问题及定义

0.2.1 地球化学的研究思路

地球化学是20世纪初期由地质学与化学类学科结合产生的一门边缘学科。现在它已经形成了自己独立的研究思路和研究方法，地球化学的基本研究思路可概括为：

（1）自然过程在形成宏观地质体的同时也留下了微观踪迹，其中包括了许多地球化学信息。如造成了系统各部分常量、微量元素和同位素组成的变化，元素相互结合和赋存状态的改变，等等。这些微观踪迹中包含着重要的地球演化信息，地球化学就是通过辨识这些微观踪迹来追索地球历史的。

（2）自然界物质的运动和存在状态是环境和体系介质条件的函数。地球化学将任何自然过程都看成是热力学过程，应用现代科学理论来解释自然体系化

学变化的原因和条件，使有可能在更深层次上探讨和认识自然作用的机制。

（3）地球化学问题必须置于地球或其子系统（区域岩石圈、壳、幔）中进行分析，以系统的组成和状态来约束作用过程的特征和元素的行为。

由于地质作用规模宏大、时间持久、作用因素复杂且多次作用叠加，地球化学研究必须观察和分析多种变量，确立多层次的指标，才有可能追踪地球的历史。

0.2.2 地球化学的基本问题

围绕原子在自然环境中的变化及其意义，地球化学研究涉及以下四个基本问题。

0.2.2.1 地球系统中元素及同位素的组成（丰度 abundance 和分配 distribution）问题

作为一门独立的学科，地球化学的研究对象是地球中的原子。地球化学研究的第一个基本任务是研究元素在地球及各子系统（地壳、地幔、地核）中的化学成分和元素平均含量（丰度）。目前，对现今地壳的平均化学成分已取得较多的数据，对地球深部圈层及地球在各主要历史时期的元素含量的了解还处在探索阶段。丰度问题的解决是研究地球物质化学演化历史的基础。有关丰度的研究思路、研究方法及成果将在第一章进行介绍。

在看似纷繁的元素含量数据中，包含着极重要的地质作用信息。如岩石学根据岩石中主要组分 SiO_2 的含量来划分火成岩的岩石大类，地球化学对火成岩中微量元素组成的研究查明：酸性岩中含 Be 为 $1.6\times10^{-6}\sim5.5\times10^{-6}$；Cr 为 $4.1\times10^{-6}\sim38\times10^{-6}$，而基性岩中 Be 的含量为 $0.4\times10^{-6}\sim1.0\times10^{-6}$，Cr 的含量为 $30\times10^{-6}\sim200\times10^{-6}$。也就是说，通常情况下根据火成岩中微量元素的含量也能识别岩石大类，而且其鉴别效果与主量元素 SiO_2 指标是等效的。不同的地质构造单元、不同的岩石、矿床和矿物中，元素的含量不同，这是由于不同地球化学体系的化学组成差异造成的。相同类型的地质构造单元、岩石、矿床和矿物中，元素的含量也不完全相同，这是体系所处的热动力学条件差异造成的。探讨元素在地球化学体系中不同相（矿物）之间元素含量的变化及其与热力学条件的依存关系，是元素分配的研究范畴。从动态的角度进行研究还可以得到有关元素分配自然演变的认识。

0.2.2.2 元素的共生组合和赋存形式问题

具有相同或相似迁移历史和分配规律的各种元素在地质体中有规律的组合，称为元素的共生组合。其实质是，在自然环境中由化学作用形成各类化合物时，元素的分配和组合是有规律的，不同组成和不同成因的地质体，各有特定的元素组合。例如，Cu、Pb、Zn 等常在热液矿床中富集，Cr、Ni、Co 和铂族元素等则倾向在基性、超基性岩中成矿。不同元素的存在形式也各不相同，

如在岩石圈中，Ti、Cr、Mn 等呈氧化物，Cu、Pb、Zn、Ni、Co 等多呈硫化物，铂族元素除少量形成硫化物外，主要以自然元素和金属互化物形式存在。不同的元素共生组合，也是元素在不同热动力条件下遵循一定分配规律的反映。元素在系统中不同部分的分配往往是不均匀的，元素在系统中分配的不均匀性，导致了元素在子系统中的分散和集中。本书第二章将分析地壳元素结合的微观规律，第四章将讨论热力学条件对元素结合规律的控制。

当已形成的地质体解体后，原子将转入活动状态，经重新组合进入新的结合状态，并形成新的地质体。原子在地质体中的存在状态是地质体形成时物理化学条件的反映，因而元素的存在形式能指示地质体的成因。如在自然环境中，金常呈自然金属状态，但在富含 Cl^-、HS^- 等配合剂的热液中，Au 可被氧化成 Au^+ 和 Au^{3+}，以络合物的形式迁移。

0.2.2.3 元素的迁移和循环

元素的重新组合常伴随元素的空间位移及元素在系统不同部分状态的转化，这样的过程称作元素的地球化学迁移，它是包含了体系物理化学条件和迁移介质特性等制约关系变化的动态过程。元素的分布、分配、共生组合和分散、集中等特征，实质上是自然界原子结合、转化及迁移运动的结果和表现。元素迁移的自然过程是难以直接观察的，但是只要系统地对比各种地质和地球化学的实际资料，研究产生实际结果的原因和条件，就能够得出元素的迁移规律。例如，通过对一条矿脉的考查，根据矿体和相关岩石中在成矿前后元素含量的变化及围岩的蚀变特征，就能追踪元素迁移的过程；通过矿脉中矿物形成的化学反应可以推断成矿流体的组成和性质；综合对反应和过程的认识，可以判断元素发生活化、转移和富集的化学机制。在不同条件下元素迁移过程的相互转换，有些元素的迁移链可以首尾相接，构成迁移循环。

元素的迁移是地球化学研究的核心问题之一，除了封闭系统的化学作用外，自然界化学作用过程常伴随有元素的迁移活动。本书大部分章节讨论的地球化学过程，都涉及元素的迁移问题。

0.2.2.4 地球的历史与演化

地球的历史是一个由大量地质事件构成的漫长的时间序列，它具有灾变和渐变相间、分阶段循环叠加、总体呈单向发展的特征，地球科学在认识这一复杂过程时，主要依据能保留事件踪迹的证据。元素和同位素的迁移活动寓于地质作用之中，地质事件对微量元素及核素的影响有可能跨越后期作用而被保留下来，因此同位素和微量元素组成上的变异常常能提供最接近事实的证据。同位素地球化学和微量元素地球化学已为“考证”前寒武纪历史和前地质时期的地球历史提供了一套完整的理论和工作方法。通过微量元素或同位素的变异来揭示地质作用过程的特征，称为微量元素或同位素“示踪”，这一领域的研究思路和基本研究方法将在本书第五章和第六章进行介绍。第九章则在较大的时

间尺度上讨论地球的化学演化问题。

综上所述，地球化学通过观察原子之“微”，以求认识地球和地质作用之“著”，地球化学总的科学思路可概括为：以化学、物理化学等基本原理为基础，以研究原子（包括元素和同位素）的行为为手段，来认识地球的组成、历史和地球化学作用过程。

0.2.3 地球化学的定义

考察地球、地壳、地质体以至其他自然产物的形成和化学作用的演化历史，构成了地球化学独立的研究任务。以下通过介绍地球化学发展的不同阶段对学科的定义，来说明地球化学学科性质和任务的演变。

从“地球化学（Geochemistry）”这一术语不难看出，这一学科是“地质学（Geology）”与“化学（Chemistry）”类学科相结合产生的一门边缘学科。1838年瑞士化学家舍恩拜因（Schönbein）第一次提出了“地球化学”这个名词。1842年他预言“一定要有了地球化学，才能有真正的地质科学”。20世纪前半叶，在结晶学、矿物学、物理学和化学等有关学科研究不断深入的基础上，地球化学学科应运而生。

在地球化学学科的建立阶段，不少学者提出过对“地球化学”的定义。B.И. 韦尔纳茨基（1922）认为：“地球化学科学地研究地壳中的化学元素，即地壳的原子，在可能范围内也研究整个地球的原子。地球化学研究原子的历史、它们在空间上和时间上的分配和运动，以及它们在地球上的成因关系”。A.E. 费尔斯曼（1922）提出了类似的观点：“地球化学研究地壳中化学元素——原子的历史及其在自然界各种不同的热力学与物理化学条件下的行为”。V.M. 戈尔德施密特（1933）认为地球化学的研究应扩大到整个地球，他提出：“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成分，另一方面要发现控制各种元素分配的规律”。经典地球化学家给出的定义代表了地球化学发展的一个历史阶段，在这个阶段，地球化学主要研究地球中元素的分布、分配、共生组合，以及元素集中、分散与迁移的化学机制，即研究“地壳中的原子及元素行为”的阶段。

近半个世纪以来，地球化学的研究领域和研究思路都有了开拓性的进展。一方面，随着宇宙探测技术的迅速发展，对地球以外星体化学的研究工作日益增多，地球化学家已将宇宙化学的研究内容包括到地球化学的研究领域中来；另一方面，由早期注重元素行为的研究向较大自然系统（如地球、地圈）等形成过程的化学作用及化学成分演化等基础问题的研究转变，因而对地球化学学科有必要给出新的定义。美国全国地球化学委员会地球化学发展方向小组委员会（1973）给地球化学做出如下定义：“地球化学是关于地球（Earth，the globe）和太阳系（solar system）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面”。该委员会还指出：“地球化学包括组成太阳系的宇宙尘埃化学；地球、月球和行星化学；地壳、地幔和地核化学；岩石循环化学；海洋与大气的化学演化；岩石中有机质的化学”。1982 年梅森（Mason）也提出“地球化学是研究地球整体及其各组成部分的化学的科学”，“地球化学阐述在地球范围内元素在空间和时间上的分布和迁移问题”。1985 年涂光炽提出的地球化学定义为：“地球化学是研究地球（包括部分天体）的化学组成（chemical composition，chemical constitution）、化学作用（chemical action，chemical process）和化学演化（chemical evolution）的科学”。

地球化学历经 80 余年的历史，虽然对它的研究范围、任务的认识已经有了一定的演变和发展：早期研究元素的历史主要解决成岩和成矿作用问题，现今主要通过研究地球的化学组成、化学作用和化学演化，解决地球、地圈、太阳系、行星的形成演化历史。现代学者对地球化学认识的进展，一方面表现为学科研究范围的扩大，另一方面对地球化学研究的着眼点也从“地壳中的原子”和“元素的行为”发展为地球的“化学组成”、“化学演化”，以至“地球和行星演化中的所有化学方面”。因此，地球化学的中心课题是通过观察和揭示这些客体的化学特性、所处的热动力学环境，以及在客体中或与客体有关的系统中发生的作用过程。也就是说，研究元素的行为已不是地球化学研究的主要目标，它已成为研究自然作用过程和地球演化的手段和途径。

根据以上理解，“地球化学是研究地球及其子系统（含部分宇宙体）的化学组成、化学机制和化学演化的科学”可能是对地球化学定义的简洁表述，它强调了地球及其子系统是地球化学研究的主要对象，而地球化学的基本研究内容是在地球及其子系统中发生的各种自然作用的动态机制和物质系统的化学演化历史。

0.2.4 地球化学的学科特点

根据定义和基本问题，不难看出地球化学具有如下学科特点：

（1）地球化学研究的主要物质系统是地球、地壳及地质作用体系，因此它是地球科学的一部分。地球化学针对自然作用过程提出问题，应用地球化学的理论和方法进行研究，最后得出对自然作用化学机制的认识。

（2）地球化学着重研究地球系统物质运动（含地质运动）中物质的化学运动规律。在地球科学中，地球化学与同是研究地球物质组成的结晶学、矿物学、岩石学和矿床学等学科的关系特别密切。矿物学、岩石学和矿床学往往借助并引进地球化学的理论，来研究各自学科的问题。地球化学研究系统或过程中微量元素和同位素的分配行为和演变，地球化学的基本原理具有普遍性的指导和应用意义。通过地球化学研究，可以更好地回答：岩浆形成的深度和温度、各类变质岩的形成温度和压力、沉积物是否进入地幔、金属矿床和石油的

形成环境和条件等各类问题。

（3）地球化学研究原子的自然历史，必然联系到元素自身的性质及其所处的热动力学条件。因此，地球化学以化学类科学（无机化学、有机化学、物理化学、热力学、解析化学以及化学动力学等）为理论基础。相关的基础自然科学还有物理学、数学等。这些学科使地球化学在考查元素的行为规律时具备了强有力的基础理论的支持，在推动学科定量化和预测化的进程中起着重要作用。

（4）地球化学与有关学科密切结合和相互渗透，使得地球化学的研究范畴不断扩大，并繁衍出众多分支学科。地球化学派生的分支学科有：海洋地球化学、生物地球化学、环境地球化学、区域地球化学、个别元素地球化学、成岩成矿作用地球化学、同位素地球化学和地球化学热力学等。

（5）地球化学在密切关注人类生活和生产活动中发展，它运用学科自身的知识、理论、研究思路和工作方法研究矿产资源、资源利用以及农田、畜牧、环境保护等多方面的问题。因此，地球化学也是应用性很强的学科。当前，环境地球化学已成为环境科学中的核心组成部分，诸如：酸雨的形成、臭氧空洞的成因、全球变暖和温室效应、水和土壤环境的污染等，都是环境地球化学关注的问题，对环境问题的认识和分析也要求应用地球化学的理论和知识。另外，如金属矿产和石油等大部分不可更新的资源的找寻和勘探，也需要地球化学方法和手段的支持。

（6）地球化学只有约 100 年的历史，是年轻的发展中的科学。随各类研究资料的不断积累，地球化学的理论和方法也一再更新。地球化学是 20 世纪的新兴学科，也是 20 世纪最活跃的地球科学分支学科。在刚过去的 50 年中，人类对地球认识的进展比在此之前的整个人类历史的积累都丰富。这不仅意味着人类视野的扩大和资料积累量的迅速增长，更体现出人类在认知地球的深度上质的变化。

0.3 地球化学发展简史

地球化学产生于 20 世纪，但地球化学的萌芽思想却源远流长。早在 2500 年前我国的《山海经》中便已描述了 70 多种金属和非金属矿物及其产地；西周时期的“五行”说将自然物质划分为水、火、木、金、土，是人类最早对地球物质状态的分类。人们在矿业生产中也逐渐产生了对元素的共生、分带和地球化学找矿标志的直观认识。如：在距今 1500 年前的《地镜图》中已有：“草茎赤秀，下有铅；草茎黄秀，下有铜……”的记述；古代希腊人在《论石头》一书中描述了 16 种矿物和岩石的属性；亚里士多德将地球物质运动看成是四元素（火、气、土、水）与四性（热、冷、干、湿）的结合和变换转化等。这

些都反映出在人类历史的早期已对地球化学现象有所认识。

0.3.1 地球化学学科的建立

18 世纪起，在矿物学和矿床学研究的基础上地球化学资料开始迅速积累。18 世纪后期，欧洲工业革命导致近代生产的兴起，促进了采矿和地质学的发展。整个 19 世纪，矿物、岩石、自然水和气体分析数据等地球化学资料的积累是地质学和矿物学研究的副产品。20 世纪初，地球化学学科诞生，其中美国、北欧和苏联的地球化学学派做出了杰出贡献。

美国克拉克（F.W.Clarke）在从 1884 年开始的 41 年中，致力于探讨地壳、水圈和气圈的平均化学成分。1908 年《地球化学资料》（Data of Geochemistry）一书问世，该书首次发表了关于地壳中 50 种元素平均含量的总结资料。1924 年该书的最后版本至今仍有重要价值。美国华盛顿卡内基研究所（Carnegie Institution）1905 年建立了“地球物理实验室”，可以在有控制的条件下将物理化学原理应用于地质过程的实验研究，开辟了实验地球化学方向。

同一时期，在挪威由沃格特（J.H.L.Vogt）和布勒格（W.C.Brφgger）创立了另一个地球化学学派，后来由于戈尔德施密特（V.M.Goldschemidt）及其同事的工作而驰名于世。戈尔德施密特 1911 年在他的博士论文——克利斯提阿尼阿地区（奥斯陆旧称）的接触变质作用（Die Kontaktmetamorphose in Kristianiagebiet）中，运用相律研究了由接触变质作用引起的矿物成分变化，这是对地球化学基础理论的重要贡献。1922～1926 年，戈尔德施密特等应用 X 射线衍射技术研究了化合物的晶体结构，为阐明元素在结晶物质中的分配规律和控制因素建立了基础；1933 年他进一步成功地阐明了元素在矿物中的分配和结合规律。结合定量光谱分析方法，他还在元素地球化学研究方面取得了重要成果。

20 世纪 20～30 年代，另一个重要的地球化学学派在原苏联建立，韦尔纳茨基（В.И.Вернадский）和费尔斯曼（А. Е.Ферсман）是这个学派的核心和创始人。韦尔纳茨基应用地壳中元素分布和迁移的知识发展了矿物成因及其历史的方向；创立了生物地球化学和放射性元素地球化学等分支。费尔斯曼对当时积累的大量地球化学资料进行了系统的理论总结；创立了地球化学过程能量分析原理和方法；开创了区域地球化学研究领域；最先倡导了地球化学找矿方法。

在地球化学开创时期，经历了较长的资料积累阶段，然后主要由于克拉克、戈尔德施密特、韦尔纳茨基和费尔斯曼等人的巨大贡献，才使得地球化学从分散的资料描述发展成为有系统理论和独立研究方法的学科。

第二次世界大战后，地球化学进入建设阶段。这一阶段的主要特点是：①地球化学由地质学的分支学科发展成为地球科学的三大分支学科之一；②地球化学的任务由解决矿藏-资源问题发展到解决地球科学问题；③建立了较完整

的地球化学理论体系，形成了独具特色的研究思路和工作方法，同时分支学科不断形成和发展完善；④成为当前国际地球科学重大前沿领域——全球变化与大陆动力学研究的重要支撑学科之一。

0.3.2 现代地球化学及其发展趋向

20世纪70年代以来，地球化学进入了现代地球化学发展阶段。现代地球化学的主要特征可概括如下：

（1）各种精密、灵敏、高效的分析技术不断引入，微区、微量分析（X光荧光分析、等离子光量计、精密质谱仪、电子探针等）和实验模拟技术不断得到改进；随宇航、超深钻、深海探测等研究的进展，人类得以更全面深入地观察和认识地球。

（2）基础科学成果的引入和广泛运用，提高了地球化学的理解能力和认识深度。如化学热力学、化学动力学和量子力学新理论的引入，又如随板块理论的掘起和随之而来的对岩石圈-地幔性质和演化的兴趣，以及登月、陨石资料的积累等，促使地球化学突破了原来的研究范围，并向定量化、模型化、预测化的方向大大地跨进了一步。

（3）地球化学与相邻学科的相互渗透和结合是它不断开拓前进的重要动力。目前地球化学分支学科早已超过20多个（涂光炽，1984），这些分支学科各自有一定的研究领域和明确的研究任务，在理论上和方法上均自成体系。

（4）随着电子计算机的普及及电子技术的不断提升，地球化学“正在进入一个对自然过程进行全面、广泛的数字模拟的阶段”。

（5）地球化学在解决与人类息息相关的诸如矿产资源、能源、环境以及地震等问题方面提供了重要途径，做出了实际成果。地球化学在解决自然科学的重大基础问题——生命起源、地球与天体的形成演化、元素的合成等问题的研究中，正在发挥越来越大的作用。

现代地球化学的发展趋势是：

（1）由经验性研究向理论化方向发展　地球化学已有可能将对地壳和地幔中化学作用的研究与模拟实验研究相结合，即将逆向研究与正向研究相结合；

（2）不断引用相邻学科的最新理论和技术，使地球化学研究继续由定性研究向定量研究发展；

（3）为避免单项研究造成的结论的多解性，研究正在向与地球科学系统内其他学科及与相邻学科间密切结合的方向发展，即重视对同一科学问题进行综合探索；

（4）以地球化学理论、方法的不断发展为支持，地球化学参与重大科学问题研究的能力不断增强。如已积极参与地球和生命的起源、地幔柱的活动、地球动力学、造山带形成、地壳和大气圈的形成和演化等重大基础课题的研究等。

从地球化学的学科特点、研究现状和发展趋势来看，现代地球化学已经显示出作为一个系统学科、全面研究地球-太阳系形成演化过程化学机制的突出标志和趋向。

0.3.3 我国地球化学发展概况

我国地球化学工作主要始于20世纪50年代。最初是进行大规模的土壤、分散流和基岩地球化学测量。在1956年国家制定的12年科技发展长远规划中，提出了要大力发展地球化学。1958年中国科学院建立了地球化学研究室，后扩大为地球化学研究所。同时开始在一些高等院校内设置地球化学专业，培养地球化学专门人才。

20世纪80年代至今，随着我国地球化学专业队伍的迅速扩大，一批新的地球化学研究所和研究中心相继建立，并建立了一批具有先进测试设备和技术的实验室和计算中心。成矿作用地球化学、勘查地球化学、同位素地球化学、微迹元素地球化学、实验地球化学、环境地球化学、有机地球化学以及陨石化学、宇宙化学、岩石圈地球化学等多领域的研究已全面展开。低温地球化学、当代全球环境变化与 CO_2 的含量变化、有机成矿与金属成矿的作用关系、地球表层热状态与热水沉积作用、全球构造演化的化学地球动力学等，也受到我国地球化学家的广泛关注。目前我国地球化学研究已逐渐进入到与国际合作研究并同步发展的阶段。

0.4 地球化学的方法论和方法学

通过数十年的研究，人们逐渐认识到，要实现学科的发展，在进行地球化学工作时，应确立明确的指导思想，并以系统的地球化学研究方法为支持。

0.4.1 地球化学的方法论

(1) 自然体系的观点：将研究对象视为一个自然体系，综合研究体系内部的特征——物质组成、容量参数、强度参数等，体系的外部特征——环境和环境的变化等，并将自然化学过程与元素行为研究置于系统特征的约束之下。

(2) 物质的化学运动与其他运动在统一物质系统中相互联系、相互制约并共同演化；以及地球系统的时-空-动相关演化的观点。

(3) 注意将地质问题和地质现象剖析为地球化学现象和地球化学性质的问题来研究；在获得地球化学认识后，再将地球化学观点转化为地质观点。

(4) 宏观研究和微观研究相结合，用微观的方法研究宏观问题。

(5) 以地球化学演化的发展论和阶段论为指导进行研究。

(6) 以辩证唯物主义认识论为指导，坚持不断前进、不断发展的思想，即

在学习和研究中注意提出问题和发展理论。

0.4.2 地球化学的基本工作方法

除了少数现代的地质作用过程外，历史上的和现代深部进行的地质过程都不可能直接观察和研究。因此，地球化学与其他地球科学学科一样，必须主要采用“类比”和“反序”的研究方法，即根据作用产物提供的地球化学信息来研究并恢复已经历过的作用的历史和条件。因此，在开展地球化学工作时要善于观察和发现寓于各种地质现象中的地球化学信息。

地球的化学作用寓于地质作用之中，因此地球化学研究不能脱离基础地质工作，它的一般工作程序仍然是在研究任务的指导下采用先野外，后室内的工作顺序，并注意从对地质体的观察来提取化学作用信息，建立地球化学研究构思。地球化学工作对样品处理、测试方法和测试精度等常有自己特殊的要求，因而更需要建立某些专门的方法和测试流程。地球化学研究过程包括：通过对自然对象的观察和测试获取第一性资料；在地球时-空结构中整理和研究事实规律；反序地追踪历史。地球化学研究必须有确定的目标，样品必须有明确的代表性，并收集尽可能详实的基础资料，研究所获得的结果要能与宏观地质事实互相对照和验证。

0.4.2.1 地球化学野外工作方法

（1）现场观察宏观地质现象的时空结构，查明研究区内各种地质体的岩石-矿物组成及相互作用关系，并由此提供有关地球化学作用的空间展布、时间顺序和相互关系。

（2）依据野外观察得出的初步地质-地球化学认识，确定进一步研究的设想和采样方案。在样品的布局中应注意以下几个问题：①样品应有明确的代表性，要能代表一定产状的地质体，力求其化学组成未受后期作用的改造；②采集的样品应保证研究对象在空间上、时间上和不同成因产状方面的系统性；③当需要总结统计性规律时，要依据数理统计学方法来确定样品数，若样品的数量较少，则对采样代表性的要求就更高，分析测定的精度也应相应提高。

0.4.2.2 室内研究方法

地球化学的室内研究方法，需根据任务要求和工作条件选择确定。常用的研究方法有：

（1）灵敏精确的分析测试方法：地球化学经常处理的元素含量为克拉克值的级次，微量元素含量测定的灵敏度一般要求达到 $10^{-4}\% \sim 10^{-7}\%$。现代分析仪器已可以达到地球化学研究所需要的精度和灵敏度，如用化学光谱法测金，灵敏度已可达 0.1×10^{-9}，中子活化法的测金灵敏度可达 0.04×10^{-9}。常用的分析方法有：发射光谱、原子吸收光谱、火焰光谱、离子选择电极、极谱、X 光荧光光谱、红外光谱、拉曼光谱、中子活化、发光分析、等离子体光

量计法、同位素质谱分析法、等离子光-质谱分析等。还有一些专项分析技术，如测汞、测金、放射性测量等。

（2）元素结合形式和赋存状态的研究：对不易形成独立矿物的元素，应研究其赋存状态。常用的研究方法包括：化学分析、晶体光学法、物性和物相分析法、X 射线分析法、差热分析法以及各种微区分析测定如电子探针等。专用于研究赋存形式的方法有：偏提取法、电渗析法、放射性乳胶照相法等。

（3）作用过程物理化学条件的测定：热力学参数中除温度、压力外，应包括体系的 pH、Eh、f_{O_2}、盐度、离子强度、矿质浓度等参数，主要通过直接测定法和计算法获得待测参数数据。如包裹体测温和测压技术、微量元素温度计、矿物温度计、同位素温度计等研究法等都是测定和计算相结合的方法；对难以直接测定的热力学参数，主要通过计算法获得。

（4）自然作用的时间参数由同位素地质年代学方法获得，同位素测年可以求出地质事件的时间顺序和作用持续的时间。

（5）实验模拟自然过程：模拟研究属于正序研究，包括应用各种温、压设备和缓冲剂技术，在不同温压条件下进行相平衡实验和测定各种热力学参数，并可应用于研究元素迁移沉淀的条件和过程。实验研究使地球化学有可能考查地下深处或天体中正发生或地质历史中曾发生过的各类作用过程。由于绝大多数地球化学过程无法直接观察，模拟地球化学作用过程的方法受到广泛重视。模拟地幔、地壳和地表各种环境下化学过程的专门实验方法正在不断开发和完善。

（6）多元统计计算和建立数学模型：多元统计理论和计算机技术在地球化学研究中的应用，提高了资料整理的科学性、数据的利用率和计算工作效率；同时数学理论和方法的应用对深入揭示地球化学规律、科学地描述地球化学现象起到了推动作用。目前已对许多地球化学过程建立了数学模型，自然现象的参数化以及对地球化学开放体系中多变量、多组分反应的数学模拟等方面也已展示出美好的前景。

以上介绍的主要是地球化学研究的常规方法和手段，实际上地球化学的研究方法和实验手段日新月异。一方面，研究者不仅要学会掌握并善于应用各种常规手段和现代的研究方法，能依据研究任务的需要选择适用的研究方法，并重视方法技术的改进和完善；另一方面，一些专门研究手段对专门领域的研究意义重大，如行星探测器技术的发展对行星化学的研究进展有关键性的作用，这些专门技术的开发是学科进一步发展的技术保证。

地球化学有广阔的研究领域，可以说任何一个人穷其一生的努力也不可能成为地球化学所有领域的专家。但只要你对地球化学学科有浓厚的兴趣，经过认真地学习和实践，掌握了地球化学的基础知识、基础理论和基本方法，就完全有可能在地球化学的某一领域，如固体地球（或岩石圈）、矿产资源、能源、大气圈、表生环境、海洋、热动力学、同位素或微量元素等方面有所建树。学

习和掌握地球化学的基础理论、方法和技术，将是向成功地球化学家迈出的第一步。

复习思考

（1）地球化学学科的特点和基本问题。

（2）地球化学学科的研究思路和研究方法。

（3）地球化学与化学、地球科学其他学科在研究目标和研究方法方面的异同。

第 1 章　太阳系和地球系统的元素丰度

地球是太阳系的一个天体成员，它与整个太阳系具有成因联系及统一的物质组成。认识太阳系和地球系统的物质组成，对研究太阳系及地球的成因和元素起源有重要意义，也为理解地球形成后的演化、地球各圈层的发展及元素的迁移和分配规律提供了必要的基础。

19 世纪末，人们已经对地壳的化学成分有了初步了解；20 世纪初通过简单的光谱技术发现了在一些恒星上有许多与地球上相同的元素，逐步产生了整个宇宙可能由相同的元素构成并具有某种总体成因的想法。从此，研究元素丰度的工作就由地壳、地球扩大到太阳系和可以观察到的宇宙的其他部分。在天文学、天体物理学和核子物理学等的紧密配合下，开始探索元素的起源、太阳系和地球的形成与演化以及元素在地球内部的原始分布和分异演化。一个多世纪以来，在上述各个领域内的研究均取得了较大的进展。

放射性同位素测年技术的应用及长、短寿命放射性同位素研究资料的积累，获得了倾向性的认识：太阳系的化学元素应起源于 6.2 ~ 7.7 Ga 以前；行星（包括地球）在（4.57 ± 0.03）Ga 以前形成，并且整个形成过程可能在较短的时间区间内完成；地球上第一次出现生命物质的时间大约在 3.5 Ga 前，但人类仅有 2 Ma 的历史。在经典地质学中较详细研究的地质时代也仅限于地球历史的最后 0.6 Ga。地球历史包括更为古老和悠久的前寒武纪（长达约 4 Ga），元素经历了漫长的演化和分异历史。地球和太阳系中元素的原始分布状态必然对地质历史中的地球化学过程产生过深刻的影响。

1.1　太阳系的组成和元素丰度

通常所说的元素宇宙丰度，实际上是太阳系的元素丰度。元素的宇宙丰度是研究元素起源的理论依据，是解释各类天体演化过程的基础。

太阳系由太阳、行星、行星物体（宇宙尘、彗星、小行星）和卫星组成，其中太阳的质量占太阳系总质量的 99.8%，其他成员的总和仅为 0.2 %。所以太阳的成分是研究太阳系成分的关键。

除太阳外，太阳系中质量较大的成员是行星。行星沿着椭圆形轨道绕太阳运行，它们可以被划分成两种类型：接近太阳的行星较小，为内行星，有水星、金星、地球和火星，也被称为类地行星；远离太阳的较大行星为外行星，

有木星、土星、天王星、海王星和冥王星。在火星和木星之间存在着由数以兆计由小行星组成的小行星带。小行星的大小相差极大，其中最大的谷神星直径达 770 km。据估计，直径大于 10 km 的小行星有 10^4 个，而直径大于 1 m 的则有 10^{11}个。有些小行星的轨道横切行星的轨道，它们陨落到行星表面的几率较大，在已陨落到地球表面的陨石中，已发现有两个星体的轨道曾位于小行星带内。

1.1.1 太阳系组成的研究方法

在进入太阳系组成的研究之前，先介绍一下地球化学中自然体系的概念。

自然体系：常称为地球化学体系。按照地球化学的观点，通常将所要研究的对象总体看做是一个地球化学体系。地球化学体系的特点是：①有一定的空间范围；②在一定的物理化学条件下（组分、温度、压力、pH、*E*h 等），处于特定的物理化学状态；③有一定的时间连续性。

地球化学体系有大有小，地壳、地球、太阳系，甚至整个宇宙都是一个地球化学体系，这类自然体系规模较大。一个区域或一个岩石单位甚至一个矿物也可以被看做是一个地球化学体系，这类体系相对较小。它们都可以独立地作为地球化学的研究对象。

地球化学体系通常具有复杂的结构，系统内部的化学组成不均一，属复杂系统（complex system）。估算复杂系统总体化学组成的方法有：①用主体代表整体（如用太阳的组成代表太阳系的组成）；②若已知系统各部分的成分后，可用加权平均法求整体的化学组成（如用上中下地壳的组成求整体地壳的化学组成）；③在拟定的模型基础上，求系统的化学组成（如用陨石对比法求地球的化学组成）。

获取宇宙元素丰度的途径有：①直接采样分析，如直接测定地壳岩石、各类陨石和月球岩石的样品；②光谱分析，如对太阳光谱进行定性和定量测定；③由物质的物理性质与成分的对应关系来进行推算，如对行星组成的研究；④利用宇宙飞行器对邻近地球的星体进行观察，直接测定或取样分析；⑤分析测定气体星云和星际间物质；⑥分析研究宇宙射线。由此可知，研究太阳系组成的物质对象包括太阳、行星、行星的卫星、陨石、气体星云和星际间物质以及宇宙射线等。

1.1.2 陨石的化学成分

陨石是落到地球上的行星物体碎块，即从行星际空间穿过大气层后到达地表的星体残骸，也是人类最早直接接触的地外天体物质。陨石的形态、大小各异，如陨石可以是显微质点大小，也可以是几千千克的巨块。因为陨石是太阳系中其他天体的代表样品，人们又能采用最先进的分析技术获得最精确可靠的

成分数据，所以，已获得的陨石化学成分已成为估计太阳系元素丰度及推断地球化学成分最有价值的成果。

每天降落到地球表面的地外物质约 $10^2 \sim 10^5$ t，大约 1% 成为陨石。据估计，每年落到地球表面的大陨石约有 500 个，其总质量可达 3×10^6 t 至 3×10^7 t。然而由于地球表面近 3/4 的面积被海洋覆盖，加上荒无人烟的沙漠、高山和丛林，人类能观察和找到的陨石极少，每年能见到其陨落且又能找到的陨石仅有 5 到 6 个（表 1.1）。

表 1.1 “陨落”和“发现”陨石的数目和频率

类　型	“发现”的		“陨落”的	
	数目	频率/%	数目	频率/%
铁陨石	545	58.1	33	4.6
石-铁陨石	53	5.7	11	1.5
无球粒陨石	7	0.7	56	7.8
球粒陨石	333	35.5	621	86.1
总　计	938	100.0	721	100.0

（转引自赵伦山等，1988）

陨石研究表明，绝大多数降落至地球的陨石来源于小行星带，也有极少数来自其他天体，如 ALHA-81005 和 EEAT-79001 两块陨石被认为可能分别来自月球和火星表面。迄今在南极地区已发现并证实有 12 块陨石来自月球表面，在南极和非南极区共发现有 8 块可能是来自于火星的陨石，并认为来自月球与火星的陨石是小天体撞击月球或火星表面，使其表面的土壤或岩石产生熔融，并溅射至地表而成的。这类陨石是行星等被撞击过程产生的“陨石”。

陨石是目前最易获取和数量最大的地外物质，它携带着有关太阳系的化学成分、起源与演化、有机质起源和太阳系空间环境等丰富的信息。通过对 CI 型碳质球粒陨石等各类陨石化学成分和形成条件的研究，可以恢复太阳星云元素分布格局，揭示太阳星云的分馏过程。陨石中已发现 60 多种被认为是非生物合成的有机化合物（前生物物质），通过对它们的人工模拟合成和理论解释，为探索生命前期化学演化过程开拓了新的途径（见第 10 章）。通过对陨石母体与宇宙线相互作用产生核素的研究，可了解宇宙线的成分、能谱和通量等特征。对陨石中长寿命放射性核素组成的测定，可以提供元素起源、太阳系形成和演化、星云形成和凝聚以及行星形成和演化的时间序列的信息。

陨石的成分多种多样，有些几乎全部由金属组成，另一些几乎全部由硅酸盐组成。通常根据陨石中的金属含量先将陨石划分为三大类：石陨石、铁陨石和石-铁陨石（表 1.2）。石陨石按其中是否具球粒结构又分为球粒陨石和无球

粒陨石。目前世界上最大的石陨石是我国的吉林陨石，收集的样品总质量为2550 kg，最大的吉林1号陨石质量达1770 kg。世界上最大的铁陨石是非洲纳米比亚的戈巴铁陨石（质量约为60 t），我国的新疆铁陨石（质量约为28 t）是世界第三大铁陨石。

表1.2　陨石的基本分类

石陨石	球粒陨石	约含10%金属
	无球粒陨石	约含1%金属
石-铁陨石		约含50%金属
铁陨石		金属含量大于90%

（转引自赵伦山等，1988）

1.1.2.1　球粒陨石和无球粒陨石

球粒陨石与无球粒陨石以是否含硅酸盐类球粒来区分的。

球粒陨石的最大特征是含球粒，具球粒构造。球粒一般由橄榄石和斜方辉石组成，球粒间的基质常由镍铁、陨硫铁、斜长石、橄榄石、辉石等组成。球粒陨石是最常见的一类陨石，据化学成分可划分为5个化学群：E群（顽辉石球粒陨石）、H群（高铁群普通球粒陨石，如我国的吉林陨石）、L群（低铁群普通球粒陨石）、LL群（低铁低金属普通球粒陨石）和C群（碳质球粒陨石）。H群、L群及LL群统称为普通球粒陨石，主要由橄榄石、斜方辉石、铁镍金属和陨硫铁组成。各群陨石中铁和亲铁元素的含量以及金属铁与氧化铁之比由大到小的顺序为H群>L群>LL群。普通球粒陨石一般遭受过不同程度的冲击变质，主要形成于太阳星云硅酸盐—金属分馏与凝聚阶段。顽火辉石球粒陨石较为稀少，它是在比较还原的条件下冷凝与聚集形成的。碳质球粒陨石中的非挥发性组成代表了太阳星云的平均化学成分，其中高温与低温矿物分别以包裹体或基质的形式共存于陨石中。

无球粒陨石不含球粒，通常比球粒陨石结晶粗得多，在成分和结构方面，许多无球粒陨石与地球上的火成岩相似，它们可能是由硅酸盐熔体结晶形成的。无球粒陨石据CaO的含量划分为贫钙［$w(Ca)\leqslant 3\%$］和富钙［$w(Ca)\geqslant 5\%$］两类。据成因可将无球粒陨石划分为三类：钙长辉长无球粒陨石系列、顽辉石无球粒陨石系列和尚未划分出成因系列的无球粒陨石。

铁陨石和石陨石（含球粒陨石和无球粒陨石）均属分异型陨石，即经过岩浆侵入或喷出、或部分熔融产生结晶分异或岩浆残留物凝结而形成的。

碳质球粒陨石是球粒陨石中的一个特殊类型，含有碳的有机化合物分子，并且主要由含水硅酸盐组成。碳质球粒陨石按化学成分可划分为Ⅰ、Ⅱ和Ⅲ三种（CⅠ、CⅡ和CⅢ）类型。碳质球粒陨石虽然十分稀少，但在探讨太阳系元

素丰度方面却有特殊的意义。

一个特别重要的碳质球粒陨石于1969年陨落在墨西哥北部，它叫做“阿伦德”（Allende）陨石，属于Ⅲ型碳质球粒陨石。其基质（约60%）呈暗灰色，主要由富铁橄榄石组成，其中球粒有两种，一种富铁（约30%），另一种富Ca、Al（约5%），此外还存在着富Ca、Al的集合体。在阿伦德以及其他碳质球粒陨石（尤其CⅠ型）中，非挥发性元素的丰度几乎同太阳中观察到元素的丰度完全一致（图1.1）。

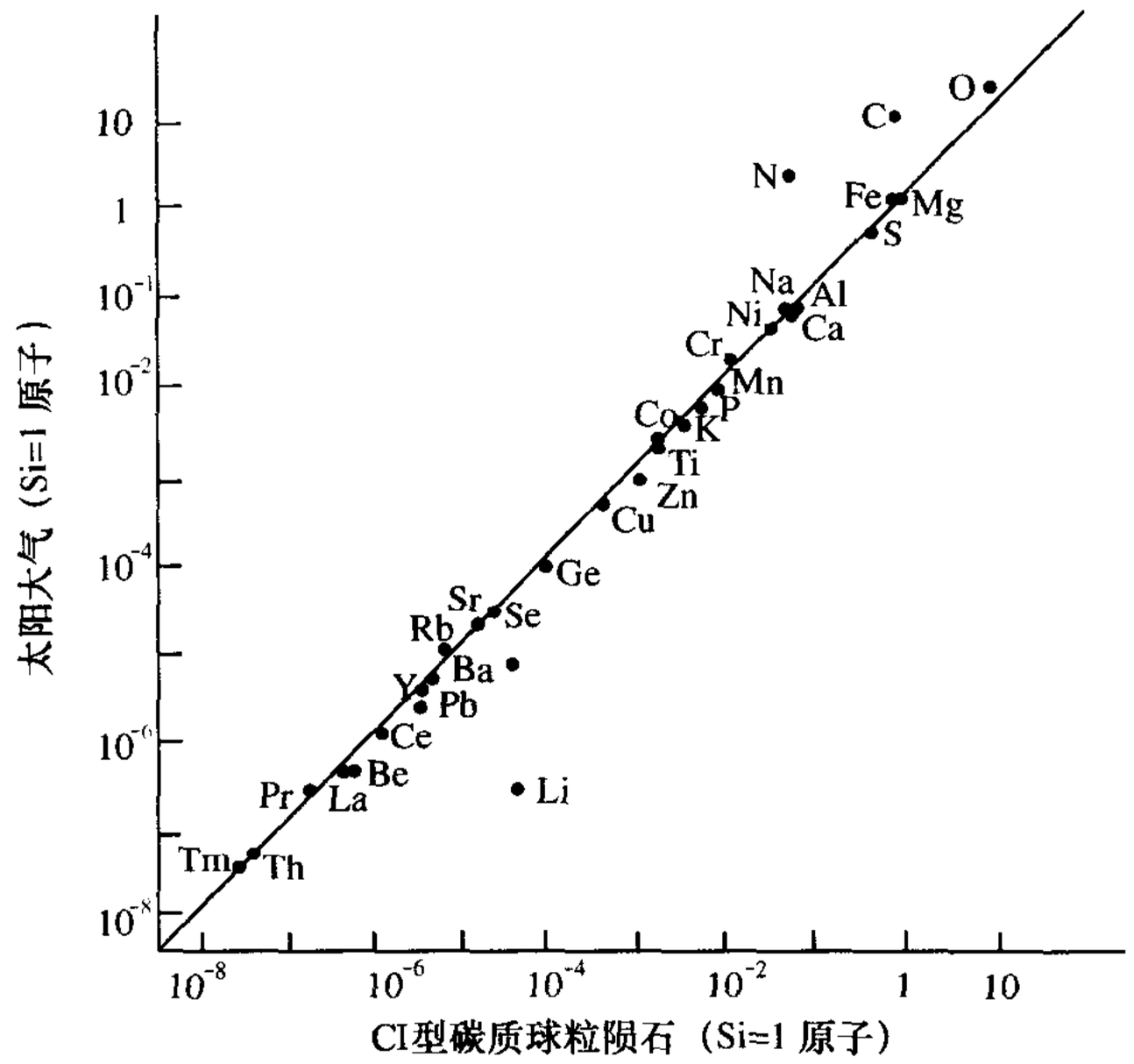


图1.1 CⅠ型碳质球粒陨石元素丰度与太阳元素丰度对比

（据涂光炽，1998）

因此，目前已用碳质球粒陨石的化学成分来估计太阳系中非挥发性元素的丰度。

玻陨石（tekitites）由富SiO_2的玻璃组成，类似黑曜岩，但化学成分、结构与黑曜岩相差很大。人们迄今尚未见到陨落的玻陨石，只是由于其特殊的形态和成分才认为是陨石。现在积累的许多有关资料，促使人们倾向于视它们为由于彗星或大型陨石冲击地球而引起的物质熔化的产物。

1.1.2.2 铁陨石与石-铁陨石

铁陨石主要由两种矿物组成，其一为铁纹石（kamacite，立方体心格子的α铁，又称自然铁），另一种为镍纹石（taenite，立方面心格子的α铁）。此外，还常含有少量石墨、陨磷铁镍石［schreibersite，$(Fe, Ni)_3P$］、陨硫铬铁（daubreelite，$FeCr_2S_4$）、陨碳铁［cohenite，$(Fe, Ni)_3C$］、铬铁矿和陨硫铁等矿

物。所以 Fe、Ni 是铁陨石中的主要元素，此外还有少量（$w_B < 2\%$）Co、S、P、Cu、Cr 和 C。根据矿物晶体结构和$w(Ni)/w(Fe)$比值，铁陨石还可分出六面体式陨铁（hexahedrite）、八面体式陨铁（octahedrite）和富镍中陨铁陨石（ataxite）三个亚类。

铁陨石中镍的含量及其与 Ga、Ge、Ir、P 等元素的含量关系是划分铁陨石化学群的基础。各种微量元素在铁陨石的金属相和硫化物相中的含量范围变化很大，亲硫元素（Co、Cu、Zn、As、Se、Te、Hg、Ti、Pb 和 Bi 等）在陨硫铁中含量高，而亲铁元素尤其是铂族元素（Os、Ir、Pt、Ru、Rb、Pd、Au）以及 W、Mo、Re 等在金属相中富集。铁陨石按多参数微量元素分类可分为 13 个化学群。其中有两群属非岩浆型（由母体产生的冲击熔体形成），其余为由母体内的岩浆作用形成。

石-铁陨石由硅酸盐相和铁镍相组成，按两相比例划分出橄榄陨铁和中铁陨石。在橄榄陨铁的铁镍相中镍质量分数为 10% ~ 15%。中铁陨石的金属相中含镍质量分数约为 7%。石-铁陨石在矿物组成、结构构造、化学成分和演化历史上都具有石陨石和铁陨石的双重特性，它还可以进一步划分出橄榄陨铁、中陨铁、古英铁镍陨石和古铜橄榄陨铁四类。

陨石中共发现 140 种矿物，其中 39 种在地球上尚未被发现。

1.1.2.3 陨石中的有机质

陨石，特别是碳质球粒陨石中已发现的有机化合物有 60 多种，有关陨石中有机质的来源主要有两种观点：①原始大气层处于高度还原状态，主要由 CH_4、NH_3、H_2O、H_2 和 CO 组成，在紫外线照射与放电过程中形成激发态自由基，最后合成各种有机化合物；②太阳星云凝聚晚期，星云中的 CO、H_2 在磁铁矿、含水硅酸盐的催化反应下合成。后一种方式合成的有机化合物与碳质球粒陨石中发现的有机质极为相似，且碳同位素组成也相似。陨石中的有机质与地球的污染物是不同的，如 Murchison 碳质球粒陨石中发现的 52 种氨基酸的碳原子不对称并且有外消旋特征，以非蛋白氨基酸为主，还发现有烃类、杂环化合物和脂肪酸等。现在认为，地球早期生命系统的化学演化不一定来源于行星的大气，而可能来自在太阳星云凝聚时已合成的有机质。

由于存在三类迥然不同的陨石——石陨石、石-铁陨石和铁陨石，人们很自然地会设想陨石是来自某种曾经分异成一个富金属的核和一个硅酸盐外层的行星体，这种行星破裂后就可能成为各类陨石；其中石-铁陨石来自金属核与硅酸盐幔的界面，而石陨石来自富硅酸盐的幔区。这种设想已成为依据陨石资料推测地球内部结构和化学成分的重要根据之一。

然而，现在已有许多证据表明，由“一个母体形成陨石”的假说是不可取的。因为不仅各类陨石有不同的年龄，而且在陨石群之间也存在年龄差异。再者，各群球粒陨石和各种铁陨石之间均存在着成分间隔以及氧同位素（$^{18}O/^{16}O$

原子比率及$^{17}O/^{16}O$原子比率）比例的差别。这些事实都表明，不同群的陨石应分别形成于不同的行星母体。

目前对小行星的形成和早期特征还了解甚少。一些学者认为，在明显的非平衡热条件下，从热的、低密度和部分电离的气体中直接凝聚出固态物质，可能是陨石球粒形成的机制。也就是说，球粒陨石可能代表着由行星聚集形成的微星物质的碎块，而其他类型的陨石可能是由具球粒陨石成分的物质经部分或完全熔融和分异形成。

1.1.3 行星和月球的化学成分

太阳系共有九大行星，它们的基本特征如表 1.3 所示。

表 1.3 九大行星有关参数

行星	与太阳平均距离/天文单位	平均密度/($g \cdot cm^{-3}$)	平均直径/km	壳	幔	核
水星	0.38	5.46	4864	硅酸盐壳，厚约 500 km	固体硅酸盐幔，厚约 200 km	铁镍核，可能是熔融铁镍，半径约为 1700 ~ 2000 km
金星	0.72	5.26	12112	硅酸盐可能还有碳酸岩的岩石圈	硅酸盐幔，可能上地幔熔融而下地幔已固化，厚约 3000 km	可能是熔融的铁镍核，半径约 3000 km，少量 FeS 和 K 可能加入内核，Si 可能加入外核
地球	1.00	5.52	12740	硅铝壳，厚约5 ~ 65 km	铁镁硅酸盐幔，上地幔厚约 1000 km，下地幔厚约 1900 km	铁镍核，半径约 3471 km，Si 可能加入外核(外核距地表为 2900 ~ 4980 km)，内核半径约为 1400 km
火星	1.52	3.96	6740	硅酸盐壳，厚约 200 km	硅酸盐幔，厚约 2000 km	可能为铁-硫化铁核，K 可加入硫化物相中，核的半径约为 1200 km
木星	5.20	1.33	139800	由液态氢(78%)和液态氦(22%)组成，表层为 23000 km 厚的高压液态氢区和氢氦混合过渡层，23000 ~ 27000 km 处为 3001×10^9 Pa，1100 ℃的高温过渡区，27000 ~ 55000 km 处为氦海和液态金属氢区域，55000 ~ 70000 km 为硅酸盐核		固态硅酸盐核，温度约 30000 ℃，核的半径约为 15000 km
土星	9.57	0.70	117000	由 H_2（63%）和 He（37%）组成，表面还含有 NH_3^+ 和 NH_4、H_2S 等组分		
天王星	19.28	1.24	46600	由 H_2、NH_3 或 He 的金属组成		
海王星	30.13	1.66	44200	与天王星相似		
冥王星	39.50	1.50	6000			

注：1 天文单位 = 1.496×10^8 km，地球质量 = 5.976×10^{27} g。（据涂光炽等，1984）

1.1.3.1 行星的化学成分

按行星的成分特点，太阳系的九大行星可以划分为三种类型：

（1）地球和类地行星，包括地球、水星、金星和火星。其特点是质量小、密度大、体积小、卫星少。物质成分是以岩石为主，富含 Mg、Si、Fe 等，亲气元素含量低。

（2）巨行星，包括木星和土星。它们的体积大、质量大、密度小、卫星多。如果以地球质量和体积为基本单位，则土星分别为 95.18 和 745，木星分别为 317.94 和 1316。其主要成分为 H 和 He，亲石和亲铁元素含量低。

（3）远日行星，即天王星、海王星、冥王星。其成分是以冰物质为主。H 质量分数估计为 10%，He、Ne 平均为 12%。

上述三类行星中岩石物质、冰态物质和气态物质的比值分别为 $1:10^{-4}:(10^{-7}\sim10^{-12})$；0.02:0.07:0.91 和 0.195:0.68:0.12。

以上三类行星主要元素的原子相对丰度如表 1.4 所示。

表 1.4 太阳系中某些主要元素的原子相对丰度

太阳系成员	气体 H，He 等	冰状物质 C，N，O	岩石物质 Mg，Si，Fe 等
太阳	1.0	0.015	0.0025
类地行星和陨石	痕	痕	1.0
木星	0.9	0.1	痕
土星	0.7	0.3	痕
天王星、海王星、彗星	痕	0.85	0.15

（据黎彤等，1990）

根据平衡凝聚模型，距太阳愈远温度愈低，各行星区凝聚物的成分和含量均不相同。随着行星际空间探测的技术发展，目前对各行星及卫星已提出了多种化学组成模式。如：

水星，主要由难熔金属矿物，铁镍合金和少量辉石组成；

金星，除上述成分外，还含有钾（钠）铝硅酸盐，但不含水；

地球，除上述成分外，还含有透闪石等一些含水硅酸盐和三种形式的铁（金属铁，FeO 和 FeS），金属铁和 FeS 形成低熔点混合物，在放射性加热下熔化、分异，形成早期地核。

火星，含有更多的含水硅酸盐，金属铁已完全氧化成 FeO 或与 S 结合形成 FeS，没有金属铁的核。

行星表层温度较低，缺乏原子光谱的激发条件，不可能用光谱测定其成分。早期只能通过间接方法进行对比研究，现代已用各种宇宙探测器对行星大气进行探测，对行星大气成分的了解已有了明显的进展（表 1.5）。

类地行星由于距太阳近，早期太阳风的驱赶作用很强烈，行星表面捕获的

表 1.5　行星大气层的特点

行星	探测器	大气层概况	大气的主要成分	大气压与表面温度	高层大气	其他
水星	水手-10	很稀薄的大气层	Ar、Kr、Xe、He、H、O、C、Ne 等	$<0.003\times10^5$ Pa 600 ~ 700 K		
金星	水手-2，5，10； 金星-3，4，5，6，8； 先驱-12，13	表面为云层覆盖，具有浓密大气层	CO_2 的体积分数约为 95%， N_2 的体积分数约为 4.5% H_2O 的体积分数约为 1%， O 的体积分数约为 <0.1%	约 100×10^5 Pa 650 ~ 700 K	由 H 组成，而 D 很少	表面具有明显的温度效应
地球		大气层	N_2 的体积分数约为 78.1% Ar 的体积分数约为 0.93%， O_2 的体积分数约为 21.0% Ne 的体积分数约为 18×10^{-6} CO_2 的体积分数约为 300×10^{-6} CH_4 的体积分数约为 1.5×10^{-6} H_2O	约 1×10^5 Pa， 240 ~ 320 K	有电离层（50 ~ 1000 km），地球有一个由 H、He 组成的长 1000 km 以上的地冕	
火星	火星-1，3，4，5，6； 水手-4，6，7，9； 海盗-1，2	薄层大气层低云层由水-冰组成，大气中 CO_2 不凝结成各种云，高云层由凝结的 CO_2 组成	海盗号发现火星大气：CO_2 的体积分数约为 95%、He 的体积分数约为 3%、^{14}N 与 ^{15}N 的体积分数约为 2% ~ 3%、^{40}Ar 的体积分数约为 1% ~ 2%，O 的体积分数约为 0.3% 以及 H、N_2^+、CO、CO_2^+、CO^+、CN、Kr、Xe 组成	$(0.005\sim0.007)\times10^5$ Pa， 203 ~ 295 K	很薄的电离层	火星表面在低洼处有一层薄雾，表明土壤有水蒸汽排出
木星	先驱者-10，11； 水手-11，12	湍动的大气层在 H，He 的液态层之上，大气层内出现有温度饱和大红斑	H_2、He、NH_3、C_2H_2，D/H 原子比率约为 2.1×10^{-5}	$(0.01\sim0.5)\times10^{-5}$ Pa 130 K		有电离层和稀薄大气层，在轨道上还发现有氢云和钠蒸汽云
土星	先驱者-11； 水手-11，12	约 100 km 厚的大气层	NH_3、CH_4（少量）、H_2、He	$(0.05\sim0.5)\times10^{-5}$ Pa　125 K		
天王星			CH_4、NH_3、H_2 等	约 70 K		
海王星			CH_4（少量）、NH_3、H_2	约 56 K		

（据涂光炽等资料汇编，1984）

气体难以保存，因而地球和类地行星的大气层是次生的，即主要通过行星内部物质的熔融、去气过程形成。计算表明，地球由内部物质的熔融去气作用，大约已排出 1.7433×10^{24} g 的挥发分，其中 CO 约 1.218×10^{23} g。月球表面的大气

主要是 He 和 Ar，白天和黑夜大气浓度分别约 3×10^3 和 6×10^4 原子/cm^3，几乎是真空状态。水星的大气层极稀薄（$<0.0003\times10^5$ Pa），主要含 Ar、Kr、Xe、He、H、O、C、Ne 等；火星大气层也稀薄，质量只有地球的 1/10，体积为地球的 1/6，约（0.005～0.007）$\times10^5$ Pa，主要由 CO_2（95%）、He（3%）、N_2（2%～3%）及 Ar、O_2 等组成。金星和地球有稠密的大气层，金星大气层达 100×10^5 Pa，主要为 CO_2 和 N_2（据中国科学院地球化学研究所，1998）。

类木行星距太阳较远，温度低，早期太阳风的驱赶作用不强烈，大气层物质主要是行星形成时从星云中捕获的气体，它保持了星云气体的成分和同位素比值。木星大气层约（0.1～0.5）$\times10^5$ Pa，主要成分为 H_2，He，NH_3 和 C_2H_2，土星大气层约（0.05～0.5）$\times10^5$ Pa，主要成分为 NH_3、CH_4 和 H_2 等，天王星和海王星的大气层的主要成分为 CH_4、NH_3、H_2 和 He。

由表 1.5 可见，类地行星与远离太阳的外部行星除在大气层成分上存在明显差别外，行星大气层的厚度和密度与行星质量有关，质量大的行星，容易形成较稠密的大气层。

由于水星和火星表面气压低，液态水在行星表面沸腾成气态，火星和水星质量也小，对气体捕获能力小，因此，火星和水星不可能产生水圈，只能形成极稀薄的大气层。金星比地球表面温度高（约 650～700 K），因而也没有水圈。

对于行星的内部结构和化学成分，目前只能根据间接方法获得的资料进行理论推测。例如，根据天体力学定律，可以计算出各个行星的质量，同时借助于望远镜观察和宇宙飞船摄像可以知道各个行星直径的大小，用行星质量和直径为基础，可精确计算行星的平均密度（表 1.3）。

如果陨石为小行星碎块，并设想行星是由类似铁陨石和石陨石的镍-铁相和硅酸盐相组成，那就可以据行星体积和平均密度来估计行星中镍-铁相与硅酸盐相的比例。一般在行星的大小相近时，“平均密度较大的行星较密度较小的行星具有更大的镍铁相比例，即行星的镍铁核愈大”（表 1.3）。列诺利兹（P.Рейнолис）和萨麦尔斯（A.Саммерс）曾按这一原则计算了各内行星和月球的金属内核半径与整个星体半径的比值，它们分别是：水星 0.8，金星 0.53，地球 0.55 和火星 0.4（图 1.2）。

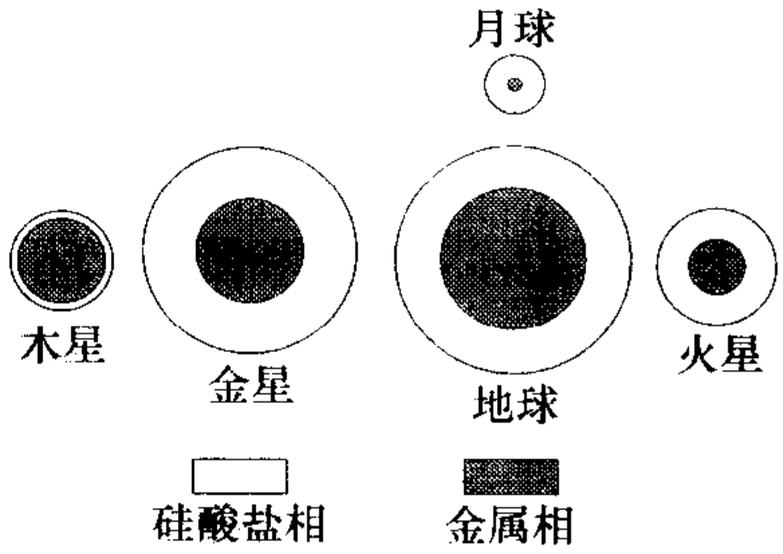


图 1.2　内行星中硅酸盐相与金属相的比例（示意）
（据赵伦山等，1988）

对比表 1.3 和图 1.2 可以看出：①内行星成分与其和太阳的距离之间存在着某种联系，即行星愈靠近太阳，它的金属铁含量愈高，这是有待理论上阐明的一条宇宙化学规律；②地球和金星的化学成分可能十分相近，因为它们有很相

似的直径和平均密度；③由火星和月球的平均密度来看，它们在化学成分上应该属于同一类天体。

外行星的平均密度（0.7～2.47）要比内行星小得多，人们推测在这些巨大行星中气体占较大比例，氢及其化合物是其中的主要成分。

1.1.3.2 月球的化学成分

20世纪60～70年代美国的登月“阿波罗-11、12、14、15、16和17”行动和前苏联的宇宙自动站“月球-16、20和24”飞行，已成功地采集回380多公斤的月球表面物质样品。其中包括结晶岩石、未胶结的微粒物质（月壤）以及角砾岩和显微角砾岩。通过对月球物质的精确测定以及宇宙飞行获取的大量其他资料，目前对月球的认识已比较深入。

月球整体是硅酸盐固态球体，没有大气圈。月球总体平均密度为3.33 g/cm^3，表面岩石的密度为3.1～3.2 g/cm^3，两者的差异不大，说明月球物质的分异是相当弱的。“月海”区大多是玄武岩或显微辉长岩，主要由钙质斜长石、单斜辉石和钛铁矿组成，还常含有少量橄榄石（特别在较细粒的岩石中）。月球高原的岩石比“月海”岩石斜长石含量高得多，一般是斜长岩、橄长岩、苏长岩或富斜长石的辉长岩。除上述两大岩类外，月球表面还存在一种特殊岩石——克里普（Kreep）岩，它是一种富含钾、稀土元素和磷的岩石。

根据现有资料，已经大致估计了月岩中元素丰度的级次（表1.6）。

表1.6 月岩中元素丰度的级次

质量分数/%	元　　素
>10	O Si Fe
1～10	Ca Mg Al Ti
10^{-1}～1.0	S Na K Cr Mn
10^{-2}～10^{-1}	C N P Cl Sr Y Zr Ba
10^{-3}～10^{-2}	F Sc V Co Ni Zn Nb La Ce Pr Nd Sm Gd Dy Er Yb Hf
10^{-4}～10^{-3}	Li Be B Cu Ga Rb Ge Tb Ho Tm In Ta

（转引自赵伦山，1988）

将上述数据与地球和陨石的相应资料对比，发现月岩中碱金属和许多挥发性元素（Bi、Hg、Zn、Cd、Tl、Pb、Ge、C和Br）较贫，相对富含耐熔元素Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Sc、Zr、Nb、Mo、Y及稀土元素。反映月岩形成于高温条件，并且与地球在化学成分上不属于同一类行星物质。这一事实动摇了月球是由地球抛出的物质形成的假说，支持月球原是太阳系中的一个小行星或其他物体，后来被地球捕获的观点。

月球表面岩石的年龄研究表明，月球形成于4.5 Ga以前，于3.9 Ga前开始发生角砾岩化和后来的强烈变质作用。月球高原岩石常常具有3.9～4 Ga的

年龄，月球表面广布的大陨石坑，其历史可追溯到 3.9 Ga 以前。“月海”玄武岩常较高原岩石年青，它们均形成于 3.9～3.1 Ga 间，也就是说，月壳由十分古老的岩石组成。

月球无大气圈和水圈，所以月球表面无风化作用。月球表层岩石的破碎和角砾岩化，主要是陨石撞击和较大的昼夜温差（150 ℃）所致。由于月球表层很少受到后期地质作用的干扰，基本保留了其古老的面貌，因此对月球表层的研究能为了解地球早期的历史提供有意义的线索。

1.1.4 太阳的化学成分

太阳是炽热气态物质构成的球体，直径为 1391000 km，质量为 1.983×10^{33} g，相当于地球质量的 33 万倍。太阳的平均密度为 1.41 g/cm^3，表面温度达 6000 K。太阳上存在着热核反应，每分钟从一平方厘米太阳表面辐射出 3758959.48 J 能量。由于太阳具有异常的高温，其中的物质具有通过热运动强烈均匀化的条件，因而推断太阳大气圈的化学成分可能与太阳中心的成分差异不大。

太阳表面极高的温度，使各种元素的原子都处于激发状态，不断辐射出各自的特征光谱。太阳光谱的谱线数和谱线的波长主要取决于太阳表层中的元素，而谱线的亮度取决于以下几个因素：元素的相对丰度、温度、压力和其他条件。在温度和压力恒定的条件下，谱线的亮度与元素的丰度成正比。因此，通过测定太阳光谱中不同波长谱线的强度，就可以得到太阳中相应元素的丰度。

人们在太阳中已发现了 85 种元素。多数人认为还有些元素在太阳表层中的丰度过低，现有的光谱分析技术还不能检出它们。太阳表层的元素丰度通常表示为相对于 10^6 个硅原子的各元素的原子数。选择硅作为标准是因为硅在太阳表面分布广、含量稳定且挥发性又小。但地球化学参考模型（GERM）中以 H 的原子个数为对比标准（表 1.7）。

1.1.5 星际物质和宇宙射线的化学成分

星际物质指分布于星际空间中极稀薄的气体和极少量的尘埃，并被视为形成新星的物质。它代表着宇宙中极少遭受分馏的物质，是确定元素宇宙丰度最有前景的研究对象。然而遗憾的是，这种物质的总成分至少在当前是无法进行定量分析的。

在地球轨道附近的行星空间中，1 cm^3 中约含有五个正离子（绝大部分为质子）和五个电子以及氦、碳、氮、氧和重元素的核等。行星际空间还充斥着来自银河系空间的太阳风及行星等的电磁波。

宇宙射线是来自宇宙空间的高强粒子，主要由质子、α 粒子、其他较重元

表 1.7　太阳大气丰度数据

（单位：原子数/10^{12} H 原子）

序号	元素	推荐值	标准误差（±1 sigma）	序号	元素	推荐值	标准误差（±1 sigma）
1	H	1.00E+12	0%	47	Ag	8.71E+00	78%
2	He	9.77E+10	8%	48	Cd	7.24E+01	41%
3	Li	1.45E+01	26%	49	In	4.57E+01	41%
4	Be	1.41E+01	26%	50	Sn	1.00E+02	100%
5	B	3.98E+02	100%	51	Sb	1.00E+01	100%
6	C	3.63E+08	10%	52	Te		
7	N	1.12E+08	10%	53	I		
8	O	8.51E+08	8%	54	Xe		
9	F	3.63E+04	100%	55	Cs		
10	Ne	1.23E+08	26%	56	Ba	1.35E+02	12%
11	Na	2.14E+06	7%	57	La	1.66E+01	23%
12	Mg	3.80E+07	12%	58	Ce	3.55E+01	58%
13	Al	2.95E+06	17%	59	Pr	5.13E+00	20%
14	Si	3.55E+07	12%	60	Nd	3.16E+01	15%
15	P	2.82E+05	10%	61	(Pm)		
16	S	1.62E+07	15%	62	Sm	1.00E+01	20%
17	Cl	3.16E+05	100%	63	Eu	3.24E+00	20%
18	Ar	3.63E+06	26%	64	Gd	1.32E+01	10%
19	K	1.32E+05	35%	65	Tb	1.00E−01	100%
20	Ca	2.29E+06	5%	66	Dy	1.26E+01	41%
21	Sc	1.26E+03	23%	67	Ho	1.82E+00	45%
22	Ti	9.77E+04	5%	68	Er	8.51E+00	15%
23	V	1.00E+04	5%	69	Tm	1.00E+00	41%
24	Cr	4.68E+05	7%	70	Yb	1.20E+01	41%
25	Mn	2.45E+05	7%	71	Lu	5.75E+00	100%
26	Fe	4.68E+07	7%	72	Hf	7.59E+00	20%
27	Co	8.32E+04	10%	73	Ta		
28	Ni	1.78E+06	10%	74	W	1.29E+01	41%
29	Cu	1.62E+04	10%	75	Re		
30	Zn	3.98E+04	20%	76	Os	2.82E+01	26%
31	Ga	7.59E+02	26%	77	Ir	2.24E+01	26%
32	Ge	2.57E+03	38%	78	Pt	6.31E+01	100%
33	As			79	Au	1.02E+01	41%
34	Se			80	Hg		
35	Br			81	Tl	7.94E+00	58%
36	Kr			82	Pb	7.08E+01	12%
37	Rb	3.98E+02	41%	83	Bi		
38	Sr	7.94E+02	15%	84	(Po)		
39	Y	1.74E+02	7%	85	(At)		
40	Zr	3.98E+02	7%	86	(Rn)		
41	Nb	2.63E+01	15%	87	(Fr)		
42	Mo	8.32E+01	12%	88	(Ra)		
43	(Tc)			89	(Ac)		
44	Ru	6.92E+01	17%	90	Th	1.32E+00	15%
45	Rh	1.32E+01	32%	91	(Pa)		
46	Pd	4.90E+01	10%	92	U	<0.339	–

注：E 是一种特殊的表示符号，如 1.00E−05 = 1×10^{-5}，5.80E−03 = 5.8×10^{-3}。

（据因特网上国际地球化学参考模型数据，1998）

素的原子核以及电子、中微子和高能光子（X 射线和 γ 射线）组成。其中质子约占 87%，α 粒子约占 12%，其余为 Li、Be、B 和 C、N、O 的原子核及少量的重原子核。宇宙射线粒子的平均能量为 10^{10}eV，已探测到的最高能量达到 10^{20}eV。

宇宙射线粒子进入地球大气后，与大气中的原子发生作用，能量逐渐耗失。一般将与大气作用前的宇宙射线称为初级宇宙线，把作用后的粒子及作用中产生的各种粒子称为次级宇宙线。宇宙射线随着与大气中原子的作用，不断改变其能量与成分：在大气层上部主要成分是核子；在 5 ~ 17 km 高处的大气层中主要是正、负电子和光子；大气层下部主要是次级粒子衰变产生的高能 μ 介子。

研究表明，太阳、陨石、地球和月球样品中的同位素组成是一致的，太阳系诸天体都是同位素组成均一的太阳星云的凝聚产物。近十年来的研究表明，陨石中同位素组成有时出现异常，可能与太阳星云凝聚时有超新星爆发的外来物质加入有关。

1.1.6 太阳系的元素丰度及元素的起源

在宇宙元素丰度研究方面的工作包括：实验室精细分析与广泛测定地球、月球、陨石、宇宙尘埃样品；太阳、恒星、星际介质和星系元素丰度的光谱与射电测定；各种空间探测器对行星大气、表面土壤与岩石成分的分析；太阳风、宇宙线成分测定等。

对陨石的大量研究表明，Ⅰ型碳质球粒陨石中难挥发元素的丰度与太阳一致（图 1.1）。对此，Cameron（1968）认为：Ⅰ型碳质球粒陨石未经受热变质作用影响、形成于远离太阳的较低温区域，是最原始的太阳星云凝聚物质。因而，它能保持着太阳星云中非挥发性元素的初始丰度。

1.1.6.1 太阳系的元素丰度及其规律

在陨石、太阳和行星物质化学成分研究资料的基础上，戈尔德施密特（1937）首次计算和汇编了元素和同位素的“宇宙”丰度，即太阳系的元素丰度：H、He 和其他挥发组分主要依据太阳和其他恒星光谱分析资料，其余元素的丰度多数依据陨石物质的测定数据。分布广的非挥发性元素（例如 Si）在两类数据间的部分重叠被用来将两种来源资料进行对比。此后休斯和尤里（1956）以及卡麦隆（1959）又分别发表了“宇宙”元素丰度表。休斯和尤里的丰度值是半经验性的，一部分是实际测定的数值，另一部分根据核稳定性推算确定。卡麦隆（1968、1973）根据Ⅰ型碳质球粒陨石中元素丰度编制了更可靠的元素“宇宙”丰度表。

GERM（1998）的元素“宇宙”丰度列于表 1.8 中，同时表示于图 1.3 中。如将新的丰度数据与早期的丰度数据进行对比，发现它们存在明显的相似性。

表 1.8　太阳系丰度数据

（单位：原子数/10^6 Si 原子）

序号	元素	推荐值	相对误差（±1 sigma）	序号	元素	推荐值	相对误差（±1 sigma）
1	H	2.79E+10	–	47	Ag	0.486	2.9%
2	He	2.72E+09	–	48	Cd	1.61	6.5%
3	Li	57.1	9.2%	49	In	0.184	6.4%
4	Be	0.73	9.5%	50	Sn	3.82	9.4%
5	B	21.2	10.0%	51	Sb	0.309	18.0%
6	C	1.01E+07	–	52	Te	4.81	10.0%
7	N	3.13E+06	–	53	I	0.9	21.0%
8	O	2.38E+07	10.0%	54	Xe	4.7	20.0%
9	F	843	15.0%	55	Cs	0.372	5.6%
10	Ne	3.44E+06	14.0%	56	Ba	4.49	6.3%
11	Na	5.74E+04	7.1%	57	La	0.446	2.0%
12	Mg	1.07E+06	3.8%	58	Ce	1.136	1.7%
13	Al	8.49E+04	3.6%	59	Pr	0.1669	2.4%
14	Si	1.00E+06	0.0%	60	Nd	0.8279	1.3%
15	P	1.04E+04	10.0%	61	(Pm)		
16	S	5.15E+05	13.0%	62	Sm	0.2582	1.3%
17	Cl	5240	15.0%	63	Eu	0.0973	1.6%
18	Ar	1.01E+05	6.0%	64	Gd	0.33	1.4%
19	K	3770	7.7%	65	Tb	0.0603	2.2%
20	Ca	6.11E+04	7.1%	66	Dy	0.3942	1.4%
21	Sc	34.2	8.6%	67	Ho	0.0889	2.4%
22	Ti	2400	5.0%	68	Er	0.253	1.3%
23	V	293	5.1%	69	Tm	0.0386	2.3%
24	Cr	1.35E+04	7.6%	70	Yb	0.243	1.6%
25	Mn	9550	9.6%	71	Lu	0.0369	1.3%
26	Fe	9.00E+05	2.7%	72	Hf	0.176	1.9%
27	Co	2250	6.6%	73	Ta	0.0226	1.8%
28	Ni	4.93E+04	5.1%	74	W	0.137	5.1%
29	Cu	522	11.0%	75	Re	0.0507	9.4%
30	Zn	1260	4.4%	76	Os	0.717	6.3%
31	Ga	37.8	6.9%	77	Ir	0.66	6.1%
32	Ge	119	9.6%	78	Pt	1.37	7.4%
33	As	6.56	12.0%	79	Au	0.186	15.0%
34	Se	62.1	6.4%	80	Hg	0.52	12.0%
35	Br	11.8	19.0%	81	Tl	0.184	9.4%
36	Kr	45	18.0%	82	Pb	3.15	7.8%
37	Rb	7.09	6.6%	83	Bi	0.144	8.2%
38	Sr	23.5	8.1%	84	(Po)		
39	Y	4.64	6.0%	85	(At)		
40	Zr	11.4	6.4%	86	(Rn)		
41	Nb	0.698	1.4%	87	(Fr)		
42	Mo	2.55	5.5%	88	(Ra)		
43	(Tc)			89	(Ac)		
44	Ru	1.86	5.4%	90	Th	0.0335	5.7%
45	Rh	0.344	8.0%	91	(Pa)		
46	Pd	1.39	6.6%	92	U	0.009	8.4%

（据因特网上国际地球化学参考模型数据，1998）

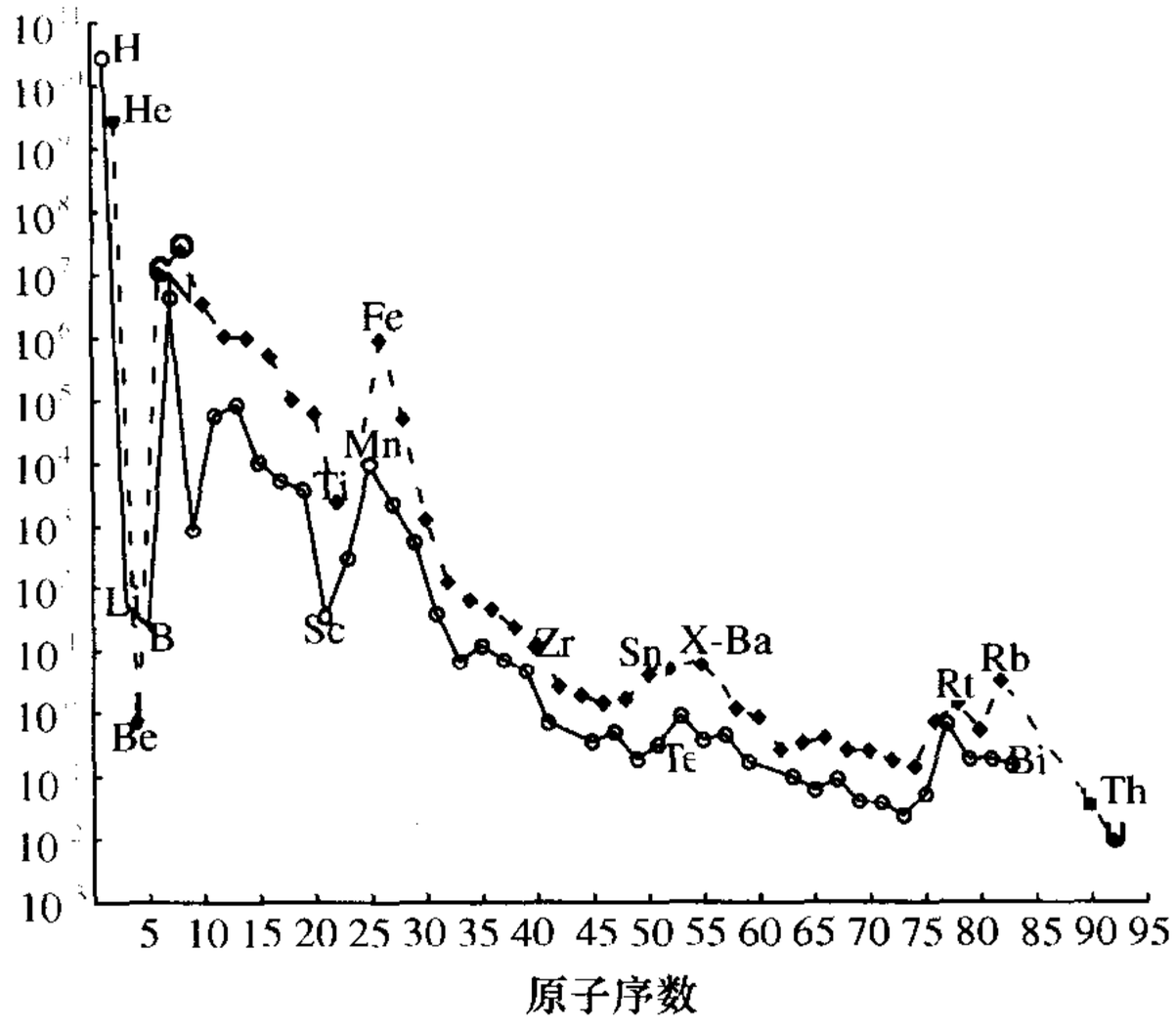


图 1.3　太阳系元素丰度图

（据因特网上国际地球化学参考模型数据，1998）

它们为判断太阳系元素丰度值的可靠性提供了较好的标准。

从表 1.8 可以看出，某些元素的丰度较之原子序数相近的其他元素的丰度可以相差上百或上千倍，说明太阳系中元素的分布是极不均匀的，然而，太阳系元素丰度也存在一些明显的规律，可简单归纳为：

（1）原子序数较低的范围内，元素丰度随原子序数增大呈指数递减，而在原子序数较大的范围内（$Z > 45$）各元素丰度值很相近。

（2）原子序数为偶数的元素其丰度大大高于相邻原子序数为奇数的元素。具有偶数质子数（A）或偶数中子数（N）的核素丰度总是高于具有奇数 A 或 N 的核素。这一规律称为奥多-哈根斯法则，亦即奇偶规律。

（3）H 和 He 是丰度最高的两种元素。这两种元素的原子几乎占了太阳中全部原子数目的 98%。

（4）与 He 相邻近的 Li、Be 和 B 具有很低的丰度，属于强亏损的元素。

（5）在元素丰度曲线上 O 和 Fe 呈现明显的峰，它们是过剩元素。

（6）质量数为 4 的倍数（即 α 粒子质量的倍数）的核素或同位素具有较高丰度。此外，还有人指出原子序数（Z）或中子数（N）为“幻数”（2、8、20、50、82 和 126 等）的核素或同位素丰度最大。例如，^{4}He（$Z = 2$，$N = 2$）、^{16}O（$Z = 8$，$N = 8$）、^{40}Ca（$Z = 20$，$N = 20$）和^{140}Ce（$Z = 58$，$N = 82$）等都具有较高的丰度。

通过对上述规律的分析，人们认识到在元素丰度与原子结构之间存在着某

种固定的关系。原子核壳层模型研究的进展，使元素或同位素的丰度规律已获得了理论上的初步阐明。

1.1.6.2 太阳系元素的起源

天体物理学、天文学、宇宙化学和核子物理学的迅速发展，使人们了解到：①不同年龄的恒星具有不同的表面温度和光谱；②恒星主要能源由恒星中的核反应（核聚变）所提供；③恒星演化到超新星阶段会产生大规模爆炸，将大量物质抛入宇宙空间，成为后一世代星系的物质来源；④在人工核反应实验和核爆炸过程中可以产生数以千计的各种放射性和稳定同位素。正是这些广泛的科学实践，加上前述关于太阳系元素丰度的认识（特别重要的是关于 H 和 He 共占宇宙全部原子数目的 98% 的结论），才使得比较完整的“恒星合成元素”的假说得以形成。

按照这一假说，元素的形成是由于伴随着恒星的演化过程发生了热核反应的结果，而构成所有元素的原始物质或原料则是过去和现在都在宇宙物质中占统治地位的 H。元素合成可能通过以下的过程和步骤：

（1）在最初某一时刻 H “燃烧”形成 He；

（2）He “燃烧”过程产生了 C 和 O；

（3）α 过程或 C 和 O “燃烧”过程产生^{20}Ne、^{23}Na、^{23}Mg、^{24}Mg；^{28}Si，^{31}P，^{31}S，^{32}S，Cl，Ar；

（4）Si “燃烧”或平衡过程（e-过程）合成 Fe 峰附近 $A = 28$ 到 $A = 57$ 之间丰度最大的核素过程；

（5）中子捕获过程（S-过程）可能是合成重于 Fe 的元素的主要机制；

（6）快中子捕获过程或 p 过程，一般被认为形成重元素较稀少富质子的同位素的机制。

1.2 地球的结构和化学成分

1.2.1 地球的结构和各圈层的成分

地球和地壳是地球化学研究的主要对象，了解地球内部物质的成分与状态是理解地壳中各类地球化学过程的基本前提。由于地球的物质组成是不均一的，我们不能以地表的物质成分代表地球的组成，所以地球的结构模型成为研究地球化学成分的基础。至今对地球内部结构与物质成分和状态的认识还主要依据间接资料。

1.2.1.1 地球的结构

地球物理学资料是建立地球内部结构最重要的基础。依据地震波传播速度在地球内部的变化和显示出的间断面，以及地球内部物质密度等的不均匀分

布，人们已得出地球具有圈层结构的认识，即地球是由地壳、地幔和地核等不同层圈组成的（图 1.4）。

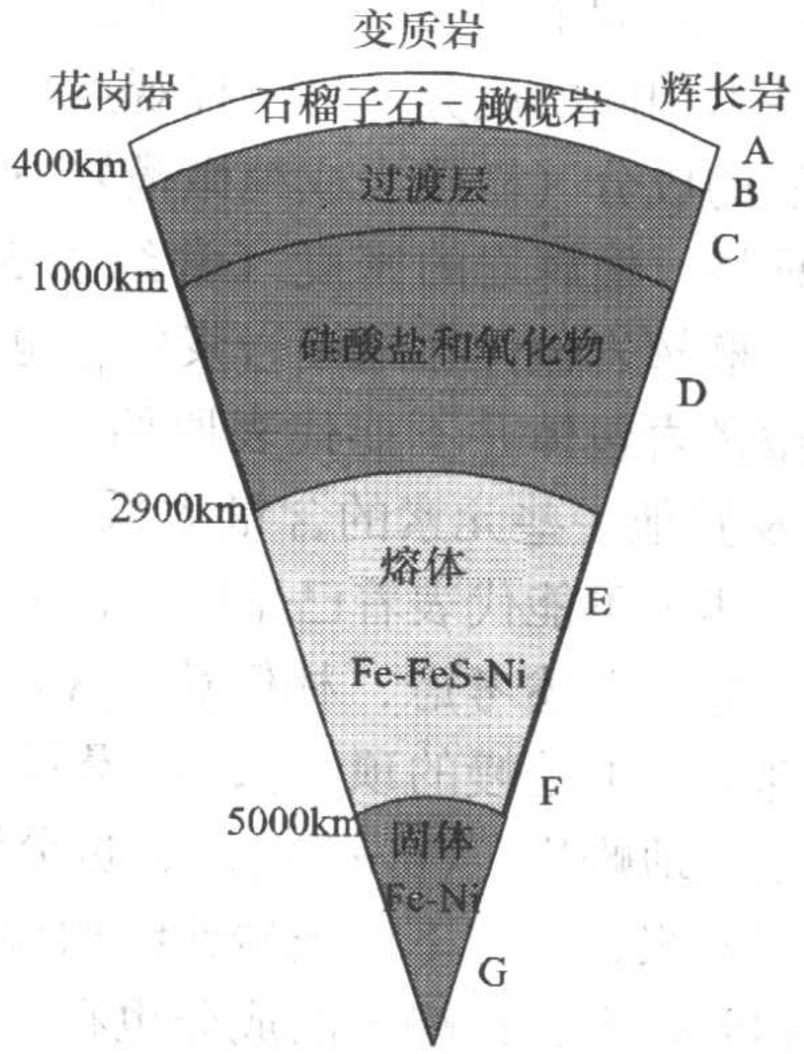


图 1.4　地球结构模型

1.2.1.2　地壳的组成

从地表到莫霍面的地球外层为地壳。已知地壳是不均一的，这种不均一性在地壳厚度、成分上都有表现，特别是大陆地壳与大洋地壳之间存在明显差异。

通过精密的地震波研究、超深钻探索以及对大陆地壳断面的研究，发现大陆地壳是由沉积岩、变质岩、各类侵入岩和火山岩镶嵌组成的，并且在物质平均成分上大致存在由浅到深的渐变趋势，在近地表处接近花岗岩成分而到深处变为辉长岩成分（Mason，1982）。有人认为上地壳厚约 8 ~ 12 km，由偏酸性的火成岩和沉积岩组成；下地壳主要是麻粒岩、长英质麻粒岩、镁铁质麻粒岩。20 世纪 80 年代以来的研究产生了一些新的认识，例如，大陆下地壳在物质成分上也极不均匀，可在超基性岩至中性岩的组成范围变化，因此相当于玄武岩成分的统一下地壳或硅镁层看来并不存在。上地壳 K、Rb、U、Th 等元素含量比下地壳富集 10 倍或更多，但在上、下地壳中 Sr，Pb 等的含量大体相近。在正常稳定的大陆地壳中，地壳底部的温度为 400 ~ 600 ℃，因此地壳物质处于固态。

地壳的化学组成和元素丰度将在本章第三节进行介绍。

1.2.1.3　地幔的组成

根据布伦（1975）的地球模型，地幔被划分为 B、C 和 D 层。莫霍面以下的岩石圈部分和软流层（或低速层），一般深度为 33 ~ 410 km，这部分地幔为 B 层，通常被称为上地幔。但也有将 C 层（约 410 ~ 1000 km）也划入上地幔的。D 层（约 1000 ~ 2900 km）为下地幔。

研究地幔物质组成主要有以下三个途径：①研究火山岩管中呈包体状的可能为地幔岩石的样品；②高温、高压下矿物和岩石的实验研究；③岩浆地幔源区地球化学示踪的研究。实验结果表明：纯橄榄岩（橄榄石）、橄榄岩（橄榄石和辉石）和榴辉岩（石榴子石和辉石）三类岩石，正好具有上地幔中已测出的地震波速和弹性。球粒陨石物质的基本成分是含有少量斜长石的橄榄岩。加之在火山岩（玄武岩和含金刚石的金伯利岩）中常常出现纯橄榄岩和橄榄岩的包体（榴辉岩包体较少见）。因此一般认为地幔主要由镁-铁硅酸盐组成。

对莫霍面的性质曾存在不同意见。一种观点认为它是物理学不连续面，是

辉长岩质的下地壳岩石相变为榴辉岩的结果，榴辉岩具有较高的密度和与辉长岩基本相同的成分。另一种观点认为莫霍面为化学不连续面，上地幔具有超基性岩的成分（橄榄岩或纯橄榄岩）；与辉长岩的基性岩成分不同。前一观点的困难是，榴辉岩的密度（常约为 3.4 ~ 3.6）较上地幔密度（3.32 ~ 3.65）偏高，榴辉岩包体在地幔岩浆岩中也较少见。因此，榴辉岩在地幔中有限。大多数橄榄岩包体并不能代表原始上地幔物质的真实成分，因为其中 Ca、K、Sr、Ba 及其他一些元素的含量太低了，它们不可能通过部分熔融产生玄武岩，这些包体更可能代表着已熔出玄武质岩浆后的固相残留体。

基于上述考虑，林伍德（Ringwood，1966、1979）设想：在岩石圈的橄榄岩部分（上地幔的顶部），地幔具有 3 份橄榄岩和 1 份玄武岩混合物的成分，谓之“地幔岩”（pyrolite）。通过分馏熔融，这种岩石将产生 20% ~ 40% 的典型玄武岩浆，并留下橄榄岩或纯橄榄岩的残余体。在大陆和大洋之下上地幔的地温相差很大，地幔岩的成分也存在区域性差异。在前寒武纪地盾之下，上地幔在相当大的深度范围内是由含少量榴辉岩析离体的纯橄榄岩或橄榄岩组成的；而在大洋区之下，上地幔上部很薄，且主要由角闪岩（橄榄石和角闪石）组成。在纯橄榄岩-橄榄岩带之下（100 ~ 150 km）为较低密度的地幔岩带，其特征是存在硅酸盐物质通过部分熔融（约 1%?）形成的液体，因此这个带是地震波低速带。未分异出地壳前的原始地幔的成分如表 1.9 所示。这种原始地幔成分是基于地球总体成分相当于 CI 型球粒陨石的观点、用 CI 型球粒陨石的难熔亲石元素比值为限定计算得出的。

地幔岩模型的不足是，它不能说明火山喷出的大量挥发组分（H_2O、Cl、S 等）是如何产生的。目前榴辉岩和二辉橄榄岩在上地幔中的地位仍是争论中的问题。这两类岩石中的少量含水矿物（如金云母等）中容纳了多种挥发元素。

过渡层（C）的厚度约 600 km，在该层内岩石密度和导电性明显增长，地震波速增至最大值，在中部（700 km）产生着大量深源地震，表明在此处地幔物质正发生明显改造。

曾有人认为 C 层密度的迅速增长与重金属（尤其是 Fe）含量的增高有关，但因为 Fe 含量的增大将导致地震波速的减小，这一观点与事实不符。目前更倾向认为在过渡层中化学成分无明显改变，只发生着物质（硅酸盐矿物）的同质多象转变。林伍德设想在过渡层中存在如下同质多象转变或相变：

$$2MgSiO_3\text{（顽火辉石）} \longleftrightarrow Mg_2SiO_4\text{（镁橄榄石）} + SiO_2\text{（斯石英）}$$

$$Mg_2SiO_4\text{（斜方晶系）} \longrightarrow Mg_2SiO_4\text{（等轴晶系尖晶石结构）}$$

$$Mg_2SiO_4\text{（尖晶石型）} + SiO_2\text{（斯石英）} \longrightarrow 2MgSiO_3\text{（钛铁矿型结构）}$$

$$Mg_2SiO_4\text{（尖晶石型）} \longrightarrow MgSiO_3\text{（钛铁矿型）} + MgO\text{（方镁石）}$$

这些同质多象转变已被实验研究证实，它们在过渡层的温度、压力条件下可以发生。

表 1.9　原始地幔成分（w_B）

序号	元素	推荐值	序号	元素	推荐值	序号	元素	推荐值
1	H	100×10^{-6}	32	Ge	1.1×10^{-6}	63	Eu	0.154×10^{-6}
2	He		33	As	0.05×10^{-6}	64	Gd	0.544×10^{-6}
3	Li	1.6×10^{-6}	34	Se	0.075×10^{-6}	65	Tb	0.099×10^{-6}
4	Be	0.068×10^{-6}	35	Br	0.05×10^{-6}	66	Dy	0.674×10^{-6}
5	B	0.3×10^{-6}	36	Kr		67	Ho	0.149×10^{-6}
6	C	120×10^{-6}	37	Rb	0.6×10^{-6}	68	Er	0.438×10^{-6}
7	N	2×10^{-6}	38	Sr	19.9×10^{-6}	69	Tm	0.068×10^{-6}
8	O	44%	39	Y	4.3×10^{-6}	70	Yb	0.441×10^{-6}
9	F	15×10^{-6}	40	Zr	10.5×10^{-6}	71	Lu	0.068×10^{-6}
10	Ne		41	Nb	0.658×10^{-6}	72	Hf	0.283×10^{-6}
11	Na	0.267%	42	Mo	50×10^{-6}	73	Ta	0.037×10^{-6}
12	Mg	22.8%	43	(Tc)		74	W	0.029×10^{-6}
13	Al	2.35%	44	Ru	4.97×10^{-9}	75	Re	0.28×10^{-9}
14	Si	21%	45	Rh	0.91×10^{-9}	76	Os	3.43×10^{-9}
15	P	90×10^{-6}	46	Pd	3.85×10^{-9}	77	Ir	3.185×10^{-9}
16	S	250×10^{-6}	47	Ag	8×10^{-9}	78	Pt	7.07×10^{-9}
17	Cl	17×10^{-6}	48	Cd	40×10^{-9}	79	Au	0.98×10^{-9}
18	Ar		49	In	10×10^{-9}	80	Hg	10×10^{-9}
19	K	240×10^{-6}	50	Sn	130×10^{-9}	81	Tl	3.5×10^{-9}
20	Ca	2.53%	51	Sb	5.5×10^{-6}	82	Pb	0.15×10^{-6}
21	Sc	16.2×10^{-6}	52	Te	12×10^{-9}	83	Bi	2.5×10^{-9}
22	Ti	1205×10^{-6}	53	I	10×10^{-9}	84	(Po)	
23	V	82×10^{-6}	54	Xe		85	(At)	
24	Cr	2625×10^{-6}	55	Cs	0.021×10^{-6}	86	(Rn)	
25	Mn	1045×10^{-6}	56	Ba	6.6×10^{-6}	87	(Fr)	
26	Fe	6.26%	57	La	0.648×10^{-6}	88	(Ra)	
27	Co	105×10^{-6}	58	Ce	1.68×10^{-6}	89	(Ac)	
28	Ni	1960×10^{-6}	59	Pr	0.254×10^{-6}	90	Th	0.079×10^{-6}
29	Cu	30×10^{-6}	60	Nd	1.25×10^{-6}	91	(Pa)	
30	Zn	55×10^{-6}	61	(Pm)		92	U	0.02×10^{-6}
31	Ga	4×10^{-6}	62	Sm	0.406×10^{-6}			

（据因特网上国际地球化学参考模型数据，1998）

洋中脊玄武岩的微量元素与同位素研究已表明，上地幔也具有明显的不均匀性。表 1.10 列出的是亏损地幔的平均成分。

1.2.1.4　地核的组成

地核由 Fe-Ni 合金组成的认识由来已久，现在仍为统治性的观点。现在对地核的组成倾向性的设想是：在 2900 ~ 5000 km 深度范围内存在着液态的镍铁，构成外核（E 层），地震 S 横波在其中消失；而在 5000 km 深度以下的内核（G 层），也由镍铁组成，但处于固态。内核和外核间有一过渡层（F 层）。

实际测得的地核密度比将镍铁合金处于地核那样温度和压力下所具有的密

表 1.10　亏损地幔的平均成分（w_B）

序号	元素	推荐值	序号	元素	推荐值	序号	元素	推荐值
1	H	2.5×10^{-6}	32	Ge	1.1×10^{-6}	63	Eu	0.119×10^{-6}
2	He		33	As	0.01×10^{-6}	64	Gd	0.430×10^{-6}
3	Li	1.568×10^{-6}	34	Se	0.07125×10^{-6}	65	Tb	0.0802×10^{-6}
4	Be	0.0442×10^{-6}	35	Br	0.005×10^{-6}	66	Dy	0.559×10^{-6}
5	B	0.075×10^{-6}	36	Kr		67	Ho	0.127×10^{-6}
6	C	18×10^{-6}	37	Rb	0.0408×10^{-6}	68	Er	0.381×10^{-6}
7	N	0.05×10^{-6}	38	Sr	12.9×10^{-6}	69	Tm	0.0598×10^{-6}
8	O	44%	39	Y	3.65×10^{-6}	70	Yb	0.392×10^{-6}
9	F	9.75×10^{-6}	40	Zr	6.20×10^{-6}	71	Lu	0.0612×10^{-6}
10	Ne		41	Nb	0.112×10^{-6}	72	Hf	0.167×10^{-6}
11	Na	0.214%	42	Mo	30×10^{-6}	73	Ta	0.00629×10^{-6}
12	Mg	22.8%	43	(Tc)		74	W	0.00203×10^{-6}
13	Al	2.23%	44	Ru	4.97×10^{-9}	75	Re	0.27×10^{-9}
14	Si	21%	45	Rh	0.91×10^{-9}	76	Os	3.43×10^{-9}
15	P	54×10^{-6}	46	Pd	3.85×10^{-9}	77	Ir	3.19×10^{-9}
16	S	237×10^{-6}	47	Ag	7.84×10^{-9}	78	Pt	7.07×10^{-9}
17	Cl	2.55×10^{-6}	48	Cd	39.2×10^{-9}	79	Au	0.960×10^{-9}
18	Ar		49	In	8.5×10^{-9}	80	Hg	9.8×10^{-9}
19	K	24×10^{-6}	50	Sn	97.5×10^{-9}	81	Tl	0.35×10^{-9}
20	Ca	2.40%	51	Sb	1.1×10^{-6}	82	Pb	0.018×10^{-6}
21	Sc	15.4×10^{-6}	52	Te	11.76×10^{-9}	83	Bi	0.5×10^{-9}
22	Ti	928×10^{-6}	53	I	1×10^{-9}	84	(Po)	
23	V	82×10^{-6}	54	Xe		85	(At)	
24	Cr	2625×10^{-6}	55	Cs	0.504×10^{-6}	86	(Rn)	
25	Mn	1045×10^{-6}	56	Ba	0.449×10^{-6}	87	(Fr)	
26	Fe	6.26%	57	La	0.0803×10^{-6}	88	(Ra)	
27	Co	105×10^{-6}	58	Ce	0.538×10^{-6}	89	(Ac)	
28	Ni	1960×10^{-6}	59	Pr	0.114×10^{-6}	90	Th	0.00593×10^{-6}
29	Cu	29.1×10^{-6}	60	Nd	0.738×10^{-6}	91	(Pa)	
30	Zn	55×10^{-6}	61	(Pm)		92	U	0.0022×10^{-6}
31	Ga	3.8×10^{-6}	62	Sm	0.305×10^{-6}			

（据因特网上国际地球化学参考模型数据，1998）

度低 10%，推测内核含有相当数量（10% ~ 20%）的轻元素。S、C、Si 和 O 已被提出作为可能加入地核的元素。S 和 C 是铁陨石中相对丰富的元素，并且只需较少量的 S 和 C（与 Si 相较）就可使地核具有所观察到的密度。然而林伍德（1966、1977）认为，太阳星云中大部分的 S 与其他挥发组分在地球形成的高温过程中已逸失，O 更可能是地核中的较轻元素。S 或 O 的合金都与地球物理资料相协调，更多的学者倾向将 S 作为地核的较轻元素。但由于缺少地核温-压下的实验资料，还无法对地核中轻元素的类型和含量做出可靠估计。

1.2.1.5 地球外部圈层的组成

壳、幔、核构成了固体地球的圈层，作为完整的地球圈层还应包括水圈、大气圈和生物圈。由于它们在地球总质量中所占的比例很小，对估计地球总体成分的影响不大，但它们与人类的生活密切相关。表 1.11 和表 1.12 给出了大气圈对流层和海水的平均成分。

1.2.2 地球元素丰度

1.2.2.1 地球元素丰度的研究方法

地球元素丰度的研究方法很多，目前应用得比较广泛的有：①陨石类比法；②地球模型和陨石的类比法；③地球物理类比法等。

1.2.2.1.1 陨石类比法

直接利用陨石的化学成分，经算术平均求出地球的元素丰度。计算时假设：①陨石在太阳系形成；②陨石与小行星带的物质成分相同；③陨石是已破碎了的星体碎片；④产生陨石的星体（母体），其内部结构和成分与地球相似。

Farrginton，O.C.（1911）和 Clarke，F.W. 等（1924）都曾用各类陨石的平均成分计算过地球主要元素的丰度。各类陨石所假定的比例不同会直接影响计算结果。Ahrens，L.A.（1965）采用单一陨石法求地球元素丰度，即他只用球粒陨石的平均元素含量（采用维诺格拉多夫 1962 年的计算值）来代表地球的元素丰度，单陨石类比法求出的地球化学成分最突出的问题是铁的丰度明显偏低。

1.2.2.1.2 地球模型和陨石的类比法

在一定的地球模型基础上求出各圈层的质量及比值，然后选择陨石类型或陨石相的化学成分来代表各圈层的元素丰度，最后用质量加权平均法求整个地球的元素丰度。华盛顿（1925）首先用这一方法计算了地球的元素丰度，求出了与现代估算值相当接近的铁元素的地球丰度值（31.82%）。Mason（1966）根据现代地球模型，认为地球的总体成分应基本取决于地幔和地核的成分和相对质量，因为它们共占地球质量的 99%。关于地核和地幔的成分他做出如下假定：①含有 5.3% 的陨硫铁的球粒陨石的镍-铁相的平均成分可代表地核成分；②球粒陨石中硅酸盐相的平均成分能代表地幔和地壳的成分。然后，他据地幔和地壳总质量占地球总质量的 67.6%，用质量加权法计算了地球的平均化学成分。因这一方法以陨石的硅酸盐相（silicate phase）、金属相（metal phase）和陨硫铁相（torilite phase）的分析资料为基础，故又称 SMT 法。

1.2.2.1.3 地球物理类比法

全称为层壳模型地球物理类比法。黎彤首先采用这种计算方法，他在布伦地球模型的基础上划分出地壳（A）、上地幔（B + C）、下地幔（D）和地核（E + F + G），并将四个圈层的质量分数分别定为0.4%、27.17%、40.4%和

表 1.11　大气圈对流层特征数据*

种类	浓度	单位	来源	寿命/年	趋势
N_2	0.78085**		V，B		
O_2	0.20946		B		下降
H_2O	<0.04		V，E		
Ar	0.00934		R		
CO_2	356	微摩尔/摩尔	V，B，A	50～200	增加
Ne	18.18	微摩尔/摩尔	V		
He	5.24	微摩尔/摩尔	R		
CH_4	1714	毫微摩尔/摩尔	B，A	10	增加
Kr	1.14	微摩尔/摩尔	R		
H_2	0.5	微摩尔/摩尔	P，B		
N_2O	310	毫微摩尔/摩尔	B，A	120	增加
CO	40～200	毫微摩尔/摩尔	A，B，P		不确定
Xe	87	毫微摩尔/摩尔	R		
O_3	10～100	毫微摩尔/摩尔	P		不确定
NH_3	0.1～1	毫微摩尔/摩尔	B，A		
SO_2	0.2	毫微摩尔/摩尔	V，A，P		
H_2S	0.2	毫微摩尔/摩尔	B，A		
CH_2O	0.1	毫微摩尔/摩尔	P		
NO_2	10～300	微微摩尔/摩尔	P		不确定
NO	5～100	微微摩尔/摩尔	A，B，L，P		不确定
HCl	1	毫微摩尔/摩尔	S，V		
HNO_3	50～1000	微微摩尔/摩尔	P		
H_2O_2	1.00E+10	摩尔/cm^3	P		
CH_3Cl	600	微微摩尔/摩尔	B，A	1.5	不确定
COS	0.5	毫微摩尔/摩尔	V，A		
CF_2Cl_2	503	微微摩尔/摩尔	A	102	增加
$CFCl_3$	268	微微摩尔/摩尔	A	50（5）	增加
CCl_4	132	微微摩尔/摩尔	A	42	下降
CH_3CCl_3	160	微微摩尔/摩尔	A	5.4（0.4）	增加
H_2SO_4	20	微微摩尔/摩尔	P		
CH_3I	1	微微摩尔/摩尔	B，A		
CH_3Br	11	微微摩尔/摩尔	B，A	1.3（0.5）	不确定
Rn	约 6E－14		R		
HO_2	1.00E+09	摩尔/cm^3	P		
OH	1.00E+07	摩尔/cm^3	P		
NO_3	100	微微摩尔/摩尔	P		
HCN	200	微微摩尔/摩尔	A（?）		

（据因特网上国际地球化学参考模型数据，1998）

* 浓度（范围）是以对流层（干的气体）进行计算的。

** N_2 的浓度是据大气中其他主要组分平衡计算得到的。

注：V—Volcanic；A—Anthropogenic；B—Biogenic；R—Radiogenic；P—Photochemical；L—Lightning；S—Sea Salt。

表 1.12　平均海水成分（w_B）　　（单位：μ mol/L）

序号	元素	推荐值	序号	元素	推荐值	序号	元素	推荐值
1	H（作为 H_2O）	5.56E+01	32	Ge	7.00E-04	63	Eu	8.86E-07
2	He	1.80E-03	33	As	2.30E-02	64	Gd	5.05E-06
3	Li	2.56E+01	34	Se	1.50E-03	65	Tb	1.14E-06
4	Be	2.50E-05	35	Br	8.39E+02	66	Dy	5.83E-06
5	B	4.06E+02	36	Kr	3.50E-03	67	Ho	1.69E-06
6	C（非有机态）	2.20E+03	37	Rb	1.45E-00	68	Er	5.48E-06
7	N（N_2）	6.10E+02	38	Sr	9.13E+01	69	Tm	9.66E-07
8	O（O_2）	1.50E+02	39	Y	9.74E-05	70	Yb	5.67E-06
9	F	6.68E+01	40	Zr	1.60E-04	71	Lu	1.03E-06
10	Ne	8.00E-03	41	Nb	5.00E-05	72	Hf	9.00E-07
11	Na	4.68E+05	42	Mo	1.15E-01	73	Ta	1.40E-05
12	Mg	5.18E+04	43	(Tc)		74	W	6.00E-04
13	Al	6.00E-03	44	Ru		75	Re	3.87E-05
14	Si	1.00E+02	45	Rh		76	Os	8.94E-09
15	P	1.94E-00	46	Pd	4.00E-07	77	Ir	6.00E-09
16	S	2.69E+04	47	Ag	2.20E-05	78	Pt	6.00E-07
17	Cl	5.33E+05	48	Cd	6.00E-04	79	Au	5.00E-08
18	Ar	1.50E+01	49	In	1.00E-06	80	Hg	7.00E-06
19	K	9.96E+03	50	Sn	4.00E-06	81	Tl	6.00E-05
20	Ca	1.03E+04	51	Sb	1.00E-03	82	Pb	2.41E-06
21	Sc	1.33E-05	52	Te	8.00E-07	83	Bi	5.00E-08
22	Ti	1.00E-04	53	I	4.50E-01	84	(Po)	0.00E+01
23	V	3.50E-02	54	Xe	5.00E-04	85	(At)	0.00E+01
24	Cr	4.00E-03	55	Cs	2.26E-03	86	(Rn)	0.00E+01
25	Mn	3.50E-03	56	Ba	8.52E-02	87	(Fr)	0.00E+01
26	Fe	1.00E-03	57	La	2.79E-05	88	(Ra)	0.00E+01
27	Co	3.39E-05	58	Ce	5.00E-06	89	(Ac)	0.00E+01
28	Ni	8.18E-03	59	Pr	5.48E-06	90	Th	2.15E-07
29	Cu	3.15E-03	60	Nd	1.80E-05	91	(Pa)	0.00E+01
30	Zn	5.80E-03	61	(Pm)		92	U	1.34E-02
31	Ga	1.00E-05	62	Sm	3.39E-06			

（据因特网上国际地球化学参考模型数据，1998）

31.5%。然后，根据地球物理资料选择了四个圈层的物质成分。其中，地壳元素丰度用他和饶纪龙（1965）计算的地壳成分（在气体成分方面做了些补充）；用林伍德的地幔岩代表上地幔；用超基性岩加 20% 的铁橄榄岩作为下地幔的成分代表；外核（E 层）采用 FeS 模型，内核（F + G 层）用金属铁模型，合称为 Fe - FeS 模型。他的地球元素丰度尽可能立足于地球自身物质成分和物性模拟试验的基础上，并首先提供了地球内部各圈层的元素丰度数据。

1.2.2.2　地球元素丰度及其规律

尽管地球元素丰度计算中存在假定性和不确定性，目前所获得的计算值也

还有待检验和修正，但从已有的数据中已得出了某些有意义的认识：地球物质的90%由 Fe、O、Si 和 Mg 四种元素组成；含量大于 1% 的元素还有 Ni、Ca、Al 和 S；Na、K、Cr、Co、P、Mn 和 Ti 的含量均在 0.01% ~ 1% 范围。可以认为，地球几乎是由 15 种元素组成的，其他元素的总百分比是微不足道的（仅约占 0.1% 或者更少）。

地球元素丰度也遵循太阳系元素丰度的基本规律，如奇偶规律、递减规律等。表 1.13 列出了因特网上国际地球化学参考模型数据（1998）推荐的地球元素丰度。

表 1.13　地球元素丰度值（w_B）

序号	元素	推荐值	序号	元素	推荐值	序号	元素	推荐值
1	H	260×10^{-6}	32	Ge	7×10^{-6}	63	Eu	0.1×10^{-6}
2	He		33	As	1.7×10^{-6}	64	Gd	0.37×10^{-6}
3	Li	1.1×10^{-6}	34	Se	2.7×10^{-6}	65	Tb	0.067×10^{-6}
4	Be	0.05×10^{-6}	35	Br	0.3×10^{-6}	66	Dy	0.46×10^{-6}
5	B	0.2×10^{-6}	36	Kr		67	Ho	0.1×10^{-6}
6	C	730×10^{-6}	37	Rb	0.4×10^{-6}	68	Er	0.3×10^{-6}
7	N	55×10^{-6}	38	Sr	13×10^{-6}	69	Tm	0.046×10^{-6}
8	O	29.7%	39	Y	2.9×10^{-6}	70	Yb	0.3×10^{-6}
9	F	10×10^{-6}	40	Zr	7.1×10^{-6}	71	Lu	0.046×10^{-6}
10	Ne		41	Nb	0.44×10^{-6}	72	Hf	0.19×10^{-6}
11	Na	0.18%	42	Mo	1.7×10^{-6}	73	Ta	0.025×10^{-6}
12	Mg	15.4%	43	(Tc)		74	W	0.17×10^{-6}
13	Al	1.59%	44	Ru	1.3×10^{-6}	75	Re	0.075×10^{-6}
14	Si	16.3%	45	Rh	0.24×10^{-6}	76	Os	0.9×10^{-6}
15	P	1100×10^{-6}	46	Pd	1×10^{-6}	77	Ir	0.9×10^{-6}
16	S	6345×10^{-6}	47	Ag	0.05×10^{-6}	78	Pt	1.9×10^{-6}
17	Cl	76×10^{-6}	48	Cd	0.08×10^{-6}	79	Au	0.16×10^{-6}
18	Ar		49	In	0.007×10^{-6}	80	Hg	0.02×10^{-6}
19	K	160×10^{-6}	50	Sn	0.25×10^{-6}	81	Tl	0.012×10^{-6}
20	Ca	1.71%	51	Sb	0.05×10^{-6}	82	Pb	0.23×10^{-6}
21	Sc	10.9×10^{-6}	52	Te	0.3×10^{-6}	83	Bi	0.01×10^{-6}
22	Ti	810×10^{-6}	53	I	0.05×10^{-6}	84	(Po)	
23	V	95×10^{-6}	54	Xe		85	(At)	
24	Cr	4700×10^{-6}	55	Cs	0.035×10^{-6}	86	(Rn)	
25	Mn	720×10^{-6}	56	Ba	4.5×10^{-6}	87	(Fr)	
26	Fe	31.9%	57	La	0.44×10^{-6}	88	(Ra)	
27	Co	880×10^{-6}	58	Ce	1.13×10^{-6}	89	(Ac)	
28	Ni	18220×10^{-6}	59	Pr	0.17×10^{-6}	90	Th	0.055×10^{-6}
29	Cu	60×10^{-6}	60	Nd	0.84×10^{-6}	91	(Pa)	
30	Zn	40×10^{-6}	61	(Pm)		92	U	0.015×10^{-6}
31	Ga	3×10^{-6}	62	Sm	0.27×10^{-6}			

（据因特网上国际地球化学参考模型数据，1998）

在地球形成的初期主要经历了圈层的演化过程，埃尔萨瑟（Elsasser，1963）提出了地核形成的假说：原始地球形成经历一段时期后，在其内部大约几百公里深度温度达到了金属铁的熔点，游离铁发生熔融并逐渐汇聚成液态铁层。由于液态铁的密度大于硅酸盐，液态铁层就向地球的中心下沉，形成地核。在熔铁向中心不对称下沉时，导致较轻的硅酸盐发生不对称上升和遭受部分熔融，部分熔融的物质上升并形成地壳。因此地壳是三大层圈中最年轻的成员，其中还未发现年龄大于 4.2 Ga 的古老岩石。

必须指出，元素在地球重力场中的分配并非受制于自身的密度或原子量，而是受元素对上述三相的亲和力支配。元素的亲和性又受原子的电子层构型、化学键特性所控制。例如，虽然 U 和 Th 的密度很高，但它们是强正电性的元素，使他们呈氧化物或硅酸盐形式富集于地壳中。相反，Au 和 Pt 族元素不倾向形成氧化物或硅酸盐，因而常与铁形成合金，因此它们可能相对富集于地核中。尽管元素的分配并不受重力的控制，但重力却控制着各主要相在地球中的相对位置。有关地球的化学演化，将在第 8 章进一步剖析。

1.3 地壳的化学组成

通常将元素在宇宙体或较大的地球化学系统中的平均含量称为丰度。元素在地壳中的丰度又称为克拉克值。地球化学中常用的元素含量单位为质量分数含量（%）、10^{-6}（ppm）、10^{-9}（ppb）或 10^{-12}（ppt）。

地壳可分为大陆地壳和大洋地壳。大陆占地球表面的41%（Cogley，1984），大陆地壳的质量占整个地壳质量的 79%，加之大陆是人们生活和获取资源的主要场所，因此大陆地壳是地壳化学组成研究的中心。

大陆地壳由演化的、低密度的岩石组成，使大陆高于海平面。大陆地壳这种演化的成分在太阳系是独一无二的，也明显有别于洋壳和地幔成分。虽然大陆地壳在质量上仅占整个地球总质量的 0.35%，但最重要的不相容元素（如 Cs、Rb、K、U、Th 和 La）在大陆地壳中的总量占地球中这些元素总量的 20% 以上（Rudnick and Fountain，1995），因此大陆地壳是一个重要的地球化学储库。大陆地壳的平均厚度为 37 ~ 40 km（Rudnick and Fountain，1995；Christensen and Mooney，1995），最厚的喜马拉雅山脉可达 80 km（Zhao et al.，1993；曾融生等，1996）。大陆可分为花岗质的上部地壳和较基性的下部地壳。大陆地壳不易返回地幔，已知最老的大陆地壳年龄为 44 亿年（Wilde et al.，2001）。洋壳的厚度通常不足 10 km，现有的大洋地壳都是中生代以来的产物（< 200 Ma），基本无花岗岩，且不存在如大陆地壳那样的明显垂向分层（Taylor，1989）。

大陆地壳的化学组成和演化机制是认识地球总体成分、分异演化和地球动力学过程的基本地球化学前提。正因为如此，大陆地壳的化学组成自地球化学

学科诞生以来一直是地球化学研究的中心问题之一。如 F.W. 克拉克和 H.S. 华盛顿（Clarke and Washington，1924）、V.M. 戈尔德施密特（1933）、A.П. 维诺格拉多夫（Виноградов，1962）、S.R. 泰勒（Taylor，1964；Taylor and McLennan，1985、1995）和 K.H. 韦德波尔（Wedepohl，1995）等地球化学大师们都曾对大陆地壳化学组成做过深入研究，然而，这一问题迄今仍未得到完善的解决。目前世界上最深的科拉半岛大陆超深钻深度也仅有 12 km（Kozlovsky，1987），人们可直接观察和研究的部分通常仅限于大陆上地壳，大陆中—下地壳难以直接观察，其代表性样品也不易获得，这使得确定深部地壳特别是下地壳的组成成为大陆地壳组成研究的难点所在。

1.3.1 大陆地壳化学组成的研究方法

1.3.1.1 岩石平均化学组成法

这种方法主要依据火成岩的平均化学成分。火成岩占大陆地壳的大部分，其次是变质岩和沉积岩，变质岩和沉积岩的原岩都是火成岩。克拉克和华盛顿（1924）首先用这种方法计算了地壳元素丰度，他们选用了来自世界各地的 5159 件火成岩样品和 676 件沉积岩组合样品化学分析资料，将这些岩石样品按其所代表的地区加权求出全球火成岩和沉积岩平均成分，然后按火成岩加变质岩占 95%、沉积岩占 5%（其中页岩 4%、砂岩 0.75%、灰岩 0.25%）的比例计算了地壳上部 16 km 的地壳成分。类似地，维诺格拉多夫（1962）采用 1 份基性岩加 2 份酸性岩计算了大陆地壳成分。泰勒（1964）则采用 1 份花岗岩加 1 份基性岩计算了全部地壳成分，其中花岗岩和基性岩的成分分别取自 G-1 花岗岩和 W-1 辉绿岩国际标准参考物质的成分。

由于没有考虑岩石组成随深度和构造单元的变化，这种方法基本限于 20 世纪 70 年代以前的研究。

1.3.1.2 细粒碎屑沉积岩法

戈尔德施密特最早采用了这种方法。在挪威南部广泛分布着由冰川溶化后沉淀出的细粒冰川粘土。戈尔德施密特认为，这些冰川粘土是冰川所经过地区出露岩石的天然平均样品。他分析了 77 件冰川粘土，计算了平均值，大部分元素的含量与克拉克和华盛顿研究的结果相当一致，但 Na_2O 和 CaO 含量偏低，这显然与风化作用中 Na 和 Ca 最易被淋滤有关。泰勒和麦克伦南（Taylor and McLennan，1985）大大发展了戈尔德施密特的方法，提出细粒碎屑沉积岩，特别是泥质岩，可作为源岩出露区上地壳岩石的天然混合样品，这类岩石对研究大陆地壳元素丰度有特殊意义。对这一方法可行性最有力的证明是：后太古宙的泥质岩、深海沉积物和黄土中的稀土元素（REE）组成模式与现今大陆上的地壳完全一致，若将泥质岩稀土元素含量降低 20% ~ 30%，结果与现今大陆上地壳的稀土元素含量相当（图 1.5）。大陆上地壳稀土元素含量之所以比

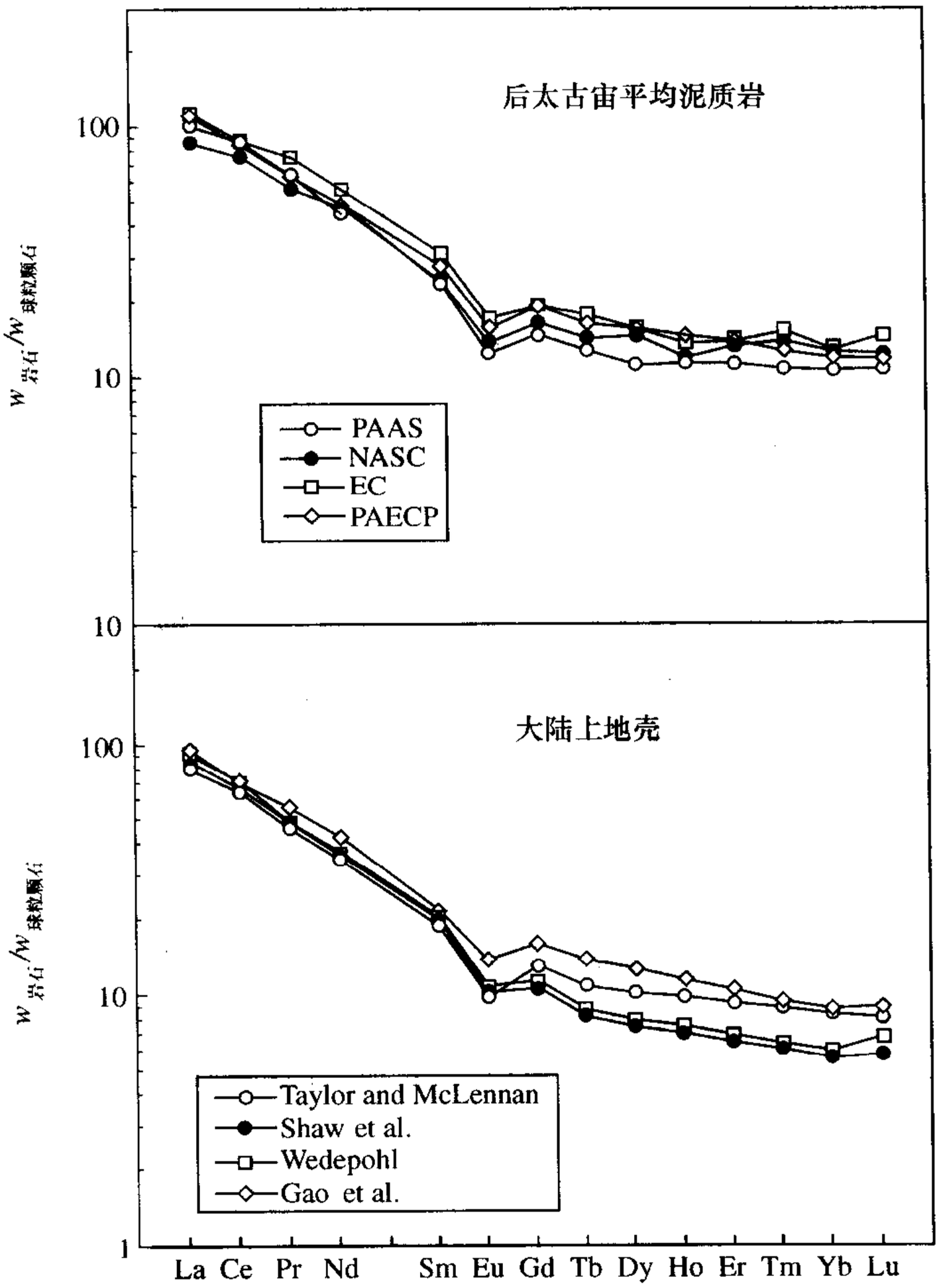


图 1.5 后太古宙泥质岩与不同研究者（Taylor and McLennan，1985、1995；Shaw et al.，1986；Wedepohl，1995；Gao，et al.，1998）给出的大陆上地壳稀土元素组成模式对比

（Taylor and McLennan，1985）

后太古宙泥质岩包括：澳大利亚后太古宙泥质岩（PAAS）、北美页岩组合样品（NASC）、欧洲页岩组合样品（EC）以及中国东部后太古宙泥质岩组合样品（PAECP）

泥质岩低，是因为大陆上地壳还有一定数量的稀土元素含量十分低的碳酸盐岩和蒸发岩。泰勒和麦克伦南进一步指出，细粒碎屑沉积岩中的 REE、Th、Sc 和 Co 等元素的水-岩分配系数很小，它们几乎不溶于水，能基本以碎屑沉积物的形式被带至沉积盆地，这些元素的相对含量能定量反映它们在大陆上地壳中的组成。另外，这些元素中既包括了不相容元素 REE 和 Th，又包括了相容元素 Sc 和 Co，细粒碎屑沉积岩不仅能用来研究上地壳的组成，其中两类元素的

比值还可用来指示源区镁铁质和长英质岩石的比例。细粒碎屑沉积岩不仅能够用来研究现今大陆上地壳的成分，若采集不同时代的样品，还可研究大陆上地壳组成随时间的变化。

1.3.1.3 大陆地壳生长历史法

泰勒和麦克伦南（1985）提出：现今大陆地壳质量的75%形成于太古宙，25%形成于后太古宙。后太古宙的大陆生长主要发生在岛弧地区，代表性物质是岛弧安山岩。他们根据上述认识计算了现代大陆地壳的化学组成。

本方法存在的问题是，目前对于大陆地壳生长历史的认识差异较大，对不同地质时期大陆地壳的原始物质的性质认识也不尽相同。

1.3.1.4 大陆地壳剖面法

20世纪70年代中期人们对阿尔卑斯造山带等地的研究表明，造山作用可使下地壳甚至上地幔的岩石大规模暴露到地表，出露地表的大陆地壳剖面（exposed crustal cross - section）是研究大陆地壳元素丰度的良好样品。意大利北部的伊夫利亚（Ivrea）带是提出这一思想的发源地，也是大陆地壳剖面研究最详细和最经典的地区。人们对意大利南部的Calabria带、加拿大Kapuskasing隆起和南非Vredefort构造带等大陆地壳剖面也进行了较深入的研究。

使深部大陆地壳剖面抬升至地表的机制目前仍不十分清楚，早期主要认为与碰撞造山过程有关，现认为抬升机制具多样性（Percival et al.，1992）。如挤压抬升（compressional uplift）：由逆冲断层将深部地壳推至地表，它是使深部地壳抬升的最常见机制，其一般模式见图1.6。此外还有压扭抬升（transpressional uplift）和陨石撞击抬升（impactogenic uplift）等。

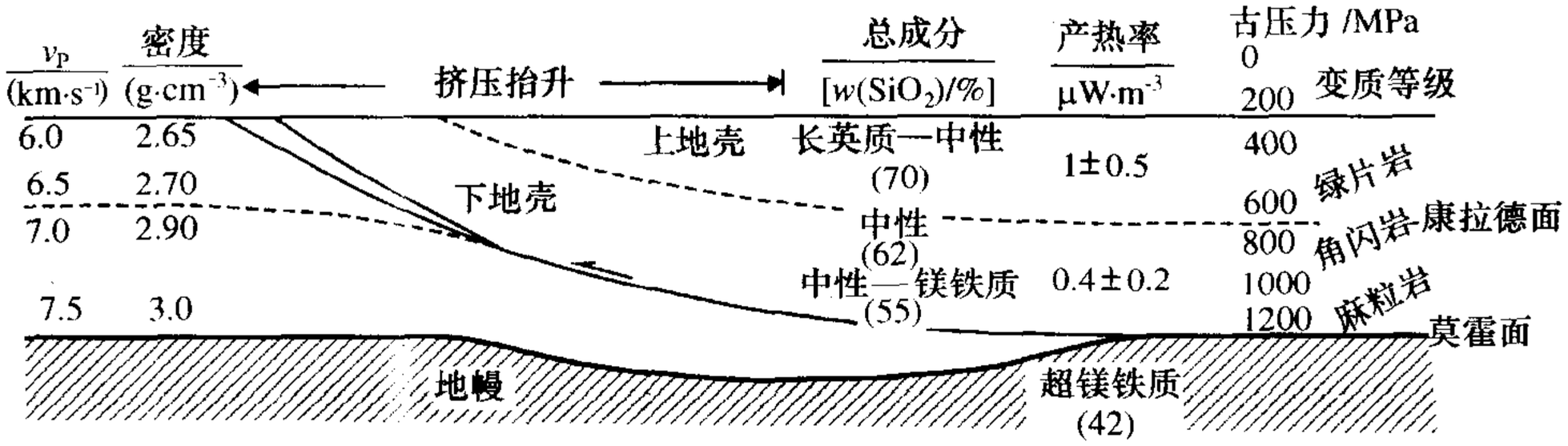


图1.6 出露地表的大陆地壳剖面的一般模式

（据Percival等，1992）

大陆地壳剖面主要产于碰撞造山带（如Ivrea带和Calabria带）、克拉通内部（如Kapuskasing隆起和我国华北克拉通的五台—兴和断面）和岛弧区（如Kohistan岛弧）。

大陆地壳的角闪岩相-麻粒岩相岩石是不同地质历史时期在中—下地壳条

件下形成的，但不是所有出露的角闪岩相-麻粒岩相地体都能代表现今的中—下地壳。鉴别大陆地壳剖面的标志为（Fountain and Salisbury，1981）：

（1）有规律的变质分带，由于不同深度条件下形成的岩石均连续出露地表，大陆地壳剖面应展示出由低至高的规律性变质分带。

（2）剖面中分布的麻粒岩形成于下地壳条件（600～1400 MPa）。

（3）由于下地壳岩石密度较大、磁性较强，因此向着地表出露的下地壳岩石方向应表现出明显的重力和磁性异常。

（4）地表出露的被确认为下地壳的岩石可直接延伸至地壳深部（图 1.6）。不同类型火成岩与地震波速之间的关系见图 1.7。根据地震波速与岩石类型和化学成分之间的关系，可由地震测深结果推测深部岩石组成。

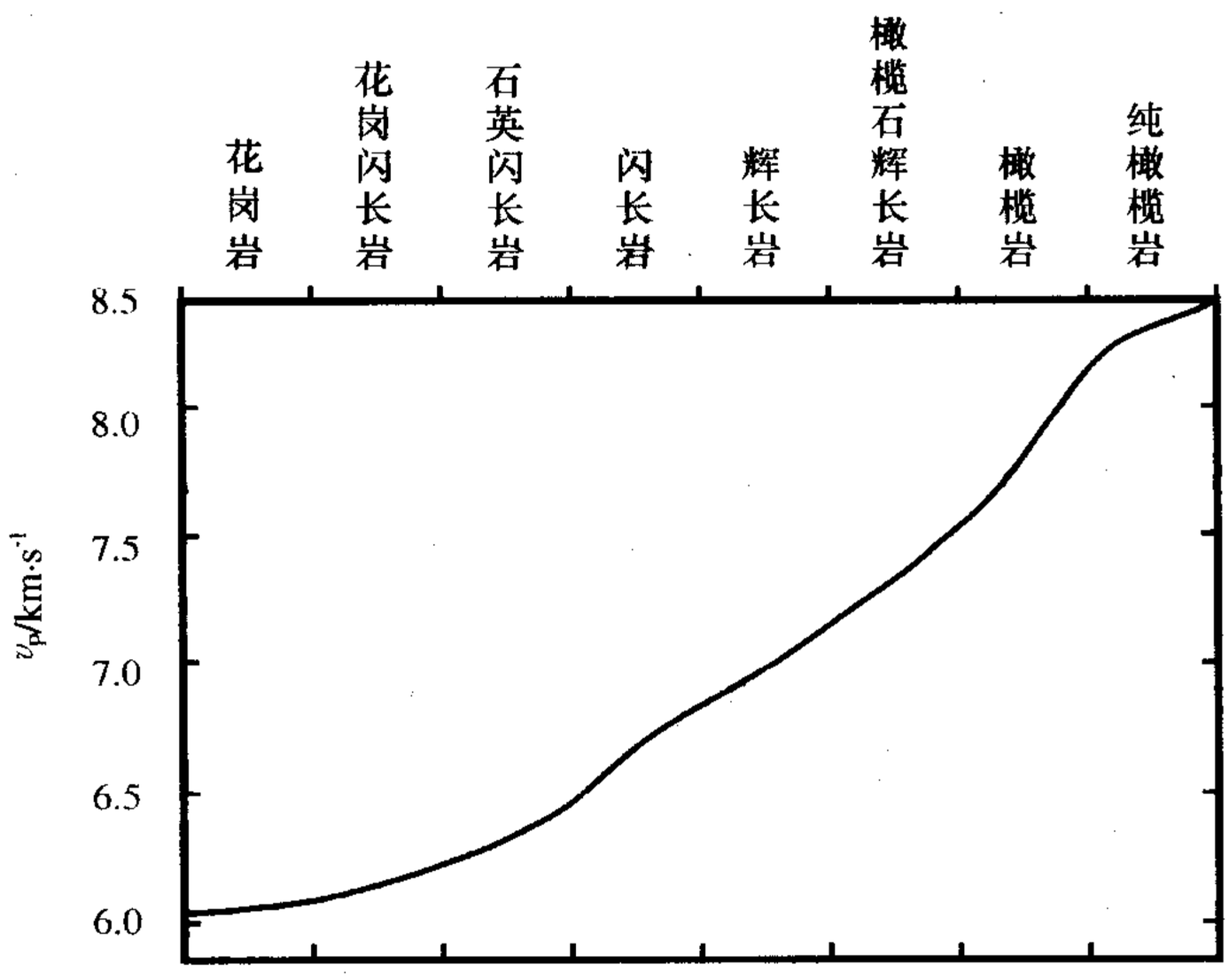


图 1.7　150 MPa 压力下侵入岩 v_p 波速随成分的变化

（Fountain and Christensen，1989）

（5）产热率自上地壳向下地壳降低。

已知地壳剖面中仅 Ivrea 带和 Kapuskasing 隆起能满足上述所有条件。

1.3.1.5　区域大规模取样和分析

在区域内采集不同时代和不同类型岩石的代表性样品，对所获得的样品进行分析测试，然后按照各类岩石在区域内所占的比例，求出该区域的元素丰度。由于是在地表采样，严格地说这种方法获得的结果只代表地表或上地壳的元素丰度。本法在基底岩石大规模出露区适用，在沉积盖层发育区只能给出沉积盖层的元素丰度。D.M. 肖等（Shaw et al.，1967、1986、1994）对 8448 件样品的研究，获得了加拿大地盾的元素丰度。高山等（Gao，et al.，1992、1998）

及鄢明才和迟清华（1997）对大量样品的研究，获得了中国东部的元素丰度。

1.3.1.6 火山岩中的深部地壳包体研究法

与地幔岩包体一起产于碱性玄武质火山岩中的麻粒岩或角闪岩相包体来自地壳深处，如澳大利亚东部、美国亚利桑那州 Geronimo、德国 Eifel、法国 Massif Central 火山岩区及我国女山和汉诺坝玄武岩中的麻粒岩包体。麻粒岩包体大多产于非克拉通区，其中许多产于显生宙造山带或裂谷区（Rudnick，1992）。

来自下地壳包体的鉴别标志为：①包体形成于下地壳温压条件；②寄主火山岩具原始岩浆成分，并含有二辉橄榄岩包体，说明寄主火山岩是从深部快速上升喷发的，反之，如果不存在二辉橄榄岩包体，寄主岩浆是演化的，说明岩浆曾在中—上地壳停留，可能发生分异；③各种减压结构，镁铁相的优先熔融和在石榴子石边缘和裂隙中形成次变边，指示包体是从地壳深部快速上升的。

包体来自下地壳最有力的证据是矿物同位素组成的均一化，使包体的年龄与寄主火山岩相同。然而，如果地温较低，矿物在下地壳无法达到同位素均一化，此时若矿物变质年龄与喷发年龄相同，也可以认定包体是火山喷发时自下地壳带来的。

1.3.1.7 地球物理法

大陆地壳剖面和麻粒岩包体为研究下地壳提供了直接样品，然而这两类样品的分布十分局限。地球物理测深是目前探测大区域地壳深部性质最主要的方法。地震纵波和横波速度（v_P、v_S）与岩石化学组成之间存在对应关系，折射（refraction）地震法能给出不同深度的地震纵波和横波速度，因此比其他地球物理方法更直接，是研究深部地壳物质组成的主要手段。由图 1.7 可见，随 SiO_2 含量增加，未变质的岩浆岩由超基性至酸性岩纵波速度逐渐增加，即镁铁质矿物比长英质矿物有较高的波速。然而，岩石的地震波速不仅受矿物和岩石化学组成的影响，同时还受温度、压力、矿物的各向异性、岩石组构和流体等多方面因素制约，因而地震测深资料的解释是多解的。深部岩石高温高压下物理性质的实验研究及地球化学示踪研究是进一步约束深部地球物理测深解释的主要方法。

1.3.2 大陆地壳的结构与组成

通过对出露地表的大陆地壳剖面、深部地壳包体、实验岩石学和地球物理测深等多学科的研究，揭示出大陆地壳的结构和组成上具有以下特征（图 1.8）：

（1）大多数地区地壳由上、中、下地壳三层组成。全球大陆上地壳平均厚度为 12 km，v_P 为 6.10 $km \cdot s^{-1}$，中地壳厚度为 11 km，v_P 为 6.46 $km \cdot s^{-1}$，下地壳厚度为 14 km，v_P 为 6.97 $km \cdot s^{-1}$。大陆地壳整体平均厚度为 37 km，v_P 为 6.55 $km \cdot s^{-1}$（Rudnick and Fountain，1995）。

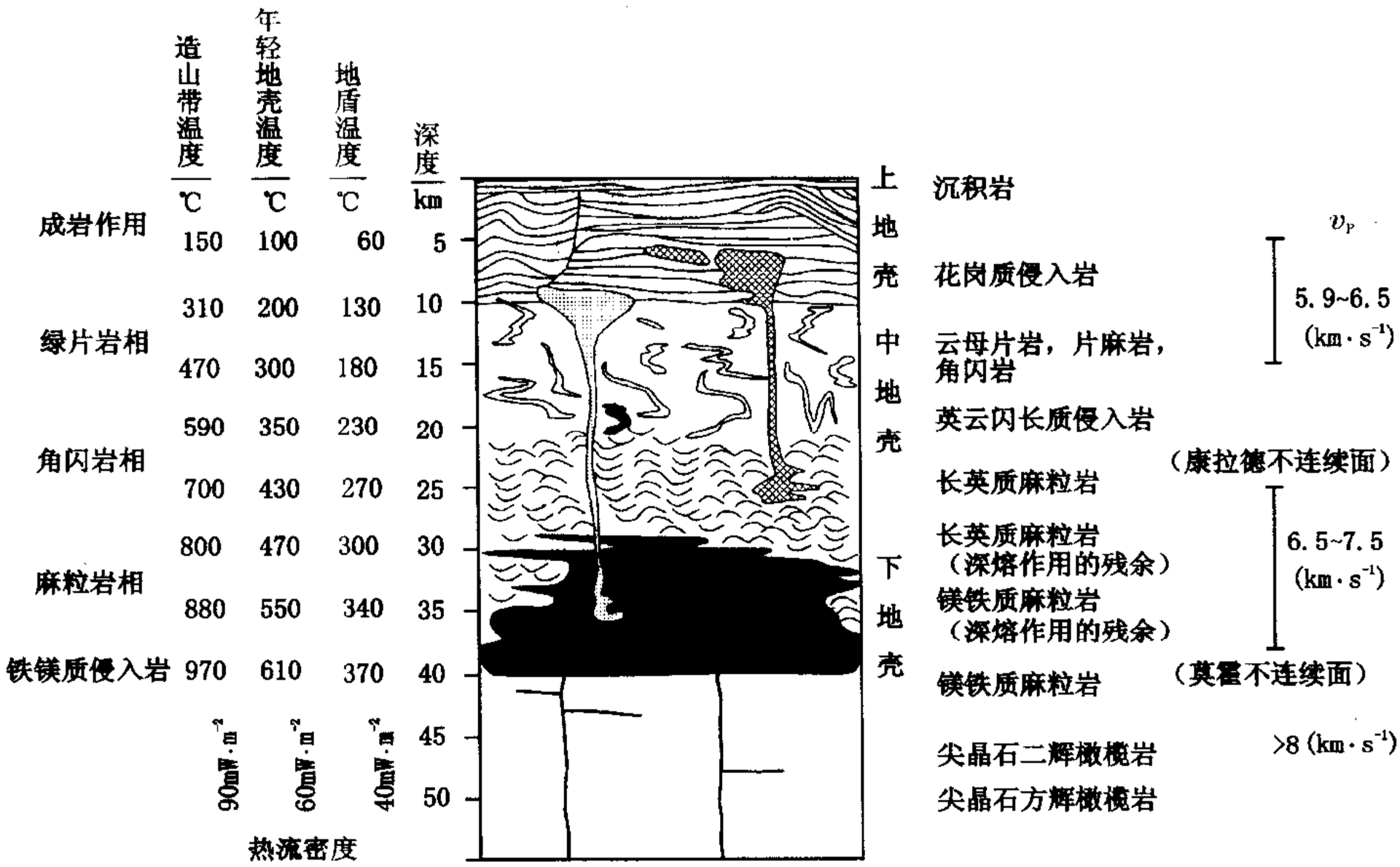


图 1.8　大陆地壳组成模型

（据 Wedenol，1995；略加修改）

（2）随深度增加，温度和压力增大、变质程度升高，因此不同深度的岩石对应不同的变质相。通常，上地壳由绿片岩相和未变质的岩石（如沉积岩和花岗质侵入体）组成；中地壳由英云闪长-奥长花岗-花岗质片麻岩为主的角闪岩相岩石组成；下地壳由成分不同的麻粒岩相岩石组成。在高含水量地区，如俯冲带，角闪岩相岩石亦可能是下地壳的组成部分。而在加厚（>40 km）的造山带，下地壳也可由榴辉岩相岩石组成。一般由上地壳至下地壳，侵入岩的成分由酸性岩逐渐变成基性岩、变沉积岩的数量逐渐降低。

（3）地壳剖面和麻粒岩包体的研究表明，下地壳岩石组成是多种多样的，既包括不同成分的变火成岩，又包含数量不等的变沉积岩。如伊夫利亚带下地壳主要由变基性岩侵入体和具部分熔融残余特征的变泥质岩组成，法国中央地块火山岩中的麻粒岩包体含有相当数量的变泥质岩。

表 1.14 中列出了国际地球化学参考模型 GERM（Geochemical Earth Reference Model）给出的大陆上地壳、中地壳、下地壳和地壳整体的化学组成，这些资料主要综合了鲁德尼克和方丹（Rudnick and Fountain，1995）、高山等（Gao，et al.，1998）、泰勒和麦克伦南（Taylor and McLennan，1995）以及韦德波尔（Wedepohe，1995）的研究成果。表中同时列出了泰勒和麦克伦南给出的大洋地壳化学成分。

由表1.14可见，大洋地壳成分是基性玄武质的，SiO_2含量仅49.5%，而

表 1.14　地壳元素丰度（w_B）

原子序数	元素	大陆上地壳	大陆中地壳	大陆下地壳	大陆地壳整体	大洋地壳
3	Li	20×10^{-6}	7×10^{-6}	6×10^{-6}	11×10^{-6}	10×10^{-6}
4	Be	3×10^{-6}	2.29×10^{-6}	0.63×10^{-6}	1.7×10^{-6}	0.5×10^{-6}
5	B	15×10^{-6}	17×10^{-6}	8×10^{-6}	18×10^{-6}	4×10^{-6}
6	C	3240×10^{-6}		588×10^{-6}	1990×10^{-6}	
7	N	83×10^{-6}		34×10^{-6}	60×10^{-6}	
7	N	83×10^{-6}		34×10^{-6}	60×10^{-6}	
8	O				47.2%	
9	F	561×10^{-6}	524×10^{-6}	675×10^{-6}	602×10^{-6}	
11	Na_2O	3.9%	3.2%	2.6%	3.2%	2.8%
12	MgO	2.2%	3.4%	7.1%	4.4%	7.7%
13	Al_2O_3	15.2%	15.5%	16.6%	15.8%	16.0%
14	SiO_2	66.0%	52.3%	59.1%	49.5%	
15	P_2O_5	0.15%	0.1%	0.1%	0.20%	
16	S_2O_3	300×10^{-6}		200×10^{-6}	300×10^{-6}	
17	Cl	142×10^{-6}	182×10^{-6}	216×10^{-6}	179×10^{-6}	
19	K_2O	3.4%	2.01%	0.6%	1.88%	0.14%
20	CaO	4.2%	5.1%	9.4%	6.4%	11.3%
21	Sc	11×10^{-9}	22×10^{-9}	31×10^{-9}	22×10^{-9}	38×10^{-9}
22	TiO_2	0.65%	0.7%	0.8%	0.70%	1.5%
23	V	60×10^{-6}	118×10^{-6}	196×10^{-6}	128×10^{-6}	250×10^{-6}
24	Cr	35×10^{-6}	83×10^{-6}	215×10^{-6}	119×10^{-6}	270×10^{-6}
25	MnO	0.08%	0.1%	0.1%	0.14%	0.13%
26	FeO	4.5%	6.4%	8.14%	6.6%	10.5%
27	Co	10×10^{-6}	25×10^{-6}	38×10^{-6}	25×10^{-6}	47×10^{-6}
28	Ni	20×10^{-6}	33×10^{-6}	88×10^{-6}	51×10^{-6}	135×10^{-6}
29	Cu	25×10^{-6}	20×10^{-6}	26×10^{-6}	24×10^{-6}	86×10^{-6}
30	Zn	71×10^{-6}	70×10^{-6}	78×10^{-6}	73×10^{-6}	85×10^{-6}
31	Ga	17×10^{-6}	17×10^{-6}	13×10^{-6}	16×10^{-6}	17×10^{-6}
32	Ge	1.6×10^{-6}	1.13×10^{-6}	1.1×10^{-6}	1.25×10^{-6}	1.5×10^{-6}
33	As	1.5×10^{-6}	3.1×10^{-6}	1.3×10^{-6}	3.1×10^{-6}	1.0×10^{-6}
34	Se	50×10^{-6}	64×10^{-6}	140×10^{-6}	133×10^{-6}	160×10^{-6}
35	Br	1.6×10^{-6}		0.28×10^{-6}	1.0×10^{-6}	
37	Rb	112×10^{-6}	62×10^{-6}	11×10^{-6}	8×10^{-6}	2.2×10^{-6}
38	Sr	350×10^{-6}	281×10^{-6}	348×10^{-6}	325×10^{-6}	130×10^{-6}
39	Y	22×10^{-6}	22×10^{-6}	16×10^{-6}	20×10^{-6}	32×10^{-6}
40	Zr	190×10^{-6}	125×10^{-6}	68×10^{-6}	123×10^{-6}	80×10^{-6}
41	Nb	12×10^{-6}	8×10^{-6}	5×10^{-6}	12×10^{-6}	2.2×10^{-6}
42	Mo	1.5×10^{-6}	0.6×10^{-6}	0.45×10^{-6}	0.65×10^{-6}	1.0×10^{-6}
44	Ru				0.1×10^{-9}	1.0×10^{-9}
45	Rh				0.06×10^{-9}	0.2×10^{-9}

续表

原子序数	元素	大陆上地壳	大陆中地壳	大陆下地壳	大陆地壳整体	大洋地壳
46	Pd	0.5×10^{-9}	0.76×10^{-9}	1.8×10^{-9}	1.74×10^{-9}	$<0.2\times10^{-9}$
47	Ag	50×10^{-9}	48×10^{-9}	55×10^{-9}	52×10^{-9}	26×10^{-9}
48	Cd	98×10^{-9}	61×10^{-9}	102×10^{-9}	75×10^{-9}	130×10^{-9}
49	In	50×10^{-9}		52×10^{-9}	50×10^{-9}	72×10^{-9}
50	Sn	5.5×10^{-6}	1.3×10^{-6}	1.09×10^{-6}	1.5×10^{-6}	1.4×10^{-6}
51	Sb	0.2×10^{-6}	0.28×10^{-6}	0.22×10^{-6}	0.2×10^{-6}	0.017×10^{-6}
52	Te				5×10^{-9}	3×10^{-9}
53	I	1.4×10^{-6}		0.14×10^{-6}	0.8×10^{-6}	
55	Cs	3.7×10^{-6}	2.4×10^{-6}	0.3×10^{-6}	2.6×10^{-6}	0.03×10^{-6}
56	Ba	550×10^{-6}	402×10^{-6}	259×10^{-6}	390×10^{-6}	25×10^{-6}
57	La	30×10^{-6}	17×10^{-6}	8×10^{-6}	18×10^{-6}	3.7×10^{-6}
58	Ce	64×10^{-6}	45×10^{-6}	20×10^{-6}	42×10^{-6}	11.5×10^{-6}
59	Pr	7.1×10^{-6}	5.8×10^{-6}	2.6×10^{-6}	5.0×10^{-6}	1.8×10^{-6}
60	Nd	26×10^{-6}	24×10^{-6}	11×10^{-6}	20×10^{-6}	10.0×10^{-6}
62	Sm	4.5×10^{-6}	4.4×10^{-6}	2.8×10^{-6}	3.9×10^{-6}	3.3×10^{-6}
63	Eu	0.88×10^{-6}	1.5×10^{-6}	1.1×10^{-6}	1.2×10^{-6}	1.3×10^{-6}
64	Gd	3.8×10^{-6}	4×10^{-6}	3.1×10^{-6}	3.6×10^{-6}	4.6×10^{-6}
65	Tb	0.64×10^{-6}	0.58×10^{-6}	0.48×10^{-6}	0.56×10^{-6}	0.87×10^{-6}
66	Dy	3.5×10^{-6}	3.8×10^{-6}	3.1×10^{-6}	3.5×10^{-6}	5.7×10^{-6}
67	Ho	0.8×10^{-6}	0.82×10^{-6}	0.68×10^{-6}	0.76×10^{-6}	1.7×10^{-6}
68	Er	2.3×10^{-6}	2.3×10^{-6}	1.9×10^{-6}	2.2×10^{-6}	3.7×10^{-6}
69	Tm	0.33×10^{-6}		0.32×10^{-6}	0.32×10^{-6}	0.54×10^{-6}
70	Yb	2.2×10^{-6}	2.3×10^{-6}	1.5×10^{-6}	2.0×10^{-6}	5.1×10^{-6}
71	Lu	0.32×10^{-6}	0.41×10^{-6}	0.25×10^{-6}	0.33×10^{-6}	0.56×10^{-6}
72	Hf	5.8×10^{-6}	4×10^{-6}	1.9×10^{-6}	3.7×10^{-6}	2.5×10^{-6}
73	Ta	0.96×10^{-6}	0.6×10^{-6}	0.6×10^{-6}	0.7×10^{-6}	0.3×10^{-6}
74	W	2.0×10^{-6}	0.6×10^{-6}	0.5×10^{-6}	0.69×10^{-6}	0.5×10^{-6}
75	Re	0.39×10^{-9}		0.4×10^{-9}	0.4×10^{-9}	0.9×10^{-9}
76	Os	0.05×10^{-9}		0.05×10^{-9}	0.05×10^{-9}	$<0.004\times10^{-9}$
77	Ir	0.02×10^{-9}		0.13×10^{-9}	0.05×10^{-9}	0.02×10^{-9}
78	Pt	1.5×10^{-9}	0.85×10^{-9}	1.87×10^{-9}	1.81×10^{-9}	2.3×10^{-9}
79	Au	1.8×10^{-9}	0.66×10^{-9}	1.35×10^{-9}	1.21×10^{-9}	0.23×10^{-9}
80	Hg	12.3×10^{-9}	7.9×10^{-9}	5×10^{-9}	9×10^{-9}	20×10^{-9}
81	Tl	0.75×10^{-6}	0.27×10^{-6}	0.25×10^{-6}	0.39×10^{-6}	0.012×10^{-6}
82	Pb	20×10^{-6}	15.3×10^{-6}	4.2×10^{-6}	12.6×10^{-6}	0.8×10^{-6}
83	Bi	0.127×10^{-6}	0.17×10^{-6}	0.25×10^{-6}	0.27×10^{-6}	0.007×10^{-6}
90	Th	10.7×10^{-6}	6.1×10^{-6}	1.2×10^{-6}	5.6×10^{-6}	0.22×10^{-6}
92	U	2.8×10^{-6}	1.6×10^{-6}	0.2×10^{-6}	1.42×10^{-6}	0.10×10^{-6}

（大洋地壳数据引自 Taylor and McLennan，1985；其余数据引自 GERM，1998）

大陆地壳成分是中性花岗闪长质的，SiO_2 达 59.1%。由图 1.9 可见，尽管不同研究者获得的大陆地壳成分不尽相同，但和原始地幔成分对比均显示出明显富集大离子亲石元素和轻稀土元素，明显亏损 Nb 和 Ti 并显著富集 Pb。Nb 和 Ti 的亏损是岛弧岩浆岩的特征，这也正是提出大陆地壳的增长主要发生于岛弧环境的重要地球化学依据之一。

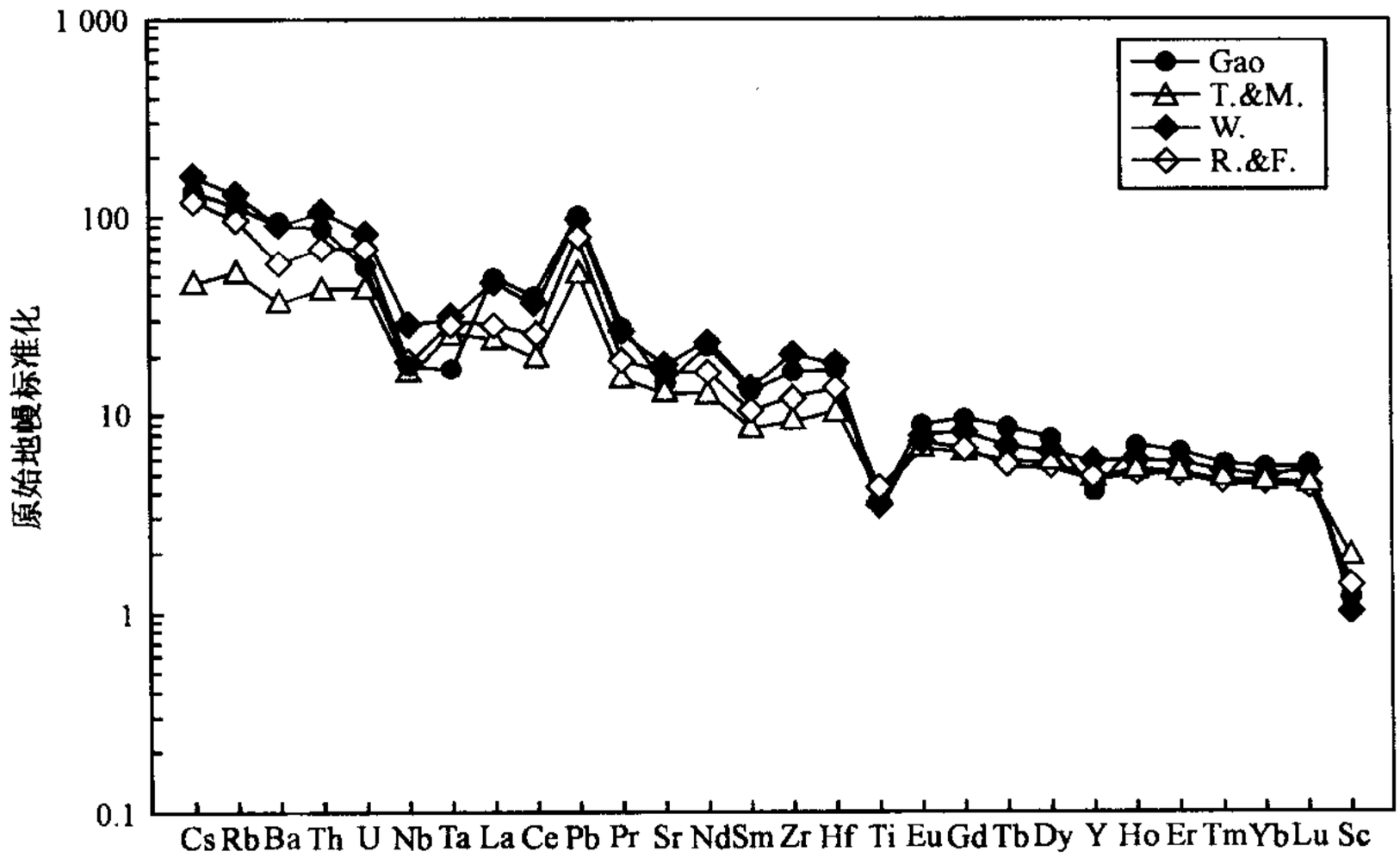


图 1.9　不同研究者获得的大陆地壳成分（按原始地幔标准化；原始地幔元素丰度取自表 1.9）分布型式

Gao = Gao，et al.（1998），T.& M. = Taylor and McLennan（1995），
W. = Wedepohl（1995），R.& F. = Rudnick and Fountain（1995）

1.3.3　地壳化学成分和元素克拉克值的地球化学意义

元素克拉克值反映了地壳的平均化学成分，确定着地壳作为一个物理化学体系的总特征以及地壳中各种地球化学过程的总背景。它既是一种影响元素地球化学行为的重要因素，又为地球化学提供了衡量地壳体系中元素集中分散程度的标尺。

1.3.3.1　大陆地壳化学组成对壳幔分异的指示

大陆地壳是在地质历史过程中通过地幔部分熔融的岩浆向上侵入或喷出逐步形成的，部分熔融形成地壳后残余的地幔部分就成了现今的贫化或亏损（depleted）地幔。大洋中脊玄武岩（MORB）是这种贫化地幔的典型代表。相容性元素是指在矿物-岩浆分配过程中主要富集在矿物中的元素。反之，主要富集在岩浆中的元素为不相容性元素。霍夫曼（Hoffmann，1988）提出，由于大陆地壳是原始地幔部分熔融产生的，因此将大陆地壳的元素丰度对原始地幔

标准化后的比值可定量衡量元素的相容性。比值越大者，元素的相容性越小，相对于地幔在大陆地壳中越富集。霍夫曼给出了 37 种元素的相容性顺序。图 1.10 是高山等（Gao，et a1.，1998）最近得出的 63 种元素的相容性顺序，这一顺序与霍夫曼给出的顺序基本相同。由图还可见大陆地壳和代表贫化地幔的 MORB 在组成上表现出很好的互补性，从 Cs 至 Mo 不相容性较强的元素表现得尤为清楚。霍夫曼（1988）进一步用部分熔融的两阶段模型定量证明了如图所示的元素分布关系：第一阶段原始地幔通过 1.5% 的部分熔融产生大陆地壳，第二阶段地幔通过 8% ~ 10% 的熔融，产生大洋地壳。

相容性接近的元素具有相似的地球化学行为，它们的含量比值在壳幔系统中基本固定或变化较小，高山等（1998）研究表明，大陆地壳整体下列相容性

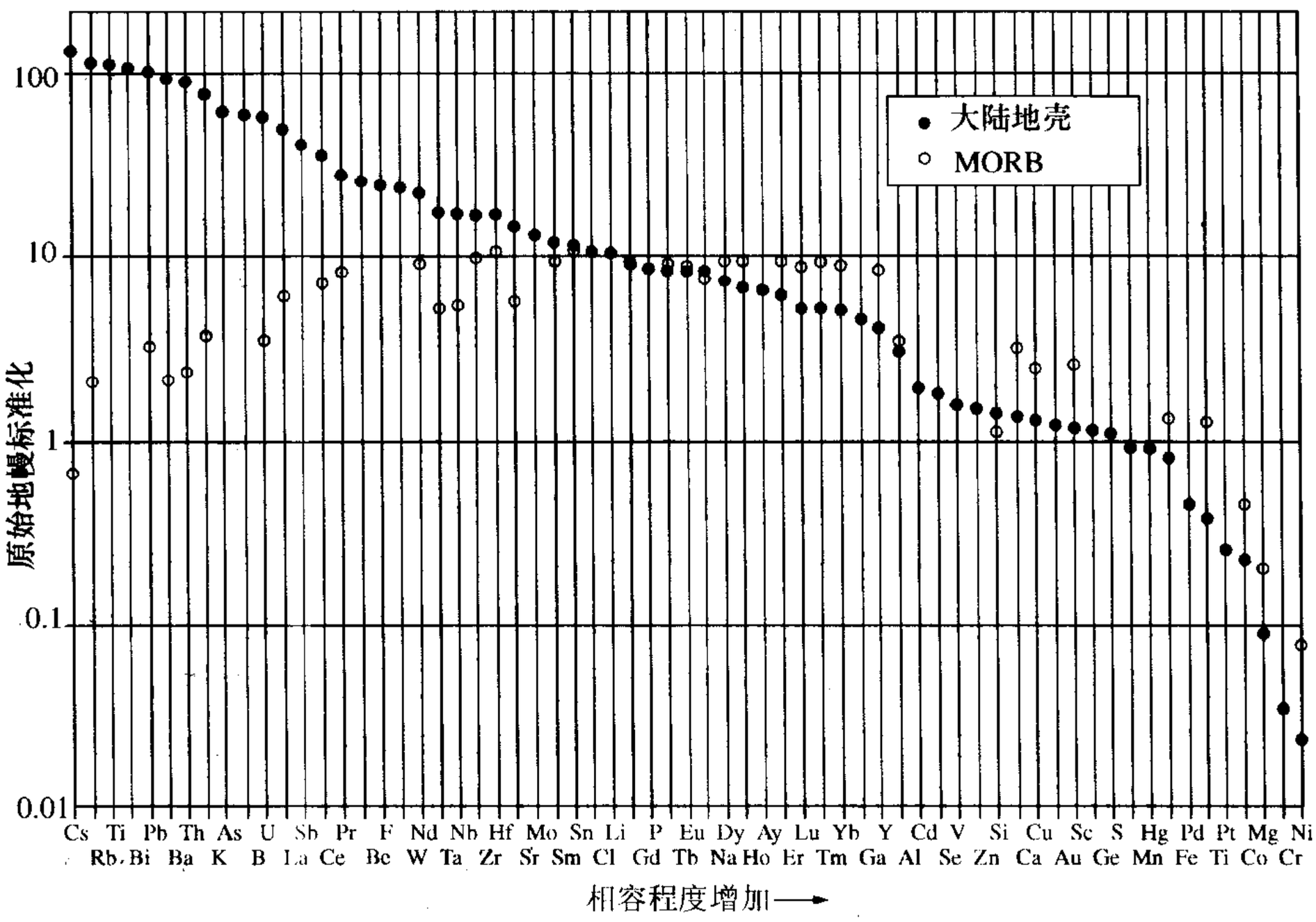


图 1.10　原始地幔标准化大陆地壳和大洋中脊玄武岩（MORB）平均成分

（引自 Gao，et al.，1998）

元素按大陆地壳元素含量标准化值从左至右增加的顺序排列，该顺序对应于元素相容性增加顺序

相近的元素对比值与原始地幔相同或接近，它们是：$w(Zr)/w(Hf) = 37$、$w(Nb)/w(Ta) = 17.5$、$w(Ba)/w(Th) = 87$、$w(K)/w(Pb) = 0.12 \times 10^4$、$w(Rb)/w(Cs) = 25$、$w(Ba)/w(Rb) = 8.94$、$w(Sn)/w(Sm) = 0.31$、$w(Se)/w(Cd) = 1.64$、$w(La)/w(As) = 10.3$、$w(Ce)/w(Sb) = 271$、$w(Pb)/w(Bi) = 57$、$w(Rb)/w(Tl) = 177$、$w(Rb)/w(Tl) = 177$、$w(Er)/w(Ag) = 52$，$w(Cu)/w(Au)$

$=3.2\times10^4$、$w(Sm)/w(Mo)=7.5$、$w(Nd)/w(W)=40$、$w(Cl)/w(Li)=10.8$、$w(F)/w(Nd)=21.9$ 和 $w(La)/w(B)=1.8$。

1.3.3.2 地壳元素丰度在元素地球化学行为研究中的意义

元素克拉克值影响着元素参加地壳地球化学过程的浓度，支配着元素的地球化学行为。例如，克拉克值低的 Rb、Cs、Br、I 等元素，尽管它们的盐类都是易溶化合物，但它们在天然水中的浓度也总是很低的，丰度较高的 K 和 Na 在天然水中有较高的浓度，在特殊的蒸发环境中还可过饱和沉淀出盐类矿床。这显示化学性质相似的碱金属元素（Na、K、Rb、Cs）在地壳中甚至呈现出不同的地球化学行为。在地壳的各种体系中 K 和 Na 的高浓度，可以形成各种独立矿物，而 Rb 和 Cs 克拉克值低，使得它们一般难以达到饱和浓度，不能形成自己的独立矿物，常分散于其他元素（主要是 K）的矿物中。在自然界丰度很低的元素的阳离子和丰度很低的元素的阴离子组成的化合物，例如 Li_2SeO_4、Rb_2SeO_4、$BeSeO_4$、$SrSeO_4$ 等在地壳中尚未被发现，这是由于它们的实质浓度不能超过化合物的溶度积所致。

在实验室中可以给定元素的任意浓度，但在地壳体系中，元素的浓度受元素克拉克值的限制，这不仅造成如上述化学性质近似元素的地球化学行为各异，也导致自然界的化合物（矿物）数目（目前已知矿物只有 3000 多种）比人造化合物的数目（已达数十万）少得多。

克拉克值可以为阐明地球化学省的特征提供一种标准。例如，若某地区花岗岩类岩石的总质量大大高于镁铁质岩石，那么这个地区不仅 Mg 和 Fe 的含量、而且伴生的 Cr、Ti 和铂族元素，甚至 Zn 等的含量都明显低于克拉克值，多金属矿床中还会出现铅含量显著高于锌的情况。故在分析地壳中元素迁移、集中和分散等地球化学行为时，必须考虑元素克拉克值这一重要因素。

依据克拉克值可以计算出地壳中地球化学性质相似或者相关元素之间的平均比值，例如 $w(V)/w(Fe)$ 或 $w(Sc)/w(Fe)$，$w(Ni)/w(Co)$ 或 $w(Se)/w(S)$ 和 $w(Te)/w(Se)$ 的比值，对于硫化物说来，这种比值要比 Se 和 Te 的绝对含量重要得多。稀土元素、Zr 和 Hf、Nb 及 Ta、K 和 Rb 等都是彼此难分离的元素，如果在局域或地质体中它们的比值偏离了克拉克值的平均比值，经常就成为一种地球化学标志，反映已经发生了某种特殊的地球化学过程。例如，$w(Th)/w(U)$ 比值一般为 3.3～3.5，如果某一地区岩石中这一比值低于 2，暗示可能存在铀的矿化活动；如果岩石中的 $w(Th)/w(U)$ 比值为 2.5～4，可能同时发生铀和钍的矿化；如果岩石中 $w(Th)/w(U)$ 比值大于 5，则可能已发生 Th 的矿化、而无 U 的明显矿化。

在讨论元素的集中和分散时，韦尔纳茨基提出了“浓度克拉克值”的概念，它是元素在某一地质体（矿床、岩体、矿物等）中的平均含量与其克拉克值之比，反映元素在地质体中的浓集程度。当浓度克拉克值 > 1 时，该元素相

对集中；当该值小于 1 时，则意味着分散了。例如 Mn 的克拉克值为 0.1%，软锰矿（含 Mn 达 63.2%）中 Mn 的浓度克拉克值为 632，蔷薇辉石（含 Mn 量为 41.9%）中为 419，硬锰矿（含 Mn 量为 50%）中为 500。浓度克拉克值是衡量元素集中或分散程度的良好标尺，它在地球化学理论研究和在找矿实践中都具有重大意义。

元素在矿床中的最低可采品位与克拉克值的比值，被称为该元素的浓集系数。某些元素的浓集系数列于表 1.15 中。

表 1.15　某些元素的“浓集系数”

元素	克拉克值/%	最低可采品位 w_B/%	浓集系数	元素	克拉克值/%	最低可采品位 w_B/%	浓集系数
Si	27.6	~46	1.5	Li	6.5×10^{-3}	0.5	80
Al	8.8	25	~3	Zn	5×10^{-3}	3	600
Fe	5.1	30	~6	Sn	4×10^{-3}	0.15	40
Ca	3.6	40	11	Co	3×10^{-3}	0.1	30
Na	2.64	39	15	Pb	1.6×10^{-3}	1	600
K	2.6	30	12	Be	6×10^{-4}	0.4	670
Mg	2.1	13	~6	As	5×10^{-4}	2	4000
Ti	6×10^{-1}	10	~17	B	3×10^{-4}	5	17000
Mn	9×10^{-2}	10	110	Mo	3×10^{-4}	0.04	130
Ba	5×10^{-2}	~30	600	Sb	4×10^{-5}	1	25000
Cr	2×10^{-2}	~8	400	Bi	2×10^{-5}	0.5	25000
V	1.5×10^{-2}	0.5	30	Ag	1×10^{-5}	0.02	2000
Cu	1×10^{-3}	0.5	50	Hg	7×10^{-6}	0.1	14000
Ni	8×10^{-3}	0.6	70	Au、Pt	5×10^{-7}	0.0003	6000

注：数字前的 ~ 是近似于的意思。

通过元素浓集系数的比较，可以发现各种元素在地壳中集中的能力相差很悬殊。Fe 的浓集系数为 6，说明 Fe 在克拉克值的水平上富集 6 倍即可形成矿床。许多稀少的元素有极高的浓集系数，例如 Bi 和 Sb 的浓集系数为 25000、Hg 为 14000，说明这些元素需在克拉克值的基础上富集万倍以上才能成矿，而在地壳的某些地段这些元素确实有十分强烈的集中能力。

1.4　小结

地球是太阳系的一个行星，地壳是地球的外部圈层，因此，太阳系、地球、地壳的元素丰度共同遵循太阳系元素丰度的基本规律，如奇偶规律、随原

子序数增大元素丰度递减等。在太阳系物质形成地球、地球分异出地壳的过程中发生过化学分异，导致三者间在组成和元素丰度上也存在差异。一个自然体系的丰度在与外界的相互作用过程中会不断发生演化，因此，地壳现今的元素丰度并不能代表它形成和演化过程中的元素丰度。

元素丰度是自然体系的基本化学特性，它决定了体系内化学作用和化学演化的基本特征，也控制着与相邻体系的物质交换，地壳、尤其上地壳的元素丰度与人类生存活动密切相关，最受人们的关注，研究成果也最丰富。

复杂体系元素丰度的研究已积累了很多有成效和有启发性的思路和方法，地球的地球化学参考模型 GERM 综合了对太阳系、地球、地壳等化学组成和元素丰度的最新研究成果。

复习思考

(1) 太阳系、地球、地壳的元素丰度特征。
(2) 太阳、行星、陨石对太阳系元素丰度研究的贡献。
(3) 陨石研究对地球形成和组成演化的意义。
(4) 地球各圈层化学组成的基本特征。
(5) 地球和地壳元素丰度研究的难点是什么。
(6) 上地壳元素丰度的方法对比。
(7) 元素丰度研究在地球化学研究中的地位。

参 考 文 献

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

国家自然基金委员会. 1996. 地球化学. 北京：科学出版社，1～259

黎彤，倪守斌. 1990. 地球和地壳的化学元素丰度. 北京：科学出版社

涂光炽等. 1984. 地球化学. 上海：上海科学技术出版社，190～267

鄢明才等. 1997. 中国东部地壳与岩石的化学组成. 北京：地质出版社

曾融生等. 1996. 中国大陆莫霍界面深度图. 地震学报，17 (3)：322～327

Mason Brian., 1982. Principles of Geochemistry (fourth edition). New York, John Wiley & Sons

Christensen N I and Mooney W D, 1995. Seismic velocit structure and composition of the continental crust: A global view. Journal of Geophysical Research, 100: 7961～9788

Clarke F W and Washington H S, 1924. The composition of the Earth's crust. USGS Professional Paper, 127

Cogley J G, 1984. Continental margins and the extent and number of the continents. Review of Geophysics, 22: 101～122

Fountain D M and Christensen N I, 1989. Composition of the continental crust and upper mantle: A review. in: Pakiser L C, Mooney W D (Eds.), Geophysical Framework of the Continental United States. Geol. Soc. Amer. Memoir 172: 711～742

Fountain D M, Salisbury M H, 1981. Exposed cross sections through the continental crust: Implications for crustal structure, petrology and evolution. Earth and Planet. Sci. Lett., 56: 263 ~ 277

Gao S et al., 1992. Chemical composition of the continental crust in the Qinling Orogenic Belt and its adjacent North China and Yangtze cratons. Geochimica et Cosmochimica Acta, 56: 3933 ~ 3950

Gao S, Luo T C, Zhang B R et al., 1998. Chemical composition of the continental crust as revealed by studies in East China. Geochim. Cosmochim. Acta, 62: 1959 ~ 1975

Hofmann A W, 1988. Chemical differentiation of the Earth: the relationship between mantle, continental crust, and oceanic crust. Earth and Planetary Science Letters, 90: 297 ~ 314

Kem H, Gao S, Liu Q-S, 1996. Seismic properties and densities of middle and lower crustal rocks exposed along the North China Geoscience Transect. Earth and Planet. Sci. Lett., 139: 439 ~ 455

Liu D-Y, Nutman A P, Compston W, Wu J S, Shen Q-H, 1992. Remnants of > 3800 Ma crust in the Chinese part of the SinoKorean craton. Geology, 20: 339 ~ 342

Mass R Kinny P D, Wiiliams I S, Froude D O, Compston W, 1992. The Earth's oldest known crust: A geochronological and geochemical study of 3000 ~ 4200 Ma old detrital zircons from Mt. Nerryer and Jack Hills, Western Australia. Geochim. Cosmochim. Acta, 56: 1281 ~ 1300

Rudnick R L, Fountain D M, 1995. Nature and composition of the continental crust: A lower crustal perspective. Rev. Geophys., 33: 267 ~ 309

Shaw D M et al., 1967. An estimate of the chemical composition of the Canadian Precambrian shield. Canadian Journal of Earth Science, 4: 829 ~ 853

Shaw D M et al., Schwarcz H P, Truscott M G, 1994. Crustal geochemistry in the Wawa-oleyet region, Ontario. Can J. Earth Sci., 31: 1104 ~ 1121

Shaw D M, Cramer J J, Higgins M D, Truscott M G, 1986. Composition of the Canadian Precambrian shield and the continental curst of the Earth. in: J B Dawson et al. (Eds.): The Nature of the Lower Continental Crust, Geol. Soc. Spec. Publ., No. 24: 275 ~ 282

Stoch H-G, 1987. Constitution and evolution of subcontinental mantle and lower crust in areas Deperession (central Mongolia) as evidence by peridotite and granulite xenoliths. Fortschr. Mineral., 65: 49 ~ 86

Taylor S R, 1964. Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table Geochim. Cosmochim. Acta, 28: 1273 ~ 1285

Mcdonough W F, Sun S-S, 1995, The composition of the Earth. Chemical Geology, 120: 223 ~ 253

Wedepohl K H, 1995. The composition of the continental crust. Geochim. Cosmochim. Acta, 59: 1217 ~ 1232

第 2 章　元素的结合规律与赋存形式

自然界没有孤立的原子，原子总是以一定的组合形式存在的。由第一章已经得知，无论在陨石或在地球中，物质都主要由金属相、硅酸盐相和硫化物相三相组成，而且不同自然系统中三相的元素组合基本一致。即金属相是 Fe、Ni、Co、Pt 等元素的组合；硅酸盐相是 Si、O、Al、Ca、Mg、Fe 等元素的组合；而硫化物相为 S、Fe、Cu、Zn、Ni、Co、Pt 等元素的组合。又如在地壳岩石中，酸性岩主要是 K、Na、Si、Al、Be、Th 等元素所形成的矿物的组合，而基性岩主要是 Fe、Mg 等元素所形成的矿物的组合。也就是说，虽然不同的岩石、矿物中元素的组合方式千变万化，但在同一类型的岩石中特定的元素又总是相伴出现，这反映出自然界元素之间的结合是有一定规律的。自然界元素的组合和元素的结合规律对元素在自然界的存在形式和迁移都有重要影响。对元素结合和共生规律的研究，是地球化学研究的又一个基本课题。

元素间的结合、分配受自然系统元素丰度（浓度）和热力学、动力学等多方面因素的控制。如体系中不同元素间的丰度差异决定了元素选择性的与阴离子结合，表现为体系中矿物相的种类不同，以及元素在各共存相间的不均匀分配。元素的地球化学亲和性和类质同象规律都是元素间结合和分配的基本规律。由化学理论可知，元素表现出的各种性质和行为都与它们的原子结构有关；而两种元素的结合（化合或共生）方式取决于原子之间作用力的性质，即化学键的本质。化学价键理论是决定元素结合关系和离子行为最主要的控制因素，它同样在元素的地球化学亲和性和类质同象规律方面得到体现。晶体化学研究分为实验晶体化学方向和量子力学两个方向（Prewitt，1985）。以量子力学为基础提出了晶体场理论、配位场理论、分子轨道理论等化学键模型，这些理论可以应用于解释固体的物理性质、矿物的化学成分以及元素间的结合关系等，也丰富和深化了对过渡族元素和非离子键性结合的元素行为规律的了解，并从能量的角度对事实规律做出了理论阐述。

在当前地球化学研究中，常同时应用多种理论模型来研究元素的结合习性。本章将分类叙述元素在地壳中相互结合的基本规律及其控制因素。

2.1 自然体系及自然作用产物

2.1.1 地球化学体系的特征

自然体系中元素间的互相作用与人为控制的化学反应不同，因为自然体系的组成和物理化学条件不可能人为设定。地壳和地球范围内的自然体系和自然过程有以下特点：

（1）温度、压力等条件的变化幅度与实验条件相比是相对有限的，如地壳和上地幔的温度变化幅度为 -80 ~ 1800 ℃，压力由 $0.0n$ ~ 10^{10} Pa（十万大气压）。现代实验条件可以从接近绝对零度（0.00001 K）到超高温 5×10^4℃（等离子火焰），以至到 100 M℃（聚核反应）；压力条件可由真空到 1.2×10^{11} Pa，可见自然体系与实验体系温-压条件变化幅度差异很大。

（2）是多组分的复杂体系。自然作用体系中大量化学组分共存，虽然任意一个地质体系都可以看成是由 92 种元素和 354 种核素组成，但浓度相差悬殊。作用过程元素以其各自的丰度来决定参加化学反应的量比，这与在实验室中通常为高纯试剂的有限组分体系所实现的化学反应有很大区别。地壳和地球中阴、阳离子的总数不相等，阴离子总数≪阳离子总数，也是制约元素结合方式的重要原因。

（3）体系是开放的。自然过程具多变度单向发展演化的特征，地球化学作用中体系与环境之间存在充分的物质和能量交换，由于外来成分的加入会不断改变系统内作用的性质和条件。因此，地球化学作用都具有分阶段单向演化的特征，如原来从岩浆中析出的热液，在不断加入来自围岩的孔隙溶液和淋取成矿物质后，晚期将转变成具侧分泌性质的溶液。

（4）自发进行的不可逆过程。反应进行的方向、速率、限度受体系能量效应的制约，由于作用的能源来自地球本身，因此地球热量的空间分布控制着地球化学过程进行的规模和强度。同时，由于自然体系为多相多组分体系，化学反应受动力学因素的制约，因此其作用过程具有不彻底性。

2.1.2 自然过程产物的特征

由于前述各方面因素的影响，使自然作用产物具有以下特点：

（1）自然稳定相（矿物）及各种流体相的总数有限。自然界的元素和组分种类很多，但浓度差异显著，因此自然化合物和单质的种类有限。据矿物学统计迄今所发现的矿物总数大约有 3000 多种（不包括天然有机化合物），矿物化合物大类只 7 种，矿物总族数不过 200。而实验室中人工制取的化合物总数已达三十万种，动植物种数达数万种。很显然，地球的组成和物理化学条件的有

限范围控制了矿物的种数和种类。

(2) 元素形成自然分类组合，如果按阴离子分类，地壳中的矿物相只有含氧化合物、硫化物、卤化物、自然元素类和稀少的砷化物、硒化物、碲化物等类型。

(3) 与各种阴离子结合的阳离子也组成特征各异的共生元素组合。如 Cu、Pb、Zn 等主要形成硫化物，K、Na、Ca、Mg 等主要形成硅酸盐（或氧化物），Nb、Ta、Zr、Hf、REE 等也倾向形成硅酸盐（或含氧盐），Au、Ag 和 Pt 族元素等主要以单质和金属互化物的形式存在。

(4) 自然稳定相（矿物）都不是纯的化合物，几乎每一种矿物都是一个成分复杂、元素含量有一定变化范围的混合物系列。

(5) 在地壳的物理化学条件下，相似的物质组成和类似的作用过程会使自然作用产物的类型重复出现。如不同的岩石大类和不同的矿床类型分别由各具特征的矿物组合构成，表现为矿物之间有规律的共生组合。

总之，地球的物理化学条件、元素在自然体系中的丰度，以及元素的化学和晶体化学性质等决定了元素在自然界的结合规律。

2.1.3 自然界元素结合的基本规律

本章讨论的自然界控制元素结合的主要规律有以下几种：

(1) 元素的地球化学亲和性。

(2) 矿物晶体形成或变化过程的类质同象规律。

(3) 晶体场理论对过渡族元素行为的控制。

2.2 元素的地球化学亲和性及其分类

2.2.1 元素的地球化学亲和性

在自然体系中，元素最普遍的结合方式是阳离子和阴离子之间的结合，按化学计量比计算，地球和地壳中阴、阳离子的总数并不相等，即 $\sum$阴离子$\ll$ $\sum$阳离子。体系中元素丰度的这一特征导致了在地球化学作用过程中阳离子对阴离子的争夺，即元素间的结合关系与元素形成阳离子的能力有关。在自然体系中元素形成阳离子的能力和所显示出的有选择地与某种阴离子结合的特性，称为元素的地球化学亲和性。它是控制元素在自然界相互组合的最基本规律。

元素形成阳离子的能力既与元素本身性质（结构）有关，也与元素相互结合时体系的物理化学条件（如元素化合反应的能量效应）有关。

在地球系统中，元素丰度值最高的阴离子是氧，其次是硫；在地球系统中能以自然金属形式存在的丰度最高的元素是铁。因此，在自然体系中元素的地

球化学亲和性分类主要有：亲氧性元素（oxyphile element or lithophile element）、亲硫性元素（sulfophile element or chalcophile element）和亲铁性元素（siderophile element）。

2.2.2 亲氧性元素和亲硫性元素

地壳内氧和硫易获得电子，以阴离子形式与其他元素结合。但由于氧和硫的电子层结构存在差异及两者获取电子的能力和方式不同，与两者结合所要求的阳离子的电子层结构也不同。

2.2.2.1 氧和硫的性质

氧、硫性质存在明显的差异，两者的基本化学参数见表 2.1。

表 2.1 氧和硫的某些化学参数

	I_1/eV	Y_1	Y_2	Y_{1+2}	X	R^0/nm	R^{2-}/nm	丰度
氧（$2s2p$）	13.57	-1.47	+7.29	+5.82	3.5	0.066	0.132	47%
硫（$3s3p$）	10.42	-2.08	+3.39	+1.32	2.5	0.104	0.174	0.047%

硫的电负性小于氧（$X_S < X_O$），而硫的原子半径大于氧（$R_S^0 > R_O^0$）。这样一来，由于硫的外电子与原子核的联系较弱，导致硫受极化的程度要比氧大得多。因此，硫倾向形成共价键（或配价键的给予体），氧倾向形成离子键（或部分共价键）。

2.2.2.2 与氧、硫结合的阳离子性质

只有能与硫结合形成高度共价键性质的金属才会显示亲硫倾向；同样，只有能与氧以离子键性结合的金属才是亲氧元素。亲氧性元素有 K、Na、Ca、Mg、Nb、Ta、Zr、Hf、REE 等，它们的特征是：有惰性气体的电子层结构，电负性较小。亲硫性元素有 Cu、Pb、Zn、Au、Ag 等，它们的特征是：有 18 或 18 + 2 的外电子层结构，电负性较高。

两元素间的电负性差值为判断元素结合时的化学键性质提供了良好的标尺，它是制约元素亲和性的主要因素。一般根据金属离子与氧（电负性为 3.5）或硫（电负性为 2.5）的电负性差值就可以判断元素的亲氧性或亲硫性强弱。以第四周期部分元素的离子为例，通过它们的电负性及其与 O^{2-} 和 S^{2-} 电负性的差值，可以了解元素的电负性、化学键性变化和元素与氧、硫结合倾向性之间的联系（表 2.2）。

由表可以看出：随着第四周期从左向右金属阳离子的电负性增大，元素形成化合物时离子键成分减少，共价键成分增多，因此元素的亲氧倾向性减弱，亲硫倾向性增强。

表 2.2　第四周期元素的电负性与亲和性

	K^{2+}	Ca^{2+}	Sc^{2+}	Ti^{2+}	V^{3+}	Cr^{2+}	Mn^{2+}	Fe^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}
相对电负性 X^*	0.8	1.0	1.3	1.6	1.4	1.4	1.4	1.7	1.7	1.8	2.0	1.5
ΔX 金属与氧	2.7	2.5	2.2	1.9	2.1	2.1	2.1	1.8	1.8	1.7	1.5	2.0
ΔX 金属与硫	1.7	1.5	1.2	0.9	1.1	1.1	1.1	0.8	0.8	0.7	0.5	1.0
元素的地球化学亲和性	亲氧、无亲硫倾向性←——→有亲硫倾向性 亲氧倾向性减弱（离子键成分减少）　　亲硫倾向性增强（共价键成分增多）											

注：相对电负性——将 Li 的电负性定义为 1，F 的电负性定义为 4，其他元素的相对电负性通过与 Li、F 电负性的大小来确定

除了离子的电负性外，离子的键性、电价、半径等也影响元素的地球化学亲和性。

在判断元素的地球化学亲和性时，化学键性是第一位的。在化学键型相同的情况下则要考虑原子（离子）结合时的几何稳定性，如半径——一般离子半径小的元素亲氧，离子半径大的元素亲硫；当元素间以共价键相结合时，因共价键有方向性和饱和性，元素的结合还会受配位多面体形式的制约。

亲氧元素与氧结合以后形成的氧化物、含氧盐等矿物是构成岩石圈的主要矿物形式，因此亲氧元素又称为亲石元素。亲硫元素和硫结合生成的硫化物、硫盐等常和铜的硫化物共生，亲硫元素又被称为亲铜元素。

元素的地球化学亲和性本质上取决于元素相互化合时的能量效应，元素亲氧 – 亲硫性强弱的控制因素和判断准则将分别在本章第 5 节和第 4 章做进一步介绍。

2.2.3　亲铁性元素

亲铁性是元素在自然界以金属状态产出的一种倾向性。在自然体系中，特别是在 O、S 丰度低的情况下，一些金属元素不能形成阳离子，只能以自然金属形式存在，它们常常与金属铁共生，以金属键性相互结合，这些元素具亲铁性，属于亲铁元素。

代表性的亲铁元素有铂族、Cu、Ag、Au、Fe、Co、Ni 等。这些元素的基本特征是原子具有 d 亚层充满或接近充满的电子构型，有 18 或 18 + 2 的外电子层结构——称为惰性金属型构型。由表 2.3 所列电负性数据可见，铂族和第一、二副族元素的电负性 $X = 1.5 \sim 2.1$，电负性中等，在化学反应中能保持原子中的电子不被剥夺，同时也无力夺取外来电子，在晶体（单质或金属化合物）中所有原子共享自由电子，因而保持电中性。另外，亲铁性元素的第一离子电离能往往较高，如：I_1（Au）= 9.2 eV，I_1（Ag）= 7.5 eV，I_1（Cu）= 7.7 eV；I_1（Pt）= 8.88 eV，I_1（Pd）= 8.30 eV，I_1（Ni）= 7.61 eV 和

I_1（Co）=7.81 eV。

元素的亲和性不是绝对的：不少元素有双重亲和性；不同类型的亲和性间有一定过渡性。这一方面与体系中阴-阳离子的相对丰度、不同阴离子的相对丰度有关，因为丰度约束了离子浓度，而反应又受制于浓度；另一方面，亲和性也与离子的价态有关。

表 2.3　元素的电负性表

	H 2.2															
He	Li 1.0	Be 1.5											B 2.0	C 2.6	N 3.05	O 3.5	F 3.9
Ne	Na 0.9	Mg 1.2											Al 1.5	Si 1.9	P 2.15	S 2.6	Cl 3.15
Ar	K 0.8	Ca 1.0	Sc 1.3	Ti 1.5	V 1.6	Cr 1.6	Mn 1.5	Fe 1.8 1.9	Co 1.8	Ni 1.8	Cu 1.9 2.0	Zn 1.6	Ga 1.6	Ge 1.9	As 2.0	Se 2.45	Br 2.85
Kr	Rb 0.8	Sr 1.0	Y 1.3	Zr 1.6	Nb 1.6	Mo 1.8	Te 1.9	Ru 2.2	Rh 2.2	Pd 2.2	Ag 1.9	Cd 1.7	In 1.7	Sn 1.8 1.9	Sb 2.05	Te 2.3	I 2.65
Xe	Cs 0.7	Ba 0.9	REE 1.1~1.2	Hf 1.3	Ta 1.3	W 1.7	Re 1.9	Os 2.2	Ir 2.2	Pt 2.2	Au 2.4	Hg 1.9	Tl 1.8	Pb 1.8	Bi 1.9	Po 2.0	At 2.2
Rn	Fr 0.65	Ra 0.9	Ac 1.1	Th 1.3	Pa 1.5	U 1.7											

镧系元素	La 1.1	Ce 1.1	Pr 1.1	Nd 1.2	Pm 1.1	Sm 1.2	Eu 1.2	Gd 1.2	Tb 1.2	Dy 1.2	Ho 1.2	Er 1.2	Tm 1.1	Yb 1.1	Lu 1.1

（引自符斌等《常用化学手册》，1997）

例如：在地球系统中，通常氧的丰度远大于硫，大部分阳离子主要表现为亲氧性，即氧的化合物种类比硫的化合物种类多得多；但如在富硫体系中，硫的化合物种类也可以比氧的化合物多，如在富硫陨石中，可以发现多种在地壳系统中从未见到过的硫化物（如 CaS）。又如：当 Fe^{2+}、Mn^{2+} 呈低价态时，形成硫化物 FeS_2 和 MnS，此时 Fe^{2+}、Mn^{2+} 具亲硫性；但当 Fe^{3+}、Mn^{4+} 呈高价态时，倾向形成氧化物 Fe_2O_3 和 MnO_2，此时 Fe^{3+}、Mn^{4+} 具亲氧性。Mo 也有类似的性质：Mo^{4+} 形成 MoS_2，具亲硫性；Mo^{6+} 形成钼酸盐，具亲氧性。

Au、Ag、Cu 和 Pt 族元素为 0 价态（原子状态）时具亲铁性，以自然金属单质或金属互化物形式存在，但当这些元素呈正价以阳离子形式存在时，具亲硫性，形成硫化物。

在元素周期表中，亲氧元素分布在周期表的上方和左部；亲硫元素分布在右下部；亲铁元素分布在周期表的中部。自然界除氧、硫外，在富含氟、氯等卤族元素的体系中，根据元素选择与氟、氯结合的习性，还可以划分出亲氯性元素和亲氟性元素。氟的电负性比氧还要高，氟化物是强离子键性化合物，所

有亲氧元素都具亲氟性；氯的电负性与硫相似，因此具亲硫性的元素一般都具亲氯性。

2.3 类质同象

2.3.1 类质同象和固溶体

地球系统各体系中含量低（<0.1%）的元素常不能形成自己的独立矿物，而是分散在其他元素构成的矿物晶格中。这些元素在不同矿物中的分配和与其他元素间的结合规律除受元素地球化学亲和性的制约外，同时还受类质同象规律和分配定律的控制。

类质同象：某些物质在一定的外界条件下结晶时，晶体中的部分构造位置随机地被介质中的其他质点（原子、离子、配离子、分子）所占据，结果只引起晶格常数的微小改变，晶体的构造类型、化学键类型等保持不变，这一现象称为“类质同象”。进入晶体中的微量物质称为“类质同象混入物”，含有类质同象混入物的晶体又被称为固溶体（solid solution）。

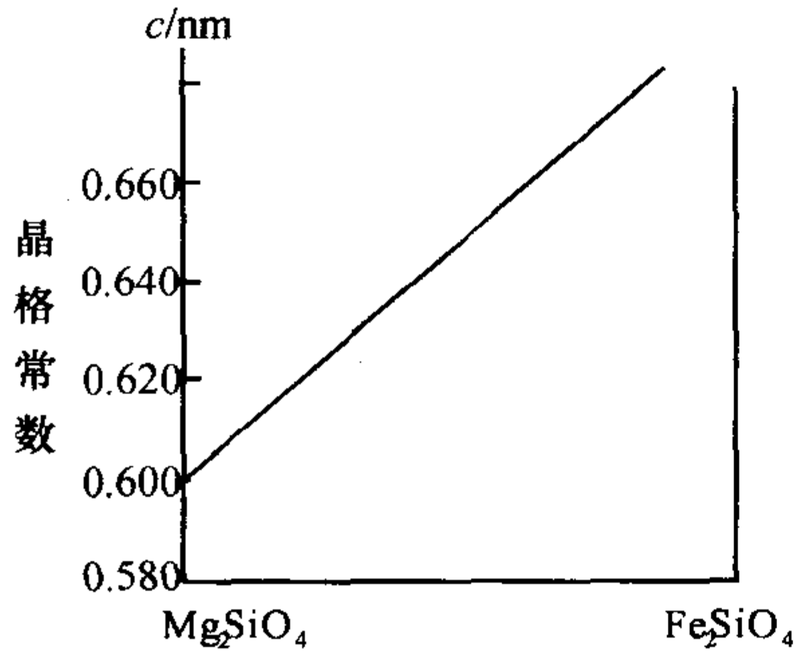


图 2.1 橄榄石的晶格常数与固溶体成分的关系

固溶体的晶格常数随化合物成分的改变发生线性变化。例如，橄榄石的晶格常数的变化可用图 2.1 和下式表示：

$$c = 0.597 + 0.1x$$

式中：$x = w(\mathrm{Fe})$；c 为晶胞中 c 轴的长度；单位为 nm。

晶体化学性质相近的元素之间可以充分置换，形成任意比例的固溶体，称为完全类质同象；晶体化学性质相差较大的离子间的置换受晶格构造的限制，只能形成有限类质同象。

类质同象置换的条件主要有：①离子（或原子）自身的性质，如半径相近、电价平衡、配位多面体的对称性相同和化学键类型一致等；②体系的物理化学条件，如温度、压力、组分特征和氧化还原条件等有利置换的进行；③固溶体的热力学性质。

2.3.2 控制类质同象置换的晶体化学因素

2.3.2.1 化学键性

在判断元素间类质同象规律时，化学键性是第一位的。例如 Cu^+（0.096 nm）和 Na^+（0.098 nm）都是正一价离子，半径也相似，但化学键性不同，因

而亲和性也不同，它们彼此之间不能发生类质同象置换。同样，Hg^{2+}（0.112 nm）和 Ca^{2+}（0.106 nm）之间也不能发生类质同象置换。所以在硅酸盐造岩矿物中很少发现有 Cu^{+}、Hg^{2+} 的存在，在 Cu、Hg 的硫化物矿物中也不易检测到 Na^{+} 和 Ca^{2+}。键性的控制表现为：Cu、Hg 通常是亲硫元素，倾向于形成共价键化合物；Na、Ca 是亲氧元素，倾向于形成离子键化合物，两类元素之间不能发生类质同象。因此，键性相对接近是类质同象置换的首要条件。

2.3.2.2 原子（离子）结合时的几何关系

在化学键性相同的情况下，是否能发生类质同象还取决于原子（离子）结合时适配的几何关系——半径、配位数等。对离子电价和离子类型相同的离子键化合物，原子和离子半径相似是一个重要条件。例如：K^{+} 和 Na^{+} 虽然同为碱金属，但半径差异较大，两者间只能发生部分（高温）类质同象置换，Na^{+}（0.098 nm）却可以与半径相似的 Ca^{2+}（0.106 nm）发生广泛的类质同象置换。

在共价键化合物中，键长相似是类质同象置换的重要条件。如在铝硅酸盐中 Si^{4+}（0.039 nm）和 Al^{3+}（0.057 nm）的离子半径相差较大，但两者的类质同象置换却十分普遍。这是因为 $Si^{\downarrow\downarrow++}$ 和 $Al^{\downarrow\downarrow+}$（↓为共价电子对，+为自由电子）各有两个共价电子，而且 Al—O（0.17 nm）与 Si—O（0.161 nm）的键长相差仅 6%，无论在架状硅酸盐矿物或链状硅酸盐矿物中两者间都易发生类质同象置换。但在岛状硅酸盐矿物中 Al^{3+} 为离子键，Si 与 Al 之间不再互相置换。

共价键性化合物配位数相同也是类质同象置换的重要条件。如 Si 和 C 都是第四周期的主族元素，也都具有部分共价键性和部分离子键性，但由于 Si^{4+}（四次配位）和 C^{4+}（三次配位）的配位数不同，它们之间也不能发生类质同象置换。

2.3.2.3 化合物的电中性原则

对于离子键化合物来说，类质同象置换前后，应保持正负离子的电荷平衡，即保持化合物的电中性，否则晶格将不稳定。为了保持化合物的电中性，不同电价的离子必须按一定的比例配合进行置换。如斜长石中的 Si^{4+} 和 Na^{+} 配合与 Al^{3+} 和 Ca^{2+} 进行类质同象置换；云母中 $3Mg^{2+}$ 配合与 $2Al^{3+}$ 进行类质同象置换，这种置换方式称为电价补偿类质同象置换。矿物中的电价补偿可以通过四种途径来实现：

（1）质点数目不等的置换，如云母中 $3Mg^{2+} \rightarrow 2Al^{3+}$；

（2）高电价质点和低电价质点配合置换中等电价质点，如磷灰石中 $\sum Ce^{3+} + Na^{+} \rightarrow 2Ca^{2+}$；

（3）离子成对置换，如钾长石中 $Pb^{2+} + Al^{3+} \rightarrow K^{+} + Si^{4+}$；

（4）正负离子配合置换，如磷灰石中 $\sum Ce^{3+} + O^{2-} \rightarrow Ca^{2+} + F^{-}$。

2.3.2.4 有利的矿物晶体构造

矿物的晶体构造愈复杂、松弛（偏离最紧密堆积愈远），其中发生类质同象的可能性愈大。因为在这样的晶格中，一种离子置换引起的电荷或体积差异，很容易由其他离子来补偿。在某些铝硅酸盐中由于有较大的空间（1～100 nm层间空腔），一些元素可以完全不受体积差异的限制进行置换。例如：在沸石类矿物的海绵状晶格中，以下类质同象置换都可以实现：

$$2K^+ \rightarrow Ba^{2+},\ 2K^+ \rightarrow Ca^{2+},\ 2Na^+ \rightarrow Ca^{2+}$$

2.3.3 类质同象置换法则

判断类质同象置换的基本法则有戈尔德施密特类质同象法则和林伍德电负性法则。

2.3.3.1 戈尔德施密特类质同象法则

戈尔德施密特（V.M.Goldschmidt，1937）在研究岩浆岩和岩浆结晶过程中元素在各种矿物间分配的基础上，总结出了元素间发生类质同象置换的如下规律：

（1）若两种离子电价相同、半径相似，则半径较小的离子优先进入矿物晶格。因此，较小离子半径的元素集中于较早期结晶的矿物中，而较大离子半径的元素集中于较晚期结晶的矿物中。如 Mg^{2+}、Fe^{2+} 和 Mn^{2+} 的半径分别为0.078 nm、0.083 nm 和0.091 nm，因此 Mg^{2+}、Fe^{2+} 进入橄榄石等早期结晶的矿物中，Mn^{2+} 进入角闪石、黑云母等较晚期结晶的矿物中。

（2）若两种离子的半径相似而电价不等，较高价的离子优先进入较早结晶的矿物晶体，集中于较早期的矿物中，称“捕获”（capture）；较低价离子集中于较晚期的矿物中，称为被“容许”（admit）。例如，Sc^{3+}（0.083 nm）和 Li^+（0.078 nm）与 Mg^{2+}（0.078 nm）和 Fe^{2+}（0.083 nm）离子半径相近但电价不同，高价的 Sc^{3+} 被早期结晶的镁铁矿物（辉石、角闪石）所捕获，集中于基性岩、超基性岩中；Li^+ 因电价低被“容许”进入较晚形成的镁铁矿物（黑云母、电气石）中，富集于酸性岩或伟晶岩中。又如 Y^{3+}（0.106 nm）和 Na^+（0.098 nm）的离子半径与 Ca^{2+}（0.106 nm）的离子半径相似但电价不同，因而 Y^{3+} 被较早形成的富钙矿物所捕获；Na^+ 被“容许”进入较晚形成的富钙矿物。

（3）隐蔽法则：若两离子具有相近的半径和相同的电荷，丰度高的主量元素形成独立矿物，丰度低的微量元素将按丰度比例进入主量元素的矿物晶格，即微量元素被主量元素所“隐蔽”。如 K^+（0.133 nm）和 Rb^+（0.149 nm）有相近的半径和相同的电荷，但两者的丰度差异很大，K 能形成独立矿物，Rb 却只能以类质同象形式进入钾的矿物（钾长石、石榴子石）中，可以视为 Rb 被 K 所“隐蔽”。

由于戈尔德施密特类质同象法则只是从相互置换的质点的电价、半径的角度来进行判断，因此该法则只适用于离子键化合物。

2.3.3.2 林伍德电负性法则——具有较低电负性的离子优先进入晶格

林伍德（A.E.Ringwood，1955）注意到主族元素化合物的熔点普遍高于晶体结构相同的副族元素化合物的熔点。据此他推论，熔点反映晶格中离子间的相对键强，而离子间的相对键强可以从离子的电负性强弱上得到说明。林伍德提出：当阳离子的离子键成分不同时，电负性较低的离子形成较高离子键成分（键强较高）的键，它们优先被结合进入矿物晶格。根据波瓦连内赫（1963）资料，Zn^{2+}的电负性为 857.7 kJ/mol，Fe^{2+}的电负性为 774 kJ/mol，而 Mg^{2+}的电负性为 732 kJ/mol，用林伍德法则判断，三元素中 Mg^{2+}和 Fe^{2+}应优先进入晶格组成镁铁硅酸盐，Zn^{2+}很难进入早期结晶的硅酸盐晶格，这与地质事实十分吻合。

由于电负性决定了元素相互结合时的化学键性，因此可以用电负性大小来衡量离子键的强弱，并由此判断元素进入矿物晶格的先后顺序。

如前述：Zn^{2+}（0.083 nm）与 Mg^{2+}（0.078 nm）、Fe^{2+}（0.083 nm）的离子性质很相似，若按戈氏法则从相互置换质点间的电价和半径的角度进行判断的话，Zn^{2+}应于早期进入铁镁硅酸盐晶格。但事实上由于 Zn^{2+}的电负性较大，化合时共价键性较强，难于以类质同象的方式进入 Fe^{2+}和 Mg^{2+}结晶的矿物，Zn^{2+}往往在硅酸盐熔体的晚期结晶形成 $ZnSiO_4$（硅锌矿）和 $Zn_4[Si_2O_7][OH]_2 \cdot 2H_2O$（异极矿）等矿物。因此，林伍德电负性法则更适用于非离子键性化合物。

2.3.4 类质同象规律的意义

无论主量元素或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。类质同象的意义很广泛，下面是其中的一些方面：

2.3.4.1 确定了元素的共生组合（包括微量元素和常量元素间的制约、依赖关系）

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、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 元素的高含量往往与 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。微量元素和主量元素的组合及微量元素对主量元素的依赖，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 Sr^{2+} 和 Mn^{2+} 类质同象置换 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的结果。

2.3.4.2 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有多大，由花岗岩中元素的分配（表 2.4）可见一斑。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、Rb、Pb 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、Rb、Pb 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，Zn 的高含量也因此出现在这些矿物中。由表 2.4 可见，Ba、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 2.4 花岗岩主要组成矿物中部分元素的含量（w_B/%）

矿物 / 元素及氧化物	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_2O_3	0.042	17.80 ~ 22.12	11.95 ~ 22.13	2.42 ~ 14.69	-1.40
K_2O	-	2.98 ~ 16.15	5.12 ~ 9.07	0.12 ~ 1.53	0.02 ~ 0.17
Na_2O	-	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_2O	-	-3.30	0.04 ~ 0.30	-	-
Cr_2O_3	-	-	-	-	-0.015
Pb	2 ~ 4	28 ~ 40	14 ~ 20	8	6 ~ 17
Zn	7 ~ 11	10 ~ 12	740 ~ 870	710	100 ~ 190

2.3.4.3 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，交代变质过程系统是开放的，有元素的迁出和带入。在主量元素发生迁移的同时，与主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，Sr^{2+} 随 Na^+ 迁出，而 Rb^+ 随 K^+ 带入。

2.3.4.4　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、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、Ni 的含量是不同的，应用黄铁矿的 Co/Ni 比值可以确定矿床的成因。按克拉克值，$w(Co)/w(Ni)$ 比值为 25/89 = 0.28；在沉积岩中 $w(Co)/w(Ni)$ 比值为 0.28 ~ 0.20，沉积黄铁矿中 $w(Co)/w(Ni) < 1$；在岩浆热液中，由于 Co 比 Ni 有更强的亲硫性，$w(Co)/w(Ni) > 1$。

2.3.4.5　标型元素组合

有些矿物中含有大量类质同象的“杂质”，但同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指纹元素组合，也常被称为标型元素组合。

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 ~ 0.091 nm）置换；Fe^{3+} 可由 Al^{3+}、Cr^{3+}、V^{3+}、Mn^{3+}、In^{3+}、Ga^{3+}、Ti^{4+}、Ge^{4+}（r = 0.050 ~ 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，Mn^{2+}、V^{3+}、Ge^{4+}。

2.3.4.6　影响微量元素的集中或分散

下面以 Be 的矿化为例，来分析类质同象是如何影响微量元素的集中和分散的。

地质事实是：碱性岩中 Be 质量分数为 (7×10^{-6}) ~ (9×10^{-6})，酸性花岗岩中 Be 的质量分数为 (3×10^{-6}) ~ (5×10^{-6})，即在酸性花岗岩中 Be 的质量分数相对较低。但自然界极少见到与碱性岩有关的 Be 矿床，却在某些与酸性花岗岩有关的伟晶岩脉中见到 Be 矿床，其中 Be 以形成绿柱石（$Be_3Al_2Si_6O_{18}$）的形式富集。

对 Be 在有较低含量的酸性花岗岩浆中成矿的原因可做如下分析：

Be^{2+} 的相对电负性为 1.5，离子电位 $\pi = 5.71$，属两性元素；Be^{2+} 的半径为 0.035 nm；从 Be 的化学和晶体化学性质推测，在硅酸盐熔体中，Be^{2+} 可以与 Si^{4+} 类质同象，类质同象方式为 $[BeO_4]^{6-}\rightarrow[SiO_4]^{4-}$。实现这一置换需具备两个条件：①介质呈碱性，因为只有在碱性条件下 Be^{2+} 才能以酸根的形式存在；②体系中有可以参与置换的高价阳离子，以补偿因 $[BeO_4]^{6-}$ 置换 $[SiO_4]^{4-}$ 时造成的电价失衡。在碱性岩浆中，熔体成分的特征是富 Na、K 和贫

Si，Be^{2+}呈 $[BeO_4]^{6-}$，同时岩浆中具有较丰富的高价阳离子，如 Ti^{4+}、Zr^{4+}、REE^{3+}等，因此碱性岩浆能满足 Be 对 Si 的类质同象置换条件。实际的置换方式如下：

在长石中：$[BeO_4]^{6-} + REE^{3+} \longrightarrow [SiO_4]^{4-} + (Na, K)^{+}$

在辉石中：$[BeO_4]^{6-} + Ti^{4+} \longrightarrow [SiO_4]^{4-} + Mg^{2+}$

故在碱性岩岩浆中 Be 由于大量进入造岩矿物而导致其在结晶岩石中仍然分散，虽然碱性岩中 Be 浓度较高，但由于结晶过程不利于 Be 在残余岩浆中富集，因而也不能在晚（后）期成矿。在酸性岩浆中，富 Si 的环境使介质呈酸性，Be 以 Be^{2+}的形式存在，不具备与 $[SiO_4]^{4-}$类质同象的条件，Be 不进入造岩矿物晶格，有可能在残余熔浆中富集，并在富含挥发分的花岗伟晶作用阶段成矿。以上分析说明，Be 在岩浆演化过程的矿化除元素在体系中的含量因素外，还受岩浆中 SiO_2 含量的制约。

微量元素在岩浆结晶过程的演化有两种倾向：一种是选择类质同象方式进入与自身晶体化学性质相似的造岩元素组成的矿物晶格，导致微量元素呈分散状态，被称为“晶体化学分散”；另一种倾向是，当微量元素与造岩元素的晶体化学习性差别大、不利于进行类质同象置换时，微量元素将在残余熔体中聚积，有可能在适当的条件下形成独立矿物（副矿物）或转入到岩浆期后热液中富集成矿，被称为“残余富集”。

2.3.4.7 对自然环境的影响

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（Cd）含量异常的高。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、ZnS 等硫化物组成。由于 Zn^{2+}（离子半径为 0.083 nm，相对电负性为 1.6，地壳丰度为 70×10^{-6}）和 Cd^{2+}（离子半径为 0.097 nm，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 Cd^{2+}往往以类质同象的形式进入了闪锌矿(ZnS)。在地表的强氧化环境下铅锌矿石发生氧化作用后，Zn^{2+}和 Cd^{2+}都转入到硫酸盐 $ZnSO_4$、$CdSO_4$ 中：

$$ZnS + 2O_2 = ZnSO_4 \qquad ZnS + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2S$$

$$CdS + 2O_2 = CdSO_4 \qquad CdS + H_2SO_4 = CdSO_4 + H_2S$$

$ZnSO_4$ 和 $CdSO_4$ 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 Cd^{2+}，人食用了它们后 Cd 就进入了人体。同样，人若长期饮用含 Cd^{2+}离子的水，Cd^{2+}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”。

2.4 晶体场稳定能及其对过渡金属行为的控制

每当在原子核中增加一个质子时，在核外也要增加一个电子，以保持原子的电中性。在第一到第三周期，新增添的电子都充填在外电层上，相邻元素间的化学性质存在明显的、规律性的变化。从第四周期起，由于内部还有未被充填的、较外电子层 p 轨道能量更低的 d、f 电子轨道存在，当外电子层 s 轨道被充满后，再增加的电子将首先充填次外层的 d 轨道，然后才充填外电子层 p 轨道（第四、第五周期）；或先充填外第三层的 f 轨道、然后充填次外层的 d 轨道，最后才充填外电子层 p 轨道（第六周期）。以这种方式充填电子的相邻元素间化学性质有一定的相似性（逐渐过渡变化），因此被称为过渡元素，其中第四周期从 Sc 到 Zn 共 10 个元素称为第一过渡族。以下主要通过第一过渡族地球化学行为的对比，来说明晶体场理论对过渡金属离子行为的阐述。

2.4.1 晶体场理论概要

晶体场理论是研究过渡元素化学键的理论，它从分析各种配位结构中离子外层电子的运动状态和能量入手，将配位体离子当作点电荷来处理。它在静电理论的基础上，应用量子力学和对称性理论、群论的一些观点，重点研究配位体对中心离子 d 轨道或 f 轨道的影响，来解释过渡元素和镧系元素的物理和化学性质。

2.4.1.1 正八面体配位时 d 轨道的分裂和晶体场分裂能

（1）五重简并：在一个孤立的过渡金属离子中，五个 d 轨道的能级相同，电子云呈球型对称，电子在五个 d 轨道上分布的概率相同，称为五重简并。

（2）晶体场分裂：当过渡金属离子处在晶体结构中时，由于晶体场的非球型对称特征，使 d 轨道的能级产生了差异，称为晶体场分裂。

（3）晶体场分裂能：将一个孤立的过渡金属离子放到正八面体配位的晶体中时，五个 d 轨道都受到配位体负电荷的排斥，轨道的总能级提高；由于在正八面体配位场中配位体质点处于直角坐标的三个垂直轴的方向（图 2.2b 和 c），故 d_γ 轨道电子云的瓣指向配位体，使两个 d_γ 轨道电子的被排斥力比 d_ε 轨道电子的被排斥力大（图 2.2a），d_γ 轨道电子的能级要比 d_ε 轨道电子的能级升高得更多，d_γ 轨道电子能级与 d_ε 轨道电子能级间的能量差，称为晶体场分裂能，用 Δ 表示（图 2.3）。元素所处的环境不同时，过渡元素的晶体场分裂能大小也不同。元素的正八面体晶体场分裂能用 Δ_o 表示，正四面体晶体场分裂能用 Δ_t 表示。

正四面体的晶体场内，配位体分布在正四面体的角顶上，即 d_ε 轨道电子

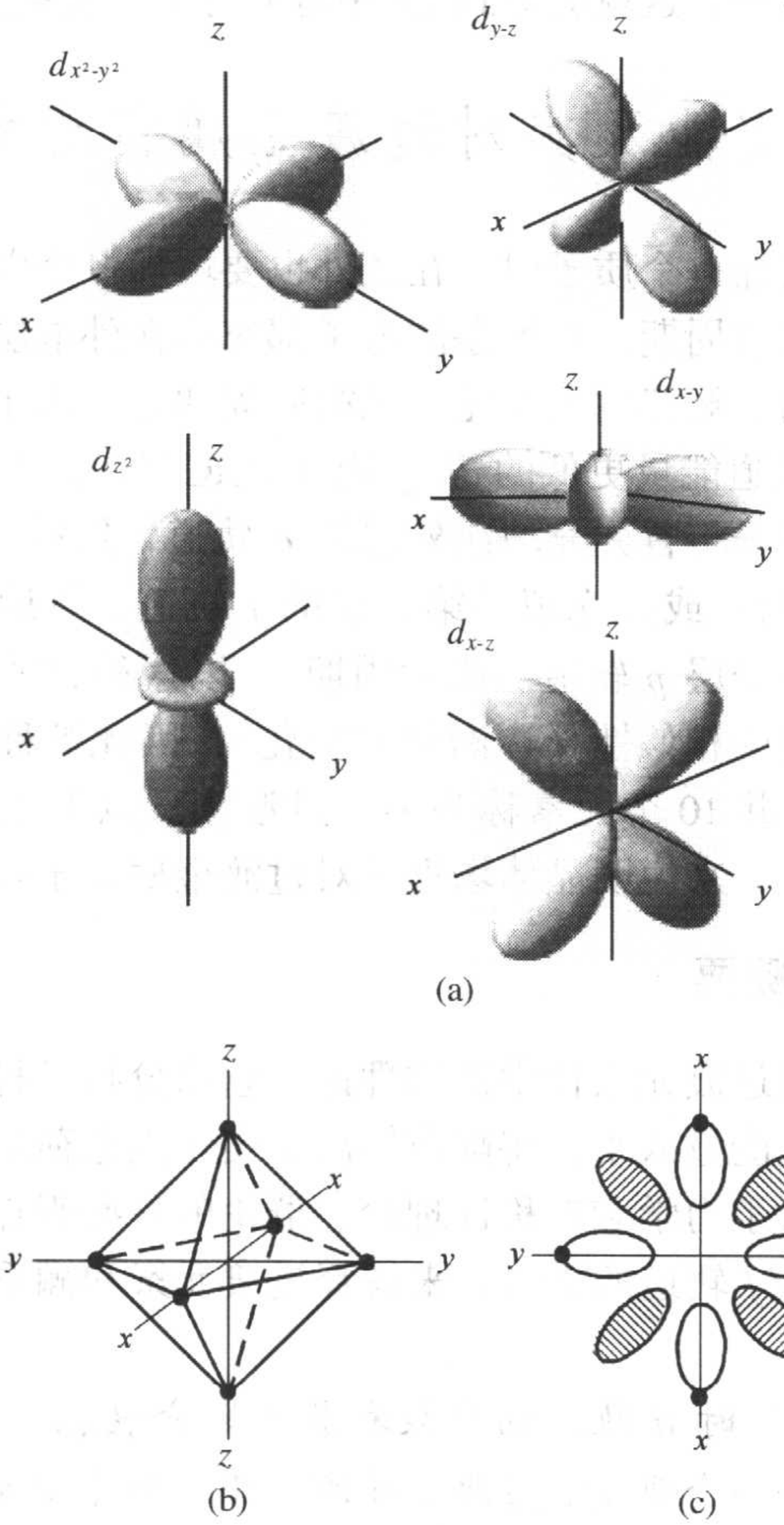


图 2.2　d 电子轨道的几何形态（a）及正八面体配位时配位体的排布（b 和 c）

云的瓣指向配位体，使三个 d_ϵ 轨道电子的被排斥力比 d_γ 电子的被排斥力大，因此晶体场能量分裂后 d_ϵ 轨道电子的能级要比 d_γ 轨道电子的能级高。同一元素且配位体相同时两种配位方式的分裂能大小关系一般为：$\Delta_t = -4/9\Delta_o$，负号表示两组 d 轨道的稳定性是相反的。（见图 2.4）。

d 轨道间能级差异的状况和程度，取决于周围离子的特征和配位的对称性。

2.4.1.2　晶体场稳定能

d 轨道电子能级分裂后的 d 电子能量之和，相对于未分裂前 d 电子能量之和的差值，称为晶体场稳定能（CFSE）（表 2.5）。通过矿物的电子吸收光谱测量等实验手段，已获得过渡族元素在不同配位体晶体场中的稳定能（表 2.6）。

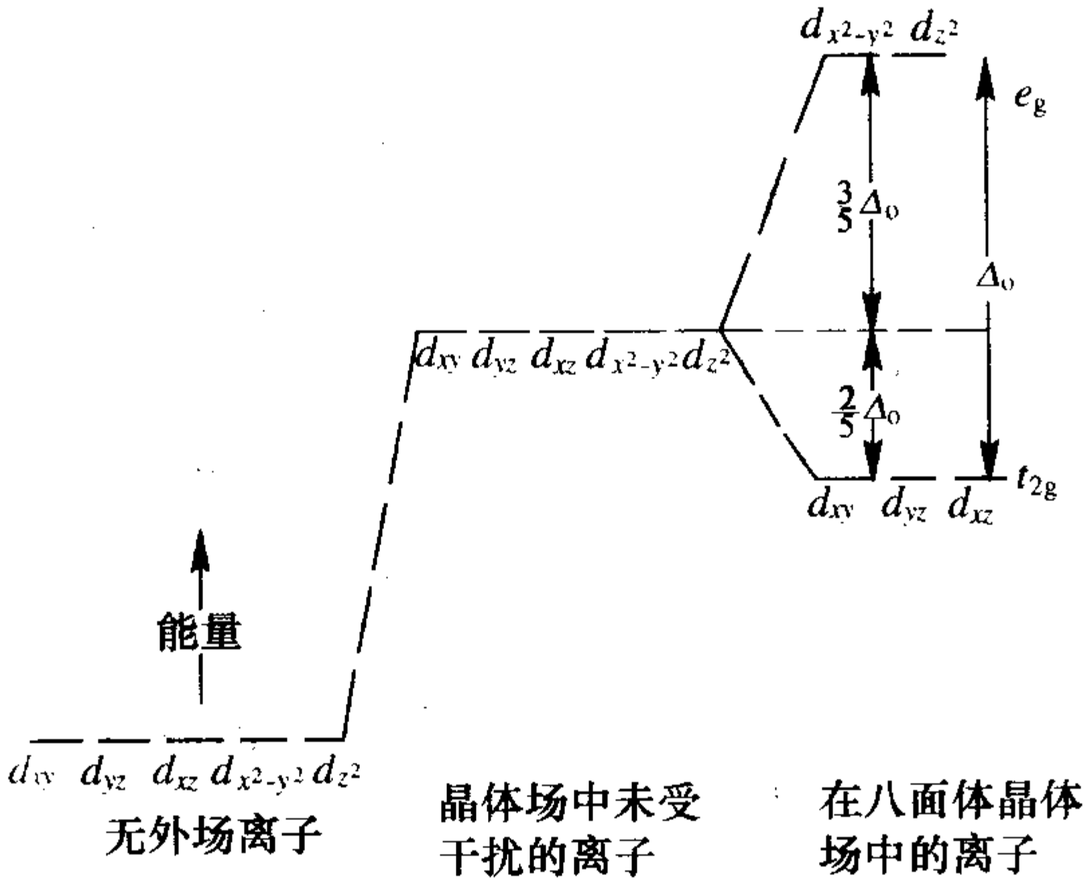


图 2.3　正八面体配位时 d 轨道的能级

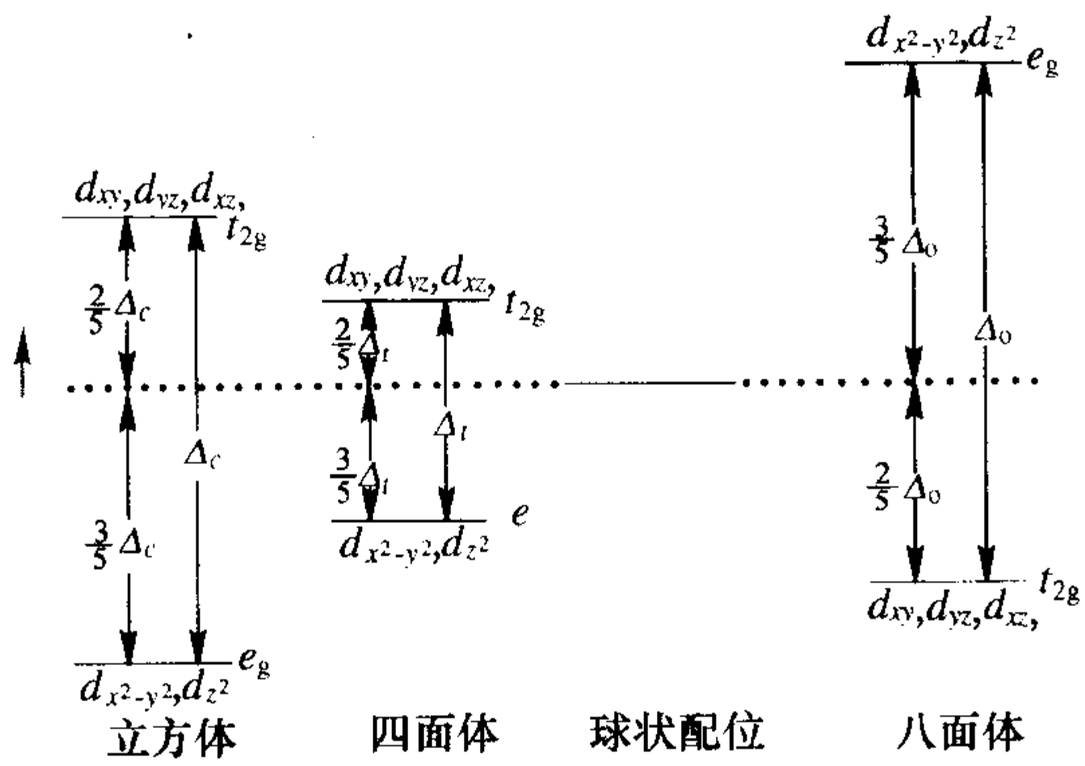


图 2.4　立方体、正四面体和和正八面体配位时 d 轨道分裂能相对大小对比

表 2.5　八面体配位晶体场稳定能

	3d 电子数	离子	d_ε	d_ε	d_ε	d_γ	d_γ	未成对电子数
八面体配位（高自旋状态）	1	Ti^{3+}，V^{4+}	↑					1
	2	Ti^{2+}，V^{3+}	↑	↑				2
	3	V^{2+}，Cr^{3+}	↑	↑	↑			3
	4	Cr^{2+}，Mn^{3+}	↑	↑	↑	↑		4
	5	Mn^{2+}，Fe^{3+}	↑	↑	↑	↑	↑	50
	6	Fe^{2+}，Co^{3+}	↑↓	↑	↑	↑	↑	4
	7	Co^{2+}，Ni^{3+}	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	3
	8	Ni^{2+}	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	2

2.4.1.3 电子的高自旋状态和低自旋状态

进入晶体场的离子，其 d 电子的排布由两种相反相成的趋势所控制：一是电子间的作用，使得 d 电子占据尽可能多的轨道，而不在乎轨道能级的高低（Hunt 定律）；二是电子自发地占据能量较低的轨道，两种趋势都是为了使离子处于能量最低即最稳定的状态。

当元素处于弱电场时，晶体场分裂产生的分裂能 Δ 值较小（小于电子配对能），在每一个低能级轨道都已充填一个电子后，新增加的电子优先占据高能级轨道，使电子的自旋方向尽可能保持一致，称为电子的高自旋状态；当元素处于强电场中时，晶体场分裂产生的分裂能 Δ 值较大（大于电子配对能），在每一个低能级轨道都已充填了一个电子后，新增加的电子将优先选择占据低能级轨道，使成对电子数增加，因为成对电子的自旋方向相反，故称为电子的低自旋状态。

在八面体配位场中，当 d 电子数为 1、2、3 和 8、9、10 时，电子的排布方式只有一种，当 d 电子数为4～7 时，电子的排布方式有两种（图 2.5）。由于在八面体配位中过渡元素离子能获得最大的晶体场稳定能，过渡元素离子总是倾向选择八面体配位位置。

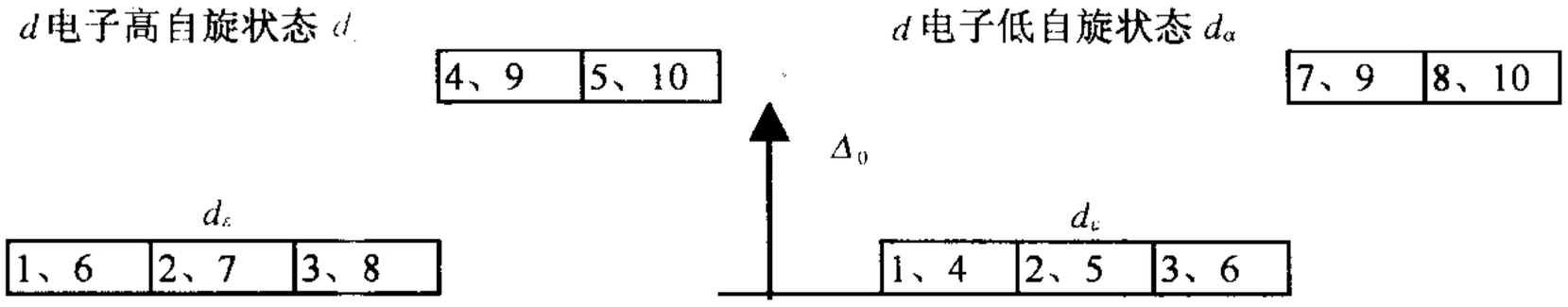


图 2.5　高自旋状态和低自旋状态电子的排布顺序

过渡金属离子的自旋状态是配位体的类型、环境的压力和温度的函数，因为这些参数控制着晶体场分裂能的大小。自旋状态可以反映过渡金属对氧或对硫的亲和力，例如三价的钴和镍离子在氧化矿物中都呈高自旋状态，而它们的硫化物却是低自旋状态。温度和压力对金属离子选择自旋状态起着相反的作用：温度增高会增大原子间距和原子的热运动，有利于处于高自旋状态；压力的影响如后，在常压下，三氧化二钴的高自旋状态是一种稳定状态，但当处于高压条件下时，低自旋状态成为稳定态。

2.4.1.4 八面体择位能

在玄武岩和花岗岩成分的硅酸盐熔体和矿物中，四面体配位和八面体配位的结构位置很多，过渡金属离子应该可以在这两类结构位置分配。但在岩浆结晶析出的硅酸盐矿物中，其中四面体配位的结构位置却几乎没有过渡金属离子，即过渡金属离子无例外地都占据着矿物结构中的八面体位置。据此，伯恩

斯和法伊夫（R.G.Burns 和 W.S.Fyfe，1964）认为：过渡金属离子的这种行为取决于它们在岩浆熔体中的八面体和四面体位置，以及岩浆结晶析出矿物晶体的八面体位置之间的分配：

$$(Me^{n+}_{四面体配位})_{岩浆} + (Me^{n+}_{八面体配位})_{岩浆} \rightarrow (Me^{n+}_{八面体配位})_{晶体}$$

在八面体配位和四面体配位的晶体场中，过渡金属的离子可以分别获得八面体晶体场稳定能和四面体晶体场稳定能，前已述及，不同配位的晶体场中同一离子所获得的晶体场稳定能是不同的，离子八面体配位的晶体场稳定能通常高于其四面体配位的晶体场稳定能，两者之差称为八面体择位能（OSPE）（表2.6）。由于存在八面体择位能，因此在岩浆结晶过程中，过渡金属离子倾向于进入晶体中八面体配位的位置。不同类型的过渡金属离子的八面体择位能大小不同，过渡金属离子八面体择位能大小的顺序如下：

Me^{2+} 离子：Ni > （Cr） > （Cu） > Co > Fe > Mn ≥ Ga、Zn

Me^{3+} 离子：Cr > （Mn） > Co > V > Ti > Fe ≥ Sc、Ga

表 2.6　过渡金属离子的正八面体和正四面体的晶体场稳定能、八面体择位能（氧化物结构中）

	3*d* 电子数	离子	d_ε	d_ε	d_ε	d_γ	d_γ	未成对电子数	晶体场稳定能 CFSE/kJmol	八面体择位能 OSPE/kJmol
八面体配位（高自旋态）	1	$\underline{Ti}^{3+}$，V^{4+}	↑					1	$2/5\Delta_o$，87.4	28.9
	2	Ti^{2+}，$\underline{V}^{3+}$	↑	↑				2	$4/5\Delta_o$，160.2	53.6
	3	V^{2+}，$\underline{Cr}^{3+}$	↑	↑	↑			3	$6/5\Delta_o$，224.7	157.7
	4	$\underline{Cr}^{2+}$，Mn^{3+}	↑	↑	↑	↑		4	$3/5\Delta_o$，100.7	71.1
	5	Mn^{2+}，Fe^{3+}	↑	↑	↑	↑	↑	5	0	95.4
	6	$\underline{Fe}^{2+}$，Co^{3+}	↑↓	↑	↑	↑	↑	4	$2/5\Delta_o$，49.8	16.7
四面体配位（高自旋态）	1	$\underline{Ti}^{3+}$，V^{4+}	↑					1	$3/5\Delta_t$，58.6	
	2	Ti^{2+}，$\underline{V}^{3+}$	↑	↑				2	$6/5\Delta_t$，106.7	
	3	V^{2+}，$\underline{Cr}^{3+}$	↑	↑	↑			3	$4/5\Delta_t$，66.9	
	4	$\underline{Cr}^{2+}$，Mn^{3+}	↑	↑	↑	↑		4	$2/5\Delta_t$，29.3	
	5	Mn^{2+}，Fe^{3+}	↑	↑	↑	↑	↑	5	0	
	6	$\underline{Fe}^{2+}$，Co^{3+}	↑↓	↑	↑	↑	↑	4	$3/5\Delta_t$，33.1	

注：离子符号下划横线者为计算选用的离子。

2.4.2　晶体场理论对过渡金属元素行为的控制

2.4.2.1　阐明金属离子在岩浆结晶演化过程中的地球化学行为

为了维持体系总体处于能量最低状态，在岩浆结晶过程中，八面体择位能高的过渡金属离子优先进入矿物晶格，并因此影响了元素间的结合关系。如

Ni、Cr 等离子八面体择位能较高，在岩浆结晶的早期进入 Mg-Fe 构成的造岩矿物的晶格，和 Mg、Fe 紧密共生，而八面体择位能较低的离子或无八面体择位能的离子进入岩浆结晶晚期的造岩矿物晶格，或在残余岩浆中富集形成自己的独立矿物。因此，八面体择位能的大小决定了过渡金属离子进入矿物晶格的先后顺序。

岩浆结晶分异过程中微量元素分异的最充分的证据见于斯盖嘎侵入体。对选自岩浆结晶各阶段产物进行了元素浓度的测定（图 2.6）。从威廉斯（R.J.P.Williams，1959）取自斯盖嘎岩体各阶段岩石样品的测试结果可清楚看出，Ni、Co、Cr、V 具有在岩浆结晶早期进入硅酸盐矿物的倾向，这与表 2.6 列出的过渡金属离子的八面体择位能从大到小的顺序一致。八面体择位能的大小反映岩浆中各种离子对硅酸盐矿物中的八面体位置的相对亲和程度。如果能将使配位多面体发生亚恩-特勒畸变的离子（括号中的离子）排除的话，吻合程度更佳。Cu^{2+}、Mn^{3+} 等易引起配位多面畸变的离子，在岩浆中选择更易畸变的位置，因而它们应在晚期矿物中集中。

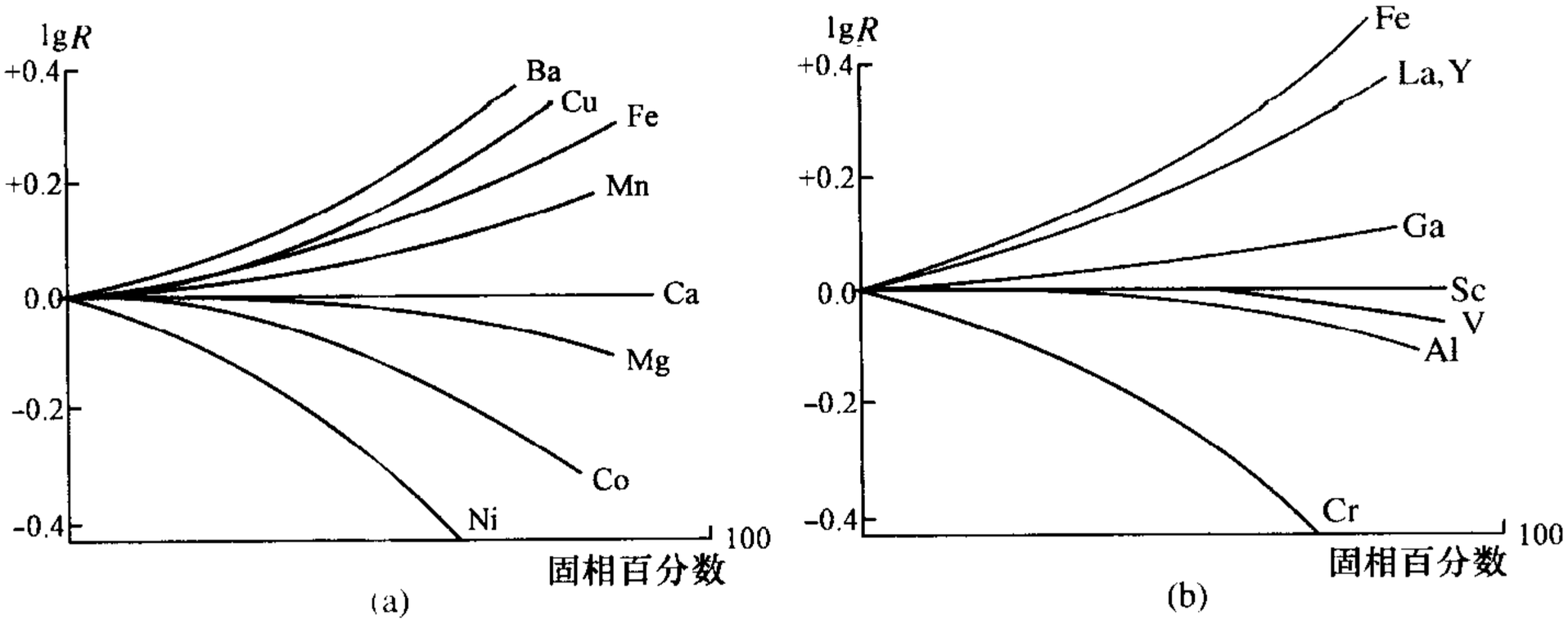


图 2.6　过渡金属离子从岩浆结晶析出进入硅酸盐矿物的顺序

（据 R.J.P.Williams，1959）

（a）二价阳离子；（b）三价阳离子；R 是百分之 X 的岩浆固结后岩浆岩某元素的浓度和该元素在原始岩浆中浓度之比值

2.4.2.2　过渡金属离子的物理、化学性质

（1）当过渡金属离子的 d 电子数为 4～7 时，同一金属离子有两个半径值，它们分别与电子的高自旋状态或低自旋状态相对应，高自旋状态的离子比低自旋状态的离子半径大（图 2.7）。

（2）金属离子在水中主要以水合物的形式存在。当过渡金属离子有空轨道时，水分子易挤入，金属离子容易被淋滤。空轨道愈多，水分子挤入愈快，金属离子愈容易被淋滤。

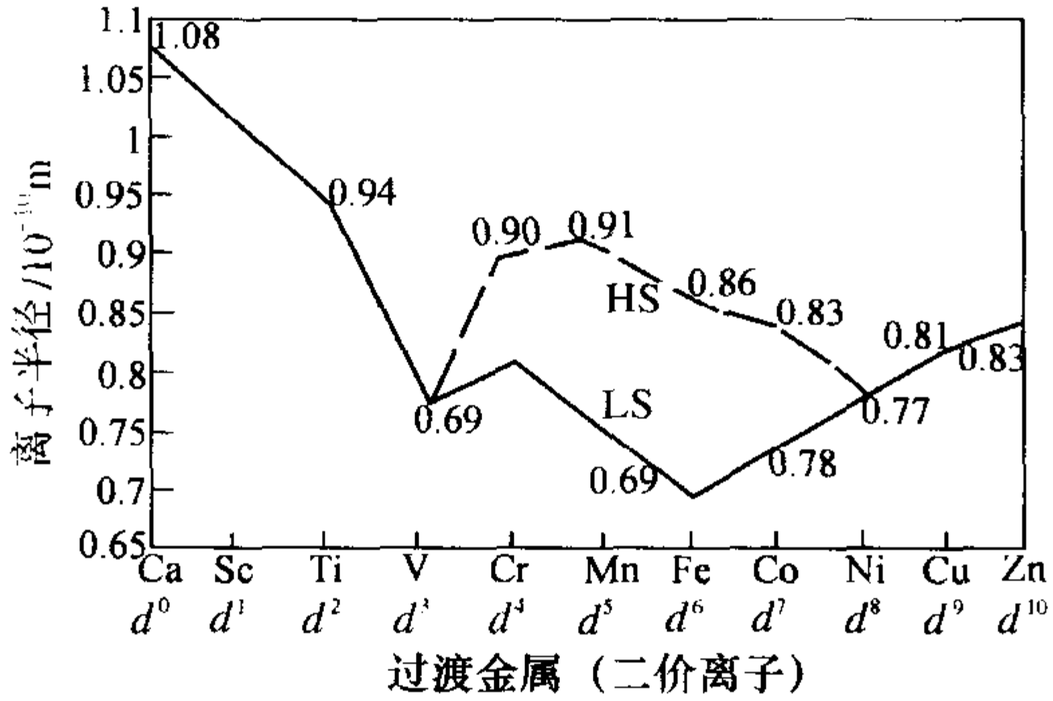


图 2.7　过渡元素离子半径

（摘自 Burns，1970）

LS—低自旋状态；HS—高自旋状态

（3）过渡金属离子都有颜色和具有磁性，但被氧化的难易程度不同，这些性质也受晶体场稳定能的制约。

2.5　元素结合规律的微观控制因素

自然体系中元素的结合规律受体系中元素的种类和相对丰度控制，但元素的结合归根结底是一种化学行为，因此在任何条件下元素的结合都与原子的内部结构（原子的电层结构）有关；如果生成结晶化合物，元素的结合还与晶体的结构有关。归纳起来，控制元素结合的微观因素主要包括原子（离子）的半径、配位数、原子和离子极化、最紧密堆积等。同时，自然界元素的结合还受体系性质和热力学规律的影响，如受体系的化学组成、温度、压力、氧化还原电位等宏观因素的影响。也就是说，元素的结合规律应该从宏观和微观两方面进行考察，主要控制因素有以下几方面：

（1）体系的组成（系统的元素丰度）：体系中各元素间存在丰度的差异，使元素间的结合有一定的倾向性。

（2）体系状态的稳定性：体系的能量愈低体系的状态愈稳定。元素结合的电负性（X）、电离势（I）、电子亲和能（E）、晶格能（U）等能量参数决定了元素结合的可能性和形成化合物的稳定性。

（3）晶体结构的稳定性：在微观上是保持晶体结构的稳定的因素，包括化学键的方向性和离子间的最紧密堆积等。宏观上是有利晶体结构的稳定的热力学条件。

2.5.1 决定元素结合的基本参数

2.5.1.1 衡量原子得失电子的能力的参数

(1) 电离能 (I)：气态原子（离子）丢掉一个电子所需要的能量。

(2) 电负性 (X)：$X = I + E$（E 是电子亲和能），电负性可用于度量中性原子得失电子的难易程度。

表 2.3 已列出了元素在各种价态的相对电负性值，即以 $X_{Li} = 1.0$ 的相对数值表示，X 值愈大，吸引电子的能力愈大，非金属性愈强。

2.5.1.2 原子间的结合方式——化学键类型

(1) 离子键：不同元素的原子经得、失电子呈离子状态，离子间的结合力主要为静电引力，称为离子键。由于离子的电子云呈球型对称，离子键无方向性和饱和性，配位数较大，晶体的稳定性与离子电荷和离子半径有关。离子键化合物硬度大、熔点高，但在极性分子溶剂中易溶解。

(2) 共价键：原子间的相互作用（结合力）为电子云的相互重叠或穿透，称为共价键。由于电子云相互重叠要求孤对电子，共价键有饱和性和方向性（取决于不成对电子数及其空间取向），配位数较小。共价键化合物熔沸点高，难溶解。

(3) 金属键：金属物质中的每一个原子都丢掉一些电子，这些电子在金属物质中可以自由流动，所以金属有良好的导电性和导热性。金属键无方向性和饱和性且离子半径相等或相近，金属晶体为高配位的最紧密堆积结构，配位数通常是 8 或 12。

(4) 分子键：分子内部是离子键或共价键，分子间依靠偶极间的作用力相互结合，称为分子键。分子键最弱，分子键化合物熔沸点低，易挥发、易迁移。

上述为化学键的典型类型，自然界常存在多键型化合物，化学键也可以有过渡类型。

元素阴、阳离子间的亲和性，受控于体系的能量最低原则，其根本机制是形成各自最稳定的化学键，因此元素基本的地球化学分类也可以看成是键型的划分。

2.5.1.3 元素的成键规律——电负性控制

(1) 元素的电负性。原子是由原子核和核外电子构成的复杂的微观物理化学体系，当基态原子受到物理作用冲击或参加化学反应时，原子与环境间不断进行物质和能量的交换，并自发地调整其内部结构和电子的运动状态，力求与所处的环境达到平衡。原子的这种性质可以理解为原子在化合反应中表现的自洽性（self-consistency）。原子适应外界条件变化的应变能力可以用多种物理化学参数度量，其中最便于应用的是元素的电负性。鲍林提出，用相互化合的两

原子的电负性之差可粗略地确定成键后的共价性比例（图 2.8）。根据周期表中各族元素与氢的电负性差异，还可以判断元素在化学反应中的酸碱性特征。即元素的电负性提供了其在自然反应中酸碱度的标度，从而决定了元素的迁移性质和赋存形式。由表 2.3 可见，周期表中相对电负性最高的元素是 F（$X=4$），最低的元素为 Cs（$X=0.7$），也就是说 F 是酸性最强的元素，Cs 是碱性最强的元素。氟原子具最高的电离能和电子亲和能，维护自身电子的能力最强，从其他原子夺取电子的能力也很强，为强电负性元素，是最强的氧化剂。相反，Cs 的电离能很低，极易失去电子，为强电正性元素。同一周期的元素由左到右电负性递增，这与同一周期元素从碱到酸的变化是一致的。由表 2.3 还可以得到如下认识：铂族元素的电离能很高，但仍属于电正性元素，由于它们既不愿失去电子、又不能夺取电子，表现为明显的化学惰性；周期表的右半部从 H、B、Si、As、Te 到 Po、At 为一条 $X=1.8\sim2.1$ 的对角线，是金属和非金属的分界线，该界线也是元素酸碱性的分界线。分界线及其附近的元素与氧化合时，与氧争夺电子的能力和氢相同，化学上表现为两性。$X>2$ 的元素倾向与氧共用电子形成酸根配离子，显酸性，$X<2$ 的元素易给出电子，呈简单碱性阳离子形式。可以看出，元素的电负性既反映了原子的电子层结构特征，也决定了元素在结合规律中的亲和性和酸碱性。

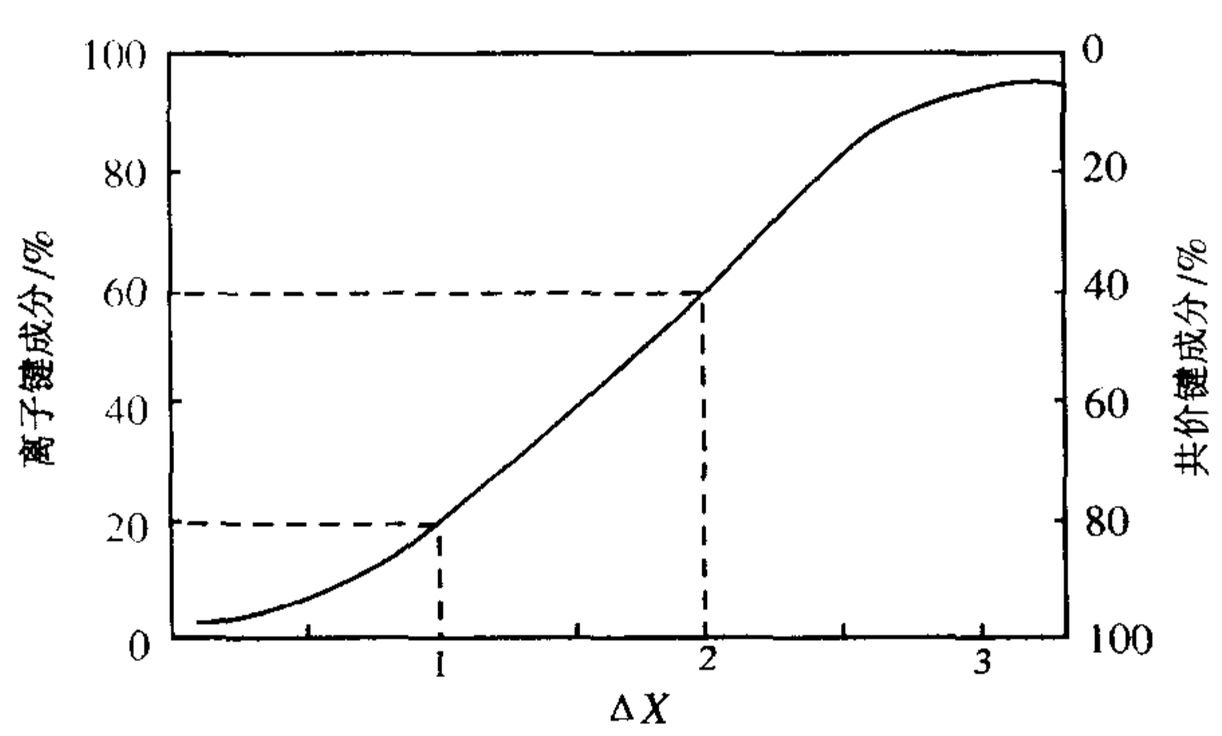


图 2.8　离子的电负性与化学键性的关系

（2）判断化学键类型的法则。由于化学键类型主要取决于电子云的偏离和重叠程度，因此可以用相互结合原子间的电负性差异来判断化学键类型。鲍林（1960）提出了判断化学键类型的电负性计算公式（式 2.1）和经验曲线（图 2.8）

$$P=1.6\times|X_A-X_B|+3.5\times|X_A+X_B| \tag{2.1}$$

式中：P 为化学键中离子键成分的百分数。戴安娜（1981）提出了判断化学键类型的新准则（表 2.7）。如已知相互结合原子间的电负性差值，从表 2.7 中就可查出化合物中离子键成分的百分数。通过对常见矿物离子键成分的判定（表

2.8)，可以看出用该方法判定键性的准确性还是比较高的。但以上判定只适用于离子键—共价键过渡性化合物，对具金属键成分的化合物不适用。

表 2.7　相互结合原子间的电负性差值和对应离子键成分的百分数

ΔX	0.1	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	1.2	1.4	1.6	1.8	2.0	2.2	2.4	2.6	2.8	3.0	3.2
$i/\%$	0.2	1	4	9	15	22	30	39	47	55	63	70	76	82	86	89	92

表 2.8　一些常见矿物的电负性差值与离子键成分的百分数判断

矿物	ΔX	$i/\%$	矿物	ΔX	$i/\%$	矿物	ΔX	$i/\%$
CaF_2	2.9	88	Cu_2S	0.8	15	Fe_2O_3	1.7	52.3
NaCl	2.2	71	SiO_2	1.6	48	ZnS	1	22

据电负性差值对元素间结合键性的定性估计，可预测元素的存在状态及活动性。如：

(1) 周期表右上角 $X > 2.1$，为强—中电负性元素，以阴离子族为主。这一组元素倾向相互反应或同种原子间反应，形成共价键型化合物 H_2O、CO_2、N_2、O_2 等。这种分子内部已达到电性平衡，常温下具挥发性，高温下能与金属元素结合形成挥发性化合物，成为矿质的搬运剂。这组元素若与 $1.7 < X < 2.1$ 的元素结合，$\Delta X = 1.0 \sim 1.7$，形成共价键为主的酸性化合物或易溶于水的酸根，如 SO_4^{2-}、CO_3^{2-}、VO_4^{3-} 等，易在水溶液中迁移。当与之化合的阳离子的 X 值比较大时（如 Fe_2O_3、SiO_2、TiO_2 等），或阴离子的电负性较低时，则形成难溶的共价键化合物（如 MoS_2、PbS 等）。此时只有存在高浓度及高电负性的配合剂时，才能形成复杂配离子迁移。强电负性离子与 $X < 1.4$ 的电正性元素结合时，形成以离子键为主或具过渡型的键。强离子键型化合物（$\Delta X > 2$）大多易溶于水；当 $\Delta X = 1.5 \sim 2$ 时，因混有不同比例的共价键，则多形成难溶化合物。

(2) $X = 1.8 \sim 2.2$，弱电负性，形成金属键或金属键—共价键化合物，难溶。这组元素在周期表中有两个分区：周期表右部的（p 区）和左部的（d、s 区）。该组元素在互相化合时（$\Delta X < 1$）形成金属键化合物；它们与电负性稍低（$X = 1.4 \sim 1.8$）的元素化合时形成金属键—共价键过渡型的化合物或金属互化物，如砷钴矿-砷镍矿（$CoAs_2$-$NiAs_2$）、锑银矿（Ag_3Sb）、碲金矿（$AuTe_2$）等，都属难熔化合物。

(3) $X < 1.4$，电正性元素，相互之间形成金属键化合物，但在自然界不能独立存在。电正性元素只能与阴离子或配阴离子结合生成盐类化合物。其中碱金属化合物的离子键性最强，其硅酸盐类熔点较低，碱金属的各种盐类也多

为易溶性盐。因此，电正性元素中碱族元素在地质作用中的迁移能力最强。

元素的电负性决定了元素的成键规律，由元素的成键规律可以将地壳中元素的存在状态和迁移形式简要归纳如下：①气相，由强电负性元素及其金属化合物组成，分子内部为共价键，外部为分子键；②易溶组分，离子键矿物和配合盐类为主；③易熔组分，主要是富碱富硅的硅酸盐类；④难熔组分，非极性键（共价键、金属键）为主的硅酸盐、复杂氧化物和自然金属元素。

硫化物的化学键主要属共价键和金属键或两者的混合键，其原因是：硫离子的半径（S^{2-}为0.184nm）比氧离子半径（O^{2-}为0.140 nm）大，硫离子的极化力是氧离子的三倍（Birchenall，1974），这是造成硫化物结构和键型比较复杂的重要因素。金属离子在硫化物中的扩散能力比在其他化合物（如氧化物、硅酸盐等）中要大得多，相应地硫化物中金属离子的活化能要小得多，有利于硫化物矿物在各种介质中的分解破坏。

各种化学键型的能量差异是很显著的，它们的能量级次大致如下（苏勉曾，1987）：①离子晶体的键能，800 kJ/mol；②共价键和金属键，约为80 kJ/mol；③分子键，8 kJ/mol。硫化物中硫离子的活化能相对较高，如辉银矿中硫离子的活化能约为100.4～110 kJ/mol，这可能与硫离子半径较大、运移比较困难有关。

2.5.1.4 原子的大小和离子半径

晶体是由大量微观物质单位（原子、离子、分子等）按一定规则有序排列的结构，因此可以从结构单位的大小来研究排列规则和晶体形态。

早期曾形成原子是刚性球体以及离子半径的概念。Bragg（1920）、鲍林（1927）、戈尔德施密特（1934）、阿伦斯（1952）、Белов（1954）、Бокий（博基，1971）、Whittaker（1966）和Shannon（香农，1969、1976）等十几位晶体化学家和地球化学家都据此测算过元素的离子半径。

离子有一定的大小、离子半径具加和性的观念曾比较成功地说明了以离子键结合为主的体系（离子晶体、熔浆、水溶液）中离子的行为和结构，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。但地球化学家很快意识到，原子的大小并不是一成不变的，随化学键性、原子的价态、配位模型，以及环境温度、压力等条件的变化，原子和离子半径相应也有变化，因此分出了离子半径、共价半径、金属半径以至分子半径等，构成了一个复杂的半径体系。实际上元素的原子和离子半径并不是一个固定值，它们是原子和离子在化合物中电子云的作用范围。

离子晶体中正负离子中心的间距等于正负离子半径之和，正负离子中心的距离可以通过X光衍射法测得。现有离子半径主要是通过理论计算法和实测法获得的。理论计算只考虑核电荷对外层电子的吸引力，不考虑其他原子的影响，称为绝对半径，只有理论意义；实测半径通过核外电子吸引力结合球型离

子紧密堆积模型计算获得。

实测半径的方法很多，其中最常用的有戈尔德施密特法和的鲍林离子半径法。

戈尔德施密特法：由球形离子堆积的几何观点来计算半径。其原理是将离子晶体视为球形负离子的最紧密堆积，其中的空隙为正离子所占据；正、负离子之间相互紧密接触。具体方法是根据测定出的离子间距或晶格常数来确定离子半径。戈尔德施密特用 X 射线实测离子间的距离，并将 F^- 离子半径和 O^{2-} 半径分别定为 0.133 nm 和 0.132 nm，据此来推算其他离子的半径（表 2.9）。戈尔德施密特（1934）提出的离子半径至今在地球化学工作中还常被引用。

表 2.9　元素离子半径表（*CN* = 6）　　（单位：0.1 nm）

元素、价态		戈尔德施密特（1934）	博基（1971）	香农（1976）	元素、价态		戈尔德施密特（1934）	博基（1971）	香农（1976）
1	H^{1+}	1.54	–	–	26	Fe^{2+}	0.82	0.80	0.61　0.78
3	Li^{1+}	0.78	0.68	0.76	26	Fe^{3+}	0.67	0.67	0.55　0.65
4	Be^{2+}	0.34	0.34	0.45	27	Co^{2+}	0.82	0.78	0.65　0.75
5	B^{3+}	–	0.20	0.27	27	Co^{3+}	0.64	0.64	0.55　0.61
6	C^{4-}	–	0.26	–	28	Ni^{2+}	0.78	0.74	0.69
6	C^{4+}	0.20	0.20	0.16	29	Cu^{1+}	–	0.98	0.77
7	N^{5+}	0.15	0.15	0.13	29	Cu^{2+}	–	0.80	0.73
8	O^{2-}	1.32	1.36	1.40	30	Zn^{2+}	0.83	0.83	0.74
9	F^{1-}	1.33	1.33	1.33	31	Ga^{3+}	0.62	0.62	0.62
11	Na^{1+}	0.98	0.98	1.16	32	Ge^{4+}	0.44	0.44	0.53
12	Mg^{2+}	0.78	0.74	0.72	33	As^{3-}	–	1.91	–
13	Al^{3+}	0.57	0.57	0.54	33	As^{3+}	0.69	0.69	0.58
14	Si^{4+}	0.39	0.39	0.40	33	As^{5+}	–	0.47	0.46
15	P^{5+}	0.35	0.35	0.38	34	Se^{2-}	1.91	1.93	1.84
16	S^{2-}	1.74	1.82	1.84	34	Se^{6+}	0.35	0.35	0.56
16	S^{6+}	0.34	0.29	0.29	35	Br^{1-}	1.96	1.96	1.96
17	Cl^{1-}	1.81	1.81	1.81	37	Rb^{1+}	1.49	1.49	1.52
19	K^{1+}	1.33	1.33	1.38	38	Sr^{2+}	1.27	1.20	1.18
20	Ca^{2+}	1.06	1.04	1.00	39	Y^{3+}	1.06	0.97	0.90
21	Sc^{3+}	0.83	0.83	0.75	40	Zr^{4+}	0.87	0.82	0.72
22	Ti^{3+}	0.69	0.67	0.67	41	Nb^{5+}	0.69	0.66	0.64
22	Ti^{4+}	0.64	0.64	0.61	42	No^{4+}	0.68	0.68	0.65
23	V^{3+}	0.65	0.67	0.64	42	Mo^{6+}	–	0.65	0.59
23	V^{5+}	– 0.40	0.40	0.54	43	Tc^{4+}	–	–	0.65
24	Cr^{3+}	0.64	0.64	0.62	44	Ru^{4+}	0.65	0.62	0.62
24	Cr^{6+}	– 0.35	0.35	0.44	45	Rh^{4+}	$0.68^{(3+)}$	0.65	0.60
25	Mn^{2+}	0.91	0.91	0.67	46	Pd^{4+}	–	0.64	0.62
25	Mn^{3+}	0.70	0.70	0.58　0.65①	47	Ag^{1+}	1.13	1.13	1.15
25	Mn^{4+}	0.52	0.52	0.53	48	Cd^{2+}	1.03	0.99	0.95

续表

元素	价态	戈尔德施密特（1934）	博基（1971）	香农（1976）	元素	价态	戈尔德施密特（1934）	博基（1971）	香农（1976）
49	In^{3+}	0.92	0.92	0.80	70	Yb^{3+}	1.00	0.81	0.87
50	Sn^{2+}	–	1.02	–	71	Lu^{3+}	0.99	0.80	0.86
50	Sn^{4+}	0.74	0.67	0.69	72	Hf^{4+}	0.84	0.82	0.71
51	Sb^{3+}	0.90	0.90	0.76	73	Ta^{5+}	0.68	0.66	0.64
52	Te^{2-}	2.11	2.11	2.21	74	W^{4+}	0.68	0.68	0.66
52	Te^{4+}	0.89	0.89	0.97	74	W^{6+}	–	0.65	0.60
52	Te^{6+}	–	(0.56)	0.56	75	Re^{4+}	–	R^{6+} 0.52	0.63
53	I^{1-}	2.20	2.20	2.20	76	Os^{4+}	0.67	0.65	0.63
55	Cs^{1+}	1.65	1.65	1.67	77	Ir^{4+}	0.66	0.65	0.63
56	Ba^{2+}	1.43	1.38	1.35	78	Pt^{4+}	–	0.64	0.63
57	La^{3+}	1.22	1.04	1.03	79	Au^{1+}	–	1.37	1.37
58	Ce^{3+}	1.18	1.02	1.01	79	Au^{3+}	–	–	0.85
58	Ce^{4+}	1.02	0.88	0.87	80	Hg^{2+}	1.12	1.12	1.02
59	Pr^{3+}	1.16	1.00	0.99	81	Ti^{1+}	1.49	1.36	1.50
59	Pr^{4+}	1.00	–	0.85	81	Ti^{3+}	1.05	1.05	0.89
60	Nd^{3+}	1.15	0.99	0.98	82	Pb^{2+}	1.32	1.26	1.19
61	Pm^{3+}	–	0.98	0.97	83	Bi^{3+}	–	1.20	1.03
62	Sm^{3+}	1.13	0.97	0.95	84	Po^{6+}	–	– 0.67	
63	Eu^{2+}	1.24	–	1.17	85	At^{7+}		–	0.62
63	Ea^{3+}	1.13	0.97	0.95	87	Fr^{1+}	–	–	1.80
64	Gd^{3+}	1.11	0.94	0.94	88	Ra^{2+}	1.52	1.44	1.48
65	Tb^{3+}	1.09	0.89	0.92	89	Ac^{3+}	–	1.11	1.12
65	Tb^{4+}	0.89	–	0.76	90	Th^{4+}	1.10	0.95	0.95
66	Dy^{3+}	1.07	0.88	0.91	91	Pa^{4+}	–	0.91	1.14
67	Ho^{3+}	1.05	0.86	0.90	92	U^{4+}	1.05	0.89	0.89
68	Er^{3+}	1.04	0.85	0.89	92	U^{6+}	–	–	0.73
69	Tm^{3+}	1.04	0.85	0.88					

①过渡性元素前一个数为低自旋态，后一个数为高自旋态。

表 2.9 所列的是配位数为 6 的 NaCl 构型的半径值，对于配位数不等于 6 的构型，离子半径需用表 2.10 中的系数进行换算。例如 CsI 构型配位数为 8，由表 2.9 得知 Cs^+ 与 I^- 的离子半径之和为 0.385 nm，乘以系数 1.03 换算后为 0.397 nm，这与实验测得 CsI 晶体的离子间距离 0.396 nm 相当一致。

香农和普鲁伊特（Shannon 和 Prewitt）1969 年提出了“有效”离子半径表，1976年又进行了补充和修订。香农等指出：晶体中原子的间距和有效离子半

表 2.10　不同配位数相对于配位数为 6 的 NaCl 构型的半径比

配位数（*CN*）	12	8	6	4
离子半径系数	1.12	1.03	1（标准）	0.94

径受配位数、电荷、电子的自旋态（第一过渡族）、阴离子的配位数、共价键性等因素的影响。他们区别了离子的不同状态，并计算出了目前最详尽的半径体系表。

香农等确定离子半径的基本原理仍与戈尔德施密特的实测半径方法相同，但将 $r_{O^{2-}}$ 和 r_{F^-} 分别定为 0.14 nm 和 0.133 nm 来作为参考标准。计算时使用了已测定的 1000 多个氧化物和氟化物原子间距数据。香农和普鲁伊特认为该数据有统计代表性，更适用于氧化物和氟化物矿物。

尽管各家所给出的半径表值不同，但在周期表中的元素半径的总体变化规律是一致的，具体表现为：①同一周期元素，随原子序数增大离子半径减小；②同一族元素，从上向下随原子的电子层增加，离子的半径增大；③在周期表的左上方到右下方的对角线上，离子半径相近或相等；④镧系元素（稀土元素 REE）的离子半径从 La^{3+} 的 0.103 nm 到 Lu^{3+} 的 0.086 nm 逐步缩小，称为“镧系收缩”，“镧系收缩”和新增加电子充填在外第三层十轨道上，导致稀土元素化学性质相似和离子半径相近，因而紧密共生，这一规律还影响到镧系之后的Ⅴ、Ⅵ两周期的同族元素离子半径相似或相等；⑤同一元素阳离子的离子半径小于原子半径，高正电荷离子的半径较小，阴离子半径大于原子半径，负电荷增加离子半径增大，因此同一元素阴离子的半径比阳离子大得多，如 $r_{S^{6+}} = 0.029$ nm，$r_{S^0} = 0.104$ nm，$r_{S^{2-}} = 0.184$ nm，又如 $r_{Fe^{2+}} = 0.078$ nm，$r_{Fe^{3+}} = 0.061$ nm，$r_{Mn^{2+}} = 0.083$ nm，$r_{Mn^{4+}} = 0.053$ nm 等，一般阴离子半径在 0.13 ~ 0.20 nm，而阳离子的半径在 0.01 ~ 0.165 nm。

2.5.1.5 原子和离子的其他性质

（1）配位数：原子（金属晶体）或离子（离子晶体）周围紧邻的原子或异号离子数称为配位数。离子晶体的配位数取决于相互结合离子的半径比率，在离子型晶体中只有阴阳离子完全紧密接触时，晶体才是稳定的。配位数从几何学上反映了化合物的稳定性，也决定了晶体的外部形态。如 NaCl 和 PbS 都是 6 次配位，为正方晶体；CsCl 是 12 次配位，形态就与 NaCl 完全不同。配位数和配位多面体的形态受化学键极性、共价键的数目和方向性的影响。此外，配位数还受温度、压力和组分浓度等条件的影响。香农提出了阴离子配位数的计算法。设化合物类型为：$PA_pQB_qYX_y$，式中 A、B 为阳离子，X 为阴离子；P、Q、Y 为各离子的配位数；p、q、y 为系数。如镁橄榄石分子式为 Mg_2SiO_4，式中 A、B 为 Mg、Si，X 为 O；p、q 和 y 分别为 2、1 和 4；P、Q 分别为 6 和 4。根据电中性原理，存在：

$$yY = pP + qQ \tag{2.2}$$

将已知值代入上式，可得 O^{2-} 的配位数 Y 为：$Y = 1/4\ (12 + 4) = 4$。

（2）极化：在外电场作用下，原子或离子电子云的大小、形状发生变化的现象称为极化。当原子或离子的极化性增强时，将引起离子键向共价键过渡、

配位数减小、离子半径减小和化合物溶解度降低，有些化合物的挥发性也会因此增大。如在 AgCl 晶体中 Ag + Cl 的理论半径应为 3.33，但实测为 2.99，这就是极化导致离子半径减小的例子。

（3）离子电位：离子电位是表征离子电场强度的参数，离子电位（π）等于离子的电荷与半径之比值，它决定了元素的存在形式和迁移能力。其定义公式：

$$\pi = Z/r \tag{2.3}$$

元素的酸碱性也可以用离子电位近似衡量，离子电位对元素的存在形式和酸碱性的控制将在第 2.6 节做进一步介绍。

（4）晶格能：相互远离的离子结合生成离子晶体时释放的能量称为晶格能，它是度量晶格稳定性的参数。影响晶格能大小的因素有电荷、半径和配位数等。电荷高、半径小和配位数大的离子，其晶格能大。

2.5.1.6 离子的性质

离子是元素在自然界的一种存在状态，离子不但存在于晶体中，还存在于溶液和熔体中。离子最基本的性质是带有电荷，离子的行为受离子的性质和环境条件的控制。离子分为简单离子和配位离子。

在离子体系中正、负电荷总数相等，体系保持电中性。离子体系的电中性原理是离子体系遵循的基本原理之一。在阳离子 M 与阴离子 X 结合形成的 $M_m^a X_x^b$ 型离子化合物中，阴、阳离子的总电荷相等：

$$am = bx \tag{2.4}$$

上式称为价键规则。式中 a、b 为阳、阴离子的电价；m、x 为阳、阴离子数。价键规则在类质同象晶体结构中，表现为置换反应中的电价补偿法则。电中性原理在水溶液（及熔体）体系中表现为体系的正、负离子的总摩尔数相等，它制约着水溶液体系化合物的电离、配位和溶解、沉淀等反应的进行。

2.5.2 硫化物类矿物中的化学键及元素的行为

硫化物是硫在自然界存在的主要形式之一，硫化物类矿物在地壳中的分布量远不及硅酸盐类矿物，但却拥有巨大的矿物种属。硫化物中最常见的配位数是 4 和 6，它们是硫化物晶体最紧密堆积的主要类型。硫化物、硒化物、碲化物、砷化物和含硫盐矿物都以共价键为主，但在许多矿物中有一定比例的金属键性。

硫的外层电子构型为：$3s^2 3p^4 3d^0$，即具有 $3d$ 空轨道。硫的 $3s3p3d$ 轨道具有较低的价态电离能，因而与金属元素，特别是与外层 d 和 p 电子充填构型的元素化合时，$3s$、$3p$ 和 $3d$ 轨道之间有较大程度的混合，导致化学键共价性的增强。$3d$ 轨道的卷入成键，使得硫的不同配位的可能性比氧多：硫除了有 2、3、4 配位态以外，还可能有 5、6、7 以至更多的配位数。硫的 $3s$、$3p$ 和

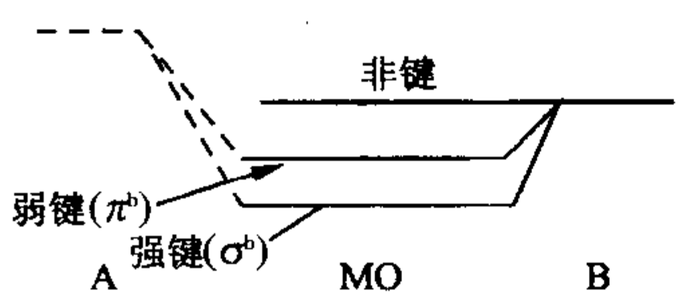


图 2.9　强键、弱键、非键分子轨道

3d 电子具有较低的和相互接近的价态、电离能和较强的共价配位体，使得由配位体硫提供的 s 和 p 电子与金属离子形成的分子轨道属于能量上有利的强键分子轨道（σ^b）或弱键分子轨道（π^b）（图 2.9）。因此，硫能与过渡族及主族金属元素形成能量上更有利的分子轨道，即形成稳定的共价键化合物。

在硫化物和含硫盐中，可观测到 Me—S 的原子间距有明显的变化。因此硫是具有多种成键状态的配位体，包括不同的有效电荷、共价键的数目和方向。

含硫化合物中金属的键态特征为：①轨道 Me—S—Me 有较大的重叠，对应于形成较强的共价键；②由于 t_{2g} 轨道重叠造成的过渡金属阳离子 Me—Me 键的互相作用，有可能出现配位多面体共棱和共面的晶体结构，并使键具有金属键成分。因此，在含硫化合物中，Me—S 键决定了硫化物的强共价键性和硫的多种配位方式，S—S 键导致复杂基 $[S_2]^{2-}$ 的形成，组成对硫化型矿物。

含硫化合物的以上键态特征，解释了该类化合物中金属元素组合限制在周期表的ⅥB 和ⅤA 中的低氧化态离子的事实规律。同时也说明：在硫化物类矿物中价键规则不适用。

在硫化物中，有些离子间距接近的元素，在相互类质同象置换时也会受到限制，这与元素在硫化物中的成键性质有关，如杂化类型、分子轨道的取向和键强、d 能带的相对能量等，自旋态不同也可能造成类质同象代替的限制。例如：等轴硫铁矿 Fe_3S_4 和紫硫镍矿 $FeNi_2S_4$ 两种矿物都具有类尖晶石型结构，但在等轴硫铁矿中 $Fe^{2+}_{八面}$ 是高自旋的，而在紫硫镍矿中 $Fe^{2+}_{八面}$ 是低自旋态的，因此两者不能形成固熔体。

硫化物中的非化学计量成分除了与空位补偿电荷的异价类质同象代替有关外，还与 d 电子的非定域化有关。在有些情况下，非化学计量化现象伴随混合价态出现（如在铜的硫化物斑铜矿 Cu_5FeS_4 中），在另一些情况下，可导致空位的形成（如磁黄铁矿 $Fe_{1-x}S$ 中 Fe 的不足）。

2.6　元素的地球化学分类和元素的赋存形式

自然界的元素有一定的自然组合方式和一定的赋存状态，前者属元素地球化学分类的研究范畴，后者是元素赋存形式的研究内容。

2.6.1　元素的地球化学分类

元素周期表是化学元素最基本的一种自然分类，但是对于地球化学来说这

还很不够，地球化学还要求说明原子结构与元素在天然作用过程中的行为和自然组合之间的联系。这就要求在周期表的基础上，结合元素的自然组合及各种地球化学行为特征做出进一步的分类，这种分类称为元素的地球化学分类。元素的地球化学分类是对元素自然组合的最基本的划分，如亲和性相同的元素具有相近的地球化学性质，表现出紧密共生和共同迁移，按亲和性就可以对元素进行地球化学分类。元素的地球化学分类的方案很多，早期比较有代表性的分类有如下几种：

2.6.1.1 戈尔德施密特的元素地球化学分类

以其提出的地球起源和内部构造的假说为基础，根据化学元素的性质与其在地球各圈层间的分配将元素分为四类（图 2.10）。

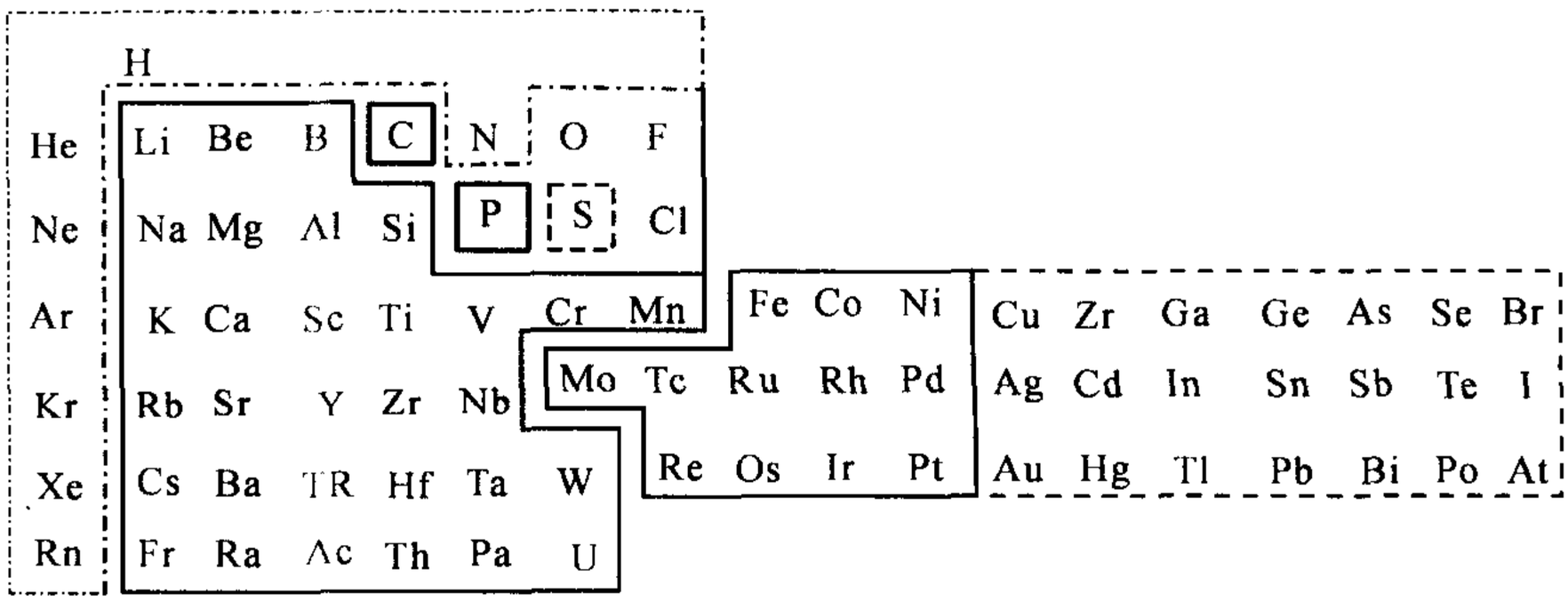


图 2.10 戈尔德施密特元素地球化学分类

（1）亲石元素：离子的最外电子层具有 8 电子（s^2p^6）稳定结构，氧化物的形成热大于 FeO 的形成热，与氧的亲和力强，易熔于硅酸盐熔体，主要集中在岩石圈。

（2）亲铜元素：离子的最外电子层具有 18 电子（$s^2p^6d^{10}$）的铜型结构，氧化物的形成热小于 FeO 的形成热，与硫的亲和力强，易熔于硫化铁熔体。主要集中于硫化物—氧化物过渡圈。

（3）亲铁元素：离子的最外电子层具有 8—18 电子过渡型结构，氧化物的形成热最小，与氧及硫的亲和力均弱，易熔于熔铁；主要集中于铁-镍核。

（4）亲气元素：原子最外电子层具有 8 电子，原子容积最大，具有挥发性或倾向形成易挥发化合物，主要集中在大气圈。

此外，戈氏还划分出“亲生物元素”，这些元素多富集在生物圈内，包括 C、N、H、O、P、B、Ca、Cl、Na、Si 等。

2.6.1.2 查瓦里斯基的元素地球化学分类

以展开式元素周期表为基础，赋予原子和离子半径以重要意义，并根据元

素地球化学行为的相似性将元素分为12族：氢族；惰性气体族；造岩元素族，即Li、Be、Na、Mg、Al、Si、K、Ca、Rb、Sr、Cs和Ba；岩浆射气元素族，即B、C、N、O、F、P、S、Cl；铁族，即Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni；稀有元素族，即Sc、Y、Zr、Hf、Nb、Ta和稀土元素；放射性元素族，即Ra、U、Th等；钼钨族；金属矿床成矿元素，即Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、Ga、In、Tl、Ge、Sn、Pb；铂族；半金属和重矿化剂族，即As、Sb、Bi、Se、Te、Po；重卤素族，即Br、I、At。如图2.11，它较细致地反映了地壳中元素的组合，特别是反映了元素在成岩-成矿过程中的作用和组合关系。

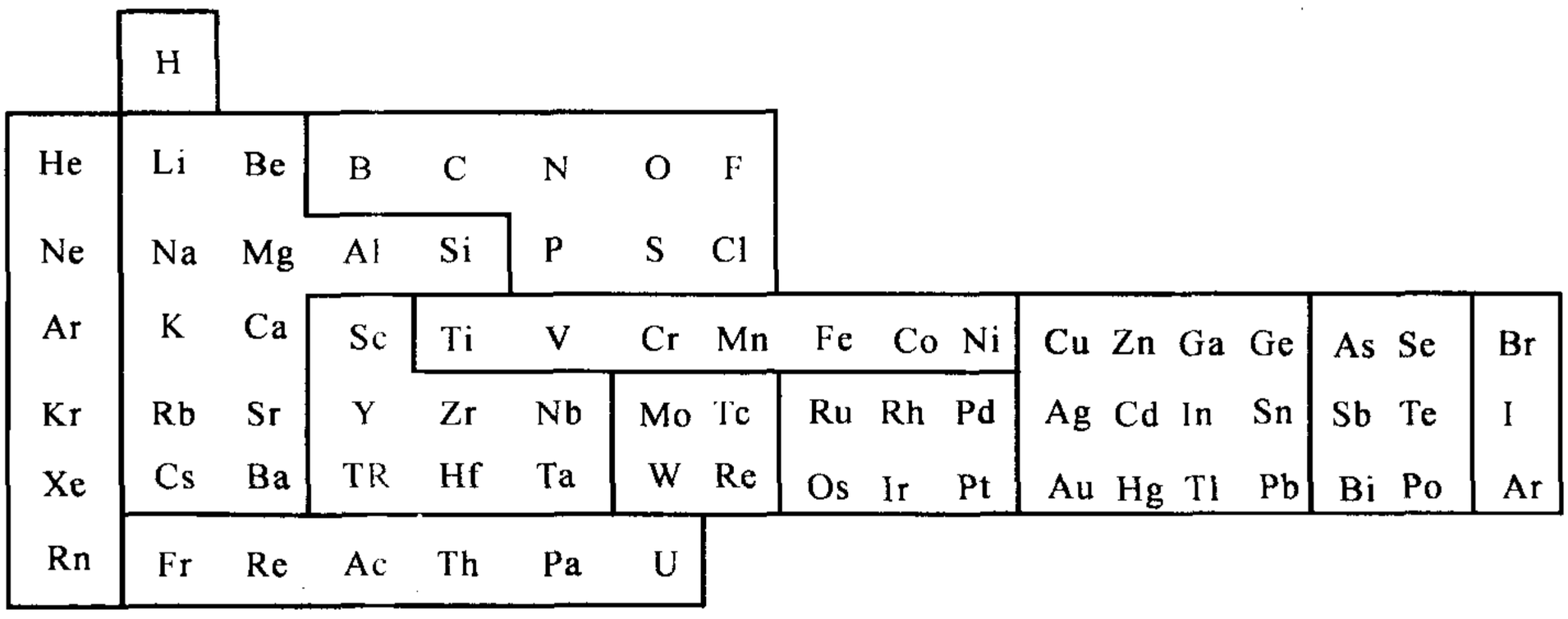


图2.11　查瓦里斯基元素地球化学分类

戈氏的分类曾在地球化学研究中被普遍应用，这一分类对考查元素地球化学行为的基本属性——如元素的地球化学亲和性和地球演化成圈过程元素在各圈层间的分异等有指导意义，但对深入把握元素在复杂地质作用中的习性却显得不够细致。查氏分类比较好地反映了元素在成矿和成岩作用中的意义，但对造岩元素的性质和行为概括得比较笼统。此外，韦尔纳茨基、费尔斯曼等都曾提出过不同的分类方案。

我国的地球化学家也进行过元素分类的研究，如北京大学（强调元素化学特性）和中国地质大学（考虑元素行为的多重性和过渡性）都提出过分类方案。

2.6.1.3　其他的元素地球化学分类

近期，地球化学家根据不同的研究领域提出了更多种的分类方案。如为了总结元素在岩浆产生和岩浆结晶过程元素的性质和行为习性，将元素分为易熔组分和耐熔组分，并划分出相容元素和不相容元素。又如在表生地球化学研究中，按元素在大气、水溶液相和有机体中的分配和结合行为对元素进行分类。研究壳幔分异和壳幔相互作用过程中元素的性质和行为的学者，则特别重视对大离子亲石元素和高场强元素的分类研究。以上各种分类都强调了不同类型的

元素在地球化学研究中的示踪意义，在进行这种分类时不一定包括周期表中的所有元素。

为了加深对元素性质和行为习性的归纳和理解，下面对常用的一些元素分类的名称和含义做简要说明。

（1）主量元素和微量元素。在自然体系中，不同元素的丰度差异很大，元素丰度对元素的地球化学行为有制约，因此，元素首先被划分为主量元素（一般在体系中的丰度 $w_B > 0.1\%$）和微量元素（一般在体系中的丰度 $w_B < 0.1\%$）。

（2）造岩元素。是构成岩石圈的主量元素，造岩元素按其地球化学习性又可分为造岩碱性元素和造岩酸性元素。造岩碱性元素包括 Li、Na、K、Rb、Cs、Be（两性元素）、Mg、Ca、Sr、Ba。这些元素相对电负性低（$X = 0.7 \sim 1.2$），易形成电正性离子，具亲氧性。主要以阳离子形式迁移和存在，构成水溶液和岩石中的碱性组分。造岩碱性元素大部分是主量元素，也包括少数微量元素。造岩酸性元素包括 Be、B、（C）、A1、Si 等，相对电负性（$X = 1.5 \sim 2.5$）较高，常以酸性配阴离子形式在水溶液中及熔浆中迁移，并形成含氧酸类矿物，构成各种岩石的基本结构骨架，也称为“造网”元素。

（3）稀土元素。包括镧系和钇。相对电负性（$X = 1.1 \sim 1.2$）较低；为 $4f$ 电子（Y 为 $4d$ 电子）充填的电子构型，也属亲氧弱碱性阳离子，但通常为 +3 价，水溶液中难溶，由于稀土元素丰度低，常形成副矿物。

（4）高温成矿元素。包括 Zr、Hf、Nb、Ta、Mo、W、Re、Tc 等。电负性中等（$X = 1.4 \sim 1.8$），多数具变价和多重地球化学习性。其中 Zr、Hf 为两性，其余主要呈酸根配离子形式，表现亲氧性，常在高温岩浆热液作用过程富集。

（5）第一过渡族。元素电负性 $X = 1.3 \sim 1.8$，为 d 亚层电子充填型；具有由亲氧到亲硫的过渡性，与 Fe 紧密共生，主要在基性、超基性岩浆中富集。

（6）金属成矿元素。这类元素的亲硫性或亲铁性较强，分布于长周期表中的右下角，离子的电负性中等至较高，矿床中主要以硫化物、硫盐或自然金属形式存在。根据其经济价值，又可以分为贵金属元素和重（贱）金属元素。贵金属元素，包括 Ru、Rh、Pd、（Ag）、Os、Ir、Pt、Au、（Hg），属于电负性与电正性之间的“电中性”元素（$X \approx 2$），以金属态产出，为典型亲 Fe 元素，在基性和超基性岩中富集。重（贱）金属元素，包括 Cu、Zn、Ga、Ge、As、（Ag）、Cd、In、Sn、Sb、（Hg）、Pb、Tl、Bi 等，元素电负性较高（$X = 1.5 \sim 2.2$），极化率也高，倾向与 S^{2-} 形成典型的共价键，具亲硫性，易进入硫化物相高度富集成矿，但经济价值较前一类低。

（7）阴离子族。O、S、Se、Te、F、Cl、Br、I 等，为强电负性元素（$X = 2.1 \sim 4.0$）。元素间形成共价键化合物，或与低电负性元素结合形成离子键化合物。高温条件下具挥发性，水溶液中为强电解质，是良好的运矿剂。

(8) 放射性元素。$Z \geqslant 84$，包括 Po、At、Rn、Fr、Ra、Ac、Th、Pa、U。电负性 $X = 0.7 \sim 2.2$，化学性质上分属于不同的族。除 U、Th 外，都是 U、Th 衰变系列的中间产物，原子核衰变快、寿命短、丰度低，几乎没有独立的地球化学活动。U、Th 属锕系，外第三层 $5f$ 型电子充填，为高价弱碱性离子，与稀土元素性质相似。

(9) 地球挥发分。包括 H、(C)、N、(O)、He、Ne、Ar、Kr、Xe。电负性高，大部分为惰性气体元素，主要呈气态分子或原子存在于大气圈中，地质作用中易进入流体相，常作为物质迁移、分异的活化剂和搬运剂。

上述各元素分类中，除造岩元素外，其他各类元素在岩石圈系统中基本上都属于微量元素。由第 1 章对自然体系中元素丰度规律的认识可知，原子序数较小的元素在自然体系中的丰度较高。因此在元素周期表中，元素分类的分布也有一定的规律。即原子序数 < 20 的元素和 Fe，除亲气、亲生物元素外，基本上都是主量元素；原子序数 > 84 的元素都是放射性元素；原子序数为 21 ~ 83 的元素是各类金属元素和稀有分散元素。

微量元素就其在岩浆作用过程中的性状而言，可划分为不相容元素和相容元素两大类。由于离子电位的高低差异，亲石元素常划分成高场强元素和低场强元素，后者又常被称为大离子亲石元素。它们的性质和行为特征将在后续章节进行讨论。

2.6.2 元素的赋存形式

元素的赋存形式（element form）是指元素在一定的自然过程或其演化历史中的某个阶段所处的状态及与共生元素间的结合关系。元素的赋存形式的含义应包括元素的赋存状态和元素的存在形式。自然界元素有三态，即气态、液态和固态。本节主要介绍元素为固态（固相中）和液态（流体相中）时的存在形式。

2.6.2.1 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。

元素的赋存形式主要有：

(1) 独立矿物——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。

(2) 类质同象——或称为结构混入物，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。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。

（3）超显微非结构混入物（或称为超显微包裹体）——被包裹在其他矿物中，粒径小于 0.001 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。

（4）吸附——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）。

（5）与有机质结合——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（$[Cu(CH)_2]^{2+}$）。

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了其他硫化物矿物中。

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 Pb^{2+} 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。

元素赋存形式的研究方法（表 2.11）主要有：

（1）元素含量测定：通过矿物含量测定发现混入元素，并判断其类质同象的可能性。

（2）显微镜法：镜下观测是否有微细矿物颗粒。

（3）萃取法（偏提取法）：选用一种只能溶解被研究元素的某种存在形式的溶剂，如经常用碘甲烷提取黑云母中吸附态的 Sn。偏提取物相分析方法分为两大类：顺序提取和平行提取法。顺序提取只用一分试样，利用分解萃取能力不同的化学试剂，先提取结合力最弱部分，而其他部分保留于残渣中；分离后，再换一种试剂提取次弱结合部分，如此一直到提取出结合力最强的部分。平行提取时将样品分成多个试样，用多种萃取能力不同的化学试剂同时进行萃取，根据它们的差值来计算各种形式的分量。

（4）晶格常数测定：通过 X 光衍射法测定矿物的晶格常数，据晶格常数的变化来判断类质同象的类型和程度。如对闪锌矿 d 值的测定可以确定其中 Fe^{2+} 类质同象混入量的多少，又如通过硫化物晶格常数的变化来估计其中可能的含金量。

（5）电子显微镜扫描：一方面可以研究细小颗粒矿物的成分、结构和光学性质等；另一方面可以通过对矿物中微量元素的分布特征（面扫描、线扫描或

表 2.11　元素存在形式的常用研究方法

存在形式	显微镜	X 光衍射	电子探针	放射照相	偏提取	电渗析	透射电镜
独立矿物	+	+	+	+	+		+
类质同象	+	+	+	+	+		+
超微混入物	+		+	+	+		+
吸附态				+	+	+	
有机质结合			+		+		+

背散射图像，呈类质同象的元素在矿物中的分布应该是均匀的），来研究矿物的化学键性和离子电价。

若元素的结合形式不同，将具有不同的化学活动性。例如，不论是常量元素或微量元素，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。

同一种元素的不同存在形式，表现出不同的地球化学行为。例如，钼可以有五种不同的价态，有可能生成多种化合物，因而有复杂的地球化学行为。在我国华南的红壤、砖红壤分布地区和东北森林土地带，土壤中总钼的含量都相当高，一般在$w(\mathrm{Mo}) = 3 \times 10^{-6}$以上，甚至达$w(\mathrm{Mo}) = 10 \times 10^{-6}$左右，大大高于世界土壤总钼的平均含量。但这些地区的高钼含量非但没有损害该地区的植物，相反还表现出某种程度的供钼不足，需要施钼肥促进植物生长。这种现象的产生在华南与土壤属偏酸性、富含铁和铝氧化物及粘土有关，因为这样的环境束缚了能被植物吸收的高价钼 $(MoO_4)^{2-}$ 的活动。而在东北地区，酸性的富含腐殖质等有机物的环境，使钼发生复杂的聚合反应，形成很难被植物根系吸收的巨大分子复杂化合物，如 $[H_3Mo_{12}O_{21}]^{3-}$ 等聚多酸。如在上述地区农田中合理地施用石灰，就可在不额外施用钼肥的情况下解除植物缺钼的症状，因为石灰提高了土壤的碱性，有利于形成 $(MoO_4)^{2-}$ 离子，也有利于附近的 $(MoO_4)^{2-}$ 离子从土壤吸附体中被释放出来，参与到土壤-植物的循环中去。

又如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，就有良好的利用价值了。

2.6.2.2 元素在水流体相（真溶液）中的存在形式

元素在水流体相中也有多种存在形式，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，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。

2.6.2.2.1 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 值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 O^{2-} 之间争夺电子的能力，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式的配合离子。常见离子的离子电位见图 2.12。

在图 2.12 中，离子的性质和行为可按 π 进行分类：

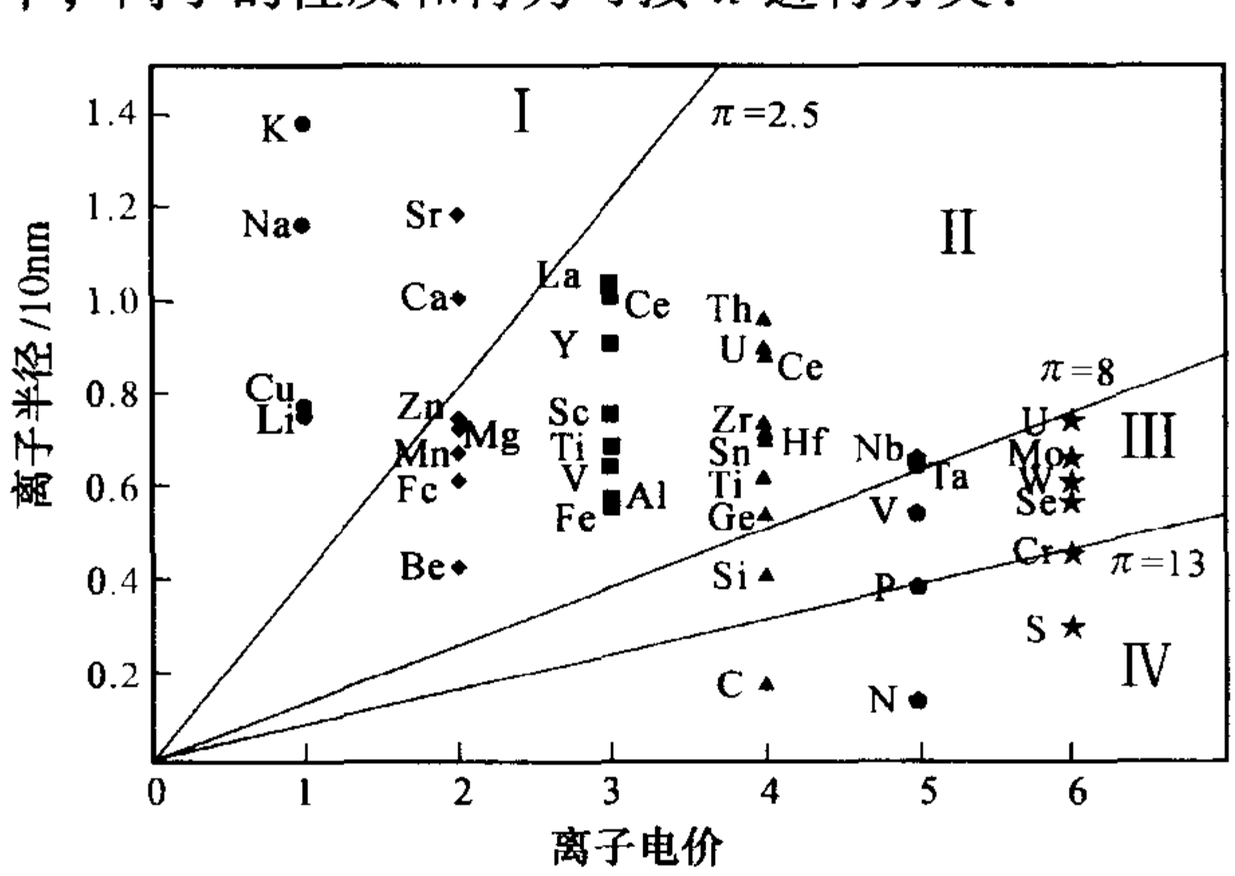


图 2.12 元素的离子电位图

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 CO_4^{2-}、SO_4^{2-} 型阴离子

（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 O^{2-} 的能力弱，其氧化物溶于溶液，带出 O^{2-}，形成简单阳离子和 OH^-，如：

$$CaO + H_2O = Ca^{2+} + 2OH^-$$

（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 O^{2-} 的能力弱，其氧化物易与 H_2O 形成氢氧化物沉淀，如反应：

$$Fe_2O_3 + 3H_2O = 2Fe(OH)_3$$

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（pH = 944）生成氢氧化物沉淀。如果体系中出现高浓度的具高电负性（$X \geqslant X_{O^{2-}}$）的配合剂，如 F^-、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）$\pi > 8$：离子半径小的的高价阳离子，在水溶液中争夺 O^{2-} 的能力比 H^+ 强，会夺取 H_2O 中的 O^{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：

$$SO_3 + H_2O = 2Ha^+ + SO_4^{2-}$$

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 $\pi = 8 \sim 13$ 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迁移习性。

2.6.2.2.2　配离子及其地球化学意义

配离子是指成分相对稳定的原子团组成的，又称为基团，它们具有独立的化学和晶体化学性质，在一定的物理化学条件下可以在固相、溶液相或熔融相中稳定存在。

（1）配离子的形成与性质。配离子由一个中心阳离子与数个阴离子或中性分子以配位键方式结合而成，与中心阳离子结合的阴离子或分子也叫配位体。配离子的形成机制可以由一个简单的实验加以说明：若在 $AgNO_3$ 溶液中加入少量 NaCl，则立即形成白色 AgCl 沉淀。其反应式为：

$$AgNO_3 + NaCl \rightarrow AgCl\downarrow + NaNO_3$$

然而，若再加入过量的 NaCl，则已形成的 AgCl 沉淀出现溶解的现象，因为体系中形成了可溶的 $[AgCl_2]^-$ 配离子，其反应如下：

$$AgCl + Cl^- \rightarrow [AgCl_2]^-$$

$[AgCl_2]^-$ 配离子中，Ag^+ 为中心阳离子，Cl^- 为配位体。$[AgCl_2]^-$ 也可以看成是一个电荷未达平衡的分子，其内部 Ag—Cl 为共价键结合，基团整体带有一个负电荷。配离子 $[AgCl_2]^-$ 有与 AgCl 和 Cl^- 都不相同的化学性质，其主要特征是在内部形成了整个原子基团范围内闭合的分子轨道，在外部以点电荷的静电力与反号离子以离子键相结合。因此，配离子盐和络合物是一种复杂的多键型化合物，其化学通式为：

离子键　　配位键

$$Am^{m+} \quad [B^{i+} \quad X_n]_p^{(pn-i)-}$$

阳离子　中心阳离子　配位体

配离子

络合物

式中，A、B 和 X 分别为：阳离子、中心阳离子和配位体，m、n 为离子或配位体数目。一般情况下，A 的离子电位 $\pi < 2.5$，B 的离子电位 $\pi > 2.5$，X 为强电负性元素。配离子是一种弱电解质，其电离常数的大小可表示配离子的稳定性，称为配离子的不稳定常数（$K_{不}$）。设反应：

$$(MeX_n)^{(m-pn)-} = Me^{m+} + nX^{p-}$$

则 $K_{不} = [Me^{m+}] \times [X^{p-}]^n / [MeX_n^{(m-pn)-}]$ (2.5)

$K_{不}$ 值愈大（即电离度愈高）的配离子在水溶液中的稳定性愈差，元素迁移能力也差。

（2）强电解质配合剂。天然水溶液中可能存在的络合物中的配位体分为无机配位体和有机配位体两大类：①无机配位体如 Cl^-、F^-、O^{2-}、S^{2-}、OH^-、HS^-、HCO_3^-、CO_3^{2-}、SO_4^{2-}、H_2O、NH_3、Br^-、I^-、CN^- 等；②有机配位体如亲水性基团 $-COO^-$、$-NH_2$、RS^-、ROH、RO^-，以及胶状高分子有机酸、腐殖酸等。实验证明，只有在高浓度配位体环境中才有利于配位作用的进行。因此，可以推断地壳中配合反应在富集配位体（配合剂）的条件最容易发生，如在岩浆期后富挥发分溶液、卤水溶液中等均易发生。强电解质如 NaCl 在水溶液中有较高的溶解度，使配合反应正向进行。其次，具高电负性的配位体如 F^-、SO_4^{2-}、CO_3^{2-} 等化学性质活泼，可以取代化合物中的弱电负性的阴离子或弱配位体，形成较稳定的配离子，代表性反应如下：

$$SnO_2 + 2HF + 2F^- = [Sn(OH)_2F_4]^{2-}$$

$$PbS + 4Cl^- = [PbCl_4]^{2-} + S^{2-}$$

高浓度碱性阳离子的存在也有利于配离子的形成，根据化学反应酸碱平衡原则，在富含碱性离子的体系中，具有两性性质的大多数成矿元素表现出偏酸性的化学性质，有利于这些元素与配位体结合成配离子。碱性阳离子如 Na^+、K^+、Ca^{2+}、Mg^{2+} 等（A）也可以看成是一种配合剂，它们和配位体（X）一起与成矿元素（B，$\pi = 2.5 \sim 8.0$）相结合形成具有强迁移能力的 Am $[BX_n]$ 型的络合物。

2.7 小结

自然界元素的组合和结合规律对元素的存在形式和迁移能力有重要影响。自然体系中元素间的互相作用与人为控制的化学反应不同，因为自然体系的组成和物理化学条件不可能人为设定。本章从元素的自然属性和自然环境出发，在对元素的地球化学亲和性、类质同象规律等元素间结合和分配的基本规律进行归纳的基础上，应用化学和晶体化学基本理论主要从微观角度探讨了以上规律的控制因素。本章对过渡元素和硫化物类矿物的结合习性和控制因素也做了

简要的介绍。对于元素间结合的宏观控制将在第 4 章进行分析。

复习思考

(1) 自然界元素的基本结合规律。

(2) 元素的地球化学亲和性及其分类。

(3) 类质同象规律对微量元素地球化学行为的影响。

(4) 晶体场理论对过渡元素行为的控制。

(5) 地壳中元素的主要存在形式。

参 考 文 献

中国科学院贵阳地球化学研究所，1977. 简明地球化学手册. 北京：科学出版社

中国科学院贵阳地球化学研究所，1981. 铁的地球化学. 北京：科学出版社

刘英俊等. 1987. 元素地球化学导论. 北京：地质出版社

戚长谋. 1994. 地球化学通论（第二版）. 北京：地质出版社

涂光炽等. 1984. 地球化学. 上海：上海科学技术出版社

王首军，2001. 大学基础化学. 武汉：中国地质大学（武汉）出版社

赵伦山等. 1988. 地球化学. 北京：地质出版社

第 3 章　水-岩化学作用和水介质中元素的迁移

在了解了自然系统的组成和自然系统中元素之间的结合关系及存在形式后，我们已经知道元素的结合关系和存在形式不是一成不变的。元素存在形式变化的过程就属于化学作用过程，元素在发生存在形式变化时若伴随发生了空间位移，就说明元素发生了迁移。本章的一个主题，是对地球系统水-岩化学作用的基本面貌和作用机制作简要分析，包括水-岩系统的化学作用条件和作用的类型；另一个主题是讨论元素在水介质中的迁移形式及迁移的化学控制因素。关于作用和迁移的热力学和动力学机制，将在第 4 章进行分析讨论。

无论从总体还是从各子系统来看，地球系统的化学组成都是不均一的，而且系统的物理化学条件也在不断地发生改变，这是引发化学作用的主要导因。在地球各层圈内部和一些流体相中，也会发生各类相转变和不同相间元素的重新分配，这些都是常见的化学作用方式。在地球的层圈界面、岩石界面和矿物相界面等地带，若两侧的物理化学性质差异很大，两者中若有一相为流体相，或者有流体作为介质，该地带将成为化学作用十分活跃的地带。图 3.1 所示为

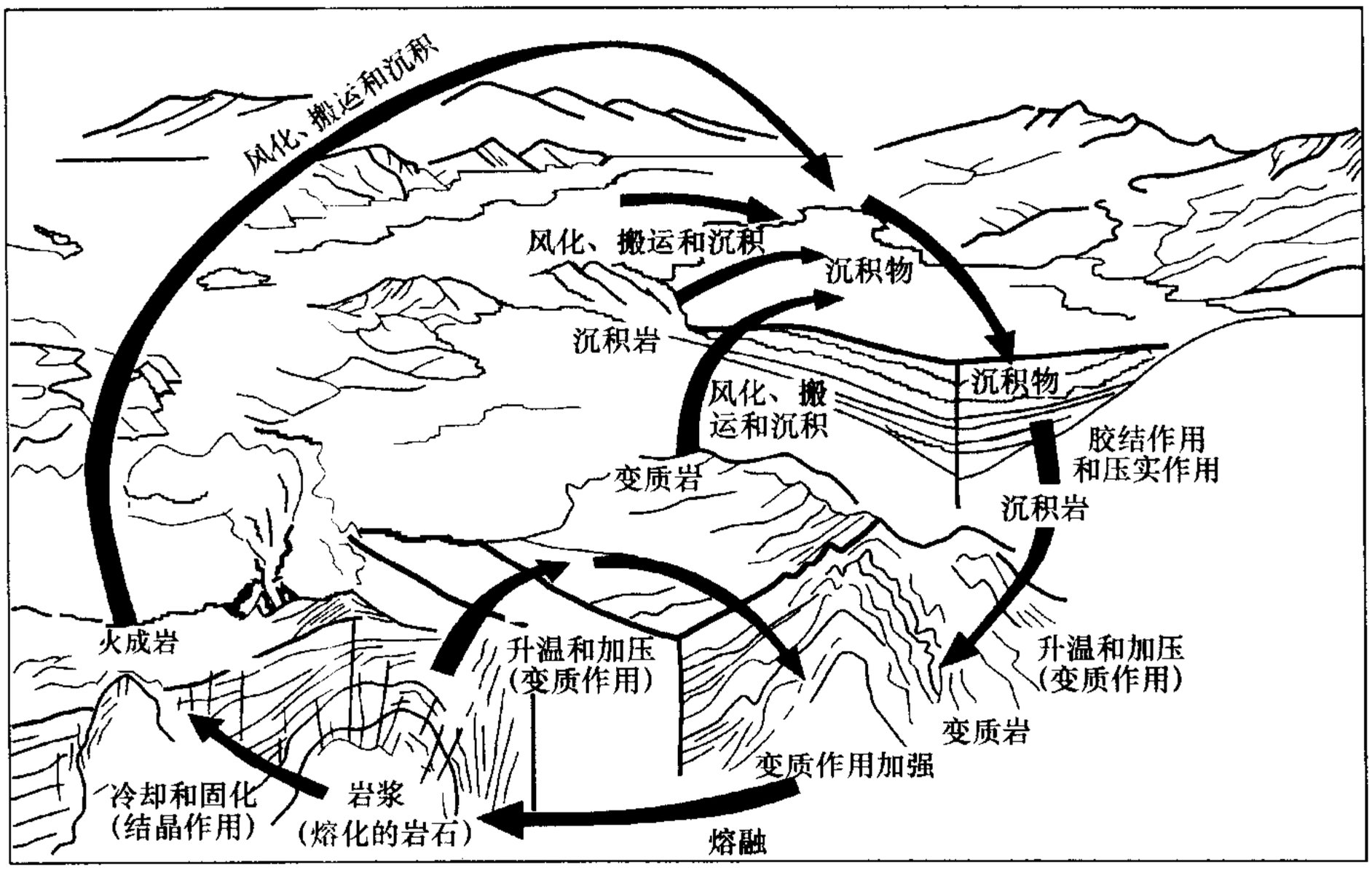


图 3.1　岩石圈三类岩石的物质循环

在岩石圈范围内三类岩石的转换和物质循环。

地球化学系统的组成和状态决定了地球化学过程的性质、特征和元素的化学行为。构造运动一方面会使一些岩石脱离其形成时或曾经稳定存在过的物理化学环境，导致化学作用的发生；另一方面构造运动使一些地段产生异常的物理化学环境（如温度、压力的变化），会使化学作用加剧。元素的迁移常通过元素在气相、溶液、熔浆等介质中的运移来实现。水溶液是元素迁移的重要介质，水又是地球表层中分布最广的组分之一，在各种地球化学作用中，水总是积极的参与者，它的参与往往加剧了化学作用和促进过程的进行，因此本章重点分析水介质中元素的迁移。

3.1 地球系统的化学作用和化学迁移

3.1.1 地球系统的化学作用类型

地球系统中化学作用的类型很多，如按发生作用和生成物质的相、态进行分类，主要可划分为以下几种：

(1) 水-岩反应和水介质中的化学作用，如大气降水与地表岩石的相互作用、聚水盆地中物质的溶解-沉淀、热液对围岩的交代作用等。

(2) 熔-岩反应和熔浆化学作用，包括岩石部分熔融形成岩浆、岩浆结晶分异形成火成岩；也包括岩浆与围岩间的化学作用。

(3) 水-气化学作用，如地表水和大气中 H_2O、O_2、CO_2 的相互作用和循环，火山喷气对大气和大洋水成分的改造等。

(4) 岩-岩化学作用，如球外物质撞击地球表面的岩石、在构造断裂带岩石间的相互挤压造成的岩石变质。

(5) 有机化学作用，如在地球表层生物积极参与风化作用过程、在地球一定的深度形成石油和天然气的过程等。

3.1.2 元素的地球化学迁移

3.1.2.1 物质迁移的类型

在地球表层发生的物质迁移过程是可以直接观察的，地球深部物质的迁移虽然不能直接观察，但通过对地表地质现象的分析也可以得到某些认识。例如火山将岩浆喷出地表，可以确信岩浆在地下生成并具有较大的能量，由于地下深处的压力比地表大得多，当上部岩层出现了薄弱带时，深部的物质（特别是流体相）将会向上运移。

将物质的迁移按运移的营力和物质的存在形式进行分类，可以分为以下几种：

（1）化学和物理化学迁移——包括物质在硅酸盐熔体、水溶液和气相中的迁移，物质的质点较小，通常呈离子、分子或胶体；

（2）生物和生物化学迁移——物质的迁移与生物活动有关，如光合作用、生物还原（硫）作用等；

（3）机械迁移——元素的存在形式没有变化，物质以岩屑、矿物碎屑等形式迁移。

地球化学主要研究元素的化学和物理化学迁移。

3.1.2.2 元素地球化学迁移

当环境发生物理化学条件变化，使元素原来的存在形式变得不稳定时，为了与环境达到新的平衡，元素原来的存在形式自动解体，而结合成一种新的相对稳定的方式存在。当元素发生结合状态变化并伴随有元素的空间位移时，称元素发生了地球化学迁移。

元素的地球化学迁移过程包括了三个进程：首先是元素从原来固定（稳定的结合）状态转化为活动（非稳定结合）状态，并进入迁移介质；随之，元素在介质中发生空间位移，在这一阶段元素的迁移形式可以发生变化，但不发生形成稳定固相的化学反应；最后，元素迁移到新的空间，由于物理化学条件的明显改变，元素在介质中的存在形式变得不稳定了，在新的环境、新的条件下元素形成新的稳定结合，即沉淀或结晶出新的矿物。

3.1.2.3 元素迁移的标志

判断元素是否发生了迁移，有多种识别方法：

（1）通过矿物组合的变化来判断：在岩浆侵入体或热液矿床的围岩中经常可以发现蚀变矿物组合，如中酸性火成岩外围的碳酸盐岩石发生矽卡岩化时，原来的碳酸盐矿物（方解石、白云石）被新生成的硅酸盐矿物（石榴子石、辉石等）所替代，蚀变矿物的化学组成与原岩有明显的差异，岩石中硅、铝的原子数增加，同时镁、钙的原子数减少，指示碳酸盐岩石中发生了硅、铝的迁入和镁、钙的迁出。

（2）通过岩石中元素含量的系统测定和定量计算来判定：当岩石中有元素（原子或离子）加入，或岩石中原有的元素迁出，元素在岩石中的相对含量就必然会发生变化。因此通过岩石中元素含量的系统测定和定量计算，可以确定哪些元素发生了迁移（包括迁入和迁出），并可计算出迁移量的大小。常用的定量计算方法有：①等体积计算法，本方法假定在元素迁移的前后岩石的体积没有发生明显的改变，但岩石的相对密度可以因岩石化学组成和结构的改变发生变化，计算过程以单位体积为标准，用岩石相对密度和元素在岩石中的质量分数计算各元素在单位体积岩石中的量，通过对比元素在迁移前后的量来确定其是否发生了迁移；②等阴离子计算，由于地壳中最主要的阴离子是氧，可以将各种阳离子都看成是与氧结合的，综合考虑与氧结合的阳离子的价态，阳离

子和氧离子的比例一般为 1:1.6，因而计算时以 160 个氧（相当 80 ~ 120 个阳离子）为单位，分别计算与氧结合的各种阳离子的个数，通过对比同类阳离子在原岩和变化后岩石中的数目差异，来确定发生迁移的元素种类和迁移量。

（3）物理化学界面：从前述元素迁移的三个进程可知，环境物理化学条件的明显改变既是元素发生迁移的动因，又是元素终止迁移的制约因素，因此，自然界的物理化学界面，如氧化还原界面、压力释放带、温度界面、pH 界面、水位线、土壤湿度界面等常常是元素发生（或终止）迁移的指示。

3.1.2.4 元素在水介质中迁移能力的影响因素

元素是否会发生迁移，首先与元素迁移前的存在形式有关，如果元素原来呈吸附状态，则容易发生迁移；若元素已进入到矿物晶格内部，形成了独立矿物或呈类质同象，则难迁移。晶体的化学键类型是影响晶格的稳定性的重要因素，离子键和分子键化合物由于易溶入水溶液，较易迁移；共价键和金属键化合物则较难迁移。元素的地球化学性质——如离子的电价、半径等，它们既决定了元素结合成化合物时的化学键性，又控制了元素在水溶液中的迁移形式，对元素在水介质中的稳定性有重要影响。除此之外，体系中相伴组分的类型和浓度、体系中物理化学强度参数的空间变化（浓度差、压力差、温度差等），以及环境的 pH 和 Eh 值变化，都会影响元素的迁移形式和迁移能力。

3.2 水-岩化学作用

水-岩化学作用主要发生在地壳上部，但可以一直延伸到上地幔。由于水-岩化学作用与人类生存活动的关系十分密切，人们对它的研究也比较深入，水-岩化学作用物理化学条件的差异主要表现在温度方面，通常又按温度的高低划分低温水-岩作用和高温水-岩作用，本章将主要分析低温水-岩作用过程。

3.2.1 水-岩化学作用的物理化学条件

由于水-岩作用中水的来源和性质不同，以及温度、压力条件有差异，化学作用的机制也会有所不同。

3.2.1.1 低温水-岩化学作用的物理化学环境

地壳中水-岩化学作用发生的温度范围为 0 ~ 400 ℃，压力范围为(1 ~ 10000) $\times 10^5$ Pa，水流体的 pH 为 3 ~ 10，氧逸度（f_{O_2}）变化范围较广，可在 10^{-100} ~ (0.2×10^5) Pa 之间变化。低温水-岩化学作用主要发生在地表环境。

水-岩化学作用是地表最广泛和最活跃的化学作用。地表是地球系统中岩石圈、水圈、大气圈和生物圈交织重叠的区带，物理化学环境有以下特征：

（1）过量水的体系：大洋占地球表面总面积的 71%，大陆占 29% 。因此，在地球表层按体积比，水的总量 > 岩石的总量。

(2) 水-岩间长期的化学作用使水体系中含有大量的作用剂（O_2，CO_2，H^+，OH^-）和各类电解质盐类（Na，K，Ca，Mg 的盐），同时水又有很好的流动性。因此，表生化学作用过程中水既是作用介质，又是良好的溶剂和搬运剂。

(3) 低温水-岩作用过程常有生物和有机质参加作用。

(4) 地表是富氧（$f_{O_2} = 0.213 \times 10^5$ Pa）和富 CO_2（$f_{CO_2} = 3.04 \times 10$ Pa）的环境。

(5) 地表温度偏低（$-75 \sim +200$ ℃），但温度变化迅速（昼夜和季节均有明显的温度变化），温度是控制水-岩化学作用速率的重要因素。

(6) 一般处于低压［通常（$1 \sim 200$）$\times 10^5$ Pa，深海成岩作用可达 5000×10^5 Pa］条件下。

3.2.1.2 高温水-岩化学作用的物理化学环境

高温水-岩化学作用发生在地下一定深度，作用时的物理化学条件有以下特征：

(1) 相对少量水的体系：地壳岩石中平均含水量约为 4%（相当于上地幔含水量 0.35% 的 11 倍），地壳总质量为 2.6×10^{19} t，因此地壳总水量为 10^{18} t，相当于水圈质量的 0.7 倍。岩石的总质量比水的总质量大得多。

(2) 水体系中含有大量的作用剂和各类电解质盐类，深源水中常含有丰富的成矿物质。高温水的组成变化较大，这与它们的多成因有关。高温水-岩化学作用过程中的水仍然既是作用介质，又是溶剂和搬运剂。

(3) 氧逸度相对较低，且变化范围宽，主体是相对富 CO_2 或富 SO_2 的还原环境。

(4) 温度主要在 200 ~ 400 ℃范围内，温度的上限可以达到 700 ℃。压力的变化范围宽［（$2000 \sim 100$）$\times 10^5$ Pa］，作用过程的压力不仅取决于深度，也与参与作用的岩石的结构和地质构造环境有关。

(5) pH 值变化于 3 ~ 9 之间。水溶液的 pH 值的中性点位置与溶液的温度有关，230 ℃条件下，水的离子活度积最大，$[H^+] \times [OH^-]$ 为 $10^{-12.3}$，此时热液的中性点位于 pH = 6.15 处。

(6) 可以有生物和有机质参加作用，但不如低温条件下活跃。

3.2.2 水-岩化学作用的基本类型

地壳中最常见的水-岩化学作用类型有以下几类：

3.2.2.1 氧化还原反应

氧化作用和还原作用是一个完整体系中相互对立又相互统一的反应的两个方面。氧化还原反应实际上是电子转移的反应。如铁的硅酸盐和硫化物发生氧化时，在水的参与下，二价铁离子失去一个电子被氧化成三价，氧分子接受电

子由原子态转变为负二价离子。例如铁橄榄石的氧化：

$$2Fe_2SiO_4 + O_2 + 4H_2O = 2Fe_2O_3 + 2H_4SiO_4$$

又如硫化物的氧化：

$$3FeS_2 + 8.5O_2 + 3H_2O = 2Fe_3O_4 + 3H_2SO_4$$

氧化结果形成硫酸，提高了水的氧化作用能力，进一步加速岩石的氧化。

还原作用是氧化作用的逆过程。如三价铁还原为亚铁，硫酸盐中的高价硫被还原为负二价硫等：

$$2Fe_2O_3 \cdot 3H_2O + C = 4FeO + CO_2 + 3H_2O$$

细菌常参与氧化和还原反应。如：喜氧细菌中存在一种嗜铁杆菌能将 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+}；另一类嗜硫杆菌能将硫化物的硫氧化成硫酸盐；起还原作用的厌氧细菌，能将 SO_4^{2-} 还原成 H_2S 等。

3.2.2.2 脱水和水解反应

水解作用的实质是水电离的 H^+ 或 OH^- 进入矿物晶格，分别取代其中的阳离子或阴离子，从而使矿物解体形成新矿物。如在氧化带盐类的水解：

$$Fe_2(SO_4)_3 + 6H_2O \longrightarrow 2Fe(OH)_3 + 3H_2SO_4$$
$$\downarrow \rightarrow Fe_2O_3 + 3H_2O$$

最终生成赤铁矿，即发生了铁矿化，该反应同样可以在矽卡岩化过程中发生。又如，钾长石水解形成高岭石的反应为：

$$4K[AlSi_3O_8] + 6H_2O \longrightarrow Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8 + 8SiO_2 + 4KOH$$

此水解反应受 pH 控制，当水解反应使溶液偏碱性时，天然水将吸收大气中的 CO_2 和土壤中的 CO_2、HCl、H_2S 等，使水的 pH 值保持在 5～7 之间，以增强水解的活力。

在不同的 pH 条件下，矿物水解后的产物是不同的，如在表生条件下硅酸盐矿物水解可形成不同的次生矿物。白云母（$KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2$）水解后的次生矿物系列即为一例：

$KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2 \longrightarrow K_{1-n}Al_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2 \cdot H_2O$　pH = 7.8～9.5

伊利石

$\longrightarrow Al_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2 \cdot nH_2O$　pH = 7.5～8.5

贝得石

$\longrightarrow Al_2[AlSi_3](OH)_2 \cdot nH_2O$　pH = 7～8.5

蒙脱石

$\longrightarrow Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8 \cdot 4H_2O$　pH = 6～7

埃洛石

$\longrightarrow Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8 \cdot 2H_2O$　pH = 5～6（?）

变埃洛石

$$\longrightarrow Al_4\ [Si_4O_{10}]\ (OH)_8 \qquad pH = 3.5 \sim 8$$

高岭石

硅酸盐矿物水解后，碱金属和碱土金属阳离子与 OH^- 离子进入水体，最后可汇入聚水盆地，而与硅铝阴离子结合在一起的 H^+ 进入粘土矿物，这些粘土矿物属难溶解的弱酸性物质，是土壤的主要组成部分。

在温度、压力增高时，粘土矿物可发生脱水反应，如：

$$Al_2Si_2O_5\ (OH)_4 + 2SiO_2 \longrightarrow Al_2Si_4O_{10}\ (OH)_2 + H_2O;$$

高岭土　　石英　　叶蜡石　　水

叶蜡石进一步脱水，生成红柱石或蓝晶石：

$$Al_2Si_4O_{10}\ (OH)_2 \longrightarrow Al_2SiO_5 + 3SiO_2 + H_2O$$

叶蜡石　　红柱石（蓝晶石）

3.2.2.3　水合作用

水合作用的实质是水分子整体进入矿物晶格，从而使矿物的体积增大，如赤铁矿经水合作用生成水针铁矿，硬石膏水合生成石膏等：

$$Fe_2O_3 + nH_2O \longrightarrow Fe_2O_3 \cdot nH_2O$$

赤铁矿　　水针铁矿

$$CaSO_4 + 2H_2O \longrightarrow CaSO_4 \cdot 2H_2O$$

硬石膏　　石膏

3.2.2.4　碳酸盐化和脱碳酸盐化反应

天然水中最常见的碳酸根（CO_3^{2-}）和重碳酸根（HCO_3^-）离子与矿物或岩石间发生的作用称为碳酸盐化反应，碳酸盐化的结果使矿物被部分或全部溶解。如灰岩的溶解过程为：

$$CaCO_3 + H_2CO_3 \longrightarrow Ca\ (HCO_3)_2$$

铁橄榄石的碳酸岩化过程为：

$$Fe_2SiO_4 + 4H_2CO_3 \longrightarrow 2Fe\ (HCO_3)_2 + H_4SiO_4$$

云母的碳酸岩化过程为：

$$2Ca^{2+} + 2HCO_3^- + KAl_2\ [AlSi_3O_{10}]\ (OH)_2 + 4H_2O$$
$$= 4H^+ + K^+ + 3Al\ (OH)_2^- + 2CaCO_3 + 3SiO_2$$

矿物或岩石间发生作用并放出 CO_3^{2-} 或 HCO_3^- 称为脱碳酸盐化反应，如：

$$CaCO_3 + SiO_2 = CaSiO_3 + CO_2$$

方解石　　硅灰石

3.2.2.5　阳离子交换反应

阳离子交换反应主要发生在粘土矿物或胶体的交换吸附过程中。例如，当吸附了 Na^+ 离子的粘土（或胶体）和自由（包括能自由电离）的 Ca^{2+} 离子相遇时，粘土将释放 Na^+ 离子和吸附 Ca^{2+} 离子，称为阳离子交换反应。反应式

如下：

$$粘土 - 2Na^+ + CaSO_4 = NaSO_4 + 粘土 - Ca^{2+}$$

不同粘土矿物进行阳离子交换时，能发生交换的最大阳离子量称为阳离子交换容量，一些常见粘土矿物的阳离子交换容量见表 3.1。

表 3.1　粘土矿物阳离子交换容量

矿物	高岭石	多水高岭石	伊利石	绿泥石	蒙脱石	蛭石	有机质
交换容量 mmol/100 g	3 ~ 15	5 ~ 50	10 ~ 40	10 ~ 40	80 ~ 150	100 ~ 150	150 ~ 600

阳离子交换反应也可以发生在一些有流体相参与的交代过程之中，如钾长石的钠长石化：

$$\underset{\text{钾长石}}{KAlSi_3O_8} + Na^+ = \underset{\text{钠长石}}{NaAlSi_3O_8} + K^+$$

此时，流体中的 Na^+ 离子置换了钾长石中的 K^+，生成钠长石，K^+ 转入流体。

相对于低温水-岩化学作用体系，高温水-岩化学作用体系的组成和物理化学条件有一定差异，如在高温水溶液中，水/岩比通常较小，但含盐度较高，水动力学条件变化较大等。因此，高温水-岩化学作用的类型虽与低温水-岩化学作用基本相似，但高温水-岩化学作用还具有以下特点：

（1）在高温水溶液中，除简单离子（卤化物）外，络合物是成矿元素在水溶液中的重要存在形式。如 $Na[Sn(F, OH)_6]$、$(K, Na)_2[WO_2F_4]$ 和 $(K, Na)_2[MoO_4]$ 就是锡、钨、钼在高温水溶液中可能的迁移形式。

（2）除 CO_2 外，H_2S、H_2、NH_4、F、B 和 PO_4^{3-}、H_2O 等高温射气元素和组分经常参与高温水-岩化学作用。

（3）由于在高温水溶液中常存在大量的易溶盐类，增大了难溶元素在溶液中的溶解度，即在高温溶液体系中通常盐效应（本章第 3 节将进行阐述）对难溶元素的迁移有重要意义。

3.2.3　地球中天然水的类型

3.2.3.1　地球中的流体

地球中的流体并不单指水溶液相，常见的流体相主要有以下几种：

（1）各类硅酸盐岩浆（或称硅酸盐熔融体），包括从酸性到超基性，以及碱性的各类火成岩都是由硅酸盐岩浆结晶形成的硅酸盐熔融体。

（2）以 H_2O 为主的流体，包括：①岩浆水；②变质水；③同生水；④海水；⑤卤水；⑥地表水；⑦地热水等。

(3) 以碳氢化合物为主的流体，如石油、天然气等。

其他还有存在于矿物和岩石中的挥发分，受到应力作用发生形变的矿物和岩石流变体等。

地球中的流体类型虽然很多，但最重要的流体还是以水为主的流体，因为它与各类地质作用和地球化学过程的关系最密切。

3.2.3.2 地壳中水流体相的形成

除同生水、海水和地表水外，岩石圈中的水与地壳的“去流体”作用有关，下面简介在各类地质作用过程中水流体相的形成。

(1) 沉积物的“去流体”作用。沉积物在压实成岩作用中释放流体是地壳中流体的一种来源。沉积物沉积到一定厚度时将产生上覆压力，这个压力使沉积物中最易移动的物质——流体从沉积物中被排挤出去，如果这种流体集中起来就形成水流体。如页岩在经压实作用之后，原来所含的水大约将失去 75% 左右，剩下的 25% 则被封闭在页岩的孔隙中。Magara (1978) 指出：沉积岩的去水作用在沉积盆地的任何部分都可以发生，但只有当上覆压力大于流体静压力时，去水作用才能发生；只有当孔隙度足够大时，去水作用才能继续。因此，压力和孔隙度是影响去水作用的重要因素。

(2) 变质作用放出流体。在变质作用中，原先固定在岩石中的挥发分因变质作用而得以释放出来，形成变质流体。下列是变质流体形成的部分方式：

$$Mg(OH)_2 = MgO + H_2O$$

$$KA1_2(A1, Si_3)O_{10}(OH)_2 = KAlSi_3O_8 + A1_2O_3 + H_2O$$

$$KAl_2(A1, Si_3)O_{10}(OH)_2 + SiO_2 = KAlSi_3O_8 + A1_2O_3 + SiO_2 + H_2O$$

$$CaCO_3 + SiO_2 = CaSiO_3 + CO_2$$

以上变质反应可放出 H_2O、CO_2 等流体，这些流体可与岩石、矿物再反应，形成新的变质矿物，因此也属于水-岩化学作用范畴。

(3) 岩浆作用产生热液。岩浆中最多大约含 5% ~ 6% 的 H_2O、CO_2 和其他挥发分。岩浆上升时，随温度和压力下降，岩浆中所含的流体会释放出来，形成通常所说的岩浆热液。由岩浆中的流体包裹体可知在岩浆矿物结晶时熔浆中已存在包括水流体相在内的多种流体，岩浆中分异出热液的过程见第 7 章相关部分。

综合上述，在地壳中进行的三大类地质作用过程均可形成地壳中的流体。

3.2.4 水溶液中元素的搬运形式

在地球表面，岩石风化后的产物可以被水、冰和风等所搬运，但起决定性作用的搬运介质是水，尤其在陆地上大约 $100 \times 10^6\ km^2$ 的湿润气候带中，水的作用更为重要。

按洛帕京（Г.В.Лопагин）计算，在 130.75×10^6 km^2 的陆地上，每年水的流量为 35.224 km^3。在中等浊度的河水中，河流每年携带悬浮物质的总量为 12697×10^6 t，携带溶解物质的总量为 4869×10^6 t。溶解物质的数量约占悬浮物质总量的 38.4%。在水质透明的河流中溶解物质占被搬运物质的百分数甚至可以超过 50%，所以，在水介质中以化学形式迁移的物质，其总量是不应该被忽视的。

地表水溶液中元素的搬运形式可划分为以下四种基本类型：

（1）易溶盐类——氯化物和硫酸盐。主要包括有 NaCl、KCl、$MgCl_2$、$CaCl_2$、$MgSO_4$、$CaSO_4$ 等。它们在河水中只呈离子真溶液形式被搬运，任何时候都不形成胶体溶液和机械悬浮物状态。

（2）碱土金属的碳酸盐（$CaCO_3$、$MgCO_3$ 等）和 SiO_2 等。碳酸盐主要呈溶解的重碳酸盐形式被搬运。SiO_2 既可呈真溶液形式，又可呈悬浮物形式被搬运。有资料显示，硅酸盐主要是呈真溶液形式被搬运的，并且明显处于未饱和状态。

（3）Fe、Mn、P 的化合物以及 V、Cr、Ni、Co、Cu 等元素。这些元素的化合物一般溶解度小，因此它们除部分形成真溶液外，还形成胶体溶液。如大部分被溶解的铁是呈 $Fe(OH)_3$ 正溶胶形式而迁移的，并且 $Fe(OH)_3$ 正溶胶常因受到有机物质的胶体或 SiO_2 溶胶的保护而很稳定。铁的有机化合物（铁的腐殖酸盐）常形成胶体。

（4）石英、硅酸盐和铝硅酸盐类矿物。这些化合物在水中的溶解度极小，它们主要呈细粒悬浮物和沿底部拖曳的粗粒物这两种方式而被搬运。

3.3 水-岩化学作用的影响因素

水-岩化学作用的影响因素很多，其中与元素性质有关的因素有：体系中的元素丰度、元素在固相中的赋存形式（化合物的类型、化合物的溶解度）和元素进入水相后的存在形式等。与环境有关的因素有：体系的组成和环境的物理化学条件等。

3.3.1 体系组成对水-岩化学作用的影响

体系组成对化学作用的影响是多方面的。一类是由化合物本身的性质决定的，如下面将介绍的活度积原理，它与化合物的键性和键强等有关。另一类是由体系中其他化合物或组分的类型和浓度等所控制的，如盐效应和共同离子效应。还有一类与组分的存在形式有关，如胶体作用。下面对各种制约因素分别进行分析。

3.3.1.1 活度积原理

一般情况下，Cl、S、Ca、Na、Mg、K 等多呈离子状态溶解于水中，以真溶液状态迁移。Fe、Mn、Si 和 Al 有时也可以呈离子状态在水中被搬运。

可溶物质能否被溶解，是否能稳定迁移，以及在什么情况下元素被终止迁移形成沉淀，与其在溶液中的溶解度有关，而溶解度的大小又与该物质的溶度积有关（表 3.4）。当温度一定时，难溶强电解质溶液中离子活度的乘积为一常数，这一常数称为活度积，由于难溶化合物的溶解度极小，其浓度与活度相当，故溶度积与活度积均为常数。以 K_{sp}表示。

表 3.2 列出了常见盐类在水中（20 ℃）的溶解度，表 3.3 则列出了某些化合物的活度积（K_{sp}）。当溶液中某物质的离子积达到和超过该物质（化合物）的活度积时，该物质即析出，例如硬石膏的活度积为 6.1×10^{-5}，当溶液中 Ca^{2+} 与 SO_4^{2-} 之离子积等于或大于此值［即 $K_{sp}(CaSO_4) = [Ca^{2+}][SO_4^{2-}] \geqslant 6.1 \times 10^{-5}$］时，即析出硬石膏；小于此值时，已生成的硬石膏被溶解，这种溶解-沉淀关系称为活度积原理。

活度积原理可用于确定各类溶液中元素的最大浓度及判断化合物迁移能力的大小，从表 3.2 和表 3.3 不难看出，溶液中各离子的浓度（以及它们组成的化合物的溶解度）的大小顺序为：$K_{sp}(S^{2-}) < K_{sp}(PO_4^{3-}) < K_{sp}(CO_3^{2-}) < K_{sp}(SO_4^{2-}) < K_{sp}(Cl^-)$，因此，活度积可以用于判断自然体系中元素溶解或沉淀的方向。根据活度积原理，在难溶化合物沉淀后，溶液中化合物的离子溶度乘积相当于活度积。当溶液中出现能够形成更低活度积的其他离子时，会发生活度积更低化合物的沉淀和已沉淀的原有矿物的溶解，也就是通常所说的“交代作用”。如：$SrSO_4$ 的活度积为 2.8×10^{-7}，$SrCO_3$ 的活度积为 1.6×10^{-9}。当在一个容纳了 1×10^{-2}（mol/L，活度单位，下略）$(SO_4)^{2-}$ 的溶液中已经沉淀了 $SrSO_4$ 时，溶液中 Sr^{2+} 的溶度应为 2.8×10^{-5}。若在此溶液中加入 $(CO_3)^{2-}$，并使 $(CO_3)^{2-}$ 的溶度也为 1×10^{-2}，就会发生 $SrCO_3$ 的沉淀。同时

表 3.2 常见盐类在水中（20 ℃）的溶解度

矿　物	分 子 式	溶解度（g/L）
石　膏	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	2.0
硬石膏	$CaSO_4$	1.47
芒　硝	Na_2SO_4	168.3
钾芒硝	$Na_2SO_4 \cdot 3K_2SO_4$	145.0
石　盐	NaCl	264.0
钾石盐	KCl	340.0
光卤石	$KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$	1190.0

表 3.3　某些化合物的活度积（K_{sp}）

硫酸盐	碳酸盐	磷酸盐	硫化物
$BaSO_4 \sim 1.1 \times 10^{-10}$	$Hg_2CO_3 \sim 9.0 \times 10^{-17}$	$Pb_3(PO_4)_2 \sim 8.2 \times 10^{-43}$	$HgS \sim 4 \times 10^{-58}$
$PbSO_4 \sim 2.0 \times 10^{-8}$	$PbCO_3 \sim 1.5 \times 10^{-13}$	$Zn_3(PO_4)_2 \sim 9.1 \times 10^{-33}$	$Ag_2S \sim 1 \times 10^{-51}$
$HgSO_4 \sim 5.0 \times 10^{-7}$	$Ag_2CO_3 \sim 6.2 \times 10^{12}$	$Ca_3(PO_4)_2 \sim 3.5 \times 10^{-33}$	$PbS \sim 1 \times 10^{-29}$
$SrSO_4 \sim 2.8 \times 10^{-7}$	$FeCO_3^* \sim 2.5 \times 10^{-11}$	$Ba_3(PO_4)_2 \sim 1.3 \times 10^{-29}$	$FeS \sim 4 \times 10^{-19}$
$Ag_2SO_4 \sim 7.7 \times 10^{-5}$	$SrCO_3 \sim 1.0 \times 10^{-9}$	$Ag_3(PO_4) \sim 1.3 \times 10^{-20}$	$ZnS^* \sim 8 \times 10^{-26}$
$CaSO_4 \sim 6.1 \times 10^{-5}$	$CaCO_3 \sim 4.8 \times 10^{-9}$	$Fe(PO_4) \sim 1.3 \times 10^{-22}$	
	$BaCO_3 \sim 8.0 \times 10^{-9}$		

（据 A.И. 别列尔曼，1968）

表 3.4　矿物的溶度积（25 ℃）　　（单位：对数值）

矿　物	溶　度　积	矿　物	溶　度　积
食　盐	+1.58	氟　石	-10.4
硬石膏	-4.5	菱铁矿	-10.7
石　膏	-4.6	白云石	-16.7
三水菱镁矿	-5.6	纤锌矿	-22.5
天青石	-6.5	闪锌矿	-24.7
含水磷酸氢钙	-6.6	红磷铁矿	-26.4
菱镁矿	-7.5	方铅矿	-27.5
硫酸铅矿	-7.8	磷酸钙	-28.7
文　石	-8.22	孔雀石	-33.8
毒重石	-8.3	非晶氢氧化铁	-38.7
方解石	-8.35	辰　砂	-53.3
菱锰矿	-9.3	羟磷灰石	-57.8
重晶石	-10.0	氟磷灰石	-60.4

（据 Brownlow，1979）

$SrSO_4$ 将变得不稳定而发生溶解，直至溶液中 $(SO_4)^{2-}$、$(CO_3)^{2-}$ 和 Sr^{2+} 之间的离子活度积分别满足两化合物的活度积限制为止。

由 $SrSO_4$ 和 $SrCO_3$ 的活度积关系可知，只有溶液中 $(SO_4)^{2-}$ 和 $(CO_3)^{2-}$ 的离子活度之比为 175 时，将不再发生 $SrCO_3$ 和 $SrSO_4$ 的溶解和沉淀。经计算上述溶液达到溶解—沉淀平衡时，其中 Sr^{2+}、$(SO_4)^{2-}$ 和 $(CO_3)^{2-}$ 的离子活度将分别为 1.41×10^{-5}、1.989×10^{-2}和 1.137×10^{-4}。

3.3.1.2　共同离子效应

当在难溶化合物的饱和溶液中加入与该化合物有相同离子的易溶化合物时，原难溶化合物的溶解度将会降低，称为共同离子效应。共同离子效应实质也受活度积原理的制约，是活度积原理在特定条件下的表现。下面以 CaF_2 的溶解度为例进行分析。

在 25 ℃时，CaF_2 的活度积为 $10^{-10.5}$，或 3.16×10^{-11}。下面先来看一下在没有其他含 Ca 和含 F 化合物的条件下，溶液中 Ca^{2+} 和 F^- 的离子浓度。

设 CaF_2 的溶解度为 X（以摩尔浓度表示），则溶液中 Ca^{2+} 和 F^- 的离子的摩尔浓度分别等于 X 和 $2X$，$K_{sp}=[Ca^{2+}][F^-]^2=[X][2X]^2=4X^3$，将已知活度积数据代入，可得：$X=1.9\times10^{-4}$ mol。

CaF_2 的分子量为 78，若将 CaF_2 的溶解度 X 改写为 g/L 的形式，则有：

$$X=1.9\times78\times10^{-4}=1.48\times10^{-2}\ g/L。$$

当溶液中仅存在 CaF_2 时，它的溶解度为 1.48×10^{-2} g/L，但若溶液中还有其他含 Ca^{2+} 的易溶化合物（如 $CaCO_3$）时，CaF_2 的溶解度就要发生变化。假定由于含 Ca^{2+} 的易溶化合物的存在，使溶液中的 $[Ca^{2+}]$ 达到了 10^{-2} mol，因为溶液中 CaF_2 的离子活度乘积必须维持常数（与活度积相等），即在任何情况下等式 $K_{sp}=[Ca^{2+}][F^-]^2=3.16\times10^{-11}$ 均成立，则此时 CaF_2 的溶解度将改变成 X_1，溶液中 Ca^{2+} 和 F^- 的离子浓度将分别为：

$$[Ca^{2+}]=X_1+10^{-2},\ [F^-]^2=2X_1,$$

由上式可得：$[X_1+10^{-2}][2X_1]^2=3.16\times10^{-11}$

解此方程，得：$X_1\cong2.1\times10^{-5}$ mol/L（比仅存在 CaF_2 时 CaF_2 的溶解度 1.9×10^{-4} mol/L 小）。

由此可见，当溶液中加入了含有相同离子的较易溶化合物（如 $CaCO_3$）时，难溶化合物（CaF_2）的溶解度将降低。这就是共同离子效应的实际体现。

再来分析这样一种情况：假定一种物质的加入可以使两种以上的难溶盐从溶液中析出，但如果该物质的加入量还不足以将两种难溶盐都同时析出，则较难溶的（溶解度较低的）化合物先行析出；进一步增大这一种物质的加入量，才可能导致较易溶盐类沉淀析出，这就造成分级沉淀作用。例如：设有 Ca^{2+} 和 Sr^{2+} 的混合液，其中 $[Ca^{2+}]=[Sr^{2+}]=0.1$（mol/L），当逐渐加入 SO_4^{2-} 时，先后形成天青石 $SrSO_4$ 及硬石膏 $CaSO_4$ 的沉淀，但是先析出的必定是 $SrSO_4$。因为：

$$K_{sp}(SrSO_4)=2.8\times10^{-6}=[Sr^{2+}]\cdot[SO_4^{2-}]=0.1[SO_4^{2-}]$$

所以形成 $SrSO_4$ 时仅需要 $[SO_4^{2-}]=2.8\times10^{-6}$mol 就可以满足沉淀的要求，而 $K_{sp}(CaSO_4)=[Ca^{2+}]\cdot[SO_4^{2-}]=0.1[SO_4^{2-}]$，故形成 $CaSO_4$ 时需 $[SO_4^{2-}]=6.1\times10^{-4}$（mol/L）才能满足要求。由此可见，加入的 $[SO_4^{2-}]$ 将首先满足形成 $SrSO_4$ 的需要，故 $SrSO_4$ 先于 $CaSO_4$ 沉淀出来。

当 $SrSO_4$ 开始沉淀后，继续加入 SO_4^{2-}，由于共同离子效应，$SrSO_4$ 继续析出；因 Sr^{2+} 渐少而 SO_4^{2-} 渐多，进展的结果必然使 Ca^{2+} 与 SO_4^{2-} 离子积趋近于或最终达到 $CaSO_4$ 的活度积。直到这时，$SrSO_4$ 才与 $CaSO_4$ 同时析出，即发生

共沉淀。两物质共沉淀时，其活度的比值应等于两化合物溶度积之比。由表3.2可知，$SrSO_4$、$CaSO_4$ 的溶度积分别为 2.8×10^{-6}和 6.1×10^{-4}，可以预测，若溶液中［SO_4^{2-}］足够充分，当［Ca^{2+}］为［Sr^{2+}］的217倍时，硬石膏可与天青石同时沉淀。

3.3.1.3　盐效应

当溶液中存在易溶盐类（强电解质）时，溶液的含盐度对化合物的溶解度会产生影响，表现为随溶液中易溶电解质浓度的增大将导致其他难溶化合物的溶解度增大，称为盐效应。

为了了解盐效应的实质，在这里要引入“水离子强度”和“离子活度系数”的概念。水离子强度（I）的定义是：

$$I = 0.5 \times （m_1 z_1^2 + m_2 z_2^2 + m_3 z_3^2 + \cdots + m_n z_n^2）$$

式中 m_1、m_2、m_3 等代表各种离子的质量摩尔浓度，z_1、z_2、z_3 等代表各种离子的电价。

溶液中离子的活度用 a 表示，$a = \gamma \times c$，离子的活度是指溶液中具反应能力的有效离子浓度。离子的活度系数 γ 是离子的有效浓度与离子的实际浓度之比。

从表3.5和图3.2可以看出：溶液中离子的活度系数（γ）随水溶液中离子强度（I）的改变而发生变化，当 I 值很小时，$\gamma \cong 1$；随 I 值增大，γ 值逐渐降低。这就导致随天然水的离子强度增大离子的活度系数减小，即天然水离子强度增大将有利于难溶元素的溶解和迁移。

表3.5　水溶液中离子强度和离子活度系数的关系

离子强度 I	离子活度系数 γ［含（CO_3^{2-}）的溶液］		
	一价离子（Ag^+）	二价离子（Cu^{2+}）	三价离子
0	1（3×10^{-4}）*	1（1.6×10^{-4}）*	1
0.001	0.96	0.87	0.72
0.005	0.92	0.72	0.48
0.01	0.89（3.3×10^{-4}）*	0.63（2.5×10^{-4}）*	0.35
0.05	0.81	0.43	0.15
0.1	0.76	0.34	0.084
0.5	0.62（5.3×10^{-4}）*	0.15（10.6×10^{-4}）*	0.014

* 括号内数字为离子浓度。

3.3.1.4　胶体的作用

胶体是自然界物质的一种存在形式。胶体的直径为 $10^{-6} \sim 10^{-9}$ m，它比离子和分子大，但比悬浮体小。胶体总体为球形，有内部结构（图3.3），它的组成自内向外为：

（胶核）	同型带电离子	反离子（固定吸附）	-反离子（扩散层）
m [$Fe(OH)_3$]	$nFeO^+$	xCl^-	$(n-x)$ Cl^-
m [$SiO_2 \cdot yH_2O$]	$nSiO_3^{2-}$	$2xH^+$	$2(n-x)$ H^+

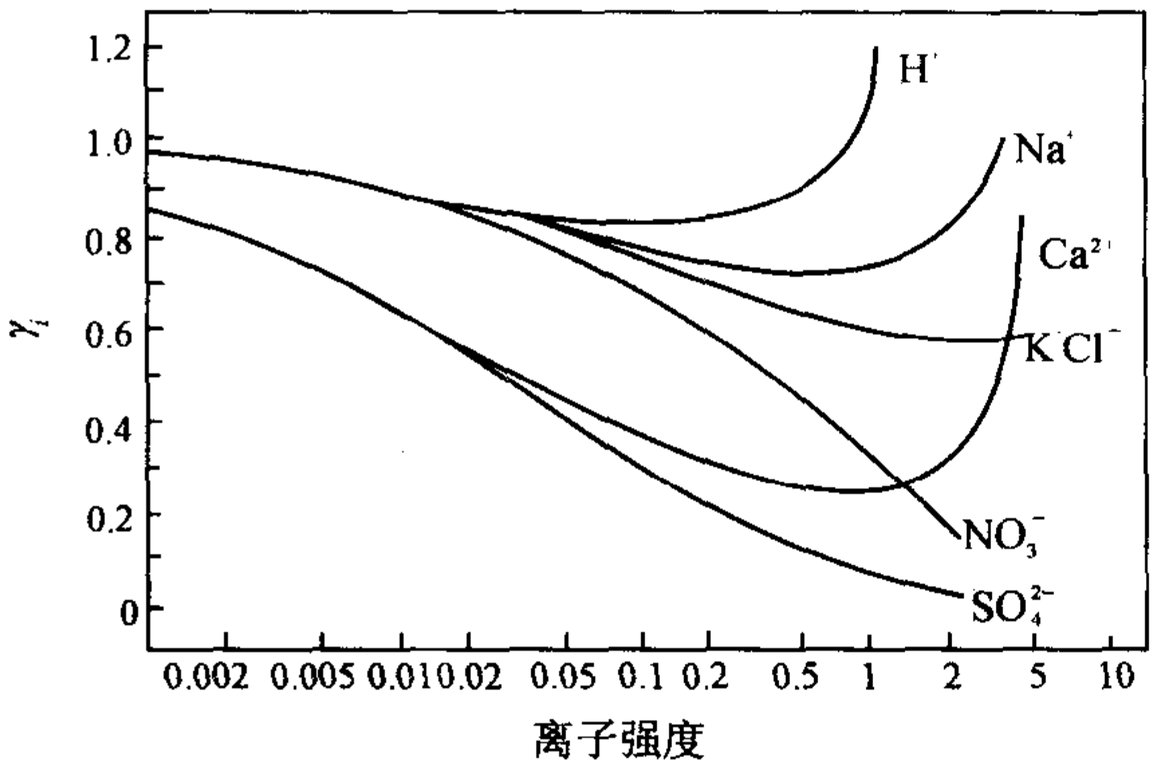


图 3.2 离子活度系数（γ_i）与离子强度（I）的关系

（据 Garrels，1965）

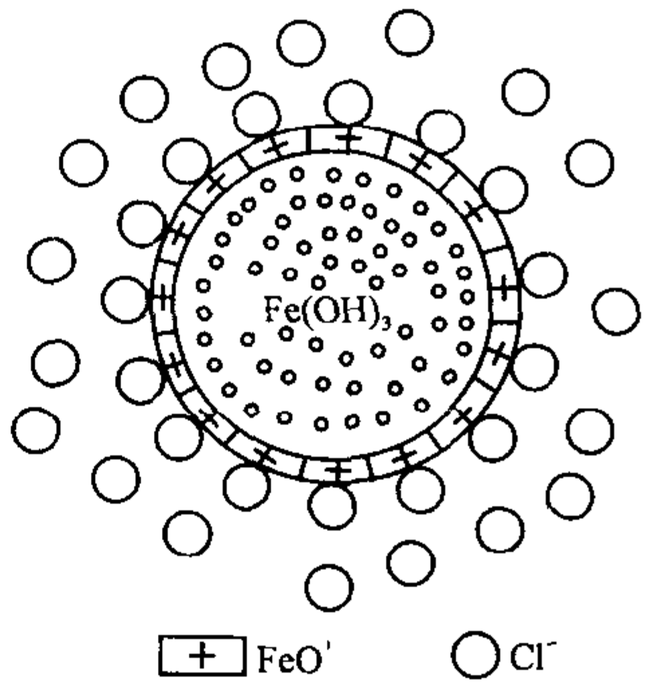


图 3.3 氢氧化铁胶团的结构

由于胶体的扩散层与胶体的其他部分之间的连接不紧密，在溶液中两者常呈分离状态，因此大多数胶体带电。通常带正电的胶体如 $Fe(OH)_3$ 胶体称为正胶体，带负电的胶体如 SiO_2 胶体称为负胶体。氢氧化物胶体是自然界常见的正胶体；氧化物、硫化物、单质、腐殖质的胶体多为负胶体（表 3.6）。

表 3.6 自然界常见的正负胶体

正胶体	负胶体	正胶体	负胶体
$Al(OH)_3$	SiO_2	$Cd(OH)_4$	V_2O_5
$Fe(OH)_3$	泥质胶体	$Ge(OH)_4$	SnO_2
$Cr(OH)_3$	MnO_2	$Ca(OH)_2$	Pb、Cu、Cd、As
$Ti(OH)_4$	S	$MgCO_3$	Sb 的硫化物
$Zr(OH)_4$	有机酸	$CaCO_3$ 等	粘土质、腐殖质等

胶团中并不只有一个胶核，因此胶体是多相体系。由于胶体带电，它具有吸附异性离子的能力。半径大、电价低的离子较容易被胶体吸附，因此胶体的存在对稀有元素富集的影响很大，如褐铁矿（正胶体）常吸附 V、As、P、W、Co 和 Ni 等元素，腐殖土（负胶体）常吸附 Mo、V、U、Co 和 Ni 等元素。另外，由于胶体带电，带同种电荷的各类胶体能在同一溶液中共同稳定迁移，而带相反电荷的胶体在溶液中要相互凝聚和沉淀，不利于共同稳定迁移。

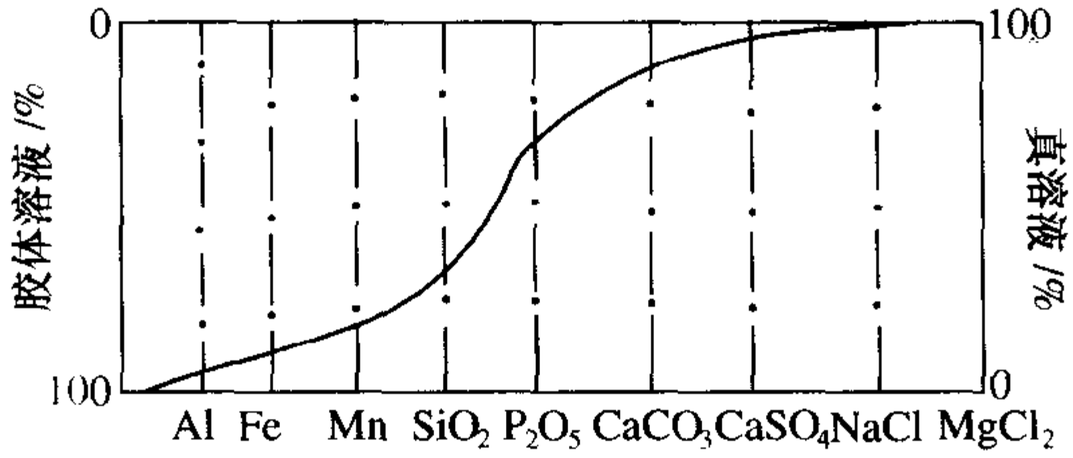


图 3.4　自然界中各元素以胶体或真溶液迁移的相对比例

低溶解度的金属氢氧化物，常常可以呈胶体形式迁移。如图 3.4 所示，地表水体中，Al、Fe、Mn、Si 都是主要以胶体形式迁移的。如果在风化过程中新生矿物的结晶速度及晶体相的生长很缓慢，就有可能形成较细小的颗粒或胶体。在搬运介质（如河水）中可以含有胶体态的 Fe_2O_3，它的保护作用可使河水中 Si 的含量甚至比与结晶石英处于平衡时溶液中的 Si 含量还高。

影响胶体物质凝聚与沉积的因素有以下几个方面：

（1）当两种带有不同性质电荷的胶体相遇时，由于电荷的中和会发生凝聚与沉积。在物理化学中称为“相互聚沉”。自然界中很多粘土矿物的沉积，就是由带正电荷的 Al_2O_3 胶体与带负电荷的 SiO_2 胶体凝聚形成含水铝硅酸盐而引起的，其反应式如下：

$$Al_2O_3 \cdot nH_2O + 2SiO_2 \cdot nH_2O \longrightarrow H_2Al_2Si_2O_8 \cdot H_2O$$

氧化铝溶胶　　氧化硅溶胶　　高岭石凝胶

自然界中负胶体比正胶体多，正胶体就比较容易在搬运的早期被中和沉淀，剩下的负胶体可以搬运得更远一些。当然也有例外，一种观点认为可能是腐殖酸的保护作用，使一些正胶体如氢氧化铁等，可以被搬运得很远，直到大海中才凝聚沉积。

（2）电解质的作用，在胶体溶液中加入电解质后能使胶体发生凝聚沉淀，这是因为溶胶中的电解质能够影响稳定电解质及离子的水化作用，改变胶体扩散层厚度，使胶体电极电位也发生相应的变化。电解质对胶体的聚沉作用服从于舒尔策-哈迪规则（Schulze-Hardy Law），即与离子的电荷性质及离子电价数有关。电解质中聚沉离子所带电荷愈多，其聚沉能力愈强。当水溶液中携带的胶体与富含电解质的其他水体混合时，可以形成大量凝胶沉淀。如在三角洲沉积中就常常见到大量的粘土和氧化铁等胶体的凝聚沉积，甚至形成沉积矿床。

（3）胶体溶液浓度增大时，可以促使胶体凝聚。强烈的蒸发作用不但增大了原先存在于溶液中电解质的浓度，也增大了胶体的浓度。这既增强了电解质的作用，又促进了各种质点间的接触机会，有利于凝聚作用的进行。

（4）溶液的酸碱度（pH）对胶体的搬运与沉积也有很大的影响。例如高岭石在酸性介质条件（pH = 6.6 ~ 6.8）下凝聚；而蒙脱石则需在碱性的（pH

>7.8）介质条件下才发生凝聚。溶液 pH 值的大小会影响电解质对于某些胶体的聚沉作用，特别会对两性胶体的性质产生影响。两性胶体在酸的作用下具有碱性、在碱的作用下具有酸性。例如 Al（$OH)_3$ 在酸的作用下有如下反应：

$$Al(OH)_3 + HCl \rightleftharpoons Al(OH)_2Cl + H_2O$$

$$Al(OH)_2Cl \rightleftharpoons Al(OH)_2^+ + Cl^-$$

此时阳离子 $Al(OH)_2^+$ 被 Al（$OH)_3$ 胶核所吸附，因而形成具有阴离子扩散层的胶团。又如 Al（$OH)_3$ 在碱的作用下有以下反应：

$$Al(OH)_3 + KOH \rightleftharpoons KAlO_2 + H_2O$$

$$KAlO_2 \rightleftharpoons K^+ + AlO_2^-$$

阴离子 AlO_2^- 被 Al（$OH)_3$ 胶核所吸附，因而形成具有阳离子扩散层的胶团。由此可见，两性物质在形成胶体的过程中，溶液的 pH 值决定了胶体所带电荷的性质。当溶液 pH 值较大时，两性体带负电荷；溶液 pH 值较小时，两性胶体带正电荷。因此，改变溶液的 pH 值，可以改变溶液中 Al（$OH)_2^+$ 离子或 AlO_2^- 离子的浓度，从而改变胶团所带电荷的量及扩散层的厚度，这将直接影响到胶体的电极电位。溶液的 pH 值与两性体的等电 pH 值（使两性体呈现中性时的 pH 值）相差愈大，其电极电位愈大，扩散层愈厚，愈不易聚沉；溶液的 pH 值与两性体的等电 pH 值相差愈小，其电极电位愈小，扩散层愈薄，愈易聚沉。当溶液的 pH 值等于两性体的等电 pH 值时，电极电位近于零，扩散层趋于消失。Al（$OH)_3$ 两性体的等电 pH 值为 8.1，Fe（$OH)_3$ 两性体的等电 pH 值为 7.1。因自然水的 pH 值近于 7.0，所以自然界上述两性体产生了大量的粘土质沉积。

此外，如放射线照射、毛细管的作用、剧烈的振荡以及大气放电等，也都可以导致胶体的凝聚作用。由胶体凝聚生成的沉积物或沉积岩有较强的离子交换能力并吸收有不定量的水分，常导致其化学成分发生波动。

3.3.2 体系物理化学环境对水-岩化学作用的影响

由前面的讨论我们知道，可溶解物质的搬运或沉淀（沉积），除物质本身的因素（活度积）外，环境的物理化学条件有时对化学作用也有十分明显的影响。例如：水溶液的 pH 值和 *Eh* 值分别可以改变元素在溶液中的存在形式和离子价态，影响元素参与化学作用的能力和方式；温度和压力的改变会使已形成的化合物稳定性降低，导致发生化学作用。下面以水溶液的 pH 和 *Eh* 为例，分析环境的物理化学条件对化学作用的影响。

3.3.2.1 pH 对元素迁移的影响

水的 pH 是由溶解于水中的酸性和碱性物质共同作用来调节的，天然水的 pH 一般在 4 ~ 9 范围内变化，火山口喷气的 pH 最低，常为 3 左右；干旱地区

表 3.7　自然界各种水体的 pH 变化范围

pH	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
水体	火山地区水			沼泽水雨水			河水地下水		沙漠半沙漠水				
		硫化物矿床氧化水						海水有机质盐水					
		矿坑水										咸湖水	

（据关广岳，2000）

的水多呈碱性，pH 有时可大于 9，自然界水体的 pH 范围见表 3.7。

大部分金属元素在水体中以氢氧化物的形式存在，氢氧化物为碱性组分，它们在酸性溶液中溶解，在溶液碱性增强时将使其沉淀。不同元素的氢氧化物发生沉淀的 pH 不同，它们的迁移能力将因氢氧化物的沉淀而降低，表 3.8 列出了部分氢氧化物沉淀的 pH。

介质的酸碱度（pH）对大部分溶质的溶解-沉淀都有比较显著的影响，但溶解度很大的盐类不受明显影响。酸碱度不同的物质其溶解度受 pH 影响的情况是不一样的，当介质的 pH 增大时，有些组分的溶解度随 pH 的增加而增加，如 SiO_2；有些组分的溶解度则反而减小，如 $CaCO_3$（图 3.5）。导致 $CaCO_3$ 的溶解随 pH 值的增加而减小的原因，可以从水溶液中 CO_2 的存在形式与 pH 的关系（图 3.6）得到说明。当 pH 增大时，CO_3^{2-} 的量逐渐增大，至 pH = 10.5 时，已进入 CO_3^{2-} 的优势场，此时溶液中因溶解大量的 CO_2 而导致 $CaCO_3$ 溶解度的降低。SiO_2 的溶解度随 pH 增大而增高，当 pH = 5 时，SiO_2 的溶解量为 109 mg/L，而当 pH 值为 6 时，便增加到 218 mg/L。$CaCO_3$ 与 SiO_2 相反，在

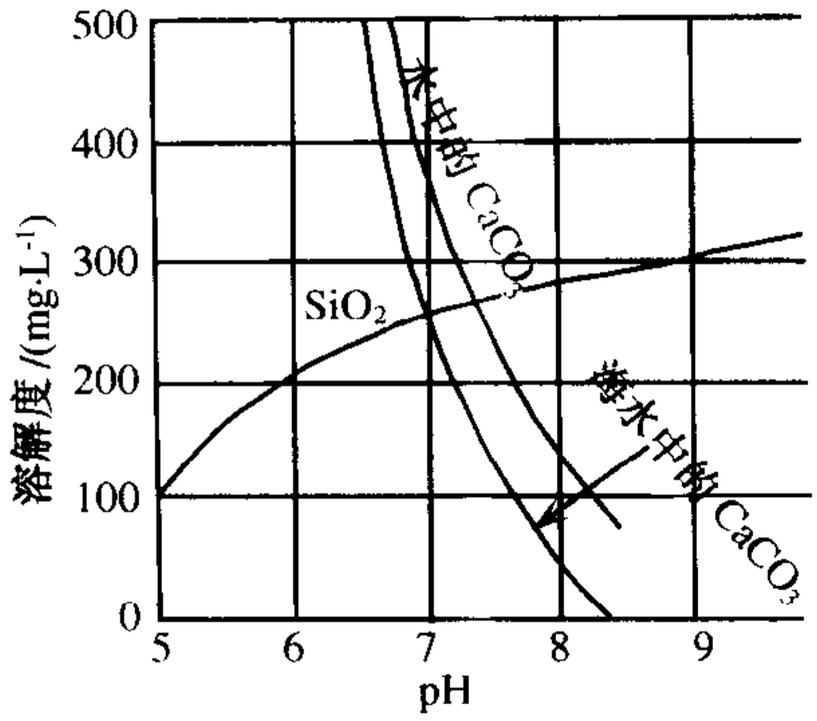


图 3.5　SiO_2 和 $CaCO_3$ 的溶解度与 pH 的关系

（据 Loveman 1969）

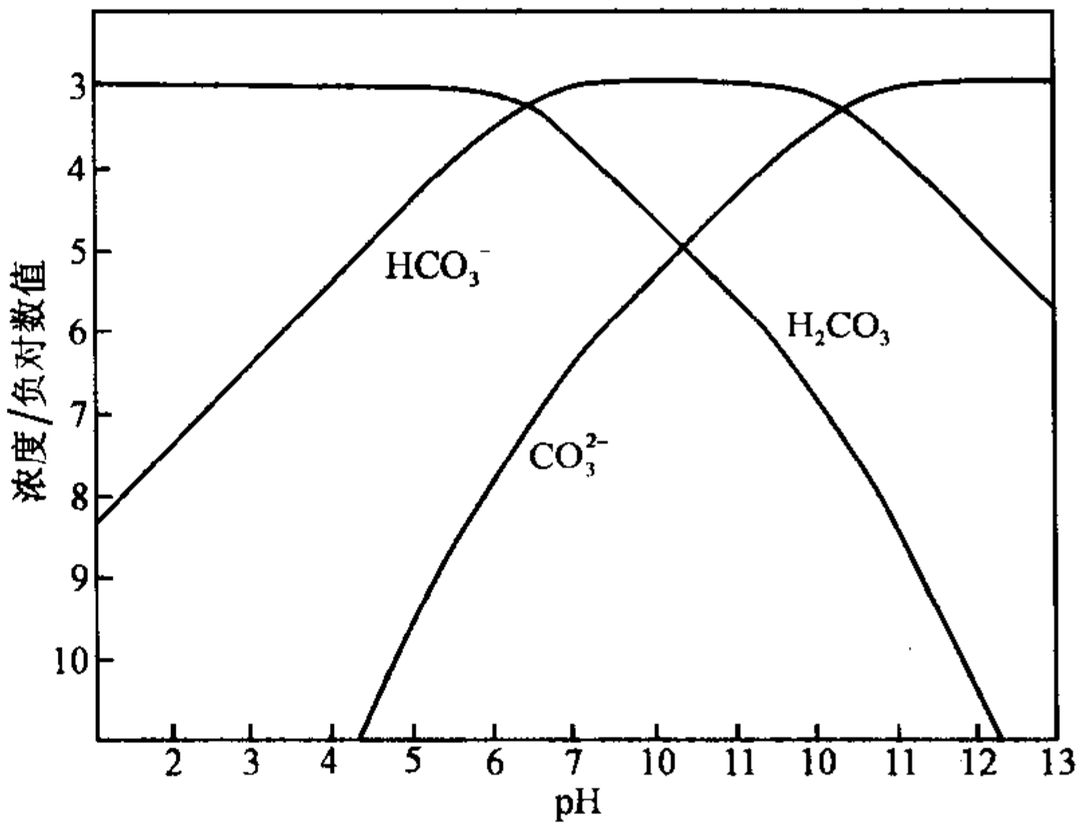


图 3.6　CO_2 的溶解类型与 pH 的关系

（据饶纪龙，1979）

表 3.8　常见金属氢氧化物沉淀时所需的 pH 值

pH 值	发生沉淀的氢氧化物
	$Mg(OH)_2$
10	
9	$Mn(OH)_2$，$Ag(OH)$
8	$La(OH)_3$
	$Ce(OH)_3$
7	$Hg(OH)_2$，$Y(OH)_3$，$Co(OH)_3$，$Nd(OH)_3$
	$Ni(OH)_2$，$Cd(OH)_2$
6	$Pb(OH)_2$
	$Cr(OH)_3$，$Be(OH)_2$，$Cu(OH)_2$，$Fe(OH)_2$
5	$Sc(OH)_3$，$Zn(OH)_2$
	$Bi(OH)_3$，$UO_2(OH)_2$
4	$Al(OH)_3$
	$Th(OH)_4$，$Ga(OH)_3$
3	
	$Fe(OH)_3$
2	$Zr(OH)_4$，$Sn(OH)_4$
	$Ti(OH)_4$
1	$Sb(OH)_3$

（据 A.И. 别列尔曼，1968 年的数据编制）

pH > 10 的碱性条件下 $CaCO_3$ 溶解度很小，易发生沉淀。因此，当 pH 值降低时将发生 SiO_2 沉淀和 $CaCO_3$ 溶解；当 pH 值升高时会导致 SiO_2 溶解和 $CaCO_3$ 沉淀。

同种元素在溶液中的存在形式不同时，沉淀的 pH 值不同。高价铁在 pH > 3 的酸性介质中即发生氢氧化铁［$Fe(OH)_3$］沉淀；二价铁在 pH 值达到 5 时以［$Fe(OH)_2$］形式沉淀析出；当溶液的 pH 值升高到 6～7 时，如果溶液中富含 CO_2，铁将以 $FeCO_3$ 形式沉淀。

一般说来，各种溶质都会在一定的 pH 值条件下从真溶液中沉淀出来。表 3.8 中所列和图 3.7 所表示的是常见的金属氢氧化物沉淀的 pH 值；一些难溶的矿物在水溶液中常以悬浮体的形式迁移，表 3.9 所列的是一些矿物悬浮体沉淀时的 pH 值。从图 3.7 中也可看出 pH 值对各种金属氢氧化物溶解度的控制。水溶液的 pH 值不同时，同种离子的存在形式会发生变化，图 3.8 绘出了 Fe^{2+} 离子在不同 pH 值下的可能存在形式及相对量。

当沉积介质中有其他离子存在时，会对一些物质沉淀的 pH 值产生影响。以氢氧化铝为例，当介质中存在 PO_4^{2-} 离子时，它就不再在 pH > 4 时才沉淀了，而在 pH = (3.8～4)时就发生沉淀；如果溶液中存在 SO_4^{2-} 离子，它将在

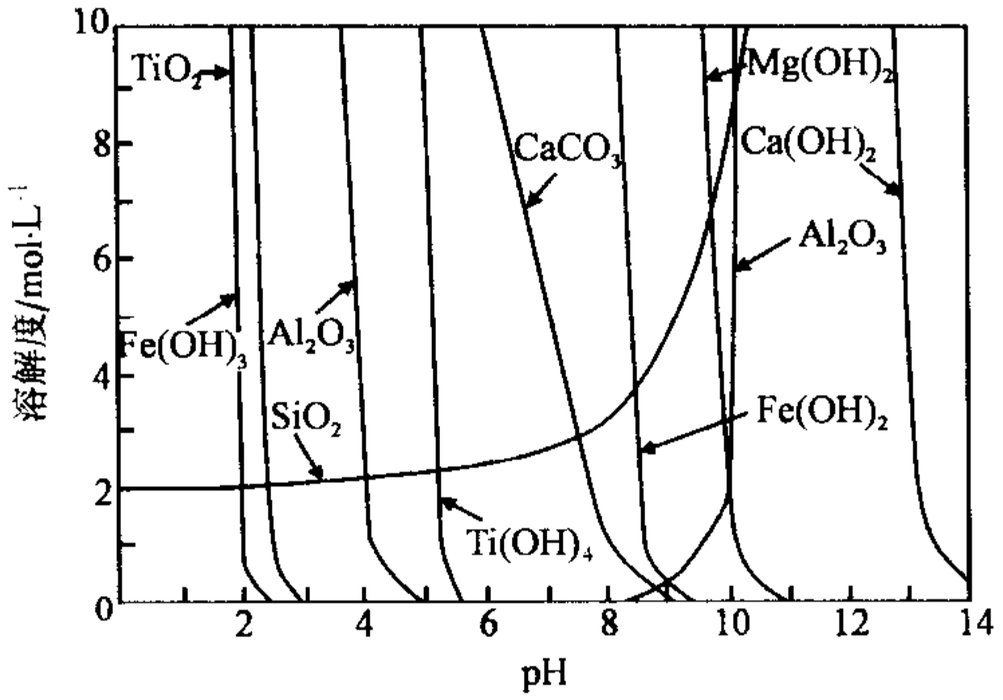


图 3.7　各种氧化物和氢氧化物的溶解度与 pH 值的关系

（据 Loveman，1969）

表 3.9　各种矿物悬浮体沉淀的 pH 值

矿　物	pH 值	矿　物	pH 值	矿　物	pH 值
方解石	7.8～9.5	钒钙铀矿	7.2	萤石	6.0～6.4
白云石	7.8	钾钒铀矿	7.8	硬石膏	6.7～7.0
菱镁矿	7.8	铜铝磷矿	6.6～7.0	石膏	6.4～6.6
菱锰矿	6.6～7.4	高岭石	6.6～6.8	重晶石	6.2～6.6
菱铁矿	6.6～7.4	水铝英石	6.6～6.8	铝矾	4.6～4.3
磷灰石	7.6～8.5	埃洛石	6.3～6.8	明矾石	4.4～4.8
蒙脱石	7.9～9.4	钾盐	6.6～6.8	矾石	4.4～4.6
拜来石	6.6～6.8	石盐	6.6～6.8	黄钾铁矾	4.4～4.8

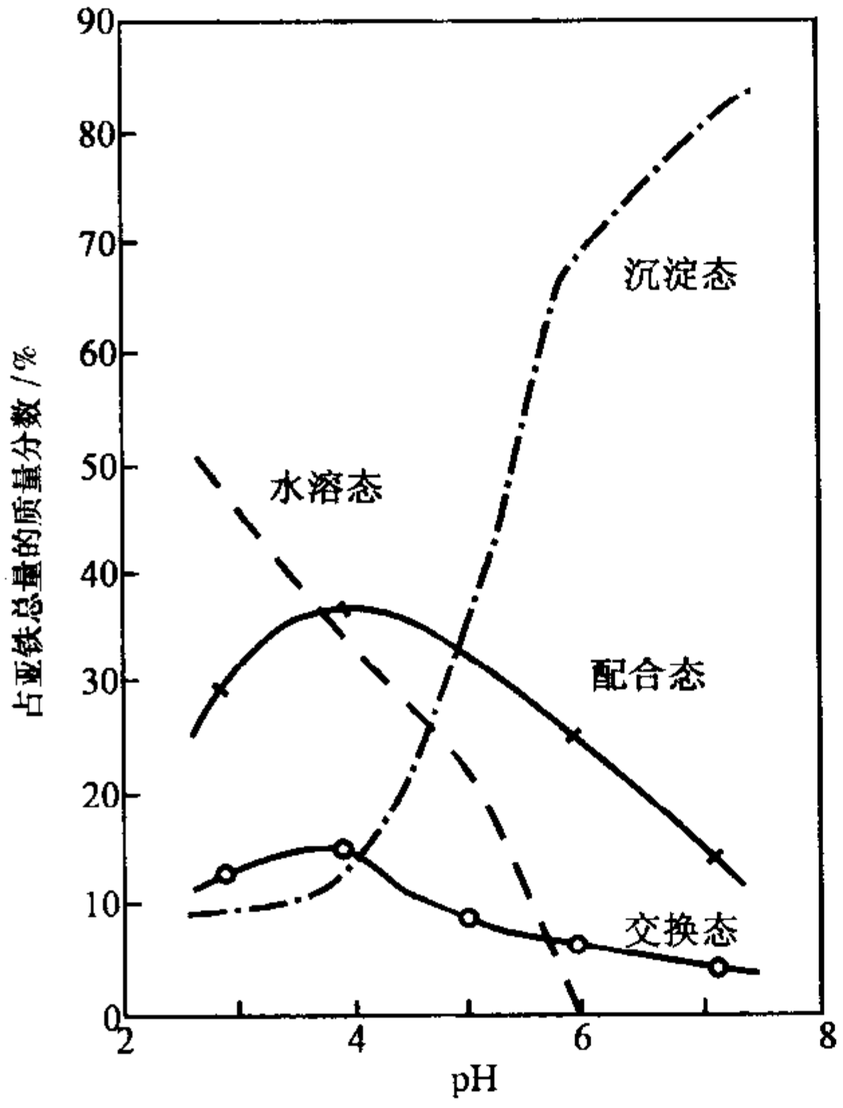


图 3.8　pH 值对亚铁存在形式的影响

pH＝（4.7～4.8）时才会沉淀；当溶液中有 Cl^- 时，它直到 pH 值为 5.8 时才开始沉淀；溶液中有 NO_3^- 时，它沉淀的 pH 值将进一步提高到 5.8～6。由于天然溶液的组分复杂多变，所以实际情况并不像表列的数据那样确定和简单，但表列数据仍指示了各种金属元素在水溶液中以氢氧化物形式迁移的相对难易程度。

pH 值的大小对氢氧化物的溶解与沉淀有重要影响（对氧化物也有相似的影响，因为氧化物的水化物即氢氧化物或其缩水氢氧化物）。现在讨论一下金属氢氧化物［$M(OH)_n$］沉淀时的情况，由于存在反应：

$$M^{n+} + nOH^- = M(OH)_n$$

该反应的平衡常数为：

$$K = 1/[M^{n+}][OH^-]^n = 1/K_{sp}[M(OH)_n] \times C$$

因 $M(OH)_n$ 的活度积常数 $K_{sp}[M(OH)_n] = [M^{n+}][OH^-]$，设 C 为一相关常数，据此可得：由于存在 $[OH^-] = K_{sp}[H_2O]/[H^+]$，$[OH^-]^n = K_{sp}^n[H_2O]/[H^+]$，代入上式并取对数后，可得：

$$pH = \lg K_{sp}^{1/n}[M(OH)_n] \times C^{1/n}/K_{sp}[H_2O] - 1/n \lg[M^{n+}]$$

式中 $[M^{n+}]$ 是沉淀 $M(OH)_n$ 时处于平衡的阳离子 M^{n+} 的浓度。可见形成金属氢氧化物 $M(OH)_n$ 沉淀时的最低 pH 值与金属阳离子的浓度 $[M^{n+}]$ 有关；上式也表明在已知 pH 值的情况下，能形成金属氢氧化物沉淀的金属阳离子的最低浓度 $[M^{n+}]$。

溶液 pH 值对元素行为的影响具体表现为：

（1）pH 值影响氢氧化物是否自溶液中沉淀，导致不同元素的氢氧化物在水介质中的迁移能力不同，如 Mg 的氢氧化物自溶液中沉淀的 pH 值较高，Mg 在水介质中的迁移能力明显大于 Al 和 Fe。值得注意的是：同一种元素的不同价态离子的氢氧化物，它们的迁移能力也不同，如前面已列举过的 Fe^{2+} 的氢氧化物迁移能力大于 Fe^{3+} 的氢氧化物。另外，在稀溶液中元素沉淀的 pH 值将有所升高，如在稀溶液中 $Ga(OH)_3$ 和 $Al(OH)_3$ 沉淀的 pH 值可以比表列数据大 1～2。

（2）pH 值影响元素的共生或分离：在内生作用条件下 Fe、Mn 两元素常共生在一起，但在表生条件下由于风化时环境 pH 值的控制，两者可能发生分离。由于 Fe、Mn 氢氧化物沉淀的 pH 值不同，Fe 的氢氧化物沉淀的 pH 值较低，在酸性条件下风化作用的产物往往是纯铁帽（Mn 随水介质移出），而在碱性条件下风化作用形成锰-铁帽（两者均不能迁移）。

（3）影响两性元素的迁移形式：在不同的 pH 值条件下两性元素的迁移形式不同，一般在酸性条件下它们以简单离子或氢氧化物的形式迁移，而在碱性条件下以酸根络合物的形式迁移。

（4）盐类的水解是低温水—岩作用中常见的一种化学反应。这一反应多生成酸，因此作用过程受 pH 值的控制。如前述在氧化带和矽卡岩中盐类的水解，均会生成酸：

$$Fe_2(SO_4)_3 + 6H_2O \longrightarrow 2Fe(OH)_3 + 3H_2SO_4$$

$$\downarrow \rightarrow Fe_2O_3 + nH_2O \quad \text{发生铁矿化}$$

$$2Na_3[FeCl_6] + 3H_2O \longrightarrow Fe_2O_3 + 6HCl + 6NaCl \quad \text{铁帽}$$

由于以上过程均会生成酸，上述过程在强酸条件下均不能实现。

3.3.2.2　氧化还原电位 Eh 的影响

（1）环境的氧化还原电位 Eh。氧化还原半反应及标准电极电位 E_0 是由元

素在半反应前后离子的价态和存在形式决定的，表 3.10 给出了部分氧化还原半反应的标准电极电位。自然界的氧化还原反应并非都是在标准状态下进行的，而且自然体系是多组分体系，因此有必要获知环境的氧化还原电位 Eh 和非标准条件下氧化还原半反应的电极电位 E。当体系处于平衡状态时，体系中各氧化还原半反应的电极电位（非标准电极电位）E 应与环境的氧化还原电位 Eh 相等，即在多组分体系中 Eh 及氧化还原反应的限度为：

$$Eh = E_1 = E_2 = E_3 = \cdots\cdots = E_n$$

表 3.10　氧化还原半反应的标准电极电位（25 ℃，10^5 Pa）

在酸性溶液中	E^e/V	在酸性溶液中	E^e/V
$K = K^+ + e^-$	-2.93		
$Ca = Ca^{2+} + 2e^-$	-2.87	H_2SO_3（水溶液相）$+ H_2O = SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^-$	+0.17
$Na = Na^+ + e^-$	-2.71	$Ag + Cl^- = AgCl + e^-$	+0.22
$Mg = Mg^{2+} + 2e^-$	-2.37	$As + 2H_2O = HAsO_2 + 2H^+ + 3e^-$	+0.25
$U = U^{3+} + 3e^-$	-1.80	$Cu = Cu^{2+} + 2e^-$	+0.34
$Al = Al^{3+} + 3e^-$	-1.66	$HAsO_2$（水溶液相）$+ 2H_2O = H_3AsO_4$（水溶液相）$+ 2H^+ + 2e^-$	+0.56
$Mn = Mn^{2+} + 2e^-$	-1.18		
$Zn = Zn^{2+} + 2e^-$	-0.76	$Fe^{2+} = Fe^{3+} + e^-$	+0.77
$U^{3+} = U^{4+} + e^-$	-0.61	$Ag = Ag^+ + e^-$	+0.80
$Fe = Fe^{2+} + 2e^-$	-0.41	$Fe^{2+} + 3H_2O = Fe(OH)_3 + 3H^+ + 3e^-$	+0.98
$Co = Co^{2+} + 2e^-$	-0.28	$Au + 4Cl^- = AuCl_4^- + 3e^-$	+1.00
$Ni = Ni^{2+} + 2e^-$	-0.24	$2H_2O = O_2$（气相）$+ 4H + 4e^-$	+1.23
$Pb = Pb^{2+} + 2e^-$	-0.13	$Mn^{2+} + 2H_2O = MnO_2$（固相）$+ 4H^+ + 2e^-$	+1.23
$H_2 = 2H^+ + 2e^-$	0.00	$Au = Au^{3+} + 3e^-$	+1.50
H_2S（水溶液相）$= S + 2H^+ + 2e^-$	+0.14	$Mn^{2+} = Mn^{3+} + e^-$	+1.51
$Cu^+ = Cu^{2+} + e^-$	+1.67	$Mn^{2+} + 4H_2O = MnO_4^- + 8H^+ + 5e^-$	+1.51
$S^{2-} + 4H_2O = SO_4^{2-} + 8H^+ + 8e^-$	+0.16	$Au = Au^+ + e^-$	约 +1.68
在碱性溶液中	E_0/V	**在碱性溶液中**	E_0/V
$Mg + 2OH^- = Mg(OH)_2 + 2e^-$	-2.69	$H_2 + 2OH^- = 2H_2O + 2e^-$	-0.83
$U + 4OH^- = UO_2 + 2H_2O + 4e^-$	-2.39	$Fe(OH)_2 + OH^- = Fe(OH)_3 + e^-$	-0.55
$Al + 4OH^- = Al(OH)_4^- + 3e^-$	-2.32	$S^{2-} = S + 2e^-$	-0.48
$Mn + 2OH^- = Mn(OH)_2 + 2e^-$	-1.55	$2Cu + 2OH^- = Cu_2O + H_2O + 2e^-$	-0.36
$Zn + 2OH^- = Zn(OH)_2 + 2e^-$	-1.25	$Cu_2O + 2OH^- + H_2O = 2Cu(OH)_2 + 2e^-$	-0.08
$SO_3^{2-} + 2OH^- = SO_4^{2-} + H_2O + 2e^-$	-0.93	$Mn(OH)_2 + OH^- = Mn(OH)_3 + e^-$	-0.05
$Fe + 2OH^- = Fe(OH)_2 + 2e^-$	-0.89	$4OH^- = O_2 + 2H_2O + 4e^-$	+0.40

（据 Kranskoph，1979）

（2）非标准条件下氧化还原反应的电位（E）的计算。氧化还原反应电位与反应自由能存在确定的函数关系。如在酸性环境和标准条件下，对氧化还原反应 $Fe^{2+} + V^{5+} = Fe^{3+} + V^{4+}$ 来说，氧化还原半反应的电极电位分别为：

$$Fe^{2+} = Fe^{3+} + e^- \qquad E_0 = 0.77V$$

$$V^{4+} = V^{5+} + e^- \qquad E_0 = 1.00V$$

标准状态下反应的吉布斯自由能变化 ΔG_r^0 与反应时电子得失个数 n、法拉第常数 F 及两反应电极电位差值 ΔE 有关，如上例 Fe-V 体系，在酸性环境中，下列等式成立：

$$\Delta G_r^0 = nF\Delta E = 96.5 \times (-0.23) = -22.195\ kJ$$

为确定在任意条件（非标准状态）下反应的电极电位，将化学反应等温式代入，可得：

$$E = E_0 + (RT/nF) \ln (c_{氧化态}/c_{还原态}) = E_0 + (0.059/n) \lg (c_{氧化态}/c_{还原态})$$

式中：$c_{氧化态}$为半反应中氧化态的浓度；$c_{还原态}$为半反应中还原态的浓度。反应的氧化还原电位 E 与反应平衡常数 K 的关系式经推导为：

$$E^{\ominus} = \Delta G_r^0/nF = -2.303RT\lg K/nF = (-0.059/nF) \lg K$$

非标准状态下，反应的氧化还原电位 E 是温度的函数，E 与温度的关系为：

$$E = (\Delta H - T\Delta S)/nF$$

由上式可以看出，组分氧化态和还原态的浓度对 E 值的影响是第一位的，温度也有影响。当反应有 H^+ 或 OH^-（无论是反应物还是生成物）参加时，E 值还受 pH 值影响。

3.3.2.3 $E^{\ominus}$ 及 Eh 对化学作用的影响

首先，$E^{\ominus}$ 和 Eh 值确定了变价元素的价态，当 $Eh > E^{\ominus}$ 时，变价元素主要以高价态形式存在，当 $Eh < E^{\ominus}$ 时，变价元素主要以低价态形式存在。

元素的价态和存在形式不同，元素的迁移能力也不同。大部分元素在以氢氧化物形式存在时，低价易迁移，当环境突然转变为氧化环境时，元素迁移能力急剧降低，环境突然转变处就构成氧化障。当元素呈酸根或络合物形式存在时，高价易迁移，当环境突然转变为还原环境时，元素迁移能力急剧降低，环境突然变化的地带就构成还原障。

Eh 值主要对于像 Fe、Mn 等变价元素化合物的溶解度有很大影响，而对非变价元素，如 Al、Si 等的沉淀和溶解的影响则较小。

Fe、Mn 为变价元素，在氧化条件下多呈高价化合物，形成赤铁矿（Fe_2O_3）、软锰矿（MnO_2）等矿物；在弱氧化—弱还原的过渡条件下，则形成海绿石 $\{K_{<1}(Fe^{2+}、Fe^{3+}、Al、Mg)_{2-3} \cdot [Si_3(Si、Al)O_{10}](OH)_2 \cdot nH_2O\}$ 及鲕绿泥石 $[Fe_4^{3+}Al(AlSi_3O_{10})(OH)_6 \cdot nH_2O]$；在还原条件下 Fe、Mn 多呈低价化合物，生成菱铁矿（$FeCO_3$）、菱锰矿（$MnCO_3$）等；在强还原条件下则生

成黄铁矿（FeS_2）、硫锰矿（MnS）等矿物。

对于 Fe、Mn 矿物，环境的 Eh 值不同时，不但所形成的 Fe、Mn 矿物的类型不一样，而且高价铁、锰矿物的溶解度也比低价矿物的溶解度小数百倍以至数千倍，因此相比之下，高价铁、锰的化合物要难搬运得多。

如果已知化合物的生成自由能，则反应的平衡状况取决于体系中的氧分压 P_{O_2}，阳离子活度 $\alpha_{阳离子}$及溶液的 pH 值。在沉积作用带，最普通的介质是水，当标准化学电位 E^e 为已知时，可以计算不同 pH 值的溶液中化学反应的 Eh 值。例如：

$$2H_2O \longrightarrow O_2 + 4H^+ + 4e \qquad E^e = 1.229V$$

式中：E^e 指水中氢离子活度等于 1，$P_{O_2} = 1 \times 10^5$ Pa 时的标准电极电位。根据能斯特方程，其一般式为：

$$Eh = E^e + RT/(4F) \cdot \lg [P_{O_2}] \cdot [H^+]^4$$

如溶液 pH = 7，$P_{O_2} = 1$，则有：

$$Eh = 1.229 + (0.05916/4) \cdot \lg (10^{-28}) = 1.229 - 0.414 = 0.815V$$

由计算结果可以看出，如 P_{O_2}变化不大，对 Eh 的影响很小。假设 $P_{O_2} = 10^3$ Pa，则所引起的 Eh 值变化只有［（0.05916/4）$\lg 10^{-2}$］，即 0.03V。在任何氧化还原系统中（如 $Fe^{2+} - Fe^{3+}$），离子的稳定性主要取决于溶剂 P_{O_2}的化学作用及变价离子参与的固相的性质。

在不同的 pH 条件下，同一元素从低价态向高价态转变要求的 Eh 值条件（氧化还原电位）是不同的。以铁为例，在酸性溶液中，$Fe^{2+} = Fe^{3+} + e^-$ 反应的氧化还原电位为 0.77（eV）；在碱性溶液中，$Fe(OH)_2 + OH^- = Fe(OH)_3 + e^-$ 反应的氧化还原电位为 −0.55（eV），说明在碱性溶液中低价离子更容易被氧化成高价。需要指出的是：只有在 H^+ 或 OH^- 离子参与反应的氧化还原过程中，溶液的 pH 值才会对反应的氧化还原电位产生影响，这一点由图 3.9 水溶液中铁不同存在形式的稳定场范围可以看出：在 pH 值小于 3 时，$Fe^{2+} = Fe^{3+} + e^-$ 反应中没有 H^+ 或 OH^- 离子参与作用，反应的氧化还原电位不随 pH 值的改变发生变化。

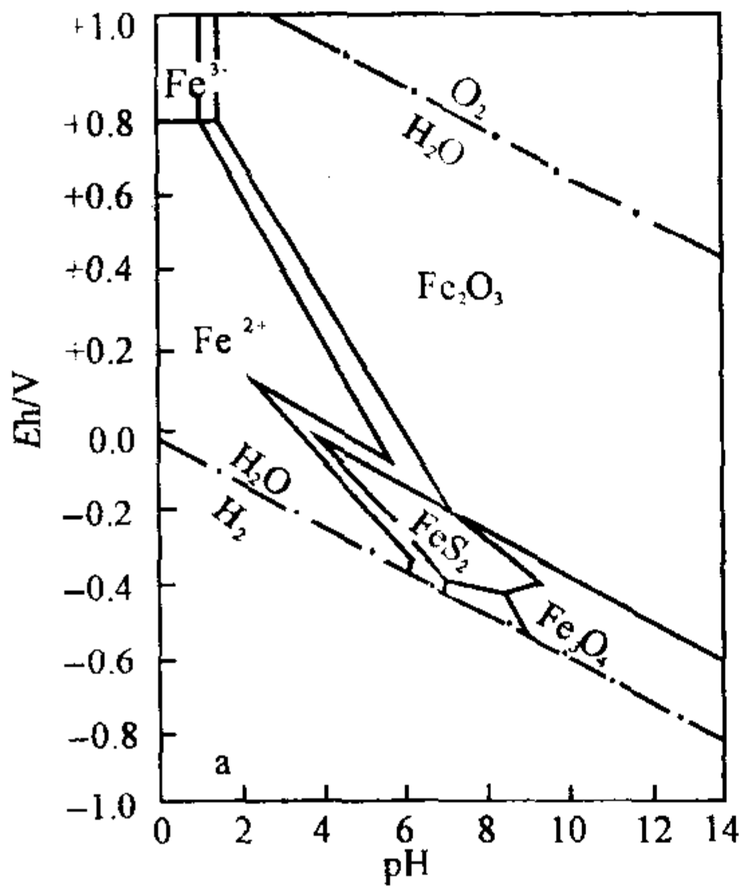


图 3.9　水溶液中铁不同存在形式的 pH-Eh 范围

各种主要的溶解物质沉淀时，都需要一定的 Eh-pH 条件，也就是说平衡的建立需要一个稳定的物理化学条件。

3.3.2.4　温度和压力的影响

温度与蒸发作用对易溶盐类矿物的沉积有

特殊的影响，Ca、Mg 的硫酸盐及 K、Na 的碳酸盐、氯化物等，都需要在具有一定封闭条件的沉积环境、炎热干燥的气候、蒸发作用强烈的水体中才能沉积。

温度的影响并不仅限于蒸发和增大物质浓度，温度的升高或降低可以改变反应进行的方向。降低温度，有利于化学平衡向放热方向移动；升高温度，有利于化学平衡向吸热方向移动。但地表条件下温度变化不大，因而对矿物溶解度的影响也就不十分显著了。

压力也是影响作用方向的一个重要的因素。压力增大时，平衡向体积减小（气体摩尔总数减小）的方向移动；压力减小时，平衡向体积增大（气体摩尔总数多）的方向移动。最明显的例子是 CO_2 含量的变化对碳酸钙沉淀的影响，沉淀反应如下：

$$\underset{\text{固}}{CaCO_3} + \underset{\text{气}}{CO_2} + \underset{\text{液}}{H_2O} \longrightarrow \underset{\text{液}}{Ca(HCO_3)_2}$$

在上式中，当 P_{CO_2} 增大时，水中 CO_2 浓度增大，平衡向右移动：即 $CaCO_3$ 消失；当 P_{CO_2} 减小时，水中 CO_2 浓度减小，平衡向左移动，出现 $CaCO_3$ 沉淀。水中的 CO_2 含量与温度、压力有一定的关系。一般随温度增高，CO_2 含量减小；随压力增大，CO_2 的含量增加。所以在温泉的出口附近常常能够见到大量的钙华沉淀。这是因为地下水溢出地表时压力骤然降低，大量溶解的 CO_2 逸出，造成碳酸盐的过饱和沉淀。海洋中 CO_2 含量的分布与海水深度有一定关系，含 CO_2 最多的海水一般都是在 400 ~ 500 m 水深的温暖浅海中，这是碳酸盐过饱和沉淀的最佳深度。

二氧化碳在大气中的含量为 0.03%，显然不会影响对铁的氧化矿物的稳定关系。二氧化碳也是一种氧化剂，易溶于水，在雨水中的含量可达 2.14%，为大气中含量的 700 ~ 800 倍，在河水和地下水中含量更高，甚至是大气的 1000 ~ 2000 倍。水中有游离碳酸存在时比纯水对周围环境的破坏性要大得多，如蛋白石的溶解度，在含二氧化碳的水溶液中比不含二氧化碳的溶液中要高出 1 倍左右，所以它也是一种不可忽视的重要氧化剂。碳酸盐类岩石在风化过程中所释放的二氧化碳和有机质降解所生成的二氧化碳，在表生地质过程中都扮演着重要的角色。其反应方程式如：

$$CaCO_3\text{（方解石）} + H_2O \longrightarrow Ca^{2+} + OH^- + HCO_3^-$$

$$(CH_2O)_{106}(NH_3)_{16}(H_3PO_4) + 138O_2 \longrightarrow 106CO_2 + 16HNO_3 + H_3PO_4 + 122H_2O$$

近地表大气中二氧化碳的分压比标准值要高一些，水体中二氧化碳的含量有些波动。

实际上，除体系组成和环境的物理化学条件外，物质在进入迁移介质前的存在状态对元素的迁移的能力也会产生影响，如同为 SiO_2，在较低的温度和相同

pH 值条件下，非晶质 SiO_2 的溶解度比石英的溶解度高约一个数量级(图 3.10)。在图 3.10 上也可以看出温度和 pH 值对元素进入水介质难易程度的影响。

3.3.2.5　地球化学障

在元素迁移途中，如果环境的物理化学条件发生了急剧变化，导致介质中原来稳定迁移的元素其迁移能力下降，元素因形成大量化合物而沉淀，则这些引起元素沉淀的条件或因素就称为地球化学障。如前面讲到低价铁比高价铁容易迁移，原来在还原环境下可稳定迁移的 Fe^{2+} 一旦进入强氧化环境中时，大部分将转化成 Fe^{3+} 并发生沉淀，此时，水介质的氧化—还原界面就构成了铁的氧化障。表 3.11 列出了表生环境中常见的地球化学障。

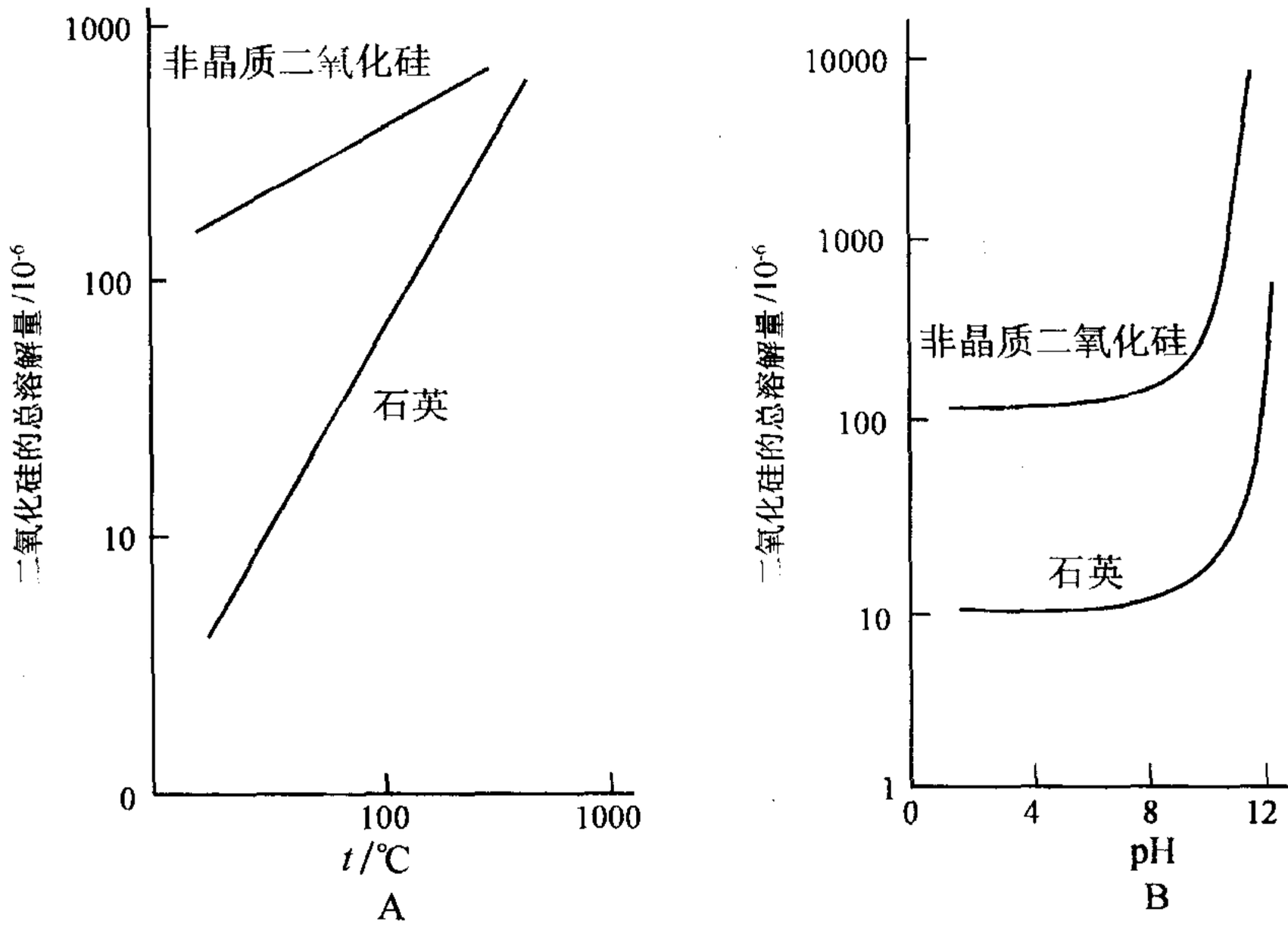


图 3.10　非晶质 SiO_2 的溶解度与石英溶解度对比图

表 3.11　表生环境常见的地球化学障类型

障的类型	特　　点
吸附障	由于胶体、有机质等强烈吸附，微量元素从地表和地下水中沉淀
酸性-碱性障	当深层弱酸性土壤溶液与更深层的富含碳酸盐的物质（如石灰石）相遇时，被稀释的酸性矿坑水和沼泽水溶液中析出铁、镍和其他金属
氧化障	缺氧的地下水和沼泽水与富氧的地表水相遇时，在地表水中的铁、锰氧化物沉淀，许多微量元素以吸附的形式随同沉淀
还原硫化氢障	H_2S 含量急剧增高，大多数金属以硫化物形式沉淀
还原潜育障	金属以络阴离子形式沉淀，如生成铀、钒、钼的难溶络合物
硫酸盐和碳酸盐障	硫酸盐或碳酸盐水与富含钙、锶、钡的其他类型水相互作用带，伴有石膏化、天青石化
蒸发障	地下水强烈蒸发地段，伴随盐渍化、石膏化等

3.4 水-岩化学作用的实例

在岩石圈中有水活动的地方都可以发生水-岩化学作用，在大陆表生作用带，分布范围最广的作用是风化过程。在海洋中则主要进行沉积作用。在地表以下，各种热液（包括高温和低温）活动也会引发水-岩化学作用，高温水-岩化学作用中研究得较多的包括热液成矿和交代作用，下面分别以实例说明各类作用的基本特征。

3.4.1 风化过程中的水-岩化学作用

已形成的岩石（包括矿石）进入地球表层后，由于环境的物理化学条件发生了变化，为了要与新的环境取得平衡，原有的物质存在形式（包括元素含量和组合、元素的结合方式等）将发生深刻的变化。

表生环境是一个在太阳能和重力能作用下的多组分动力学体系，表生环境温度不高但变化迅速，压力为常压且变化小；有广大的自由空间且富含氧气及二氧化碳；水可以以气、液、固三种相态参加作用；生物活动和作用异常强烈，尤其近现代有人类活动参与；表生化学过程多为放热反应。表生有机作用使大分子量及分子量不定的物质大量产生，元素间过渡型的结合形式亦大量出现。

当外部静压力降低后，岩石首先遭受物理改造，当环境中的水、水中溶解的阴离子和 CO_2、O_2 等与岩石发生作用时，岩石开始发生化学变化，使岩石和矿物的组分、结构彻底被改造。生物参与物理、化学作用会加剧对岩石的分解。

硅酸盐矿物经历化学作用和生物化学作用后，形成一系列次生矿物，主要有粘土矿物类及铁、锰、铝的含水氧化物。经化学风化后，一部分元素进入次生矿物，另一部分物质成为可溶物，如碱金属和碱土金属 K、Na、Ca、Mg 等以阳离子形式，以及 CO_3^{2-} 和 SO_4^{2-} 等以阴离子形式溶于水中。一般来说，K^+、Mg^{2+} 可以被粘土强烈吸附，Ca^{2+}、Na^+ 更容易呈离子态溶于水中被迁移。

碳酸盐类岩石遭受强烈的化学作用时，在含 CO_2 的水的作用下，Ca、Mg 被大量溶解，但其他重金属元素几乎全部被残留下来而富集。

经水-岩作用后的超基性岩以富含 Cr、Co 为特征，Ni 含量也较其他岩石高。在潮湿地区，中酸性岩石中的大部分元素被雨水带走，残余组分形成硅铝质风化壳。在干旱地区由于形成钙积层或钙质风化壳，使环境呈碱性，可构成碱性障。

铁帽是表生水-岩作用的特殊产物，由含铁硫化物、氧化物风化后形成的铁的含水氧化物呈土状或结核状物质组成，许多著名矿床都是通过铁帽被发现

的。

表生带中元素的活动性与 pH-*Eh* 条件有联系。如铜和钼在氧化、酸性的介质中两者都具有中等或高的活动性，但在中性和碱性条件下钼、铜的活动性差异很大。因此，在斑岩铜矿中铜和钼常伴生，但在表生作用带钼形成钼酸根络阴离子进入水中稳定迁移，而铜则生成碱式碳酸盐在原地沉淀。又如，在内生条件下 Pb 和 Zn 经常相伴，但在表生条件下，Pb 的氧化产物 $PbSO_4$ 的溶解度很小，极易沉淀，而 Zn 的氧化产物 $ZnSO_4$ 的溶解度很大，易进入水中迁移。Ni、Co 也有类似的情况，在内生作用过程中两者密切伴生，在表生氧化条件下，$NiSO_4$ 在水中稳定迁移，而 Co 则被氧化形成 Co^{3+} 后很快被 $Fe(OH)_3$ 吸附，表现为 Co 的富集。

影响风化作用的因素主要有：

(1) 母岩的化学成分和矿物的耐风化能力。矿物在风化过程中的稳定性大小的顺序一般为：氧化物 > 硅酸盐 > 碳酸盐和硫化物，而且矿物成分越单一的岩石越难被风化。存在于矿物中的类质同象混人物，常可能对风化过程起催化作用，使矿物加快氧化和溶解。例如，富含 Fe、Mn、Cd 的闪锌矿，其风化速率要比几乎不含类质同象混人物的闪锌矿大得多。矿物在风化过程中的相对稳定性还取决于矿物的颗粒大小、矿物集合体结构和可渗透性等。

(2) 环境条件。除水以外，影响表生作用的主要物理化学因素有温度、大气中的氧和二氧化碳、水介质的酸碱度，以及环境的氧化还原条件等。

3.4.1.1 风化壳的分带及硅、铝和铁的分异演化

3.4.1.1.1 风化壳的形成和风化壳发育的阶段性

暴露在地表的岩石经风化后，不稳定的矿物发生分解，可溶性物质随水流失，剩下的物质残留原地，与经生物风化形成的土壤在陆地上形成不连续的薄壳，称为风化壳。风化壳中典型的化学反应主要有溶解反应和氧化还原反应(表 3.12)。风化壳中元素的迁移包括淋滤和聚积两个方面。不同元素被淋滤的速度波动范围很大，如 Cl 和 S 较 Al、Fe、Ti 带出的速度快近千倍，使风化壳中相应聚积了 Al、Fe、Ti 等活动性小的元素。

风化过程中矿物风化的阶段性表现得非常突出，一种原生矿物经风化向最终产物的转化通常都不是直接完成的。如硅酸盐风化转变的一般过程是：钾长石→绢云母→水云母→高岭石；辉石→角闪石→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。

风化壳具有分带性，最下面是新鲜的原岩（母岩），向上过渡到半分解的岩石，再向上到近地表为完全被分解的部分。Ginsburg（1947）将风化剖面由下而上划分为三个带：①半分解带和部分淋滤的基岩，被淋滤的物质是基性硅酸盐，带内含有大量原生的残留矿物，也有水化的置换物（云母、绿泥石、水云母、水绿泥石），并且还积累有渗透下来的物质，本带的 pH 值一般是 8.5～9 或

表 3.12　典型的化学风化反应举例

风化反应类　型	反应举例	化学反应式
同成分溶解反应	石英溶解	SiO_2（固相）$+2H_2O=H_4SiO_4$
	方解石溶解	$CaCO_3$（固相）$+H_2O=Ca^{2+}+HCO_3^-+OH^-$
	三水铝矿溶解	$Al_2O_3\cdot3H_2O$（固相）$+2H_2O=2Al(OH)_4^-+2H^+$
	镁橄榄石溶解	Mg_2SiO_4（固相）$+4H_2CO_3=2Mg^{2+}+4HCO_3^-+H_4SiO_4$
	铁橄榄石溶解	Fe_2SiO_4（固相）$+H_2CO_3=2Fe^{2+}+4HCO_3^-+H_4SiO_4$
	滑石溶解	$Mg_6Si_8O_{20}(OH)_4$（固相）$+12H^++8H_2O=6Mg^{2+}+8H_4SiO_4$
异成分溶解反应	菱镁矿→水镁石	$MgCO_3$（固相）$+2H_2O=HCO_3^-+Mg(OH)_2$（固相）$+H^+$
	高岭石→三水铝矿	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$（固相）$+5H_2O=2H_4SiO_4+Al_2O_3\cdot3H_2O$（固相）
	钠长石→高岭石	$NaAlSi_3O_8$(固相)$+11/2H_2O=Na^++OH^-+2H_4SiO_4+1/2Al_2Si_2O_5(OH)_4$(固相)
	钙长石→高岭石	$CaAl_2O_8$(固相)$+3H_2O=Ca^{2+}+2OH^-+Al_2Si_2O_5(OH)_4$(固相)
	钾长石（正长石）→云母	$3KAlSi_3O_8$（固相）$+2H_2CO_3+12H_2O=2K^++2HCO_3^-+6H_4SiO_4+KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2$（固相）
	斜长石（中长石）→高岭石	$4Na_{0.5}Ca_{0.5}Al_{1.5}Si_{2.5}O_8+6H_2CO_3+11H_2O=2Na^++2Ca^{2+}+4H_4SiO_4+6HCO_3^-+3Al_2Si_2O_5(OH)_4$（固相）
	钠长石→钠蒙脱石	$7NaAlSi_3O_8$（固相）$+6H^++20H_2O=6Na^++10H_4SiO_4+3Na_{0.33}Al_{2.33}Si_{3.67}O_{10}(OH)_2$（固相）
	黑云母→高岭石	$KMg_3AlSi_3O_{10}(OH)_2$（固相）$+7H_2CO_3+1/2H_2O=K^++3Mg^{2+}+7HCO_3^-+2H_4SiO_4+1/2Al_2Si_2O_5(OH)_4$（固相）
	氟磷灰石→羟磷灰石	$Ca_5(PO_4)_3F$(固相)$+H_2O=Ca_5(PO_4)_3(OH)$(固相)$+F^-+H$
	正长石→钠长石	$KAlSi_3O_8$（固相）$+Na^+=K^++NaAlSi_3O_8$（固相）
氧化还原反应	赤铁矿→磁铁矿	$3Fe_2O_3$（固相）$+H_2O+2e=2Fe_3O_4$（固相）$+2OH^-$
	黄铁矿→	FeS_2（固相）$+15/4O_2+7/2H_2O=Fe(OH)_3$（固相）$+4H^++SO_4^{2-}$
	方铅矿→	PbS（固相）$+4Mn_3O_4$（固相）$+12H_2O=Pb^{2+}+SO_4^{2-}+12Mn^{2+}+24OH^-$

更高；②未完全风化带或硅铝岩（粘土矿物）带，含有在弱碱性、中性和弱酸性条件下生成的蒙脱石族和高岭石族矿物，该带的 pH 值波动在 5～8.5；③风化残余带，通常在该带中的化合物有三氧化二铝、三氧化二铁、氧化锰等，介质已明显呈酸性，pH 值 < 5。

3.4.1.1.2　红土化过程中硅、铝和铁的化学演化

红土或砖红壤成因机制的核心是热带土壤中粘土矿物的稳定性问题。热带土壤可分为两类：一类是以粘土矿物为主的土壤；另一类是铁质红土和铝质红

土，其中粘土矿物含量较少。在铁质红土中含有赤铁矿、针铁矿、三水铝矿、勃姆矿等，很少见到一水硬铝石。如果红土化作用的最终产物是硅铝分离造成的无硅的三氧化二铝和无铝的二氧化硅的话，热带地区就不应该存在大量的硅铝未分离的粘土矿物。但实际上并非如此，热带的“半年雨季，半年旱季”的干湿交替的气候特点，可能是红土化作用发生的主要原因。在温度高、湿度大的雨季，二氧化硅等将被淋滤出去。在旱季地下水面明显下降，水溶液沿毛细管上升，将下部的三氧化二铁和三氧化二铝带到地表，在干旱条件下水被蒸发而沉淀出富铁红土和富铝红土。由于引起岩石风化的水溶液是近中性的（pH值为6~8），又较少含硫酸铁等氧化剂，因此，硅的胶体运移、微生物和植物参与热带风化作用等在红土化过程中有重要意义。

试验表明，在酸性或碱性溶液中均可将硅酸盐矿物（包括粘土矿物）中的二氧化硅分解出来。根据 Okamoto 等人的研究结果（图 3.11），当温度为 0 ℃，水的 pH 值介于 5.5~8 时，非晶质二氧化硅的溶解度是 100 mol/L 左右；当温度提高为 22 ℃，pH 为 6.5~7.5 时，溶解度约为 200 mol/L；当 pH 为 9.5 时，其溶解度分别为 200 mol/L（0 ℃）和 300 mol/L（22 ℃）。图 3.12 是铁、铝、硅三种氧化物在不同 pH 值的水溶液中的溶解度。氧化铁只在 pH < 3 的酸性溶液中溶解，实际上不可能从风化带中转移出去；三氧化二铝在弱酸性和弱碱性溶液中溶解，而在风化带中水溶液的 pH 值介于 4~9 时，也不能迁移。因此，硅与铁、铝两种元素在深度风化条件下应该发生分离。

以下是几个矿床的分带。从委内瑞拉圣伊西德罗风化淋滤型铁矿床的氧化分带，可以看出铁矿石在氧化条件下的进一步富集过程，氧化带自下而上的分

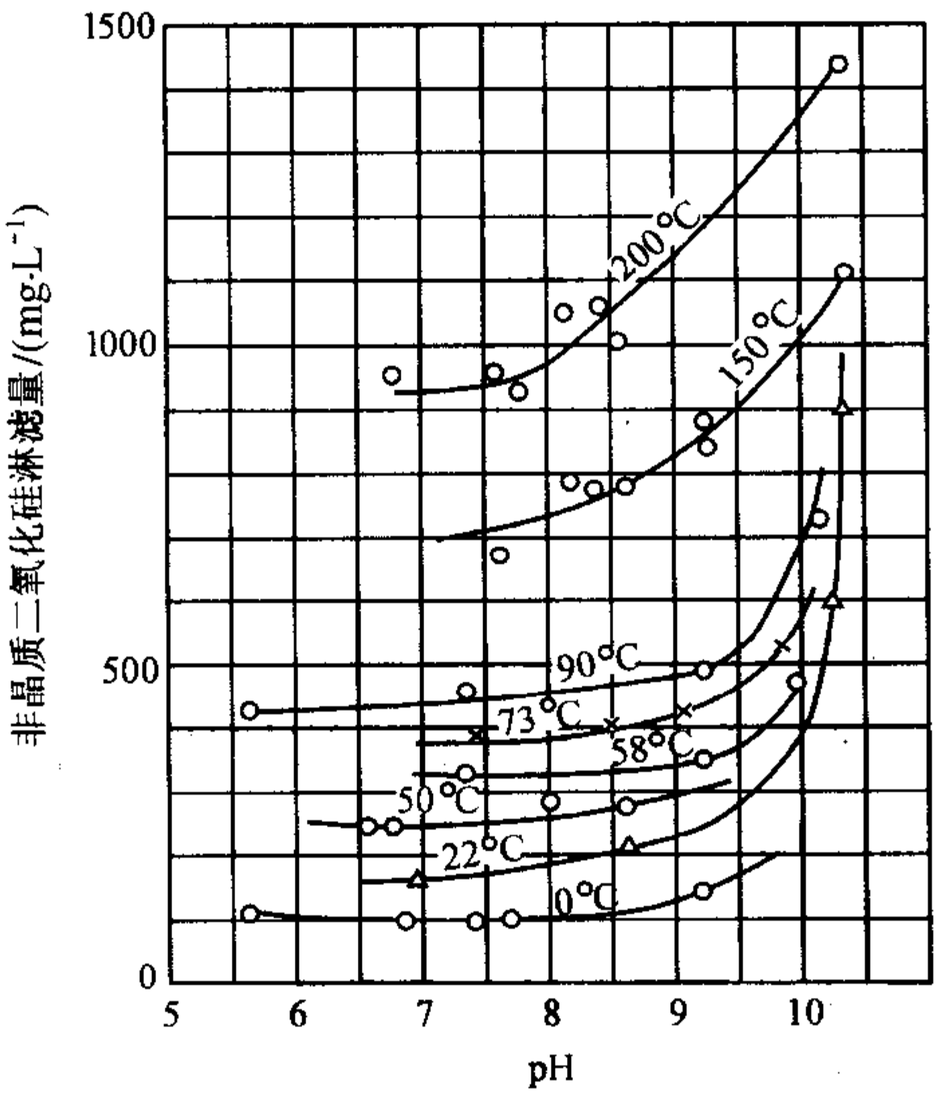


图 3.11　非晶质二氧化硅的溶解度

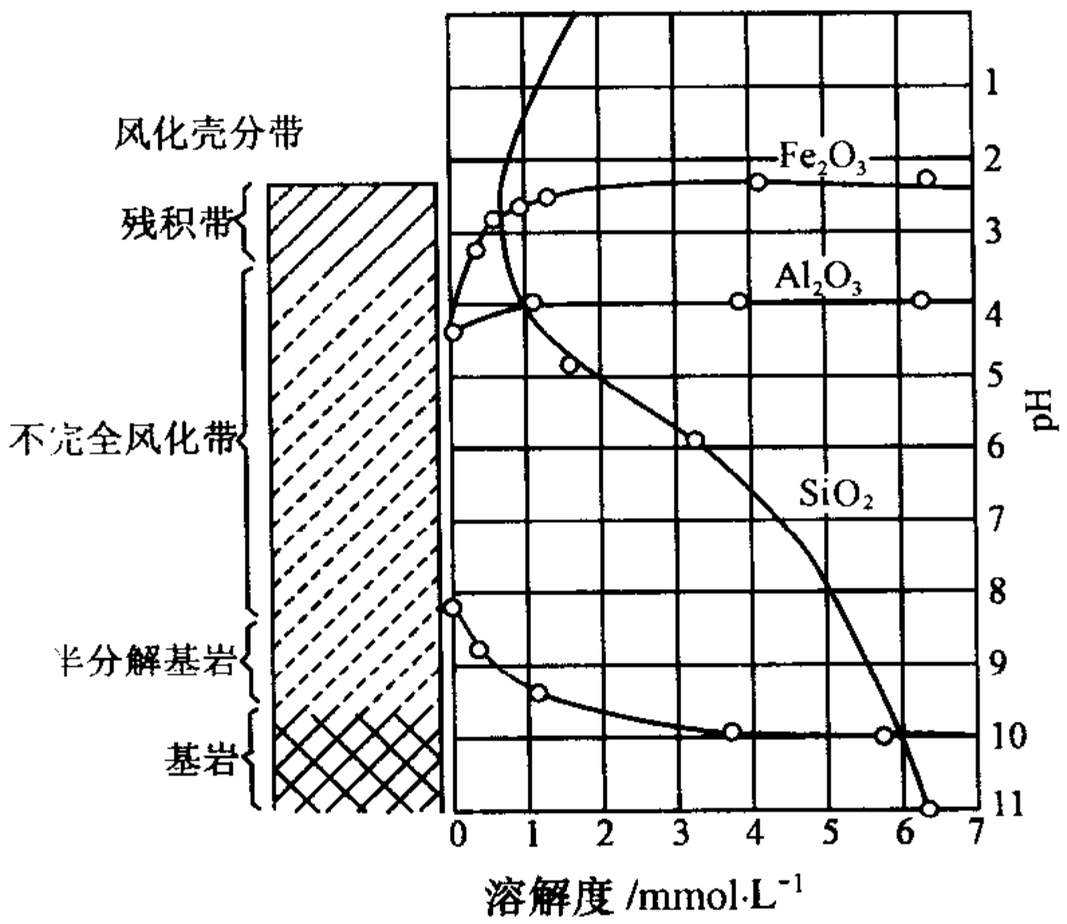


图 3.12　铁、铝和硅氧化物的溶解度与 pH 的关系

带是：①未风化的含铁层带，地下水是停滞的，pH > 7，岩石无明显变化；②含铁层的氧化淋滤带，地下水有移动现象，pH 值为 7 或稍低；③假象赤铁矿化带，地下水不起主要作用，其 pH 值 < 7；④水化作用带，常形成氢氧化铁的硬壳，水中含有机化合物，pH 值在 6 左右。

巴西米纳斯吉拉斯州铁四边形地区风化淋滤型富铁矿床自上而下也有类似的分带。其中的条带状铁硅建造（BIF）在经历了红土化过程的氧化后，铁矿石的品位提高了 1.6 ~ 1.8 倍。我国鞍山弓长岭铁矿也有上亿吨的富铁矿石，但是因为缺乏表生氧化富集作用，使得富铁矿石的比例大大降低。

海南蓬莱和福建漳浦—龙海的风化剖面是铁质富铝玄武岩形成富铝风化壳的例子，风化壳自下而上分为（李文达等，1995）：①弱风化玄武岩层，pH 值为 6.7 ~ 7.5；②含结核粘土层，该层主要矿物为高岭石、水针铁矿和石英碎屑等，含有机质 0.3% ~ 0.7%，粘土的 pH 值为 5.4 ~ 6；③结核状粘土质铝土矿层，主要矿物是三水铝石、针铁矿、高岭石等，粘土矿物的 pH 值为 4.7 ~ 5.6；④红土层，主要由高岭石、水针铁矿和（或）铝土矿豆石等组成，pH 值为 5 ~ 5.4。

以上两种红土型风化剖面有着很好的对比度。只是由于原岩的物质组成上存在差异，最后两者分别演化成了富铝风化壳和富铁风化壳。

上述风化剖面的共性是水溶液自下向上酸度递增，硅的溶解度递增，氧化作用的强度递增。这种分带也反映了风化作用的不同阶段，实际上硅酸盐矿物的分解是经历了一系列粘土矿物的演变才过渡到铝土矿物的，常温下钾长石—云母—高岭石—三水铝矿间的平衡反应如下：

$$3K[AlSi_3O_8] + 2H^+ + 12H_2O \longrightarrow KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2 + 6H_2SiO_4 + 2K^+$$
（钾长石）　　（脱钾）　　（钾云母）

$$2KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2 + 2H^+ + 3H_2O \longrightarrow 3Al_2[Si_2O_5](OH)_4 + 2K^+$$
（钾云母）　　（脱钾）　　（高岭石）

$$3K[AlSi_3O_8] + 2H^+ + 9H_2O \longrightarrow 3Al_2[Si_2O_5](OH)_4 + K^+$$
（钾长石）　　（脱钾）　　（高岭石）

$$KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2 + H^+ + 9H_2O \longrightarrow 3Al(OH)_3 + 3H_4SiO_4 + K^+$$
（钾云母）　　（脱钾）（三水铝石）

$$Al_2[Si_2O_5](OH)_4 + H_2O \longrightarrow 2Al(OH)_3 + 2H_4SiO_4$$
（高岭石）　　（脱硅）（三水铝石）

并非所有的风化壳都是现代风化作用的产物。如福建连城在上侏罗统中酸性火山岩下面赋存氧化锰富矿体，这种氧化锰矿体原来是下二叠统栖霞组的含锰岩层，后来在遭受了强烈的风化作用后，在中生代形成了古风化壳（陈华才，1989）。

3.4.1.2　硫化物矿床的表生氧化作用

硫化物矿床是地壳中分布极其广泛的金属矿床，几乎全部有色金属和贵金属及部分黑色金属都赋存在这类矿床中。自20世纪50年代以来，许多矿床学家都将注意力集中到现代成矿作用和成矿模拟试验研究方面，提出了很多重要的成矿模型。

研究得比较清楚的硫化物矿床氧化带，是以黄铁矿和黄铜矿为主的铜矿床，尤其是对细脉浸染型斑岩铜矿床次生富集规律的研究。后来又扩展到对铅、锌、金、银、钴、镍等硫化物矿床氧化带的研究，并应用化学热力学和动力学的基本原理，来分析和探讨表生成矿过程。

3.4.1.2.1　硫化物矿床氧化带的分带性

硫化物矿床氧化带主要是新第三纪以来的产物。硫化物矿床氧化带的形成经历了长期的氧化还原作用过程，应该将氧化带及其下面的原生硫化物矿床作为一个统一的系统来进行研究。

氧化带由上到下的垂向变化，实际上是一个氧化还原反应的进程。随着向深处延伸，氧化作用逐渐变弱以至消失，还原作用逐步加强，导致氧化带在不同深处出现了各具特色的矿物组合，造成氧化带还可以细分出一些亚带。北美学派（Emmons，1981）和俄罗斯学派（Smirnov，1965）的两种分带模式（图3.13）都是以地下水面为界，其上为氧化亚带，其下靠近水面处为氧化—还原亚带，再往下就是原生硫化矿石带。从水—岩作用的动力学条件分析，在潜水面以上是大气降水和地表水向下渗滤，水中富含溶解氧和二氧化碳，水溶液具有很大的氧化活力和很强的溶解力，大气也可能直接渗透进这一地带，造成一个强氧化亚带。在地下水面以下为水—岩交换作用区域，潜水缓慢地侧向运

动，水中溶解氧含量下降，大气已被隔离，水溶液的氧化能力急剧降低，处于氧化和还原作用相持的局面，这有利于次生硫化物富集亚带的出现。图 3.13 是硫化物矿床氧化带的理论分带。

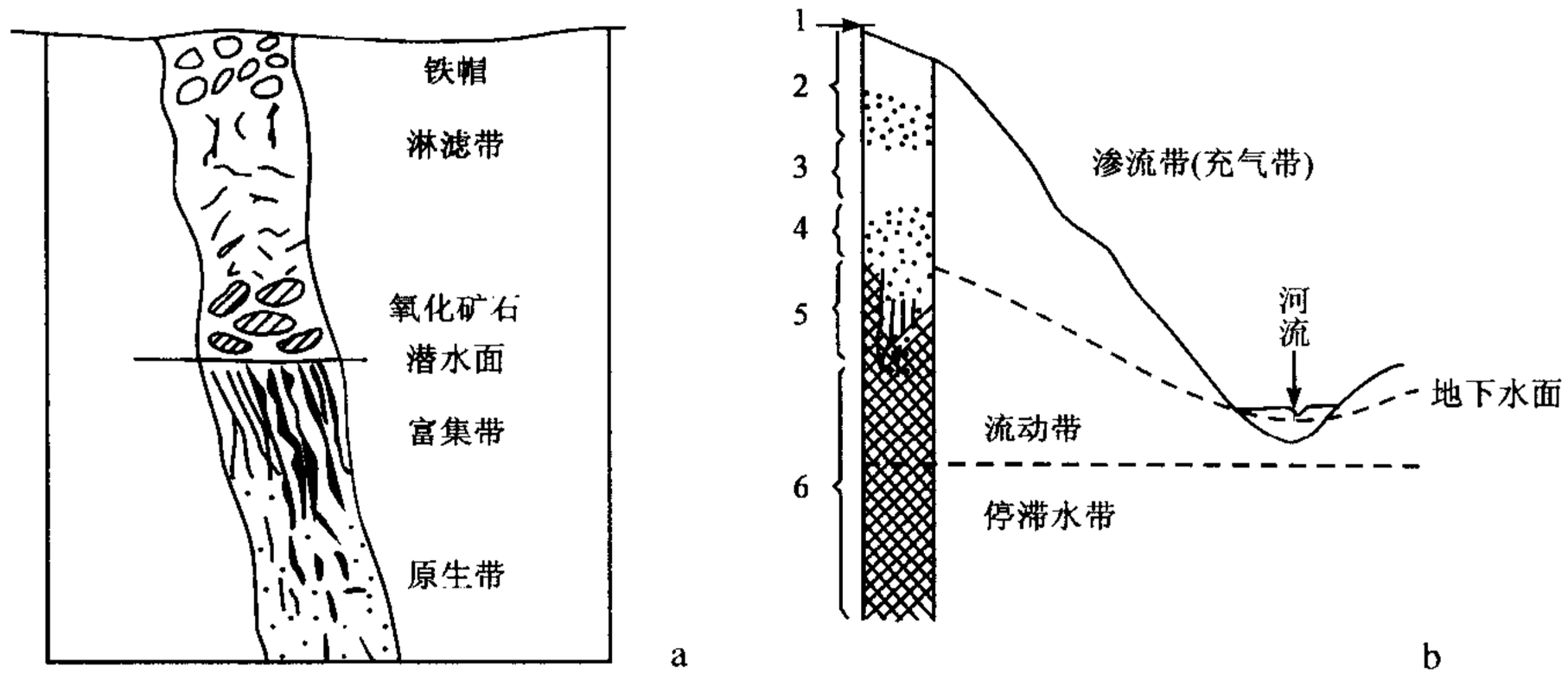


图 3.13　硫化物矿床氧化带分带示意图

（图 a 据 Jensen，1981；图 b 据 Smirnov，1965）1—地表层；2—氧化矿石亚带；3—淋滤矿石亚带；4—氧化富集矿石亚带；5—次生硫化物富集亚带；6—原生矿石带

陈建平等（1998）提出：西藏玉龙铜矿床经历了多次氧化成矿作用，形成了复杂的表生氧化作用分带。该矿床氧化带有以下分带：次生氧化物富集带、次生硫化物富集带和原生硫化物矿石带。按氧化带成矿阶段划分，大致可分为早期垂向氧化成矿作用和晚期侧向迁移叠加富集成矿作用。晚期侧向富集成矿生成的铜矿石品位高、厚度大，是玉龙铜矿最重要的成矿阶段。

3.4.1.2.2　硫化物在氧化带中的氧化方式

硫化物矿床的类型虽然多样，但主要硫化物矿物的种类相似，地表的氧化还原条件也相近。因此，氧化带中硫化物的氧化主要有以下方式：

黄铁矿的氧化（1）：$FeS_2 + 7/2O_2 + H_2O = FeSO_4 + H_2SO_4$

（含氧地下水）

$2FeSO_4 + H_2SO_4 + 7/2O_2 = Fe_2(SO_4)_3 + H_2O$

（硫酸铁溶液）

黄铁矿的氧化（2）：$FeS_2 + Fe_2(SO_4)_3 = 3FeSO_4 + 2S$

黄铜矿的氧化：$CuFeS_2 + 2Fe_2(SO_4)_3 = CuSO_4 + 5FeSO_4 + 2S$

闪锌矿的氧化：$ZnS + 4Fe_2(SO_4)_3 + 4H_2O = ZnSO_4 + 8FeSO_4 + 4H_2SO_4$

方铅矿的氧化：$PbS + Fe_2(SO_4)_3 + H_2O + 3/2O_2 = PbSO_4 + 2FeSO_4 + H_2SO_4$

银的氧化：$2Ag + Fe_2(SO_4)_3 = AgSO_4 + 2FeSO_4$

所有的硫化物均可被氧化成可溶的、微溶的或不溶的硫酸盐类。表 3.13 是在氧化带中一些常见的配体与过渡金属达到平衡时的最大浓度（活度）

(Kranskoph，1979)，铁与锰在给定的 *E*h 和 pH 条件下几乎不能进入溶液，因为它们的氧化物和氢氧化物呈高的氧化态而不能溶解。这些组分就被留在露头上形成褐黑色的“铁帽”。

表 3.13　一些金属与常见的阴离子平衡时的最大浓度⑦

	OH^- ①	CO_3^{2-} ②	SO_4^{2-} ③	Cl^- ④	*E*h ⑤	S^{2-} ⑥
Cu	$10^{-4.3}$	$10^{-5.0}$	>1	>1	$10^{-1.3}$	$10^{-14.3}$
Ag	>1	>1	>1	$10^{-6.7}$	$10^{-8.5}$	$10^{-15.0}$
Hg	$10^{-6.8}$	$10^{-6.8}$	$10^{-3.9}$	$10^{-9.5}$	$10^{-16.3}$	$10^{-33.3}$
Pb	>1	$10^{-5.4}$	$10^{-5.8}$	>1	>1	$10^{-7.5}$
Zn	0.2	$10^{-3.3}$	>1	>1	>1	$10^{-4.7}$
Cd	>1	$10^{-6.0}$	>1	>1	>1	$10^{-7.0}$
Sn	$10^{-7.8}$	$10^{-7.8}$	>1	>1	>1	$10^{-5.9}$
Ni	0.2	0.2	>1	>1	>1	$10^{-6.6}$
Co	>1	$10^{-3.3}$	>1	>1	>1	$10^{-5.6}$
Mn	$10^{-6.0}$	$10^{-6.0}$	>1	>1	>1	>1
Fe	10^{-13}	10^{-13}	>1	>1	>1	>1

(据 Kranskoph，1979)

①OH^- 的活度 10^{-8} mol/L（pH = 6），*E*h = 0.7eV。

②碳酸盐溶解总量 = 0.001 mol/L，pH = 6，*E*h = 0.7eV，在此条件下 CO_3^{2-} 活度 = $10^{-0.77}$ mol/L。

③SO_4^{2-} 活度 = 0.01 mol/L，*E*h = 0.7eV，pH 低到避免发生水解作用。

④Cl^- 活度 = 0.001 mol/L，*E*h = 0.7eV，pH 低到避免发生水解作用。

⑤*E*h = 0.7eV，pH 低到避免发生水解作用。

⑥S^{2-} 活度 = 10^{-20} mol/L。

⑦这是粗略估计的当溶液 pH = 3 时，与闪锌矿平衡的数值；浓度单位为 mol/L，10^{-5} mol/L = 1×10^{-6}。

在还原条件下的酸性溶液中铁和锰既不沉淀也不会被还原成自然金属，而可能被大量带走；银将作为氯化物（角银矿 AgCl）沉淀下来，或者还原为自然银；汞在强还原条件下被还原成球状液态的自然汞和汞的不溶化合物(HgCl、HgO 和 Hg_4OC_{12}等)；铅和镉生成不溶的碳酸盐矿物（$PbCO_3$、$CdCO_3$）和铅的不溶硫酸盐矿物；锌的碳酸盐溶解度也低；部分铜以碱性碳酸盐矿物的形式残留下来。

3.4.1.2.3　次生硫化物富集亚带的形成

溶于水的硫酸盐类被潜水从氧化带渗透下来，渗透水溶液中的金属与原生硫化物中的金属间可进行置换。这种相互交换严格地按照元素亲硫性减小的顺序进行：Hg—Ag—Cu—Bi—Cd—Pb—Zn—Ni—Co—Fe—Mn。总是排在序列前面的金属元素将排在其后的金属元素从硫化物中置换出来，使之生成硫酸盐，同时原来溶解的金属硫酸盐被还原成硫化物。例如，硫酸铜溶液可以置换黄铁

矿，而不能置换辉银矿。由于交换过程在地下较深处进行，温度较高，硫化物氧化反应又是放热过程，半封闭的环境使热量无从散发，温度升高会使反应速率加快，因而作用比较彻底，常形成某些金属硫化物的富集亚带。

次生硫化物的组成比较简单，金属含量高且杂质含量低，铜的次生硫化物富集亚带中就常形成重要的富铜矿石。

地壳的上升剥蚀速度、潜水面的升降是氧化带分带完整性的决定因素。当潜水面急剧下降时会使位于潜水面下的次生硫化物重新遭受氧化作用，这种反复的氧化为次生氧化富集亚带的生成创造了有利条件。

从图 3.14 中可以清晰地看出常见硫化物在氧化带中的变化及其与水溶液性质的关系。图中对铜、锌、铁三种金属元素在不同环境中的稳定形式和矿物类型、各氧化带的边界以及硫化物的稳定性等作了定量地判定。在图中由 A—B—C 用虚线连结的三角形中，点 A 代表还原环境，是硫化物稳定区；如果硫化物与水溶液氧化反应形成次生硫化物、氧化物和碳酸盐类矿物，则在 B 处

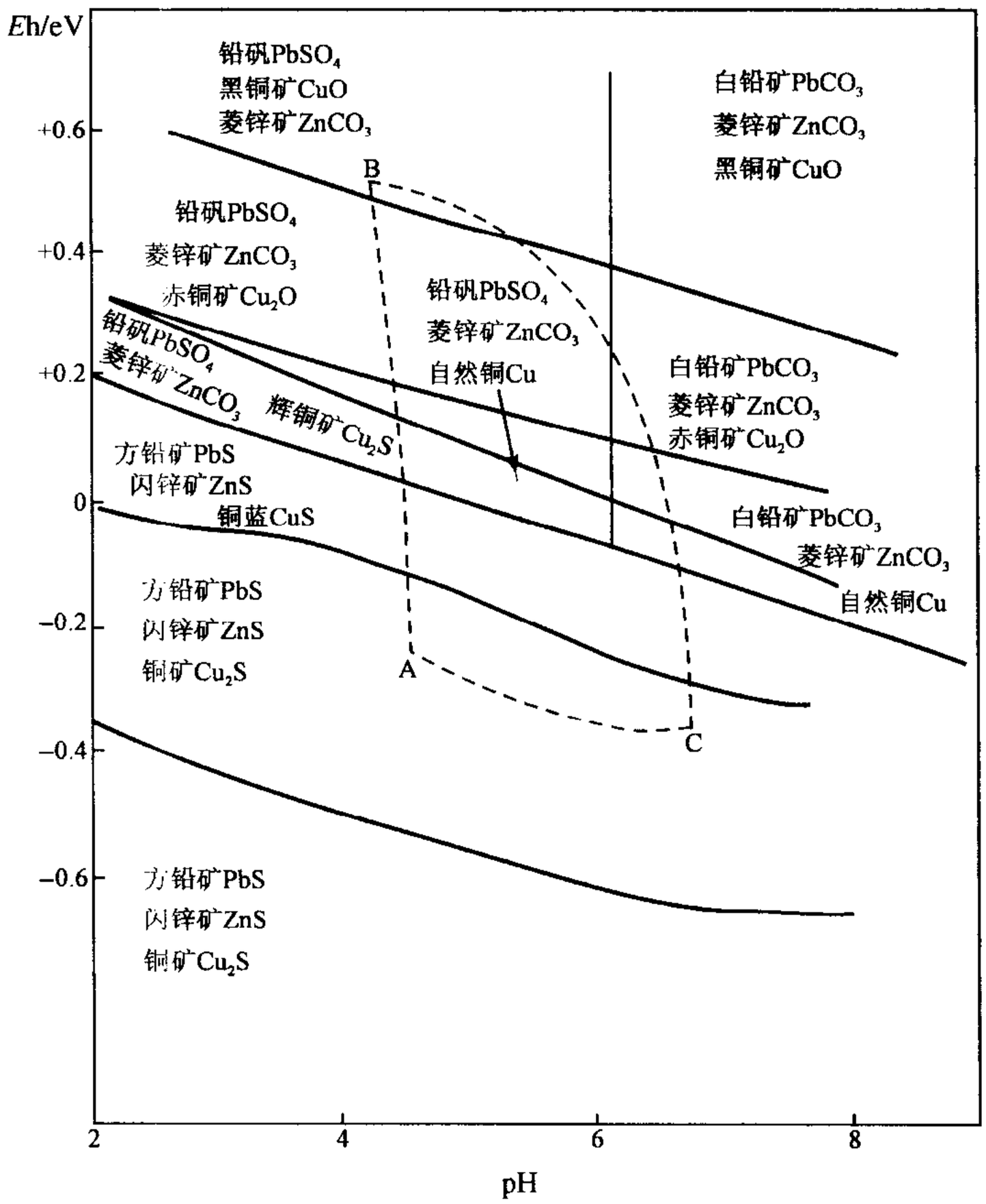


图 3.14　金属硫化物及其氧化产物的稳定性图解

稳定；这些次生矿物搬运到还原状态中的 C 区，由于消耗 H_2SO_4 和 HCO_3^- 并形成次生矿物，溶液将趋向中性，即次生硫化物是在近中性的环境中生成的。

3.4.2 沉积地球化学作用

地壳表面的物质，经历风化作用后进入水体中进行搬运，最终在海底、河底或湖底沉积下来。

3.4.2.1 河水流向海洋过程中元素组分的变化

河流从大陆搬运的大量物质，其中 92% 以上沉淀在海域边缘和河口附近，呈分散状态的金属元素常随碎屑和主要元素化合物一起沉淀，只有 7.8% 能到达深海区。

海洋水和大陆水中微量元素的种类和含量在各相中的组成有很大区别，河水中绝大部分分散元素集中在悬浮物质中，海洋中溶解态分散元素的比值较大，甚至一些不易呈溶解态的元素，如铅、钪、锆、钛、铬等，在海水中也主要以溶解态出现。在河水和海水中元素的含量差异很明显，如在河水中的溴要比海水中低数千倍，硼低数百倍，锶、锂、铷、氟、碘低数十倍，但河水中的锰、钇、铅、钍却比海水中高几十倍，也就是说，当河水进入海洋时，分散元素的溶解态发生了再分配。海洋水中绝对浓度明显增加的元素，相对浓度的增加也最强烈，相对浓度变化不大的元素，是那些在河流进入海洋时和铁一起在海洋边缘地带沉淀下来的元素，如钍、钪、锆、钛、钇等。

3.4.2.2 分散元素从海水中迁出的过程

细小的机械悬浮物是海洋水不可分割的部分，在这些悬浮微粒中，除从陆地搬来的分散微粒外，还夹有微细的火山喷发物和大气飘尘，以及碳酸盐和蛋白石介壳形成的浮游生物残骸、有机物等。有些分散元素在表层海水的含量比在深层海水中高。

深海沉积物可分为两类：第一类主要是浮游生物形成的生物淤泥，分布最广的是石灰质（碳酸盐的）软泥；第二类基本上由非生物成因的微粒组成，以粘土质淤泥为主体。根据沉积浓度系数：$kc = O/C$（式中：O 为沉积物中元素的浓度，C 为海水溶解性盐分总量中元素的浓度），海水中及这两种淤泥中微量元素的分布状况如下：①钍、锰、钇、锆、钛、铌、钪等在沉积物中含量最高；②重金属（铅、铬、铜、钴、镍、钒、锌），以及镓和锗，它们一部分进入非生物成因悬浮物中，大量以溶解态被强烈吸附在粘土质淤泥中；③一些在海水中易溶解的金属和非金属元素，如锂、铷、铀、氟、砷、汞、镉、锡、硒、锑、铯等，它的沉积主要与吸收或吸附作用有关，如浮游生物对锶的吸收量很大，致使它在富生物残体的石灰质淤泥中含量较高；硼主要呈溶解状态存在，易被非生物悬浮微粒吸附，聚积在粘土质淤泥中；钼被悬浮物吸附而束缚在粘土质淤泥中；锂在粘土质淤泥中含量较高；氟在两种淤泥中的浓度相似，

当个别地段石灰质沉积物中氟的浓度较高时，可以形成土状萤石。

3.4.2.3 海洋沉积速率与金属元素迁移的关系

进入海洋的铝硅酸盐矿物（如水合锰、铁氧化物等）碎屑表面，能吸附 Co、Cu、Ni、Zn 等重金属，在颗粒表面的有机物又能与重金属组成各种有机金属络合物。因此，沉积物可通过共沉淀和交换吸附作用等表面反应，从海水中获取微量金属元素。沉积物颗粒越小，所吸附的微量金属元素的浓度也越高。

在缺氧环境中，沉积过程对重金属吸附的影响更明显。不同重金属的迁移与沉积的速率是不同的，Cr 的堆积转移速率［$mg/cm^2 \cdot 10^3 a$］最快，它相当于 Pb 的 15 倍，Co 的 7 倍和 Ni 的 3 倍。

局部还原性环境形成特征的还原沉积物，如炭质页岩、炭质灰岩、沉积菱铁矿层、以鲕绿泥石为主的沉积铁硅酸盐、沉积黄铁矿层及以块状 Pb、Zn、Cu 等同生硫化物。这类沉积物中的微量元素组合和赋存形式代表特定的化学反应类型。

地表环境中造成还原条件主要有两类作用：①水的阻隔和缓冲作用，表层海水 150 m 以下水动力条件稳定，并可以视为与大气氧隔绝，此处海水可以看成是还原介质；②生物和有机质的还原作用，有机质在表生循环中是强还原剂，同时由于它们具有高丰度，甚至在直接与大气接触的地表也能形成还原环境，如土壤的 A 层、沼泽等。

在富有机质的沉积物和沉积岩中，某些微量金属元素可显示出特殊的高富集程度。例如，重金属元素 Mo、Ni、V、Zn 的明显富集。柯蒂斯（Curtis，1966）根据沉积物中 Cu、Mn、Ni、Pb 和 Zn 含量与有机碳的含量之间存在明显的相关性，认为这些微量金属的富集直接与岩石中的有机碳有关。当元素在富有机质沉积物中的含量远高于它们在陆源沉积岩中的含量时，这些元素被定义为“过量元素”。卡尔弗特将富有机质沉积物（采自西南非洲陆棚）中给定金属的总量相对该金属在陆源组分、蛋白石和钙质组分中的平均含量之差，定义为“过量元素的含量”（表 3.14）。在一些样品中，“过量金属”数量较之陆源组分和钙质组分中该金属的含量还要高。其中钼显示出了最大的富集。

为了判断“过量金属”在沉积物中的可能存在形式，卡尔弗特根据沉积物中有机碳、硫和过量金属含量（表 3.14 中第 4 栏数据），估计了有机物质和硫化物相中金属的最大可能含量（表 3.15）。计算结果表明，有机质及与其有成因关系的硫化物是重金属元素的富集剂。有机质通过三种方式富集金属：①有机质还原 SO_4^{2-} 生成 S^{2-}，促使生成硫化物沉淀；②活的生物体吸收金属元素；③生物死后的有机质或有机碳吸附金属离子。对比各方面资料，其中第 1 种富集机制效能最强。

层状和层控矿床中常见的纹层状闪锌矿矿石，以及纹层状黄铁矿、磁黄铁

表 3.14　西部非洲陆棚富有机质沉积物中超过陆源组分和钙质组分应含金属的过量部分的数量估计

	1	2	3	4
Cu	68	15	4	81
Mo	53	2	2	96
Ni	108	20	5	75
Pb	12	25	8	67
Zn	68	18	4	78

1. 干的无盐沉积物（含 11.2%有机碳，12.7% $CaCO_3$ 和 25.2%蛋白石）总体中金属的平均含量（17个分析结果平均）。2. 相同沉积物样品的陆源组分部分中金属平均值占总量的百分数。3. 相同沉积物样品的碳酸盐部分中金属平均值占总量的百分数。4. 扣除陆源组分和碳酸盐部分中的金属后，金属过量部分占总量的百分数。（据 S. E. Calvert，1976）

表 3.15　西部非洲陆棚富有机质沉积物有机物质和硫化物部分中微量金属的估计含量（$w_B/\mu g \cdot g^{-1}$）

元素	有机物质	硫化物相
Cu	269	2105
Mo	1644	9389
Ni	446	3219
Pb	34	319
Zn	351	2770

a. 根据表 3.14 第 4 栏中表示的过量部分金属含量，并假定全部过量金属都与有机物质（有机碳含量 9.35% × 1.8）结合，计算出有机物质中金属的最大可能含量。

b. 根据表 3.14 第 4 栏中表示的过量部分金属含量，并假定全部过量金属都与硫化物相（根据硫含量 1.59%硫化物相的含量）结合，计算出硫化物相中金属的最大可能含量。

（据 S. E. Calvert，1976）

矿矿石等与泥质或碳酸盐层互层，无疑它们是直接由海水沉淀下来的产物。而且可能与海水硫酸盐被有机质还原成 H_2S 有关。根据正常海水中 SO_4^{2-} 与 Fe^{2+}、Cu^{2+}、Zn^{2+}、Pb^{2+} 离子的浓度比，SO_4^{2-} 为过剩组分，其摩尔浓度超过上列所有重金属离子摩尔浓度的总和约 50 万倍。高浓度的还原态硫在整个水域中扩散，同时捕集海水中的重金属离子形成硫化物沉淀。如：$Zn^{2+} + HS^- \longrightarrow ZnS$ 和 $Pb^{2+} + HS^- \longrightarrow PbS$ 等。由于 ZnS 和 PbS 的活度积极低（分别为 1.2×10^{-23} 和 1.1×10^{-29}），即海水中 Pb^{2+}、Zn^{2+} 离子的活度分别为 10^{-25} 和 10^{-19} mol/L 时便已达到饱和态，应能迅速与 S^{2-} 反应沉积出 ZnS 和 PbS。现代海水平均 Zn^{2+}、Pb^{2+} 浓度（$[Zn^{2+}] = 7.6 \times 10^{-8}$ mol/L，$[Pb^{2+}] = 2 \times 10^{-10}$ mol/L）已远远越过了活度积容许的饱和限。因此在富含 H_2S 的还原性水层中，从稀薄

的正常海水溶液中也能沉淀出 ZnS 和 PbS 来。

需要不断地补给金属元素，才能形成大规模的矿化层，除火山源和热卤水源外，正常沉积环境下的补给途径有：①外海的补给；②陆源带入物的补给，包括新带入的可溶性金属离子、胶体及碎屑物中的金属元素。浅海海湾、潟湖、礁堤、近岸陆棚等是形成还原沉积水域的最佳环境，同时这里也是陆源物质大量供应碎屑堆积源补给的地带。只要这些水域处于还原环境，由陆源带入的一切形式的 Pb、Zn、Cu、Fe、Ag、As、Mo、Ni 等亲硫重金属元素都可以在还原性沉积层中富集。

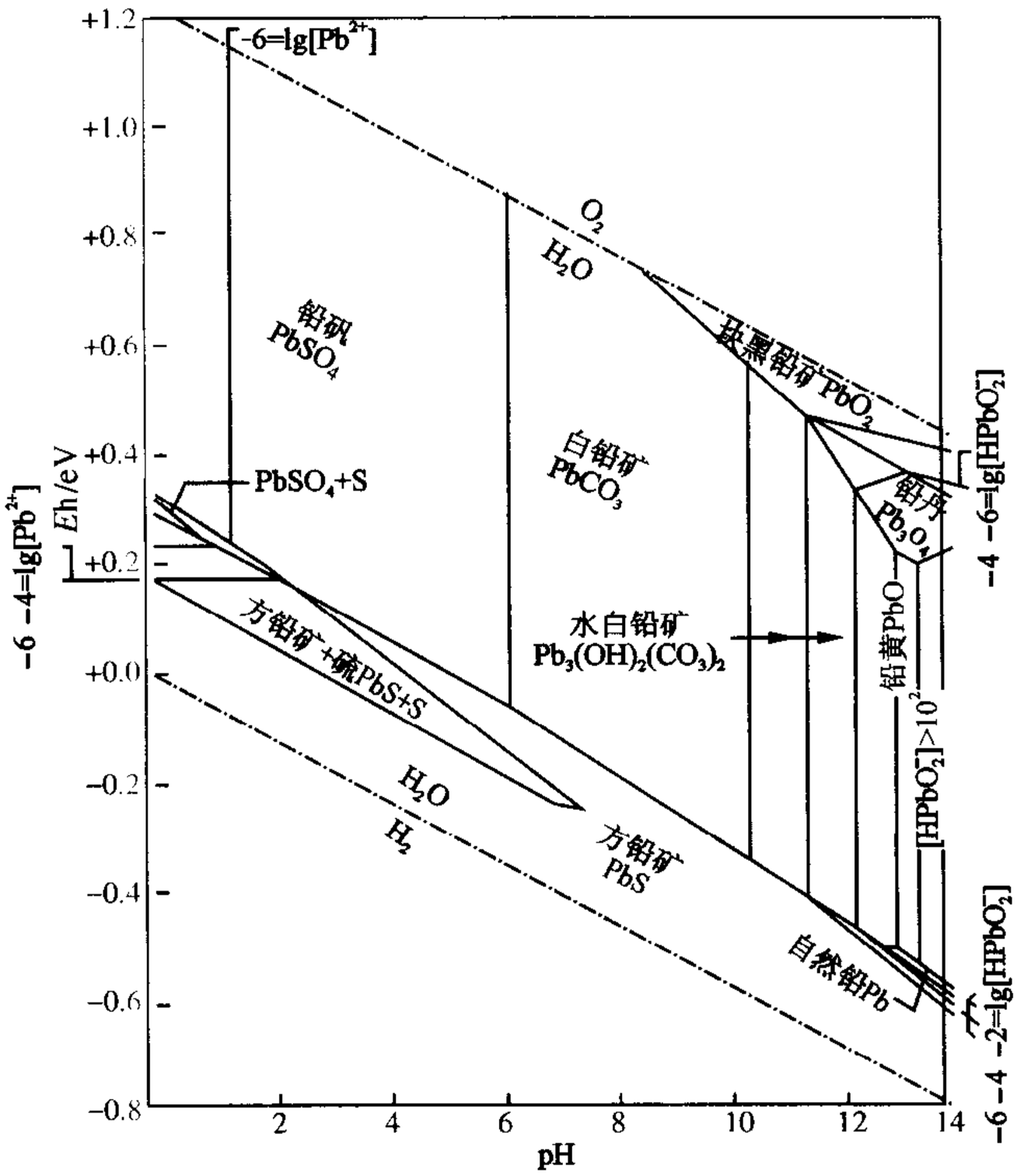


图 3.15　铅化合物的稳定关系

（据 Garrels，1965）

（25 ℃，1×10^5Pa，$\sum S = 10^{-1.5}$ mol/L）

Pb、Zn、Cu、Fe 四个元素的亲硫性强弱为：Cu > Pb > Zn > Fe；各种硫化物活度积大小，也有同样的顺序。在体系中 S^{2-} 不足的条件下，首先进行反应的是 Cu^{2+}。即在 $\alpha_{S^{2-}}$ 极低的条件下，CuS 化合物便已达到了活度积容许的饱和限，如按海水中 $[Cu^{2+}] = 8 \times 10^{-9}$，则只需 $[S^{2-}] \approx 7.5 \times 10^{-28}$时，就可以沉淀铜的硫化物。而这样的 $[S^{2-}]$ 条件对 PbS、ZnS 和 FeS 来说都还未达到饱

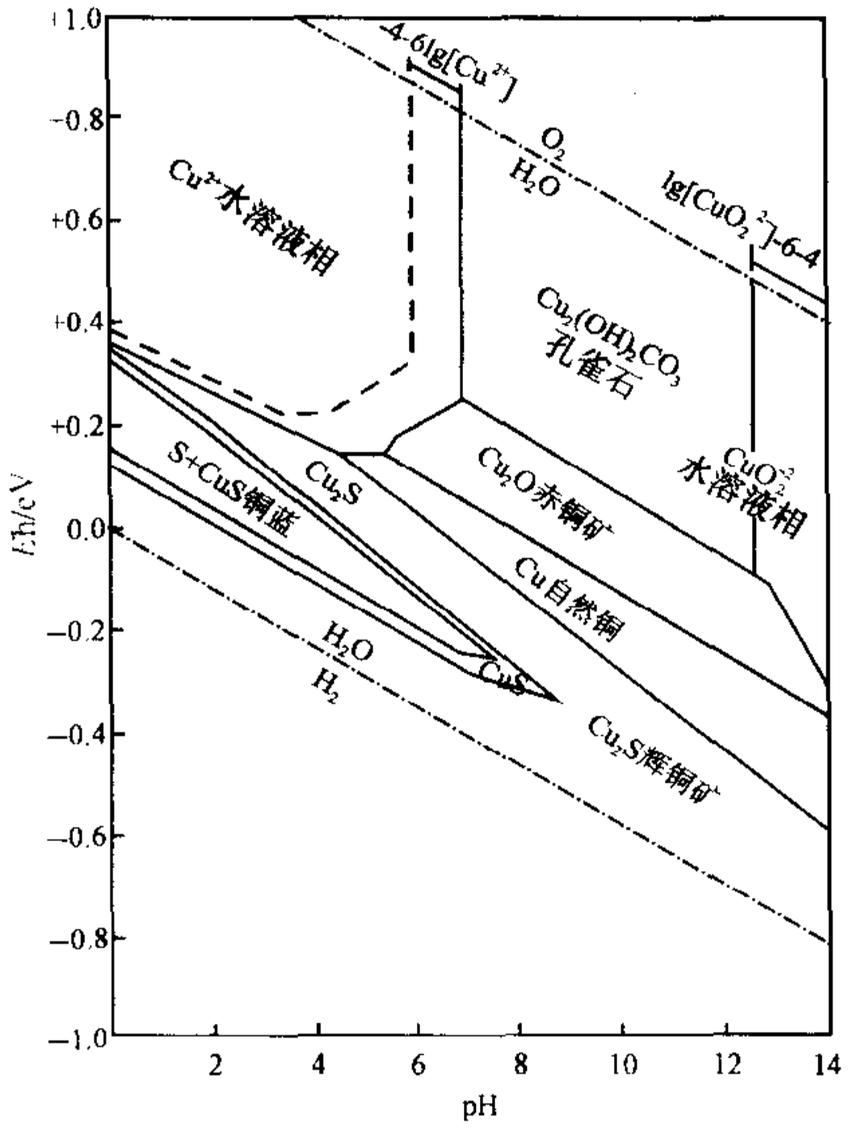


图 3.16　在 $Cu\text{-}H_2O\text{-}O_2\text{-}S\text{-}CO_2$ 体系中铜化合物的稳定关系

（据 Garrels，1965）

（25 ℃，1×10^5 Pa，$\sum S=10^{-1}$mol/L，$P_{CO_2}=10^{1.5}$ Pa）

和限。随体系还原硫浓度的增高，亲硫元素开始进行反应的顺序为：Pb、Zn、Fe；它们对［S^{2-}］的要求分别为：5.5×10^{-20}，1.6×10^{-16}和 1×10 mol/L。

图 3.9、3.15、3.16 分别为 Fe、Pb、Cu 与 S-O 体系的 *E*h-pH 相图。在相近的温压条件和相似的∑S 体系中，两相图的硫化物和氧化物的稳定场界线是高度不等的斜线。其中 Fe 线位置最低，Pb 线其次，Cu 线最高；如都取 pH = 8，则：$Fe_2O_3-FeS_2$ 转变点的 *E*h = −0.20eV；$PbCO_3-PbS$ 的转变点约 *E*h = −0.16eV；$Cu-Cu_2S$（辉铜矿）的转变点约为 *E*h = −0.15eV。在 Cu-S-O 相图中 $\sum S=10^{-4}$，为低硫体系，如果 $\sum S>10^{-4}$，则该线的位置应明显提高。从相图中还可以看出，在低温条件下，在氧化还原电位较高的环境中 Cu_2S 便可形成并且稳定；PbS 则需在稍低的 *E*h 条件（弱还原条件）下形成，而 FeS 则要求在更强的还原条件下才能沉淀。

砂岩、粉砂岩一般在近岸弱氧化—弱还原性环境沉积，由于水动力条件强，有机物质难于保存，∑S 值较低，只有强亲硫的 Cu^{2+}（Ag^+）能够反应生成硫化物。碳酸盐在浅海潮坪和潮下带的弱还原条件沉积，该条件下可形成以 Pb、Zn 为主或 Cu、Zn，或 Cu、Pb 的硫化物组合。在堆积速率低的弱补偿盆地中有可能形成 Pb、Zn 的层状富矿体。FeS 的沉积要求更强的还原条件，更深的水，即低 *E*h 值，高∑S 体系、H_2S 为过剩组分的海湾或潟湖细粒泥质沉积环境才能引发 FeS 沉淀。因此，还原沉积体系中 Cu、Pb、Zn、Fe 硫化物的分

异的实质是受水域的 $\alpha_S{}^2$-值控制的。

3.4.3 高温水-岩化学作用

高温水-岩化学作用表现为深部岩石与深源水溶液之间的相互作用，除了环境的温度较高以外，深源水溶液的化学组成也比较复杂，这与它们的成因和演化有关。

3.4.3.1 深源水溶液的类型及化学组成

深源水的成因比较复杂，怀特（1974、1986）、斯金纳（1979）根据水的化学成分、同位素组成和水中的气体成分等，将地下热水划分为六种成因类型，它们分别是：①大气降水；②深循环海水；③经过演变的同生水；④变质水；⑤岩浆水；⑥初生水。深源水通常都是多成因的，下面举例介绍部分深源水的化学组成及它的可能来源。

（1）热泉水。以西藏羊八井热泉水为例，它的组成特征是：在氢氧同位素组成方面，氢同位素的丰度较高，与大气降水的同位素组成相似，具大气降水深循环成因的特征；水盐度较低，为 SO_4^{2-}-HCO_3^--Cl^- 型；弱酸性；Hg、Sb、As、Bi 和 Cu、Pb、Zn、Fe、Mo、Sn、Ti 等具有高浓度。美国加利福尼亚州南部地下热卤水也是一种热泉水，盐度高，矿化度更高，但据同位素组成等分析也主要来自大气降水。水的化学类型为（Na、Ca）-Cl 型，沉淀物为氯化物型。其中 Cu、Pb、Zn、Fe、Mn、As、Cd、Ag 都达到了成矿热液的浓度。

（2）海底热液泉。现代大洋中普遍分布的一种深循环热液，产于大洋中脊。水的同位素成分接近海水；盐度比较高，水为（Na、Ca、K）-Cl 型，富 SiO_2、Fe、Mn 和重金属，同时富含金属成矿物质；热液呈酸性；因富 H_2S 和含 CO_2、H_2、NH_4 等气体，含大量硫化物。

（3）岩浆热液。来自经历过结晶过程的酸性和中性岩浆。这类岩浆的初始含水量约为 4%～5%，岩浆结晶后，岩石中的含水量降至 0.5%，岩浆中的水大部分转入热液。岩浆热液中除易溶元素外，还常常含有大量的 Si、Al、Fe 等难溶元素和高温射气元素 F、B 和 PO_4^{3-}、H_2O 等，热液中成矿元素的含量的高低与初始岩浆中成矿元素的含量及岩浆的结晶演化历程有关。

3.4.3.2 高温下元素迁移和成矿化学作用机制研究实例

巴尔苏科夫（1968）对锡石-石英脉型热液矿床进行过系统的地球化学研究，很好地说明了高温下元素迁移成矿的化学作用机制。

首先，他通过地质及实验研究归纳了锡石-石英脉型锡矿床的基本特征。

（1）锡石-石英脉型矿床的地质特征。锡矿体为锡石-石英脉型，其根部插入花岗岩中（图 3.17）。花岗岩主体的岩石类型为黑云母花岗岩，在矿体的下部部分黑云母已发生白云母化，成为二云母花岗岩，同时花岗岩还经历了钠长石化交代作用。矿脉及蚀变带具分带结构。矿床的分带结构如图 3.17b 所示：

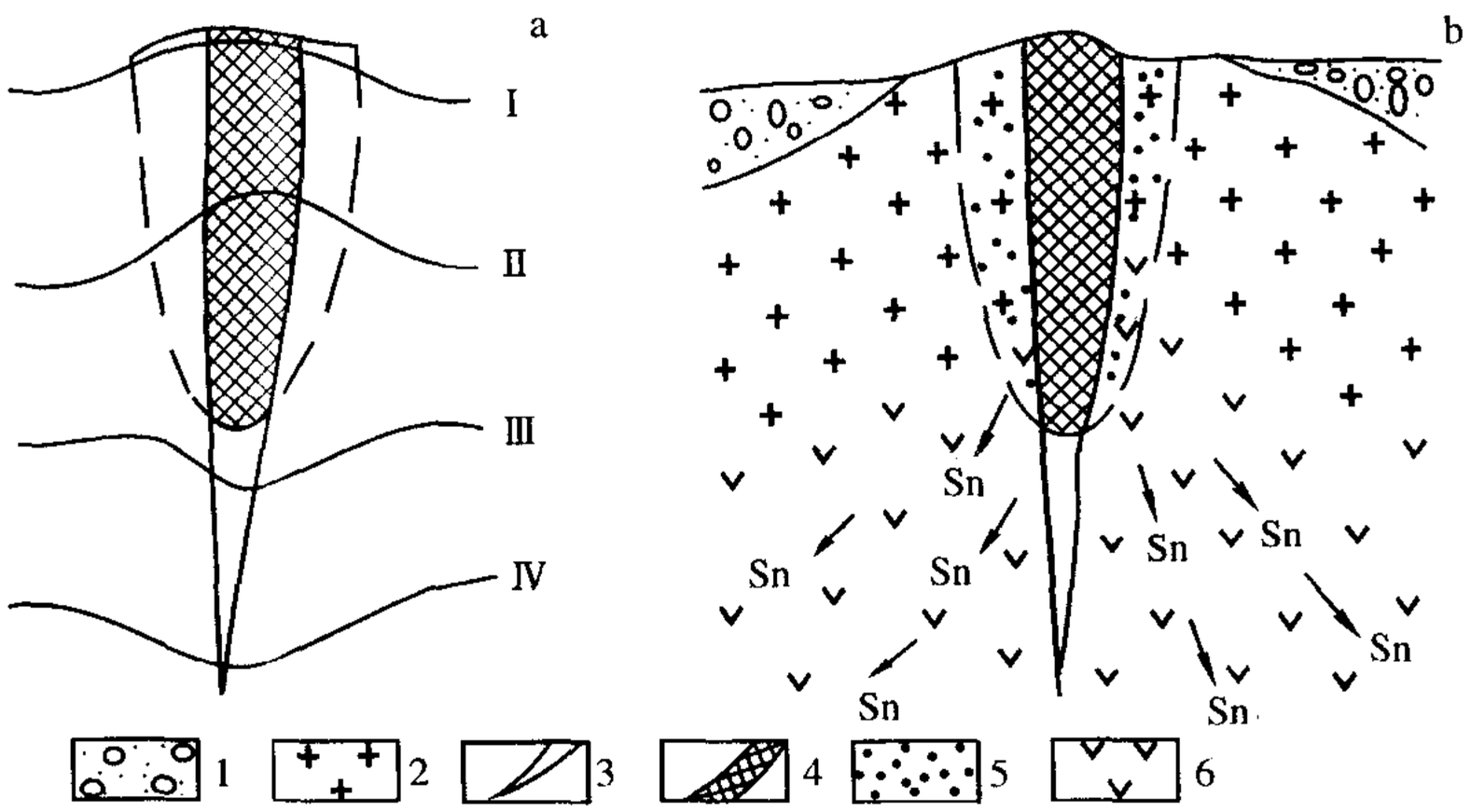


图 3.17　锡石-石英脉型矿床不同标高锡的含量和围岩蚀变分带示意图

（据巴尔苏科夫，1968）

Ⅰ至Ⅳ—矿体不同部位 Sn 含量曲线；1—第四系覆盖层；2—黑云母花岗岩；3—石英脉；4—锡矿体；5—云英岩化带；6—钠长石化、白云母化花岗岩

脉内矿物为锡石-石英组合；脉旁围岩中为蚀变云英岩化矿物组合（长石、钠长石、黑云母、白云母），其中长石已蚀变为钠长石，黑云母蚀变为白云母，含有蚀变矿物黄玉和萤石。在含矿石英脉的上部，两旁对称地发育云英岩化，但向外很快由钠长石化和白云母化花岗岩过渡到未变质的黑云母花岗岩，在脉旁云英岩中还可见到锡石、萤石和黄玉；在含矿石英脉的下部，云英岩蚀变带的宽度变窄，钠长石化和白云母化花岗岩的宽度加大，并向外逐渐过渡为未变质的黑云母花岗岩。

（2）元素在岩石、矿物中的含量。一般含锡花岗岩的含锡量范围为(16～30)×10^{-6}，常见为(18～20)×10^{-6}；不含锡花岗岩中的含锡量为(3～5)×10^{-6}。本岩体中二云母花岗岩的含锡量平均为 12×10^{-6}；黑云母花岗岩含锡量平均为 27×10^{-6}；上部脉旁云英岩中，近脉处含锡量可达(30～207)×10^{-6}，远离矿脉逐步下降；下部脉旁云英岩中锡在其中有一个狭窄的迁出带。因此元素含量的空间分布表现为在脉体上方为正异常，在脉体下方为负异常（图 3.17a）。

（3）元素存在形式的研究。元素在岩石各组成矿物中的分配是不均一的，研究表明：80%～100%的锡分配在黑云母中，黑云母中锡的分布相当均匀，锡含量的变化范围为（80～400）×10^{-6}；显微镜下未见岩石中有锡石颗粒；将黑云母单矿物研细至 200～300 目后，用碘化钾溶剂无法提取其中的锡。因此认为，锡在黑云母花岗岩中主要以类质同象形式分布在黑云母中。进一步研究发现，当黑云母发生白云母化蚀变后，白云母中的锡含量大大低于黑云母中的锡含量。

然后，巴尔苏科夫进行了模拟实验研究。他在地质背景研究和锡含量分配研究的基础上，再据矿物组合和矿物成分设计模拟实验，研究高温条件下元素迁移成矿的化学机制。

由于花岗岩在自变质过程中发生了钠长石化，热液系统应富钠；在矿脉旁的蚀变矿物中出现了富氟矿物，实验体系应相对富氟。矿脉上部矿物组合显示有 K、Ca、Na 带入，下部矿物组合显示有 Na 置换 Ca。由矿物中包裹体成分及均一化温度的测定得知，成矿溶液富含 Na、F、K、(OH)、Cl 和 HCO_3^-，溶液的 pH 值范围为 6～8.3，成矿温度为 250～300 ℃。

实施实验时，他按包裹体研究获得的成矿溶液成分配制实验溶液，用 SnO_2 作试料，在 300 ℃、500×10^5 Pa 的温压条件下进行 SnO_2 的溶解实验。实验结果表明：当实验介质 pH > 8 时，SnO_2 大量溶解，由于溶液中含有 F^- 和 OH^-，推断 Sn 进入溶液后呈 $[Sn(F, OH)_6]^{2-}$ 形式迁移；当实验介质 pH≅7.5 时，有 SnO_2 从溶液中析出，同时释放出 HF（气相）。由以上实验结果分析锡成矿时的化学反应为：

$$Na_2[Sn(F, OH)_6] \longrightarrow SnO_2 + HF + 2Na(OH)$$

综合以上研究，巴尔苏科夫将锡石-石英脉的成矿过程归纳为以下几个阶段：

第一阶段：花岗岩发生自变质作用——在 t > 300 ℃和 pH > 8 的温度和压力条件下，长石发生钠长石化，黑云母蚀变为白云母，作用后从长石和黑云母中析出了 Fe、Mg 和 Sn，Sn 进入溶液后可能以氟锡络合物形式存在。

第二阶段：沿压力降低的方向，氟锡络合物等随溶液向上运移，在温度、pH 变化不大的条件下，氟锡络合物稳定。

第三阶段：当 t≤300 ℃和 pH≅7.5 时，氟锡络合物发生水解，在析出锡石的同时，矿脉内和近脉围岩中结晶出萤石、黄玉、毒砂、电气石等矿物。

从以上分析中可以看出，Sn 在花岗岩中主要以类质同象的方式存在于黑云母中，当 Sn 从黑云母中析出后，经热液搬运，在花岗岩的上方形成了锡石-石英脉，这一过程既是 Sn 的富集矿化过程，也是 Sn 的地球化学迁移过程，因为 Sn 不仅发生了空间位移，还伴随有存在形式的变化。

3.4.3.3 交代变质作用

变质作用按系统的开放性分为区域变质作用和交代变质作用。在区域变质作用过程中系统的化学组成基本不变（近似封闭体系），在交代变质过程中系统的组成会发生变化（开放体系）。热液交代变质作用是典型的水-岩化学作用，在高温条件下更活跃。交代作用常主要通过热液与围岩的相互作用来实现，使围岩成分发生变化的过程即热液蚀变，交代后的围岩称为蚀变围岩。

交代变质作用主要有热液蚀变和矽卡岩化两类，两者都是水流体相和岩石之间的相互作用。热液蚀变是含有多种成分的热水溶液与岩石直接发生作用，

热液中的活动组分进入围岩，对围岩进行改造，使围岩中形成新的矿物组合。矽卡岩化是中酸性岩浆与围岩的相互作用，水流体相是两者间作用的介质，起输运元素的作用，在原岩和矽卡岩化岩石中并不一定能见到水的踪迹。

（1）热液蚀变。以水为主的深源热液携带了大量的可溶物质，其组成与围岩的成分往往差异较大，两者间处于明显的不平衡状态，引起彼此间的物质成分交换。由于热液中的一些元素加入围岩，形成了新的矿物组合，岩石的总组成也将发生变化。通过围岩成分的变化（如围岩蚀变矿物）可以判断是否曾发生过热液交代作用。热液组成与围岩成分的差异愈大，交代作用愈强烈，围岩的蚀变也会愈强。环境的物理化学条件、围岩的物理性质、作用时间的长短也会对交代作用的强度和范围产生影响。如钾长石的钠长石化的交代反应式为：

$$Na^+ + KAlSi_3O_8 = K^+ + NaAlSi_3O_8$$

云英岩化的交代反应式为：

$$3/2KAlSi_3O_8 + H^+ = 1/2K\left[AlSi_3O_{10}\right](OH)_2 + 3SiO_2 + K^+$$

随着 Na^+ 和 H^+ 离子加入到围岩中，K^+ 从围岩中被带出，这一过程是通过水介质来实现的，除溶液具富 Na^+ 特征外，云英岩化要求在偏酸性的环境下进行。特征元素组合的含矿热液往往可以形成特征的蚀变矿物组合，如斑岩型铜矿床的围岩一般都发育石英绢云母化。在锡石-石英脉的围岩中常生成萤石、黄玉、毒砂、电气石等蚀变矿物组合。无论是否为含矿热液，都可以发生热液蚀变。

（2）矽卡岩化。在酸性或中酸性岩浆岩和碳酸盐岩石的接触带上，通过交代作用将引发矽卡岩的形成，称为矽卡岩化。矽卡岩化是流体与围岩间的交代作用，但主要是岩浆与围岩组分间的交换，在作用过程中水的含量不一定很丰富，它可以是孔隙溶液（流动性较差），也可以是渗滤溶液（流动性较强）。如果围岩中裂隙比较发育，岩浆和围岩间压力差又较显著，作用过程将主要是岩浆中的优势元素（或组分）向围岩输运，矽卡岩化主要发生在灰岩（外接触带）中，形成单交代矽卡岩。如果围岩中裂隙不太发育，或者岩浆和围岩间压力差较小，灰岩和岩浆岩中各自的优势元素（或组分）都可以向对方输运，因此在灰岩和岩浆岩（内接触带）中都将发生矽卡岩化，形成双交代矽卡岩，双交代矽卡岩化的范围一般较小。在交代过程中，随物理化学条件的变化，有些组分很快被溶解和扩散，在溶液中的浓度会迅速均匀化，它们在交代岩石中的浓度取决于组分在溶液中的浓度，这些组分由于在系统的不同部分存在化学位差异（或浓度差），因而发生迁移，向岩石中带入或自岩石中带出，这样的组分称为活性组分。还有一些组分，其溶解和扩散的速度极慢，基本不发生带出和带入，在交代前后岩石中的含量基本保持不变，属于惰性组分。图 3.18 对双交代矽卡岩化过程 Si、Al、Ca 含量变化及矽卡岩矿物-岩石的变化关系作了简要的说明。由于是双交代矽卡岩化，在矽卡岩化的前后内外接触带的成分都有变化。如在碳酸盐岩石中，白云石和方解石由于硅的加入生成了透辉石，

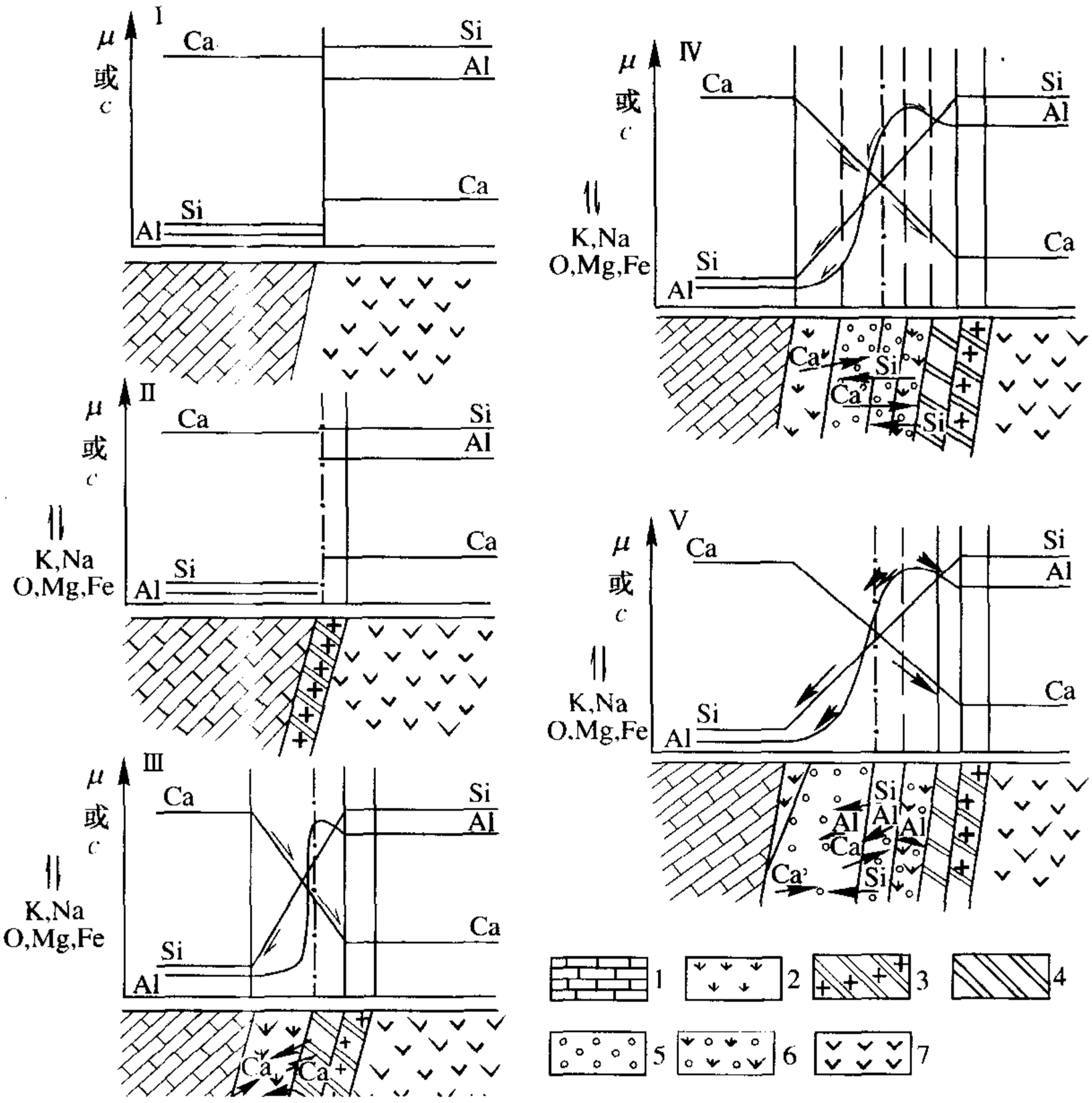


图 3.18　双交代矽卡岩形成的化学机理示意图

（据 B．A．Жариков，1959，赵伦山修改）

Ⅰ至Ⅴ—石英闪长质岩浆侵入碳酸盐岩中后，在接触带两侧发生交代作用的进程

μ—化学位；c—浓度

1—石灰岩；2—辉石矽卡岩；3—蚀变闪长岩；4—透辉石-斜长石矽卡岩；5—石榴子石矽卡岩；6—辉石-石榴子石矽卡岩；7—石英闪长岩

CO_2 被转入溶液，反应方程式为：

$$2CaMg(CO_3)_2 + 2SiO_2 = (Ca, Mg)_2Si_2O_6 + 2CO_2$$

白云石和方解石　　透辉石

随硅、铝带入量的增大，进一步将形成透辉石-石榴子石矽卡岩带和单石榴子石矽卡岩带。同时，在内接触带，随硅、铝的带出量和钙（镁）的带入量的增大，先后形成透辉石-斜长石矽卡岩带、透辉石-石榴子石矽卡岩带和单石榴子石矽卡岩带。在内、外矽卡岩中虽然最后都会形成单石榴子石矽卡岩带，但两者石榴子石的成分有所不同，外矽卡岩中的石榴子石接近钙铁榴石的成分，内矽卡岩中的石榴子石接近钙铝榴石的成分。

(3) 交代过程反应的类型及控制条件。在交代作用过程中，离子交换反应、脱水和水解反应表现得比较突出，当 CO_2 活度较高时，碳酸盐化和脱碳酸盐化反应也较活跃。溶液组分与岩石组分的浓度差异是交代的动因，温度、压力、pH 值和氧化还原条件是控制反应强度、反应速率和反应是否能达到平衡的重要因素。温度升高通常使热液和其中的活动组分的活性增强，压力增大则往往起相反的作用。由于 OH^- 和 H^+ 参与脱水和水解反应（作为反应物或生成物），将改变溶液的 pH 值，因此，一定的脱水和水解反应也只有在适宜的 pH 值溶液中才能进行。如白云母的高岭石化过程为：

$$\underset{\text{白云母}}{KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2} + H^+ + 3/2H_2O = 3/2\underset{\text{高岭石}}{2Al_2Si_2O_5(OH)_4} + K^+$$

在这一过程中消耗了 H^+ 和释放出 K^+，使交代溶液向碱性化方向演化，酸性介质中有利于这一反应的进行。

3.5 小结

水-岩化学作用是典型的固—液相间的化学反应，其基本反应方式和作用机制并不复杂，有了化学的理论基础，又有了对地表环境的仔细考察，处处都可以观察到水-岩化学作用的现象和发现水-岩化学作用的踪迹。因为水-岩化学作用主要发生在近地表处，除水、岩为系统的主体外，作用过程既与大气圈和火山物质有关，又与生物和人类的生命活动密切联系。在地表可以观看到已上演或正在继续上演着的一幕幕气—水—固、有机—无机物质间交错复杂的相互作用的“话剧”。人类的活动既参与和改变着表生水-岩作用的进程，表生水-岩作用又造就了人类的生存环境。了解水-岩化学作用的基本特征，除了可以更好地认识人类的环境状况及其形成和改造的过程，也能使人类更好地与自然环境相处。

水-岩化学作用的涉及面很广，积累的研究资料已十分丰富。这些研究成果不是本章摘选的少数片断所能概括的，充其量本章篇幅所及也只是给出了水-岩化学作用的一个概貌或一些枝节，甚至只是一些皮毛。读者若能依据实际问题应用地球化学思路和方法，会对水-岩地球化学作用有更深刻的理解和认识。

复习思考

(1) 天然水和岩石的成因。

(2) 水-岩化学作用的动因及控制因素。

(3) 自然体系的组成和物理化学条件如何影响水—岩化学作用的类型。

(4) 元素的地球化学迁移。

(5) 水介质中元素的迁移形式及迁移能力的制约因素。

(6) 高温水-岩化学与低温水-岩化学作用的特征。

(7) 微量元素通过水-岩化学作用成矿的可能途径。

(8) 重金属元素在风化带和沉积区的聚集方式。

参 考 文 献

赵伦山，张本仁．1988．地球化学．北京：地质出版社

梁祥济．1995．水-岩相互作用和物质来源．北京：学苑出版社

南京大学地质系．1979．地球化学．北京：科学出版社

关广岳．2000．金属矿床氧化带微生物地球化学．北京：化学出版社

涂光炽等．1984．地球化学．上海：上海科学技术出版社，190～267

武汉地质学院地球化学研究室．1979．地球化学．北京：地质出版社

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

Creral D A et al. Chemical controls on solubility of ore-forming minerals in hydrothermal solutions. Canad. Mineral., 1985, 23: 333～352

Jensen M L et al. Economic mineral deposits. New York: John Wiley and Sons. 1981

Kranskoph K B. Introduction to Geochemistry. McGraw-Hill Book Company, New York, 1979

Yishan Zeng et al. Solubility of the magnetite hematite buffer assemblage and iron speciation in sodium chloride solutions at 300℃ and 500 bars. Geoehim. Cosmochim. Acta, 1989, 53: 1875～1882

第 4 章　地球化学热力学与地球化学动力学

地球化学热力学与地球化学动力学是既有联系又有区别的两个分支学科，前者主要研究体系的能量状态及其转换，判断自然过程的方向和限度，即体系是否处于平衡态的问题，后者研究自然作用的速度和机制，包括研究化学反应速率的化学动力学和研究物理运动的动力学，本章涉及的主要是流体动力学和元素迁移动力学等问题。

20 世纪 50 年代末和 60 年代初，由于量热法获得了一些常见矿物的热力学数据，为研究自然界的相平衡关系提供了条件。20 世纪 70 年代开拓了用热力学参数建立矿物平衡相图的方法；建立了矿物固溶体热力学体系；进行了高温高压下电解质溶液的热力学性质的推导；获得了高温高压下各种溶解物种的自由能和活度系数资料以及矿物热力学性质；矿物相平衡相图的拓朴学方法及硅酸盐熔体研究等也都有了很大的发展。20 世纪 80 年代以来地球化学热力学由拟合矿物相平衡实验获得了内部一致的矿物热力学数据，由矿物的微观性质计算出了矿物的宏观热力学性质，矿物固溶体的热力学得到了很大的发展；地球化学热力学理论及计算机和计算技术的发展，使复杂的多元多相体系的化学平衡和相平衡计算成为可能；已获得大量水热体系的各种溶解类型（离子、配位离子等）的热力学数据及多种矿物的溶解度常数，对超临界流体的研究有了很大的进展；并建立了大量的水岩相互作用模型。

地球化学热力学虽已取得了巨大发展，但仍有明显的局限性，因为它只能处理平衡状态和可逆过程体系的演变，当体系处于非平衡态时，由热力学的原理无法得出一般性的结论，而且不能解决过程的速度和微观机理的问题。当体系处于近于平衡态时，还可以从一般的热力学原理演绎出系统的演化规律；当体系处于远离平衡态时，过程的发展方向必须通过研究动力学行为来确定。大量动力学过程都能驱使远离平衡的系统演化到有序状态，这种有序结构称为耗散结构（或自组织结构），这种结构要有足够的能量流和物质流才能维持，它与平衡有序（如结晶体的有序结构）的本质是不同的。研究自然界非平衡体系的各种动力学机制及非平衡有序的形成是地球化学动力学的主要内容。地球化学动力学的主要理论基础是化学反应动力学、流体流动动力学和非平衡热力学。主要的研究内容有：矿物溶解和沉淀速率的实验测定及建立相应的化学动力学方程；矿物溶解和沉淀的微观机理——水-矿物界面动力学；硅酸盐熔体

的成核作用及生长动力学；元素在矿物晶体中扩散的动力学；热和物质输运动力学；成矿作用系统动力学；全球地球化学循环动力学；水-岩相互作用的动力学模型化；开放体系的地球化学自组织结构研究等。化学动力学使地球化学的研究正经历着从封闭体系、平衡状态、可逆过程向开放体系、非平衡状态和不可逆过程的非线性理论发展。

4.1 热力学基础

4.1.1 热力学第一定律和第二定律

热力学有三大基本定律，在地球化学研究中应用得较多的是热力学第一定律和热力学第二定律。

热力学第一定律的数学表达式是：

$$Q = \Delta U + A \tag{4.1}$$

式中：Q 为由系统和环境间的温度差引起的能量交换形式；ΔU 为系统内能的改变值；A 为系统与环境交换的功，热力学中的功包括体积功和非体积功（如表面功和电功）。从式（4.1）中可以看出，体系从外界交换获得的热能除了消耗于体系与外界交换能量时所做的功外，全部转化为内能。热力学第一定律的实质是：能量不论是从一个物体传给另一个物体，或者从一种形式转化成另一种形式，其总量不变，这就是能量守恒（和能量转化）定律。

热力学第二定律的数学表达式是：

$$\eta = (Q_1 - Q_2)/Q_1 = (T_1 - T_2)/T_t \tag{4.2}$$

式中：η 为有效工作系数；Q_1 为高温热源提供的全部热量值；$Q_1 - Q_2$ 为热量交换过程能转化成功的热量值；T_1、T_2 分别为高温物体和低温物体的初始绝对温度值。热力学第二定律的实质是：在热-功能量的转化中，功能全部转换成热，而热不能全部转换成功。在地球化学研究领域中，热力学第二定律及其派生的各类热力学参数计算式被广泛应用。

4.1.2 热力学参数及其基本性质

热力学参数又称为状态函数，通常指能描述系统热力学性质的参数，系统状态的微小变化可以用状态函数的全微分来表示，同时状态函数的变化值只与始态和终态有关，而与途径（历程）无关。

4.1.2.1 熵（S）

在非等温的状态变化中，与可逆过程相关的可逆功和可逆热都不是状态函数，为了找到一个与可逆热效应有间接联系的状态函数，根据在极限情况下克劳修斯不等式的基本关系，得出：

$$q_1/T_1 + q_2/T_2 = 0, \text{或 } q_1/T_1 = -q_2/T_2 \tag{4.3}$$

式中：q_1、q_2 分别为状态 1 和状态 2 的热量值；T_1、T_2 分别为状态 1 和状态 2 的温度，虽然 q 本身还不是一个状态函数，但用 q 除以相对应的绝对温度 T 所得的比值 q/T 已成为状态函数，这个状态函数被定义为熵。

体系的熵标志它所处状态的几率，熵大的状态，几率也大。体系的某两个状态的熵值差若为 ΔS，则这两个状态的几率比值应为：$e^N(R) = e^{\Delta S/k}$。这就是博尔茨曼（Boltzmann）关系，又称为熵的统计原理。式（4.3）的意义是：状态 2 的几率的增大（减小）值与状态 1 的几率的减小（增大）值相等。

孤立体系（与外界既无物质交换、又无能量交换的体系）的自发过程总是向体系熵增加的方向进行，称熵增加原理。孤立体系熵增加的实质是：如果孤立体系的热力学状态要有所变化，需要撤除体系内一些阻止它趋向热平衡、压力平衡和混合等变化的障碍，而障碍的撤除即相当于体系中原存在的几率较小的状态被消除，体系将转变到一个有更大几率（熵大）的状态，这就使得体系自发地向熵增加的状态转变。

4.1.2.2 自由能（ΔG）和自由焓（ΔH）

体系内可用于对外做功的能称为自由能。在等温体系内，自由能和自由焓的定义为：

$$F = E - TS \text{ 和 } G = H - TS \tag{4.4}$$

式中：F 为对外所做的功；E 为体系的内能；T 为绝对温度；S 为熵；G 为自由能；H 为自由焓。由式（4.4）可以看出：自由能和自由焓能成为状态函数，是与熵是状态函数分不开的。但由于状态的自由能和自由焓的绝对值 G 和 H 实际上是无法获得的，通常只讨论由于状态变化引起的系统自由能和自由焓的增量（改变值）ΔG 和 ΔH。

若体系的组成和各组分的摩尔数都没有变化，仅体系的状态发生了一个微变，此时体系的内能和体积，以及体系的熵也会相应地发生微变，它们分别是 dE、dV 和 dS。

根据热力学第一定律和熵的定义可以得出：

$$\begin{aligned} dS &= dq/T = (1/T)dE + (1/T)dW \\ &= (1/T)dE + (P/T)dV \end{aligned} \tag{4.5}$$

设一个等温等容体系的内能和熵各为 E 和 S，另有一个热容很大、组成稳定的等容闭合体系的内能和熵各为 E' 和 S'，两者合在一起构成一个孤立体系。如式（4.5）所示，当体系的组成发生一个微变时，它的内能和熵也发生了微变，分别为 δE 和 δS。因为是在等温等容条件下，体系内能的微变应属于恒温介质交换热量的结果，因此，恒温介质的内能和熵也要发生微变，分别为 $\delta E'$ 和 $\delta S'$，其变化关系式如下：

$$\delta E = -\delta E'$$

$$\delta S = \delta E'/T = -\delta E/T \tag{4.6}$$

因为两者构成了一个孤立体系，熵增加值应为：

$$\delta S + \delta S' = \delta S - \delta E/T = \delta(S - E/T) = -1/T[\delta(E - TS] \geqslant 0 \tag{4.7}$$

由式（4.6）实际上已得出了等温等容体系的自由能减少原理：

$$\delta F = \delta(E - TS) \leqslant 0 \tag{4.8}$$

与上述推论相似，设一个等温等压体系，其体积、内能、焓和熵各为 V、E、H 和 S，用一个组成稳定的闭合体系作定压恒温介质，并设该体系的体积、内能、焓和熵各为 V'、E'、H' 和 S'，两者合在一起也构成了一个孤立体系。两者的熵增加值应为：

$$\begin{aligned}\delta S + \delta S' &= \delta S - (1/T)\delta H \\ &= -1/T[\delta(H - TS)] \geqslant 0\end{aligned} \tag{4.9}$$

从而可以得出等温等压体系的自由能（自由焓）减少原理：

$$\delta G = \delta(H - TS) \leqslant 0 \tag{4.10}$$

4.1.2.3 化学位（μ_i）

加入一摩尔 i 组分时能引起的体系总自由能的变化，即为该体系中 i 组分的化学位（μ_i）。它也就是体系中 i 组分的偏摩尔自由焓。

自由焓作为一个广度参量，应有：

$$G = G(T, P, n_1, \cdots, n_i, \cdots n_r)$$

$$G_{TP} = n_1\mu_1 + n_2\mu_2 + \cdots + n_i\mu_i + \cdots + n_r\mu_r \tag{4.11}$$

相变和化学反应都会引起体系中组分的摩尔数的变化，因此体系的相平衡和化学平衡条件都与化学位相关。

4.1.2.4 内能（U）

对应于系统的一个状态只可能有一个内能值，因此体系的内能是一个由系统状态决定的状态函数。内能是热力学系统内除系统整体势能和系统整体动能外，所有粒子（分子）全部能量的总和。内能是不能自由作功的能，也无法获得绝对值。由热力学第一定律可知，系统的内能增量相当于体系从环境所吸收的热与对环境所作功之间的差值。

4.1.3 平衡态及相律

地球化学过程一般都不是可逆过程，也没有达到完全的平衡状态。但是因为有亚稳态存在，不同地质历史时期地球化学过程的结果才能保存到现在。另一方面，动力学的研究表明，许多地球化学过程的速度与地质作用时间的综合结果，是可以达到或接近平衡的。根据 Barton（1985）和 Henley 等（1984）的估计，自然界各种反应达到平衡所需要的时间为：大多数均相溶液反应在瞬间到一小时完成；气相反应与石英沉淀需要一天到几十年；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、固相反应和难溶硫化物从几天到几万年。因此，在大多数情况下地球化学过程可以用平衡态的结果来近似处理，同时平衡态的研究结果通常也可以作为非平衡态研究的参照和基础。

4.1.3.1　平衡态

平衡态是指在没有外界影响的条件下，体系长时间保持宏观物理化学参量不随时间发生变化的状态。

自然过程常用的平衡态判据有：

$$\Delta S_{孤} = 0; \tag{4.12}$$

$$\Delta G_{T,P} = 0; \tag{4.13}$$

$$\Delta H_{S,P} = 0; \tag{4.14}$$

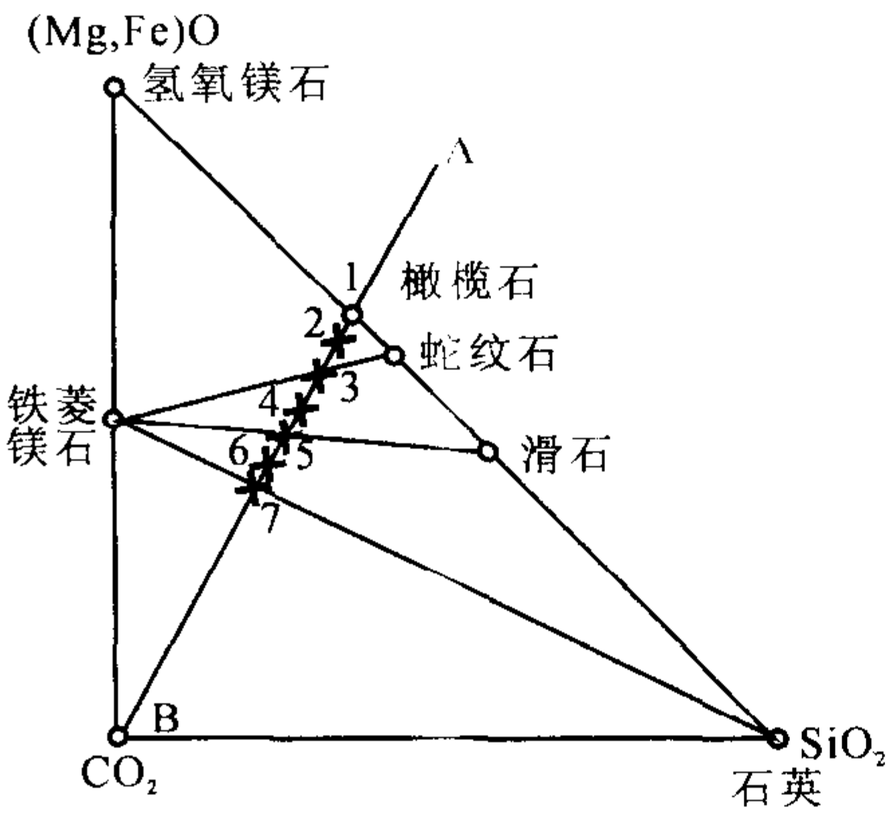


图 4.1　随 CO_2 分压增高橄榄石蚀变矿物组合的规律变化

由于自然系统的物理化学条件在不断发生变化，自然过程可能很难达到平衡态，但自然界应该广泛存在准平衡态，以下是自然界存在准平衡态的证据：

（1）不同时代、不同地区的同类岩浆岩有相同的矿物组合，如花岗岩总是主要由长石、石英、云母组成的；

（2）如图 4.1 所示，当岩石的化学成分不变，而环境的物理化学条件发生变化时，矿物组合会发生规律变化，如纯橄榄岩随 CO_2 分压的不断增高，将逐步转变成菱镁铁矿 + 蛇纹石、滑石、石英；

（3）自然界的矿物种数有限，在自然过程产物（岩石）中矿物数与组分数之间的关系符合相律。

4.1.3.2　相平衡

相平衡定律——系统中各相的数量不会影响体系中相的总数、各相的组成和性质之间的平衡，称为相平衡定律。如：在气液平衡的体系中，不论液体和蒸气的量有多少，在一定的温度下蒸气压是一定的。又如固液平衡中，NaCl 晶体与水溶液达到平衡时，无论 NaCl 晶体与水溶液的量各为多少，NaCl 晶体和水溶液的组成都不会发生变化。

4.1.3.3　相律

体系处于平衡态时，体系内的相数服从相律，相律是反映体系内自由度与组分数和相数间关系的数学表达式。在一个达到相平衡的物质体系中，相的总数 Ψ，温度、压力以及规定各个相组成的其他参量中可以独立变动的参量的

总数 φ，与物质体系中组分的总数 x 之间存在下列简单关系：

$$\Psi + \varphi = x + 2$$

这个关系式称为相律。当体系处于平衡态时，体系内的相数服从相律。吉布斯相律是被广泛应用的热力学相律，哥尔德斯密特相律和柯尔任斯基相律是在地球化学研究中推导的相律，它们的表达式分别如下：

吉布斯相律　　$F = K - \Phi + 2$　　(4.15)

式中：F 为自由度，是能在一定范围内自由变化而不改变体系平衡的热力学（强度）参数的数目；K 为组分数；Φ 为相数，相是指在其内部有一定的化学成分、与其他相之间存在物理化学界面的物质组分，如岩石中的矿物即为相，矿物数即为相数。只要研究过程的热力学平衡问题，都可以应用吉布斯相律。

哥尔德斯密特相律　　$F \geqslant 2, \Phi \leqslant K$　　(4.16)

式中：F 为自由度；Φ 为相数；K 为独立组分数。该相律主要适用于区域变质作用过程的热力学平衡分析。如在区域变质岩中通常有 10 种氧化物，但仅有 6 种为独立组分，故相数 $\Phi \leqslant 6$。

柯尔任斯基相律　　$\Phi \leqslant K_{惰}$　　(4.17)

式中：Φ 为相数；$K_{惰}$ 为惰性组分数。该相律主要应用于交代变质作用过程的热力学平衡研究。由柯尔任斯基相律可知交代变质过程的稳定矿物数由体系中的惰性组分数决定，如矽卡岩化过程惰性组分为 Al、Si 和 Ca，故当矽卡岩化过程达到平衡后，岩石中矿物的种数应少于 3。

4.1.3.4　相平衡的质量作用定律

在达到相平衡的两相（A，B）中，每个组分在两个相间相互转化的分子数是相等的，即在单位时间内由相 A 向相 B 转变的分子数 i 和由相 B 向相 A 转变的分子数 j 相等。

单位时间内由相 A 向相 B 转变的分子数与该组分在相 A 中的有效浓度成正比，反向转化的分子数与该组分在相 B 中的有效浓度成正比。有效浓度又称活度，一般用 α 来表示。因此组分在两相中的量是否达到相平衡与组分在两相中的质量（浓度）有关。

4.1.4　化学平衡

4.1.4.1　化学平衡的等温公式

由标准自由焓定义的气相化学反应的平衡常数 K_p，等于生成物逸度乘积与反应物逸度乘积之比。即：

$$K_p = pe^* pd^* / pa^* pb^*　　(4.18)$$

式中：$pe^* pd^* \cdots$ 为生成物逸度乘积；$pa^* pb^*$ 为反应物逸度乘积。当然，上式也适用于液相和固相间的化学反应。由上式可以导出化学平衡等温公式：

$$-\Delta G_T^{\ominus} = RT\ln K_p \tag{4.19}$$

这是用来分析和处理化学平衡问题的一个常用公式。

4.1.4.2 温度和压力对化学平衡的影响

4.1.4.2.1 温度对化学平衡的影响

在压力不变的情况下，温度对化学平衡的影响表现为：温度的微变 δT 会使体系的自由焓产生一个微变 δG，它的数学意义是：$\delta G = -S\delta T$

此式可改写成：

$$\mathrm{d}G/\mathrm{d}T = -S \tag{4.20}$$

现在假设这个体系在温度 T℃时从状态 Z_1 变到 Z_2，它的焓、熵和自由焓各从 H_1、S_1 和 G_1 变到 H_2、S_2 和 G_2，根据上式和式（4.4）可以得出：

$$\mathrm{d}G_2/\mathrm{d}T = -S_2 = (G_2 - H_2)/T$$

$$\mathrm{d}G_1/\mathrm{d}T = -S_1 = (G_1 - H_1)/T$$

两式相减，得：

$$\mathrm{d}\Delta G/\mathrm{d}T = (\Delta G - \Delta H)/T$$

将上式应用于等温等压反应的标准焓变，就得出吉布斯-赫尔姆霍茨（Gibbs-Helmholtz）方程：

$$\mathrm{d}\Delta G^{\ominus}/\mathrm{d}T = (\Delta G^{\ominus} - \Delta H^{\ominus})/T \tag{4.21}$$

由等温等压过程可以进一步得出：

$$\mathrm{d}/\mathrm{d}T(\Delta G^{\ominus}/T) = 1/T(\mathrm{d}\Delta G^{\ominus}/\mathrm{d}T) - \Delta G^{\ominus}/T_2$$

$$= 1/T(\Delta G^{\ominus} -) - \Delta G^{\ominus}/T_2 = -\Delta H^{\ominus}/T_2$$

即：

$$\mathrm{d}/\mathrm{d}T(\Delta G^{\ominus}/T) = -\Delta H^{\ominus}/T_2$$

将上式与化学平衡等温公式（$-\Delta G_T^{\ominus} = RT\ln K_p$）联立，就可以得出：

$$\mathrm{d}/\mathrm{d}T(\Delta G^{\ominus}/T) = \mathrm{d}/\mathrm{d}T(-R\ln K_p) = -\Delta H^{\ominus}/T_2$$

简化上式后得：

$$\mathrm{d}\ln K_p/\mathrm{d}T = \Delta H^{\ominus}/RT_2 \tag{4.22}$$

由式（4.22）可以看出：若反应为吸热反应（$\Delta H^{\ominus} > 0$），当温度升高时，其平衡常数增大；反之，对放热反应（$\Delta H^{\ominus} < 0$），当温度降低时，其平衡常数增大。对上式积分后，将有：

$$\log(K_p)_{T_1} - \log(K_p)_{T_2} = \Delta H^{\ominus}/2.303R(1/T_1 - 1/T_2) \tag{4.23}$$

由此公式可以看出温度变化会对化学平衡产生的影响。

4.1.4.2.2 压力对化学平衡的影响

对气相反应 $aA + bB + \cdots = eE + fF + \cdots$来说，它的化学平衡常数 K_y（用分子数表示）和 K_p（用分压表示）间的关系如下式：

$$K_y = K_p P_0 - \Delta V \tag{4.24}$$

式中：P_0 为反应时的总压力；ΔV 为反应中摩尔数的增量，$\Delta V = (e + f + \cdots) - (a + b + \cdots)$。由于分压给出的平衡常数 K_p 取决于反应时的温度 T，K_p 并不随反应总压力 P_0 的大小发生变化。因此，在温度不变的情况下，可以得到下式：

$$\mathrm{d}\ln K_y/\mathrm{d}P_0 = \mathrm{d}/\mathrm{d}P_0(-\Delta G_T^{\ominus}/RT) = 0 \tag{4.25}$$

与式（4.24）联立，可以得出：

$$\mathrm{d}\ln K_y/\mathrm{d}P_0 = \mathrm{d}\ln K_p/\mathrm{d}P_0 - (\Delta V)(\mathrm{d}\ln P_0/\mathrm{d}P_0) = -\Delta V/P_0 \tag{4.26}$$

上式表明：对增体积反应（$\Delta V>0$），当压力升高时，其平衡常数 K_y 减小；对减体积反应（$\Delta V<0$），当压力升高时，其平衡常数 K_y 增大。

由此还可得知：平衡体系的任何状态参量发生变化，都会使平衡的位置发生转移，而且转移的方向总是趋向于抵消状态参量变化引起的效果。这一规律被称为平衡位置转移原理。

4.2 热力学在元素结合规律中的应用

原子的微观结构与元素的宏观性质间有密切联系，如：正是由于过渡族元素的离子在配位体电场的作用下发生了 d 或 f 电子轨道的分裂（微观），才会产生过渡族元素的晶体场稳定能和八面体择位能。本节侧重从元素结合过程中的热效应（能量效应）来讨论元素的结合规律和存在形式。

4.2.1 元素地球化学亲和性的热力学控制

（1）用氧化物生成自由能判断元素的亲氧、亲硫性。在地壳中元素丰度最高的元素是氧，与氧结合能力的大小就成为决定元素地球化学亲和性的首要条件。通常，用氧化物生成自由能的大小可以粗略地判断元素亲氧性的强弱。一些亲氧性较弱的元素只能选择与其他阴离子相结合，如有些元素会表现出相对较强的亲硫性。表 4.1 给出了部分元素合成氧化物时的生成自由能，从中可以

表 4.1 元素形成氧化物时的生成自由能

氧化物	生成自由能/kJ		氧化物	生成自由能/kJ	
	25℃	827℃		25℃	827℃
CaO	-606.5	-523.7	WO_2	-261.7	-192.4
ThO_2	-586.7	-509.0	SnO_2	-260.8	-176.8
MgO	-571.6	-483.8	MoO_2	-248.6	-191.1
Al_2O_3	-592.2	-443.9	FeO	-246.5	-191.9
ZrO_2	-520.4	-444.4	CoO	-217.1	-160.0
UO_2	-517.9	-449.4	NiO	-212.5	-141.1
TiO_2	-446.0	-373.8	PbO	-189.4	-111.3
SiO_2	-429.7	-357.8	Cu_2O	-149.1	-93.2
VO	-383.9	-314.6	PdO	-70.6	-4.6
MnO	-364.1	-305.8	ZnO	-319.6	-235.6
Cr_2O_3	-354.5	-284.8	HgO	-58.8	
K_2O	-320.5	-186.5	Ag_2O	-10.5	

看出：①随氧化物生成自由能（负值）变小，元素的亲氧性减弱、亲硫性增强；②氧化物生成自由能（负值）比 FeO 大的元素具亲氧性、氧化物生成自由能（负值）比 FeO 小的元素具亲硫性。例如据 MoO_2 的生成自由能（-59.2）比 WO_2 的生成自由能（-62.3）负值小，可判断 Mo 的亲氧性比 W 弱；同样，FeO 的生成自由能（-58.7）比 MnO 的生成自由能（-86.7）负值小，可判断 Fe 的亲硫性比 Mn 强。这一判断与自然界的事实规律十分吻合。

（2）据含氧盐与硫化铁的反应自由能大小来判断元素的亲氧、亲硫性。由于元素在自然界主要以各类氧化物或含氧盐的形式与氧化合，同时铁又是自然体系中元素丰度相对较高、在自然界存在形式最多样（兼具三种亲和性）的元素，因此，用含氧盐与硫化铁的反应自由能大小来判断元素的亲氧、亲硫性也十分有效。如下列反应：

$$Na_2SiO_3 + FeS = FeSiO_3 + Na_2S \qquad \Delta H = 88.2kJ$$

$$Na_2CO_3 + FeS = FeCO_3 + Na_2S \qquad \Delta H = 155.4kJ$$

$$CaSiO_3 + FeS = FeSiO_3 + CaS \qquad \Delta H = 96.01kJ$$

$$CaCO_3 + FeS = FeCO_3 + CaS \qquad \Delta H = 80.98kJ$$

由于上列反应自由能 ΔH 均为正值，反应不能自发地向右进行。据此可判断：Na、Ca 的亲氧性比 Fe 强，Na、Ca 的亲硫性比 Fe 弱。

（3）据硫化物的生成自由能大小，判断元素的亲硫性强弱。虽然氧的地壳丰度远大于硫，但在局部富硫的体系中硫的作用也是不可忽视的。例如，在一个水系中如果同时存在 Cu^{2+}、Pb^{2+}、Zn^{2+} 和 S^{2-} 离子，并假设 Cu^{2+}、Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 离子的浓度相等、三离子浓度的总和又远大于 S^{2-} 离子的浓度，即 S^{2-} 不能满足全部阳离子都形成硫化物的需要。此时，由：

$$Cu^{2+} + S^{2-} = CuS,\ \Delta G_{CuS} = -115.71kJ/mol$$

$$Pb^{2+} + S^{2-} = PbS,\ \Delta G_{PbS} = -74.47kJ/mol$$

$$Zn^{2+} + S^{2-} = ZnS,\ \Delta G_{ZnS} = -54.98kJ/mol$$

可以得知硫化物的生成自由能大小为：$\Delta G_{CuS} < \Delta G_{PbS} < \Delta G_{ZnS}$，即在上述条件下，硫化物的结晶沉淀顺序应为：CuS—PbS—ZnS。据以上分析判断，三者亲硫性强弱的顺序为 Cu > Pb > Zn。

4.2.2 矿物固溶体热力学

自然界的矿物基本都不是纯的化合物，而经常以固溶体的形式存在。因此在进行矿物热力学计算时，需要用矿物端员组分的热力学常数来计算固溶体的热力学性质。

例如，辉石是一个多种成分的固溶体系列，其主要化学成分可用（Ca，Fe，Mg）^{M_2}（Fe，Mg）$^{M_1}Si_2^TO_6$ 近似表达（含有的其他成分，如 Na、Al 等在此从

略)。在八面体 M_2 位置上，有 Ca^{2+}、Fe^{2+} 和 Mg^{2+} 等离子的互相置换。当辉石中 Ca 含量较低时，辉石具斜方晶系的结构，当 Ca 含量较高时，辉石属单斜晶系，形成两个不同相的系列固溶体，当 Ca、Mg、Fe 相对含量在一定范围内改变时，晶体的结构不变。在微观上，随着 $w(Fe)/w(Mg)$ 比值的增加，M_1 八面体将变得更规则，而 M_2 八面体将变得更歪曲。固溶体有连续固溶体和不连续固溶体两类，当辉石成分改变到一定程度时，将不能连续地形成单一相的固溶体，属于不连续固溶体。如果矿物成分改变时仍可形成连续的固溶体（如700℃以上的斜长石），即属于连续固溶体。

固溶体的组成常用端员组分的摩尔分数 X_i 来表示，$X_i = n_i / \sum n_i$，X_i 为端员组分 i 的摩尔分数，n_i 为其摩尔数。

4.2.2.1 固溶体的热力学关系式

组成为 A_XB_{1-X} 的固溶体的总自由能可写作：

$$G_r^0(A_XB_{1-X}) = XG_r^0(A) + (1-X)G_r^0(B) + \Delta G_{mix}^0 \tag{4.27}$$

即固溶体总自由能不等于两端员组成自由能的机械加和，由于混合和离子内的相互作用，固溶体总自由能会增加一项混合自由能 ΔG_{mix}^0。按一般的热力学关系式。混合自由能也可写成：

$$\Delta G_{mix}^0 = \Delta H_{mix}^0 - T\Delta S_{mix}^0 \tag{4.28}$$

式中：ΔH_{mix}^0 为混合焓；ΔS_{mix}^0 为混合熵。

混合自由能由两部分组成，即端员 A 对混合自由能的贡献和端员 B 对混合自由能的贡献，称为偏摩尔混合自由能，它们又可以表示为：

$$\Delta G_{mix}^0 = \Delta \mu_{mix}^0 = X_A \Delta \mu\ (A) + (1 - X_A)\ \Delta \mu\ (B) \tag{4.29}$$

由此，固溶体中端员组分 A 和 B 的自由能可分别写作：

$$\mu_r(A) = \mu_r^0(A) + \Delta \mu_r^0(A)$$

$$\mu_r(B) = \mu_r^0(B) + \Delta \mu_r^0(B)$$

固溶体总自由能则可写成：

$$\Delta G_r^0(A_XB_{1-X}) = X_A\mu_r^0(A) + (1 - X_A)\mu_r^0(B) + X_A + (1 - X_A)\Delta \mu_r^0(B) \tag{4.30}$$

固溶体组成与活度的关系是一个关键。端员组分 A 和 B 在固溶体中的活度 α 被定义为：

$$RT\ln\alpha\ (A) = \Delta \mu_r(A)$$

$$RT\ln\alpha(B) = \Delta \mu_r(B)$$

4.2.2.2 理想固溶体模型

理想固溶体定义为：固溶体的混合焓为零，混合熵仅由于理想混合所引起，混合体积等于端员组成体积的简单加和，即：

$$\Delta H_{mix}^0 = 0; \qquad \Delta V_{mix}^0 = 0$$

这就要求固溶体两个组成端员的晶体结构相同，且与固溶体结构相同，各种离子在晶体内部结点位置上互换时，不引起原子能级、分子能态和体系总体积的变化。

此时混合熵由下式表达：

$$\Delta S_{\text{mix}} = -nR(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B)(X_B = 1 - X_A) \tag{4.31a}$$

根据上面关于自由能的表达式，混合自由能可写成：

$$\Delta G^0_{\text{mix}} = \Delta H^0_{\text{mix}} - T\Delta S^0_{\text{mix}} = nrT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) \tag{4.31b}$$

式中：n 为单位分子式中位置的数目；R 为气体常数。各端员组分的偏摩尔混合自由能：

$$\Delta \mu^0_r(A) = nRTX_A \ln X_A$$

$$\Delta \mu^0_r(B) = nRTX_B \ln X_B$$

根据活度的定义有：$a(A) = (X_A)n$，$a(B) = (X_B)n$。如橄榄石固溶体$(Fe, Mg)_2SiO_4$中，铁橄榄石的活度为 $a_{Fe_2SiO_4} = X_{Fe_2SiO_4^2}$，镁橄榄石的活度为 $a_{Mg_2SiO_4} = X_{Mg_2SiO_4^2}$。又如石榴子石固溶体$(Mg, Fe^{2+}, Ca, Mn)_3(Al, Cr, Fe^{3+})_2Si_3O_{12}$中，镁铝榴石的活度为 $a_{Mg_3Al_{12}Si_3O_{12}} = X^3(X^1)^2$，其中 $X = Mg/(Mg + Fe^{2+} + Ca + Mn)$，$X^1 = Al/(Al + Cr + Fe^{3+})$

这种表达方式也可以写成简略的形式，如橄榄石固溶体的分子式可写作：$(Fe, Mg)\ Si_{0.5}O_2$，此时活度组成的表达式将简化为：

$$a_{FeSi_{0.5}O_2} = X_{FeSi_{0.5}O_2},\quad a_{MgSi_{0.5}O_2} = X_{MgSi_{0.5}O_2}$$

这种表达式使计算过程比较简便。

理想溶液模型是一种很有用的模型，它提供了一个参考状态，但事实上只有很少数矿物可以近似于理想固溶体模型。

4.2.2.3 正规溶液模型

矿物固溶体多为非理想混合，上述理想模型经适当的变换，可简化成适用于非理想混合的固溶体。在非理想混合时，$a_i = \gamma_i x_i$，式中 γ 为活度系数。因此在非理想混合时，固溶体的总自由能可写做：

$$\begin{aligned}\Delta G^0_r(A_XB_{1-X}) = {} & X_A\mu^0_r(A) + X_ART\ln X_A + XART\ln\gamma_A \\ & + X_B\mu^0_r(B) + X_BRT\ln X_B + X_BRT\ln\gamma_B\end{aligned} \tag{4.32}$$

式中：$X_ART\ln X_A + X_BRT\ln X_B$ 为理想混合自由能；$X_ART\ln X_A + X_BRT\ln\gamma_B$ 为超额自由能（也称为过剩自由能），这一部分能量反映了真实混合与理想混合性质之差。

非理想混合最常用的模型就是正规溶液模型。正规溶液模型定义为：固溶体混合热不等于零，但混合熵是理想的，即非理想性质全部由混合热引起。用一个多项式表达超额自由能的模型有多种近似的表达方法，目前应用最广泛的

是 Margules 表达式（也称为次正规溶液模型）。该模型的表达式如下：

$$\Delta G^{ex} = (W_{12}^{G} X_2 + W_{21}^{G} X_1) X_1 X_2 (1 = A, 2 = B) \tag{4.33}$$

式中：ΔG^{ex}为固溶体的超额自由能；W_{12}和 W_{21}称为 Margules 参数（或称为能量参数、交换能、固溶体参数等）。

根据前面活度系数与超额自由能的关系式可推导出活度系数与组成的关系：

$$RT\ln\gamma_1 = [W_{12}G + 2(W_{21}G - W_{12}G)X_1]X_{22} \tag{4.34}$$

$$RT\ln\gamma_2 = [W_{21}G + 2(W_{12}G - W_{21}G)X_2]X_{12} \tag{4.35}$$

式中：W_{12}和 W_{21}一般也简写为 W_1 和 W_2。如果 $W_1 = W_2$，固溶体是对称的，如果 $W_1 \neq W_2$，则固溶体是不对称的。当 $W_1 = W_2 = W$ 时，则上述表达式可简化为：

$$\Delta G^{ex} = X_1 X_2 W$$

$$RT\ln\gamma_1 = WX_{22}$$

$$RT\ln\gamma_2 = WX_{12}$$

一般说来，固溶体参数 W 还是浓度和压力的函数，即：$W^G = W^H - TW^S + W^V P$。

上述的模型和表达式是最基本、最常用的。虽然是由二元固溶体推导出来的，但可以推广应用到多元固溶体。

4.2.3 矿物溶解度及元素在流体中的存在形式

矿物在热液中的溶解度是成矿元素在热液中运移能力的直接判据，热力学计算是研究矿物在热液中溶解度的最简便方法。以下以方铅矿为例，说明金属矿物在成矿流体中溶解度的计算方法及其影响因素。

方铅矿在热液中的溶解形式可简单表示如下：

$$PbS + 2H^+ = Pb^{2+} + H_2S \tag{4.36}$$

根据质量作用定律，Pb^{2+}的浓度可由下式计算；

$$m_{Pb^{2+}} = \frac{K_{36} a_{H^+}^2}{m_{H_2S} \cdot \gamma_{Pb^{2+}}} \tag{4.37}$$

Pb^{2+}在溶液中可与多种配位体形成络合物，最常见的是氯的络合物和硫氢根络合物，配合反应如下：

$$Pb^{2+} + Cl^- = PbCl^+ \tag{4.38}$$

$$Pb^{2+} + 2Cl^- = PbCl_2^0 \tag{4.39}$$

$$Pb^{2+} + 3Cl^- = PbCl_3^- \tag{4.40}$$

$$Pb^{2+} + 4Cl^- = PbCl_4^{2-} \tag{4.41}$$

$$Pb^{2+} + 3HS^- = Pb(HS)_3^- \tag{4.42}$$

$$Pb^{2+} + 2HS^- = Pb(HS)_2^0 \tag{4.43}$$

$$Pb^{2+} + 3HS^- + H^+ = PbS(H_2S)_2^0 \tag{4.44}$$

由质量作用定律，可计算出各络合物的浓度，如：

$$m_{PbCl^+} = m_{Pb^{2+}} \cdot \frac{K_{27} m_{Cl^-} \cdot \gamma_{Cl^-} \cdot \gamma_{Pb^{2+}}}{\gamma_{PbCl^+}} \tag{4.45}$$

同样，可将上述反应中各种络合物的浓度都计算出来。溶液中铅的总浓度可写作：

$$\begin{aligned}\sum m_{Pb} = {} & m_{Pb^{2+}} + m_{PbCl} + m_{PbCl_2^0} + m_{PbCl_3^-} + m_{PbCl_3^-} + m_{PbCl_4^{2-}} + \\ & m_{Pb(HS)_3^-} + m_{Pb(HS)_2^0} + m_{PbS(H_2S)_2^0} \\ = {} & m_{Pb^{2+}} \cdot \left[1 + \frac{K_{27} m_{Cl^-} \cdot \gamma_{Cl^-} \cdot \gamma_{Pb^{2+}})}{\gamma_{PbCl^+}} + \frac{K_{28}(m_{Cl^-} \cdot \gamma_{Cl^-})^2 \cdot \gamma_{Pb^{2+}}}{\gamma_{PbCl_2^0}} + \right. \\ & \left. \frac{K_{29}(m_{Cl^-} \cdot \gamma_{Cl^-})^3 \cdot \gamma_{Pb^{2+}}}{\gamma_{PbCl_3^-}} + \frac{K_{30}(m_{Cl^-} \cdot \gamma_{Cl^-})^4 \cdot \gamma_{Pb^{2+}}}{\gamma_{PbCl_4^{2-}}} + \cdots\right]\end{aligned} \tag{4.46}$$

另一方面溶液中的 Cl^- 和 HS^- 等离子的浓度也都是溶液物理化学条件的函数，因此在上述计算过程中还需考虑到以下配位体的有关反应：

$$HCl^0 = H^+ + Cl^- \tag{4.47}$$

$$NaCl^0 = Na^+ + Cl^- \tag{4.48}$$

$$H_2S^0 = H^+ + HS^- \tag{4.49}$$

$$HS^- = H^+ + S^{2-} \tag{4.50}$$

$$H_2S + 2O_2 = SO_4^{2-} + 2H^+ \tag{4.51}$$

将以上反应的质量作用定律方程与上述各方程联立求解，并考虑到系统中的质量守恒和溶液的电中性条件。计算矿物溶解度的公式可概括如下：

质量作用定律方程： $\Pi c_m i^{\nu i,j} \gamma i^{\nu i,j} = K_j$ (4.52)

质量守恒方程： $\sum b_{i,e} \cdot c_m i = M_e$ (4.53)

溶液电中性条件： $\sum_i z_i \cdot c_m = 0$ (4.54)

式中：$c_m i$ 为第 i 种溶解类型的摩尔浓度；γ_i 为第 i 种溶解类型的活度系数；ν，i，j 为第 i 种溶解类型在第 j 个反应中的化学计量系数，依惯例，反应物取负值，产物取正值；K_j 为第 j 个反应的平衡常数；$b_{i,e}$ 为第 e 种元素在第 i 种溶解类型中的组成系数，M_e 为第 e 种元素在系统中的总量；z_i 为第 i 种溶解类型的电荷数。

解这一组联立方程，可求出矿物在溶液中各种不同条件下的溶解度以及各种溶解类型的浓度分布情况，以确定有关元素迁移的条件、形式和沉淀的条件等。

对于方铅矿，考虑到铅在溶液中的络合物基本是氯和硫氢根，可根据上述联立方程求解得出铅的不同溶解类型在溶液中的浓度，得出的部分结果列于表

4.2 中。图 4.2 为据表 4.2 编制的铅的各种溶解类型在溶液中的浓度分布图，图 4.3 表示了方铅矿溶解度与温度的关系。

表 4.2　铅的各溶解类型在溶液中的分布

溶解类型	Pb^{2+}	$PbCl^{+}$	PbO_2	$PbCl_3^-$	$PbCl_4^{2-}$	$Pb(HS)_3^-$	$Pb(HS)_2^0$	$PbS(H_2S)_2^0$
$c_B/(mol\cdot L^{-1})$	-8.01	-6.41	-5.47	-5.26	-7.22	-12.93	-7.93	-9.93

计算条件：pH = 3.8，$t = 200℃$，$\lg f_{O_2} = -38.8$，$\lg\sum\alpha_S = -2$，盐度 $S = 2$。

由图 4.2 可看出，在较氧化和偏酸性的条件下，铅的氯络合物占优势；在较还原和碱性条件下，铅的硫氢根络合物占优势。另外，在还原条件下，方铅矿溶解度与氧逸度无关，与 pH 值成反比；在氧化条件下，方铅矿溶解度与 pH 无关，与氧逸度为正消长。当温度增加时，方铅矿的溶解度增加（图 4.3）。由上述分析可看出，在相对氧化、酸性、高温条件下，方铅矿的溶解度增加，是铅活化迁移的有利条件。相反，相对还原、中性到碱性和较低温度条件将导致方铅矿的沉淀。

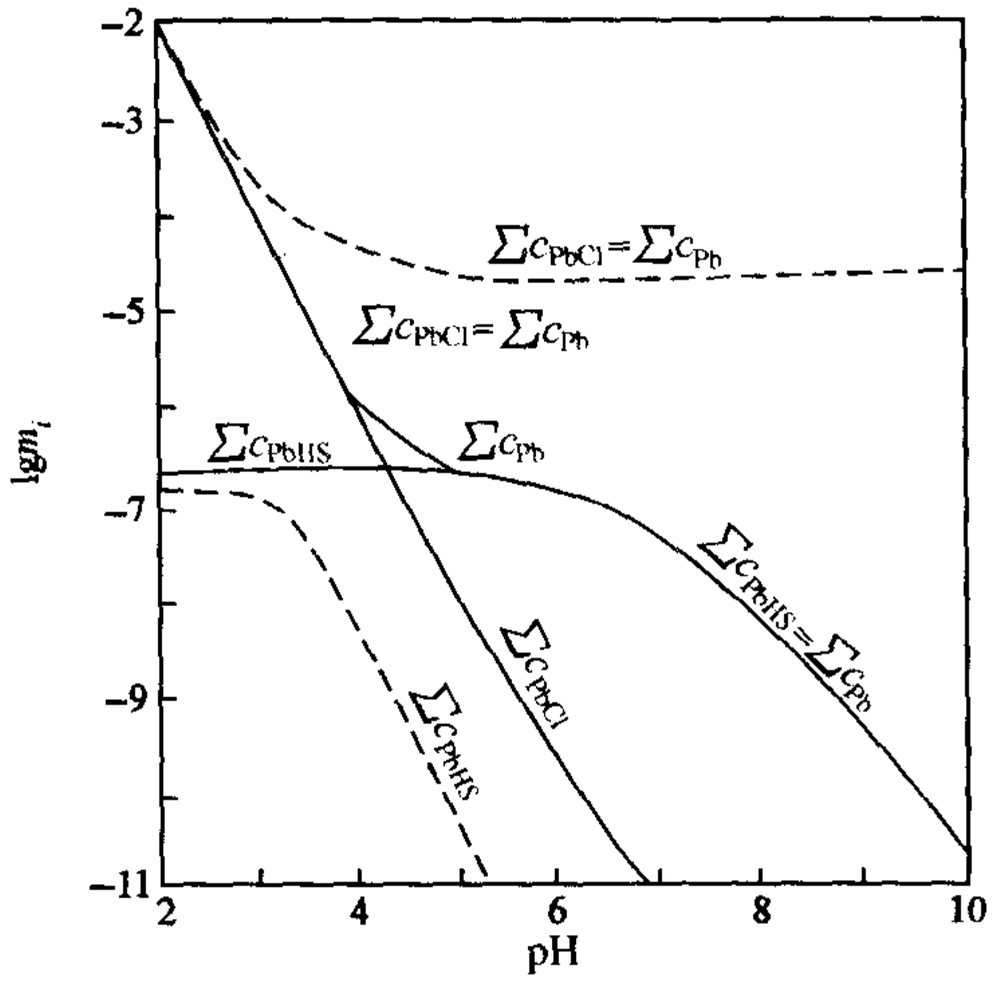


图 4.2　铅的各种溶解类型的浓度分布

$\sum c_{PbCl}$为溶液中铅的氯络合物的总浓度；$\sum c_{PbHS}$为溶液中铅的硫氢络合物的总浓度；$\sum c_{Pb}$为溶液中铅的总浓度。实线 $\lg f_{O_2} = -43$；虚线 $\lg f_{O_2} = -38$

由以上讨论可看出，计算矿物溶解度的关键，是了解相关元素在热液流体中的存在形式及相应络合物稳定性的平衡常数。通常主要采用“溶解度法”，即通过水热平衡实验测定矿物的溶解度数据，推算反应的平衡常数，其基本原

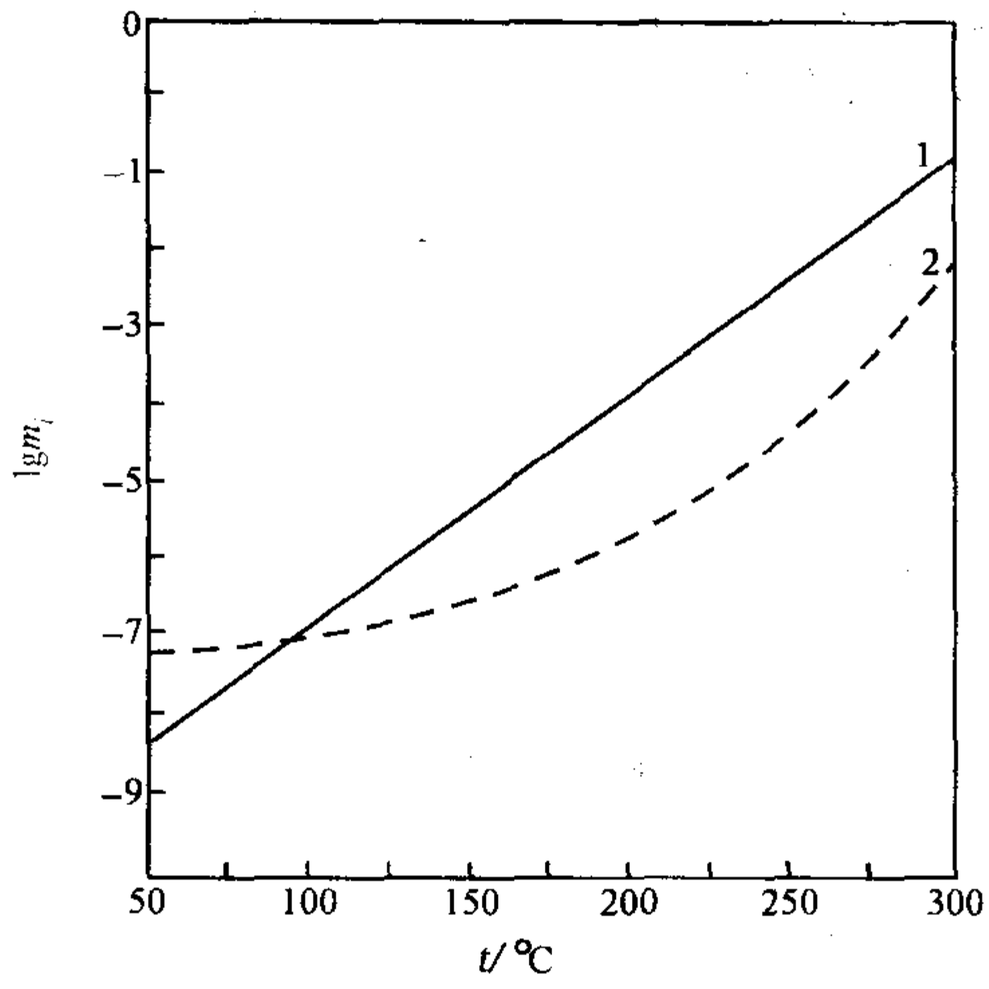


图 4.3　温度对方铅矿溶解度的影响

$\lg\sum a_S = -2$；pH = 4；$\lg a_{H_2S} = a_{SO_4^{2-}}$；1—缓冲剂条件；2—黄铁矿-磁黄铁矿缓冲剂条件

理是上述由热力学数据计算矿物溶解度程序的反过程。

Creral 等（1976、1978、1985）有关黄铜矿 + 斑铜矿 + 黄铁矿组合在 NaCl 和 NaHS + H_2S 溶液中溶解度的研究和黄铁矿 + 磁黄铁矿 + 磁铁矿在 NaCl 溶液中溶解度的研究是良好的范例。他们强调溶解度测定除应具有精度的要求外，还必须用吉布斯相律限定体系所必须测定或控制的参数数目。例如在黄铜矿 + 斑铜矿 + 黄铁矿组合溶解度的研究中，吉布斯相律可写成：

$$f + \psi = c + 2$$

式中：f 为自由度；c 为体系的独立组分数；ψ 为相数。因溶解度测定是研究溶液的化学状态，故 $\psi = 1$，在该体系中组分数为 7（即铜、铁、氢、氧、氯、硫和钠七种元素），这样 $f = 8$，即在实验过程中有 8 个变量需要控制。这 8 个变量值的控制和获取方式为：温度、压力和 NaCl 的浓度可直接控制或测量，铜铁的总浓度可分析测定，f_{O_2}和 f_{S_2}通过缓冲技术控制，pH 可通过缓冲技术控制，也可以根据溶液的成分、温度、压力和挥发分的速度计算。

曾贻善等（1989）用可在高温高压下取样的高压釜测定了赤铁矿在磁铁矿 + 赤铁矿缓冲条件下的溶解度，获得了铁的某些氢氧根络合物的存在形式、相应的平衡常数和生成自由能数值。该实验也是由溶解度实验数据推算络合物反应平衡常数的一个应用实例。

4.3 自然过程的方向和相图的编制

4.3.1 确定自然过程的方向和限度

自然过程的特征和确定自发过程方向的几个重要判据已在本章第一节论及，以下主要举例说明如何应用热力学基本原理来分析实际问题。

4.3.1.1 矿物组合的稳定性与反应进行的方向

石英、橄榄石都是岩石中常见的造岩矿物，但却很少见到它们稳定共生在同一个地质体中，对这一现象热力学计算可以做出理论分析。

当石英和橄榄石在同一个体系中共存时，它们和顽火辉石间存在如下反应：

$$\underset{\text{镁橄榄石}}{MgSiO_4} + \underset{\text{石英}}{SiO_2} = \underset{\text{顽火辉石}}{2MgSiO_3}$$

表 4.3 标准状态（1atm、25℃）每摩尔矿物的基本热力学参数

矿物名称	生成热 ΔH_f^0/（$J \cdot mol^{-1}$）	熵 S^0/（$J \cdot K^{-1}$）	热容 C_p^0/（$J \cdot K^{-1}$）
镁橄榄石	-2170.37	95.20	118.49
石英	-910.70	41.46	44.484
顽火辉石	-1547.75	67.90	81.379

标准状态下石英和橄榄石生成顽火辉石的反应热（ΔH_r^0）可以用表 4.3 所列数据计算，即：

$$\Delta H_r^0 = \sum \Delta H^0_{f\text{生成物}} - \sum \Delta H^0_{f\text{反应物}}$$

$$= 2 \times (-1547.75) - (-2170.37) - (-910.7) = -14.43\text{kJ}$$

由于反应热 $\Delta H_{S,P} < 0$，自然条件下等式左边的橄榄石和石英组合不稳定，过程将自发向右转化为辉石。同样可以通过结合计算反应熵，来确定反应自由能的变化，判断过程进行的方向：

$$\Delta S_r^0 = 2 \times 67.9 - 95.2 - 41.46 = -0.86\ \text{J/K}$$

标准状态下，由公式 $\Delta G_r^0 = \Delta H_r^0 - T\Delta S^0$ 计算可得 $\Delta G_r^0 < 0$，也说明反应将自发地向右进行。如将 ΔC_P 看成常数，应用下列公式还可以进行不同温度下反应自由能的近似计算：

$$\Delta C_P^0 = 2 \times 81.379 - 118.49 - 44.434 = -0.167\text{J/K}$$

$$\Delta G^0_{r.T} = \Delta H^0_{r298} - T\Delta S^0_{298} + T\Delta C_p\ [\ln T/298 + 298/(T-1)]$$

将一系列设定温度值代入上式，就可计算相应温度下的反应自由能。计算结果表明，在 $T = <1900\text{K}$（1627℃）温度条件下，均得到 $\Delta G_r^0 < 0$，这就从理论上阐明了自然界石英和橄榄石不可能稳定共存的自然规律。

4.3.1.2 天然水溶液 pH 值的控制反应及其计算

(1) 控制反应及其 pH 值计算原理。天然水溶液的 pH 值由水中溶解的酸性物质和碱性物质的酸碱度和它们的有效离子浓度（活度）控制，水中最重要的酸性组分有 CO_2、H_2S、SO_2、HCl 和 HF，最重要的碱性组分有 CaO、MgO、K_2O 和 Na_2O，由于这些组分在天然水溶液中的丰度均较高，因此对天然水溶液 pH 值的影响较大。以上组分溶解于水中后，通过自身的电离来改变水中 H^+ 和 OH^- 离子的浓度，控制天然水溶液的 pH 值。常见的溶解-电离反应如：

$$SO_2 + H_2O = H_2SO_3 = 2H^+ + SO_3^{2-}$$

$$Mg_2SiO_4 + 4H_2O = 2Mg^{2+} + 4OH^- + H_4SiO_4$$

由以上两式可以看出：SO_2 的加入使溶液的 H^+ 浓度增高、酸性增强；Mg_2SiO_4 的加入使溶液的 OH^- 浓度增高、碱性增强。在近地表处，天然水溶液的 pH 值主要受控于大气中 CO_2 在水中的溶解-离解反应，H_2O 的电离和 CO_2 在水溶液中的离解反应有：

$$H_2O = H^+ + OH^- \tag{4.55}$$

$$CO_2 + H_2O = H_2CO_3 \tag{4.56}$$

$$H_2CO_3 = H^+ + HCO_3^- \tag{4.57}$$

$$HCO_3^- = H^+ + CO_3^{2-} \tag{4.58}$$

在标准状态(10^5 Pa、25 ℃)下，以上反应的平衡常数可以分别由反应自由能的改变值来进行计算。假设天然水溶液为理想溶液，即 $a_{H_2O} = 1$，$f_{CO_2} = P_{CO_2}$，在标准状态下，由水电离反应的自由能变化可以求得水电离反应的平衡常数：

$$\Delta G_{r.298.w} = \Delta G_{r.298H^+} + \Delta G_{r.298OH^-} + \Delta G_{r.298H_2O}$$

$$= 0 + (-157.30) - (-237.19) = 79.89\text{kJ}$$

代入等温方程式 ($\Delta G_r^0 = -RT\ln K$)，则有：

$$79.89 = -8.3199 \times 298 \times 2.303 \times 0.001 \times \lg K^0$$

常温下 $\lg K_w^0 = -14$，得 $K_w^0 = [H^+][OH^-] = 10^{-14}$ (4.59)

用同样的方法可以求得 CO_2 在水溶液中离解反应的平衡常数。式(4.56)、(4.57)、(4.58)三反应的自由能变化分别是：$\Delta G_{r.298.A} = 6.65(\text{kJ})$、$\Delta G_{r.298.B} = 36.36(\text{kJ})$和 $\Delta G_{r.298.C} = 58.95(\text{kJ})$，代入式中计算得到三反应的平衡常数分别为：

$$K_A = [H_2CO_3] \div P_{CO_2} = 10^{-1.43} \tag{4.60}$$

$$K_B = [H^+][HCO_3^-] \div [H_2CO_3] = 10^{-5.37} \tag{4.61}$$

$$K_C = [H^+][HCO_3^{2-}] \div [HCO_3^-] = 10^{-10.3} \tag{4.62}$$

同理，当已知反应的平衡常数时，也可以应用等温方程式($\Delta G_{r.T}^0 = -RT\ln K_T$)由反应平衡常数来计算反应的自由能变化。

(2) 应用实例：雨水的 pH 值计算。计算雨水的 pH 值时，设已知上述四

个反应的自由能变化和已获得了上面的四个平衡常数值，因为雨水只与大气接触并溶解大气中的 CO_2，故将式（4.58）代入式（4.57），可得：

$$[nH_2CO_3] = [a_{H^+}][nHCO_3^-] \div 10^{-6.37}$$

$$= [a_{H^+}][a_{H^+}][nCO_3^{2-}] \div 10^{-6.37} \times 10^{-10.3}$$

然后，将上式代入（4.56）式，可得：

$$[a_{H^+}]^2 [nCO_3^{2-}] \div P_{CO_2} = 10^{-6.37} \times 10^{-10.3} = 10^{-1.43}$$

已知大气中 CO_2 的分压 P_{CO_2} 为 $10^{-6.37} \times 10^{-10.3} = 10^{-1.43}$，并据离子体系的电中性原理，可得：

$$n_{H^+} = n_{OH^-} + n_{HCO^{3-}} + 2n_{CO_3^{2-}}$$

将其与上述方程式联立，就可得 $a_{H^+} = 10^{-5.7}$，即在设定的条件下雨水的 pH 值为 5.7。

不仅地表水中含有大量的 CO_2，由矿物包裹体成分的研究得知，CO_2 也是天然热液中广泛存在的、含量丰富的组分，因此应用 CO_2 在水溶液中离解反应的平衡常数和水的电离平衡常数等也可以计算天然热液的 pH 值条件。

4.3.2 矿物相平衡计算和相图的编制

矿物相平衡主要用于研究矿物和矿物共生组合时的物理化学条件。它一方面可以在给定的物理化学条件下研究可能稳定的矿物组合(包括流体相),另一方面对已知的矿物组合确定其稳定的物理化学条件。相平衡计算及编制相图是热力学研究矿物相平衡关系的重要手段,相平衡计算常用的方法有以下三种：

（1）平衡常数法：用单变反应平衡常数计算平衡线的热力学条件与在相图中的位置。

（2）化学位相等法：当两个或多个相共存并达到平衡时，任何组分在各相中的化学位应该都相等，由此可计算出各相平衡的条件及其与相组成的关系。该方法常用于有固溶体矿物存在的体系。

（3）自由能最小原理法：当一体系处于平衡态时，体系的自由能最小，据此可以确定体系中稳定的相、各相的组成及各相相对的量。这种方法适用于多组分多相的复杂体系。

当体系所有的相反应都达到平衡时，体系的自由能一定最小，同一组分在各相的化学位也一定相等，因此以上三种方法的原理是一致的。

4.3.2.1 矿物的相转变和相平衡曲线的计算

4.3.2.1.1 原理

矿物的相转变按相律公式属单变平衡，矿物相转变的计算原理是：相转变反应遵循吉布斯函数方程。即：

$$d\Delta G_m = \Delta V_m dP - \Delta S_m dT$$

式中：ΔG_m 为反应总自由能改变；ΔV_m 为反应体积变化；ΔS_m 为反应总熵变。

反应达平衡时，存在 $d\Delta G_m = 0$，故有：

$$dP/dT = \Delta S_m/\Delta V_m = \Delta H_m/T\Delta V_m$$

$$或\ dT = (\Delta V_m/\Delta S_m)\ dP \tag{4.63}$$

式（4.63）就是克劳修斯-克拉佩龙（Clausius-Clapeyron）方程式。

对该式积分，将 ΔV_m、ΔS_m 看成常数，则有：

$$\int_{T_1}^{T} dT = \int_{P^0}^{P} \frac{\Delta V_m}{\Delta S_m} dP = \frac{\Delta V_m}{\Delta S_m}\int_{P^0}^{P} dP \tag{4.64}$$

由式（4.64）可知，当温度从 T_1 转变到 T 时，存在：

$$T - T_1 = \Delta V_m/\Delta S_m\ (P - P^0)$$

在标准状态下，P^0 为 1 大气压（1atm = 10^5Pa），若 $P \gg P^0$，P^0 可忽略不计，则有：

$$T = T_1 + (\Delta V_m/\Delta S_m)_P = T_1 + T_1\ (\Delta V_m/\Delta H_m)_P$$

在一般情况下，P_1 是未知的。现假定 P_1 是 T = 298K 时压力轴上的截距，当反应达到平衡时应有：

$$\Delta G_{m(298K)} = \Delta G^{0}_{m(298K)} + P^0 \quad P^1 \Delta V_m dP = 0$$

$$\Delta G_{m(298K)} + \Delta V_m\ (P_1 - 1) = 0 \tag{4.65}$$

$$P_1 = -\Delta G_m{}^0 \div \Delta V_m = (-\Delta G_m{}^0 \div \Delta V_m) \times 10^6 \text{Pa}$$

4.3.2.1.2　应用举例

文石（Ar）和方解石（Cal）的化学组成相同，它们发生相转变与温度、压力条件有关，故可以通过计算相转变的温度-压力条件，编制文石-方解石相转变的 P-T 图解。文石-方解石相转变的反应方程式为：

$$CaCO_3\ (Cal) = CaCO_3\ (Ar)$$

表 4.4 列出了文石-方解石的热力学参数。

在已知文石（Ar）和方解石（Cal）的热力学参数后，首先用公式计算 T_1，计算结果为 $T_1 = \Delta_f H^0_m/\Delta S^0_m = 60.8\ \text{K} = -212.2℃ < 0℃$，$T_1$ 为负值，只有数学意义，表明方解石在常压下不能自发转变成文石。

表 4.4　文石（Ar）和方解石（Cal）的热力学参数

298K	Cal	Ar	反应中变化
S^0_m/（J·mol^{-1}·K^{-1}）	92.6756	88.6171	-4.0585
$\Delta_f H^0_m$/（kJ·mol^{-1}）	-1207.4689	-1207.7158	-0.2469
$\Delta_f G^0_m$/（kJ·mol^{-1}）	-1129.2951	-1128.3328	0.9623
V_m/（cm^3·mol^{-1}）	36.934	34.15	-2.784

在进行非标准条件下 Cal-Ar 相变计算时，将已有数据代入，则有：

$$P_1 = -\Delta G_m^0/\Delta V_m = (-\Delta G_m^0/\Delta V_m) \times 10\ \text{bar} = 3.46 \times 10^8 \text{Pa}$$

$$P = P_1 + (\Delta S_m/\Delta V_m)(T - 298) = P_1 + 14.58(T - 298)$$

设定温度 T（K）分别为 298、500、700、900、1000K，将它们代入上式，计算出不同温度条件下发生相变的压力条件（表 4.5）。

表 4.5　不同温度条件下文石（Ar）和方解石（Cal）相变的温压条件

T/K	298	500	700	900	1000
t/℃	25	227	427	627	827
$P/10^5$kPa	3.46	6.40	9.32	12.23	13.69

用以上计算结果可编制两相转变的 P-T 相图（图 4.4），从图中可以看出文石（Ar）和方解石（Cal）的相转变只能在高压条件下进行，而且随温度升高，相转变要求的压力急剧增大。因此，在地表条件下方解石相比文石相更稳定。

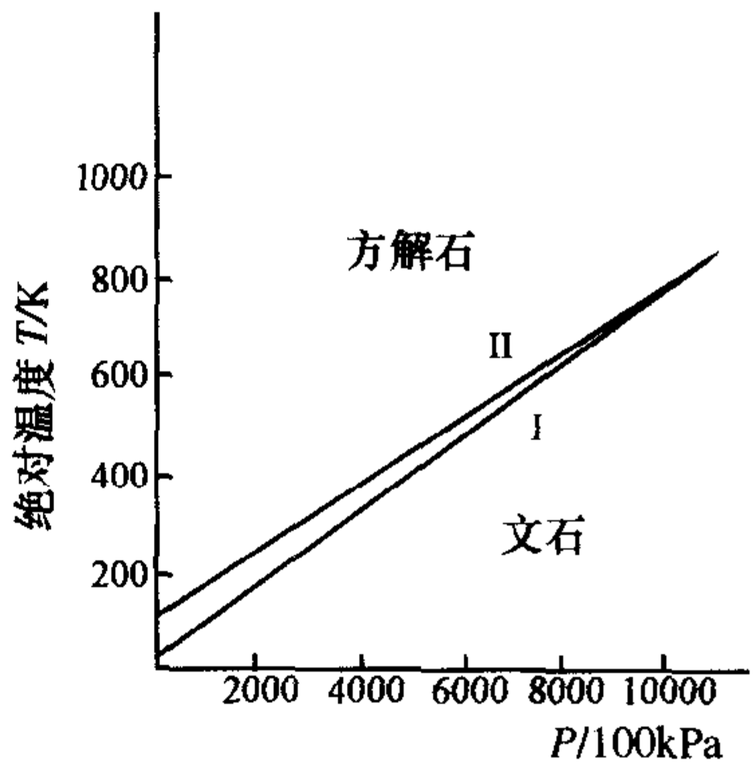


图 4.4　文石(Ar)和方解石(Cal)的相转变的 P-T 相图

下面以硬玉（Jd）、石英（Q）和钠长石（Ab）的反应为例，来说明发生了相成分变化的 P-T 相图的编制方法。三矿物间的相平衡反应式为：

$$\underset{\text{Jd}}{NaAlSi_2O_6} + \underset{\text{Q}}{SiO_2} = \underset{\text{Ab}}{NaAlSi_3O_8} \qquad (4.66)$$

当反应达到平衡时，反应自由能为零。即下列等式成立：

$$\Delta G_r(T, P) = \Delta G_{Ab}(T, P) - \Delta G_Q(T, P) - \Delta G_{Jd}(T, P)$$

$$= \Delta H_r^0(298, 1) - T_{eq} \cdot \Delta S(298, 1) + \int_{298}^{T} \Delta C_P dT - T_{eq} - \int_{298}^{T} \Delta C_P d\ln T + \Delta V_s^0(P - 1) = 0 \qquad (4.67)$$

$$\Delta H_r^0 = \Delta H_{Ab}^0 - \Delta H_Q^0 - \Delta H_{Jd}^0 \qquad (4.68)$$

$$\Delta S_r^0 = S_{Ab}^0 - S_Q^0 - S_{Jd}^0 \qquad (4.69)$$

$$\Delta C_P = C_P(\text{Ab}) - C_P(\text{Q}) - C_P(\text{Jd})$$

$$= \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^{-2} \qquad (4.70)$$

将矿物的热力学数据代入，就可解出当硬玉 + 石英和钠长石单变反应达平衡时的 P-T 条件（图 4.5，计算过程略）。

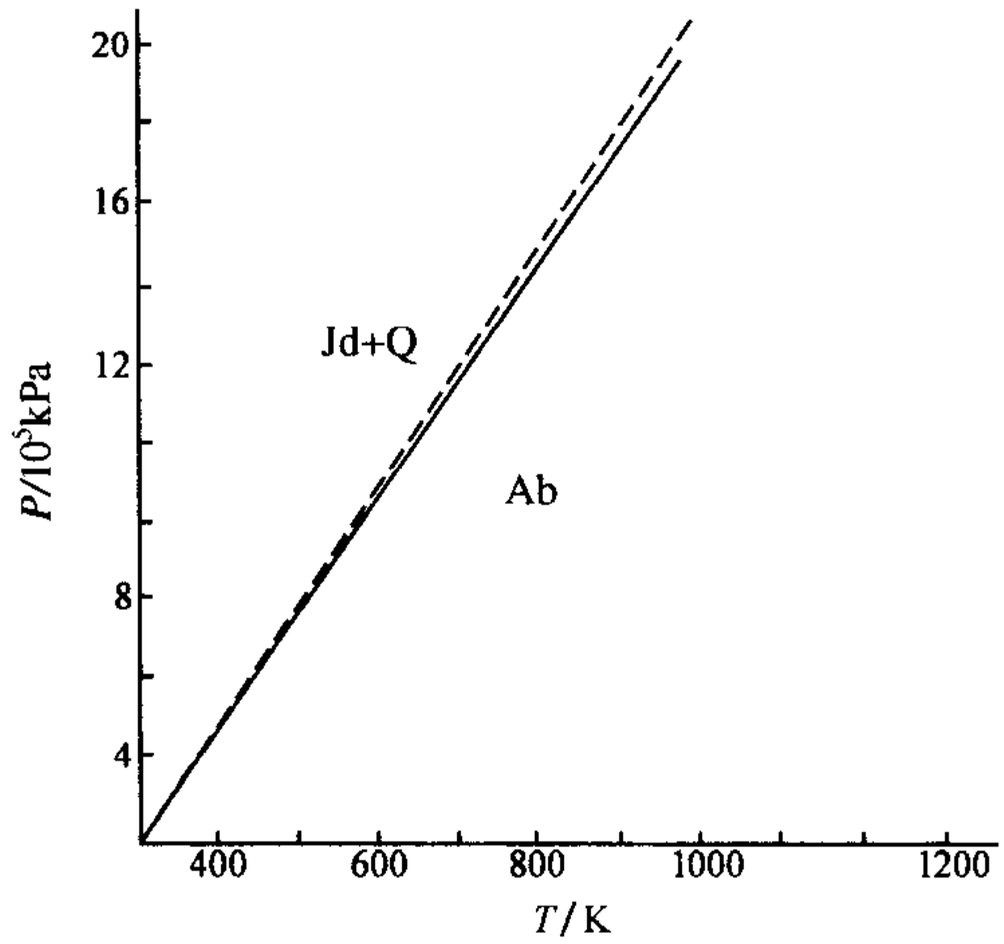


图 4.5　Jd + Q = Ab 反应的单变线

解上述方程一般需要计算机来完成，在压力和温度不是太高的情况下，作为一种近似可假定 $\Delta C_P = 0$，这样方程 4.67 可写作：

$$\Delta G_r\ (T,\ P) \approx \Delta H_r^0\ (298,\ 1) - T_{C_P} \cdot \Delta S_r^0\ (298,\ 1)$$
$$+ \Delta V_s^0\ (P_{eq} - 1) = 0 \tag{4.71}$$

并可导出：$P_{eq} = T_{eq}[\Delta S_r^0(298,1)/\Delta] - [(\Delta H_r^0(298,1)/\Delta V_r^0) + 1]$，式中：$P_{eq}$ 和 T_{eq}分别为平衡压力和平衡温度，应用式（4.71）比较容易计算出平衡时的 P、T 条件，图 4.5 中实线是按方程（4.71）计算的结果，虚线是假定$\Delta C_P = 0$ 计算的结果，在较低的温度、压力条件下，两者的偏差可以被忽略。

以上所编制的 P-T 图解是研究矿物相平衡时热力学条件的相图，它常应用于岩石学和矿物学研究。在地球化学研究中，逸度-逸度图、活度-活度图和 pH-E_h 图的应用有更广泛意义。以下分别举例介绍这些图件编制方法。

4.3.2.2　相图及相界面的实质

4.3.2.2.1　自由能曲面及其相交性质

以 G-T-P 空间为例，对任何稳定的矿物组合（可以是单矿物相，下同），在 G-T-P 空间上其吉布斯自由能的表达式为：

$$dG = -SdT + VdP \tag{4.72}$$

在一定的 P、T 条件下，S 和 V 都是单值，所以一个稳定的矿物组合，其自由能在空间上是一个单值的、连续的且不与 G、P 或 T 轴平行的曲面，叫做吉布斯自由能曲面（自由能面）。由式（4.72）可得：

$$(\partial G/\partial T)P = -S \tag{4.73}$$

$$(\partial G/\partial P)T = V \tag{4.74}$$

由于 S 和 V 总是有限的正值，因此对于任何一个稳定的矿物组合，当 P 一定时，在 G-T 截面上将得到一条斜率永远是有限负值的连续曲线，而当 T 一定时，在 G-P 截面上将得到一条斜率永远是有限正值的连续曲线。单体系中两个相关的自由能面相交于一条曲线，三个相关面相交于一点，均须满足只能相交一次的条件。两个自由能曲面的交线即为单变反应曲线，它在 P-T 平面上的垂直投影就是相图的单变 P-T 曲线，交点就是无变度点。

当两个自由能面在 G-T-P 空间相交时，在交线以外的地方，必然一个曲面在上方，一个曲面在下方。所以在相同的 P-T 条件下，一个组合的自由能比另一个低，自由能较低的组合稳定。而且由于一个自由能面若在相交线的一侧处于较低位置，在相交线的另一侧必将处于较高位置，即一个矿物组合若在交线的一侧为稳定的组合，在交线另一侧将为不稳（或亚稳）定的组合。

4.3.2.2.2 质量作用定律

质量作用定律：当一个反应达到平衡时，各物种（矿物相）的活度积是一个常数，各物种活度积的比值也为常数，后者称为平衡常数，表达式如下：

$$\sum \lg \left(c_i^{v_i} \times \gamma_i^{v_i} \right) = \lg K \tag{4.75}$$

式中：K 为平衡常数；c_i 为第 i 物质的浓度（可以是在固相中的浓度、溶液中的浓度或气相中的分压）；γ_i 为其活度系数；v_i 为其反应计量系数。按常例规定产物赋正值，反应物赋负值。

反应平衡常数与标准反应自由能存在如下关系：

$$RT\ln K_{(T,P)} = -G_r^0(T,\ P) \tag{4.76}$$

标准反应自由能的大小通过参加反应的各物质的标准自由能来求得，即：

$$\Delta G_r^0(T,\ P) = \sum\nolimits_{v_i} \Delta G_r^0(T,\ P) \tag{4.77}$$

式中：ΔG_r^0 为第 i 相的标准自由能；v_i 含义同前。对于固相：

$$\Delta G_r^0(T,\ P) = \Delta G_r^0(T,\ l) + \int_1^P V_s(T,\ P)\mathrm{d}P \tag{4.78}$$

在地壳的温压条件下，由于随深度的变化，温度升高导致的体积膨胀与压力增加导致的体积减小大部分可抵消，因此作简化处理时不考虑体积的变化。即在地壳的温压范围内以 25℃和 1×10^5Pa 条件下矿物相的体积来近似代替任意温压下的体积，即：

$$V_s(T,\ P) = V_s^0(25,\ 1) \tag{4.79}$$

这种近似处理引起的误差一般来说较小，20 多种常见造岩矿物的计算误差均小于 1%，但当温度和压力较高时，这种近似计算就不再适用。

温度升高引起自由能的变化可以用比热的积分求得，计算公式如下：

$$\Delta G_i^0(T,1) = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^{T} CP_0\mathrm{d}T - TS_{298}^0 - T\int_{298}^{T} C_P^0\mathrm{d}\ln T \tag{4.80}$$

在大多数情况下，C_P^0 的表达式为：$C_P^0 = a + bT + cT^{-2}$ (4.81)

式中：a、b、c是据实验资料拟合得到的比热系数。

4.3.2.3 逸度-逸度图的编制方法

下面以 $Fe\text{-}Si\text{-}O_2\text{-}S_2$ 体系为例，说明有气相参与的反应。该体系中有四个独立组分和存在以下 10 个独立反应：

$$S_2 = 2S \tag{4.82}$$

$$Fe + 1/2\ S_2 = FeS \tag{4.83}$$

$$FeS + 1/2\ S_2 = FeS_2 \tag{4.84}$$

$$2Fe + SiO_2 + O_2 = Fe_2SiO_4 \tag{4.85}$$

$$3Fe_2SiO_4 + O_2 = 2Fe_3O_4 + 3SiO_2 \tag{4.86}$$

$$Fe_2SiO_4 + S_2 = 2FeS + SiO_2 + O_2 \tag{4.87}$$

$$3FeS + 2O_2 = Fe_3O_4 + 3/2\ S_2 \tag{4.88}$$

$$3FeS_2 + 2O_2 = Fe_3O_4 + 3S_2 \tag{4.89}$$

$$2FeS_2 + 3/2\ O_2 = Fe_2O_3 + 2S_2 \tag{4.90}$$

$$2Fe_3O_4 + 1/2\ O_2 = 3Fe_2O_3 \tag{4.91}$$

在 25℃及 10^5Pa 条件下，对反应式(4.83)有：$\lg K_{55} = 1/2$ 和 $\lg f_{S_2} = -24.1$，在图 4.6 中为平行于横坐标 $\lg f_{O_2}$ 轴的一条直线，反应式(4.82)和式(4.84)也是平行于 $\lg f_{O_2}$ 轴的直线。反应式(4.85)和式(4.86)与硫逸度无关，是平行于纵坐标 $\lg f_{S_2}$ 轴的直线。反应式(4.87)情况有些不同，$\lg K_{59} = \lg f_{O_2} - \lg f_{S_2}$，反应是斜率为 1 的直线方程。由于 $\lg K_{59}$已知，可以直接在图 4.6 中画出。其余反应基本都可参照此平衡线绘出（图 4.6），由于图中两坐标分别为氧逸度 f_{O_2}和硫逸度 f_{S_2}，故称为逸度-逸度图。相图中线的交点称为不变点，在所研究的条件下为三相点。

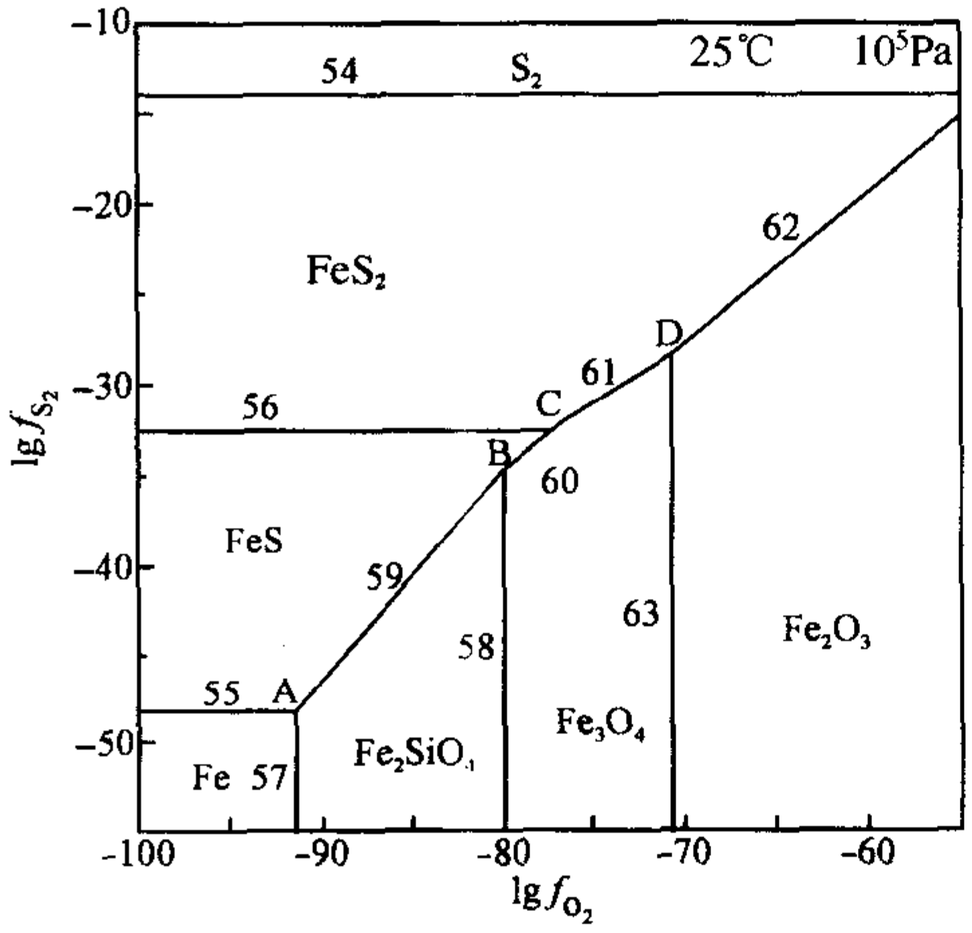


图 4.6 $Fe\text{-}Si\text{-}O_2\text{-}S_2$ 体系相图

如 A 点为铁、橄榄石和磁黄铁矿共存，点 B 为橄榄石、磁铁矿和磁黄铁矿共存等。图中的线为单变反应线，在线上两相共存，如 B、C 点之间的连线上磁黄铁矿和磁铁矿共存。图中被单变线分割的区域称为双变区，每个区域内仅有一相稳定，如黄铁矿、磁黄铁矿、磁铁矿和橄榄石等各自有自己的稳定区域，各区内 f_{O_2}和 f_{S_2}都可以在一定范围变化。

通过图 4.6 可以了解不同铁矿物稳定时对应的 f_{O_2}和 f_{S_2}范围。上述编图过程由于并没有给出各矿物的热力学

参数，相图中只能得出各反应平衡线的相对位置，这样的相图称为拓扑相图。在矿物的热力学参数还不能满足计算和编图要求时，拓扑相图的编制简便易行。如果能获得各矿物的热力学参数，并将其代入相应反应式进行计算，编制出的相图将可以得到各个相反应平衡线的准确位置。

在前述计算和作图过程中都假定固相的活度为 1，对较纯的矿物这个假定产生的误差并不大，但对磁黄铁矿、橄榄石等固溶体类矿物进行相平衡研究时，矿物的相成分变化应该在相应的方程中用其活度进行修正。

如，磁黄铁矿的组成与生成时的硫逸度存在如下关系（Toulmin 和 Barton，1964）：

$$\lg f_{S_2} = [70.03 - 85.83x\ (\mathrm{FeS})](1000/T - 1) + 39.3\ (1 - 0.9981x\ (\mathrm{FeS}))\ 0.5 - 11.91 \tag{4.92}$$

式中：x 为 FeS 在磁黄铁矿中的摩尔分数。

又如，可用共存的磁铁矿、铁尖晶石固溶体（Fe_3O_4-Fe_2TiO_4）和钛铁矿-赤铁矿固溶体（$FeTiO_3$-Fe_2O_3）的组成，来确定其形成的氧逸度和温度条件。Spencer 和 Liudsly（1981）给出了由共存的磁铁矿和钛铁矿的成分确定其生成温度和氧逸度的方法（图 4.7）。图中 U 后面的数字是磁铁矿中钛尖晶石的摩尔百分数，I 后面的数字是钛铁矿中钛铁矿的摩尔百分数。

在图 4.7 中，U、I 的等值线和 T-P 相图中的平衡反应线都是曲线（直线可以视为曲线的特例），实际上它们是自由能曲面与研究设定的二维平面的交

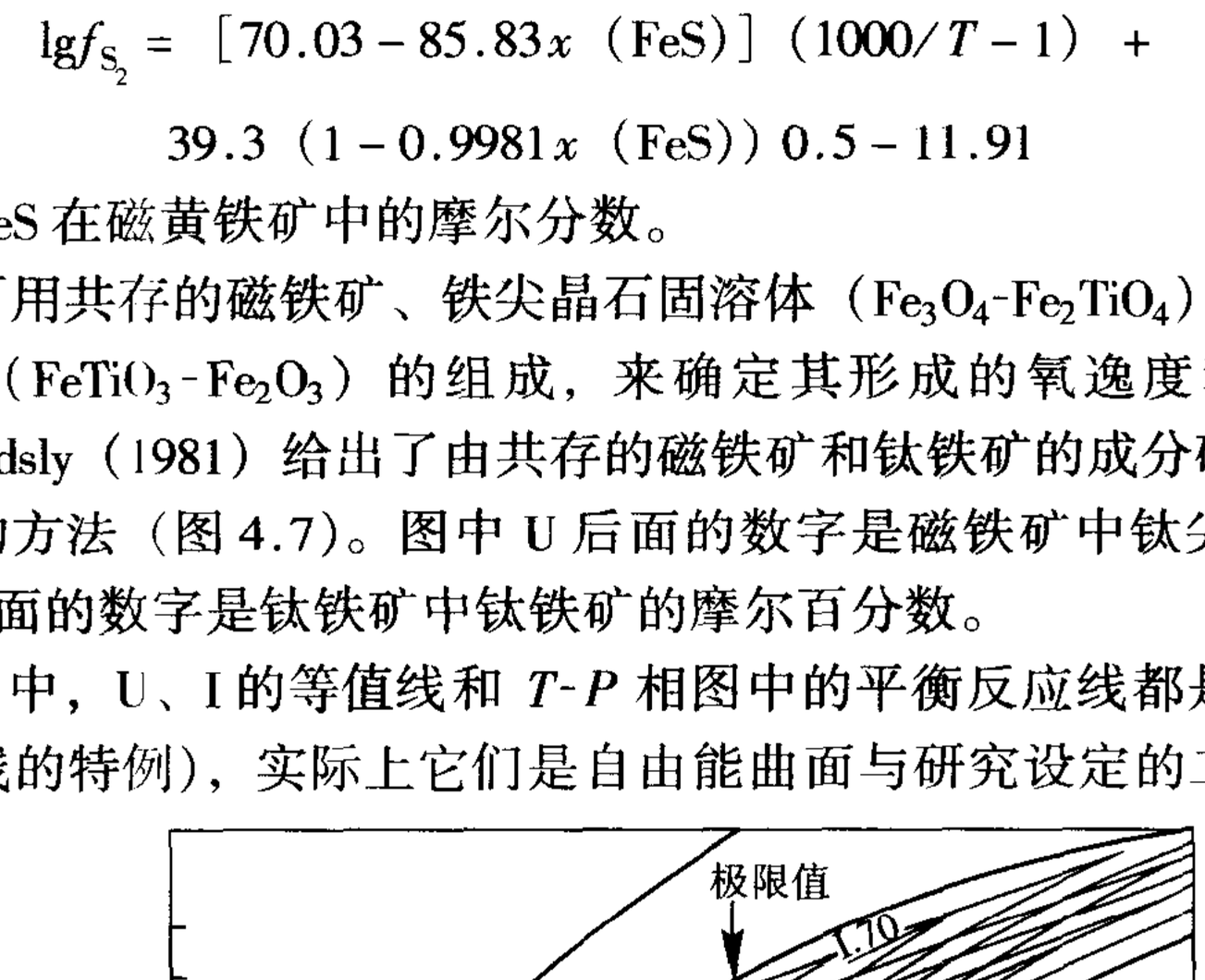


图 4.7　共存磁铁矿和赤铁矿固溶体的温度-氧逸度图

H—赤铁矿；M—磁铁矿

线。

4.3.2.4 $\lg f_{O_2}$-pH 图（或 Eh-pH 图）的编制

以 $Fe\text{-}O_2\text{-}S_2\text{-}H_2O$ 体系为例说明 $\lg f_{O_2}$-pH 图（或 Eh-pH 图）的编制。

在一定的条件下，该体系有四个稳定的矿物相——磁黄铁矿、黄铁矿、磁铁矿和赤铁矿，各个矿物相间的平衡关系如下：

$$FeS + 1/2\ O_2 + H_2S^0 = FeS_2 + H_2O \tag{4.93}$$

$$3FeS + 1/2\ O_2 + 3H_2O = Fe_3O_4 + 3H_2S^0 \tag{4.94}$$

$$3FeS_2 + 6H_2O = Fe_3O_4 + 6H^+ + 6HS^- + O_2 \tag{4.95}$$

$$2FeS_2 + 7.5O_2 + 4H_2O = Fe_2O_3 + 4SO_4^{2-} + 8H^+ \tag{4.96}$$

反应式（4.93）在 H_2S^0 优势场范围内为：

$$-\lg a\ (H_2S^0)\ -1/2\ \lg f_{O_2} = \lg K_{66} = 21.1$$

假定溶液中总硫的浓度为 10^{-2}mol，在 H_2S^0 优势场范围内，假定 $a(H_2S^0) = a(\sum S)$，则 $\lg f_{O_2} = -38.2$。在靠近 H_2S^0/HS^- 平衡线附近，$a(H_2S^0) = a(HS^-)$的假定将出现较大的误差，此时可计算出在一定总硫浓度条件下的 $a(H_2S^0)$，如图 4.8 中的实线即按此方法计算的。图中的虚线是按 $a(H_2S^0) = a(\sum S)$的条件计算的，虚实两条线大部分是重叠的，只是在 H_2S^0/HS^- 平衡线附近才出现偏离。编制相图时，首先绘出硫的各种溶解类型的优势场，然后考虑各矿物相的稳定关系。

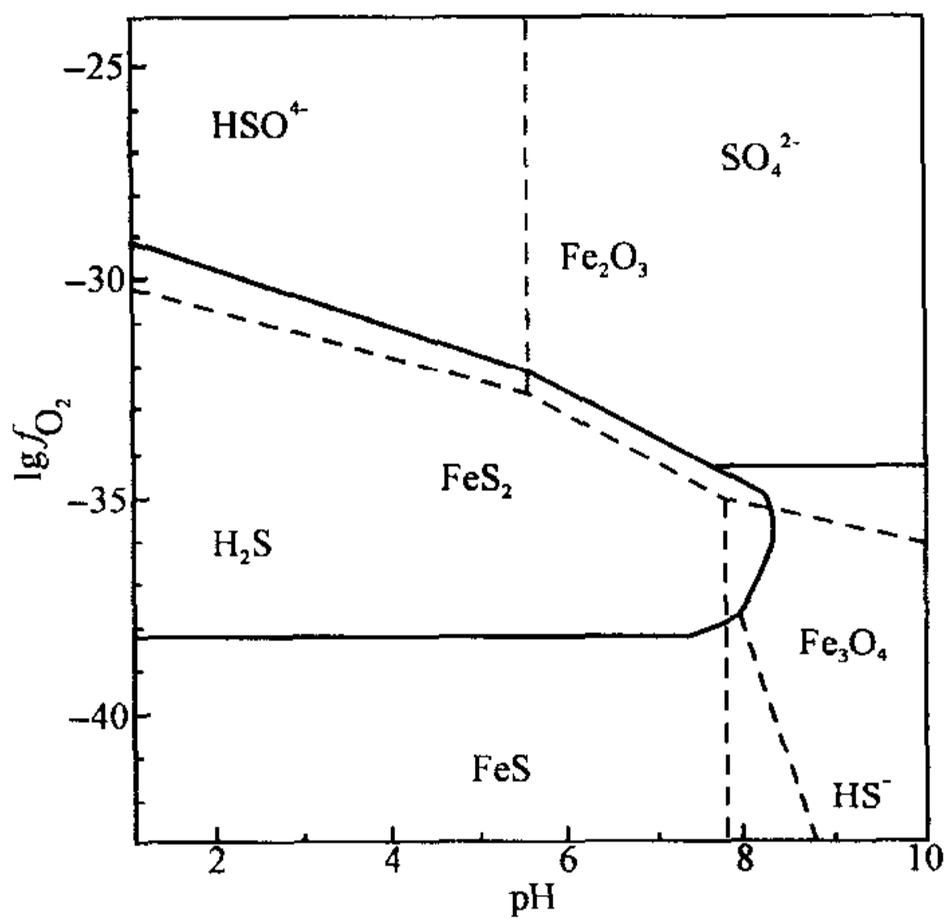


图 4.8 $Fe\text{-}O_2\text{-}S_2\text{-}H_2O$ 体系的相图

Eh 和 $\lg f_{O_2}$所代表的物理化学意义都是体系的氧化还原状态，两者可以互换。$\lg f_{O_2}$-pH 与 Eh-pH 图互换的方法有两种，一种是把包含有 O_2 参加的反应

改写为带有得失电子的氧化还原反应。如反应式（4.93）可改写为：

$$FeS + H_2S^0 = FeS_2 + 2H^+ + 2e \tag{4.97}$$

由第3章已知 Eh-pH 间的关系为：

$$Eh = Eh^0 + RT/nF \text{ [氧化态/还原态]} \tag{4.98}$$

式中：n 为反应得失电子的数目；F 为法拉第常数，$F = 96484J/(V \cdot mol)$；R 为气体常数，$R = 8.3143J/(K \cdot mol)$；$Eh^0$ 为标准氧化还原电位，可由标准反应自由能计算：$Eh^0 = \Delta G_r/nF$；[氧化态] 为反应氧化状态一侧的活度积；[还原态] 为反应还原状态一侧的活度积。

反应式（4.98）可改写成下式：

$$Eh = Eh^0 + (RT/nF)\ln[a_{H_2^+}/a^0_{H_2S}] = Eh^0 - \frac{2.303pHRT}{nF} \times \lg a^0_{H_2S}$$

用此式可以将所有反应的 Eh-pH 关系都计算出来，并据此绘制成 Eh-pH 相图。

另一个方法是利用 Eh 和 $\lg f_{O_2}$ 的换算关系。因为经常讨论的是含水体系，水是稳定存在的相，因此在任何情况下，下面的平衡关系式均成立：

$$2H_2O = O_2 + 4H^+ + 4e$$

Eh 和 $\lg f_{O_2}$ 可通过上式互相换算，表4.6列出了相关的常数。

表4.6　Eh 和 $\lg f_{O_2}$ 换算所需的常数

温度/K	298	400	500	600	700	800	900	1000
Eh^0/V	1.229	1.160	1.135	1.109	1.082	1.054	1.103	0.998
$2.303RT$	0.0592	0.0794	0.0992	0.119	0.139	0.159	0.179	0.198

4.3.2.5　活度-活度图的编制

下面以 Na_2O-K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O 体系为例，介绍活度-活度图的编制方法。

表4.7列出了该体系中的主要矿物（i = Na 或 K），含钾矿物出现的顺序与溶液的组成有关。在 SiO_2 饱和的溶液中，钾长石在 K^+ 最富的溶液中出现，高岭石在最贫 K^+ 的溶液中出现。含钠矿物的情况相似，按这个顺序可写出各矿物的反应式如下：

表4.7　Na_2O-K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O 体系中的主要矿物

矿　　物	分子式	i/Al
钾长石（K-Feldspar）	$KAlSi_3O_8$	1.0
钾白云母（K-Mica）	$KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2$	0.3
高岭石（Kaolinite）	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	0
钠蒙托石（Na-Mont）	$Na_{0.35}Al_{2.33}Si_{3.66}O_{10}(OH)_2$	0.14
钠长石（Na-Feldspa albite）	$NaAlSi_3O_8$	1.0

表中 i 为 Na 或 K。

$$3KAlSi_3O_8 + 2H^+ = KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2 + 6SiO_2 + 2K^+ \quad (4.99)$$

$$2KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2 + 3H_2O + 2H^+ = 3Al_2Si_2O_5(OH)_4 + 2K^+ \quad (4.100)$$

$$7NaAlSi_3O_8 + 6H^+ = 3Na_{0.35}Al_{2.33}Si_{3.66}O_{10}(OH)_2 + 6Na^+ + 10SiO_2 \quad (4.101)$$

$$6Na_{0.35}Al_{2.33}Si_{3.66}O_{10}(OH)_2 + 2H^+ + 7H_2O = 7Al_2Si_2O_5(OH)_4 + 2Na^+ + SiO_2 \quad (4.102)$$

$$2.3\ KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2 + 3Na^+ + 1.3H^+ + 4SiO_2 = 3Na_{0.35}Al_{2.33}Si_{3.66}O_{10}(OH)_2 + 2.3K^+ \quad (4.103)$$

$$KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2 + Na^+ + 6SiO_2 = 3NaAlSi_3O_8 + K^+ + 2H^+ \quad (4.104)$$

$$KAlSi_3O_8 + Na^+ = NaAlSi_3O_8 + K^+ \quad (4.105)$$

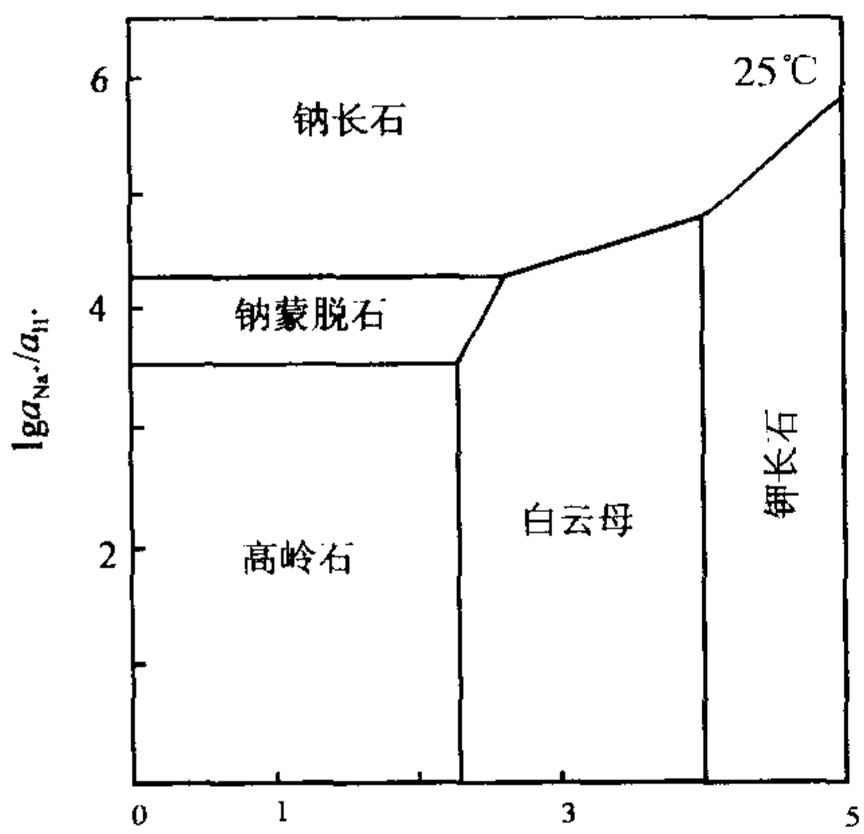


图 4.9 Na_2O-K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O 体系的活度-活度相图

由反应式（4.99）可写出：$\lg(a_{K^+}/a_{Na^+}) = 1/2(\lg K_{73})$，即钾长石与白云母的转变由溶液中的 K^+ 的活度与 H^+ 活度的比值所决定，在图中表现为一条直线(图 4.9)。反应式(4.100)、(4.101)和(4.102)与反应式(4.93)相似，反应式(4.103)有：

$$\lg K_{103} = \lg\left[a_{K^+}^{2.3}/(a_{Na^+} \times a_{H^+})\right]$$

$$= 2.3\lg\left[a_{K^+}/a_{H^+}\right] - \lg\left[a_{Na^+}/a_{H^+}\right]$$

由此式可看出白云母与 Na 蒙脱石的相界线在相图中是斜率为 2.3 的直线。同样可得出白云母与钠长石、钾长石与钠长石的相界线特征，并可了解这些矿物共生和变化的物理化学条件。

4.3.3 相平衡研究的意义

下面以下地壳的岩石组成为例来进行分析。

下地壳可能出现的岩石类型的化学组成和地震波速见表 4.8，据表列资料分析，最可能在下地壳出现的岩石类型应该是辉长岩类。下地壳的深度一般为 20～40 km，按地壳物质密度和比重计算，压力约为 6～10 kPa，地壳地热增温率一般为 20～30℃/km，按此估算，下地壳的温度多为 500～600℃，这样的温度和压力条件也支持下地壳由辉长岩组成的认识。

下地壳岩石中可能发生的多相反应虽多，但主要有以下两个反应：

$$\underset{\text{钠长石}}{NaAlSi_3O_8\ (Ab)} = \underset{\text{硬玉}}{NaAlSi_2O_6\ (Jd)} + \underset{\text{石英}}{SiO_2\ (Q)} \quad (4.106)$$

表 4.8　下地壳与可能岩石类型的化学组成与地震波速

	下地壳	辉长岩	玄武岩	榴辉岩
$w(SiO_2)/\%$	49.58 ~ 58.23	48.24	48.28	44.06
$w(TiO_2)/\%$	0.90 ~ 1.51	0.97	2.21	2.29
$w(Al_2O_3)/\%$	15.49 ~ 17.13	17.88	14.99	17.63
$w(Fe_2O_3)/\%$	2.02 ~ 2.86	3.16	4.18	3.40
$w(FeO)/\%$	6.84 ~ 4.78	5.95	6.95	9.96
$w(MgO)/\%$	3.85 ~ 7.21	7.51	7.00	7.19
$w(CaO)/\%$	11.75 ~ 6.05	10.99	8.07	11.58
$w(Na_2O)/\%$	2.75 ~ 3.10	2.55	3.40	2.92
$w(K_2O)/\%$	0.18 ~ 2.58	0.89	2.51	0.91
地震波速/$(km\cdot s^{-1})$	6.5 ~ 7.0	≅7.0	<6.0	>8.0

$$\underset{\text{钙长石}}{3CaAl_2Si_2O_8\ (An)} = \underset{\text{石榴子石}}{Ca_3Al_2Si_3O_{12}\ (Gr)} + \underset{\text{蓝晶石}}{2Al_2SiO_5\ (Ky)} + \underset{\text{石英}}{SiO_2\ (Q)} \tag{4.107}$$

表4.9给出了参与相转变（反应）的矿物的热力学数据，有了热力学数据，就可以按以下顺序来进行热力学计算和分析。

表 4.9　下地壳相转变（反应）时矿物的热力学数据表

$\Delta_f G^0_{m(T)}$	钙长石	钠长石	石英	蓝晶石	钙铝榴石	硬玉
298	-3998.399	-3696.606	-856.239	-2443.456	-6280.125	-2833.430
400	-3922.333		-837.624	-2392.805	-6155.978	
500	-3845.883	-3546.350	-819.353	-2341.237	6032.474	-2711.056
600	-3770.679		-801.177	-2290.765	5910.410	
700	-3695.798	-3395.546	783.144	2240.532	-5788.752	-2589.724
800	-3621.277		765.275	-2190.521	-5667.676	
900	-3546.915	-3245.956	747.597	-2140.735	-5546.762	-2469.418
$V_m/cm^3\cdot mol^{-1}$	100.79	100.07	22.688	44.09	125.30	60.40
$\Delta H_{(298)}$	-4222.911	-3921.019	-910.648	-2593.787	-6645.836	-3011.940

注：由于反应并非总是在298K条件下，故需注明反应温度 T，T 的单位为绝对温度K。

（1）先计算在不同温度条件下两反应的反应自由能变化值和反应平衡时的压力条件。如对钠长石转变为硬玉和石英的相变反应（反应式4.106），就有：

$$\Delta_r G^0_m\ (298K) = \Delta_f G^0_m\ (298，硬玉) + \Delta_f G^0_m\ (298，石英) - \Delta_f G^0_m\ (298，钠长石)$$
$$= -2833.43 - 856.24 + 3698.61 = 8.94 kJ/mol$$

如对钙长石转变为石榴子石、蓝晶石和石英的反应，就有：

$$\Delta_r G^0_{m(298K)} = \Delta_f G^0_{m(298,石榴子石)} + 2\Delta_f G^0_{m(298,蓝晶石)} + \Delta_f G^0_{m(298,石英)} - 3\Delta_f G^0_{m(298,钙长石)}$$

$$= -6280.13 - 2\times 2443.46 - 856.24 + 3\times 3998.34 = 5.26\text{kJ/mol}$$

(2) 应用公式 $\Delta V_{m(T)} = \sum V_{m(T,生成物)} + \sum V_{m(T,反应物)}$ 计算 ΔV_m。

(3) 在已知 $\Delta_r G^0_{m(T)}$ 和 V_m 的基础上，应用公式计算压力。计算所得的结果见表 4.10。

表 4.10　钙长石转变为石榴子石、蓝晶石和石英的温度-压力条件

T/K	t/℃	反　应　1		反　应　2	
		$\Delta_r G^0_{m(T)}$/（kJ·mol^{-1}）	P/Pa	$\Delta_r G^0_{m(T)}$/（kJ·mol^{-1}）	P/Pa
298	25	8937	5263	-28259	
400	127			-12213	
500	227	15941	9387	3347	506
600	327			18920	2858
700	427	22677	13325	34434	5200
800	527			49840	7527
900	627	28941	14653	64915	9804
ΔV_m		-16.98cm^3/mol		-66.20 cm^3/mol	

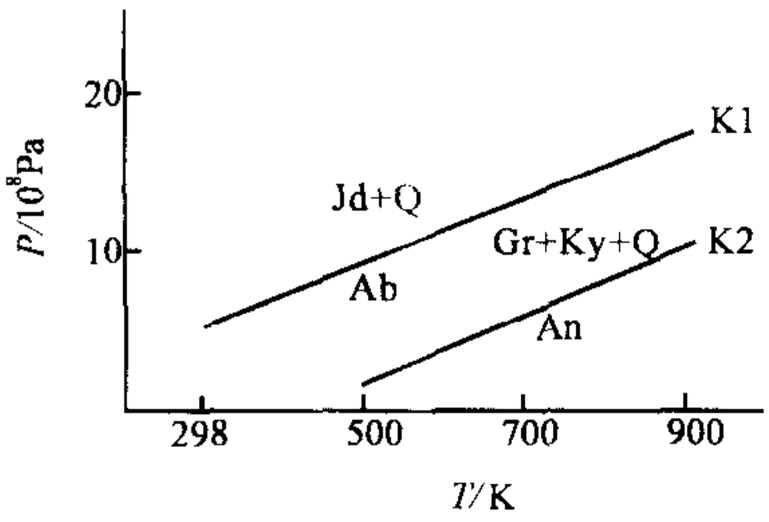


图 4.10　下地壳矿物相转变的 P-T 图解
K1—反应式为式（4.106）；K2—反应式为式（4.107）

用以上计算结果编制两反应的 P-T 图解（图 4.10），在编制图件时除标示出反应平衡线外，需判断生成物和反应物各在平衡线的哪一侧。具体的判断方法是：根据反应热焓的变化，$\Delta_r H_m$ 为负值为放热反应，$\Delta_r H_m$ 为正值为吸热反应；根据反应体积的变化，ΔV_m 为负值为压缩反应，ΔV_m 为正值为膨胀反应。上例两反应都是放热反应和压缩反应，故反应物都在高压的一侧；压力增大有利于反应向右进行。

应用已作出的 P-T 图解，结合变质岩形成条件进行分析，对下地壳可能存在的岩石类型的分析，可以得出如下结论：在一般情况下，下地壳最可能存在的岩石为辉长岩；在地热增温率偏低的地区，有可能形成麻粒岩；局部地热增温率更低的地区，在下地壳底部处于高压低温条件下的岩石有可能转变成榴辉岩。当然，如果能结合岩石的密度和地震波速等资料进行综合分析，会得到更接近实际的结论。

4.4 地球化学动力学

4.4.1 基本概念

前面已经讨论了地球系统中元素、同位素和各种离子、化合物等的化学和热力学性质，研究了地球不同的温、压和氧化还原条件对系统中化学作用和热力学性质的影响。地球化学热力学只能指出某一特定地球化学作用发生的可能性、方向和限度，以及达到平衡后系统内各组分的定量关系，但并不能研究作用过程的机制和速率，对是缓慢完成的过程还是瞬间完成的过程，热力学是不加区别的。

地球化学动力学在现代地球化学理论的基础上，应用数学、物理学、化学理论和方法，借助先进的计算机技术和实验模拟技术，定量地研究各种地球化学作用过程中物质运动的机制（mechanism）、速率（rate）和过程（process）。

根据研究对象的不同，地球化学动力学又分为深部地球化学动力学、成矿作用动力学、环境化学动力学、生物地球化学动力学等。

地球化学动力学兴起于 20 世纪 70 年代，80 年代以来有了较快的发展，美国 H.C.Hegeson，Hofmann，D.Norton，P.Ortoleva，A. C. Lasaga，前苏联 Голубев 和我国的於崇文教授为发展地球化学动力学做出了重要的贡献。

4.4.2 地球化学动力学研究步骤和方法

地球化学动力学研究步骤如图 4.11 所示：首先根据研究的地质 – 地球化

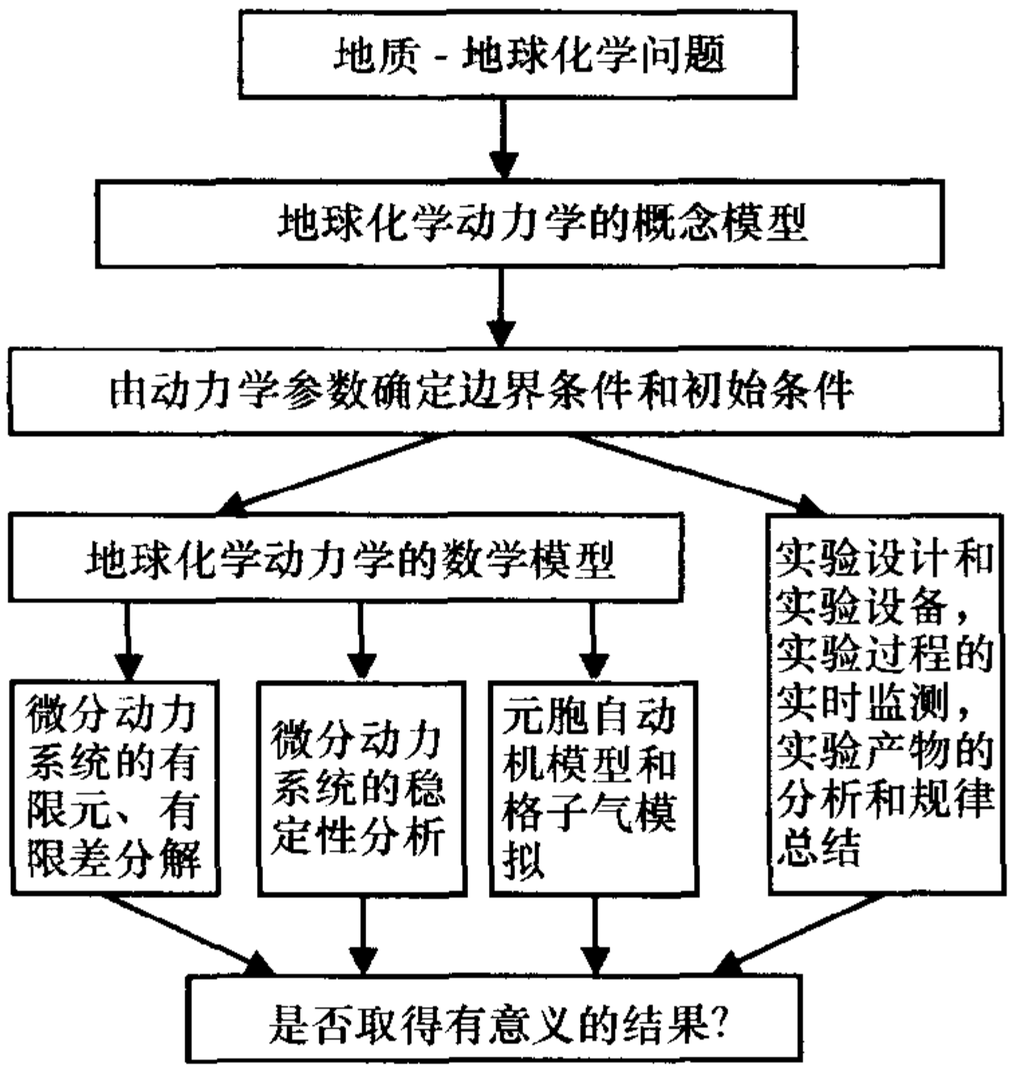


图 4.11　地球化学动力学研究的步骤和方法框图

学问题，视问题的主次，忽略次要的、突出主要的，使问题合理简化，形成地球化学动力学的概念模型（conceptual models）。如在研究热液成矿系统的热流体对流迁移过程时可侧重热驱动流体的动力学过程，而忽略流体与围岩的化学反应；在研究矿物蚀变导致矿物自中心到边缘成分变化、矿物与流体同位素交换等过程时则主要考虑组分的扩散和离子交换反应；研究矽卡岩化过程除考虑流体的渗滤外，还要考虑流体中主要组分 K、Na、Ca、Mg、Si、Al 的扩散和流体与围岩的化学作用。对经历了多期次、多阶段、多物质来源的地球化学作用的地球化学系统要重点研究主要阶段和主要物质来源。对诸如区域地球化学演化这样复杂的动力学问题，应对所涉及的各个子系统和过程分别建立动力学模型，从各个侧面去把握复杂体系的动力学行为。

建立地球化学动力学概念模型，主要有两条研究途径：一是应用化学动力学、流体动力学等原理及其相应的数学表述，建立地球化学动力学的数学模型，也称动力学模型（dynamic models），并在此基础上，应用有限元、有限差分等数值计算方法，通过计算机数值模拟，获得动力学系统的演化规律；另一途径是地球化学动力学实验。目前主要限于两类地球化学动力学实验：一类是高温高压水-岩反应动力学实验，典型的实验装置和原理见图 4.12，侧重于开放体系中流体与矿物或岩石颗粒之间的化学反应机制和反应速率研究；另一类实验是在一个大的容器（称 tank）内通过激光摄像和各种探头实时检测容器内

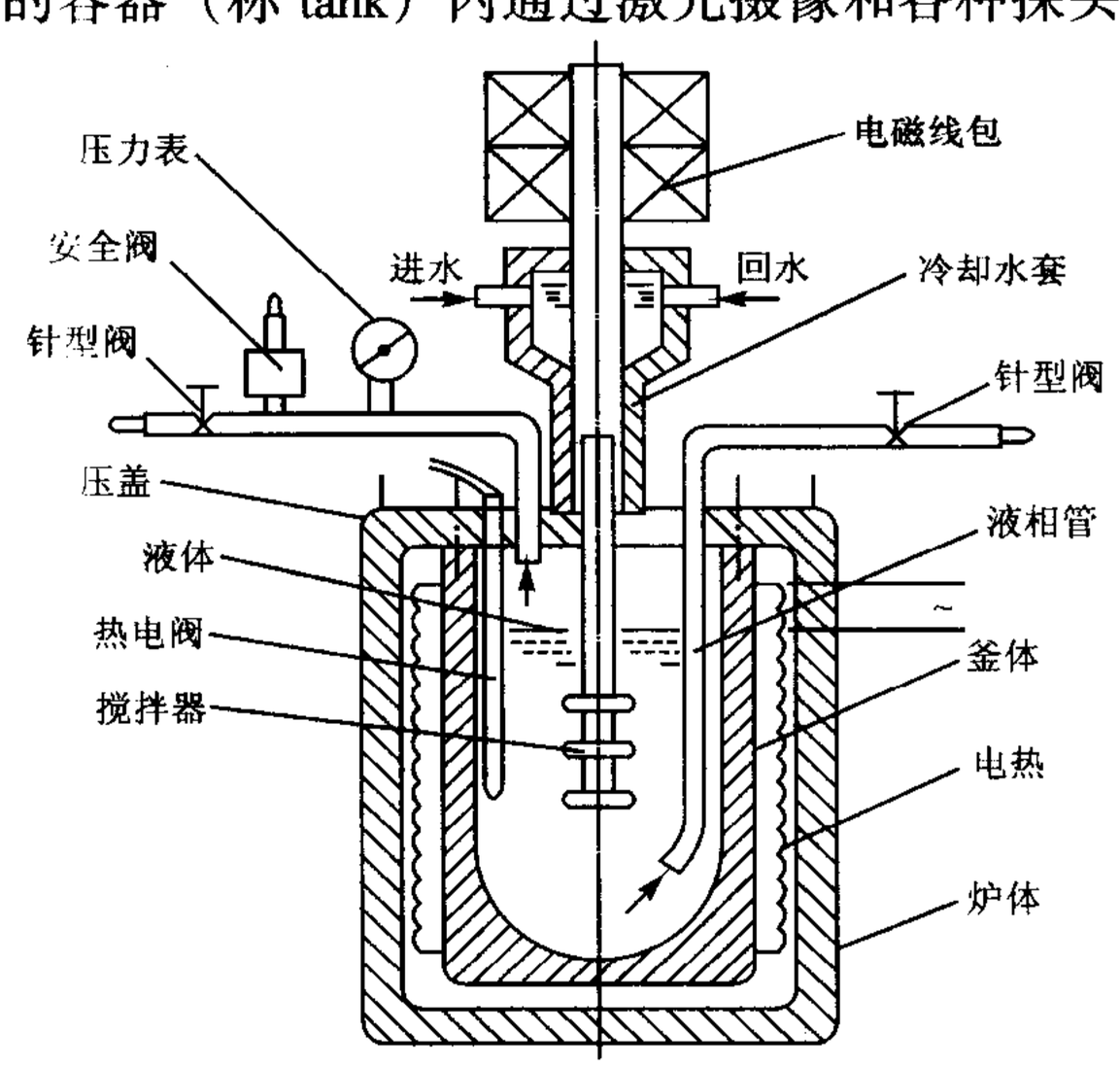


图 4.12　典型的水-岩反应动力学实验装置示意图

根据研究目的，将调制溶液和磨细的样品置于封闭的高压釜体中的反应腔内，通过搅拌器使颗粒表面能与流体充分接触反应；电炉和热电耦、压力表和压力阀用于控制反应腔内的温度和压力；针型阀用于定时和不间断地取出流体样品，使反应腔成为一个开放系统

流体的运动和成分变化，可以模拟宏观尺度的地球化学输运-反应动力学过程，但较难控制温、压条件，大多在常压下实验。

无论是数值模拟还是实验模拟，都需先确定模型所需的各种动力学参数如流体的密度、粘度系数、围岩的孔隙度和渗透率、颗粒比表面积等，还要根据实验研究对象确定边界条件和初始条件。

数值模拟和实验模拟各有其长，可以相互补充。计算机模拟的优势是可以模拟较复杂的地球化学体系，且可以方便地修改模型，或改变动力学参数和边界、初始条件，得到各种模拟结果，从而研究不同条件下地球化学体系的演化规律。但数值模拟的成果取决于所建立数学模型的合理性和计算机软件系统的正确性，受研究者主观判断和水平的影响。实验模拟能较为宏观地模拟地球化学过程，结果更为可信，但受实验设备和实验条件等限制，实验研究只限于比较简单的地球化学过程和简单的边界条件，且较费时费力，目前研究比较成熟的主要限于水-岩反应动力学实验。

4.4.3 均相化学反应的速率定律

均相化学反应如水溶液中的化学反应，是地球化学中最基本的一类反应。

4.4.3.1 基元反应、总反应与反应速率方程

地球化学过程中涉及的诸多化学反应可分为基元反应（elementary reaction）和总反应（overall reaction）。对于基元反应，反应过程与反应式所表达的一样，如反应：

$$H^+ + HCO_3^- \rightarrow H_2CO_3$$

反应过程为 1 个质子与 1 个重碳酸根离子碰撞产生 1 个碳酸分子。

对于基元反应，反应速率 v 总是与反应物浓度的乘积成正比，因为基元反应是参与反应的离子或分子直接碰撞的结果，这些离子或分子的浓度越高，则相互碰撞的概率就大，反应就快。所以：

$$A + A \rightarrow P \quad v = \frac{dC_P}{dt} = k\ [A]^2$$

$$A + B \rightarrow P \quad v = \frac{dC_P}{dt} = k[A][B]$$

方括号表示组分浓度，k 称为反应速率常数。而对于一般的化学反应，反应式只表示一系列基元反应的净结果。例如一般的反应：

$$aA + bB \rightarrow cC + dD \tag{4.108}$$

很难设想 a 个 A 与 b 个 B 会同时碰在一起而产生 c 个 C 和 d 个 D。总反应式（4.108）的速率可定义为：

$$v = -\frac{1}{a}\frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b}\frac{d[B]}{dt} = -\frac{1}{c}\frac{d[C]}{dt} = -\frac{1}{d}\frac{d[D]}{dt} \tag{4.109}$$

它甚至可能不再只与反应物的浓度有关，也与产生物的浓度有关，所以一般的反应速率方程可表示为：

$$v = k[A]^{n_A}[B]^{n_B}[C]^{n_C}[D]^{n_D} \tag{4.110}$$

幂指数 n_A、n_B、n_C 和 n_D 也不一定等于反应式（4.108）中相应的化学计量系数 a、b、c 和 d。称为反应的级数（order）。实际的速率方程可能更为复杂，但大多可近似地表示成式（4.110）的形式。例如，化学动力学实验证明，大气中臭氧的分解反应式（4.111）的速率方程为式（4.112）。

$$2O_3 \rightarrow 3O_2 \tag{4.111}$$

$$\frac{1}{3}\frac{d[O_2]}{dt} = \frac{1}{2}\frac{d[O_3]}{dt} = \frac{k[O_3]^2}{[O_2]} \tag{4.112}$$

反应的速率既与反应物浓度 $[O_3]$ 有关，也与产生物浓度 $[O_2]$ 有关，可见反应式（4.111）不是一个基元反应，而是一个总反应。（4.112）式还表明，反应式（4.111）为 1 级反应。

非均相反应如岩石与流体间所发生的固 – 液反应，式（4.110）中固相的“浓度”应为其比表面积。特定岩石中与孔隙流体相接触的比表面积通常可用其对惰性气体的吸附实验来测定。

4.4.3.2 反应机理与定态

总反应是一系列基元反应的最终结果，这一系列基元反应就是其反应机理。仍以反应式（4.111）为例，反应机理为：

$$O_3 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} O_2 + O \quad \text{快反应} \tag{4.113a}$$

$$O + O_3 \xrightarrow{k_2} \quad \text{慢反应} \tag{4.113b}$$

也就是说，反应式（4.111）实际上分为两步进行：先由 1 个臭氧分子分解为 1 个氧分子和 1 个氧原子；然后新生成的氧原子与臭氧分子碰撞产生 2 个氧分子。这两个基元反应中，第一个反应为快反应，并且存在逆反应，正、逆反应的速率常数分别为 k_1 和 k_{-1}；第 2 个反应是不可逆反应。氧原子不出现在总反应式（4.111）中，是因为在反应过程中它既没有消耗，也没有净增加，为反应中间产物（reactive intermediate），它起着十分重要的“媒介”作用。

因为反应式（4.113a）和式（4.113b）均为基元反应，故有：

$$\frac{d[O]}{dt} = k_1[O_3] - k_{-1}[O_2][O] - k_2[O][O_3] \tag{4.114}$$

$$\frac{d[O_2]}{dt} = k_1[O_3] - k_{-1}[O_2][O] + 2k_2[O][O_3] \tag{4.115}$$

由于反应式(4.113a)比反应式(4.113b)快，反应式(4.113a)分解出来的氧原子来不及被反应式(4.113b)消耗，就会累积起来。随着氧原子含量的增加，反应式(4.113a)的逆反应加快，从而使中间产物——氧原子的含量恒定，称之为定

态。反应中间产物处于定态是许多化学机理中十分普遍的现象。于是有：

$$\frac{\mathrm{d}\,[\mathrm{O}]}{\mathrm{d}t} = k_1\,[\mathrm{O_3}] - k_{-1}\,[\mathrm{O_2}]\,[\mathrm{O}] - k_2\,[\mathrm{O}]\,[\mathrm{O_3}] = 0$$

或：

$$[\mathrm{O}] = \frac{k_1\,[\mathrm{O_3}]}{k_{-1}\,[\mathrm{O_2}] + k_2\,[\mathrm{O_3}]}$$

代入式（4.109）得：

$$\frac{\mathrm{d}\,[\mathrm{O_2}]}{\mathrm{d}t} = k_1\,[\mathrm{O_3}] - \frac{k_1 k_{-1}\,[\mathrm{O_2}]\,[\mathrm{O_3}]}{k_{-1}\,[\mathrm{O_2}] + k_2\,[\mathrm{O_3}]} + \frac{2k_1 k_2\,[\mathrm{O_3}]^2}{k_{-1}\,[\mathrm{O_2}] + k_2\,[\mathrm{O_3}]} \tag{4.116}$$

这是实际的反应速率方程。因为反应式（4.113b）的 k_2 很小，使得 $k_{-1}\,[\mathrm{O_2}] >> k_2\,[\mathrm{O_3}]$，式（4.115）可简化为：

$$\frac{\mathrm{d}\,[\mathrm{O_2}]}{\mathrm{d}t} = \frac{2k_1 k_2\,[\mathrm{O_3}]^2}{k_{-1}\,[\mathrm{O_2}]} \tag{4.117}$$

比较式（4.112）有：

$$k = \frac{2}{3}\frac{k_1 k_2}{k_{-1}}$$

反应中间产物处于定态的另一个例子是霞石溶解并沉淀出三水铝石：

$$\mathrm{NaAlSiO_4}\text{（霞石）} + \mathrm{H^+} + 3\mathrm{H_2O} \rightarrow \mathrm{Al(OH)_3}\text{（三水铝石）} + \mathrm{Na^+} + \mathrm{H_4SiO_4\,(aq)}$$

这一反应至少由两步作用组成，即：

$$\mathrm{NaAlSiO_4}\text{（霞石）} + 4\mathrm{H^+} \rightarrow \mathrm{Na^+} + \mathrm{Al^{3+}} + \mathrm{H_4SiO_4\,(aq)}$$

和

$$\mathrm{Al^{3+}} + 3\mathrm{H_2O} \rightarrow \mathrm{Al(OH)_3}\text{（三水铝石）} + 3\mathrm{H^+}$$

这里假定体系处于酸性状态，$\mathrm{Al^{3+}}$ 是水溶液中铝的主要化学种，并为反应中间产物，一般处于定态。

4.4.3.3 反应速率方程的实验测定

化学反应的机理分析必须首先知道总反应速率方程，这可由实验的方法获得。常用的方法有初始速率法和积分法。

（1）初始速率法。若反应速度较慢，则当给定体系内反应物和产物的初始浓度后，某产物 P 的初始反应速率为：

$$v = \frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}t} = k[A]_0^{n_A}[B]_0^{n_B}[C]_0^{n_C}\cdots \tag{4.118}$$

在一段时间内变化很小，或近似地认为不变，可方便地测定。改变一种组分，如 A 的初始浓度，而保持其他组分的初始浓度不变，则：

$$v = \frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}t} = k'[A]_0^{n_A} \tag{4.119}$$

取对数后为：

$$\log v = \log k' + n_A \log\,([A]_0) \tag{4.120}$$

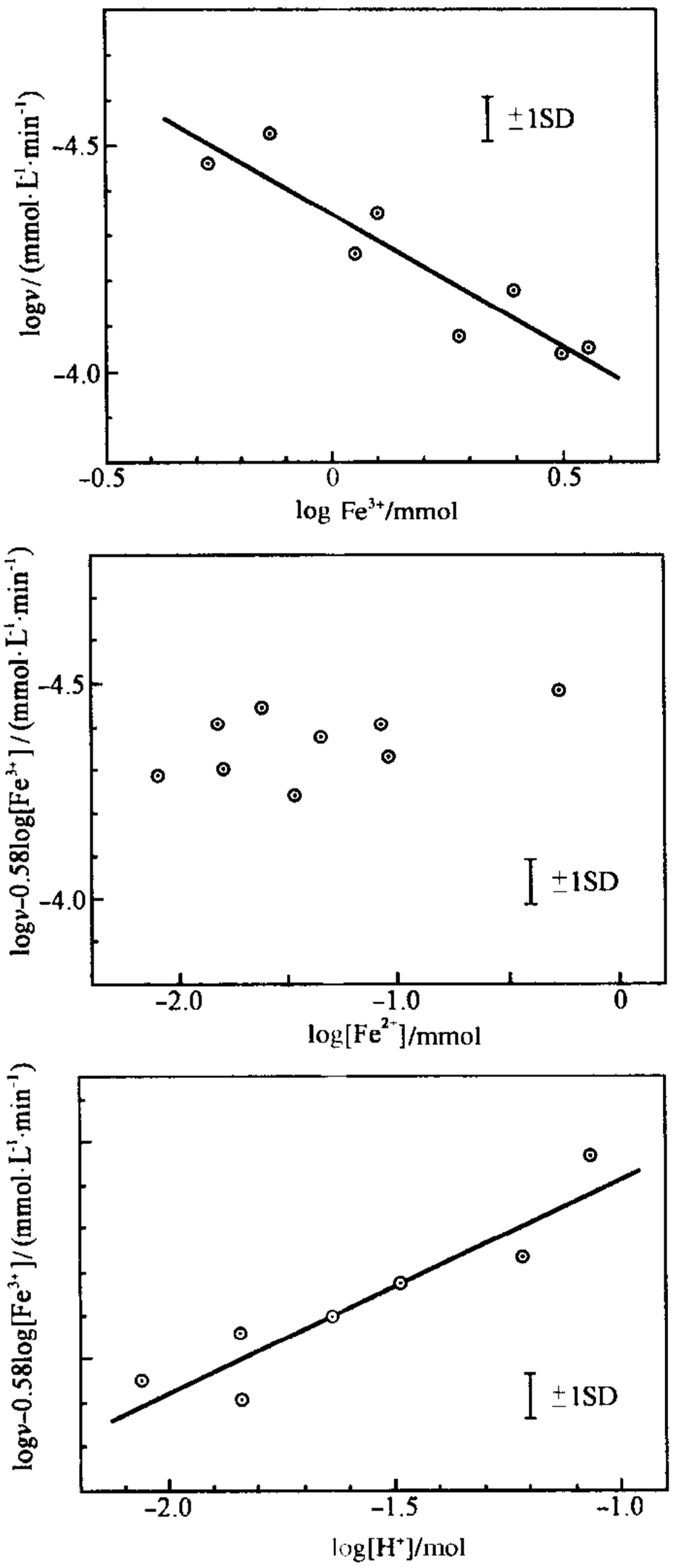


图 4.13　初始速率法求取黄铁矿的氧化反应的速率方程

（据 McKibben 和 Barnes，1986）

对 A 的不同初始浓度测定一系列初始速率，作 $\log v$-$\log([A]_0)$ 图，即在双对数坐标下作 v-$[A]_0$ 图，为一直线，可得斜率 n_A，截距为 k'。同样通过改变其他组分的初始浓度可得到 n_B 等。例如，在无 O_2 的条件下，黄铁矿的氧化反应为（McKibben 和 Barnes，1986）：

$$FeS_2 + 14Fe^{3+} + 8H_2O \rightarrow 15Fe^{2+} + 2SO_4^{-2} + 16H^{+3}$$

应用初始速率法得到图 4.13，可得反应速率方程：

$$v = k\ [Fe^{3+}]^{0.5}\ [H^+]^{-0.5}$$

与反应式中各组分的化学计量有很大差别。而在有 O_2 的条件下，黄铁矿的氧化反应为：

$$FeS_2 + 7/2O_2 + H_2O \rightarrow Fe^{2+} + 2SO_4^{-2} + 2H^+$$

用初始速率法得：

$$v = k\ [O_2]^{0.5}$$

（2）积分法。对于一般的反应式(4.108)，由式(4.109)、式(4.110)得：

$$\frac{d[A]}{dt} = -\ ak[A]^{n_A}[B]^{n_B}[C]^{n_C}[D]^{n_D} \tag{4.121}$$

若在实验设计时给予 B、C、D 的初始浓度远大于 A 的初始浓度，则随反应的进行，B、C、D 的浓度变化相对于 A 要小得多，上式可近似为：

$$\frac{d[A]}{dt} = -\ k'[A]^{n_A} \tag{4.122}$$

其中

$$k' = ak\ [B]_0^{n_B}\ [C]_0^{n_C}\ [D]_0^{n_D}$$

求解常微分方程式（4.122）可得到组分 A 的浓度随时间的变化规律。若反应式（4.108)对于组分 A 为 0 级反应，即 $n_A = 0$，则

$$[A] = [A]_0 - k't \tag{4.123}$$

组分 A 的浓度为时间 t 的线性函数；若反应式（4.108）对于组分 A 为 1 级反

应，即 $n_A = 1$，则

$$\log[A] = \log[A]_0 - k't$$

$$或[A] = [A]_0 e^{-k't} \tag{4.124}$$

组分 A 的浓度为时间 t 的指数函数，在半对数坐标下为直线。在实验中可测得组分 A 的浓度随时间 t 的变化规律，若为时间 t 的线性函数则知反应式（4.109）对组分 A 为零级反应，由直线斜率可求速率常数；若为时间 t 的指数函数，则反应式（4.108）对组分 A 为 1 级反应，在 $t - \log[A]$ 图上为直线，同样可得速率常数，如此顺序推论，等等。可见，这种方法把组分 A 分离出来了，获得总反应对它的反应级数，然后再类似地分离别的组分，最终求得速率方程，所以积分法也称分离法（isolation method）。

4.4.3.4 温度对速率常数的影响

温度对反应速率的影响很大，因为温度的增加往往加剧分子运动，分子碰撞更为频繁。有时温度变化 100℃，反应速率可改变几个数量级。速率常数与温度的关系通常由 Arrhenius 方程表示：

$$k = Ae^{-(E_a/RT)} \tag{4.125}$$

式中：A 为指前因子（pre-exponential factor）；E_a 为反应的活化能；R 为气体常数。Boltzmann 定理表明，在温度 T 下，1 个分子具有能量 E^* 的概率为 $\exp(-E^*/RT)$。而化学反应必须要克服一定的能障，即只有能量大于活化能的分子才能反应，这类分子数正比于 $\exp(-E_a/RT)$。

若以 $\log k$ 对 $1/RT$ 作图，则为一直线，其负斜率为反应的活化能（图 4.14）。

式（4.125）只是一种近似。研究表明指前因子 A 也与温度有关。对大多数反应，式（4.126）更为准确：

$$k = AT^m e^{-(E_a/RT)} \tag{4.126}$$

4.4.4 水-岩作用化学动力学

水-岩作用化学动力学是地球化学动力学最基本和最重要的研究内容，它主要研究开放（流动）体系内流体与矿物或岩石颗粒表面的化学作用机制和化学反应速率。

自然界中的化学反应有可逆反应和不可逆反应、均相反应和多相反应等；可逆反应有溶解-沉淀、离子交换反应及氧化还原反应等。此外，通常也把流体中的成核作用和生长过程包括在内。而在地质-地球化学过程中，水或水溶液与矿物、岩石间的化学反应显得尤为重要，通常称为“水-岩相互作用”（water-rock interaction）或“流体-岩石相互作用”（fluid-rock interaction）。风化作用及风化淋滤成矿作用，热液蚀变及与此相关的热液成矿作用，油气运移、地下水及地表水与围岩的相互作用，污染物与土壤的相互作用等均涉及水-岩相

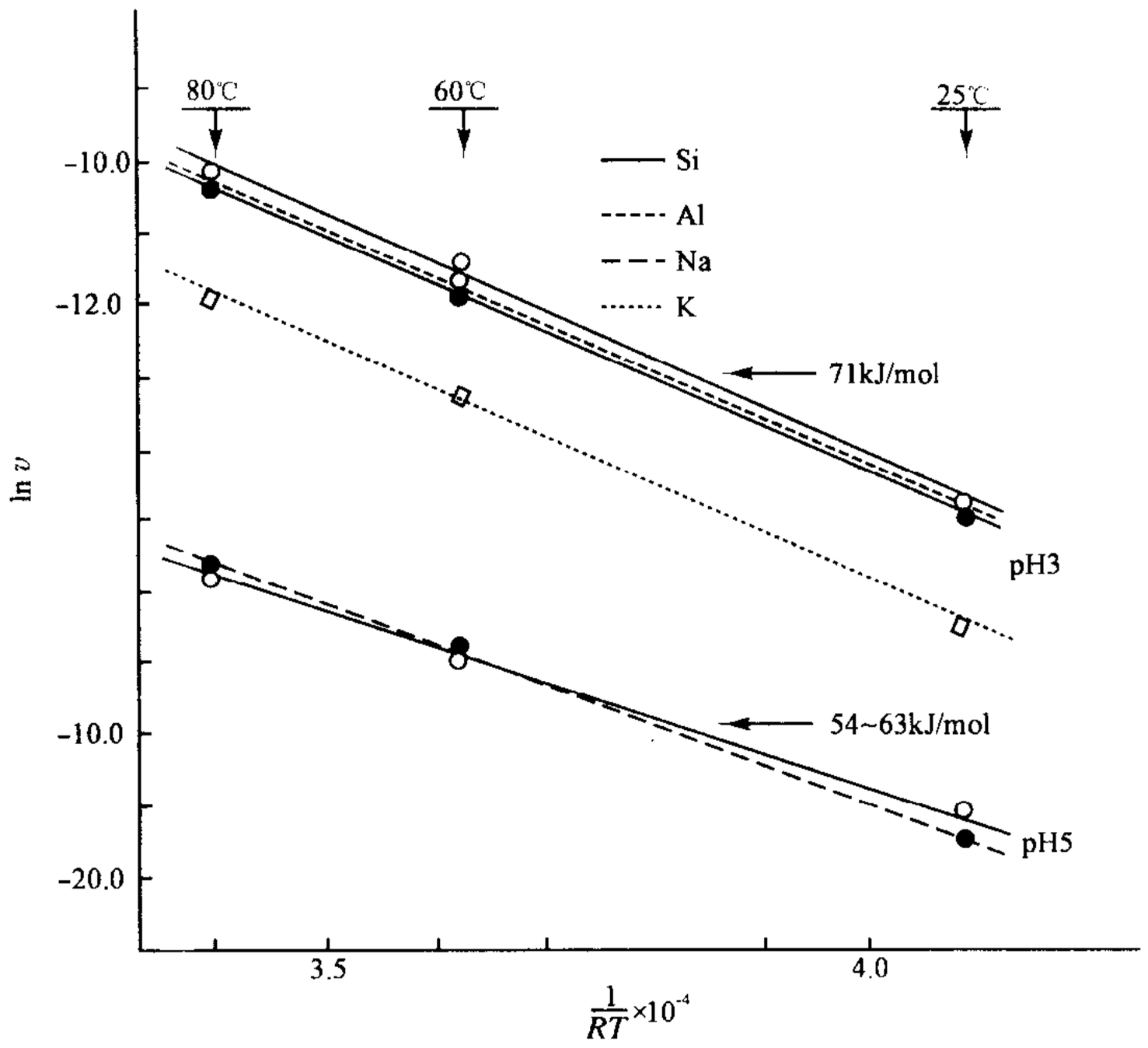


图 4.14　霞石在水溶液中溶解的 Arrhenius 图

（据 Tole 等，1986）

互作用，其实质是矿物溶解-沉淀过程动力学。

矿物的溶解作用受表面反应和流体中组分向矿物颗粒表面、反应后产物向溶液扩散的控制。若扩散的速率大于反应的速率，则称为“表面控制”的反应，反之则称“扩散控制”的反应。对于表面控制的溶解-沉淀导致水溶液中第 i 个组分的浓度 c_i 的变化率 R_i 可表示为：

$$R_i = \frac{\mathrm{d}c_i}{\mathrm{d}t}\Big|_{\text{溶解-沉淀}} = \sum_m \frac{A_m}{V} v_{i,m} k_m \left(1 - \mathrm{e}^{\Delta G_m / RT}\right) \tag{4.127}$$

式中：A_m 为第 m 种矿物的表面积；V 为总溶液体积；$v_{i,m}$ 为组分 i 在 m 种矿物溶解反应式中的化学计量系数；k_m 分别为第 m 种矿物的溶解速率常数，由实验测定。许多矿物的溶解反应依赖于溶液中氢离子的活度，其溶解速率常数的经验公式为：

$$k_m = \left(a_{\mathrm{H}^+}\right)^{n_m} \tag{4.128}$$

指数 n_m 介于 0～1 之间，通常为 1/2；ΔG_m 为第 m 种矿物溶解反应的吉布斯自由能。A. C. lasaga 曾对水-岩作用的化学动力学进行过详细的分析。

4.4.5　孔隙介质中流体渗流-组分扩散-化学反应耦合过程的动力学

岩石、土壤和疏松沉积物（下面统称为固体介质）均可以视为孔隙介质或

多孔介质。孔隙介质中的流体渗流-组分扩散-化学反应耦合的动力学系统是最常见，也是最重要的地球化学动力学系统。微细裂隙可视为孔隙度和渗透率较大的孔隙区带。现在见到的较大裂隙系统，如脉型矿床系统，可能是在漫长的地质历史中随着矿脉的充填逐渐扩张的，可近似地处理为高孔隙度和渗透率的区带。对于地下溶洞、地表溪流和江河内营养元素和污染元素的迁移富集的环境则不能视为多孔介质。

多孔介质中热流体渗流、化学组分扩散和反应的动力学体系可表示为：

$$\nabla \cdot v = 0 \tag{4.129a}$$

$$q = -\kappa \nabla (g\rho z + p) \tag{4.129b}$$

$$\partial (C_E T)/\partial t = -\nabla \cdot (\rho q c_f T) + \nabla \cdot (\kappa_E \nabla T) + a \tag{4.129c}$$

$$\partial (\varphi c_i)/\partial t = -\nabla \cdot (q c_i) + \nabla \cdot (\varphi D_i \nabla c_i) + \varphi R_i \tag{4.129d}$$

$$\rho = \rho_0 [1 - \alpha (T - T_0) + \beta_i c_i] \tag{4.129e}$$

上述式中 v 为孔隙流体的实际流速，q 为渗透速率，$v = q/\varphi_e$，φ_e 为有效孔隙度，即连通孔隙度；$\kappa = \kappa/\mu$，κ 为渗透率系数，μ 为流体的粘度系数；g 为重力加速度；ρ 为流体总密度；z 为垂直方向上的坐标；p 为流体内压力；t 为时间；T 表示流体的温度；$C_E = (1-\varphi)\, c_m \rho_m + \varphi c_f \rho$，为等效热容，$c_m$、$c_f$ 分别为多孔介质和流体的比热，ρ_m 和 ρ 则分别为多孔介质和流体的密度，φ 为介质总孔隙度；同样，$\kappa_E = (1-\varphi)\, \kappa_m + \varphi \kappa_f$ 为等效热传导系数，κ_m、κ_f 则分别为多孔介质和流体的热传导系数；a 代表热源（或汇，即去向、聚集区、汇聚区）的强度，如放射性蜕变热、化学反应热等，无热源或汇时 $a = 0$；c_i、D_i 和 R_i 分别代表流体中组分 i 的浓度、扩散系数和单位时间单位体积内由于流体中或流体与围岩介质反应所导致的组分 i 的生成（源）或损耗（汇），当主要为溶解-沉淀反应时，R_i 的表达式参见式（4.127）；ρ_0 为当流体温度为 T_0、组分浓度均为零（纯水）时流体的参照密度，α 为热膨胀系数，β_i 为组分 i 的溶质膨胀系数。

式（4.129a）表明体系内流体速度的散度处处为零，这是不可压缩流体的质量守衡定理的数学表述。式（4.129b）是渗透定律的微分形式，即渗透速率 q 的大小与水头梯度呈正比，但方向相反，由高水头流向低水头；水头由流体内压力 p 和流体的重力势 gpz 构成。式（4.129c）表明流体微团内热能随时间的变化率，可归结为热对流项$\nabla \cdot (\rho q c_f T)$、热传导$\nabla \cdot (\kappa_E \nabla T)$ 和热源项。热对流项前面的负号表示速度梯度方向（由低流速指向高流速）为“流出”方向，导致热的减少。式（4.129d）为流体内组分守恒表述式。组分浓度的变化率同样可归结为对流项$\nabla \cdot (q c_i)$、扩散项$\nabla \cdot (\varphi D_i \nabla c_i)$ 和反应项。式（4.129e）为流体本构方程，说明流体密度随温度的增大而减小，随溶解其中的组分浓度的增大而增大。

当测定了待研究系统的各种动力学参数，如孔隙度、渗透率、扩散系数等，并确定了初始条件和边界条件后，即可应用有限元、有限差分等数学方法进行计算机编程和求解，称为计算机模拟。

地质流体输运-反应过程动力学是地球化学动力学的一个十分重要的方面。各种地球化学作用的动力学过程虽千差万别，但几乎均与流体的运动（或称输运）和流体与介质（土壤、岩石等）的化学反应有关。许多地质作用必须有流体参与，另一些地质作用则由于流体的参与而大大加快了。流体的作用往往既涉及流体的输运又涉及流体与周围介质的反应，两者是相互耦合的。无论地幔对流、壳幔交换、岩浆房动力学、热液成矿作用动力学，或表生及环境地球化学动力学等均归属为地质流体输运－反应过程的动力学。所以，地质流体输运－反应过程动力学具有很重要的理论意义。

简单地说，地质流体输运-反应过程的动力学是研究在不同温压条件下地质流体在土壤或围岩介质中的流动与反应。地质流体的输运－反应过程动力学不同于水文学研究的地下水动力学：首先地质流体不限于水，它可以是溶液、气体、甚至粘度很大的岩浆；其次，地下水动力学较少考虑热对流体的驱动作用，也很少涉及流体内各种组分的扩散运动，更少考虑流体与周围介质的化学反应。地质流体的输运－反应动力学也不同于水-岩反应动力学和地质流体力学。水-岩反应动力学相对忽略地质流体对能量和物质的输运，而侧重于流体与周围介质的化学反应机制、反应速率测定；地质流体力学则相对忽略地质流体与周围介质的化学反应，而着重考察流体在地质体中的运动。在许多地质过程中，例如岩浆动力学过程和热液成矿过程中，热（岩浆热）对流体的驱动作用、流体的运动、流体内各种组分的扩散运动以及流体与周围介质（围岩）的化学反应是相互耦合、不可分割的，对这类地质过程动力学的研究属于地质流体输运－反应过程的动力学的范畴。因此，地质流体输运－反应动力学是地球化学动力学和地质流体力学的综合，是今后地学发展的前沿领域。

於崇文近年来提出了“广义地球化学动力学”研究的对象、理论和方法论，指出地球化学系统是复杂的动力系统，地球化学的任务及最终目的是探索地球化学系统的复杂性，阐明复杂性的涌现机制与发展规律。广义地球化学作用可理解为地球物质的运动，广义地球化学动力学的研究涵盖了化学运动、力学运动和磁学运动。於崇文提出了广义地球化学动力学的三大基础理论问题：①广义地质过程的非线性动力学；②“广义地质作用与时-空结构”耦合系统的复杂性；③广义地质学系统的自组织临界性与混沌边缘。这里的广义地质学系统和广义地质过程指所有地质、地球化学、地球物理的系统和作用过程。可见，广义地球化学动力学包含了地球物质运动的全部动力学研究内容。

4.5 小结

地球化学热力学与地球化学动力学是热力学和化学动力学在研究地球化学中的应用，它的基本原理仍然是基础热力学和化学动力学。一方面，这些基础学科总结出的各种自然规律可以服务和应用于地球化学研究；另一方面，通过研究地球化学问题可以使一些基本原理得到充实和发展。传统的热力学和化学动力学的研究领域泾渭分明，但从现状和发展趋势上看，热力学和动力学研究课题将互相交织，研究手段将互相支持和促进，为探讨各类地球化学过程的动力和演化机制，两者的密切结合将使地球化学理论研究步上一个新台阶。无疑，近现代计算机技术的飞速发展给热力学和化学动力学的发展注入了强劲的活力。

复习思考

(1) 热力学基本定律及其在自然过程中的体现。
(2) 熵、自由能、热焓、化学位等用于研究自然过程热力学进程的前提。
(3) 相律和相平衡原理。
(4) 编制相图的原理和方法。
(5) 如何应用热力学研究地球化学问题。
(6) 化学动力学与热力学的关系。
(7) 地球化学动力学的研究领域。
(8) 地球化学动力学研究的步骤和方法。
(9) 水-岩化学动力学的研究方法。
(10) 地球化学热力学与地球化学动力学的发展趋势。

参 考 文 献

傅献彩等．1990．物理化学（第四版）．北京：高等教育出版社

林传仙等．1985．矿物及有关化合物热力学数据手册．北京：科学出版社

饶纪龙．1979．地球化学中的热力学．北京：科学出版社

於崇文等．1998．成矿作用动力学．北京：地质出版社

赵伦山，张本仁．1988．地球化学．北京：地质出版社

於崇文．1998．广义地球化学动力学．见：中国科学技术大百科全书．地质卷．北京：中国大百科全书出版社

於崇文．1989．地球化学动力学体系．现代地质，3（3）：267～289

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

Hofmann A W, Giletti Jr B J, Yoder H S, Yund R (eds). 1974. Geochemical Transport and Kinetics. Carnegie Institution of Washington Publication, 634, 1 ~ 353

Lasaga A C, Kirkpatrick R J (eds). 1981. *Kinetics of Geochemical Processes*. *Mineralogical Society of America*, 1 ~ 398

Ortoleva P J. 1994. Geochemical Self-Organization. Oxford University Press, 1 ~ 410

Lasaga A C. 1997. Kinetic theory in the Earth Sciences. New Jersey: Princeton University Press

McKibben M A, Barnes H L. 1986. Oxidation of pyrite in low temperature acidic solutions: rate law and surface textures. Geochim. Cosmochim. Acta, 50 (9): 1509 ~ 1520

R E Schwartz H H. 1972. Chemical Kinetics. Engliwood Cliffs, New York: Prentice-Hall

Tole M P, Lasaga A C, Pantanoc, White W B. 1986. The kinetics of dissolution of nepheline

Голубев В С. 1981. Динамика Геохимических Процессов. Москова: Недра , 1 ~ 208

Олубев В С Г, Шаранов В Н. 1974. Динамика эндогенного рудообразования. Москова, 1 ~ 279

第 5 章　微量元素地球化学

微量元素地球化学是研究微量元素在地球及其子系统中的分布、化学作用及化学演化的学科　它根据系统的特征和微量元素的特性，阐明它们在地球系统中的分布、分配、在自然体系中的性状、在自然界的迁移和演化的历史。微量元素可作为地质-地球化学过程的示踪剂，在解决当代地球科学的基础理论问题——如天体、地球、生命和元素的起源，为人类提供充足资源和良好生存环境等方面正发挥着重要的作用。微量元素地球化学经历了两个主要发展时期：在 20 世纪 60 年代前，主要通过元素的原子、离子半径，电荷、极化性质、电负性等特性，研究微量元素在地球各系统及不同矿物、岩石中的分配和分布，即从微观的角度来认识微量元素的分布及其在自然界的结合规律；自 20 世纪 70 年代起，微量元素地球化学的研究从定性向定量，从微观向宏观方向发展，进入了建立定量理论模型阶段。如对岩浆的形成的研究，经历了由简单到复杂、由单阶段到多阶段、由平衡过程到不平衡、从封闭体系到开放体系的发展过程。至今，微量元素地球化学的研究几乎涉及地学的所有领域，包括对地幔的不均一性、古构造环境的恢复、成岩成矿物源的示踪、全球及局域环境的监测等问题的研究。微量元素地球化学研究的思路及方法可以归纳为：①通过观察自然界中之“微”（微量元素）来认识地球之“著”（系统特征和其中的自然作用过程）；②在获得高精度数据的基础上，应用各种先进理论（如分配定律、耗散结构理论、协同论等）来认识地学的宏观规律。

5.1　微量元素地球化学基本理论

5.1.1　微量元素的概念

微量（minor）或痕迹（trace）元素是一个相对概念，通常将自然体系中含量低于 0.1%的元素称为微量元素。因此主量元素和微量元素在不同体系中都是相对的，如 K 在地壳整体中是主量元素，但在陨石中常为微量元素。H 在生命体中是主量元素，在石英中却是极微量的。为此，Gast（1968）将微量元素定义为：体系中不作为任何相的主要化学组分存在的元素。有的学者认为，研究体系中浓度低到可以近似地服从稀溶液定律（亨利定律）的元素为痕量元素（trace）。这从热力学角度较严格地给出了微量元素定义，但在实际工作中

很难以此来判定。目前对微量元素比较一致的认识是：微量元素以低浓度（活度）为主要特征（它们的相对含量单位常为 10^{-6}和 10^{-9}）；它们往往不能形成自己的独立矿物，而被容纳在由其他组分所形成的矿物固溶体、熔体或流体相中；微量元素在矿物中的存在形式有：快速结晶过程被陷入吸留带（occluded zones）内；在主晶格的间隙缺陷中；在大多数情况下，微量元素以类质同象形式进入固溶体。

5.1.2 能斯特定律及分配系数

地球化学过程的演化实质是元素在共存各相（液-固，固-固）之间的分配过程。自然过程趋向局域平衡，元素在相互共存各相间的平衡分配取决于元素及矿物的晶体化学性质及热力学条件。在自然过程中主量元素和微量元素在各相间分配的行为是不同的。常量元素能形成自己的独立矿物，其在各相中分配受相律（$f = K - \phi + 2$）控制，遵循化学计量法则；微量元素常不能形成独立相，它们在固溶体、熔体和溶液中浓度很低，因此微量元素的分配不受相律和化学计量的限制，而服从稀溶液定律（亨利定律），即在分配达平衡时在各相间的化学势相等，微量元素的活度（a_i）正比于其摩尔浓度（b_i），可用公式表示为：

$$a_i = Kb_i \tag{5.1}$$

条件为 $b_i \to 0$，且温度和压力固定。其中 K 为比例常数，称为亨利常数，它代表在高度稀释时溶质的活度系数与组分浓度 b_i 无关，而受 P、T 及体系的性质控制。

5.1.2.1 能斯特定律

能斯特定律描述了微量元素在平衡共存两相间的分配关系。当一种矿物（α 相）与一种溶液（β 相）处于化学平衡时，微量元素 i（溶质）将在两相间进行分配，当分配或溶解达到平衡时则有：

$$\mu_i^{\alpha} = \mu_i^{\beta} \tag{5.2}$$

式中：μ_i^{α}、μ_i^{β} 分别为微量元素 i 在 α 和 β 相中的化学势，由热力学获知：

$$\mu_i^{\alpha} = \mu_i^{\alpha 0} + RT\ln b_i^{\alpha} \tag{5.3}$$

$$\mu_i^{\beta} = \mu_i^{\beta 0} + RT\ln b_i^{\beta} \tag{5.4}$$

则有

$$\mu_i^{\alpha 0} + RT\ln b_i^{\alpha} = \mu_i^{\beta 0} + RT\ln b_i^{\beta} \tag{5.5}$$

变换上式可得：

$$\frac{b_i^{\alpha}}{b_i^{\beta}} = e^{(\mu_i^{\alpha} - \mu_i^{\beta})/RT} = K_{D(T,P)} \tag{5.6}$$

这就是能斯特分配定律的表达式，它表明在温度、压力一定的条件下，微量元

素 i（溶质）在两相平衡分配时其浓度比为一常数（K_D），K_D 称为分配系数，或称能斯特分配系数（Nernst partition or distribution coefficient）。在一定浓度范围内 K_D 与 i 的浓度无关，只与温度、压力有关。据（5.5）式，微量元素 i 溶质的活度（a_i）正比于其摩尔浓度 b_i，可以得出：

$$K_D = \frac{a_i^{\alpha}}{a_i^{\beta}} = \frac{bi^{\alpha}}{bi^{\beta}} \tag{5.7}$$

即平衡活度比为一常数。能斯特分配系数中包含着亨利常数 K。需要强调的是能斯特分配系数（K_D）仅适用于服从稀溶液定律的微量元素，其他元素需采用该元素在两相中的活度比值作为分配系数（K），可用下式表示：

$$K = \frac{a_i^{\alpha}}{a_i^{\beta}} \tag{5.8}$$

式中：a_i^{α} 和 a_i^{β} 为在两相中的活度，其活度系数 γ_i^{α}、$\gamma_i^{\beta} \neq 1$。

分配系数是微量元素地球化学研究中极重要的参数，没有分配系数值，微量元素定量模型就无法建立。地球化学文献中一般讨论的都是能斯特分配系数，即简单分配系数。在实际应用中往往还需引入各种复杂条件下相应的分配系数（岩石的分配系数、复合分配系数等）。

5.1.2.2 岩石的分配系数（D^i）

用于研究微量元素在矿物集合体（岩石）及与之平衡的熔体之间的分配关系，常用岩石中所有矿物的分配系数与岩石中各矿物含量乘积之和表达：

$$D^i = \sum_{j=i}^{n} K_D^i w_j \tag{5.9}$$

式中：n 为含微量元素 i 的矿物数；w_j 为第 j 种矿物的质量百分数；K_D^i 为第 j 种矿物对微量元素 i 的简单分配系数。

5.1.2.3 复合分配系数

亦称变换分配系数，或亨德森（Henderson）分配系数，它既考虑微量元素在两相中的比例，也考虑与微量元素置换的常量元素在两相中的浓度比例，能较真实地反映两者之间类质同象交换对微量元素分配的影响。复合分配系数表达式为：

$$D_{\mathrm{tr/cr}} = (c_{\mathrm{tr}}^{\mathrm{s}}/c_{\mathrm{cr}}^{\mathrm{s}})/(c_{\mathrm{tr}}^{\mathrm{L}}/c_{\mathrm{cr}}^{\mathrm{L}}) \tag{5.10}$$

式中：s、L 分别代表固相（晶体）和液体相（熔体）；tr 为微量元素；cr 为被置换的常量元素；c 为浓度。例如 Ni^{2+} 在橄榄石和熔体之间的分配系数可用被置换的常量元素 Mg^{2+} 的复合分配系数来表示，其交换反应为：

$$\underset{\text{橄榄石(大量)}}{Mg_2SiO_4} + \underset{\text{熔体}}{Ni_2SiO_4} = \underset{\text{橄榄石}}{Ni_2SiO_4} + \underset{\text{熔体}}{Mg_2SiO_4} \tag{5.11}$$

其复合分配系数：

$$D_{\mathrm{Ni/Mg}} = (c_{\mathrm{Ni}}/c_{\mathrm{Mg}})_{\text{橄榄石}}/(c_{\mathrm{Ni}}/c_{\mathrm{Mg}})_{\text{熔体}} \tag{5.12}$$

这种分配系数可减少体系成分变化对分配系数的影响，但由于需要同时精确测定常量元素和微量元素的含量，远远不如能斯特分配系数在地球化学中的应用那样普遍。

5.1.3 分配系数的测定及其影响因素

5.1.3.1 分配系数的测定

根据能斯特定律，分配系数需测定平衡体系中固相（结晶相）和液相（基质）两部分的微量元素浓度。目前常用两种方法测定微量元素浓度：直接测定法和实验测定法。

直接测定法：直接测定地质体中两平衡共存相的微量元素浓度，再按能斯特分配定律计算出分配系数。例如，测定火山岩中斑晶矿物和基质，或测定现代火山熔岩流中的矿物与淬火熔体（玻璃）或测定岩石中的共存矿物的分配系数。目前应用最广泛的是斑晶-基质法，火山岩中斑晶矿物代表熔体结晶过程中的固相，基质或淬火熔体代表熔体相——岩浆，两相中微量元素比值即为该元素的分配系数。1981 年 Books 用珍珠黑曜岩中褐帘石和玻璃间的稀土元素的浓度，分别计算出了它们各自的分配系数，见表 5.1。值得注意的是：由于斑晶中含有杂质，要获得纯的矿物难度很大；斑晶边缘与核心部分微量元素的浓度不同，各部分的分配系数是不一致的；实际难以知道体系是在什么温度、压力条件下达到平衡的。鉴于以上原因，自 20 世纪 60 年代末开始，不少学者利用实验方法测定分配参数。

表 5.1 珍珠黑曜岩中褐帘石的分配系数

元素的质量分数	褐帘石/%	玻璃/10^{-6}	分配系数
w(La)	4.92	60	820
w(Ce)	10.45	165	635
w(Nb)	3.47	75	463
w(Sm)	0.41	20	205
w(Eu)	108×10^{-6}	1.33	81
w(Gd)	2590×10^{-6}	20	130
w(Th)	195×10^{-6}	2.75	71
w(Yb)	87×10^{-6}	9.8	8.3
w(Lu)	10×10^{-6}	1.3	77

（据 Books, 1981）

实验测定法：用化学试剂合成与天然岩浆成分相似的玻璃物质；或者直接采用天然物质（如拉斑玄武岩）作为初始物质，实验使一种矿物和熔体，或者两种矿物间达到平衡，并使微量元素在两相中达到溶解平衡，然后测定元素在

两相中的浓度，得出分配系数。实验测定分配系数的方法虽不断改善，但仍难以证明实验是否达到平衡以及难以选纯矿物，加上为了精确测定微量元素，实验过程中元素的浓度远远高于自然体系，这些都是应用实验结果研究问题的难题。迄今以实验方法获得的分配系数数据也较少见。

5.1.3.2 影响分配系数的因素

微量元素的分配受体系总成分、温度和压力等因素的影响。

（1）体系化学成分的影响。岩浆化学成分的变化在很大程度上取决于硅酸盐熔体的结构。不少研究表明，酸性岩浆熔体结构与基性岩浆熔体结构的 Si:O 分子比率是不同的，它决定了熔体中桥氧（Si-O-Si），非桥氧（Si-O-Me），自由氧（Me-O-Me）的比例及 Si-O 四面体结构团的聚合作用的程度，因此在两种硅酸盐熔体共存时微量元素的分配情况明显不同。Watson（1976）、Ryerson（1978）等实验表明：Cs、Ba、Sr、La、Sm、Gd、Lu、Cr、Nb、Ta 等微量元素在不混熔的基性和酸性熔体中的分配存在较大的差异，分配在酸性熔体中的 Cs 是基性熔体的 3 倍，Ba、Sr 为 1.5 倍，其他元素为 2.3 ~ 4.3 倍。体系化学成分对微量元素分配系数影响的另一个较好的实例，是火山岩中斜长石矿物系列对稀土元素分配系数的控制（表 5.2），其中元素 Eu 随各火山岩中斜长石中钙长石（anorthite）含量的增多，其分配系数趋于减小。

表 5.2 不同成分斜长石的稀土元素分配系数

序号	矿物名称	Ce	Na	Sm	Eu	Gd	Dy	Er	Yb	Lu	资料来源
1	斜长石(Ab 3.2, An 96.7, Kf 0.4)	0.079	0.023	0.026	0.055	0.017	0.010				Schnettler, et al., 1970
2	(6.5, 92.8, 0.7)	0.295	0.240	0.203	0.202		0.293				
3	(12.1,87.3,0.6)	0.278	0.199	0.166	0.438	0.214	0.199	0.242	0.299	0.241	
4	(19.3,80.3,0.4)	0.062	0.051	0.041	0.194	0.034	0.029	0.027	0.024	0.027	
5	(22.2,77.1,0.7)	0.202	0.140	0.107	0.732	0.066	0.055	0.041	0.033	0.034	
6	(34.1,65.2,0.7)	0.023	0.023	0.024	0.232	0.017	0.018	0.020	0.030	0.037	
7	(46.3,51.4,2.46)	0.241	0.172	0.125	2.11	0.090	0.086	0.080	0.077	0.062	
8	(50.5,45.8,3.6)	0.113	0.069	0.035	0.392	0.026	0.019	0.010	0.006		

1、2、5—安山岩；3—安山玄武岩；4—紫苏辉石安山岩；6—玄武岩；7—英安岩；8—碱性玄武岩。括号中 Ab 为钠长石，An 为钙长石，Kf 为钾长石，括号中的数字分别为斜长石中 Ab、An、Kf 所占比例。

（2）温度对分配系数的影响。由能斯特定律可导出：

$$\ln K_D = -(\Delta H/RT) + B \tag{5.13}$$

式中：ΔH 表示微量元素在两相中的热焓变化；B 是积分常数；R 是气体常

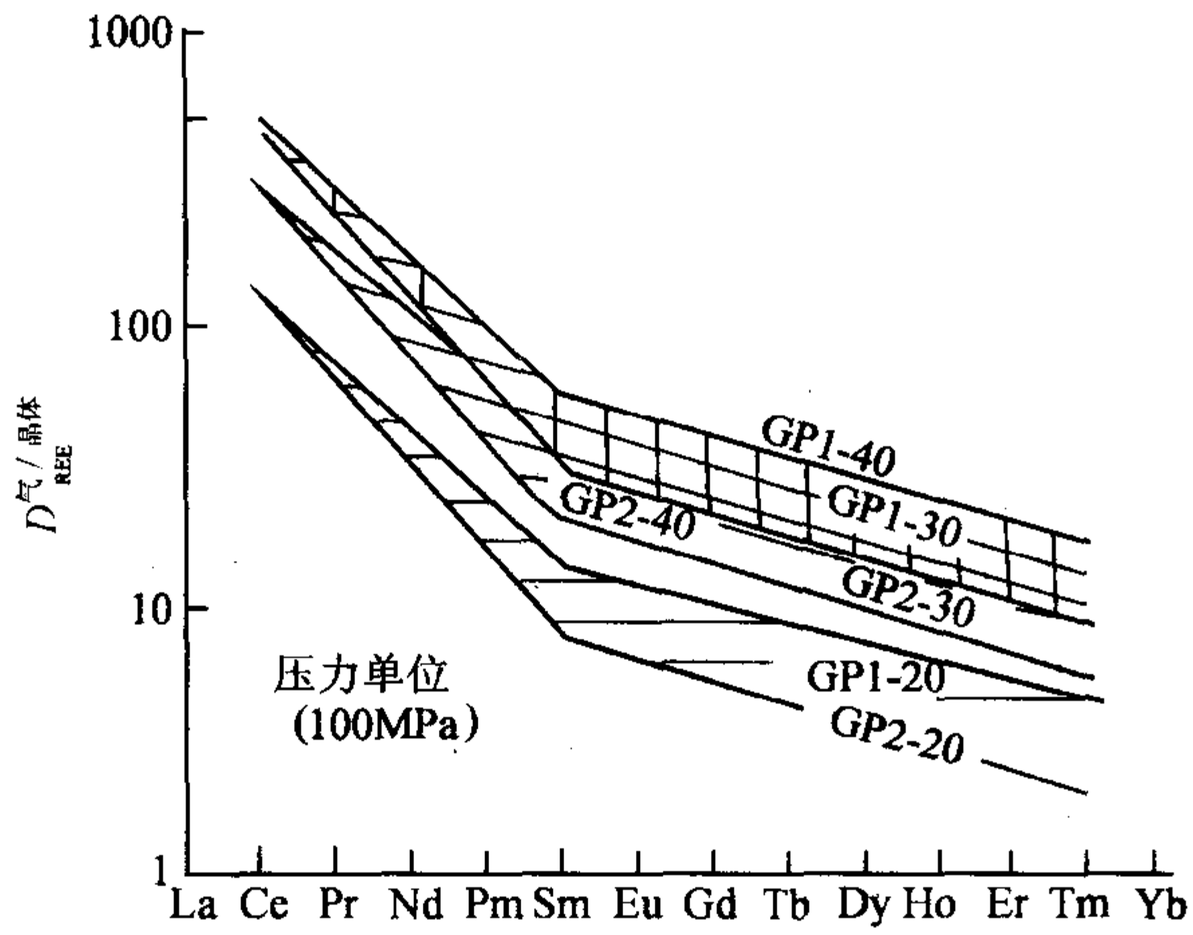


图 5.1　石榴子石橄榄岩中分配系数与压力的关系

数，分配系数的自然对数与体系温度的倒数呈线性关系，这就是设计微量元素地质温度计的基础原理。

（3）压力对分配系数的影响。由于各种条件的限制，目前在这方面报道的资料很少，但是有一点已通过实验证实：在相当于上地幔压力条件下，稀土元素在富水的蒸汽和石榴子石、单斜辉石、斜方辉石、橄榄石之间的分配系数为 1～200，分配系数随压力（P_{H_2O}）的增大而迅速增加（图 5.1）。

综上所述，分配系数在不同程度上受到体系的化学成分、温度、压力等诸多因素的影响，为此我们在选用分配系数时，要尽量选择与所研究的体系条件相近（化学成分、温度、压力）的分配系数值，这样分析、解决问题的效果会更客观些。

5.2　岩浆作用过程中微量元素分配演化的定量模型

通过不少学者（Gast，1968；Shaw，1972 等）的努力，已经有了模拟岩浆作用过程中微量元素分配演化的多种定量模型，其中最主要的有两种，一种是由岩石形成岩浆的部分熔融模型，另一种是岩浆熔体结晶分异的作用模型。近年来，赵振华（1997）等已研究了不同成分的源岩混合部分熔融、或不同成分的岩浆混合形成新岩浆的混合作用模型。

5.2.1　岩浆形成过程中部分熔融模型

平衡部分熔融（equilibrium fusion），岩浆形成最常见或最可能的就是平衡

部分熔融，也称批式熔融（batch melting）。

$$c_o^i = F\,c_L^i + (1 - F)\,c_s^i \tag{5.14}$$

F 值为熔体占母岩的质量分数，反映部分熔融的程度。F 值由 0→1 表明熔融程度不断增大。c_o^i 是微量元素 i 在初始固相母体物质中的浓度，c_L^i 是微量元素 i 在熔体中的浓度，c_s^i 是微量元素 i 在熔融后残余固相中的浓度。实际上部分熔融可以看作微量元素在残余固相和熔体相之间的分配过程，可以用总分配系数 D^i 表示，则有：

$$D^i = (c_s^i/c_L^i) = \sum w^\alpha K^{\alpha/L} = w^\alpha K_i^{\alpha/L} + w^\beta K_i^{\beta/L} + w^\gamma K_i^{\gamma/L} \tag{5.15}$$

此式表明微量元素 i 在部分熔融过程中的总分配系数等于残余固相各矿物组分对微量元素 i 分配系数的加权和。式中：w 为各矿物相（α、β、γ 等）在残余固相中的含量，K 为微量元素 i 的分配系数。将（5.15）式代入（5.14）式，整理后得平衡部分熔融模型的表达式：

$$c_L^i/c_o^i = 1/[D^i(1 - F) + F] \tag{5.16}$$

对于平衡部分熔融来说，c_L^i/c_o^i 与 D^i 和 F 的关系可用图 5.2a 表示，由图可见：

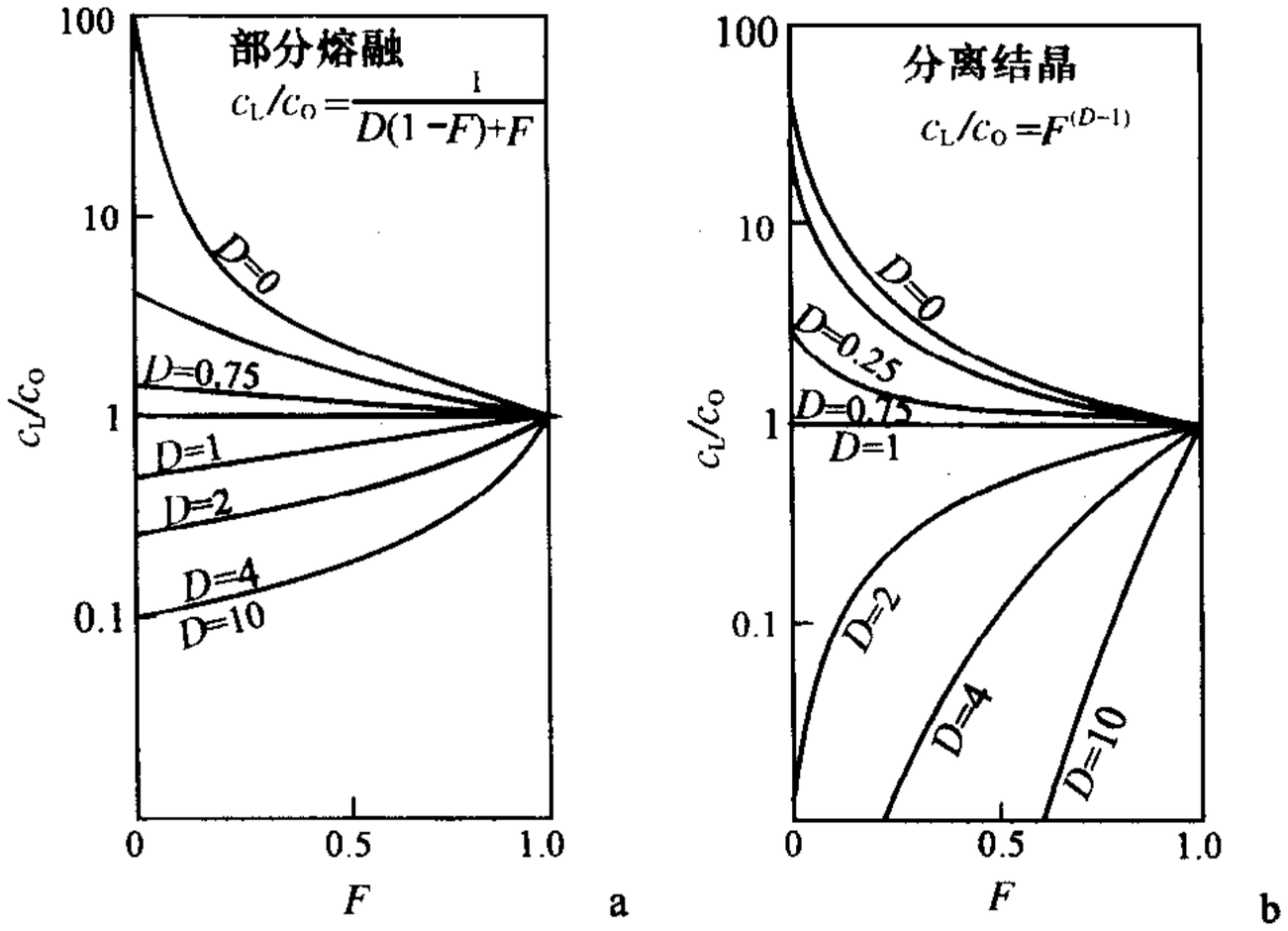


图 5.2　部分熔融（a）和分离结晶（b）作用过程中微量元素在熔体中浓度与部分熔融程度（F）、结晶度（F）和总分配系数（D）的关系

（1）当 F→0（部分熔融很小），c_L^i/c_0^i→$1/D$，即微量元素在所形成的熔体中的富集或贫化程度最大。随着 F 的增大，则熔体中微量元素的富集和贫化程度逐渐减少。当岩石全熔，即 F→1 时，熔体中元素的浓度与母岩中该元素的浓度趋于一致。

（2）总分配系数 $D^i < 1$ 的元素称不相容元素，在熔体中富集，但其最大的富集浓度不能超出 $D = 0$ 的曲线，当 $D = 0$，$c_L^i/c_0^i = 1/F$，这与后面要阐述的

岩浆结晶分异过程的情况相同。

(3) 总分配系数 $D^i > 1$ 的元素称相容元素，在部分熔融的熔体中发生贫化，贫化的速度随 F 的增大呈现出变缓的特征，这与结晶分异过程，随结晶程度增大（F 值减小）表现为元素在残余岩浆中的急剧贫化有显著的差别（图 5.2b），这一差别可以作为判别岩浆系列是岩浆结晶分异的产物、还是由部分熔融机制形成的标志。

以上是从微量元素在两相中分配的角度给相容和不相容元素所下的定义。当自然过程中液相和结晶相（固相）共存时，微量元素在体系两相中的分配往往是不均一的。在岩浆结晶作用过程中，那些容易以类质同象的形式进入固相（造岩矿物）的微量元素，称为相容元素，如 Ni^{2+}、Co^{2+}、V^{3+}、Cr^{3+}、Yb^{3+}、Eu^{2+} 等，反之，则称为不相容元素。

下面从微观的视角来剖析两者的特征。不相容元素常常具有过大或过小的离子半径或离子电荷，决定了它们在自然作用过程中较大的活动性。根据不相容元素离子电位的大小又可分为：①大离子亲石元素（large ion lithophile elements），如 K、Rb、Cs、Sr、Ba 等，它们的离子半径大、离子电荷低、离子电位 $\pi < 3$，易溶于水，化学性质活泼，地球化学活动性强；②高场强元素（high field strength elements）如 Nb、Ta、Zr、Hf、P、Th、HREE 等，它们的离子半径小、离子电荷高、离子电位 $\pi > 3$，难溶于水，化学性质稳定，为非活动性元素。它们的不同特性决定了它们具有不同的示踪意义。如大离子亲石元素易溶于水，活动性强，在自然作用过程中活泼，易迁移，可作为地壳演化及作用发生的示踪剂；而高场强元素，由于其在自然作用过程中性质稳定，可作为“原始”物质组成特征的指示剂。

5.2.2 岩浆结晶过程中结晶作用模型

矿物在岩浆熔体中晶出有以下两种可能过程：

(1) 矿物与熔体连续再平衡，形成无环带晶体，即平衡结晶作用。用于描述平衡部分熔融的方程式 (5.16)，也适用于描述平衡结晶作用。

(2) 分离结晶作用——矿物和熔体之间只有表面平衡。这种平衡包括两种情况：① 微量元素在晶体中扩散的速度比熔体中慢得多，来不及取得完全平衡，或者是矿物快速从熔体中晶出；② 第二种情况是微量元素在熔体中的扩散速度比矿物中慢得多。实际上岩浆结晶过程中微量元素在熔体中的扩散速率比在矿物中要快得多，或者矿物不断地从熔体中通过沉淀而被移出，以此来达到矿物表面与熔体的平衡。这种表面平衡可用雷利分馏定律（Rayleigh fractionation law）来描述：

$$c_L^i / c_{0.L}^i = F^{D^i - 1} \tag{5.17}$$

这就是分离结晶作用的数学表达式，式中的 c_L^i 为微量元素 i 在熔体中的浓度，$c_{0.L}^i$为微量元素 i 在原始熔体中的浓度，F 为原始熔体分离结晶作用后剩余的部分，它反映岩浆结晶的程度，F 从 1 到 0 表示从刚开始结晶到完全结晶（平衡部分熔融中 F 的含义与此刚好相反），D^i 为微量元素在矿物和熔体之间的总分配系数，它由下式计算：

$$D^i = w^\alpha K_i^{\alpha/L} + w^\beta K_i^{\beta/L} + \cdots \tag{5.18}$$

式中：w^α、w^β 为结晶相α、β矿物在岩石中的百分含量；$K_i^{\alpha/L}$，$K_i^{\beta/L}$ 为微量元素 i 在矿物α、β间的分配系数。

根据雷利分馏定律，以岩浆中微量元素某时刻浓度（c_L^i）相对于母岩浆中该元素的原始浓度（$c_{0.L}^i$）的比值为纵坐标，结晶程度 F 为横坐标作图（图 5.2b），由图可见：

（1）凡是总分配系数（D^i）<1 的微量元素（即不相容元素），随 F 值从 1→0（即结晶程度的增加），微量元素在残余岩浆熔体中富集程度增强。

（2）当 $D^i \approx 0$ 时，$c_L^i / c_{0.L}^i = 1/F$，即微量元素 i 在分离结晶作用过程中几乎全部保留在残余熔体中，而不进入结晶相时，$c_L^i = c_{0.L}^i / F$，也就是残余熔体中微量元素 i 的浓度与结晶度（F）的倒数成正比，这也是岩浆结晶分异过程中微量元素 i 的可能浓集的极限值。换句话说，微量元素 i 随岩浆分异结晶，其浓度不可能超过原始岩浆中微量元素的浓度与结晶度（F）的比值。这是衡量某一岩体是否是岩浆分离结晶作用成岩机制的重要标志。

（3）$D^i > 1$ 时（为相容元素），微量元素倾向于在矿物中富集，并随着矿物晶体的不断析出，微量元素在残余熔浆中逐渐贫化。

5.3 稀土元素地球化学

稀土元素是一组特殊的微量元素，在微量元素地球化学研究中占有很重要的地位。

稀土元素有独特的地球化学性质：①它们是性质极为相似的地球化学元素组，在地质-地球化学作用过程中整体活动；②它们的分馏情况能灵敏地反映地质-地球化学作用的性质，有良好的示踪作用；③除经受岩浆熔融外，稀土元素基本上不破坏它们的整体组成特征；④在地壳各岩石中分布广泛。目前对稀土元素的测试水平已大大提高（如 JA-1600 电感耦合体发射光谱法，其精度可达到十亿分之一的“ppb”级），因此稀土元素地球化学能在岩石成因、成矿物源、成岩成矿物理化学条件、地壳和地球等天体的形成和演化等研究中广泛应用，受到国内外地球化学家、岩石学家、矿床学家的高度重视。

5.3.1 稀土元素的主要性质

稀土元素英文简写 REE（rare earth element），法文简写 TR（terres reres）。过去由于分析技术水平低，认为稀土元素在地壳中很稀少，加之冶炼、分离很困难，它们一般在风化壳上富集，其氧化物又多呈土状，故称之为稀土元素。实际上稀土元素不算稀少，REE 的地壳丰度为 0.017%，Ce，La，Nd 的元素丰度比 W、Sn、Mo、Pb、Co 的丰度还高。

5.3.1.1 稀土元素及其分组

目前认为稀土元素是指周期表中原子序数从 57 到 71 的镧系 15 个元素加上原子序数为 39 的钇（Y）。即镧（La）、铈（Ce）、镨（Pr）、钕（Nd）、钷（Pm）、钐（Sm）、铕（Eu）、钆（Gd）、铽（Tb）、镝（Dy）、钬（Ho）、铒（Er）、铥（Tm）、镱（Yb）、镥（Lu）与钇（Y）共 16 个元素。稀土元素的共性是：①它们的原子结构相似；②离子半径相近（REE^{3+} 离子半径 $1.06\times10^{-10}m\sim0.84\times10^{-10}m$，$Y^{3+}$ 为 $0.89\times10^{-10}m$）；③它们在自然界密切共生。

稀土元素有多种分组方法，目前最常用的有两种：

两分法：∑Ce 族稀土，La－Eu，亦称轻稀土（LREE）

∑Y 族稀土，Gd－Lu＋Y，亦称重稀土（HREE）

两分法分组以 Gd 划界的原因是：从 Gd 开始在 4f 亚层上新增加电子的自旋方向改变了。而 Y 归入重稀土组主要由于 Y^{3+} 离子半径与重稀土相近（如 Ho^{3+} 的离子半径为 $0.89\times10^{-10}m$），化学性质与重稀土相似，它们在自然界密切共生。

三分法：轻稀土为 La－Nd；中稀土为 Sm－Ho；重稀土为 Er－Lu＋Y。

5.3.1.2 自然界稀土元素的电子构型和价态

稀土元素的电子构型如表 5.3 所示。由表可见，镧原子呈基态时，其外层电子构型为 $5d^16s^2$；但下一个元素铈有一个电子充填于 $4f$ 亚层中。以后的元素的电子均是充填在 $4f$ 亚层，直至镱（Yb）将 $4f$ 亚层完全充满为止。$4f$ 亚层的电子由于受到 $5s^2$ 和 $5p^6$ 亚层中 8 个电子很好的屏蔽，它们很少参与化学反应。因此，$4f$ 亚层中电子数目的差异不会引起元素化学行为的明显不同，也不会引起显著的配位场效应。所以，REE 在任何地质体中都倾向于成组出现。在自然界，当硅酸盐相与金属硫化物相共存时，REE 优先浓集于硅酸盐中，它们具亲石性（亲氧性）。它们主要呈痕量存在于许多矿物中，很少以高浓集状态产出，因此 REE 在地球系统中具微量元素的特性。REE 是强的正电性元素，在结合性质上以离子键性为特征，只含有极小的共价成分。

稀土元素最外层的电子构型相同，易失去 $6s$ 亚层上的两个电子，然后丢失 1 个 $5d$（或 $4f$）电子，因为 $5d$ 或 $4f$ 电子在能量上接近 $6s$ 电子。如果想再从 $4f$ 上移去 1 个电子，则由于这个电子的电离能太高很难实现，因此正 4 价

表 5.3　REE 的原子量（1973）及电子构型

原子序数	原子量	符号	构　型			
			0^+	1^+	2^+	3^+
57	138.91	La	[Xe] $5d^16s^2$	[Xe] $5d^2$	[Xe] $5d^1$	[Xe] $4f^0$
58	140.12	Ce	[Xe] $4f^15d^16s^2$	[Xe] $4f^15d^16s^1$	[Xe] $4f^2$	[Xe] $5f^1$
59	140.91	Pr	[Xe] $4f^36s^2$	[Xe] $4f^36s^1$	[Xe] $4f^3$	[Xe] $4f^2$
60	144.24	Nd	[Xe] $4f^46s^2$	[Xe] $4f^46s^1$	[Xe] $4f^4$	[Xe] $4f^3$
61	(145)	Pm	[Xe] $4f^56s^2$	[Xe] $4f^56s^1$	[Xe] $4f^5$	[Xe] $4f^4$
62	150.4	Sm	[Xe] $4f^66s^2$	[Xe] $4f^66s^1$	[Xe] $4f^6$	[Xe] $4f^5$
63	151.96	Eu	[Xe] $4f^76s^2$	[Xe] $4f^76s^1$	[Xe] $4f^7$	[Xe] $4f^6$
64	157.25	Gd	[Xe] $4f^75d^16s^2$	[Xe] $4f^75d^16s^1$	[Xe] $4f^75d^1$	[Xe] $4f^7$
65	158.93	Tb	[Xe] $4f^96s^2$	[Xe] $4f^96s^1$	[Xe] $4f^9$	[Xe] $4f^8$
66	162.50	Dy	[Xe] $4f^{10}6s^2$	[Xe] $4f^{10}6s^1$	[Xe] $4f^{10}$	[Xe] $4f^9$
67	164.93	Ho	[Xe] $4f^{11}6s^2$	[Xe] $4f^{11}6s^1$	[Xe] $4f^{11}$	[Xe] $4f^{10}$
68	167.26	Er	[Xe] $4f^{12}6s^2$	[Xe] $4f^{12}6s^1$	[Xe] $4f^{12}$	[Xe] $4f^{11}$
69	168.93	Tm	[Xe] $4f^{13}6s^2$	[Xe] $4f^{13}6s^1$	[Xe] $4f^{13}$	[Xe] $4f^{12}$
70	173.04	Yb	[Xe] $4f^{14}6s^2$	[Xe] $4f^{14}6s^1$	[Xe] $4f^{14}$	[Xe] $4f^{13}$
71	174.97	Lu	[Xe] $4f^{14}5d^16s^2$	[Xe] $4f^{14}5d^16s^1$	[Xe] $4f^{14}6s^1$	[Xe] $4f^{14}$

[Xe] = 氙的构型 $1s^22s^22p^63p^63d^{10}4s^24p^64d^{10}5s^25p^6$。　　（据 Hendeson，1984）

态的 REE 很少见，实际上所有的 REE 均显示稳定的正 3 价状态，只有 Eu 和 Yb 有正 2 价态，Ce 和 Tb 有正 4 价态。造成这种特殊价态的原因是：Eu^{2+} 和 Tb^{4+} 具有半充满的 $4f$ 亚层，Yb^{2+} 具有全充满的 $4f$ 亚层，而 Ce^{4+} 具有惰性气体氙的电子构型（表 5.3）。上述特殊各价态离子的电子构型有更高的稳定性。

已有充分证据说明自然体系中确有二价的铕离子（Eu^{2+}）和四价的铈离子（Ce^{4+}）的存在，但直到现在还未发现 Tb^{4+}。在碳质球粒陨石的某些包体中存在 Eu 和 Yb 的负异常，并且两者的含量具有相关性，故推断 Yb^{2+} 在自然界是存在的。然而由于 Yb^{2+} 要求极其还原的条件。为此，一般在地壳条件下，镱只能呈 Yb^{3+} 形式。

5.3.1.3　REE 的配位和离子半径

REE 在矿物中的配位多面体多种多样，从六次配位到十二次配位，甚至更高的配位。较小离子半径的 REE 占据六次配位位置，但这种情况在矿物中少见。稀土元素在一般情况下的配位数从 7 到 12。例如：榍石中为 7 次配位，锆石中为 8 次配位，独居石为 9 次配位，褐帘石中 11 次配位和钙钛矿中 12 次配位。REE 离子所占配位位置的多样性无疑造成了 REE 矿物化学的复杂性，许

多矿物化学问题尚有待于进一步研究。

REE 的配位数和离子半径之间存在相关性，即离子半径愈大，它们占据配位数愈大的位置，反之亦然。其原因是 REE 的原子容积显示出逐渐和稳定地随原子序数增大而减小的趋势。这种原子容积的减小在化学上称之为“镧系收缩”，它反映出 REE 离子半径随原子序数增大而减小的规律（图 5.3），离子半径是离子电荷和配位数的函数。

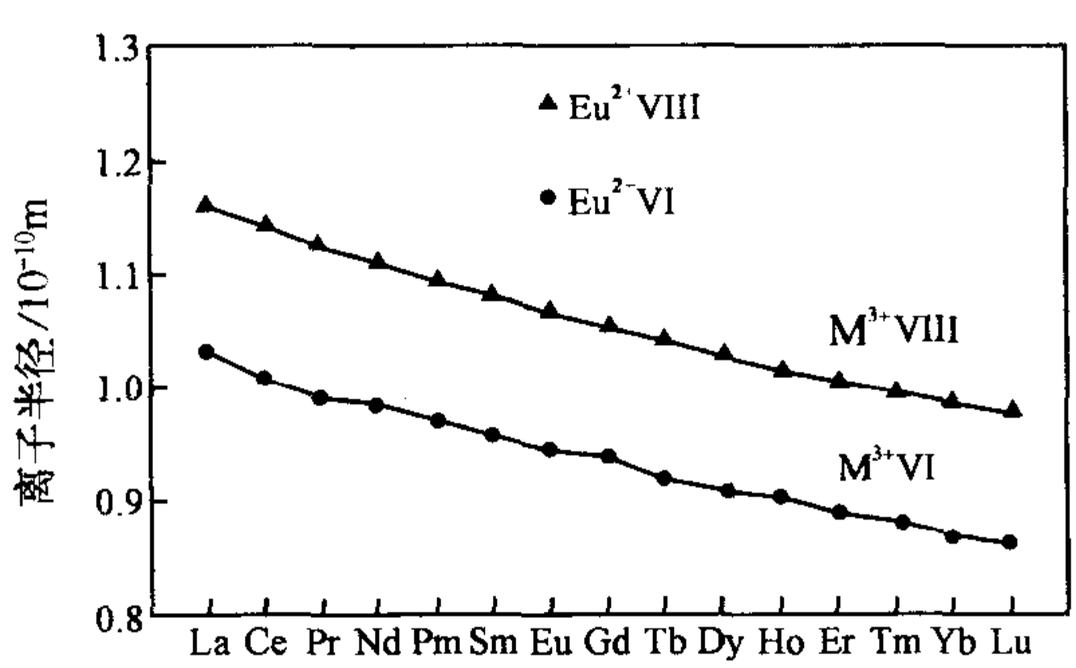


图 5.3　三价 REE 和 Eu^{2+} 在Ⅵ次和Ⅷ次配位中离子半径随原子序数变化的规律

半径值引自 Shamnon（1976）

从比较 REE 离子与其他阳离子的相对大小可以看出，较少有与 REE 半径相似的离子。Na^+ 和 Ca^{2+} 具有与三价 LREE 离子相近的半径(在六次配位中 Na^+ 半径为 1.02×10^{-10}m，Ca^{2+} 1.00×10^{-10}m)。Eu^{2+} 与 Sr^{2+} 半径相似(在六次配位中 Eu^{2+} 1.17×10^{-10}m，Sr^{2+} 1.18×10^{-10}m)。K^+、Rb^+、Cs^+ 和 Ba^{2+} 的半径比任何三价的 REE 离子都大，而大部分过渡元素离子比 REE 离子小。

REE 的离子半径较大，除非矿物中被置换的阳离子也具有较大的半径，否则其在大部分矿物中进行置换的能力是有限的，已观察到三价 REE 离子可置换 Ca^{2+}、Y^{3+}、Th^{4+}、U^{4+}、Mn^{2+} 和 Zr^{4+}（六次配位的半径为 0.72×10^{-10}m)。除了 Zr^{4+} 半径相对较小外，根据离子半径就可判断存在上述的置换。三价 REE 离子有宽广的半径范围，这意味着某些矿物可以选择吸收某些特殊的稀土元素。

三价 REE 离子对不同电价阳离子的置换（异价类质同象）要求满足电荷的平衡或补偿，常见的补偿方式有以下几种，这与第二章总结的类质同象规律一致：

（1）通过附加置换，如斜长石中三价 REE 替代 Ca^{2+}，电荷由 Al^{3+} 同时替代 Si^{4+} 来补偿：

$$REE^{3+} + Al^{3+} + CaAl_2Si_2O_8 \rightarrow REEAl_3SiO_8 + Ca^{2+} + Si^{4+}$$

或者：

$$REE^{3+} + Na^{+} + 2CaAl_2Si_2O_8 \rightarrow 2(REE、Na)Al_2Si_2O_8 + 2Ca^{2+}$$

（2）以产生空位（以符号□表示）来补偿，例如：

$$2REE^{3+} + Ca_5(PO_4)_3OH（磷灰石） \rightarrow (REE_2Ca_2□)(PO_4)_3OH + 3Ca^{2+}$$

（3）通过在晶体结构的一种间隙位置中添加一种阴离子来补偿。

Eu^{2+}能置换 Pb^{2+}、Ca^{2+}、Sr^{2+}和 Na^{+}，因为它们的半径比较接近。

REE 离子(特别 LREE 离子)具较大半径,降低了共价键性和静电的相互作用,是阻碍 REE 形成稳定络合物的主要因素之一。在溶液中三价的 REE 离子能够与 CO_3^{2-}、Cl^{-}、F^{-}、NO_3^{-} 和 SO_4^{2-} 等配合,形成碳酸盐、硫酸盐、氯化物和氟化物型络合物,这是 REE 在自然界的重要赋存形式,例如在富 CO_2 的溶液中 REE 是极活动的。实验研究证明,REE 尤其是 HREE,在共存的硅酸盐熔体和碳酸盐熔体(由岩浆熔离形式之一)之间优先富集于碳酸盐熔体中;在共存富 CO_2 蒸汽相中 REE 更加富集。弗林和伯纳姆(Flynn Burnham,1979)也证明,REE 在酸性硅酸盐熔体-蒸汽相共存的实验体系中,能与氯发生配合作用,因为 REE 在蒸汽和熔体间的分配系数随蒸汽相中氯的质量摩尔浓度增大而增大。

5.3.1.4 REE 的分配系数

施内特勒和菲尔波特（Schnettler 和 Philpotts，1970）首次在天然体系中进行 REE 分配系数的研究工作，他们采用斑晶基质法确定了 REE 在玄武岩和安山岩某些矿物和熔体间的分配系数（图 5.4）。由图可清楚地看出，不同矿物具有不同的分馏 REE 的能力。

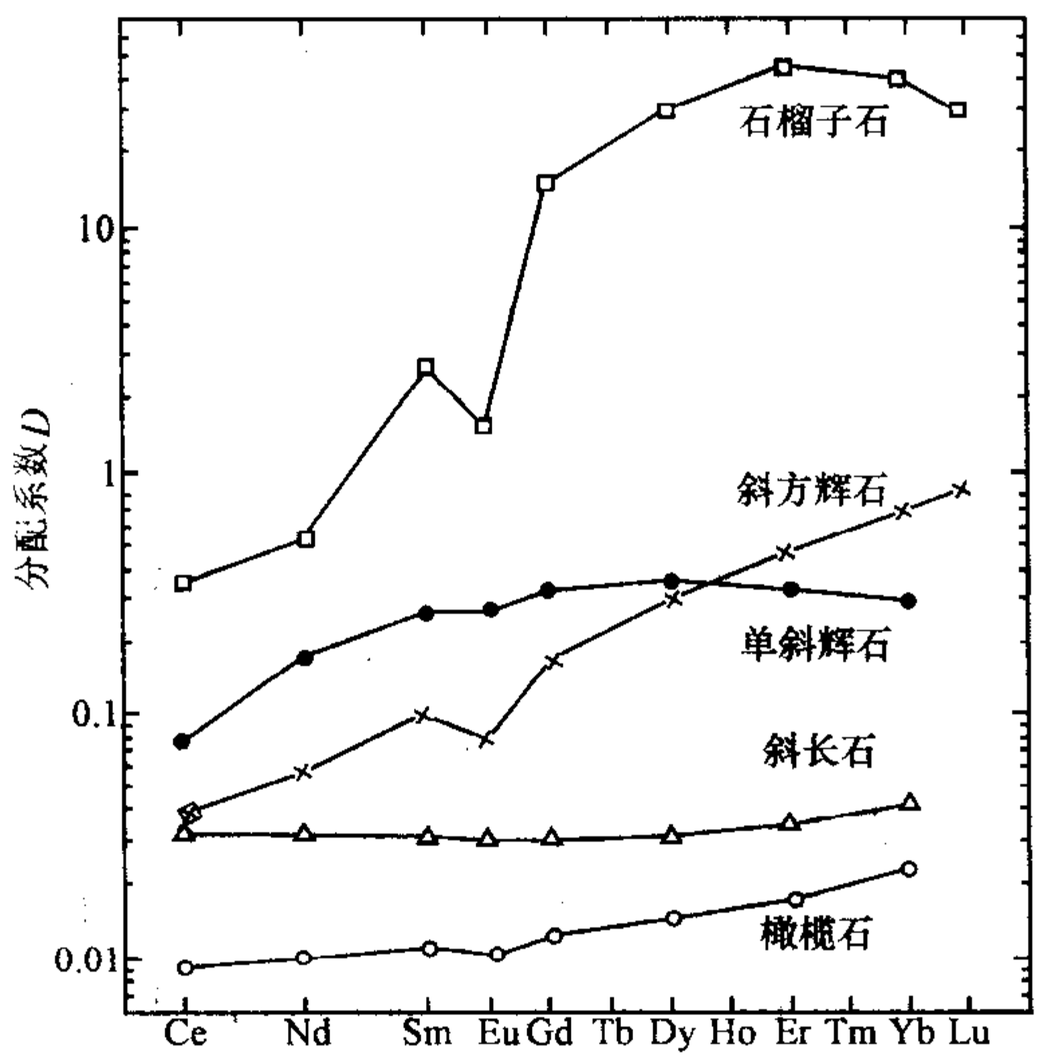


图 5.4　玄武岩和安山岩中矿物/熔体间 REE 的分配系数

（据 Shnettler 和 Philpotts，1970）

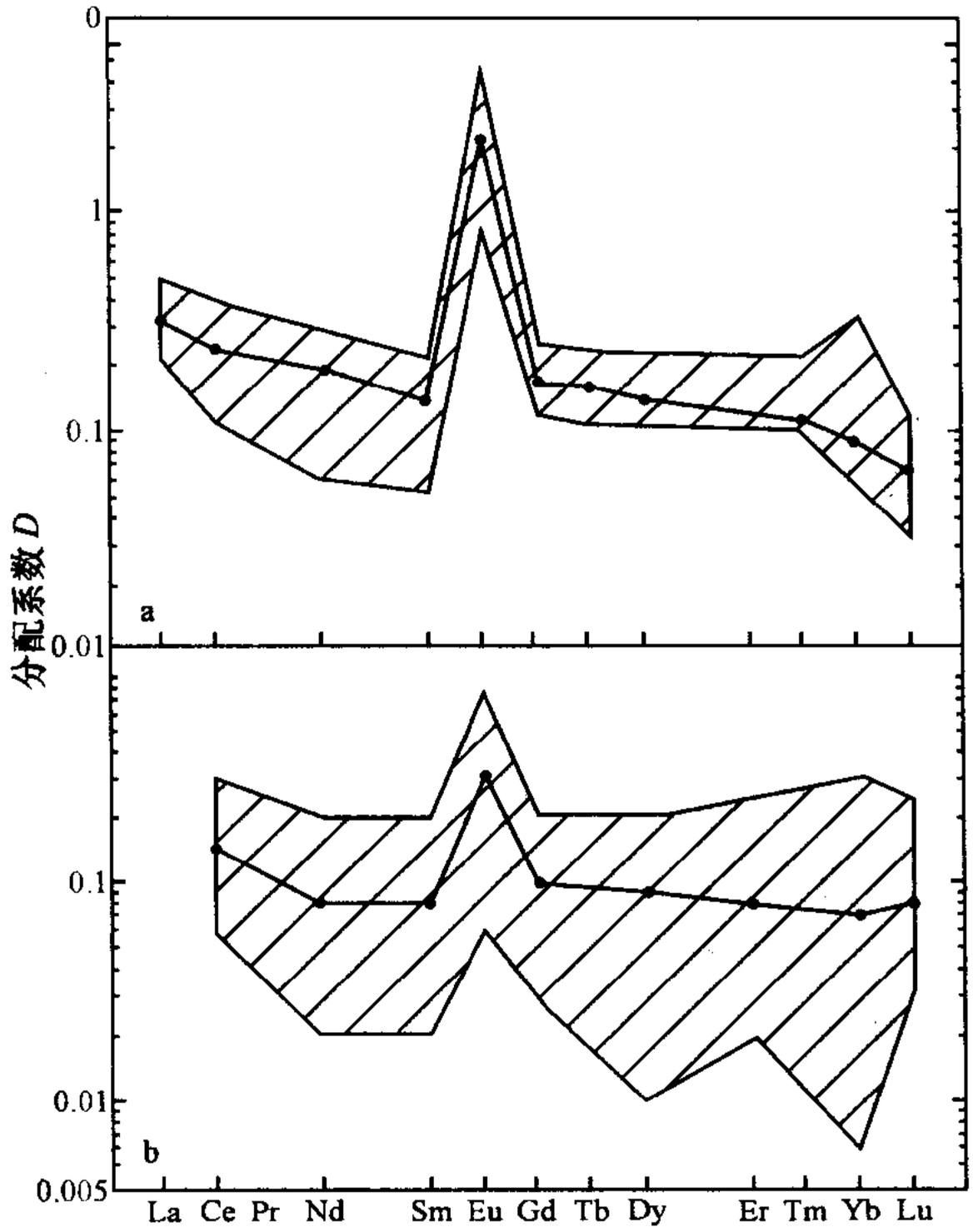


图 5.5　斜长石/熔体对之间 REE 分配系数变化范围和平均值（粗线）

（据 Henderson，1982）

a—酸性岩浆岩；b—玄武岩和安山质岩石

亨德森（Henderson，1982）将天然岩浆体系中的 REE 的矿物/熔体分配系数编制成图（图 5.5）。汉森（Hanson，1978）还依据已发表的数据编制了英安岩和流纹岩中 REE 的矿物/熔体的图解（图 5.6）。从图 5.5 和 5.6 中可见有关 REE 分配的一些规律：

（1）对于任何稀土元素的矿物/熔体对来说，其分配系数值均在较宽的范围内变化（图 5.5）。这种变化有时可达一个数量级或更大些（如图 5.5b 中的 Yb），这是温度、压力和成分变化以及矿物不纯等因素造成的。

（2）虽然 REE 在一定的矿物/熔体对之间的分配系数值有很大的变化范围，但是该矿物 REE 分配系数的模式形态一般不变（对比图 5.5a 和 b）。因此，特定的矿物对熔体中的 REE 组成模式施以特征影响，据这种影响可推断在部分熔融残余体中或分异结晶早期该矿物的存在。

（3）REE 在矿物/熔体之间的分配系数值，富硅体系一般高于基性体系（图 5.6）。除 Eu 以外，许多造岩矿物 REE 的平均 K_D 值常常小于 1，但酸性岩中单斜辉石/熔体和角闪石/熔体 REE 的分配系数大于 1。

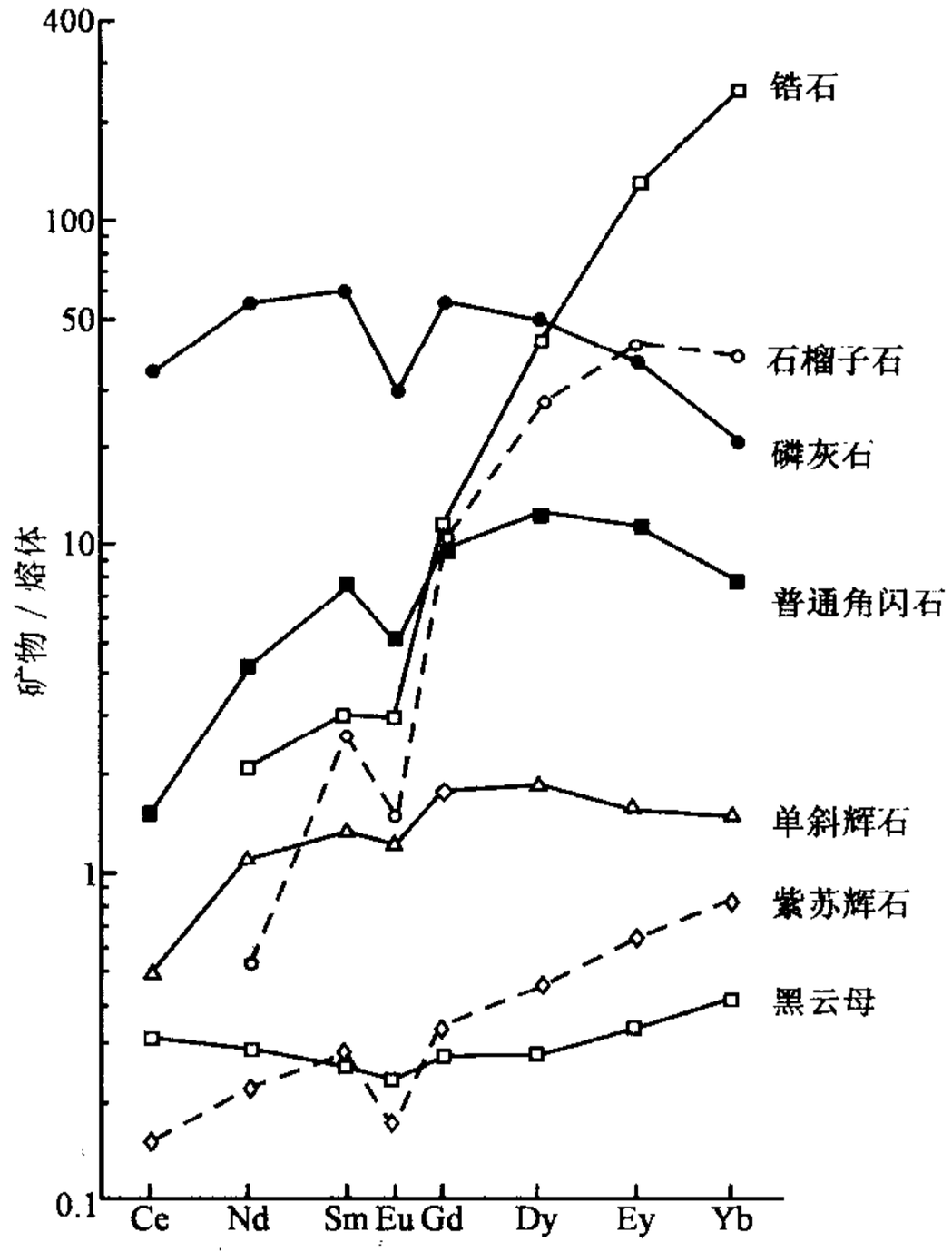


图 5.6　英安岩和流纹岩中矿物/熔体间 REE 的分配系数

（据 Hanson，1978）

（4）副矿物在稀土元素分配方面起着重要作用。REE 副矿物/熔体分配系数均很大（最高达 $n \times 100$，见表 5.4），并能造成 REE 彼此间强烈分异。例如对 K_{La}（820）大约比 K_{Lu}（7.7）高两个数量级。某些副矿物优先富集 LREE（如褐帘石），有些副矿物优先富集 HREE（如锆石、石榴子石），另一些矿物优先富集 MREE（如磷灰石、单斜辉石、普通角闪石）。

（5）REE 的 K_D 值表明，斜长石和钾长石的结晶或斜长石在部分熔融残余体中的存在可以在熔体中造成 Eu 的亏损或负异常；而石榴子石、磷灰石、普通角闪石、单斜辉石和紫苏辉石的存在可在熔体中造成 Eu 的相对富集形成 Eu 的正异常。

用实验方法测定的 REE 在合成矿物和熔体之间的分配系数值表明，它们与采用斑晶-基质法取得的相应数据一致。对许多重要矿物来说，已确定的 REE 分配系数模式的一般性质（K_D 对原子序数的关系曲线）已能满足建立岩浆分异结晶和部分熔融定量模型的要求。

5.3.2　稀土元素在自然界中的分布

（1）稀土元素在地球中的丰度从下地幔到上地幔再到地壳，REE 总量不断

表 5.4　英安质和流纹质岩石的某些副矿物中 REE 矿物/熔体分配系数的平均值

	褐帘石*	磷灰石	榍石*	锆石
La	820			
Ce	635	31	53.3	4.2
Nd	460	50	88.3	3.6
Sm	205	54	102	4.3
Eu	80	27	101	3.4
Gd	130	22*	102	
Tb	71			
Dy		42	80.6	48
Er		31	58.37	140
Yb	8.9	21	37.4	280
Lu	7.7	17	26.9	345

*只有一个确定值。据 Henderson（1982）汇编的资料编制，榍石的数据引自 Simmons 和 Hedge (1978)。

增高，根据黎彤（1976）的计算值，地壳中的 REE 总量比地球的平均值增高 22.7 倍，上地幔比地球增高 2.4 倍，下地幔比地球平均值降低 0.4 倍。计算还表明，地幔中稀土分馏现象不明显，其$\sum w(Ce)/\sum w(Y) = 1.13 \sim 1.14$，与地球的平均值（1.15）相近，它说明地幔物质是形成地球的原始物质。由地幔分熔而形成的地壳，其中稀土含量增高，并且发生了分馏，轻稀土明显增高。

（2）地壳中 REE 元素分配具以下一些特点：①从 La 到 Lu，元素的分布量明显表现出偶数元素丰度高于相邻奇数元素的丰度，并呈折线式逐渐降低的趋势，服从奥多-哈斯金法则；②$\sum w(Ce)$含量远比$\sum w(Y)$含量高，$\sum w(Ce)/\sum w(Y) = 2.65 \sim 2.93$，大大超过地幔、地球及陨石中的$\sum w(Ce)/\sum w(Y)$比值。

5.3.3　稀土元素在自然界的分馏

尽管稀土元素的原子结构、化学性质与晶体化学性质很相似，但自然界各稀土元素之间在结构上仍然存在一定差异（表 5.2），这是稀土元素在自然界发生分馏的内在原因，各稀土元素之间性质的差异性可归纳为以下五方面：

（1）晶体化学性质的差异。各稀土元素的离子半径、离子电位等有差别，决定了元素的类质同象及迁移能力各异。

（2）元素碱性差异。由于电负性低，稀土元素均具有明显的碱性，但各元素碱性强度不同。稀土元素氢氧化物的碱性介于$Mg(OH)_2$和$Al(OH)_3$之间，与碱土金属的氢氧化物最接近。由于各稀土元素离子电位不同，碱性也有别。总的来说，从 La→lu 随离子半径的减小，稀土元素的碱性减弱，氢氧化物溶

解与沉淀的 pH 值也逐渐降低（pH：8→6），决定了稀土元素迁移能力与沉淀先后的不同。

（3）元素的价态。某些稀土元素的价态对外界氧化还原条件的反应很灵敏。稀土元素主要呈 +3 价，但部分可呈 +4 价（Ce^{4+}）和 +2 价（Eu^{2+}）。在还原条件下形成 Eu^{2+}，在氧化条件下形成 Ce^{4+}，当价态变化时，半径和酸碱性相应也发生变化，导致 Ce、Ed 与 3 价稀土元素整体分离。

（4）形成络合物的稳定性不同。从 La 到 Lu 稀土元素的配合能力逐渐增强，络合物稳定性也相应加大（K 不稳定常数变小）。∑Y 形成络合物的能力远大于∑Ce，在自然界∑Y 的迁移能力较∑Ce 强。

（5）离子被吸附的能力不同。根据库仑定律，正负电荷间的作用力与两者间距离的平方成反比，离子半径小的 REE^{3+} 比离子半径大的容易被吸附。被吸附能力从 La^{3+}→Lu^{3+} 逐渐增加。水中呈电解质的离子受水合作用的影响，从 La→Lu 水合离子半径逐渐增大，被胶体、有机质和粘土矿物吸附的能力将减弱，故水合 REE 离子被吸附能力按下列顺序递增：Lu→Er→Y→Ho→Gd→La→Eu→Ce。

稀土元素在自然界的上述差异性，导致其在外界条件发生变化时发生分馏。反之，也可根据地质体中稀土元素组成的特征来分析岩石成因及成岩成矿的物理化学条件。

5.3.4 REE 组成数据的表示

为了更清楚地示踪地球化学分异作用和指示各类岩石的成因，往往在地质体 REE 含量分析数据基础上，通过计算得出一些参数或图示。目前在地球化学中常用的 REE 组成参数和图示有以下几种：

5.3.4.1 REE 组成模式图

REE 组成模式的图示方法有两类，它们均以选定一种参照物质，用其中 REE 含量对样品中相应的 REE 含量进行标准化，即将样品中 REE 的含量除以参照物质中各 REE 的含量，得到标准化数据；然后以标准化数据的对数为纵坐标，以原子序数为横坐标编图。

（1）增田-科里尔（Masuda-Coryell）图解（图 5.7）。

此图由 A. 增田（1962）和 C.D. 科里尔（1963）提出，它是最常用的一种表示 REE 组成模式的图解，REE 含量标准化参照物质为球粒陨石（表 5.5）。这种图示的优点是：它消除了元素丰度偶—奇规律造成的 REE 丰度随原子序数增长的锯齿状变化，因为一般公认球粒陨石中轻和重稀土元素间不存在分馏，这种图示能使样品中 REE 间的任何分离都能清楚地显示出来。从这类图解的应用可见，不同成因、不同类型或不同部位的地质体各具不同的稀土球粒陨石标准化分布型式（pattern）。如：处于不同构造部位的大洋拉斑玄武岩→

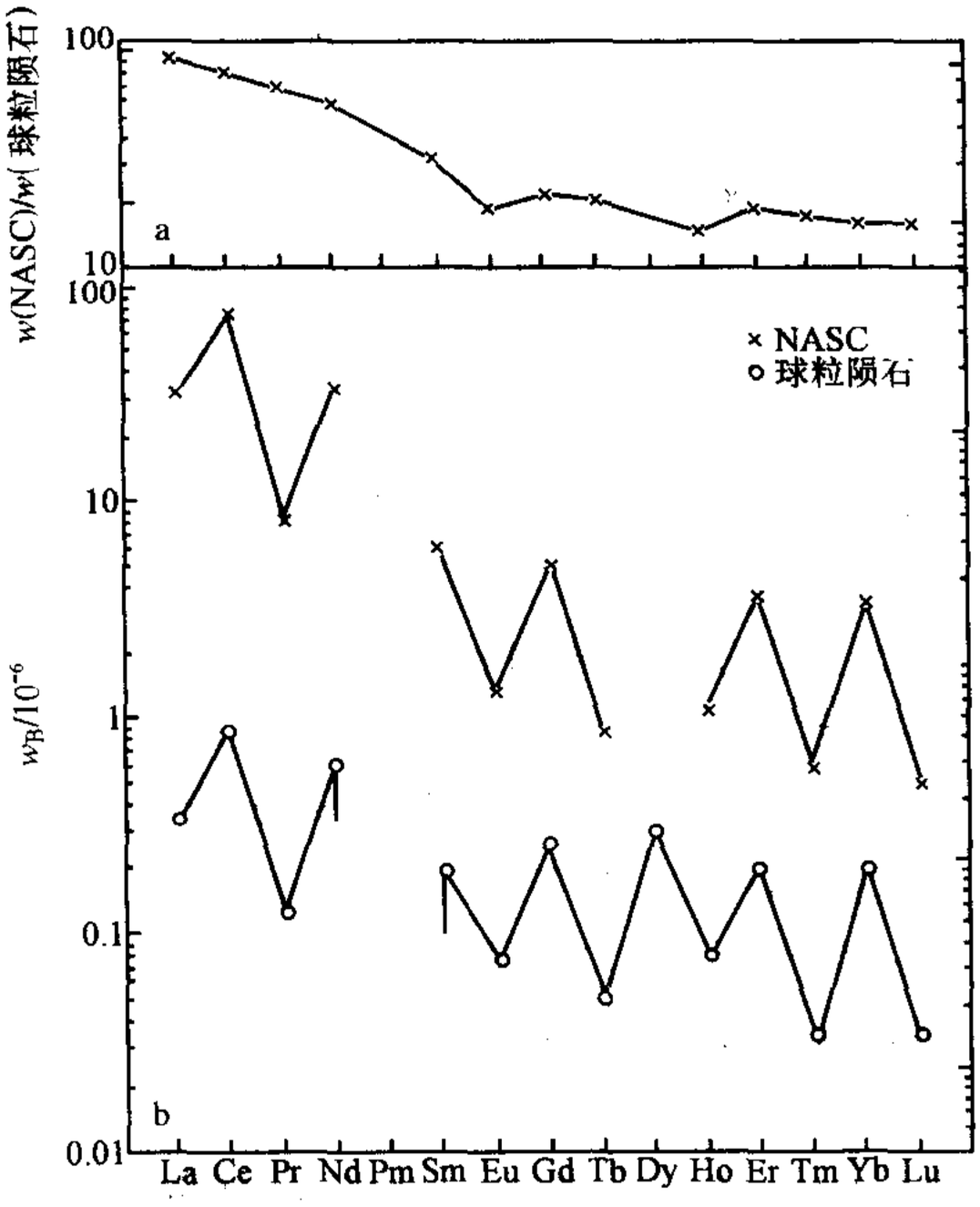


图 5.7　增田-科里尔图解

（据 Henderson，1984）

a—“北美页岩组合样”（缩写为 NASC）中 REE 的球粒陨石标准化丰度；b—哈斯金等（1968）给出的 NASC 中的 REE 真实丰度

高铝玄武岩→大陆碱性玄武岩具有不同的稀土型式，在图解上大洋拉斑玄武岩是一条较为平坦的线，大陆碱性玄武岩是富集轻稀土的右倾斜线，而高铝玄武岩则处于中间过渡状态（图 5.8）。

（2）以研究体系的一部分作为参照物质的标准化图解。选择的参照物可以是一种特殊岩石或矿物。例如矿物中的 REE 含量可以用这些矿物所组成岩石的相应 REE 含量进行标准化。这种方法或图解能够清楚地显示不同矿物间 REE 的分异程度。

5.3.4.2　表征 REE 组成的参数

（1）稀土元素总含量∑REE：各稀土元素含量的总和，常以 10^{-6}为单位。多数情况下为镧系和 Y16 个元素的含量，但有些学者仅指镧系 15 个元素的含量。∑REE 能明显反映出各类岩石的特征，如：一般在超基性岩、基性岩中∑REE较低，在酸性岩和碱性岩中∑REE 较高；沉积岩中砂岩和页岩的∑REE 较高，碳酸盐岩的 ΣREE 较低。因此∑REE 对于判断岩石的源岩特征和区分岩石类型有意义。

（2）w(LREE)/w(HREE)[或∑w(Ce)/∑w(Y)]为轻、重稀土元素的比值，

表 5.5　作为标准的球粒陨石和“北美页岩组合样”的 REE 丰度

标准名称		Leedy 球粒陨石	9 个球粒陨石平均	22 个球粒陨石和 9 个球粒陨石组合样 26 次测定平均	12 个球粒陨石组合样	40 个北美页岩平均	推荐值
La		0.378	0.33 ± 0.013	0.32	0.34	32 (31.5)*	0.310
Ce		0.976	0.88 ± 0.01	0.9	0.91	73 (66.5)*	0.808
Pr		(0.138)	0.112 ± 0.005	0.12	0.121	7.9	0.122
Nd		0.716	0.60 ± 0.01	0.60	0.64	33 (27.0)*	0.600
Sm		0.230	0.181 ± 0.006	0.20	0.195	5.7 (5.9)	0.195
Eu		0.0866	0.069 ± 0.001	0.073	0.073	1.24 (1.18)*	0.0735
Gd		0.311	0.249 ± 0.011	0.31	0.26	5.2	0.259
Pb	w_B 10^{-6}	(0.0568)	0.047 ± 0.001	0.050	0.047	0.85 (0.79)	0.0474
Dy		0.390	0.317 ± 0.005	0.31	0.30	5.8	0.322
Ho		(0.0868)	0.070 ± 0.001	0.073	0.078	1.04	0.0718
Hr		0.255	0.200 ± 0.009	0.21	0.20	3.4	0.210
Tm		(0.0399)	0.030 ± 0.002	0.033	0.032	0.50	0.0324
Yb		0.219	0.200 ± 0.007	0.19	0.22	3.1 (2.97)*	0.209
Ly		0.0387	0.034 ± 0.002	0.031	0.034	0.48 (0.44)*	0.0332
文献		增田彰	L. A. Haskin	A. G. Herrman	Wakita et al.	L. A. Haskin	W. V. Boynton

注：现在国际上所采用的球粒陨石 REE 标准含量尚不统一，差异较大；亨德森（Henderson，1984）认为瓦基塔等（Wakita 等，1971）和哈斯金等（九个球粒陨石样品平均）提供的数据更为常用，而且彼此相似；* 为 1984 年新测出的数据。

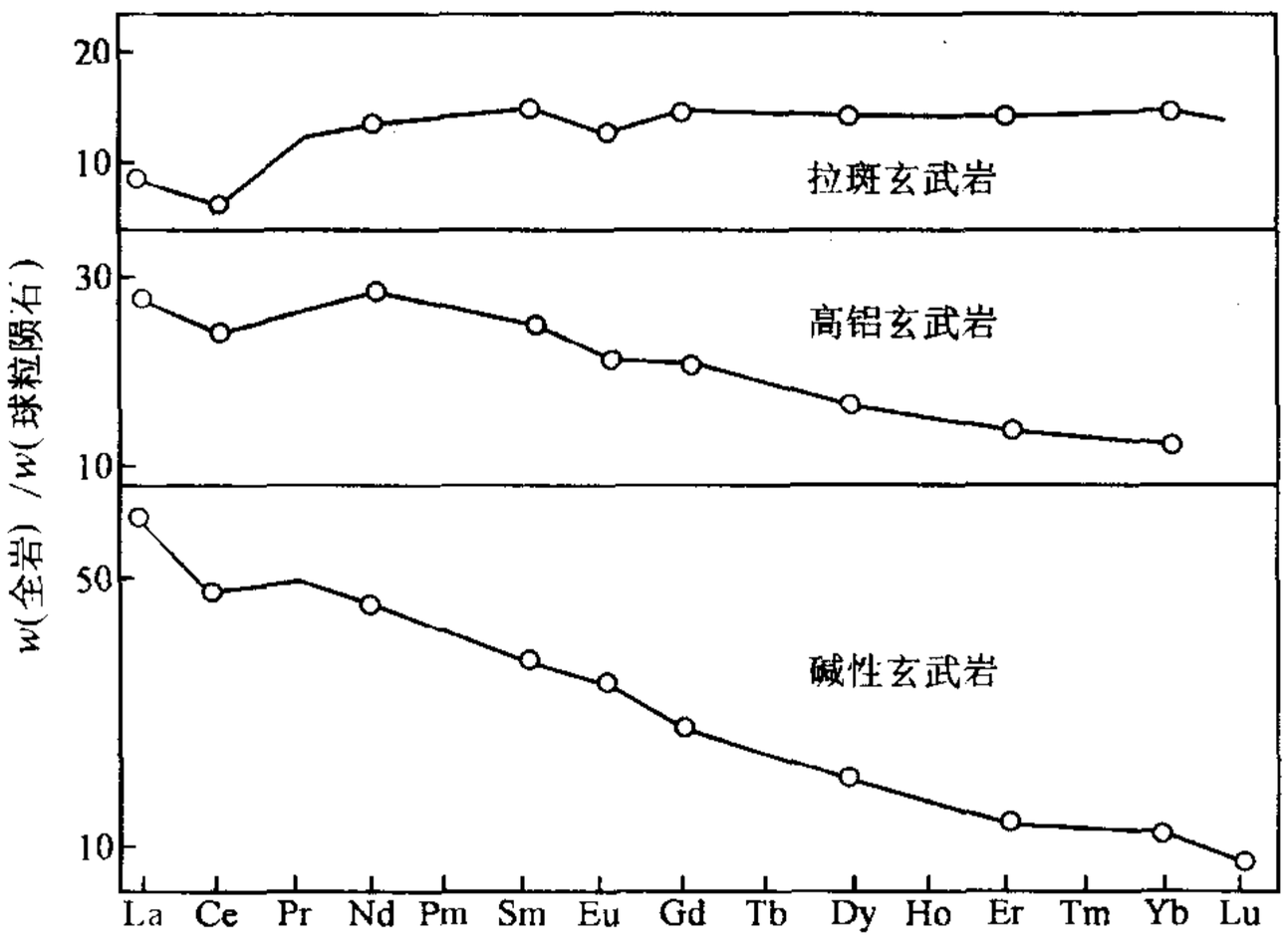


图 5.8　三类玄武岩的稀土球粒陨石标准化分布形式

（转引自袁忠信，1981）

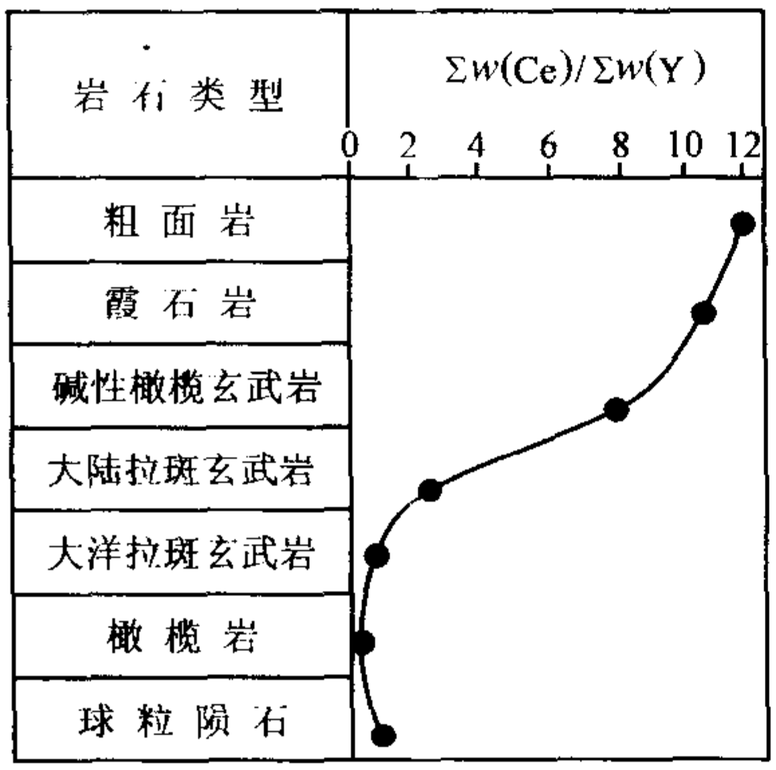


图 5.9　原始岩浆成分演化过程中 REE 的分馏特征

这一参数能较好地反映 REE 的分异程度和指示部分熔融残留体或岩浆早期结晶矿物的特征。∑Ce 碱性较∑Y 强，随岩浆作用的演化，$\sum w(Ce)/\sum w(Y)$比值逐渐增大，即∑Ce 在岩浆作用晚期富集（图 5.9）。

（3）$[w(La)/w(Yb)]_N$、$[w(La)/w(Lu)]_N$ 和$[w(Ce)/w(Yb)]_N$（下标 N 为标准化）。这些是轻、重稀土元素分别对球粒陨石标准化后比值。它们均能反映 REE 球粒陨石标准化图解中曲线（在接近直线的情况下）的总体斜率，从而能表征 LREE 和 HREE 的分异程度。另外，$[w(La)/w(Sm)]_N$和$[w(Gd)/w(Lu)]_N$ 等比值分别能对 LREE 和 HREE 内部分馏程度提供信息。例如$[w(La)/w(Sm)]_N$ 比值越大，反映 LREE 越富集。孙贤术等据此将洋中脊玄武岩划分为三种类型：$[w(La)/w(Sm)]_N > 1$ 为 P 型，即富集型，即地幔热柱或异常型；$[w(La)/w(Sm)]_N \approx 1$ 为 T 型，即过渡型；$[w(La)/w(Sm)]_N < 1$ 为 N 型，即正常型，对应的 REE 分布型式为亏损型。

上述和类似的比值对表征 REE 球粒陨石标准化丰度曲线的性质有意义。

5.3.4.3　异常系数（指数）

某些特殊元素比值，如$\delta Eu[w(Eu)/w(Eu^*)]$、$\delta Ce[w(Ce)/w(Ce^*)]$等，它们能灵敏地反映体系的某些地球化学特征。

（1）δEu，反映 Eu 异常的程度。Eu 属变价元素，在一般情况下呈 Eu^{3+}，在还原条件下部分 Eu^{3+} 还原为 Eu^{2+}，因 Eu^{2+} 碱性度与 REE^{3+} 整体差别较大将发生分离，造成在 REE 球粒陨石标准化图解中铕的位置上出现“峰”（Eu 过剩，正异常）或“谷”（Eu 的亏损，负异常）（图 5.10）。“峰”或“谷”偏离

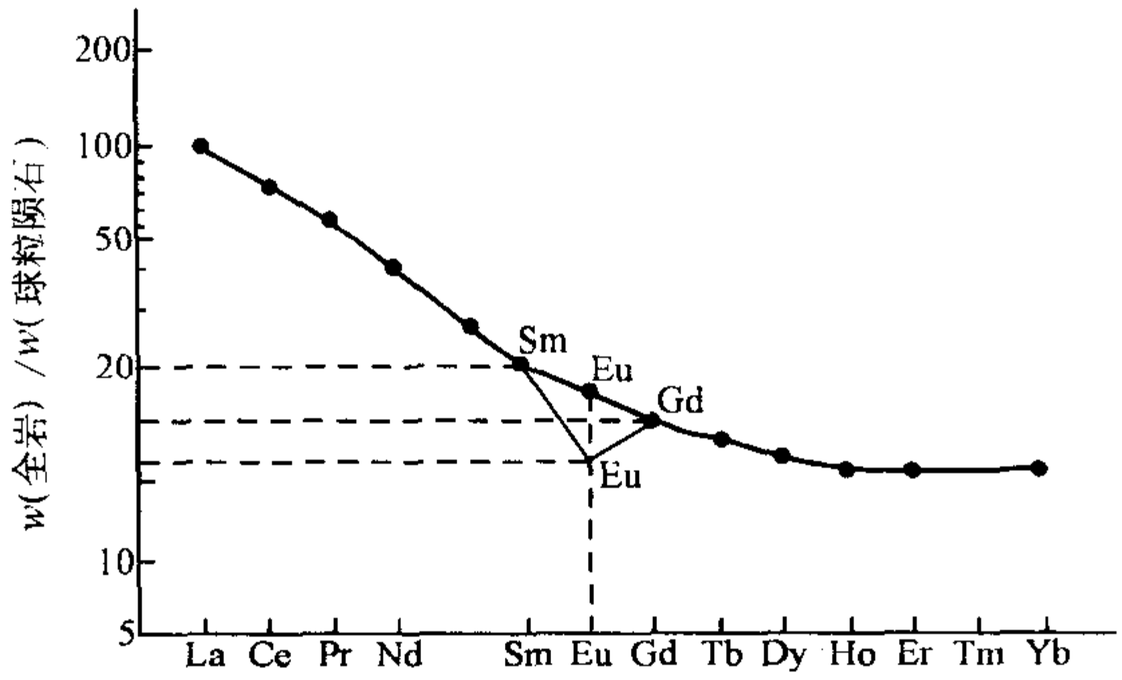


图 5.10　REE 的球粒陨石标准化丰度图解，表示 Eu 异常的计算

曲线的程度反映了异常的强度。Eu 异常的程度常以δEu[或 $w(\mathrm{Eu})/w(\mathrm{Eu}^*)$]来度量。其计算以增田-科里尔图解为根据，无 Eu 异常时，Eu 的含量应为 Eu^*，Eu^*由标准化曲线上 Sm 和 Gd 丰度值以内插法求得。δEu[$w(\mathrm{Eu})/w(\mathrm{Eu}^*)$]可按下式计算得出：

$$\delta\mathrm{Eu} = w(\mathrm{Eu})/w(\mathrm{Eu}^*) = w(\mathrm{Eu})_N/[(1/2)(w(\mathrm{Sm})_N + w(\mathrm{Gd})_N)] \tag{5.19}$$

式中：$w(\mathrm{Eu})_N$、$w(\mathrm{Sm})_N$ 和 $w(\mathrm{Gd})_N$ 均为球粒陨石标准化值，δEu[$w(\mathrm{Eu})/w(\mathrm{Eu}^*)$] > 1为正异常，δEu[$w(\mathrm{Eu})/w(\mathrm{Eu}^*)$] < 1 为负异常，δEu = 1 为无异常。通过分配系数的研究得知：不同矿物具有不同的 REE 分配系数，斜长石对 Eu 的分配系数远远大于其他 REE，在各类岩浆岩中 Eu 异常的产生常与斜长石的结晶有关，如在岩浆分离结晶过程中，斜长石的大量晶出将导致残余熔体中形成明显负异常，碱性花岗岩（A 型花岗岩）起源于深源，经部分熔融、分离结晶等复杂成岩过程后，最终将形成具明显负铕异常的“V”字型模式曲线（图 5.11）。

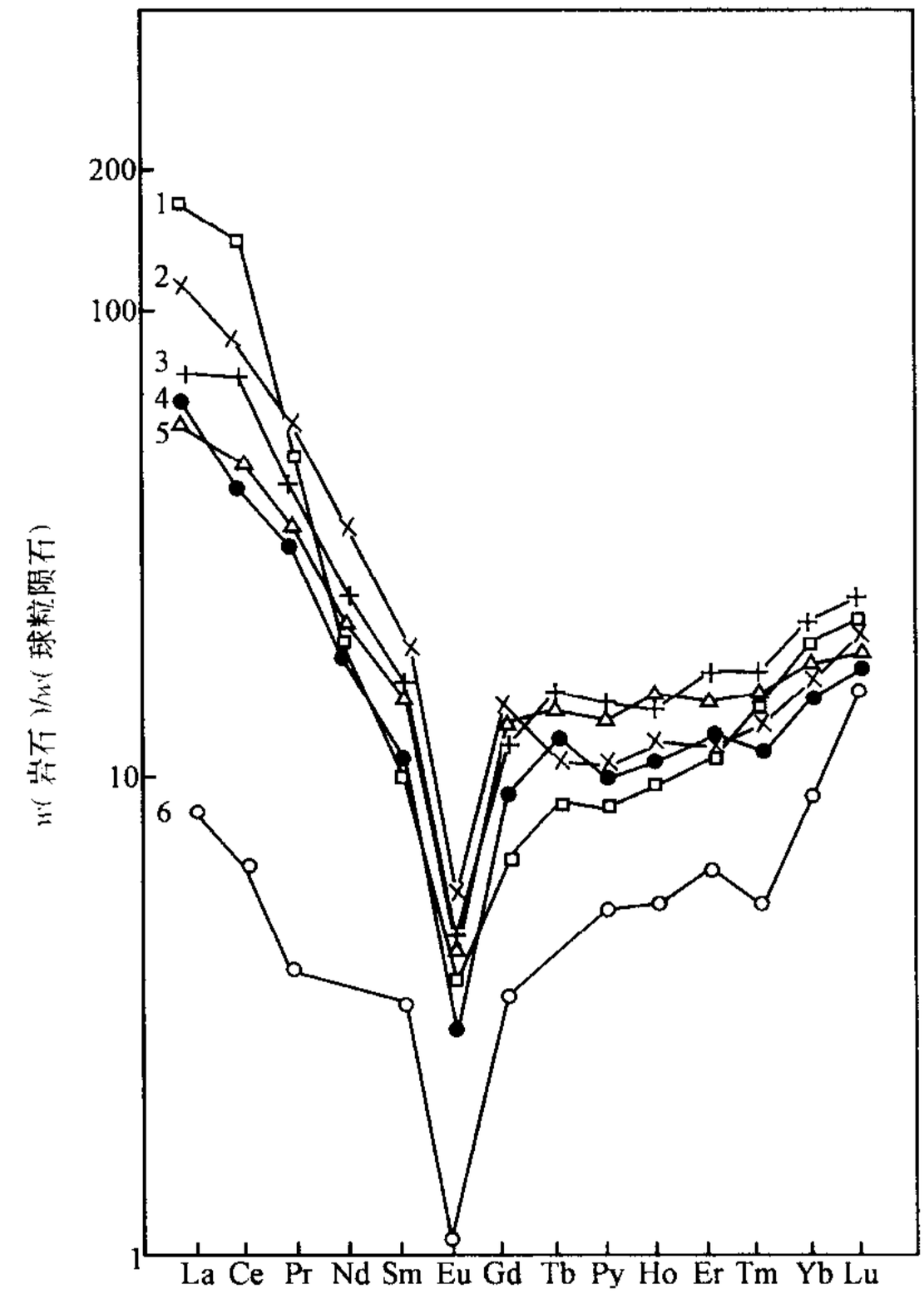


图 5.11　福建魁岐晶洞碱性花岗岩（A 型花岗岩）的球粒陨石标准化 REE 型式

（据洪大卫，1985）

1 ~ 5—钠闪石晶洞碱性花岗岩；6—钠长石化的钠闪石晶洞碱性花岗岩

(2) $\delta Ce[w(Ce)/w(Ce^*)]$是表征样品中 Ce 相对其他 REE 分离程度的参数，在氧化条件下 Ce 可呈 Ce^{4+}，其离子电位与 REE^{3+} 差别较大而彼此分离。在风化过程中，Ce^{4+} 在弱酸性条件下极易发生水解而滞留原地，使淋滤出的溶液中贫 Ce，形成 Ce 负异常；在海水中 Ce 的停留时间最短，仅为 50 年，而其他 REE 为 200 ~ 400 年；因此海洋沉积物中强烈亏损 Ce，显示负铈异常。δCe 的计算原理与 δEu 相似，可按下式求解：

$$\delta Ce = w(Ce)/w(Ce^*) = w(Ce)_N/[(1/2)(w(La)_N + w(Pr)_N)] \quad (5.20)$$

5.3.4.4 稀土参数图解

这类图解很多，可用于探讨岩石的形成机理或成因分类等，现仅举两个常见的图解：

(1) $w(La)/w(Sm) - w(La)$图解，其原理和应用见 5.4.1。

(2) $w(La)/w(Yb) - w(REE)$图解，此类图解以 $w(La)/w(Yb)$为纵坐标，以稀土总量为横坐标，可用于区分不同类型玄武岩、花岗岩和碳酸盐岩（图 5.12）。

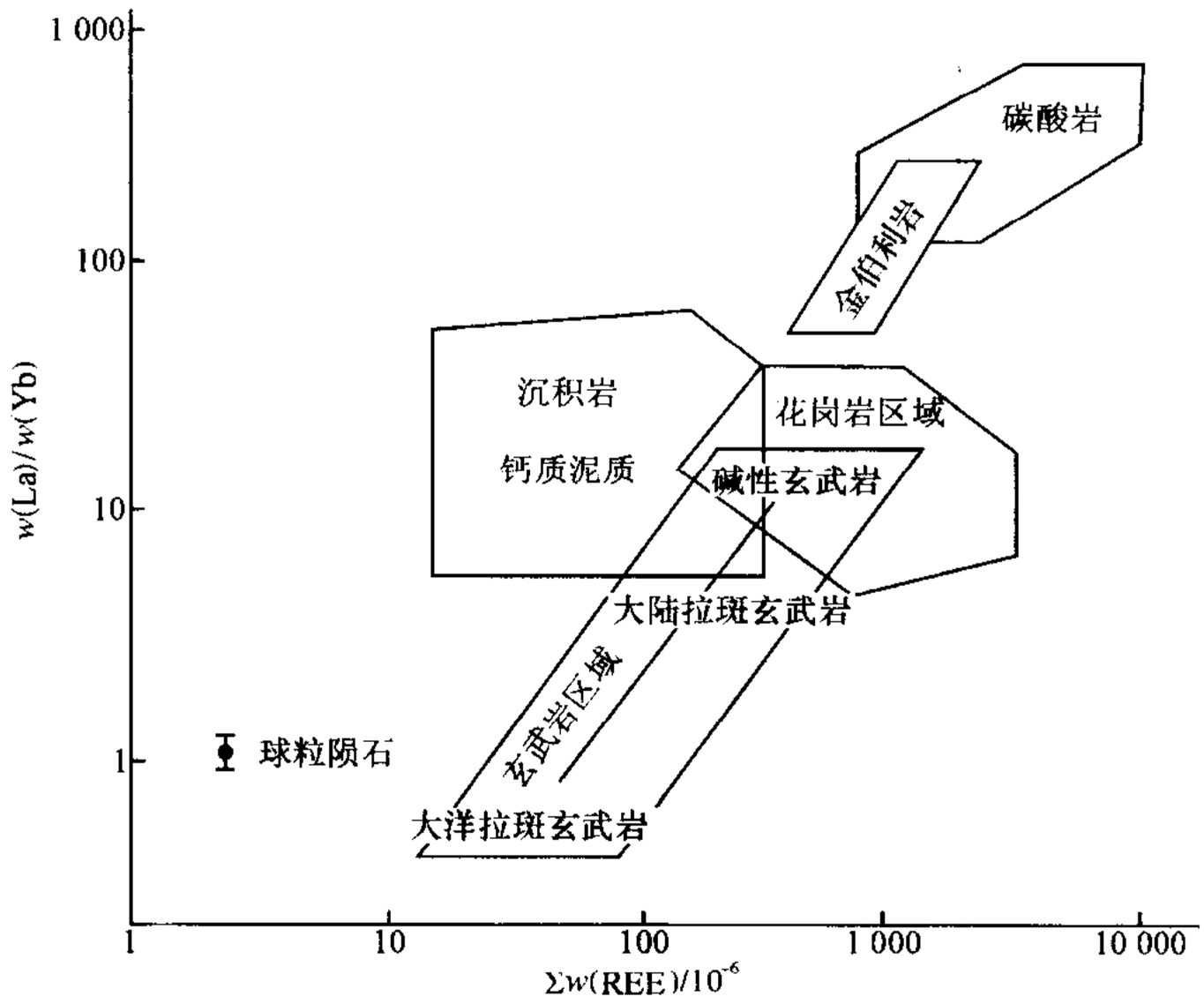


图 5.12 地球岩石的 $w(La)/w(Yb) - w(REE)$图解

（据 C. J. 阿利格里等，1974）

5.4 微量元素地球化学示踪作用

在现代分析和计算机技术的强劲支持下，近 20 年来微量元素地球化学理

论迅速发展，开辟了地球科学研究向定量、动态过程方向发展的新途径。微量元素在地球系统中不是孤立存在的，它们与各种地球物质和地质过程相联系。它们在各种地球化学体系的分散和集中与自身独特的赋存形式和共生组合有关。微量元素参与各种地球化学作用，作用过程中体系物理化学状态的转变、作用物质的质量迁移、能量输运及动量传递等，必然在微量元素组成上打上作用随时间演化的烙印。为此，通过观察、捕捉微量元素提供的地球化学作用的时-空信息，可用来解析各种复杂的地质作用的原因和条件、追踪作用演化历史，使为地球科学基础理论的发展、为人类提供充足资源和良好生存环境等做贡献成为可能。

5.4.1 岩浆成岩过程的鉴别

由前述平衡部分熔融和分离结晶作用中微量元素定量模型，可以根据微量元素分配系数的研究来对成岩过程进行鉴别。

Allegre 等人（1978）提出了判别部分熔融和分离结晶的方法。他们认为：

（1）固-液相分配系数高的相容元素，如 Ni 和 Cr 等，在分离结晶作用过程中的这些元素浓度变化很大，但在部分熔融过程中则变化缓慢。

（2）固-液相分配系数低的微量元素（超岩浆元素，Hypermagmatophil），如 Ta、Th、La、Ce 等，它们总分配系数很低，与 0.2 ~ 0.5 比较可忽略不计。在部分熔融过程中这些元素的浓度变化大，但在分离结晶作用过程中浓度变化缓慢。

（3）固-液相分配系数中等的微量元素（亲岩浆元素），如 HREE、Zr、Hf 等，它们的总分配系数与 1 比较可忽略不计。

对于平衡部分熔融：

$$c_{\mathrm{L}}^{\mathrm{H}} = c_{\mathrm{o,s}}^{\mathrm{H}} / F \tag{5.21}$$

$$c_{\mathrm{L}}^{\mathrm{M}} = c_{\mathrm{o,s}}^{\mathrm{M}} / \left(D_{\mathrm{o}}^{\mathrm{M}} + F\right) \tag{5.22}$$

式中：$c_{\mathrm{L}}^{\mathrm{H}}$ 为超岩浆元素在液相中的浓度；$c_{\mathrm{L}}^{\mathrm{M}}$ 为岩浆元素在液相中的浓度；$c_{\mathrm{o,s}}^{\mathrm{H}}$，$c_{\mathrm{o,s}}^{\mathrm{M}}$，分别为它们在原始固相中的浓度。

对于分离结晶作用：

$$c_{\mathrm{L}}^{\mathrm{H}} = c_{\mathrm{o,L}}^{\mathrm{H}} / F \tag{5.23}$$

$$c_{\mathrm{L}}^{\mathrm{M}} = c_{\mathrm{o,L}}^{\mathrm{M}} / F \tag{5.24}$$

$$c_{\mathrm{L}}^{\mathrm{H}} / c_{\mathrm{L}}^{\mathrm{M}} = c_{\mathrm{o,L}}^{\mathrm{H}} / c_{\mathrm{o,L}}^{\mathrm{M}} = \text{常数} \tag{5.25}$$

当用某超岩浆元素（H）与亲岩浆元素（M）的浓度比值（$c_{\mathrm{L}}^{\mathrm{H}}/c_{\mathrm{L}}^{\mathrm{M}}$）对超岩浆元素浓度（$c_{\mathrm{L}}^{\mathrm{H}}$）作图时，平衡部分熔融的轨迹是斜率为 $D_{\mathrm{o}}^{\mathrm{M}}/c_{\mathrm{o}}^{\mathrm{M}}$ 的直线，而分离结晶作用则构成水平线。Treuil 和 Toron 研究了冰岛地表火山岩和雷克雅内斯山脊火山岩的样品，用 $w(\mathrm{La})/w(\mathrm{Sm})$ 比值对 La 丰度作图（图 5.13），

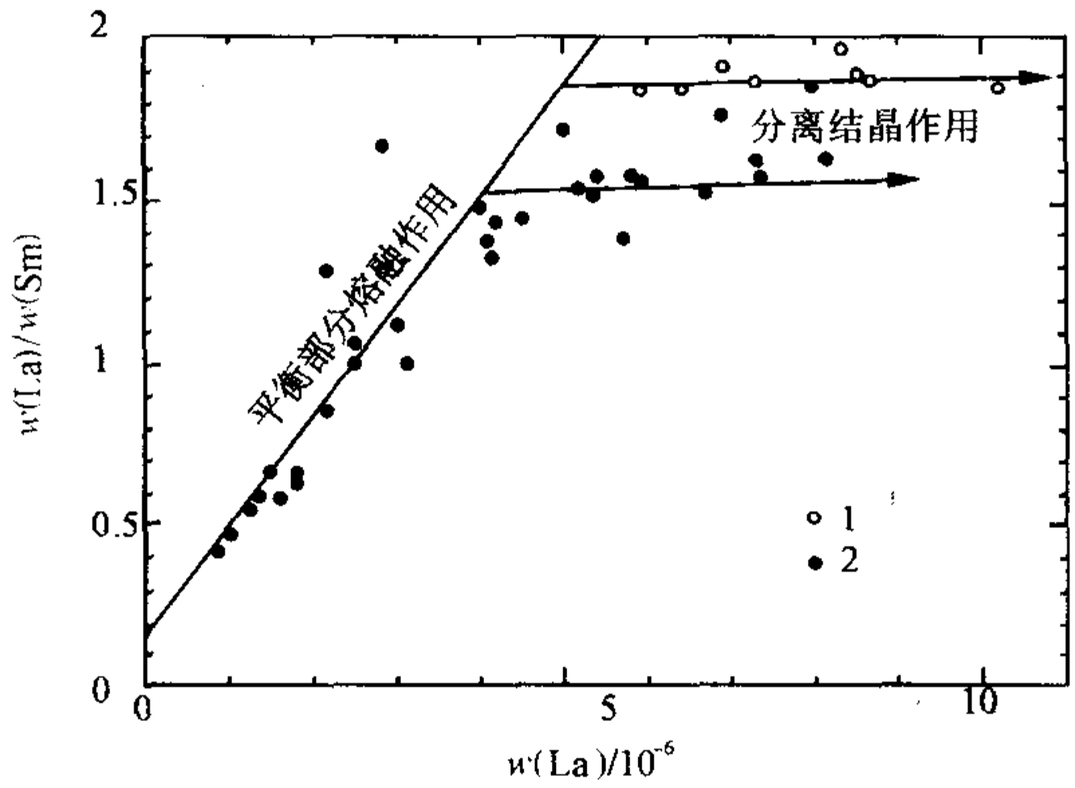


图 5.13　平衡部分熔融作用与分离结晶作用的轨迹

（据 M. Treuil 等，1975）

1—冰岛地表火山岩；2—雷克雅内斯山脊

发现前者符合分离结晶作用的趋势，而后者为具有一定斜率的斜线。赵振华等（1982）通过研究得知，我国西藏冈底斯花岗岩类的斑状黑云母花岗岩主要通过分异结晶形成，而闪长岩、花岗闪长岩和二云母花岗岩系列属于平衡部分熔融的产物（图 5.14）。

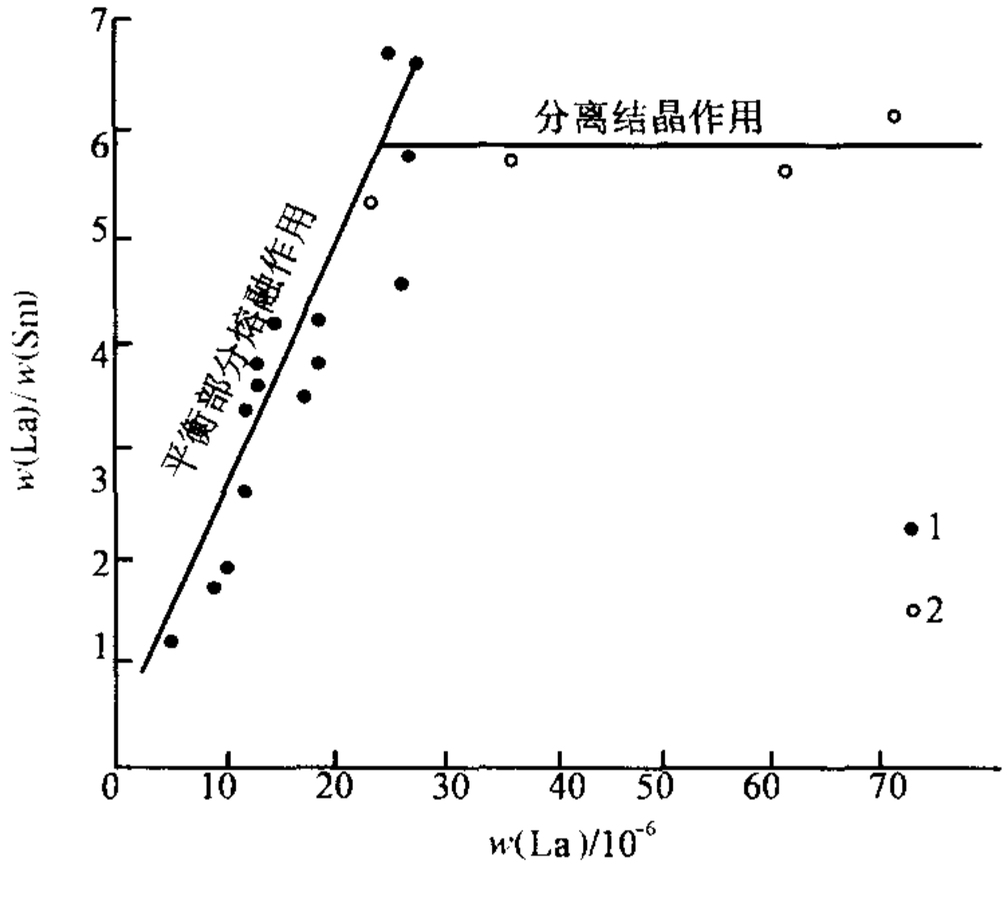


图 5.14　平衡部分熔融作用与分离结晶作用

（据赵振华等，1982）

1—西藏冈底斯岩带燕山晚期花岗岩类；2—冈底斯岩带斑状黑云母花岗岩

5.4.2　成岩成矿构造环境的判别

板块构造学说的兴起，使恢复地壳中各种岩石或矿床形成时构造环境的研

究越来越引起注意。按照现代地球科学的理论，大规模的构造活动主要起源于岩石圈深部，软流圈热动力状态的变化和运动的不均一性导致了地球物质的大规模运动。这种运动推动着岩石圈的演化。一般根据地球物理资料来研究地壳结构，并根据岩石组合类型恢复古构造环境（俯冲带、岛弧、洋中脊、弧后、板块内部等），但近年来的研究表明，由于不同构造环境的物质、热源、物理化学条件及动力学机制等方面存在差异，形成岩石的微量元素含量与组合（包括同位素组成）有较明显的不同。例如，洋中脊玄武岩的热源为上隆的软流层，物源为单纯洋壳的地幔，并处于拉张的动力学状态，又无陆壳的污染（仅与海水互相作用），决定了它们特定的微量元素组成特征，即富集 Ti、Mn、P、Co、Ni、Cr、V、Cu、Zn、Au、Ag、Mo 等元素。在陆壳环境内，物质组成、热源、物理化学条件及动力学机制与洋壳环境迥异，经过壳-幔分异和长期地壳演化，在大陆地壳中富集的微量元素为 REE、W、Sn、U、Th、Be、Pb、Cs、Ta 等。板块运动使得洋壳与陆壳之间，以及它们与上地幔之间不断发生物质交换，生成岩浆的成分随所处构造环境不同而不同（图 5.15）。由图可见，覆

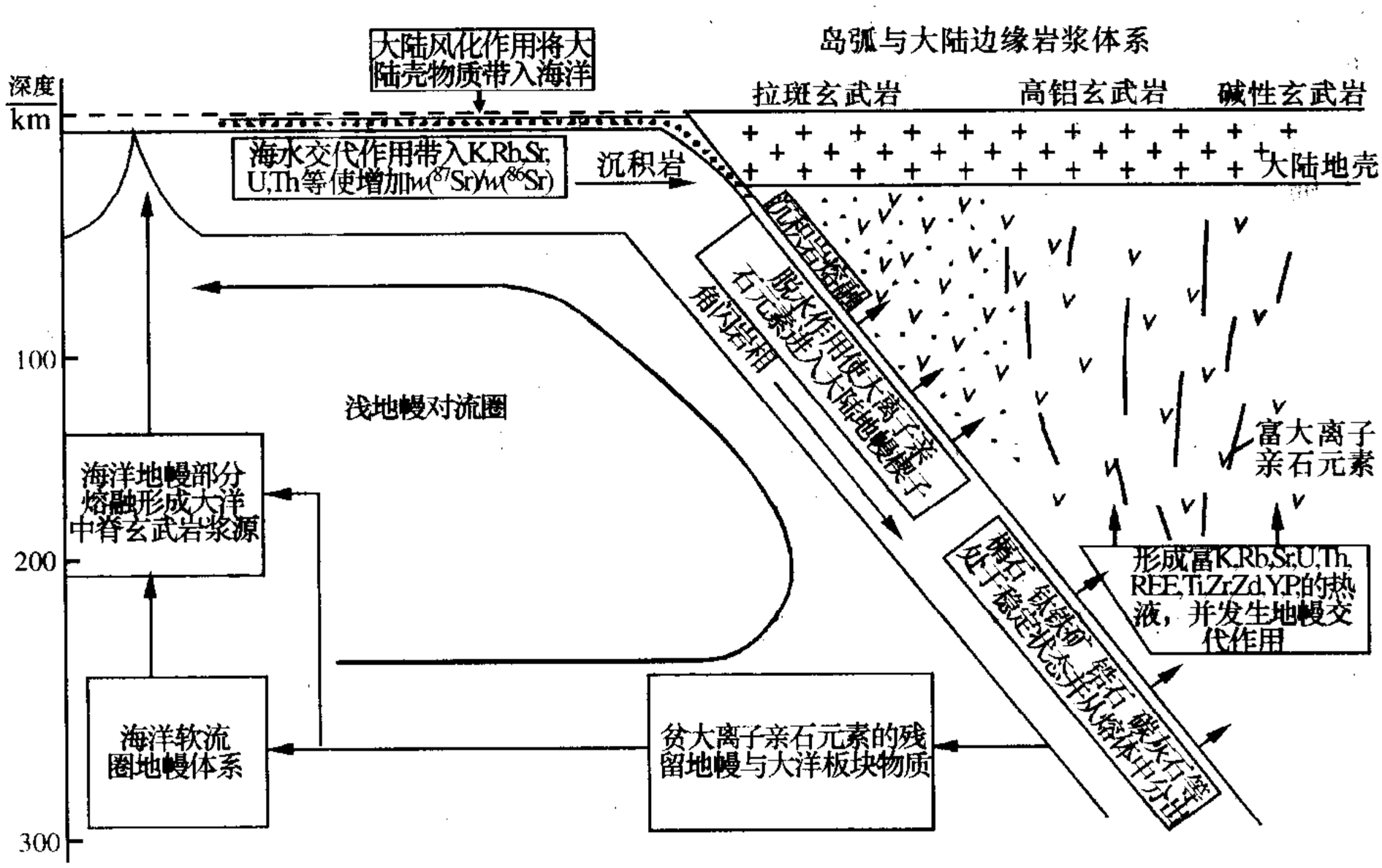


图 5.15　俯冲带地壳与地幔的地球化学循环

盖在洋壳上的沉积物随板块俯冲被带到大陆上地幔，在地幔高温下熔融，并与板块上面大陆地幔物质混合，使俯冲带大陆地幔楔成分变得十分复杂。沉积物中水分子的加入降低了地幔物质的熔点。根据部分熔融过程元素的分配特点，地幔岩石中大离子亲石元素 K、Rb、Sr、U、Th、REE 等向上部的富集越来越强烈，造成了俯冲带下大陆地幔残留岩石中贫大离子亲石元素。地幔的对流作

用使这部分物质循环到洋底地幔中，成为大洋中脊拉斑玄武岩（MORB）的岩浆源，造成了洋中脊玄武岩严重亏损大离子亲石元素，而岛弧岩浆则富集大离子亲石元素。因此，在横穿板块俯冲带的剖面上，随着俯冲深度加大形成了拉斑玄武岩系列、钙碱系列和碱性系列火山岩（岩浆岩）的依次排列，它们的化学成分，尤其是微量元素含量和组合也呈现规律性变化——成分极性。除了K_2O和总碱含量外，下列微量元素也显示出横穿岛弧的成分递变现象（Condie，1976）：

大洋——————————→大陆

K，K + Na，Rb，Sr，Ba，Cs，P，Pb，U，Th，REE，Rb/Sr，La/Yb，Fe，Y，HREE，K/Rb，Na/K

根据上述特征，Pearce 等人建立了玄武岩（1982）和花岗岩（1984）构造环境判别的微量元素图解。

5.4.2.1 各构造环境玄武岩类微量元素特征

Pearce 等（1982）根据构造环境与各类玄武岩之间的时空关系，将玄武岩划分为三种主要类型：① 在板块边缘深海环境下喷发的洋中脊玄武岩（MORB）；② 在汇聚板块边缘喷发的火山弧玄武岩（VAB）；及③远离板块边缘喷发的板内玄武岩（WPB）。每一种大类中还划分出亚类。以标准洋中脊玄武岩为基准对上述不同构造环境中生成的玄武岩成分作图，可见各类玄武岩的基本地球化学特征如下（图 5.16）：

（1）洋中脊拉斑质玄武岩曲线呈平坦型；碱性玄武岩在 Rb、Ba、Th、Ta、Nb 处局部隆起；其后的元素与拉斑质玄武岩一致；快速扩张的洋中脊玄武岩与 MORB 的比值大于 1，缓慢扩张洋脊玄武岩则小于 1（图 5.16a）。

（2）板内拉斑玄武岩除 Y、Yb、Sc、Cr 等元素外，其他元素均呈隆起；板内碱性玄武岩 Ba、Th、Ta、Nb 和 Hf、Zr、Sm 两组元素呈双隆起（图 5.16b）。

（3）火山弧中的拉斑玄武岩除 Sr、K、Rb、Ba 为选择性富集外，从 Ta 到 Yb 所有元素以低丰度为特征；而板内碱性玄武岩中 Sr、K、Rb、Ba、Th 等元素有较强富集和 Ce、P、Sm 等元素富集，呈现峰谷迭起的曲线形式（图 5.16c）。

（4）过渡型玄武岩兼有相应端元组分的特征（图 5.16d）。

5.4.2.2 微量元素对构造环境判别的限定

应用各种岩石类型的微量元素进行构造环境判别时，应注意到以下方面：

（1）构造环境是幔、壳物质不断耗散自身能量的一种表现形式，首先必须在地质 - 地球化学调查的基础上，结合地球物理资料来建立地壳结构；然后据不同构造环境下形成的各种岩石类型组合（岩浆岩、沉积岩、变质岩）来恢复古构造环境。应用各种岩石的微量元素（同位素）的含量和组合来示踪不同构造环境，可以作为宏观构造环境研究的佐证，但不是主证。

（2）应用前人的判别图解进行构造环境判别，一定要弄清原图解的应用前

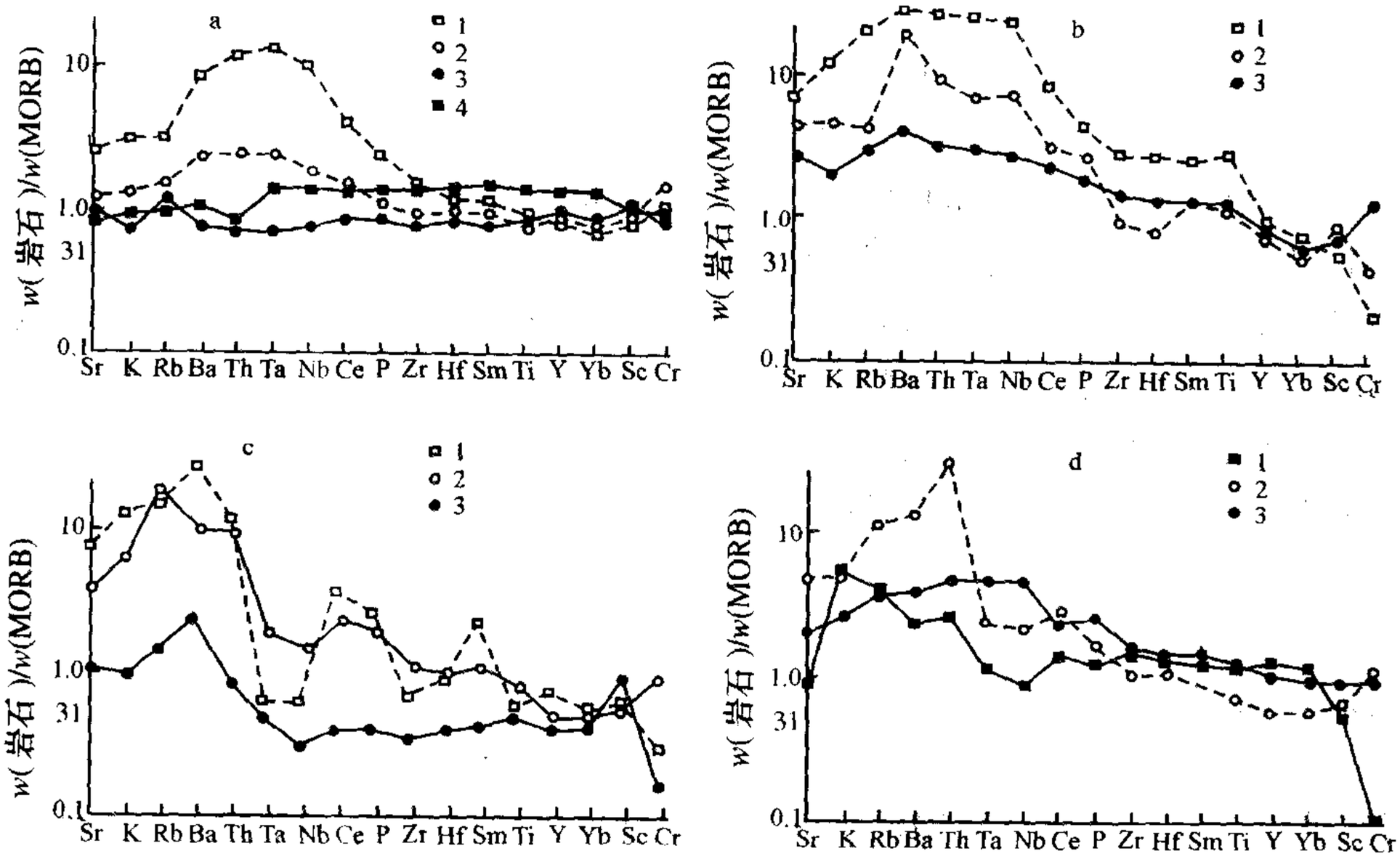


图 5.16　用标准洋中脊玄武岩（MORB）标准化的不同构造环境玄武岩地球化学图

（据 Pearce et al.，1982）

a. 洋中脊玄武岩（1—碱性的；2—拉斑-碱性的；3—拉斑质缓慢扩张洋脊；4—拉斑质快速扩张弧洋脊）；b. 板内玄武岩（1—碱性的；2—拉斑-碱性的；3—拉斑质）；c. 火山弧型玄武岩（1—碱性的；2—钙碱性的；3—拉斑质）；d. 过渡型［1—钙碱性—碱性；2—拉斑质（MORB—WPB）；3—拉斑质（MORB—VAB）］

提和适用范围，并考虑到地球的组成是不断演化的，早期地幔（地壳）的组成、热状态与现代明显不同。

（3）构造环境的时空结构十分复杂，需要采用综合研究方法。第一是各种不同岩石类型在同一构造环境中的时、空配套；第二是多种地球化学示踪手段的配套，如微量元素（高场强元素、大离子亲石元素等）、同位素（铅、锶、钕等）的配套示踪，单一类型或少量数据的简单投点对环境的判别结论往往是不确定的。

5.4.3　成岩成矿物理化学条件示踪

5.4.3.1　微量元素地质温度计

在影响分配系数的各种因素中，温度是很重要的。分配系数（K_D）与体系温度的倒数呈线性关系：

$$\ln K_D = -(\Delta H/RT) + B \tag{5.13}$$

在一定范围内，ΔH 可看做常数，一个理想的地质温度计应具有尽可能大的 ΔH 值。在设计地质温度计时，需要在不同温度条件下测定分配系数值，用最

小二乘法计算出 ΔH 和 B 值。Hakil 和 Wright（1967）研究了夏威夷现代火山熔岩湖中 1965 年 3 月 5 日至 15 日喷发的玄武岩浆和正在结晶的橄榄石和单斜辉石之间 Ni 的分配。通过在不同的温度下取样，并测定橄榄石（Ol）、单斜辉石（Cpx）和玻璃（Gl，淬火的熔浆）中的 Ni 含量，计算出了 Ni 的分配系数（表 5.6），用分配系数的对数值与相对应的绝对温度倒数（$10^3/T$）作图（图 5.17）。求出三直线的斜率和截距，由此得到三对 ΔH 和 B 值。图中直线的斜率均较大，表明 Ni 在三个两相间的分配系数对温度均比较敏感，都可以作为地质温度计。因橄榄石—单斜辉石是两个固相，因此这一个矿物对温度计被应用得更广泛。两矿物间 Ni 的分配系数与温度的关系式为：

$$\ln K_D^{Ol/Cpx} = -70.34/RT + 7.65 \tag{5.26}$$

式中：ΔH 单位为 kJ/mol；R 为 8.314 J/mol·K；T 单位为 K，绝对温度。上式可简化为：

$$\ln K = -8.45/T + 7.65 \text{（温度范围:1000 ~ 1200℃）} \tag{5.27}$$

与此类似，Se 在共生的方铅矿和闪锌矿中的分配也与温度有确定的线性关系，其分配系数 K 与温度关系为（600 ~ 890℃）：

$$\ln K = 2857.1/T - 1.26 \tag{5.28}$$

表 5.6　Ni 在橄榄石、单斜辉石和玻璃之间的分配系数

样品号	温度 ℃	橄榄石中 w（Ni）/10^{-6}	单斜辉石中 w（Ni）/10^{-6}	玻璃中 w(Ni)/10^{-6}	分配系数 K_D		
					橄榄石—玻璃	单斜辉石—玻璃	橄榄石—单斜辉石
1	1160	1555	255	115	13.5	2.22	6.10
2	1120	1310	245	87	15.1	2.82	5.35
3	1075	955	140	60	15.9	4.00	3.98
4	1070	935	235	57	16.4	4.12	3.98
5	1050	840	220	50	16.8	4.40	3.82

（据 Hakli 和 Wright，1967）

使用微量元素地质温度计时一定要满足以下条件：① 微量元素在各相间的分配达到平衡；② 被研究作用的温度范围在微量元素分配系数与温度关系式的适用范围内。如 Bethke 和 Barton（1971）实验的温度范围为 600 ~ 890℃，就不能应用于 200 ~ 500℃温度范围作用的研究；③ 测定微量元素在各相中的含量时一定要注意矿物的纯度，否则会影响 K_D 的精度；④ 微量元素在固相中的浓度变化只引起体积的极小变化，即分配系数受压力的影响可忽略。

5.4.3.2　微量元素地质压力计

与温度相比，微量元素分配系数与压力关系的研究较少，其原因主要是分

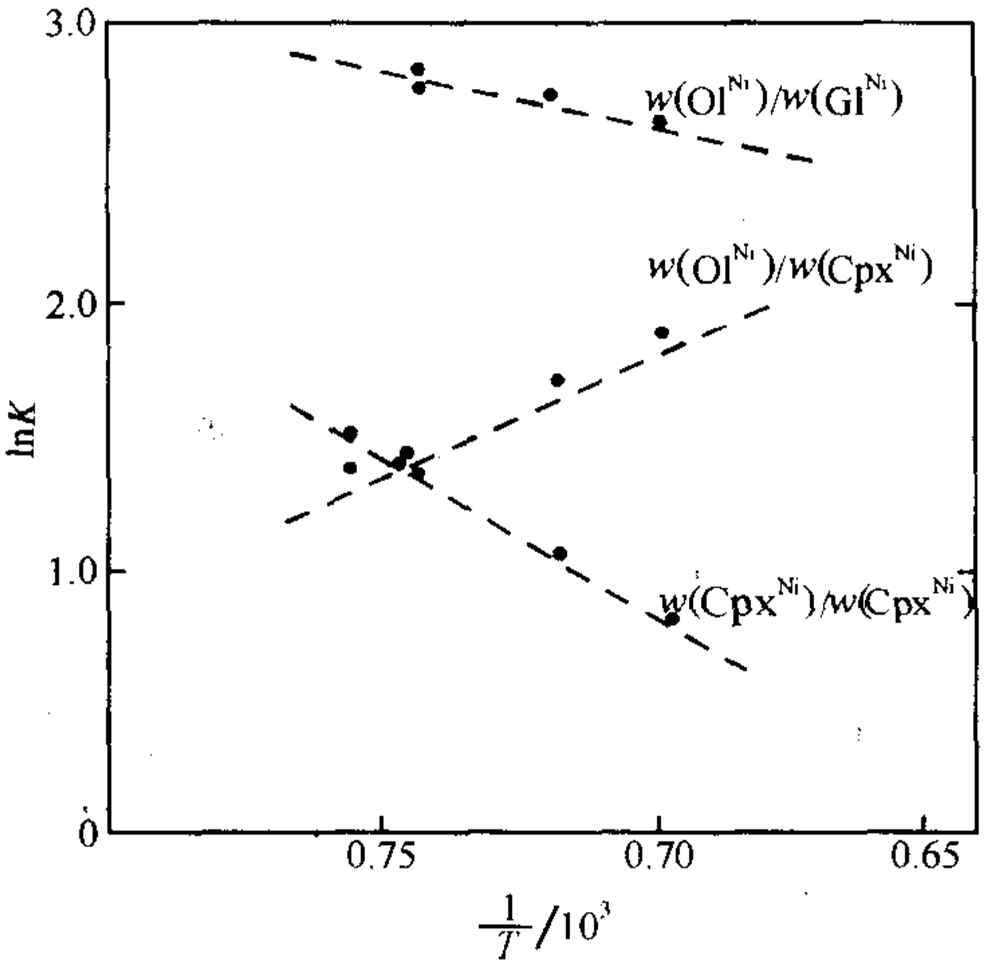


图 5.17　Ni 在橄榄石、单斜辉石及玻璃间分配系数与温度的关系

（据 Hakli 和 Wright，1967）

Ol—橄榄石；Cpx—单斜辉石；Gl—玻璃

配系数对压力变化的不敏感，也有实验技术条件的限制。从热力学基础关系式来说，在恒温条件下，分配系数与压力的关系应为：

$$\ln K^D/P = -\Delta v^0/RT \tag{5.29}$$

该式是微量元素地质压力计的理论基础。在理论上微量元素压力计适用于 ΔH 小和 Δv 大的反应。实验证明在 300～700℃范围内闪锌矿中 FeS 的含量是压力的函数：压力越高，FeS 含量越低（图 5.18）。压力对与黄铁矿和六方磁黄铁矿平衡共存的闪锌矿成分的影响如下：

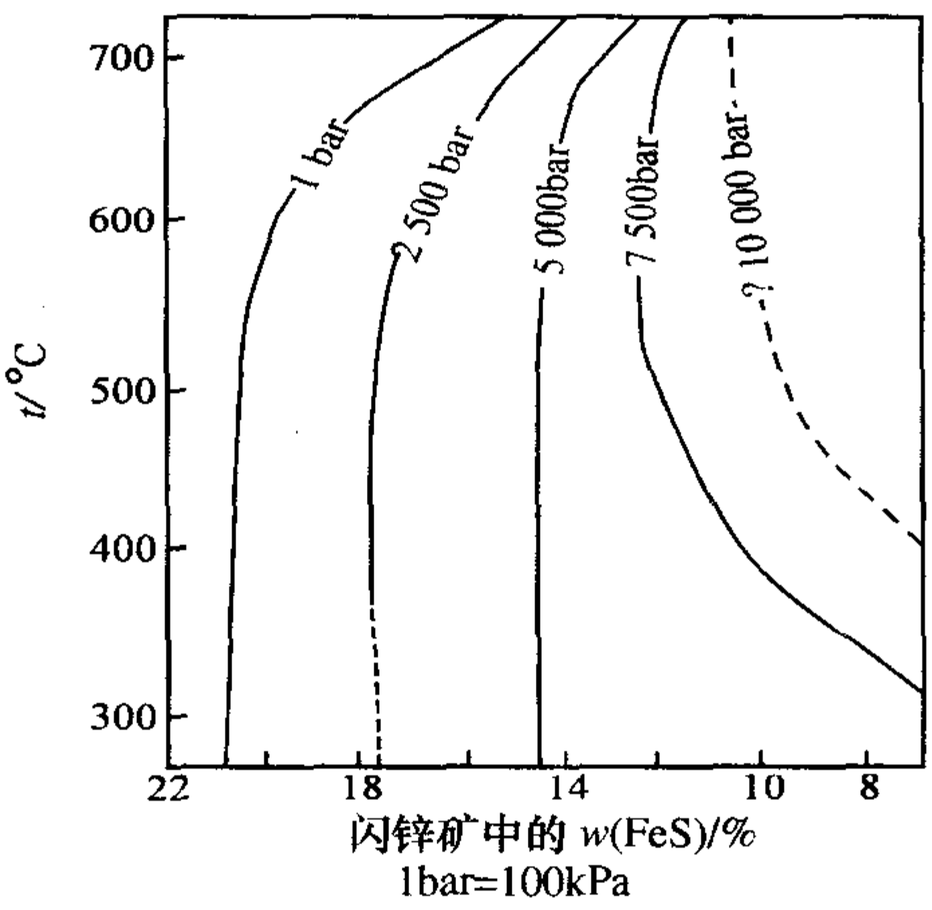


图 5.18　Fe-Zn-S 体系中压力、温度和 FeS 的关系

$$N_{FeS}^{闪锌矿}/P = (1/\gamma_{FeS}^{闪锌矿})$$
$$[(d\alpha_{FeS}/dP) - \alpha_{FeS}(d\ln\alpha_{FeS}^{闪锌矿}/dP)] \tag{5.30}$$

式中：N 为闪锌矿中 FeS 的质量分数；γ 为活度系数；α 为活度；P 为压力。在测得闪锌矿的 FeS 含量后，即可在图 5.18 中查出闪锌矿形成时的压力。

5.4.4 地球历史中灾变事件的微量元素地球化学证据

19 世纪起莱伊尔（1831）的渐变观点和达尔文的进化论（1859）在地学界占据了统治地位。但是，地球历史演变的阶段性无论在有机界还是在无机界都十分明显，尤其是突发性的古生物大规模的绝灭现象更是不争的事实。如二叠纪末绝灭的动物科数高达当时的 52%（最高估计达 96%），白垩纪末绝灭的属数也占当时的 52%，绝灭的种数则占 75%。这些绝灭事件既无法用达尔文的渐变论、也无法用莱伊尔的现实主义原理进行解释。20 世纪 60 年代以来在对此问题的地学多学科综合研究中，最引人注目的成果之一是提供了微量元素和同位素的地球化学证据。

1980 年 Alvarez 等人在意大利亚平宁山脉的古比奥镇（Gubbio）附近的白垩系—第三系界线上约 2 cm 厚海相粘土层中，用中子活化分析测定了 28 种元素，其中铱元素（Ir）含量高达 9.1×10^{-9}，高于上下石灰岩层 30 倍左右（图 5.19）。图 5.19 中还标出了另外 5 个剖面的分析结果。从图上可见：各剖面白垩系铱的背景含量约为 0.3×10^{-9}，一直延续到最顶部，在第三系的几层灰岩粘土残渣中铱的含量仍然较高。在界线以上 1 m 左右降回背景值，界线以下 0.85 m 和 1.73 m 处粘土铱含量为 $0.5\times10^{-9}\sim0.24\times10^{-9}$。各剖面虽然沉积速度有异，但铱含量变化的趋势十分相似。1982 年至今，世界各地已有 50 多处白垩系—第三系界线地层中发现了铱异常：丹麦界线剖面粘土层中铱的含量高达 41.6×10^{-9}；我国西藏海相白垩系—第三系中也报道了铱异常的存在（Sun Yiyin 等，1984；柴元芳等，1984）。

界线粘土层中铱来自何处呢？地壳中铱的丰度为 0.2×10^{-9}，什么作用可能使铱在世界范围内的白垩系—第三系界线粘土层中浓集几十至几百倍？虽然地幔铱的丰度为 3.4×10^{-9}，含铱矿床中铱的含量更高，但是无论何种机制也无法使它们成为大范围铱异常的源区。显然铱的来源很难从地球找到答案，已知陨石中铱的含量是地球的几百至上千倍（CI 型碳质球粒陨石铱含量为 473×10^{-9}），因此设想这一界线层中铱的高异常很可能来自球外物质。据 Alvaraz（1982）推测：约在 6500 万年前，一个直径约 10 ± 4 km 的小行星曾撞击过地球表面，小行星撞击扬起的尘埃冲到了同温层，将阳光遮蔽了数月甚至数年，因而阻止了光合作用，破坏了食物链的基础和生物赖以生存的环境，造成了大量陆生恐龙和海洋浮游生物的灭绝。

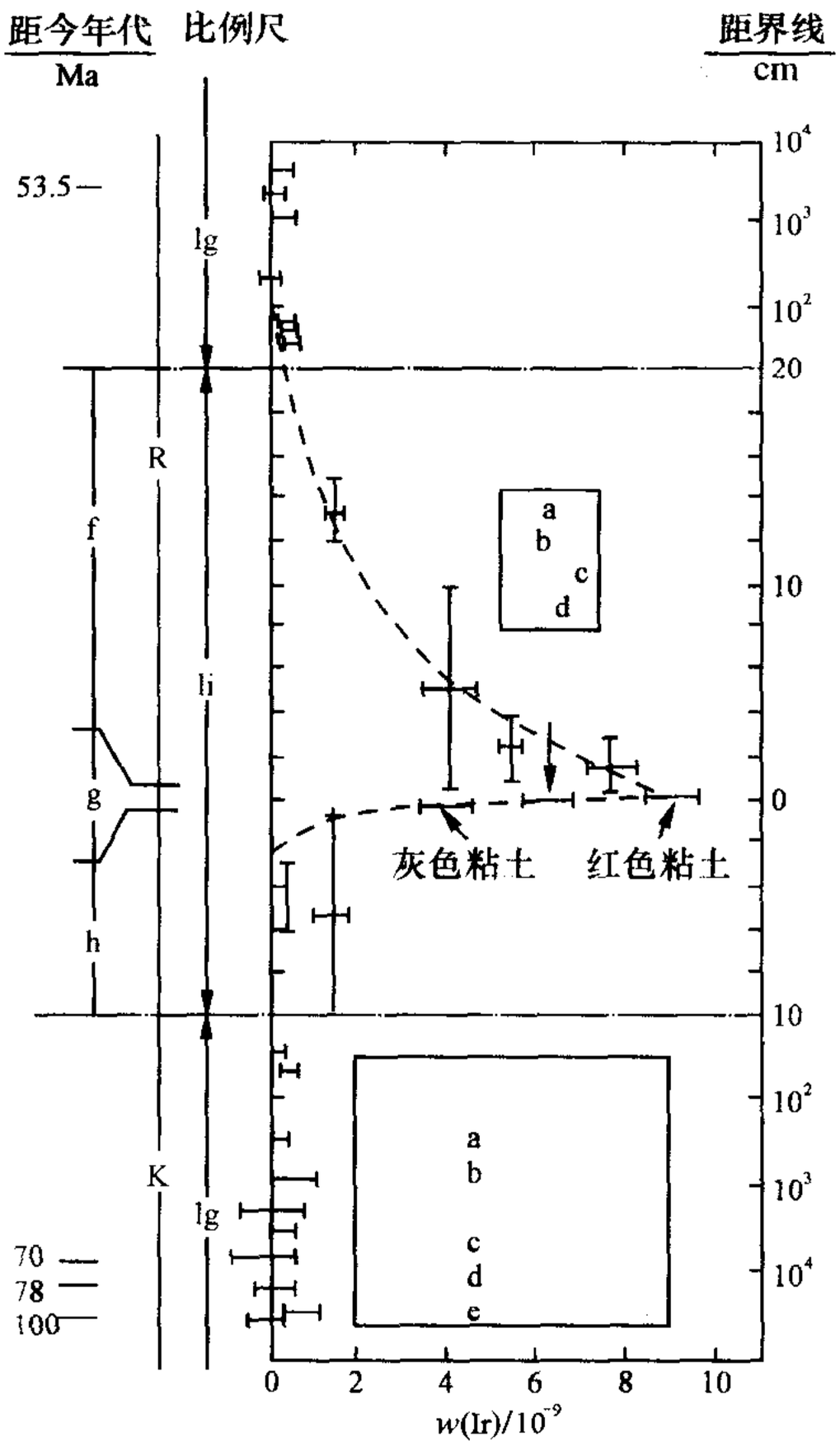


图 5.19　意大利古比奥（Gubbio）剖面白垩系—第三系界线附近酸不溶残渣的铱丰度

（据 Alvarez 等，1980）

纵误差线为采样地层的厚度，横误差线为放射活性标准差；界线上下的虚线为指数曲线，半值高度分别为 4.6 cm 和 0.43 cm；方框内为不同地点界线粘土混合样的铱浓度平均值和标准差。a—博塔契乃；b—康泰萨；c—阿夸拉那；d—佩特里求；e—果戈塞尔巴拉；f—15,000 年；g—5,000 年？或 1 ~ 10 年？；h—8,000 年。li—线性比例尺；lg—对数比例尺。K—白垩系；R—第三系

5.5　小结

自然系统和微量元素的特性，决定了微量元素在地球及其子系统中的分布、化学作用及化学演化史。微量元素地球化学研究已从定性向定量，从微观向宏观的方向发展，因而有可能建立各种地球化学作用过程元素演化的定量理论模型。本章从微量元素在自然过程中的分配规律出发，重点讨论了稀土元素的地球化学行为和岩浆作用过程微量元素含量演化的定量模型。在此基础上，

讨论了微量元素在地球科学研究中的应用。但本章内容不可能涵盖微量元素研究的广泛内容，如探讨地幔的不均一性、古构造环境的恢复、全球及局域环境的监测等。

复习思考

(1) 何为微量元素。

(2) 能斯特分配系数及其研究意义。

(3) 相容元素和不相容元素。

(4) 微量元素地球化学研究的应用。

(5) 稀土元素的主要地球化学性质。

(6) 稀土元素数据整理的常用方法及示踪意义，并举例说明。

参 考 文 献

赵伦山，张本仁编著．1988．地球化学．北京：地质出版社，138～165

涂光炽等编著．1984．地球化学．上海：上海科学技术出版社，190～267

赵振华著．1997．微量元素地球化学原理．北京：科学出版社，1～238

国家自然基金委员会．1996．地球化学．北京：科学出版社，1～259

鄢明才，迟清华著．1997．中国东部地壳与岩石的化学组成．北京：科学出版社，1～292

柴元芳，祝汉民．1994．微量元素化学概论．北京：原子能出版社，149～180

[苏] 多布罗沃利斯基 B B 著，朱颜明译．1987．微量元素地理学．北京：科学出版社，1～232

支霞臣．1987．痕量元素地球化学译文集．北京：地质出版社，48～66

亨德森 P 编，田丰，施火良等译．1989．稀土元素地球化学．北京：地质出版社，69～88

马振东等．1998．长江中下游及邻区基底和花岗岩成矿元素丰度背景的研究．地质学报，72 (3)：267～275

Alvarez L W et al. 1982. Current, status of the impact theory for the tevminal Cretaceous extinction. Geol. Soc. America Spec. Paper., 190, 306

Bhatia M R and Crook K A W. 1986. Trace element characteristics of graywackes and tectonic setting discrimination of sedimentary basins. Contrib. Mine. Petro., 92 (2): 181～193

Breikopf J. 1989. *Geochemical evidence for onagma source heterogeneing* and activity of a mantle plume during advanced rifeing in the Southern Damara orogen, Namibia. Lithos. 23: 115～122

Pearce J et al. 1984. Trace element distribution diagrams for the tectonic interpretation of granitic rocks. J. Petrol., 25 (4): 956～983

Taylor S R and McLennan S M. 1985. The Continental crust: Composition and evolution. Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1～372

第6章　同位素地球化学

同位素地球化学是研究自然体系中同位素的形成、丰度及在自然作用中分馏和衰变规律的科学。它研究的基本思路是：在地球系统作用过程形成宏观地质体的同时，还发生了同位素成分的变异，这种变异记录着地球物质作用发生的时间和条件。同位素地球化学为研究地球或宇宙体的成因与演化，主要包括地质时钟、地球热源、大气圈－海洋的相互作用、壳幔相互作用及壳幔演化、成岩成矿作用、构造作用及古气候和古环境记录等方面提供了重要的有价值的信息，为地球科学从定性到定量的发展做出了重要贡献，在解决地球科学重大基础问题上发挥了重要作用。近年来，随着同位素样品制备技术的改进和高精度质谱的问世，大大地提高了同位素测试结果的精度和准确性，使同位素地球化学的理论和方法进一步成熟和完善，研究领域不断拓宽。

6.1　自然界同位素成分变化的机理

6.1.1　同位素的基本性质

6.1.1.1　核素和同位素

原子由原子核和核外电子构成。所谓核素是由一定数量的质子（P）和中子（N）构成的原子核。例如核素^{16}O就是具有8个质子和8个中子即16个核子的氧原子核。核素具有质量、电荷、能量、放射性、丰度五种主要性质。具有相同质子数的核素称为元素，而同位素则是具有相同质子数和不同中子数的一组核素。由于核素具有相同的质子数，它们属于同一元素，具有相同的核外电子排布结构和非常相似的化学性质，但由于中子数不同因而质量数不同。同一元素的不同核素在周期表上占据相同的位置，这也就是同位素命名的基础。一个元素常由多个同位素组成，如氧有三种稳定同位素，它们的中子数（N）分别为8、9、10，因而原子的质量数（A）分别为16、17、18，各同位素标记为^{16}O、^{17}O、^{18}O，其他同位素均采用这种表示方法。

6.1.1.2　同位素的分类

自然界的同位素按其原子核的稳定性可以分为放射性同位素和稳定同位素两大类。

放射性同位素的原子核是不稳定的，它们以一定方式自发地衰变成其他核素的同位素。稳定同位素的原子核是稳定的，或者其原子核的变化不能被觉

察。目前认为，凡原子能稳定存在的时间大于 1017 a 的就称为稳定同位素，反之则称为放射性同位素。

目前已发现的天然同位素约有 340 种，其中放射性同位素有 67 种（人工合成的放射性同位素已达 1200 多种），稳定同位素 273 种（其中一部分具有弱放射性）。这两类同位素在原子序数和质量数上具有明显的区别：凡是原子序数大于 83，质量数大于 209 的同位素都是放射性同位素；在原子序数小于 83、质量数小于 209 的同位素中，除^{14}C、^{40}K、^{87}Rb具放射性外，其余都是稳定同位素。

稳定同位素又分为轻稳定同位素和重稳定同位素。轻稳定同位素的特点是：①原子量小，同一元素的各同位素间的相对质量差异较大（$\Delta A/A \geqslant 5\%$），例如，$[A(D) - A(H)] = 100\%$，$[A(^{13}C) - A(^{12}C)]/A(^{12}C) = 8.3\%$，$[A(^{18}O) - A(^{16}O)]/A(^{16}O) = 12.5\%$，$[A(^{34}S) - A(^{32}S)]/A(^{32}S) = 6.3\%$；②轻稳定同位素组成变化的主要原因是同位素分馏作用所造成的，其反应是可逆的。重稳定同位素的特点是：①原子量大，同一元素各同位素间的相对质量差异小（0.7% ~ 1.2%），环境的物理和化学条件的变化通常不导致重稳定同位素组成改变；②同位素组成的变化主要是由放射性同位素衰变造成的，这种变化在地球历史的演变中是单方向进行的、不可逆的。例如，放射成因稳定同位素^{206}Pb、^{207}Pb、^{208}Pb、^{87}Sr、^{143}Nd 分别由^{238}U、^{235}U、^{232}Th、^{87}Rb、^{147}Sm 经衰变形成，因而地质体中铅、锶、钕的同位素组成常受地质体年龄的大小及其中放射性母体同位素丰度的制约。因此，地质体中重稳定同位素的组成变化常常用来研究地球、地质体的演化和成岩成矿作用等，是一个极为重要的地球化学参数和示踪剂。

6.1.2 自然界同位素成分变化

自然界同位素组成经常呈现一定程度的变化。引起同位素成分变化的主要过程有两类：一类是放射性同位素衰变，使母体同位素的数量随时间的推移逐渐减少，同时子体同位素的数量不断增加；另一类是由各种化学和物理过程引起的同位素分馏，氢、碳、硫、硅、氮等同位素组成变化主要是由同位素分馏引起的。对这两类作用的研究是同位素地球化学的主要任务。

6.1.2.1 稳定同位素分馏

轻稳定同位素（$Z < 20$）的相对质量差较大（$\Delta A/A \geqslant 10\%$），在自然过程作用中由于这种质量差所引起的同位素相对丰度的变异，称为同位素分馏作用。根据分馏作用的性质和条件可区分如下：

（1）物理分馏：也称质量分馏，同位素之间由质量引起的一系列物理性质的微小的差别，如密度、熔点、沸点等（表 6.1），使之在蒸发、凝聚、升华、扩散等自然物理过程中发生轻重同位素的分异。经过蒸发凝聚循环，H_2O 富集在蒸气相中，D_2O 更多地残留于水体中。经过多次物理分馏，在一些地区（如

高纬度区）大气降水中将形成最轻的水。由于地球重力作用会引起轻重同位素分子的扩散分异，如大气圈高空富集^{14}N，而低层^{15}N集中。单向多次反复的物理过程中，同位素质量分馏效应最明显。

表 6.1　水和重水的物理性质

分子	分子量	密度（20℃）/(g·cm^{-3})	最大密度时温度/℃	熔点/℃	沸点/℃	蒸气压(100℃)/Pa	粘度(20℃)/(Pa·s)	离子积
$H_2{}^{16}O$	18.015	0.9979	3.98	0.00	100.00	101325	0.1002	10×10^{-14}
$D_2{}^{16}O$	20.028	1.1051	11.24	3.813	101.42	96.208	0.1247	0.16×10^{-14}
$H_2{}^{18}O$	—	1.1106	4.30	0.28	100.14	—	0.1056	—

（2）动力分馏：含有两种同位素的两类分子时，由于质量不同，它们参加化学反应的活性有差异。质量不同的同位素分子具有不同的分子振动频率和化学键强度。轻同位素形成的键比重同位素的键更易破裂，因此，轻同位素分子的反应速率较高，在平衡共存相间产生微小的分馏，在反应产物中，特别是活动相中更富集轻同位素。如：

$$C + {}^{16}O \rightarrow C^{16}O_2 \qquad \text{平衡常数为 } K_1$$

$$C + {}^{16}O^{18}O \rightarrow C^{16}O^{18}O \qquad \text{平衡常数为 } K_2$$

经实验测定 $K_1/K_2 = 1.17$。

（3）平衡分馏：在化学反应中反应物和生成物之间由于物态、相态、价态以及化学键性质的变化，使轻重同位素分别富集在不同分子中而发生的分异叫做平衡分馏，也称同位素交换反应。达到同位素交换平衡时，共存相间同位素相对丰度比值为一常数，称分馏系数 α。如：

$$1/3CaC\ {}^{16}O_3 + H_2{}^{18}O \quad 1\rightleftharpoons/3CaC\ {}^{18}O_3 + H_2{}^{16}O$$

在25℃时同位素交换平衡分馏系数 $\alpha = 1.0310$。

（4）生物化学分馏：生物活动和有机反应时的同位素分馏效应更强。如植物通过光合作用使^{12}C更多地富集于生物合成有机化合物中。因此生物成因的地质体如煤、石油、天然气等具有最高的$w(^{12}C)/w(^{13}C)$值。生物化学分馏是同位素分异作用的重要控制反应。

6.1.2.2　同位素丰度的表示方法

稳定同位素丰度的变异通常用 R 值来衡量和比较，如大气中的$\varphi(^{16}O)/\varphi(^{18}O)$比值：

$$R = \varphi(^{16}O)/\varphi(^{18}O) = 99.763/0.1995 = 500.065,$$

或

$$R = \varphi(^{18}O)/\varphi(^{16}O) = 2.0\times10^{-3}。$$

R 值只代表同位素丰度的相对变化。若取某一给定样品的 R 值为标准，

则可测得各地质样品中 R 值与标准的绝对变差，以 δ 表示：

$$\delta(‰) = (R_{样} - R_{标})/R_{标} \times 1000 = (R_{样}/R_{标} - 1) \times 1000 \qquad (6.1)$$

习惯上将微量同位素作为分子。这样就可以从样品的 δ 值直接看出样品中微量同位素比标准富集和贫化的程度。例如样品的 $\delta > 0$，表明微量同位素比标准更富集；若 $\delta < 0$，表明微量同位素相对标准贫化；若 $\delta = 0$，表明样品与标准具有相同的同位素丰度比。

被选作标准的样品应具备同位素成分均匀、数量大、地质产状有特殊意义及便于采样和同位素成分测定等特点，目前世界通用的同位素标准样品列于表6.2。

表 6.2　H、O、C、S 同位素国际标准

同位素丰度之比	缩写符号	标准样
$\varphi\ (^{2}D)\ /\varphi\ (^{1}H)$	SMOW	标准平均大洋水
$\varphi\ (^{18}O)\ /\varphi\ (^{16}O)$	SMOW	标准平均大洋水
$\varphi\ (^{18}O)\ /\varphi\ (^{16}O)$	PDB	美国南卡罗来纳州白垩系皮迪组的美洲似箭石
$\varphi\ (^{13}C)\ /\varphi\ (^{12}C)$	PDB	美国南卡罗来纳州白垩系皮迪组的美洲似箭石
$\varphi\ (^{34}S)\ /\varphi\ (^{32}S)$	CDT	美国亚利桑那州坎宁迪亚布洛铁陨石中的陨硫铁

氧同位素有两种标准，它们之间的换算公式为：

$$\delta^{18}O_{SMOW} = 1.03086\delta^{18}O_{PDB} + 30.86$$

对于同位素分馏系数，设有同位素平衡分馏反应：

$$aA_1 + bB_2 \rightleftharpoons aA_2 + bB_1 \qquad (6.2)$$

式中：A、B 为含有相同元素的两种分子；a、b 为分子系数；1 为轻同位素，2 为重同位素。则同位素分馏系数 α 的定义为：

$$\alpha = R_A/R_B = [\varphi(A_2)/\varphi(A_1)]/[\varphi(B_2)/\varphi(B_1)] \qquad (6.3)$$

对反应：$C^{16}O_3^{2-} + 3H_2\,{}^{18}O \rightleftharpoons C^{18}O_3^{2-} + 3H_2\,{}^{16}O$

$$\alpha = (^{18}O/^{16}O)_{CO_3^{2-}} / (^{18}O/^{16}O)_{H_2O}$$

同位素分馏与其他化学反应不同，作用前后物质的化学成分未发生变化，只是两相间同位素的相对丰度发生了变化。分馏强度和平衡的达成受动力学因素控制。实验证明，$\Delta A/A$ 愈大反应前后物态和价态的差异愈大，分馏愈强；缓慢的过程可达到充分的平衡和强的分馏效应，快速反应因不易达到平衡而分馏效应弱。分馏系数 α 是温度的函数，温度愈低分馏系数愈高，高温条件下，$\alpha \to 1$，如反应：

$$C^{16}O_2\ (气) + 2H_2\,{}^{18}O\ (液) = C^{18}O_2\ (气) + 2H_2\,{}^{16}O\ (液)$$

在0℃时，$\alpha = 1.064$；在23℃时，$\alpha = 1.059$；在327℃时，$\alpha = 1.014$，可见温度升高，α 逐渐趋近1。

分馏系数与平衡常数的概念是不相同的，它代表在体系的不同部分同位素丰度的变异关系，同位素交换反应可以达平衡或未达平衡，也可以不是同位素交换反应；它可能只有一个反应，也可能包含几个反应过程。

按平衡常数定义，(6.2) 式可改写为：

$$\begin{aligned} K &= [w(A_2^a) \times w(B_1^b)] / [w(A_1^a) \times w(B_2^b)] \\ &= \{[w(A_2)/w(A_1)]^a\} / \{[w(B_2)/w(B_1)]^b\} \end{aligned} \tag{6.4}$$

分馏系数与平衡常数的关系为：$\alpha = K^{a/b}$，如果反应中只有一个原子发生同位素交换，则 $\alpha = K$。当 $\alpha > 1$，反应向右进行；当 $\alpha < 1$，反应向左进行；$\alpha = 1$，无同位素分馏。α 值愈偏离1，则同位素分馏愈强。反应的 α 值可以实验测定，也可以用理论公式计算。地质体中共存相之间同位素分馏系数 α 可以通过实测两相 δ 值后用下列公式逼近：

$$\begin{aligned} \alpha_{A-B} &= R_A / R_B = (1 + \delta_A/1000) / (1 + \delta_B/1000) \\ &= (1000 + \delta_A) / (1000 + \delta_B) \end{aligned} \tag{6.5}$$

通常 α 值接近1，即 $\alpha = 1.00x - 1.0x_0$，数学上可证明：$1000\ln x \approx x$，则下式可简化为方便的近似计算式：

$$1000\ln\alpha_{A-B} = \delta_A - \delta_B = \Delta_{A-B} \tag{6.6}$$

6.1.2.3 放射性衰变

自然界中不稳定核素不断自发地放射出质点和能量、转变成稳定的核素，称为核衰变或蜕变。通常我们把衰变前的核素称为母体（母核），衰变后的核素称为子体（子核）。核衰变的结果使母体同位素不断减少，而子元素同位素不断增加，从而改变母体同位素和子体同位素的成分。核衰变是放射性核素的一种特性，不受任何物理化学条件的影响。

自然界的衰变反应有以下几种：

(1) β^- 衰变。原子核中一个中子分裂为一个质子和一个电子（即 β^- 质点），β^- 质点被射出核外，同时放出中微子 v。如果以 X 代表母核，Y 代表子核，β 衰变的反应通式为：

$$^{A}_{Z}\mathrm{X} \rightarrow ^{A}_{Z+1}\mathrm{Y} + \beta^- + \mathrm{v} + \mathrm{E}$$

式中：Z 为原子序数；A 为原子量；v 为中微子；E 为能量。衰变后核内减少一个中子，增加1个质子，新核的质量数不变，核电荷数加1，变为周期表右侧的相邻元素。如：

$$^{87}_{37}\mathrm{Rb} \rightarrow ^{87}_{38}\mathrm{Sr} + \beta^- + \mathrm{v} + \mathrm{E}$$

$$^{40}_{19}\mathrm{K} \rightarrow ^{40}_{20}\mathrm{Ca} + \beta^- + \mathrm{v} + \mathrm{E}$$

衰变前后原子核的总质量不变，因此 $^{87}_{37}\mathrm{Rb}$ 与 $^{87}_{38}\mathrm{Sr}$，$^{40}_{19}\mathrm{K}$ 与 $^{40}_{20}\mathrm{Ca}$ 又被称为同量异位

素。

（2）电子捕获。原子核自发地从 K 或 L 层电子轨道上吸取一个电子（多数为 K 层，故又称 K 层捕获），与一个质子结合变成一个中子。反应式为：

$$^{A}_{Z}X + e^{-} \rightarrow ^{A}_{Z-1}Y + E$$

衰变产物核质量数不变，核电荷数减 1，变为周期表左邻的元素。例如：

$$^{40}_{19}K + e^{-} \rightarrow ^{40}_{18}Ar + E$$

（3）α 衰变。重核通过放射出由两个质子和两个中子组成的 α 质点（即$^{4}_{2}He$核对，称四粒子组）而转变成稳定核。衰变反应式为：

$$^{A}_{Z}X \rightarrow ^{A-4}_{Z-2}Y + ^{4}_{2}He + E$$

由上式可见新核同位素原子序数减 2，质量数减 4，在周期表上的位置向左移两格。例如：

$$^{226}_{88}Ra \rightarrow ^{222}_{86}Rn + ^{4}_{2}He\ (\alpha) + E$$

（4）重核裂变。重同位素自发地分裂成 2 或 3 个原子量大致相同的碎片，^{238}U、^{235}U 和^{232}Th 等重核都可以发生这类裂变。

自然界中的放射性衰变过程，有时只通过一次衰变就可完成，如：

$$^{87}_{37}Rb \rightarrow ^{87}_{38}Sr + \beta^{-} + v + E$$

但有些放射性同位素的原子核要经过一系列的衰变才能转变为稳定同位素。如 ^{238}U、^{235}U、^{232}Th 三个放射性的为母体的衰变是一个系列的衰变，它们的衰变过程可分别归纳为：

$$^{238}U \xrightarrow{8\alpha + 6\beta^{-}} ^{206}_{82}Pb + 8^{4}_{2}He + 6\beta^{-} + E$$

$$^{235}U \xrightarrow{7\alpha + 4\beta^{-}} ^{207}_{82}Pb + 7^{4}_{2}He + 4\beta^{-} + E$$

$$^{232}Th \xrightarrow{6\alpha + 4\beta^{-}} ^{208}_{82}Pb + 6^{4}_{2}He + 4\beta^{-} + E$$

6.2 同位素地质年代学

6.2.1 衰变定律及同位素地质年代学的基本原理

1902 年 Rutheford 通过实验发现放射性同位素衰变不同于一般的化学反应，具有如下性质：①衰变作用发生在原子核内部，反应结果由一种核素变成另一种核素；②衰变自发地不断地进行，并有恒定的衰变比例；③衰变反应不受温度、压力、电磁场和原子核存在形式等物理化学条件的影响；④衰变前和衰变后核数的原子数只是时间的函数。

根据放射性衰变的以上特性，Rutheford 总结出放射性同位素衰变定律为：单位时间内衰变的原子数与现存放射性母体的原子数成正比。其数学表达式如下：

$$-\mathrm{d}N/\mathrm{d}t = \lambda N \tag{6.7}$$

式中：N 为在 t 时刻存在的母体原子数；$\mathrm{d}N/\mathrm{d}t$ 为 t 时的衰变速率，负号表示 N 随时间减少；λ 为衰变速率常数，表示单位时间内发生衰变的原子数与摩尔数的比例，可通过实验方法测定，单位为 1/a 或 1/s。

将（6.7）式由 $t=0$ 到 t 求积分，整理后得：

$$\ln(N/N_0) = -\lambda t \tag{6.8}$$

N_0 为 $t=0$ 时的衰变母体原子数。由此得：

$$N = N_0 \mathrm{e}^{-\lambda t} \tag{6.9}$$

或

$$N_0 = N\mathrm{e}^{\lambda t} \tag{6.10}$$

(6.9) 式是同位素衰变的基本公式，表明原子数为 N_0 的放射性同位素，与经时间 t 后残存的母体原子数 N 之间的关系，N 与 t 为指数函数。

设衰变产物子体的原子数为 D^*，当 $t=0$ 时，$D^*=0$，经时间 t 的衰变反应，则：

$$D^* = N_0 - N \tag{6.11}$$

将上式分别代入（6.9）和（6.10）式，得：

$$D^* = N_0(1 - \mathrm{e}^{-\lambda t}) \tag{6.12}$$

$$D^* = N(\mathrm{e}^{\lambda t} - 1) \tag{6.13}$$

对于衰变反应$^{87}\mathrm{Rb} \rightarrow {}^{87}\mathrm{Sr} + \beta$，$^{87}\mathrm{Rb}$ 为母体，$^{87}\mathrm{Sr}$ 为子体，则：

$$^{87}\mathrm{Sr} = {}^{87}\mathrm{Rb}(\mathrm{e}^{\lambda t} - 1)$$

对于任何放射性同位素体系，放射性核素衰变掉初始原子数一半所需的时间称为半衰期，以 $T_{1/2}$ 表示。根据定义，当 $t = T_{1/2}$ 时，$N = 1/2N_0$，代入 (6.9) 式并整理后得：

$$T_{1/2} = \ln 2/\lambda \tag{6.14}$$

由此可见，$T_{1/2}$ 与 λ 呈反比关系，衰变常数 λ 值愈小，半衰期愈长，核的寿命也愈长。

设 $N_0 = 120$，分别依式（6.9）和式（6.12）对时间作图，得 N 和 D 两条变化曲线（图 6.1）。由图可见母体核素的原子数 N 随时间呈指数衰减，而子体核数的原子数 D 呈指数增长。当 $t \rightarrow \infty$ 时，$N \rightarrow 0$，$D^* \rightarrow N_0$。对于具体的放射性同位素体系，当 $t = 10 \times T_{1/2}$ 时，$N \rightarrow 0$，已难于用现代仪器测定母体的同位素。因此，$T_{1/2}$ 较小的衰变反应不宜用于地质计时。

放射性同位素衰变定律是同位素地质年代学的理论基础。由于质谱分析只能测定同一元素的同位素比值，不能直接测定单个同位素的原子数，因此在同位素年代学方法中，必须选取子体元素的其他同位素作参照，来进行同位素比值的测定。记参照的同位素为 D_S，并使等式（6.13）两边同除以 D_S，则：

$$D^*/D_S = N/D_S(\mathrm{e}^{\lambda t} - 1) \tag{6.15}$$

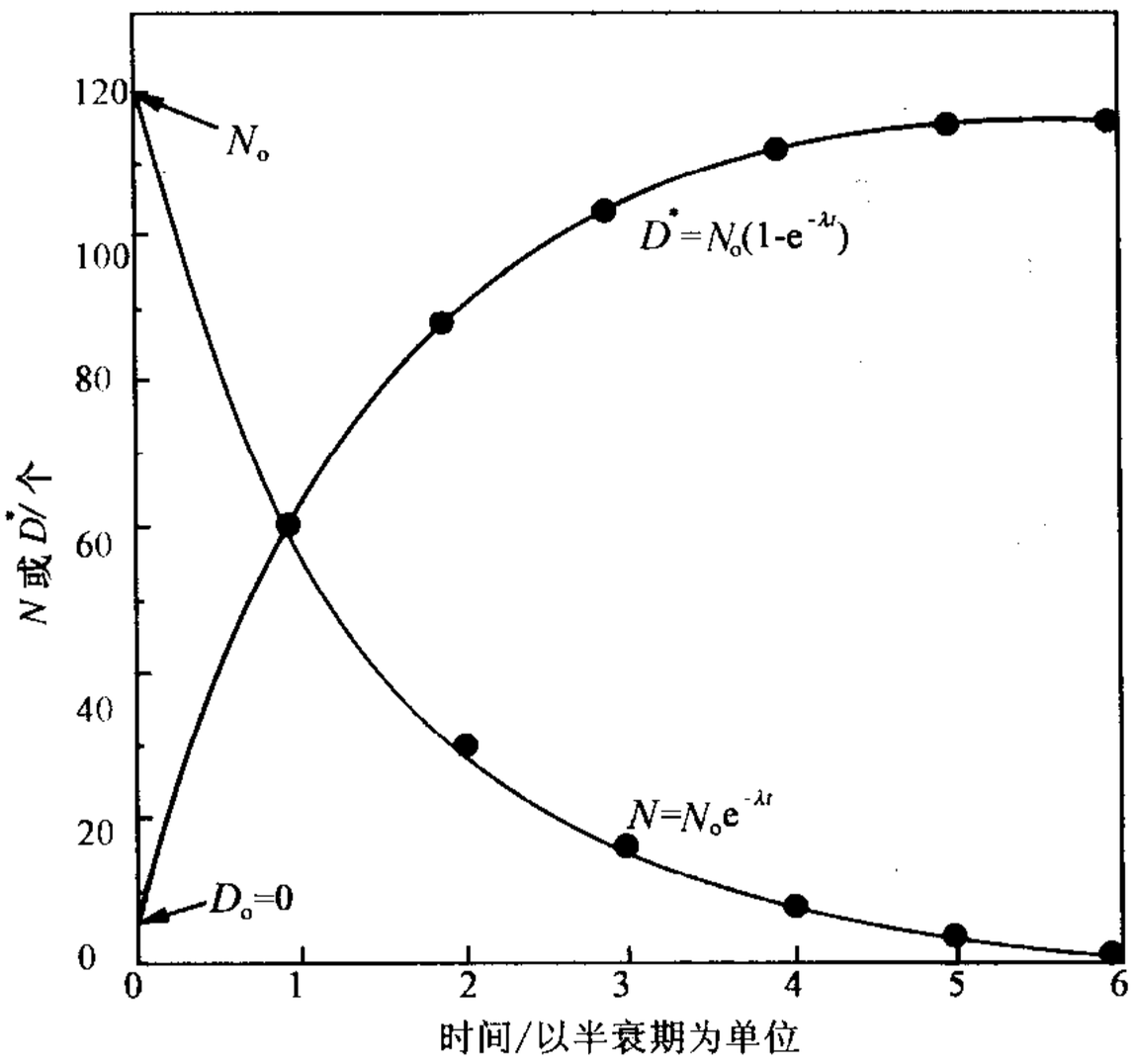


图 6.1　子母体核素原子数 N 随时间呈指数曲线变化

如果在 $t=0$ 时，将所研究体系中存在初始子体同位素，记作 D_0，则 t 时刻，子体同位素的原子数总数为：

$$D = D^* + D_0 \tag{6.16}$$

由（6.16）式得：

$$D^* = D - D_0 \tag{6.17}$$

将（6.17）式代入（6.15）式并整理，得：

$$D/D_S = (D_0/D_S) + N/D_S(e^{\lambda t} - 1) \tag{6.18}$$

习惯上，将上式中 (D_0/D_S) 写作 $(D/D_S)_0$，则：

$$D/D_S = (D/D_S)_0 + N/D_S(e^{\lambda t} - 1) \tag{6.19}$$

上式是同位素地质年代学方法的基本公式，式中：D/D_S 代表样品现今的同位素原子数比值，用质谱测定；$(D/D_S)_0$ 是样品初始同位素原子数比值；N/D_S 是母体同位素与参照同位素原子数比值，一般用同位素稀释法计算获得；λ 是衰变常数。据上述参数可求解放射性衰变已经历过的时间 t：

$$t = 1/\lambda \ln\{[(D/D_S) - (D/D_S)_0]/(N/D_S) + 1\} \tag{6.20}$$

根据式（6.19），要正确地获得岩石或矿物的年龄还必须满足以下条件：①应当选用适当半衰期的放射性同位素体系，这样才能积累起有显著数量的子核，同时保留一定数量未衰变的母核；②已准确测定衰变常数，经过长期的实验积累已给出较高精度的某些放射性同位素体系的衰变常数列于表 6.3；③有高精度的同位素制样和质谱测定技术；④测定对象处于封闭体系中，母体和子体核素数只因衰变反应而改变，不存在它们脱离体系或从外部体系带入。

表 6.3　衰变常数一览表

衰变反应	衰变形式	λ/（$10^{-9}a^{-1}$）	$T_{1/2}$/（10^9a）	资　料　来　源
$^{238}U \rightarrow ^{206}Pb$	α、β、γ	0.155125	4.468	R.H.Steiger 和 E.Jager，1977
$^{235}U \rightarrow ^{207}Pb$	α、β、γ	0.98485	0.70381	R.H.Steiger 和 E.Jager，1977
$^{232}Th \rightarrow ^{208}Pb$	α、β、γ	0.049745	14.01	R.H.Steiger 和 E.Jager，1977
$^{40}K \rightarrow ^{40}Ca$	β	0.4962	1.31	R.H.Steiger 和 E.Jager，1977
$^{40}K \rightarrow ^{40}Ar$	ec	0.0581	1.31	R.H.Steiger 和 E.Jager，1977
$^{87}Rb \rightarrow ^{87}Sr$	β	0.0142	48.9	R.H.Steiger 和 E.Jager，1977
$^{147}Sm \rightarrow ^{143}Nd$	α	0.00654	106	G.W.Lugmair 和 K.Marti，1978
$^{187}Re \rightarrow ^{187}Os$	β	0.0152		J.M.Luck 和 C.J.Allegre，1983
$^{176}Lu \rightarrow ^{176}Hf$	β	0.0194		P.J.Patchett 等，1981
$^{14}C \rightarrow ^{14}N$	β	$1.21 \times 10^{-4}a^{-1}$	5730a	Godwin，1962

目前在地球科学研究中对新生代前的事件广泛应用的年代学方法有 U-Th-Pb 法，Rb-Sr 法，Sm-Nd 法，K-Ar 法等，第四纪研究的年代学方法主要为^{14}C法。

6.2.2　Rb-Sr 法年龄测定及 Sr 同位素地球化学

6.2.2.1　Rb-Sr 法年龄测定

Rb 有两个天然同位素，^{85}Rb（原子丰度为 72.15%）和^{87}Rb（原子丰度为 27.85%）其中前者为稳定同位素，后者为放射性同位素。Sr 有四种同位素，它们均是稳定同位素，相对丰度为：^{84}Sr，0.56%；^{86}Sr，9.86%；^{87}Sr，7.02%；^{88}Sr，82.56%。这四种同位素中，^{87}Sr除了宇宙成因外，还有由^{87}Rb经 β^- 衰变生成的放射成因的^{87}Sr，因此，自然界中^{87}Sr的丰度在不断增长。而^{84}Sr、^{86}Sr、^{88}Sr只有宇宙成因的，因此，它们的原子总数是基本不变的。

Rb 在岩石和矿物结晶时进入矿物，其中^{87}Rb按放射性衰变规律随时间推移作负指数衰减，同时放射成因的^{87}Sr则不断积累。如果两者都能在岩石和矿物中很好保存，只需准确测定样品中现今的^{87}Sr含量，便可按同位素年代学基本公式计算岩石或矿物的结晶年龄。Rb-Sr 法测定地质年龄的原理基于^{87}Rb经过一次 β 衰变生成稳定的^{87}Sr，即：

$$^{87}Rb \rightarrow ^{87}Sr + \beta^- + v + E$$

式中：β^-为负电子；v 为反中微子；E 为衰变能。考虑到在所研究的地质样品中，可能含有初始锶 $(^{87}Sr)_0$，根据衰变定律，并考虑样品中初始^{87}Sr同位素，则：

$$^{87}Sr = (^{87}Sr)_0 + ^{87}Rb(e^{\lambda t} - 1) \tag{6.21}$$

由于^{86}Sr是稳定同位素，而且不可能由任何其他元素的同位素衰变生成，因而将^{86}Sr的原子数作为一个常数去除（6.21）式中的每一项，等式仍成立：

$$(^{87}Sr/^{86}Sr)_S = (^{87}Sr/^{86}Sr)_0 + (^{87}Sr/^{86}Rb)_S(e^{\lambda t} - 1) \qquad (6.22)$$

这是 Rb-Sr 法测年的基本公式。$(^{87}Sr/^{86}Sr)_S$是样品现今的比值，由质谱直接测定；$(^{87}Rb/^{86}Sr)_S$为样品现今的^{87}Rb与^{86}Sr同位素原子数比，分别通过同位素稀释法计算获得；$(^{87}Sr/^{86}Sr)_0$为样品形成时的初始锶同位素比值；λ 为^{87}Rb的衰变常数；t 为样品年龄，即矿物和岩石形成以来所经历的时间。

含钾矿物是 Rb-Sr 法测年的主要对象，如果矿物样品中的 $(^{87}Sr/^{86}Sr)_0$ 为 0 或相对$^{87}Sr/^{86}Sr$比值来说可忽略不计，如钾长石、白云母、锂云母、天河石、铯榴石、海绿石、钾盐、光卤石等，可利用（6.22）式直接计算矿物的年龄。一般岩石和矿物结晶时，在结构中总要混入一定数量的初始 $(^{87}Sr/^{86}Sr)_0$，为此，必须对初始同位素比值做出一个适当的估计。

福尔和鲍威尔（1972）认为：来自地壳源的地质体其初始比值平均为 $(^{87}Sr/^{86}Sr)_0 = 0.712$；幔源的地质体中 $(^{87}Sr/^{86}Sr)_0 = 0.699$。亦可采用与被测矿物共生的富 Sr 而贫 Rb 矿物的$^{87}Sr/^{86}Sr$ 测定值来作为初始同位素比值。这种用假定初始$^{87}Sr/^{86}Sr$ 比值的方法计算出来的同位素年龄称为“模式年龄”。其计算公式即为式（6.22）。实际上，自然界中由于组成岩石和矿物的物质来源不同，混入的初始同位素比值也各不相同，加上后期作用的叠加，情况就更复杂了。因此这种用假定初始同位素比值计算的模式年龄往往带有地质意义的不确定性。

为了避免因初始锶同位素比值的估计引起的误差，人们设计了一组全岩样品的 Rb-Sr 等时线年龄测定方法，其原理是：①所研究的一组样品（岩石或矿物）具有同时性和同源性；②岩石或矿物形成时 Sr 同位素组成在体系内是均一的，因而有着相同的$^{87}Sr/^{86}Sr$ 初始同位素比值；③体系内化学成分不均一，Rb/Sr 比值有差异；④自结晶以来，Rb、Sr 保持封闭，没有与外界发生物质交换。

在以上前提下，式（6.22）是具斜率、截距形式的一次线性方程：

$$y = ax + b \qquad (6.23)$$

式中：$y = (^{87}Sr/^{86}Sr)_S$；$x = (^{87}Rb/^{86}Sr)_S$；$a = e^{\lambda t} - 1$；$b = (^{87}Sr/^{86}Sr)_0$。式（6.23）是 y 的一次线性方程，直线的斜率为 a，截距为 b。通过对地质体一组样品实测的现今$^{87}Sr/^{86}Sr$ 比值和$^{87}Rb/^{86}Sr$ 比值作图（图 6.2），可拟合得到一条直线，通过该直线可求解 a 和 b，由于 $a = tg\theta = e^{\lambda t} - 1$，可以计算出等时线年龄 t。直线的截距 $b = (^{87}Sr/^{86}Sr)_0$ 是一个重要的地球化学示踪参数。

在等时线的拟合中，早期采用最小二乘法或图解法，但这些方法难以对等时线的质量进行评价。目前一般采用 York 方程进行双回归误差分析，拟合求

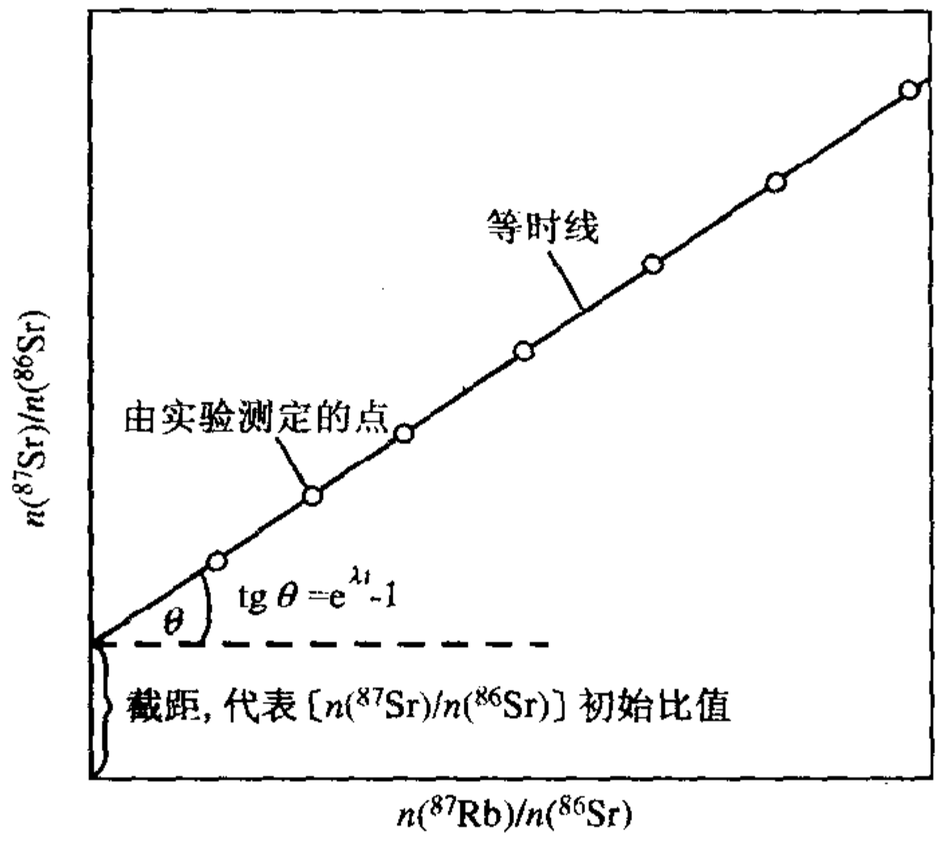


图 6.2　Rb-Sr 同位素等时线图

解直线斜率和截距，同时给出一个等时线拟合参数（MSWD）。MSWD 值是评价等时线质量的一个重要参数，该值越小，等时线质量越好。当存在地球化学误差时，MSWD > 1；当不存在地球化学误差时，MSWD≤1。

在实际中常会遇到某些地质体同位素组成较均一，各全岩样品的 $w(Rb)/w(Sr)$ 比值差异较小，因而难以形成等时线。在这种情况下，可以将全岩和该岩石中选出来的单矿物组合起来构成全岩 + 矿物等时线，来获得年龄信息，这种等时线称内部等时线。在一般情况下，内部等时线年龄值低于全岩等时线，它代表岩石中矿物的平均结晶年龄。

地质过程的复杂性往往导致在某些情况下所获得的全岩 Rb-Sr 等时线并不是真正有年龄意义的等时线，而是假等时线或混合等时线，这种等时线年龄是没有地质意义的。造成这一结果的主要原因是所测定的样品不满足 Rb-Sr 等时线同源性的前提条件，如岩浆源区中存在两端元不均一的混合作用或岩浆上升过程中与围岩发生了同化混染等。因此，对获得的等时线必须加以检查。一个简便的方法是利用 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 原子丰度比值对 $1/w(Sr)$ 作图，如果在该图上样品投点是一条直线，则表明所获得的等时线为假等时线。也可以用其他年代学方法获得的结果来检验、判断所获等时线是否为假等时线。

Rb-Sr 等时线法主要适用于测定基性、中性和中酸性岩浆岩的形成年龄。变质作用过程变质岩原岩的 Rb-Sr 同位素系统被改造，因此等时线年龄往往不能提供变质岩原岩形成年龄的信息，只代表变质事件的年龄或无意义的年龄信息。Rb-Sr 全岩等时线法很少用于沉积岩年龄测定，如采用该方法，应采集其中的自生粘土矿物而尽可能避免使用全岩样品，因为全岩样品含有较多的碎屑矿物（如云母和长石等），会对测定年龄值产生明显影响，为了合理解释粘土矿物 Rb-Sr 年龄数据的意义，还必须对矿物进行详细研究。

6.2.2.2 Sr 同位素地球化学

同位素年代学发展的趋势是注重同位素体系的演化，只有将同位素研究的计时作用和示踪作用结合起来，才有可能揭示整个地球历史的演化过程。体系中 Sr 同位素初始比值 $(^{87}Sr/^{86}Sr)_0$ 是一个重要的地球化学示踪参数，不同的地球化学储存库的 $(^{87}Sr/^{86}Sr)_0$ 比值是不同的。$(^{87}Sr/^{86}Sr)_0$ 对示踪物质的来源、壳幔物质演化及壳幔相互作用等均具有重要意义。

研究地球物质的 $(^{87}Sr/^{86}Sr)_0$ 演化，必须先了解地球形成时的 $(^{87}Sr/^{86}Sr)_0$，然而地球形成时的岩石样品难以获得。由于地球和陨石是在大致相同的时间由太阳星云的凝聚相通过重力凝聚形成的，所以通常借助陨石研究来确定地球的 $(^{87}Sr/^{86}Sr)_0$ 比值。目前公认玄武质无球粒陨石的 $(^{87}Sr/^{86}Sr)_0$ 比值为 0.69897 ± 0.00003（Faure，1977），代表地球形成时的初始比值，以 BABI 表示。

为了确定地壳和地幔两大体系的 $(^{87}Sr/^{86}Sr)_0$ 比值特征及其演化规律，Faure 等（1983）研究了壳、幔体系 $(^{87}Sr/^{86}Sr)_0$ 随时间的演化（图 6.3）。他们对已确认起源于上地幔源区的现代玄武岩等岩石的 $w(^{87}Sr)/w(^{86}Sr)$ 进行统计研究的结果显示，岩石的 $w(^{87}Sr)/w(^{86}Sr)$ 比值变化于 0.702 ~ 0.706 之间，平均值为 0.704，$w(Rb)/w(Sr)$ 比值为 0.027，以 BABI 值分别连接 0.702 和 0.706 两个端点，构成两条直线，围成一个阴影区域，阴影区即玄武岩源区，代表上地幔 $(^{87}Sr/^{86}Sr)_0$ 随时间的演化。该图反映：由于上地幔具有较低的 $w(Rb)/w(Sr)$ 比值，导致随时间演化上地幔的 $(^{87}Sr/^{86}Sr)_0$ 缓慢增长。一般认为，大陆硅铝质岩石在 25 亿年前由地幔物质派生，其 $w(Rb)/w(Sr) = 0.15$，现今大陆壳的

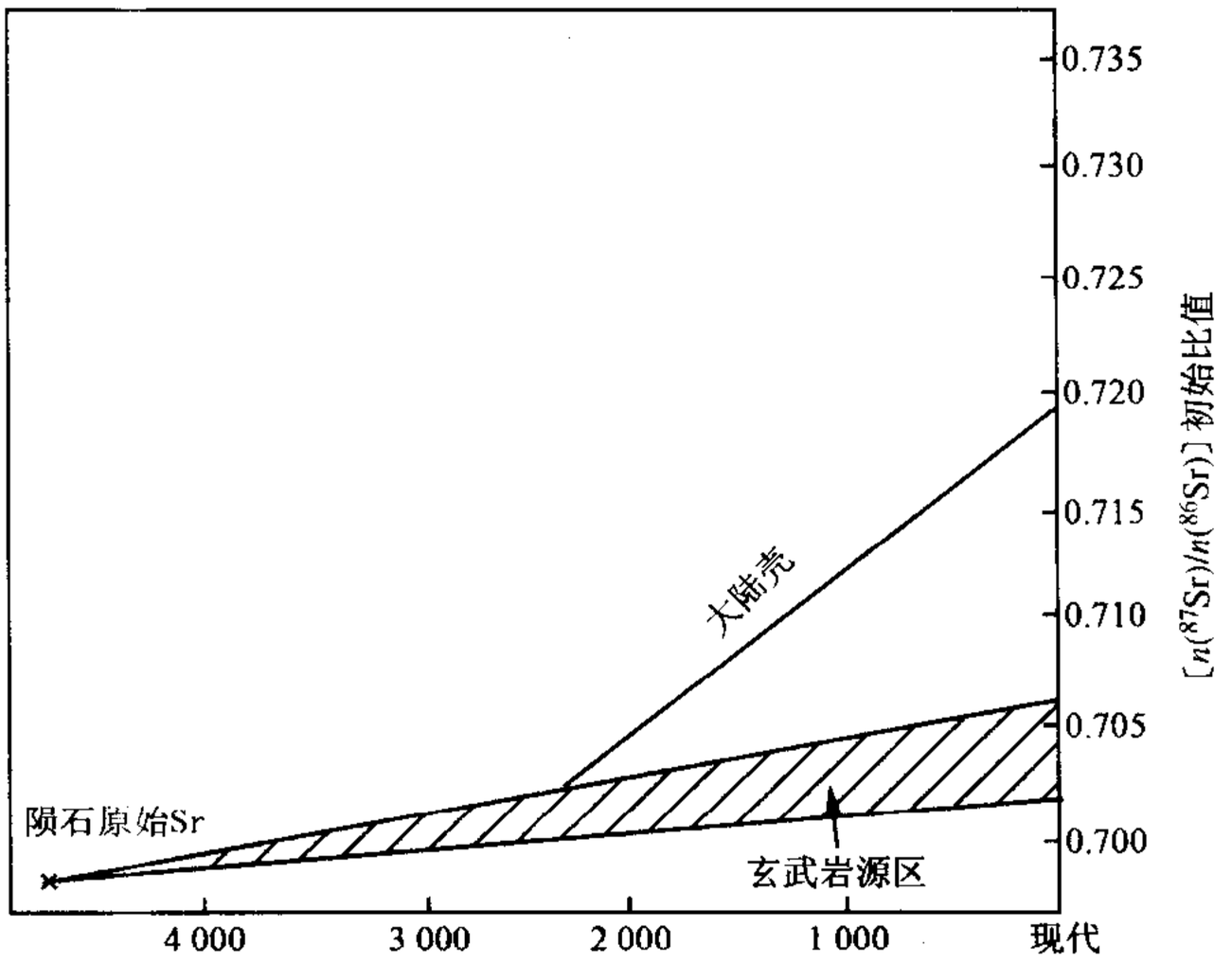


图 6.3　锶同位素地幔和地壳中的演化

（据 G.Faure 等，1972）

$(^{87}Sr/^{86}Sr)_0$ 平均为 0.719，连接 25 亿年的地幔 $(^{87}Sr/^{86}Sr)_0$ 值到现今大陆壳的 $(^{87}Sr/^{86}Sr)_0$ 值得到一条直线，该直线为平均大陆壳随时间的 $(^{87}Sr/^{86}Sr)_0$ 演化线。

由图 6.3 可见，若岩石的初始$^{87}Sr/^{86}Sr$ 比值落在大陆壳增长线以上或其附近，表明形成该岩石的物质来自陆壳；若岩石的 $(^{87}Sr/^{86}Sr)_0$ 比值落于“玄武岩区”，则表明形成它们的物质来自上地幔；若岩石初始$^{87}Sr/^{86}Sr$ 比值落在大陆壳增长线和“玄武岩源区”之间，则表明它们的物源可能是多样的，或来自壳幔混合的源区，或来自地壳下部$w(Rb)/w(Sr)$比值较低的角闪岩相、麻粒岩相高级变质岩等。

对地幔岩石或其派生的火山岩的 $(^{87}Sr/^{86}Sr)_0$ 比值研究，为地幔不均一性的研究提供了重要例证，不同区域玄武岩在锶同位素组成上具有明显的不均一性。例如，$(^{87}Sr/^{86}Sr)_0$ 的平均值，在洋中脊玄武岩中为 0.70280，海岛玄武岩为 0.70386，岛弧玄武岩为 0.70437，大陆玄武岩为 0.70577。

除了用于研究成岩和成矿物质来源外，$(^{87}Sr/^{86}Sr)_0$ 还可用来划分岩石的成因类型。如花岗岩分类：S 型花岗岩的 $(^{87}Sr/^{86}Sr)_0$ 大于 0.707；I 型花岗岩的 $(^{87}Sr/^{86}Sr)_0$ 小于 0.707。

锶同位素组成亦可用来指示壳、幔物质或两端员物质的混合作用及混合比例，例如，Faure（1986）推导出判断壳 - 幔两元混合方程如下：

$$R_M = (R_A X_A w_A + R_B X_B w_B)/(X_A w_A + X_B w_B) \tag{6.24}$$

式中：R_M 代表混合物中$^{87}Sr/^{86}Sr$ 比值；w_A、w_B 分别代表端员 A 和 B 的质量分数，$w_A + w_B = 1$；R_A、R_B 分别代表端员 A 和端员 B 原子丰度的$^{87}Sr/^{86}Sr$ 比值；X_A、X_B 分别代表端员 A 和端员 B 的 Sr 含量（质量分数）。如果所研究样品是两端员混合作用的产物，则通过确定两个端员组分中原子丰度的$^{87}Sr/^{86}Sr$ 比值和 Sr 的含量（质量分数），可求解两端员混合的比例。式（6.24）也适用于其他同位素体系。

另外，锶同位素在研究沉积盆地演化、锶同位素地层学和环境等方面也有指示意义。

6.2.3 Sm-Nd 法年龄测定及 Nd 同位素地球化学

6.2.3.1 Sm-Nd 法年龄测定

Sm 和 Nd 属于元素周期表第六周期第三副族（亦称镧系元素或稀土族元素，原子序数分别是 62 和 60），都有 7 个同位素，两元素同位素的相对丰度和放射性同位素的半衰期见表 6.4。

Sm-Nd 法计时基于^{147}Sm 经 α 衰变生成^{143}Nd 的衰变反应：

$$^{147}Sm \rightarrow ^{143}Nd + \alpha + E$$

表 6.4　Sm-Nd 同位素相对丰度及半衰期

同位素	相对丰度/%	半衰期/a	同位素	相对丰度/%	半衰期/a
^{144}Sm	3.10		^{142}Nd	27.16	
^{150}Sm	7.40		^{143}Nd	12.18	
^{152}Sm	26.60		^{146}Nd	17.19	
^{154}Sm	22.60		^{148}Nd	5.75	
$^{147}Sm^*$	15.10	1.07×10^{11}	^{150}Nd	5.63	
$^{148}Sm^*$	11.30	$> 3.0 \times 10^{14}$	$^{144}Nd^*$	23.80	2×10^{15}
$^{149}Sm^*$	13.90	$> 1.0 \times 10^{15}$	$^{145}Nd^*$	8.29	$> 1.0 \times 10^{17}$

* 放射性同位素。　　（据 N.E. 霍尔登，1980）

根据衰变定律有：

$$^{143}Nd = {}^{147}Sm(e^{\lambda t} - 1) \tag{6.25}$$

考虑样品中初始 Nd 同位素组成，将式（6.25）两端同除以稳定同位素 ^{144}Nd，则有：

$$(^{143}Nd/{}^{144}Nd)_S = (^{143}Nd/{}^{144}Nd)_0 + (^{147}Sm/{}^{144}Nd)_S(e^{\lambda t} - 1) \tag{6.26}$$

式中：$(^{143}Nd/^{144}Nd)_S$ 是样品现今的比值；$(^{143}Nd/^{144}Nd)_0$ 是样品的初始比值；$(^{147}Sm/^{144}Nd)_S$ 是样品现今的 ^{147}Sm 和 ^{144}Nd 原子数比；λ 是 ^{147}Sm 的衰变常数；t 是样品形成的年龄。

Sm-Nd 法定年主要应用全岩等时线法或全岩 + 矿物等时线法，其等时线的构筑方法同 Rb-Sr 法。要获得可靠的 Sm-Nd 等时年龄，同样要满足下列条件：①所研究的一组样品具有同时性和同源性；②所测样品中，有较为明显的 Sm/Nd 比值差异；③在样品形成后，体系保持 Sm 和 Nd 封闭。

^{147}Sm、^{143}Nd 这对母子体同位素同属稀土元素，具有十分相似的地球化学性质，使得放射性成因的子体 ^{143}Nd 形成后很自然地继承了母体在晶格中的位置，而不会逃逸。而且各种地质作用都很难使 Sm 和 Nd 发生分离和迁移，因而 Sm-Nd 体系一般较易保持封闭。研究表明：如果体系中没有流体参与，经历了角闪岩相甚至麻粒岩相变质作用的岩石，仍能保持 Sm-Nd 同位素系统封闭，从而能获得较正确的变质岩原岩的年龄信息。由于 ^{147}Sm 的衰变常数较小，因此 Sm-Nd 法通常适合对古老岩石的测年（> 10 亿年）。

自然界各岩石的 $w(Sm)/w(Nd)$ 比值变化范围较小（一般 0.1 ~ 0.5），在一组同源的硅铝岩石中 $w(Sm)/w(Nd)$ 比值差异更小，因此，Sm-Nd 全岩等时线法不宜用于对酸性岩进行年龄测定。同源的铁镁质和超铁镁质岩石的 $w(Sm)/w(Nd)$ 比值变化较大，采用 Sm-Nd 全岩等时线或全岩 + 矿物等时线法能获得较好的年龄结果。可用该方法测定陨石、月岩及地球上古老的基性岩和超基性岩

类的年龄，Hamet 等人（1978 年）获得的 Moama 无球粒陨石的全岩 + 矿物等时线法测定的陨石形成年龄为（4580 ± 50）Ma，$(^{143}Nd/^{144}Nd)_0 = 0.50684 \pm 8$。

6.2.3.2 Sm-Nd 同位素模式年龄

用式（6.26）测年的关键是要知道样品形成时的 $(^{143}Nd/^{144}Nd)_0$ 比值，将假设的初始比值代入式（6.26）计算的年龄称为模式年龄，很显然模式年龄的可靠性取决于初始比值的选择。

假设原始地幔岩浆库是一个具有球粒陨石 $w(Sm)/w(Nd)$ 比值的均一岩浆库（CHUR），并假定地壳岩石的 $w(Sm)/w(Nd)$ 比值在从 CHUR 源区分离后 $w(Sm)/w(Nd)$ 比值保持不变，则地壳岩石在时间 t 的 $(^{143}Nd/^{144}Nd)_0$ 值就是 CHUR 源区在时间为 t 的演化值，根据式（6.26）：

$$(^{143}Nd/^{144}Nd)_{CHUR}(t) = (^{143}Nd/^{144}Nd)_{CHUR} - (^{147}Sm/^{144}Nd)_{CHUR}(e^{\lambda t} - 1) \tag{6.27}$$

式中：$(^{143}Nd/^{144}Nd)_{CHUR}(t)$ 为 CHUR 在时间 t 的比值；$(^{143}Nd/^{144}Nd)_{CHUR}$ 和 $(^{147}Sm/^{144}Nd)_{CHUR}$ 分别为 CHUR 的现代值，其中 $(^{143}Nd/^{144}Nd)_{CHUR} = 0.512638$，$(^{147}Sm/^{144}Nd)_{CHUR} = 0.1967$。对于地壳样品，根据（6.26）式：

$$(^{143}Nd/^{144}Nd)_S(t) = (^{143}Nd/^{144}Nd)_S - (^{147}Sm/^{144}Nd)_S(e^{\lambda t} - 1) \tag{6.28}$$

式中：$(^{143}Nd/^{144}Nd)_S(t)$ 为样品在时间为 t 时的比值；$(^{143}Nd/^{144}Nd)_S$ 和 $(^{147}Sm/^{144}Nd)_S$ 分别为样品的现代值。

由于样品派生于 CHUR 源区，因此有：

$$(^{143}Nd/^{144}Nd)_S(t) = (^{143}Nd/^{144}Nd)_{CHUR}(t)$$

联立（6.27）式和（6.28）式，并将 t 改写为 T_{CHUR}，则：

$$T_{CHUR} = 1/\lambda \ln\{1 + [(^{143}Nd/^{144}Nd)_{CHUR} - (^{143}Nd/^{144}Nd)_S]/[(^{147}Sm/^{144}Nd)_{CHUR} - (^{147}Sm/^{144}Nd)_S]\} \tag{6.29}$$

式中：T_{CHUR} 为样品相对 CHUR 的 Nd 同位素模式年龄，代表地壳物质从 CHUR 中分离的时间或壳幔分异的时间。

随着研究的深入，人们发现随着地壳从地幔中分异，地幔发生了亏损，因而相对于亏损地幔（DM）计算的 Nd 同位素模式年龄更合理，通过类似 T_{CHUR} 的推导，有：

$$T_{DM} = 1/\lambda \ln\{1 + [(^{143}Nd/^{144}Nd)_{DM} - (^{143}Nd/^{144}Nd)_S]/[(^{147}Sm/^{144}Nd)_{DM} - (^{147}Sm/^{144}Nd)_S]\} \tag{6.30}$$

式中：T_{DM} 为样品相对于亏损地幔的 Nd 同位素模式年龄，代表地壳物质从亏损地幔中分离的时代；$(^{143}Nd/^{144}Nd)_{DM}$ 和 $(^{147}Sm/^{144}Nd)_{DM}$ 分别为亏损地幔现今的同位素比值，以大洋中脊玄武岩（MORB）为代表，其值一般采用 $(^{143}Nd/^{144}Nd)_{DM} = 0.51315$ 和 $(^{147}Sm/^{144}Nd)_{DM} = 0.2135$（R.G.Miller 等，1985）来进行

计算。

若岩浆直接派生于亏损地幔物质的部分熔融或分异结晶，则岩浆的结晶年龄与 T_{DM}相近，若岩浆来自于早期地壳物质的再循环或发生过壳幔混合作用，则岩浆的结晶年龄小于 T_{DM}。沉积岩中 T_{DM}（主要为细碎屑岩）一般只代表地壳物质的存留年龄或区域地壳的平均形成年龄。如果地壳物质在其形成后 Sm/Nd 比值发生了改变，则需要用二阶段或多阶段的模型计算其模式年龄（Liew，1988）。

6.2.3.3 Nd 同位素地球化学

由于 Nd 同位素具有以下特点：①Sm、Nd 具有相似的地球化学性质，除岩浆作用过程中$w(Sm)/w(Nd)$比值能发生一定变化外，其他地质作用很难使 Sm、Nd 分离，特别是在地质体形成之后的风化、蚀变与变质作用过程中，Sm、Nd 同位素通常不会发生分离；②一些太古宙样品的$^{143}Nd/^{144}Nd$的初始比值均落在$w(Sm)/w(Nd)$比值相当于球粒陨石的$^{143}Nd/^{144}Nd$演化线上，这表明地球早期演化阶段的 Nd 同位素初始比值与球粒陨石 Nd 同位素初始比值非常一致，使我们获得了有关 Nd 同位素演化起点的重要参数；③年轻火山岩 Nd 同位素研究表明，$^{143}Nd/^{144}Nd$与$^{87}Sr/^{86}Sr$原子丰度比值之间呈现良好的负相关关系，因此，Nd 同位素在探讨地幔、地壳演化、壳幔交换、岩石成因和物质来源等方面有十分重要的意义。

Nd 同位素初始比值 $(^{143}Nd/^{144}Nd)_0$ 是 Nd 同位素的地球化学示踪的重要基础，该比值可以通过等时线法获得；对于一个已知年龄的样品，也可以通过实测该样品的$^{143}Nd/^{144}Nd$和$^{147}Sm/^{144}Nd$原子丰度比值，代入（6.26）式获得。

由于在整个地质时期$^{143}Nd/^{144}Nd$原子丰度比值变化很小，引入了 ε_{Nd}参数，其含义为：

$$\varepsilon_{Nd}(0) = [(^{143}Nd/^{144}Nd)_S/(^{143}Nd/^{144}Nd)_{CHUR} - 1] \times 10^4 \quad (6.31)$$

式中：$\varepsilon_{Nd}(0)$ 代表样品现今的 $(^{143}Nd/^{144}Nd)_S$ 相对 CHUR 现今的 $(^{143}Nd/^{144}Nd)_{CHUR}$比值的偏差值。

$$\varepsilon_{Nd}(t) = [(^{143}Nd/^{144}Nd)_S(t)/(^{143}Nd/^{144}Nd)_{CHUR}(t) - 1] \times 10^4 \quad (6.32)$$

式中：$\varepsilon_{Nd}(t)$ 代表样品 t 时刻 $(^{143}Nd/^{144}Nd)_S(t)$ 相对于 t 时刻的 CHUR $(^{143}Nd/^{144}Nd)_{CHUR}(t)$ 的偏差值。其中 $(^{143}Nd/^{144}Nd)_{CHUR}(t)$ 和 $(^{143}Nd/^{144}Nd)_S(t)$ 分别可由式（6.27）和（6.28）获得。

在地球演化过程中，大离子亲石元素一般优先富集在地壳上部的岩石中，为了确切地表示地壳岩石中 Nd、Sr 同位素组成的变化，还需引进 $f_{Sm/Nd}$参数，其含义为：

$$f_{Sm/Nd} = (^{147}Sm/^{144}Nd)_S/(^{147}Sm/^{144}Nd)_{CHUR} - 1 \quad (6.33)$$

式中：$(^{147}Sm/^{144}Nd)_S$和$(^{147}Sm/^{144}Nd)_{CHUR}$分别为样品和CHUR的现今比值，$f_{Sm/Nd}$表示现今样品$(^{147}Sm/^{144}Nd)_S$比值相对于现今CHUR的$(^{147}Sm/^{144}Nd)_{CHUR}$比值的偏差，地壳岩石一般$f_{Sm/Nd}$稳定在$-0.3 \sim -0.5$之间，平均为$-0.4$。通过推导：

$$\varepsilon_{Nd}(t) \approx \varepsilon_{Nd}(0) - f_{Sm/Nd} Q_{Nd} t \tag{6.34}$$

式中：$Q_{Nd} = 24.7$；t为年龄（单位为Ga）。$\varepsilon_{Nd}(t)$值大于0，表明物质来自亏损地幔；$\varepsilon_{Nd}(t)$小于0，表明物质来自于地壳或富集型地幔源；$\varepsilon_{Nd}(t)$接近0，表明物质来自球粒陨石型未分异的原始地幔。

对于Sr同位素也可以用与以上相应的参数来表示：

$$\varepsilon_{Sr}(0) = [(^{87}Sr/^{86}Sr)_S / (^{87}Sr/^{86}Sr)_{U.R} - 1] \times 10^4 \tag{6.35}$$

$$\varepsilon_{Sr}(t) = [(^{87}Sr/^{86}Sr)_S(t) / (^{87}Sr/^{86}Sr)_{U.R}(t) - 1] \times 10^4 \tag{6.36}$$

$$f_{Rb/Sr} = (^{87}Rb/^{86}Sr)_S(t) / (^{87}Rb/^{86}Sr)_{U.R} - 1 \tag{6.37}$$

$$\varepsilon_{Nd}(t) \approx \varepsilon_{Nd}(0) - f_{Rb/Sr} Q_{Sr} t \tag{6.38}$$

以上诸式中：$(^{87}Sr/^{86}Sr)_S$、$(^{87}Rb/^{86}Sr)_S$是样品现今的同位素比值；$(^{87}Sr/^{86}Sr)_{U.R}$和$(^{87}Rb/^{86}Sr)_{U.R}$是地球均一储库（U.R）现今的同位素比值，前者为0.7045，后者为0.0827；$(^{87}Sr/^{86}Sr)_S(t)$和$(^{87}Sr/^{86}Sr)_{U.R}(t)$分别是$t$时刻样品和地球均一储库的同位素比值；$\varepsilon_{Sr}(0)$表示样品现今的Sr同位素比值与现今地球均一储库Sr同位素比值的偏差值；$\varepsilon_{Sr}(t)$表示样品在t时刻的Sr同位素比值与地球均一储库在t时刻Sr同位素的偏差值；$f_{Rb/Sr}$表示现今样品$(^{87}Rb/^{86}Sr)_S$比值相对于现今地球均一储库的$(^{87}Rb/^{86}Sr)_{U.R}$比值的偏差。

壳幔体系$\varepsilon_{Nd}(t)$的演化通常用$\varepsilon_{Nd}(t)$-t变异图（图6.4）来表示，图中CHUR线表示相当于球粒陨石的原始地幔的演化线，$\varepsilon_{Nd}(t)$值恒等于0；DM线表示亏损地幔的演化线，随着时间的演化$\varepsilon_{Nd}(t)$向正值增高的方向演化，现今亏损地幔的平均$\varepsilon_{Nd}(t) = +10$；C线为地壳物质演化线，其稀土元素组成模式右倾（轻稀土大于重稀土），表示从地幔中分异形成的地壳物质向$\varepsilon_{Nd}(t)$值降低的方向演化，该演化线的陡缓程度取决于地幔分异产物中$f_{Sm/Nd}$值的大小，$f_{Sm/Nd}$值大，C线陡，$f_{Sm/Nd}$值小，C线缓；C线与亏损地幔演化线的交点为T_{DM}，与CHUR线的交点为T_{CHUR}。

通常采用Nd、Sr同位素的综合研究来进行壳幔体系的同位素示踪，以$\varepsilon_{Nd}(t) - \varepsilon_{Sr}(t)$图解（图6.5）为例。该图被$\varepsilon_{Nd}(t) = 0$和$\varepsilon_{Sr}(t) = 0$的两个直线划分为4个象限：

Ⅰ象限$\varepsilon_{Nd}(t) > 0, \varepsilon_{Sr}(t) > 0$，落于该区域的样品较少，一般是受海水蚀变的蛇绿岩，如Samail蛇绿岩$\varepsilon_{Nd}(t) = 7.8 \pm 0.3$，$\varepsilon_{Sr}(t) = -20 \sim +30$（M.L.McCulloch，1981）。

Ⅱ象限$\varepsilon_{Nd}(t) > 0$，$\varepsilon_{Sr}(t) < 0$，源自亏损地幔的样品均落入该象限，

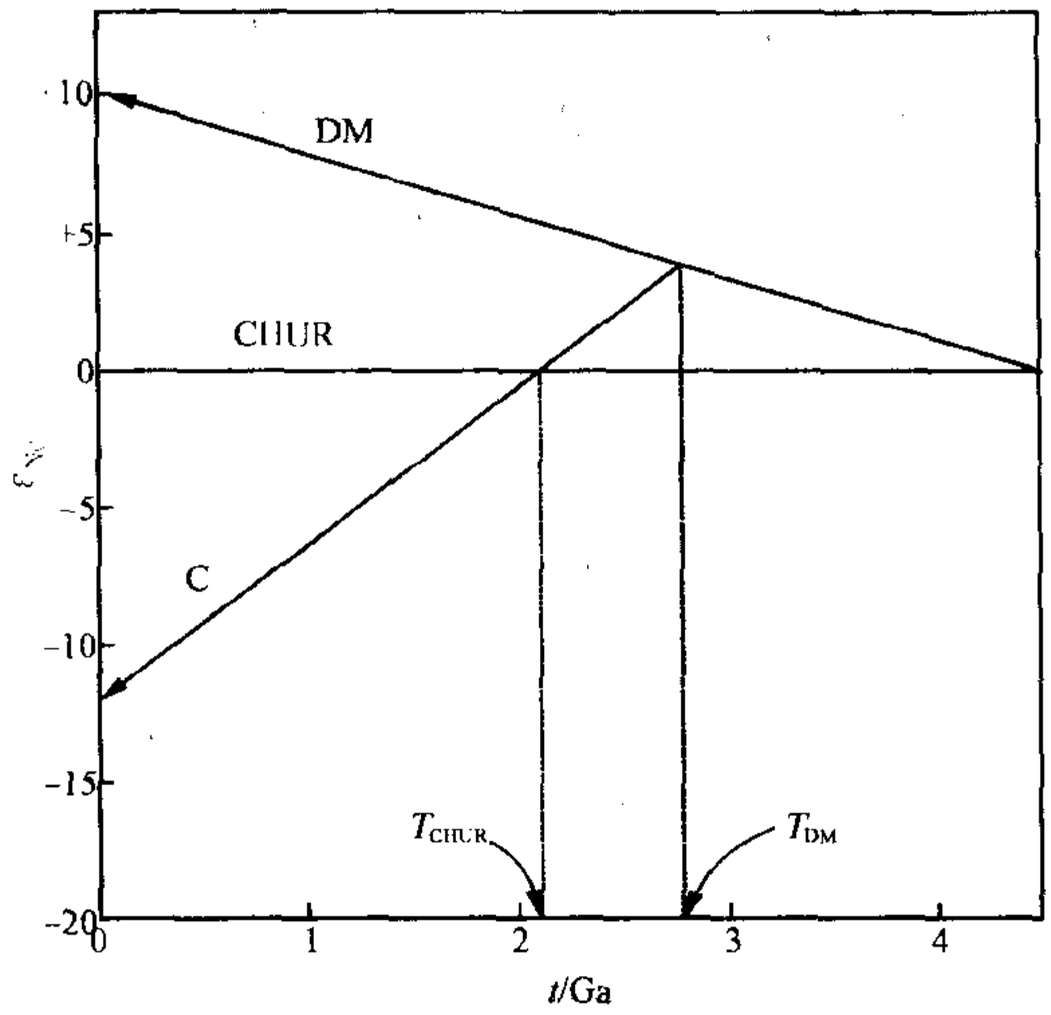


图 6.4　壳幔体系 ε_{Nd}（t）-t 演化示意图

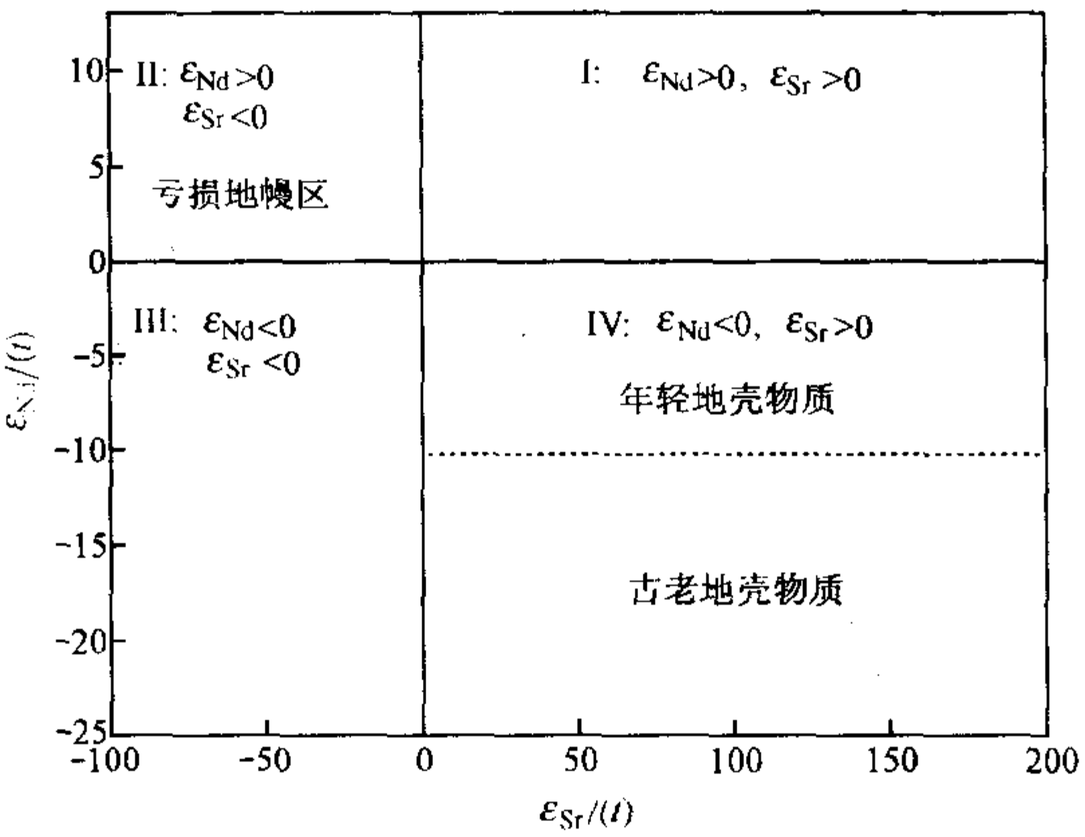


图 6.5　ε_{Nd}（t）-ε_{Sr}（t）图解

如大洋中脊拉斑玄武岩、海岛玄武岩等。

Ⅲ象限 ε_{Nd}（t）<0，ε_{Sr}（t）<0，落于该象限的样品也较少，如一些下地壳麻粒岩相岩石 ε_{Nd}（t）为负值，ε_{Sr}（t）为较小的正值。

Ⅳ象限 ε_{Nd}（t）<0，ε_{Sr}（t）>0，地壳物质的样品主要落于该区域，其中来自上部地壳或年轻地壳的样品落于该象限的上部区域，来自下部地壳物质或古老地壳物质的样品落于该象限下部区域。需要指出的是：相似年龄的地壳物质样品，Nd、Sr 同位素变化仍可各具特色，通常 ε_{Nd}（t）值变化较小，ε_{Sr}（t）值变化较大，地壳样品中 ε_{Sr}（t）值的变化范围是 ε_{Nd}（t）值变化范围的

10 ~ 100 倍，这表明大陆壳 Sr 同位素成分波动较大。

由以上讨论可见，$\varepsilon_{Nd}(t)$-$\varepsilon_{Sr}(t)$ 图解是分析物质来源的有效方法，除此还可根据 $\varepsilon_{Nd}(t)$ 和 $\varepsilon_{Sr}(t)$ 的相关性来探讨壳幔演化、壳幔互相作用和地幔不均一性等。

6.2.4 U-Th-Pb 法年龄测定及 Pb 同位素地球化学

6.2.4.1 U-Th-Pb 法年龄测定

U 有三种天然放射性同位素，它们的相对原子丰度^{238}U 为 99.2739%，^{235}U 为 0.7024%，^{234}U 为 0.0057%。Th 只有一个同位素^{232}Th，属放射性同位素。自然界存在的其他 U、Th 同位素都是短寿命的放射性同位素，数量极微。^{238}U、^{235}U、^{232}Th 衰变反应如下：

$$^{238}U \rightarrow {}^{206}Pb + 8\alpha + 6\beta^- + E$$

$$^{235}U \rightarrow {}^{207}Pb + 7\alpha + 4\beta^- + E$$

$$^{232}Th \rightarrow {}^{208}Pb + 6\alpha + 4\beta^- + E$$

Pb 有四种同位素：^{204}Pb、^{206}Pb、^{207}Pb、^{208}Pb，都是稳定同位素，其中仅^{204}Pb是非放射成因的铅，其丰度可作为比较的参数，而^{206}Pb、^{207}Pb、^{208}Pb 都是有放射成因的，它们分别是^{238}U、^{235}U、^{232}Th 经一系列衰变后的最终产物。根据同位素年龄测定基本公式（6.19），^{206}Pb、^{207}Pb、^{208}Pb可以写出以下关系式：

$$(^{206}Pb/^{204}Pb) = (^{206}Pb/^{204}Pb)_0 + (^{238}U/^{204}Pb)(e^{\lambda_1 t} - 1) \quad (6.39)$$

$$(^{207}Pb/^{204}Pb) = (^{207}Pb/^{204}Pb)_0 + (^{235}U/^{204}Pb)(e^{\lambda_2 t} - 1) \quad (6.40)$$

$$(^{208}Pb/^{204}Pb) = (^{208}Pb/^{204}Pb)_0 + (^{232}Th/^{204}Pb)(e^{\lambda_3 t} - 1) \quad (6.41)$$

式中：$(^{206}Pb/^{204}Pb)$、$(^{207}Pb/^{204}Pb)$、$(^{208}Pb/^{204}Pb)$ 分别为样品现今的 Pb 同位素原子比率；$(^{206}Pb/^{204}Pb)_0$、$(^{207}Pb/^{204}Pb)_0$、$(^{208}Pb/^{204}Pb)_0$ 分别为样品形成时的初始 Pb 同位素原子比率；$(^{238}U/^{204}Pb)$、$(^{235}U/^{204}Pb)$、$(^{232}Th/^{204}Pb)$ 分别为样品现今的同位素原子比率；λ_1、λ_2、λ_3 分别为^{238}U、^{235}U、^{232}Th的衰变常数（见表 6.2）；t 为样品形成以后在封闭体系中所经历的时间。

根据上列三个关系式可获得三个独立的年龄值，如果它们相互吻合（相对误差≤10%），称为一致年龄。但由于铅的丢失往往得不到一致年龄。用$^{206}Pb/^{207}Pb$ 原子比率计算可以较大限度地消除 Pb 丢失对年龄测定的影响，为此可将式（6.39）和式（6.40）联立，得到第四个年龄计算式：

$$[(^{207}Pb/^{204}Pb) - (^{207}Pb/^{204}Pb)_0]/[(^{206}Pb/^{204}Pb) - (^{206}Pb/^{204}Pb)_0]$$

$$= {}^{235}U(e^{\lambda_2 t} - 1)/{}^{238}U(e^{\lambda_1 t} - 1) = 1/137.88(e^{\lambda_2 t} - 1)/(e^{\lambda_1 t} - 1) \quad (6.42)$$

这个计算式不需要获得^{235}U 和^{238}U 的原子数，根据样品的铅同位素比值就可算出“207 - 206 年龄”；式（6.42）是一个超越方程，不能用代数方法求解 t，但可通过其他数学方法计算。

由于^{238}U、^{235}U和^{232}Th的半衰期较大，因此U-Th-Pb法一般只适合古老地质体的年龄测定，要获得正确的U-Th-Pb年龄，必须满足以下条件：①样品形成后保持U-Th-Pb体系的封闭性；②合理选择样品的铅同位素初始比值。

本方法适用于U、Th矿物及富含U、Th的矿物，如沥青铀矿、晶质铀矿、钍石以及锆石、独居石、榍石、磷灰石等，因为这些矿物富含U、Th，对U、Th、Pb和中间子体的封闭性较好，同时在各种岩石中分布较普遍。研究表明，最接近于满足测年条件的矿物是锆石，可以认为其初始铅同位素比值接近0，因此锆石成为目前用来进行U-Th-Pb年龄测定的主要对象，受到广泛重视。然而锆石的成因较复杂，有岩浆成因、变质成因和碎屑锆石等，在进行锆石U-Th-Pb年龄测定前，必须进行矿物形态的研究，区分锆石的成因类型。岩浆型锆石晶形完好，阴极发光图像具有环带构造，而碎屑成因锆石表面一般有磨蚀现象。只有正确判断锆石的成因类型才能对锆石年龄的地质意义做出合理解释。

U-Th-Pb法年龄测定可以同时获得4个年龄值（称表面年龄），如果这4个值较接近，其算术平均值即为一致年龄，代表矿物结晶年龄。但是由于U、Pb的活动性较强，而Th^{4+}的地球化学性质与U^{4+}相似，已形成的岩石和矿物难免受到后期地质作用的影响，造成母、子体核素不同程度的丢失（或获得），破坏了体系的封闭性，导致测定的4个年龄数据不一致，而且经常显示$t_{208} < t_{206} < t_{207} < t_{206/207}$的顺序。如果引起不一致年龄的原因主要是不同子体的丢失程度不同，这时$t_{206/207}$年龄最接近矿物结晶年龄。因为^{207}Pb和^{206}Pb化学性质极相似，故丢失率也较一致，这一年龄值可消除因Pb丢失产生的误差。

为了排除由于矿物中子体同位素丢失引起的测年误差，U-Pb一致曲线法（谐和曲线法）提供了较好的解决方法。根据^{238}U、^{235}U衰变反应可得：

$$^{206}Pb^{*}/^{238}U = e^{\lambda_1 t} - 1 \tag{6.43}$$

$$^{207}Pb^{*}/^{235}U = e^{\lambda_2 t} - 1 \tag{6.44}$$

由上两式可见，样品中$^{206}Pb^{*}/^{238}U$和$^{207}Pb^{*}/^{235}U$原子比率只是时间t的函数。在以$^{206}Pb^{*}/^{238}U$为纵坐标和$^{207}Pb^{*}/^{235}U$为横坐标的图（图6.6）中，对一个给定的年龄值，可得出相对应的$^{206}Pb^{*}/^{238}U$和$^{207}Pb^{*}/^{235}U$原子比率。因此，通过选取不同的年龄，求出一条U-Pb体系的理论曲线，该曲线称之为U-Pb谐和曲线或一致曲线。任一样品（如锆石样品），假设没有Pb的丢失，则实测的$^{206}Pb^{*}/^{238}U$和$^{207}Pb^{*}/^{235}U$原子比率的投点将落在曲线上，可直接查出年龄值。如果发生Pb丢失，则投点偏离曲线，落在谐和曲线的下方，随丢失程度增大投影点偏离程度也增大。

L.H.Ahrens（1955）和G.W.Wetherill（1956）提出了铅一次不连续丢失的模型（幕式铅丢失模式）。假设在被研究的一个地质体中取得了n个锆石样品，其真实年龄为t，在t_1时发生铅的一次丢失事件（如区域变质作用或热接

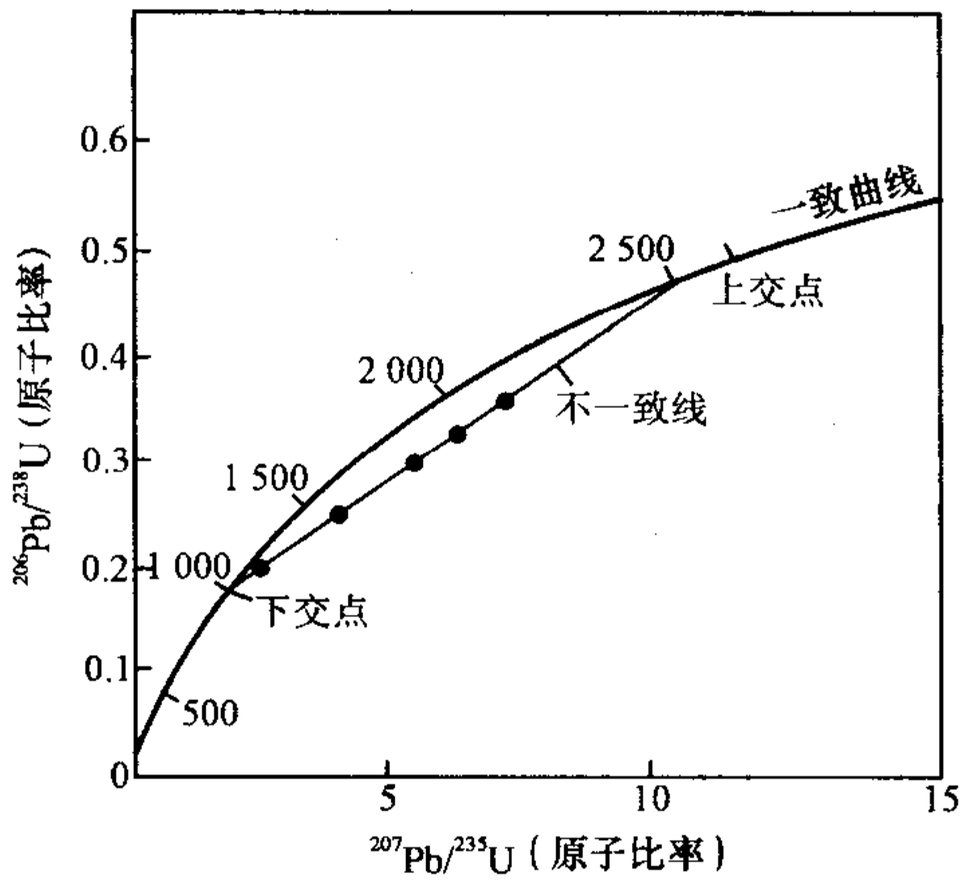


图 6.6　U-Pb 一致曲线图

触变质作用等），由于各个样品铅丢失的程度不同，通过数学推导可得：

$$[^{206}Pb^{*}/^{238}U-(e^{\lambda_1 t}-1)]/[^{207}Pb^{*}/^{235}U-(e^{\lambda_2 t}-1)]=(e^{\lambda_1 t}-e^{\lambda_1 t_1})/(e^{\lambda_2 t}-e^{\lambda_2 t_1}) \tag{6.45}$$

（6.45）式为一直线方程，对于一组铅丢失程度不同的锆石样品，它们的 $^{206}Pb^{*}/^{238}U$ 和 $^{207}Pb^{*}/^{235}U$ 比值应在一条直线上（称不一致线），该直线与谐和曲线有两个交点（图 6.6），上交点 t 为矿物形成的年龄，而下交点 t_1 为发生铅丢失事件年龄或变质年龄。

锆石 U-Pb 年龄测定常规所需的样品量达毫克级以上，在实际工作中难免会将颜色、形状、元素含量甚至成因不同的锆石混合测定，结果得到的只能是混合锆石的平均年龄。只有单颗粒锆石晶体或者晶体微区的 U-Pb 同位素组成，才能给出不同类型锆石的真实同位素年龄。

U-Pb 年龄测定的单颗粒锆石法主要有两类：一类是单颗粒锆石化学法，另一类是单颗粒锆石离子探针质谱法（SHRIMP）。后者是直接用离子探针质谱测定单颗粒锆石晶体中内部质点的 U-Pb 同位素年龄。这种方法测定的年龄精度高，对于有复杂生长历史和环带构造的锆石，往往还可以给出锆石不同阶段的生长年龄。D.O.Froude 等（1983）首次在澳大利亚西部的 Narryer 山石英岩中用 SHRIMP 法发现了 41 亿～42 亿年的锆石；W.Compston 等（1986）在该地区附近的 Jack 山变质砾岩中发现了地球上迄今已知最古老的 41 亿～43 亿年的锆石。

单颗粒锆石蒸发法也是锆石 U-Pb 年龄测定中常用的方法。该方法是在连续升温、使锆石颗粒逐层不断蒸发的条件下测定铅同位素，获得不同温度阶段的 $(^{207}Pb/^{206}Pb)^{*}$ 比值，再由式（6.42）计算年龄及做出年龄直方图，直方图上的峰值年龄代表锆石的形成年龄。采用单颗粒锆石逐层蒸发法在我国发现了

最古老年龄数据：冀东迁安曹庄-黄柏峪地区铬云母石英岩中碎屑锆石的^{207}Pb-^{206}Pb年龄为3650～3720Ma（刘敦一等，1990）；辽宁鞍山附近花岗质糜棱岩中结晶锆石的^{207}Pb-^{206}Pb年龄为3804±5Ma（刘敦一等，1992）。年轻锆石子体铅同位素积累较少，因此该方法更适合于测定古老锆石的年龄。单颗粒锆石蒸发法年龄测定缺点是无法对Pb丢失程度作出判断。

6.2.4.2 铅同位素地球化学

Pb同位素之间的质量差相对较小，任何物理化学条件引起的Pb同位素分馏均可忽略不计，引起Pb同位素组成变化的主要原因是放射性U和Th的衰变。前已指出，^{204}Pb是非放射成因同位素，而^{206}Pb、^{207}Pb、^{208}Pb是放射成因同位素，随着时间的演化，$^{206}Pb/^{204}Pb$、$^{207}Pb/^{204}Pb$和$^{208}Pb/^{204}Pb$比值逐渐增长的同时，母体同位素^{238}U、^{235}U和^{232}Th的原子数不断降低，如自地球形成以来，^{238}U已衰变掉其总量的一半（^{238}U的半衰期接近地球的年龄），现今地壳中约一半的^{206}Pb为地球形成以来^{238}U衰变的产物。

6.2.4.2.1 自然界铅同位素的分类

自然界的铅同位素分为放射成因铅和普通铅两大类：

（1）放射成因铅：有广义和狭义的两种含义。广义指由^{238}U、^{235}U、^{232}Th放射性衰变所产生的^{206}Pb、^{207}Pb、^{208}Pb。狭义指沥青铀矿、锆石等矿物结晶后，形成异常含量的U、Th放射性同位素，经放射性衰变所产生的^{206}Pb、^{207}Pb、^{208}Pb的异常积累。

（2）普通铅：按B.R.Doe的定义，是指在U/Pb、Th/Pb比值低的矿物和岩石中任何形式的铅（如方铅矿、黄铁矿、钾长石等）。在矿物形成之前，Pb以正常的比例与U、Th共生，接受U、Th衰变产物Pb的不断叠加并均匀化。在固结形成含铅矿物后，由于其中U、Th的丰度相对于Pb来说是微不足道的，因此矿物中再也没有明显量的放射成因铅的生成，它记录了矿物形成时的铅同位素组成。

从以上定义反映出放射成因铅（狭义）和普通铅的主要区别是：放射成因的铅同位素组成变化主要发生在矿物结晶之后，它是异常含量的U、Th衰变产物（适用于U-Th-Pb法年龄测定）；而普通铅同位素成分的变化主要发生在矿物结晶之前，是平均U、Th含量导致的铅同位素正常增长，矿物的铅同位素组成在结晶后基本保持不变。

铅同位素按其成因和产状，又可分为原生铅、原始铅、初始铅和混合铅。

（1）原生铅：指地球物质形成以前在宇宙原子核合成过程中与其他元素同时形成的铅，原生铅都是非放射成因铅，以富含^{204}Pb为特征。

（2）原始铅：地球形成最初时刻的铅，相当于原生铅加上原子核合成作用完成至地球刚形成之间所积累的放射性成因铅。一般假定地球固结前，所有Pb都具有相同的同位素组成。由于地球上无法获得原始铅同位素组成的样品，

目前一般以 U、Th 含量极低的美国亚利桑那州坎宁迪亚布洛（Canyon Diablo）铁陨石的铅同位素组成来代表地球原始铅的组成，其值分别为 $(^{206}Pb/^{204}Pb)_0 = 9.307$，$(^{207}Pb/^{204}Pb)_0 = 10.294$，$(^{208}Pb/^{204}Pb)_0 = 29.476$。

（3）初始铅：指矿物和岩石结晶时进入矿物和岩石中的铅，其铅同位素组成等于原始铅同位素组成加上从地球形成到岩石、矿物结晶这段时间积累起来的放射成因的铅。

（4）混合铅：由两个以上不同 U/Pb、Th/Pb 比值的体系混合而成的铅。这种铅的同位素组成比较复杂，它可以是普通铅之间、普通铅与放射成因铅（狭义）之间或是放射成因铅之间的混合。混合的比例、混合的时间及混合的次数都影响混合产物中的铅同位素组成。大量的研究资料表明，自然界几乎所有含铅矿物和岩石所含的都是混合铅。

6.2.4.2.2 普通铅法年龄测定

普通铅法也称 Pb-Pb 法，它是以尼尔的设想为基础的。尼尔认为：不同矿床中方铅矿的铅同位素组成主要由放射成因铅与方铅矿沉淀前所带入的铅叠加而成。尼尔的设想奠定了普通铅法测定地球、陨石等年龄的基础。

以下主要介绍 Pb-Pb 法中的霍姆斯-豪特曼斯法（Holmes-Houtormans 简称H-H 法）。

H-H 法的基本思路是：①自地球形成以来铅同位素一直在正常的 U/Pb、Th/Pb 比值的体系中演化，由于 U、Th 的衰变不断积累了放射成因的 ^{206}Pb、^{207}Pb、^{208}Pb，直到含铅矿物结合后，才脱离了原来的 U-Th-Pb 体系；②含铅矿物形成后一直处于封闭状态。该方法假定：①地球形成时 U、Th、Pb 的分布是均匀的，其后 U/Pb、Th/Pb 比值才有区域性的差异；②地球初期原始铅同位素组成与铁陨石中的铅同位素比值相当；③体系自始至终在一个正常的 U、Th-Pb 系统中衰变生成放射成因铅；④铅矿物（普通铅）形成之后 Pb 与 U、Th 分离，此后同位素组成基本保持不变。

从以上的假设可知，H-H 法是用单阶段模式来解释任一给定样品的普通铅同位素组成的。如果从 T（45.5 亿年）→0 亿年（测定）体系处于全封闭，那么 $^{206}Pb/^{204}Pb$ 比值应为：

$$(^{206}Pb/^{204}Pb) = (^{206}Pb/^{204}Pb)_0 + (^{238}U/^{204}Pb) \cdot (e^{\lambda_1 T} - 1) \quad (6.46)$$

然而，如果矿物在 t 时刻被从这个体系中分离出来了，t 时刻铅同位素比值应是 T→0 期间的 Pb^* 减去 t→0 期间 Pb^* 的量，即：

$$(^{206}Pb/^{204}Pb)_t = (^{206}Pb/^{204}Pb)_0 + (^{238}U/^{204}Pb)\cdot(e^{\lambda_1 T} - 1) - (^{238}U/^{204}Pb)\cdot(e^{\lambda_1 t} - 1) \quad (6.47)$$

简化上式：

$$(^{206}Pb/^{204}Pb)_t = (^{206}Pb/^{204}Pb)_0 + (^{238}U/^{204}Pb) \cdot (e^{\lambda_1 T} - e^{\lambda_1 t}) \quad (6.48)$$

式中：$(^{206}Pb/^{204}Pb)_t$ 为年龄 t 时刻的矿物铅同位素比值，$(^{206}Pb/^{204}Pb)_0 = a_0$ 为地球原始铅同位素比值；$(^{238}U/^{204}Pb)$ 为源区的铀、铅同位素比值（常数）；T 是地球年龄（45.5 亿年），t 是矿物普通铅从源区分离出来后所经历的时间。对铅的另外两个衰变系列也可以写出类似的方程，为了便于书写，引入了一些代表铅同位素比值的符号：

$$^{238}U/^{204}Pb = \mu, \ ^{235}U/^{204}Pb = \nu = \mu/137.88, \ ^{232}Th/^{204}Pb = \omega, \ ^{232}Th/^{238}U = \kappa$$

按照 H-H 法模式，并利用以上符号则可将方程简化为：

$$(^{206}Pb/^{204}Pb)_t = a_0 + \mu \ (e^{\lambda_1 T} - e^{\lambda_1 t}) \tag{6.49}$$

$$(^{207}Pb/^{204}Pb)_t = b_0 + \ (\mu/137.88) \ (e^{\lambda_2 T} - e^{\lambda_2 t}) \tag{6.50}$$

$$(^{208}Pb/^{204}Pb)_t = c_0 + \omega \ (e^{\lambda_3 T} - e^{\lambda_3 t}) \tag{6.51}$$

将式（6.49）和式（6.50）相除消去 μ，得：

$$[(^{207}Pb/^{204}Pb)_t - b_0]/[\ (^{206}Pb/^{204}Pb)_t - a_0] = 1/137.88 \cdot [(e^{\lambda_2 T} - e^{\lambda_2 t})/\ (e^{\lambda_1 T} - e^{\lambda_1 t})] \tag{6.52}$$

这就是 H-H 方程单阶段模式年龄计算公式，也称等时线方程，式（6.52）是一条直线方程，等号的右侧为直线的斜率，以 φ 值表示：

$$\varphi = \ (1/137.88) \cdot [\ (e^{\lambda_2 T} - e^{\lambda_2 t}) \ / \ (e^{\lambda_1 T} - e^{\lambda_1 t})] \tag{6.53}$$

φ 值与年龄 t 有关，当 $t = 0$（现代）时，φ 值最小，为地球 0 等时线，当 $t = T$ 时，$\varphi = 0$，因此式（6.53）为由 t 决定的不同斜率的一组通过原点（a_0、b_0）的直线（图 6.7）。也就是说，在同一时间 t 内从各种源区分离出来的单阶段铅仍然都落在这条直线上。由此可见，等时线 φ 值只与 $^{207}Pb/^{204}Pb$ 和 $^{206}Pb/^{204}Pb$ 比值对于 a_0 和 b_0 的增长率有关，增长率的比值只是 t 值的函数（μ 值已消失），因此等时线年龄比其他普通铅法的准确性稍高些。

由方程式（6.49）、（6.50）和（6.51）可知：按每个衰变系列来观察 $^{206}Pb/^{204}Pb$、$^{207}Pb/^{204}Pb$、$^{208}Pb/^{204}Pb$ 比值的演化，其比值除了是 t 的函数外，还与体系的 μ、ν、ω 值（U、Th 丰度）有关，显然 U/Pb、Th/Pb 比值愈高，单位时间内衰变的 Pb^* 愈多，相应比值增长愈快。如果给定现代 μ 值为 8、9、10，相应的 ν 值亦可计算出来（$\nu = \mu/137.88$），将上述各值代入方程式（6.49）和（6.50），按给定的年龄值 t，即可构成一组从原始铅点向外散开的扇形曲线簇（图 6.7）。这些曲线就是普通铅的单阶段增长曲线。同理亦可做出 $^{208}Pb/^{204}Pb$ 和 $^{206}Pb/^{204}Pb$ 之间的增长曲线。

在实际应用中，通常先用 H-H 法求得 φ 值年龄（亦可用其他测年方法），代入方程式（6.49）～（6.51），可分别求出 μ、ν、ω 值，并根据下式计算源区 Th/U 比值。

$$Th/U = \ (\omega/\mu) \ \times \ (99.275/100) \ \times \ (232.038/238.027) \tag{6.54}$$

计算出的 μ、ν、ω 值能反映铅矿物源区地球化学特征。值得注意的是：

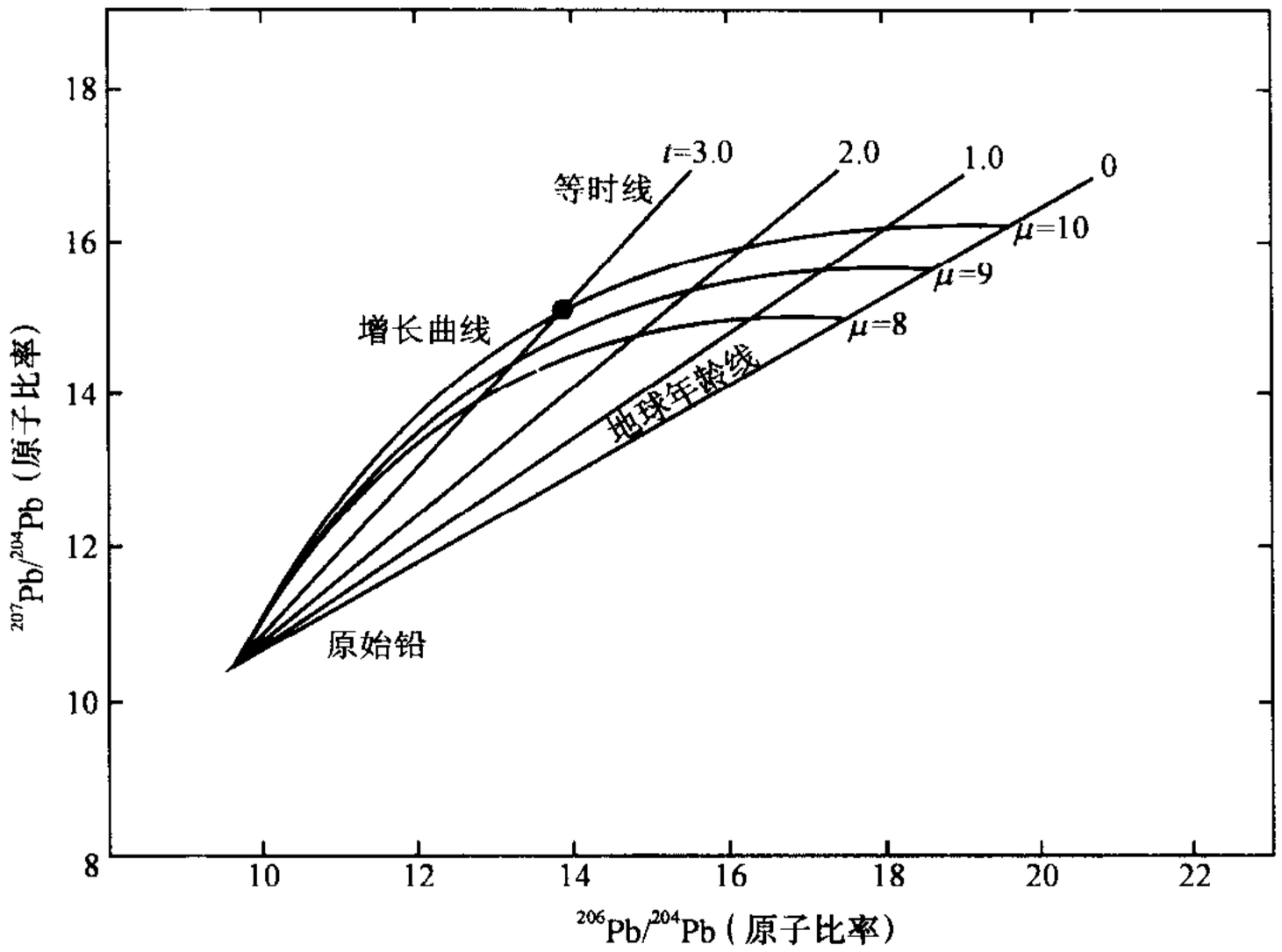


图 6.7　霍姆斯-豪特曼斯模式的等时线和增长曲线

（据 G. 福尔，1977）

由于 H-H 法的假设条件很苛刻，而地球体系是复杂的，演化是多阶段的，地质体中的铅是不同类型铅的混合等，因此所计算出的 φ 值年龄及有关参数往往与地质事实有较大的差异。为了改进 Holmes-Houtermans 的理论模式，Stacey-Keamers（1975）提出了对于正常铅在封闭体系中的两阶段演化模式，Faure（1977）提出了异常铅演化模式等。

6.2.4.2.3　铅同位素的地质示踪意义

（1）铅同位素演化与构造环境。B.R. 多伊和 R.E. 扎特曼在详细研究了世界上一些著名矿床和围岩的 Pb（Sr、Nd）同位素的演化后，发现单阶段、封闭及静态的 U、Th-Pb 体系很少，而地球的壳幔交换、体系的开放和构造环境的旋回发展是客观存在的。为此，他们用板块构造理论把 Pb 同位素的演化与板块构造体系和构造动力学结合起来，赋予铅同位素以构造环境意义（图 6.8），它从物质平衡和动力学观点上阐明了成矿的地质构造环境、成矿作用演化特征，提供了矿产战略预测的地球化学指标和模式。

（2）示踪地幔物质的不均一性。大量深海物质的铅同位素数据表明，地幔中铅同位素组成的不均一性不只局限于一两个海岛范围，而是一个普遍的、全球性的现象。图 6.9 给出了冰岛雷克雅斯大洋中脊地区 $^{206}Pb/^{204}Pb$ 原子比率与 1/Pb 之间的线性关系。这是区域地幔长期处于不均一状态的一个重要证据。因为一个组成均一或同位素达到均一化的地幔是不可能构成等时线的。在大洋拉斑玄武岩中获得了 17 亿 ~ 18 亿年间的 Pb-Pb 等时线，这与地幔 Rb-Sr 等时线

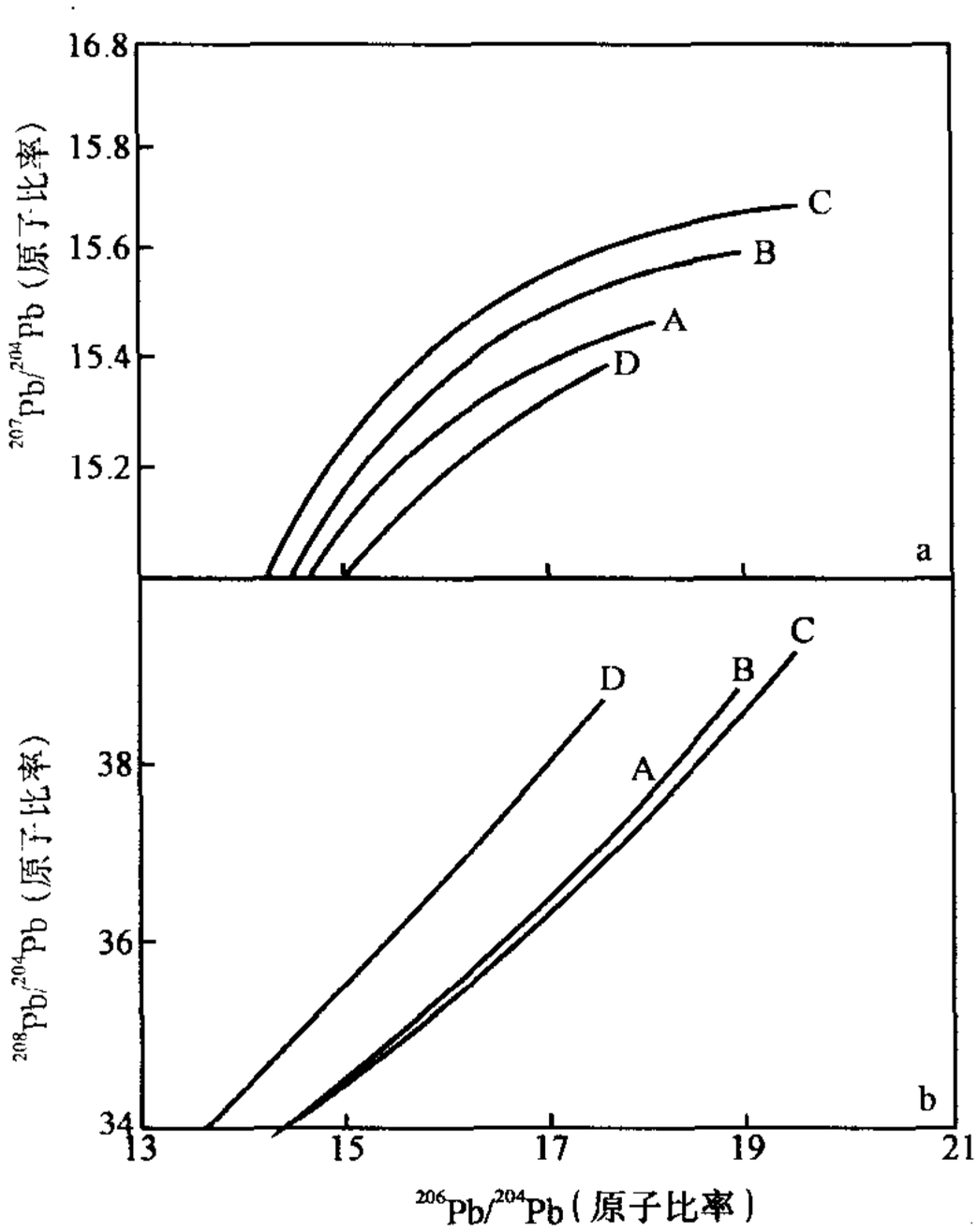


图 6.8　Zartman 铅构造模式中地幔、上地壳、下地壳和造山带的 Pb 同位素演化曲线

A—上地幔；B—造山带；C—上地壳；D—下地壳

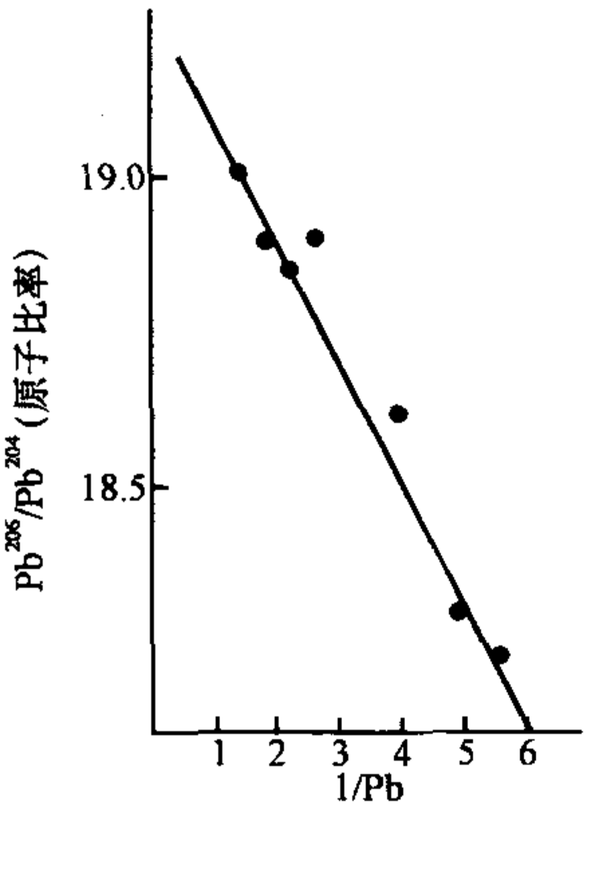


图 6.9　中脊地区 $^{206}Pb/^{204}Pb$ 与 1/Pb 之间的线性关系

年龄（16.2 亿年）接近，表明全球区域性地幔不均一性事件可能发生在 17 亿年左右。另外，全球来源于地幔的大洋拉斑玄武岩的铅同位素组成研究表明，南半球具有 DUPAL 型异常的高放射成因铅同位素组成，而北半球具有较低的放射成因铅同位素组成。对于南、北半球的这种差异的解释之一是：由于地球形成时的原始不均一性（欧阳自远，1996）。

（3）区域铅构造-地球化学省。研究表明，在不同的构造块体中铅同位素组成存在明显差异，而在同一块体内各种地质体的铅同位素组成具有相似性，即铅同位素的块体效应。根据铅同位素的块体效应，可划分铅的构造-地球化学省。例如，朱炳泉等（1993）和张理刚等（1993）都对中国东部进行了大尺度的矿石铅和花岗岩长石铅的铅同位素地球化学填图，将中国东部划分为若干个铅同位素构造地球化学省，并以此阐明块体的大地构造属性。

（4）示踪岩浆物质来源。由于不同源区岩浆岩中放射性元素的丰度不同，

铅同位素组成通常有明显差异，因而通过分析岩石的铅同位素组成能获得岩浆物质来源和岩石成因的重要信息。张宏飞等（1997）对秦岭地区不同时代花岗岩长石和基底岩石中铅同位素组成的研究表明，北秦岭新元古宙和早古生代花岗岩具有高放射成因铅的同位素组成特征，在进行了时间校正后，与北秦岭的基底岩石铅同位素组成相近，这表明北秦岭新元古宙和早古生代花岗岩的源区来自北秦岭块体。然而，晚古生代及其后形成的花岗岩以低放射成因铅同位素为特征，与南秦岭基底及其中花岗岩的铅同位素组成相类似。若属统一源区花岗质岩浆的演化，随花岗岩形成时代的由老到新，岩体中铅同位素比值应增高，但北秦岭花岗岩的铅同位素变化则相反，表明晚古生代及其后花岗质岩浆的源区发生了变化。经与 Nd、Sr 同位素综合示踪，其岩浆物质应来源于南秦岭基底，表明晚古生代南秦岭陆壳物质已俯冲叠置于北秦岭块体之下。

（5）示踪成矿物质来源。许多研究者在探讨成矿物质来源时，用矿床中铅同位素组成进行示踪，其研究思路是：进行矿石和赋矿围岩或可能与成矿有成因联系的火成岩体铅同位素组成的对比，如果矿石铅与围岩铅（沉积岩或火成岩）的同位素组成相似或年龄一致，则当围岩是沉积岩时矿床可能属于同生沉积矿床，若围岩是火成岩时矿床可能属于岩浆热液成因。若矿床围岩是不同时代的沉积岩，而且在不同地层中均有矿化，矿石铅同位素组成与围岩铅又迥然不同，矿质来源应与围岩无关，它是由热液从其他源区搬运来的。另外，对于成矿物质多来源的矿床，可进行两端员或多端员的混合模式计算，确定各组成端员的混合比例。

铅同位素在壳幔相互作用、壳幔物质再循环、环境质量评价及找矿勘探等方面也具有重要的指示意义。

6.2.5 K-Ar 法及^{40}Ar-^{39}Ar 法年龄测定

6.2.5.1 K-Ar 法

自然界钾有三个同位素，它们的相对丰度是$w(^{39}K) = 93.2581\%$，$w(^{40}K) = 0.01167\%$，$w(^{41}K) = 6.73021\%$。其中^{40}K 是放射性同位素，其衰变是分支衰变过程，即一方面以 89.33% 的几率通过 β^- 衰变形成^{40}Ca；另一方面以 10.67% 的几率通过 K 层捕获衰变成^{40}Ar。由于 Ca 是常量元素，^{40}Ca 又是其中丰度最高的同位素（96.94%），微量的放射成因^{40}Ca 所引起的 Ca 同位素组成变异是难以觉察的，因此 K-Ar 法计时只能应用$^{40}K \rightarrow {}^{40}Ar$ 这一分支，计算年龄的方程为：

$$^{40}Ar^* = (\lambda_e/\lambda)^{40}K\ (e^{\lambda t} - 1) \tag{6.55}$$

式中只考虑衰变成$^{40}Ar^*$ 的那部分^{40}K，因此需乘上一个系数 λ_e/λ，λ 为^{40}K 的总衰变常数，它是 λ_e（表示 K 层捕获的衰变常数）和 λ_β（表示 β^- 衰变常数）之和（表 6.3）。$\lambda = \lambda_e + \lambda_\beta = 0.581 \times 10^{-10}a^{-1} + 4.962 \times 10^{-10}a^{-1} = 5.543 \times$

$10^{-10}a^{-1}$，变换（6.55）式可得：

$$t = 1/\lambda \ln \left[1 + (\lambda/\lambda_e) \cdot (^{40}Ar^*/^{40}K)\right] \tag{6.56}$$

研究时将样品分成两份，一份通过同位素稀释法或通过其他方法测定 K 含量计算^{40}K；另一份用于测定^{40}Ar（$^{40}Ar^* = {}^{40}Ar - 295.5 \times Ar$），目前主要采用同位素稀释法计算获得$^{40}Ar$。

用式（6.56）计算的年龄必须满足以下条件：①岩石和矿物形成后钾氩体系始终保持封闭；②样品中不存在过剩氩，并对大气氩进行了合理的扣除。实际上这两个条件往往很难满足。一方面，氩是惰性气体，不可能进入矿物晶格，在发生变质、蚀变、风化，甚至机械破碎、辐射损伤、振动波冲击与制样过程等都能导致氩的丢失，从而使 K-Ar 年龄偏低，或者仅代表最后一次热事件的年龄。另一方面，样品中若混入大气氩或有过剩氩的存在，将使所测定的年龄偏老。因而必须进行混入大气氩的校正或过剩氩的检查，为了避免因氩的丢失或过剩得出错误的年龄值，通常采用 K-Ar 等时线法计算年龄。

钾是常量元素，可进行 K、Ar 同位素分析的矿物相当多，这是 K-Ar 法应用的一个优点，但考虑到岩石或矿物对氩的保存性差，并不是所有含钾的岩石或矿物都可用作 K-Ar 法年龄测定的对象。一般认为，角闪石、黑云母、白云母、高温碱长石等是 K-Ar 法年龄测定的理想矿物，新鲜的粗面岩、玄武岩、辉绿岩等也可给出有地质意义的年龄，沉积岩中的自生矿物海绿石和伊利石，在研究沉积地层的年龄中已受到重视。

6.2.5.2 ^{40}Ar-^{39}Ar 法

^{40}Ar-^{39}Ar 法是将 K-Ar 法对 Ar 绝对量的测定变为对 Ar 同位素比值的测定。该方法的原理是将含钾矿物置于核反应堆中，^{39}K 因热快中子照射而形成^{39}Ar，半衰期为 269a。测定被照射样品的$^{40}Ar/^{39}Ar$ 值，并计算年龄：

$$t = (1/\lambda) \ln (^{40}Ar^*/^{39}Ar \cdot J + 1) \tag{6.57}$$

式中：J 值可通过一个已知年龄的标准样品的 $(^{40}Ar^*/^{39}Ar)_S$ 来标定：

$$J = (^{40}Ar^*/^{39}Ar)_S (e^{\lambda t} - 1) \tag{6.58}$$

式中：$^{40}Ar^*/^{39}Ar$ 可根据对样品测定的$^{40}Ar^*/^{39}Ar$ 和$^{36}Ar^*/^{39}Ar$ 比值进行计算，即：

$$^{40}Ar^*/^{39}Ar = {}^{40}Ar^*/^{39}Ar - 295.5 \times {}^{36}Ar^*/^{39}Ar \tag{6.59}$$

用上述方法所得到的年龄称为“全部氩释放年龄”。这种年龄与常规的 K-Ar 法年龄一样，都要求放射成因^{40}Ar 没有从样品中逃逸过，也没有过剩氩的存在。这种年龄测量方法的优点是避开了常规 K-Ar 法中需用两份样品分别测量钾和氩同位素组成所引起的不均一性，从而提高了年龄测定的精度。

^{40}Ar-^{39}Ar 法分步加热技术：根据不同矿物中氩的析出特性，选择若干个温度段进行氩萃取，对各个温度段分别计算^{40}Ar-^{39}Ar 阶段年龄，做出不同氩析出阶段的年龄谱，它能显示出比常规^{40}Ar-^{39}Ar 法更多的信息。^{40}Ar-^{39}Ar 法分步加

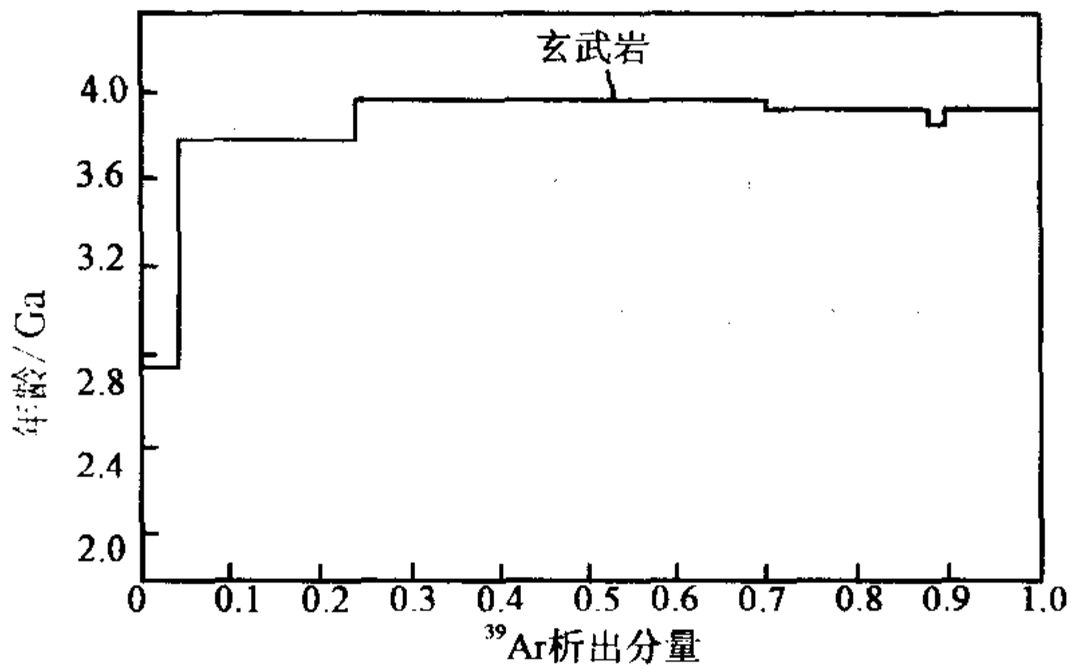


图 6.10　月球玄武岩^{40}Ar-^{39}Ar 坪年龄

热技术可用于讨论岩石的热历史或变质史。图 6.10 是一个月球玄武岩的^{40}Ar-^{39}Ar的年龄谱图，在图上显示出了三个坪年龄，除了一个 39 亿年的玄武岩年龄值外，还显示了 38 亿年和 27 亿年的坪年龄，后两个年龄很可能反映了月球玄武岩在 38 亿年前和 27 亿年前经受过的两次热事件。

6.2.6　^{14}C 法年龄测定

C 有三种同位素，它们是^{12}C（原子丰度为 98.89%）、^{13}C（原子丰度为 1.108%）、^{14}C（原子丰度为 $1.2\times10\%\sim10\%$）。^{14}C 是短寿命的天然放射性同位素，其半衰期为（5730 ± 40）a（Godwin，1962）。地球形成初期存在的^{14}C 早已衰变殆尽，目前自然界存在的^{14}C 是次生的。1933 年蒙哥马利第一次提出宇宙射线与大气的^{14}N 反应生成^{14}C 的可能，其中特别是宇宙射线中的慢中子与^{14}N之间的核反应为$^{1}n + {}^{14}N \rightarrow {}^{14}C + {}^{1}H$，在形成^{14}C 的同时还生成一个质子。^{14}C 在大气中通过氧化作用或同位素交换反应进入 CO_2，大气、水圈、生物体及岩石中都含有^{14}C。^{14}C 通过 β 衰变反应消耗，两者保持动态平衡。生物存活期间，体内保持与环境平衡的^{14}C 量。当生物体死亡以后，停止了从外界补给^{14}C,此后^{14}C 衰变量是时间的函数，因此，可以用^{14}C 法研究生物体死亡后经历的时间。

根据衰变反应$^{14}C \rightarrow {}^{14}N + \beta$和衰变定律，有：

$$^{14}N^{*} = {}^{14}C\ (e^{\lambda t} - 1) \tag{6.60}$$

通过式（6.60）可按 $A = A_0\, e^{-\lambda t}$求 t。式中 A 为样品中的放射性比度（以每分钟每克碳衰变次数为单位，dpm/g），A_0 为样品动、植物活着时的放射性比度，一般假设在^{14}C 法可测的年龄段内，宇宙辐射强度与现在相近，即 $A_0 = 13.56 \pm 0.07$dpm/g，由此得：

$$t = -1/\lambda \ln\ (A/A_0) \tag{6.61}$$

^{14}C 测年已为 60000 年以内的生物成因碳酸盐岩、冰川阶地、海崖变迁、

考古、古人类学、古气候学等提供了足够精度的年龄数据。然而，由于地球磁场的改变、宇宙射线通量的变化和碳同位素分馏效应的影响等，用^{14}C法所测得的年龄需要进行校正，目前已推导出多种校正公式以提高^{14}C的测年精度。

6.2.7 其他同位素年龄测定方法

在同位素地质年代学中，裂变径迹（FT）、不平衡U系、热发光等方法是适用于年轻地质体系的年龄测定方法。另外，新近发展起来的Lu-Hf和Re-Os法同位素地质年代学等新方法已投入使用。Lu-Hf和Re-Os同位素体系研究除了用于测年外，其Hf和Os同位素初始比值还可广泛用于地质示踪。

6.2.8 同位素封闭温度及冷却年龄

Dodson（1973）在对阿尔卑斯造山带K-Ar同位素年龄数据进行解释时提出了同位素封闭温度这一概念。封闭温度的意义是：对一个地质事件（侵入体的结晶和变质作用等）所涉及的各种同位素体系来说，并不是在矿物、岩石形成的那一瞬间就开始计时的，而必须当温度降低到能使该计时体系达到封闭状态时，即子体由于热扩散导致的丢失量可以忽略不计时，子体才开始积累，这个开始计时的温度就是封闭温度，所测得的年龄称为表面年龄或冷却年龄。因此说封闭温度就是由表面给出的那一个时间点的温度，显然是以扩散理论为依据的，并与冷却历史直接相关。冷却速度越慢，发生全部或部分子体丢失的时间越长，表面年龄和相应的封闭温度越低；反之，冷却速度较快，子体发生丢失的时间较短，得到的表面年龄和相应的封闭温度越高。

对于一个特定的同位素计时体系，若矿物的封闭温度较高并接近于矿物的形成温度，测定的年龄可代表矿物的形成年龄，若矿物的封闭温度较低，则所测定的年龄不能代表矿物的形成年龄，而只代表达到同位素体系封闭温度时至今的时间。因此，必须选择同位素计时体系那些具有较高封闭温度的矿物进行形成年龄测定。由封闭温度较低的矿物所获得的年龄，只能代表矿物的冷却年龄，只有在快速冷却的条件下才能接近于岩石或矿物的形成年龄。若后期变质热事件的变质峰期温度高于变质矿物的封闭温度，则所获变质矿物的年龄并不代表峰期变质年龄，而只是一个冷却年龄。

封闭温度可用两种方法进行估算：其一是地质方法，例如用变质矿物的组合估算混合年龄带的不同矿物的封闭温度，或用钻孔中观察到的同位素年龄梯度采用外推法估算开始保存它们放射成因子体产物的深度和温度；其二是实验法，用实验测定高温下子体产物丢失的速度来推测理论阻隔温度（Dodson，1973）。

根据现有研究，某些矿物的封闭温度总结于表6.5。

矿物的封闭温度和冷却年龄可用来研究地质体冷却历史和地质体的隆升历史，即：

表 6.5　不同矿物同位素封闭温度表

测年方法	矿物名称	封闭温度/℃	资料来源
U-Pb 法	锆石	750，＞800、900	Dodson，1985；Mezger，1990
	石榴子石	＞800	Mezger，1989
	钙铝榴石	775	Cliff，1982；Mezger，1990
	独居石	600～700	Cliff，1985；Compeland，1990
	榍石	＞500	Cliff，1982
	金红石	380～420	Mezger，1990
	磷灰石	350	Cliff，1982
Rb-Sr 法	全岩	650、680～750	Dodson，1984；Cliff，1985
	白云母	500、600～650	Cliff，1985；Jager，1987
	黑云母	300、350	Dodson，1985；Mezger，1987
	长石	300	Cliff，1985；Jager，1987
Sm-Nd 法	全岩	650、＞750	Dodson，1986；Humphrises，1990
	石榴子石	～700	Dodson，1986
	角闪石	600～700	Mezger，1989
K-Ar 和 Ar-Ar 法	辉石	600、650	York and Hall，1980
	角闪石	500、600、＞650	Berger and York，1981、1982
	透长石	400、450	York and Hall，1985、1989
	白云母	350、380、400	Purdy，1975；Martinez，1992
	金云母	300、450	Dodson，1979；Martines，1992
	黑云母	250、300、350	Dodson，1979；Harrison，1982
	斜长石	230、300	Berger and York，1981；Harrison，1981
	钾长石	220、250	York，1982；Harrison，1982
	正长石	160、200	York，1982；Harrison，1982
	微斜长石	140、150	Harrison，1982；York，1981
FT（裂变径迹法）	锆石	180、220	Harrison，1980；Jger，1977
	磷灰石	110、120	Harrison，1980；Jger，1977

$$\text{冷却速率} = \Delta T/\Delta t\text{；隆升速率} = \text{冷却速率/地温梯度}$$

式中：ΔT 为两个矿物的封闭温度之差；Δt 为两个矿物的冷却年龄之差。

6.2.9　同位素年代学的地质意义

随着理论研究的深入和分析技术的逐步完善，同位素年代学的研究领域和应用范围不断扩大，已成为地球科学中一项基础工作。无论是对宇宙的起源还是月球、陨石、地球等天体演化，或者地质年代表的编制、前寒武纪岩石的测

年、地壳运动旋回的规律性、区域地质年表及成矿时代和成矿期的划分等，同位素年代学都成为不可缺少的研究手段之一。

同位素地质年代学提供了较精确的全球统一的地质年表，使寒武纪以后(显生宙)生物地层学年代定量化(表6.6)，并为解决前寒武纪(隐生宙)地

表 6.6　显生宙同位素地质年代表

地质时代			伦敦地质学会(1964)	前苏联年龄制定委员会（1964）	国际地质年代学委员会推荐（1967）	李四光(1969)
新生代 Kz	第四纪	Q	1.5 ~ 2	1.5	1.5 ± 0.5	2 或 3
	第三纪	N_2	7	12 ± 1	9 ± 3	12
		N_1	26	26 ± 1	25 ± 2	25
		E_3	37 ~ 38	37 ± 2	37 ± 2	40
		E_2	53 ~ 54	60 ± 2	58 ± 4	60
		E_1	65	67 ± 3	67 ± 3	70
中生代 Mz	白垩纪	K_2	100	137 ± 5	137 ± 5	135
		K_1	136			
	侏罗纪	J_3	162	195 ± 5	195 ± 5	180
		J_2	172			
		J_1	190 ~ 195			
	三叠纪	T_3	205	204 ± 10	230 ± 10	225
		T_2	215			
		T_1	225			
古生代 Pz	二叠纪	P_2	240	285 ± 10	285 ± 10	270
		P_1	280			
	石炭纪	C_2	325	340 ± 10	350 ± 10	350
		C_1	345			
	泥盆纪	D_3	359	410 ± 10	410 ± 10	400
		D_2	370			
		D_1	395			
	志留纪	S	430 ~ 440	440 ± 10	440 ± 15	440
	奥陶纪	O_2	445	500 ± 20	500 ± 15	500
		O_1	500			
	寒武纪	ϵ_3	515	≥570	570 ± 15	600
		ϵ_2	540			
		ϵ_1	570			

注：表中数字均代表时代下限，同位素年龄以 Ma 为单位。

质时代的划分及对比提供了依据。

表 6.6 列出了 1964 年以来国际上公布的代表性的寒武纪以后的地质年代表。从表中可以看出，不同地区的数据有惊人的相似性，说明世界各地地质变动历史有一定的同步性，地质历史上的重大事件在全球是接近同期的。但由于地球物质和能量分布的不均匀性，各地区地质作用发生的时间和发育的程度又有某些差异。

表 6.7　世界前寒武纪分区同位素地质年表

中国 范嗣昆等，1986			前苏联 Shcherbak,1984		明尼苏达 Goldich,1975		加拿大 Stakwell,1985		中非地盾 Goodwin,1985	
	古生	峡东群		文德群		温德米尔群				
		700		680						
	新元古代	震旦系 南沱层，五行山群	里菲系	卡拉陶群	伯尔特		元古宙A	哈德伦代 阿蒙德逊群 (格伦维尔运动)	元古宙A	哈德伦代 加丹加群 (基巴兰运动)
		850				750 — 850				
		青白口群				密索尼群上部				
元		1100		1100		1100		1100		1100
		蓟县群		尤马廷群	晚前寒武系	(基维诺运动) 密索尼群下部	元古宙	赫里克代 克文诺群 格林维尔群 (哈德逊运动)	元古宙	赫里克代 基巴利群 布拉廷系 (埃布尔尼运动)
		1400		1400		1450				
古	中元古代	南口群		布尔兹群		(彭诺肯运动)				
		1700		1650		1750		1800		1800
宙		长城群	Pt_2	克里沃依群 卡累利群	中前寒武系		元古宙B	阿非布代 安尼米克群 沃拉斯屯群 (基诺兰运动)	元古宙B	阿非布代 鲁基兹群 乌班达群 (卡赛运动)
		2000		2000		(阿尔戈曼运动)				
	古元古代	朱杖子群	Pt_1	基洛夫格勒尔岩						
		~2200								
		平型关花岗岩 五台群								
		2500~2560								
	新太古代	阜平群 迁西群	Ar_2	康卡霍夫群 第聂伯杂岩	早前寒武系	蒙特维多片麻岩	太古宙D	新太古代 基木斯克群 阿伯特群	太古宙D	新太古代 卡维隆群 下基巴利群
		2800								
太		鞍山花岗岩 鞍山群								
		3100~3200?		3200				3200		3200
古	古太古代	3400~3500	Ar_1	阿乌利群				古太古代 摩尔东群		古太古代 戛干群
		原始地壳								
宙				3700		3700		3600 (摩尔东运动)		3600 (玻姆运动)

注：表中数字的单位为 Ma。

前寒武纪是地球起源和发展的早、中期阶段，占整个地球历史的85%以上，也是大陆壳形成和生长以及Fe、Cu、Au、Pb、Zn、U矿产最重要的形成时期。由于前寒武纪缺乏化石，生物地层学方法的运用受到很大限制，因此前寒武纪岩石的同位素年代学研究有特殊的作用。自20世纪80年代以来，地质年龄测定的精确度和准确度不断提高，在前寒武纪地质研究比较深入的波罗的地盾、乌克兰地盾、加拿大地盾和南非地盾等，已先后确定了多处35亿~38亿年以上的古老地核；我国已获得的冀东迁西群斜长角闪岩、黑云母斜长片麻岩的Sm-Nd等时线年龄为35.08亿年（北京铀矿地质研究所，1986）。另外，前寒武纪地质和地球化学的研究，积累了大量前寒武纪年代学数据（表6.7），为前寒武纪年代构造格架的研究打下了坚实基础。

6.3 稳定同位素地球化学

稳定同位素地球化学研究稳定同位素在天然物质中的组成和变化规律，并用于解决地质和地球化学问题。由于同一元素的稳定同位素质量不同，它们在物理-化学和热力学性质上就存在一定的差异，特别是氢、氧、碳、硅等质量较小的元素，同位素间的相对质量差较大，在自然界各种物理、化学作用（如蒸发、扩散、渗透、吸附、结晶、交代、沉积及生物作用）过程中有可能发生明显的同位素分馏，因此，自然物质中同位素组成的变异是物理化学条件的反映。

近年来，稳定同位素地球化学以同位素分馏理论为基础，将重点从同位素平衡体系转向非平衡体系（如同位素交换动力学），激光探针同位素分析技术的日趋成熟，又大大促进了应用研究。目前，稳定同位素应用正向着地球科学的各个领域渗透，研究已涉及水圈、古海洋、气候学、冰川学、古环境、考古学、天体化学等领域。

6.3.1 氢、氧同位素地球化学

氢、氧是自然界中最重要和分布最广的元素之一，它们既是造岩元素，又在岩石圈、水圈、大气圈和生物圈中构成各种挥发相，在成岩、成矿和控制自然作用环境方面起着极为重要的作用。

自然界氢有三个同位素：^{1}H（氕，H）、^{2}H（氘，D）、^{3}H（氚，T）。氕、氘是稳定同位素，氚是放射性同位素。氧有三个稳定同位素^{16}O、^{17}O、^{18}O，它们的相对丰度值分别为99.762%、0.038%和0.200%。

一般采用原子比率D/H、$^{18}O/^{16}O$或相对富集度δD、$\delta^{18}O$值表示氢、氧同位素组成：

$$\delta D\ (‰) = [\ (D/H)_{样}/\ (D/H)_{标} - 1] \times 1000 \qquad (6.62)$$

$$\delta^{18}O\ (‰) = [\ (^{18}O/^{16}O)_{样}/\ (^{18}O/^{16}O)_{标} - 1] \times 1000 \qquad (6.63)$$

自然界中 δD 值的变化要比 $\delta^{18}O$ 大得多，10‰的相对富集度变化对于氢是微不足道的，但对于氧同位素已是相当可观了。常测定含水矿物和羟基矿物的 δD，$\delta^{18}O$ 的对象包括进入（硅酸盐、氧化物的氧，羟基氧等）晶体结构的氧，测定前应除去可能存在的全部吸附水和层间水。

6.3.1.1　自然界中氢氧同位素的分馏

(1) 蒸发-凝聚分馏。由于氢有两种稳定同位素和氧有三种稳定同位素，因此水可能有九种不同的同位素分子组合。各种同位素分子的蒸气压与分子质量成反比，因此在水的蒸发过程中，轻的水分子 $H_2^{16}O$ 比重的水分子 $D_2^{18}O$ 易蒸发而富集于蒸汽相，在凝聚作用中重的水分子优先凝结，导致在液、汽相间发生氢、氧同位素的物理分馏。现分别以 R_v、R_l 代表汽相和液相中的同位素比值，则，氧同位素分馏系数 $\alpha\ ^{18}O$ 为：

$$\alpha^{18}O = R_l/R_v = (\delta^{18}O_l + 1000) / (\delta^{18}O_v + 1000)$$

25℃实验测得：$\alpha^{18}O = (^{18}O/^{16}O)_l/\ (^{18}O/^{16}O)_v = 1.0029$；

$$\alpha D = (D/H)_l/\ (D/H)_v = 1.071$$

由于氢的同位素间质量差值比氧大，D 的分馏效应比 ^{18}O 大 7.72 倍。赤道大洋有最强的蒸发作用，海水的蒸发作用使汽相富集轻的水分子，云的凝聚过程重的分子优先凝成雨。水分子经过反复多次的蒸发 - 凝聚分馏作用使内陆及高纬度地区雨、雪集中了最轻的水，而在低纬度地区大洋中出现最重的水，δD 和 $\delta^{18}O$ 平行变异。克雷格（Craig）统计了不同纬度的大量大气降水样品的氢氧同位素成分后得出以下统计关系式：

$$\delta D = 8\delta^{18}O + 10 \qquad (6.64)$$

如图 6.11，大气降水沿直线演化，该直线称为 Craig 线，也叫大气降水线，由 SMOW 到极地雪大体表示出沿纬度由低向高变化。图中还表示了内陆盆地水的同位素组成，这种水因过度的蒸发 - 凝聚分馏而加重，并且地表水由于与岩石

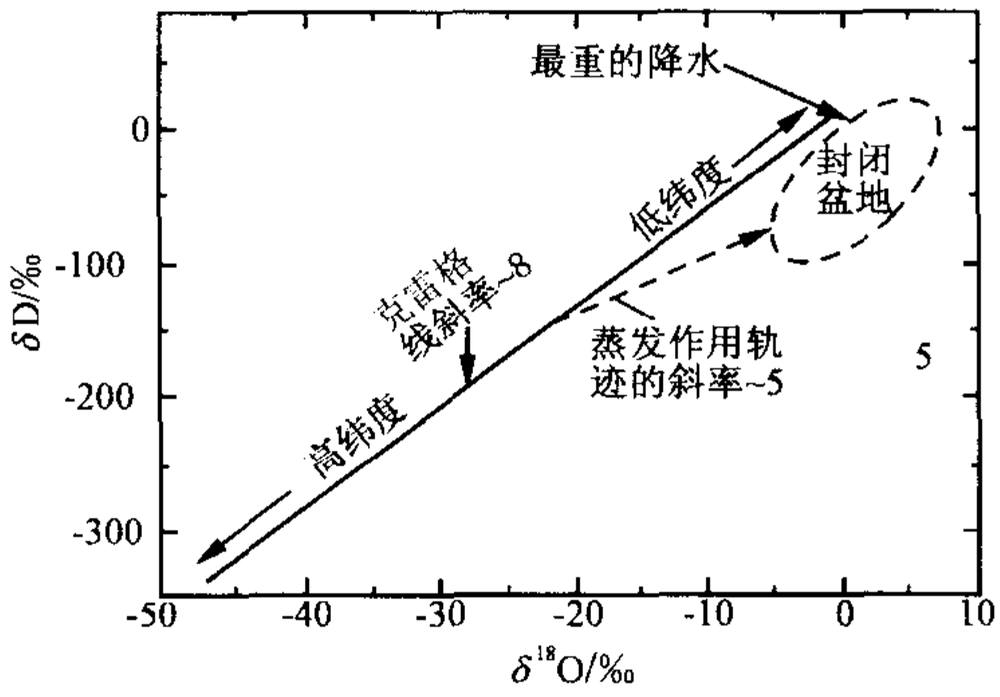


图 6.11　大气降水同位素组成的纬度效应，
内陆湖盆地水因过度蒸发而偏离 Craig 线

中的同位素交换会偏离 Craig 线，以斜率为 5 的直线与 Craig 线相交，交点反映该地的纬度。单纯的物理分馏将产生自然界最轻的水，而水与岩石反应会使同位素成分加重，因此，其他成因水的同位素成分均在 Craig 线右侧。

（2）水-岩同位素平衡分馏。当大气降水同岩石接触，水与矿物间发生的 O（H）同位素交换反应可达到平衡。其代表性的反应如下：

$$1/2Si^{16}O_2 + H_2^{18}O \rightleftharpoons 1/2Si^{18}O_2 + H_2^{16}O,\ \alpha = 1.0492$$

$$1/3C^{16}O_3^{2-} + H_2^{18}O \rightleftharpoons 1/3C^{18}O_3^{2-} + H_2^{16}O,\ \alpha = 1.0286$$

在 25℃时有较大的分馏系数，使岩石中富集了^{18}O，而在水中富集^{16}O。由于大部分岩石中氢的含量很低，因此水-岩同位素交换反应中氢同位素成分变化不大。但实验证明，在含 OH^- 的矿物中，水-岩反应结果使矿物的 δD 增高。

（3）矿物晶格的化学键对氧同位素的选择。研究表明，当火成岩和变质岩达到氧同位素平衡时，岩石中矿物的氧同位素有一个相应的分馏次序（表 6.8），其中 Si-O-Si 键的矿物最富^{18}O，其次为 Si-O-Al，Si-O-Mg，Si-O-Fe 键矿物等，含有（OH）的矿物^{18}O 最贫，这与水分子富集^{16}O 的规律是一致的。泰勒等指出，矿物的化学成分、晶体构造、形成温度、氧化状态等都影响同位素分馏的方向和分馏强度。

表 6.8　造岩矿物富集^{18}O 的次序

$\delta^{18}O$ 值减少	
	石英、白云石、硬石膏
	碱性长石、方解石、文石
	白榴石
	霞石、蓝晶石
	钙长石
	海绿石、十字石
	硬柱石
	石榴子石、普通辉石、角闪石
	黑云母
	橄榄石、榍石
	绿泥石
	钛铁矿、金红石
	磁铁矿、赤铁矿
	烧绿石

（4）生物分馏作用。植物的光合作用使^{18}O 在植物中富集，释放出来的 O_2 富含^{16}O，反应如下：

$$2H_2^{16}O + C^{18}O_2 \rightleftharpoons 2\ (HC^{18}O)_n + {}^{16}O_2$$

上式说明光合作用的实质是水的去氢作用，植物将水分解，与其中的 H 和 CO_2 结合成有机化合物分子 $(HCOH)_n$。活的生物体、有机质、生物碳酸盐等都具有较高的 $\delta^{18}O$ 值。

6.3.1.2　各种自然产状水的同位素组成

自然体系中氢氧同位素的分馏导致不同产状的水具有不同的同位素组成。岩石中由于氢的含量低，水-岩反应的 δD 变化不大，而只表现为 $\delta^{18}O$ 的变异。水-岩质量比愈低，含水少的岩石体系中水的 $\delta^{18}O$ 愈高，如变质水、岩浆水的同位素组成具有特殊的变化范围（图 6.12）。岩浆水在高温下与硅酸盐熔体达到平衡时，$\alpha \rightarrow 1$，因此有与岩浆岩相似的同位素组成。

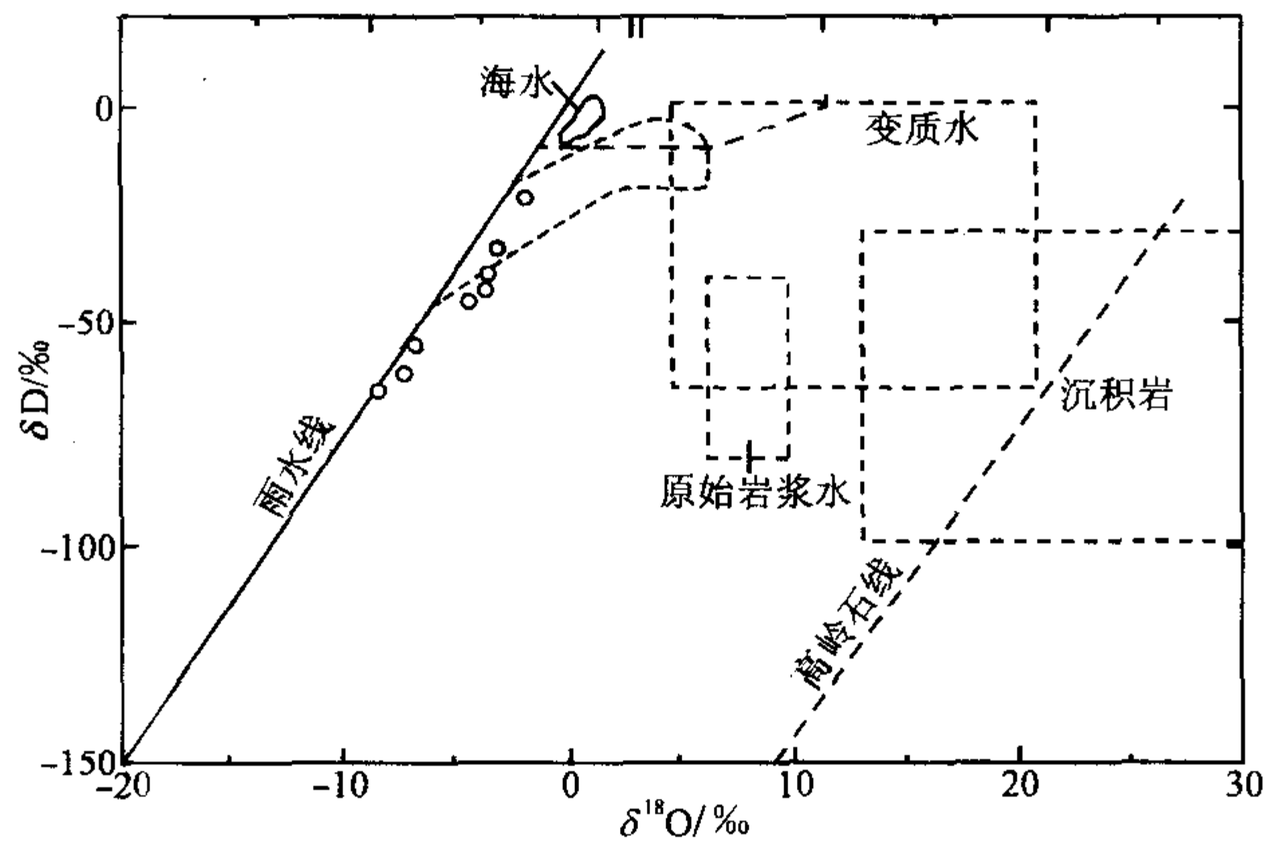


图 6.12　不同产状水的 $\delta^{18}O$ 和 δD 组成

根据大量资料统计，不同产状水的同位素组成如下：

（1）大气降水。这种水 $\delta D = -350‰ \pm 100‰$，$\delta^{18}O = -50‰ \pm 5‰$，主要由物理分馏作用控制，沿 Craig 线分布。标准平均海水（SMOW）的氢氧同位素组成不在 Craig 线上，代表低纬度海水蒸发后的残留液相。内陆蒸发盆地水可以看成是过度蒸发作用的残余液相，δD 和 $\delta^{18}O$ 值都比当地降水偏大。

（2）温泉、地热水。指大气降水经深循环加热的水。这种产状水的 δD 与当地纬度有关，但 $\delta^{18}O$ 值变化较大，主要由于与岩石发生了同位素交换作用。因此某一地区的温泉或地热水样品在 $\delta^{18}O$-δD 图上沿一条水平线分布，水温愈高 $\delta^{18}O$ 正偏愈大。

（3）封存水（包括深成热卤水、油田水）。它是海水或大气降水深循环后长期封存的产物，以高盐度、高矿化度为特征，其 $\delta^{18}O = -16‰ \pm 25‰$，$\delta D = -25‰ \sim -120‰$。水的同位素组成投点常延伸到当地大气降水的成分点，图 6.11 多数产于沉积岩中的封存卤水具有较高的 $\delta^{18}O$，其最高值出现在具生

物成因的沉积岩中，当水-岩比例较低时，水的同位素成分接近岩石。

（4）变质水。这种水来源复杂，产状多变，同位素组成变化较宽，$\delta^{18}O = -16‰ \pm 25‰$，$\delta D = -20‰ \sim 140‰$，多具混合成因。高温变质水易与岩石达到同位素交换平衡，因此，变质热液的同位素成分可指示变质环境、原岩性质和流体的来源。

（5）原生水及岩浆水。指来自于地幔与超基性岩平衡的水。因处于高温环境，故 $\alpha \rightarrow 1$，水的同位素组成接近于岩石，即 $\delta^{18}O = +5‰ \sim +9‰$，$\delta D = -50‰ \sim -85‰$，以变化范围窄为特征。非幔源的岩浆水有与初生水相似的同位素组成，一般具有稍大的变化范围，以岩浆岩的高温弱分馏为其共同特征。

6.3.1.3 岩石中的氧同位素组成

（1）岩浆岩。氧同位素组成在岩浆岩中平衡共生的矿物间有规律地变异。如花岗岩中矿物的 $\delta^{18}O$ 值（‰）为：石英（8，9 ~ 10.3）→碱性长石（7.0 ~ 9.1）→斜长石（6.5 ~ 9.3）→角闪石（5.9 ~ 6.9）→黑云母（4.4 ~ 6.6）→磁铁矿（1.0 ~ 3.0）。达到同位素平衡时相邻矿物间的 $\delta^{18}O$ 相差约 1.5‰ ~ 2‰。如不符合以上顺序或差值偏离太大，说明平衡可能受后期作用的破坏。在岩浆结晶分异过程中，由于 SiO_2 最富集 ^{18}O，偏酸性的岩浆岩与偏基性的岩浆岩相比，前者具有较高的 $\delta^{18}O$ 值。据大量资料统计，幔源镁铁质岩石具有狭窄的 $\delta^{18}O$ 值分布范围，变化于 5‰ ~ 7‰，与球粒陨石（3.7‰ ~ 6.3‰）相接近，基性岩（辉长岩、玄武岩）和中性岩（安山岩、粗面岩等）具有十分相似的同位素组成，其 $\delta^{18}O$ 值一般变化于 5.5‰ ~ 7.4‰之间，而花岗岩类 $\delta^{18}O$ 值较高，并具有较大的变化范围，其值为 7‰ ~ 13‰。下列因素影响岩浆岩中的氧同位素组成：①岩浆的源区性质；②岩浆结晶分异效应；③岩浆结晶作用的温度；④岩浆与水溶液及围岩的同化混染作用；⑤在岩浆固相线温度下矿物重新平衡所产生的退化效应。

（2）沉积岩。由于沉积岩的来源及形成环境较为复杂，加上后期作用和生物作用的参与等影响，沉积岩的氢氧同位素组成的变化范围比其他岩类要大得多。沉积岩中的氢氧同位素组成受两个主要反应控制：①水-岩同位素平衡，低温水-岩同位素反应分馏强，如碳酸盐岩和粘土岩，具有高的 $\delta^{18}O$ 和 δD 值；②经生物分馏生物沉积岩中出现了地壳中最高的 $\delta^{18}O$ 和 δD。总的来讲，沉积岩以高 $\delta^{18}O$ 和 δD 值为特征。碎屑沉积岩主要由石英、长石、岩屑及某些副矿物组成，通常认为碎屑矿物与周围介质（海水或淡水）之间的同位素交换很难达到平衡，因此碎屑沉积岩中同位素组成是不均一的，并且在很大程度上可以反映沉积物源区的特征。对于岩石化学风化形成的粘土矿物，如高岭石、蒙脱石、伊利石以及数量较少的三水铝石和钛铝氧化物等，它们的氢氧同位素组成主要取决于粘土矿物形成过程中与其相接触的水的同位素组成、水与各种风化产物之间的同位素分馏系数及环境温度。由于参与风化作用的大气降水的数

量比母岩大得多，因而母岩的同位素组成对风化产物同位素组成的影响不大。粘土矿物的 $\delta^{18}O$ 一般变化于 13.7‰ ~ 28.5‰之间，δD 变化于 -35‰ ~ 125‰之间。化学沉积碳酸盐岩，一般最富 ^{18}O，如现代海相碳酸盐岩的 $\delta^{18}O$ = +28‰ ~ +30‰，与生物成因有密切联系。在地质历史上海相碳酸盐的 $\delta^{18}O$ 值有随形成时代变老而逐渐降低的趋势。淡水碳酸盐岩较之同时代的海相碳酸盐岩 $\delta^{18}O$ 值要低，这与淡水较海水 $\delta^{18}O$ 值偏低有关。

（3）变质岩。在变质作用过程中，矿物的氢氧同位素组成由于其内部的平衡或其与各储库的平衡交换而发生明显变化，这种变化不仅与变质程度有关，而且与变质原岩的同位素组成、变质过程共生矿物的同位素平衡程度、孔隙溶液成分及其与被变质岩石间的同位素交换程度有关。

6.3.1.4 氧同位素测温

前已指出，平衡共生的矿物相之间同位素分馏系数 α 是温度 T 的函数，其通用关系式为：

$$1000\ln\alpha = A \times 10^6/T^2 + B \tag{6.65}$$

式中：α 为分馏系数；T 是绝对温度；A、B 是常数，由实验确定。上式是同位素地质温度计的基本公式。

由式（6.65）可见，共生矿物相之间分馏系数 α 的自然对数与绝对温度平方的倒数（$1/T^2$）呈线性关系。对于大多数同位素交换反应可适用的温度区间为 100 ~ 1200℃。由于样品的同位素成分以相对富集度 δ 的形式给出，必须将 α 变成 δ，为此按式（6.65）将两平衡共存相的 χ 值差表示为：

$$1000\ln\alpha_{A-B} \approx \delta A - \delta B = A \times 10^6/T^2 + B \tag{6.66}$$

将共生矿物实测 δ 值代入式（6.66），并根据实验参数 A、B 求解 T。

应用式（6.66）计算地质温度的前提是：①两共生矿物相达到了同位素交换平衡，并且未受后期作用的改造；②矿物对之间的分馏系数大，以确保待测温度有一定的精度；③参数 A、B 已由实验准确测定，待测温度在实验参数的有效应用范围以内。

氧同位素测温方法可分为两类：外部测温法和内部测温法。

外部测温法是根据矿物-水体系中同位素分馏系数 $\alpha_{矿物-水}$ 及计温方程参数直接确定的矿物与流体相间的平衡温度。具体作法是测定矿物及与其平衡的矿物包裹体中水的 $\delta^{18}O$ 值，对近代或年轻的沉积岩，可以使用海水的 $\delta^{18}O$。应当指出的是，应用氧同位素测温法测定包裹体水时应选择非含氧矿物包裹体，因为封闭在含氧矿物中的包裹体水，在成岩、成矿后的降温过程中，会与矿物水发生新的同位素交换，已不能代表成岩、成矿时的同位素组成。

内部测温法指当岩浆岩或变质岩形成时，两共生矿物与一个公共流体相达到平衡，两矿物的 $\delta^{18}O$ 之间存在一个平衡态差值，可由 $\alpha_{矿物-矿物}$ 及计温方程计算出两矿物的平衡温度。

实验已积累了一批矿物-水和矿物-矿物的氧同位素参数资料（表 6.9、6.10），应用这些资料可方便地进行地质温度计算。

表 6.9　不同温度范围矿物—水间同位素分馏系数

矿　物	*A*	*B*	温度范围/℃	资料来源
石英	+3.38	-3.40	200 ~ 500	Clayton et al., 1972
石英	+2.51	-1.96	500 ~ 750	Clayton et al., 1972
石英	+4.10	-3.70	500 ~ 800	Botting et al., 1973
白云母	+2.38	-3.89	350 ~ 650	O'Nell et al., 1969
白云母	+1.90	-3.10	500 ~ 800	Bottinga et al., 1973
长石	2.91 ~ 0.76β	-3.41 ~ 0.42β		O'Neil et al., 1969
碱性长石	+2.91	-3.41	350 ~ 800	O'Neil et al., 1969
钙长石	+2.15	-3.82	350 ~ 800	O'Neil et al., 1969
长石	+3.13 ~ 1.04β	-3.70	500 ~ 800	Bottinga et al., 1973
磁铁矿	-1.59	-3.60	700 ~ 800	Anderson et al., 1971
磁铁矿	-1.47	-3.70	500 ~ 800	Bottinga et al., 1973
方解石	+2.78	-3.40	0 ~ 800	O'Neil et al., 1969
硬石膏	+3.878	-3.40	100 ~ 500	Lioyd, 1969
金红石	-4.1	+0.96	575 ~ 775	Addy et al., 1974

注：β是长石中钙长石的摩尔数。

表 6.10　500℃以上的平衡条件下矿物-矿物氧同位素测温参数

矿　　物	*A*	*B*
石英-磁铁矿	+5.57	0
石英-斜长石	+5.57 ~ 1.4β	0
石英-白云母	+2.20	-0.60
斜长石-白云母	+1.23 ~ 1.04β	-0.60
斜长石-辉石	+1.70 ~ 1.04β	0
斜长石-橄榄石	+2.94 ~ 1.04β	0
斜长石-石榴子石	+1.91 ~ 1.04β	0
斜长石-角闪石	+2.178 ~ 1.04β	-0.30
斜长石-黑云母	+2.72 ~ 1.04β	-0.60
斜长石-钛铁矿	+4.32 ~ 1.04β	0
斜长石-磁铁矿	+4.60 ~ 1.04β	0
辉石-橄榄石	+1.24	0
辉石-石榴子石	+0.21	0

注：β是长石中钙长石的摩尔数。　　（据 Bttonga 等，1973、1975）

6.3.1.5 氢氧同位素的示踪应用

(1) 确定成矿液体的来源及矿床成因。水是成矿流体的基本组分，研究成矿溶液中水的来源是揭示矿床成因的关键。形成矿床的成矿溶液可来自于热卤水、同生水、大气降水、变质水和岩浆水等，而成矿溶液中水的氢氧同位素组成是研究不同成因水的重要示踪剂。溶液中水的氢氧同位素组成可由两种方法获得：①矿物气液包裹体测定；②测定矿物中的同位素组成，通过成矿温度和据式 (6.66) 计算出与矿物平衡的水的同位素组成。以 Mississippi Valley 铅锌矿床的成因为例，对该矿床所作的氢氧同位素研究表明，液体包裹体中水的 δD 值为 $-5‰ \sim -35‰$，根据热液矿物方解石、白云石和石英氧同位素组成及矿床的形成温度计算，与上述矿物平衡的成矿溶液水的 $\delta^{18}O$ 值为 $-3‰ \sim 4.7‰$。这与矿床附近油田卤水的氢氧同位素组成相似，从而认为成矿溶液主要来自油田卤水。在一定的地质条件下，受热的油田卤水（同生水）可能是从巨厚沉积物中被挤压出来的，然后在对流循环过程中将下部岩石中的成矿物质淋滤出来，逐步演化为成矿溶液，在有利的物理-化学条件下成矿。成矿溶液常可能具多来源特征，这可从成矿溶液中水的氢氧同位素组成加以判别。通过不同成矿阶段氢氧同位素组成的研究可揭示成矿溶液的演化特征。

(2) 确定岩石的成因。氧同位素研究可有效地确定火成岩的物质来源，并进行岩石成因类型的划分。例如，来自陆壳碎屑物质部分熔融形成的 S 型花岗岩，其 $\delta^{18}O$ 值一般大于 10，而来自陆壳火成物质部分熔融形成的 I 型花岗岩一般 $\delta^{18}O$ 小于 10，由幔源岩浆分异形成的 M 型花岗岩，其 $\delta^{18}O$ 值较低。又如，大别地区在超高压变质过程中形成的含柯石英榴辉岩（形成深度 > 80 km）中，石榴子石和绿辉石的氧同位素组成有较大的变化范围（$\delta^{18}O$ 变化于 $-10.4‰ \sim +7.4‰$），多硅白云母氢同位素变化范围较小（δD 为 $-104‰ \sim -73‰$）。榴辉岩中各矿物氧同位素组成的协变关系表明已达到了氧同位素平衡，平衡温度为 550 ~ 750℃。榴辉岩中异常低的 $\delta^{18}O$ 值（负值）只有当岩石与古大气降水中的同位素充分交换后才能实现。这表明超高压变质岩的原岩是近地表的火山岩并与大气降水进行过强烈作用，从而揭示了榴辉岩的原岩在俯冲到地幔后其氧同位素组成并没有受上地幔氧同位素组成（约为 5.7‰）的影响，说明超高压变质作用形成的榴辉岩在地幔中存留的时间很短，(郑永飞等，1998)。

(3) 古气候示踪。温度和湿度是表征气候变化的基本参数，可按其不同组合划分气候变化类型。对于现代的气候类型可以根据气象观测资料得到，而古气候类型的确定则依赖于各种地质、地球化学记录，如海洋沉积物、冰心、黄土-古土壤、湖泊沉积物、洞穴沉积物等。它们保存着丰富的古气候、古环境变化的信息。其中氢、氧同位素（碳同位素）组成的变异是古气候、古环境的重要示踪剂。冰心是保存古气候、古环境演变信息最好的“记录”之一，它不

但记录的时间尺度长，而且可提取的参数多，分辨率高。以冰心氢、氧同位素组成研究为例：大气降水中的 $\delta^{18}O$ 以夏季高、冬季低为特征，即降水中 $\delta^{18}O$ 组成与温度成正相关关系，形成了冰雪层中 $\delta^{18}O$ 的韵律变化。由于氧同位素存在着这种明显的季节性变化，只要建立一个地区 $\delta^{18}O$ 和 δD 值与温度之间的关系，就可以将这个地区冰心中 $\delta^{18}O$ 和 δD 值随深度的变化，解释为冰面气候随时间的变化，从而建立冰心的时间序列。C.Lorius 等人（1984、1989）对南极地区冰心 $\delta^{18}O$ 值分析表明：温度每下降 1℃，$\delta^{18}O$ 值降低 0.75‰。从南极的三个冰心样品（Vostok，Byrd 和 Domec）中 $\delta^{18}O$ 值研究来看：①这三个冰心样品的 $\delta^{18}O$ 值自末次冰盛期（LGM）以来变化非常相似；③LGM 阶段的年平均温度比全新世年平均温度低 8～9℃；③冰心还记录了气候的突变事件，在 LGM 时期，在 50 年内可能气温发生了 7℃的变化。

6.3.2 硫同位素地球化学

在自然界，硫的分布非常广，硫可以呈气态、液态和固态等多种形式存在于地球的各圈层中。硫有 4 个稳定同位素，它们是：^{32}S（原子丰度为 95.02%）、^{33}S（原子丰度为 0.75%）、^{34}S（原子丰度为 4.21%）和 ^{36}S（原子丰度为 0.02%）。硫同位素的变化包含着大量的地质作用信息。由于 ^{33}S 和 ^{36}S 的丰度低，在硫同位素研究中，主要研究 ^{32}S 和 ^{34}S 这两个同位素的组成变化。样品的硫同位素组成以 $\delta^{34}S$ 表示：

$$\delta^{34}S\ (‰) = [\ (^{34}S/^{32}S)_{样} - (^{34}S/^{32}S)_{标}] / (^{34}S/^{32}S)_{标} \times 1000 \quad (6.67)$$

$\delta^{34}S$ 正值越大，^{34}S 的富集程度越明显；$\delta^{34}S$ 为负值，则表明样品贫 ^{34}S 而富 ^{32}S。

6.3.2.1 自然界中硫同位素的分馏作用

硫同位素之间相对质量差较大，在自然过程中它们的分馏效应较明显（图 6.13）。目前已知硫同位素比值的变差范围可达 160%。陨石中 $\delta^{34}S = 0 \pm 2‰$，变差范围较小，代表地球形成初期的硫同位素组成，这是考查自然界硫同位素成分变化的一个基点。沉积岩中 $\delta^{34}S$ 变差范围最大，代表硫同位素的最大分馏效应。

（1）硫同位素的化学动力分馏。主要指硫在氧化-还原反应过程中所产生的硫同位素分馏。硫在地壳中价态变化较大，每一级氧化-还原反应都会产生明显的硫同位素分馏，如反应：

$$H_2^{34}S + {}^{32}SO_4^{2-} \rightleftharpoons H_2^{32}S + {}^{34}SO_4^{2-}$$

据酒井，该反应在 25℃时的分馏系数 $\alpha = 1.075$，温度愈低，硫同位素的分馏效应愈强（图 6.14）。Harrison 等（1975）研究证明，在无机反应过程中，硫酸盐离子还原为硫化氢，同位素的分馏是由于 S—O 键被打破的速率差异造成的，^{32}S—O 比 ^{34}S—O 键更容易被打断，结果无机还原 SO_4^{2-} 产生的 H_2S 比硫酸

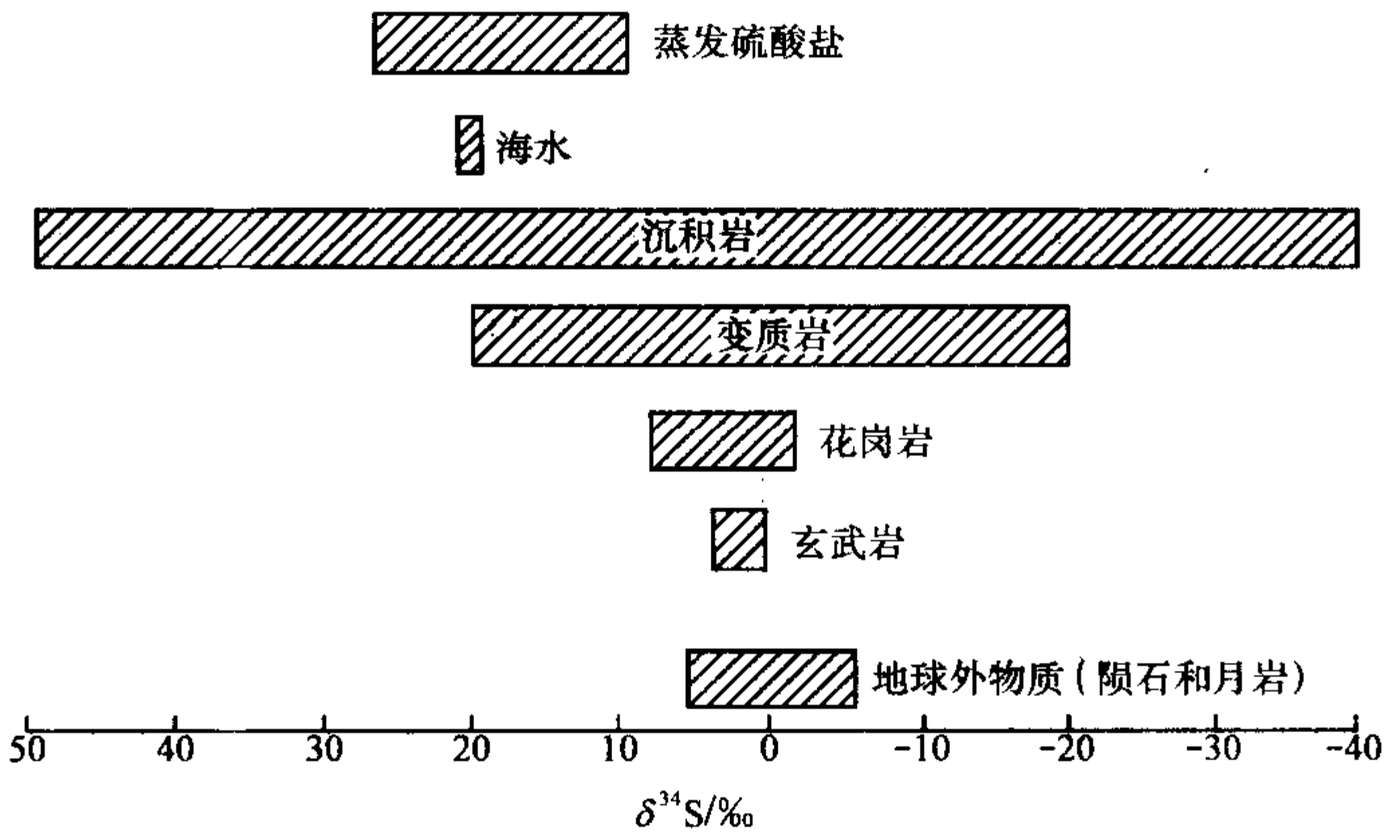


图 6.13　硫同位素在自然界中的分布

（据霍夫斯，1980）

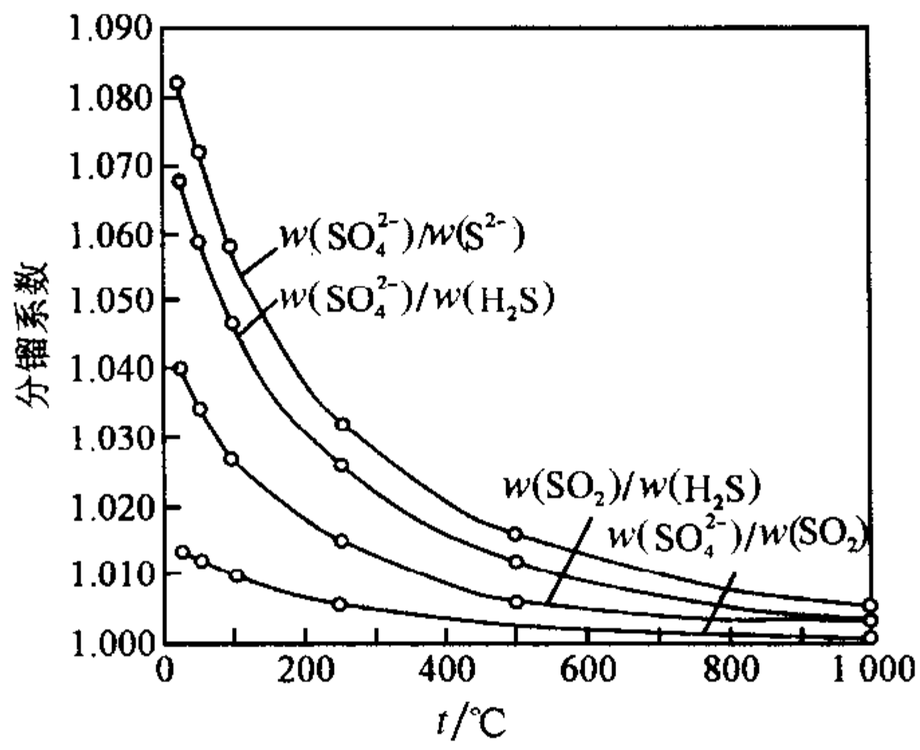


图 6.14　氧化-还原反应中硫同位素的分馏及其温度影响

（据酒井，1957）

盐富集约 22‰的^{32}S。

（2）硫同位素的生物动力分馏。湖、海沉积物中厌氧细菌的存在及其地质营力已被地质观察和实验资料所证实，去磺弧菌（Desulfovibrio desulfuricans）的还原硫酸盐作用对硫同位素的分馏起催化剂作用。塔奇等（1950）的研究证明，在 25℃时，硫的自然无机反应一般达不到理论的分馏程度，但在细菌的催化作用下，反应迅速，生成的 H_2S 相对于硫酸盐^{32}S 富集高达 75‰。细菌的催化作用所产生的硫同位素分馏程度取决于细菌新陈代谢硫酸盐的能力、细菌营养料的性质以及环境温度。一般生物成因硫化物的硫同位素具有两个明显的特征：①还原形成的硫化氢或硫化物中^{32}S 的富集明显超过原始硫酸盐，$\delta^{34}S$ 通常为负值；②硫化氢或硫化物中^{32}S 的富集随还原程度而变化，表现为 $\delta^{34}S$

值具有大幅度波动范围。

（3）硫同位素的平衡分馏。当一个含硫矿物从流体相沉淀出来时，在平衡的条件下共生矿物间硫同位素组成出现一定的差异，其 $\delta^{34}S$ 值的大小与硫的价态有密切关系，随着化合物中硫的价态从低到高的变化，$\delta^{34}S$ 值依次增加，其顺序如下：$SO_4^{2-} > SO_3^{2-} > SO_2 > SCO > S_X$、$H_2S$、$HS^- > S^{2-}$，在平衡共生的矿物中，硫酸盐 > > 辉钼矿 > 黄铁矿 > 闪锌矿 > 磁黄铁矿 > 黄铜矿 > 方铅矿 > 辉铜矿 > 辉银矿 > 辰砂的硫同位素分配顺序，可作为判断成矿作用是否达到平衡以及矿物是否属同期矿化产物的标志。

6.3.2.2 自然体系中硫同位素组成

（1）火成岩。火成岩中的硫同位素组成有以下特征：①在部分熔融形成的岩浆中，母岩和熔融出来的岩浆之间无明显的同位素分馏，即 $\delta^{34}S_{熔体} \approx \delta^{34}S_{母岩}$；②高温岩浆硫化物的液态熔离过程，磁黄铁矿的 $\delta^{34}S$ 值高于 $HS^-_{熔}$ 的 $\delta^{34}S$ 值，随着岩浆的结晶，熔体相渐贫 ^{34}S，但分馏系数较低，$\Delta_{FeS^-HS^-} < 1‰$，因此可以认为无分馏，即 $\delta^{34}S_{硫相} \approx \delta^{34}S_{硅相}$；③基性和超基性岩的 $\delta^{34}S$ 值一般为 $-1‰ \sim +2‰$，反映成岩物质来自地幔，但少数基性岩的 $\delta^{34}S$ 达 $-13‰ \sim +16‰$，这可能是岩浆侵入过程中同化围岩的结果；④酸性岩硫同位素组成变化较大，$\delta^{34}S = -10‰ \sim +10‰$，其总平均值趋近于 0‰，这反映酸性岩成因的复杂性和成岩物理化学条件的变化。一般认为，酸性岩的硫同位素组成与母岩有继承性。如 I 型花岗岩 $\delta^{34}S = -3.6‰ \sim +5‰$，而 S 型花岗岩 $\delta^{34}S = -9.4‰ \sim +7.6‰$。然而在分析酸性岩浆物质的来源时，必须考虑岩浆部分熔融过程中可能发生的硫同位素均一化，并结合其他地球化学证据进行综合分析。

（2）沉积岩。由于低温无机和细菌还原硫酸盐以及沉积物源和环境条件的复杂性，使得沉积岩中硫同位素的变化最为明显，$\delta^{34}S$ 的变化幅度可达 90‰（图 6.13）。在开放系统中，由于细菌还原消耗的硫酸盐可以从上覆的海水中通过扩散而得到不断地补充，使得硫酸盐的同位素组成基本保持不变，由这种硫酸盐还原形成的硫化物的 $\delta^{34}S$ 值也相对稳定，一般比同期海水的 $\delta^{34}S$ 值低 40‰ ~ 60‰。不同地质时期海水硫酸盐的 $\delta^{34}S$ 值变化为 10‰ ~ 30‰，因此还原硫酸盐形成硫化物的 $\delta^{34}S$ 值变化于 $-10‰ \sim -50‰$。当沉积物中细菌还原硫酸盐的速度很快时，即硫酸盐还原消耗的速度大于补给速度时，局部细菌还原硫酸盐形成的硫化物的 $\delta^{34}S$ 值发生明显变化。在封闭体系中，还原消耗的硫酸盐得不到补充，随还原作用的进行，硫酸盐中的 ^{32}S 优先富集在还原形成的硫化物中，剩余硫酸盐便相对富集 ^{34}S。因此，在半封闭或封闭的浅海、潟湖或湖泊中所形成的沉积物中，不同时期形成的硫化物的 $\delta^{34}S$ 值显示明显的变化，早期形成的硫化物富集 ^{32}S，晚期形成的硫化物富集 ^{34}S。

（3）变质岩。变质岩的硫同位素变化较大，在很大程度上取决于原岩的同

位素组成，其 $\delta^{34}S$ 值一般变化于 $-20‰ \sim +20‰$之间（图 6.13）。由于变质过程温度升高，变质岩的硫同位素组成会趋于均一化，导致变质岩的 $\delta^{34}S$ 值降低，变质过程中逸失的硫富集^{34}S。

（4）热液作用中的硫同位素组成。热液总硫的同位素组成（$\delta^{34}S_{\sum S}$）可表示为处于溶解相硫的各种类型同位素成分浓度的加权平均值。由于热液成矿作用中固-液相间的同位素分馏，热液形成硫化物的 $\delta^{34}S$ 值一般并不等于热液总硫的 $\delta^{34}S$ 值。$\delta^{34}S=0$ 的硫化物不一定表明其硫为岩浆来源。在小于 500℃的热液中，S 的主要存在形式为：H_2S、HS^-、S^{2-}、SO_4^{2-}、HSO_4^{1-} 等，热液总硫的同位素组成为：

$$\delta^{34}S_{\sum S}=\delta^{34}S_{H_2S}\times\chi_{H_2S}+\delta^{34}S_{HS^-}\times\chi_{HS^-}+\delta^{34}S_{S^{2-}}\times\chi_{S^{2-}}$$
$$+\delta^{34}S_{SO_4^{2-}}\times\chi_{SO^{2-}}+\delta^{34}S_{\sum HSO_4^-}\times\chi_{HSO_4^-}$$

式中：$\chi_i=n_i/n_{\sum S}$，χ_i 为 i 类型对总硫的摩尔分数。因此，热液总硫的 $\delta^{34}S_{\sum S}$ 与热液中占优势的硫溶解类型的 $\delta^{34}S$ 值和浓度有关。

硫在热液中的溶解类型及其浓度与溶液的温度（T）、氧逸度（f_{O_2}）、酸碱度（pH）、离子强度（I）、硫逸度（f_{S_2}）等物理化学条件有关，因此必须把热液体系及其产物的$\delta^{34}S$值与溶液的物理化学条件相联系，再根据硫化物实测的 $\delta^{34}S$ 值推测原始溶液的 $\delta^{34}S_{\sum S}$值。

6.3.2.3 硫同位素测温

平衡共存两相间的硫同位素分馏系数 α 是温度的函数。根据同位素计温方程有：

$$1000\ln\alpha=A/T^2\times10^6+B$$

对于硫同位素，该方程中 B 为 0，应用实验法测出参数 A 后，便可根据实测样品的 Δ 值（$\Delta=\delta^{34}S_{矿物1}-\delta^{34}S_{矿物2}=1000\ \ln\ \alpha$）求平衡温度 T（绝对温度）。在硫同位素的实际应用中，矿物对是否达到同位素交换平衡是该测温法成败的关键，对此必须加以确认。

常见硫化物对硫同位素测温系数 A 的实验数据列于表 6.11。

6.3.2.4 硫同位素在成矿作用中的示踪意义

根据矿床中硫同位素的组成，分析矿床中硫的来源，进而可探讨矿床的成因。在热液矿床（也包括其他类型矿床）中硫的来源是多种多样的，大致可分为三类：①地幔硫，地幔是许多重要成矿物质的源区，虽然目前还无法直接测定地幔硫同位素组成，但根据陨石以及各种来源于地幔的镁铁质-超镁铁质岩石的研究认为，其 $\delta^{34}S$ 值接近 0，并且变化范围较小；②地壳硫，在沉积作用、变质作用和岩浆作用及表生作用过程中，地壳物质的硫同位素发生了很大变化，各类地壳岩石的硫同位素组成变化很大；③混合硫，地幔来源的岩浆在上升侵位过程中混染了地壳物质，各种硫源的同位素相互混合。如果混染了海

表 6.11　常见共生硫化物对硫同位素测温系数 A 的实验数据

矿物对	A	温度范围/℃	资料来源
黄铁矿-方铅矿	1.139	27 ~ 527	Sakai，1968
黄铁矿-方铅矿	0.9	340 ~ 690	Grotenboer et al.，1963
黄铁矿-方铅矿	1.1	250 ~ 600	Kajiwara et al.，1971
闪锌矿-方铅矿	0.963	27 ~ 527	Sakai，1968
闪锌矿-方铅矿	0.62	340 ~ 690	Grotenboer et al.，1963
闪锌矿-方铅矿	0.8	250 ~ 600	Grotenboer et al.，1963
闪锌矿-方铅矿	0.7	275 ~ 600	Kajiwara et al.，1971
闪锌矿-方铅矿	0.78	0 ~ 1000	Czamanske et al.，1974
黄铁矿-闪锌矿	0.356	27 ~ 527	Groves et al.，1970
黄铁矿-闪锌矿	0.26	340 ~ 690	Sakai，1968
黄铁矿-闪锌矿	0.30	250 ~ 600	Grotenboer et al.，1969
黄铜矿-方铅矿	0.65	250 ~ 600	Kajiwara et al.，1971
黄铁矿-黄铜矿	0.45	250 ~ 600	Kajiwara et al.，1971
黄铁矿-磁黄铁矿	0.30	250 ~ 600	Kajiwara et al.，1971
闪锌矿-黄铜矿	0.15	250 ~ 600	Kajiwara et al.，1971
磁黄铁矿-黄铜矿	0.15	250 ~ 600	Kajiwara et al.，1971

水或海相硫酸盐的硫，混合硫便以富^{34}S为特征；如果混染了生物成因的硫，混合硫便以富^{32}S为特征；如果混染了接近于陨石硫的硫，则混合硫的$\delta^{34}S$值接近0。因此，由热液矿床中硫化物的$\delta^{34}S$值所获得的成矿溶液总硫的同位素组成对分析硫的来源有重要意义。

我国华南某些铀矿床的硫同位素研究（表6.12）显示：矿床中矿物组合简单，与沥青铀矿伴生的金属矿物主要为黄铁矿，其他硫化物少见。因此，黄铁矿的平均$\delta^{34}S$值可近似代表成矿溶液总硫的同位素组成。由表6.12可知，矿床中硫同位素组成的变化主要取决于含矿围岩的性质，如位于花岗岩中的H、J、A（内带）和G（内带）四个矿床，矿脉中黄铁矿的$\delta^{34}S$值分别与含矿花岗岩围岩中黄铁矿的$\delta^{34}S$值相似；而位于沉积岩或变沉积岩中的B、D、A（外带）和G（外带）四个矿床，矿脉中黄铁矿的$\delta^{34}S$值与含矿沉积岩中黄铁矿（沉积成因）的$\delta^{34}S$值相似。表明这些矿床中的硫分别来源于岩浆热液和地层中的沉积硫化物。E矿床位于花岗岩体内，矿脉中黄铁矿的$\delta^{34}S$与含矿花岗岩中的$\delta^{34}S$值有明显区别，表明硫来自于外接触带沉积岩中的沉积硫化物。由矿床氢氧同位素研究可知，成矿溶液主要来自大气降水，矿床的硫来自大气降水循环过程对所流经岩石硫的萃取。

表 6.12　华南某些铀矿床的硫同位素组成

矿　　床	矿脉中黄铁矿的 $\delta^{34}S$/‰	含矿围岩中黄铁矿的 $\delta^{34}S$/‰		资料来源
A(内带)	-5.1 ~ +8.4(1.5)	花岗岩	-4.9 ~ +13.6	张祖还等,1984
A(外带)	-24.7 ~ +19.7(-14.2)	变沉积岩		张祖还等,1984
G(内带)	-15.2 ~ +10.3(-2.4)	花岗岩	-9.1 ~ +13.4(-1.2)	刘义,1986
G(外带)	-17.3 ~ +7.4(-6.8)	沉积岩	-19.9 ~ +4.4(-8.1)	刘义,1986
J	-6.0 ~ +8.4(+3.4)	花岗岩	-4.9 ~ +13.6	郑大瑜,1981
H	-0.8 ~ +4.6(+2.4)	花岗岩	-0.1 ~ +3.1(+1.5)	郑永飞,1985
E	-10.1 ~ -8.3(-9.2)	花岗岩	-0.5	王学成,1986
D	-8.7 ~ -6.2(-7.5)	沉积岩		戴永善,1985
B	-39.8 ~ -5.5(-15.9)	沉积岩	-22.2 ~ -5.8(-16.1)	孔令福,1985

注：括号中数字为平均值；B、D 矿床外围花岗岩中黄铁矿 $\delta^{34}S$ 值分别为 -1.2‰和 11.2‰。

6.3.3　碳同位素地球化学

碳是宇宙中最丰富的元素之一，但在地球上属微量元素，然而在地球表面的大气圈、生物圈和水圈中却是常见元素，它是地球上生命物质的基本组分。碳可以呈固态、液态和气态形式，它在地壳表面各层圈广泛分布，也能在地壳深部甚至在地幔存在；它即可以还原态存在于有机物质、煤、石油和天然气中，又可以氧化态形式在 CO_2、水溶液中的碳酸盐离子和及碳酸盐中存在，它还可以单质石墨、金刚石等形式存在。

碳有两种稳定同位素(^{12}C 原子丰度为 99.892%，^{13}C 原子丰度为 1.108%)及一种放射性同位素(^{14}C)。样品的碳同位素组成特征以 $\delta^{13}C$ 表示，即：

$$\delta^{13}C(‰) = \{[(^{13}C/^{12}C)_{样} - (^{13}C/^{12}C)_{标}]/(^{13}C/^{12}C)_{标}\} \times 1000 \quad (6.68)$$

适合于作碳同位素组成分析的样品，主要包括石墨、金刚石、方解石、白云石、菱铁矿、菱锰矿等矿物，石灰岩、白云岩、大理岩等全岩样品。另外，各种矿物包裹体中的 CO_2 和 CH_4 气体以及石油、天然气及有机物质中的含碳组分也可以作为研究对象。

6.3.3.1　自然界中碳同位素的分馏

碳同位素在自然界的分馏效应是比较明显的，$\delta^{13}C$ 变化范围可达 100‰。引起碳同位素分馏的主要机理是光合作用和热裂解作用的动力分馏，不同含碳化合物之间的同位素交换反应、碳的氧化还原反应的平衡分馏等也能引起碳同位素组成的变化。

(1) 光合作用。植物的光合作用使大气中 CO_2 进入植物机体形成有机分子，反应式如下：

$$6CO_2 + 6H_2O \rightarrow C_2H_{12}O_6 + 6O_2$$

由于$^{12}CO_2$的键较$^{13}CO_2$的键易断开，光合作用使有机物富集^{12}C，而大气中富集^{13}C，因此，植物乃至整个生物及有机成因的煤、石油、天然气及沥青等都相对富^{12}C，平均$\delta^{13}C = -25‰$左右，而与其平衡的大气中的CO_2平均$\delta^{13}C = -7‰$左右。用酶摄取和固定二氧化碳的实验表明，在二氧化碳的光合作用中，分馏作用主要发生在两个阶段，先是从大气中优先吸收$^{12}CO_2$，造成碳同位素分馏后产物中碳同位素组成的变化，然后是$^{12}CO_2$优先固定在光合作用的初级产物（磷酸甘油酸）中，这些初级产物最后转变成碳氢化合物。如果溶解的CO_2全部被固定，则碳氢化合物与二氧化碳的碳同位素组成无差别。实际上，必然有一部分未反应的富^{13}C的溶解的CO_2从植物中排出，排出量越大，分馏也越显著。

（2）热裂解作用。碳氢化合物裂解的动力效应导致轻的化合物中富^{12}C，重的化合物中富集^{13}C，这是因为$^{12}C—^{12}C$键要比$^{12}C—^{13}C$和$^{13}C—^{13}C$键更易破裂，因而^{12}C优先富集于热裂解最先形成的轻化合物中。由于不同同位素分子组成的化合物之间的扩散速度存在差异，石油及天然气运移时，甲烷类轻的化合物中富^{12}C。

（3）同位素交换反应。大气CO_2气体与溶液中$HCO_3^- - CaCO_3$发生的同位素交换反应是引起碳同位素变化的又一原因，其反应如下：

$$^{13}CO_2 + H^{12}CO_3^-(液) = {}^{12}CO_2(气) + H^{13}CO_3^-(液) \qquad (25℃, \alpha = 1.014)$$

$$^{13}CO_2 + {}^{12}CO_3^{2-}(液) = {}^{13}CO_2(气) + {}^{13}CO_3^{2-}(液) \qquad (25℃, \alpha = 1.012)$$

同位素交换反应调节着大气CO_2与海水中CO_3^{2-}和HCO_3^-之间的同位素平衡，使溶液中CO_3^{2-}和HCO_3^-富集^{13}C，导致沉积碳酸盐岩石（石灰岩、白云岩）等富含^{13}C。同位素交换作用的进行可以形成比较固定的富^{13}C系列。据克雷格测定，经同位素交换作用形成的富^{13}C的递增系列为$CO \rightarrow CH_4 \rightarrow C \rightarrow CO_2 \rightarrow CO_3^{2-}$，因此，非生物成因的碳酸盐总是相对富集$^{13}C$。由于溶液中$HCO_3^-$离子的浓度受溶液pH值和温度的控制，溶液pH值和温度也影响碳同位素交换反应。例如，当海水中pH值为8.2时，HCO_3^-占溶解无机碳的99%以上，而当pH值降低时，溶液中CO_2分子比例上升了，温度降低，溶解CO_2的数量增加，温度升高，溶解CO_2的数量减少，这些变化显然控制着碳同位素组成的交换反应。

（4）氧化还原反应。碳的氧化还原反应发生在强还原条件下，其反应方程为：

$$^{12}CH_4 + 2H_2O = {}^{13}CO_2 + 4H_2 \qquad (150 \sim 600℃,\ \alpha = 1.035 \sim 1.015)$$

上式是自然体系碳同位素分馏的重要机制之一。自然界中$CH_4 \rightarrow CO_2$反应可能发生在岩浆形成、火山喷气活动、温泉及生物活动中。分馏的结果使CO_2中富集了^{13}C，CH_4中富集^{12}C。类似的反应也发生在石墨和金刚石转变为CO_2的过

程中。

6.3.3.2 碳同位素在自然界中的分布

自然界中碳同位素组成的变化范围超过100‰，最重的碳酸盐 $\delta^{13}C$ 值大于20‰，最轻的甲烷 $\delta^{13}C$ 值为 -90‰，其分布情况见图6.15。

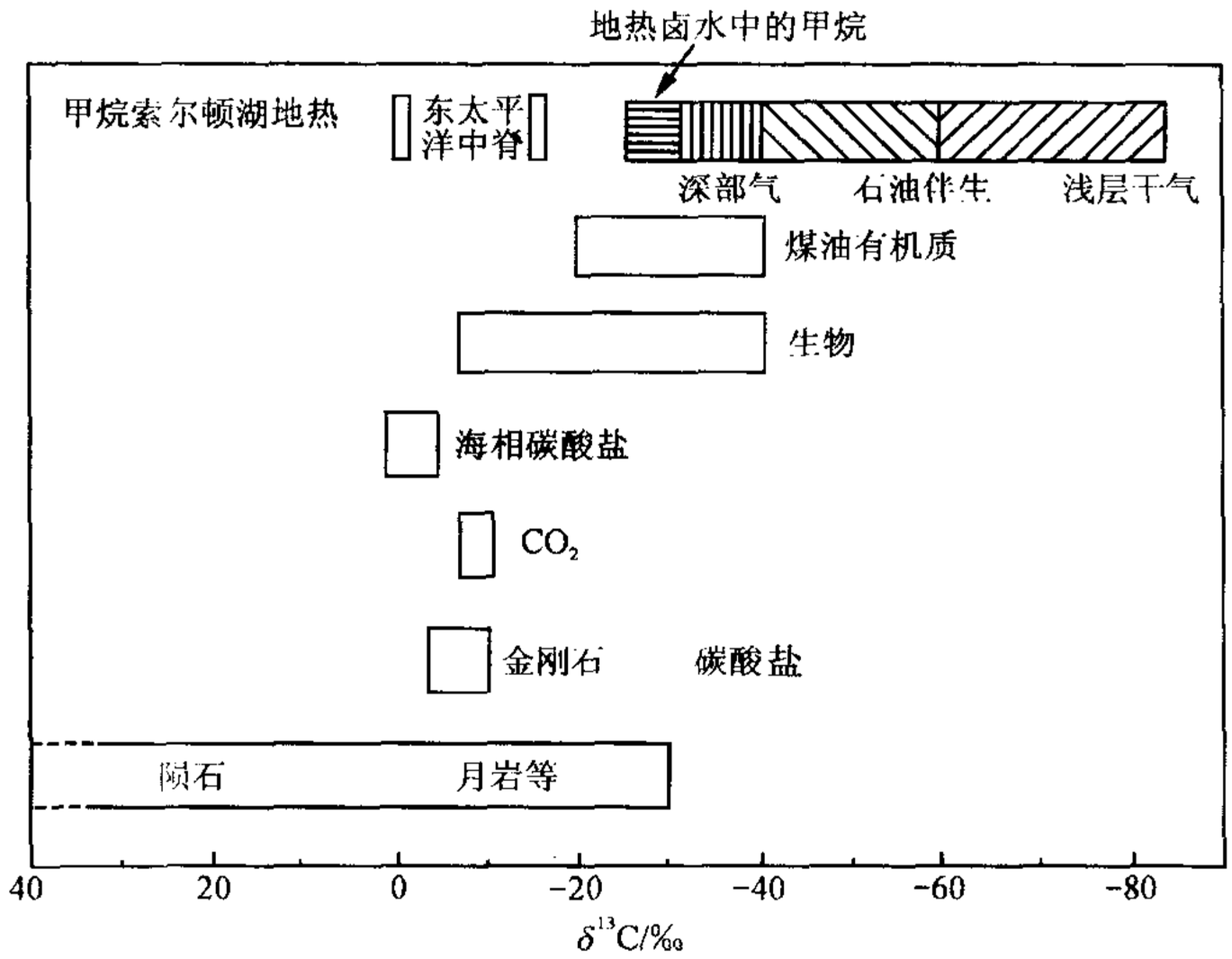


图6.15 碳同位素在自然界的分布

（据霍夫斯，1992）

（1）陨石、月岩和岩浆岩。陨石中碳有五种赋存形式：元素碳、碳化物、金属相中的固体溶液、碳酸岩和“有机化合物”。研究表明，陨石几乎具有地壳中观察到的所有碳同位素分馏效应，因此陨石碳具有很宽的碳同位素组成范围（$\delta^{13}C = -27‰ \sim +70‰$）。这一特征与其他轻同位素明显不同。不同形式碳的同位素组成变化如下：石墨 $\delta^{13}C = -5‰ \sim 8‰$，镍碳铁石和镍纹石 $\delta^{13}C = -17‰ \sim -26‰$，碳酸岩 $\delta^{13}C = +40‰ \sim +70‰$，不溶有机物 $\delta^{13}C = -15‰ \sim 17‰$，可溶有机物 $\delta^{13}C = -5‰ \sim -27‰$。由此可见，陨石中氧化态碳最富$^{13}C$，碳化物最富$^{12}C$。陨石中的碳大部分以石墨或金刚石的形式存在，Kaplan等估计陨石的总碳 $\delta^{13}C = -5.6‰ \sim +18‰$。月岩中碳主要以CO、$CO_2$及金属碳化物等形式存在，由表6.13列出的月岩样品碳含量及 $\delta^{13}C$ 值可知：①月球上不同地区结晶岩的碳含量和 $\delta^{13}C$ 值很相似，与地球上火成岩的 $\delta^{13}C$ 值一致；②同一岩石内部和表面的 $\delta^{13}C$ 值很均一，说明月岩表面未发生过碳同位素的交换；③月壤的碳含量和 $\delta^{13}C$ 值明显高于结晶岩石，有人推测是太阳风的影响，也有人认为除太阳风外，可能是彗星或其他富碳物体冲击而成的。地壳中岩浆岩的碳含量不高（0.01% ~ 0.03%），但形式多样，有硫酸盐、气液包裹

体中的 CO_2 气体、有机分子和碳化物的混合物及石墨、金刚石等，前两种中碳为氧化态，后两种中碳以还原碳的形式出现。岩浆岩中的氧化碳（碳酸岩及气液包裹体中 CO_2）存在两种碳同位素组成变化范围，一种 $\delta^{13}C$ 值为 -5‰～-7‰，另一种为 -15‰～25‰。有趣的是，岩浆岩中金刚石的碳同位素组成变化范围亦很大，$\delta^{13}C$ 值从 -1‰～-31‰（戴尼斯，1980），但多数集中在 -5‰～-7‰。对于岩浆岩中碳同位素变化较大的原因众说纷纭，有人认为是由岩浆结晶过程中碳同位素分馏造成的；有人认为地幔碳同位素组成本身就很不均一，而且常常不能实现碳同位素平衡；也有人认为是生物成因碳的沉积岩混染所致。

表 6.13　月岩样品的碳含量及碳同位素组成

地　区	岩石类型	碳含量/10^{-6}	$\delta^{13}C$/‰
静　海	月　　壤	116～170	16.3～20.2
	角砾岩	106～260	1.6～11.0
	结晶岩石	11～77	-18.8～-29.9
风暴海	月　　壤	111～150	-1.6～12.4
	角砾岩	23～165	-3.6
	结晶岩石	21～86	-25.4(表面)～-24.9(内部)

（据霍夫斯，1992）

（2）沉积碳酸盐。沉积碳酸盐岩的碳同位素组成比较稳定，由寒武纪到第三纪的海相碳酸盐岩 $\delta^{13}C \approx 0$，几乎恒定不变。陆相碳酸盐岩较海相碳酸盐岩 $\delta^{13}C$ 值变化范围大，且更富集 ^{12}C，其平均 $\delta^{13}C = -4.93‰ \pm 2.75‰$。海陆相软体动物贝壳中碳同位素组成亦有相似的特征，因此可根据碳酸盐岩的碳同位素组成来推断其沉积环境。有些碳酸盐岩具有异常富的 ^{12}C（$\delta^{13}C = -23‰ \sim -60‰$），对于这种碳酸盐岩的成因有人认为是甲烷的细菌氧化或无机氧化产生的 CO_2 造成的。沉积岩中的有机碳同样具有低的 $\delta^{13}C$ 值（-15‰～-40‰）。

（3）热液体系碳同位素组成。火山喷气及热泉中 CO_2 和少量的 CH_4 共存，其中 $\delta^{13}C_{CO_2} = -2‰ \sim 28‰$，$\delta^{13}C_{CH_4} = -20‰ \sim -30‰$，碳同位素组成随碳质来源不同可以有较大的变化范围。一般地热区 CO_2 中，$\delta^{13}C = -2‰ \sim -8‰$，而与熔岩流伴生的 CO_2 中 $\delta^{13}C = -14‰ \sim -28‰$，说明壳源 CO_2 具有接近沉积碳酸盐岩的 $\delta^{13}C$ 值，而深源热液或部分幔源物质的 CO_2 更富 ^{12}C。热液矿床中的含碳矿物主要是 Ca、Mg、Fe 和 Mn 的碳酸盐和矿物气液包裹体中的 CO_2、CH_4 等。大本（1972）认为热液矿脉中方解石的 $\delta^{13}C$ 值不能反映热液体系总碳的同位素组成，提出了热液中方解石和石墨沉淀时的 $\delta^{13}C$ 值变化等值线图（图 6.16）。等值线的计算条件为：$t = 250℃$，离子强度 $I = 1.0$，$\delta^{13}C_{\Sigma C} = -5‰$，

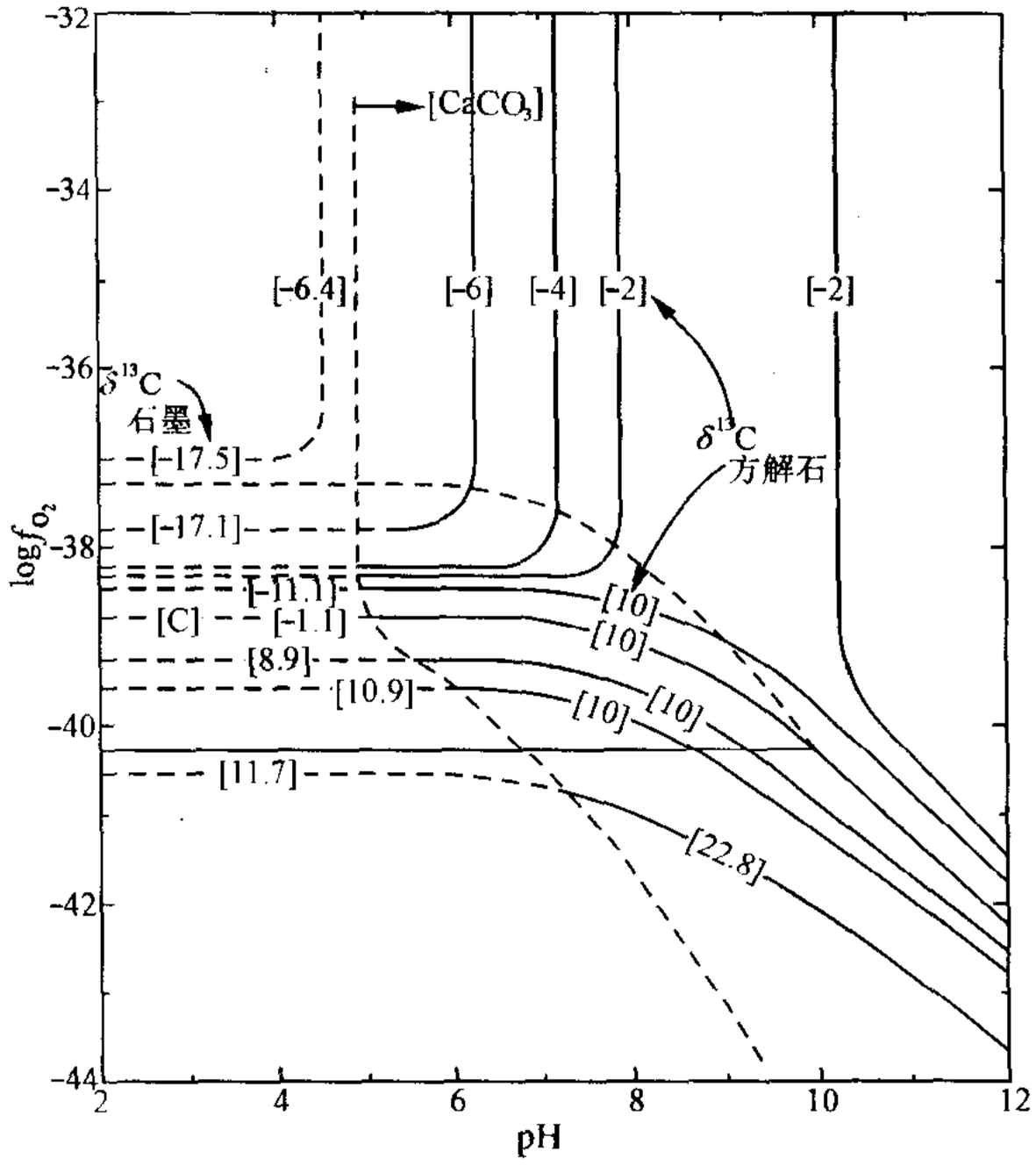


图 6.16　方解石-石墨的 $\delta^{13}C$ 值随 pH 和 f_{O_2} 的变化

（据大本，1972）

总碳浓度 = 1 mol/公斤水。由图可见，方解石、石墨的稳定场以 $f_{O_2} = 10^{-37}$ 为界分为两区。在高氧逸度条件下（$f_{O_2} < 10^{-37}$ 大气压）方解石的 $\delta^{13}C$ 与 f_{O_2} 无关，仅随 pH 改变，接近 $\delta^{13}C_{\Sigma C}$ 值或稍高；当 $f_{O_2} < 10^{-37}$ 大气压时，方解石的 $\delta^{13}C$ 值随 pH 增加而缓慢降低、随 f_{O_2} 的降低而迅速增高，区内方解石都具正 $\delta^{13}C$ 值，是强还原条件 $C\text{-}CO_2$ 间同位素强烈分馏的结果。石墨的 $\delta^{13}C$ 值强烈地依赖于 f_{O_2}。强还原条件下，热液中还可能出现 CH_4，因其强烈富集 ^{12}C，造成共生的方解石或 HCO_3^- 出现异常高的 $\delta^{13}C$（+29‰，条件为 $\delta^{13}C_{\Sigma C} = 0‰$）。因此，在给定温度、$f_{O_2}$ 及包裹体中捡出的 CH_4 的条件下，可以根据方解石的 $\delta^{13}C$ 值计算热液体系总的 $\delta^{13}C_{\Sigma C}$ 值，从而推断热液来源。热液中碳有三种来源：①岩浆源或深部源（$\delta^{13}C \approx -7‰$）；②沉积碳酸盐岩（$\delta^{13}C \approx 0‰$）；③沉积岩和变质岩中的有机碳（$\delta^{13}C \approx -25‰$）。

（4）有机体系碳同位素。煤、石油、天然气富集 ^{12}C 可确切表明其生物成因。煤的 $\delta^{13}C = -22‰ \sim -28‰$，平均为 -25‰，与现代植物的 $\delta^{13}C$ 值非常接近（$-24‰ \sim -34‰$）。石油 $\delta^{13}C = -18‰ \sim -35‰$，平均 -28‰，石油比现代水生植物富集 ^{12}C 约 10%，证明是石油成熟化作用的结果，成熟度越高，有

机质 $\delta^{13}C$ 值就越大。因此 $\delta^{13}C$ 值可以作为石油成熟度的指标。甲烷的 $\delta^{13}C = -10‰ \sim -105‰$，有机成因甲烷同系物的 $\delta^{13}C$ 值随碳素增多 $\delta^{13}C$ 值变大（$\delta^{13}C_1 < \delta^{13}C_2 < \delta^{13}C_3 < \delta^{13}C_4$），说明石油的轻馏分中更富集$^{12}C$。

6.3.3.3 碳同位素的示踪意义

（1）地幔去气作用碳同位素示踪。金刚石是地球深源物质的代表（其产出深度为 150 ~ 400 km），形成于地幔中的地球原始碳，其 δ^{13} 值应为 $-6‰$至 $-7‰$，然而某些金刚石碳的 $\delta^{13}C$ 值超出此值。以往讨论异常地幔 $\delta^{13}C$ 值时，往往考虑源区初始碳同位素不均一和矿物形成过程中与围岩碳的混染作用等，忽视了地幔去气作用中碳同位素组成的变化这一重要因素。幔源岩浆的去气作用一般发生在岩浆上升期间，对于与地幔去气作用相关的金刚石来说，可能发生下列化学反应：

$$CH_4 + 2MgCO_3 + SiO_2 \xlongequal{} 2C + CO_2 + Mg_2SiO_4 + 2H_2O$$

根据理论和实验研究，地幔物质中碳同位素组成在平衡条件下其组成变化顺序为：

$$\delta^{13}C_{(CO_2)} > \delta^{13}C_{(碳酸盐)} > > \delta^{13}C_{(金刚石)} \geqslant \delta^{13}C_{(CH_4)}$$

由于 CO_2 相对于金刚石显著富集^{13}C，CO_2 的去气作用能够引起熔体内金刚石富集^{12}C，结果金刚石 $\delta^{13}C$ 值能够变化至较大的负值（$-25‰ \sim -30‰$），丢失 CO_2 越多，金刚石的 $\delta^{13}C$ 值相对原始地幔 $\delta^{13}C$ 值的偏离越大。相反，由于 CH_4 相对于碳酸盐显著地亏损^{13}C，因此 CH_4 的去气作用能够引起熔体内金刚石稍微富集^{13}C，结果金刚石的 $\delta^{13}C$ 值能够变化至较小的正值（$+3‰ \sim +5‰$）。以上分析表明，金刚石形成期间 CO_2 和 CH_4 的去气作用导致金刚石 $\delta^{13}C$值有较大的变化范围，异常的金刚石 $\delta^{13}C$ 值可示踪其去气作用的类型。

（2）热液系统中碳的来源。热液系统中，含碳组分主要是进入钙、铁、镁、锰的碳酸盐岩（方解石、白云石、文石、菱铁矿、菱锰矿等）以及矿石与脉石矿物气液包裹体中的 CO_2 和 CH_4，少数情况下还有石墨。归纳起来，热液中的碳有 3 个来源：①岩浆源或深部源，它们的 $\delta^{13}C$ 值在 $-7‰$左右；②沉积碳酸盐岩来源，其 $\delta^{13}C$ 值为 0‰左右；③沉积岩、变质岩与火成岩中的有机碳（还原碳），它们的 $\delta^{13}C$ 值在 $-25‰$左右。因此根据热液系统中的碳同位素组成可示踪碳的来源，进而可进行成矿作用等方面的研究。例如，对我国部分斑岩型矿床的碳同位素组成研究结果（表 6.14）表明，由于矿床都不含石墨，因此矿床中方解石的 $\delta^{13}C$ 值可近似作为矿床的 $\delta^{13}C_{\Sigma C}$。由表可见，这些矿床的$\delta^{13}C_{\Sigma C}$值既不同于岩浆碳（$-5‰ \sim -8‰$），也不同于海相碳酸盐岩的碳（接近于 0‰），它们很可能是岩浆碳和碳酸盐岩碳的混合产物。岩浆碳由岩浆水带来，碳酸盐岩碳是大气降水在碳酸盐岩地层中对流循环时从碳酸盐岩地层中淋取的。由表6.14还可看出，成矿溶液的$\delta^{18}O(H_2O)$值愈是接近于岩浆

表 6.14　某些斑岩型矿床的碳同位素组成

矿床类型	测定对象	样品数	$\delta^{13}C$/‰	$\delta^{18}O$ (H_2O) /‰	资料来源
多宝山铜矿	方解石	10	-2.48	2.1~2.8	马德有，1984
团结沟金矿	方解石	5	-1.11	-9.36~10.2	吴尚全，1984
冷水铅锌矿	方解石	4	-3.82	5.11~12.29	黄耀生，1985

水的矿床，如冷水铅锌矿，其方解石与岩浆碳的 $\delta^{13}C$ 值愈接近，相反，成矿溶液中有较多大气降水混入的矿床，如团结沟金矿，其方解石与碳酸盐岩的 $\delta^{13}C$ 愈是接近。

（3）确定原油的形成环境。一般认为，石油是由海相或陆相盆地沉积物中的动植物残体逐渐演化形成的，而海相和陆相有机质的碳同位素组成是不同的，海成的石油一般具有较高的 $\delta^{13}C$ 值，而陆成石油 $\delta^{13}C$ 值相对较低。由于在有机质演化成石油的过程中，碳同位素组成的变化不明显，因而可以根据测定石油的 $\delta^{13}C$ 值推测其原油母质的沉积环境。例如，据陈锦石等（1983）的研究，我国陕甘宁盆地存在两种生油类型：中生代陆相石油的 $\delta^{13}C$ 值为 -29.7‰~ -32.8‰，平均为 -31.3‰；而古生代海相石油的 $\delta^{13}C$ 值为 -23.9‰~ -27.1‰，平均为 -24.7‰。陆相石油比海相石油富 ^{12}C 约 5.6‰。

（4）界线地层碳同位素示踪

界线地层同位素研究是通过地层单元中同位素组成变化的对比，来确定地层相对时代的，进行地层划分并探讨地质历史中的重大事件。迄今为止，研究涉及的同位素包括碳、氧、锶、钕和硫等，其中海相碳酸盐岩的碳氧同位素研究资料较丰富。研究表明，海相碳酸盐岩石的碳同位素组成的变化不但可以作为古海水温度与盐度变化的函数，而且可以作为海相碳酸盐岩地层的划分标志。例如，我国浙江长兴上二叠统长兴组和下三叠统青龙组为连续沉积，无地层缺失；长兴组由灰岩和泥灰岩组成，青龙组由泥灰岩组成，底部为厚约 6cm 的伊利石-蒙托石粘土层，其中发现有钾长石球微粒。如图 6.17 所示，长兴组碳酸盐岩的 $\delta^{13}C$ 值以相对富集 ^{13}C 为特征，$\delta^{13}C$ 值均为正值（0.1‰~5.1‰）；青龙组却以 ^{12}C 相对富集为标志，除个别样外，$\delta^{13}C$ 均为负值；另外从长兴组

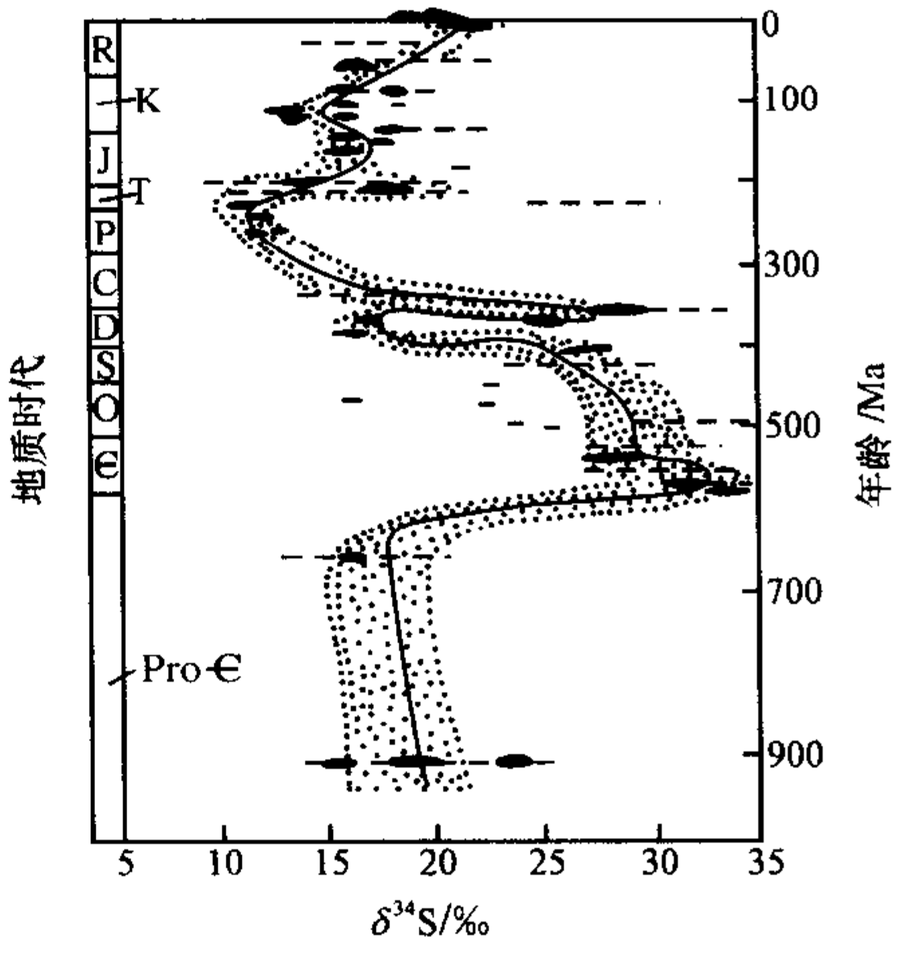


图 6.17　浙江长兴二叠系—三叠系剖面 $\delta^{13}C$ 值变化曲线
（据陈锦石等，1984）

顶部至青龙组底部，$\delta^{13}C$ 值发生了突变，变化幅度达 5‰以上。另据柴之芳等（1986）研究，界线层位样品的铱含量［（0.2～1.0）$\times 10^{-9}$］比上、下层位高 10 倍左右，金［（0.5～2.7）$\times 10^{-9}$］和铂［（41～48）$\times 10^{-9}$］高 5～6 倍，锇、镍、钴、铁、砷、锑和铜也显示出不同程度的富集。碳同位素组成和铱等元素的突变指示在二叠系—三叠系界线层位上发生过重大事件。

（5）地-气交换过程中的碳同位素示踪。和海洋生态系统一样，地球表面的岩石、土壤、水体和生物组成的陆地物态系统，与其上部的大气层之间进行着持续的物质和能量的交换，称地-气交换。这种交换过程包括气态物质交换、固态物质交换和液态物质交换。这些物质的交换，特别是气体物质的交换主要受大气层与陆地的相互作用以及海洋界面上生物活动的调节，对人类生存环境产生着重要的影响。稳定同位素的地球化学行为是研究陆地生态系统和大气间物质交换的有效示踪途径，近年已取得了若干新认识，其中微量气体甲烷的碳和氢同位素研究程度相对较高，通过对单个甲烷分子的 $^{13}C/^{12}C$、D/H 同位素原子比率的测定，为大气甲烷的成因及其来源提供了重要示踪线索。Lowe 等人（1989）对清洁、混匀的南北半球大气甲烷的 $\delta^{13}C$ 值进行了测定（表 6.15），从表 6.15 中可见，地球大气圈甲烷的平均 $\delta^{13}C$ 值为 -47‰左右。近期许多学者还对陆地系统中不同来源（动物肠道发酵、天然湿地、水稻田、生物燃烧等）甲烷的 $\delta^{13}C$ 值作了测定。水稻田是大气甲烷重要的地表释放源之一，美国加利福尼亚等水稻田和中国贵州水稻田甲烷样的测定结果表明，$\delta^{13}C$ 值变化于 -68‰～-54‰。平均 $\delta^{13}C$ 值为 -61‰。这一结果显示，尽管东西半球的气候和水稻管理方法可能会有所不同，但水稻生长所需的特殊浅水还原环境及其中的微生物作用是相同的，导致世界各地稻田甲烷都具有受微生物分馏作用控制的富集轻碳同位素的特征，也表明水稻田是当今大气甲烷的轻碳同位素源。

表 6.15　南北半球清洁背景空气和东西半球水稻田甲烷的 $\delta^{13}C$ 值

地　　点	$\delta^{13}C_{CH_4}$/‰	资料来源
科罗拉多尼渥特山脊（40°N） （1989.1.6～9.15）	-46.69 ± 0.16	Lowe et al., 1989
新西兰巴灵角（41°S） （1988.10.21～1989.9.26）	-147.16 ± 0.15	Lowe et al., 1989
中国贵州水稻田	-60.7 ± 3.6	洪业汤等，1993
美国加利福尼亚州水稻田	-67 ± 1	Stevens et al., 1981
美国路易斯安那州水稻田	-63.2 ± 2.9	Wahlen et al., 1987

6.4　小结

同位素研究地球和地壳中核素的丰度及在自然作用中的分馏和衰变规律。

同位素成分的变异与地球作用过程的进程相伴发生，因此，这种变异记录着作用发生的时间和条件，同位素成分变异研究为探究地球或宇宙体的成因与演化做出了重大贡献。本章主要介绍了：地质时钟建立的基本原理和常用的同位素测年方法；重稳定同位素示踪的机制和方法；轻稳定同位素的分馏机制和研究意义等。近年来，同位素测试精度和准确性的提高，同位素理论的不断成熟和完善，使同位素地球化学为地球热源、大气圈-海洋的相互作用、壳幔相互作用及壳幔演化、成岩成矿作用、构造作用及古气候和古环境记录等研究提供了重要信息，在解决地球科学重大问题上发挥了积极作用。

复习思考

(1) 自然界引起同位素组成变化的原因。

(2) 何谓稳定同位素，何谓轻稳定同位素和重稳定同位素。

(3) 稳定同位素组成的表示方法。

(4) 选择同位素标准样品的条件。

(5) 放射性同位素年龄测定公式，各符号的含义。

(6) Rb-Sr 等时线法测年的基本原理及样品采集过程中应注意的事项。

(7) 各种同位素测年方法的适用性。

参 考 文 献

赵伦山，张本仁．1988．地球化学．北京：地质出版社

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

沈渭洲．1997．同位素地质学教程．北京：原子能出版社

郑永飞，陈江峰．2000．稳定同位素地球化学．北京：科学出版社

陈文寄，彭贵．1994．年轻地质体系的年代测定．北京：地震出版社

朱炳泉．1998．同位素体系理论与方法．北京：科学出版社

朱炳泉．2001．地球化学省与地球化学急变带．北京：科学出版社

De Paolo D J．1988．Neodymium Isotope Geochemistry．Springer Verlag，Berlin

Dickin A．1995．Radiogenic Isotope Geochemistry．Cambrige：Cambridge University Press

Durrance E M．1986．Radioactivity in Geology Principles and Applications．Ellis Horwood Ltd

Faure G．1986．Principles of Isotope Geology (second edition)．John Wiley and Sons，New York

Hoefs J．1987．Stable Isotope Geochemistry (3rd ed.)．Springer Verlag，Berlin，241

McDougall I and Harrison T M．1988．Geochronology and Thermochronology by the $^{40}Ar/^{39}Ar$ Method．New York：Oxford Univ．Press

Zhang H-F et al．1998．Pb isotopes of granitoids suggest Devonian accretion of Yangtze (South China) craton to North China craton：A reply．Geology，26：860～861．

第7章　岩浆化学作用

岩浆产生的实质是固态物质向液态转变的熔融过程，当壳、幔岩石所处的环境温度升高或压力降低时，岩石就可能发生熔融，产生岩浆熔体，当物质系统中富含挥发组分时熔融更易实现。在地球总体能量的约束下，岩浆常常是岩石部分熔融的产物。在部分熔融过程中，较早被熔融的组分称为易熔组分，较难被熔融的组分称为难熔（耐熔）组分。新产生的熔浆相中优先富集的元素，称为不相容元素，在残余固相中相对富集的元素，称为相容元素。

虽然人们只能直接观察到现代喷出地表的火山熔浆活动，但从地壳中广泛分布岩浆岩这一事实来看，在漫长的地质历史时期或在地球系统内，岩浆作用过程都广泛和频繁地进行着。地球化学不仅研究岩浆形成和演化的化学过程，而且十分关注在岩浆演化过程中元素的化学行为。

7.1　岩浆的成分与性质

7.1.1　岩浆起源与化学组成

当地壳或地幔岩石发生部分熔融时，由于由 SiO_2、Na_2O、K_2O、Al_2O_3 等组分组成的矿物（长英质矿物）要求的熔融温度较低，它们在岩石部分熔融过程中总是最先被熔出，因此，经部分熔融产生的岩浆在冷凝后再结晶形成的岩石总是比原岩的酸性程度要高；同时，由于 MgO、FeO、CaO 等构成的矿物（镁铁质矿物）要求的熔融温度较高，在岩石发生部分熔融时这些矿物较难被熔出，因此经历过熔融作用后残留的岩石总是比原岩的基性程度要高。

岩浆中的成分按其含量高低可以划分为：

（1）基本组分（$w_B > 1\%$）：如 SiO_2、Na_2O、K_2O、Al_2O_3、MgO、FeO、CaO；

（2）次要组分（w_B 为 $1\% \sim 0.1\%$）：如 TiO_2、P_2O_5、MnO、CO_2、SO_2；

（3）微量组分（$w_B < 0.1\%$）：除上列元素外的其他元素。

基本组分和次要组分在岩浆中的含量较高，他们的种类和含量决定了岩浆的结构和性质。岩浆的类型及其化学组成，主要受源区岩石的组成、温度、压力、挥发分和熔融程度等因素的控制。大量实验已证明：花岗岩类岩浆主要是陆壳岩石部分熔融的产物，它们不能直接来源于地幔；玄武岩浆起源于上地幔不同深度和不同性质的橄榄质岩石（来源于地幔柱者除外）；H_2O 的加入有利

于生成 SiO_2 饱和度大的岩浆，CO_2 的加入则有利于形成 SiO_2 饱和度小的岩浆。近年来，对某些稀少种类火成岩起源方面的研究获得了一些新认识，如在含 H_2O 条件下，可以生成高 MgO 和相对高 SiO_2 的岩浆，当压力较低时（1.1 ~ 1.6 GPa）可生成高镁安山岩，压力较高时（2.0 ~ 5.5 GPa）将生成钾镁煌斑岩，在含 CO_2（$+H_2O$）的条件下则可能生成高 MgO 但低 SiO_2 的岩浆，如金伯利岩、霞石岩和碳酸盐岩等。安山岩浆主要产生于俯冲带，实验研究结果指示安山岩岩浆可能包含了不同来源和多种作用过程（包括可来自多种源区、经历过分离结晶、岩浆混合和同化混染等）的相互叠置，也有人认为底侵（underplating）的玄武质岩石在发生部分熔融后可直接产生安山岩浆。

由部分熔融产生的岩浆称原生岩浆。原生岩浆在上升到达地表或地壳浅部的历程中往往经受了一系列变异作用，如分离结晶、岩浆不混熔、岩浆混合和同化混染等，这些作用导致岩浆成分的演化，是造成岩浆岩组成多样性的重要原因。

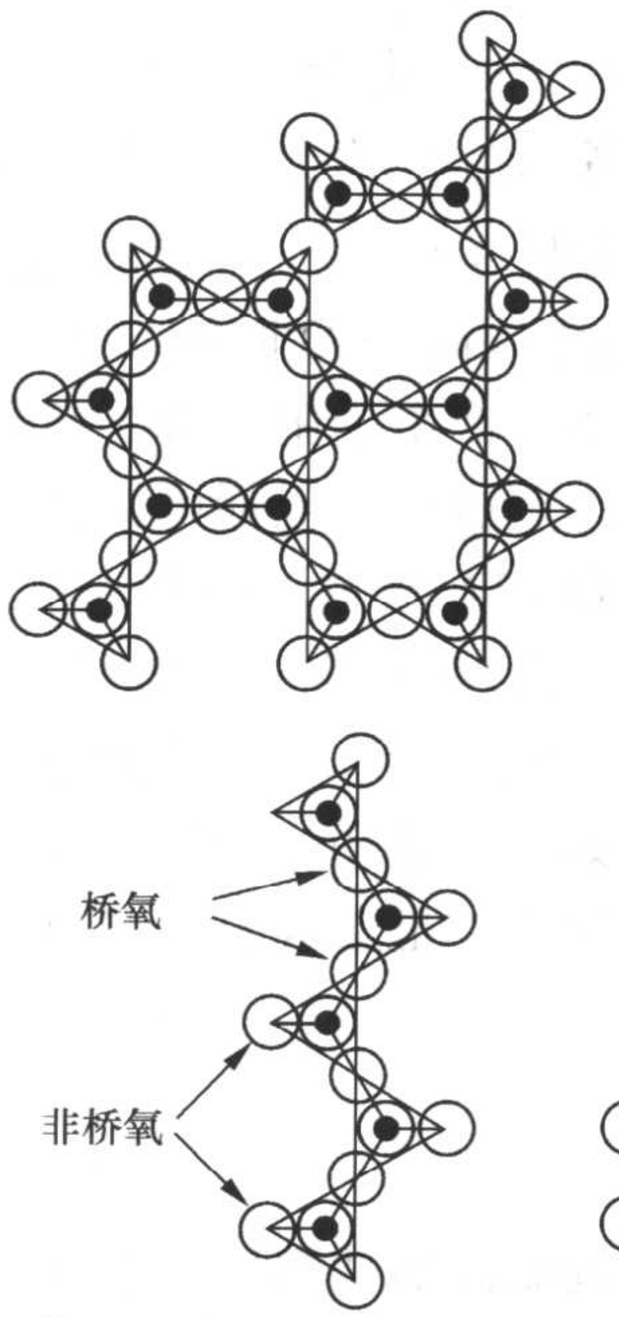
7.1.2 岩浆熔体结构

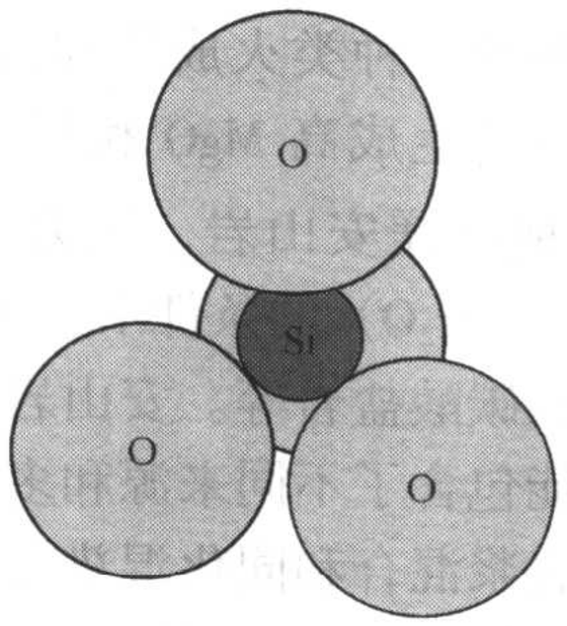
由部分熔融生成的岩浆是多组分的高温硅酸盐熔体，其成分相当复杂，周期表中所有的元素在岩浆中几乎都存在。在不同类型的岩浆中主要造岩组分的类型基本相同，但他们之间的相对含量比例有一定差别，在不同类型的岩浆中微量组分和挥发性组分的类型可能不同，它们的含量差别也较大。

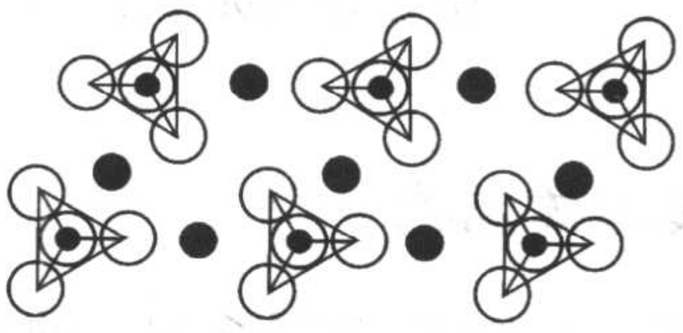
早期，人们认为硅酸盐熔体处于阳离子和阴离子理想混合的状态（离子溶液模型），或者是简单氧化物之间的理想混合（简单氧化物理想模型）。当前比较公认的硅酸盐熔体结构是聚合模型。聚合模型的主要内容有：

（1）硅酸盐熔体与硅酸盐晶体一样，其最基本的结构单元也是 Si—O 四面体。它们通过氧联结成不同形状、不同大小和不同复杂程度的络阴离子团，即依赖氧的聚合作用相联结。从局部（短程）来看，熔体结构与晶体结构非常相似，但从整体（长程）来看，熔体不是三维空间内连续地、有规律地排列，而是多种结构单元（岛、链、席、网等）组成的共存体。

（2）在硅酸盐熔体中存在着桥氧、非桥氧和自由氧三种氧的结构状态，三种氧结构状态的比例和分布，是决定熔体聚合程度的基本因素。桥氧连接相邻两个 Si—O 四面体，其中 Si^{4+} 的四次配位位置可以被其他四次配位阳离子（如 Ti^{4+}）所取代（后同），桥氧表示为 Si—O—Si；非桥氧连接一个 Si 离子（或其他四次配位阳离子）和一个非四次配位阳离子（如 Mg^{2+}、Fe^{2+}、Ca^{2+} 离子），表示为 Si—O—M；自由氧与除 Si 离子及取代 Si 的四次配位阳离子以外的金属阳离子相连接，表示为 M—O—M（图 7.1）。显然，熔体中桥氧的比例越高，熔体的聚合程度也越高。同时，熔体的聚合程度，即 Si—O 四面体的结合类型对岩浆中微量阳离子的分异有重要影响，在部分熔融和结晶分异作用过程中，







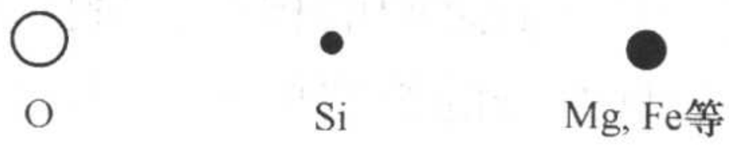


图 7.1　硅酸盐熔体和硅酸盐矿物中的桥氧、非桥氧和自由氧和 Si—O 四面体的几种基本结构状态

（引自 W. M. White，2000）

微量元素在结晶相和熔体相间的分配与其平衡的熔体的聚合程度有关。

（3）阳离子的种类对硅酸盐熔体的结构有重大影响。阳离子的电负性和电离势直接影响非桥氧的生成焓及熔体的混合自由能，影响三种结构态氧在熔体中的比例和分布状态，从而影响熔体的聚合程度。根据阳离子对聚合作用的贡献，可将它们分为两类：①成网阳离子，位于 Si—O 四面体中心，在熔体中一般呈四次配位，起着形成网络、增强聚合程度的作用，如 Si、Ti，一部分 Al 和 Fe，以及当 Al、Si 间发生置换时起平衡电荷作用的 Na、K 等离子；②变网阳离子，与非桥氧和自由氧联结的阳离子，与氧呈六次或更高次配位，位于Si(Ti)—O 四面体之间，起着降低聚合程度的作用。如 Fe、Mn、Mg、Ca 及一部分 Al、Fe、Na、K 等。值得注意的是，由于阳离子种类繁多，除它们在结构中的作用各异外，相互间也存在较大的影响；有的阳离子的结构作用有两重性，

有的阳离子还有价态的变化，而不同价态的离子对结构的作用是不同的。

（4）挥发分对熔体结构有影响。挥发分对熔体结构所起的作用可分为两类：第一类挥发分以 H_2O 为代表，包括 H_2S、HCl 和 HF 等，它们溶解于岩浆中时起破坏桥键、降低桥氧比例的作用，导致熔体的聚合程度降低，起解聚作用，表现为会大大降低熔体的固相线温度和熔体的粘度，提高熔体的电导率等；另一类挥发分以 CO_2 为代表，包括 P_2O_5 和 SO_2 等，它们溶解于岩浆中时会破坏非桥键、降低非桥键的数量比，使熔体的聚合程度增强。在上地幔橄榄岩发生部分熔融时，由于 H_2O 和 CO_2 在硅酸盐熔体中含量的变化，而他们的结构作用相反，因此，含不同类型、不同含量挥发分的物质体系所产生的岩浆，其性质也截然不同：地幔岩在富 H_2O 条件下，产生比较富硅的石英拉斑玄武岩浆；而在富 CO_2 条件下，产生比较富碱贫硅的岩浆，如碱性玄武岩浆、碧玄岩浆和金伯利岩浆等。

7.1.3 岩浆的性质

岩浆的性质包含很多方面，本节仅讨论与岩浆组分有关的化学和结构性质。

7.1.3.1 岩浆的粘度

岩浆的粘度是由岩浆的结构决定的，而岩浆的结构与岩浆的组成有关。在岩浆粘度方面，通常酸性岩 > 基性（碱性）岩；其他阳离子（Fe、Mg、Ca 等）相对增多或 Si 含量相对降低时，岩浆的粘度下降。温度和压力也会对岩浆的粘度产生影响，随压力下降或温度上升，岩浆的粘度下降。岩浆的粘度对岩浆分异和元素活动性有影响，表现为粘度大的岩浆不易流动，不利于发生岩浆分异，也不利于岩浆中元素的迁移富集。

7.1.3.2 岩浆的酸碱度

在岩浆系统中，酸碱度用 $[O^{2-}]$ 来衡量，$[O^{2-}]$ 高时岩浆的碱度强，岩浆的酸碱度影响结晶相的晶出顺序和元素的迁移能力。例如：

（1）当岩浆中 $[O^{2-}]$ 高时，发生如下反应：

$$2K^+ + O^{2-} \longrightarrow K_2O;\ SiO_2 + O^{2-} \longrightarrow SiO_3^{2-}$$

在发生上列反应的同时，碱性组分将提前结晶。如正常花岗岩浆结晶时，早期同时结晶黑云母与酸性斜长石，钾长石较晚结晶；但在碱性花岗岩浆中上列反应不能进行，钾长石将提前结晶，可以与角闪石、辉石同时晶出，表现为岩石中钾长石的自形程度较高。

（2）两性元素（如 Be、Al）在酸性条件下是变网阳离子，在碱性条件下由于可发生如下反应，成为成网阳离子：

$$BeO + 3O^{2-} \longrightarrow [BeO_4]^{6-}$$

$$Al_2O_3 + 5O^{2-} \longrightarrow 2\ [AlO_4]^{5-}$$

以上反应将使 Be、Al 等在碱性岩浆中进入造岩硅酸盐矿物，阻止他们在晚期岩浆中富集。

7.1.3.3 氧化还原条件

岩浆的氧化还原条件通常与岩浆形成时的环境有关，深源岩浆形成于较还原的环境，生成的岩浆氧化还原电位较低。岩浆氧化还原电位的主要标志是变价元素（Fe、S、Mn、Co、Ni、V、Cr 等）的价态，一般岩石中 $w(Fe^{2+})/w(Fe^{3+})$比值大于 1 时，反映岩浆形成于还原环境，当$w(Fe^{2+})/w(Fe^{3+})$比值小于 1 时，反映岩浆形成于氧化环境。气态组分的类型和相对含量也可以指示岩浆的氧化还原条件，当岩浆处于还原环境中时，CO、CH_4、H_2 的含量高，若 CO_2、H_2O 含量高则反映岩浆处于氧化环境。

岩浆中常存在如下反应：

$$3Fe_2O_3 + CO \longrightarrow 2Fe_3O_4 + CO_2$$

$$3Fe_2O_3 + H_2 \longrightarrow 2Fe_3O_4 + H_2O$$

上述反应受岩浆氧化还原电位和岩浆酸碱度的双重控制，当岩浆碱度较高（$[O^{2-}]$ 高）时，各氧化还原半反应的电位降低，元素更易被氧化。这一特征与第 3 章讨论过的水介质中 pH 值的变化对变价元素价态影响的情况相似。

7.1.4 岩浆中的水和其他挥发分

7.1.4.1 岩浆中的水

岩浆中 H_2O 含量的高低是影响成岩成矿作用的重要因素之一。到目前为止已发表了近千个熔融包裹体中 H_2O 含量的数据。所测熔融包裹体的寄主矿物主要有石英、橄榄石、长石、辉石以及金刚石、磁铁矿、云母、角闪石等。分析结果表明，岩浆熔体中 H_2O 的含量范围在 0～13.4%（质量分数 w_B）之间，大多数在 0～6%之间（图 7.2），斯洛伐克破火山口安山岩中斜长石的流体压力高达 15～17 Pa。

将熔融包裹体中的 935 个 H_2O 含量数据和海底火山淬火玻璃的 430 个含量数据分别按超基性、基性、中性和酸性岩浆进行分类统计，结果发现不同类型岩浆中 H_2O 的平均含量不同，含量变化范围相差也很大。岩浆从超基性、基性到中性、酸性的演变过程，H_2O 平均含量有规律地升高，分别为 0.802%、1.344%、2.260%和 2.712%；超基性—基性岩浆中的 H_2O 含量变化范围大部分在 0～0.8%之间，大部分中性岩浆 H_2O 含量变化范围在 0.4%～2.8%之间，酸性岩浆主要集中在 0.8%～5.6%之间。按各类火成岩在整个大陆所占的比例（超基性—基性岩 56.5%、中性岩 33.9%、酸性岩 9.6%）计算，大陆岩浆总体中 H_2O 的平均含量大约为 1.5%。

尽管 H_2O 在岩浆中的质量分数很小，但它对岩浆的物理化学性质的影响

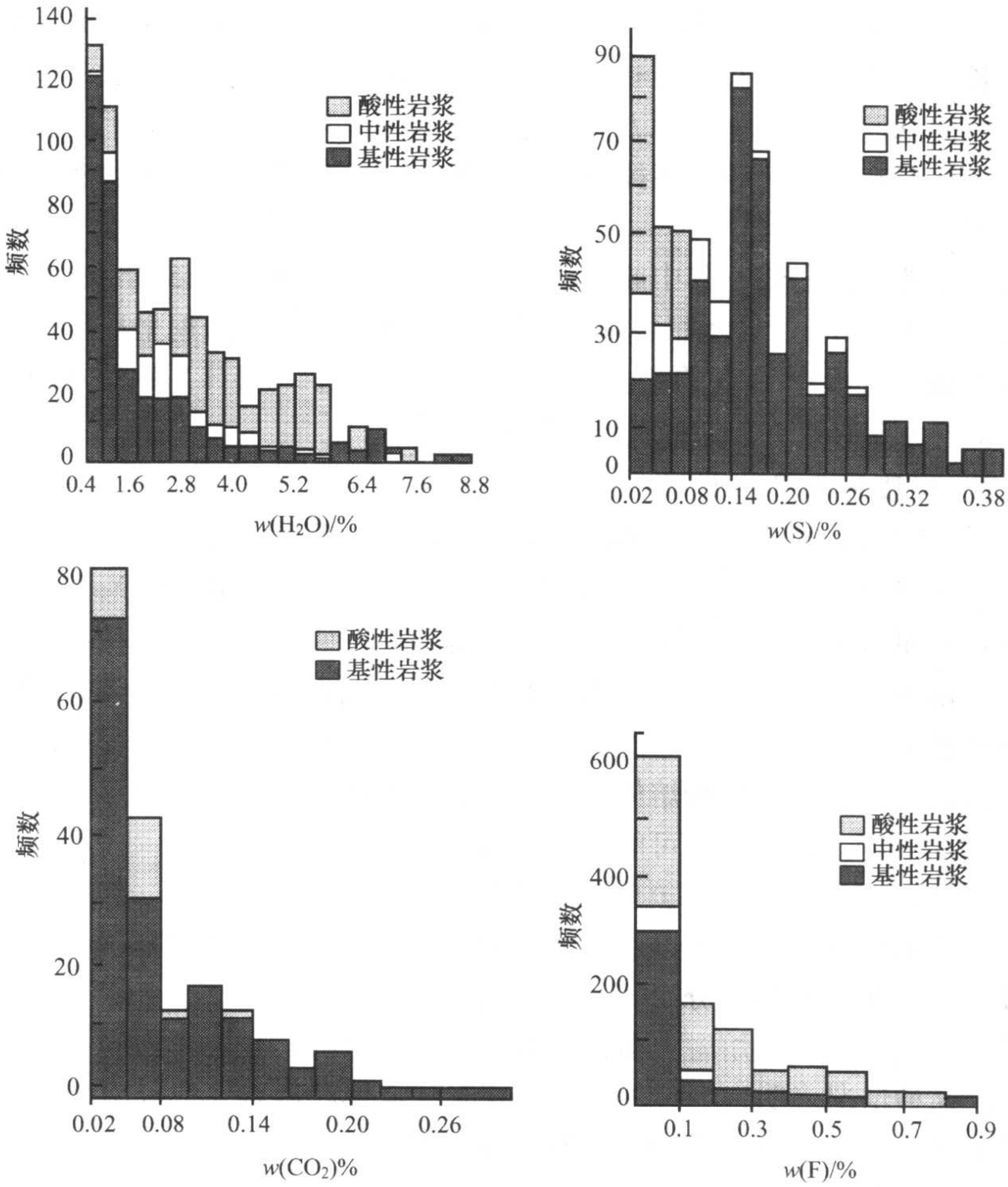


图 7.2　岩浆中 H_2O、CO_2、F 和 S 含量直方图

却较大。例如：在压力为 20×10^8 Pa 时，如果在 $NaAlSi_3O_8$—SiO_2—H_2O 体系中增加 6.4%的 SiO_2，则只能将钠长石的熔化温度降低 20℃；但若加入 6.4%的 H_2O 就将会使钠长石的熔化温度降低 300℃或更多，同时岩浆的粘度也会降低。造成这种现象的原因是：长英质岩浆是由硅铝和氧的四面体所组成的，大部分氧原子被相邻的 Si—O 四面体所公用（桥氧），在闪长岩质熔浆中大约有 90%的桥氧，花岗质熔浆中的氧几乎全部为桥氧，这就解释了花岗质岩浆的高粘度。若岩浆中存在水，将存在以下反应：

$$H_2O(f) + O(m) \rightleftharpoons 2(OH)^-$$

式中：f 代表水溶液相，m 代表熔浆相。两个 OH^- 代替一个 O^{2-}，使桥氧被破

坏，岩浆的粘度降低。

由于高含量 H_2O、F 等挥发分能大大降低熔体的液相线温度和固相线温度，延长熔体的结晶时间，有利于岩浆的分异演化，而岩浆的分异演化方向是从超基性向基性—中性—酸性方向演化，在这一演化过程岩浆中上述挥发分的含量是顺序升高的，这导致在挥发分升高的同时在晚期熔体和水热液中微量元素的富集。

能衍生热液的岩浆，其中原始的 H_2O 含量范围一般在 2.5%～6.5%之间，平均含量约为 3.0%。含水量下限（2.5%）的确定是依据普遍呈斑晶产出的普通角闪石或黑云母中 H_2O 的含量来估算的，而上限（6.5%）则是根据在 2.1×10^8 Pa 压力下 H_2O 在岩浆中的溶解度所确定的。

7.1.4.2 岩浆分异产生热液

岩浆与热液是两个截然不同的体系，在热力学相图上分别可简单地表示成 SiO_2-($Na_2O+K_2O+Al_2O_3$)-($CaO+MgO+FeO+TiO_2+P_2O_5$)体系和 Na_2O-H_2O-CO_2 体系（在这里 NaCl 作为溶于 H_2O 中盐的总浓度），它们一个是硅酸盐熔体，另一个是水溶液体系。流体熔融包裹体的存在，可以作为硅酸盐熔浆曾经分异出水溶液相的证据。因为流体熔融包裹体是在岩浆分异出流体的过程中被捕获在矿物中的，它既含有硅酸盐熔体相，又含有水流体相，在岩浆岩形成及其后进一步冷却的过程上述两相有可能转变为多相。

现在已认定的流体熔融包裹体有以下几种（图 7.3）：

（1）在室温时可见到在熔融包裹体中有气相和液相，或者是一个很大的均一流体相，在稍冷却后可分出气、液两相（图 7.3Ⅰ）。

（2）在室温时可见熔融包裹体与流体包裹体共存，且两者为同一成因（图 7.3Ⅱ）。这种情况表明，当包裹体被捕获时，流体已从岩浆中分出来，因而分别被捕获于正在生长的晶体中。与熔融包裹体共存的流体包裹体可以是 CO_2，也可以是其他气体包裹体和含 NaCl 子晶的包裹体。

（3）在熔融包裹体的周围存在的细小的水溶液包裹体（图 7.3Ⅲ）。

（4）含易熔盐（NaCl 等）和气相的熔融包裹体（图 7.3Ⅳ）。

从不同类型的流体熔融包裹体中可以看出，不同成分的岩浆分异出的岩浆热液是不一样的。从现有资料看，岩浆流体的成分类型主要有盐水溶液、CO_2 流体和硫化物流体。

初始岩浆中的水大多是不饱和的，随岩浆的冷却结晶岩浆中的水有可能达到饱和，水先呈超临界状态分离出来，在温度进一步降低的条件下再形成富水的气相或液相，即产生岩浆热液。

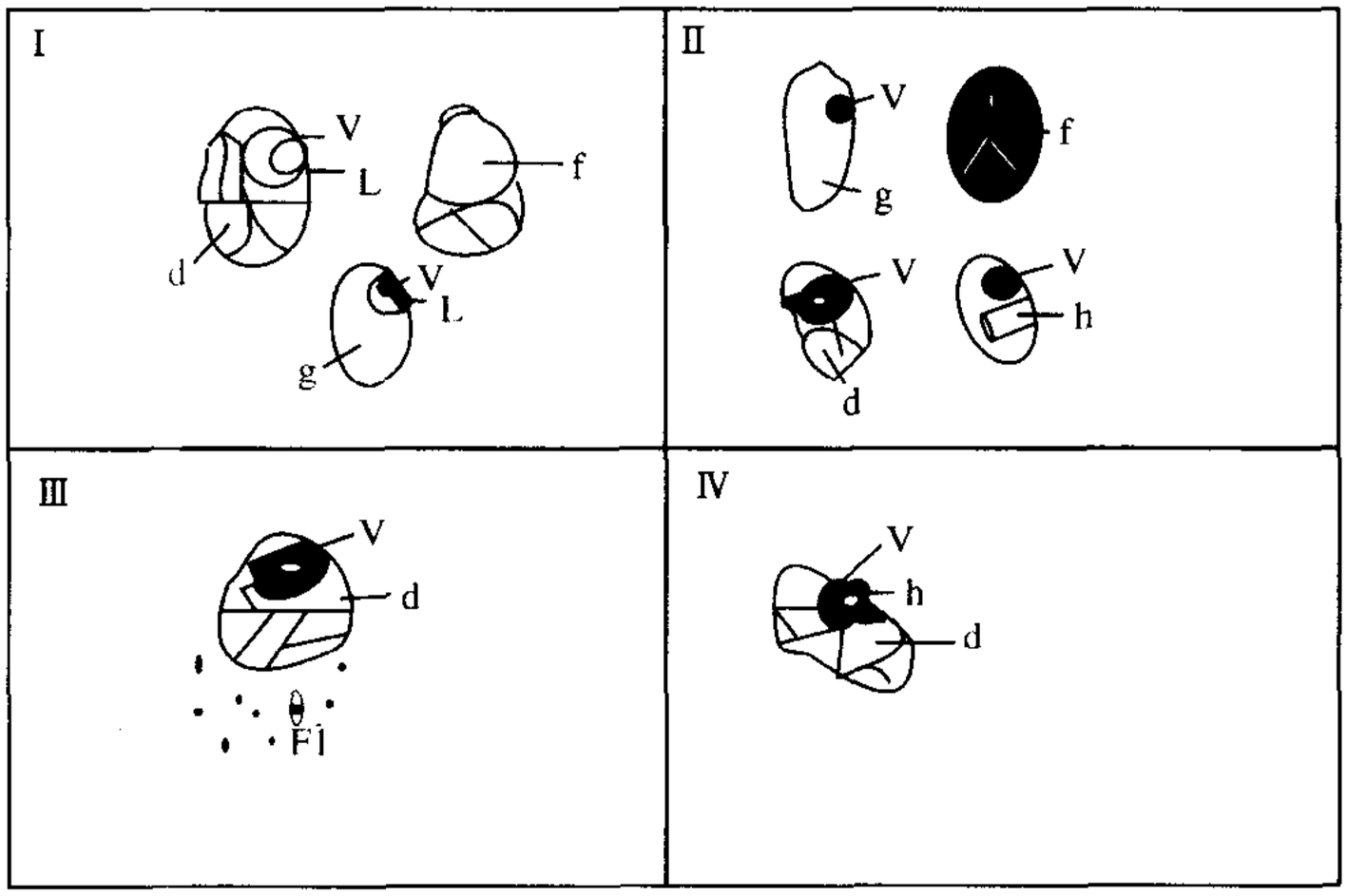


图 7.3　岩浆岩中含各类流体的包裹体

Ⅰ—在室温下可见熔融包裹体有气液两相或一个流体相，冷冻后可见气液两相；Ⅱ—玻璃质熔融包裹体与流体包裹体共存；Ⅲ—熔融包裹体周围分布小的流体包裹体；Ⅳ—熔融包裹体中含可溶性包裹体和石盐子矿物和气体相

L—液相；V—气相；f—流体相；d—子矿物；g—玻璃

7.2　岩浆演化过程元素的行为

7.2.1　岩浆的形成机制

由于外界环境条件的变化，地表下一定深度的岩石可以被诱发发生部分熔融而形成岩浆，如温度升高、压力降低、系统中富水或挥发分等都是有利产生岩浆的条件。随部分熔融程度加大，岩浆的成分会发生系统变化，不同元素在岩浆形成和演化过程的行为各具特征，在部分熔融或岩浆结晶过程微量元素分配的演化模型是不同的（见第 5 章），可以通过微量元素的演化特征来判断岩浆岩的形成机制。

7.2.1.1　岩浆演化过程主量元素的行为

岩浆中的主量元素通常指 Si、Al、Fe、Ca、Mg、Na、K 8 种元素，它们共计占岩浆质量的 90% 以上。在部分熔融的原岩和岩浆结晶生成的岩石中，主量元素构成了矿物相的主成分。部分熔融过程矿物相的易熔程度强弱决定了他们进入熔浆的先后顺序，控制了熔浆的成分变化规律。在原岩部分熔融程度较低时，只有富含 Na、K、Si、Al 的矿物被熔融，熔浆中这些元素的富集度高，熔浆的碱度和 SiO_2 的含量也高。随原岩部分熔融程度增高，富含 Na、K、Si、Al 的矿物逐渐被熔融耗尽，富含 Fe、Ca、Mg 的矿物开始被熔融，熔浆中 Fe、

Ca、Mg 的含量逐渐增高，熔浆的碱度和 SiO_2 的含量降低、基性程度增高。应用部分熔融过程主量元素的行为规律可以判断原岩的部分熔融程度，如对幔源火成岩原岩部分熔融程度的判断：富 K、Na 的碱性玄武岩是地幔岩熔融程度小于 5%的产物；当地幔岩石部分熔融程度达到 10% ~ 30%时形成钙碱性玄武岩；当地幔岩部分熔融程度超过 40% ~ 50%时，将产生科马提岩。这些规律已得到地质事实和实验岩石学研究成果的证实。

在岩浆中氧是惟一作为阴离子存在的主量元素。当氧与半径小、电价高、极化力强、离子电位高的元素（如 Si、Al）呈配位键结合时，形成络阴离子 $[SiO_4]^{4-}$ 和 $[AlO_4]^{5-}$ 而当氧与 Na、K、Mg、Ca 等元素相互作用时，只能以离子键相结合，这些元素争夺氧的能力与硅和铝相比要弱得多，一般它们只能存在于硅（铝）氧配阴离子之外，呈典型的自由离子。

在岩浆结晶演化过程中，随着硅氧络阴离子团聚合程度的增高（岛状→单链→双链→层状和架状），配离子之间公用氧的数目不断增加，配离子中氧的有效电价逐渐降低，吸引自由阳离子的能力逐渐减弱（表 7.1），这决定了不同聚合程度的硅氧络阴离子与不同的阳离子相结合的稳定性。

表 7.1　硅氧配阴离子团中氧的有效电价

硅(铝)氧配阴离子类型	四面体公用角顶数	氧的有效电价	氧的极化强度
岛状 $[SiO_4]^{4-}$	0	1	全部
单链 $[Si_2O_6]^{4-}$	2	2/3	2/3
双链 $[Si_4O_{11}]^{6-}$	2 ~ 3	6/11	6/11
层状 $[AlSi_3O_{10}]^{6-}$-$[Si_2O_6]^{2-}$	2	(1/2) ~ (2/5)	(1/2) ~ (2/5)
架状 $[Al^{6-}Si_2O_{10}]^{2-}$-$[AlSi_3O_8]^{-}$-SiO_2	4	(1/4) ~ (1/8) ~ 0	(1/4) ~ (1/8) ~ 0

Mg、Fe、Ca、Na、K 的极化能力依次降低，从结合方式和能量上的稳定性分析，Mg、Fe 倾向于与那些有效电价高的硅氧配阴离子结合，岛状和链状的硅氧配阴离子可以与 Mg^{2+}、Fe^{2+} 结合形成橄榄石和辉石；Ca、Na、K 倾向与有效电价低的配阴离子结合，单链和双链的硅氧配阴离子常与 Ca、Mg、Fe 结合形成辉石和角闪石；层状和架状的硅氧配阴离子则与 Ca、Na、K 结合形成云母和长石。上述的这种结合关系与元素自岩浆中析出的方式和先后顺序是一致的，即：Mg—Fe—Ca—Na（K）。

除元素本身的特点外，元素在岩浆中的浓度以及岩浆的总组成，可以在一定程度上改变它们的析出顺序。但一般情况下，岩浆结晶演化过程上述主要元素的析出规律是存在的。

7.2.1.2　岩浆演化过程微量元素的行为

主量元素不仅直接参与了岩浆的形成和演化作用，而且制约着微量元素的

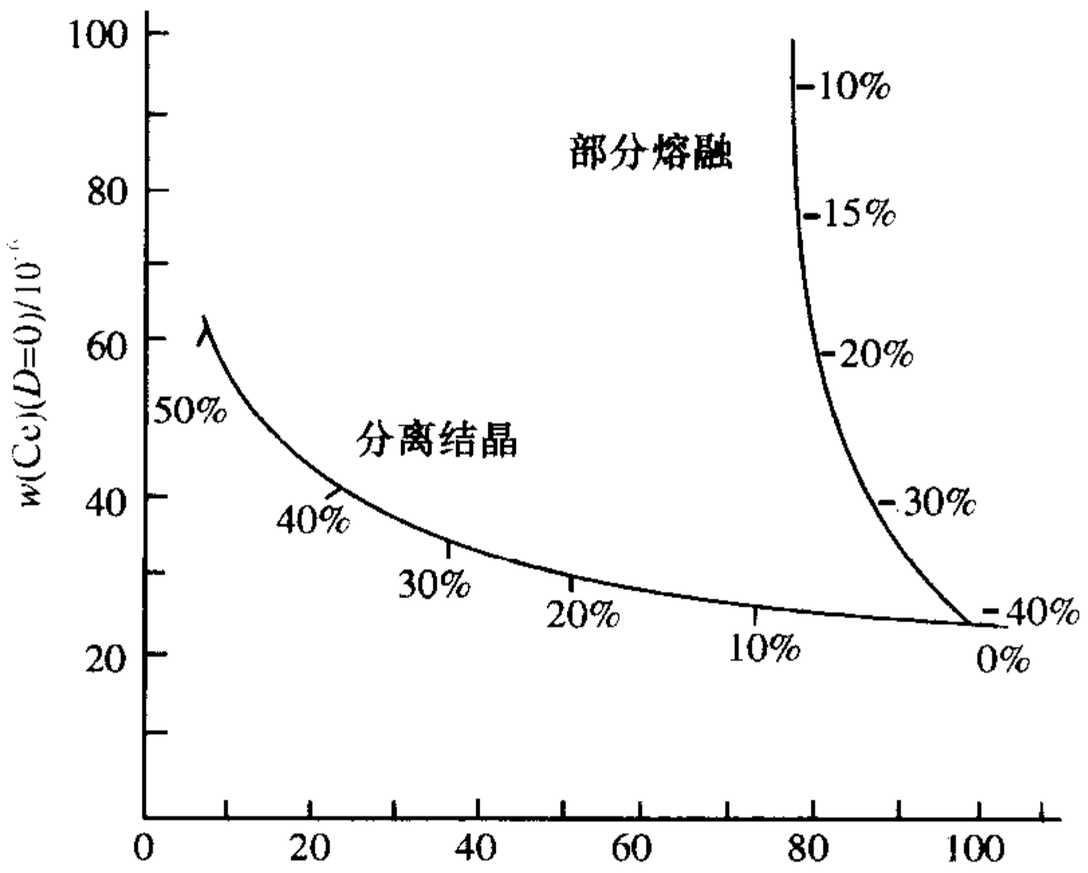


图 7.4　部分熔融和分离结晶作用过程熔浆中微量元素含量的变化

R—熔浆中的相容元素；D—微量元素的总分配系数

行为。在部分熔融程度较低的熔浆中，只有那些与 Na、K、Si、Al 呈类质同象关系的微量元素倾向于早期进入熔浆，他们主要是大离子亲石元素，表现为这些元素在残余固相和熔浆相之间的分配系数较低（不相容元素），在初始熔浆中的含量较高。反之，不能与 Na、K、Si、Al 类质同象的微量元素难于进入熔浆，他们在残余固相和熔浆相之间的分配系数较高（相容元素）。相容元素在原岩中主要以与 Mg、Fe 呈类质同象关系的形式存在，他们是否进入熔浆与 Mg、Fe 矿物是否能否发生熔融有关。在熔浆中的含量总是比在残余固相中的含量低。在部分熔融程度较高的岩浆中，上述元素含量特征将逐渐弱化。一种理想的熔浆中元素含量的变化模型是：随部分熔融程度的增大，熔浆中相容元素（图 7.4 中以 R 表示）的含量有所增高，但变化幅度较小；同时，熔浆中不相容元素（如 Ce）的含量逐渐降低，含量变化的幅度随元素不相容性的增强而增大（参看图 7.4 部分熔融演化线），因此，随岩石部分熔融程度的增大，强不相容性元素与较弱不相容的元素之间的比值呈现规律性的增长趋势。通过编制两不相容元素含量比值相对不相容元素含量的相关变异图，可以判定有成因联系的岩体群的成因机制，如第 5 章中介绍的用 $w(La)/w(Sm)$-$w(La)$ 相关变异图（图 5.13，5.14）来判别火成岩的形成机制，就是一种常用的研究方法。

如图 7.4 所示，在岩浆结晶过程，无论何时结晶相中总是相对富集相容元素，残余熔浆中总是相对富集不相容元素。随结晶程度的增高，熔浆中相容元素的含量呈急剧降低趋势，含量变化明显；同时，熔浆中不相容元素（如 Ce）含量逐渐增高，但元素含量的变化幅度与元素的不相容性强弱的关系不大，即

随岩浆结晶程度增大，强不相容性元素与不相容性较弱的元素之间的比值变化并不明显。因此，判断岩浆的形成机制的标志可概括为：

（1）若火成岩中相容元素（如 Ni、Co、Cr）含量变化大，同时不相容元素比值［如$w(Sr)/w(Ba)$、$w(La)/w(Sm)$］变化小，则为结晶分异形成的。

（2）若火成岩中相容元素（如 Ni、Co、Cr）含量变化小，同时不相容元素比值［如$w(Sr)/w(Ba)$、$w(La)/w(Sm)$］变化大，则为部分熔融形成的。

（3）岩浆的结晶分异演化程度对探讨成岩过程和含矿潜力有重要意义。在岩浆的结晶分异演化过程中一些元素对的比值有明显的变化规律，如随岩浆分异作用加强$w(K)/w(Rb)$值降低、$w(Rb)/w(Sr)$值增高和$w(Ni)/w(Co)$值降低。在火成岩中微量元素通常主要有两种存在形式：一种呈非类质同象形式，在矿物中形成微包裹体、被矿物吸附或在矿物之间呈分子状态等；另一种常见的形式是呈类质同象形式存在于其他矿物中。有些微量元素的离子半径与主量元素的离子半径差异过大，将在岩浆结晶的晚期形成自己的独立矿物，如独居石、磷灰石和锆石等副矿物中的 Ti、Nb、Ta、Zr 等。形成非类质同象混入物的影响因素主要包括类质同象混入物的分解、吸附作用以及硅酸盐熔体结晶作用的条件变化等。例如，在高温条件下 Zn^{2+} 常以类质同象方式进入黑云母和角闪石的晶格，置换其中的 Mg^{2+} 和 Fe^{2+}，当温度下降后，Zn^{2+} 便被分解出来，以非类质同象形式被包裹在 Mg、Fe 矿物中。

在岩浆结晶过程中，微量元素是否类质同象进入主要造岩矿物晶格，是它们是否能在晚期及其后的地质作用过程富集成矿的关键。若元素进入造岩矿物中，则这些元素将部分或全部趋于分散。例如，由于 Rb 的各种地球化学参数与主要造岩元素 K 很相似，它在岩浆结晶过程中几乎全部被各种钾矿物所“捕获”，因而不可能在残余岩浆中富集，也不可能在后期成矿；Cs 在花岗岩中的含量较 Rb 低得多，但由于它不适合进入造岩矿物晶格中的任何位置，总是残留在晚期岩浆中，便有可能在伟晶岩阶段形成自己的独立矿物——铯榴石。

从第 2 章中我们已经得知，控制类质同象的基本因素包括化学键性、晶体化学性质、置换的能量效应和置换时的物理化学条件等，这些因素控制了微量元素在岩石部分熔融和岩浆结晶过程的行为，即微量元素在固相和熔浆相之间的分配行为。在第 5 章中已对部分熔融和结晶分异过程微量元素在熔体和固相间的分配及因此导致的在不同相间的含量变化规律进行了归纳，以下进一步分析类质同象对微量元素在固相和熔浆相之间的分配的控制。

按微量元素在岩浆演化过程的类质同象行为差异，可以将微量元素分为以下三类：

（1）主要以类质同象方式进入长石、石英等矿物（K、Na、Ca 的铝硅酸盐矿物，亦被称为长英质矿物）的微量元素，这些铝硅酸盐矿物在岩浆结晶过程

属于较晚结晶的矿物，在岩石的部分熔融过程中属于较易熔融的相。因此，上述微量元素将较晚进入结晶相和较早进入熔浆相，它们属于强或较强的不相容元素。由于这类元素一般半径较大，亲氧性又十分突出，常被形象地称为大离子亲石元素 LILE。

（2）主要以类质同象方式进入橄榄石、辉石等（Mg、Fe 的硅酸盐矿物，亦被称为镁铁质矿物）的微量元素，如 Ni、Co 等。橄榄石、辉石等在岩浆结晶过程属于较早结晶的矿物，在岩石的部分熔融过程中属于较难熔融相。因此，这类微量元素都属于强或较强的相容元素，它们与 Fe 的地球化学性质有较强的相似性。

（3）主要进入副矿物（如金红石、锆石、铌钽矿物）的微量元素，如 Ti、Nb、Ta、Zr 等。它们可以作为形成独立矿物的主成分，也可以以类质同象混入物形式存在。在岩浆结晶过程中这些副矿物属于最晚结晶的矿物，在岩石的部分熔融过程中又属于较难熔融的矿物相。因此，这些微量元素将最后进入结晶相和较晚进入熔浆相。它们在岩浆的形成过程中属于相容元素，在岩浆结晶过程中属于不相容元素。这类元素的半径较小，电价较高，故被称为高场强元素 HFSE。

由以上分析可知：在岩浆作用过程中，主量元素进入岩浆或从岩浆中晶出的顺序主要受结晶相-熔浆相的相平衡条件的控制（热力学控制）；微量元素在结晶相-熔浆相间的分配主要受类质同象规律（化学规律）的控制，间接受结晶相-熔浆相的相平衡条件的控制。不同成分的原岩（岩浆）体系发生部分熔融（岩浆结晶）时，如温度-压力条件不同，熔出（结晶）的矿物相可以不同，因而在不同的岩浆演化过程中同一微量元素在两相间的分配系数（相容/不相容性的强弱）可能会有一定的变化，但总特征是一致的。

7.3 岩浆源区和构造环境的判别

大规模的构造活动常会引发岩石圈深部的岩浆活动，软流圈的热动力状态及岩石圈的构造运动是岩石圈演化的动力。岩浆形成的构造环境制约生成岩浆的组成，对深源火成岩成分、岩浆源区性质及岩浆产生的热动力学条件三者间对应关系的研究，在探索深部动力学过程中起着探针和望远镜的作用。

7.3.1 火成岩中元素及同位素组成与源区和构造环境的关系

现代大陆层析成像技术已揭示出大陆之下不存在连续的软流圈，因此软流圈对流不可能成为全球板块构造运动的动力。但是，事实上对应于不同的构造环境，生成的火成岩中微量元素的含量、组合（包括同位素组成）又有较明显的差异，这就提供了应用火成岩的元素及同位素组成特征来示踪源区和构造环

境的可能。不少地球科学家（地球化学家、岩石学家、构造学家等）在这一领域进行了不懈地探索，已取得不少新成果。如对洋中脊玄武岩的研究发现，因为诱发岩浆产生的热源为上隆软流圈，物源为单纯洋幔，源区处于拉张的动力学状态，岩浆形成和运移过程无陆壳污染（仅与海水互相作用），决定了它们富集 Ti、Mn、P、Co、Ni、Cr、V、Cu、Zn、Au、Ag、Mo 等元素。又如，由于部分熔融过程不相容元素总是倾向于进入熔浆，导致地幔岩石或深部地壳中的大离子亲石元素（不相容元素）K、Rb、Sr、U、Th、REE 等不断向上部富集，经过壳-幔分异和地壳的长期演化，大陆地壳中富集 REE、W、Sn、U、Th、Be、Pb、Cs、Ta 等元素，在上地壳中上列元素更是强烈富集，同时导致在俯冲带下的大陆地幔岩石中贫大离子亲石元素。在洋壳与陆壳形成后，洋壳与陆壳之间，以及它们与上地幔之间不断进行物质交换，使局部地幔的成分可以因地壳物质的加入而发生一定程度的变化，因此，地幔组成总是化学不均一的。因为地幔源区的成分和部分熔融程度不同，不同时代和不同空间产生的幔源岩浆具有不同的成分特征，它们与构造环境间有确定的联系（参看图 5.15 和图 5.16）。

构造运动和环境还起着沟通岩浆物源、约束过程发生的场所和运移的途径、制约热动力学和物理化学条件等的作用。例如，不同性质的构造切割或沟通的地球结构层和影响的深度是不同的，洋脊构造可沟通地幔直达软流圈，洋-陆（B 型）俯冲导致俯冲洋壳与岩石圈地幔的相互作用，陆-陆（A 型）俯冲引起俯冲陆壳与另一侧的深部地壳或地幔的相互作用。上述作用都可能引发岩石的部分熔融，但由于不同层圈及不同结构层的化学成分有差异，以不同层圈或不同结构层为源岩所产生的岩浆，在元素（同位素）组成上将因继承源区的特征而各不相同，这给应用微量元素及同位素示踪源区提供了条件。

进一步说，不同构造也限定了岩浆活动的场所和岩浆的运移途径，如洋脊构造限定了玄武岩浆仅沿扩张脊活动，所形成的火成岩成分常会受到海水蚀变的影响；B 型俯冲岩浆因仅限于在岛弧区下方产生，当与大洋岩石圈（洋内岛弧）或大陆岩石圈（大陆岛弧）相互作用后，岩浆的成分将因受洋壳或陆壳物质不同程度的混染而出现差异。

不同构造环境中的热动力学和物理化学条件也不相同，它们会影响原岩的部分熔融程度和熔浆成分的演化。例如，在洋脊环境下由于温度的急剧下降，岩浆只发生快速固结，一般不引起明显的成分分馏。地幔软流圈上隆或地幔热柱上升所产生的幔源岩浆既可以通过结晶分异、岩浆不混熔分层等方式形成双模式岩套，也可以由于通过幔源岩浆的热烘烤使下地壳岩石部分熔融生成长英质岩浆、与幔源岩浆一起构成不同源的双模式岩套。由于这两种双模式岩套岩浆的形成机制不同，两者的微量元素组成也必然存在差异，即：同源的双模式岩套中应表现出岩浆中高场强元素（HFSE）相对于大离子亲石元素（LILE）

的亏损；而不同源的双模式岩套中不会出现岩浆中 HFSE 相对于 LILE 的亏损。又如，B 型俯冲带岩浆的形成过程是；俯冲板片随地幔对流向下运移，随俯冲洋壳下插到一定深度，随地温升高，俯冲洋壳板片发生变质和脱水，导致岩石富水条件下的部分熔融，这就造成富含高场强元素（Nb、Ta、Zr、Hf、Ti、P）的难熔（溶）矿物（铌钛酸盐类、金红石、锆石）等，更多地留在源区残余固相中，而大离子亲石元素（K、Rb、Ba、Th、U、LREE）（一般含在长英质矿物中）则倾向富集于熔融形成的岩浆中，造成产于 B 型俯冲消减带中的岩浆均显示 HFSE 相对于 LILE 亏损的特征（Foley and Wheller，1990；Kelemen et al.，1990；McCullochand Gamble，1991），具有这种特征的组分又被称为消减带组分 SZC（Condie，1989）。由于相同的构造环境能生成具有相似微量元素组成的岩浆，给应用微量元素组成示踪岩浆产生的构造环境提供了基础和应用前景。

某些放射性同位素的母、子体同位素因在源岩中各自寄主矿物（以类质同象方式进入的矿物）的易熔程度不同，而显示出不同的分配行为（不相容性或相容性），造成在部分熔融过程中母、子体同位素的相对分离，这是导致不同圈层（或构造层）母、子体同位素比值变化的主要原因，也是应用同位素示踪岩浆源岩性质和构造环境的前提。不少放射性母体同位素属于强不相容元素，它们倾向于在地壳尤其在上地壳中富集，如 Rb、U、Th 等，如果它们的子体同位素的不相容性相对较弱，如 Sr 的不相容性比 Rb 弱，Pb 的不相容性比 U 弱等，在岩石圈地幔和下部地壳发生部分熔融后，熔浆中的 Rb-Sr 和 U-Pb 同位素系统将与源区 Rb-Sr 和 U-Pb 同位素系统母、子体同位素比值产生差异，导致在不同层圈（或不同构造层）中有不同的演化趋势。如在地壳和地幔两体系中$(^{87}Sr/^{86}Sr)_0$的比值特征和$(^{87}Sr/^{86}Sr)_0$随时间的演化趋势都不相同（参看图 6.3），因此火成岩的同位素组成可以指示岩浆源区的性质。

在地幔岩石部分熔融过程，Sm-Nd 同位素体系子、母体同位素的不相容性没有明显差异，而且除部分熔融作用外的其他作用也不会引发两元素间的分异，因此用岩石的 Nd 同位素组成可示踪地幔源区的性质。在第 6 章中通过对壳幔体系$\varepsilon_{Nd}(t)$随时间的演化规律的研究，已确定了原始地幔的$\varepsilon_{Nd}(t)$值恒等于 0；亏损地幔随时间推移$\varepsilon_{Nd}(t)$向正值增高的方向演化，地壳物质向着$\varepsilon_{Nd}(t)$值降低的方向演化等。在此基础上，建立了$\varepsilon_{Nd}(t)$-t 和$\varepsilon_{Nd}(t)$-$\varepsilon_{Sr}(t)$示踪图解（参看图 6.4，6.5），这种图解既可以判断幔源岩浆源区的性质，又可以探讨壳幔演化、壳幔相互作用、地幔不均一性及成岩后的变化等。由于岩石圈结构变化是深部地幔动力学的表现或响应，因此，对深源岩浆岩地幔源区的示踪，具备了分析岩石圈结构演化并进一步揭示深部过程和地幔动力学（化学地球动力学）的效能。

7.3.2 微量元素和同位素示踪标志的选择原则

在分析了微量元素和同位素示踪岩浆源区性质和构造环境的基本原理后，

具体应用时还应注意微量元素和同位素示踪标志的选择原则。示踪标志和方法选择的总原则是：所选标志能清晰地区分与构造环境有关的火成岩的不同源区，判别不同物理化学和热动力条件，并尽可能排除混染和蚀变作用对原始岩浆和岩石成分的影响。

地壳和地幔的各结构层之间元素组成差别最明显的是强和较强不相容元素（大离子亲石元素 LILE，如 Rb、Th、K、Ba、Sr、LREE 等）、高场强元素 HFSE（Ti、Ta、Nb、Zr、Hf、Y、HREE 等）以及强相容元素（Cr、Ni、Co），在壳幔各结构层岩石发生部分熔融时，这些元素在熔体相与残留固相之间具有最强和较强的分异能力，能对岩浆物源及产生的构造环境做出指示。LILE 一般进入稳定性较小的造岩硅酸盐矿物，而 HFSE 则主要进入稳定性较大的副矿物（Ti、Nb、Ta 复杂氧化物，锆石等）。体系的物理化学条件能影响源岩的部分熔融程度，如在富水条件下的熔融，可降低硅酸盐矿物的初熔温度，增大部分熔融程度等，但对副矿物的熔融没有明显的影响，使 LILE 倾向于进入熔浆和使 HFSE 倾向于残留在残余固相中，因而物理化学条件控制了同源熔浆中微量元素组成的差异。元素在岩石变质过程中的稳定性也是应予考虑的重要因素，REE、HFSE 及 Cr、Ni、Co 等一般较惰性的元素在后期作用过程含量变化小，即使在大陆岩石遭受了多次变质作用后，仍然有示踪意义。

总的说来，相同类型的岩石之间主量元素的含量差别较小，微量元素的含量差别较大。例如，洋脊玄武岩（MORB）与大洋裂谷玄武岩（洋岛玄武岩 OIB）和大陆裂谷玄武岩（CRB）相比，主量元素含量相差甚微，微量元素含量却可相差 1～2 个数量级，相对于主量元素，选择微量元素作标志能获得更显著的判别效果。

以上是选择微量元素和同位素示踪标志时必须要考虑的因素，下面试以张本仁等（2002）对秦岭造山带几种岩石产出的构造环境的研究为例，说明上述原则的应用。

Hanson（1978）早已提出了应用微量元素对的比值来示踪源区的原理，即由熔浆形成过程元素的分配行为（D_i 值大小）来确定元素的示踪意义。由部分熔融岩浆中微量元素含量演化的数学模型可知：地幔平衡部分熔融的岩浆中，元素 i 在岩浆中的含量 C_i 与元素在地幔源岩中的含量 C_0、地幔岩的部分熔融程度 F，以及元素 i 在残留相-熔浆相间的总分配系数 D_i 有关。其数学关系式如下：

$$C_i = C_0/[D_i + F(1 - D_i)] \tag{7.1}$$

从这个关系式出发，可以选择多种示踪指标。如：①当 $D_i \approx 1$ 时，由上式可得 $C_i \approx C_0$，即无论部分熔融程度 F 如何改变，i 元素在熔浆中的含量与 i 元素在地幔源岩中的含量很接近，因此，岩浆岩中 i 元素的含量能代表了源岩中 i 元素的含量，最典型的 $D_i \approx 1$ 的元素是 Zn，在 $F = 0.2 \sim 0.3$ 范围，$D_{Zn} =$

0.928，因此，岩浆岩中 Zn 含量的实际测定值，就相当于源区岩中的 Zn 含量；②当两元素的总分配系数完全相等时，无论部分熔融程度 F 值如何，熔浆与源岩中两元素的比值应相等，如用 x、y 分别代表两元素，则由式(7.1)可得：

$$\frac{C_x}{C_y} = \frac{C_{x_0}}{C_{y_0}} \times \frac{D_y + F(1 - D_y)}{D_x + F(1 - D_x)} \tag{7.2}$$

式中：C_x、C_y 分别为 x、y 两元素在岩浆中的含量；D_x、D_y 分别为 x、y 两元素在残留相-熔浆相间的总分配系数，当 $D_x = D_y$ 时，有 $C_x/C_y = C_{x_0}/C_{y_0}$，因此，火成岩中两元素比值的实际测定值，就相当于源岩中两元素的比值；③如果两元素为分配系数不同的两不相容元素，随着部分熔融程度增大，两元素的比值趋近于源岩的元素比值（两种元素均为相容元素时不具此特性），不相容性相对较强的元素之间的比值更能反映源岩的特征。如两元素的 D 值分别为 0.005 和 0.001，由式（7.2）计算，当 $F = 0.05$ 时，C_x/C_y 与 C_{x_0}/C_{y_0}之间的误差小于 50%，随着 F 值的增大，C_x/C_y 与 C_{x_0}/C_{y_0}之间的误差趋近于 0。当地幔岩石熔融出玄武岩浆（$F \geqslant 25\% \sim 30\%$）时，产生的误差已可以忽略不计。综合上述，当元素的分配系数偏离 1 较远时，火成岩中元素的含量对源岩成分没有指示意义，但若此元素相对于另一个元素有相同总分配系数时，它们的比值对源岩的组成特征（同一对元素的比值）有指示意义。如果两元素的总分配系数并不相等，但同为强相容元素（$D_i \leqslant 0.005$），它们的比值也有示源意义，表 7.2 和图 7.5 中所示的元素对比值就是按照上述原则选定的。下面举例说明他们的实际应用。

表 7.2　洋岛玄武岩（OIB）各端元的微量元素和同位素组成（w_B）

	E-MORB (9)	QL（11）	原始地幔	亏损地幔(DM)	大陆地壳	洋岛玄武岩（OIB） HIMU、EMⅠ、EMⅡ		
Zr/Nb	8.57	10.08	14.8	30	16.2	27 ~ 5.5	3.5 ~ 13.1	4.4 ~ 7.8
La/Nb	0.75	0.96	0.94	1.07	2.2	0.64 ~ 0.82	0.78 ~ 1.32	0.79 ~ 1.19
Ba/Nb	8.97	15.50	9.0	4.3	54	4.7 ~ 6.9	9.1 ~ 23.4	6.4 ~ 13.4
Ba/Th	72.20	88.50	77	60	124	39 ~ 85	80 ~ 204	57 ~ 105
Rb/Nb	0.74	2.41	0.91	0.36	4.7	0.30 ~ 0.43	0.69 ~ 1.23	0.58 ~ 0.87
K/Nb	239.30	581.00	323	296	1341	66 ~ 187	207 ~ 523	203 ~ 378
Th/Nb	0.12	0.17	0.117	0.07	0.44	0.07 ~ 0.12	0.09 ~ 0.13	0.10 ~ 0.17
Th/La	0.16	0.18	0.125	0.07	0.20	10 ~ 0.16	0.09 ~ 0.15	0.11 ~ 0.18
Ba/La	11.90	16.00	9.6	4.0	25	6.2 ~ 9.36	11.3 ~ 19.1	7.3 ~ 13.5
$^{87}Sr/^{86}Sr$	0.7078	—		0.7022		0.7028	0.7053	0.7078
$^{143}Nd/^{144}Nd$	0.5127	0.5125		0.5133		0.5128	0.5124	0.5126
$^{206}Pb/^{204}Pb$	18.35	18.483		18.0		21.8	17.4	19.0

HIMU—高 w（U）/w（Pb）或高 μ 值地幔端员；EMI—Ⅰ型富集地幔端元；EMII—Ⅱ型富集地幔端员；E-MORB—松树沟蛇绿岩片中变拉斑玄武岩；QL—秦岭群中变拉斑玄武岩（Nd 同位素数据引自张宗清等，1994）；括弧内数字为样品数。　　（据 Weaver，1991；Hart et al.，1992）

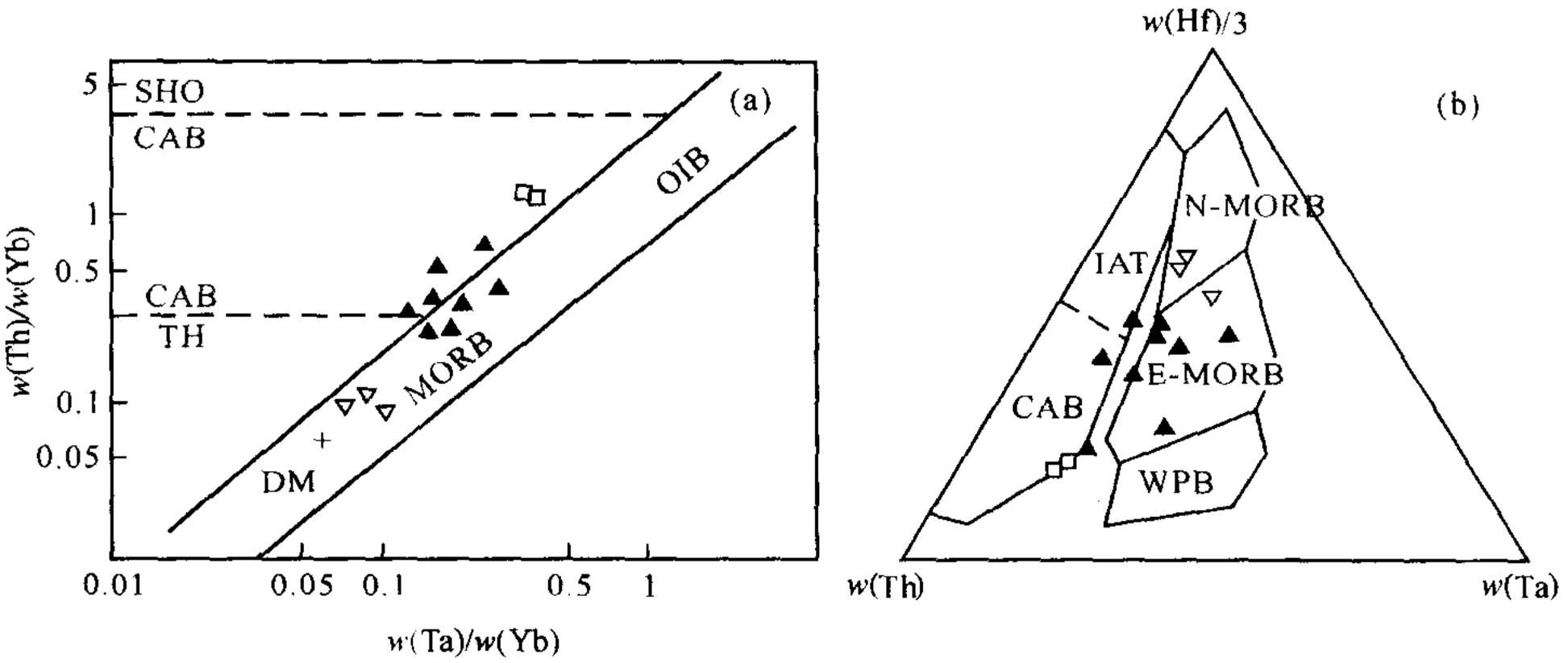


图 7.5　松树沟变拉斑玄武岩 $w(Th)/w(Yb)$-$w(Ta)/w(Yb)$(a)和 $w(Ta)$-$w(Th)$-$w(Hf)$(b)图解

(据 Jochum et al.，1991，引自周鼎武等，1995)

(a)MORB 为大洋中脊玄武岩(注 N-MORB)，OIB 为洋岛玄武岩，SHO、CAB、IAT 分别为钾玄岩、钙碱性岩石系列、拉斑玄武岩系列，DM 为亏损地幔;(b)N-MORB 为正常型洋脊玄武岩，E-MORB 为异常型洋脊玄武岩，WPB 为板内玄武岩，IAT 为岛弧拉斑玄武岩，CAB 为钙碱性玄武岩;空心倒三角为第一组岩石,正三角为第二组岩石，空心方块为第三组岩石

7.3.3　微量元素和同位素示踪应用

7.3.3.1　蛇绿岩形成的构造环境和其中火成岩源岩性质

在地幔岩石部分熔融过程,因为 Th、Yb、Ta 都是强不相容元素,它们在探讨源岩性质和构造环境方面具有指示意义。例如:Th、Yb 在洋壳、陆壳和地幔三物质体系中的含量有明显差异,在三体系中 $w(Th)/w(Yb)$ 比值分别为 0.4、0.8 和 0.015（岩石圈地幔），由于不同源岩部分熔融生成的岩浆中 $w(Th)/w(Yb)$ 比值的差异能反映消减带中各类物质的参与程度；而在地幔岩石的部分熔融过程 Ta 的不相容性比 Yb 强，两元素的总分配系数分别为 0.001 和 0.006，$w(Ta)/w(Yb)$,因而岩石中两元素的含量比值可以反映地幔部分熔融程度及幔源性质,即地幔愈亏损或部分熔融程度愈低,生成岩浆的 $w(Ta)/w(Yb)$ 比值愈小。因此应用 $w(Th)/w(Yb)$-$w(Ta)/w(Yb)$关系图解能判别玄武岩的形成环境。如在 $w(Th)/w(Yb)$-$w(Ta)/w(Yb)$关系图(图 7.5a)中,松树沟蛇绿岩中丹凤群变拉斑玄武岩的成分点多分布于 N-MORB 与 OIB(洋岛玄武岩)端员的过渡区间,部分落入 OIB 端员区内,反映变拉斑玄武岩可能有两种源区:一种为类似 N-MORB 的亏损地幔源区,另一种为类似 OIB 源区的地幔柱源区,后者富集强不相容元素。此外,有少量样品点落在 N-MORB 与 OIB 端员的过渡区边缘外侧,暗示岩浆源区有陆壳物质(沉积物)的弱混染。图 7.5b 也给出了类似的信息。

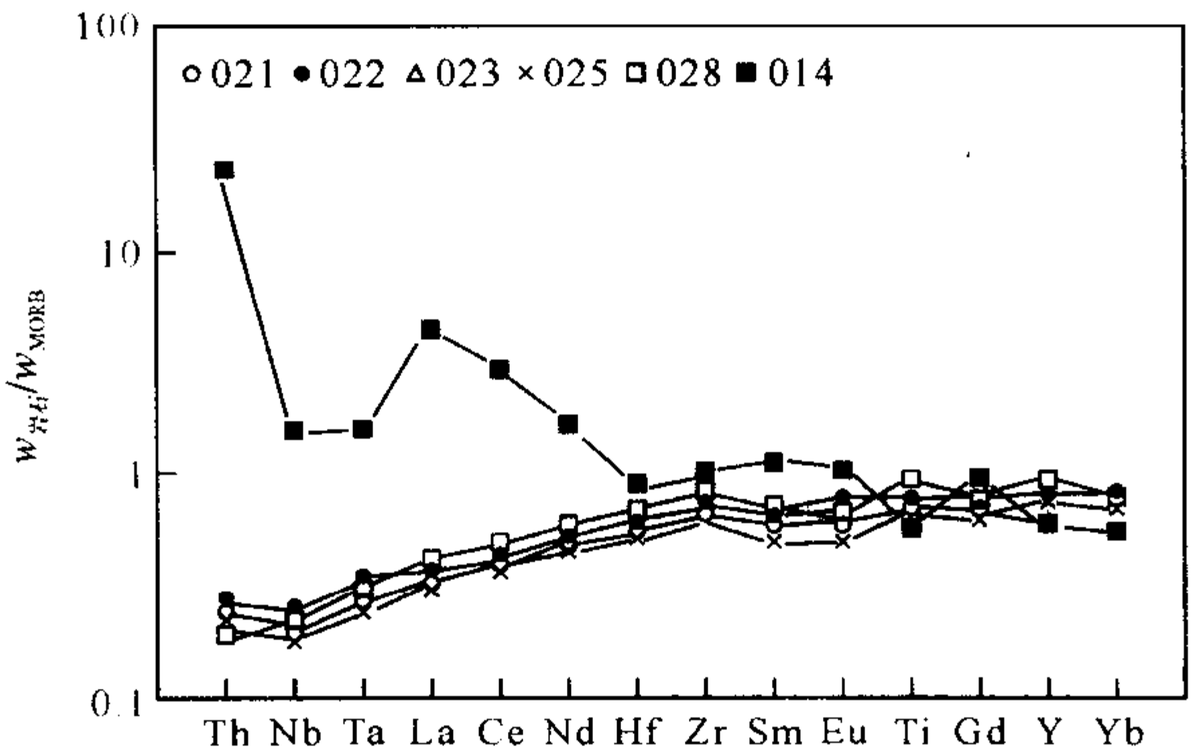


图 7.6　勉-略蛇绿混杂岩带中变质基性火山岩和辉长岩 MORB 标准化微量元素组成模式

021～028—正常洋脊玄武岩和辉长岩；014—岛弧基性火山岩

高场强元素相对于相邻大离子亲石元素的明显亏损，是岛弧火山岩最本质的标志。蛇绿混杂岩带中的火山岩如在 MORB 标准化元素组成模式图中显示出高场强元素（尤其 Nb 和 Ta）相对于相邻大离子亲石元素的明显亏损（如图 7.6 中的 014 样），它们应归属于岛弧火山岩。在蛇绿岩剖面中的拉斑玄武岩系列（如勉-略蛇绿构造混杂岩带的变质辉长岩和变质基性火山岩），它们的球粒陨石标准化 REE 组成模式（轻稀土亏损）类似现代 N-MORB，REE 总量与现代 N-MORB 相似或偏低（图 7.7）；它们的微量元素 N-MORB 标准化组成模式呈现右倾的平滑曲线，几乎所有微量元素均不同程度地低于现代 N-MORB 中的元

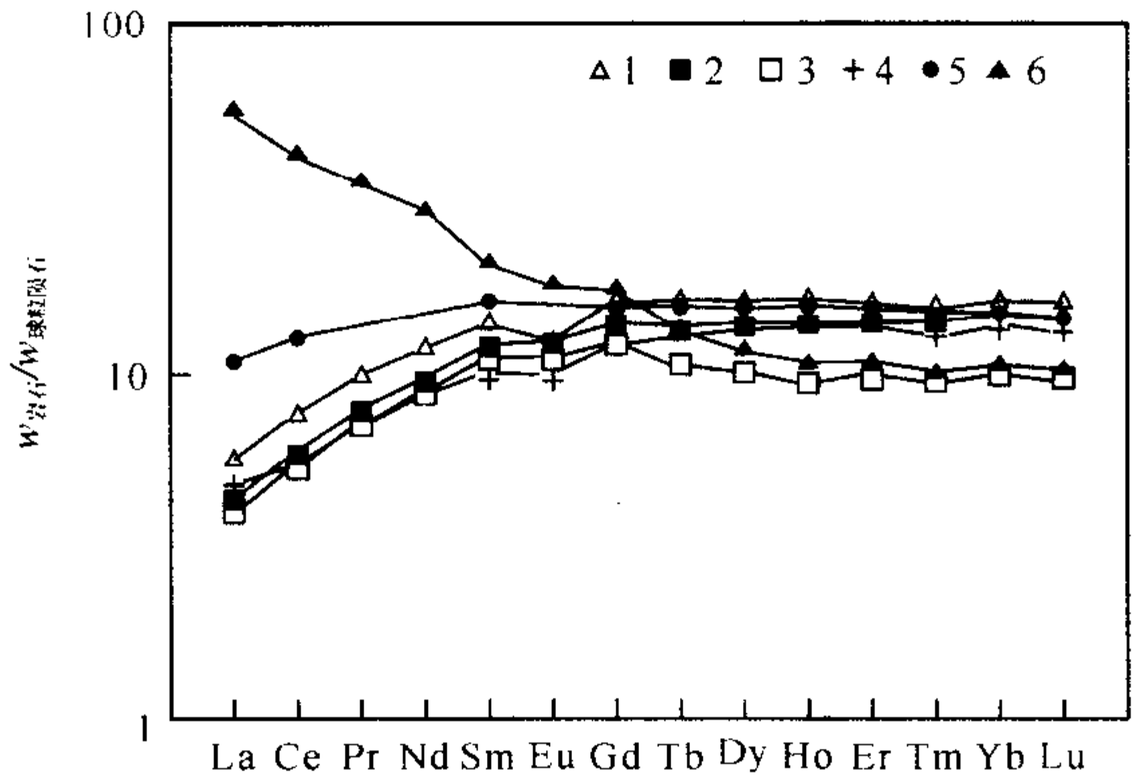


图 7.7　勉-略蛇绿混杂岩带中变基性火山岩和辉长岩球粒陨石标准化 REE 组成模式

1～4—剖面中变基性火山岩和辉长岩；5—现代正常大洋中脊玄武岩（N-MORB）；6—三岔子岩块中岛弧型玄武岩

素丰度，反映岩浆来自比现代 N-MORB 更亏损的地幔源区。由于这些岩石中无 Nb、Ta、Zr、Hf、Ti（高场强元素）相对于相邻大离子亲石元素的亏损，不属于岛弧环境中的拉斑玄武岩；岩石中 $w(La)/w(Ta)$、$w(La)/w(Nb)$、$w(Th)/w(Ta)$和 $w(Th)/w(Hf)$的平均值都与 N-MORB 的相应比值相近，指示剖面中的玄武岩和辉长岩都应形成于扩张洋脊环境。

7.3.3.2 岛弧火山岩类型的鉴别

岛弧玄武岩可分为洋内岛弧（如阿留申）、大陆岛弧（如巽他）和陆缘弧（安第斯型）玄武岩。各类玄武岩的化学成分特征是由岩浆产出的构造位置决定的。从洋内岛弧向陆缘弧方向演化，玄武岩的地幔源区中陆源沉积物的影响依次增强（洋壳俯冲带入）。具体表现为：虽然各类岛弧玄武岩都具有亏损 HFSE 的特征，即具有 SZC 特征，但洋内岛弧玄武岩中基本没有大陆物质的影

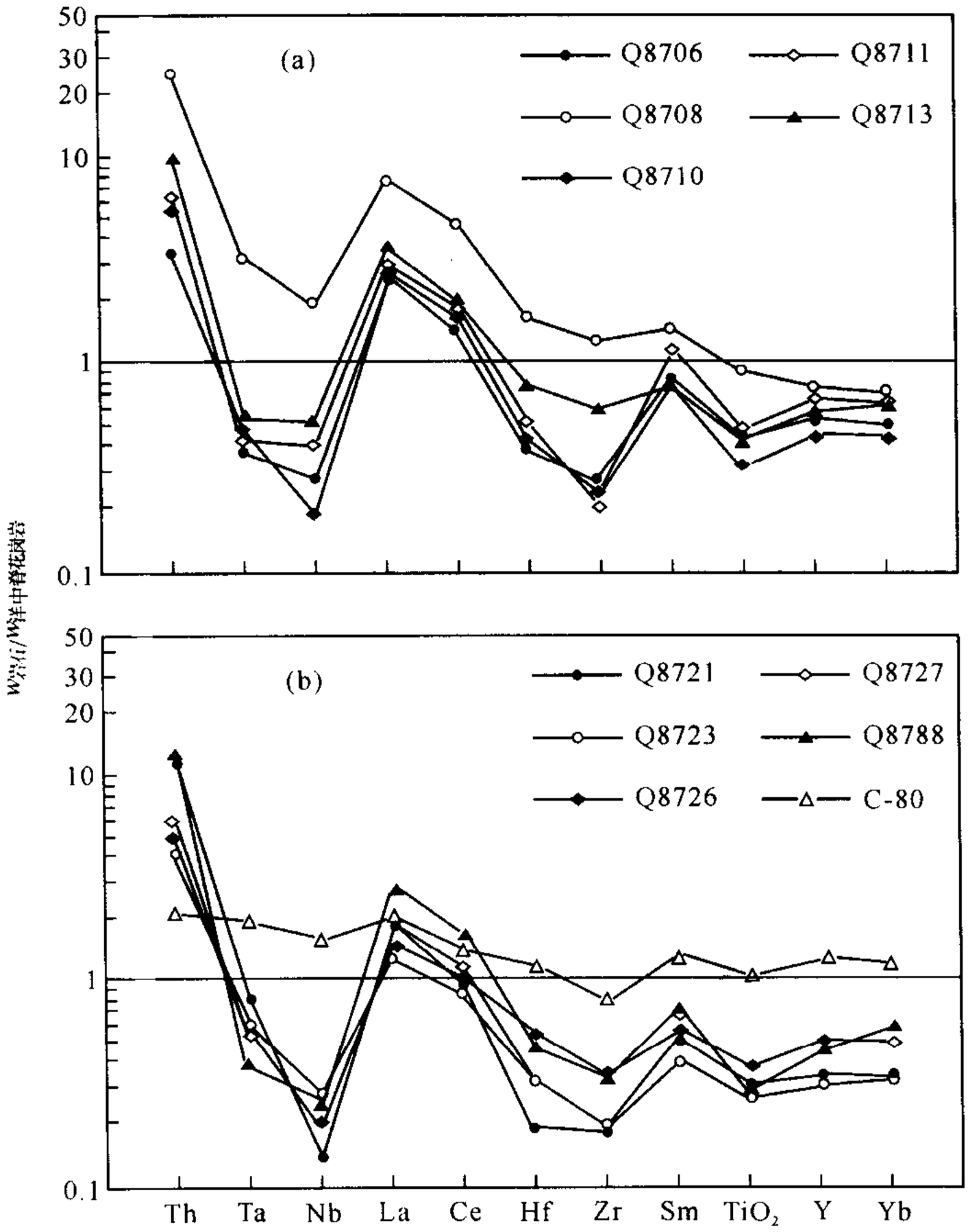


图 7.8 丹凤群变玄武岩 MORB 标准化元素组成模式

（引自张旗等，1995）

a—三十里铺玄武岩；b—郭家沟玄武岩

响，从大陆岛弧到陆缘弧大陆物质的影响程度逐渐增大，相对于洋内岛弧玄武岩，大陆岛弧和陆缘弧玄武岩中不相容元素（含 REE）的含量依次增富，$(La/Yb)_N$ 比值依次增大，蛛网图的组成曲线总体显示右倾增陡。

下面是张本仁等（2002）对北秦岭丹凤群火山岩形成构造环境的判别。北秦岭丹凤群火山岩中的玄武岩系列岩石组合，具有平坦型至 LREE 富集右倾型（$La_N/Yb_N = 0.80 \sim 15.34$）稀土元素组成模式、无明显 Eu 异常、相对低 Ti、Y、Nb、Zr 和高 Al 等，这些特征类似岛弧火山岩。此外，该玄武岩还具有：①自南向北穿弧的成分极性；②玄武岩中有两类镁铁质岩石包体，一类为早期岩浆结晶岩石的碎片，另一类属于洋壳镁铁质岩石的碎片，表明丹凤群玄武岩可能是在洋壳基础上形成的；③玄武岩的 N-MORB 标准化元素组成模式（图 7.8）显示高场强元素相对于相邻大离子亲石元素的明显亏损。以上特征进一步指示该火山岩属于岛弧火山岩。下面进一步分析岛弧火山岩类型及形成的构造环境。

在 $w(Th)/w(Yb)$-$w(Ta)/w(Yb)$ 图（图 7.9）中，丹凤群玄武岩的样点绝大多数落在 MORB-OIB 趋势带的上方，它们的 $w(Ta)/w(Yb)$ 比值均 <0.12，说明玄武岩浆来自亏损的地幔源区，应形成于洋内岛弧环境。玄武岩的成分穿弧极性是岛弧玄武岩的重要组成特征［参看第 5 章，第 5 章还介绍了 Pearce 等人据此规律建立的玄武岩（1982）构造环境判别的微量元素图解］，表 7.3 中的数据反映了丹凤群玄武岩自南向北的成分变化，即岛弧自洋向陆方向的成分变化。

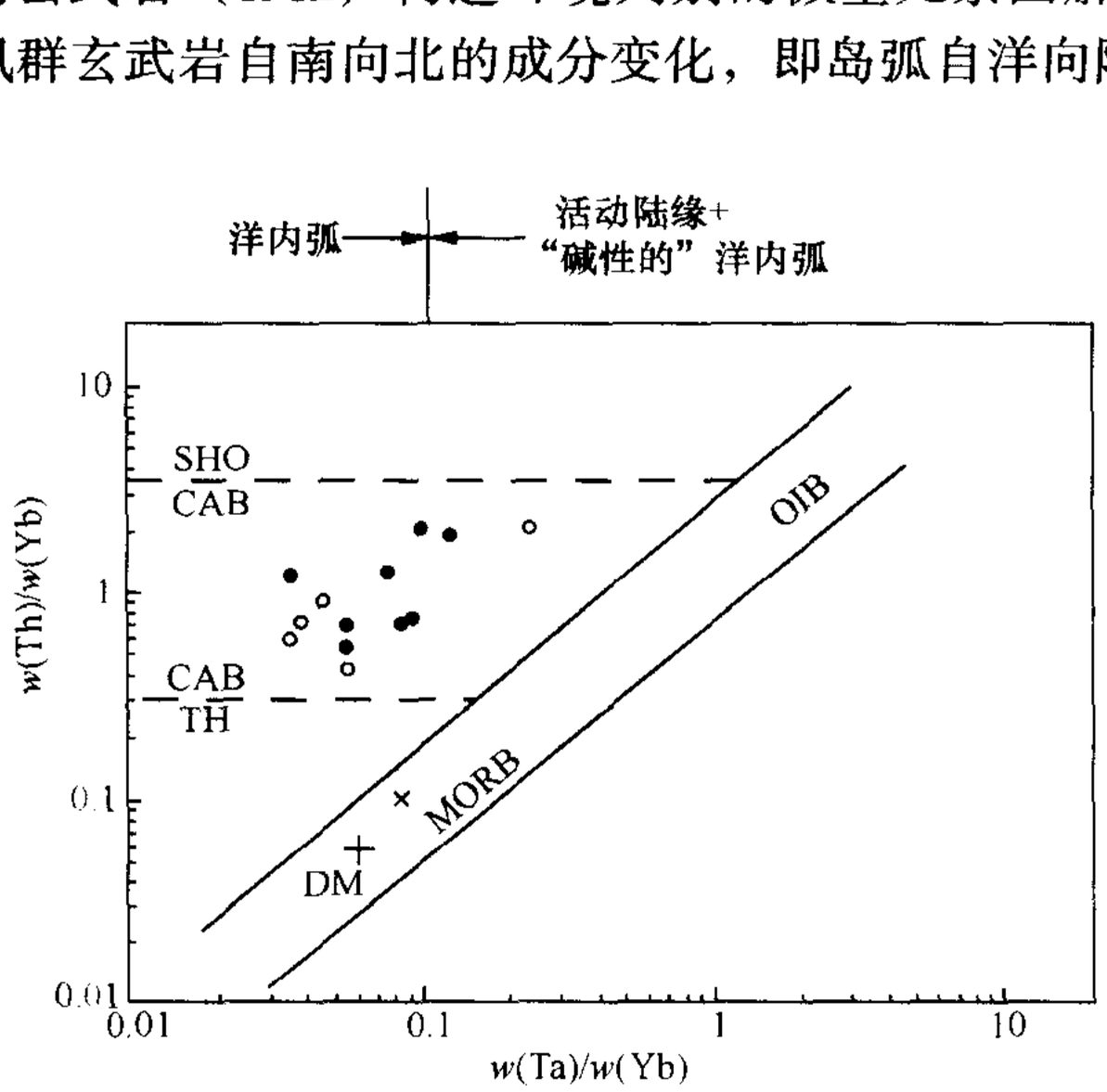


图 7.9　丹凤群变玄武岩 $w(Th)/w(Yb)$-$w(Ta)/w(Yb)$ 图解

（据 Pearce，1983，引自张旗等，1995）

DM 为亏损地幔；MORB 为大洋中脊玄武岩；OIB 为洋岛玄武岩；TH 为拉斑玄武岩；CAB 为钙碱性玄武岩；SHO 为钾玄武岩；空圈为三十里铺玄武岩，黑圆点为郭家沟玄武岩；× 为 LREE 亏损型玄武岩

表 7.3　丹凤群玄武岩元素含量南北向变化（$w_B/10^{-6}$）

	K	K/Na	Rb	Ba	Sr	Th	Zr	Y	La	Nd
北带（22）	0.87	0.44	19.2	560	418	8.0	23.72	17.2	25.2	23.50
南带（28）	0.44	0.30	12.2	195	362	2.9	5.44	15.3	13.7	12.71

括弧中数字为样品数。

李曙光（1994）提出了一组 ε_{Nd}-$w(Nb)/w(Th)$、ε_{Nd}-$w(La)/w(Nb)$和 ε_{Nd}-$w(Ba)/w(Nb)$图解（图 7.10）。在这些图解中，岛弧火山岩源区的三个主要端员组分（MORB 型亏损地幔、陆源沉积物和俯冲洋壳析出的流体）在图中分布在倒三角形的三个顶点位置，可被很好地区分开来。根据被研究火山岩成分点在这些图中的位置，可以将它们划分为两种类型：①陆源沉积物影响较小的二

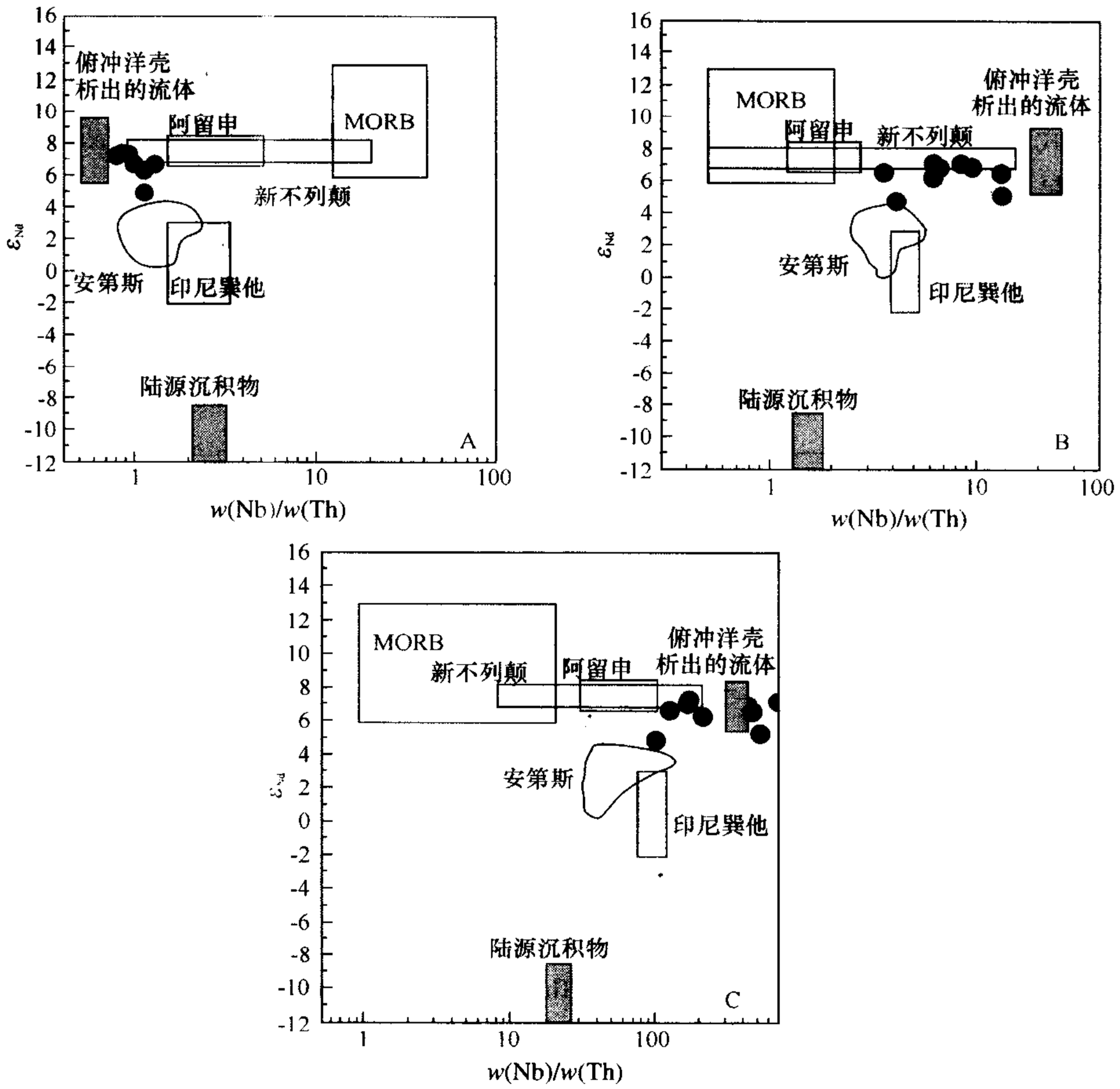


图 7.10　丹凤群玄武岩 ε_{Nd}-$w(Nb)/w(Th)$、ε_{Nd}-$w(La)/w(Nb)$和 ε_{Nd}-$w(Ba)/w(Nb)$图解

（引自李曙光，1997，丹凤群玄武岩数据引自张旗等，1995）

端员型；②含较多陆源沉积物组分的三端员型。丹凤群玄武岩在该组图解中的投点（图 7.10），反映其源区受陆源沉积物的影响很小，从另一个侧面指示了丹凤岛弧的洋内岛弧性质。

7.3.3.3 花岗岩源区和构造环境的鉴别

用花岗岩类等化学组成特征判别源区和构造环境常具有多解性，最好采用多途径综合判别的方法，如可在应用洋脊花岗岩标准化元素组成模式鉴别 S 型或 I 型花岗岩的同时，将蛛网图与已知构造环境花岗岩类的同类图解结合起来研究。

在花岗岩类洋脊花岗岩标准化元素组成模式（蛛网）图中（图 7.11），丹凤地区早古生代花岗岩小岩体类（许庄、石门等，具 I 型特征）与智利已知为陆缘弧环境的花岗岩的模式相似，显示出岛弧型岩石的组成特征；而大岩体花岗岩类（灰池子）则与牙买加陆缘弧中产出的花岗岩类的模式相近。应用 Rb-Y + Nb 和 Rb-Yb + Ta 图解（图 7.12），同样可以看出丹凤地区小花岗岩体和灰池子大岩体花岗岩类都应产于岛弧构造环境。

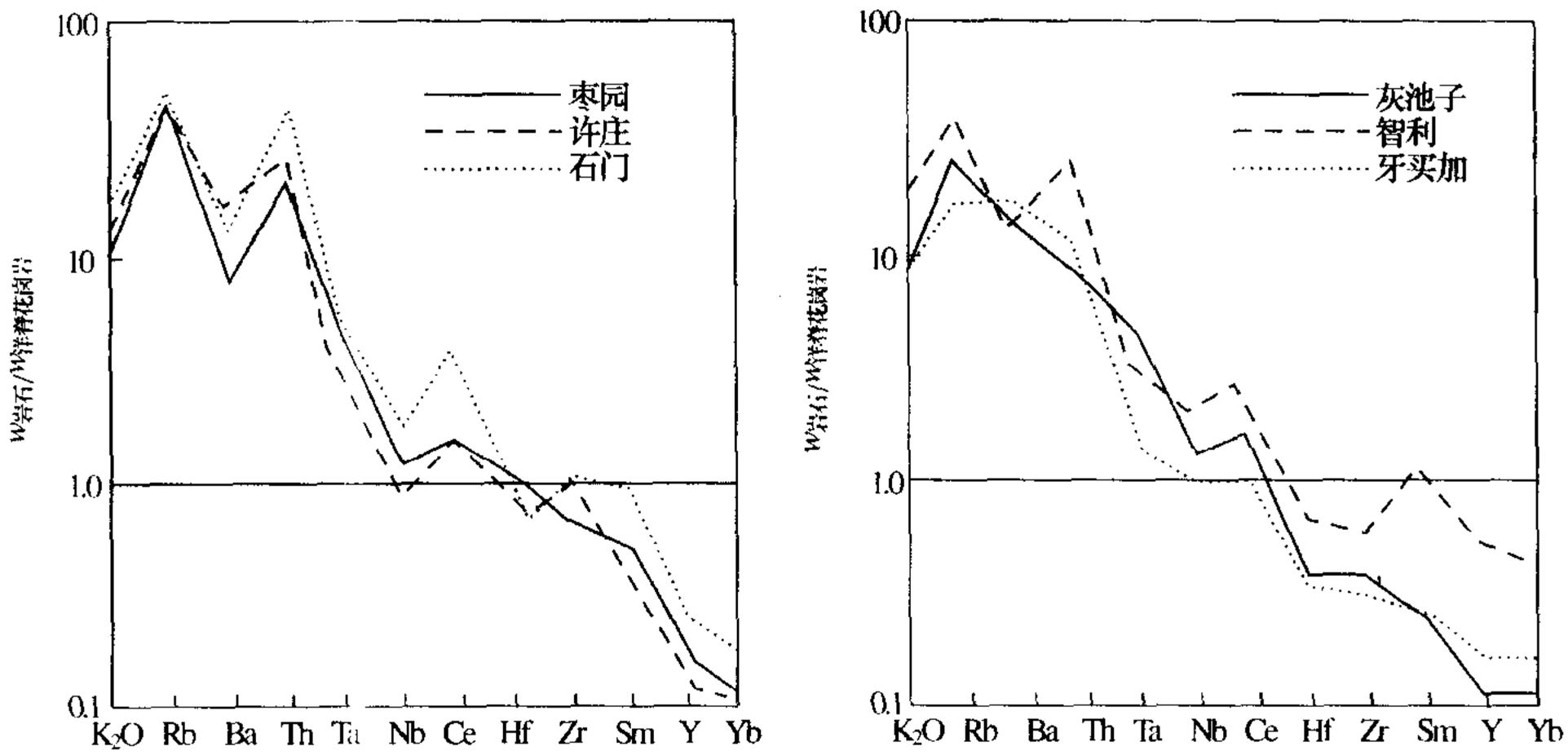


图 7.11 北秦岭早古生代花岗岩类洋脊花岗岩标准化元素组成模式智利和牙买加花岗岩均产于火山弧构造环境

如进一步对上述花岗岩进行化学成分及锶和氧同位素组成的检验，除两个岩体（漂池和安吉坪）属于 S 型花岗岩外，其余均属于 I 型花岗岩。分析两个 S 型花岗岩的其他组成特征，可以发现：在 $w(Rb)$-$w(Y + Nb)$和 $w(Rb)$-$w(Yb + Ta)$图（图 7.12）上，花岗岩成分点落在 S 型花岗岩范围；花岗岩的 $w(\Sigma REE)$分别为 121×10^{-6}和 84×10^{-6}，La_N/Yb_N 分别为 13.7 和 14.94，Eu/Eu^* 分别为 0.54 和 0.52，稀土元素球粒陨石标准化组成模式类似元古宙秦岭群副片麻岩，长石具有与秦岭群片麻岩同样的高放射性 Pb 同位素比值，岩石

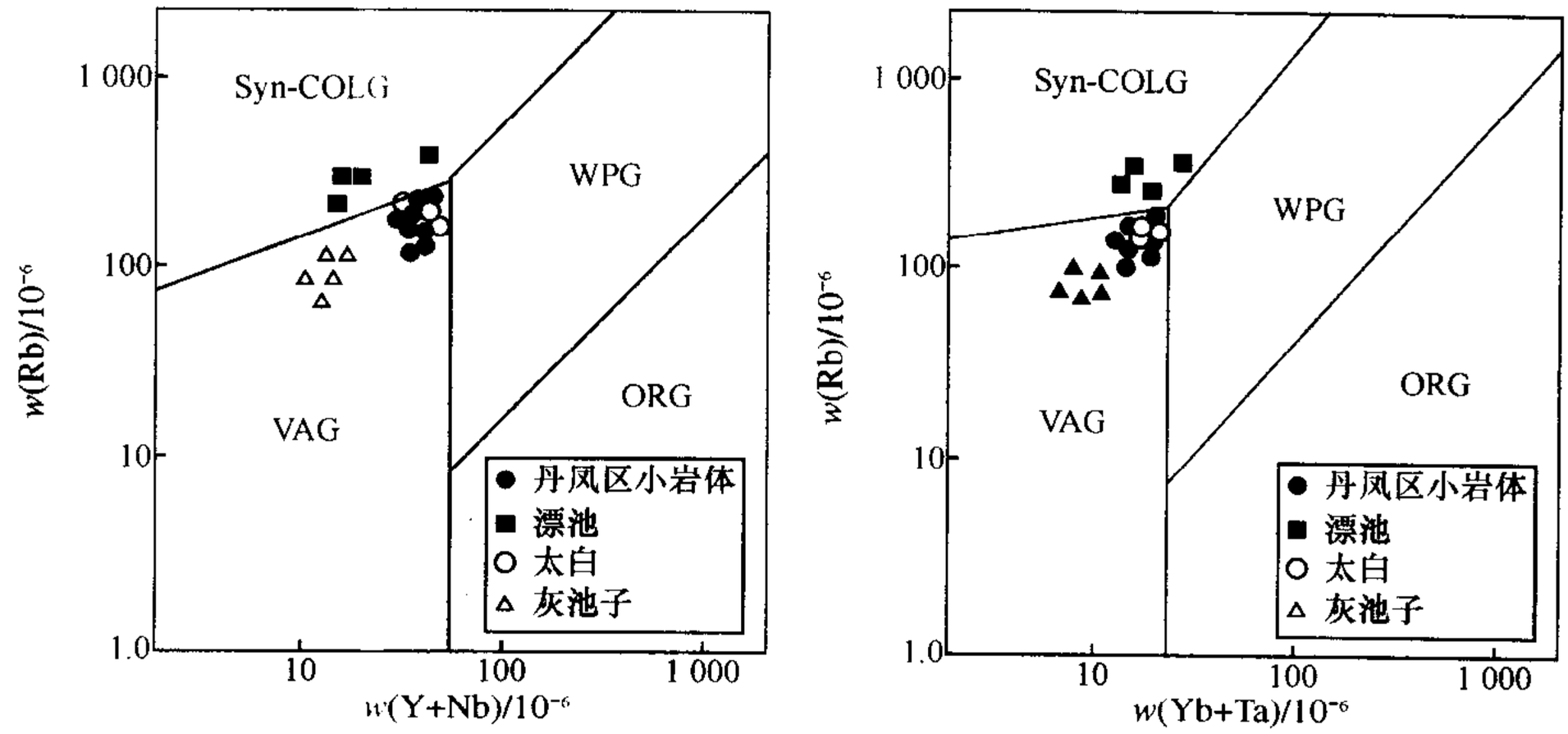


图 7.12　北秦岭早古生代花岗岩类$w(Rb)$-$w(Y+Nb)$和 $w(Rb)$-$w(Yb+Ta)$图解

（以上图解中构造环境分区均据 Pearce et al.，1984）

Syn-COLG 为同碰撞型花岗岩；VAG 为火山弧型花岗岩；WPG 为板内型花岗岩；ORG 为洋脊型花岗岩；丹凤区小岩体包括枣园、许庄和石门岩体

的初始 ε_{Nd}值（－10）也与秦岭群片麻岩（－10～－8.8）基本吻合。以上对比结果说明，两个 S 型花岗岩的主体是秦岭群物质深熔岩浆的产物。同时代 I 型花岗岩的其他组成特征如下：$w(\Sigma REE)$变化于(104×10^{-6})～(290×10^{-6})之

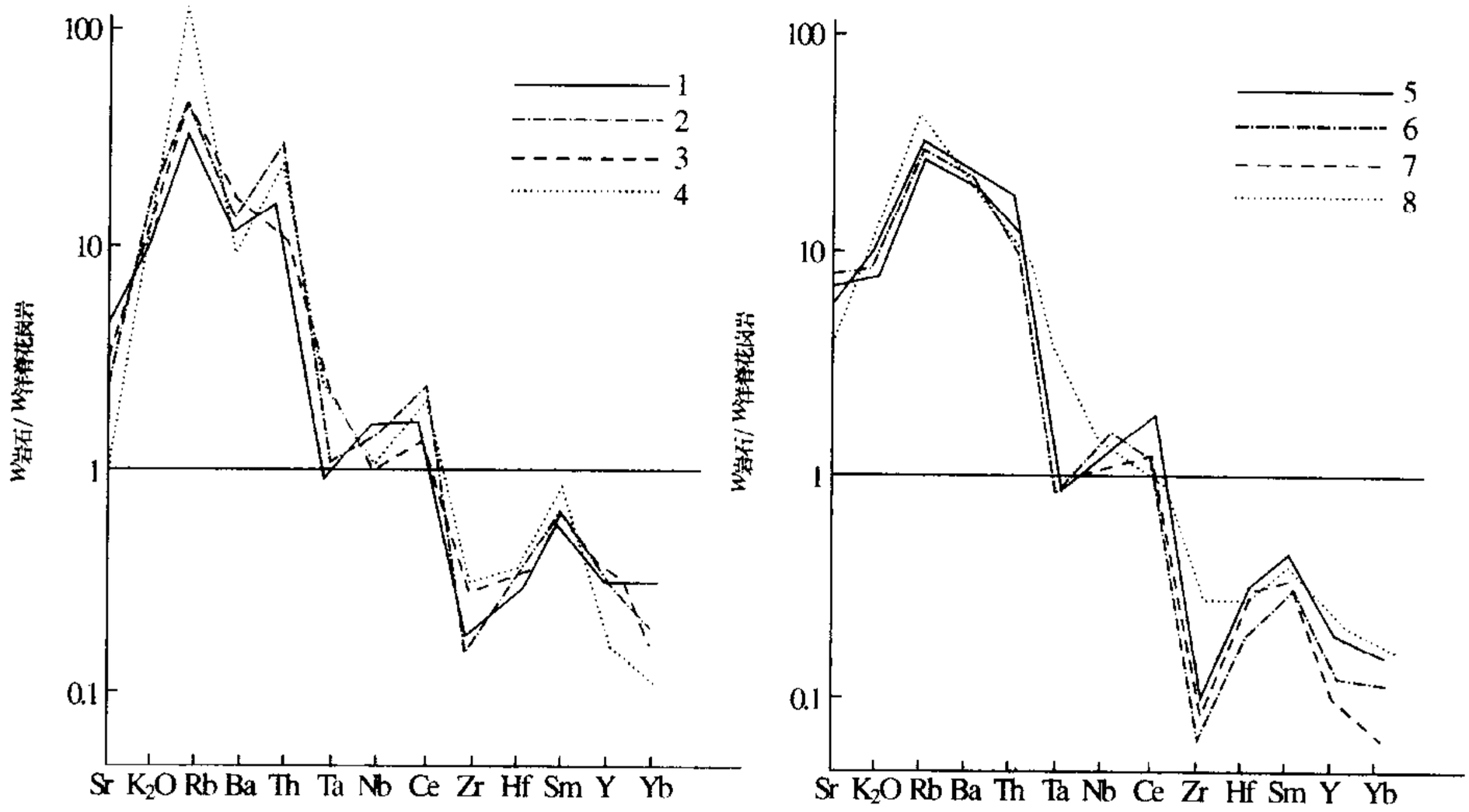


图 7.13　南秦岭印支期花岗岩类洋脊花岗岩标准化元素组成模式

（据 Pearce et al.，1984）

1—华阳；2—五龙；3—胭脂坝；4—西南欧洲海西褶皱带碰撞型花岗岩；5—沙河湾；6—东江口；7—老城；8—阿尔卑斯带碰撞型花岗岩

间，LREE 强烈富集，$La_N/Yb_N = 10.8 \sim 61.4$，$Eu/Eu^* = 0.95 \sim 0.47$（平均 0.74），均呈陡倾斜的右倾球粒陨石标准化 REE 组成模式。花岗岩的洋脊花岗岩标准化元素组成模式相对亏损高场强元素（尤其是 Ta 和 Nb），与智利和牙买加岛弧（陆缘弧）花岗岩的相应模式相似（图 7.12）。此外，在 $w(Rb)$-$w(Y+Nb)$ 和 $w(Rb)$-$w(Yb+Ta)$ 图中，所有 I 型花岗岩的投点都落在火山弧型花岗岩区，而两个 S 型花岗岩的投点落入同碰撞型花岗岩区（图 7.13）。这些都说明，除两个 S 型花岗岩外，其余北秦岭早古生代花岗岩均属于陆缘弧型花岗岩类。

张本仁等（2002）对秦岭造山带晚海西期以后的花岗岩源区性质及其产出的构造环境也进行了系统的研究，得出了以下认识：①晚海西—印支期——南秦岭花岗岩的洋脊花岗岩标准化元素组成模式类似喜马拉雅造山带、阿尔卑斯

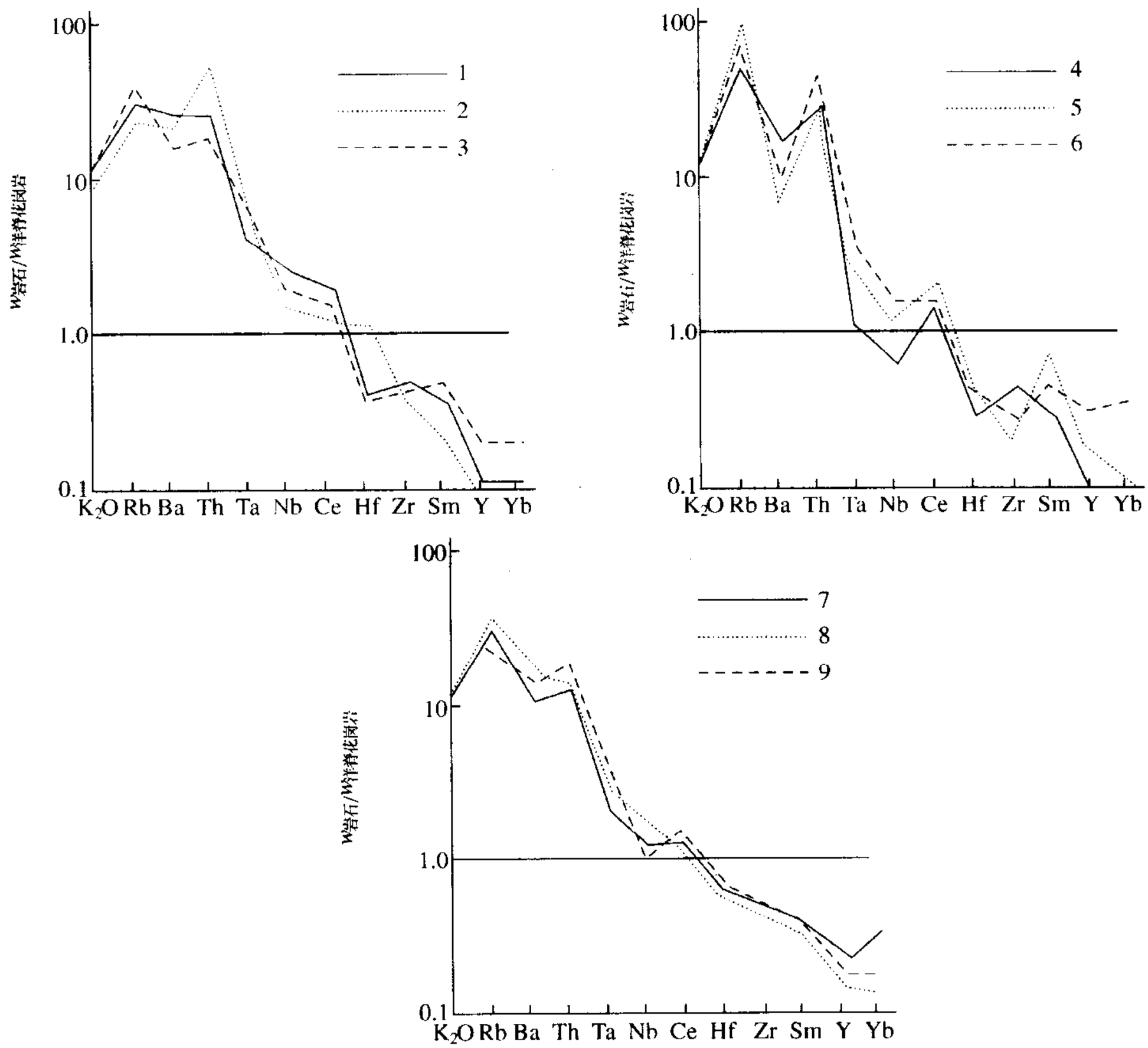


图 7.14　北秦岭晚海西—印支期花岗岩类洋脊花岗岩标准化元素组成模式

（据 Pearce et al.，1984）

1—蟒岭；2—翠华山；3—宝鸡；4—云南碰撞型花岗岩；5—西南欧洲海西褶皱带碰撞型花岗岩；6—西藏碰撞型花岗岩；7—宽坪；8—高山寺；9—铁峪铺

和欧洲西南部海西造山带的碰撞型花岗岩类（图 7.13 和图 7.14），而且秦岭群有可能是北秦岭花岗岩岩浆的重要源岩。花岗岩类属于原地或半原地岩层深熔成因，说明在造山运动早期，随造山带地壳增厚、地温升高，地壳的中深部岩层通过部分熔融产生同碰撞型花岗岩岩浆；②晚碰撞期后——南秦岭和北秦岭花岗岩均相对贫放射成因铅，与南秦岭基底岩石铅同位素的分布范围重叠，表明两者的岩浆源区同为南秦岭的陆壳基底；从 Nd、Sr 同位素系统的一致性和微量元素组成的相似性上也得到南秦岭和北秦岭花岗岩同源的认识。综合上述研究，从时间序列上来看，北秦岭火成岩产生的构造环境经历了从洋壳、岛弧、碰撞（先洋-陆，后陆-陆）、到晚碰撞的演化过程，说明洋内岛弧形成、弧-陆碰撞及陆缘弧等的发展过程与对应的岩浆的产生均与板片俯冲作用有关，这与俯冲-碰撞造山的一般进程相吻合。

有关岩浆源区和产出构造环境的示踪，还可以参看第 5 章 5.4.1、5.4.2 和第 6 章 6.2.2.2、6.2.3.3 的相关内容。

7.4 岩浆的演化机制与岩浆成矿

岩浆形成后，受温度、压力条件等环境条件变化的影响，岩浆的成分和状态将发生系列的变化。最常见的是分异结晶作用，在一定的条件下可能发生岩浆熔离作用，富水的岩浆岩有可能在岩浆结晶过程中分离出岩浆热液。微量元素在原始岩石和初始岩浆中的含量一般较低，不可能直接成矿，但在上述作用过程中，微量元素可以在分离熔浆、残余岩浆或岩浆期后热液中富集成矿。

7.4.1 类质同象规律对岩浆结晶分异过程微量元素富集的影响

类质同象规律对微量元素在岩浆作用过程中行为的控制在本章的前面部分已经进行过简要介绍，此处进一步讨论这一规律对各元素分散或富集的具体影响。

火成岩中微量元素以多种方式存在，最主要的是以类质同象的方式占据寄主矿物晶格内晶体化学性质相近的主要元素的位置，例如 Cr、Ni 可占据橄榄石和辉石中 Mg、Fe 的位置，Li、Rb、Cs 可占据钾长石和云母中 K 的位置等；其次是保存在快速固结和冷凝的火山玻璃和气-液包体中；第三是吸附在矿物表面或以杂质的形式存在于矿物晶体缺陷的间隙内。微量元素以何种方式存在主要取决于元素的晶体化学性质，如离子半径大小、所带电荷多少、电负性高低等。也与岩浆的成分及从岩浆中结晶出的矿物种类有关。因此，在岩浆作用过程中，有些元素优先以类质同象的方式进入到结晶的矿物相中，有些元素则因不能被先晶出的矿物捕获或容纳，而在残余熔体中富集，导致了结晶相与残余熔体相中微量元素丰度的分异。由于类质同象规律和晶体场理论对微量元素

在岩浆结晶过程中的行为有重要的控制，因此应用 Coldschmidt 和 Ringwood 等提出的类质同象基本理论，分析微量元素在岩浆结晶过程中的行为特征，除可以将微量元素作为岩浆分异演化程度的一种地球化学指示剂、示踪剂外，还可以应用于判断岩浆结晶分异过程中微量元素富集成矿的可能性。下面先以类质同象法则为基础来看一下微量元素的分类。

依据 Goldschmidt 类质同象法则，可以将微量元素分为以下几类：

（1）隐蔽元素：这类微量元素与主量元素有相同的电荷及相近的离子半径，因此这类微量元素可隐蔽在含主量元素的晶格中（如 Ga^{3+}、Hf^{4+} 等）。

（2）捕获元素：这类微量元素的离子半径与主量元素相近，但电荷高，或者电荷相同，但半径小，因此它们可被俘获在含主量元素的晶格中（如 Ba^{2+}）。

（3）容纳元素：这类微量元素的离子半径与主量元素相似，但电荷低；或者电荷相同，但半径大，因此它们可被容纳在含主量元素的晶格中（如 Li^{+}）。

Ringwood 提出用元素的电负性作为元素形成共价键趋势的一种量度，因为电负性对具有不同电负性但能进行相互置换的元素间的行为有重要影响。他认为：两个电负性相差较大的元素在发生置换时，因为电负性较低的元素能形成较强的离子键，电负性低的元素将优先被结合进入晶体。Ringwood 定律对确定电负性差值大于 0.1 的元素间的置换顺序很有效。

上述 Goldschmidt 类质同象法则和 Ringwood 电负性法则对过渡元素并不适用，Burns（1970）提出的晶体场理论可以较好地解释第一过渡族元素在岩浆结晶过程的地球化学行为（参看第 2 章）。下面举例说明用上述原理分析微量元素在岩浆演化过程中行为特征的方法。

7.4.1.1 碱金属及碱土金属元素

（1）锂：锂离子比造岩碱金属离子小得多（$Li^{+}0.74\times10^{-10}m$；$Na^{+}1.02\times10^{-10}m$；$K^{+}1.38\times10^{-10}m$），而与镁离子相当，因此锂元素的行为与镁相似。但由于锂的电荷比镁低，所以锂仅能被容纳在镁矿物中，常进入较晚结晶的镁矿物。

（2）铷：Rb 极易置换 K，总是被结合在白云母、黑云母和钾长石等钾矿物中，通常不形成独立矿物，而被隐蔽在钾矿物中。

（3）铯：阳离子中 Cs 的半径最大，它能取代的造岩阳离子只有 K；在岩浆结晶过程中部分 Cs 可以富集在黑云母中，但大部分 Cs 仍留在岩浆中，直到岩浆的晚期阶段才结晶；当残余岩浆中 Cs 浓度达到一定的富集程度时，在伟晶岩中将结晶出铯的独立矿物铯榴石（$CsAlSi_2O_6$）。

（4）锶：按 Sr 离子的半径大小，它可取代 Ca 或 K；由于它的离子半径比 Ca 大、电荷比 K 高，所以在含钾矿物中是被捕获的，而在含钙矿物中是被容纳的。

(5) 钡：钡离子的半径较大（0.147 nm），仅与主量元素 K 相当，因此 Ba 主要出现在黑云母和钾长石中。由于 Ba 的电荷比 K 高，所以 Ba 常被钾矿物捕获。

7.4.1.2 稀土元素及 Y

稀土元素的电荷高且半径大，它们在岩浆结晶过程中不易置换主量元素。然而，由于 REE 可取代磷灰石中的 Ca^{2+}，从而使大多数火成岩中的磷灰石成为稀土元素的主要载体，榍石也可以是 REE 的一个重要载体。在较低温度下形成的花岗岩和伟晶岩中，褐帘石或绿帘石中的一些 Ca 离子也可以被 REE 所取代。因而稀土元素可以在岩浆作用的晚期富集在副矿物中，也可以在伟晶岩中以独立矿物的型式富集。

由于 REE 的离子半径按顺序规律变化，在岩浆分异过程中 REE 可能发生显著的分馏作用，它们的球粒陨石标准化模式图可以灵敏地指示不同的岩浆分异演化过程。下面是 REE 组成模式图在矿物分离结晶作用研究中的一个应用实例。

黄沙 Li-F 花岗岩岩体是一个多阶段侵入的复式岩体。岩体按侵入阶段的早晚大体可分为：斑状中粗粒黑云母花岗岩、中细粒二云母花岗岩、斑状细粒锂白云母花岗岩和细粒锂白云母花岗岩和晚期的云英岩等四个阶段，四阶段的残余岩浆形成富含 Na 和高度富挥发分的稀有元素花岗岩小岩体。

通过测定黄沙不同阶段 Li-F 花岗岩中稀土元素含量的变化，编制了不同阶段侵入体的稀土元素组成模式图（图 7.15），从该模式图中可以很清楚地看出 Eu 呈明显的负异常。显示 Li-F 花岗岩以结晶分异为主的方式演化。

7.4.1.3 第一过渡族元素

(1) 钪：钪的半径与二价铁离子相近，但电荷高，故钪常被捕获在铁镁矿物中，辉石中 Sc 的富集就是一个例子。

(2) 钛：钛在岩浆岩中主要以钛铁矿形式存在，但它也常在辉石、角闪石和黑云母中以 6 次配位形式取代 Al；由于钛离子电荷（Ti^{4+}）比铝高（Al^{3+}），因此常被捕获在上述矿物中。

(3) 钒：钒在岩浆中主要以 V^{3+} 离子形式存在，可进入磁铁矿取代其中的 Fe^{3+}；V^{3+} 的离子半径比 Fe^{3+} 大，但电负性比 Fe^{3+} 小，晶体场稳定能较高，因此钒富集在早期形成的磁铁矿中。

(4) 铬：铬在岩浆中以 Cr^{3+} 离子形式存在；铬离子半径与 Fe^{3+} 很接近，但 Cr^{3+} 的晶格场稳定能比 Fe^{3+} 高，所以在岩浆的早期结晶阶段铬以铬铁矿形式能比 Fe^{3+} 更强烈地富集。

(5) 锰：锰在岩浆中以 Mn^{2+} 离子形式存在，从理论上讲，Mn^{2+} 可取代 Fe^{2+} 或 Ca^{2+}，但由于锰离子半径较大，晶体场稳定能又小，锰实际上是被容纳在铁镁矿物中，并不进入含钙矿物。

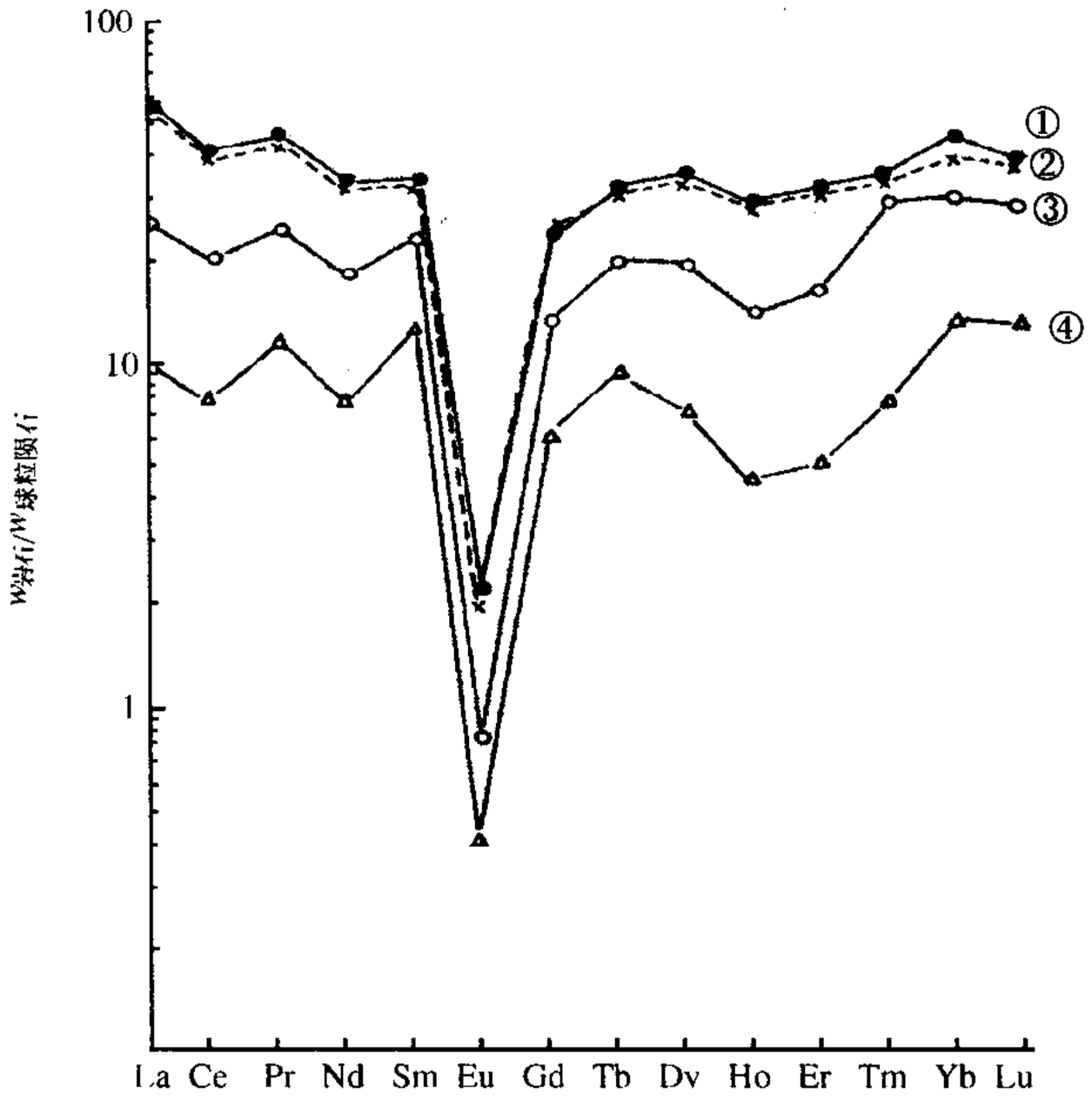


图 7.15　黄沙铁山垅 Li-F 花岗岩稀土元素配分模式演化图

①～④为侵入的 4 个阶段

（6）钴：Co^{2+} 离子半径（0.74×10^{-10}m）与 Fe^{2+}（亚铁离子，0.77×10^{-10}m）相近，似乎应该被隐蔽在亚铁化合物中，事实上 $w(Co)/w(Fe)$ 值在岩浆早期结晶的矿物中最大，随分异程度的增大该比值稳步下降；由于晶体场的稳定作用钴离子的半径比 0.74×10^{-10}m 要小，几乎与镁离子半径相同，因此在整个岩浆演化过程中结晶相中的 $w(Co)/w(Mg)$ 值几乎保持不变；实际上岩浆中的 Co 主要存在于早期形成的镁矿物中，尤其是橄榄石中。

（7）镍：镍离子的半径和电荷与镁相近或相同，因此应隐蔽在镁矿物中，然而，$w(Ni)/w(Mg)$ 比在早期结晶的矿物（尤其是橄榄石）中最高，在晚期形成的岩石和矿物中逐步下降，这是因为在常见的二价离子中，镍的晶体场稳定能最高，因此在与 Fe^{2+} 和 Mg^{2+} 竞争八面体晶格位置时明显占优势。

7.4.1.4　其他微量元素

（1）镓：镓离子的电荷和半径与铝相近，因此 Ga 被隐蔽在含铝矿物中，但由于 Ga 离子半径比 Al 离子稍大，镓一般富集在较晚期形成的铝矿物中。

（2）锗：锗离子的电荷与 Si^{4+} 相同，但其半径比 Si^{4+} 大，硅酸盐中的 $w(Ge)/w(Si)$ 比的变化很小，表明锗被有效地隐蔽在硅酸盐矿物中。

（3）铅：铅是重元素中丰度最高的微量元素，Pb 主要取代硅酸盐矿物中的 K；从电荷角度考虑，岩浆中的 Pb 应当被捕获于含钾矿物中，但由于 Pb 的

电负性比 K 大得多，使其被捕获的程度下降，Pb 主要被容纳而不是被捕获在含钾矿物中。

（4）锆：锆的电荷高且半径大，使得锆不可能取代火成岩的主量元素，而以特殊的独立矿物形式（锆石）存在，在晚期分异岩浆中富集。

（5）铪：铪的电荷和半径与锆相同，但在自然体系中的丰度较低，因此 Hf 总是隐蔽在含锆的矿物中；在岩浆分异结晶过程中，$w(Zr)/w(Hf)$比值几乎恒定不变（约为 50）；在高度分异的条件下，Hf 可相对于 Zr 发生分异而被富集。

其余上述未提到的微量元素，由于与主量元素的离子半径和电荷的差别极大，加上它们在初始岩浆中的浓度又低，主要残留在熔浆液相中。属于这些元素的有：B^{3+}（0.12×10^{-10}m）、Be^{2+}（0.27×10^{-10}m）、W^{6+}（0.60×10^{-10}m）、Nb^{5+}（0.64×10^{-10}m）、Ta^{5+}（0.64×10^{-10}m）、Sn^{4+}（0.69×10^{-10}m）、Th^{4+}（1.04×10^{-10}m）和 U^{4+}（1.00×10^{-10}m）。这些元素在岩浆残余液相的最后结晶过程中，一般富集于伟晶岩中。它们可以进入一种常见矿物或罕见矿物中；或者被捕获在结构并不很合适的矿物中，随后可能转移到出溶矿物中，也可浓缩在残余液相中直至形成一种具体矿物，或者被吸附于矿物的表面。

7.4.2 岩浆作用过程微量元素的富集成矿

7.4.2.1 锂富集成矿的制约因素

下面通过岩浆作用过程中锂的地球化学行为来讨论微量元素行为的制约因素问题。

一般说来，岩浆作用过程锂的地球化学行为受两个重要因素的制约：①镁铁硅酸盐矿物构造的制约——结晶矿物的构造直接影响锂在矿物中的分配，层状硅酸盐矿物中黑云母是浓集与携带锂的主要矿物，当岩石中黑云母含量高时锂含量亦高；②岩体中挥发分种类和含量的制约——岩浆中含有许多种挥发分，包括 H_2O、CO_2、HCl、SO_2、HF 等，虽然它们在岩浆中的含量不高，却具有非常重要的作用，因为 H_2O、F 等挥发分能大大降低熔体的液相线温度和固相线温度、延长熔体的结晶时间，有利于岩浆的分异演化，从而使成矿金属元素在晚期熔体或水热液体中富集。岩体中挥发分的富集对锂的富集起着重要作用，锂常随挥发分含量的增加而升高，故锂倾向于在岩体形成的晚期阶段集中。实验表明，LiCl 在 550℃水蒸气中蒸发，LiCl 的这种性质使锂在富挥发分的残余熔融体中富集。前面分析曾提出过锂与镁结晶化学性质的相似性，但在岩浆分异作用过程中锂事实上趋向于在晚期阶段富集，这就是挥发分对锂地球化学行为控制的结果（图 7.16）。

锂倾向于在晚期富集，而岩浆中的镁含量却从早期到晚期下降，因此$w(Mg)/w(Li)$比值在岩浆分异作用过程中有着明显的降低趋势，从超基性岩

$w(Mg)/w(Li)$的518000、基性岩的3000、到中性岩的1090和酸性岩的140（图7.17）。随镁含量降低锂富集程度增高的事实与硅酸盐矿物之间有不同类质同象的容量能力有关，故岩浆岩中的$w(Mg)/w(Li)$比值可作为Li富集的地球化学标志。

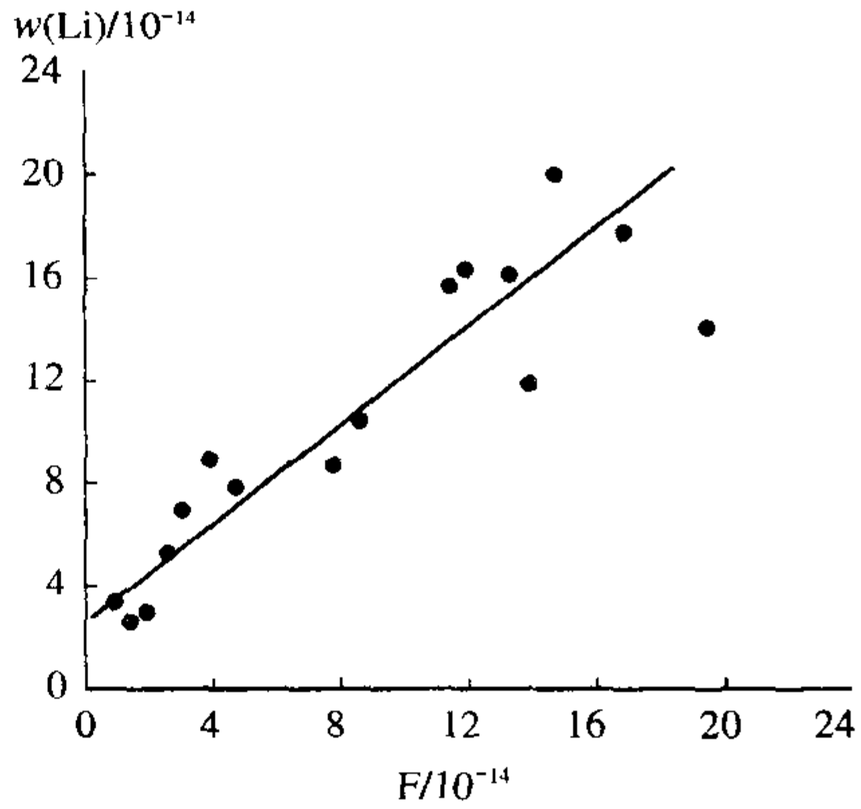


图7.16　卡尔宾斯基岩体中锂与氟含量的相关变异关系

7.4.2.2　岩浆结晶分异过程铁的成矿

斯盖嘎岩体为演化成因的层状岩体，岩体呈倒圆锥状，具环带分层，岩浆分A、B、C、D、E、F共6个带（相），F相是层状分异最晚的结晶相。其中D和E—F带为成矿带，形成层状矿石。斯盖嘎岩体中，从早期阶段的A相到最晚期

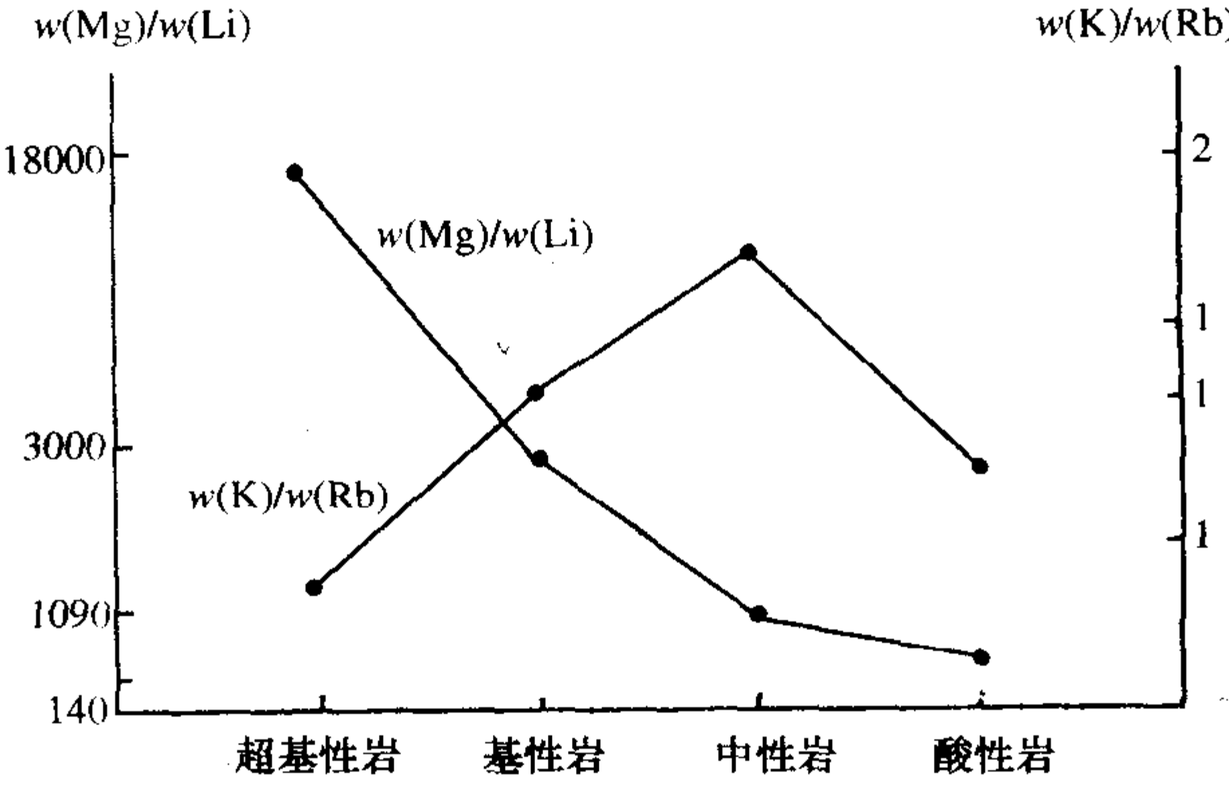


图7.17　不同类型火成岩中$w(Mg)/w(Li)$、$w(K)/w(Rb)$比值变化曲线

阶段的F相：相容元素Ni、Co、Cr的含量逐渐降低；不相容元素Ba、Cu、Mn、Ga含量不断升高；分配系数λ值接近于1的元素，如Sr、V的含量变化较小。

经研究，斯盖嘎岩体成矿的有利条件包括以下方面：①原始岩浆中的$w(\Sigma Fe)$（不同价态铁含量的总和）高，一般岩体平均$w(\Sigma Fe)$达12.65%或更高，就有可能形成铁矿；②岩浆结晶过程若分异良好，随岩浆结晶进程Fe不断在残余岩浆中富集，使晚期结晶的岩石中有可能更富集Fe；③岩浆在低f_{O_2}的条件下结晶也有利于成矿。图7.18是通过实验方法获得的氧逸度对岩浆结晶分异作用的影响关系，图中纵坐标表示实验物料中ΣFe和SiO_2的含量[$w(\Sigma Fe)$=

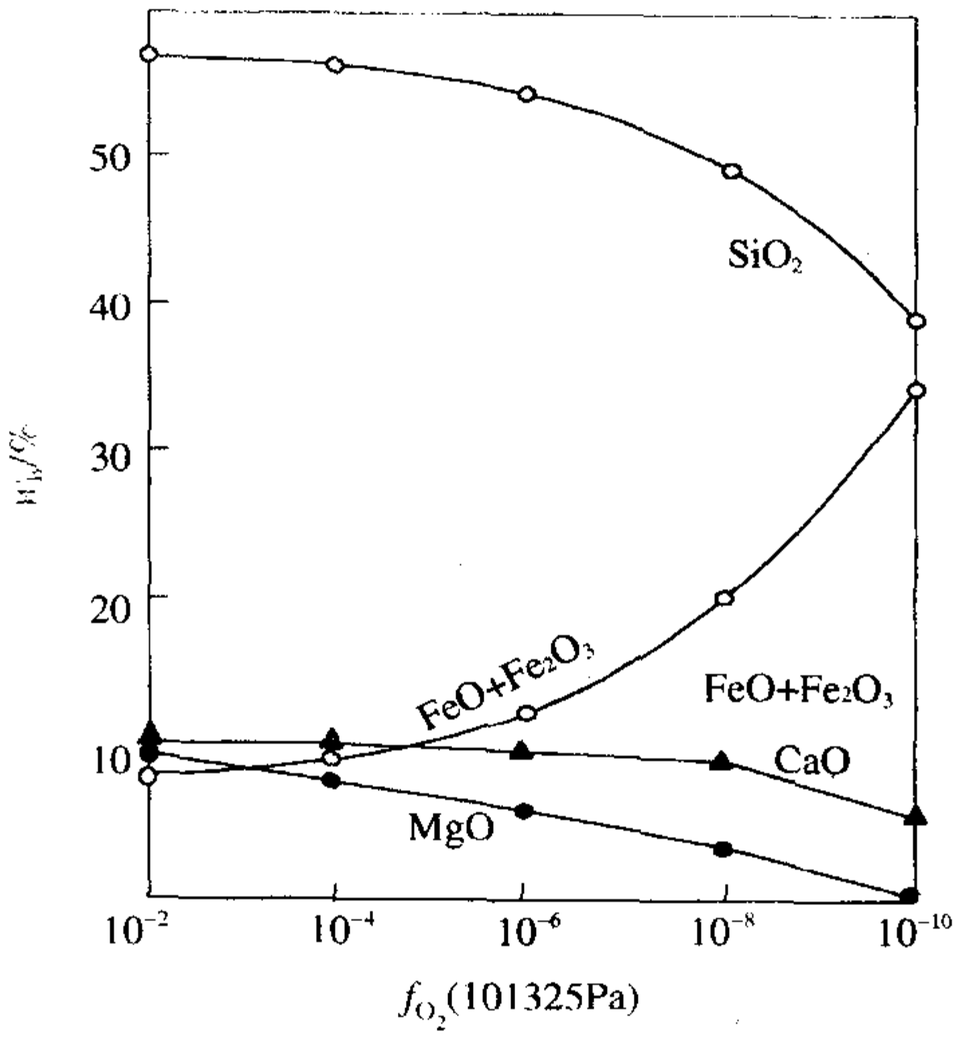


图 7.18　氧逸度对岩浆结晶分异作用的影响

15%，$w(SiO_2)=40\%$]，$w(Fe_2O_3)/w(FeO)=0.25\%\sim0.16\%$，曲线表示在不同氧逸度下残余岩浆中的 ΣFe 和 SiO_2 含量。由图可以看出，当 f_{O_2} 较高（10^{-2}）时，残余岩浆中 $w(\Sigma Fe)<10\%$，$w(SiO_2)=57\%$；当 f_{O_2} 较低（10^{-10}）时，残余岩浆中 $w(\Sigma Fe)=35\%$，$w(SiO_2)=40\%$。一般情况下 f_{O_2} 与系统的封闭性有关，封闭系统中的 f_{O_2} 较低，开放系统中 f_{O_2} 较高。由此例也可得知，常量元素（Fe）的行为与环境的物理化学条件有关。

7.4.2.3　硅酸盐熔体与硫化物熔体分离及 Co、Ni、Cu 成矿

当硅酸盐熔浆在富含 FeS 的条件下分离出硫化物熔体时，有利于 Co、Ni、Cu 成矿，这一成矿过程与基性硅酸盐熔体-硫化物熔体的分离有关。

当熔浆的成分相当于超基性岩时，FeS 的溶解度通常可达到 $n\%$，硅酸盐溶浆中 FeS 的溶解度与熔浆中 Ca_2SiO_4 的含量有关（图 7.19）。随温度下降、熔浆中的 Ca、Al、Si 含量升高、或碱质（Na、K）增强，均可导致 FeS 的溶解度降低，并可能发生硅酸盐熔体与硫化物熔体的熔离，这一熔离过程经常发生在 1000～1600℃温度范围。

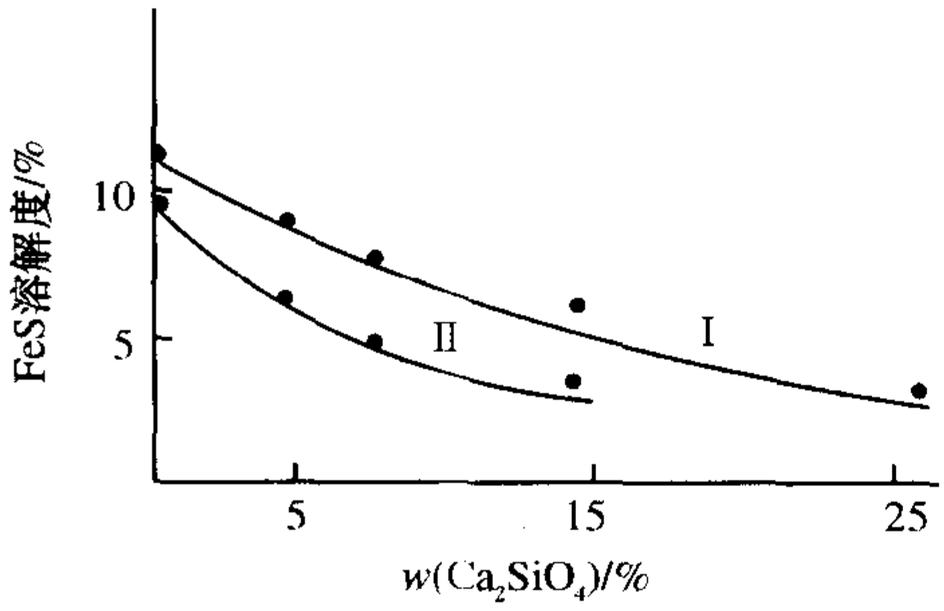


图 7.19　硅酸盐熔浆中 FeS 的溶解度与 Ca_2SiO_4 含量的关系

当硅酸盐熔体与硫化物熔体发生熔离时，由实验结果可以获得 Co、Ni、Cu 在两熔体相间的分配值（表

7.4)。表 7.4 的 D 值是实验观察分配值，它反映了 Cu、Ni、Co 在两液相中的分配趋势。由表中数据可以看出，Co、Ni、Cu 在生成的两熔体相中的分离系数与硅酸盐熔体的基性程度有关，随硅酸盐熔体中 SiO_2 含量的降低，Ni 在两熔体相中的分离系数的变化比 Cu 显著。

表 7.4　平衡分离系数（$D = X_{Me}^{S}/X_{Me}^{Si}$）

	安山岩浆	玄武岩浆		橄榄玄武岩浆
	1225 ℃	1255 ℃	1305 ℃	1325 ℃
Ni	460	274	257	231
Cu	243	245	180	331
Co	未定	80	61	未定

注：X_{Me}^{S}为元素 Me 在硫化物熔体中的摩尔浓度；X_{Me}^{Si}为元素 Me 在硅酸盐熔体中的摩尔浓度。

在基性岩浆中，由于 Cu、Ni、Co 的含量较高，它们将不再是微量元素，因此，它们在两相中的分配系数受携带元素 Fe 的含量的控制（式 7.3），由此式计算获得的 Cu、Ni、Co 的分配系数见表 7.5：

$$K_{D(T,P)} = \frac{(X_i)^{S}}{(X_{Fe})^{S}} \Big/ \frac{(X_i)^{Si}}{(X_{Fe})^{Si}} \tag{7.3}$$

表 7.5　Cu、Ni、Co 的分配系数（K_D）

	安山岩浆	玄武岩浆		橄榄玄武岩浆
	1225 ℃	1255 ℃	1305 ℃	1325 ℃
Ni	59	42	34	18
Cu	34	35	48	75
Co	未定	15	未定	未定

注：$K_{D(T,P)}$是一定温度压力条件下元素在两相间的分配系数；X_i 和 X_{Fe}分别为 i 元素和 Fe 的摩尔浓度。

由表 7.4 和表 7.5 可知，三元素均倾向进入硫化物熔体，但 Ni、Cu 的亲硫性比 Co 强。在相同的温度条件下，随硅酸盐熔体中 SiO_2 含量增高（由橄榄岩浆→安山岩浆），Ni 的分配系数增大（亲硫性增强），Cu 的分配系数变小（亲硫性减弱）。造成这一规律的原因是：Ni 是过渡元素，当矿物结晶时，进入熔体八面体位置的离子有八面体择位能，择位能越高的元素，在硅酸盐熔体和硫化物熔体间分配时，优先选择进入硅酸盐熔体。随岩浆的基性程度降低，熔体中八面体位置减少，Ni 优先选择进入硅酸盐熔体的能力减弱；熔浆中 Cu 可以呈 Cu^{+} 和 Cu^{2+} 两种价态，Cu^{+}（d 电子全充满）进入熔体八面体位置时不

具有八面体择位能，不存在由于选择进入八面体位置而影响在两种熔体间的分配，Cu^{2+} 虽然可获得八面体择位能，但它的八面体择位能比 Ni^{2+} 小得多，因此熔体中 SiO_2 含量的高低（岩浆的基性程度和熔体中八面体位置的多少），对 Cu 在两种熔体间分配的倾向性影响不大，Cu 的行为主要受 Cu 的亲硫性控制。因此，随硅酸盐熔体中 SiO_2 含量增高，Ni 的强亲硫性将进一步凸现出来。

下面以 Ni 为例来说明 Ni、Cu 在硫化物熔体中的富集。由分配系数可知，Ni 在熔浆相和结晶相的分配与 Fe 的含量有关，即：

$$K_{D(T,P)} = (Ci/Cc)^{S}/(Ci/Cc)^{L}$$

$(Ci/Cc)^{S}$ 是固相中 Ni 与 Fe 的比值，$(Ci/Cc)^{L}$ 是液相中 Ni 与 Fe 的比值。（Ci/Cc）通常用摩尔浓度比值（X_{Ni}/X_{Fe}）表示。在预测硅酸盐熔体分离出硫化物熔体和 Ni 成矿的可能性时，硫化物熔体结晶后在结晶相中 Ni 的摩尔浓度可通过下式进行计算：

$$(X_{Ni})_S = K_{D\,Ni} \cdot (X_{Ni}/X_{Fe})_{Si} \cdot (X_{Fe})_S$$

式中：$(X_{Ni})_S$ 为熔体结晶后在结晶相中 Ni 的摩尔浓度；$K_{D\,Ni}$为 Ni 在两熔浆相间的分配 $(X_{Ni})_S$；$(X_{Ni}/X_{Fe})_{Si}$为硅酸盐岩浆中 Ni 与 Fe 的含量比值；$(X_{Fe})_S$ 为硫化物熔体结晶后在结晶相中 Fe 的摩尔浓度。

由式可知，Ni 在硫化物结晶相中的摩尔浓度$(X_{Ni})_S$ 与硅酸盐岩浆中 Ni 与 Fe 的比值$(X_{Ni}/X_{Fe})_{Si}$、Ni 在两熔浆相间的分配系数 $K_{D\,Ni}$、硅酸盐岩浆中 Ni 与 Fe 的含量比值$(X_{Ni}/X_{Fe})_{Si}$及硫化物结晶相中 Fe 的摩尔浓度$(X_{Ni})_S$ 成正比。

一个事实规律是：Ni、Cu 的富集与富铜的磁黄铁矿的存在有关。硫化物熔体中的 FeS 最后往往以磁黄铁矿（$Fe_{1-x}S$）的形式晶出，因此硫化物熔体中磁黄铁矿的含量高低反映了 FeS 在硫化物熔体中的溶解度大小。已知富含 FeS 的硅酸盐熔浆有利于分离出硫化物熔体，由表 7.4 和表 7.5 又可知，Ni、Cu 倾向于进入硫化物熔体；当硫化物熔体中结晶出磁黄铁矿固熔体时，由于 Ni、Cu 的亲硫性，它们在磁黄铁矿固熔体中的富集程度更高。因此，Ni、Cu 在硫化物熔体早期结晶的磁黄铁矿中的含量最高，故而硫化物熔体早期结晶的相有可能生成最富的铜-镍硫化物矿石。

除岩浆过程可以发生微量元素的多种成矿作用外，由于富水的岩浆在一定条件下可分异出岩浆热液，一些元素在分异热液中的含量可高于岩浆，使相当数量的成矿物质转入热液，有可能在后期的作用过程成矿。热液成矿作用虽发生在热液作用阶段，但岩浆过程微量元素的富集是后期成矿作用的重要物质基础。

岩浆热液形成后，常沿裂隙进行渗滤迁移，在系统内的压力差消失后，热液中的大部分物质将在一定的空间结晶沉淀。同时，在很宽的温度范围内，以水热流体为介质的各种组分，通过流体—围岩之间物质的大规模转移和交代作用，可以形成交代岩石（如矽卡岩）或发生围岩蚀变。以上作用生成的岩石中可以含相当数量的成矿物质，有重要的成矿潜力，下面对与岩浆热液作用有关

的矽卡岩化成矿作用作简要分析。随着岩浆的结晶作用，从中分异出的水热流体逐渐析出。这些流体可以与接触变质岩层中的变质同生水混合，在更晚期也可能与大气降水混合，沿压力降低的方向渗滤迁移。当溶液沿岩浆（岩）和碳酸盐岩围岩接触带为主的通道活动时，由于组分的浓度差，由碳酸盐岩层析出钙，加入到侵入岩中形成内矽卡岩；岩浆热液向碳酸盐岩中加入铁、硅、铝等，形成外矽卡岩（见第3章）。随温度不断降低，有可能发生与岩浆热液系统相关联的退化蚀变作用和产生与系统最初冷凝有关的矿石沉淀作用，位于侵入岩和围岩接触带的交代岩石边缘生成的硫化物带或硫化物矿床很可能与岩浆热液作用有关。岩浆热液成矿作用虽与岩浆作用有关，但微量元素的富集成矿毕竟并未在岩浆过程发生，而属于热液作用（高温水岩化学作用）范畴，故在此仅对其作以上简要分析。

7.5 小结

岩浆的形成过程和演化历史十分复杂，它受源区物质的组成、引发岩浆产生的构造环境和相应的热动力学条件等控制。在地球演化的不同时期，地球系统的结构和物质状态不同，产生岩浆的规模和类型也不同，如在地球形成初期，金属熔浆的产生和下沉分异出了地核，太古宙地幔大范围的部分熔融导致了大规模的造壳过程，但上述过程在显生宙已不可能再发生。然而，至今在地球内部仍然有地幔柱活动，大陆裂谷、洋中脊拉张和板块俯冲运动的发生和发展，这些构造运动仍在诱发岩浆活动和壳幔物质循环。岩浆岩微量元素和同位素组成对深部动力学过程的示踪研究，不仅可帮助人们认识地球的演化历史，也有助于人们了解地球的现状。但应指出：现代讨论的火成岩源区和构造环境一般是指大约1.8 Ga以来板块构造体制下的构造环境，由近现代构造研究所获得的各种标志，不能简单地搬用到对板块构造体制出现之前的构造环境的判别。

微量元素在原始岩石和初始岩浆中的含量一般较低，不可能直接成矿，但在熔浆作用过程中，微量元素可以在分离熔浆或残余岩浆中富集成矿。岩浆形成后，随温度、压力条件等环境条件的变化影响，岩浆的成分和状态也将发生变化，在岩浆过程最常见的微量元素富集方式是分异结晶作用，在一定的条件下也可能发生岩浆熔离作用，这些作用过程都可能导致成矿。富水的岩浆有可能在岩浆结晶作用分离出岩浆热液，岩浆热液是热液成矿的重要物质来源之一。

复习思考

(1) 岩浆活动在地球圈层构造形成中的意义。

(2) 玄武岩浆、花岗质岩浆和安山质岩浆的可能源区及地球化学证据。

(3) 部分熔融过程和结晶分异过程对元素富集的影响。

(4) 在判定火成岩源区物质和构造环境时应如何选择有效的鉴别标志。

(5) 应用微量元素、同位素示踪应注意的问题。

参 考 文 献

陈道公，裘武军. 1990. 岩浆分离结晶过程微量元素反演 . 矿物岩石，3：52～62

李昌年. 1992. 火成岩微量元素岩石学 . 武汉：中国地质大学出版社

李曙光. 1994. ε_{Nd}-La/Na、Ba/Nb、Nb/Th 图对地幔不均一性研究的意义——岛弧火山岩分类及 EMII 端员的分解 . 地球化学，23（2）：105～114

卢焕章. 1997. 成矿流体 . 北京：科学技术出版社

南京大学地质系. 1979. 地球化学 . 北京：科学出版社

欧阳自远等. 1990. 八十年代地质地球化学进展 . 重庆：科学技术出版社重庆分社

汪云亮等. 1993. 岩浆岩微量元素地球化学原理及其应用 . 成都：成都科技大学出版社

王联魁等. 2000. Li-F 花岗岩液体分离与实验 . 北京：科学出版社

汪云亮等. 1993. 幔源岩浆源区划分判别原理及峨眉山玄武岩地幔源区性质. 地质学报，（67）1：52～62

王联魁等. 2000. Li-F 花岗岩液体分离与实验. 北京：科学出版社

曾庆丰. 1986. 论热液成矿条件. 北京：科学出版社

张宏飞，张本仁，骆庭川. 1993. 北秦岭新元古代花岗岩类成因与构造环境的地球化学研究 . 地球科学，18（2）：192～201

张旗，张宗清，孙勇等. 1995. 陕西商县-丹凤地区丹凤群变质玄武岩的微量元素和同位素地球化学 . 岩石学报，11（1）：43～54

赵伦山，张本仁. 1988. 地球化学 . 北京：地质出版社

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

Bhatia M R. 1985. Rare earth element geochemistry of Australian Paleozoic graywacke, sand mud rocks: Provenance and tectonic control. *Sedimentary Geology*, 45: 97～113

Foley S F and G E Wheller. 1990. Parallel sinthe origin of the geochemical signatures of island arc volcanics and continental potassicigneousrocks: Theroleofresidualtitanates. *Chem. Geol.*, 85: 1～18

Hart S R, Hauri E H, Oschmann L A et al. 1992. Mantle plume and entrainment: isotopic evidence. *Science*, 256: 517～520

Jochum K P, N T Anrdt, A W Hofmann. 1991. Nb-Ta-Lain komatiites and basalts: constraint on komatiite petrogenesis and mantle evolution. *Eart Planet. Sci. Lett.*, 107: 272～289

Keleman P B, Johnson K T M, Kinzleretal R J. 1990. High-field-strength element depletion in arc basalts due to mantle-magma in teraction. *Nature*, 345: 521～524

McCulloch M T and J A Gamble. 1991. Geochemical and geodynamical constraints on subduction zone magmatism. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 102: 358～374

Weaver B L. 1991. The origin of ocean island basalt end-member compositions: trace element and isotopic constraints. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 104: 381～397

第 8 章　有机地球化学

有机地球化学主要研究天然有机质的组成、结构和性质，以及它们在地质体中的分布、转化和参与地质作用时的行为等。它与能源、矿产资源、海洋、环境和生命科学等重大课题有十分密切的联系。

在某种意义上，有机地球化学是拓宽了的生物地球化学，它既包括生物改变大气圈、水圈和沉积岩石圈化学特征的作用及生物对元素迁移的控制和影响，也包括非生物成因有机化合物在地球早期的发生、发展和生命的出现，还包括生物成因有机化合物的变化、聚集、转移及其对元素分配的影响。80 年前韦尔纳茨基和维诺格拉多夫创立生物地球化学时，侧重研究生物参与的地球化学作用，随着地球化学与有机化学、生物学、生物化学等的杂交和相互渗透，产生和发展了地球化学的这一个新的重要分支——有机地球化学。

有机地球化学包括基础研究和应用研究两个方面。基础研究的任务是：①探讨无机物质（如 CH_4、H_2O、CO_2 和 NH_3 等）逐步演化产生简单有机化合物和生物大分子的过程，以及它们随生物进化的进一步演化；②有机体的生物降解及有机大分子的热降解与聚合、并最终转化为无机物的演化过程；③为了判别沉积岩中有机质的来源、沉积和成岩作用的物理化学条件，进行生物标志化合物的研究。应用研究领域包括：①可燃性矿产成因和远景评价的研究；②U、Cu、Pb、Zn、Mn、Fe、Au、Hg 等金属元素富集成矿的有机地球化学研究；③环境中的有机地球化学研究等。

有机地球化学应用研究方面，目前已在石油有机地球化学、沉积有机地球化学（海洋与湖沼有机地球化学）、矿床有机地球化学和环境有机地球化学研究方面取得明显进展。

8.1　自然界中的有机质和元素的生物循环

8.1.1　自然界中的有机质

8.1.1.1　各类地质体中的有机质

地质体中的有机物主要来源于各种生物有机质，少部分是岩石中残存的稳定性较高的有机物。生物体和有机物质主要由 C、O、H、N 等几种元素组成，其中碳有突出作用。由于组成有机物的元素以碳、氢为主，可将有机化合物看成是碳氢化合物和它们的衍生物。与无机化合物不同，绝大多数有机化合物均

由含有高达 10 万个原子的大而复杂的分子所组成。这些分子内部具有很强的共价键，而分子间以相对弱的分子键相连接，有机质的多样性和复杂性主要归因于碳原子的键性。

自然界中组成植物和动物的有机质一般可划分为五类：①蛋白质；②脂类(脂肪)；③碳水化合物；④色素；⑤木质素。还有少量其他化合物。它们的化学成分见表 8.1。它们的结构、性质和分布简介如下：

表 8.1　各种有机质的主要化学组成

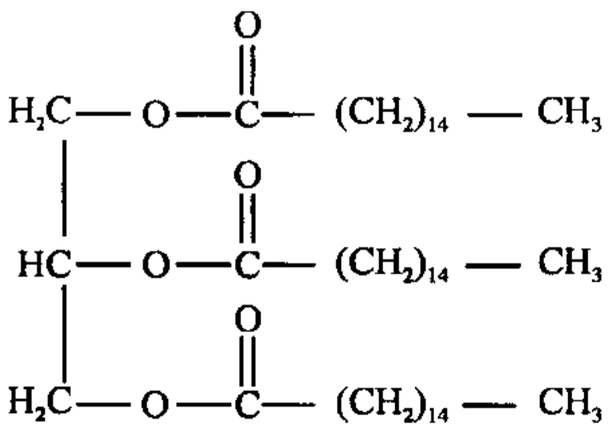
有　机　质	w（C）/%	w（O）/%	w（H）/%
蛋白质	51	22	7
脂类化合物	69	18	10
碳水化合物	44	49	6
木质素	53	27	5
石油	79 ~ 89	—	9 ~ 15
泥炭	50 ~ 65	28 ~ 45	6 ~ 7
煤	65 ~ 91	2 ~ 28	4 ~ 6
近代沉积物中的有机质	56	30	8
沉积岩中的有机质	64	23	9

（据 K.H.Wedepohl，1971）

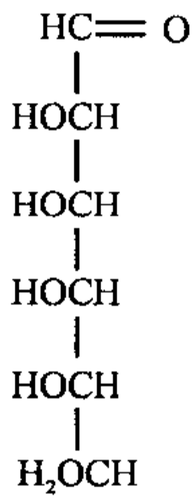
（1）氨基酸。氨基酸类的一般结构见图 8.1，其中 R 代表 C、O、H 和 N 原子的各种结合体。氨基酸类具有高分子量，它们的结合即构成蛋白质。生物死亡后，蛋白氨基酸保存于遗骸、贝壳和沉积物中。土壤中含氨基酸 0.2 mg/g，海水中为 0.1 mg/L；现代沉积物中达 0.5 mg/g。在古代沉积岩中，贝壳等化石硬体和硅质岩类中氨基酸保存最好，古氨基酸部分与非蛋白质聚合物结合成腐殖质；部分呈吸附状态存在。

（2）脂类。脂类指不溶于水但溶于有机溶剂（乙醚和苯）的一类物质。它们在生物机体中起储存能量的作用，俗称脂肪。脂肪分解生成脂肪酸(RCOOH)。土壤、泥炭、沉积物、岩石和天然水体中均含有脂肪酸，海水中含量可达 700 mg/L。脂肪酸与其他脂类可聚合成聚酯类。脂类可转化成沉积物中的沥青类，也可结合到腐殖质或干酪根中。接近脂类的植物胶质、树脂和烃，统称为泛脂类。植物胶质很稳定，成为化石的植物胶质有如琥珀。烃在生物体中通常少于 $n\cdot10^{-7}$，但在某些浮游生物中含量较高。土壤和泥炭中含量一般为 $n\cdot10^{-5}$（干沉积物）。

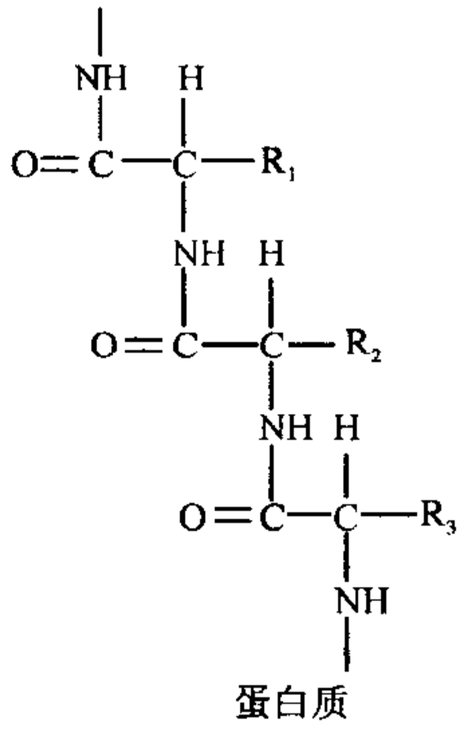
（3）碳水化合物。在生物机体中碳水化合物起着提供食物和能源的作用。简单的碳水化合物溶于水，成为速效的能源。多数碳水化合物具有 $C_x(H_2O)$



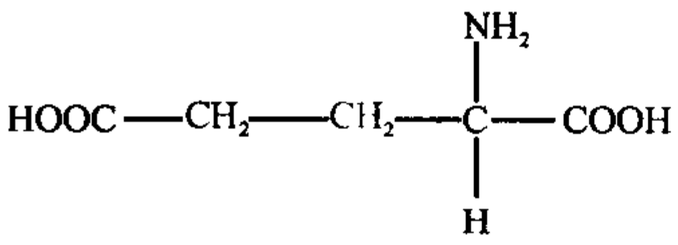
类酯化合物(软酯酸甘油酯)



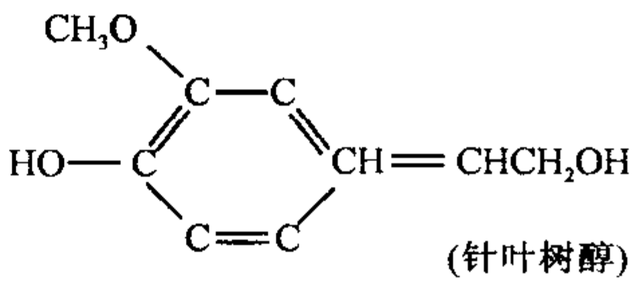
碳水化合物(葡萄糖)



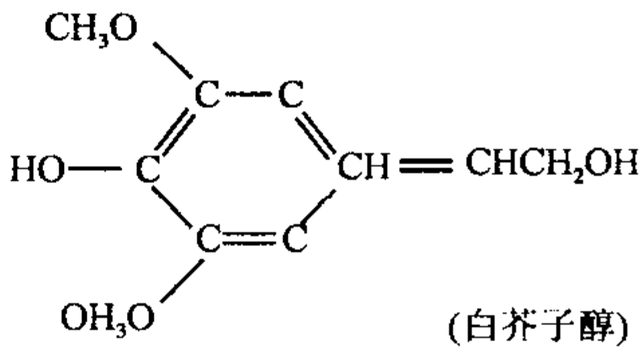
蛋白质



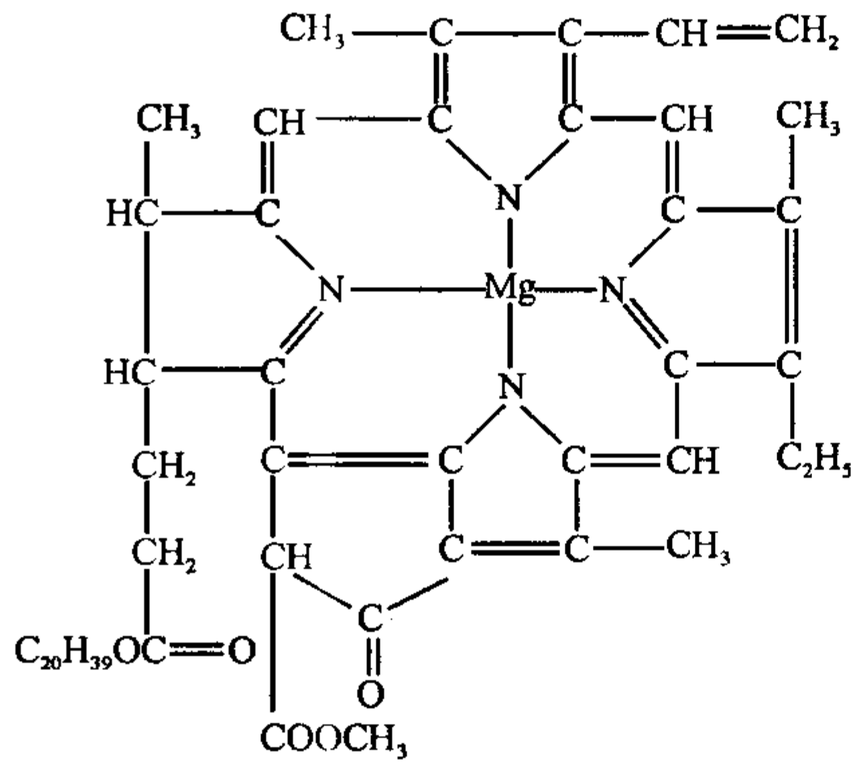
氨基酸(夫酸)



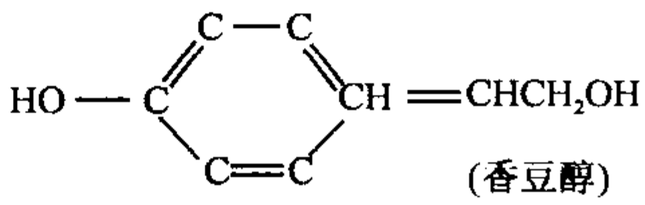
(针叶树醇)



(白芥子醇)



色素(叶绿素)



(香豆醇)

木质素的组分

图 8.1　几种主要有机化合物的结构

(据 Brownlow，1979)

字母间的线条代表单一或双共价键，以蛋白质为例，R_1、R_2 和 R_3 为不需要表示一般结构的部分，不是专门的符号

型的分子式（图 8.1），糖、淀粉、纤维素和果胶等均属可提供能源的碳水化合物。碳水化合物亦称糖。糖在湖水、海水中的含量达 0.02 mg/L；在腐泥煤中，碳水化合物占有机质总量的 40%；在古代沉积岩中，它们存在于高聚糖中或吸附在矿物质上，但含量不会超过 0.6mg/g；氨基糖在土壤和现代沉积中的含量达 1 mg/g，在古代沉积岩中达 0.1 mg/g。

（4）色素及其衍生物。植物、动物和沉积物中的色素有：叶绿素色素——叶绿素和卟啉；叶红素——橙色素、胡萝卜素和叶黄素的统称；黄素脘、黄色

素等。沉积岩中存在的主要是色素的稳定形式，即金属卟啉。部分色素结合于干酪根内。叶绿素的结构见图 8.1。

（5）木质素。木质素是植物细胞壁的主要组分之一，总成分与碳水化合物类似。木质素的结构单位由很强的键相联结，因此木质素有很强的抗化学处理与抗腐烂性。

（6）腐殖酸与干酪根。有机质分解后形成腐殖质（极复杂的高分子量化合物的混合物），腐殖酸是腐殖质中能溶于碱溶液的部分。干酪根是沉淀物和沉积岩中的不溶性有机质，一般占沉积有机质的 95% 以上。干酪根按其母质和性质可以划分为三类：①腐泥型干酪根，主要由动物与低等植物遗体组成，是富含脂类化合物和蛋白质的分解产物，$w(H)/w(C)$值高；②腐殖型干酪根，主要由高等植物遗体组成，富含木质素和碳水化合物的分解产物，$w(H)/w(C)$值低；③腐殖-腐泥型干酪根，为上述两类干酪根的过渡型。

在宇宙天体和前寒武纪岩石中已发现大量有机化合物。如从澳大利亚的默奇森碳质球粒陨石中已鉴定出 52 种氨基酸，还发现了烃类、杂环化合物和脂肪酸等；我国吉林普通球粒陨石中鉴定出了正烷烃、植烷、姥鲛烷、钒卟啉、镍卟啉等；月岩中也发现了氨基酸、卟啉和类卟啉等。在 10 亿～30 亿年前的岩石中也已发现包括有生物意义的许多有机化合物。在生命出现以前的有机化合物，一般认为它们是由 CH_4、H_2O、CO_2 和 NH_3 等无机化合物在特殊的自然条件下合成的，它们是生命起源的必要基础。

8.1.1.2 环境中的腐殖物质

腐殖物质是地球表面分布很广的天然物质，它存在于土壤、湖泊、河流以及海洋中。腐殖物质分子量的范围可从几百到几万，是无定形的、褐色或者黑色的、亲水的、酸性的高分子物质。它的存在不仅能改变环境的物理性质，使营养元素（特别是微量元素）易于传递和有效地被生物吸收，而且有强烈的吸附能力，能与金属元素形成稳定的络合物，从而对金属元素和人为释放的污染物质在地表的迁移和富集有重要意义。

8.1.1.2.1 腐殖质的组成与分类

腐殖酸的分子式被认为是：$C_{68}H_{53}O_{40}CH_3(OH)_4(COOH_4)$（Swain，1979）。按照腐殖物质在碱和酸中的溶解度，通常又被分为：①胡敏素（humin，亦称富啡酸，fulvic acid），不溶于碱溶液而能溶于乙酰溴；②胡敏酸（humin acid），在碱提取液中能被无机酸（盐酸和硫酸）沉淀的那一部分；③富里酸（fulvic acid）为碱提取液用酸处理后留在溶液中的部分。后两者总称腐殖酸。

腐殖酸成分的变化是由沉积环境、有机母质类型、聚合程度和成熟度等引起的。海相和湖相沉积的腐殖酸主要来自藻类，其中氢和氮的含量一般偏高，而碳的含量偏低；泥炭和煤源于高等植物，腐殖酸中碳的含量较高，并且随泥炭—褐煤—烟煤的演变序列碳含量递增，氧含量则递减；土壤腐殖酸的碳和氮

含量都比较高。一般富里酸中碳含量小于或等于52%，氧含量大于40%；胡敏酸碳含量高于52%，氧小于40%（张长年等，1993）（表8.2）。腐殖酸的分子量变化很大，这是复合有机物的重要特征之一。

表8.2　腐殖酸中元素组成的变化幅度

腐殖酸类型	元素变化幅度			
	w（C）/%	w（H）/%	w（O）/%	w（N）/%
胡敏酸	50.57～70.64	2.91～6.38	20.91～39.57	0.55～7.15
富里酸	43.19～52.37	3.35～6.1	41.8～51.3	0.8～4.12

8.1.1.2.2　腐殖酸的物理-化学性质

腐殖酸通常呈黑色、棕色、黄色胶体状态，具有很强的吸附性和吸水性。腐殖酸的物理-化学性质主要有：

（1）胶体性质。腐殖酸的表面积大、粘度较高、吸附能力强。在溶于碱液之前先发生胶溶作用。在浓度低时成真溶液，透光，能通过半渗透膜，可以长期保存而不被氯化钠所凝聚。腐殖酸由极小的球状微粒组成（0.008～0.01 μm），球间有小链连接，构成完整的网，并保持特有的疏松结构。在腐殖酸钠溶液中加入电解质之后，常引起胶质聚凝作用。当腐殖酸与铁、铜、铝等元素作用时，将形成腐殖酸络合物及腐殖酸盐类，在其中由于铁进入了络合物的内圈，不再发生进一步的交换作用，而铝等元素一部分进入内部，一部分留在外围，留在外围的就具有置换能力。虽然腐殖酸中吸附的铁、铝等金属含量很高，但通常它们的吸收容量并未完全饱和，还有能力吸附环境中的钾、钠及其他活动性阳离子。含少量铁、铝的腐殖酸络合物能在较广的pH值范围溶解和活动，具有很强的迁移能力。据统计，每克富里酸能吸收250 mg的铁和140 mg的铝，而每克胡敏酸仅能吸收50～150 mg的铁和27～55 mg的铝。王恩德等（1993）用安徽铜陵含铜硫化物矿石中提取的腐殖酸，从中分离出胡敏酸和富里酸，实验研究了这两种酸对金和银的溶解、吸附和迁移能力，结果表明：胡敏酸的吸附能力极强，对金属元素的吸附率达98%以上，而且不受溶液化学性质的影响，其他物质如针铁矿、高岭土等胶体的吸附率也很高，对金属元素在风化壳和氧化带中的聚集能起重要作用（表8.3）。

（2）有明显的酸性。腐殖酸中含有羧基、酚羧基等酸性基团，是一种酸性溶液，pH值为3～4。胡敏酸与富里酸中酚羧基含量相似，但富里酸中羧基比胡敏酸大2～4倍，因而富里酸对金属的溶解能力强于胡敏酸。腐殖酸的酸性表现为：①能和苛性钠、氢氧化钠等中和生成盐；②能和金属铁作用释放出氢；③能分解碳酸盐、磷酸盐、醋酸盐和硅酸盐，使这些酸游离出来；④能和醇作用生成酯。特有的一些官能团，如羟基、酶羟基等的氢能游离出来进行置

表 8.3　胡敏酸及其他矿物对金的吸附作用

样号	含金溶液	初始金量*	吸附剂	吸附率/%	pH	温度/℃
1	硫代硫酸金	478	胡敏酸	98.7	5.6	26
2	$HAuCl_4 + AgNO_3$	340.10	胡敏酸	98.4	2.7	26
3	$HAuCl_4 + AgNO_3$	340.10	赤铁矿	61.3	6.0	26
4	$HAuCl_4 + AgNO_3$	340.10	针铁矿	97.0	2.9	26
5	$HAuCl_4 + AgNO_3$	340.10	高岭土	97.2	4.2	26
6	硫代硫酸金	478	SiO_2 胶体	88.5	7.6	26
7	含金富里酸	2.29	$FeSO_4$	99.1	4.2	26

* 含量单位为 mg/L；矿物均碎至 200 目。　　（据王恩德等，1993）

换反应，酸性强弱决定于能游离出来的氢离子浓度。

（3）亲水性。腐殖酸的亲水程度取决于缩合程度。缩合程度低者（如富里酸）有胶溶倾向，对电解质有较高的稳定性，有较大的迁移能力；缩合程度较高的胡敏酸，只要加入少量电解质（如 5m mol 的 $CaCl_2$）就会产生沉淀。

腐殖酸约占土壤中有机质总量的 80% ~ 90%，并且多集中在细粒（< 1 μm 的粘土矿物）组分中。但在不同类型的土壤中腐殖酸的含量是不一样的。

8.1.1.3　水体中有机质的存在形式、组成与分布

（1）有机质的存在形式。水体中有机质的存在形式分为溶解有机质和颗粒有机质两类。溶解有机质包括真溶液和胶体溶液，颗粒有机质指粒径大于 0.45 μ 的有机物质。

（2）有机质的组成与分布。天然水中有机化合物的成分和结构都十分复杂，通常只能用一些综合参数，如总有机碳、总有机氮、溶解有机碳、溶解有机氮、溶解有机磷、颗粒有机碳等，来估计水中有机质的量。海水中有机化合物的平均含量见表 8.4。水中腐殖质主要以胶体状态存在，容易与 Ca^{2+}、Mg^{2+}

表 8.4　海水中有机化合物的平均含量（微克碳/升）

化　合　物	平均含量	化合物	平均含量
游离氨基酸	20	酮类	10
结合氨基酸	50（~100?）	醛类	5
游离糖	20	烃类	5
脂肪酸	10	尿素	20
酚	2	糖醛酸	18
淄醇	0.2		
维生素	0.006	总量（估计）	340

注：以上各类只是海水有机化合物中很少的一部分。　　（引自 W. 斯塔姆等，1987）

等离子一起凝聚沉淀。在不同深度的海水中颗粒有机碳的浓度是不同的：表层海水里浓度最高，200 m 水深以下，颗粒有机碳含量常低于 50 毫克碳/升。颗粒有机碳常含有一定量的金属元素，切斯特等（1975）对不同洋区表层颗粒物（包括颗粒有机质）中微量元素的分配进行过研究（表 8.5）：与海洋沉积物和浮游生物相比，Mn、Co、V 主要存在于陆源物质和自生沉积中；Pb、Zn 主要分布在浮游生物中；Cu 和 Ba 在三者中都有分配。颗粒物在金属元素迁移和聚集过程中有重要作用。

表 8.5　海洋表层颗粒物中部分金属元素的含量

洋区	样品数	Mn	Cu	Co	Ga	V	Ba	Pb	Zn
		$w_B/10^{-6}$							
北大西洋	10	145	74	11	4	38	191	52	159
南大西洋	4	85	52	16	3	69	72	72	260
印度洋	6	385	202	14	3	69	77	44	231
中国海	7	1501	107	12	8	86	166	63	232
平均值	27	541	109	13	5	63	126	58	220

（据切斯特等，1975）

8.1.2　有机反应、能量的转换与储存

有机化学反应的类型非常多，有些作用过程也十分复杂，本节仅介绍一些广泛存在的、或与地质体及与地质作用有重要联系的有机化学反应。

（1）光合作用。一般指绿色植物吸收 CO_2 和 H_2O、以阳光为能源、以绿色色素（叶绿素）为催化剂来生产碳水化合物和放出游离氧的有机反应，基本反应式如下：

$$6CO_2 + 12H_2O \longrightarrow C_6H_{12}O_6 + 6O_2 + 6H_2O \tag{8.1}$$

光合作用的实质是光能转化成化学能并产生自由能较高的还原态，造成 H、C、N、S、P 等化合物浓度的不平衡分布。反应式（8.1）的反应自由能变化 ΔG = 2878.6 kJ（688 kcal），反应热焓 ΔH = 2815.8 kJ（673 kcal），为吸热反应。反应自左向右进行必须要有能量的供应，太阳辐射能提供了反应进行的必要条件。当生物死亡埋藏后，机体内的能量被储存于机体转化形成的煤、石油、油页岩和天然气等中。光合作用既有物理过程，又有化学变化、电子传递、能量转换，实际上并不像上式表示得那样简单。前述基本反应是植物和动物中所有有机物质的最初来源，在不断更新大气圈中的游离氧方面，光合作用的意义也很重大。

（2）充氧条件下的腐解作用。在有充足游离氧存在的条件下，腐解作用代表了光合作用的反过程。是动植物死亡后，在组织内自溶酶（组织蛋白酶）作

用下遗体发生分解、随后细菌和其他微生物参与完成分解破坏和矿化的总过程。与光合作用一样，腐解反应也是通过许多复杂步骤进行的，其最终产物是 CO_2 和 H_2O。有机质燃烧时，腐解反应进行得更加迅速。腐解和微生物的呼吸是同一过程的两个侧面，都是氧或其他含氧无机物（如 NO_3^-、SO_4^{2-}、CO_3^{2-}）作为最终电子受体的生物氧化过程，在呼吸过程中，动物藉此来获得能量。所以腐解、燃烧和呼吸是保持大气圈中 CO_2 供应的三个主要过程。地球发展到今天，光合作用与呼吸作用之间已建立起一种动态平衡，即光合作用已不会再增加地球表面的游离氧。

（3）缺氧条件下的腐解作用。在缺氧或近于缺氧的条件下，腐解作用使有机化合物经历一种部分的内部氧化（燃烧）反应，原化合物中的 O 与 C 结合形成 CO_2，剩余的碳可能转变成烃类或与氢结合，少部分的氧可能形成复杂结构的化合物。缺氧腐解反应进行的方向取决于原始物质的性质、温度、隔绝氧的程度以及存在的细菌类型等。

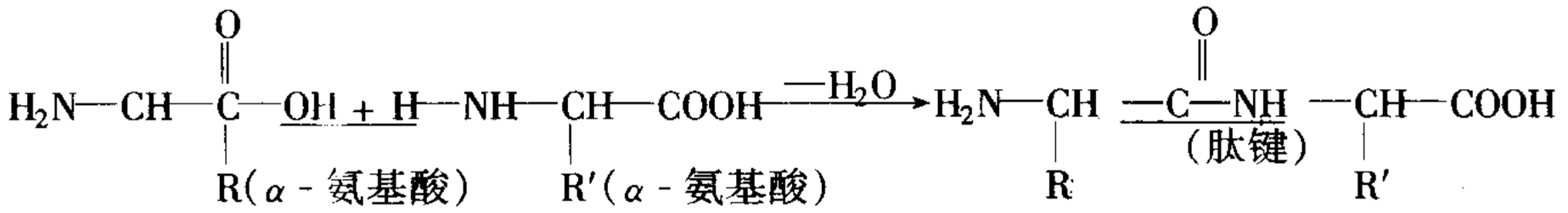
（4）氧化还原反应。有机物分子内原子间没有明显的电子得失，往往是电子对的偏移。通常将有机分子中加氧或脱氢称为氧化反应，将加氢或脱氧称为还原反应。如果一种含氧的有机化合物转变为一种烃，该反应必包含还原反应。如果氢被加入到一种未饱和化合物中形成一种饱和化合物，则该过程也是还原反应。氢被加入的还原反应也常称为氢化（hydrogenation）。下式为氧化反应的一个例子：

$$\underset{\text{（乳酸）}}{CH_3CHOHCOOH} \longrightarrow \underset{\text{（丙酮酸）}}{CH_3COCOOH} - 2H^+ + 2e \quad \text{（脱氢反应，包括脱电子反应）} \tag{8.2}$$

（5）聚合反应。低分子化合物结合形成高分子化合物的过程属聚合反应。简单烃转化为复杂烃（形成石油）的反应是典型的聚合反应，在饱和烃类中的这种反应常导致氢作为一种副产品而生成：

$$C_2H_6 + C_2H_6 \xlongequal{} C_4H_{10} + H_2 \tag{8.3}$$

有机化合物互相结合过程若同时除去小分子化合物，如 H_2O、HX 等，该反应称为缩合反应。由氨基酸失水缩合形成肽的反应就是缩合反应：



(8.4)

缩聚反应是地质体中高分子聚合物（腐殖质和）干酪根形成过程中最重要的一种反应。

（6）解聚合反应。将大分子分裂为小分子的过程叫做解聚合反应，它是聚合过程的反过程，例如，淀粉分解为糖、蛋白质分解成氨基酸。长链烃类通过受热或催化剂作用（或两者的共同作用）发生的解聚合反应常被称为裂解，一

种饱和烃的裂解常常产生未饱和的化合物。解聚合反应的简单例子为辛烷的裂解：

$$C_8H_{18} \longrightarrow 2C_2H_4 + C_4H_{10} \tag{8.5}$$

（7）加成反应。不饱和烃分子中常含有双键和三键，反应中双键断裂，新的原子或原子团分别加到不饱和键两端的碳原子上，生成饱和的化合物，称为加成反应。如：

$$\underset{\text{（烯烃）}}{RCH{-}CH_2} + H_2 \xrightarrow{\text{催化剂}} \underset{\text{（烷烃）}}{RCH_2{-}CH_3} \tag{8.6}$$

有机反应与一般的无机反应有很多不同之处，有机反应的主要特征是：①起始反应物质一般为复杂的混合物，而不是单一的化合物，并且常常无法确定这些混合物中某些组分的精确化学式；②反应进行得慢且常不完全；③混合物组分反应的一般过程能够被说明，但每种物质反应的细节常不清楚；④一种复杂有机分子一般能按不同的途径、在能量粗略相等的不同反应中、在酶的有机催化促成下发生反应，因此，诸如平衡、自由能和氧化电位等概念在有机反应中没有大的意义，但在实验室内的有机反应中，由于单个物质能够分开，若以上变量能够被控制时上述概念仍可应用。

8.1.3 元素的生物地球化学循环

生物体所需要的营养元素先从非生物环境转移到生物有机体内，再从生物体回到非生物环境中去，从而构成元素的“生物地球化学循环”。每一个生物地球化学循环可分为两个库：一是储存库，它的容积大而活动缓慢，一般为非生物的成分；二是交换库（活动库），一般较小，包括生物体与它们周围环境之间进行迅速交换的部分。

元素的生物循环主要是在动、植物群落与土壤之间的生物循环，这一循环受更大范围的地球化学循环规律的制约。人类的活动可以破坏生物地球化学循环，使循环变得不完全、甚至成为无循环过程。

8.1.3.1 碳的地球化学循环

碳的地壳元素丰度虽然不很高，但它是既能在地球的有机体系内又能在地球的无机体系中广泛参与作用的元素。在大气圈中它呈气体形式（CO_2），在水圈中构成各种离子的组成部分（HCO_3^-、H_2CO_3、CO_3^{2-} 等）；它是活着的和死去的有机质（蛋白质、碳水化合物；腐殖酸、烃、碳酸钙等）中的主要元素；它也是碳酸盐沉积物和沉积岩（方解石、文石、白云石）中的主要组分。生物化学的氧化作用和还原作用与生命层圈中碳的运动有密切关系。

碳的循环（图 8.2）从大气中的 CO_2 开始，通过光合作用，绿色植物首先将 CO_2 还原成有机碳，合成生物体的大分子，成为植物的组织，其化学式为

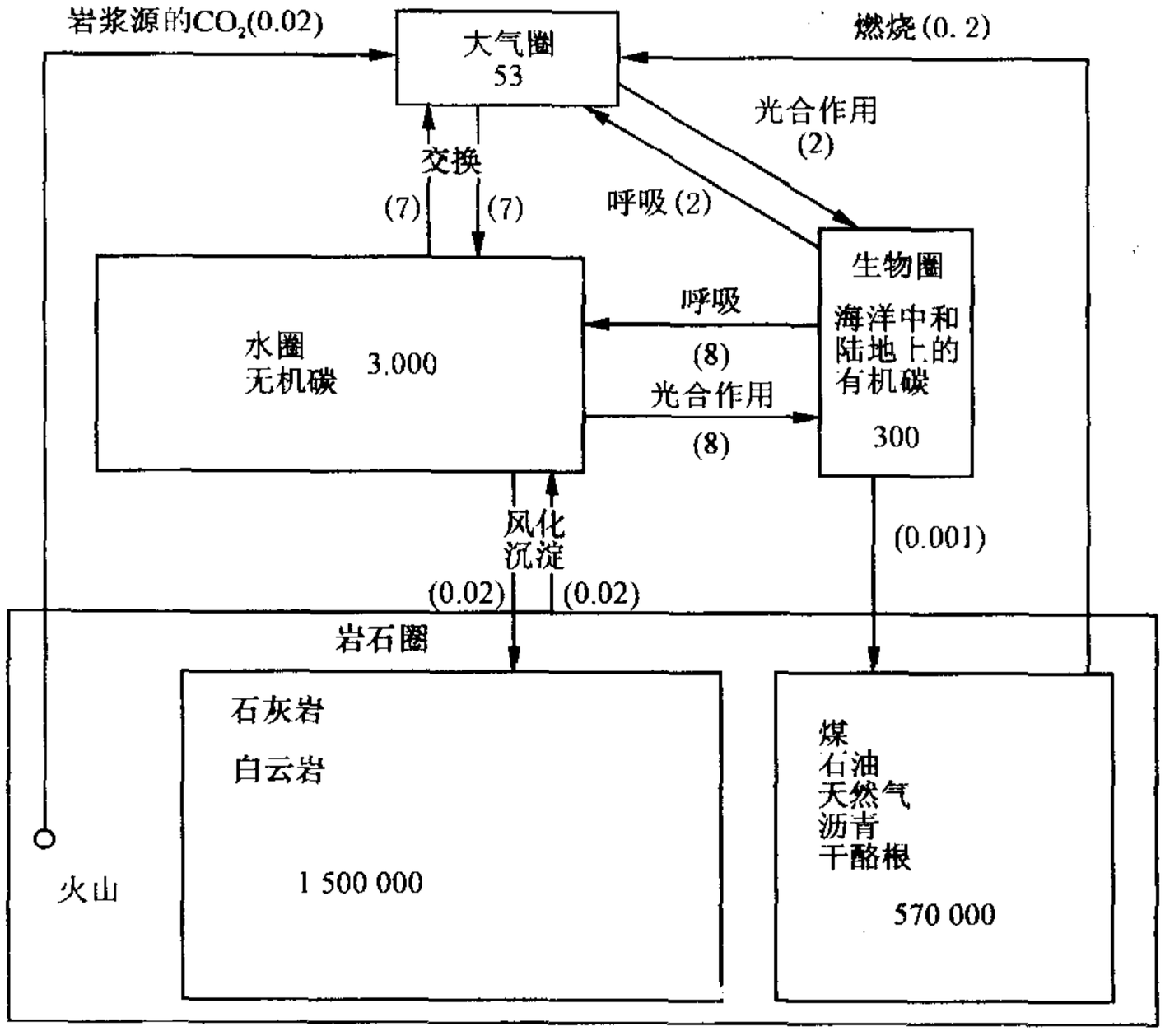


图 8.2　碳的地球化学循环

（据 Stumm and Morgen，1970）

地球表面的碳量为 10^{15}mol，括弧中的数字表示碳循环的速率，以 10^{15}mol/a 计

CHOH。在海洋中，CO_2 被还原的总量每年大约为 3300×10^{12} mol，为陆地 CO_2 总量的一倍半。因为 CO_2 在水中的溶解度随压力的增高而增大，CO_2 可以从表层转移到深海，深海层的 CO_2 比表层要多得多。人和动物通过呼吸将有机碳氧化成 CO_2，并产生能。上述转化中包括了碳从气体到固体再到气体的形式转变。由于植物的自然死亡和被食草动物所消耗，接着食草动物又被食肉动物吞吃，弱小的食肉动物再被其他食肉动物所吞食，使光合作用几乎成为所有生物营养的最初来源。假如地球上不存在将 CO_2 释放回大气圈的过程，则大气圈中的 CO_2 势必日趋贫化，光合作用将停止，生物的生命活动也将无法继续。事实上，由于动物和植物的呼吸，死亡动、植物机体的细菌分解和自然氧化，以及人类燃烧矿物燃料、煤层原地的自燃和原油渗出物的氧化等，发生了广泛向大气圈提供 CO_2 的过程。其中，动、植物呼吸是最主要、最直接释放 CO_2 的过程。

碳的循环并非总是完整的。少量的有机质由于被隔离不能被氧化成 CO_2，例如，深埋在沉积物中呈分散有机质、煤、石油、碳酸盐岩等。盖雷斯和佩曲（1974）估计，这部分有机质的量远不到碳循环总量的 1%，但在悠久的地质历史中这部分有机质已生成大量石化的有机碳。

沉积物中积累的碳最后石化成碳酸岩和化石燃料。地壳运动又将碳酸盐岩

带到地球表面，岩石风化后产生碳酸根离子（CO_3^{2-}），化石燃料被燃烧产生 CO_2 等，使地表 CO_3^{2-} 与 CO_2 处于动态平衡状态。碳从储存到活动的迅速转变，是近百年来大气中 CO_2 的数量明显增加的主要原因。

8.1.3.2 氮的地球化学循环

大气固定氮的作用只在闪电时才产生，闪电产生的高温、高压使氮氧化成 NO 和 NO_2，它们释放到大气中后很快与蒸汽结合，生成亚硝酸或硝酸，然后通过降水以 NO_2^- 和 NO_3^- 离子的形式转入土壤或海洋表层。火山喷气也提供少量的固定氮（原生加添作用）。氮的氧化物主要由工业生产、电厂以及内燃机产生。

在氮的循环中，氮的固定作用远远超过反硝化作用，因而氮在生物层中逐渐积累，固氮作用主要与人类活动有关，如工业和栽培豆科植物都有固氮作用，这些氮最终大多被带到湖、河、江、海中去。

8.1.3.3 硫的地球化学循环

进入大气中的硫有四种来源：细菌排出的（约 4.2×10^{12}mol/a）；化石燃料燃烧的（约 2.5×10^{12} mol/a）；海洋盐分的吹扬（约 2.0×10^{12} mol/a）；以及原生添加的（只有 0.03×10^{12}mol/a）。SO_2 或 H_2S 形式的硫大部分通过无机反应转化成硫酸根离子，降雨将其中的一些硫带回到海洋中去；降落在陆地水中的大部分硫最终也流入海洋。陆地植物可以从大气中直接吸收硫，并将它们转化成对生物有用的形式。

硫以硫酸形式进入沉积岩中，当含硫酸盐的岩石被风化时，SO_2^- 被释放到生物圈中，但每年以这种方式增加到陆地中的量很少，约为陆地总获得量的 8%。

8.1.3.4 氧的循环

水、分子氧和 CO_2 是对生命最重要的三种氧的无机形式。氧的最大部分（约 7×10^{22} mol）以水的形式存在于海洋中，海洋是氧的最大活动库；大气中的分子氧是第二个最大的活动库（1.5×10^{20} mol）；其次是淡水分子中的氧、CO_2 中的氧和土壤水分中的氧；被束缚在有机物分子中的氧只占较小的一部分。最大的氧储存库是地壳岩石的氧化物（广义，包括硅酸盐等），地下水和碳酸盐沉积物中储存的氧量都比较小。

氧能参加多种反应。水循环中水的流动是含氧化合物运动的最重要方式；光合作用和呼吸作用是 H_2O、CO_2 和 O_2 发生生物学转化中反应速率最快的。

各种元素在生态系统中的循环是互相依存、互相制约的。C、H、O、S、N 和 P 是组成生物机体的主要元素，在循环中其中任何一个元素的任何变化，都会对其他元素产生长期和十分明显的影响（图 8.3）。

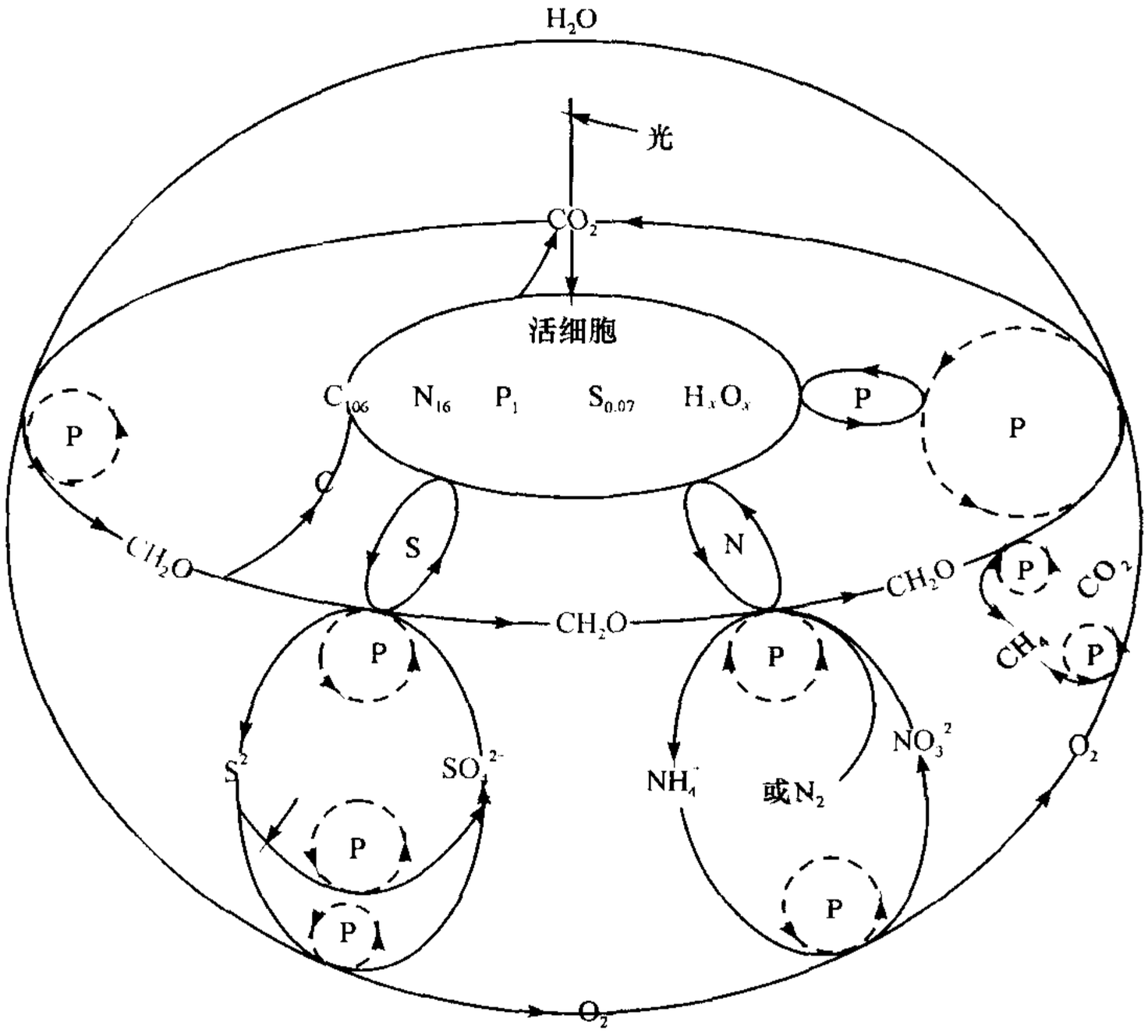


图 8.3　碳、硫、磷、氮和氧循环之间的关系

（据 P. A. Trudinger & D. J. Swaine，转引自戎秋涛等，1990）

8.1.4　有机质的同位素研究

生物能够使 C、H、O、S 和 N 等轻元素的同位素发生分馏。一般说来，由于较轻同位素的反应速率较高，这些元素中较轻的同位素倾向富集在生物中，生物将它们聚集于自己的机体组织及新陈代谢的产物中。对不同自然环境有机质中碳同位素组成测定的结果发现，其中存在规律的变化（图 8.4）：光合作用的有机体相对于大气的或溶解于水中的初始 CO_2，其碳同位素组成中 ^{12}C 大约富集 10% ~ 20%；陆地植物较海洋有机体更富 ^{12}C。这反映出大气 CO_2 与海洋 HCO_3^- 之间在 $\delta^{13}C$ 方面的差异（前者的 $\delta^{13}C = -7‰ \sim -10‰$，后者的为 $-1‰ \sim -2‰$）。有机质的降解所形成的 CO_2 进一步富集 ^{12}C。可以预料，在一个封闭体系中有机质的产生和分解的反复循环可以导致 ^{12}C 的富集高达 9%。在生物机体内 H 和 C 的较轻同位素优先富集于脂肪中。

上述规律可以用来指示地质体中碳的来源和判别某些含碳化合物的成因。例如，石油中 ^{12}C 的浓度高可以揭示石油来源于脂肪酸类的降解过程。碳同位素组成已用于鉴别甲烷的成因：生物成因的甲烷 $\delta^{13}C$ 为 $-55‰ \sim -85‰$，深部裂解生成的甲烷为 $-25‰ \sim -60‰$。

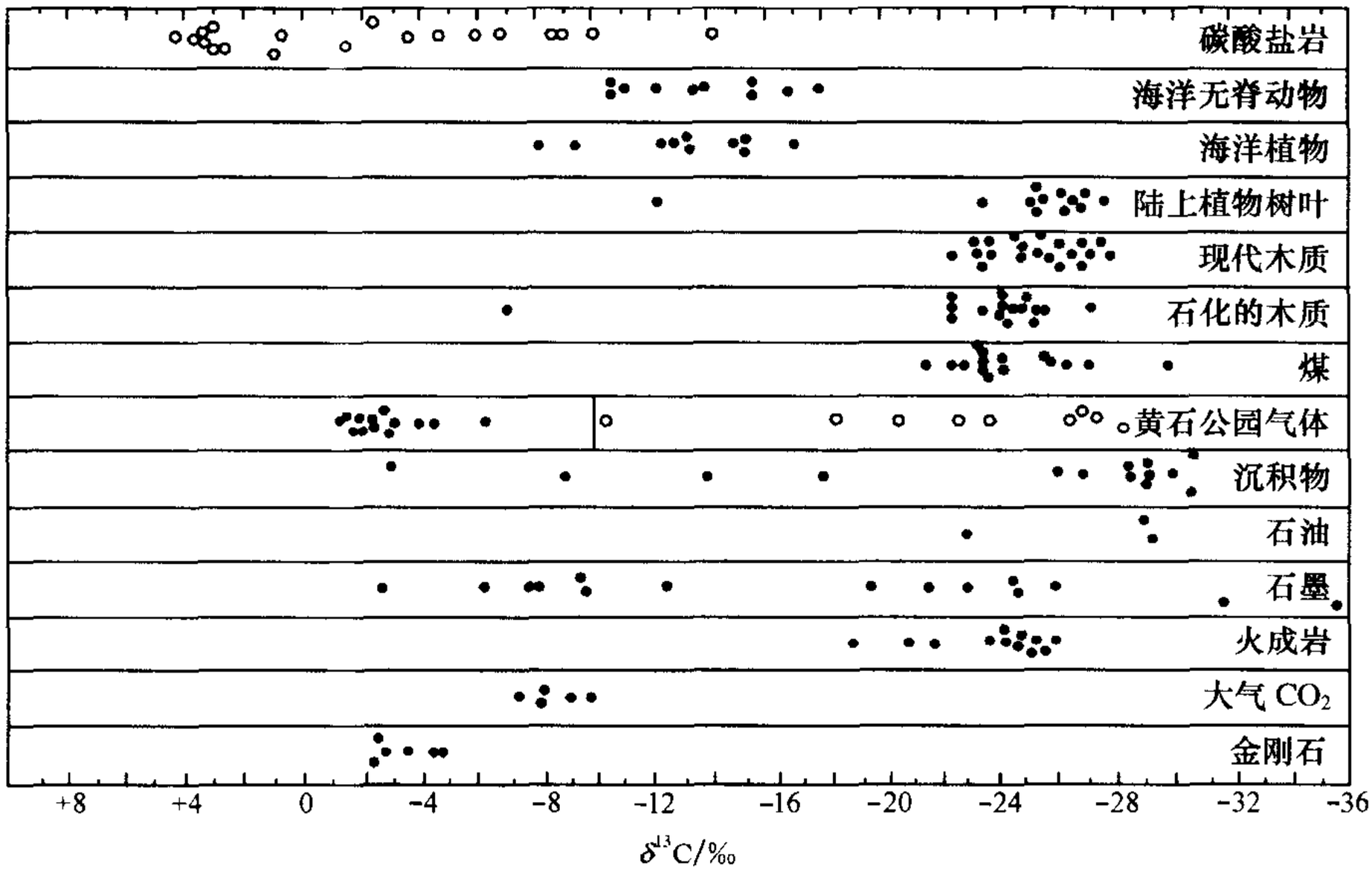


图 8.4　碳同位素丰度

放射性^{14}C也能用于碳循环的研究。例如，土壤中正在腐解的有机质的$w(^{14}C)/w(^{12}C)$比值是随时间变化的，通过对这一比值的测定就能估计出腐解过程的速率。

8.1.5　生物标志化合物

生物标志化合物，又称化学化石、地球化学化石或指纹化合物等。它们是地质体中分布的一类含氢的，有时还含氧、氮和其他原子的碳的化合物，通过对比碳的化合物及其生物前身物质，可以推断化合物的成因，并提供重要的地质、地球化学信息。生物标志化合物所提供的信息包括：①不同类型碳的化合物的相对丰度，如正烷烃奇偶优势、植烷与姥鲛烷的比值等；②有机物质的分子结构，特别是有机分子的立体结构，愈是复杂的化合物往往能提供愈多的信息；③烃类、脂肪酸、腐殖酸等的同位素组成。

生物标志化合物所提供的这些信息可用于判断沉积物的物质来源，区分沉积物属海相成因或陆相成因，推断沉积物沉积期和早期成岩阶段的物理化学环境（如氧化-还原条件、沉积环境的营养状况等），以及成岩作用的强度等。

目前，研究得最多的生物标志化合物为饱和烃类，其次是卟啉和氨基酸。在不成熟的年轻沉积物中，研究得较多的还有脂肪酸、醇和叶绿素。一般采用气相色谱分析和质谱分析技术来测定生物标志化合物的相对丰度和结构，这些方法能确定有机化合物（*n*-烷烃）每个分子中碳原子的数目。

应用生物标志化合物解决地质-地球化学问题的实例如下：

（1）指示沉积岩中有机物质的来源。正烷烃广泛分布于古代沉积岩、现代沉积物与生物体中。不同碳数的正烷烃相对丰度可以反映沉积物中有机质的来源。陆源高等植物角质蜡中的正烷烃主要集中分布于高碳数部分（每个分子中含碳原子数目多），如 n-C_{27}、C_{29}、C_{31}和 C_{33}；而低等水生生物，如海藻的正烷烃集中分布于 C_{23}以下的低碳数部分（图 8.5）。古代沉积岩中正烷烃的分布同样可反映不同的物源（图 8.6）：西非下白垩统沉积正烷烃主峰碳为 n-C_{15}与 n-C_{17}，有机质应来源于藻类；美国尤因塔盆地中始新统沉积有机质有藻类（n-C_{15}、C_{17}）和高等植物（n-C_{27}、C_{29}）分子，应为混合来源。正烷烃高碳数中奇数碳分子与偶数碳分子的相对丰度也有重要的成因指示意义。奇/偶碳分子丰度的比值可以用碳优势指数 *CPI*（carbon preference index）或奇偶优势 *OEP*（odd-even predominance）来表示。现代沉积物中正烷烃 *CPI* 值一般为 2～5.5，源于海相低等生物的沉积有机质有较低的 *CPI* 值，而陆相高等植物母质沉积形成的有机质有十分高的 *CPI* 值。

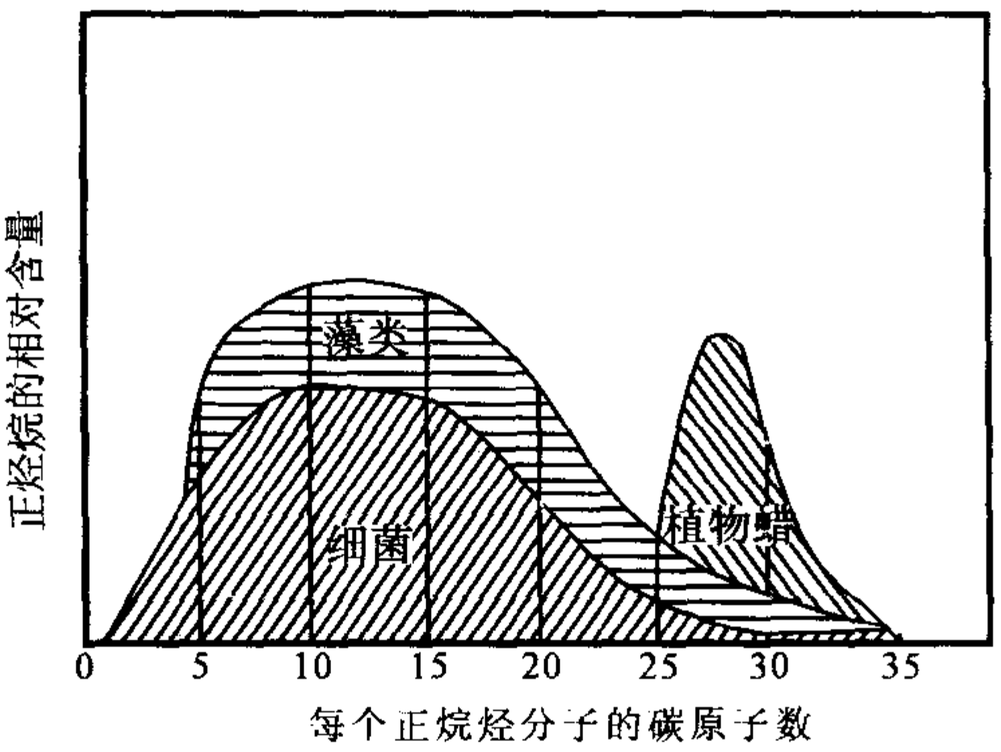


图 8.5　各种生物提供的不同类型正构烷烃

（据 G. W. Lijembach，1975）

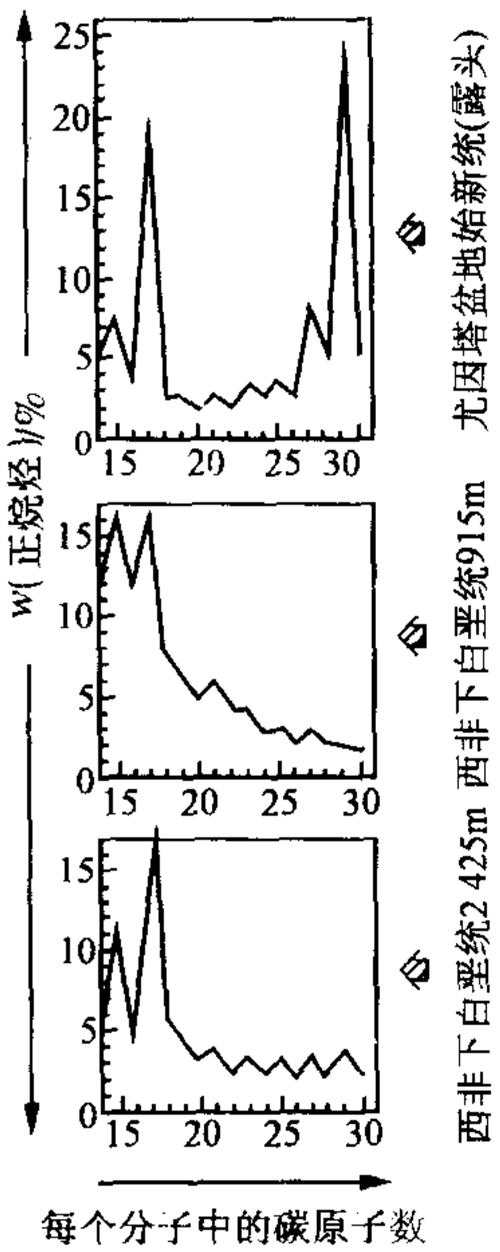


图 8.6　尤因塔始新统和西非下白垩统沉积正烷烃分布曲线

（据 Tissot 和 Welt，1978）

（2）指示沉积物的成熟度。古代沉积岩中正烷烃的 *CPI* 值会随着热成熟度增高而逐渐减小到 1 左右，即奇偶优势消失。布雷和艾万斯根据各种样品的 *CPI* 数据统计结果证实了这一规律（图 8.7）。因此，*CPI*

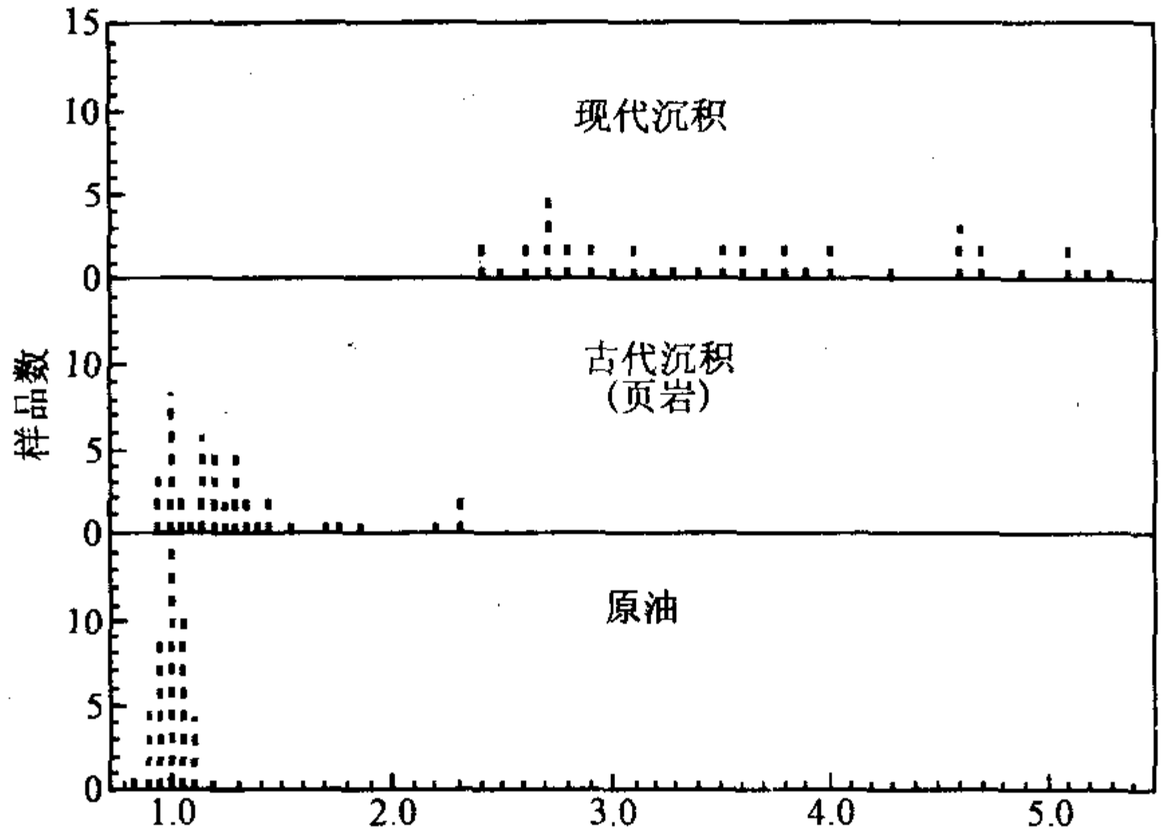


图 8.7　沉积物抽提物及原油的 *CPI* 值分布

（据 E. E. Breay & E. D. Evars，1961）

值可用于指示沉积物的热成熟度。

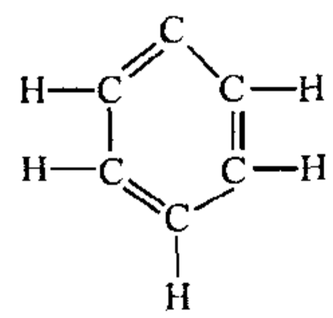
（3）指示环境的氧化-还原条件。正烷烃偶碳优势出现在强还原环境或有蒸发岩、碳酸盐岩产出环境，因为在强还原环境中，植醇或正脂肪酸、醇的还原作用，超过它们的羧基作用，从而可能形成偶碳优势。在以蒙脱石、伊利石作催化剂时，正脂肪酸脱羧基只失掉一个碳原子，形成奇碳优势正烷烃，而在以方解石做催化剂时，因正脂肪酸的β键破裂，失去两个碳原子，形成偶碳优势正烷烃。卢松年等（1985）研究表明，偶碳优势与低的姥值比[w(Pr)/w(Ph)，姥鲛烷与植烷含量比值]相伴出现，w(Pr)/w(Ph)比值大小不随深度或层位显示倾向性变化。根据我国东台坳陷老第三系沉积物偶碳占优势、w(Pr)/w(Ph)比值低及其他生物标志化合物特征，推断该系中的阜二、四段沉积物应为强还原环境下的产物，其生物先体类型以浮游生物为主；阜三段和戴一段则以高等植物为主，局部也出现强还原环境下以浮游生物为主的环境。

8.2　可燃类矿床的有机地球化学

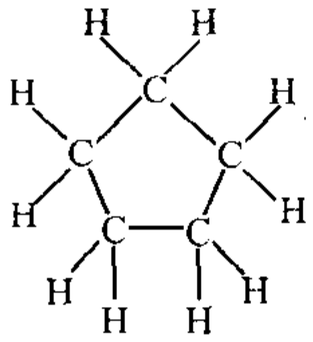
与生物活动和有机质演化有关的矿床可划分为两类：可燃类矿床和非可燃类矿床。前一类包括煤、石油和天然气等，后一类包括生物成因的石灰岩、硅矿床、硫矿床以及某些金属矿床。

8.2.1　煤的有机地球化学

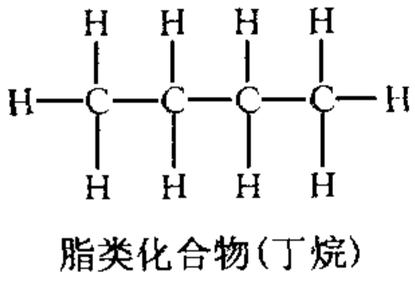
地质证据表明煤由陆上植物遗骸所形成。虽然有多种次要组分，但植物的



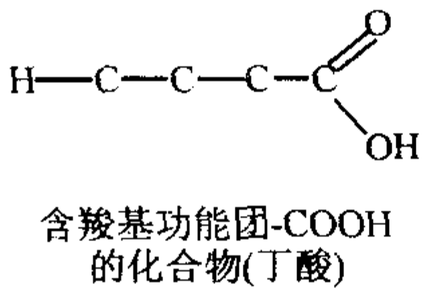
芳香化合物(苯)



环烷化合物(环烷)



脂类化合物(丁烷)



含羧基功能团-COOH的化合物(丁酸)

图 8.8　几种有机化合物的结构

(据 Brownlow，1979)

主要组分仅为纤维素和木质素。纤维素的经验化学式为 $C_6H_{10}O_5$，木质素接近为 $C_{12}H_{18}O_9$，两者在 C、H 和 O 的比例方面相差不大。然而木质素的结构属芳香族型，它由碳原子的环状团所构成，苯环就是一个熟知的例子(图 8.8)。纤维素则属于脂类结构 (图 8.8)。由于木质素有较强的抵抗微生物腐蚀的能力，纤维素却容易分解成 CO_2、CH_4 和脂肪酸，多数人认为木质素是煤的主要母质。当然，纤维素在类似的成煤条件下也能转变成芳香族化合物。

成煤过程既包括木质素或纤维素的腐解演化，还包含其他过程。木质素或纤维素均不含氮，但氮的化合物在煤中却不少。一些氮的化合物可能由蛋白质衍生，但煤中的氮含量比大多数植物高得多。因此，有人提出成煤的最初阶段细菌起主要作用，因为细菌的氮含量可高达 13%。一般认为氧在煤中呈烃基、羧基、甲氧基和羰基形式存在，已有数据表明，在较高级的煤中烃基（OH）和羰基可保持氧原有含量，而其他基团中氧均发生贫化。

植物母质转化为煤的过程包括生物化学阶段及其他变质阶段。生物化学阶段主要为植物母质转变为泥炭的过程，微生物积极参与了有机质的改造。泥炭的形成过程包括：①水溶物质的迅速分解；②纤维素化合物的缓慢分解，泥炭的性质主要取决于这些化合物分解得是否完全；③微生物细胞物质的聚集。当被无机沉积物深埋或者发展成有毒环境等，变得不适于细菌活动时，生物化学阶段最终趋于结束。

植物母质通过泥炭向煤的进一步变化，能够由表 8.6 所列的化学分析数据

表 8.6　各种等级煤的平均化学成分

样品	*w* (C) /%	*w* (H) /%	*w* (N) /%	*w* (O) /%
木质	49.65	6.23	0.92	43.20
泥炭	55.44	6.28	1.72	36.56
褐煤	72.95	5.24	1.31	20.50
沥青煤	84.24	5.55	1.52	8.69
无烟煤	99.50	2.81	0.97	2.72

(据 Clake，1924)

清楚地显示出来，即由木质、泥炭、褐煤、沥青煤到无烟煤，碳的平均含量规律增长、氧逐步贫化、氢缓慢并有波动的贫化。煤的等级是煤所经历变质程度的度量，决定煤等级的地质因素主要有：①自埋藏以来的时间长短（古生宙的煤一般为高变质级煤，第三纪煤则为低变质级煤），但现在也有人认为时间对煤的等级没有直接影响；②来自地壳运动和侵入体的热作用；③褶皱和断裂过程中挤压产生的压力；以及④由埋藏深度引起的增温和增压。在这些因素中，最后一种因素最受重视，并且已被概括成希尔特法则（Hilt’s rule）：在煤层中随深度增大，固定碳的含量增高、挥发分的含量下降。一般情况下挥发物质含量的下降率为每 100 ft（1 ft = 30.48 cm）降低 0.2% ~ 0.8%。

从地球化学角度看，成煤过程主要表现为碳的增长及相伴的氧的贫化。氢也缓慢降低。该过程主要是一种还原过程。$w(H):w(O)$比值（%）在纤维素中为 1:8，在木质中为 1:7，而在无烟煤中增大到 1:1。

对成煤过程的化学反应尚知之不多。范克雷澳伦（Van Krevelen，1961）对煤的化学组成的研究表明，煤主要由高分子量的复杂有机化合物组成。在煤的分离产物中大部分是芳香族化合物，并且芳香族化的程度随煤的等级增高而增大，最后达到完全芳香族化而进入石墨阶段。显然，O 可能呈 OH 或 COOH 基的形式存在，在变质升级时它作为 H_2O 和 CO_2 被排除，或者在最初阶段被地下水萃取。从沥青煤到无烟煤，氢含量迅速下降是变质过程甲烷被排出的反映。氮在煤中呈氨基团的形式或在环状结构中代替碳。煤的化学反应表明，在环状体系中碳大部分为饱和的环烷型结构（图 8.8），并且以 6—成员的环占优势。

煤最高级变质的产物是石墨。这种变质同岩石的变质作用很类似，但是煤中的有机化合物对温度和压力增长的反应要比矿物更加敏感和迅速。因此，煤的成分既是其本身，也是其围岩变质程度的灵敏指示剂。然而直到无烟煤阶段，其围岩还谈不上真正的变质。

8.2.2 石油的有机地球化学

8.2.2.1 *石油的原始物质*

目前认为石油的原始物质是沉积环境中聚集起来的生物机体，是否应排除非海相沉积物作为生油源尚无定论。但在含油建造中海相沉积物占优势的事实表明：多数石油的母质曾在近岸海相环境中沉积。

原油在元素成分方面是相当固定的。一般它含碳 83% ~ 87%，含氢11% ~ 14%，其他元素主要为氧、氮和硫，最高含量约为 5%。许多原油 99%以上的部分仅由碳和氢组成。灰分的含量低，从 0.001% ~ 0.005%。

与元素成分的这种一致性和简单性形成鲜明对照的是，石油中的化合物显示出非常大的可变性和复杂性，它由大量不同烃类的化合物按各种比例混合组

成。这些烃类可划分为三个系列：①链烷烃（石蜡），一般成分式为 C_nH_{2n+2}；②环烷，环状类型的烃类，一般成分式为 C_nH_{2n}；③苯型的烃类，一般成分式为 C_nH_{2n-6}。在不同原油中各类化合物的比例变化相当大，对应的原油按占优势的化合物类型可分为三类。

假如原油是一种处于热力学平衡下的产物，并且也能获得许多烃类化合物的热力学数据，则有可能计算出这种混合物的成分。近年来，美国标准局等已在烃类化合物自由能测定方面获得了一些有意义的成果：

（1）在较低温条件下，链烷烃是相对最稳定的烃类。

（2）在均匀系列中，当碳原子数目减少时化合物的稳定性增大，甲烷是最稳定的烃。

（3）环境的稳定性与链烷烃的稳定性差别不大。

（4）在石油形成的温度范围内，苯型烃类的稳定性较相应的饱和烃类小。

在近于相同的总成分的原油中，不同烃类化合物的量有宽广的变化范围，表明原油不是一种热力学平衡的混合物。原油的组成主要取决于与其形成有关的各反应的速率。产于较老地层中的原油通常较年轻建造中的原油含有较多的链烷烃类和挥发分（即低分子量化合物），反映出年代的增长使体系更接近热力学平衡。

原油成分还能够提供其他的成因线索。如卟啉和复杂的氮饱和烃类等热敏感化合物（约 200℃就要分解）的存在，说明形成石油过程中温度不会超过 200℃，实际形成温度可能还要低得多。在同一地区石油的产出与煤的等级之间存在着普遍的相关性，即当以固定碳表示的煤的等级超过某一数值时石油就不存在（一般固定碳超过 70%时，常常就标志着石油的无望）。显然，石油对于变质作用更敏感，它在使煤发生进级变质的条件下就已经被破坏。

对形成原油的原始有机质性质的认识还不统一。一般设想任何生物机体（动物或植物）均可形成石油。海中浮游生物是较高等生物的食物，设想它们可以代表石油的原料成分（见表 8.7）。由原始母质与石油成分的对比可知，原始母质转化为石油必然包括除氧过程。

石油显然是在还原条件下形成的，因为氧化作用容易将有机质分解成 CO_2 和 H_2O；生油环境还必须不利于食腐肉动物生存，否则死的机体多成了它们的食物。一般在洋底停滞水的地方（尤其是海盆地和海槽处）具备这种条件，沼泽、堵塞的潟湖和盐渍湿地中也具备这种条件。在这些地区沉到水底的有机质由厌氧细菌分解腐烂，产出一种称为腐泥（sapropel）的黑色泥。黑海是现今的一个例子，在那里水的循环受到限制，底部沉积物中有机质含量高达 35%（海相沉积物平均一般只含约 2.5%的有机质）。

腐泥被认为是石油的母质。腐泥向石油的转化包含生物化学及无机化学两类过程。已有证据说明，在将碳水化合物和蛋白质转变成烃类化合物时，细菌

表 8.7　生物机体物质的元素化学成分

	w（C）/%	w（H）/%	w（O）/%	w（N）/%
浮游植物	45	7	45	3
浮游动物	50	8	32	10
远洋沉积的有机质	56	8	30	6
陆上植物	54	6	37	2.8
土壤的腐殖质	56	4.5	36	3.5

（据 Виноградов，1953）

活动是重要的因素。有机质转变为烃类化学式可概略表示为：

$$\underset{\text{碳水化合物}}{(CH_2O)_n} = \underset{\text{二氧化碳}}{xCO_2} + \underset{\text{烃类}}{yCH_2} \tag{8.7}$$

在此过程中发生着反复的氧化和还原作用，一部分有机质完全氧化成 CO_2，而另一部分完全还原为烃类。生物化学作用首先产生脂肪酸类，然后通过包括裂解、缩合、凝聚和脱水化等一系列反应再转化为烃类。这些反应可能会受到催化剂的促进，粘土的作用和意义也值得重视。粘土质点是强吸附剂，因此它们能使许多外来有机分子紧密地接触在一起，使有机分子不仅相对粘土而且彼此间也具固定的位置，并且互相反应形成新的化合物。

8.2.2.2　我国海相石油地球化学研究

我国大面积分布的海相新元古宙至三叠纪碳酸盐岩地层的累计厚度超过 10 km。此外，新疆寒武系、二叠系和第三系海相层系中含有碳酸盐岩，在这些碳酸盐岩为主的海相沉积中不仅广泛产出油、气苗，而且已发现许多属于原生成因工业油、气藏。

（1）碳酸盐岩生油潜力。人们普遍认为碳酸盐岩可以生油，但是否能形成工业油气藏，则有不同的认识。1980 年底美国休斯敦的碳酸盐岩地球化学与生油潜力会议上，列举了一些确属来源于碳酸盐岩的工业油气藏。我国川南二叠系产出大量天然气和少量原油，其地质-地球化学资料证明，这些天然气和少量原油可能直接来源于碳酸盐岩地层（黄藉中、张子枢，1982；傅家谟，1989、1984；Fu Jiamo，1980）。

（2）碳酸盐生油岩地球化学特征。我国海相碳酸盐生油岩有机质丰度低而转化率高，有机质热演化程度普遍较高。碳酸盐岩中的分散有机质有吸附有机质、晶包有机质（周中毅、叶继弥等，1983）和包裹体有机质三种存在形式。其中吸附有机质和晶包有机质可能在生油方面的贡献较大，而包裹体有机质主要在油气运移和聚集的过程中形成。海相碳酸盐岩地层，尤其是南方新元古界至三叠系碳酸盐岩，有机质的热演化已处于油气演化的晚期阶段，接近或超过原油演化的下限。

（3）碳酸盐生油岩评价。我国海相碳酸盐岩生油岩评价的关键不在于有机质或干酪根的类型，而在于有机质的丰度。对碳酸盐岩有机质丰度低的原因，有些学者提出了有机质在早期成岩过程中丢失、在热演化过程中有耗损等论点，并确定了我国碳酸盐岩生油岩评价的有机质丰度下限标准（陈五济，1985；郝石生，1984），以及进行了沉积岩成岩作用阶段和沉积有机质演化的划分（表 8.8，傅家谟、刘德汉，1982）。这些认识与国外的研究结果（Palacas，1984）基本一致。

表 8.8　沉积岩成岩作用阶段和沉积有机质演化阶段的划分

沉积岩沉积作用阶段			有机质演化阶段	煤变质作用阶段			油气形成演化阶段				$\frac{R^0}{\%}$
原苏联学者	英美学者	叶连俊（1973）		煤的变质阶段		煤成烃类	A.A. 卡尔茨芙等（1972）	I. 普西（1972）	傅家谟等（1975）		
同生	早期成岩	海解	成岩	泥煤			准备阶段		最初甲烷气阶段	生物成因气、未成熟原油、原油与伴生油气 凝析油 原油裂解气 与硬沥青	-0.3
成岩		早期成岩		软褐煤							-0.5
				硬褐煤							-0.7
后生	晚期成岩	晚期成岩	后生	烟煤	长焰煤		主要阶段	液体窗	低成熟原油阶段		-1.0
					气煤		最终阶段		高成熟油阶段		-1.5
					肥煤				最终甲烷气阶段		-2.0
					焦煤						
					瘦煤						
变生					贫煤						
变质岩的变质作用				无烟煤							
	表生成岩			次生氧化					次生氧化		

（傅家谟等，1983）

在石油成因方面一个很重要的问题就是对时间因素的认识。在晚于上新世的岩石中很少有石油产生（即使有，也可能属于从较老的岩石中移出的），过去在近代沉积物中未能检测出液态烃，目前广泛认为石油有一个缓慢的形成过程。然而，史密斯（Smith，1954）和其他学者成功地从近代海相沉积物中抽提出链烷烃、环烷和苯型烃类，游离烃的含量还高于干沉积物。应用碳-14 同位素年代法，证明该烃类具有约 10000 年的表面年龄，表明它们是原地形成的。但是，近代沉积物中的烃类与原油中的组合差别甚大：近代沉积物中抽提出的 *n*-链烷烃类显示出具有显著的奇数优势，而原油中则不存在这种优势；在近代沉积物中缺少低分子量的烃类，在许多原油中它们却很丰富。显然，原沉淀的

有机质在石油形成和聚集过程中经历了进一步的演化。

8.3 金属成矿过程中生物和有机质的作用

生物与各种有机质在成矿元素的迁移和富集过程中，特别是在沉积矿床的形成、层控矿床和层状硫化物矿床的成矿过程中曾起到重要作用。生物成因的沉积石灰岩、硅藻土和磷块岩中富集了大量的 Ca、Si 和 P 等；沥青页岩等富含有机质的沉积岩均显著富集 Ag、As、Co、Cu、Ge、Mn、Mo、Ni、Pb、Sn、U、V 和 Zn 等；煤和石油中也富集微量金属元素。

Манская 和 Прозлова（1964）曾通过大量实验资料总结、论述了有机质在金属沉积矿床形成中的重要作用。如沉积有机质对 U、Ge、V、Mo、Cu、Fe、Mn、Co、Ni、Au、Ag、Hg、Cd、Zn 等元素有迁移和富集作用；表生条件下各种形式的有机质，包括河流、湖泊、土壤、沼泽中的有机质（如腐殖质、泥岩、褐煤等）都对元素有吸附、配合、迁移、富集的作用。

Saxby（1973）通过热模拟实验研究了金属与胱氨酸的成岩作用，结果表明：当温度达到 200℃时，Fe、Cu、Pb、Zn、Ni 的有机络合物很快转变成了相应的硫化矿物，同时产生 35% 的气体和 25% 的可溶油状物。Saxby（1977）进而提出了一个带普遍意义的观点：尽管许多变质程度较高的层状金属矿床中现存的有机质甚少，但由于有机质的热稳定性低，在金属沉积、成岩成矿过程中有机质的作用应该比我们现在所能直接认识到的大得多。理查德（Richard，1975）在层状铅锌矿中发现了烃类化合物，在伴生的萤石中找到了脂肪酸，因此他提出层状铅锌矿与油田卤水在成因上有密切联系。涂光炽等（1988）曾多次论述了油气矿床与活泼元素（Hg、As、Sb、U、Mo、Pb、Zn 等）改造矿床的关系，肯定了有机质在层控矿床形成中的作用。他认为油气矿床和改造矿床的成矿机制十分相似：油气矿床的生油层（岩）相当于改造矿床的矿源层（岩）、储油层相当于储矿层。油气矿床与改造矿床都属于层控矿床。

8.3.1 有机质对金属的富集作用

8.3.1.1 生物对金属的富集作用

由于生理需要，生物从各种浓度的稀溶液中聚集元素。如元素在藻类和细菌组成的海洋生物群中的富集浓度可以超过海水几百倍到几十万倍（表 8.9）。

配位化学认为，能作为电子配位体的原子共有 14 种，有机络合物中 C、N、O、S 和 P 是重要的电子给予体。生物对金属元素的富集作用与生物机体中的有机配位基类型有关。例如，Fe 易被卟啉、咪唑、$—NH_2$ = NH1R2S、$—S^-$、$—COO^-$、$—O^-$、$=PO^{4-}$ 等配位基富集，Mg 易被 $—COO^-$、$=PO^{4-}$、卟啉、咪唑等富集，Cu 易被 $—NH_2$、=NH、R2S、$—S^-$ 等富集。

表 8.9　海生植物中部分金属元素的浓度

元素	海水中的浓度/10^{-6}	海生植物中的浓度（干重）/10^{-6}	富集倍数	元素	海水中的浓度/10^{-6}	海生植物中的浓度（干重）/10^{-6}	富集倍数
Ag	0.003	0.25	830	K	380	52000	140
Al	0.01	60	6000	Li	0.18	30	170
As	0.003	30	10000	Mg	1350	5200	4
Au	0.00001	0.012	1200	Mn	0.002	53	26500
B	5	120	24	Mo	0.01	0.45	45
Ba	0.03	30	1000	Na	10.500	33000	3
Be	0.000006	0.001	1700	Ni	0.005	3	600
Bi	0.000017	0.06	3530	P	0.07	3500	50000
C	28	345000	12300	Pb	0.00003	8	267000
Ca	400	10000 ~ 30000	25 ~ 750	Rb	0.1	7	70
Cd	0.0001	0.4	4000	S	885	12000	14
Co	0.003	0.7	2300	Se	0.00009	0.8	8900
Cr	0.00005	1	20000	Si	3	1500 ~ 20000	500 ~ 6700
Cs	0.00005	0.07	1400	Sn	0.003	1	330
Cu	0.003	11	3700	Sr	8	260 ~ 1400	33 ~ 175
F	1.3	4.5	3.5	Ti	0.001	12 ~ 80	12000 ~ 80000
Fe	0.01	700	70000	V	0.002	2	1000
Ga	0.00003	0.5	17000	W	0.0001	0.035	35
Hg	0.00003	0.03	1000	Zn	0.01	150	15000
I	0.06	30 ~ 1500	500 ~ 25000				

（据 Bowen，1966）

各种配体优先与何种阳离子结合，主要取决于阳离子的性质。阿尔兰（Ahrland）按配体原子种类和中心离子的配位能力将中心离子分为 A 型、B 型和过渡型；皮尔逊（Pearson）从广义酸碱理论出发，划分出硬酸、软酸和交界酸离子（表 8.10）。

A 型金属阳离子优先与 F^- 和含 O 的配体生成络合物；B 型金属阳离子优先与含 I、S、N 的配体结合；B 型和过渡型阳离子与 S^{2-} 和 HS^{2-} 生成可溶性络合物及硫化物沉淀。

若配位体原子的电负性降低（F、O、N、Cl、Br、I、S），与 B 型金属阳离子生成的络合物稳定性增大；一般说来，羧化物基倾向与“硬酸”金属离子（如 Ca^{2+} 和 Mg^{2+}）形成最强的键；氮原子喜欢“硬/软”金属离子，诸如 Fe^{2+}、Co^{2+} 和 Zn^{2+}；而硫配位基优先与“软”金属离子如 Cu^{+} 等相结合。

在沉积物的成岩过程中，大多数金属-有机结合物将分解。如果有机物质转换成二氧化碳、挥发性烃类和可溶有机化合物，则所释放出的金属在沉积物

表 8.10　金属原子的分类

A 型阳离子	过渡型阳离子	B 型阳离子
惰性气体的电子构型	外层电子数为 1～9	电子数相当于 Ni^0、Pd^0、Pt^0（外层电子数 10 或 12）
低极化性，“硬球型”	非球型对称	低电负性，高极化性，“软球型”
（H ＋）、Li^+、Na^+、K^+、Be^{2+}、Mg^{2+}、Ca^{2+}、Sr^{2+}、Al^{3+}、Sc^{3+}、La^{3+}、Si^{4+}、Ti^{4+}、Zr^{4+}、Th^{4+}	V^{2+}、Cr^{2+}、Mn^{2+}、Fe^{2+}、Co^{2+}、Ni^{2+}、Cu^{2+}、Ti^{3+}、V^{3+}、Cr^{3+}、Mn^{3+}、Fe^{3+}、Co^{3+}	Cu^+、Ag^+、Au^+、Tl^+、Ga^+、Zn^{2+}、Cd^{2+}、Hg^{2+}、Pb^{2+}、Sn^{2+}、Tl^{3+}、Au^{3+}、In^{3+}、Bi^{3+}
硬酸	交界酸	软酸
所有 A 型金属阳离子以及 Cr^{2+}、Mn^{2+}、Fe^{2+}、Co^{2+}、UO^{2+}、VO^{2+}；还有化合态如 BF_2、BCl_3、SO_3、RSO^{2+}、RPO^{2+}、CO_2、RCO^+、R_3C^+	所有二价过渡金属阳离子以及 Zn^{2+}、Pb^{2+}、Bi^{3+}；SO_2、NO^+、$B(CH_3)_3$	所有 B 型金属阳离子，除去 Zn^{2+}、Pb^{2+}、Bi^{3+}；所有金属原子，整体内金属，I_2、Br_2、ICN、I^+、Br^+

（据 W.斯塔姆，1981）

中可以比原来在生物机体中更富集。卟啉核很稳定，在正常的沉积温度下不会分解。但 V 和 Ni 常置换其中的金属（Fe、Me），形成更加稳定的络合物。在我国华南下寒武统黑色页岩中已分离出镍卟啉和钒卟啉（张爱云等，1986）。过渡金属阳离子高自旋络合物的稳定性随 d 电子数的增大而规律变化，如二价离子络合物稳定性的顺序为：$Mn^{2+} < Fe^{2+} < Co^{2+} < Ni^{2+} < Cu^{2+} < Zn^{2+}$，这一顺序表明中心阳离子的电子构型对其络合物的稳定性有重要影响。

8.3.1.2　有机络合物的形成机制

天然水中溶解的金属元素可以通过与适当的有机配位基反应，在沉积盆地中形成金属-有机化合物，直接加入沉积物中、或者被粘土和其他表面积大的矿物吸附。如果配位体含有两个以上的给予体基团而形成一个或一个以上的环时，即称为螯合物。这样的有机分子包括氨基酸、其他有机酸、某些醇以及某些含氮和硫的杂环化合物。

几乎周期表中所有的金属都能形成络合物和螯合物，最普通的配位体原子是 N、O、S，按照与金属离子亲和力降低的顺序，重要的螯合基团排列如下：

$$-O^- > -NH_2 > -N=N > \quad N > -COO^- > -O- > -C=O$$

稀醇基　氨基　偶氮基　环氮基　羧基　醚基　碳基

其他的配位体有磺酸基（$-SO_2OH$）、磷酸基（$-PO(OH)_2$）、羟基（—OH）和氢硫基（—SH）。在与金属配合的腐殖物质中，分布最广的官能团是羧基（COOH）、酚羟基（OH）、羰基（C＝O）和氨基（NH_2）。

金属螯合物或络合物（MA）形成时，经常按照下式从配位体（HA）中置

换出氢离子（H^+）来：

$$M^{n+} + HA \rightarrow MA_n^{-1} + H^+$$

$$MA_n^{-1} + HA \rightarrow MA_{2n}^{-2} + H^+$$

$$M^{n+} + H\ mA \rightarrow MA_n^{--m} + mH^+$$

在含大量酸性基团的腐殖酸络合物形成过程中，由于氢离子被置换出来，溶液pH值降低。这一变化可作为络合物形成的定性指示，用于金属络合物稳定性测定。

在含有腐殖酸和金属离子的体系中，对腐殖酸的滴定曲线基本上呈S形弯曲（图8.9），表明被滴定的腐殖酸是一元酸，当2 mL或更少量的 $C_M = 0.01$

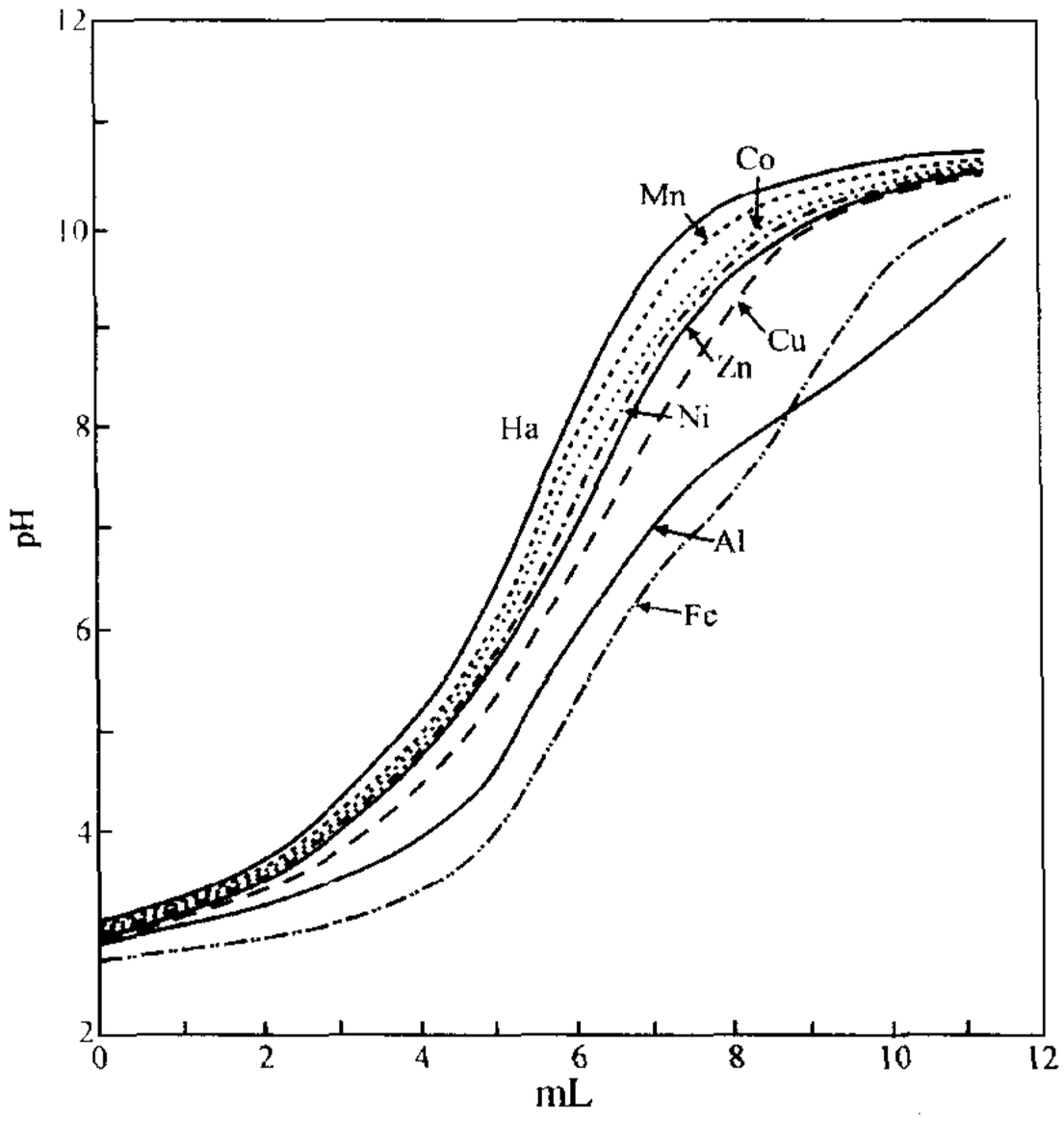
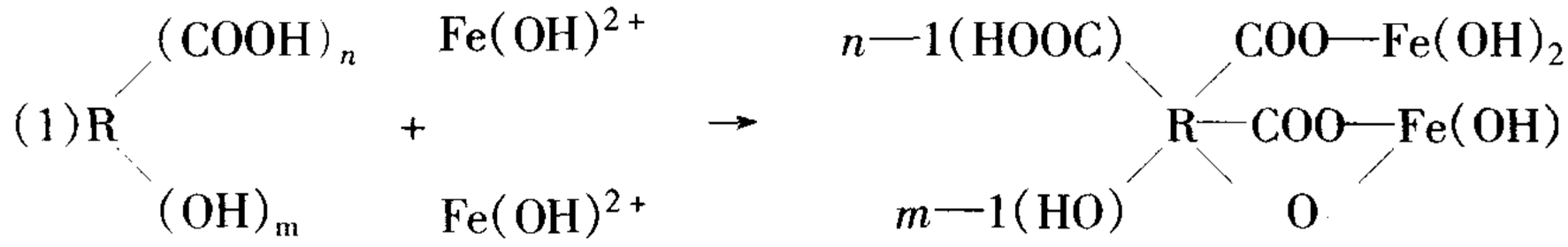
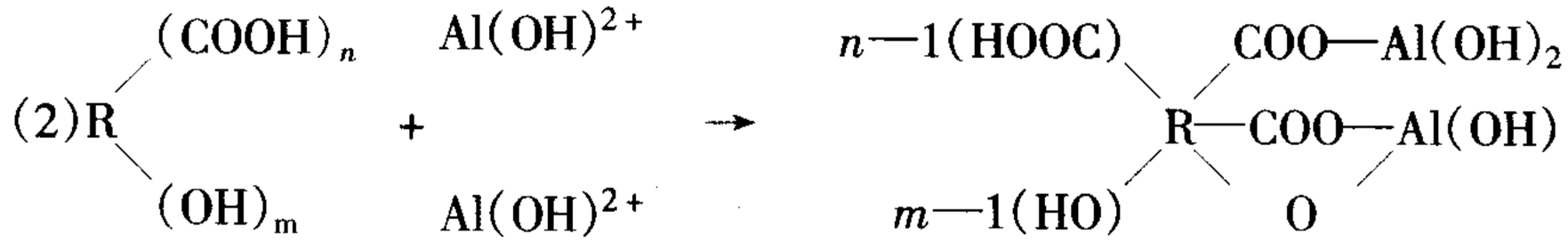


图8.9　用2 mL $c_M = 0.01$ mol/m³ 金属离子对腐殖酸(25 mg)进行滴定所获得的曲线

（据斯尼茨尔，1979，转引自戎秋涛、翁焕新，1990）

mol/m³ 阳离子溶液加入到腐殖酸中时，滴定曲线中的曲折已不存在，表明加入的金属已和腐殖酸形成络合物。如：当 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 的氢氧化物加入过量的腐殖酸水溶液时，就发生 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 的氢氧化物的溶解，这说明金属氢氧化物与腐殖酸之间进行了配合反应，其反应可用下列的图式来说明：





M. 施尼策尔（Schnitzer）等在多种条件下用富里酸对针铁矿 FeO（OH）、三水铝矿 A1（$OH)_3$ 和灰壤 B 层取出的土样品中的 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 进行摄取，结果表明：在 pH = 3 时，从三水铝矿萃取出来的 Al 比从针铁矿中萃取出来的 Fe 多；在 pH = 5 和 pH = 7 时得到相反的结果。除 B 层取出的土样外，金属摄取量随 pH 值的增大而减少。

腐殖酸是负胶体，其主要官能团（COOH、OH 等）中的氢能游离出来而带负电，这种带负电荷的官能团与水体中的金属离子有很强的结合能力，有可能将该金属的难溶化合物转化为可溶的腐殖酸盐，或者以络合物（螯合物）的形式化合在腐殖酸中（表 8.11）。腐殖酸以这种方式增溶金属的能力和腐殖酸能游离出的氢离与浓度有关，即与腐殖酸的类型和聚合程度有关。聚合程度低的腐殖酸含有最多的羟基，其增溶金属的能力也最强。

表 8.11　不同来源腐殖质对金属的配合能力（室温：20～25℃）

腐殖酸	配合量/［mg（金属）·g（腐殖酸）$^{-1}$］				
	Cu	Pb	Zn	Cd	Fe
风化烟煤富里酸	188	487	165	274	586
河流沉积物胡敏酸	180	264	336	373	312
湖相沉积胡敏酸	138	160	216	200	286

含有某些特殊有机配位基（水杨酸、二氧代卜糖酸、三磷酸腺酐和腐殖酸等）的渗透水对某种岩石和矿物的选择性侵蚀，能使金属从不溶盐中大量溶解出来，经搬运至沉积盆地中后，通过各种方式加入沉积物。不同来源的腐殖质对金属的配合能力的影响是不同的，腐殖酸及其水解物能增强难溶金属碳酸盐和硫化物中金属的溶解量（表 8.12）。

表 8.12　腐殖酸及其水解物从难溶金属碳酸盐和硫化物中增溶金属的能力（pH = 7）

元　　素	每克腐殖质增溶量/mg		每克腐殖质水解物增溶量/mg	
	碳酸盐	硫化物	碳酸盐	硫化物
Co	250.0	90.0	280.0	217.5
Cu	55.0	35.5	80.0	682.0
Mg	54.0	337.5		
Ni	200.0	0.0	355.0	67.5
Zn	134.0	23.0	66.0	6.0

（据 M.A. 拉什伊德等，1973）

在常温常压下，有机-金属络合物是元素迁移的重要形式。在形成金属矿床的温压条件下，卢家烂等（1986）实验研究了有机-锌络合物的热稳定性。

实验结果是：各种有机溶液中锌的溶解曲线都有 1～2 个峰值（图 8.10），在峰值温度以上，闪锌矿的溶解度随温度升高急剧下降。实验获得的溶解曲线峰值如下：

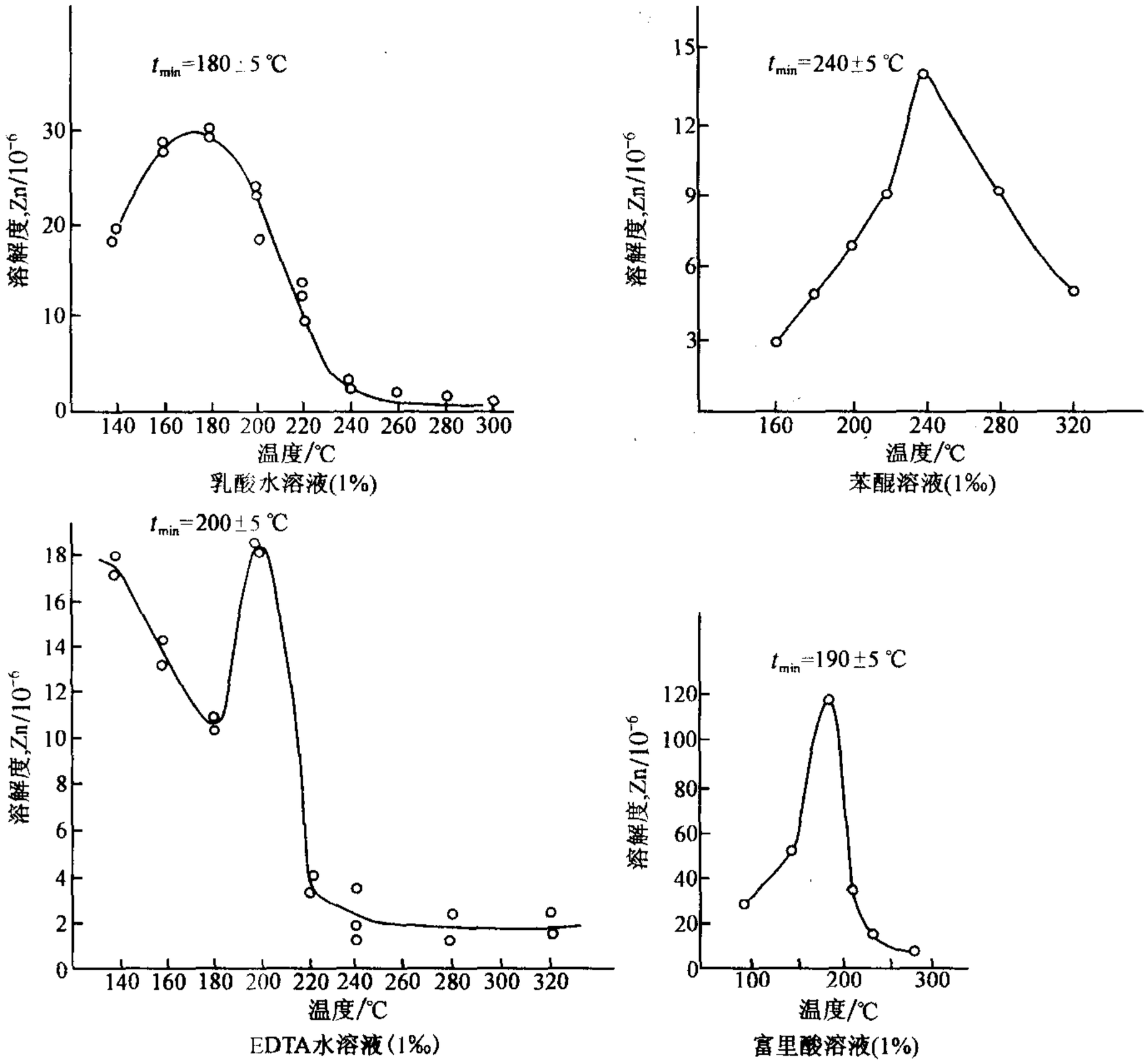


图 8.10　不同有机溶液中闪锌矿的溶解随温度的变化

（据卢家烂等，1986）

乳酸-锌络合物峰值：180 ± 5℃；

EDTA-锌络合物峰值：200 ± 5℃；

苯醌-锌络合物峰值：240 ± 5℃；

富里酸-锌络合物峰值：190 ± 5℃。

对大多数沉积改造型铅锌矿床，有机-金属络合物的热稳定性可以满足成矿条件（如密西西比铅锌矿成矿温度 73～220℃，凡口铅锌矿为 130～213℃）。

8.3.1.3 有机质的物理吸附作用

一些可溶于水的有机质胶体和微粒，可以通过物理吸附方式聚集金属离子。费古逊和布伯拉（Ferenson 和 Bubela，1974）指出，绿色丝藻与含 Cu、Pb、Zn 的溶液发生反应时，既可在溶液中形成金属络合物，又可将金属吸附于粉状有机质中，并且达到很高的浓集程度。例如，新不伦瑞克东南产出的泥炭，含 Cu 量可达 3% ~ 10%，被认为是由有机质对 Cu 的配合作用和物理吸附的结果。元素除了直接与腐殖酸官能团结合后随腐殖酸迁移而被搬运外，由于许多变价元素在呈低价态时有较高的溶解度，腐殖酸的还原作用能使它们保持低价态稳定迁移。此外，腐殖酸胶体除可以吸附大量金属离子外，对胶状氧化铁等还有保胶作用。

8.3.1.4 有机化学沉淀作用

当含有溶解形式金属的地下水或热水渗透至富有机质的沉积物或沉积岩中时，含碳物质（还原剂）可以使某些易溶的高价离子还原并发生沉淀和富集，这可以用来解释许多富有机碳岩层中铀、金矿床的形成。例如，炭质页岩中铀的富集被认为是含碳有机物质将地下水中可溶的 U^{6+} 络合物还原成难溶的 U^{4+} 化合物的结果。同样，含炭岩层可以将可溶的 Au^{+} 和 Au^{3+} 络合物还原成 Au^{0} 沉淀，导致富炭岩层中的金矿化。

在河水中迁移的腐殖酸发生聚凝时，其所携带的金属元素也随之沉积下来。生物体菌解作用产生的特殊还原环境，使风化产物中大量金属元素被溶解进入水体，这些金属离子后来或者被生物菌解产生的 H_2S 所沉淀，或者被新生成的具有很高吸附能力及配合能力的腐殖酸胶体所捕获，使有机体周围水体中的金属浓度降低。在扩散作用的影响下，远离有机体的金属离子将向沉积有机质移动，形成了由风化产物组成的金属离子流，直至有机质聚集金属的能力被消耗殆尽，或风化产物中的金属大量耗失，金属离子流才终止。

8.3.1.5 细菌对硫酸盐的还原作用

细菌对硫酸盐的还原是金属成矿的又一种重要方式，即硫化物的矿化过程。西本塞尔（Siebenthal）1915 年就提出密西西比型铅-锌矿床可能是因细菌对硫酸盐的还原而形成的。

在低温条件下，硫酸盐还原细菌能使海水中的硫酸盐（SO_4^{2-}）大量还原，产生足够的 H_2S，为硫化物矿层的形成提供条件。硫酸盐还原细菌也广泛存在于地表环境中，最适宜的还原条件是：$E_h = +350 \sim -500mV$，pH = 4.2 ~ 10.4，压力 $1 \times 10^5 \sim 1000 \times 10^5$ Pa，温度 0 ~ 100℃，盐度为 < 1% ~ 30%，沉积物孔隙度直径 < 5 μm，以及无有毒物质和有能量来源的地方。

细菌还原硫酸盐导致金属硫化物与有机质的伴生。在层状、层控硫化物矿床和富黄铁矿的沉积岩中常见有机碳的高含量。许多层状和层控硫化物矿床的硫均具有

细菌还原硫的同位素组成(变化范围大,并多富集^{32}S)。这也证明细菌活动对这一类矿床的形成有重要意义。

硫酸盐还原细菌被划分为两类种属：*Desulfovibrio* 和 *Desulfotomaculum*。它们严格由厌氧活动的杆菌组成。它们将硫酸盐和其他氧化态硫化物（SO_3^{2-}、$S_2O_3^{2-}$ 和某些 S^0）作为电子接受者，将它们还原成 H_2S，除少部分被细胞同化外，H_2S 将作为呼吸的最终产物被排出。硫酸盐还原细菌一般是喜热的，其生长温度可以高达 70℃。

8.3.2 层控矿床有机地球化学

由于层控矿床的矿源层常含较丰富的有机质，金属在其中又常被有机质吸附或结合成金属有机化合物，如钒卟啉等，这说明在一定的条件下，金属的成矿和有机质成油关系十分密切。两类矿床的成因也非常相似，如层控矿床矿源层的有机质以腐泥型为主，容矿层的有机质主要是石油沥青。但由于层控矿床的成矿温度明显高于成油温度，造成层控矿床的有机质常常是油气演化最终阶段的产物——气体或固体热变沥青，有时层控矿床与油气藏共生。如我国黔西南的金、汞、砷、锑矿石和矿化岩中的有机质均为热变沥青，含量多在 $n\cdot 10^{-1}\% \sim n\%$间变化，最高可达 14.57%。

汞、砷、锑、金、铊、硒等可以通过多种方式富集和稳定在矿床的流体相中，油气烃类和水相组成的成矿流体能大量萃取 Tl、Ga、In、Hg、Sb 等金属，这种富含有机质的成矿流体是金属成矿元素的迁移载体，被搬运的金属元素可以长距离迁移。大规模金属矿田和油气田的相伴产出为此提供了佐证。下面介绍我国南方早古生宙碳酸盐岩地层中层控矿床的形成及其与有机质地球化学作用的关系。

8.3.2.1 *矿源层有机质以腐泥型为主*

据范德廉等（1973）研究，湘、赣、浙、黔、滇发育的下寒武统黑色岩系主要由黑色炭质页岩、黑色炭泥质硅质岩和黑色炭质硅质岩组成，其中赋存有很厚的石煤层、磷块岩层、黑色页岩型钒矿层和镍铂多金属富集层。岩石中碳含量很高，一般为 5% ~ 10%，有时接近 20%。黑色岩系中的物质主要来自大陆风化壳、热卤水及海底火山喷发。这套岩系中 Zr、Y、Yb、Ba、Ag、V、Mo、Ni 不仅高于世界页岩平均值，Y、Yb、Ag、V、Ni、Mo 有时还高出页岩平均含量的几倍到十倍（表 8.13）。因此，这一套黑色岩系可以作为矿源层。

这些黑色岩系虽然热演化的程度较高，但根据生油岩分析仪等分析结果判断，有机质为腐泥型或Ⅱ型干酪根，有机质来源于蓝藻、浮游动物和细菌（张爱云等，1987）。碳酸盐岩的有机质类型也属于腐泥型，即来源于海相无脊椎动物和藻类、或各种类型的水生生物。

表 8.13　各地黑色页岩中的微量元素

地区、岩石	$w_B/10^{-6}$																
	Co	Pb	Mn	Ga	Zr	Ti	Cr	Sr	Zn	Cu	Y	Yb	Ba	Ag	V	Mo	Ni
湘西	9	12	11	4	80	1450	125	111	—	187	80	30	1520	1	417	160	160
湖南某地	7	27	10	22	170	3100	230	230	—	230	160	15	5500	3	25	23	80
江西	3	6	40	6	70	3020	97	40	92	83	34	1	2220	0.3	395	58	72
浙江	6	11	—	—	—	900	—	160	175	54	100	7	165	—	364	64	120
页岩平均值①	19	20	850	19	160	4600	90	300	95	45	26	2.6	580	0.07	130	2.6	68
页岩平均值②	20	20	670	30	200	450	100	450	80	57	30	3	800	0.1	130	2	95
寒武纪—奥陶纪黑色页岩③	11	13	100	22	100	2200	65	89	—	54	17	1.8	430	0.76	230	4.8	35

①K.K. 图雷基安,1961；②A.П. 维诺格拉多夫,1962；③J.D. 维奈等,1969。（范德廉等,1973）

8.3.2.2　容矿层有机质主要是石油沥青

我国南方震旦系至三叠系有机质的热演化程度较高，已处于油气演化的晚期阶段（傅家谟、史继扬，1977），油气演化最终阶段可以完全没有液态烃类，而只有甲烷气和碳沥青。与古生宙层控矿床伴生的有机质或容矿层有机质即是这种石油的衍生物。

8.3.2.3　石油沥青演化与成矿温度窗

南方部分层控矿床由沥青反射率和推算的古地温资料（表 8.14）表明，不同矿种层控矿床的成矿温度不同，和与其伴生的沥青热演化程度相吻合。矿床的成矿温度愈高，伴生沥青的热演化温度也愈高。国内外一些层控铅锌矿的成矿温度范围为 50 ~ 235℃。

加拿大派恩波因特（Pine Point）矿床成矿温度最低，代表了目前已知的铅锌成矿温度下限。根据 MacQueen 和 Powell（1983）的研究，派恩波因特泥盆纪沥青质灰岩具有早期生油和早期运移的特点，即生成了未成熟沥青。但经过有机地球化学的深入研究后发现，该区产出的沥青有两类。一类是未经变化的沥青，其氢与碳的原子比为 1.4，w（S）约 7.8%，$\delta^{34}S$ 约为 + 4.6 ‰；另一类是经过变化的沥青，其氢与碳的原子比为 1.02，含硫平均为 22%，$\delta^{34}S$ 为 + 12.4‰,后一类沥青与铅锌矿共生。质量平衡计算结果证实，当沥青经历热化学变化时，会将硫酸盐还原为硫化氢，并进而形成铅锌铁的硫化矿石。生成 H_2S 的温度推测为 75 ~ 100℃，高于未成熟沥青的生成温度，也稍高于该区石油的生油门限温度（60℃）（Fowell 和 MacQueen，1984）。

据 Ohle（1980）报道，美国密西西比型铅锌矿的成矿温度也高于油气藏。墨西哥湾沿岸地区大部分油、气藏的温度为 93℃和 104℃，而铅锌矿成矿溶液

表 8.14　层控矿床中沥青反射率及推算的最大古地温

产　地	矿　种	时　代	围　岩	反射率 R^0/%	光性特征	推算温度/℃
云南兰坪	Pb Zn	K	碳酸盐岩	0.50	均质	80
贵州天柱	Au	Pt	石英脉	1.31	均质	120
云南牟定	Cu	K	砂岩	1.44	均质	125
贵州丹寨	Hg	E_2	碳酸盐岩	2.74	均质	175
贵州丹寨	Hg		碳酸盐岩	3.27	弱非均质	180 ~ 185
贵州铜仁	Hg		碳酸盐岩	3.03	弱非均质	185
湖南凤凰	Hg		碳酸盐岩	3.51	弱非均质	185 ~ 190
贵州赫章	$FeCO_3$		碳酸盐岩	3.05	弱非均质	187
广东凡口	Pb Zn	D_2	碳酸盐岩	4.00	弱非均质	195
广东英德	FeS_2	D_2	碳酸盐岩	4.10	非均质	200
湖南锡矿山	S	D_2	碳酸盐岩	4.7 ~ 5.5	非均质	215 ~ 230
黔南	Au	T	砂质页岩	4.30	非均质	240
广西上林	V Ni	D_2	黑色页岩	5.57	非均质	230
广西河池	V Ni	D_2	黑色页岩	5.98	非均质	235
云南东川	Cu	Pt	浅变质岩	4.8 ~ 6.2	强非均质	210 ~ 240
广西大厂	Sn	D_2	硅酸岩	6.45	强非均质	250

温度稍高。Roeder（1977）对密苏里某矿床 109 个闪锌矿包裹体测温的结果为 93 ~ 137℃，并认为这一温度为大部分密西西比型矿床的成矿温度。美国密西西比矿代表了铅锌层控矿床成矿温度的中等值。

成矿温度的高值见于中国。广东凡口矿的温度为 130 ~ 213℃，杉树林矿和泗顶矿温度达 180 ~ 235℃（表 8.15），这一温度大致与成油高峰至过成熟的甲烷干气阶段相当。

表 8.15　碳酸盐岩型铅锌矿床形成温度估算值

地　　区	温度/℃	方　　法	资料来源
广东凡口	130 ~ 185	灰岩中方解石均一法	涂光炽等（1984）
广东凡口	143 ~ 213	矿石中方解石均一法	
杉树林	180 ~ 230	闪锌矿均一法	
泗顶	212 ~ 235	闪锌矿均一法	
派恩波因特	50 ~ 97	闪锌矿中包裹体	Giordano 和 Barnes（1981）
伊利诺伊威斯康星	75 ~ 220	闪锌矿中包裹体	
伊利诺伊威斯康星	52 ~ 227	$\Delta\delta^{34}S$（闪锌矿方铅矿）	
中田纳西　中肯塔基	73 ~ 130	闪锌矿、重晶石和萤石包裹体	
北阿肯色　南伊利诺伊	80 ~ 132	闪锌矿、石英、白云石包裹体	

石油的形成需要一定的温度和受热时间使有机质转化为烃，此温度为石油生油门限；随着温度增高，石油将全部降解成气态烃，此界限称为石油演化下限。因而在温度剖面上，产油区域类似一个“液态窗”（“石油窗”）。成矿元素的活化、迁移、沉淀和聚集也需要一定的温度条件，伴生的有机质也反映出一定的热成熟范围。层控铅锌矿的成矿温度“窗”大体为 75 ~ 236℃，相应于生油的热演化阶段的门限到甲烷干气阶段（图 8.11）。

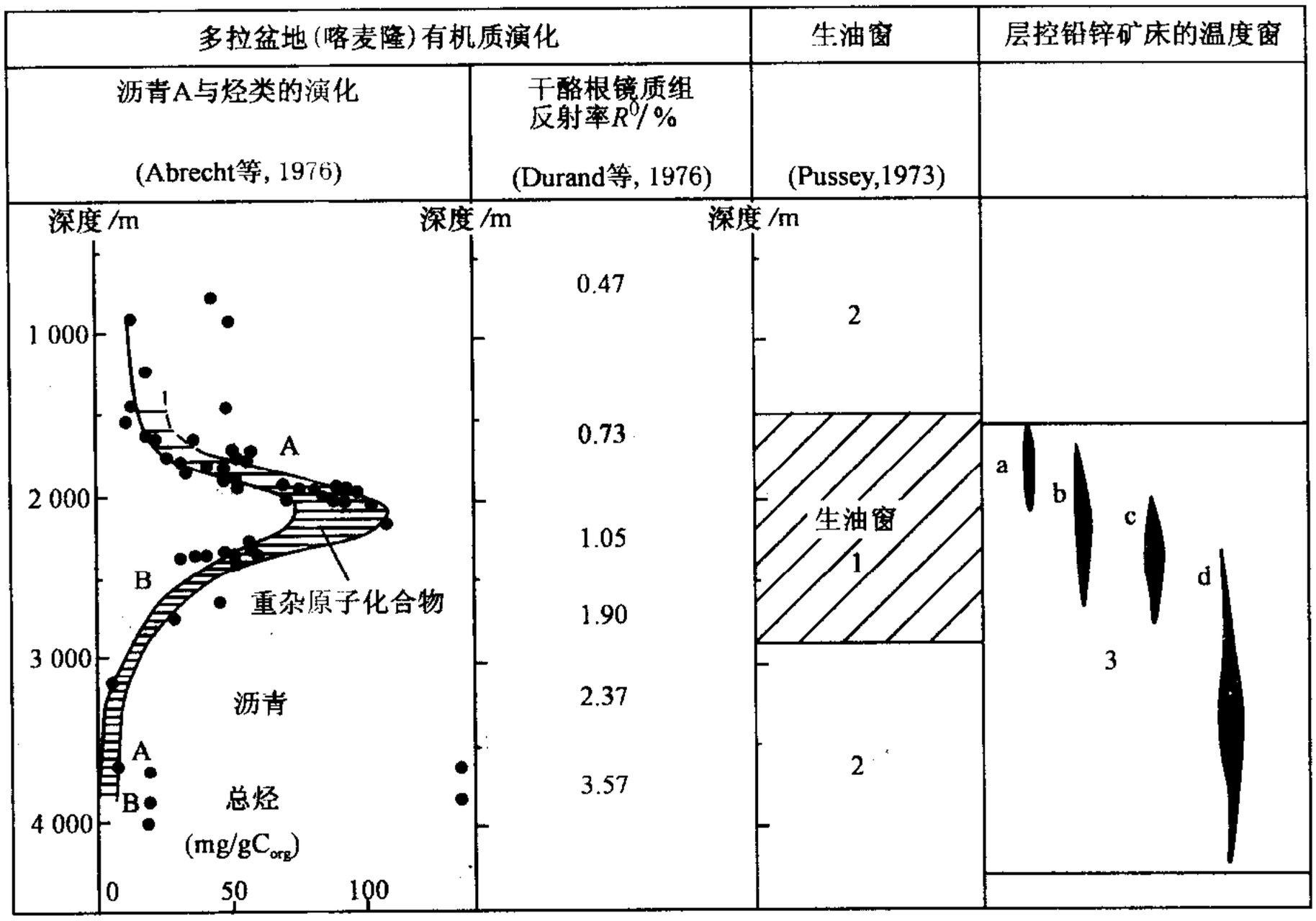


图 8.11　油气演化与层控铅锌矿的产出

1—工业油气分布区；2—干气分布范围；3—层控铅锌矿分布范围：a—加拿大派恩波因特（MacQueen and Powell，1983）；b—墨西哥湾沿岸（Roedder，1977）；c—英国德比郡（Pering，1973）；d—中国（涂光炽等，1984）

8.3.2.4　成矿流体有机质的性质及元素的活化、迁移与沉淀

由于矿源层有机质以腐泥型为主，而改造成矿过程又与油气演化相伴发生，因而成矿流体类似于一个油气水体系。国内外许多层控硫化物矿床包裹体液相成分非常类似油田卤水（表 8.16），它们的共同特征是：有较高的温度和盐度，富含 Na、K、Ca、Mg 的氯化物，硫酸盐，硫化物和溶解有机质，有时 H_2O 和 CO_2 的含量很高。这种流体十分有利于成矿元素的活化和迁移，成矿元素的聚集也与石油的生物降解和热演化作用相关。

表 8.16　硫化物矿床包裹体与富含多金属的油田卤水成分对比

	液体包裹体	油田卤水
t/℃	100 ~ 150	130 ~ 150
P/100 kPa	< 500	388 ~ 834
w（Cl）/10^{-6}	59000 ~ 120000	71520 ~ 207400
w（Na）/10^{-6}	27000 ~ 53400	29000 ~ 79100
w（Ca）/10^{-6}	17000 ~ 20400	4140 ~ 74800
w（K）/10^{-6}	2500	243 ~ 7080
Na/K 离子数比	21 ~ 36	40 ~ 370
Na/Ca 离子数比	2.7	1.4 ~ 17
Zn/Pb 离子数比	—	3 ~ 25

（引自《中国层控矿床地球化学》第三卷）

（1）油田卤水与成矿元素的活化、迁移。油田卤水普遍含有机酸（最高含量达 3070 mg/L），特别是各种低分子的羧酸。Carothers 与 Kharaka（1980）的研究表明，短链脂肪酸的热稳定性可达 200℃。据 Girordano（1985）推测，其他可能存在于油田卤水中的羧酸还有磷苯二甲脂、水杨酸盐、草酸盐，羟基丙二酸盐，酒石酸盐和苹果酸盐等。按 Anderson（1973、1975）和 Sverjensky（1984）假定的密西西比矿平均矿液计算，Pb 和 Zn 有可能在醋酸盐、邻苯二甲脂和水杨酸盐溶解相中迁移（表 8.17）。能生成金属有机络合物和其他重要有机化合物的还有含硫化合物和含氮化合物（Sinninghe 等，1986；盛国英等，1987），主要分布在未成熟到低成熟的原油和生油岩中。随成熟度增高原来的含硫化合物将被热裂解成低分子含硫化合物。推测油田卤水中也有含硫、含氮的有机化合物，它们在金属元素的迁移中可能起着重要的作用。

表 8.17　假定成矿溶液中有机金属络合物的 Pb、Zn 浓度

络合物	有机金属络合物的浓度（10^{-6}）的对数		
	类型Ⅰ	类型Ⅱ	类型Ⅲ
醋酸铅	-2	-3	-10
邻苯二酸铅	-6	-7	-14
水杨酸铅	-8	-10	-16
醋酸锌	-2	-5	-10
邻苯二酸锌	-5	-6	-12
水杨酸锌	-6	-11	-15

（2）成矿物质的沉淀聚集和石油的生物降解及热演化。成矿溶液物理化学性质的变化，包括微生物和有机质参与下发生的变化，导致了成矿物质自成矿

溶液中沉淀并富集成矿。Pb-Zn 成矿溶液的温度常常大于 150℃，在这种温度条件下，细菌的活动已受到限制，烃类的还原作用将显得更为重要。较高温度条件下有机质成熟度较高，已普遍处于甲烷气阶段。此时石油中热裂解和聚合作用的两极分化，生成了高成熟度固体沥青和甲烷干气。当含硫或含氮化合物在水中的溶解度较高时，烃类化合物的溶解度随着水溶液温度的增高而增大，原油溶解度也随温度的增加而增大。据此可以认为，当成矿溶液温度较高时，虽然限制了细菌的活动，但却有利于低分子有机分子（如烃类）的生成，并有利它们进入较高温度的成矿溶液中，这就补偿了硫酸盐还原细菌的作用，将硫酸盐还原成硫化氢。贵州丹寨型和务川型汞矿的包裹体研究为此提供了直接证据：矿床中存在大量气态和液态烃包裹体。热演化生成的甲烷与流体中高含量的硫酸根经反应生成还原硫、再与流体中的汞金属离子反应生成汞的硫化物，反应式如下：

$$CH_4 + SO_4^{2-} \rightarrow S^{2-} + CO_2 + 2H_2O$$

$$S^{2-} + Hg^{2+} \rightarrow HgS\downarrow$$

$$CH_4 + HgCl_2^- + SO_4^{2-} + Mg^{2+} + 3CaCO_3 \rightarrow HgS\downarrow + CaMg(CO_3)_2 + 2Ca^{2+} + 2HCO_3^- + H_2O + 4C1^-$$

如果反应完全，将消耗大量甲烷和沉淀出 HgS，同时生成 CO_2 并伴生方解石化和白云石化。

8.3.2.5 改造矿床与油气矿床在空间展布上的密切联系

由于活泼元素改造矿床与油气形成之间在成因上存在密切联系，两者在空间展布上和生储盖组合上都显示出明显的相关性。下面以铜（铜仁）凤（凤凰）汞－油矿带为例说明。

铜凤汞－油矿带中分布着我国几个最重要的汞矿床。在矿层或矿体中沥青与汞矿物——辰砂常紧密共生或相互穿插，从结构、构造来看，它们生成的时期相近；沥青经受的最大热成温度（据推算为 185℃）和辰砂生成最佳温度相近；含矿层附近的四个黑色岩层汞含量达 9×10^{-7}以上；在主要含矿层中和含矿层的上下都有黑色层；赋矿的纹层状白云岩中有时也含较多的有机质，其中汞的背景值均有所增高。因此，主要含矿层上下的黑色页岩层可能既是矿源层又是生油层，即汞油同源。富集汞矿的容矿层或储层中，固体沥青分布广而且数量比汞矿多，估计占岩石体积的 0.1%以上。根据矿带平均厚度与分布面积推算沥青总量不小于几千万吨；根据沥青在油气演化中的大致比例推算，矿带内原始石油总量在数亿吨以上，因此铜凤汞矿带不仅是我国最重要的汞矿基地，而且还曾经是一个重要的含油带。

8.4 小结

天然有机质的组成、结构和性质，以及它们在地质体中的分布、转化等行为，与能源、矿产资源、海洋、环境和生命科学等有密切的联系。本章主要探讨无机物质（如 CH_4、H_2O、CO_2 和 NH_3 等）逐步演化产生简单有机化合物和生物大分子的过程，以及它们随生物进化的进一步演化；以化学化石为标志，判别沉积岩有机质来源、沉积和成岩作用的物理化学条件；介绍了可燃性矿产和金属成矿有机地球化学研究的某些新认识。对有机体的降解及有机大分子的热降解与聚合、最终转化为无机物的过程及在环境有机地球化学研究等基本未涉及。

复习思考

(1) 地质体中的有机物的主要来源和主要化学组成。

(2) 植物和动物中有机质基本分类。

(3) 腐殖酸成分变化与环境、母质类型、聚合程度和成熟度的关系。

(4) 腐殖酸的性质及其对金属迁移能力的影响。

(5) 有机反应的类型及反应中能量的转换与储存。

(6) 生物标志化合物的研究意义。

(7) 煤、石油和天然气等可燃类矿床成矿过程有机质的作用和标志。

(8) 金属成矿过程中生物和有机质的作用。

参 考 文 献

陈丕济. 1985. 碳酸盐岩生油地化中几个问题的评述. 石油实验地质, 7 (1), 3 ~ 12

范德廉等. 1973. 某地下寒武统含钼多元素黑色岩系的岩石学及地球化学特征. 地球化学, (3): 143 ~ 164

傅家谟, 刘德汉. 1982. 碳酸盐岩有机质演化特征与油气评价. 石油学报, (1): 1 ~ 9

郝石生. 1984. 对碳酸盐岩生油岩的有机质丰度及其演化特征的讨论. 石油实验地质, (6): 1

卢焕章. 1997. 成矿流体. 北京: 科学技术出版社

赖利 J P 等. 1985. 化学海洋学 (中译本). 北京: 海洋出版社

梁祥济. 1995. 水—岩相互作用和物质来源. 北京: 学苑出版社

欧阳自远等. 1990. 八十年代地质地球化学进展. 重庆: 科学技术出版社重庆分社

戎秋涛, 翁焕新. 1990. 环境地球化学. 北京: 地质出版社

斯塔姆 W 等. 1987. 水化学——天然水体化学平衡导论 (中译本). 北京: 科学出版社

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

叶连俊, 1963. 外生矿床陆源汲取成矿论. 地质科学, (2): 67 ~ 87

张长年等. 1993. 有机地球化学概论. 北京：地质出版社

赵伦山，张本仁. 1988. 地球化学. 北京：地质出版社

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

中国科学院地球化学研究所有机地球化学与沉积学研究室. 1982. 有机地球化学. 北京：科学出版社

Anderson G M, 1973. The hydrothermal transport and deposition of galena and sphalerite near 100℃, Econ. Geol., 68: 1 ~ 25

Anderson G M, 1975. Precipitation of Mississippi Valley Type ores. Econ. Geol., 70: 937 ~ 942

Giordano T H and Barnes H L, 1981. Lead transport in Mississippi Valley Type ore solutions. Econ. Geol., 80: 96 ~ 106

Giordano T H, 1985. A preliminary evolution of organic legends and metalorganic complexing in Mississippi Valley Type ore solutions. Econ. Geol., 80: 96 ~ 106

Ohle E L, 1980. Some considerations in determining the origin of ore deposits of the Mississippi Valley——Part Ⅱ. Econ. Geol., 75: 161 ~ 172

Palacas J G, Anders D E and King J D, 1984, South Florida Basin——a prime example of carbonate source rocks of petroleum. in: Petroleum Geochemistry and source rock potential of carbonate rocks (ed. by Palacas J G). AAPG Studies Geol., 18, 71 ~ 96

Saxby J D, 1973. Diagenesis of metal-organic complexes in sediments, formation of sulfides from cystine complexes. Chem. Geol., 12: 241 ~ 248

Манскал С М и Прозлова Р Л, 1964. Геохимия органического вещестова. Иэд. Наука, Москва

第 9 章　地球的化学演化

地球化学的又一个重要领域是研究地球系统的化学演化，它与地球形成和发展的历史紧密相关，是追溯地球发展历史、揭示地表古环境特征及其演化趋势的重要途径之一。因此，这一领域的研究不仅具有探索地球乃至太阳系成因和演化的重要学术意义，同时也为探索与人类生存密切相关的现代环境、预测未来环境发展趋势提供了不可或缺的知识。

9.1　地球的形成和早期分异

一般认为地球与太阳的组成和其他行星的组成相似，仅在有关地球形成或聚集的方式上存在争论。一部分人主张地球由炽热的气态星云凝聚形成，另一部分人则赞成地球由冷的宇宙尘星云中固态质点星子（planetesimal）通过吸积作用（accretion）形成。由于地球上不仅轻的气体（H_2、He 等）严重亏损，而且重的稀有气体（Kr、Xe 等）的丰度较太阳和碳质球粒陨石也极度偏低。这一事实有利于地球由冷态物质——星子积吸形成的假说。因为倘若地球由炽热物质凝聚形成，这些气体较现在应有更高的丰度。

有关地核的形成，现有的资料多数有利于“在早期地球中曾发生铁的熔融，并在重力作用下下沉至地心形成地核”的认识，而不均匀吸积作用形成核和幔的模型则与地球化学数据在许多方面相矛盾。多方面的地球化学证据表明，地核的形成不会晚于行星积吸过程后的 50 Ma，甚至可能在吸积过程的晚阶段就已完成。正如研究铅同位素比值所揭示的那样，在吸积过程的 100～200 Ma 期间地幔中的$w(U)/w(Pb)$比值曾增大，由于 Pb 优先向熔铁相分配，这一记录就可能暗示了地核的形成过程（Vollmer，1977）。亲铁元素，诸如 Mo、W、Co、Ni 等，在地幔中的丰度和比值表明，地核的主体在 85%～95% 的地球物质已完成吸积之时形成（Newsom and Palme，1984）。亲铁元素在地幔中的高含量说明它们中有相当大的一部分是在地核形成后吸积到地球上来的，否则地核形成过程这些元素向地核集中将导致地幔中的元素浓度明显降低。此外，地壳、大气圈、水圈和生命物质在地球形成的早期也先后出现。因此，地球在早期分异形成层圈结构后，甚至在某些层圈形成发展过程中，层圈间的相互作用及物质在层圈间和层圈内的循环演化和历史就已经开始。

自然系统在其自身内在的矛盾运动中及物质与环境的相互作用中发展演化。地球核心与外部之间存在着很大的温度和压力梯度，各层圈间物质组成和

能量状态又有明显差异，并且层圈内物质组成和能量也不均一，这些差别构成了地球的内在矛盾，它们推动着层圈间的物质交换、能量输运和动量传递，以及层圈内的对流和物质的分异循环。因此，层圈相互作用与物质循环的观点已成为现代地学和地球化学研究的重要指导思想。地球与太阳的距离、太阳的亮度（光照率）随时间的变化、球外星体及其碎块对地球的撞击等，是影响地球发展演化的外部因素。

推动和影响地球发展的内、外部因素随时间不可逆地变化着，其中影响最大的是地球中的放射性元素（主要为 K、U、Th）随时间推移而衰减，使地球的热产生能减少。经计算 4.5 Ga 前地球的放射性热产量至少是现今热产量的 7 倍。如果考虑早期地球中存在的短寿命放射性元素^{26}Al 等的贡献，那时的地球热能将更高。地球吸积阶段（包括地核形成过程）释放出的重力能也是相当可观的，只是到后来这种热能不再起重要作用。地球热能的这种变化必然导致地幔熔融在早期比后期强烈，从而在完善圈层分异后，改变着层圈物质循环的速率和机制、推动层圈的发展、化学组成的变化，以及全球构造体制非均变地更替，最终导致地球物质循环的不可逆发展和演化。天体物理学与比较行星学揭示，现代落到地球上的陨石流主要是地球穿过 Apollo 小行星群的结果。根据与月球和水星的对比，推断地球于 3.8 Ga 前曾遭受过剧烈的球外天体或其碎块的撞击，估计形成了至少有 200 个直径达几百公里的多环盆地（撞击坑）。强烈的撞击事件湮灭了地球早期表层的地质记录，也触发了地球历史中的灾变事件，例如古代生物突然灭绝。对太阳演化的研究结果表明，太阳辐射的强度（亮度）在漫长的地球历史中曾由弱变强，早期太阳的亮度较现今的亮度弱 25%～30%，并且亮度与时间近于呈同步线性演化关系（Kasting，1987）。在考虑地球历史中地表温度演化、海洋出现时限、古气候等问题时，太阳亮度的变化是不应忽略的因素。

地球已经存在 46 亿年，但直到 20 世纪末已知获得的最古老的地壳岩石形成于 42 亿年前。从地球形成到 42 亿年前的约 4 亿年的时间内，地壳信息缺少地质记录。关于地球形成初期的历史，只能根据月球和水星、金星、火星等其他行星资料（比较行星学）进行推测，目前提出的假说与存在的争论也较多。2001 年 1 月 11 日《Nature》报道了爱丁堡大学与美国和澳大利亚的地球化学家合作研究的新发现：他们对来自澳大利亚西部 Narryer 片麻岩区锆石晶粒进行的 U-Pb 法年龄测定，获得了 44 亿年的年龄数据，通过氧同位素研究，还揭示出锆石曾经历过潮湿、低温环境。这一研究结果使地壳与海洋出现的历史大大提前，暗示早期地球的冷却速度比原来估计的要快，并提出了对现今有关早期地球历史认识的新挑战。

太古宙开始（38 亿年前）以来的地球化学演化历史，由于保存的地质-地球化学记录日渐增多，研究揭示的事实规律也愈益清楚。存在问题主要有：①

对前寒武纪地球演化历史的认识，因为那一时期可供依据的地质－地球化学记录较少；②对有关事实规律解释的分歧；③对事实规律的争论主要集中于样品的代表性与干扰因素排除的问题。如对于岩石形成说来，特定构造环境意味着特定的物质来源和特定的物理化学条件，即不同构造环境中形成的同类岩石会有不同的微量元素和同位素组成特征。如果在研究某类岩石形成过程随时间的化学演化时，不能严格采用不同时代同一构造环境中的同种岩石的数据进行对比，而是用同类岩石混合对比，得出的结果将不能代表该类岩石形成随时间的演化，只是对构造环境差异的反映。

关于地球外部层圈（岩石圈、水圈、大气圈和生物圈）化学演化的研究现状是：对它们演化的许多问题尚未搞清或存在争论，但是对演化的总趋势和主线条已经取得共识。下面将在有关地球及其层圈化学组成约束的基础上，联系各层圈间和层圈内发生的化学过程与化学循环，对地球外部层圈的形成、发展和演化的主要方面分别进行论述，然后，在大气圈、水圈、生物圈和岩石圈互相作用的基础上，对全球变化作简要讨论。

9.2 地壳的形成与演化

地壳的形成和发展直接涉及和影响到壳幔相互作用及壳幔间的物质循环。壳幔相互作用的方式主要表现为通过地幔部分熔融形成的岩浆构成新生地壳，再由地壳通过不同方式（俯冲、拆沉等）回返地幔，并且有一部分回返地幔的地壳物质可经部分熔融岩浆再循环进入地壳。这种壳幔物质循环中正向和逆向过程的速率和规模，以及参与再循环壳幔物质交换的规模，基本上控制着壳和幔的发展与演化。地壳内部的物质分异和演化主要涉及下地壳岩石变质脱水形成的溶液和部分熔融产生的岩浆向上地壳的运移，以及上地壳物质（沉积物、火山岩和长英质侵入岩）通过深埋和深构造运动向地壳深部的回返。这样的壳内物质循环对于大气圈、水圈和生物圈是开放性的，这些层圈的相互作用和物质交换必然会影响地壳的化学演化。地幔岩浆气体通过火山喷发可以直接进入大气圈和海洋，而大气-海洋系统的物质经过沉积及通过而后的板块俯冲又部分地回返地幔。这样，围绕地壳的发展和演化就勾画出了一幅复杂的层圈相互作用和物质循环的图景。然而在地球形成之初逐步分异出层圈的过程中，地壳曾是地球物质循环的一个重要中转站或物质库，原始地壳是怎样形成的？地壳的初始成分是什么？洋壳与陆壳的形成、发展和演化历史如何？这些问题仍然处于探索和逐步了解的阶段。

9.2.1 原始地壳的成因

地壳的成因主要有三大类假说：地球不均匀积吸说、撞击成壳说和地球成

因说。前面两类假说因与愈来愈多的地质-地球化学记录相矛盾，已逐渐被人们所摒弃，而地球成因说，即地球内部自发过程形成地壳的模型已经得到普遍的认同。已有的支持这种认识的证据是：①月球表面古老岩石的化学成分和结构构造证明早期的月壳是岩浆作用的产物，原始地壳应有相似的成因；②在积吸过程晚阶段或其后，地球有足够的能量可使上地幔发生部分或整体熔融，当时地壳出现的范围取决于发生熔融的地幔的规模；③已发现的最古老陆壳的年龄为 42 亿年，它主要由英云闪长质片麻岩组成，已发现这些片麻岩中含有科马提岩和玄武岩（角闪岩）的碎块，其中一些岩块可能是洋壳残留体。

月球高地的月岩具有堆晶结构和均一的成分，年龄也最古老（44 亿年），这可作为月球历史早期存在广泛岩浆洋的证据（Taylor，1982），以地球早期具有的大能量为根据，推导地球早期也可能存在岩浆洋，甚至有人估计地球岩浆洋的深度可达 100 ~ 1000 km 以上，其成分被假定为超基性的（科马提岩质的）（Ohtani，1985）。然而，在地球上迄今尚未发现像月球高地那样的地壳，但不论早期地球是否存在过岩浆洋，由于地幔的强烈熔融，最早的地壳可能分布很广泛。

9.2.2 原始地壳的成分

至今尚未发现原始地壳残留体，因而原始地壳成分只能通过与月球和类地行星的类比，同时借鉴太古宙早期的地质记录及地球早期地热梯度并通过地幔岩石部分熔融实验研究等间接途径来进行推断。已经提出过多种原始地壳成分的模型，其中主要有长英质岩石模型、钙长岩模型和科马提岩-玄武岩模型。

现在已很少有人支持长英质岩石模型。首先因为早期的地球有很高的热产量，导致上地幔岩石（橄榄岩类）高程度的部分熔融，从而不可能直接形成长英质岩浆；其次，尽管长英质或安山质地壳能够通过玄武岩岩浆的分异结晶作用形成，然而如果长英质原始地壳通过这样方式形成并广泛分布，由于这种地壳的密度低，它基本上不可能通过再循环进入地幔而消失，在现今地球上应有较多的残留，但事实上这种成分的原始地壳残留体迄今并未被发现。

至于对钙长岩模型或科马提岩-玄武岩模型的选择，在研究了月球和类地行星资料的基础上，Taylor 和 McLennan（1985）提出了行星早期成壳的两种类型。一种类型为：早期行星内部大规模熔融（全熔）形成岩浆洋，随后岩浆发生分异结晶，橄榄石和斜方辉石晶出并在岩浆中下沉（成为堆积岩），使岩浆中的 Ca 和 Al 浓度足以大量结晶析出钙长石，在无水岩浆（如月球岩浆）中这些钙长石上浮将形成钙长岩质的原始地壳。例如，月球高地于大约 44 亿年前形成了钙长岩质月壳；在缺水的水星上也存在着这种钙长岩质的早期壳。另一类行星成壳方式为：早期的壳是通过行星幔的部分熔融所派生的岩浆固结形成的。如在火星上广泛出现的玄武岩质火山作用一直延续至近代，其南半球仍保

留着满布撞击坑的古老的玄武岩质壳；金星的壳也以玄武岩占优势，并伴有富碱质的玄武岩。根据陨石撞击坑的观察，金星表面岩石的年龄一般估计在 10 亿年左右；月海区的壳则是月幔岩石部分熔融产生的玄武岩浆于大约 42 亿～25 亿年前喷发形成的。综合上述，Taylor 和 McLennan 将地壳的形成归属于后一类型，并认为地球的原始地壳最可能由玄武岩或科马提岩组成。

Taylor 和 McLennan 提出原始地壳具有科马提岩-玄武岩成分，主要提供了以下两方面的依据：①地幔部分熔融形成的岩浆是含水的，在这种岩浆中结晶出的钙长石不可能上浮形成地壳，同时，在地球条件下斜长石的稳定线约在 40 km 深度上，因此发生于该深度以下岩浆中的任何对流都会阻止钙长石的形成；②地球早期具有的高热能状态可使地幔发生较高程度的部分熔融，产生科马提质或玄武质岩浆，地球上已发现的最古老的玄武岩的 Sm-Nd 同位素组成显示岩浆来自亏损地幔源区，表明很早就有亏损地幔存在，并暗示此前已有大量玄武岩浆自地幔进入地壳。地幔岩石（橄榄岩类）部分熔融的实验研究结果证明，部分熔融程度一般随温度增高而增高，岩浆的成分也随部分熔融程度的不同而变化：当熔融程度 < 2% 时，形成的岩浆成分相当于碧玄岩 - 碱性橄榄玄武岩；熔融程度为 2% ~ 25% 时，岩浆成分相当碱性橄榄玄武岩-橄榄拉斑玄武岩；熔融程度为 25% ~ 40% 时，岩浆成分相当苦橄质玄武岩；熔融程度 > 40% 时，岩浆成分相当科马提岩（Mysen and Kushiro，1977）。如果考虑地球早期具有的高热产率，早期地幔被加热的程度应比后来强烈，最早的地壳更可能是科马提岩质的，稍晚才是玄武岩质的。此外，科马提岩和玄武岩是太古宙早期绿岩系中最为重要的两种岩石类型，这一事实也支持原始地壳具有科马提岩 - 玄武岩成分的推断。

9.2.3 洋壳的形成

如果地球在积吸过程后的第 1 个 50 Ma 内就发生快速脱气，则大洋在地质历史的很早时期就广布地表。如前所述，早期地球可能通过上地幔的广泛部分熔融产生科马提质岩浆形成原始地壳。这种地壳可能在吸积过程的晚阶段已开始形成，后被最早的洋水所覆盖，代表着洋壳。考虑到现代洋壳的形成和消减是地球内部热向外传输的重要机制，并且地球早期热流远高于现代，K. C. Condie（1989）设想这种科马提质岩的最初洋壳也应形成于洋脊，并以 4 ~ 6 倍于现代的速率快速生成，来平衡地球内部过剩的热量，否则这种过剩热量的释放只能靠比现代长得多的总洋脊系统才能实现。无论如何，洋壳都将在“沉降带（sinks）”回返地幔，然而这种沉降带与现代板块俯冲带在结构和几何学上是不同的，它们可能更像夏威夷现代熔岩湖中的板块构造（Duffield，1972），两个板块均在沉降带俯冲消减（即双俯冲）。39 亿年前陨石对地表的强烈撞击也可能对洋壳的循环起过作用。

如果最早的洋壳中科马提岩占优势，根据“科马提岩地壳的密度（$\rho = 3.3$ g/cm^3）略大于部分融化的热的上地幔（$\rho = 3.2$ g/cm^3），提出了地壳应该下沉的推断（Nisbet and Fowler，1983）”，K.C.Condie 还提出，科马提岩可能对地球首次板块运动的发生提供了重要的驱动力。虽然关于地球早期包括太古宙的全球构造体制是否存在与现代板块构造的某种差异，迄今仍是没有解决的争论问题，但是地球早期的洋壳必定通过某种方式快速形成和快速再循环返回地幔，是一种合理的和有一定根据的设想。太古宙期间（3.5～2.7 Ga）形成的玄武岩绝大多数 ε_{Nd}（t）值稳定于一个低的正值区间（Jacodson and Wasserbug，1984），例如，中国华北克拉通太古宙玄武岩的 ε_{Nd}（t）值在 3.5～2.5 Ga 长达 10 亿年的期间一直稳定于 +3 左右（李曙光和张宗清，1990；李俊建等，1993）。对太古宙来自地幔玄武岩的这种长期近于定态的 Sm-Nd 体系，最可能的解释是：由于太古宙地壳及时再循环返回地幔，从而抑制了亏损地幔 ε_{Nd}值随时间的增长。

9.2.4 陆壳的形成与早期发展

在类地行星中，地球可能是惟一具有大陆型硅铝质地壳的行星，保存下来的最老陆壳年龄为 3.5～3.9 Ga，呈小型陆壳省产出，诸如，南极洲 Enderby Land 古陆块（3.9 Ga）、格陵兰西南部 Amiitsoq 地块（3.8 Ga）等。经离子探针 U-Pb 测定，存在于古太古代沉积岩中的碎屑锆石年龄为 4.0～4.2 Ga，(Froude，et al.，1983)，据此推测曾存在已消失的更古老陆壳的可能。这些老的碎屑锆石完全可能来自花岗质源区，那么至少在 4.0 Ga 之前呈小岛状产出的陆壳就已存在。

一般认为富水是地球上能大量产生花岗岩质陆壳的基本原因（Campbell and Taylor，1983；Taylor and McLenann，1985）。然而，K.C.Condie（1989）提出除水外板块构造应是地球形成陆壳的必要因素。K.C.Condie 在这里所说的板块构造，实际上并非专指现代板块构造，而应广义地理解为洋壳向地幔回返消减的机制。

K.C.Condie 提出上述见解，并用之阐明太古宙地壳发展，是以下述研究资料为基础的：①太古宙早期（3.8～3.9Ga）的陆壳主要由长英质片麻岩组成，经鉴定属于英云闪长岩、奥长花岗岩和花岗闪长岩的变质产物（TTG 片麻岩），在此片麻岩中含有科马提岩和玄武岩（角闪岩）等表壳岩的残留体，这表明在地质记录中科马提岩和玄武岩是在英云闪长岩之前出现的；②在地质记录中真正的花岗岩在 3.0 Ga 之后才出现，在 2.6 Ga 之后才广泛分布和具有重要意义，即在英云闪长岩较广泛分布之前，地质记录中是不存在花岗岩的；③太古宙英云闪长岩和花岗闪长岩在多数不相容元素分配上，尤其在原始地幔标准化微量元素组成模式图中显示负 Ta-Nb 异常上，这与后太古宙形成于板块会聚带的同

类岩石十分相似；④实验岩石学研究倾向认为，太古宙英云闪长岩是在富水条件下通过沉降板块中角闪岩或榴辉岩的部分熔融形成的，而后太古宙长英质岩是在相对干的条件下玄武岩岩浆经分异结晶的产物；⑤地温梯度在 4.0 Ga 之前是绝热的，地球热产量随时间减少；⑥地幔对流大概在行星积吸过程的晚期阶段就开始了；⑦大陆地壳于 2.7～3.0 Ga 期间曾发生快速增生，此后克拉通化成为重要地质事件；⑧在 2.7 Ga 前后，大陆可能通过微陆块的碰撞聚集成几个超大陆。

考虑到以上八点，并围绕陆壳形成演化史以科马提岩、玄武岩、英云闪长岩和花岗岩依次的先后出现为主线，K. C. Condie 提出了如下关于太古宙陆壳发展的模式：

（1）地球最初的 50～100 Ma 期间，地幔发生强烈地熔融，逐渐形成了地核；由于绝热地温梯度的建立，以及地幔大规模脱气，从而产生了大气圈和海洋。随着辐射和挥发分逃逸导致热量的流失，使地表逐渐冷却，结果通过洋脊形成了薄而不稳定的科马提岩质的洋壳（图 9.1）。此后地球继续冷却，玄武岩岩浆参与洋壳的形成。

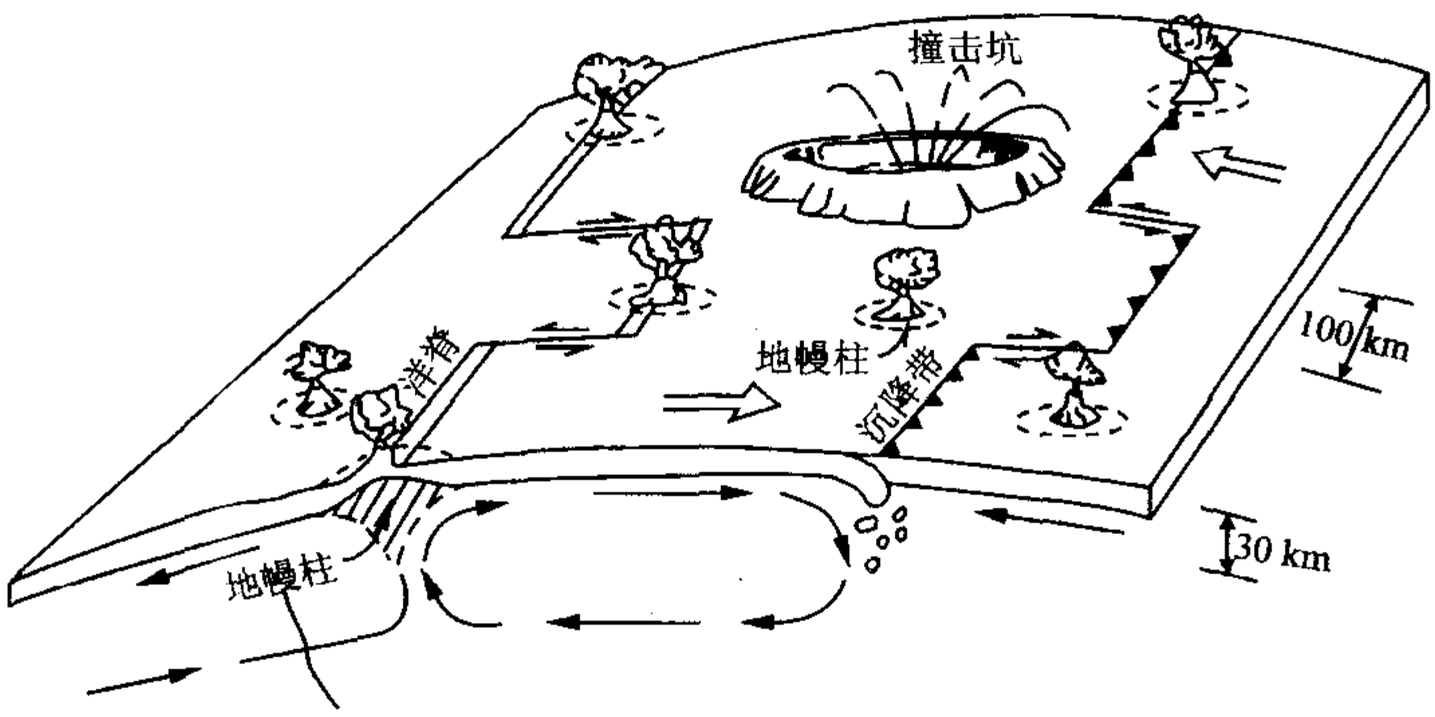


图 9.1　原始科马提岩质地壳早期发展的示意图

（据 Condie，1989）

（2）大约于 4.0 Ga 前，洋壳和岩石圈由一系列洋脊和沉降消减带构成，并且板块被科马提岩向地幔沉降所驱动，此即早期的地壳快速地与地幔发生的物质再循环。3.9 Ga 前强烈的陨石撞击地壳助长了地壳物质的再循环。在 4.0～4.2 Ga 期间的某一时刻，消减带的地温降低到只能使沉降的玄武质地壳发生部分熔融时，就产生了英云闪长质岩浆，并上升形成最早的陆壳（图 9.2）。同时，不易被俯冲消减的海底玄武岩高原逐渐增大，最终覆盖了地球表面的很大部分。大约于 3 Ga 前，沉降带的冷却导致了玄武岩高原根部向榴辉岩转变，并引起灾变性地向地幔拆沉。在这种拆沉过程中发生了湿的部分熔融，导致占现代陆壳 50%～70% 体积的英云闪长质岩浆的形成，并上升构成

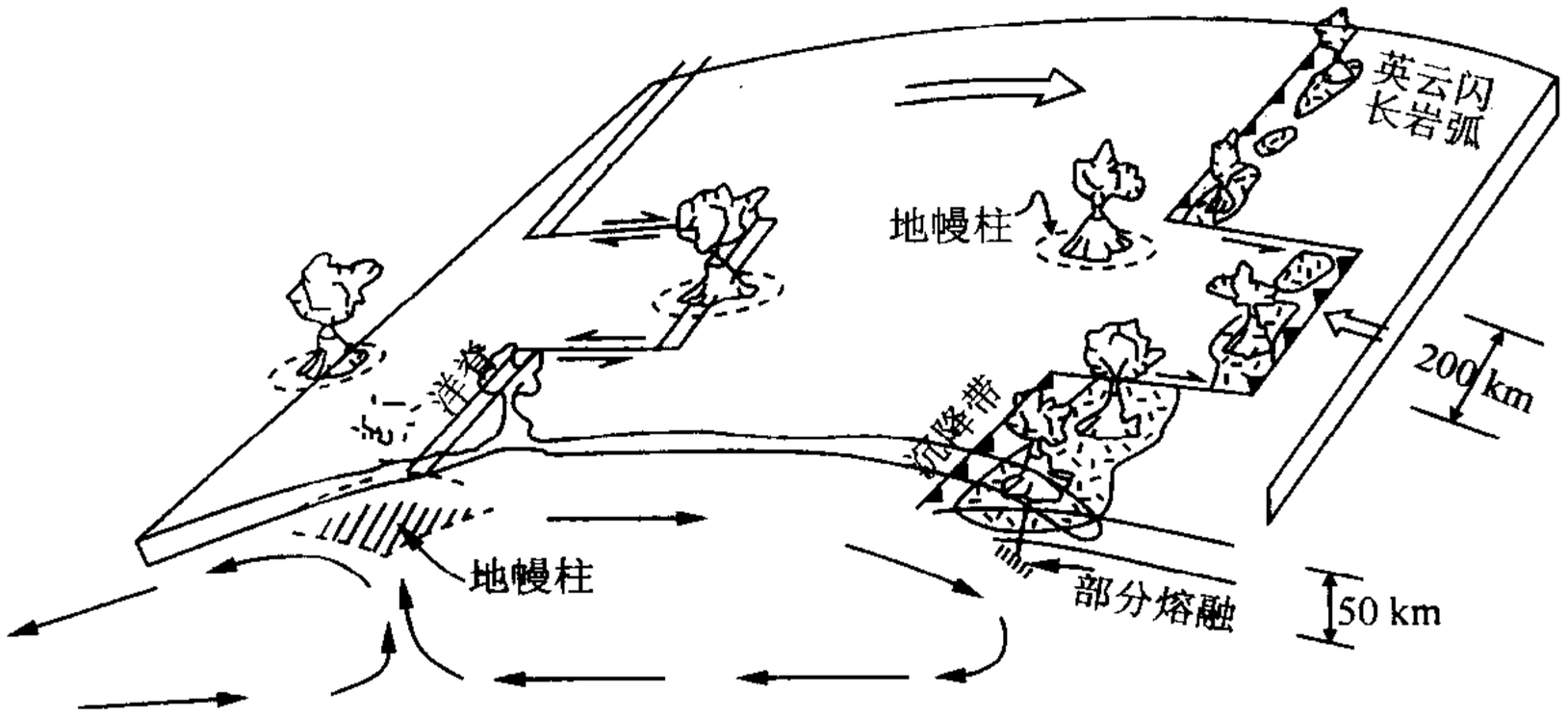


图 9.2　板块汇聚边缘早期陆壳（英云闪长岩岩浆弧）发展的示意图

（据 Condie，1989）

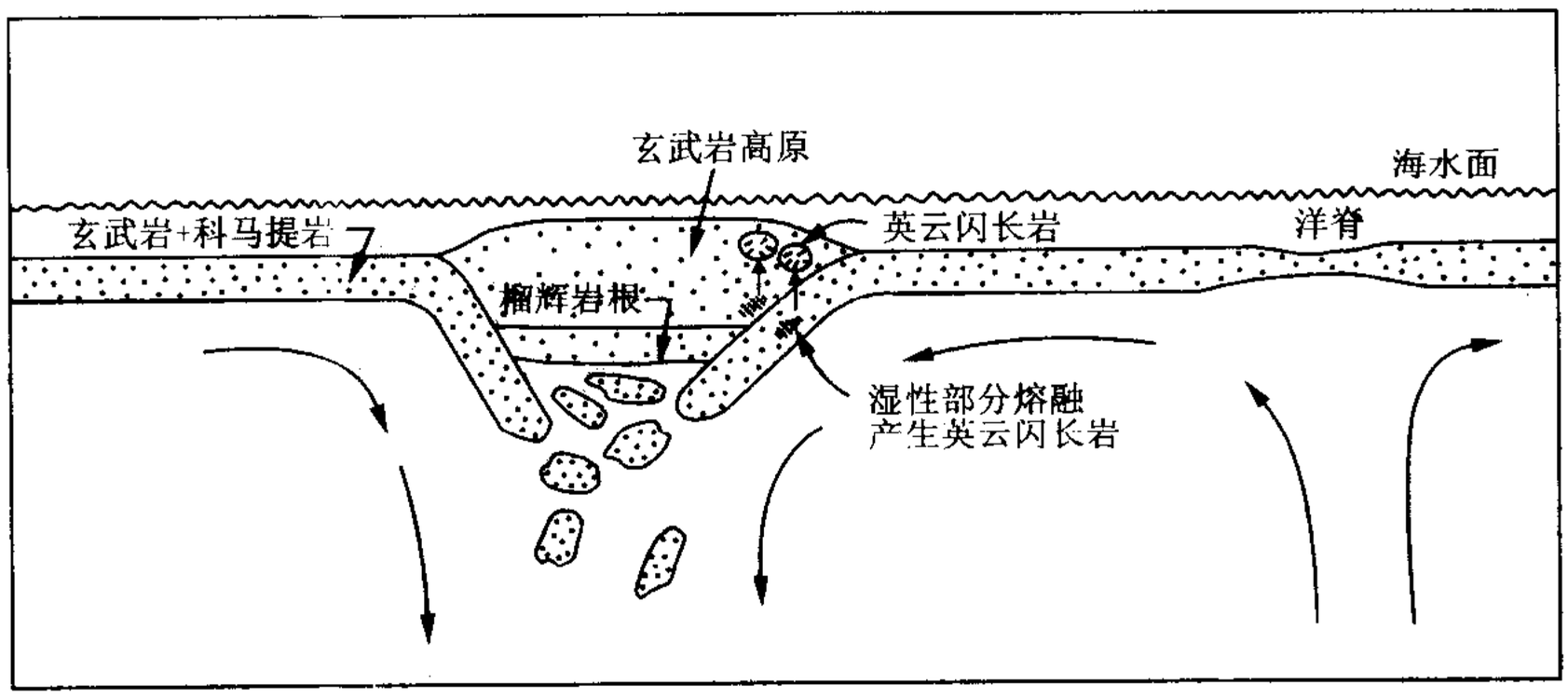


图 9.3　太古宙早期玄武岩高原之下的榴辉岩根发展的示意图

（据 Condie，1989）

岩浆弧（图 9.3）。大约在 2.5 Ga 前，这些岩浆弧通过碰撞拼合成几个较大的陆块。于2.4～2.6 Ga 期间，伴随着这些大陆的克拉通化，大陆下地壳（主体为 TTG 片麻岩）的部分熔融产生了大量花岗岩岩浆，向上侵入形成以英云闪长岩为主的上地壳。这标志着首批克拉通的形成，所谓克拉通化的实质是下地壳和岩石圈的脱挥发分作用及壳内的熔融作用（Campbell and Jarvis，1984；Pollack，1986）。这两种过程均使大离子亲石元素（LIL），包括热产元素 U、Th 和 K 发生重新分配，上升的岩浆和流体将以上元素自岩石圈和下地壳迁移到上地壳。

9.2.5　地壳的化学演化

这里仅对研究得较多的上地壳的化学演化及沉积物质总体的化学演化进行讨论。

9.2.5.1 上地壳的成分

一般采用两种途径来揭示大陆壳的成分随时间的演化。第一种方法是对出露不同时代的各种陆壳岩石进行广泛取样，估计各时代地壳的平均成分。第二种方法是利用克拉通区的泥岩样品代表各时代地壳平均成分（Taylor and McLennan，1985）。实际上，这两种地壳平均成分却仅代表上地壳的平均成分，而迄今对下地壳成分的估计均带有很大的不确定性。

由应用对比两种途径估计得出的太古宙和后太古宙上陆壳的成分（表9.1），可以发现后太古宙上陆壳富碱性元素（K、Rb）和其他大离子亲石元素（La、Th、U等）也略有富集，但却贫Ni、Co、Zr和Nb。此外其他元素的浓度在太古宙和后太古宙地壳之间是基本相似的。

表9.1　太古宙和后太古宙上陆壳的平均化学成分

	SiO_2	Al_2O_3	FeO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	TiO_2	Rb	Ba	Sr	Ni	Co	Sc	Th	U	La	Yb	Zr	Nb
	w_B/%								$w_B/10^{-6}$											
太古宙	65.5	16.0	5.0	2.5	3.4	3.6	2.7	0.5	50	750	400	50	25	13	8	2	25	2	125	12
后太古宙	66.0	16.0	4.5	2.3	3.5	3.8	3.3	0.6	100	700	350	20	10	11	11	3	30	2	200	25

（数据引自 Eade and Fahrig，1971；Taylor and McLennan，1985）

上部陆壳这种化学演化的一种可能解释是，随时间推移大陆地壳逐渐增强了垂向物质分异，形成显著的垂向成分分带。这种分异和分带是通过下地壳岩石变质和熔融作用产生的，这些作用使得K、U、Th等元素借助岩浆或者流体向上迁移，并留下由麻粒岩组成的亏损的下地壳。这种分带在元古宙比太古宙更为显著，可能反映在活动带中曾发生过多旋回的改造（Condie，1989）。

9.2.5.2 全球沉积岩总体成分的变化

沉积岩的积累由上地壳（基底及相关盖层）风化剥蚀所派生，因此沉积岩总体应该具有与上地壳相近的化学成分。然而，与上地壳相比较，情况并非如此。沉积岩总体成分相对更偏镁铁质（图9.4）。经计算估计表明，要形成沉积岩总体这样的成分，需要一个由约70%上陆壳（英安岩）和约30%洋壳（玄武岩）组成的源区（Sibley and Wiband，1977；Veizer，1979）。然而，这种混合源仍然不能解释平均火成岩与平均沉积岩成分之间在钠和钙方面的差异（见图9.4）。

钙（锰、铁）的异常富集与钠的亏损可能是海底风化、火山喷气，尤其热液与海底岩石和海水相互作用交换的结果（Wolery and Sleep，1988）。鉴于地球早期热流高，海底火山作用及喷气和热液活动均应明显强于现代，而那时硅铝质陆壳则相对稀少，所以原始沉积物应更多地来自镁铁质（洋壳或地幔）源区。考虑到地球热流随时间减弱，海底火山作用、火山喷气、热液活动必然随

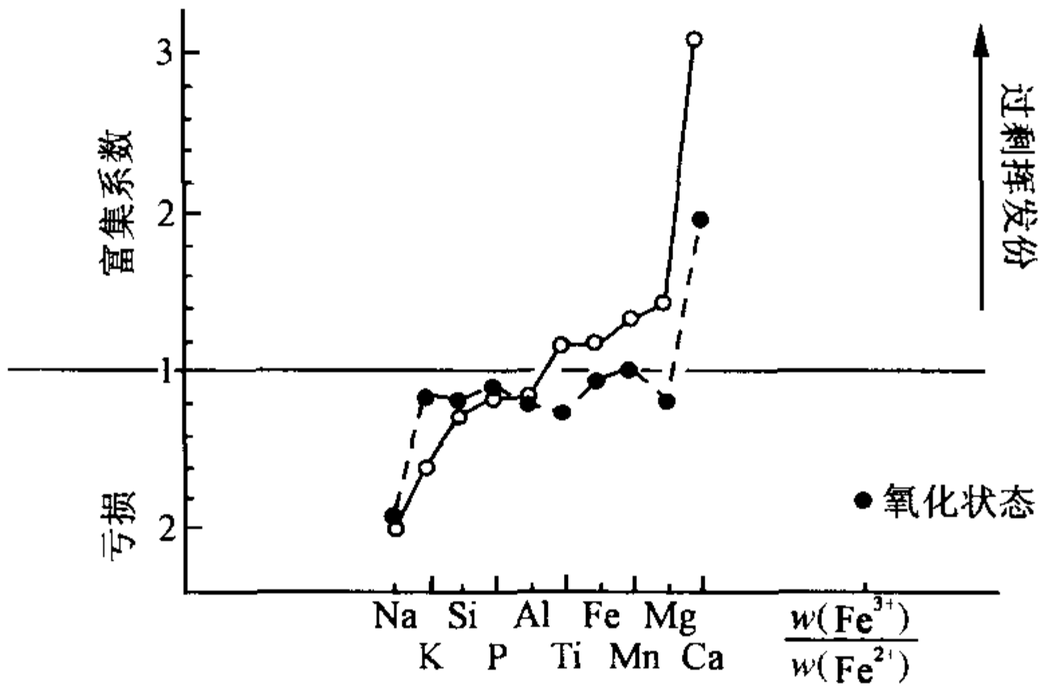


图 9.4 沉积岩总体的特征

（引自 Veizer，1988）

实心圆（●）= 上地壳平均成分标准化的沉积岩总体平均成分（Ronov and Yaroshevskiy，1969）；

空心圆（○）= 70%上陆壳和 30%洋壳混合物标准化的沉积岩总体平均成分；沉积岩总体中未包括远洋沉积物（the ocenic layer Ⅱ），如果计入后者，则只会增大亏损-富集的斜率

之减弱，同时陆壳于新太古代和古元古代期间又发生了快速增长，据此推断海洋沉积物的源区中镁铁质成分必然显著减少、上陆壳物质相对迅速增多，从而导致全球沉积岩总体化学成分的规律性变化。后太古宙全球沉积岩总体的w(K)/w(Na)比值高于太古宙（Engel et al.，1974），太古宙泥质沉积岩较后太古宙泥质沉积岩富集 Ni 和 Cr（Condie，1989），以及在后太古宙海相碳酸盐岩中的$w(^{87}Sr)/w(^{86}Sr)$比值明显高于太古宙海相碳酸盐岩（Veizer and Compston，1976）等事实规律可以支持上述推断。这是因为，上部陆壳比洋壳高w(K)/w(Na)比值和高的$w(^{87}Sr)/w(^{86}Sr)$比值，而洋壳或玄武岩明显较上陆壳富集 Ni 和 Cr，因此随着时间的推移，海洋沉积源区中上陆壳组分相对镁铁质组分的比例增大，导致沉积物中w(K)/w(Na)比值的增长及 Ni 和 Cr 含量的下降。鉴于海相碳酸盐岩沉淀时同海水处于平衡，其$w(^{87}Sr)/w(^{86}Sr)$比值能够代表海水的 $w(^{87}Sr)/w(^{86}Sr)$比值，所以海相碳酸盐岩（和海水）$w(^{87}Sr)/w(^{86}Sr)$比值随时间的增大，也应是大陆向海洋输入物质比例逐渐增长、海底火山物质输入比例不断减小的反映。同时，鉴于沉积再循环过程具有约 90% 的封闭性，即这种循环前后物质组成分异的程度不大，可以认为即使沉积再循环的速率甚大，也不可能是全球沉积岩总体成分发生长期变化的主导因素（Veizer，1988）。

9.3 大气圈和水圈的演化

9.3.1 大气圈和大洋的成因

由于地球表面最初的大洋是由原始大气圈中的气态水在地表温度下降后冷凝形成的，其成因与大气圈成因有紧密联系。对于地球大气圈的成因曾提出过三类假说：积吸形成后的地球留住了的残留宇宙气体；地球外来气体，如彗星撞击带入的挥发分；以及地球脱气形成。现今地球脱气形成说已得到了广泛拥护，因为此说能与多方面的地球化学和同位素的证据相协调。但仍然有人继续在探索彗星撞击提供水的可能。

支持大气圈由脱气形成的重要证据为：^{40}Ar 的宇宙丰度相对于 ^{36}Ar 的宇宙丰度是极小的，地球的 ^{40}Ar 看来全部是地球岩石中 ^{40}K 放射性衰变的产物。因此，大气圈中的 ^{36}Ar 含量代表了原宇宙气体的残留部分，而 ^{40}Ar 的含量则代表由地球脱气产生的部分。地球大气的 $^{40}Ar/^{36}Ar$ 比值接近 300，表明现代大气圈中 99.7% 的 Ar 来自地球内部。地幔中 N_2 与 ^{40}Ar 的比值接近于它们在大气圈中的比值，说明大气圈中的这两种元素具有共同的地幔来源（Marty，1995）。海盗空间飞船（Viking spacecraft）测得火星大气圈中的 $^{40}Ar/^{36}Ar$ 比值为 2750（Owen and Biemann，1976），这使人们相信火星也发生过内部脱气，只是火星大气圈的大部分物质现在已经丧失（Carr，1987）。

彗星可能曾是地球上挥发分的来源之一（Delsemme，1992；Owen et al.，1992；Fomenkova et al.，1994）。有的学者根据月球上的撞击坑对彗星撞击地球的速率进行了估计，经计算曾认为可能几乎全部的地球水由彗星提供（Chyba，1987），不过后来又提出彗星的高速撞击可能将部分挥发分又驱回宇宙空间，但净效应还会使彗星的水和挥发分在地球上有所积累（Chyba，1990）。总之，尽管地球挥发分的彗星来源不能绝对排除，但无疑这部分挥发分对形成地球大气圈和水圈的贡献不可能占很大比重。

虽然大气圈脱气形成说已为多数研究者所赞同，但对于地球强烈脱气开始前是否存在一个原始大气圈，还是一个有争论的问题。持否定意见者认为，处于积吸过程中的地球质量还小，其引力不足以防止一些质量较轻的气体分子自地球逃逸。对于 H_2、He 及原子量较大一些的 Ar、Ne、Kr、Xe 等在地球上的显著亏损，就归因于当时地球的质量和引力较小。这也是原始大气圈为残留宇宙气体形成的假说被排除的依据。原始大气圈很可能由 CO_2、CH_4、NH_3、H_2 等组成，因为它们的分子量比 Ar、Ne、Kr、Xe 等的原子量低，所以即便地球能够产生早期的大气圈，它们也无法被保存（Krauskopf，1979；Mason and Moore，1982；Condie，1989）。至于这样的原始大气圈究竟是怎样丧失的，是什么驱动

力或机制使之逃离积吸中的地球的引力圈的，仍然是未解决的问题。

以大气圈的地球脱气成因为基础，另一些学者主张脱气灾变性地发生于星子积吸形成地球的过程之中。他们提出了撞击诱发脱气形成原始大气圈的模型(impact-induced proto-atmosphere)。该假说的要点为：星子积吸形成地球的过程中，星子高速撞击使星子和成长着的地球双方温度和压力增高，导致两者的脱气，从而形成一个由撞击诱发表成的“蒸汽”大气圈。在积吸过程结束时，由于温度降低，这种“蒸汽”大气圈变得不稳定而凝聚成原始大洋，并估计当时大洋的规模几乎接近现代大洋（Lange and Ahrens，1982；Abe and Matsui，1988；Tajika and Matsui，1993)。

总之，迄今有关地球早期大气圈和大洋的地球脱气成因已经获得共识，但对于脱气发生的早晚、诱发机制等仍有不同意见。

9.3.2 早期大气圈的成分

地球大气圈的主体一般被认为由地幔和地壳脱气形成，脱气可在火山喷发过程中直接发生，或者通过地表岩石的风化间接进行。两者中无论从现代脱气速率、还是从估算的过去脱气速率看，火山作用都应是最重要的。通过质量平衡计算，将大气圈、水圈、生物圈和沉积物中挥发分的总和中超过地壳风化作用所能提供的部分称之为过剩挥发分（Rubey，1951)。这些过剩挥发分主要是上述几个近地表层圈中的 H_2O、CO_2 和 N_2。对比近地表层圈或储库中这些过剩挥发组分与火山气体中相同组分的含量，已发现两者的相对比例是一致的（表9.2)。这有力地支持了这些气体的火山成因，同时又证明了大气圈由脱气形成。

表 9.2 火山气体和近地表储库中的过剩挥发分

	火山气体/%	近地表储库*/%
H_2O	83	87
CO_2	12	12
Cl、N_2、S	5	1

* 包括大气圈、水圈、生物圈和沉积物。 （据 Rubey，1951）

根据太古宙早期地幔中存在金属铁，曾提出了两种有关早期脱气大气圈成分的模型。因为金属铁是重要的氧化-还原缓冲剂，如果脱气时尚存在金属铁，化学平衡反应应释放出大量 H_2、CO 和 CH_4 及少量 CO_2、H_2O、H_2S 和 N_2。反之应释放出大量 CO_2、H_2O 和 N_2 及少量 H_2、HCl 和 SO_2（Holland，1984)。已有证据表明地核形成于积吸过程的晚期阶段，最初的大气圈很可能主要由 CO_2、H_2O 和 N_2 组成（Condie，1989)，但也不应完全排除脱气开始于积吸过程完成

之前，即金属铁还存在于地幔中之时。如果情况正是如此，最初的大气圈应主要由 H_2、CO 和 CH_4 组成。撞击诱发脱气说的拥护者主张最初大气圈主要由 H_2O、CO 和 N_2 组成，与金星现代的大气圈成分相似（Tajika and Matsui，1993）。总之，鉴于早期脱气和地核形成的相对时间不能确切地确定，最早脱气大气圈的成分也因此无法完全肯定。然而，有多方面的证据表明，大约在 4.0 Ga 前地球大气圈曾是富 CO_2 和 H_2O 的（Holland，et al.，1986；Kasting，1987）。这些证据包括：当时存在流动的水、存在着导致温室效应的 CO_2，以及金星和火星大气圈主要由 CO_2 组成等等。

只要初期的地球还很热，所有的挥发组分应全留在大气圈中。当地表温度冷却到 100℃后，水自大气圈凝聚形成大洋，并导致一场全球性的暴雨。虽然尔后来自大陨石撞击所产生的热可能使最早的大洋发生短暂的蒸发作用（Spleep，et al.，1989），但是岩石记录表明于 3.8 Ga 前液态水就已在地表存在，并一直保持到现今。鉴于地球脱气的主体过程是在地球历史早期完成的，很可能早期的各大洋在相对短的时期内就能达到接近现今大洋的容积（Holland，1984）。

自大洋出现始，古大气圈中各组分的含量就受这些组分在气、水两相间溶解平衡的控制。由于 CO_2、HCl 和 SO_2 在水中的溶解度较大，N_2 的溶解度相对小，所以大洋出现后的古大气圈中 CO_2、HCl 和 SO_2 含量应不同程度地降低，而 N_2 则成为主要组分（Schlesinger，1997）。鉴于富电子的物质的还原性质、贫电子物质的氧化性质、氧化性物质能自还原性物质中获取电子使后者氧化而本身被还原，所以早期大气圈中占优势的组分 N_2、CO_2、H_2O 等均为具中等还原能力的物质（Holland，1984）。地幔中存在的橄榄石（$FeMgSiO_4$，其中含二价铁）可作为缓冲剂，使得更具还原性的气体，诸如 H_2、CH_4 和 NH_3 等不可能大量出现于火山喷气中（Kasting，1993）。再者，即使地幔能释放出少量 H_2，它也会逃离地球重力场，留下的少量 H_2 将与 CO_2 反应生成 CH_4（$4\ H_2 + CO_2 = CH_4 + 2\ H_2O$）（Warneck，1988）。在原始地球上，氨气（NH_3）在大气圈上层中遭受光分解作用，产生出 N_2 和随后向空间逃逸的 H_2。因此，很可能当生命出现时，大气圈中 N_2 为优势组分，其次为与大洋处于平衡的那部分 H_2O 和 CO_2，以及来自当时还在继续进行的火山喷发的其他微量气体（Hunten，1993）。那时的大气圈中肯定没有 O_2，在大气圈上层中通过 H_2O 的光分解而产生的少量的 O_2，由于还原性气体和地壳矿物的氧化而迅速耗尽（Walker，1977；Kasting and Walker，1981）。

9.3.3 早期的大洋

海洋水的历史与大气圈的历史和洋的增长紧密联系着，海水中挥发分的浓度部分地受大气圈增生的控制。前面提到大洋在地球历史早期已经出现，并由

大气圈中的水汽凝聚而成。也可能有少量水通过早期的彗星撞击带入。因为早期大气圈的 CO_2 含量高，最早凝聚成的海水由于含有溶解的 CO_2 与其他酸类组分（H_2S、HCl 等），必定具有低的 pH（<7）。然而，这种情况不会维持很久，因为海底火山喷发及海水通过洋脊的再循环或海底风化作用将使大量 Na、Mg、Ca 和 Fe 离子输入海水。于是在早期大洋中 pH 值近中性（为 8~9），并迅速达到负的 *E*h 值，此后这种状态通过硅酸盐 - 盐海水的缓冲反应与洋脊处的再循环得以保持（Condie，1989）。

大气圈的演化，尤其是海底火山和热液作用的减弱及早期大陆壳的形成与发展，均是地球热能随时间衰减的结果，也与向海洋输入物质的源区和通量变化有关。地球历史早期，洋壳通过洋脊快速扩张和（或）更广延的洋脊系统快速地产生（Hargraves，1986），必然在洋壳与海水之间发生剧烈的相互作用，使大量与洋壳反应后的热液和喷气物质（由低温海蚀作用产生的物质）输入海水，这就是上面论及的早期大洋的情况。上述认识有以下证据作为基础：①太古宙早期绿岩系主要由镁铁质火山岩和火山碎屑岩组成；②太古宙化学沉积岩和矿石在类型和组合上可同现代海底热液成岩成矿相对比，即太古宙成矿显示出由明显近火山的硅化和碳酸盐化带（含金、铜和锌矿床）与沉积重晶石矿，到 Algoma 型铁建造（含金）、再到火山成因和火山沉积贱金属矿床的分带，并伴有海相碳酸盐岩和燧石的广泛分布。这种矿化分带与组合，除去归因于生物演化的差异外，同现代洋脊扩张中心和岛弧附近的海底热液矿化空间组合十分相似；③太古宙海相碳酸盐（方解石）与新生代海相方解石相比，显示出富 Mn^{2+} 和 Fe^{2+}、贫 $w(^{18}O)/w(^{16}O)$，以及低的 $w(^{87}Sr)/w(^{86}Sr)$ 比值（接近地幔值）的特征。这些正是海水受海底地幔源火山喷气和热液物质输入的结果（Veizer，1988）。后太古宙海相碳酸盐岩具有相对贫 Mn^{2+} 和 Fe^{2+} 及高 $w(^{18}O)/w(^{16}O)$ 和 $w(^{87}Sr)/w(^{86}Sr)$ 比值的特征，则反映了大陆源区输入物质增加与海底火山喷发和热液源区输入物质相对减少。

9.3.4 大气圈-海洋系统的演化

9.3.4.1 年轻昏暗太阳的难题

研究太阳演化提出的模型表明，在 4.5 Ga 前太阳进入主序发展阶段之前的亮度（辐射）曾是较弱的。这是因为，太阳核中当氢聚变为氦时，随着时间推移太阳变得越来越致密，从而越来越热。计算表明早期太阳的亮度只是它现今亮度的 25%~30%，并且它的亮度随时间近于呈线形增长（Kasting，1987）。按这样的太阳亮度变化，如果地球历史中的大气圈与现今大气圈的特征相似，则地表的平均温度应该一直保持在冰点之下直到 2 Ga 前为止。但是在地球上存在有 3.8 Ga 前形成的沉积岩的事实有力地证明那时地表已有洋和流动水。这就是所谓的年轻昏暗太阳的难题。对此难题的一种可能的解释是：早期大气

圈含有浓度比现代高得多的 CO_2 和其他温室气体（Walker，1985）。CO_2 等气体通过温室效应阻止红外辐射的向外逸散使全球温度升高。正如现今大气圈中的水汽 CO_2 能在地球上引起明显的温室效应一样。缺少这些气体，地表的温度将下降大约 33℃，现今地球将被冰所广泛覆盖（Ramanathan，1988）。

9.3.4.2 碳酸盐-硅酸盐循环

控制大气圈中 CO_2 分压（P_{CO_2}）的一个重要因素是表生系统中的碳酸盐-硅酸盐循环。CO_2 在火山喷发和热液沿洋脊活动过程中进入大气圈，通过硅酸盐风化与海相碳酸盐沉淀又回到海洋中。这种循环过程可用下列反应来概括（Garrels and MacKenzie，1971）：

风化过程

$$CaSiO_3 + 2CO_2 + 3H_2O \rightarrow Ca^{+2} + 2HCO_3^{-1} + H_4SiO_4$$

沉淀过程

$$Ca^{+2} + 2HCO_3^{-1} \rightarrow CaCO_3 + CO_2 + H_2O$$

这一循环将通过海相碳酸盐岩的俯冲深埋、变质、部分熔融过程再释放出 CO_2，并借助火山作用再次进入大气圈而完成。释放 CO_2 的变质反应可表达如下：

$$CaCO_3 + SiO_2 \rightarrow CaSiO_3 + CO_2$$

在此循环中，若增加 CO_2 向大气圈的输入，将促使更强烈的风化作用和更多的碳酸盐沉淀，以阻止 CO_2 在大气圈中的进一步增长。这一循环过程中的各种反馈机制已经对地质历史中地表温度起了稳定作用（Walker et al.，1983）。例如，如果某一时期太阳亮度突然下降，地表温度必将随之降低，导致大洋水体蒸发减少、降低硅酸盐的风化速率和减弱海洋的沉淀，结果将造成 CO_2 在大气圈中的积累，并增强温室效应，最终又能恢复较高的地表温度。

虽然生物的光合作用也起着一定的作用，但大多数资料表明碳酸盐－硅酸盐循环可能在地质历史中曾是控制大气圈中 CO_2 水平的主要因素（Condie，1989）。

9.3.5 大气圈 CO_2 的历史

对于大气圈 CO_2 的演化历史人们才刚开始有所了解，但在大气圈中 CO_2 丰度曾随时间减小这一规律上已取得了共识。大气圈 CO_2 含量水平一般以古气候资料和古土壤信息来约束。计算表明，温室效应产生的温度变化只要下降 2℃就足以引起广泛的冰川作用（Kasting，1987）。在这一结论中忽视了雪、冰和云可能在这方面起的反照效应。在地球历史中，与主要冰川期对应的 P_{CO_2} 的降低可用图 9.5 来表示。图中 4.5 Ga 前 P_{CO_2} 为 10×10^{-5}Pa 的上限是假定地球被大洋所覆盖，而该时 P_{CO_2} 的下限（0.2×100 kPa）是保持温度于冰点以上所

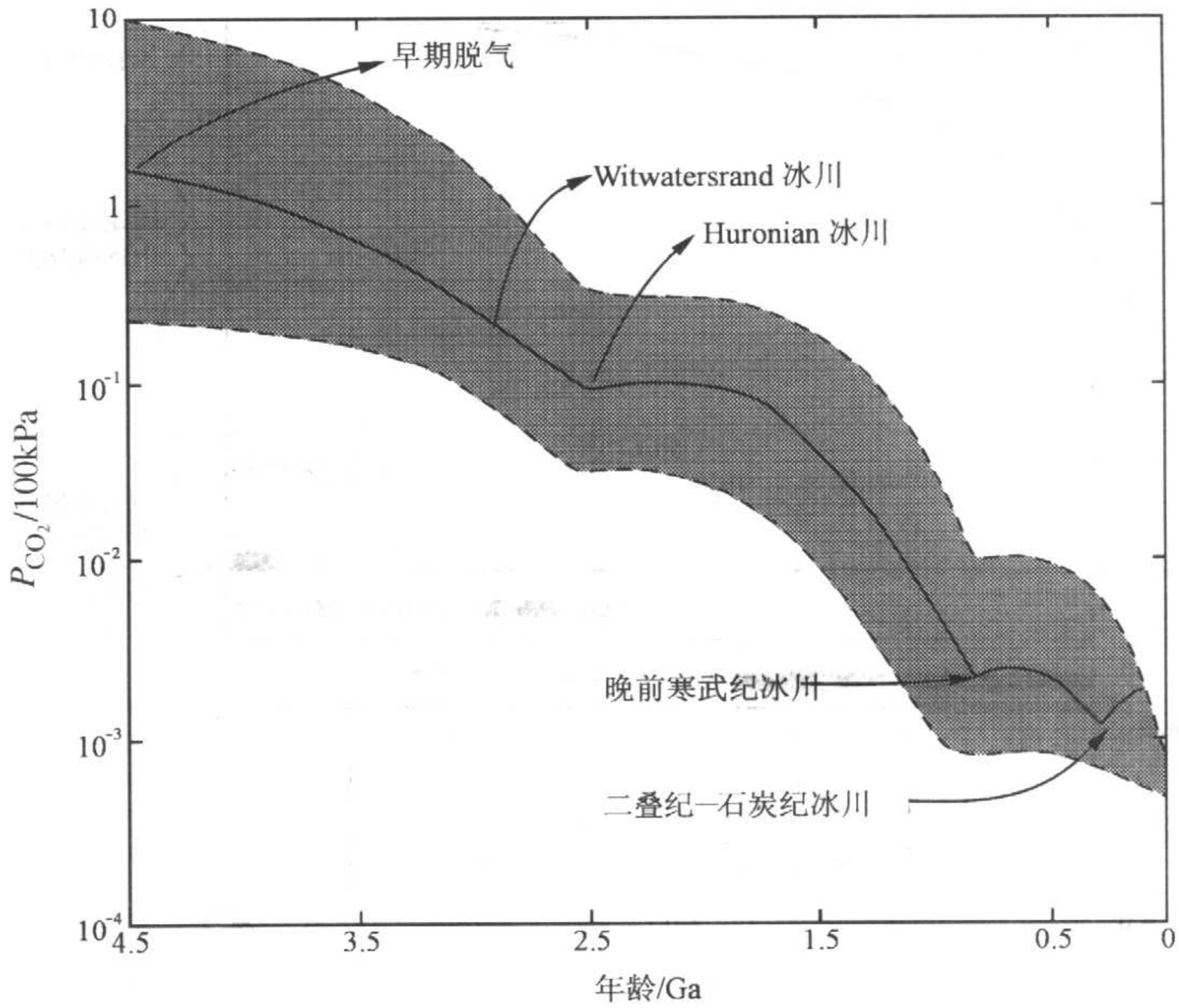


图 9.5　地球历史中大气圈 CO_2 水平变化的模型

（据 Kasting，1987）

需的分压。图中曲线显示出的中生代期间 P_{CO_2} 的增高反映了当时的温暖气候。

虽然伴随冰川作用 P_{CO_2} 的突然降低，可能反映由于太阳亮度或其他天体物理现象变化所引起的地表温度下降，但大气圈 CO_2 水平总体上随时间的降低，看来与碳酸盐-硅酸盐循环、大气圈臭氧增生及能司光合作用的生物的增生等因素变化有着某种耦合关系。沉积于克拉通盆地中的浅海相碳酸盐岩，由于快速地被掩埋于大陆地壳之中，可以脱离碳酸盐-硅酸盐循环。在新太古代大陆广泛增生之后，越来越多碳酸盐岩的沉积和被掩埋，可能对于 2.5 Ga 后大气圈 CO_2 水平的降低起了主要作用。古元古代开始的 O_2 和 O_3 在大气圈中的增长（见图 9.6）也降低了对作为主要温室气体 CO_2 的需求，并且大约在新太古代开始出现的能进行光合作用的藻类的大量增殖，也成了降低 CO_2 水平的新因素（Condie，1989）。

9.3.6　大气圈自由氧（O_2）的历史

现代大气圈中的氧几乎全由光合作用产生。也可在大气圈上层通过 H_2O 分子的光解作用而产生很少量的氧。氧可通过生物的呼吸及其机体的腐烂自大气圈移出，这些作用可视为光合作用的反过程。实际上，由光合作用产生的氧在一年内有近 50%被消耗于有机质的氧化。假如没有风化过程中有机质和硫

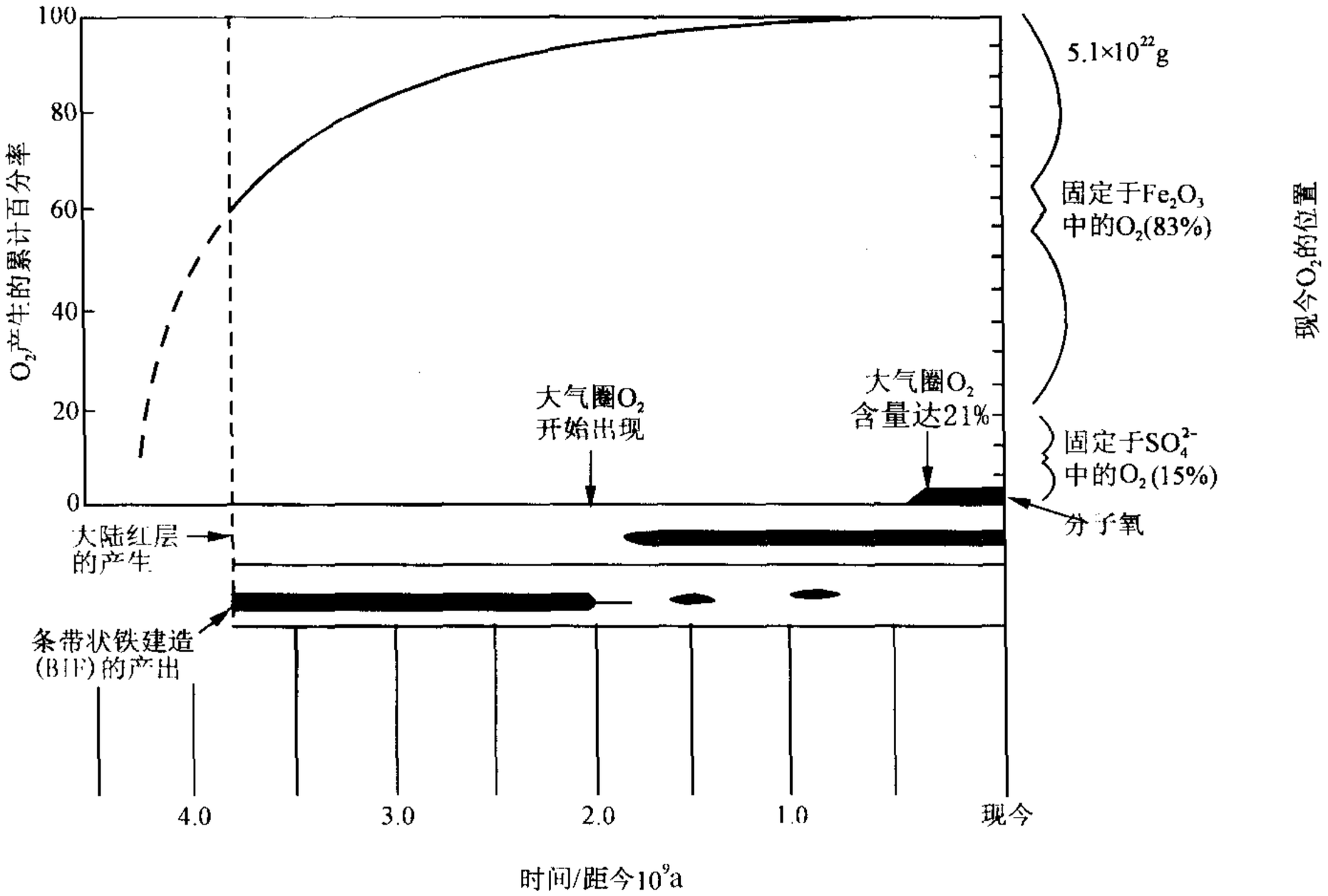


图 9.6　地质时代中光合作用释放 O_2 的积累史

（据 Schlesinger，1997）

在释放出的 5.1×10^{22}g 以上的 O_2 中，随 3.5 Ga 前条带状铁建造的出现开始，有大约 98% 的 O_2 进入海水和沉积岩中；大约 2.0 Ga 前 O_2 开始进入大气圈，但形成红层而大量被消耗，所以 O_2 被推迟了 400 Ma才积累到现代大气圈的水平

化物等矿物氧化的消耗，大气圈的 O_2 含量将在 10000 年内增加两倍（Holland, et al., 1986）。

根据地质历史中多方面的记录，迄今对大气圈自由氧水平的演化历史已有了初步了解。尽管产生氧的光合作用在地球早期就有发生（见后面生物圈的演化），但截至 2.0 Ga 前地球大气圈曾保持缺乏自由氧的状态。其依据是：①在新太古代，尤其古元古代曾有大量化学沉积成因的条带状铁建造（BIF）形成，其中 $w(Fe^{+3})/[w(Fe^{+2})+w(Fe^{+3})]$ 比值介于 0.3～0.6 的范围内，这表明随着能进行光合作用的微生物增多，海水中的 O_2 含量也在增长，致使 Fe^{+2} 与溶解于水中的 O_2 发生反应生成 BIF 沉积，同时，在此过程中只有部分 Fe^{+2} 氧化成为 Fe^{+3}，证明海水的 Fe^{+2} 已耗尽了溶解态的 O_2，不可能有自由氧自海洋逸出进入大气圈（Cloud，1973；Francois and Gêrard，1986）；②新太古代—古元古代（2.8～2.3 Ga）形成的碎屑沉积成因的晶质铀矿（U_2UO_7，其中以 U^{+4} 为主，部分氧化为 U^{+6}）和黄铁矿矿床已在世界几个地方发现，而中元古代以后此类矿床就几乎未见，鉴于晶质铀矿与黄铁矿在氧化条件下均不稳定并迅速分解，它

们新太古代和古元古代的主要矿床能在砾岩和石英岩中保存，本身就表明当时地表的风化过程未能使铀和铁完全被氧化和分解，这也有助于说明在 2.0 Ga 之前大气圈的 O_2 水平很低（Condie，1989）；③红层是 3 价铁氧化物胶结的碎屑沉积岩。它们一般形成于河流或冲积环境中，其红色胶结物是地表氧化作用的产物（Kolk，1976），因此需要有 O_2 存在于大气圈中，在地质记录中，红层直到大约 2.4 Ga 前才开始出现，这一事实同样表明太古宙大气圈中 O_2 水平是很低的；④蒸发成因的硫酸盐（石膏和硬石膏）大约自 2.0 Ga 前才开始大量出现。鉴于它们的沉淀需要海水和大气圈中的自由氧，其出现的时代也支持大气圈的 O_2 水平在古元古代之后发生迅速增长，这一认识与根据红层作出的推断一致；⑤对 2.0 Ga 前古风化壳中的古土壤研究的结果表明，花岗岩上的古土壤中铁以 3 价铁的氧化物形式被保存，在镁铁质岩石风化壳中大量铁自土壤淋失，铁在这两类古土壤中的不同行为能够为前寒武纪大气圈中 P_{O_2}/P_{CO_2} 比值提供一种约束，因为在现代的风化条件下花岗岩和镁铁质岩的土壤都是充分氧化的，然而 2.0 Ga 前的情况则是大气圈 O_2 水平能使花岗岩风化释放的 Fe^{2+} 全部氧化，但还不足以使玄武岩风化释出的 Fe^{2+} 全部氧化，表明当时大气圈的 O_2 仍未达到现代的水平（Retallack，et al.，1984；Holland，et al.，1986）。

地球大气圈约在 2.0 Ga 前由缺乏自由氧向含自由氧的过渡还得到生物演化方面记录的支持，这将留在后面讨论。近年的研究表明，以前将大气圈在 2.0 Ga 之前缺自由氧仅归因于海水中 O_2 与 Fe^{+2} 的反应以及铁氧化物随条带状铁建造沉淀的认识看来不够全面。新的计算表明，早期海洋中 Fe^{+2} 的量不足以消耗海水中的全部 O_2（Towe，1990；Kump and Holland，1992），前寒武纪的海洋中其他还原性离子和离子团的氧化作用也可能起过作用。例如，H_2S（S^{-2}）、Mn^{+2} 等（Walker and Brimblecombe，1985），其中 S^{-2} 的氧化使 SO_4^{-2} 在当时的海水中逐渐积累。只有当所有还原性物质全部被从海洋水中清除时，过剩的 O_2 才能在海水中聚积，并向大气圈扩散。值得注意的是，红层最早出现的时间大致与条带状铁建造最晚沉积的时间相吻合（有稍稍的重叠）（图 9.6），这进一步证明在 O_2 向大气圈扩散之前大洋中全部还原态的 Fe 已被清除干净（Schlesinger，1997）。

首先进入大气圈的 O_2 很可能立刻卷入了与大气圈还原性气体的反应，以及参与了出露于当时光秃地表的矿物的风化（氧化）作用（Holland，et al.，1989）。当光合作用产生 O_2 的速率超过还原性物质氧化消耗 O_2 的速率时，氧开始在大气圈中逐渐积累，并逐步达到现今含量为 21% 的水平。大气圈氧含量最早可能于志留纪（430 Ma）达到 21% 的水平，此后其含量可能在 15% 至 35% 的范围内波动（Berner and Canfield，1989）。什么因素使氧浓度保持在如此稳定的水平呢？Walker（1980）考查了全部能影响大气圈氧的氧化-还原反应

后，提出氧的质量平衡取决于 O_2 与沉积岩中有机物质长期净掩埋量之间的反消长关系。如果大气圈 O_2 增长了，就会有更多的有机物质遭受氧化分解，从而阻止 O_2 的进一步增长。

光合作用释放出的 O_2 大概是独一无二、最重要的影响地表地球化学的因素。自由氧在大气圈中的积累已经造成 2.0 Ga 前至今地表的长期氧化状态。然而由光合作用演化出的全部氧中，只有大约 2% 还居留在现今的大气圈中；其余的均被掩埋于各种被氧化的沉积物中，包括条带状铁建造和红层（图 9.6）。曾在地表被释放的自由氧的总量，当然是按化学计量方式，由地壳中的还原态碳，包括煤、石油和其他生物成因的还原态化合物（诸如，沉积黄铁矿等）的总储量所平衡。沉积岩中有机碳储存量的现今估计值为 1.56×10^{22} g (Des Marais et al., 1992)，这代表着生物地球化学自生命出现以来累计的净产量。

现代人类在短时期内（相对地质时代的一瞬间）大规模地采掘和燃烧煤、石油等，并大量砍伐森林，造成大量 CO_2 被迅速释放进入大气圈，同时降低了光合作用消耗 CO_2 与产生 O_2 的速率，这就突发性地破坏了上述 O_2 和 CO_2 循环的平衡，使温室气体 CO_2 以自然界相反过程来不及抵消的速度在大气圈中积累起来，从而增强温室效应，使地球变暖。人类这些违犯自然界客观规律的行为，必将引发严重的生存环境危机。

9.4 生物圈的演化与生物地球化学循环

根据在地层中已发现的生物痕迹，地球上出现生命应不晚于距今 3.5~3.8 Ga。生物的存在与发展，构成了影响表生化学元素迁移和循环的重要因素。生物地球化学过程制约着大气圈和水圈的成分、地表的环境以及地壳的风化速率。现在当我们研究表生地球化学时，生物地球化学已经成为不可或缺的知识。

9.4.1 生命的起源

人们一直在从不同角度探索生命的起源。地质学家曾艰苦地从地质记录中寻找最早生命的化石证据，生物学家和生物化学家也已经为模拟生命起源进行了多种实验和设想了不同的模型。然而对于生命的出现究竟是开始于地球，还是开始于其他宇宙体、后来被带至地球的问题，迄今仍处于争论之中。最近，美国宇航局埃姆斯研究中心的科学家在模拟太空中低温、没有空气、充满辐射的恶劣条件下的一项实验中发现，一些简单、常见的有机分子自发组装成了能够作为原始细胞壁的膜。这些膜像肥皂泡，具有半渗透性。这种膜容许水和氧气自由进出，它正是生命所需要的那种膜（2001 年 1 月 30 日出版的美国《国

家科学院院报》)。这一成果不仅暗示有可能宇宙中到处都存在着初始生命，而且还有利于地球上的生命是由星际太空有机化合物引发的观点。

人们尚不能确知生命是怎样起源的，但一般认为生命发展最合理的第一步，应是作为生命系统基础的碳的有机化合物通过非生物方式的合成。现在已有相当多的证据可以说明这些有机化合物能通过非生物方式产生。例如，碳质球粒陨石就含有机物质，对这类陨石进行的化学分析发现其中含有多种有机组分，诸如糖类、有机酸和氨基酸等，它们被认为形成于星际空间。最有意义的发现是陨石中的氨基酸含有的左旋（L-）和右旋（D-）立体异构体各占一半，而地球上生物来源的氨基酸则以左旋立体异构体占绝对优势。这为陨石中氨基酸由非生物方式形成提供了进一步的证据，至少可以说明陨石的氨基酸没有受到地球物质的污染。

在 20 世纪 50 年代初，Stanley Miller 进行了首创性的实验研究，他尝试确定有机化合物是否能在由水和假定的 4 Ga 前地球大气圈中可能存在的各种气体组分中形成。他按原始大气圈的可能组分为 CH_4、NH_3、H_2 制成配料，置于烧瓶中，并以放电火花代替闪电效应刺激试料混合物。结果几天后实验产生出氨基酸和一些简单、还原性的有机分子（Miller，1953、1957）。应用放电火花和紫外光照射刺激 H_2O、CO_2、N_2 和 CO 气体混合物（更符合地球早期脱气成因大气圈的成分）的类似实验同样产生出一系列有机化合物，诸如氨基酸、HCN 和甲醛等（Chang，et al.，1983），甲醛可结合形成糖。加热也可促进类似的反应。然而，在所有加入了自由 O_2 的实验中，均未能合成任何有机化合物，因为在简单有机产物能够聚集之前就已被 O_2 迅速地氧化了。

虽然氨基酸和其他简单有机分子似乎比较容易形成，但这些分子是怎样结合形成第一批像 RNA（ribonucleic acids——核糖核酸）那样的复杂分子的仍是未解决的难题。后来的研究表明 RNA 很可能对于生命起源曾经起了主要作用，因为 RNA 分子具有分裂和产生一种能对生物复制过程起催化作用的酶（Zaug and Cech，1986）。在古太古代产生 RNA 分子的必要条件包括：有机分子的供应，一种使分子发生反应以形成 RNA 的机制；一种作为容器的矿物，它能保留住 RNA 的分离部分使之能有助于进一步复制；一种能使某些 RNA 免受其他种群混入的机制；以及某些形成一种膜作为包围原始细胞壁的途径（Nisbet，1986）。太古宙期间，海底热液系统可能提供了这些条件（Gilbert，1986）。在实验室进行的实验中，RNA 的分裂发生于温度大约为 40℃、溶液中 pH 值变化于 7.5～9 和存在 Mg^{+2}离子的条件下，这些均与海底热液系统出口附近的条件相似。粘土矿物可能曾起着更重要的作用，并实际上提供了一种复制的方法。第一批基因可能曾形成于粘土的互层位置，并且首次复制可能曾是粘土的无机增生。而后，吸附于粘土上的有机化合物通过反应形成 RNA，经过自然选择，RNA 分子最终脱离了它们的寄主粘土（Cairns-Smith，1982）。沸石可能是另一

种催化剂，它具有大量不同形状和大小的孔隙，这种孔隙允许微小有机分子通过，而不让大分子通行（Nisbet，1986）。沸石类也是海底热液系统——“黑烟筒”周围特征的次生矿物。沸石类矿物中各种大小孔洞的意义在于，一个分裂出的 RNA 分子可能被限制于这样的孔洞中，在其中它能有助于母分子的复制。很可能首批多核苷酸链就曾形成于早期海底热液喷口附近的某个地方（Condie，1989）。

生命复制的下一个阶段可能是由氨基酸形成蛋白质，然后 DNA（deoxyribonucleic acid —— 脱氧核糖核酸）必定形成，并且作为原始基因库而盛行起来（Gilbert，1986）。再下一个发展阶段似乎应发展出能起能量供应和新陈代谢作用的细胞膜，这两者对于活细胞的发展是关键性的。遗憾的是对这些发展阶段还未能真正了解。近年，在实验室中产生出了能进行复制的有机分子，暗示着可能存在由非生物合成增强有机分子初始产出的潜在机制（Hong et al.，1992；Orgel，1992；Lee，et al.，1996）。其他实验已合成出被称为微胞（micelles —— 胶体分子团）的简单有机结构，能复制自己的外部构架（Bachmann，et al.，1992）。现已有较充分的理由相信，控制自我复制的最早遗传物质可能不是 DNA，而是有关的分子 RNA，后者也能够起催化作用（de Duve，1995；Robertson and Miller，1995）。虽然至今还难以通过实验手段将简单有机分子聚合成能进行自我复制和新陈代谢、并被膜所包围的生命体，但看来很可能在不久的将来会合成出具有上述许多特性的有机物质（Schlesinger，1997）。

9.4.2 生物地球化学作用的演化

地球上最古老生命的记录——球状和棒状的单细胞细菌化石，发现于南非巴布顿地区和澳大利亚西部的燧石层，经同位素年龄测定，两者分别形成于 3.8 Ga 和 3.5 Ga 前，均为海底热液喷发成因的 SiO_2 胶体沉积形成的岩石（Awramik et al.，1983）。这些发现表明，至少在太古宙早期生命已在地球上出现，并且这些原始细菌十分类似现今活动于洋底热液喷口附近缺氧环境中的原始细菌（Brock，1980）。此后在漫长的地质年代中，生命通过厌氧异养原核生物阶段→厌氧自养原核生物阶段→真核海洋生物阶段→真核生物登陆→人类出现的进化，形成了丰富多彩的生物圈大千世界。随着生物的进化，生物赖以与环境进行物质和能量交换的新陈代谢机制——生物地球化学作用，也在不断地随时间发生演化。生物圈的发展不断地改变着地球的环境，而地球环境的变化又影响着生物的进化。

9.4.2.1 早期的光合作用

光合作用的演化是生物对地球最重要的影响之一。在 2 Ga 前的早前寒武纪，大气圈曾是缺氧的，生命进化处于厌氧异养原核生物阶段及随后的厌氧自养原核生物阶段。研究发现这一时期中可能存在以下几种光合作用。

（1）产生甲烷的光合作用。最原始的光合作用可能是原始细菌分解简单有机分子（诸如，醋酸盐）从而产生出甲烷（CH_4）的新陈代谢过程。这些简单有机分子由非生物方式形成，并存在于当时的洋中。此种光合作用可表示为：

$$CH_3COOH \rightarrow CO_2 + CH_4$$

利用这种新陈代谢方式的生物曾是非生物合成产物的清除剂，属于专性异养生物，可归类于化学异样生物。此种微生物十分类似现代甲烷菌目中的发酵细菌。在这种产生甲烷的新陈代谢之后，早期异养微生物中可能曾出现借助还原 CO_2 产生甲烷的光合作用：

$$CO_2 + 4H^+ \rightarrow CH_4 + 2H_2O$$

一般反应分两步进行：真菌将有机物质转变为醋酸盐、H_2 和 CO_2，然后原始细菌再将它们转化为甲烷（Wolin and Miller，1987）。

（2）使硫氧化的光合作用。在缺氧条件下能进行光合作用的原始细菌，可能与现今紫硫细菌和绿硫细菌很相像，不能在有氧的条件中发生光合作用，但能在缺氧条件下使还原态 H_2S 和 S 氧化以形成 S^0 和 SO_4^{2-}，这种新陈代谢可分别表示如下：

$$2H_2S + CO_2 \rightarrow (CH_2O) + 2S^0 + H_2O$$

$$2S^0 + 3CO_2 + 5H_2O \rightarrow 3(CH_2O) + 2SO_4^{2-} + 4H^+$$

光合作用中产生的有机物质以（CH_2O）表示。

不像蓝细菌、较高级的藻类和植物等所进行的光合作用，在此类光合作用中没有氧的参与，因此这个过程归属于无氧光合作用。已在 3.5 Ga 前形成的沉积岩层中发现了硫酸盐矿物，这为那时存在这种光合作用提供了最好的证据（Welter，et al.，1980）。虽然水的光分解反应曾经产生少量的氧致使还原态硫化物氧化形成硫酸盐，但是地球早期的部分或大部分硫酸盐很可能由这种缺氧的光合作用所产生（Butcher，et al.，1992）。

9.4.2.2 产生氧的光合作用

由硫细菌进行的光合作用及由蓝细菌进行的产氧光合作用均已被发现曾存在于古海洋中（Schopf，1993）。两种形式光合作用均能产生出有机碳，其中 ^{13}C 丰度（$\delta^{13}C = -28‰$）相对于溶解态重碳酸盐（HCO_3^-）中的 ^{13}C 丰度（$\delta^{13}C \approx 0‰$）要贫得多，并且没有其他已知过程能在碳的稳定同位素之间产生如此强烈的分馏（Schidlowski，1988）。具有如此贫的 ^{13}C 的有机物化石近年已在年龄古达 3.8 Ga 的岩石中发现（Mojzsis，1996）。然而，仅对产氧光合作用而言，其证据最早只见于大约 3.5 Ga 前形成的变质岩中，在此变质岩中条带状 Fe_2O_3 沉积被发现于燧石层中。虽然不能排除其他生物作用形成 Fe_2O_3 沉积的可能，但是太古宙和古元古代全球性条带状铁建造的大量沉积一般均被视为是存在产氧光合作用的证据。

蓝细菌能够用水代替硫化氢进行光合作用而产生出氧：

$$CO_2 + H_2O \rightarrow (CH_2O) + O_2$$

这样的新陈代谢过程称为产氧（含氧）光合作用，以示与无氧光合作用的区别。所有蓝细菌、藻类和较高等的植物均能进行这类光合作用。

产氧光合作用除去呼吸和分解作用消耗后剩余的那部分氧才是组成地球大气圈的氧。上述已经指出产氧光合作用在地质记录中出现的时间远早于 2.0 Ga 前，因为大量条带状铁建造的沉积已归因于洋水中 Fe^{2+} 被 O_2 所氧化。形成条带状铁建造所需要的 O_2 是巨量的，它只能以能进行光合作用的生物所产生的氧来解释。前寒武纪惟一能进行这种光合作用的生物是蓝细菌，而且像蓝细菌的化石也广泛出现于这个时代的地质建造中。大约在 2.0 Ga 前出现的红层具有更氧化的铁，这表明它们只能形成于较条带状铁建造沉积时期更多氧的环境中。大气圈的氧含量看来是在几百万年的期间缓慢增长的，作为产氧光合作用的结果，地球大气圈曾在 2.0 Ga 至 0.5 Ga 期间发生了由缺氧过渡为氧含量达 21%的转变。

9.4.2.3 氧对生命演化的效应

大多数复杂生物需要氧才能生长，因此，这些生物的演化在地球上出现自由氧（2.0 Ga）之前发生是不可以想象的。当自由氧开始在地球上积累时，初始出现的氧对于那时存在的所有生物来说均是有毒的，正如现今 O_2 能杀死大多数生活于缺氧环境中的生物那样。这可能是生物学上的首次的污染事件，它造成了绝大部分厌氧微生物的灭绝，仅留下极少量的此类生物生活于现代局部缺氧的环境中。然而，自由 O_2 的出现也改变了地球上生命的面貌，使真核生物逐渐发展起来。

真核生物的新陈代谢在大气圈 O_2 达到现今水平的 1% 时就能够进行（Chapman and Schopf，1983）。真核生物的化石已发现于 1.7 Ga 至 1.9Ga 前形成的岩石中（Knoll，1992）。环境中的 O_2 能使真核生物将它们的异养呼吸局限于线粒体中，这提供了一种有效的新陈代谢机制，并促进较高级生命形式的快速增殖。同时，真核植物细胞中的叶绿体能够进行更有效的光合作用，从而提高 O_2 产量，使 O_2 在大气圈中进一步聚集起来。

总之，细菌和蓝细菌曾统治了自生命出现以来的约四分之三的时间，而丰富多彩、种类繁杂的高级生命形式则主要出现和演化于以后的 600 Ma 期间。一般认为寒武纪的生物爆发与氧的产生和积累密切相关。

9.4.2.4 生物登陆后的地球化学作用

大气圈平流层中 O_2 遭受光化学分解反应，导致了臭氧层屏障的出现，这为生物登陆创造了必要条件。虽然有某些化石证据说明在前寒武纪曾有广泛的微生物群落出现于陆地（Horodyski and Knauth，1994），但是在臭氧屏障出现之前较高级生物大量移居大陆的可能性甚微。多细胞生物曾在 680 Ma 前形成的

海洋沉积物中被发现，但植物登陆看来发生在志留纪之后（Gensel and Andrews，1987）。植物登陆后不久就发展出了木质化的木质组织（Lowry et al.，1980），并与菌根真菌有效共生，这使植物能从土壤的磷贮存中获取非活动性的磷（Pirozynski and Molloch，1975；Simon et al.，1993）。

几种新的对于全球生物地球化学循环具有关键作用的新陈代谢方式，也在氧的促进下发展起来。其中主要的有：

（1）影响硫地球化学循环的有氧化学自养作用。这种作用由各种硫杆菌以硫或 H_2S 为基础来完成（Ralph，1979）：

$$2S + 2H_2O + 3O_2 \rightarrow 2SO_4^{-2} + 4H^+$$

反应中产生的氢离子与将 CO_2 固定于有机物质中产生能量的反应相耦合。在原始地球上这些微生物能够利用来自缺氧光合作用产生的元素硫（S^0），而现今它们只出现于存在元素硫和 H_2S 的局部地方，包括深海某些热液出口附近。

（2）影响氮地球化学循环的有氧化学自养作用。由亚硝基化毛细菌和硝化细菌完成的氮转化反应也很重要：

$$2NH_4^+ + 3O_2 \rightarrow 2NO_2^- + 2H_2O + 4H^+ \text{ 和 } 2NO_2^- + O_2 \rightarrow 2NO_3^-$$

这些反应构成氮的硝化作用，释放的能量将与这些化学自养细菌进行的固定碳的作用相耦合。这些反应产生的硝酸盐在水中是易溶解的，所以它是河流供给海洋无机氮的主要形式。

（3）影响氮地球化学循环的缺氧异养作用。现今生存于土壤和湿的沉积物中的 *Pseudomonas* 属细菌能够进行缺氧异养的脱硝反应（Knowles，1982）：

$$5CH_2O + 4H^+ + 4NO_3^- \rightarrow 2N_2 + 5CO_2 + 7H_2O$$

虽然脱硝反应需要无氧环境，但是脱硝细菌只是在功能上是厌氧的。有几方面的证据表明，脱硝作用的出现可能晚于产甲烷的和硫酸盐还原的严格厌氧新陈代谢过程（Betlach，1982）。大多数脱硝细菌，如 *Pseudomonas*，都属于较原始细菌更进化的真菌类。再者，脱硝作用只能在海洋中 NO_3^- 浓度达到较高的水平之后才能有效地进行，而早期海洋水可能只含很低的 NO_3^-（Kasting and Walker，1981），因此，脱硝作用过程应直到环境中存在足够的氧能驱动氮的硝化反应之后才能出现。

（4）大陆吸附地球化学障的出现。生物登陆逐渐改变着大陆地表岩石裸露的地貌，使之不断为土壤植被所覆盖，从而构成了大陆表面的吸附地球化学障。此后，大陆岩石风化释放出的大量可溶性元素，尤其微量元素就被土壤中有机质和粘土矿物所吸附而存留在土壤内，这必然减少了它们通过河流向海洋的输入量，这也可能是早古生代黑色页岩较后来的同类岩石明显富金属元素的主要原因之一。虽然当时海底热液来源的金属元素输入不应被排除，但迄今尚无在早古生代海底热液活动较以后明显强烈的确切证据。

9.5 全球性变化

在分别论述了地壳、大气圈、水圈和生物圈的形成、发展和演化之后，现在从这些层圈相互作用的角度出发，以实例说明某些全球性作用的长期演化。

9.5.1 海相碳酸盐岩锶同位素组成的演化

多年来的研究已经揭示出，海相碳酸盐岩中$w(^{87}Sr)/w(^{86}Sr)$比值有随岩石年龄发生线性变化的趋势（图 9.7）。显然这是继承了海水的$w(^{87}Sr)/w(^{86}Sr)$比值变化。在现代海水中，不管所处的构造部位为何，该比值显得比较恒定，说明该比值不受局部源区的明显影响。海相碳酸盐岩沉积时与海水处于平衡状态，因此，海相碳酸盐岩的 Sr 同位素组成可以用来指示海水成分随时间的变化。控制海洋 Sr 同位素组成的主要因素为河水的成分与海底热液泉水的成分。现代海水的$w(^{87}Sr)/w(^{86}Sr)$比值（0.709）代表大约 4 份河水（0.711）和 1 份海底火山水（0.703）的混合物。根据 Condie（1989）的意见，造成海水同位素比值变化的因素包括：①大陆地表风化岩石的成分方面的变化；②火山活动强度的变化；③能反映造成海底火山来源 Sr 向海洋输入量变化的海底扩张速率；④大陆被浅海淹没的范围（大陆被风化面积的度量）；⑤影响 Sr 自大陆移出速率的气候变化。其中许多因素均与板块运动过程具有联系。

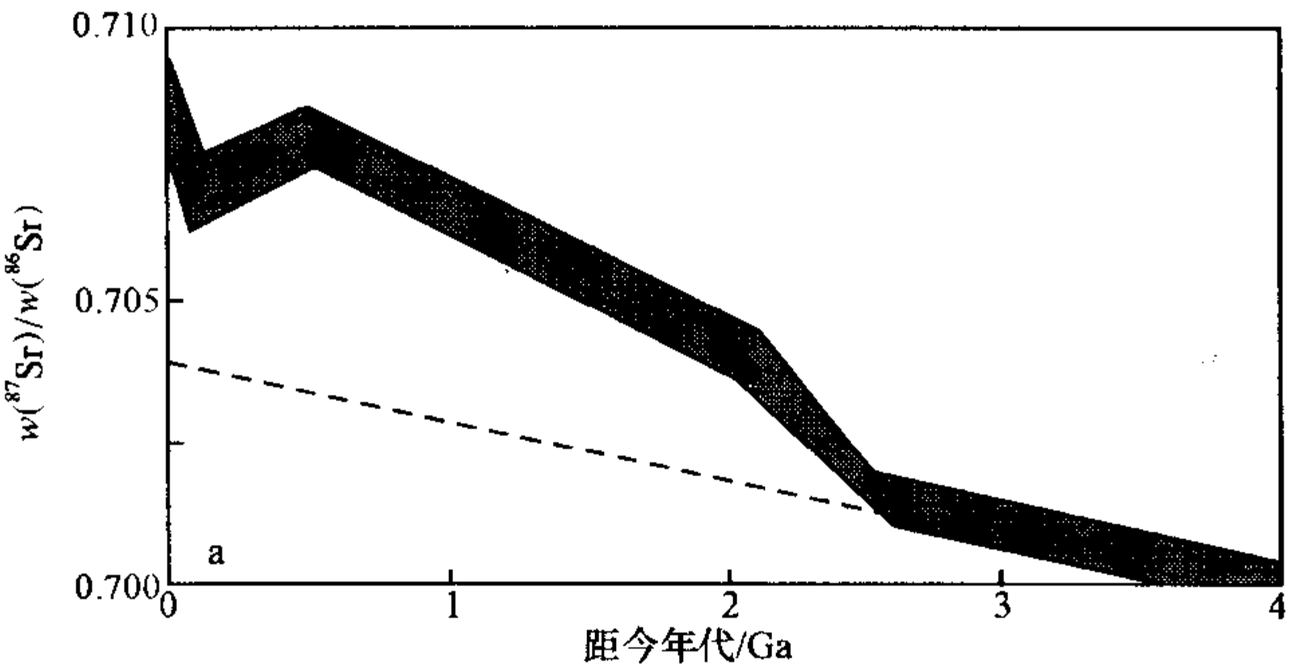


图 9.7 海相碳酸盐岩$w(^{87}Sr)/w(^{86}Sr)$比值在 3.5 Ga 前到现代的变化

（据 Veizer and Compston，1976；Chaudhuri and Clauer，1976）

图中虚线为地幔增长曲线

海相碳酸盐岩 Sr 同位素比值变化的特征是，$w(^{87}Sr)/w(^{86}Sr)$比值在 2.5 Ga 之后显示增长，在古生代期间出现下降，到中—新生代又重新上升（见图 9.7）。该比值在古元古代开始的逐渐增长看来反映了新太古代大陆的快速增生，因为它造成了大陆 Sr 向海洋输入量的增长（Veizer and Compston，1979）。古生代 Sr 同位素比值的降低可能归因于那时许多小陆块拼合导致了联合古陆

增生，因而造成海岸线总长度的逐渐减小，使得大陆 Sr 向海洋的输入量降低（Chauduri and Clauer，1986）。在大约 200 Ma 前开始的联合古陆裂解导致了相反的效应，以此可解释 150 Ma 之后 $w(^{87}Sr)/w(^{86}Sr)$ 比值又发生增长的原因，造成这一时期 Sr 同位素比值增长的可能还有第三纪时洋脊总量和扩张速率的减小，这两种因素均能导致海退过程，增加大陆物质向海洋的输入量（Condie，1989）。

9.5.2 海相沉积硫化物和硫酸盐的硫同位素组成变化

硫是参与生物地球化学循环的元素（图 9.8）。在此循环过程中，^{34}S 与 ^{32}S 之间会发生同位素分馏，在细菌将海洋硫酸盐还原成硫化物的过程中分馏效应最大。沉积硫酸盐记录了海水的硫同位素组成。地幔的 $\delta^{34}S$ 值接近 0‰，硫酸盐结晶沉淀时，硫酸盐的还原作用优先选择 ^{32}S，于是还原态有机硫化物的 $\delta^{34}S$ 将减少到负值（-18‰），留下的硫酸盐具有近于等量的正值（+17‰）。硫的地球化学循环主要受生物圈，尤其受生活在海洋浅水域的硫酸盐还原细菌的控制。溶解态 SO_4^{-2} 离子易活动，海水又能快速混合，残留硫酸盐的 $\delta^{34}S$ 值一般只显示有限的变化（+17‰ ± 2‰），相对而言，海相沉积硫化物则具有较宽广的 $\delta^{34}S$ 值范围（-5‰ ~ -35‰）。

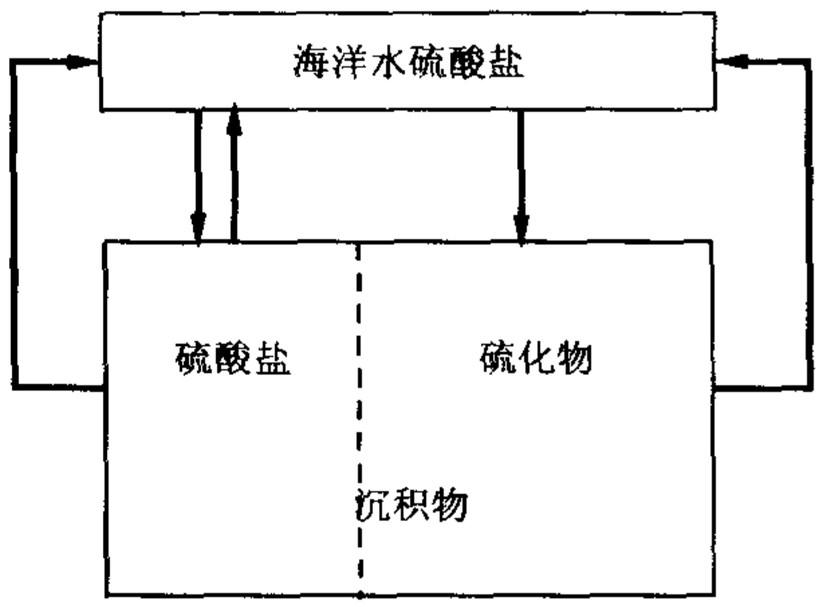


图 9.8 硫地球化学循环的示意图

综合已测定的海相沉积硫酸盐和硫化物的硫同位素组成数据，Schidlowski 等人（1983）绘制出了硫同位素成分随时代的变化图（图 9.9）。图中硫酸盐 $\delta^{34}S$ 值的变化曲线显示，其最大值（+32 ‰）见于寒武纪，最小值（+11‰）见于石炭纪和二叠纪。自 3.8 Ga 前至今，硫同位素成分变化的总趋势表现为硫酸盐 $\delta^{34}S$ 值逐渐增长和硫化物 $\delta^{34}S$ 值相应降低。对于这种随时间变化已提出的看法是，它反映了：①由风化剥蚀区输送到海洋的硫的同位素成分变化；②从大洋-大气圈系统接受硫的沉积硫化物和硫酸盐的比例发生了变化；③海水的温度变化（Schidlowski，et al.，1983；Ohmoto and Felder，1987）。因为风化作用能使剥蚀区硫化物和硫酸盐的硫混合均匀化，如果被剥蚀的硫化物和硫酸盐的比例不同，则输入海洋的硫的同位素组成也有差别。海相硫酸盐 $\delta^{34}S$ 值曲线随时间的波动可能就与这些因素有关。蒸发岩中硫酸盐的同位素成分应能作为海洋中细菌还原硫酸盐强度的度量。因此，自太古宙早期以来海相硫酸盐 $\delta^{34}S$ 值的增长可能应归因于海洋中硫化物相对硫酸盐的比值的增大，它或者反映硫酸盐还原细菌数量的增长，或者由于太古宙海洋具有比现代海洋少得多的

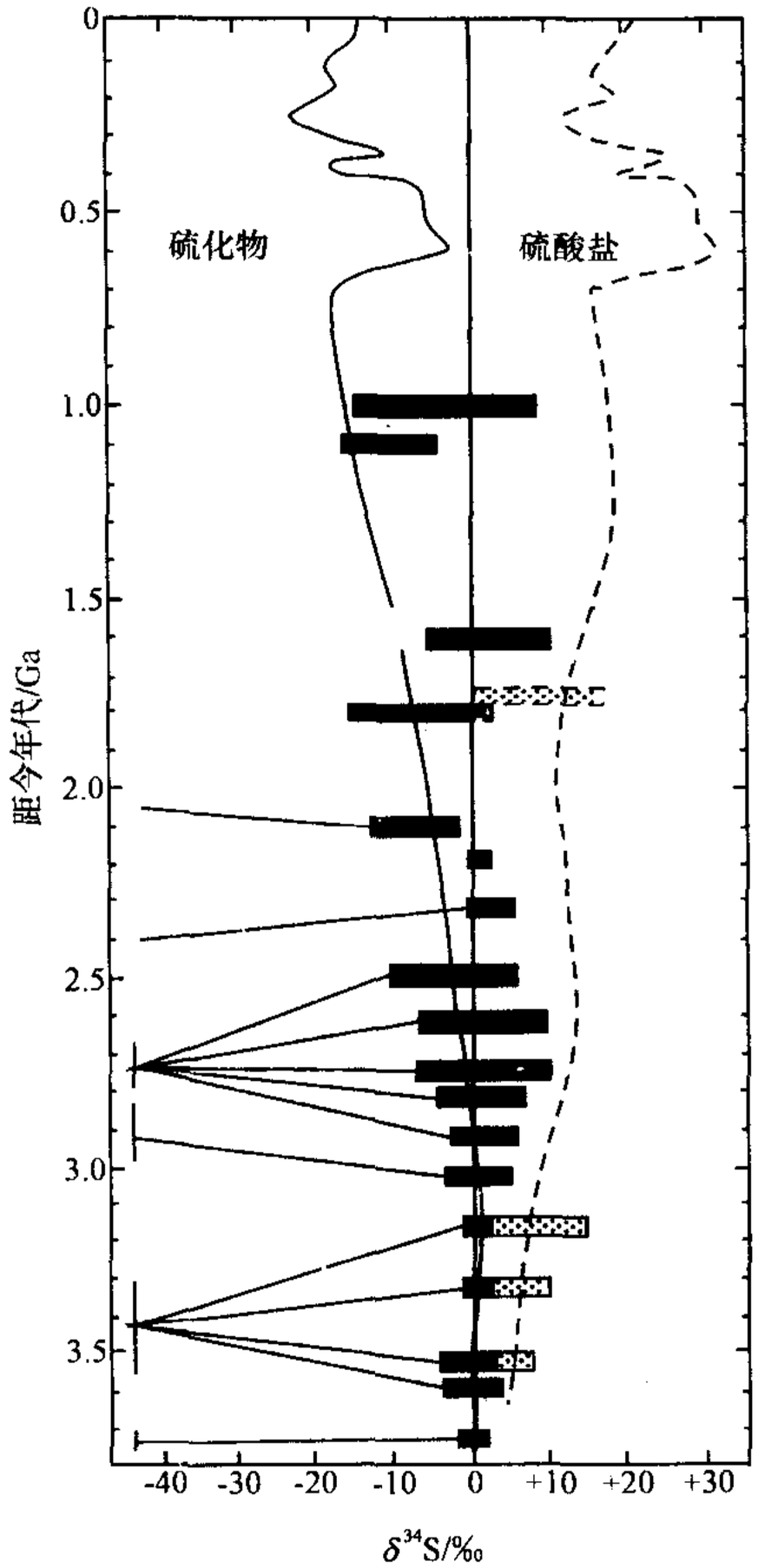


图 9.9　海相沉积硫酸盐和硫化物硫同位素成分随地质时代的变化

（据 Schidlowski et al.，1983）

硫酸盐（SO_4^{-2}），甚至是这两种因素耦合的结果。尽管有许多数据暗示海洋中硫酸盐还原细菌可能在 2.8～3.0 Ga 前就已存在，但是至今还未找到确凿的直接证据。然而发现了在形成于 3.5 Ga 前的沉积岩层中的重晶石较之来自同岩层同时代的硫化物明显富集^{34}S 的事实，完全可支持在那时硫酸盐还原细菌的存在（Condie，1989）。对于硫化物与硫酸盐 $\delta^{34}S$ 值曲线随时代相背分离的原因的另一种有趣的解释是，海洋表面的平均温度已经由太古宙的 30～50 ℃冷却到现今的温度。这种认识是根据活细菌对硫酸盐还原的实验结果得出的，实验显示出细菌还原硫酸盐的硫同位素分馏效应存在随温度升高而降低的规律（Ohmoto and Felder，1987）。

9.5.3 古气候的变化

在应用各种地质-地球化学指示剂的基础上，结合已提出的有关大气圈演化的模型，可初步揭示或再造地表平均温度和降雨量随地质时代而变化的趋势(图 9.10)。太古宙大气圈中丰富的 CO_2 产生强烈的温室效应，致使那时地表平均温度高于现代地表。太古宙表壳岩系中保存有少量古气候标志，一般认为太古宙条带状铁建造曾沉积于浅海水中，暗示沉积时风速低，否则特征的面状层理就无法保存。这与前述富 CO_2 大气圈的推断相一致，因为在这种成分的大气圈中随纬度变化的温度梯度很小，从而风速也小（Frakes，1979）。最早的蒸发岩和叠层石碳酸盐岩出现在大约 3.5 Ga 前，这也反映当时气候是温暖的。

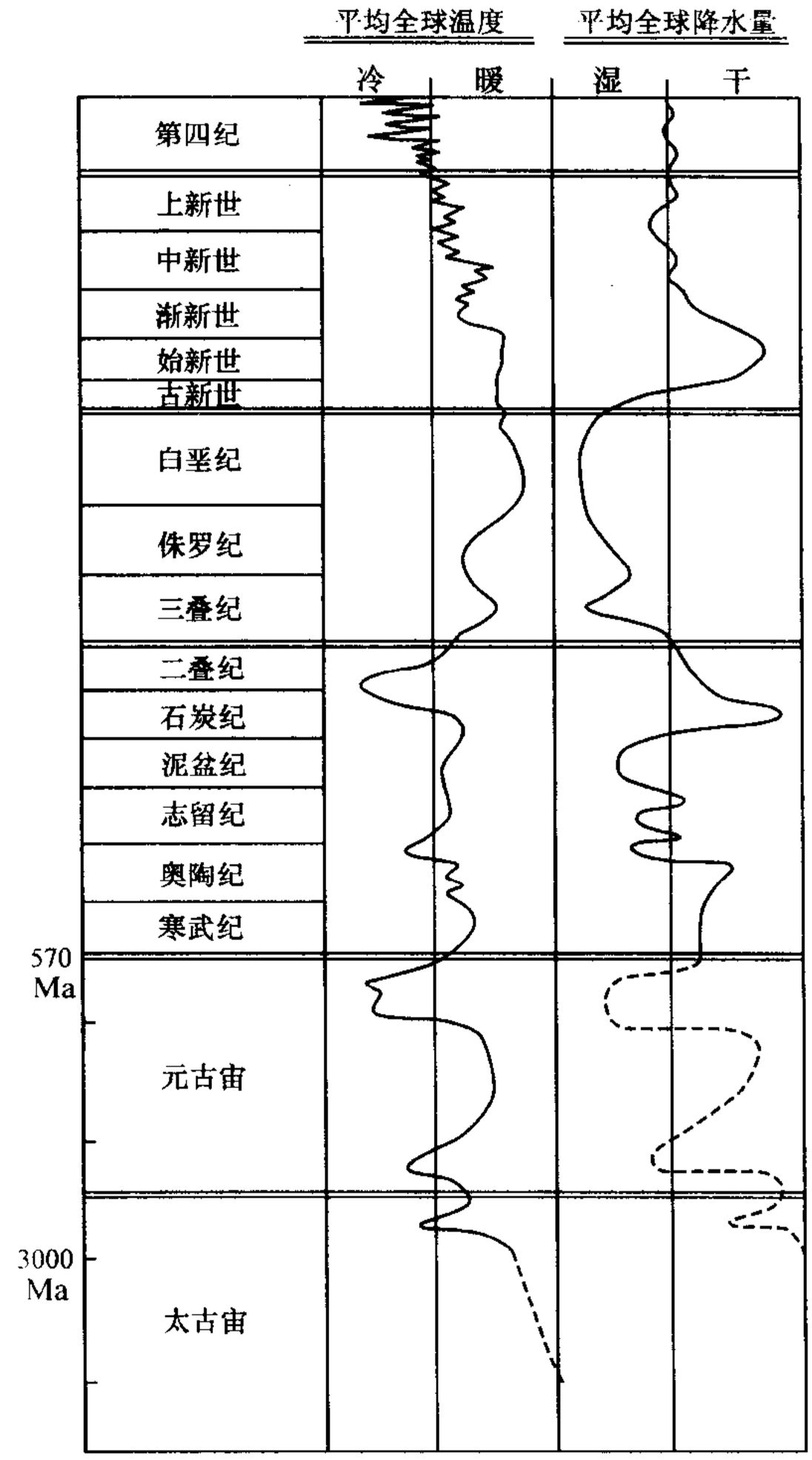


图 9.10　地球表面平均温度和降水量演化的概略图

（据 Frakes，1979）

大约在 2.8 Ga 和 2.3～2.4 Ga 前出现的冰川反映出，那时由于能司光合作用的微生物（主要为蓝细菌）数量增多，导致了大气圈中 CO_2 水平的降低。元古宙期间形成了较多的浅海相碳酸盐岩，并保留下红壤型古土壤，标志着太古宙结束后气候继续向温暖、湿润方向发展。在 2.0 Ga 蒸发岩和红层之间的比例增大，似乎反映当时气候处于半干旱到干旱的状态。新元古代期间广泛的冰川与海相碳酸盐岩的交替出现，表明那时气候具有寒冷与温暖湿润相互更替的特征（Condie，1989）。

中—晚古生代时期气候的总体特征是较现代气候温暖，然而晚古生代的气候却显示出较大的波动。同时，欧洲和北美在古生代期间气候变化较小，而冈瓦纳大陆却显示出几次大的变化。这可能是由以下因素造成的：组成劳亚大陆的欧洲和北美陆块当时一直处于低纬度地带，而冈瓦纳古陆由于漂移而穿越了很大的纬度跨度；此外，在冈瓦纳古陆上还发生有主要发生于晚奥陶世、晚石炭世和早二叠世的冰川作用（Condie，1989）。

中生代以温暖干燥的气候为主，由赤道向南、北该气候带延伸很远，古生物和古地磁资料也能支持这种推断。像晚古生代那样，三叠纪初期的气候曾是凉爽、湿润的，接着气候就向温暖、干燥发展，直到晚侏罗世为止。世界最大量被保存的蒸发岩类见于晚三叠世和早侏罗世，这反映联合古陆（Pangea）上广泛分布着干旱气候。在白垩纪的大部分期间，温暖、通常湿润的气候笼罩着各大陆，不管它们纬度为何。那时热带气候由 45°N 一直延伸到 75°S，冰川气候分布局限，仅见于两极地区（Hallam，1965）。根据氧同位素测温数据，中白垩世期间的地表年平均温度要比现今高 10～15℃。晚白垩世是各大陆海进最大的时期，温暖的白垩纪气候看来是海洋的低反照率的反映（Crowley，1983）。老第三纪曾是温度下降、降雨量明显增加和海平面下落的时期。中—新第三纪气候的特点为具较低和多变的温度和雨量。这些特征曾长期持续并在第四纪变得更为显著，导致冰期与间冰期的交互出现。第四纪存在四次主要的冰川记录。依据北美冰川的命名，这四次冰川分别称为：Nebraskan（1.3～1.45 Ma）、Kansan（0.7～0.9 Ma）、Illinoian（400000～550000 a）和 Wisconsin（10000～80000 a）。每次冰川活动持续 10 万～20 万年，其间伴随着 20 万～40 万年的间冰期。目前对于造成这种古气候波动的原因尚知之不多，并且基本未考虑各时代火山喷发释放温室气体 CO_2 这一因素，这是应该加强研究的课题。

9.5.4 矿床类型随地质时代的演化

地质历史中成矿作用的演化很早就受到地球科学家的关注，在 20 世纪 80 和 90 年代进行了较多的研究，并提出了几种成矿阶段划分的方案（Veizer，1976；Meyer，1981）。其中，M. E. Berley 和 D. I. Groves（1992）根据已有的矿产储量资料，联系古大陆聚合和裂解的历史及大地构造背景，提出了地质历史

中的三个成矿高峰期，分别相当距今 2000 ~ 1800 Ma、1000 ~ 800 Ma 和 400 ~ 300 Ma（图 9.11）。

关于成矿作用随地质时代演化的控制因素，一般归结为以下几个方面：①地球热能的减少；②全球构造体制的变化；③大气圈、水圈、地壳和生物圈的发展演化；④与全球构造发展有关的大陆的聚散、抬升、剥蚀等因素（Hutchinson，1981；Condie，1989；Barley and Groves，1992）。其中构造因素一般被强调为主导性的因素。对于地球化学作用来说，特定的构造类型和环境就意味着作用的特定物源（因沟通壳、幔中特定的物质源区）、通道和活动场所，因而在相当程度上决定着其地球化学过程具有特定的物理化学条件，从而生成特征不同的地球化学作用产物（岩石和矿石）（张本仁等，1994）。此外，化学元素的丰度和性质（尤其对于介质氧化还原条件和 pH 值等的敏感性）也是影响岩石和矿石类型演化不应忽视的因素。一般说来，地壳丰度大的元素可通过一次地质-地球化学作用就富集成矿，如岩浆和沉积成因铁矿、沉积铝矿等；而大多数微量元素需通过多次地质-地球化学作用反复浓集才能达到矿石水平，因而这些元素的矿床往往是多来源、多成因的（张本仁，1989）。水圈和大气圈自由氧水平的变化对于易变价元素矿床的形成会产生重大影响。下面将结合一些成矿作用的演化，对其控制因素进行概略地分析。

科马提岩型镍（铜）矿、Algoan 型铁矿（海相镁铁质火山岩系中夹有的化学沉积）和绿岩型金矿为太古宇所特有、后太古宇未见的矿床类型。它们的形成显然与太古宙期间地球热流高，地幔能通过高程度部分熔融产生科马提岩质岩浆以及海底玄武岩质岩浆喷发（形成洋壳）和伴生热液活动强烈等因素有关。太古宙以后，地幔热流减低，不可能再大量形成科马提岩，同时海底火山作用与热液活动逐渐减弱，也不利于这些类型矿床的发育。

海底火山喷气成因的层控型块状贱金属硫化物矿床随地质时代不同而具有不同的地质-地球化学特征：太古宙的矿石贫铅，并与海底火山喷发岩浆晚期的拉斑玄武质-钙碱质-碱质分异岩系有关；古元古代的矿石较富铅和银，较太古宙相关岩系中添加了长英质成分和伴有陆上火山岩；中元古代矿石为富铅-锌-银类型，并呈大矿体产于火山-碎屑沉积岩系中；然而，自新元古代开始出现、并在寒武纪至三叠纪才广泛分布的密西西比型同类成因的矿床，则是产于碳酸盐岩岩层中的铅锌矿。此类矿床随时代的演化趋势很可能是由以下原因造成的：从早到晚，随地球热流降低海底火山-热液提供给海洋的物质（贫铅）由多变少；自新太古代开始大陆发生快速增生，大陆向海洋输入物质（富铅）的比例不断增大了；同时，新元古代到三叠纪正是海相碳酸盐的主要沉积时期，这与地球表层层圈相互作用对 CO_2 循环的影响直接有关。

2.0 Ga 前（新太古代和古元古代）的地球上广泛分布着浅海相条带状铁建造型铁矿（常含燧石层），其中 $w(Fe^{+3})/[w(Fe^{+3}) + w(Fe^{+2})]$ 比值介于 0.3 ~

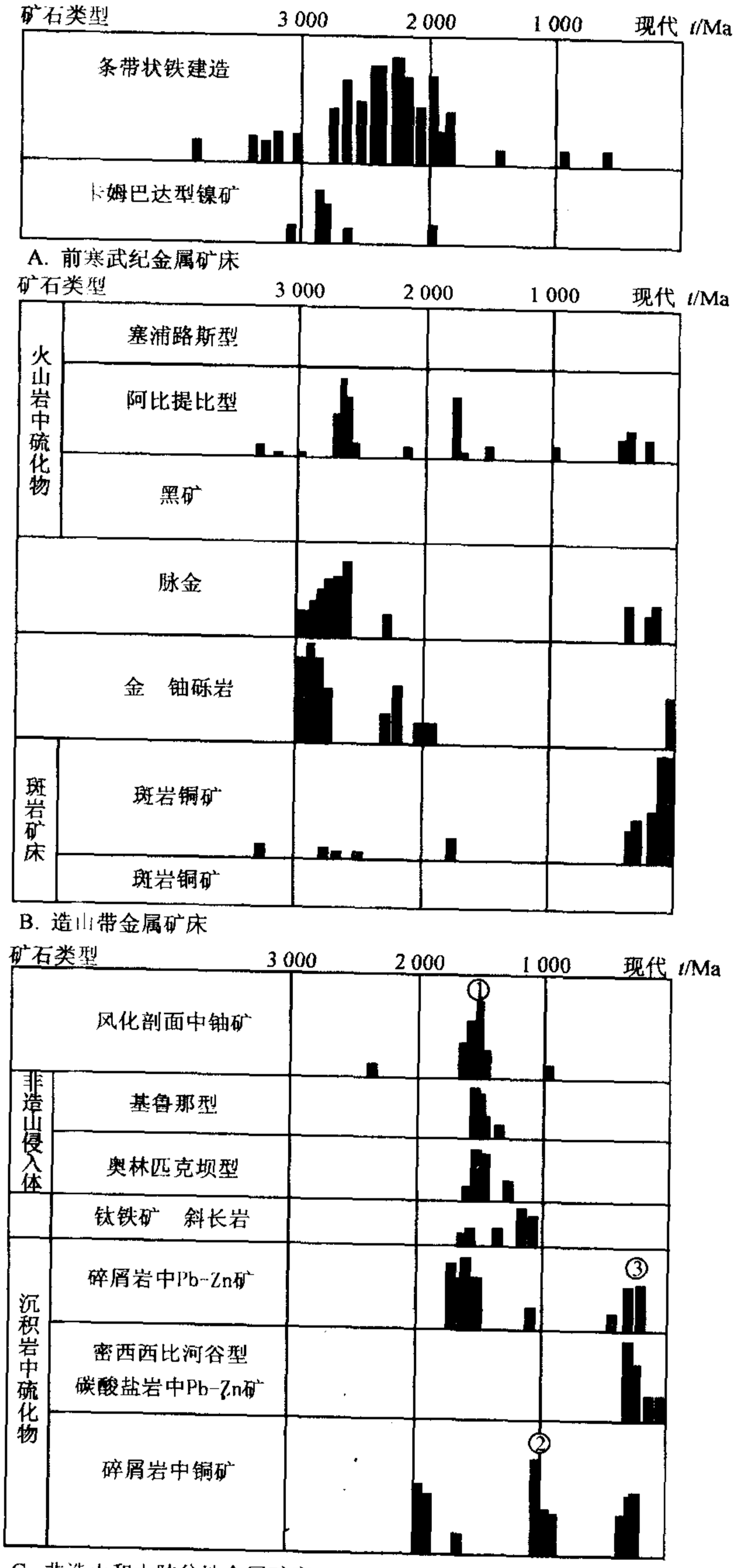


图 9.11 地质历史中矿床类型分布图

(Barley and Groves , 1992)

C 图中成矿类型分布峰值代表：①中元古代大陆成矿；②新元古代超大陆成矿；③Pangea 联合古大陆成矿

0.6 范围内；新元古代滨海相沉积铁矿石由鲕状赤铁矿-鲕绿泥石-菱铁矿组成；更晚地质时代的沉积铁矿中，尚可见到鲕状褐铁矿矿石（侏罗纪）、水针铁矿-鲕绿泥石矿石和水针铁矿-鳞绿泥石矿石（老第三纪），多属于湖相沉积或者风化壳类型。易变价元素铁的成矿随地质时代的这种演化规律，明显反映了 2.0 Ga 之前大气圈缺乏自由氧，以及而后自由氧在大气圈中出现并随时代增长的趋势。局限于新太古代和古元古代的砾岩型金-铀矿床同样表明，当时大气圈中缺少自由氧，地表处于还原环境。铝土矿矿床在地质历史中不存在随时代的明显变化趋势，这是由于铝在自然界的氧化-还原条件下不会发生价态的变化。

斑岩型铜-钼矿床在前寒武纪很少见，但在显生宙却具有重大意义。造成这种差别的可能解释是，前寒武纪板块的俯冲消减作用还不甚发展，而斑岩型铜-钼矿床的形成常常同岛弧或大陆边缘由板块俯冲消减产生的钙碱系列岩浆活动有关。

显生宙是重要的成矿时代，形成的矿床类型极其多样，除了继续出现某些前寒武纪矿床类型外，还增加了繁多的新类型，诸如 W、Sn、Mo、Bi、Hg、Sb 及其他稀有元素矿床。造成这种现象的原因很可能与显生宙时期地壳内部物质再循环的途径增多和元素富集机遇增大有关。因为多种地质-地球化学作用不同形式的耦合，或多种不同的地质-地球化学过程的联接形成了连续浓集微量元素的流程，结果形成了类型繁多的各种微量元素矿床。例如，在大陆吸附地球化学障出现之前，地球上已沉积了大量富集有色和稀有元素的含有机质的早古生代地层，其中有些已构成矿床（黑色页岩型铜-钒-铀矿床）。但更多的情况是，这些地层可以作为矿源层，后来通过变质作用形成变质溶液，或通过部分熔融产生岩浆，或经过各种成因热液的淋滤萃取等，使微量元素得以进一步浓集成矿

总之，地球自形成以来就是一个温度和压力自内（地核）向外（经地幔至地壳）逐渐降低的巨大“热引擎”动力系统。它自发地进行着各层圈的相互作用和物质循环，推动着各层圈的发展和演化，并显示出在不断循环的基础上贯穿着长期不可逆的上升演化过程。这种演化过程是：来自地球内部的热流按指数律的降低与地球层圈演化这两种主导因素共同作用的结果。热流的降低影响着全球构造体制的变化、大陆和沉积柱的发展，甚至在地球历史早期还控制着大气圈、水圈及洋壳和陆壳的形成和化学成分。生命的演化直接造成了生物成因和生物化学成因沉积物的发育，同样重要的是生命的进化还影响着物质的表生循环，以及自由氧的产生。此外，某些宇宙因素对地球的化学演化也产生影响。

9.6 小结

地球的历史悠久，但早期化学演化记录的缺乏和较少保存，因而迄今地球化学在有关前寒武纪的研究方面所取得的成果仅是初步的，还需要进一步研究的检验和充实。地球化学演化的研究是探索大陆和全球动力学的重要途径之一，也为研究全球环境变化历史和预测其未来发展趋势提供了基础资料。地球科学家重视全球构造发展对地质-地球化学作用随时间演化的影响，现代板块构造学说在解释与人类生存息息相关的地震、火山及矿产资源分布规律等问题上已取得了有意义的成果，然而，地球这个“巨大热引擎”动力学系统运动和演化的真正原因还有待探索。历史地球化学探索仍然任重而道远。

复习思考

(1) 探索地球形成初期化学演化的主要思路和方法。

(2) 推动地球长期化学演化的动力和控制因素是什么。

(3) 太古宙以来的地壳的发展演化。

(4) 地球外部层圈（岩石圈、水圈、大气圈和生物圈）的形成和全球性演化的现有思路和研究方法。

(5) 陨石中氨基酸的非生物成因在生命起源中的意义。

(6) 生物登陆的条件和登陆后的地球化学作用。

(7) 矿床类型随地质时代的演化的控制因素。

参 考 文 献

陈福．1996．地球大气圈和水圈的成因及其演化历史．见：中国科学院地球化学研究所编．地球化学进展——30届国际地质大会文集．贵阳：贵州科技出版社，66～73

洪业汤．1998．全球环境变化的同位素标记研究进展．见：欧阳自远主编．世纪之交矿物岩石地球化学的回顾与展望．北京：原子能出版社，206～212

吴福元．1999．大陆地壳的形成时间及增生机制．见：郑永飞主编．化学地球动力学．北京：科学出版社，224～261

Berley M E and Groves D I. 1992. Supercontinent cycles and the distribution of metal deposits through time. Geology, 20: 291～294

Condie K C. 1989. Plate Tectonics and Crustal Evolution (Third Edition). Pergamon Press, 476

Geochemistry

ISBN 7-116-03507-9

ISBN 7-116-03507-9

P·2243 定价: 24.00元

[General Information]
书名=地球化学
作者=韩吟文，马振东，张宏飞等编
页数=３７０
ＳＳ号=１１８９９１９８
出版日期=２００３．７
出版社=地质出版社
尺寸=２３ｃｍ
原书定价=２４．００
主题词=地球化学（学科：　高等教育）地球化学
参考文献格式=韩吟文，马振东主编．地球化学．北京市：地质出版社，２００３．
内容提要=高等教育面向２１世纪课程教材　国家理科基地创建名牌课程项目：该教材对地球化学的基础理论进行了论述，并以地球子系统的特征结合对其中作用的分析，深化、扩展了对前述基本理论及其应用。讨论了地球层圈的相互作用和演化中各类地球化学的相互制约和综合效应。

封面
书名
版权
前言
绪论
0．1　地球科学与地球化学
0．2　地球化学的基本问题及定义
0．2．1　地球化学的研究思路
0．2．2　地球化学的基本问题
0．2．3　地球化学的定义
0．2．4　地球化学的学科特点
0．3　地球化学发展简史
0．3．1　地球化学学科的建立
0．3．2　现代地球化学及其发展趋向
0．3．3　我国地球化学发展概况
0．4　地球化学的方法论和方法学
0．4．1　地球化学的方法论
0．4．2　地球化学的基本工作方法
第1章　太阳系和地球系统的元素丰度
1．1　太阳系的组成和元素丰度
1．1．1　太阳系组成的研究方法
1．1．2　陨石的化学成分
1．1．3　行星和月球的化学成分
1．1．4　太阳的化学成分
1．1．5　星际物质和宇宙射线的化学成分
1．1．6　太阳系的元素丰度及元素的起源
1．2　地球的结构和化学成分
1．2．1　地球的结构和各圈层的成分
1．2．2　地球元素丰度
1．3　地壳的化学组成
1．3．1　大陆地壳化学组成的研究方法
1．3．2　大陆地壳的结构与组成
1．3．3　地壳化学成分和元素克拉克值的地球化学意义
1．4　小结
第2章　元素的结合规律与赋存形式
2．1　自然体系及自然作用产物
2．1．1　地球化学体系的特征
2．1．2　自然过程产物的特征
2．1．3　自然界元素结合的基本规律
2．2　元素的地球化学亲和性及其分类
2．2．1　元素的地球化学亲和性
2．2．2　亲氧性元素和亲硫性元素
2．2．3　亲铁性元素
2．3　类质同象
2．3．1　类质同象和固溶体
2．3．2　控制类质同象置换的晶体化学因素
2．3．3　类质同象置换法则
2．3．4　类质同象规律的意义
2．4　晶体场稳定能及其对过渡金属行为的控制
2．4．1　晶体场理论概要
2．4．2　晶体场理论对过渡金属元素行为的控制
2．5　元素结合规律的微观控制因素

２．５．１　决定元素结合的基本参数
２．５．２　硫化物类矿物中的化学键及元素的行为
２．６　元素的地球化学分类和元素的赋存形式
２．６．１　元素的地球化学分类
２．６．２　元素的赋存形式
２．７　小结
第３章　水－岩化学作用和水介质中元素的迁移
３．１　地球系统的化学作用和化学迁移
３．１．１　地球系统的化学作用类型
３．１．２　元素的地球化学迁移
３．２　水－岩化学作用
３．２．１　水－岩化学作用的物理化学条件
３．２．２　水－岩化学作用的基本类型
３．２．３　地球中天然水的类型
３．２．４　水溶液中元素的搬运形式
３．３　水－岩化学作用的影响因素
３．３．１　体系组成对水－岩化学作用的影响
３．３．２　体系物理化学环境对水－岩化学作用的影响
３．４　水－岩化学作用的实例
３．４．１　风化过程中的水－岩化学作用
３．４．２　沉积地球化学作用
３．４．３　高温水－岩化学作用
３．５　小结
第４章　地球化学热力学与地球化学动力学
４．１　热力学基础
４．１．１　热力学第一定律和第二定律
４．１．２　热力学参数及其基本性质
４．１．３　平衡态及相律
４．１．４　化学平衡
４．２　热力学在元素结合规律中的应用
４．２．１　元素地球化学亲和性的热力学控制
４．２．２　矿物固溶体热力学
４．２．３　矿物溶解度及元素在流体中的存在形式
４．３　自然过程的方向和相图的编制
４．３．１　确定自然过程的方向和限度
４．３．２　矿物相平衡计算和相图的编制
４．３．３　相平衡研究的意义
４．４　地球化学动力学
４．４．１　基本概念
４．４．２　地球化学动力学研究步骤和方法
４．４．３　均相化学反应的速率定律
４．４．４　水－岩作用化学动力学
４．４．５　孔隙介质中流体渗流－组分扩散－化学反应耦合过程的动力学
４．５　小结
第５章　微量元素地球化学
５．１　微量元素地球化学基本理论
５．１．１　微量元素的概念
５．１．２　能斯特定律及分配系数
５．１．３　分配系数的测定及其影响因素
５．２　岩浆作用过程中微量元素分配演化的定量模型
５．２．１　岩浆形成过程中部分熔融模型
５．２．２　岩浆结晶过程中结晶作用模型

5．3　稀土元素地球化学
5．3．1　稀土元素的主要性质
5．3．2　稀土元素在自然界中的分布
5．3．3　稀土元素在自然界的分馏
5．3．4　ＲＥＥ组成数据的表示
5．4　微量元素地球化学示踪作用
5．4．1　岩浆成岩过程的鉴别
5．4．2　成岩成矿构造环境的判别
5．4．3　成岩成矿物理化学条件示踪
5．4．4　地球历史中灾变事件的微量元素地球化学证据
5．5　小结
第6章　同位素地球化学
6．1　自然界同位素成分变化的机理
6．1．1　同位素的基本性质
6．1．2　自然界同位素成分变化
6．2　同位素地质年代学
6．2．1　衰变定律及同位素地质年代学的基本原理
6．2．2　Ｒｂ－Ｓｒ法年龄测定及Ｓｒ同位素地球化学
6．2．3　Ｓｍ－Ｎｄ法年龄测定及Ｎｄ同位素地球化学
6．2．4　Ｕ－Ｔｈ－Ｐｂ法年龄测定及Ｐｂ同位素地球化学
6．2．5　Ｋ－Ａｒ法及４０Ａｒ－３９Ａｒ法年龄测定
6．2．6　１４Ｃ法年龄测定
6．2．7　其他同位素年龄测定方法
6．2．8　同位素封闭温度及冷却年龄
6．2．9　同位素年代学的地质意义
6．3　稳定同位素地球化学
6．3．1　氢、氧同位素地球化学
6．3．2　硫同位素地球化学
6．3．3　碳同位素地球化学
6．4　小结
第7章　岩浆化学作用
7．1　岩浆的成分与性质
7．1．1　岩浆起源与化学组成
7．1．2　岩浆熔体结构
7．1．3　岩浆的性质
7．1．4　岩浆中的水和其他挥发分
7．2　岩浆演化过程元素的行为
7．2．1　岩浆的形成机制
7．3　岩浆源区和构造环境的判别
7．3．1　火成岩中元素及同位素组成与源区和构造环境的关系
7．3．2　微量元素和同位素示踪标志的选择原则
7．3．3　微量元素和同位素示踪应用
7．4　岩浆的演化机制与岩浆成矿
7．4．1　类质同象规律对岩浆结晶分异过程微量元素富集的影响
7．4．2　岩浆作用过程微量元素的富集成矿
7．5　小结
第8章　有机地球化学
8．1　自然界中的有机质和元素的生物循环
8．1．1　自然界中的有机质
8．1．2　有机反应、能量的转换与储存
8．1．3　元素的生物地球化学循环
8．1．4　有机质的同位素研究

8．1．5　生物标志化合物
8．2　可燃类矿床的有机地球化学
8．2．1　煤的有机地球化学
8．2．2　石油的有机地球化学
8．3　金属成矿过程中生物和有机质的作用
8．3．1　有机质对金属的富集作用
8．3．2　层控矿床有机地球化学
8．4　小结
第9章　地球的化学演化
9．1　地球的形成和早期分异
9．2　地壳的形成与演化
9．2．1　原始地壳的成因
9．2．2　原始地壳的成分
9．2．3　洋壳的形成
9．2．4　陆壳的形成与早期发展
9．2．5　地壳的化学演化
9．3　大气圈和水圈的演化
9．3．1　大气圈和大洋的成因
9．3．2　早期大气圈的成分
9．3．3　早期的大洋
9．3．4　大气圈－海洋系统的演化
9．3．5　大气圈CO2的历史
9．3．6　大气圈自由氧（O2）的历史
9．4　生物圈的演化与生物地球化学循环
9．4．1　生命的起源
9．4．2　生物地球化学作用的演化
9．5　全球性变化
9．5．1　海相碳酸盐岩锶同位素组成的演化
9．5．2　海相沉积硫化物和硫酸盐的硫同位素组成变化
9．5．3　古气候的变化
9．5．4　矿床类型随地质时代的演化
9．6　小结