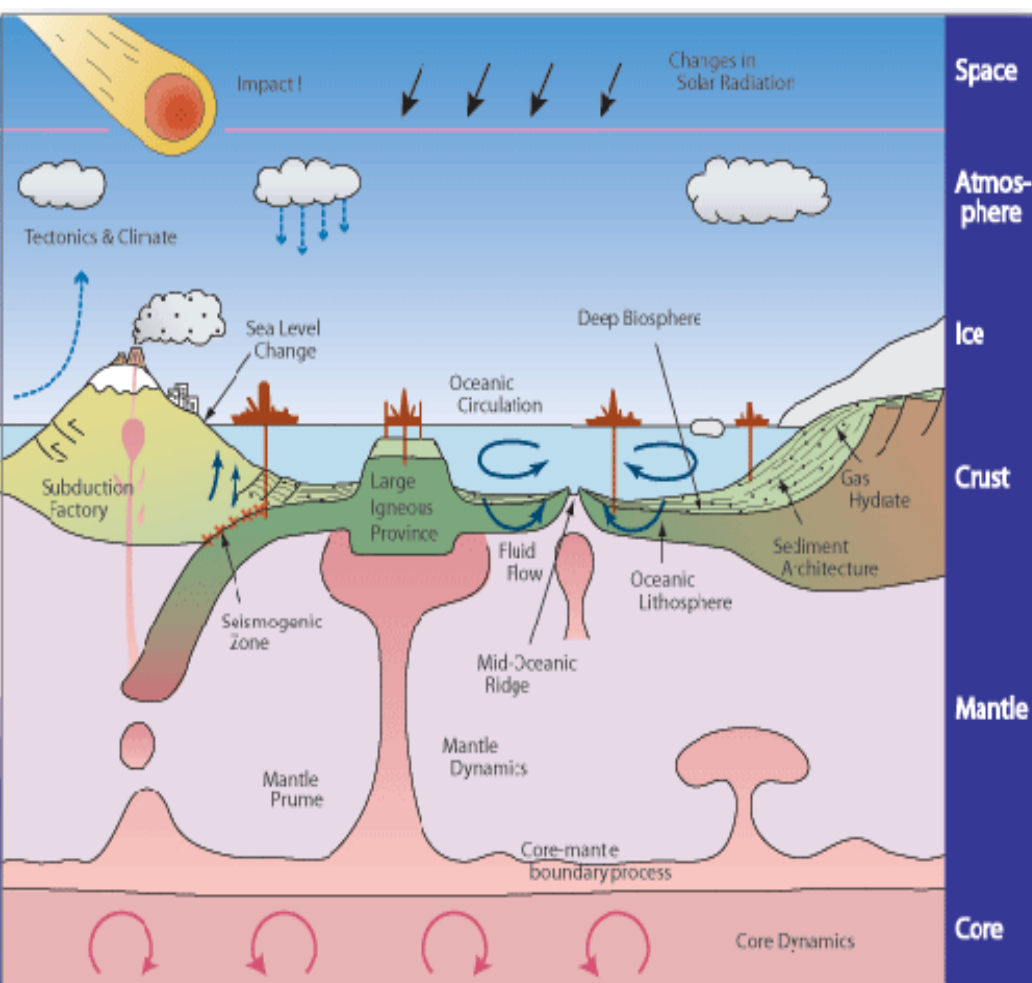


第四章 水-岩化学作用和水介质中元素的迁移



本章主要内容



- 地球系统的化学作用类型
- 元素的地球化学迁移
- 内因—体系组成
- 外因—体系物理化学环境



- 作用的物理化学条件
- 作用的基本类型
- 地球中天然水的类型
- 水溶液中元素的搬运形式

第一节：地球系统的化学作用与化学迁移

1.1 地球系统的化学作用类型

➤ 水-岩反应和水介质中的化学作用

大气降水与地表岩石的相互作用、聚水盆地中物质的溶解-沉淀等

➤ 熔-岩反应和熔浆化学作用

岩石部分熔融形成岩浆、岩浆结晶分异形成火成岩；岩浆与围岩间的化学作用

➤ 水-气化学作用

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

➤ 岩-岩化学作用

➤ 有机化学作用

1.2 元素的地球化学迁移

当体系与环境处于不平衡条件时，元素将从一种赋存状态转变为另一种赋存状态，并伴随着元素组合和分布上的变化及空间上的位移，以达到与新环境条件的平衡，该过程称为元素的地球化学迁移

元素迁移的三个阶段

首先，是元素从原来的固定（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，元素发生空间位移，在这一阶段元素有一定的迁移形式，但并没有形成稳定的固相化合物

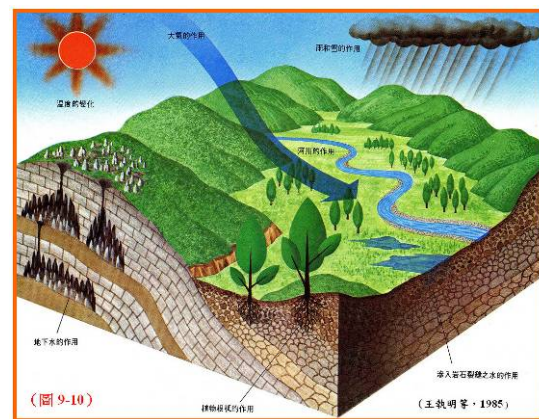
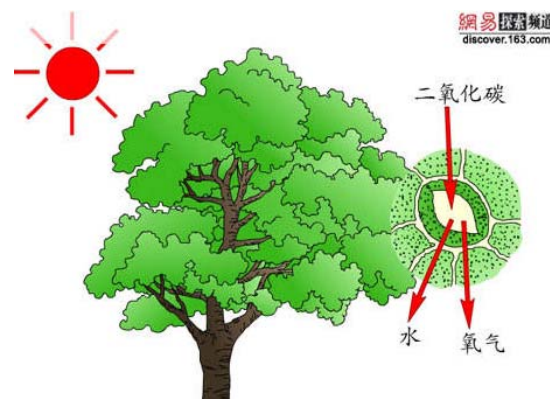
最后，元素在迁移到一个新的空间后，由于物理化学条件的明显改变，在新的环境、新的条件下元素形成新的稳定结合关系，即沉淀或结晶出新的矿物

物质迁移的类型

➤ 化学迁移——物质在硅酸盐熔体、水溶液和气相中的迁移

➤ 生物迁移——以有机物形式发生的迁移，常与生物活动有关

➤ 机械（物理）迁移——元素的存在形式一般不发生变化，物质以岩屑、矿物碎屑等形式迁移



元素迁移的标志

➤ 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出现蚀变矿物组合，如碳酸盐岩石发生夕卡岩化时，原来的碳酸岩矿物被新生成的硅酸盐矿物所替代，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

➤ 通过岩石中元素含量的系统测定和定量计算来判定

对研究的体系进行元素含量对比分析，可定量地了解哪些元素在体系中发生了迁移，迁入或迁出程度大小。常用的定量计算方式有：

- 等体积计算法
- 等阴离子计算

➤ 物理化学界面（体系条件变化）

体系发生元素迁移的外部原因是环境条件的改变。因此，当研究对象处于不同的条件界面后，将发生元素的迁移。如岩体或地层与流动水体系的接触、矿体出露于含水层等

环境物理化学条件的改变既是元素发生迁移的原因，也是元素终止迁移的制约因素

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值界面等常是元素发生迁移或迁移中止的指示

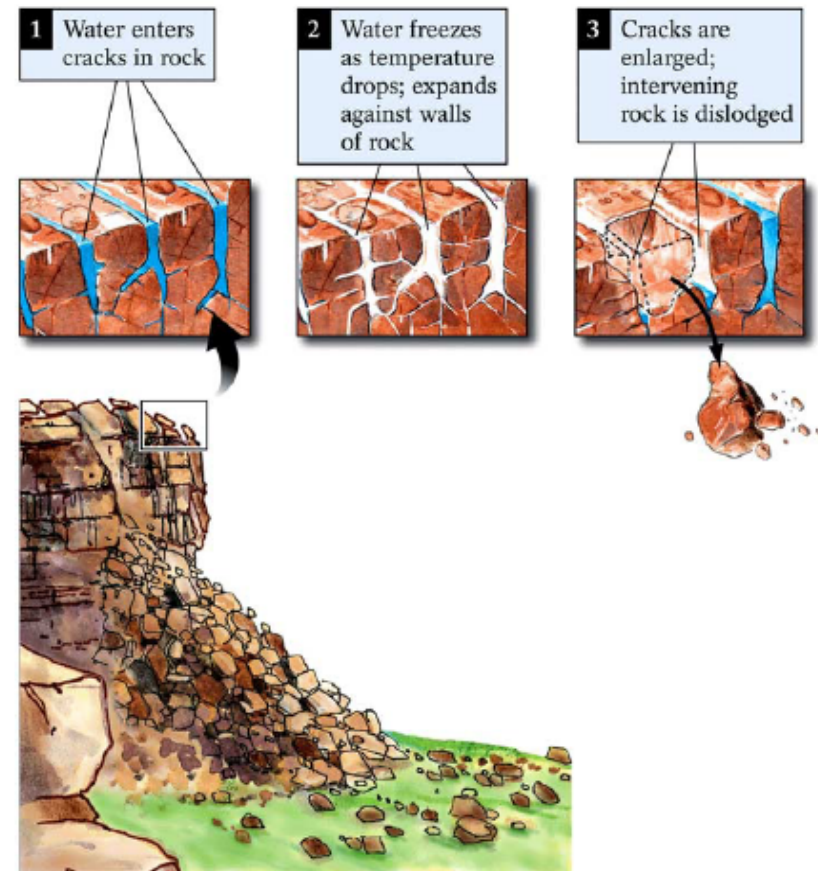
第二节：水-岩化学作用

2.1 水-岩化学作用的定义

由于地壳上部与水圈直接接触，两者之间发生的化学作用统称为水-岩化学作用

水-岩化学作用是地表条件下范围广泛和极为活跃化学作用、对地表系统元素的组成、演化及循环具有重要影响

水-岩化学作用主要发生在地壳上部，可一直延伸到上地幔



2.2 水-岩化学作用的物理化学条件

➤ 低温水-岩化学作用

➤ 高温水-岩化学作用

➤ 低温水-岩化学作用

- 1、 过量水的体系：地球表面大洋面积占71%，大陆面积占29%
- 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、 有生物和有机质参加作用

4、地表是富氧 ($f_{O_2} = 0.213 \times 10^5 \text{Pa}$) 和富 CO_2 ($f_{\text{CO}_2} = 3.04 \times 10 \text{Pa}$) 的环境

5、地表温度偏低 ($-75 \sim +200$)，但变化迅速（昼夜和季节变化），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 $1 \sim 200 \times 10^5 \text{Pa}$ ，深海成岩可达 $5000 \times 10^5 \text{Pa}$ ）条件

➤ 高温水-岩化学作用

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} 吨，因此地壳总水量为 10^{18} 吨，相当于水圈质量的0.7倍

2、水体系中含大量的作用剂和各类电解质盐类，深源水中常含丰富的成矿物质。但高温水组成变化大。高温水-岩化学作用过程中，水仍然既是作用介质，又常作为溶剂和搬运剂

3、氧逸度较低且变化范围较宽，是相对富 CO_2 和富 SO_2 - SO_3 的环境

、温度范围宽，为 $50 \sim 700$ ($200 \sim 400$) $^{\circ}\text{C}$ 。压力变化范围也较宽，为 $100 \sim 2000 \times 10^5 \text{Pa}$ 。高温水-岩化学作用的压力不仅取决于深度，也与岩石的结构和地质构造环境有关

5、pH值主要在3~9之间变化：水溶液中 H^+ 和 OH^- 的活度积与溶液温度有关， 230°C 时活度积最高， $[\text{H}^+] \times [\text{OH}^-]$ 为10-12.3，高温热液的pH值和中性点可据热液活度积计算。在 $200 \sim 400^{\circ}\text{C}$ 温度下热液pH值的中性点值为5.7~6.2

6、生物和有机质的作用不如低温条件下活跃

相对于低温水岩作用，高温水岩作用具有以下特点：

1、高温水溶液中除简单离子（卤化物）外，络合物（络离子）是成矿元素在水溶液中的重要存在形式。如 $\text{Na}[\text{Sn}(\text{F}, \text{OH})_6]$ 、 $(\text{K}, \text{Na})_2[\text{WO}_2\text{F}_4]$ 和 $(\text{K}, \text{Na})_2[\text{MoO}_4]$ 就是锡、钨、钼在高温热液中可能的迁移形式

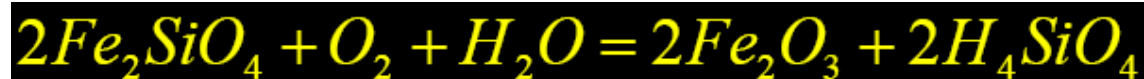
2、除 CO_2 外， H_2S 、 H_2 、 NH_4 、 F 、 B 和 PO_4^{3-} 、 H_2O 等气体元素和组分也经常参与高温水-岩化学作用

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，在这样的溶液体系中存在盐效应

2.3 水-岩化学作用的类型

- 氧化还原反应
- 脱水和水解反应
- 水合作用
- 碳酸盐化和脱碳酸盐化反应
- 阳离子交换反应

氧化还原反应



还原作用是氧化作用的逆过程

细菌常参与氧化和还原反应：

喜氧细菌

厌氧细菌

脱水和水解



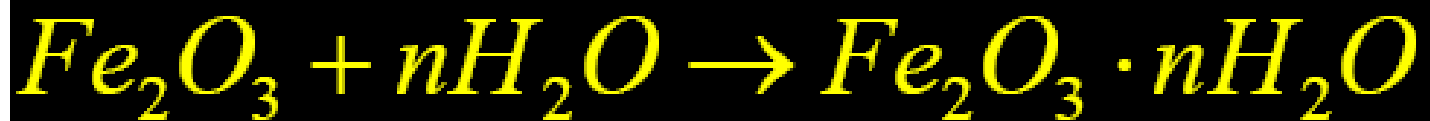
水解反应受pH值控制，溶液偏酸性时有利于水解反应。



高压环境下含水矿物的脱水

水合作用

实质：水分子整体进入矿物的晶格，使矿物体积增大

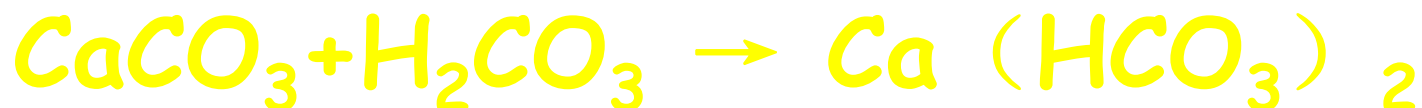


赤铁矿经水合作用变成针铁矿

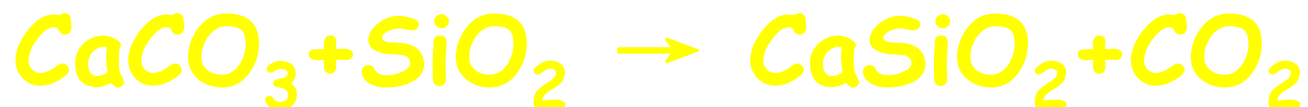
碳酸盐化和脱碳酸盐化

实质： CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 与岩石或矿物之间发生的作用

灰岩的溶解（碳酸盐化）：



方解石的脱碳酸盐化：



阳离子交换反应

主要发生在粘土矿物和胶体吸附过程

2.4 地球中天然水的类型

➤ 地球中的流体

- 各类硅酸盐岩浆：
- 以水为主的流体相：
- 以碳氢化合物为主的流体：

➤地壳中水流体相的形成

除同生水、海水和地表水，岩石圈中的水与地壳的“去流体”作用有关，以下为各类地质作用过程中水流体相的形成：

- 沉积岩的“去流体作用”
- 变质作用放出流体
- 岩浆作用产生热液

2.5 水溶液中元素的搬运形式

地表水溶液中元素的搬运形式可划分以下四种类型:

- ▶ 易溶盐类——氯化物和硫酸盐，它们在河水中只呈真溶液形式被搬运
- ▶ 碱土金属的碳酸盐和 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
- ▶ Fe 、 Mn 、 P 的化合物以及 V 、 Cr 、 Ni 、 Co 、 Cu 等元素。这些元素除部分形成真溶液外，还形成胶体溶液
- ▶ 石英、硅酸盐和铝硅酸盐类矿物。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

第三节：水-岩化学作用的影响因素

➤与元素性质有关的因素

体系中元素的丰度

元素在固相中的赋存形式

元素进入水相后的存在形式

➤与体系环境有关的因素

体系的组成

体系的物理化学条件

➤ 体系组成对水-岩化学作用的影响

- 活度积原理:
- 共同离子效应
- 盐效应
- 胶体的作用

对于难溶化合物，其固态物质与饱和溶液中离子含量之间存在动态平衡

如：CaF₂是难溶化合物



根据质量作用定律，其平衡常数为

$$K = \frac{[Ca^{2+}] \cdot [F^{-}]^2}{[CaF_2]_{固}}$$

式中[CaF₂]是固体萤石浓度，为一个常数，因此，定义

$$K_{SP} = [Ca^{2+}] \cdot [F^{-}]^2 \quad \text{为溶度积}$$

从上式可见，难溶化合物中该化合物的离子浓度乘积在一定温度下是一个常数，这个常数称为

某些化合物的溶度积（25°C）（别列尔曼，1968）

硫 酸		盐	
BaSO ₄ — 1.1×10^{-10}		SrSO ₄ — 2.8×10^{-7}	
PbSO ₄ — 2×10^{-8}		Ag ₂ SO ₄ — 7.7×10^{-5}	
HgSO ₄ — 5×10^{-7}		CaSO ₄ — 6.1×10^{-5}	
碳 酸		盐	
Hg ₂ CO ₃ — 9×10^{-17}		CuCO ₃ — 1.4×10^{-10}	
PbCO ₃ — 1.5×10^{-13}		SrCO ₃ — 1×10^{-9}	
CdCO ₃ — 2.5×10^{-14}		CaCO ₃ — 4.8×10^{-9}	
Ag ₂ CO ₃ — 6.2×10^{-12}		BaCO ₃ — 8×10^{-9}	
CoCO ₃ — 1×10^{-12}		NiCO ₃ — 1.4×10^{-7}	
ZnCO ₃ — 6×10^{-11}		MgCO ₃ — 1×10^{-5}	
FeCO ₃ *— 2.5×10^{-11}		Li ₂ CO ₃ — 1.7×10^{-3}	
MnCO ₃ — 1×10^{-10}		*18—20°C时的溶度积	
磷 酸		盐、 砷 酸 盐	
Pb ₃ (PO ₄) ₂ — 8.2×10^{-43}		PbHPO ₄ — 1×10^{-11}	
Zn ₃ (PO ₄) ₂ — 9.1×10^{-33}		FeHPO ₄ — 4×10^{-10}	
Ca ₃ (PO ₄) ₂ — 3.5×10^{-33}		CaHPO ₄ — 5×10^{-6}	
Ba ₃ (PO ₄) ₂ — 1.3×10^{-29}		AlPO ₄ — 1×10^{-6}	
Ag ₃ PO ₄ — 1.3×10^{-20}		Ag ₂ AsO ₄ — 1×10^{-22}	
FePO ₄ — 1.3×10^{-22}			

硫	化	物
Bi_2S_3 — 1.6×10^{-72}	Sb_2S_5 — 1×10^{-30}	
HgS — 4×10^{-58}	NiS^* — 1.4×10^{-24}	
CuS — 8×10^{-37}	CdS — 1×10^{-29}	
Cu_2S — 2.5×10^{-50}	CoS^* — 2×10^{-27}	
Ag_2S — 1×10^{-51}	FeS — 4×10^{-19}	
PbS — 1×10^{-29}	MnS^* — 1.4×10^{-15}	
Sb_2S_3 — 4×10^{-29}	ZnS^* — 8×10^{-26}	

可见，各种化合物的理论溶度积相差悬殊，达几十个级次，各类溶度积由大到小的顺序为：



在天然水中，金属元素首先选择形成活度积最小的化合物的阴离子化合，形成沉淀。这些阴离子称为对方的沉淀剂，如 S^{2-} 是大多数重金属的沉淀剂

➤ 体系的物理化学条件对水-岩化学作用的影响

- ✓ pH对元素迁移的影响
- ✓ 氧化还原电位Eh的影响
- ✓ E_0 及Eh对化学作用的影响
- ✓ 温度与压力的影响
- ✓ 地球化学障

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。

但在地表条件下温度变化不大，因而对矿物溶解度的影响就不十分显著了

