



中國地質大學
CHINA UNIVERSITY OF GEOSCIENCES



勘查地球化学

-----第四章

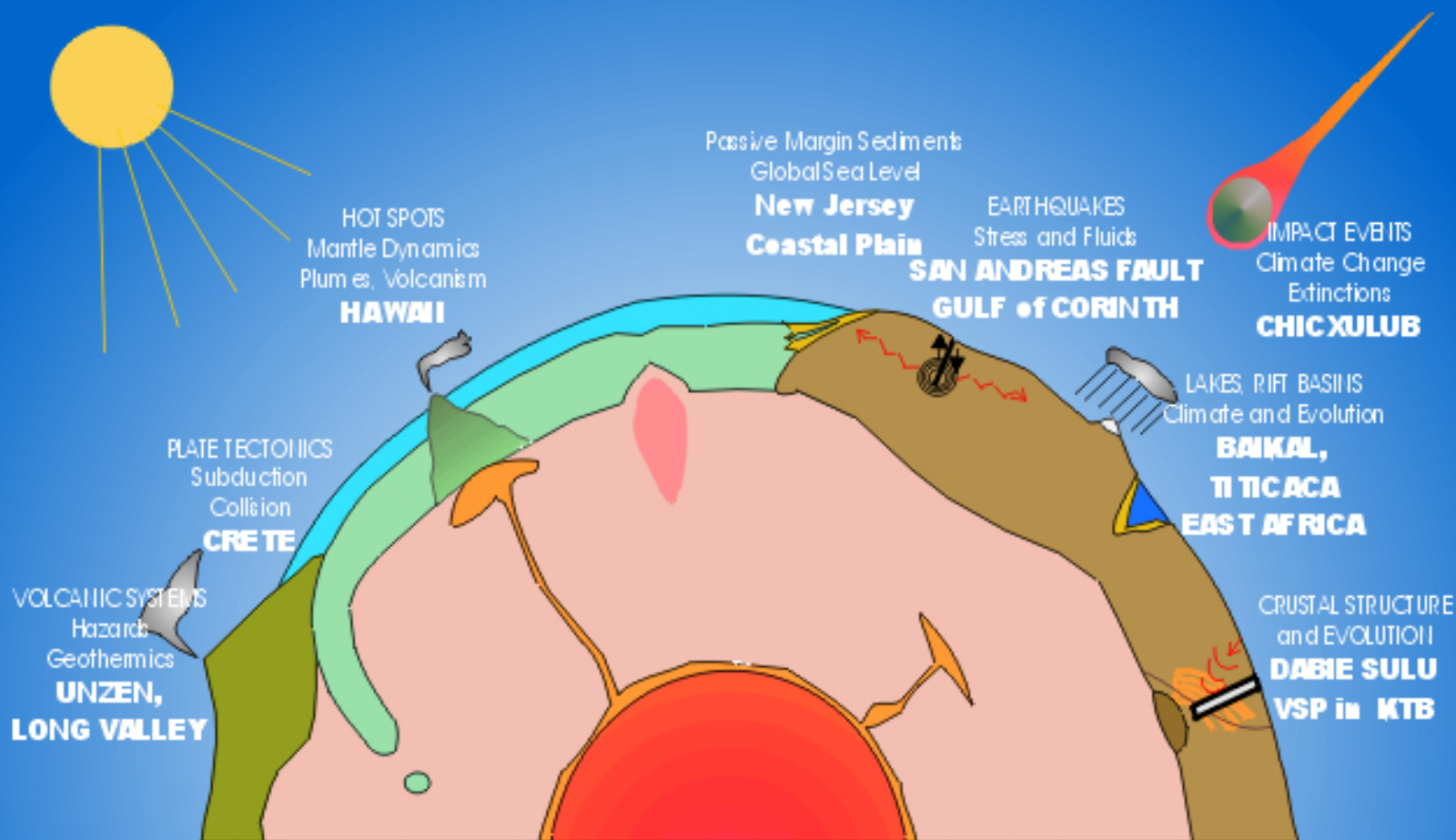
地球科学学院地球化学系

第四章 表生地球化学环境与元素的表生分布

- ◆ 一、表生地球化学作用的一般概念
- ◆ 二、风化与剥蚀
- ◆ 三、风化产物
- ◆ 四、表生带中元素的存在形式
- ◆ 五、表生带中元素的活动
- ◆ 六、土壤及土壤中元素的分布
- ◆ 七、水圈中元素的分布



Scientific Themes and Projects of ICDP



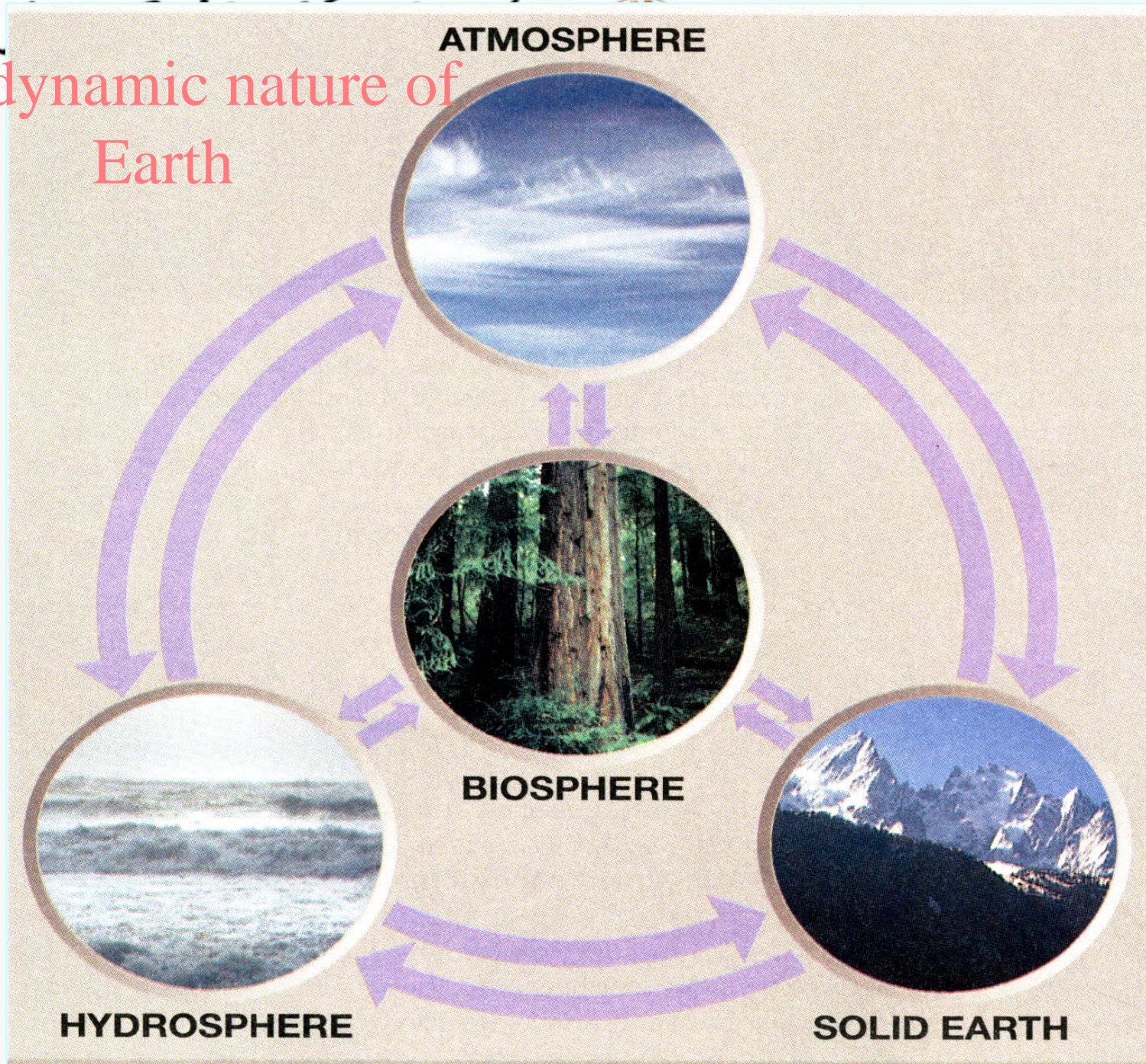
A view of Earth

- ◆ 地球——四大圈层相互作用构成的整体
- ◆ 水圈 Hydrosphere
- ◆ 大气圈 Atmosphere
- ◆ 岩石圈 Lithosphere —— solid earth
- ◆ 生物圈 Biosphere
all life on Earth—— animals and plants



The dynamic nature of Earth

勘查地球化学



勘查地球化学



中国地质大学地球科学学院地球化学系制作，2009年7月15日



第三章 表生地球化学环境与 元素的表生分布

- ◆ 深成成岩作用形成的岩石（包括矿床）进入表生带后，处于一个与原生环境完全不同的物理化学环境，要与新的环境条件取得平衡必将发生深刻的变化。这种变化，无论从内容（元素的含量、结合方式、元素组合）到外貌（形貌、粒度等）上都将是非常彻底的。
- ◆ 现在我们实际采集、观测到的地球化学样品，除了来自深部钻孔或坑道中外，都或多或少经历了表生变化。目前采集的地球化学样品，80%以上来自表生带内，它与人类关系最为密切。同时，为了恢复和追索原始分布情况，了解表生作用对原始分布的改造规律是十分必要的。



第一节 表生地球化学作用的一般概念

- ◆ 表生地球化学环境与原生环境截然不同：
- ◆ 1、温度不高而变化迅速，日变超过日平均温度两倍以上，年变超过年平均温度数十倍到一百倍；
- ◆ 2、压力为常压且变化小；
- ◆ 3、有广大自由空间，富含氧气及二氧化碳；
- ◆ 4、水可以以气、液、固三相参加作用
- ◆ 5、有生物作用参加，有人类活动参加；
- ◆ 6、与内生的吸热作用相反，表生化学作用多为放热反应。



- ◆ 因此，表生作用必然处于一个温度压力低，以含有二氧化碳和多组分水为介质的物理化学综合过程。
- ◆ 结果，完好粗大的晶体被细粒土状物质代替，致密坚硬的岩石变成松散物，结构严密的结晶物被无定形物取代、大分子量及分子量不定的物质大量出现；化学反应的可能数目剧增（仅无机反应已测定出1200多个），化学元素间各种过渡型结合形式大量出现，表生矿物数目大大超过原生矿物数，但它们的粒度很少超过0.11mm。



- ◆ 此外，生物活动在表生带内的作用比人们估计的要强烈的多，若以无机化学的观点来看待表生作用，就对稳定的硅酸盐矿物会被溶解而难以理解。我们把内生物质在表生环境中的这种改组过程叫做**风化**。
- ◆ 广阔的自由活动空间，使元素的活动性这一概念需要重新给以更明确的定义。
- ◆ 总之，**表生环境**是一个在太阳能和重力能的驱使下，以内生过程提供的岩石、矿石为物质原料，固相、液相、气相共同存在，物理、化学、生物作用综合进行的多组分的**巨大动力学体系**。



- ◆ 内生过程一般易于进行全球对比。
- ◆ 表生作用是非常多样复杂的。
- ◆ 影响表生作用的外部因素的总和叫做**地球化学景观**。
- ◆ **景观地球化学**，就是研究化学元素在各种景观条件下迁移沉淀的规律。



- ◆ 实践研究证明，同种元素的同类矿床，在一个地区可能形成从矿体向延伸数百到数千米的表生异常，而在另一个地区却只能形成数米到数十米的表生异常，即异常的规模和强度明显受景观条件控制。
- ◆ 另外，不同景观条件，元素在表生地球化学环境中的存在形式也明显不同，能被植物吸收和影响人体健康的活动性元素的量因景观不同而异。
- ◆ 因此，地球化学景观不仅对地球化学勘查有重要意义，对环境地球化学、农业、土壤地球化学也同样具有重要意义。



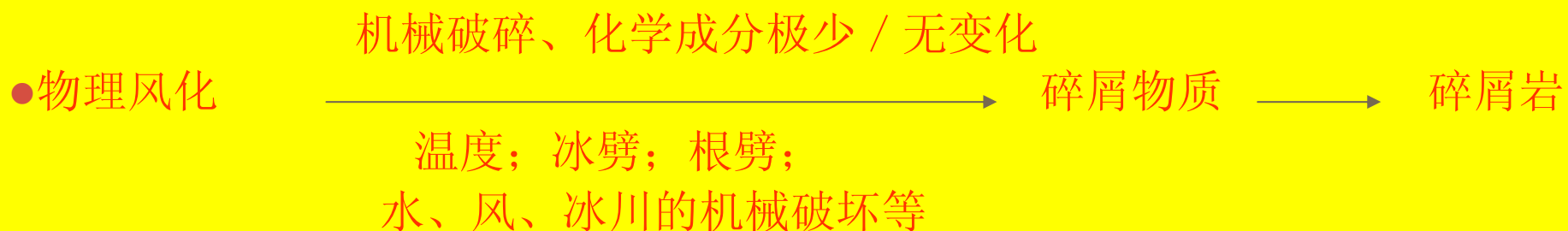
第二节 风化与剥蚀

勘查地球化学

- ◆ 一、物理风化
- ◆ 外部静压力消失，整块岩石内部结构的不均一性便显示出来。岩石主要沿结晶面破裂，形成席裂构造，产生节理、片理。风化作用要消除这种物理上的不均一性，它只能通过颗粒变小。物理风化最终只能随颗粒变小而终止，它不能改变岩石的化学成分和矿物成分。
- ◆ 物理风化的**营力**是多种多样的，主要有气温、重力、冰冻与溶解、盐类结晶和植物生长等。
- ◆ 气温的周期性变化导致了岩石因热胀冷缩而崩解。
- ◆ **冰劈**作用：当雨水渗入岩石微裂缝，冬季结冰时，体积膨胀，使岩石裂开、破坏，称为冰劈作用。
- ◆ **盐类结晶膨胀**也对四壁产生了强大的压力。
- ◆ 植物根系可以沿岩缝生长，将岩石挤开，称为**根劈**作用。
- ◆ 物理风化的强度，明显受绝对高程、相对高差和气温控制。在高寒山区和极地，物理风化占绝对优势。我国高寒山区面积达100万平方公里以上，在那里，作为物理风化的产物广泛分布。



◆ 风化作用的产物:



球
化
学

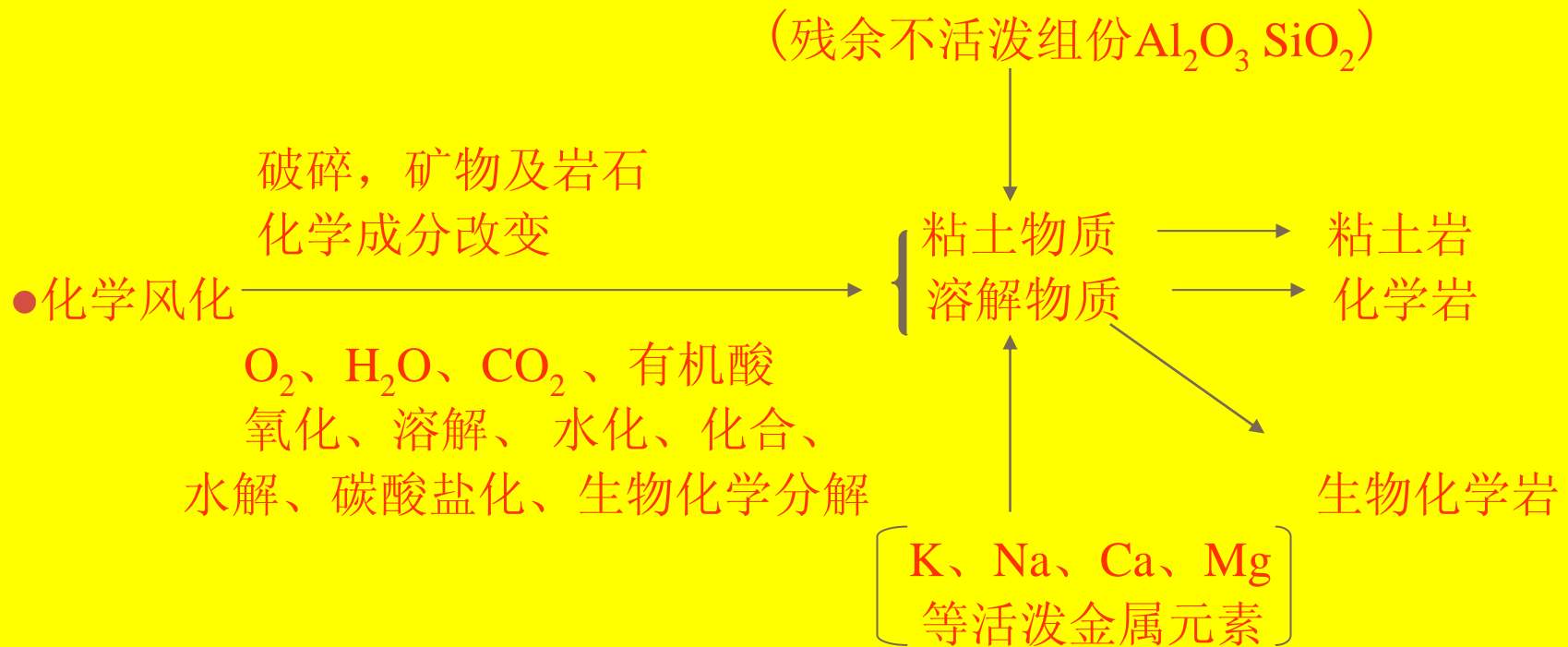
主要发生地区：严寒的极地，气候干燥、温度变化强烈的沙漠区， 永久积雪的高山区。



二、化学风化

- ◆ 与物理风化相比，化学风化营力对于岩石和矿物的分解要强烈得多。在极端情况下，岩石的组分、结构和特征被改造的面目全非。
- ◆ 化学风化几乎都与环境中的水、水中溶解的阴离子和 CO_2 、 O_2 有关。
- ◆ 同时，有生物活动参加，更不同于内生作用，生物营力的物理、化学作用（包括微生物作用）对坚硬岩石的分解具有极为重要的意义。





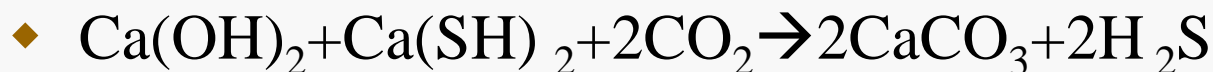
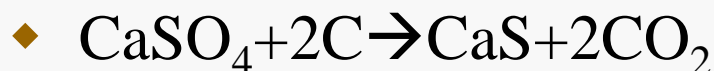
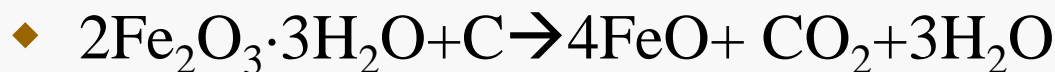
1、氧化作用与还原作用

- ◆ **氧化作用** 氧化的实质是使低价离子失去电子，例如铁橄榄石的氧化：
- ◆ $2\text{Fe}_2\text{SiO}_4 + \text{O}_2 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_4\text{SiO}_4$
- ◆ 其他含铁硅酸盐矿物同样按这种方式进行氧化。硫化物的氧化：
- ◆ $2\text{Fe}_2\text{S} + 7\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$
- ◆ 氧化结果形成的硫酸提高了水的腐蚀作用，进一步加速氧化。

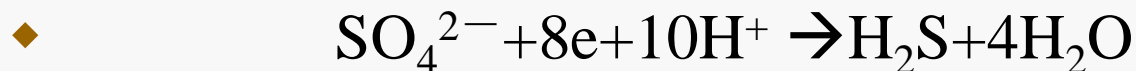


还原作用

- ◆ 由于种种原因造成局部缺氧时，就会形成还原环境。还原作用是氧化作用的逆过程。氧化带广泛出现的三价铁还原为亚铁，硫酸盐的高价硫被还原为负二价硫：



- ◆ 细菌参与氧化和还原反应，喜氧细菌中存在一种嗜铁杆菌能把 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} ，另一类嗜硫杆菌能把硫化物的硫氧化成硫酸盐。起还原作用的厌氧细菌，能把 SO_4^{2-} 还原为 H_2S ：



2、水解

- ◆ 水解的实质是水电离的 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的矿物。例如，正长石的水解形成高岭石的反应为：
- ◆ $4K[AlSi_3O_8] + 6H_2O \longrightarrow Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8 + 2SiO_2 + 4KOH$
- ◆ 水解反应受pH值控制，当水解反应使溶液偏碱性时，天然水吸收大气、工业废气中的 CO_2 ，以及土壤有机质腐解产生的 CO_2 ， HCl ， H_2S 等起调节作用，使雨水pH值保持在5-7左右，增加了水解的活力。同时，不同pH条件下，硅酸盐矿物水解可形成不同的次生矿物，



例如白云母的水解过程:

- ◆ $\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \longrightarrow \text{K}_{1-n}\text{Al}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
PH=7.8—9.5 伊利石
- ◆ $\longrightarrow \text{Al}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ PH=7.5—8.5
- ◆ 贝得石
- ◆ $\longrightarrow \text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ PH=7—8.5
- ◆ 蒙脱石
- ◆ $\longrightarrow \text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ PH=6—7
- ◆ 埃洛石
- ◆ $\longrightarrow \text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ PH=5—6(?)
- ◆ 变埃洛石
- ◆ $\longrightarrow \text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$ PH=3.5—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^- 离子一起进入海水, 而与硅铝阴离子结合在一起的 H^+ 则进入粘土矿物, 这些粘土矿物一般为难溶解弱酸性物质, 是土壤的主要组成部分。



- ◆ 水合作用的实质是水分子整体进入矿物晶格中，从而矿物体积增大。如
- ◆ $\text{Fe}_2\text{O}_3 + n\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
- ◆ 赤铁矿 水针铁矿
- ◆ $\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- ◆ 硬石膏 石膏



4、碳酸化作用

- ◆ 天然水中最常见的碳酸根 (CO_3^{2-}) 和重碳酸根 (HCO_3^-) 离子, 与矿物或岩石相互作用后引起碳酸盐化。结果使矿物部分或全部溶解, 如灰岩的溶解过程为:
- ◆ $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{CO}_3 \longrightarrow \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$
- ◆ 铁橄榄石的碳酸化过程为:
- ◆ $\text{Fe}_2\text{SiO}_4 + 4\text{H}_2\text{CO}_3 \longrightarrow 2\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2 + \text{H}_4\text{SiO}_4$



三、生物风化

- ◆ 生物风化是指由生物营力引起的物理风化和化学风化。低等生物附着在岩石上，分泌有机物，分解岩石，并从基岩中吸取养料。地表的各种微生物具有强大的适应力，无处不在，对岩石、矿物的分解起着巨大的作用。
- ◆ **自养型细菌**可以直接依靠无机物存活，它养型则依靠其它有机物生活。自养型嗜硫杆菌特别重要。它养型细菌在分解植物残体时，产生 CO_2 、 CH_4 、 NH_3 等气体，造成局部还原环境，使铁还原成低价铁而溶解迁移，使 SO_4 还原成 H_2S ，形成硫化物而对金属起固定作用。
- ◆ 微生物还有特殊的触媒作用，起催化作用。
- ◆ 生物的风化作用，远远比人们预想的要强烈、广泛得多。
- ◆ 物理风化、化学风化和生物风化是同时存在、相互促进的。



四、影响风化作用的因素

- ◆ 区域性因素有地形、气候、植被和大地构造单元，局部性因素有岩性、微地形、小构造等。
- ◆ 地形 高寒山区以物理风化为主。中低山区，化学风化、生物风化起主导作用。平坦地区侵蚀作用不活跃，地下水位高，运动迟缓，高水位处通常处于还原的潜育沼泽条件。低速率的侵蚀使岩石分解减缓下来，直至达到平衡。



- ◆ **气候** 气候因素有雨量和温度，其中雨量占主导地位。温度影响化学反应的速率，特别是有机物质分解的速率。表3-1给出了英国温带气候条件和印度热带气候条件下粗玄岩的风化产物。热带强化学风化后，土壤中主要保存 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 ，其它几乎淋失殆尽。
- ◆ **植被** 雨量和温度两个因素联合决定了植被的发育情况，在炎热多雨地区，地表植被极为发育，淋滤作用最为强烈。
- ◆ **母岩性质** 影响风化的因素有两个：矿物抗风化能力和岩石结构构造。不同矿物对于抗风化能力相差很大，普通造岩矿物的抗风化排列序次正好与鲍文反应序列相反。
- ◆ 风化强度还受矿物组合的结构、孔隙度、渗透性等的



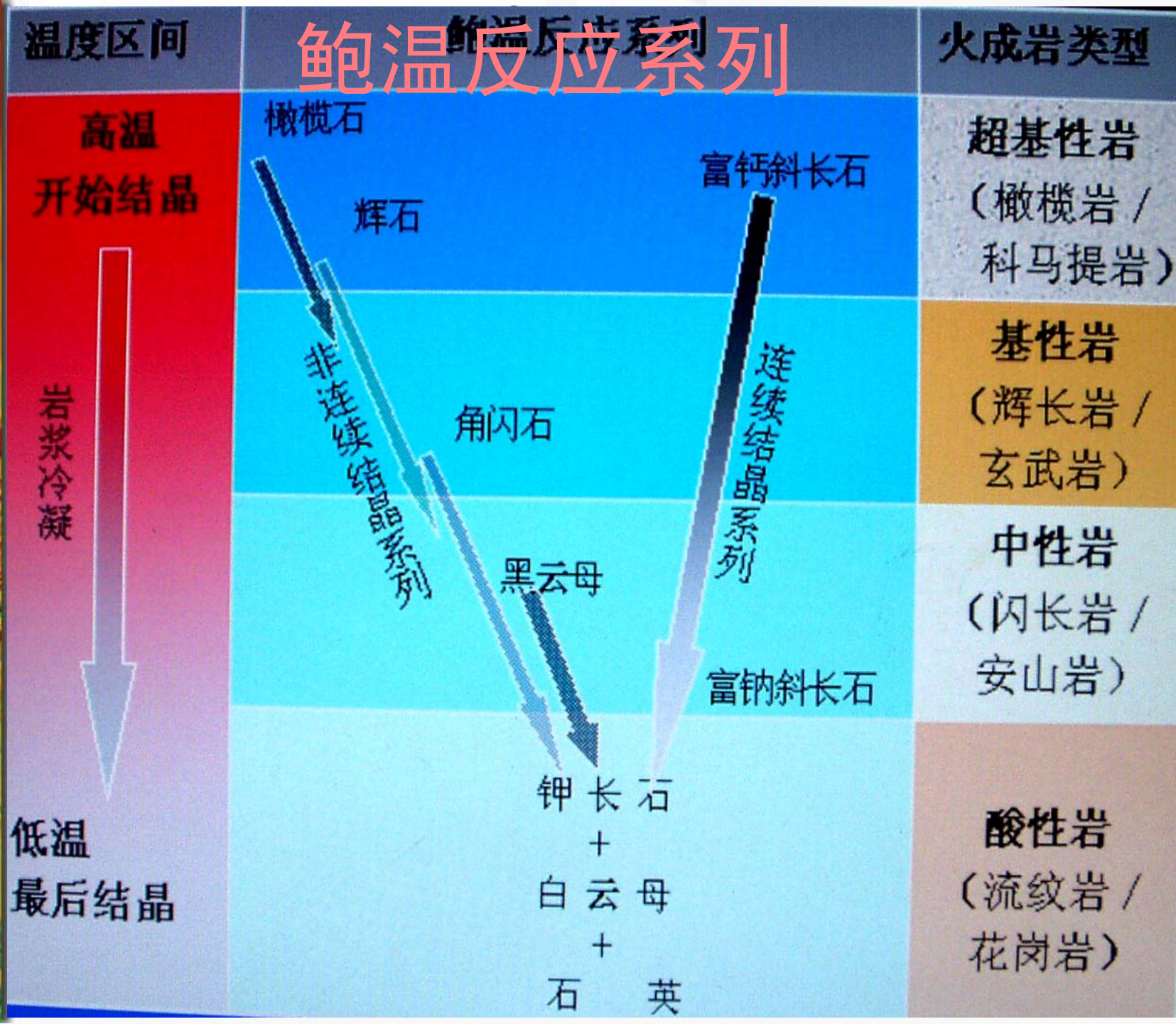


表3-1 粗玄岩在温带与热带化学风化的结果

组分	粗 玄 岩 英国斯塔弗德歇尔		粗 玄 岩 印 度 孟 买	
	新鲜岩石	上覆粘土	新鲜岩石	上覆粘土
SiO ₂	49.3	47.0	50.4	0.7
Al ₂ O ₃	17.4	18.5	22.2	50.5
Fe ₂ O ₃	2.7	14.6	9.9	23.4
FeO	8.3		3.6	
MgO	4.7	5.2	1.5	
CaO	8.7	1.5	8.4	
Na ₂ O	4.0	0.5	0.9	
K ₂ O	1.8	2.5	1.8	
TiO ₂	0.4	1.8	0.9	0.4
P ₂ O ₅	0.2	0.7		
H ₂ O	2.9	7.2	0.9	25.0
总 量	100.4	99.3	100.5	100.0

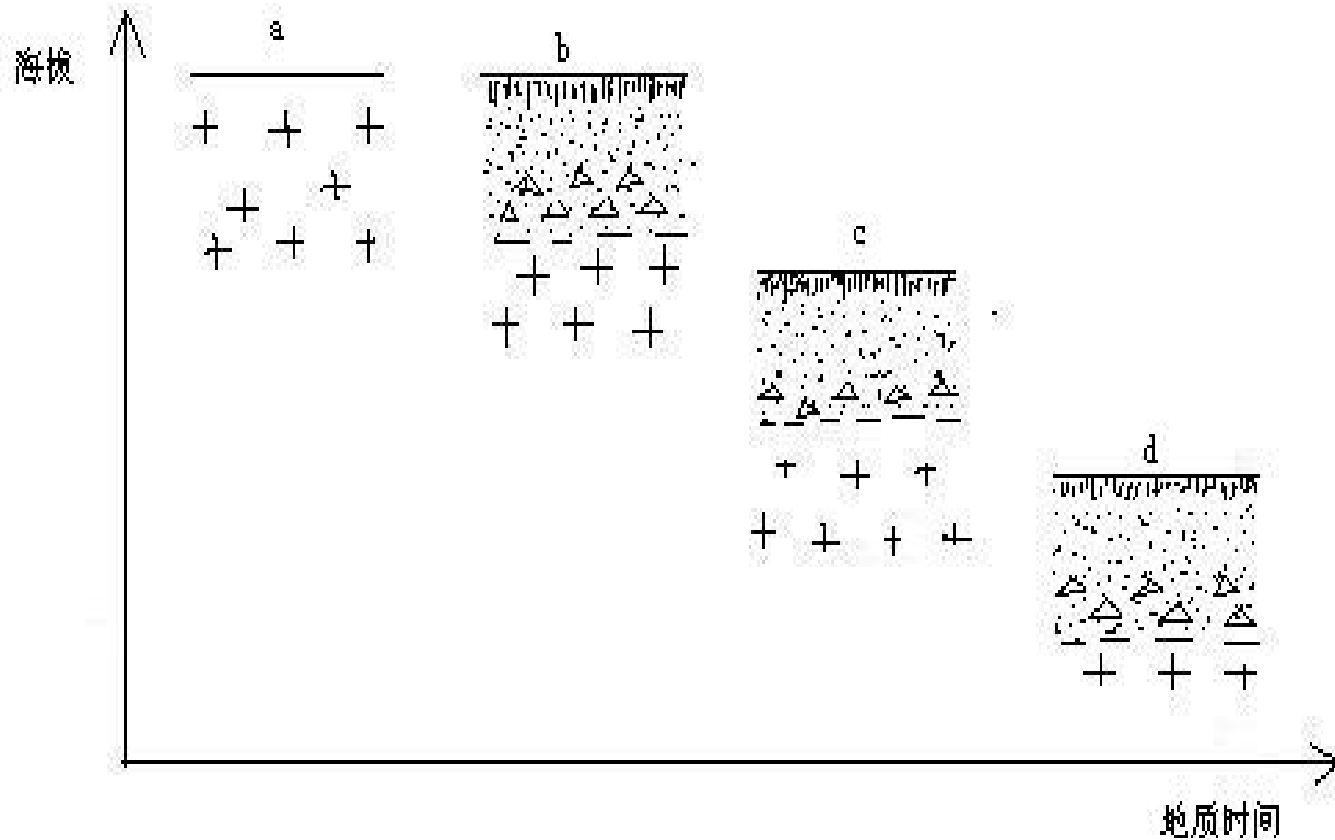
中国地质大学地球科学学院地球化学系制作，2009年7月5日

勘查地球化学



五、风化与剥蚀的平衡

勘查地球化学



第三节 风化产物

- ◆ 一、残余原生矿物
- ◆ 表生带中，较为稳定的造岩矿物只有某些粘土矿物、石英、水云母以及一些绿泥石类矿物，主要是沉积岩中的造岩矿物。大多数火成岩和变质岩的矿物都不稳定，在所有分解阶段都可呈风化残余产物的常见组分出现。最耐风化的矿物，如石英、锆石、磷灰石等才能坚持到最后。
- ◆ 矿石矿物中，自然金、铂钯矿、锡石、铌钽铁矿、铬铁矿及绿柱石，它们多是自然元素矿物或氧化物类。



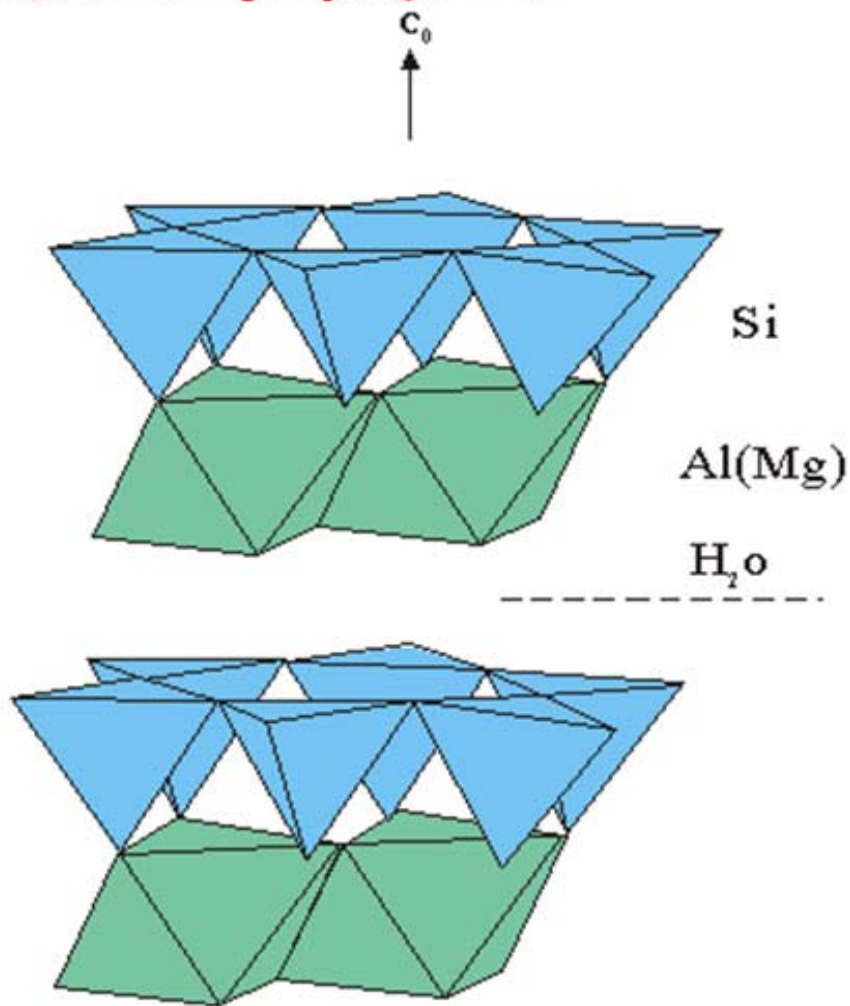
二、次生矿物

- ◆ 原生硅酸盐矿物经过化学风化、生物风化后，形成一系列新生次生矿物。这些次生矿物主要是粘土矿物类及铁、锰、铝的含水氧化物。几乎所有的次生矿物的颗粒都极细小，一般都小于0.02mm。
- ◆ 1、粘土矿物 粘土矿物由两种基本晶片构筑而成，即铝硅氧的四面体晶片和八面体晶片。由一层四面体晶片与一层八面体晶片构成的粘土矿物叫做1: 1型，层间连接靠共同的 O^{2-} 或 OH^- ，因此粘合较牢固。二层单元之间，则靠较弱的氢键或阳离子连接，高岭石、蛇纹石、埃洛石属于这类构造。
- ◆ 1: 1型粘土矿物的离子交换能力较弱。
- ◆ 大部分粘土矿物属于2: 1型构造，即二层四面体晶片夹一层八面体晶片如云母类矿物，蒙脱石、伊利石（水云母）等结构就是这样。这类矿物具有较大的阳离子交换容量。



结构单元层的基本类型

高岭石
蛇纹石
埃洛石



1 : 1型 (TO型)

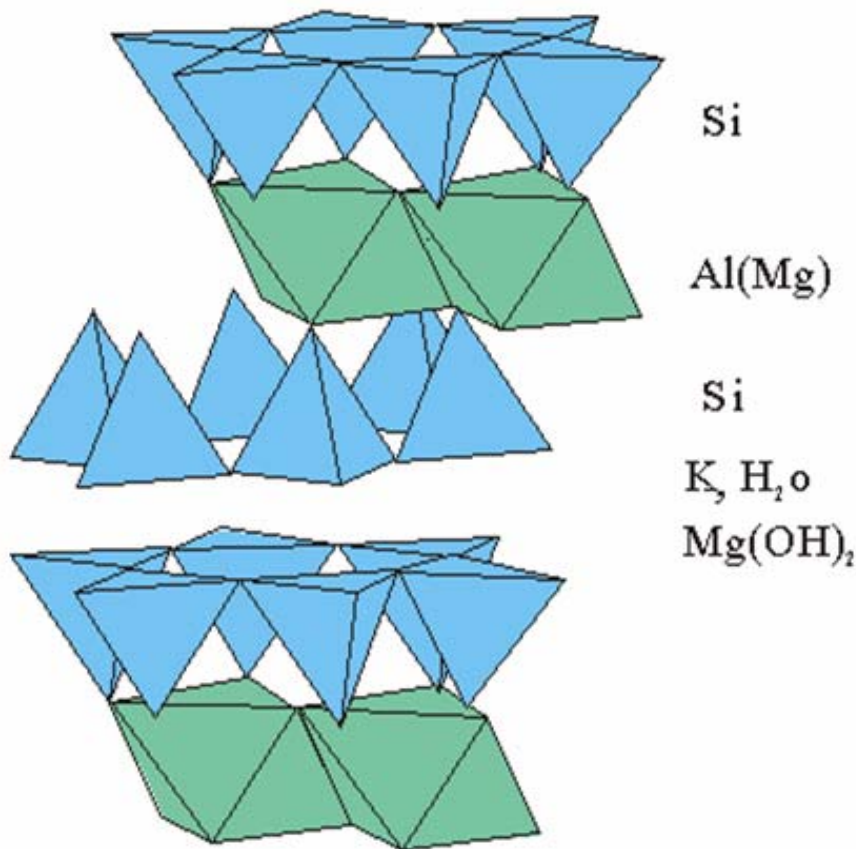
结构单元层的基本类型

C_0
▲

云母类矿物

蒙脱石

伊利石（水云母）



2 : 1型 (TOT型)

表 粘土矿物阳离子交换容量(CEC)
(毫克当量/100g)

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	3-15	5-50	10-40	10-40	80-150	100-150	150-600



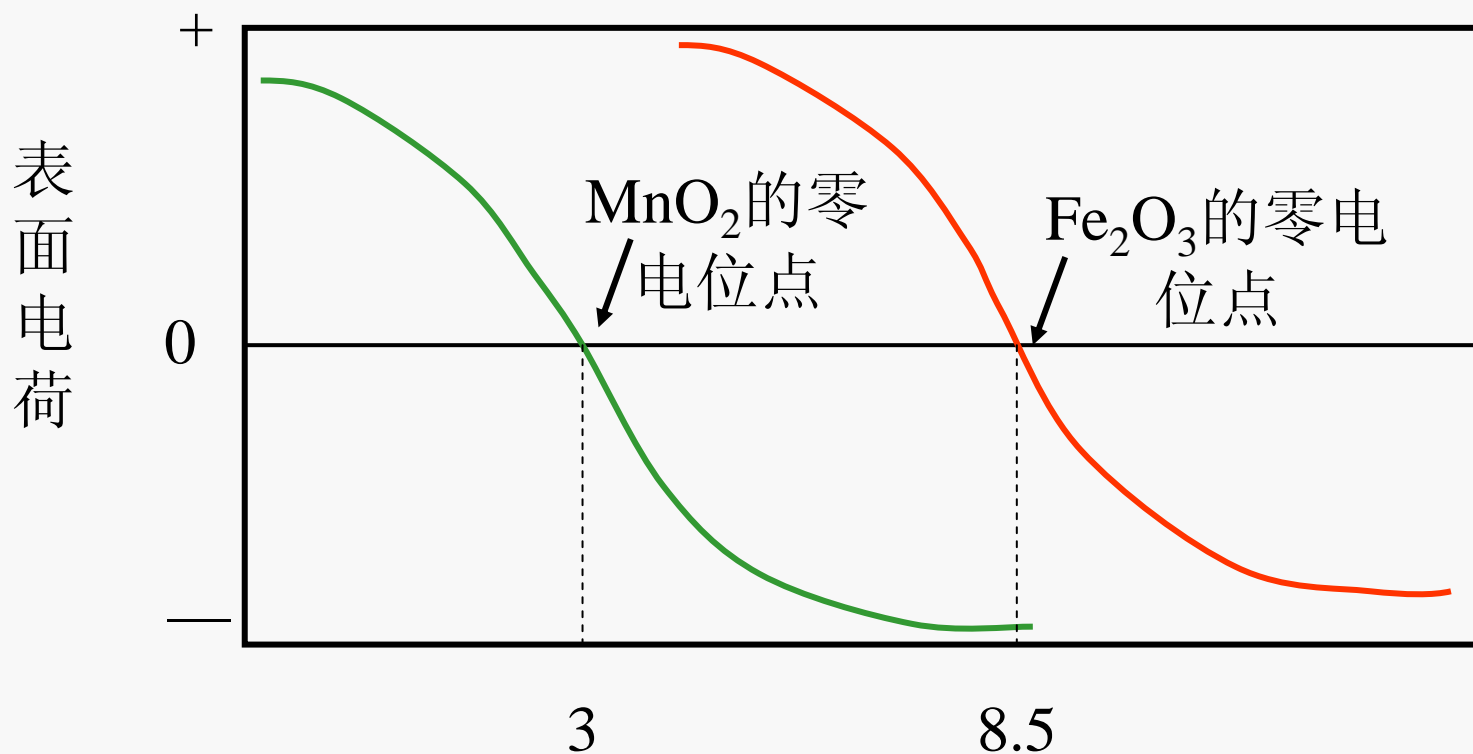
2、铁锰氧化物

- ◆ 最主要的代表是褐铁矿 ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)、水赤铁矿 ($2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、针铁矿 ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、水铝石 ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、三水铝石 ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)、软锰矿 (MnO_2) 和硬锰矿 ($\text{MnO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$) 等。
- ◆ 铁锰氧化物的吸附特征与粘土矿物不同，后者是结构性的，靠晶体边角上的 O^{2-} 未平衡电荷的静电吸附及层间阳离子交换吸附微量元素。
- ◆ 而铁锰氧化物是靠颗粒上附着的 H_2O 的电离或附着的 OH^- 电荷吸附阳离子：



- ◆ $\text{Mn-H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mn-OH}^- + \text{H}^+$
- ◆ $\text{Fe-H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe-OH}^- + \text{H}^+$
- ◆ 此时的铁、锰氧化物表面获得负电荷。
而当溶液为酸性时，反应逆转：
- ◆ $\text{Mn-H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mn-H}^+ + \text{OH}^-$
- ◆ $\text{Fe-H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe-H}^+ + \text{OH}^-$
- ◆ 此时氧化物表面带正电荷





铁锰氧化物的表面电荷与pH的关系



- ◆ 锰的氧化物在 $\text{PH} > 3$ 的弱酸到中性溶液中表面带负电荷，而铁的氧化物在 $\text{PH} > 8.5$ 的碱性溶液中才带负电荷。因此，几乎所有天然水溶液条件下锰的氧化物都能吸附阳离子。
- ◆ 铁锰氧化物吸附大量微量元素，对勘查地球化学来说，可能造成一种非矿异常，但若应用得当，可以提高异常强度，强化异常。对环境地球化学来说，土壤铁锰氧化物多，可以提高土壤自净化能力。



三、有机物

- ◆ 严格讲，有机物不是地壳岩石风化的产物，而是风化过程相伴的形成物，但它已普遍存在。
- ◆ 地表大量存在的有机物是腐殖质，它是一种深色酸性的高分子有机化合物，结构十分复杂。其形状为球形、长条形或不规则形。它们从中心向外，伸出各种能反应的官能团，因此有很大的活动性。
- ◆ 腐殖酸是腐殖质的主要部分，也是腐殖质中能溶于碱的那一部分，溶于碱中又能被无机酸（硫酸或盐酸）沉淀的那一部分成为胡敏酸；酸化也不沉淀者称为富里酸（富啡酸）。



有机物与金属的作用有三种方式：

- ◆ (1)形成有机盐 (-COOH、-OH)
- ◆ (2)金属直接与C、N、P、S等给出电子后的原子连接，形成金属有机化合物。
- ◆ (3) 形成有机螯合物 有机物对许多金属元素有固定作用。泥炭、石煤、黑色页岩中富含Cu、Zn、V、Mo、Ag等元素，有时甚至形成工业矿床。
- ◆ 腐殖酸对金属的迁移具有双重影响，一方面起固定作用，如大分子的胡敏酸结合的金属，不易迁移而固定。如小分子的富里酸对细粒方铅矿、闪锌矿、辉铜矿、赤铁矿、自然金等，都具有极强的溶解能力。



四、可溶解物

- ◆ 主要是原生矿物化学分解时释放出的，在形成次生矿物所不需要的组分，如碱金属和碱土金属K、Na、Ca、Mg等阳离子。硫化物氧化，产生大量的金属阳离子和 SO_4^{2-} 离子。水中可溶组分一般能反映母岩的成分特征。
- ◆ 如 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 及 CO_3^{2-} 高的水反映的是碳酸盐岩石，花岗岩、长英质岩及泥质岩风化区，水中以K、Na较高。一般来说， Ca^{2+} 较 Mg^{2+} 更易被移走，因为 Mg^{2+} 可以被粘土强烈吸附， K^+ 可以保留于伊利石中，而 Na^+ 几乎完全溶于水中被移走。



五、主要类型岩石的风化特点

- ◆ 沉积岩中碎屑岩风化时，化学溶解十分微弱。沉积岩再风化时只是再度松散而已，微迹元素含量变化小。
- ◆ 碳酸盐类岩的化学风化强烈，在溶解了 CO_2 的水的作用下，Ca、Mg大量溶解。
- ◆ 十分纯净的灰岩，风化结果所剩残渣甚微。残余物是Fe、Mn的氢氧化物，以及少量粘土微粒。由于碳酸盐风化产生碱性环境，加之Fe、Mn氢氧化物的强烈吸附性，灰岩中的重金属元素几乎全被残余富集起来。



- ◆ 超基性岩风化时，主要造岩矿物是橄榄石、辉石，它们在表生环境中最不稳定，甚至在地表以下很大深度上即已发生分解反应。
- ◆ 在地表，所有原生矿物几乎完全消失。大量Ca、Mg及部分 SiO_2 被溶解带走。
- ◆ 超基性岩风化残积物形貌酷似铁帽（强烈化学风化区）。
- ◆ 当化学风化不很强烈时，少量金属和碱金属元素（Mg）还结合在硅酸盐内，这时形成绿泥石及绿高岭石等粘土矿物，使超基性岩的残积土呈现暗绿色。

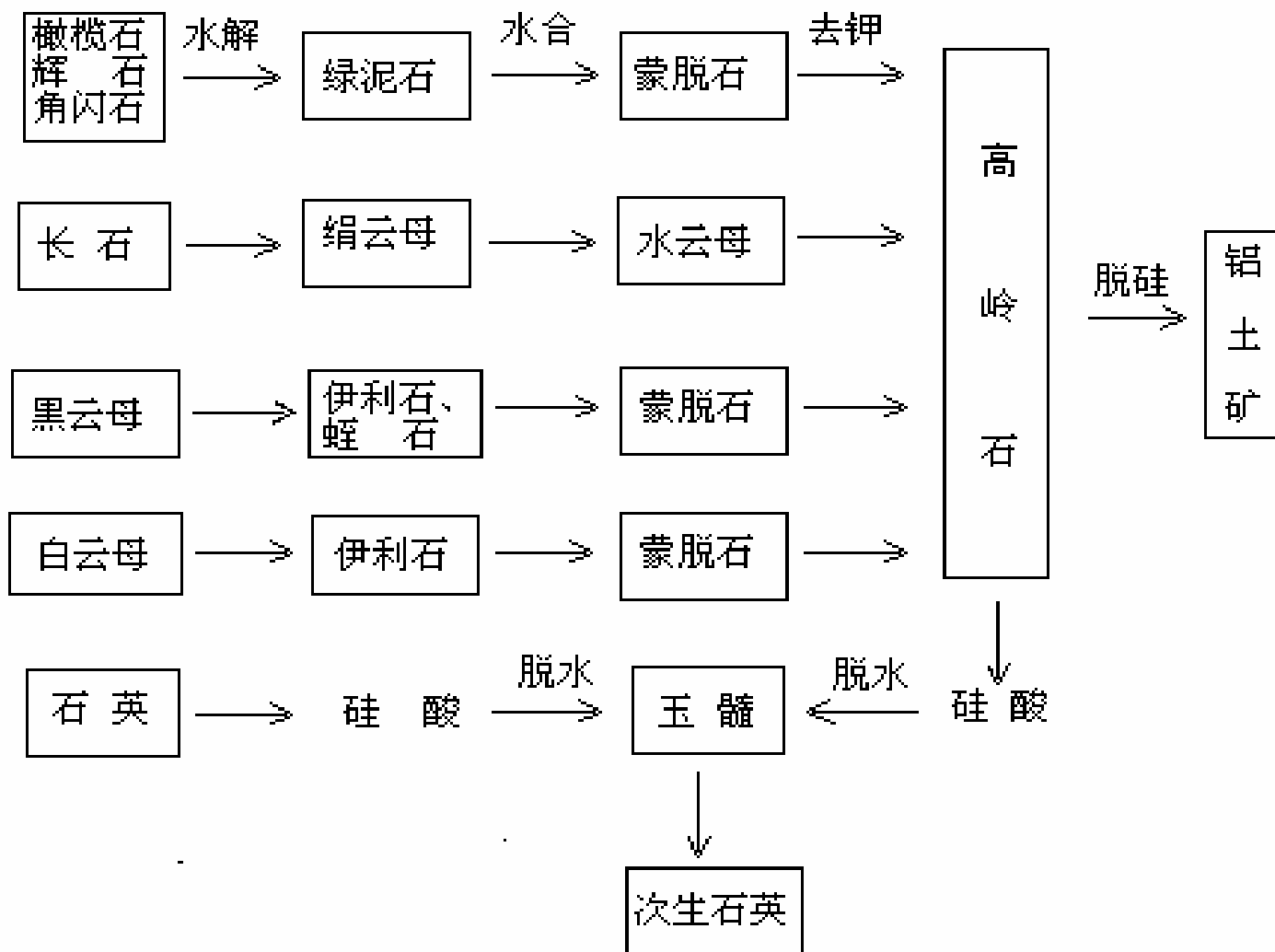


- ◆ 超基性岩风化产物以富含Cr、Co为特征，其次Ni含量也较其它岩风化物高。
- ◆ 中酸性岩的风化，如长石类风化，反应产物的第一项为高岭石，保留原地，第三项为无定形硅酸，最后形成次生石英，第二项为可溶性盐类，在潮湿地区被雨水带走，形成硅铝质风化壳。
- ◆ 干旱地区则形成钙积层或钙质风化壳，环境呈碱性，产生碱性障。



风化不同阶段的特征性矿物组合 (据Fieldes and Swindale 1954, 改编)

勘查地球化学



六、特殊风化物——铁帽

- ◆ 真的铁帽是指含铁硫化物、氧化物风化后形成的铁的含水氧化物，土状或结核物质。许多著名矿床都是通过铁帽而发现的。其它成因铁帽通常被称作假铁帽。
- ◆ 1、铁帽成因及地球化学特征
- ◆ (1) 硫化物矿床氧化，这是原始意义上的铁帽；
- ◆ (2) 超基性岩风化形成，前面已讲述；
- ◆ (3) 菱铁矿 (FeCO_3) 氧化形成；
- ◆ (4) 富铁沉积岩淋滤形成；
- ◆ (5) 古风化岩出露。
- ◆ 不同成因铁帽成分特征见下表。



表不同成因铁帽的地球化学特征

10^{-6}

勘查地球化学

铁帽来源	贱金属Cu、 Pb、Zn	贵金属 Au、Ag	Ni、Co	Mn	Sr、 Ba
硫化物矿床	>2000	有时较高	n·10	变化大	低
超基性岩	n·100	难检出	n·1000	低	很低
菱铁矿层	n·10	难检出	n·10	高	高
富铁岩层	n·100	难检出	n·10	高	低
古风化壳	n·100（以Pb 为主）	难检出	n·10	高	低



2、推测矿石类型及品位

- ◆ **残存率**是指铁帽某元素平均含量与下伏矿体品位之比。
- ◆ 我国长江中下游地区气候温热、雨量较高、地形低缓、侵蚀缓慢、氧化作用进行较为彻底、铁帽分布广泛。
- ◆ 原地矿部物化探研究所总结了该区上百个铁帽的资料。
- ◆ 各类矿床Cu的**残存率**相当稳定，平均约为33%左右，铜的边界品位为 3000×10^{-6} ，可以把铁帽平均含Cu量达到 1000×10^{-6} 时，划为工业铜矿床的铁帽。



第四节 表生带中元素存在形式

勘查地球化学

- ◆ 基岩风化后形成了：
- ◆ 活动态的离子或自由分子
- ◆ 次生矿物
- ◆ 有机化合物等。
- ◆ 不同存在形式，反映了表生地球化学环境的不同，元素活动的途径和演化阶段不同。



一、元素存在形式

- ◆ 1、残余原生矿物及其中的混入物。
- ◆ 2、次生矿物及其中的混入物。
- ◆ 3、呈有机分子状态。
- ◆ 4、被吸附的离子、分子。
- ◆ 5、自由离子、分子状态。



二、存在形式研究方法

- ◆ 表生介质中元素存在形式研究方法与原生岩石中的研究方法基本相同，如通用的矿物学研究方法，物相分析方法。但由于表生介质中，出现有大量次生矿物、有机物、吸附态、自由态离子等，因此在物相分析中设计了不同的分析流程和分析方案，原则上可以分为两大类：
- ◆ 顺序提取法
- ◆ 平行提取法



- ◆ **所谓顺序提取**，是假定不同存在形式的结合强度不同，可用一份试样，利用分解**萃取能力**不同的化学试剂，先提取结合最弱部分，或者某一特定部分，而其它部分保留于残渣中。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最强的部分。
- ◆ **平行提取**是假定不同强度的化学试剂能提取某一结合强度以上的总量。因此，这种方案要将样品分为许多试样，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。



两种不同的物相分析方案

勘查地球化学

		1	2	3	4	5
顺序提取						
平行提取	1					
	2					
	3					
	4					
	5					



常用试剂的分解提取作用

- ◆ **纯水**，提取活动性的自由离子部分。
- ◆ **过氧化氢** 又称双氧水，为强氧化剂，可以氧化硫化物、有机物。
- ◆ **次氯酸钠**，强烈氧化剂，破坏有机物，氧化硫化物成硫酸盐。
- ◆ **草酸**，还原性弱酸，不破坏粘土矿物，而能使高价铁还原为二价铁，然后被络合而溶解。
- ◆ **盐酸羟胺** 为一种有机还原试剂，能使三价铁还原为二价铁，从而使铁的氢氧化物溶解。
- ◆ **连二亚硫酸盐**，对晶质铁锰氧化物有较强的提取能力。
- ◆ **柠檬酸盐与酒石酸** 是一种有机络合剂。
- ◆ **焦磷酸钠**，用以提取有机金属化合物。
- ◆ **MgCl₂** 是一种强电介质无机盐，常用以交换吸附态的金属离子。



铜的顺序提取方案(原地矿部廊坊物化探研究所)

顺序	提取物形式	提取剂与方法
1	水溶相、吸附相和碳酸盐相	1M HAC溶液，振荡分离，清液供测定。残渣留作下一项。
2	氧化锰及结合的金属	向上步残渣加入0.1M $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ —0.01M HNO_3 的混合溶液，振荡，离心分离用0.1M HCl 洗涤，合并清液，用于测定。残渣作下一步。
3	有机物结合的金属	向上步残渣加入0.1M $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (PH=10)的溶液，振荡，强离心分离用0.1M HCl 洗涤，合并清液，用于测定。残渣作下一步。
4	非晶质铁的氧化物及其捕获的金属	0.25M $\text{HN}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ —0.25M HCl ，恒温振荡，离心分离，0.1M HCl 洗涤残渣，分离，清液测定。残渣作下一步。

5	结晶铁氧化物	2.5%连二亚硫钠+柠檬酸钠—盐酸缓冲溶液（pH=4.5）在恒温50度条件下振荡20分钟，离心分离，清液用于测定。残渣作下一步。
6	硫化物及稳定的晶质	KClO ₃ 和浓盐酸，在电热板上加热溶解，蒸干，用5%消酸溶解，离心分离，清液用于测定。残渣作下一步。
7	硅酸盐残渣结合的金属	将上步残渣转入塑料坩埚，加入氢氟酸、高氯酸于电热上蒸至白烟冒尽，加消酸反复蒸干三次。加1ml硝酸，少许水溶解残渣至清亮，测定。

第五节 表生带中元素的活动

- ◆ 以离子态形式存在的金属元素，若是有毒元素，将会对环境造成严重的危害；若是对生物有益或必需的元素，则是人们需要的；若是成矿元素，活动性强的金属元素易于形成大范围的分散晕，因此，研究化学元素在表生环境中的活动性是十分重要的。
- ◆ 元素在化学风化过程中的活动性，波雷诺夫（1948）曾建议通过比较河水中元素的含量与河流汇水区岩石中该元素的平均含量来研究不同元素活动性。水迁移系数：

$$k_x = \frac{m_x \cdot 100}{a \cdot n_x}$$



- ◆ m_x —元素在河水中的含量以mg/l表示
- ◆ a —含于水中不溶残渣的总量以mg/l表示
- ◆ n_x —元素在汇水区岩石中的平均含量（%）。
- ◆ 别列尔曼等（1962）改进了波雷诺夫的计算方法，利用河水中元素的含量（ m_x ）和该元素在岩石圈中的含量（ n_x ）（实际计算中采用克拉克值），计算了不同景观条件下，元素的水迁移系数，确定了不同环境中元素表生迁移的顺序。



表3-9 元素表生迁移地球化学分类 (据A.M. 别列尔曼, 1964)

气 态 迁 移 元 素		
活泼元素（形成化合物）		不活泼元素（不形成化合物）
O、H、C、N、I		Ar、He、Kr、Xe、Rn
水 迁 移 元 素		
很活动	阴 离 子	
$k_x=n \cdot 10 - n \cdot 100$	S、Cl、B、Br	
活动	阳 离 子	阴 离 子
$k_x=n$	Ca、Na、Mg、Sr、Ra	F
弱活动	阳 离 子	阴 离 子
$k_x=0.1$	K、Ba、Rb、Li、Be、Cs、Ti	Si、P、Sn、Ge、Pb



氧化环境活动—弱活动

$$k_x = n - 0.n$$

强还原环境中惰性

$$k_x < 0.1$$

酸性、弱酸性水中强活动，

中性—碱性水中活动性低，

主要呈阳离子

Zn、Ni、Cu、Pb、Cd、Hg、Ag

酸性、碱性水中强烈迁移，

碱性中迁移力更强，

主要呈阴离子

V、U、Mo、Se、Re

还原潜育环境中活动，

弱活动

$$k_x = n - 0.n$$

氧化环境中惰性

$$k_x = 0.0n$$

Fe、Mn、Co

活动性小，形成化合物

几乎不形成化合物

大多数环境中活动性小

Al、Ti、Zr、Cr、REE

Y、Nb、La、Th、Sc

Ta、W、Hf、In、Bi、Te

Os、Pd、Ru

$$k_x = 0.n - 0.0n$$

Pt、Au、Rh、Ir



- ◆ 元素的活动性显然要与具体的pH—Eh相联系。铜和钼在氧化、酸性介质中都具有中等的或很高的活动性，但是在中性和碱性条件下，钼是很活动的，钼形成钼酸根络阴离子，在水中稳定迁移。而铜是不活动的，铜生成碱式碳酸盐沉淀。
- ◆ 据实验证明，在pH=6.8时，含铜 500×10^{-6} 溶液，在有1.5%下列矿物的悬浮液中，对铜的吸附率为：蒙脱石—99.4%，褐铁矿—98%，硬锰矿—96%，磷灰石—77%，伊利石—72%，高岭石—49%。斑岩铜矿中，铜钼伴生是普遍规律，但在中-碱性环境（地表水普遍特有）中，钼比铜活动性更大，能形成更大的水化学晕。



- ◆ Pb与Zn在内生活动中地球化学性质相似，但在表生作用中却分道扬镳。氧化产物 PbSO_4 溶解度很小，极易沉淀。溶液中含有 CO_3^{2-} 时， PbSO_4 将进一步转变为更加稳定的 PbCO_3 （白铅矿）。所以，Pb虽然氧化了，形式改变了，但其氧化产物残留原地，实际上属于不活动元素。Zn则不同， ZnSO_4 溶解度很大，易随水迁移。
- ◆ Ni与Co也是这样，内生作用中Ni、Co密切伴生，但表生氧化时， NiSO_4 易溶解，水中稳定迁移。而Co主要存在于黄铁矿中，氧化形成 Co^{3+} ，很快就被 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 吸附，表现为残余富集。



第六节 土壤及土壤中的元素分布

勘查地球化学

- ◆ 土壤可以看作是未风化基岩之上风化作用的残留疏松物。
- ◆ 土壤是“矿物与有机组分的自然体，分异成层，与其下方物质在形态、物理构造、化学特征及组分，以及生物特征方面都不相同”。
- ◆ 土壤与其下伏基岩最大的不同在于土壤富含更多的有机质和水分，能够支持植物生长。



一、土壤剖面

- ◆ 风化疏松物质在垂直水溶液渗滤过程中，经过各种复杂的化学作用，形成了颜色、物质成分、结构构造不同的分层现象。这种垂直有序的分层叫做**土层**。各土层厚度不等，层间界线有的清楚，有的为逐渐过渡。
- ◆ 土壤剖面从上到下一般可以划分为A、B、C、D四层。
- ◆ A层 **淋溶层**，主要因雨水向下渗漏而造成物质淋溶或机械移出，使原始物质遭到部分损失。
- ◆ A0层 又称**垫积层**，主要为植物残体（枯枝落叶）未分解或部分分解物。
- ◆ A1层 **腐殖层**，深色层位，富含有机质，由砂、粉砂和粘土组成，又称**暗色层**。
- ◆ A2层 **淋溶层**，由于大量可溶性碱，及碱土金属和其它微量元素铁锰铝氢氧化物及有机质被淋溶移走，主要由砂（ SiO_2 ）组成，含少量粘土，粘性差、松散、



- ◆ 色浅，又称**浅色层**。本层厚度一般不大，土壤成熟度不高时，缺失A2层（如幼年土壤及干燥区土壤）。
- ◆ **B层 淀积层** 由A层淋溶下来的Fe、Al、Mn及其它微量元素及粘土质点，由于下渗土壤水的酸性组分消耗殆尽，失去了淋溶能力，加之环境有所变化，带来的物质在此层淀积。本层富含粘土，富含Fe、Mn、Al的氢氧化物及倍半氧化物，粘性强，粘土结构（块状、棱状）明显。由于Fe、Mn氢氧化物的存在，本层多呈黄褐色、棕褐色。有时下伏层中可溶性物质也可靠土壤毛细管上升水带入。本层一般微量元素富集的层位。
- ◆ **C层 母质层** 主要由风化程度不等、以物理风化为主的原岩碎屑组成，岩石部分被分解。本层含有机质最少，所含粘土也少。一般情况下颜色比B层浅，母岩的残余结构构造有一定保存。
- ◆ **D层 未风化基岩**





潮土

中国地质大学地球科学学院地球化学系制作，2009年7月15日

砖红壤



勘查地球化学



赤红壤

中国地质大学地球科学学院地球化学系制作，2009年7月15日

红壤



勘查地球化学



黄棕壤

黄壤

中国地质大学地球科学学院地球化学系制作，2009年7月15日



勘查地球化学



暗棕壤



燥红土

中国地质大学地球科学学院地球化学系制作，2009年7月15日





紫色土 石灰土

中国地质大学地球科学学院地球化学系制作, 2009年7月15日





黑垆土



黑土



黑钙土



二、成土过程

- ◆ (1) 原始土壤形成过程
- ◆ 以土体的矿物质部分的转化为主导作用的成土过程。
- ◆ (2) 灰化过程
- ◆ 寒温带湿润气候条件下，土壤受酸性腐殖质的影响，强酸性的富里酸使土壤中难移动的物质，如三氧化二物 ($R_2O_3 \cdot nH_2O$) 从土壤中淋失，土壤上层形成灰白色灰化层。使母岩的盐基减少。
- ◆ (3) 富铝化过程
- ◆ 在热带潮湿气候下，降雨量超过蒸发量，化学风化强烈，矿物彻底分解，可溶性风化产物不断淋溶带走，相对堆积Al、Fe，因土壤上层呈红色，因此叫富铝化过程。



(4) 腐殖质堆积过程

这是在植物的作用下，土壤发生腐殖累积的过程。

(5) 沼泽化过程

土壤处于经常被水饱和的情况下，生长耐湿的草本或沼泽植被。土壤中形成嫌氧条件，有机质的腐殖作用和矿质化作用进行得很缓慢，使半分解的植物残体堆积在土壤表面，逐步形成泥炭层。

(6) 潜育作用过程

通常发育在氧气难于进入的土壤。这种过程与一系列矿质化合物（主要是铁）在嫌氧条件下，由氧化态还原为还原态有关。土壤具有灰蓝色、浅蓝色或浅绿色。经常与泥炭堆积过程相结合。但也可独立出现。



- ◆ (7) 钙化过程
- ◆ 在干旱或半干旱气候过程下，成土母质富含碳酸盐，土壤溶液中碳酸盐成分较多，沿土壤孔隙向下移动，到达一定深度累积成钙积层。
- ◆ (8) 盐渍化过程
- ◆ 从地下水沿土壤孔隙上升易溶盐类沉积的过程。在干旱气候条件，地下水位离地表不深的低洼地形部位上。



三、影响土壤形成的因素

- ◆ 影响土壤形成的因素有五个：母岩性质、气候、生物活动、地形和成壤时间。
- ◆ 1、母岩性质 母岩性质决定了抗风化能力大小，是控制成壤特征的最重要因素，但由于其它因素的相互作用，致使这种推测不易被认同。
- ◆ 实际上，**母岩性质**决定了物理风化、化学风化和成壤物质成分。母岩**结构构造**决定了物理风化的难易程度和风化速度。



2、气候

- ◆ **温度和雨量**是影响土壤形成的最重要的两个方面。降雨提供了化学反应和可溶物质搬运所必须的水，温度的作用则影响化学风化速率，据测定，温度每升高 10°C ，化学反应速度提高了2-3倍。温度和雨量还联合决定了植被的发育。
- ◆ 气候对土壤形成的影响在沙漠干燥条件和热带雨林条件下是一目了然的。沙漠条件下成壤最差，有机质少，钙积层层位高而厚度大，土壤分层最差，土壤成熟度差。在潮湿地区，土壤有机质丰富，缺钙积层，土壤分层好，土壤成熟度好。



- ◆ 3、生物活动 生物因素主要是植被的作用，植被的种类与数量决定了腐解产物及微生物，决定了生物风作用。另一方面，植被发育，保护土免受侵蚀，限制土壤潜动扰乱，有利于土壤剖面的成熟。植被的发育最受气候的影响，因此，从某种意义上讲，它是一个从属的影响因素。
- ◆ 4、地形 地形主要影响风化与剥蚀的比例关系。
- ◆ 5、时间 时间是土壤成熟成层的基本条件。一般来讲，在一个中等湿热、排水通畅条件下，经过几十年时间，风化母质中便可形成模糊的A层。发育成熟，形成清晰的B层则需要长的时间，往往需要几个世纪，甚至几万年时间（H、E霍克斯）。



四、土壤类型及分类

- ◆ 从影响土壤形成的因素分析可见，可以分成**区域性**（气候、生物）和**局部因素**（岩石、地形）两大类。
- ◆ 早期的土壤学家认为影响因素中植物是更重要的影响因素，而影响植物发育分布与气候密切相关，从而形成以俄罗斯著名土壤学家**道库恰耶夫**及其学生组成的**地理发生学派**。
- ◆ **分带土壤**是指土壤类型受气候和植被两大因素所决定，与气候关系最为密切。在气候和植物因素起作用的同时，局部因素占主导优势时所形成的土壤称为**带间土壤**。没有明显成因层或根本不发育成因层的土壤称为**非分带土壤**。
- ◆ **美国农业部**1938年分布的土壤分类就是一种地带性分类。三个土纲名称，显域土，隐域土和泛域土，这一分类至今仍被许多土壤学家所采用。



美国的地带性土壤分类

勘查地球化学

- ◆ 一、显域土
- ◆ 1. 寒带土壤
 - ◆ 冰沼土
- ◆ 2. 森林地区浅色灰化土
 - ◆ 灰化土
 - ◆ 棕色灰化土
 - ◆ 红黄色灰化土
 - ◆ 灰色灰化或灰色森林土
- ◆ 3. 温带及热带森林地区土壤
- ◆ 各种红化土类，还需作进一步分类
- ◆ 4. 森林—草地过渡土壤
 - ◆ 变质黑钙土
 - ◆ 无钙质棕色或山东棕色土
- ◆ 5. 半干燥、次潮湿及潮湿草地的暗色土
 - ◆ 湿草原土（半灰化土）
 - ◆ 红色湿草原土
 - ◆ 黑钙土
 - ◆ 栗钙土
 - ◆ 红色栗钙土



美国的地带性土壤分类

◆ 二、隐域土

◆ 1. 湿地，沼泽，平地及 渗出地区的水成土

- ◆ 腐殖—潜育土
- ◆ 高山草甸土
- ◆ 沼泽土
- ◆ 半沼泽土
- ◆ 低腐殖—潜育土
- ◆ 粘盘土
- ◆ 潜水灰化土
- ◆ 潜水红化土

◆ 2. 排水不良的干燥地区和海岸区的盐成土

- ◆ 盐土
- ◆ 盐渍土
- ◆ 碱土
- ◆ 脱碱土

◆ 3. 钙成土

- ◆ 棕色森林土
- ◆ 黑色石灰土

◆ 三、泛域土

- ◆ 粗骨土
- ◆ 浮土（包括干砂土）
- ◆ 冲积土



- ◆ 近代土壤分类在经典地带性土壤分类的基础上，更加重视土壤剖面的性质，建立起在野外直接观察和分析资料为基础的定量分类。美国于1960年提出第七方案，是最有影响的分类法。以诊断层和诊断性特征为基础，该方案共划分10个土纲，47个纲、185个土类、920个亚类、4500个土族、12000个土系。
- ◆ 我国五十年代的土壤分类受苏联地理发生了思想影响，使用地带土壤分类法。自八十年代以来，开始进行研究新的土壤分类。1995年发表修订方案。下表为南京土壤研究所发表的，最新的分类方案与美国、联合国的方案对比表。我国土纲划分的原则与美国基本一致。



中国土壤系统分类 (修订方案, 1995)	美国土壤系统分类 1994	联合国土壤图例单元制 1988
人为土	—	人为土
有机土	有机土	有机土
火山灰土	火山灰土	火山灰土
干旱土、盐成土	干旱土	钙积土、石膏土、盐土、碱土
新成土	新成土	冲积土、薄层土、防松岩性土
皱形土、潜育土	始成土	皱形土、潜育土
均腐土	软土	黑钙土、黑土、栗钙土
灰土	灰土	灰壤
铁铝土	氧化土	铁铝土、栗铁风纹土
富铁土	老成土	低活性强酸土、低活性淋溶土 粘锑土、栗铁网纹土
淋溶土	淋溶土	高活性淋溶土、高活性强酸土 灰化淋溶土、粘磐土
变性土	变性土	变性土

- ◆ 多数地质学家和地球化学家目前都不大采用新的分类，他们发现这些分类太专业化，十分繁杂而详细。一些术语也不确切。
- ◆ C.H.Hunt的调侃最具有代表性，他说：“美国在技术上是手屈一指。第七分类法在名词的数量方面可以把美国推为第一”。
- ◆ 地球化学家、地质学家对土壤的兴趣，主要在于成土过程、成因和环境的联系，以及元素的迁移演化规律。因此，地带性土壤性分类更接近地学界的观点。



五、我国的土壤及其分布特征性

- ◆ 从传统的地理发生学的观点，介绍地带性土壤及分布。我国的自然地理特征，明显影响了我国区域气候的规律变化。
- ◆ 我国东临太平洋，地形西高东低，使我国气候中东部受大洋季风控制，而西部为有世界屋脊之称的青藏高原、喜马拉雅山脉阻止了印度洋的暖湿气流北进，从而形成了我国东部温暖潮湿，西部高寒干旱，整体上由东向西，由南向北温度降低、雨量减少。
- ◆ 植被上也由东部的森林向西部草原——荒漠变化。只是由于东部平原丘陵地区人口稠密，工农业发达，土地已被高度开垦，只有大、小兴安岭和长白山等中高山区才保持了原森林土壤特征。
- ◆ 划分地带性土壤的最方便的标志是根据植被，从最发育到最不发育可以分为：森林土壤、草原土壤、荒漠土壤及苔原土壤。



1. 森林土壤

- ◆ 森林土壤是指森林植被下发育的土壤。它们占全世界陆地面积的三分之一强。我国的森林土壤主要分布在东半部广大地区及西部山地的一定高度上。这种土壤常呈酸性，交换性盐呈不饱和状态，腐殖质含量变化大，金属元素的化学迁移比较活跃，有可能发生淋溶及淋积现象。有些地区，地表异常可能全部淋失，取样时需要高度重视。
- ◆ 由于不同的森林分布在不同的气候带，从而形成一系列的森林土壤类型。自北而南依次为漂灰土（即灰化土，寒温带），暗棕壤（温带），棕壤和褐土（暖温带），黄壤和红壤（亚热带）及砖红壤（热带）。



2. 草原土壤

- ◆ 草原土壤是指草甸草原及草原植被下发育的土壤。它们主要分布在温带、热带的大陆内部，约占全球陆地面积的13%。草原土壤的共同特点是在气候较干旱的条件下形成的。其中淋溶作用弱，土壤中盐类积聚，下面常有钙积层，土壤呈碱性。上述特点与森林土壤恰成照。
- ◆ 我国的草原土壤分布相当广泛，自东向西随着雨量的减少，依次出现黑土—黑钙土—栗钙土—棕钙土—灰钙土。



3. 荒漠土壤

- ◆ 荒漠土约占全球大陆面积的10%。我国有20%的面积属于荒漠土壤，分布在内蒙、宁夏、青海、甘肃、新疆等省区。
- ◆ 荒漠土是在干旱，温差极大，植被极端稀疏的自然条件下形成的。生物作用及化学作用很弱，土体厚度很薄（ $n \cdot 10\text{cm}$ ），保存着成土母质的原始性。由于水溶液稀少，各种元素只能发生机械迁移，只有易溶盐类、石膏、碳酸钙在地表积聚。



4. 苔原土壤

- ◆ 苔原土壤是在寒冷潮湿，苔原植被下发育的土壤。年平均温度在 0°C 以下，降水也很少。植被以苔藓、地衣为主，仅有少数草本植物。虽然降水少，但由于气温低，常年冻土发育，蒸发量少，所以土壤湿度很大。苔厚土壤主要分布在我国青藏高原厚5000米以上的高山区。
- ◆ **冰成土**一般以冰碛物、残积物、冰水沉积物为母质，土层浅薄，仅20-30cm，土壤的成熟度差。但由于土壤湿度大、气温低、有机物分解很慢。虽然植物的生长速度不快，然而在低温嫌氧条件下，却能以泥炭的形式积累起来。矿物质也多处于还原状态，Fe、Mn呈低价，形成蓝灰色的潜育层，有时伴有灰化现象。地表淋滤甚剧，观察不到Cu、Zn等次生异常。



5. 非地带性土壤

- ◆ 非地带性土壤是在总的气候带背景上，由于某种决定性的局部因素，如地形、水文、母岩等，而产生的特殊土壤。
- ◆ 由于气温随海拔高度的增加而降低，平均每升高100m下降 0.6°C ，植被也随之变化，从而发育出不同的土壤的垂直分带。



六、土壤中的元素分布

- ◆ 表 不同母岩所成土壤层位的主要化学成分

母岩	层 位	含 量 %						
		Si	Al	Fe	Ca	Mg	K	Na
灰岩	B	30.0	5.9	7.0	2.8	1.7	2.7	2.4
	C	24.2	6.1	5.9	12.9	3.1	1.6	1.4
	基 岩	13.6	0.33	0.5	42.0	0.21	0.24	0.03
花 岗 岩	B	28.9	11.7	6.4	1.25	1.01	1.44	1.42
	C	29.2	11.5	5.8	0.97	1.25	1.83	1.09
	基 岩	32.3	7.7	2.7	1.52	0.56	3.34	2.77



1、土壤剖面中元素的分布

- ◆ 不同母质土壤剖面中常量元素的分布有一个共同特点，即愈向土壤的上层，含量的差异愈小，与母岩中的原始含量关系愈不密切。
- ◆ 这一特点表明，土壤中的常量元素不能用来反映下伏岩石的成分。但若分析其中的微量元素，却能与基岩成分趋于一致。



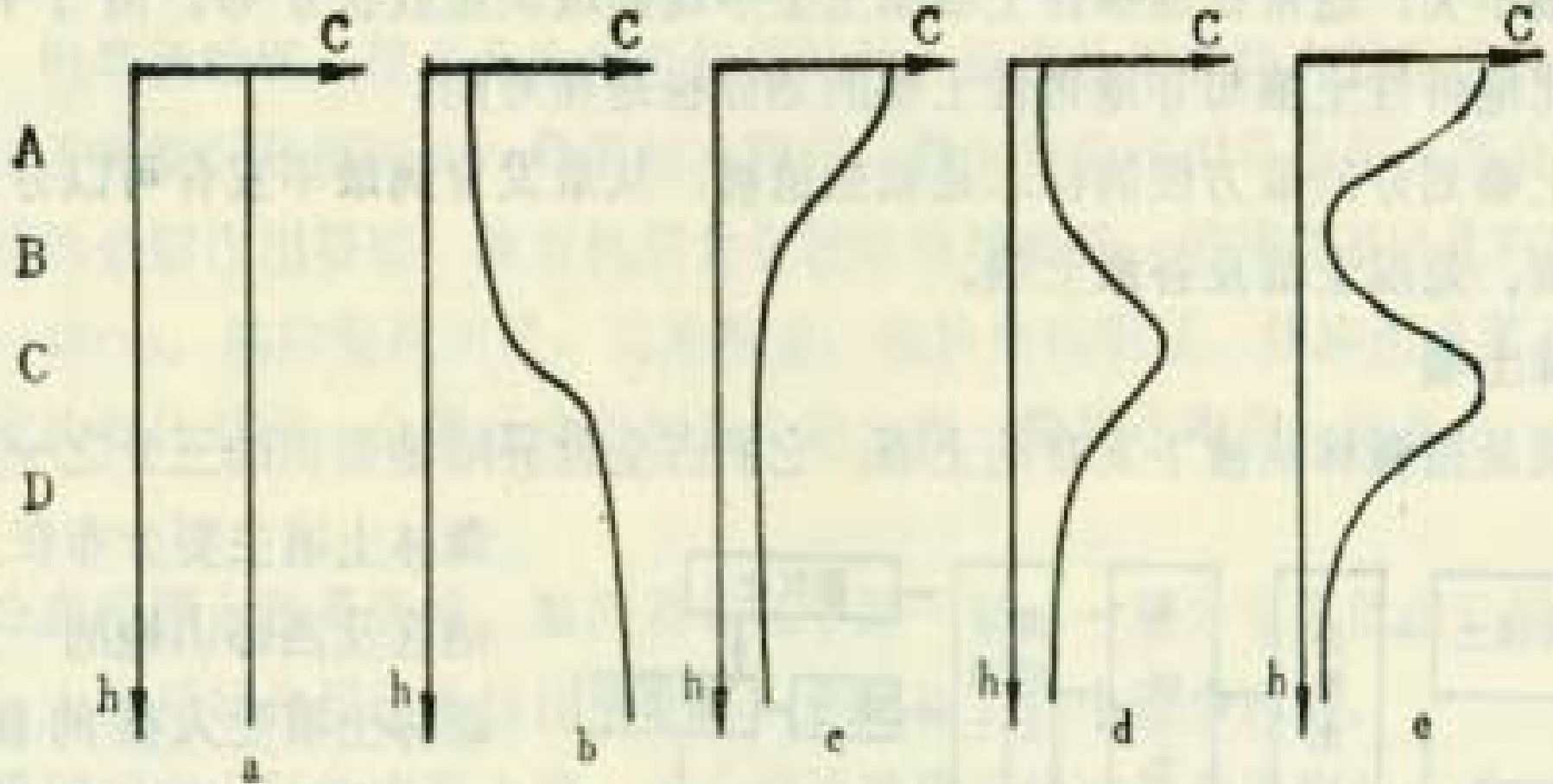


图 4—17 微量元素在剖面上变化的基本类型



- ◆ 土壤中的微量元素实际曲线会有各种不同的形状，但归纳起来，主要有下列五种情况：
- ◆ 1) 元素含量从上至下变化在分析误差范围之内（图a）。这是在干旱寒冷地区的山坡上，因生物及化学风化极弱，坡积物不断被剥蚀作用所更新，物理风化占绝对优势。
- ◆ 2) 由地表向下，元素含量越来越高（图b），这代表强烈淋滤和淋失的情况。在热带、亚热带潮湿气候条件下，元素在非碳酸盐母岩上具有这种分布。
- ◆ 3) 地表发生了残余富集（图c），是由生物积聚或盐渍化作用造成。残余富集在灰岩地区是最典型的。生物积聚是由植物根系从深处吸收了某种营养元素，然后以落叶的形式富集在地表层。



- ◆ 4) 是高含量出现在某一层位上（淋积层），在发育完好的土壤剖面上，经常可以看到白色的粘土层、结核或菌丝状的钙质层，红色或褐色的铁锰层等等（图d）。某些金属元素往往富集在相应的层位中。
- ◆ 5) 复杂的情况，表示有几种作用共同存在（图3—16e）。此外，原始母岩中各种元素含量的分布的不均匀性，可以保存在由它所形成的残积土壤内，造成土壤剖面中元素的一些不规则分布。



2. 中国及世界土壤元素丰度

- ◆ 地球化学文献中，针对土壤中微量元素的分布文章不太多。大部分是苏联出版的，但许多土壤类型，如红壤、砖红壤在苏联少见。
- ◆ 维诺格拉多夫（1949）发表了世界土壤元素的丰度、资料较为陈旧。
- ◆ 1974年，莱文森，总结了土壤中的元素含量
- ◆ 1979年Bowen通过大量资料重新总结了世界土壤元素丰度



- ◆ Bowen所用数据未采用靠近矿体的土壤，严重污染的土壤，以及高度富Cr、Ni、Mg，贫Ca₂O土壤，数据代表性较好，比莱文森的精密度更高些。
- ◆ 将Bowen的元素丰度与地壳岩石丰度相比，As、Br、Cd、Hf、I、Pb、Se、Sn和Zr在土壤中相对富集，而B、Ca、Cl、F、Hg、K、Na、Mg、Sr、Ti和U贫化。
- ◆ 还有一点是，土壤中微量元素的含量差别大，有的达4倍以上。说明不同母质的土壤，不同景观气候区的土壤，元素含量差别是十分大的。



- ◆ 我国在七·五期间全国二十九个省区开展了系统的土壤背景值调查，并获得了一批高质量的数据资料。纬度与我国相似的美国土壤元素丰度资料以资对比。结果表明：
 - ◆ 1. 我国土壤元素丰度与美国的相比，各元素含量大致相当，说明我国土壤元素丰度的研究水平较高。
 - ◆ 2. 我国土壤Hg、Cd比较低，说明工业化活动影响比较小。
 - ◆ 3. 大部分元素含量比较高，这与样品分析时，美国、日本等国家多采用酸解法，我国采用全量酸解。表明我国分析水平较高。
 - ◆ 4. 我国土壤背景值中全面分析了稀土元素，这在全世界土壤有学值研究中，属首次，为土壤及其它研究提供了丰富的资料。



第七节 水圈中元素的分布

勘查地球化学

- ◆ 一、天然水及其化学成分特点
- ◆ 天然水溶液溶解有各种不同的离子、原子、分子、化合物，成分相当复杂。根据现代分析技术，天然水中已发现有近80余种元素，包括了无机成分、有机成分、气体和微生物。
- ◆ 无机组分中，Cl、S、C、Na、Mg、Ca、K及H、N、Si、P、Fe、Al十余种元素经常出现，分布广、含量高，称为**常量组分**。它们占据了地下水无机组分的90-95%。
- ◆ 存在于水中的离子、分子及化合物的总含量称为水的**矿化度**，以g/L表示。矿化度的高低表示了含盐量的多少。按矿化度的大小将天然水分为淡水、微咸水、咸水、盐水及卤水五类。



天然水按矿化度的分类

天然水类别	矿化度 g/L
淡水	<1
微咸水	1-3
咸水	3-10
盐水	10-50
卤水	>50



- 天然水的酸碱度则以水的氢离子浓度或pH值来衡量。按 pH值大小将天然水的酸碱程度分为五类。

天然水按酸碱度分类

天然水类别	PH值
强酸性水	<5
弱酸性水	5-7
中性水	7
弱碱性水	7-9
强碱性水	>9



- ◆ 天然水含有大量的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} ，对生活 and 工业用水都有较大影响。
- ◆ **总硬度**指水中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的总量。
- ◆ **暂时硬度**指水加热沸腾时，由于形成碳酸盐沉淀而失去的那部分 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量。
- ◆ **永久硬度**指水沸腾后仍留在水中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量。
- ◆ 水硬度大小用**毫克当量**和**德国度**来表示。我国目前使用德国度表示方法。由于 28mgCaO 相当于1毫克当量，所以1毫克当量的硬度相当于2.8个德国度。知道了 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的毫克当量数，乘以2.8便换算成德国度。按水硬度大小将天然水分为五种硬度水。



天然水按硬度分类

天然水类别	硬 度	
	meg/l	H°（德国度）
极软水	<1.5	<4.2
软 水	1.5-3.0	4.2-8.4
微硬水	3.0-6.0	8.4-16.8
硬 水	6.0-9.0	16.8-25.2
极硬水	>9.0	>25.2



- ◆ 决定水化学类型的只是十余种常量成分。阳离子中最重要的是K、Na、Ca、Mg，阴离子中最重要的是 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- ，将性质相似，含量较低的K归并入Na后，即三种阳离子、三种阴离子决定了水化学的类型。
- ◆ **舒卡列夫分类法**，简单易懂。它是将六种主要离子按毫克当量百分数含量大于25%的进行不同组合，共划分为49种化学类型（下表）。确定水类名称时，习惯将含量大的放在前面。
- ◆ 在**舒卡列夫**分类法的基础上，把天然水的化学类型按阴离子划分为更为简便的四大类（下表）。



舒卡列夫水化学分类

超过25%meg 的离子	HCO_3^-	HCO_3^- , SO_4^{2-}	HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^-	HCO_3^- , Cl^-	SO_4^{2-} -	SO_4^{2-} , Cl^-	Cl^-
Ca^{2+}	1	8	15	22	29	36	43
Ca^{2+} 、 Mg^{2+}	2	9	16	23	30	37	44
Mg^{2+}	3	10	17	24	31	38	45
Na^{2+} 、 Ca^{2+}	4	11	18	25	32	39	46
Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+}	5	12	19	26	33	40	47
Na^+ 、 Mg^{2+}	6	13	20	27	34	41	48
Na^+	7	14	21	28	35	42	49

表 四种常见水化学典型的基本特征

水化学类型	矿化度 (g/l)	pH	阴阳离子特征
淡水型	<1	中性—弱碱性	六种离子含量均低
重碳酸盐型	0.3-4	中性—弱碱性	$\text{HCO}_3^- > 2 \times (\text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^-)$)、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 均低于 0.5meg/l
碳酸盐型	1—10	酸—弱酸—中性	含较高的 HCO_3^- 、 Cl^- ， 少量 SO_4^{2-} ，混合类型
氯化物型	>10	中性—弱碱性	含大量 Cl^- 、 Na^+



二、水化学成分的形成作用

- ◆ 1、直接溶解作用
- ◆ 2、金属硫化物氧化溶解和电化学溶解
- ◆ 3、铝硅酸盐水解作用
- ◆ 4、阳离子交换作用
- ◆ 5、脱硫酸、脱碳酸作用

勘查地球化学



三、海水中化学元素的丰度

- ◆ 海水中含有已发现的绝大多数元素，按其含量和性质可分为常量元素、微量元素、放射性元素、溶解气体和有机质。
- ◆ 主要阴离子有 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^{1-} 、 Br^- 、 I^- 、 F^- 、 BO_3^- ，主要阳离子为 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 K^+ 、 Sr^{2+} ，它们占总量的99.9%以上。其中 Cl^- 占55%， Na^+ 占30%，此外以富含大量的Br、I、F、B、Sr，而显著不同于陆地水。



四、河水中的元素丰度

- ◆ 大陆河水主要是淡水，只是在内陆地区局部也存在咸水。大陆天然水成分的最大特征是水中溶解物质及含量受局部因素影响，因而不同地区淡水成分具有较大差异。而且从河水来源看，主要由两部分组成：
- ◆ （1）大气降雨及其后短期内可进入河系的直接地表水；
- ◆ （2）渗流入河中的地下水。前者可溶物少。地下水中可溶物则多得多。雨季地表水对河水的影响大大超过地下水。
- ◆ 1963年，D.A.Livingstone发表了世界河水分析结果最完整的一份报告。



- ◆ H.J.M.Bowen (1979) 归纳总结了世界淡水河流各元素的组成，是一份比较全面的世界河水元素丰度值。
- ◆ 长江是我国重要河流，世界第三大河，流域180万 km^2 。七·五期间，以中国科学院、大专院校和有关13个单位，对水系不同主干支流不同环境河水成分进行了背景含量研究。
- ◆ 过滤水中各元素含量明显低于水中总含量，两表对比表明悬浮物是河水中物质搬运的主要形式。悬浮物控制了水中元素主要特征。但是，悬浮物在水中的含量受多种因素影响，不能真实代表地下水组成特征，不易对比。因此，近年来进行水化学研究时，大多采用 $0.45\ \mu\text{m}$ 滤膜过滤水进行分析，以确保对比条件的一致性。

