地信网论坛
BBS.35001.COM

目　　录

41.1　绪论 …… 1
1.1 地球化学的定义 …… 1
1.2 地球化学的基本任务 …… 2
1.3 地球化学的发展简况 …… 3
参考文献 …… 7
41.2　宇宙化学 …… 9
2.1 宇宙中化学元素的分布 …… 10
2.2 太阳的性质及其成分 …… 14
2.3 太阳系行星的化学成分 …… 18
2.3.1 水星 …… 18
2.3.2 金星 …… 19
2.3.3 火星 …… 20
2.3.4 木星 …… 20
2.3.5 土星 …… 21
2.3.6 天王星和海王星 …… 21
2.3.7 冥王星 …… 22
2.4 元素的产生和行星的化学演化 …… 22
2.4.1 化学元素的核合成作用 …… 22
2.4.2 原始行星物质的化学演化 …… 26
2.4.3 内行星的化学演化 …… 26
2.4.4 外行星的化学演化 …… 31
2.4.5 宇宙年代史 …… 33
参考文献 …… 34
41.3　陨石的分类和化学组成 …… 35
3.1 陨石的分类 …… 36
3.1.1 铁陨石 …… 36
3.1.2 石陨石 …… 38
3.1.3 铁石陨石 …… 42

顶级地质论坛 http://bbs.35001.com/

地信网论坛
BBS.3S001.COM

3.2 陨石的物质组成 ……43
3.2.1 矿物组成 ……43
3.2.2 化学组成 ……43
3.2.3 氧同位素组成 ……52
3.2.4 硫同位素组成 ……60
3.3 陨石成因 ……61
参考文献 ……63
41.4 月球的化学组成 ……64
4.1 月岩的化学组成 ……64
4.2 月球结构 ……73
4.3 月球的成因和演化 ……75
参考文献 ……79
41.5 地球的化学演化 ……80
5.1 地球成因假说 ……80
5.1.1 均质聚集假说 ……80
5.1.2 非均质聚集假说 ……82
5.2 地球的化学分带 ……86
5.2.1 地壳 ……87
5.2.2 地幔 ……89
5.2.3 地核 ……92
5.3 地球的化学演化 ……93
参考文献 ……99
41.6 地壳中化学元素的分布 …… 100
6.1 地壳中元素分布的规律性 …… 100
6.2 地壳中元素的赋存特征 …… 110
6.2.1 主要（大量）元素 …… 110
6.2.2 微量元素 …… 125
6.2.3 阴离子 …… 132
参考文献 …… 134
41.7 地壳中元素的结合规律 …… 135
7.1 元素的地球化学分类 …… 135

顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

地信网论坛
BBS.35001.COM

7.1.1 Goldschmidt的分类 …… 135
7.1.2 Заварицкий 的分类 …… 139
7.2 元素的结合规律 …… 141
7.2.1 与氧、硫结合及呈自然金属状态的元素性质 …… 141
7.2.2 氧、硫的性质 …… 149
7.2.3 类质同象 …… 151
参考文献 …… 155
41.8 元素的迁移 …… 156
8.1 确定元素迁移形式的根据 …… 156
8.1.1 矿物的共生组合 …… 157
8.1.2 围岩蚀变的特点和强度 …… 157
8.1.3 共生矿物中气液包裹体的成分 …… 157
8.1.4 元素和化合物的物理化学性质 …… 158
8.2 元素的迁移形式 …… 161
8.3 溶液中元素迁移的化学规律 …… 166
8.3.1 离子交换反应 …… 166
8.3.2 酸碱反应 …… 167
8.3.3 氧化还原反应 …… 168
8.3.4 胶体作用 …… 175
8.4 元素迁移介质条件的判断标志 …… 176
8.4.1 矿物和化学元素标志 …… 176
8.4.2 气液包裹体标志 …… 183
参考文献 …… 185
41.9 化学元素、矿物和岩石的酸碱性 …… 186
9.1 化学元素的酸碱性 …… 186
9.1.1 一价元素 …… 186
9.1.2 二价元素 …… 191
9.1.3 三价元素 …… 197
9.1.4 四价以上的高价元素 …… 200
9.2 矿物和岩石的酸碱性 …… 204
参考文献 …… 208
41.10 大气圈的地球化学 …… 209

顶级地质论坛 http://bbs.35001.com/

地信网论坛
BBS.35001.COM

10.1 大气圈的分层结构…… 209
10.2 大气圈的化学组成…… 211
10.3 影响大气圈化学组分的作用 …… 219
10.3.1 带入气体组分的作用…… 219
10.3.2 带出气体组分的作用…… 220
10.4 古大气圈特征及其演化 …… 220
参考文献 …… 221
41.11 水圈的地球化学 …… 222
11.1 海水…… 224
11.1.1 海水的化学组成…… 224
11.1.2 海水的盐度和氯度…… 229
11.1.3 海水的起源和演化…… 231
11.2 河水和湖水 …… 233
11.3 地下水 …… 234
11.4 天然水的pH和*Eh*及其关系 …… 235
11.5 地球化学作用中的水 …… 245
11.5.1 内生作用中的水…… 245
11.5.2 外生作用中的水…… 247
参考文献…… 248
41.12 岩浆作用的地球化学…… 249
12.1 岩浆岩的主要类型…… 249
12.1.1 超基性岩…… 249
12.1.2 基性岩…… 251
12.1.3 中性岩…… 252
12.1.4 酸性岩…… 252
12.1.5 碱性岩…… 253
12.2 岩浆岩的化学组分…… 255
12.3 岩浆的性质 …… 257
12.3.1 岩浆的化学组分…… 259
12.3.2 岩浆的结构…… 280
12.3.3 岩浆的温度…… 285

顶级地质公示：http://bbs.35001.com/

地信网论坛
BBS.35001.COM

12.3.4 岩浆的粘度…… 286
12.3.5 岩浆的氧化-还原环境 …… 287
12.4 岩浆的演化 …… 287
12.4.1 结晶分异作用…… 288
12.4.2 熔离作用…… 288
12.4.3 同化混染作用…… 290
12.5 岩浆作用的氧同位素组成 …… 291
12.6 岩浆成因 …… 294
12.6.1 玄武岩浆成因…… 294
12.6.2 花岗岩浆成因…… 295
参考文献 …… 299
41.13 化学风化作用 …… 300
13.1 影响化学风化作用的主要因素 …… 300
13.1.1 H_2O、CO_2和O_2 …… 300
13.1.2 pH值 …… 302
13.1.3 *Eh*值…… 303
13.2 硅酸盐矿物的化学风化 …… 304
13.2.1 硅酸盐矿物的风化顺序及其化学组分变化…… 304
13.2.2 硅酸盐风化过程中的化学反应…… 306
13.3 硫化物的化学风化…… 309
参考文献 …… 318
41.14 地球化学中的某些热力学问题 …… 319
14.1 矿物和矿物组合的平衡条件 …… 319
14.1.1 体系平衡时的温度（*T*）-压力（*P*）条件 …… 321
14.1.2 体系平衡时的*P-T-x*（组分）关系 …… 324
14.1.3 体系平衡时的*G*（自由能）-*x*关系 …… 328
14.1.4 体系平衡时的PH-*Eh*关系…… 331
14.2 矿物地温计和地压计方法 …… 333
14.2.1 矿物中微量元素地温计和地压计方法…… 334
14.2.2 平衡矿物对地温计和地压计方法…… 337
14.3 微量元素的分馏 …… 341

顶级地质论坛 http://bbs.35001.com/

地信网论坛
BBS.3S001.COM

14.4 水溶液中物质的溶解度 …… 345
14.4.1 配位作用与物质的溶解度 …… 346
14.4.2 pH-*Eh*与物质的溶解度 …… 348
14.4.3 高温高压下物质溶解度的计算 …… 349
参考文献 …… 351
附表 有效离子半径表 …… 353
矿物索引 …… 358
内容索引 …… 362

顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

地信网论坛
BBS.35001.COM

41.1 绪　论

1.1 地球化学的定义[1—3]

在地球化学发展的不同历史阶段，不同学者曾给地球化学下了定义。1922年В.И.Вернадский的定义是："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。研究原子的历史、在空间和时间上的分配和运动及其在地球上的成因关系"。在同一时期(1922)，А.Е.ферсман的定义是："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热力学和物理条件下的行为"。1933年V.M.Goldschmidt的定义是："地球化学的主要目的，一方面是要定量地确定地球及其各部分的成分，另一方面是要发现控制各种元素分配的规律"。1969年K.H.Wedpohl的定义是："地球化学是研究整个地球中化学元素及其同位素分布的规律性"。1972年В.В.Щербина的定义是："地球化学是研究地壳化学作用的科学。它研究元素的迁移、集中、分散、地球及其圈层的化学组成、分布、分配和化学元素在地壳中的结合"。1973年美国地球化学全国委员会提出："地球化学是关于地球和太阳系的化学组成及化学演化的一门科学，它包括了与其有关学科的化学方面；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（包括风化、侵蚀、搬运和抬升）化学；海洋与大气的化学演化，岩石中有机质的化学"。

从上述定义来看，毫无例外地均强调地球化学是研究地壳和整个地球的化学组成、化学作用和化学演化的科学。只是七十年代以后，随着宇宙空间技术的迅速发展，对于地球以外的行星化学研究工作也日益增多，随之对地球化学的研究领域扩大到太阳系的其它行星。不论是研究地壳、地球或其它行星，其内容本质是一致的。因此，对上述定义可概括为："地球化学是研究地壳、

地信网论坛
BBS.3S001.COM

地球和太阳系其它星体中化学元素和同位素的分布、集中分散、共生组合、迁移和存在形式及其在不同物理化学条件下的化学演化规律的科学”。就目前地球化学的研究资料来看，对地壳研究得最多和最广泛，因为地壳特别是上地壳人们可直接进行探索。

1.2 地球化学的基本任务[1]

根据地球化学定义所包含的内容，其基本任务如下：

（1）研究地球各圈层包括大气圈、水圈、岩石圈、地幔和陨石、月球物质中化学元素和同位素的分布，集中分散、共生组合、迁移演化等规律，以及各圈层之间和陨石、月球的相互关系，从而阐明它们的成因关系及其相互制约规律。

（2）研究不同矿物、岩石、矿床中化学元素和同位素的地球化学特征，进而判断这些不同地质体的形成过程和条件，为进一步扩大找矿远景提供依据。

（3）研究个别元素和同位素的地球化学，包括个别元素和同位素在自然界的分布、不同地质作用（如岩浆作用、热液作用、沉积作用、变质作用等）中的迁移富集规律，以便说明不同地质作用之间的关系和对成岩、成矿的影响。

（4）研究不同地区的地球化学，即区域地球化学，如火成岩地区、沉积岩地区；或成矿区、非成矿区；或地台区、地槽区等。研究这些不同地区的地球化学特征，可为成矿预测提出远景规划区，并可判断它们在地球或地壳形成过程中所起的作用，进而了解地球或地壳的化学演化规律。

（5）地球化学理论的研究，包括在地球和其它行星形成过程中元素的产生和衰亡历史、地球化学作用的热力学、动力学、数学模式、成岩成矿模拟实验等，为进一步阐明地球和其它行星的起源、形成条件和演化规律提供理论根据。

就近年来的地球化学研究来看，其中化学元素比同位素、热力学比动力学研究的较为广泛。这与分析测试和科学技术的发展

地信网论坛
BBS.35001.COM

水平有关。

1.3 地球化学的发展简况[4,5]

萌芽时期 “地球化学”一词是瑞士化学家C.F.Schönbein在1838年首次提出的。他在“论温度影响下某些物体颜色变化的原因”一文中指出：“必须准确地认识每一个地质体的特性，尽可能精确地探索其化学特性、物理性质与年代顺序之间的关系，同时还要对现今的化学作用产物与古代无机物质进行细致的比较。总之，在使‘描述地质学’过渡为地质学之前，在揭开地球及其无机物质组成的奥秘之前，必须创立一门新科学，这就是地球化学”。1842年他再次强调了建立地球化学这门学科的重要性。指出：“一定要有了地球化学，才能有真正的地质科学。显然，地质学一定要注意研究构成地球物质的化学本质及其成因，至少也要研究地球上各种形成物及埋藏于其中的古生物化石的相对年代。可以断言，未来的地质学家不会永远追随现代那些学者所走的路，地质学需要扩大范围。一旦化石不能充分满足需要，势必另找新的辅助手段。毫无疑问，那时必然要将矿物、化学的研究方法引用到地质学中。这个时候已经不是那么遥远了”。实践证明，C.F.Schönbein的预言是正确的。

地球化学一词虽已提出，但由于缺乏近代化学、结晶学以及原子科学的理论基础，分析测试技术还不能准确定量地测定地质体中的化学元素含量，因而在当时条件下还不可能成为一门独立科学。十九世纪中叶以后，工矿业和自然科学都有很大发展，特别是工业的加速发展，迫使人们对各种矿产资源的成分进行研究，从而向分析测试技术提出了尖锐的挑战。1859年G.R.Kirrchhoff和R.W.Bunsen发明了光谱分析法，使分析测试手段迈开了重要的一步。以后1869年Д.И.Менделеев创建了化学元素周期律，首次对自然界已有的和将被发现的元素的本质和内在规律，进行了系统的阐述和预测。这对地球化学的形成和发展，

地信网论坛
BBS.3S001.COM

产生了深刻的影响。

由于岩石、矿物、水的分析测试资料的积累，美国地质调查所主任化学师F.W.Clarke在1889年发表了“化学元素的相对丰度”一文。根据1091个分析数据，提出了19种元素在地壳中的平均百分含量，这是定量探讨地壳化学组成的最早尝试。为地球化学的兴起奠定了基础。

独立成型时期 二十世纪上半叶是地球化学独立成型时期。1908年F.W.Clarke根据自己分析的大量分析数据写出了“地球化学资料”这一长篇报告。这是第一部真正以“地球化学”为题目的基础地球化学著作。从此以后，地球化学象破土而出的幼苗，茁壮成长。

在最初的近20年间，地球化学主要是以研究和汇集地壳及其各部分的化学元素含量和分布情况为特征的。1917年F.W.Clarke根据5159个火成岩的数据计算了火成岩平均化学组成；并假定火成岩占95%，沉积岩占5%（其中页岩4%，砂岩0.75%，灰岩0.25%），并结合沉积岩的有关资料，计算了海平面以下16km厚的岩石圈的平均化学组成；同时广泛地汇集了大气圈、水圈、各类岩石和陨石的大量数据，进行了各种归纳和计算，并编制出许多数据表，为研究不同地质作用提供了较全面的基础资料。他在1924年再版的“地球化学资料”一书的序言中写道：“每一种岩石都可以看成是一个化学体系，在这个体系中各种作用都可以引起化学变化。研究这些变化就是地球化学的范畴。确定可能发生什么变化，怎样发生和什么时候发生，观察伴随这些变化所发生的现象，记录它们的最后结果，就是地球化学家的功能”。并且明确指出分析和综合是地球化学家的两个主要研究手段，强调了广博的化学原理知识对地球化学发展的重要性。1924年他和H.S.Washington合作发表的“地壳的化学组成”一文，首次提出了61种元素在地壳中的平均含量。为了表彰F.W.Clarke对地球化学发展所作的贡献，苏联地球化学家A.E.Ферсман提议，把地壳中化学元素的平均含量叫做Clark值。

地信网论坛
BBS.35001.COM

二十年代以后，地球化学发展的一个显著特点是，不仅研究矿物、岩石和地质作用中元素的分配和迁移规律，而且进一步探讨元素运动的历史。

V.M.Goldschmidt（1922）开始探讨地球中化学元素的迁移、组合问题。他首先把晶体化学规律应用到地球化学中来，例如应用原子半径、离子半径、极化概念等来解释元素的组合，类质同象、变晶以及元素在岩石和矿物中的分布规律。提出晶体化学第一定律，即“晶体的结构取决于其中原子（离子）、原子团的数量、大小和极化性能”。他明确指出，地球化学的主要目的，一方面在于定量地确定地球及其各部分的化学组成，另一方面则要揭示每种元素分布的控制规律。V.M.Goldschmidt根据不同元素的离子结构及其在自然界与氧、硫的亲合力，提出了元素的地球化学分类，即把元素划分为亲气元素、亲石元素、亲铜元素、亲铁元素和亲生物元素五类。并根据化学组成，提出地球分圈层的假说。他对元素地球化学特别是稀有分散、贵金属元素的地球化学进行了广泛研究；对陨石进行了大量分析。并于1937年首先绘制出太阳系的元素丰度曲线。所有这些研究工作对地球化学的发展大大地向前推进了一步。

苏联学者В.И.Вернадский和А.Е.Ферсман对地球化学的发展做出了卓越贡献。В.И.Вернадский把矿物作为地壳中化学过程一定阶段的产物来研究，强调了研究矿物与化学元素、元素分布与其变化之间的密切关系，从而突出了矿物学中的地球化学方向。他最先注意到生物对于地壳、生物圈中元素的迁移、富集和分散的巨大作用，开创了生物地球化学新领域。他对地壳中许多元素特别是放射性元素的地球化学进行了广泛研究。著有“地球化学概论”一书（1924）。这是最早较为全面地论述地球化学研究内容的一部专著。

А.Е.Ферсман同样强调了地球化学研究原子历史的任务。他对地壳中元素迁移的规律进行了研究，并根据元素本身的性质及其所处的自然环境，将支配元素迁移的因素分为内部因素和外

地信网论坛
BBS.35001.COM

部因素。对晶格能进行了研究。认为矿物从熔融体或溶液中沉淀的顺序与矿物晶格能的大小有关。提出了能量系数、价能量系数、共生序数等概念。他还推算了整个地球的平均化学组成及87种元素在地壳中的平均含量。1922年出版了“俄罗斯地球化学”一书，这是第一部区域地球化学著作。

随着物理学的发展、对放射衰变规律的认识、同位素的发现、质谱仪的发明和改进等，同位素地球化学分支学科相应产生，其中同位素地质年代学比稳定同位素地球化学发展较快。三十年代以后，同位素地质年龄测定方法如U-Th-Pb法、K-Ar法、Rb-Sr法、^{14}C法相继问世或得到进一步发展，从而使同位素地质年代学初具规模。

蓬勃发展时期 五十年代以后，科学技术飞跃发展，特别是分析测试、电子计算机、高温高压实验、同位素理论、地球物理等的发展，对地球化学的蓬勃发展产生重大影响。使地球化学研究有可能利用高精度、高灵敏度和自动化的测试手段深入探讨地质体的化学组成及其变化。与此同时多种地球化学分支学科应运而生。

元素地球化学包括许多微量、稀有、分散元素的地球化学，随着其研究程度的广泛深入，对不同元素在地质体中的分布以及在地质作用过程中的演变规律有了进一步的认识。元素地球化学的专著相继出现，如Li、Rb、Cs、Nb、Ta、Be、B、Fe、稀土等的地球化学。

稳定同位素地球化学六十年代以后发展得很快。不仅积累了大量同位素丰度数据，而且在理论、方法和应用上有很大进展；对解决矿床、岩石成因提供了大量新的依据，而且对天体演化也提出新的见解。氧、氢、碳、硫稳定同位素的研究发展得最快，而且比较普遍。

实验地球化学是六十年代以后发展形成的新学科。十九世纪末二十世纪初，欧美国家开始把实验应用到地质学研究。当时主要是开展实验岩石学和实验矿物学。五十年代以后开展了元素在

地信网论坛
BBS.35001.COM

成岩成矿过程中的存在形式、迁移规律的实验研究，由于实验地球化学的研究，使得对地球深部的物质组成、性质和存在状态有了新的认识。

七十年代以后随着工业的发展，环境地球化学诞生了，其研究内容主要是环境污染程度的预测、评价、控制、治理等，实质上是研究有害元素或其它元素在环境中的分布、富集、分散等地球化学性质。周围环境如空气、水、土壤或农作物中某种有害元素的增多会造成环境污染，对人体有害，发生地方病。如氟增多，易患牙齿病；汞含量高发生水俣病等。同样，环境中某些元素的不足，也会引起地方病，如我国的克山病，据研究，可能与钼含量偏低有关；另外，食物或水中碘不足，会引起甲状腺肿大等。自七十年代以后，环境地球化学普遍引起人们的注意。

此外，宇宙化学、地球化学找矿、有机地球化学也发展得很快，特别后者，因石油和天然气的大量开发和寻找，更是后来居上。

从上述地球化学的发展来看，分析测试和实验手段是地球化学发展的关键。地质学、化学和物理学是地球化学发展的基础。特别近年来与数学的结合对地球化学的发展也是至关重要的。

从目前地球化学的发展来看，其研究领域将不断扩大和深入。在研究地壳的地球化学基础上，正向三个领域扩展，即由大陆到海洋；由地壳到地下深部以至地幔、地核；由地球到太阳系其它天体。分析测试向微量、快速、准确、自动化的方向发展。模拟实验技术将进一步向地深处高温高压条件下的物质组成和存在状态方向努力。与地球化学有关的学科愈来愈广泛，除地质学、化学、物理、数学外，还有海洋学、地球物理学、天文学、医学、环境科学等。

参 考 文 献

〔1〕 武汉地质学院地球化学教研室，《地球化学》，地质出版社，1—8（1979）。
〔2〕 南京大学地质系，《地球化学》，科学出版社，1—17（1979）。

地信网论坛
BBS.35001.COM

〔3〕 В.В.Щербина, "Основы геохимия", Недра, 5—10(1972).
〔4〕 肖学军、赵振华，地质地球化学，(7)22(1983)。
〔5〕 U. S. National Committee for Geochemistry, "Orientations in Geochemistry", National Academy of Sciences, 1—9 (1973)。

顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

地信网论坛
BBS.3S001.COM

41.2 宇宙化学

近十几年来，随着火箭、人造卫星、宇宙飞船、航天飞机等空间技术的发展和进步，人类对宇宙天体认识的广度和深度不断提高，陆续发现新的宇宙天体，而且对宇宙天体的形态、结构构造、物质组成等进行了不同程度的研究。就目前宇宙化学的研究资料来看，主要对太阳系的宇宙天体研究较多，其中特别是对陨石、月球的研究比较深入。考虑到研究程度的不同，我们把陨石、月球和作为太阳系九大行星之一的地球，分别列为单独章节。而把有关其它行星化学组成的内容包括在本章内。

由于地球是太阳系行星之一，因此对太阳系的研究更有利于了解地球的形成和演化。科学实践证明，地球的年龄和化学组成与太阳系的演化是密切相关的。

根据对天体物质的研究，认为天体物质主要有三种存在形式：

（1）集中的原子。形成行星、陨石、各类小行星和气体星云。在这些天体中物质的集中程度不同，由最致密的行星（密度10^{6}—$10^{5}g/cm^{3}$）到气体星云（密度10^{-6}—$10^{-7}g/cm^{3}$）。

（2）分散的原子。形成银河之间和行星之间的气体。这些气体是由原子、离子、电子和最简单的分子组成。银河中分散物质的平均密度经估算约为$10^{-25}g/cm^{3}$。

（3）高速强烈移动的原子核和形成宇宙射线的基本质点。

根据研究资料，宇宙中物质的存在形式不只仅局限于上述三种。完全有可能存在特殊的“无原子”状态物质，如呈致密的中性相。这种中性相是在巨大行星核部超高压条件下，由于电子和质子的汇合而形成。

地信网论坛
BBS.3S001.COM

2.1 宇宙中化学元素的分布[1,2]

对地球来说，元素的分布随原子序数的增加而减少，但在宇宙体中H和He的分布高于其它元素。如图2.10天体物质成分的

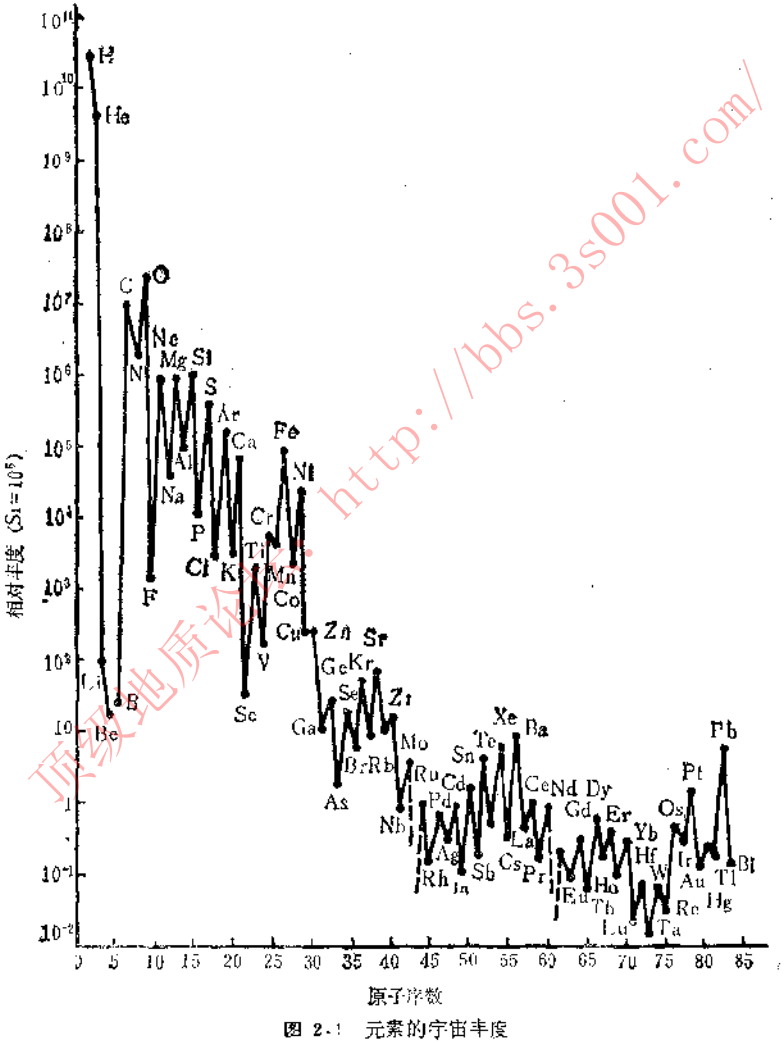


图 2.1 元素的宇宙丰度

顶级地质论坛 http://bbs.3s001.com/

地信网论坛
BBS.3S001.COM

研究表明，H的宇宙丰度约占75%，He约占24%，而其余所有元素仅占1%。并且偶数元素的丰度大于奇数元素。如图2.2。因此，宇宙物质主要由H和He组成。其次分布较广的元素依次为C、N、O、Ne、Na、Mg、Al、Si和Fe等，即元素周期表中原子序数28以前的元素。它们在宇宙物质中分布的相对大小如图2.3所示。

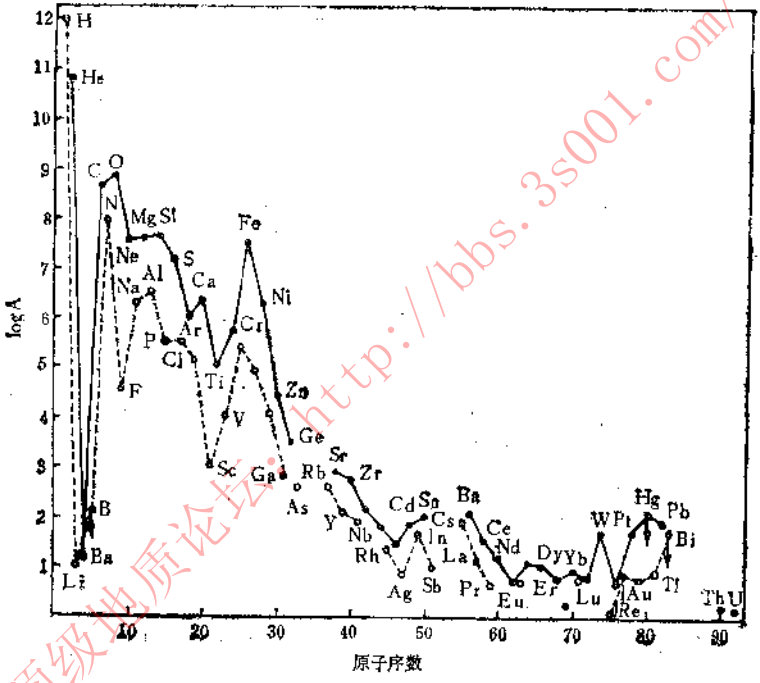


图 2.2 太阳中元素的分布
1. 偶数元素； 2. 奇数元素

至于偶数元素的丰度大于奇数元素，主要是由于偶数元素的原子核是由偶数质子和偶数中子组成，这样的核最稳定。

宇宙体的化学组成取决于许多因素，但下列因素具有重要意义：

顶级地质论坛 http://bbs.3s001.com/

地信网论坛
BBS.3S001.COM

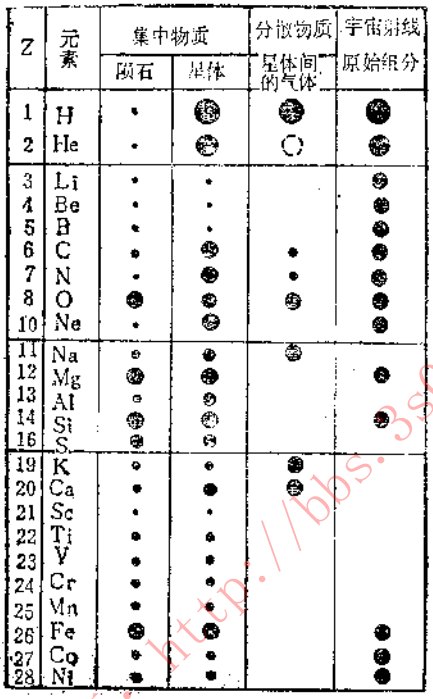


图 2.3 宇宙物质中主要元素分布的相对大小

（1）原子的产生和变化。

（2）在许多宇宙因素如引力、光压力、电磁场作用等影响下，已有原子的分配作用。

（3）按照物理化学平衡规律，电子、原子、分子的再分配。

第3点因素在确定行星带状结构的化学成分方面是很重要的。

现已研究的太阳系物质中的元素包括从H（$Z=1$）到U（$Z=92$）。但是其中Tc（$Z=43$）和Pm（$Z=61$）不存在，因为这些元素的同位素不稳定，并且其存在时间不连续。另外重同位素Po（$Z=84$）、At（$Z=85$）、Rn（$Z=86$）、Fr（$Z=87$）、

顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

地信网论坛
BBS.35001.COM

Ra（$Z=88$）、Ac（$Z=89$）和Pa（$Z=91$）也是短寿命的。它们是由U和Th不断地放射衰变而产生。已知同位素有1500种左右（包括人工的）。地球物质中存在324种同位素，其中274种是稳定同位素，50种是放射性同位素。

元素的挥发性（当温度升高时物质转变为气相的能力）在形成行星及其化学分异过程中同样具有重要意义。A.E.Ringwood提出，温度1500℃可作为判断相对挥发性的标准。因为在该温度下广泛分布的玄武岩转变为熔融状态。在此情况下转为蒸气的元素及其化合物属挥发性的，而残留在熔体中的属非挥发性的。根据这个标准将在还原条件下从基性熔体挥发和不挥发的元素列于表2.1。

表 2.1 不同挥发性的元素分类

非挥发性元素	挥发性的	
	元 素	可能的挥发化合物
亲石元素 Be, B, Mg, Al, Si, P Ca, Sc, Ti, Sr, Y, Zr Nb, Ba, TR, Hf Ta, Th, U	H, C, N F, Cl, Br, I S, Se	H_2O, CO, N_2, 卤化物 氢化物
亲铁元素 Fe, Co, Ni Cu, Ag, Au Mo, Sn, (?), W Ru(?), Rh, Pd, Re Os(?), Ir, Pt	Li(?), Na, K, Rb, Cs Zn, Cd, Hg, Tl Pb, As, Sb, Bi, Te Ga, Ge, Sn, In,	元素 元素 氧化物 硫化物

根据挥发性将宇宙物质中的元素分类。这种分类称作宇宙化学分类。所有元素可分为五类：1）最易挥发的亲气元素；2）挥发性的亲石元素；3）挥发性的亲铜元素；4）难熔的亲石元素；5）难熔的亲铁元素。各类所属元素如图2.4所示。

宇宙化学分类有助于了解太阳系形成时化学元素的分馏作用。而不同化学成分的原始陨石物质和原始行星的形成与这种分馏作用有关。

地信网论坛
BBS.35001.COM

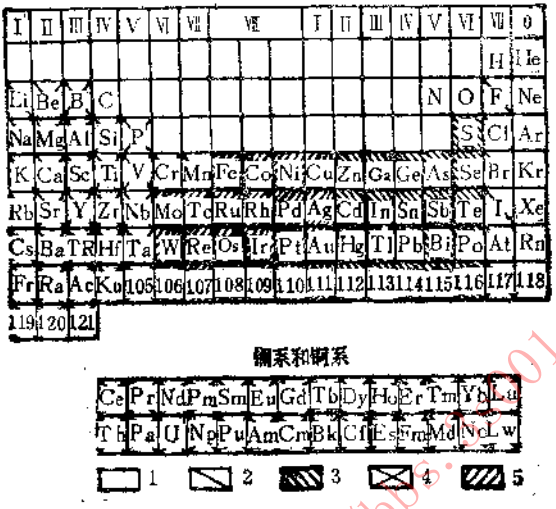


图 2.4 元素的宇宙化学分类
1.最易挥发的亲气元素；
2.挥发性的亲石元素；
3.挥发性的亲铜元素；
4.难熔的亲石元素；
5.难熔的亲铁元素

2.2 太阳的性质及其成分[2-4]

太阳是太阳系的中心体，其周围由近及远分布排列有九大行星，即水星、金星、地球、火星、木星、土星、天王星、海王星和冥王星。它们围绕太阳旋转。如图2.5。

太阳周围除九大行星之外，还分布有其它宇宙体，如月球、陨石、行星的卫星以及微小的宇宙尘埃。太阳直径1,391,000km，质量为1.983×10^{33}g，几乎占太阳系全部质量的99%以上，相当于地球质量（5.974×10^{27}g）的332,000倍。体积比地球大130万倍。太阳与九大行星的一些性质对比如表2.2所示。太阳系行星

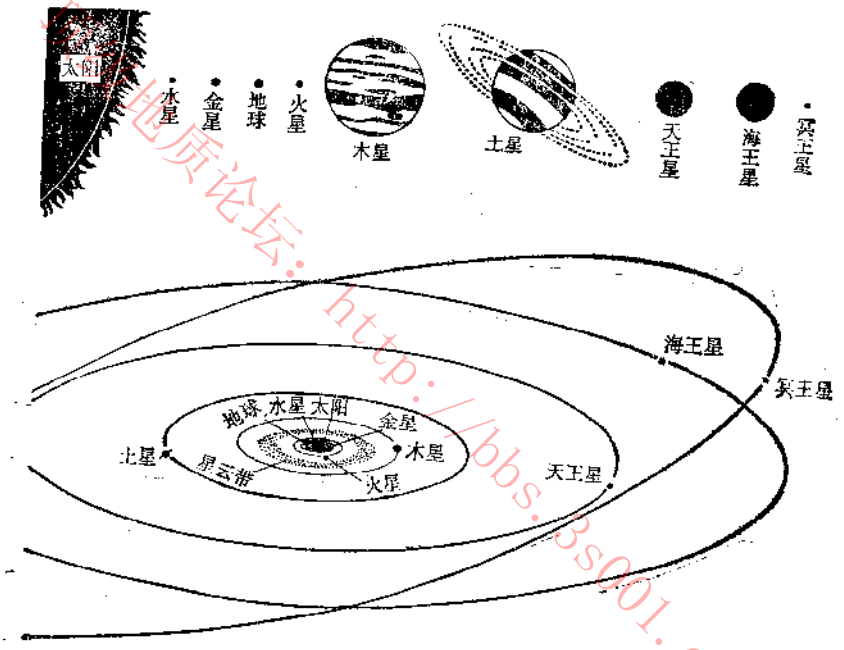


图 2.5 太阳系示意图

地质论坛: http://bbs.35001.com/

地信网论坛 BBS.35001.COM

地信网论坛
BBS.35001.COM

表 2.2 太阳系及其行星之间的对比

太阳系	质量 (地球=1)	半径 (km)	体积 (地球=1)	密度 (g/cm³)	温度[1] (℃)	大气层中的气体	与太阳的距离 (地球=10)
太阳	332000	695000	1300000	1.41	5727	H, He, O, Fe, N, Mg, C, Si	
水星	0.05	2500	0.06	5.3	177	—	3.9
金星	0.81	6200	0.92	4.4	−38	CO_2, H_2O, HCl, HF, O_2	7.2
地球	1	6371	1	4.4	−33	N_2, O_2, Ar, CO_2, H_2O	
火星	0.11	3400	0.15	3.8	−53	CO_2, H_2O	15.2
木星	318	71000	1312	1.30	−173	H_2, CH_4, NH_3	52
土星	95	57000	734	0.68	−198	H_2, CH_4	95
天王星	14.5	25800	64	1.58	−223	H_2, CH_4	192
海王星	17.3	22300	43	2.22	−233	H_2, CH_4	301
冥王星	0.03	2900	0.1	—	−233	—	—

1) 各行星的太阳照射部分或其表面温度可能更高。例如水星的太阳照射部分的温度在327℃以上，金星的表面温度也接近327℃。

之间，万有引力起重要作用，决定着各行星的运行规律。

在整个太阳体积中高温占优势，这引起化学元素原子的强烈电离。太阳表面的温度估算为5727℃。在此温度下所有物质处于气体状态。根据太阳质量及其表面温度可以估算太阳中心的温度。如图2.6。在如此高温下，原子核具有巨大的热速度，使核相撞，引起核反应。在轻元素之间最有可能发生核反应，如H，He、Li、Be、B、C、N、O。但由于太阳中Li、Be、B很少，所以假定热核反应发生于质子之间，以及H、C、N之间。

太阳外层的高温使得难以形成化学化合物，在此大部分原子处于离解和电离状态。但是在太阳大气层中可以形成一些很简单的分子，它们的数量很少。如下列一些双原子分子：

元素分子	C_2, O_2
氢化物	OH, , CH, NH, SH, MgH, CaH, BH
氧化物	AlO, MgO, TiO, ScO, YO, ZrO
氟化物	MgF, SrF

地信网论坛
BBS.35001.COM

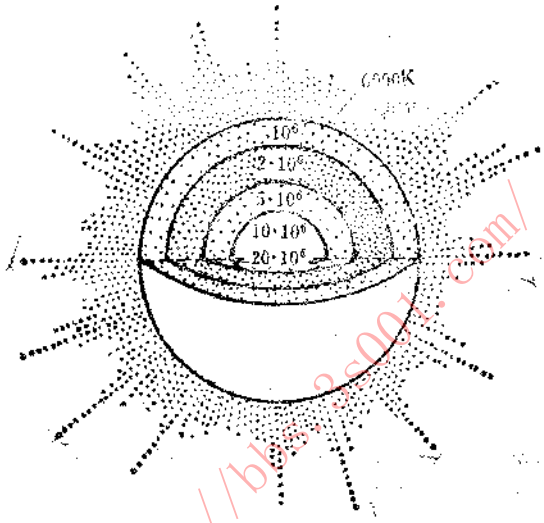


图 2.6 太阳内部的温度

氰化物 CN

这些简单分子的存在，表明在太阳中化学现象的范围是很窄的。换句话说，在太阳中实际上不存在化学作用。只是当太阳气体成分冷却时，原子之间发生相互作用，形成固相化合物和金属相。它们形成大量的石陨石。太阳气体的挥发性物质形成巨大行星的大气层。

太阳的可见轮廓形成光球。在光球上面形成太阳大气圈。大气圈可分为三层，但在这三层之间并没有明显的界限：

（1）旋转层，厚约500km，由许多元素的赤热气体组成。温度达4127℃。

（2）色球层，亮红色层。位于旋转层上面，厚约15000km。由此层喷出厚约10^6km的气体红焰。

（3）光环层，太阳的透孔层。可以延伸到很远的距离，相当太阳半径的好几倍。它由非常稀薄的气体、自由电子和多次电离的Fe、Ni、Ca原子组成。

地信网论坛
BBS.3S001.COM

据天体物理学的计算，太阳由H(81.76%)、He (18.17%)、O (0.03%) 和其它元素 (0.04%)组成。所以从化学组成来讲，可以把太阳看作是一个赤热的H-He气体球体。

2.3 太阳系行星的化学成分[2,5,6]

根据太阳系行星的化学成分，可将行星分为两类：内行星（类地球行星）和外行星（类木星行星）。内行星包括水星、金星、地球和火星，主要由固体物质组成，具有高密度性质(3.8—5.3g/cm^3)；外行星包括木星、土星、天王星、海王星和冥王星，密度低 (1.30—2.22g/cm^3)，表明它们主要由气体组成。

太阳系所有行星的特点是壳层结构或带状结构。太阳系最外面的行星距太阳4×10^{10}km以上，直径大，密度小。这些巨星具有较致密的核，周围是浓厚的凝聚气体和冰壳。外层的气体层主要是NH_3和CH_4。距太阳近的行星体积小，密度大（见表2.2）。

各行星之间的主要化学差别在于H和He的丰度。内行星小，没有重力场，难以保持轻气体，而且在内行星形成早期温度是非常高的，结果轻气体H和He散失掉；而外行星则富含H和He。

2.3.1 水星

水星距太阳最近。除检测出少量He之外，基本上没有大气层。水星的自转与其围绕太阳的运行是一致的。自转周期是58.66天。温度达352℃，在这种条件下，水星失去原子量低于46的气体，即失去通常大气圈中所有的天然气体，如N、O、Ar等。水星表面具有很低的反射能力（反照率0.056），这表明存在有暗色物质，很可能是暗色玻璃和组成行星壳层的铁镁质硅酸盐。水星表面广泛分布大冲击坑，与月球非常相似，但不像月球那样可以划分出高地和月海。同时水星表面上覆盖有一层与月球表土非常相似的浮土。据计算，水星的岩石圈厚度不超过600km。其核部由于体积大（占整个水星的68%），而且Fe占的比例也大（占核

地信网论坛
BBS.35001.COM

部成分的93.5%)，所以对水星的构造必然有很大影响。据推断，水星表面上的巨大悬崖峭壁可能与其有一个巨大内核有关。

2.3.2 金　星

金星的大小和密度与地球很近似。金星具有一个非常稠密的大气圈，其稠密程度约为地球大气圈的90倍，压力达90 atm，其中具有大量光密云层。金星大气层的成分 CO_2占优势，为97%，其它少量的气体有Ar、N、H_2O蒸气、惰性气体。由于大量CO_2的存在，使金星表面温度升高，达450℃。因此H_2O可以完全蒸发转移到大气层。从金星的密度来看，金星比水星含有更多的较轻物质。金星的U/Th比值与地球和水星的非常近似，分别为0.278、0.276和0.279。金星与地球和水星的一些组分的对比如表2.3。

表 2.3　金星与地球和水星的一些组分对比（%）

组　分	水　星	金　星	地　球
中间层和表层	32.0	68.0	67.6
SiO_2	47.1	49.8	47.9
TiO_2	0.33	0.21	0.20
Al_2O_3	6.4	4.1	3.9
Cr_2O_3	3.3	0.87	0.9
MgO	33.7	35.5	34.1
FeO	3.7	5.4	8.0
MnO	0.06	0.09	0.14
CaO	5.2	3.3	3.2
Na_2O	0.08	0.28	0.25
H_2O	0.016	0.22	0.21
K(ppm)	69	221	200
U(ppm)	0.034	0.022	0.021
Th(ppm)	0.122	0.079	0.076
核　部	68	32.0	32.4
Fe	93.5	88.6	88.8
Ni	5.4	5.5	5.8
S	0.35	5.1	4.5
Co	0.25	0.26	0.27
P	0.57	0.58	0.62

顶级地质论坛 http://bbs.35001.com

地信网论坛
BBS.35001.COM

从表2.3看出，金星和地球的典型组分非常近似；自太阳由近而远，TiO_2、Al_2O_3、CaO减少，而FeO、MnO增加。

根据雷达图像，金星表面分布有许多环形坑。

2.3.3 火星

火星具有低密度，是内行星中距太阳最远的一个行星。它的反射能力不大（反照率0.16），但比水星或月球的反射能力大。这表明在火星表面存在明亮的物质。具有固态表面。火星大气圈的压力为5—7mbar。大气圈的成分有CO_2(95%)、N (2—3%)、Ar (1—2%)，O和H_2O蒸汽的含量不到1%。在火星表面可观察到许多峡谷和凹地，有些凹地是火山成因的火山口；并存在许多小型火山锥，其中一些伴随有熔岩流。因此火星表面大部分地区都覆盖有喷出火山岩，与月球相似。

火星表面的地形形态以环形坑为主。大多数环形坑是冲击成因，它们具有清晰可见的中央峰。环形坑周围广泛分布喷射堆积物。有人根据火星环形坑的大小及其分布密度，推断火星上可能有不同时代的表面地带。

根据X光光谱测定，火星土壤的成分含有Fe(12—16%)、Si (13—15%)、Ca(3—8%)、Al(2—7%)、Ti(0.5%)。从这些成分可以推断，存在含钛铁矿的长石-辉石-橄榄石岩石。火星表面的红色，表明存在铁的氢氧化物针铁矿$Fe(OH)_3$和褐铁矿$Fe(OH)_3 \cdot nH_2O$。

据研究资料，火星也具有带状结构，即核部、中间层和表层。核部约占火星质量的12%，主要由Fe、Ni、S组成。中间层是由富铁橄榄石组成。

2.3.4 木星

木星是一个巨大的行星。它的半径比地球大近11倍，质量(1.9×10^{30}g)比地球大318倍。木星核部由含铁硅酸盐组成，压力为40×10^6atm，温度为20,000℃。因此核部集中有Fe、Mg、

地信网论坛
BBS.3S001.COM

Ca、Ni等主要金属以及Si的氧化物。核部上面由H组成一个很宽的带，该带内部压力为3×10^6atm，温度为10,000℃。在此带H处于液体金属状态。当H_2分子离解为原子，则形成具有高导电性的液体。在此带产生的电流引起木星的巨大磁场，其强度比地球磁场大50倍。

木星的外壳层厚约70,000km，在其上面延伸有1000km的大气圈，由含冰晶体、NH_3和NH_4SH的云雾组成。木星大气圈处于不断的对流状态，含H_2O、NH_3、CH_4和H_2S的热气团向上流动，随之可以发生气体凝结。在一定高度首先NH_3溶液凝结小滴于水中，再高一些是冰的细小质点，更高一些H_2S和NH_3结合形成NH_4SH质点，最高层由固态NH_3的质点组成。木星表面之所以彩色鲜明，可能与NH_4SH光化学层及固体质点有关。就目前所知，木星至少有十四个卫星。

2.3.5 土星

土星的大小仅次于木星，其成分与木星近似，大部分是由H组成。表面温度为－179℃。密度小（0.68g/cm³），表明主要由气体组成。土星被一环带所围绕。环带是由细粒分散状态的固体物质构成，其大部分质点的直径为1cm。这些质点是由冰或被冰覆盖的硅酸盐组成。关于环带的成因具有不同观点，一种观点认为是太阳系形成时的凝结残余物；另一种观点认为是巨大物体相撞时产生的碎片，或者是土星的巨大重力场相互作用的结果。土星有十个卫星。

2.3.6 天王星和海王星

天王星和海王星的密度比其它外行星大，因此，可以认为它们含有比H和He较重和致密的物质。它们同样具有带状结构。内核直径约16,000km，被由冰组成的中间层所包围，然后是主要由分子H_2所组成的大气圈。在天王星和海王星的大气圈中均发现有CH_4，但未发现NH_3。很明显，NH_3处于固体冻结状态，

地信网论坛
BBS.35001.COM

因为天王星和海王星的表面温度很低（－180℃）。在这种温度下，除H和He之外，所有天然气体都冻结。已知天王星有五个卫星，海王星有两个。

2.3.7 冥王星

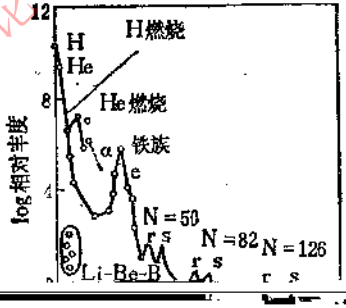
冥王星距太阳最远。关于冥王星的性质了解甚少。冥王星的部分轨道位于海王星轨道内，因此有人提出，在过去冥王星是海王星的卫星。虽然冥王星属于外行星，但其大小与内行星近似。冥王星表面是固态，由冻结的CH_4组成。目前尚不知冥王星是否有卫星。

2.4 元素的产生和行星的化学演化[1,2,6]

2.4.1 化学元素的核合成作用

根据地球、月球和陨石物质中的放射性和放射成因同位素的研究得出结论，行星物质在其形成前夕处于热动力条件下。在这种条件下放射性元素和部分稳定元素的核合成作用是可能的。

宇宙中心化学元素的组构方式，反映在同位素的分布上。如图2.7所示。



顶级地质论坛 http://bbs.35001.com/

地信网论坛
BBS.35001.COM

从图2.7看出，原子分布的对数曲线是质量数的函数（以挥发性最小的元素之一Si原子$=10^6$为准）。银河系中H和He的原子数比所有其他原子高达上千倍。这表明：1）在星体演化过程中经常由H（质子）形成He（α质点）；2）在相应的热力学条件下H和He实际上是形成元素（包括超铀元素）的物质基础。

同位素分布曲线的另一特点是存在最高值和最低值。H和He之后的Li、Be、B的分布出现最低值。其后随质量数的增加出现同位素C、O、Ne、Mg、Si、S、Ca的最高值。它们可以被看作是α质点的组合，原子序数是偶数。Ca（$Z=20$、$A=40$）以后的Sc分布又出现最低值。其后Fe、Co、Ni又是最高值。在铁族同位素分布最高值以后出现三个双峰值（$A=90$，$A=100$，$A=200$）。大部分具有峰值的原子核，中子数为2、8、20、50、82和126。说明这些数目的中子或质子组成的核具有特殊的稳定性和较大的丰度。因此，人们把这些数称为幻数。核子分布的深入研究表明，太阳系附近的物质是核变化结果所形成。这些核变化主要包括：

1.氢核变作用（氢燃烧）

H转变为He有两种方式：1）质子相互作用；2）N—C循环。它们的核反应如下：

$$^{12}C + {}^{1}H \longrightarrow {}^{13}N \longrightarrow {}^{13}C + \beta^+$$

$$^{13}C + {}^{1}H \longrightarrow {}^{14}N$$

$$^{14}N + {}^{1}H \longrightarrow {}^{15}O \longrightarrow {}^{15}N + \beta^+$$

$$^{15}N + {}^{1}H \longrightarrow {}^{12}C + {}^{4}He$$

$$4H \longrightarrow {}^{4}He + \Delta mc^2 + 2\beta^+$$

可以看出，在循环反应过程中有4个质子形成He核，并分出能量Δmc^2，该能量等于He核质量的亏损。C和N作为特殊催化剂，其数量在核反应过程中不变化。据现代研究认为，N—C循环是太阳和主要行星能量的重要来源。

2.氦核作用（氦燃烧）

He核变为较重的核，如反应：

$$3\,{}^{4}He \longrightarrow {}^{12}C + \gamma$$

地信网论坛
BBS.35001.COM

该反应的温度高达10^8K。在此条件下^{12}C可继续与^4He发生下列核反应：

$$^{12}C + {}^4He \longrightarrow {}^{16}O$$

$$^{16}O + {}^4He \longrightarrow {}^{20}Ne$$

$$^{20}Ne + {}^4He \longrightarrow {}^{24}Mg$$

He核变化形成的^{12}C、^{16}O、^{20}Ne、^{24}Mg在H介质中与质子相互作用，形成分布量小的同位素，如^{13}C、^{17}O、^{21}Ne、^{15}N等。

3.α质点作用

当在星体内部He燃尽，则释出重力能，这种能量可使星体内部温度高达10^9K。γ射线的能量可从一些原子核分出α质点，如：

$$^{20}Ne + \gamma \longrightarrow {}^{16}O + \alpha - 4.75MeV$$

$$^{20}Ne + {}^4He \longrightarrow {}^{24}Mg + \gamma + 9.31MeV$$

显然后一作用中，分出的能量比形成α质点时所吸收的能量大。α质点的进一步核反应可生成更重的核，如：

$$^{24}Mg + {}^4He \longrightarrow {}^{28}Si + \gamma$$

$$^{28}Si + {}^4He \longrightarrow {}^{32}S + \gamma$$

这类核反应称为α质点作用。其作用时间为100—1000年。

4.平衡作用（e-过程）(equilibrium process)

α质点作用完成之后，星体经受了随后的凝缩，使温度进一步升高，达3×10^9K。热核反应在统计平衡条件下进行。在这种情况下产生大量最稳定而且核键能很大的核子，即图2.7中^{56}Fe及其附近的铁族元素V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni等。计算表明，平衡作用是在3.8×10^9K温度下进行的，质子与中子之比为300。

5.中子捕获作用

中子捕获作用形成质量数大于60的超载中子的核。就其捕获作用的速度来说分为快速过程（r-过程）（rapid time-scale process）和慢速过程（s-过程）（slow time-scale process）。r-过程指连续两次中子捕获过程之间时间间隔很短。当生成的核尚未来得及发生β衰变时，它就连续地捕获第二个、第三个中子，最

地信网论坛
BBS.35001.COM

后再发生β衰变；而s-过程指连续两次中子捕获过程之间，时间间隔长到足以使前一次中子捕获后生成的核得以发生β衰变。

r-过程最先在热核试验中得到证实。如在热核爆炸的那一瞬时，强大的中子流使^{238}U可以捕获17个中子，形成质量数为239—255的同位素。实现r-过程需要极高的温度和中子流密度。一般认为它是在星体爆发的短促时间内进行的。与爆发同时产生大量中子，促使r-过程发生，大约0.1—1sec时间内就可以捕获一个中子。^{56}Fe通过r-过程，在瞬时内可以捕获中子多达200个，形成$56<A\leqslant256$（A为质量数）的所有核子，其中包括钍、铀和超铀元素，整个过程历时很短，大约只有20—200sec。

s-过程的特点是，一个核捕获中子后，经过β^-衰变形成原子序数更高的核以后再捕获新的中子。也就是说，核捕获中子的速度慢于自身β^-衰变速度。这种过程已被实验所证实。s-过程可以从He燃烧产物Mg、S、Ca等开始，一直到形成^{209}Bi重核子为止。s-过程中子捕获的时间可延续到10^2—10^5年。

中子的来源主要与下列核反应有关：

$$^{13}C+4He\longrightarrow{}^{16}O+n+2.20MeV$$

$$^{21}Ne+4He\longrightarrow{}^{24}Mg+n+2.58MeV$$

宇宙星体中Tc同位素的存在是中子捕获作用的证据。因为在地球上缺失Tc，但星体中含有较高的^{99}Tc。这与核反应的s-过程有关：

$$^{98}Mo+n\longrightarrow{}^{99}Mo$$

$$^{99}Mo\longrightarrow{}^{99}Tc+e^-\ (67hr)$$

$$^{99}Tc+n\longrightarrow{}^{100}Tc\ (2.1\times10^5yr)$$

$$^{100}Tc\longrightarrow{}^{100}Ru+e^-\ (16sec)$$

由于^{99}Tc的半衰期为2.13×10^5年，所以它不可能长期存在于星体中。当中子捕获作用进行时，Tc的宇宙丰度与相邻元素Mo和Ru相当。只是中子捕获作用停止后，Tc的丰度才逐渐减小。

6.质子捕获作用（p-过程）（proton capture process）

质子捕获作用（p，γ）对形成富质子的重核元素是很重要

地信网论坛
BBS.35001.COM

的。当在壳层中含有大量H的巨大星体爆裂时发生p-过程。其结果形成富质子核子，如^{112}Sn、^{114}Sn、^{113}In等。

通过上述核变作用可以了解太阳系中化学元素的生成和分布。这些核变作用中氢燃烧、氦燃烧和α过程的研究较其余核变作用充分。

2.4.2 原始行星物质的化学演化

核合成作用以后，太阳系的原始物质就是新产生的原子核和电子的自然混合物。太阳系不同物体中许多化学元素的同位素组成具有相似之处。这种情况表明太阳、行星、原始陨石在一定的发展阶段具有共同的命运。

在原始行星物质的演化过程中，太阳射线的压力是一个很重要的因素。原始气体在太阳射线压力的作用下经受了空间分异作用。原始星云盘的最轻气体组分由中心部分移向边部。在这些边部周围就形成巨大的外行星：木星、土星、天王星、海王星和冥王星。它们由气体组成。在最远的行星中气体冻结。

太阳对周围原始行星物质的影响不限于发光，还包括微粒辐射。

随太阳周围气体成分的冷却，开始形成双原子分子的原始化合物。这些化合物在冷星体的大气圈中可观察到。表面温度为3000—2000K的冷星体谱线中发现有下列分子谱线：AlO、MgO、TiO、ZrO、SiO、CO等。

太阳星云的固态或液态质点的凝结，早就被看作是在太阳系早期历史中所发生的重要物理化学作用之一。但就目前所知，陨石是太阳系早期历史中物理化学作用的真实证据。球粒陨石真实地反映了太阳物质的相互关系。

2.4.3 内行星的化学演化

关于内行星的成因和化学演化有两种观点：

（1）内行星由不同大小的固体形成。这些星体物质受热作

地信网论坛
BBS.35001.COM

用后，挥发性物质逸散，而早已氧化的铁不同程度地还原为金属铁。所以内行星继承了原始星体物质成分。

（2）所有内行星最初具有相同化学成分，其中所有Fe处于氧化状态。内行星的密度不同，与以后Fe被C还原。形成金属相有关。Fe后来形成内行星的内核。在这种情况下大量分出的CO_2因受热离解而散失。水星的高密度与其表面硅酸盐因受太阳的强烈加热而蒸发有关。行星物质组成的变化分两个阶段：第一阶段是原始行星的气体星云冷凝为固体质点。由于气体尘埃星云与太阳中心的距离不同，所以冷凝速度也不同。同时因压力条件不同，化学组成也不均一。这种不均一性在太阳光线和微粒辐射影响下进一步增强。第二阶段是行星的凝结尘埃质点聚集。这两个阶段在时间上很难明显地分开。

行星物质在演化过程中固相质点凝结的顺序如图2.8所示。

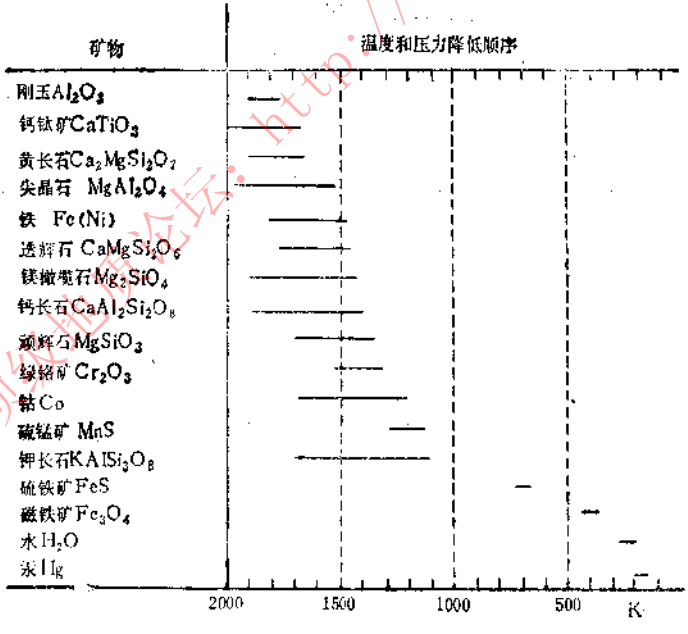


图 2.8 太阳气体变冷时元素及其化合物的凝结温度

地信网论坛
BBS.35001.COM

距太阳较近的内行星主要是由于含大量金属Fe的高温分馏物聚集而成。在形成水星的范围内由于气体星云中压力的升高，使金属相和镁质硅酸盐凝结温度的差别达最大值。因此金属相首先凝结和聚集，形成行星的内核，约占行星质量的2/3。相反，距太阳最远的内行星火星，只有1/4的金属Fe，或者Fe含有S杂质。

内行星物质的演化经历了下列阶段：核合成作用、气体星云凝结形成固相质点和凝结物聚集。然后在内外因素影响下继续进行化学分异。

水星是较高温凝结物质的结合。核部由Fe、Ni成分组成，核部上面的中间层是由镁质硅酸盐组成。水星中也出现难熔氧化物。挥发性元素含量达最低限度。

金星的中心部分是铁镍核。包围核部的中间层由含少量Fe的镁质硅酸盐组成。金星表层富SiO_2、K，成分近似地壳。

地球具有Fe-Ni组成的内地核和Fe-FeS组成的外地核，地幔由镁质硅酸盐组成，含有10%FeO。地壳和上地幔亲铜元素的减少以及S、K、Rb、Cs的显著亏损决定于富硫化铁熔体的萃取作用。地球的成分近似富铁球粒陨石，但不完全相同。地球水圈和地壳含水量约占地球质量的～0.05%。地球物质凝结的温度低于硫化铁的形成温度，但高于金属铁氧化为FeO的温度。在物质聚集过程中，地球捕获水化硅酸盐（蛇纹石$Mg_6[Si_4O_{10}](OH)_8$、滑石$Mg_3[Si_4O_{10}](OH)_2$、透闪石$Ca_2Mg_5[Si_4O_{11}]_2(OH)_2$）。这些硅酸盐成为水的主要物质来源。

火星贫游离铁。其核由FeS-S组成。中间层富FeS。星云物质聚集时水化矿物转移到火星表面。火星的表层比地壳富Fe，这从其表面的染色可明显区别。据放射性资料计算，火星壳层厚约20—30km。

上述内行星的不同化学成分决定于太阳物质凝结的性质，而太阳物质凝结的性质与离太阳中心的距离有关。

关于凝结物质的聚集方式有不同观点。主要有：

（1）均质聚集。在这种聚集作用下形成的内行星在成分上

地信网论坛
BBS.35001.COM

近似同一。按这种模式，地球和行星带状结构的形成是由于以后的升温、部分熔融和分异所致。而这些演化过程都是在放射热源的作用下进行的。

（2）异质聚集。决定了内行星结构的主要特点——金属内核和中间层及表层。首先金属质点聚集形成核，然后在核周围形成硅酸盐中间层和表层。

太阳星云冷却过程中首先聚集金属质点。如果聚集作用最初发生在高温情况下，则灼热的铁滴相互接近粘成一个整体，形成行星的雏形。如果聚集作用在较低温度下进行，则由于可塑性和良好的导热性，金属质点相撞时结合在一起。当温度低于Curie点时，由于铁金属的磁性相互作用，金属质点能够结合在一起。Curie点是使物质具有磁性的温度。如Fe的Curie点是770℃，Co 1120℃，Ni 357℃，FeS 325℃，对微小质点来说，磁力远超过重力。所以冷太阳星云物质中铁质点在727℃以下开始聚集，成为巨大的凝结物，比在同样条件下的硅酸盐聚集作用更有可能。在317℃以下FeS在磁力影响下也能够结合。

行星的进一步演化受热史控制。原始内行星的温度取决于聚集作用的持续时间。在较慢聚集作用情况下，在10^8年期间行星像一个冷体最终形成。在这么长的时间内行星以辐射方式变冷，同时以此方式行星失去在固体质点聚集过程中所产生的能量。

从行星开始形成起，由于含放射性物质而被加热。在地球发展最早阶段温度可以达到使物质熔融的程度，形成岩浆并上升到地表。如果内行星原始中间层的成分是硅酸盐、金属相和硫化物的混合物，则共结物Fe-FeS的熔点是最低的（990℃）。同时Fe-FeS的熔点与压力的增加甚至无关。

内行星原始物质的分异有两方面，一方面是熔化最易熔的物质，而重组分则向下移动至中心部位，其结果形成内核，在地球和火星中这种可能性更大，它们的内核中比水星和金星有更多的FeS；另一方面，熔融富含挥发组分的易熔物质，形成玄武岩浆，其中含溶解水和其它挥发性化合物，如CO_2。以后这些物质涌出

地信网论坛
BBS.35001.COM

到地表，形成原始地壳，而挥发组分形成大气圈和水圈。因此在内行星中大气圈和水圈是次生的。

如果第一方面作用（向心作用）从原始地幔熔出亲铁和亲铜元素，并富集在地核中，则第二方面的作用首先引起亲石和亲气元素的强烈迁移，这在金星、地球、火星中更明显。

金星表面的岩石介于拉斑玄武岩和碱性玄武岩之间。这种岩石是行星原始物质较浅分异的产物。其密度为 2.7—2.9g/cm^3。与地球玄武岩类似。金星大气圈中大量的CO_2证明，岩浆溢出作用和岩浆岩的形成发生不久，并一直继续到现在。整个来说，金星由于内部因素的影响，在构造上属于较活动的行星。

地球是明显化学分异的行星。其原始地壳的形成是地幔物质熔融的结果。大气圈和水圈的存在与地幔去气作用有关。但在成分上也与生物的强烈影响有关。

火星也属化学分异体，其表面具有复杂的形态，表明构造的活动性。根据γ放射性测定，火星表面岩石中含有铀、钍、钾。根据这些元素可以间接地判断岩石是玄武岩类岩石。火星玄武岩比地球玄武岩含有更高的铁，不论是Fe^{2+}还是Fe^{3+}。

内行星大气圈的形成历史是共同的。例如，在这些行星形成过程中，固体凝结物聚集，气体散失。内行星原始大气圈的气体来源是火山作用，气体包括H_2O汽、CO_2、SO_2、CH_4、、HCl、NH_4Cl等。O、N、H 是次生作用形成的。特别是在金星中，在太阳射线作用下光的光离解具有很大意义。水星由于受热离解则不存在原生大气圈。

使内行星改变外形的作用分外生作用和内生作用。外生作用包括陨石冲击和水、风、冰、热、化学、生物等外营力的侵蚀作用以及太阳风的作用；内生作用包括内加热、地幔对流、火山作用、地震、重力作用等。

行星形成之后受有多次强烈的轰击作用，其结果形成许多小行星。据计算，这些小行星的形成多在45—46亿年以前，即行星固态壳层形成之时及其以后。

地信网论坛
BBS.35001.COM

2.4.4 外行星的化学演化

有关外行星的研究资料较少。外行星距太阳均很远，其中距太阳最近的木星也比地球距太阳远五倍。所以外行星形成时原始星云受太阳辐射影响最小，冷却较快。由此可以认为，外行星及其大部分卫星主要是太阳星云的低温凝结物。许多研究者进行了太阳星云冷却时化学平衡的理论计算。因此有可能恢复太阳星云冷凝时的温度和压力条件。太阳星云中分布最广元素的化合物，其冷凝温度的计算结果如图2.9。

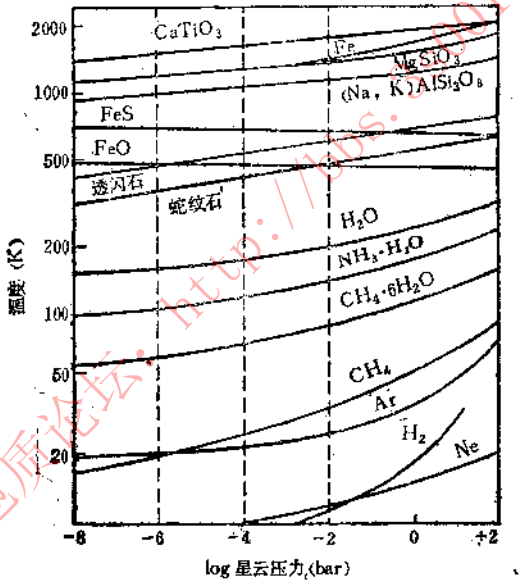


图 2.9 不同压力下在太阳星云中形成冷凝物的温度

由图2.9可以看出，当温度降低时化学反应和相应化合物的析出与压力的关系很小。已知内行星物质的冷凝温度在1327—127℃范围内。而外行星物质的冷凝温度低于27℃。根据动力学和物理学资料，巨大的外行星应具有石质内核，其成分相当于碳质球粒陨石，为氧化物和含水硅酸盐的混合物。距太阳最远的外

地信网论坛
BBS.35001.COM

行星冥王星是由甲烷冰组成。它的形成与太阳系范围内在最低温度条件下甲烷的凝结有关。外行星除冥王星外，在很大程度上继承了具大量氢的太阳物质成分。

在不同温度和压力下H可以不同状态存在，如图2.10所示。

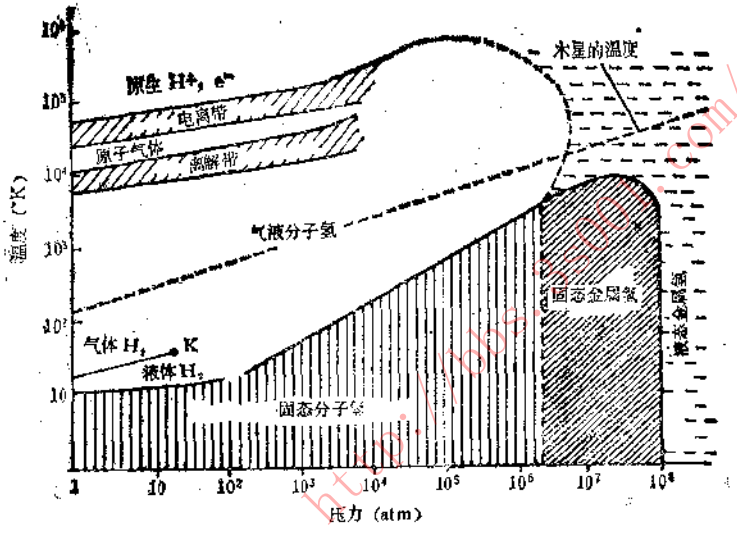


图 2.10 不同温度和压力下氢的存在状态
K——氢的临界点。虚线相当于木星内部温度的变化

如果在正常压力下，气态 H冷却，则当 温度为－252.5℃时H转为液态；而当－259℃时H转为固态。当温度 升高时，H_2分子离解为原子，然后产生原子的电离。当压力高于13atm和在临界点－240℃时，气态和液态H之间的所 有差别 消失，这种H为气液状。如果在正常温度下增加压力，H压缩，则其密度增加，转为液态。当压力达10000atm时，H转变为固态。压力为3×10^6，atm时，H将转 变为固 相金属。压 力为100×10^6atm时，H转变为液相金属。金属H是自然界最轻的金属。

在超高压条件下H转变为金属的情况是自然界物 质固有的现象。因为对每个元素来说，在一定的高压条件下，原子的电子层

地信网论坛
BBS.35001.COM

相互覆盖，电子本身对所有原子来说是共用的。H和He转变为金属状态的压力分别为3×10^6atm和90×10^6 atm。在这个压力范围内许多物质金属化。

红外光谱和无线电波中放射性测量资料表明，巨大行星具有内部热源。例如木星辐射的热比从太阳得到的热大好几倍。木星核部的平均温度高达9727—19727℃。如此高温情况下在外行星核部大部分物质应处于熔融状态。据现代概念，所有巨星核部应该是液态。

2.4.5 宇宙年代史

根据长半衰期元素的放射衰变，按年代对宇宙的演化过程分为下列几个阶段：

（1）150±40亿年以前，开始形成最早的星体。由于慢衰变星体中产生元素的原始核。

（2）120±20亿年以前，由于快衰变，在原始星体中开始形成重的和超重元素，包括U、Th等。

（3）50—47亿年以前，形成原始的太阳星云。

（4）47—46亿年以前，形成太阳系的行星。

（5）46—40亿年以前，行星外部富放射性的物质发生分异。

（6）25亿年——现代，原始陨石物质破坏，形成陨石碎片。

从宇宙年代顺序来看，太阳系物质在早期的核演化主要分两阶段：

（1）太阳系物质的主要核合成作用发生在11×10^9年前后。在此时期由于核合成作用形成的同位素约占现代同位素的99%。同时核合成作用的进行有一定顺序：热核反应——→平衡核作用——→中子的慢放射捕获作用——→活泼质点的核反应——→中子的快放射捕获作用。

（2）星体的爆裂产生于物质的核合成作用中，发生在约46亿年以前，并合成约1%的物质。在快中子捕获作用中合成U和

地信网论坛
BBS.3S001.COM

超铀元素，其衰变产物在太阳系物质中可观察到。在活泼质点的核反应中可合成^{26}Al、^{40}K、^{10}Be、^{11}B等。

参 考 文 献

〔1〕 A. H. Brownlow, "Geochemistry", Prentice-Hall, 14—22(1979)。
〔2〕 Г.В.Войткевич, "Химическая эволюция солнечной системы", Наука, 4—120(1979)。
〔3〕 W. H. Freeman, "Earth", San Francisco, 5—20 (1978)。
〔4〕 K. H. Wedepohl, "Geochemistry", Holt, Rinehart and Winston, Inc., 15—18 (1971)。
〔5〕 摩根 (J. W. Morgan)，赵秋波译，国外地质，(4)，20 (1982)。
〔6〕 金 (E. A. King)，王道德、谢先德、曹鉴秋译，《宇宙地质学概论》，科学出版社，179—197，216—228 (1983)。

顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

地信网论坛
BBS.35001.COM

41.3 陨石的分类和化学组成

地球的原始物质成分不论在化学元素上还是同位素组成方面，均与陨石近似。因此研究陨石是获得地球及太阳系其它星球原始物质组成的重要途径。

陨石是从星际空间降落到地球表面上的铁质或石质物质。因此陨石有铁陨石、石陨石和铁石陨石之分。陨石的降落是很突然的，目前还不能测出它在何时何地以何种形式降落。据粗略统计，每年降落到地球上的陨石和发现的陨石之间关系大致如表3.1所示。

表 3.1 降落的和发现的陨石（%）

陨 石	降落的	发现的
铁陨石	5	66
石陨石	93.5	26.5
铁石陨石	1.5	7.5

从表3.1看出，降落的石陨石比铁陨石多将近20倍，但实际发现的石陨石却比铁陨石少两倍多。其原因：一是石陨石在地表不稳定，容易被破坏，如风化、侵蚀、流失等；二是如果没有看到陨石降落的话，石陨石易与地球岩石混淆，往往被忽略。而铁陨石坚硬稳定，易保存下来。

降落到地面上的陨石大小不一，有上吨重的大块，也有几毫克重的碎屑。1976年3月8日在我国吉林省降落了一场大规模的陨石雨，其中最大的第一号陨石重1770 kg，比美国收藏的世界最大石陨石还重691 kg。第二、三号陨石都超过100 kg。共收集到一百多块陨石，总重2600 kg以上。吉林陨石雨是世界上分布最广、重量最大、数量最多的极其罕见的陨石雨。这次降落的陨石形态多样，有长方体、六面体、锥体等。陨石表面覆盖黑色或

地信网论坛
BBS.35001.COM

棕黑色的熔壳，发育有大小不等的气印和变化多端的微细结构。许多陨石表面可见到金属矿物，在新鲜断裂面上普遍分布有大小不一的球粒，有的具有明显的角砾结构。矿物主要有辉石(Ca、Mg，Fe_2)[Si_2O_6]、橄榄石 $(Mg,Fe)_2SiO_4$，其次有少量的铁纹石 α-(Fe，Ni)、镍纹石 γ-(Fe,Ni)、陨硫铁 FeS 和磁铁矿 Fe_3O_4。根据矿物的成分和结构，吉林陨石属橄榄石-古铜辉石球粒陨石。

陨石一般具有下列特征：(1)具有熔融壳，厚度不超过1mm。一般是降落到地表不久，而且没有被破坏的陨石才具有这种熔融壳。如吉林陨石，形成一层 0.7—1 mm 厚的熔融壳；(2)被熔融壳盖住的陨石表面具有形状不一的小坑，有时是细槽，其大小由几毫米到几厘米；(3)不论铁陨石或石陨石都具有磁性，以此可作为与地表岩石区别的标志；(4)在陨石的新鲜断面具有各种细脉，尤其是在球粒陨石中常可看到。

3.1 陨石的分类[1—4]

根据矿物的成分和结构陨石主要分为铁陨石、石陨石和铁石陨石三类。

3.1.1 铁陨石

主要由金属 Ni-Fe(占 98%) 组成。矿物有铁纹石 α-(Fe，Ni) 和镍纹石 γ-(Fe,Ni)。铁陨石的 Ni 含量介于 6—30 %（重量）之间。在个别情况下有些铁陨石中的 Ni 含量＞30%。铁陨石中 Ni 含量＞30%。铁陨石中 Ni 含量的分布频率如图 3.1 所示。

根据 Ni 含量和结构，铁陨石又分为：

(1) 贫 Ni 的中镍铁陨石，Ni 含量＜6%，粒状结构。

(2) 方陨铁（六面体式陨铁），Ni含量约 7 %。主要由贫Ni的锥纹石 (Fe，Ni) 组成。方陨铁具有纹状结构，又叫纽曼(Neumann)结构，即把铁陨石光片表面用酸溶液侵蚀后，出现细

地信网论坛
BBS.3S001.COM

而平行的直线。图 3.2 。但并不是所有的方陨铁都具有纹状结构。

（3）八面石（锐铁矿），Ni 含量 7 —14%。当用酸溶液侵蚀光片表面后，出现威德曼斯塔特（Widmanstätten）结构（图 3.3）。凡是八面石都具有这种结构。

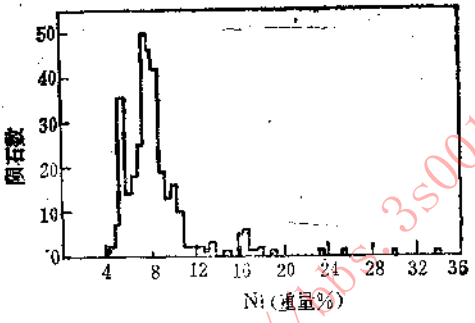


图 3.1 铁陨石中 Ni 的分布频率

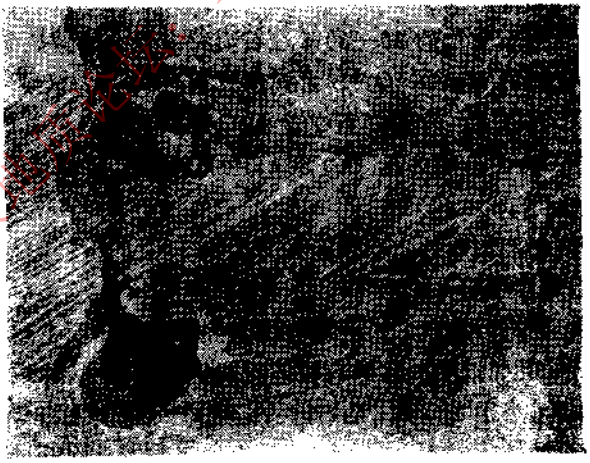


图 3.2 铁陨石的纹状结构

顶级地信论坛 http://bbs.3s001.com/

地信网论坛
BBS.3S001.COM

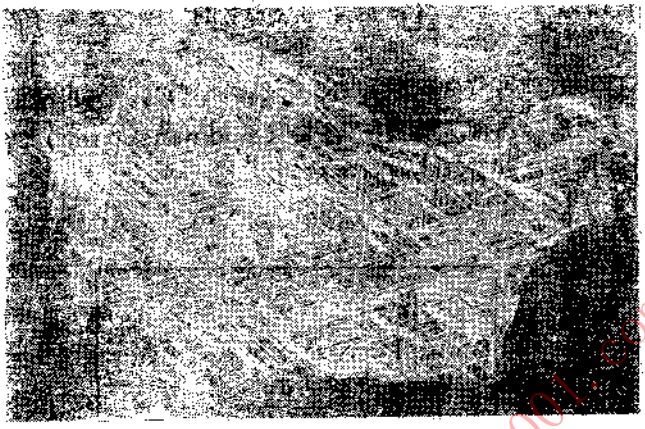


图 3.3 铁陨石的威德曼斯塔特结构

(4) 富 Ni 的中镍铁陨石，Ni 含量>14%，具纹状或筛孔状结构。

3.1.2 石陨石

从外表来看，石陨石与地球岩石相似。实际上石陨石中含有呈细小包裹体的镍铁矿 (Fe,Ni)均匀地分布在石陨石中，其含量约占石陨石重量的 20—30%。石陨石主要由硅酸盐矿物组成，包括顽火辉石 $Mg_2[Si_2O_6]$、古铜辉石 $Mg_2[Si_2O_6]$（顽火辉石中含 FeO 5%以下，古铜辉石中含 FeO 5—14%）、紫苏辉石$(Mg,Fe)_2[Si_2O_6]$、易变辉石 $(Ca,Mg,Fe)_2[Si_2O_6]$、橄榄石 $(Mg,Fe)_2SiO_4$ 等。

根据结构的不同，石陨石又分为：

1. 球粒陨石

球粒陨石分布很广。一般在地表发现的石陨石主要是球粒陨石，约占 90 %以上。它具有橄榄石和辉石的细小球粒集合体。球粒直径多小于 1 mm，是熔融的硅酸盐小滴（图 3.4)。

关于球粒的成因，众说不一。概括起来有：陨石母体中的火山喷发、液滴冷凝、母体碰撞、原始太阳星云中尘埃的冲击和重

地信网论坛
BBS.35001.COM

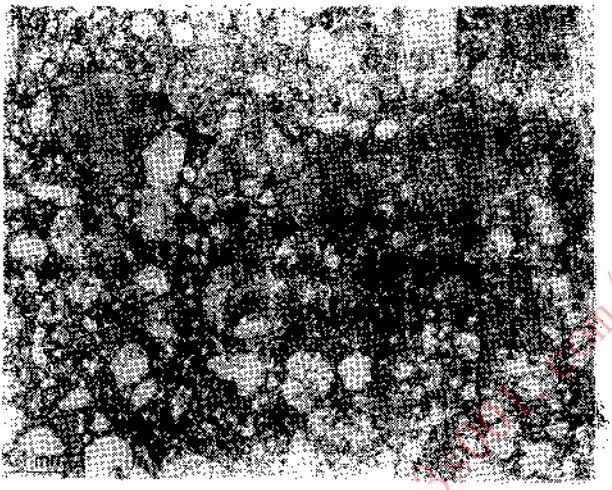


图 3.4 球粒陨石的球粒结构

熔等。至今，许多学者认为球粒的形成以下列过程为主：

（1）星云物质凝聚成液滴后，冷凝形成球粒。随着太阳星云温度下降到金属-硅酸盐分馏凝聚阶段，星云中的主要矿物凝聚，有些形成液滴冷凝成球粒；大部分凝聚物形成尘埃状晶体，胶结球粒成为陨石基质。陨石的球粒和基质的矿物组成相同，特别是二者的橄榄石、辉石成分相似，表明它们经历了同样的凝聚和后期的热变质过程。星云中的液滴在冷凝过程中互相碰撞，从而使冷凝程度不同的球粒产生重叠和包裹。有些液滴在冷却过程中旋转，使正在冷凝的球粒产生内旋状构造。

（2）由星云凝聚形成的各种固态物质，高速碰撞而重熔，再由重熔的液滴冷凝形成球粒。

（3）在太阳星云凝聚的晚期，由于星云的放电和太阳高亮度的照射，强击波的冲击加热，使星云中的固体凝聚物重熔而形成液滴。液滴缓慢冷却成为晶质球粒或迅速淬火成为玻璃球粒。太阳的强击波使尘埃颗粒重熔、旋转和碰撞，同样产生球粒的包裹和内旋构造。

陨石球粒的胶结物中有很多不规则的粒状和脉状天然镍铁矿

地信网论坛
BBS.3S001.COM

（即陨石铁），约占 10 %，还含有陨硫铁 FeS 6%，铬铁矿 $FeCr_2O_4$ 0.5% 及少量稀有副矿物，如陨辉铬铁矿 $FeS \cdot Cr_2S_3$、磷铁镍矿 $(Fe,Ni,Co)_3P$ 等。球粒内部也有这些副矿物的细小包裹体。所以可以说球粒陨石是由硅酸盐相、铁-镍相、硫化物相、铬铁矿相等组成。

球粒陨石根据矿物和化学成分的不同，又分为顽火辉石球粒陨石、古铜辉石球粒陨石、紫苏辉石球粒陨石和碳质球粒陨石。它们的氧化铁、金属铁和硫化铁的含量各不相同，如图 3.5 所示。

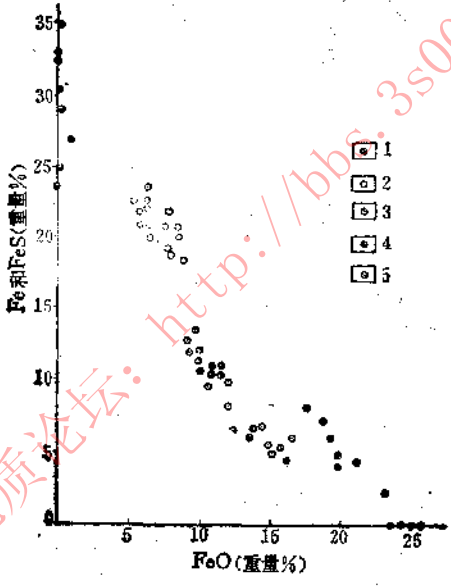


图 3.5 陨石中氧化铁与金属铁和硫化铁之间的关系
1. 顽火辉石球粒陨石；2. 古铜辉石球粒陨石；3. 紫苏辉石球粒陨石；4. Ⅲ型碳质球粒陨石；5. Ⅰ型和Ⅱ型碳质球粒陨石

同时它们的全铁含量也不同。全铁含量有两个峰值，分别为22%和 28 %，前者叫低铁组（L），后者叫高铁组（H）。低铁组包括紫苏辉石球粒陨石；高铁组包括古铜辉石球粒陨石。而顽火辉石球粒陨石中的全铁含量范围大，为 20—35% 。因此又分为：Ⅰ

顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

地信网论坛
BBS.3S001.COM

型顽火辉石球粒陨石，Fe>30%，S>5%，主要矿物是顽火辉石，球粒结构发育；Ⅱ型顽火辉石球粒陨石，Fe<30%，S<5%，主要矿物是顽火辉石，球粒结构不发育。

从图 3.5 可看出，紫苏辉石球粒陨石中的氧化铁多在 10 % 左右，另有一部分约在 15% 左右，二者之间略有间断；而古铜辉石球粒陨石的铁含量是连续的。

碳质球粒陨石属高铁组，但不能与其它类型陨石作直接比较，因其中含有大量结合水和挥发分，因此碳质球粒陨石以 C、H_2O、S 和比重为主要区别因素，又分为三类，如表 3.2 所示。

表 3.2 碳质球粒陨石的分类（%）

类型	C	H_2O	S	比重
Ⅰ型	3.54	20.08	6.04	2.2
Ⅱ型	2.46	13.35	3.16	2.7
Ⅲ型	0.48	0.99	2.21	3.4

Ⅰ型碳质球粒陨石具有最低的密度（~2.2 g/cm³）。其中所含的 S 呈易溶于水的硫酸盐形式。碳质球粒陨石的高磁性与其中所含磁铁矿晶体有关。

2. 无球粒陨石

由于变质作用球粒陨石中的球粒几乎消失，形成无球粒陨石。无球粒陨石不仅在结构上，而且在主要矿物组成上也不同于球粒陨石，如表 3.3。

表 3.3 球粒陨石与无球粒陨石的主要矿物对比（%）

矿物 / 陨石	铁-镍	橄榄石	紫苏辉石	透辉石	斜长石
球粒陨石	12	49	21	4	11
无球粒陨石	1	9	50	12	25

从表 3.3 看出，无球粒陨石中铁-镍、橄榄石减少了，而紫

地信网论坛
BBS.35001.COM

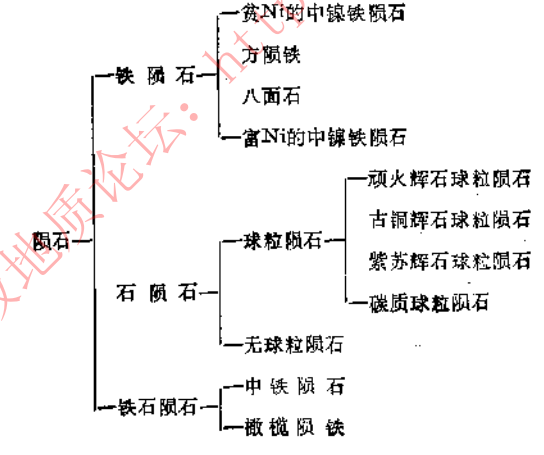
苏辉石、透辉石和斜长石增加了。无球粒陨石在不同程度上是由陨石粗粒碎屑组成，有时呈角砾状。因此，无论球粒陨石还是无球粒陨石在结构上均具有聚结性质的特点。

3.1.3 铁石陨石

铁石陨石是铁陨石和石陨石之间的过渡类型。由数量大体相等的镍-铁和硅酸盐矿物组成。后者通常是橄榄石，偶而有一些辉石，并呈较大的圆粒赋存于一种海绵状的镍-铁结构中，其它矿物如陨硫铁也经常出现。铁石陨石根据性质不同，又分为中铁陨石和橄榄陨铁。中铁陨石近似石陨石，所不同的是比石陨石含有较多的镍铁矿，并呈包裹体出现。橄榄陨铁近似铁陨石，呈多孔状。孔中多被浅绿色橄榄石充填。

综上所述，陨石的分类可概括如表 3.4。

表 3.4 陨石的分类



顶级地质论坛：http://bbs.35001.com/

地信网论坛
BBS.35001.COM

3.2 陨石的物质组成[2,4—6,8]

3.2.1 矿物组成

陨石中约有60种矿物，但其中大多数是稀有副矿物。大量而普通的矿物有铁纹石 α-(Fe,Ni)（含 Ni 4—7%）、镍纹石 γ-(Fe,Ni)(含 Ni 30—60%)、陨硫铁 FeS、橄榄石 $(Mg,Fe)_2SiO_4$、斜方辉石 $(Mg,Fe)SiO_3$、易变辉石 $(Ca,Mg,Fe)_2[Si_2O_6]$（其中约 10% $CaSiO_3$）、透辉石 $Ca(Mg,Fe)[Si_2O_6]$、斜长石 $(100-n)Na[AlSi_3O_8]+nCa[Al_2Si_2O_8]$（$n$ 代表 0—100）。而其中分布最广的矿物是镍铁矿（Fe,Ni）、橄榄石和辉石。

陨石与地球矿物组成的区别在于，地球岩石中实际上不存在镍-铁矿物相。陨石中最普通的矿物大部分是 Mg-Fe 硅酸盐无水矿物，而地壳中最普通的矿物是石英和铝硅酸盐，大量是含水矿物。这些特征表明，陨石是在强还原环境下形成，因此其中的 Ni 和 Fe 大部分呈金属状态。另外在陨石中发现了许多在地壳岩石中未发现的矿物，如陨硫铁、褐硫钙石（CaS）、陨辉铬铁矿（$FeS\cdot Cr_2S_3$）、磷铁镍矿 $(Fe,Ni,Co)_3P$、碳硅石（SiC）、陨氯石（$FeCl_2$）、磷钙钠石（$NaO\cdot 3CaO\cdot P_2O_5$）等，进一步说明陨石的形成条件不同于地球岩石。

碳质球粒陨石量少，但它是一种特殊的种类。主要由蛇纹石 $(Mg,Fe)_6[Si_4O_{10}](OH)_8$ 组成，Ni 以硅酸盐和硫化物存在；而且含有天体成因的有机化合物，如石蜡、地沥青以及含 N、S、Cl 的芳香化合物。此外还发现有机酸，特别是氨基酸的存在。

陨石矿物学的最显著特征是不存在镁铝榴石 $Mg_3Al_2[SiO_4]_3$ 和硬玉 $NaAl[Si_2O_6]$，表明陨石是在高压条件下形成。有的铁陨石中发现金刚石，其形成归因于与地球的撞击；橄榄无球粒陨石中金刚石的存在，认为是天体冲击作用所致。

3.2.2 化学组成

地信网论坛
BBS.35001.COM

据研究，地球中存在的元素在陨石中均有发现。所不同之处，在于元素的丰度不同，如表 3.5 所示。

从表 3.5 看出，陨石物质中丰度最大的元素依次为 O、Fe、Si、Mg、S、Ca、Ni、Al。而地壳中丰度最大的元素依次为 O、Si、Al、Fe、Ca、Mg、Na、K。

虽然在整个陨石中主要元素的丰度如上所述，但随陨石类型不同，它们的丰度有所变化。兹分述如下：

O 氧是石陨石中最丰富的元素，其丰度如表 3.6。

从表 3.6 看出，石陨石中氧平均含量约在 31.5—45.4% 之间。氧是典型的亲石元素。陨石中绝大部分氧结合在硅酸盐矿物中。

Fe 除顽火辉石无球粒陨石外，在所有陨石中 Fe 是主要元素。铁陨石是由 Ni-Fe 组成。铁陨石中的金属相实质上是 Fe-Ni-Co；Fe 含量在 79.63—93.59%（重量、下同）之间，Ni 5.52—18.85%之间，Co 0.3—1.0%之间。含有少量陨硫铁、磷铁镍矿和石墨 C。在所有球粒陨石中 Fe 的丰度在 18.40—32.96%之间。贫 Ca 无球粒陨石除顽火辉石无球粒陨石（Fe 1.02%）外，Fe 在 13.49—20.16%之间；富 Ca 无球粒陨石中除钛辉无球粒陨石（Fe 7.47%）外，Fe 在 13.93—16.60% 之间。铁石陨石中 Fe 在 48.18—52.21%之间。在石陨石和铁石陨石中主要的含 Fe 矿物是镍铁矿、陨硫铁和铁镁硅酸盐橄榄石、辉石。通常还存在少量副矿物铬铁矿 $FeCr_2O_4$ 和钛铁矿 $FeTiO_3$。Ⅰ型、Ⅱ型碳质球粒陨石中有含水镁铁硅酸盐蛇纹石（或绿泥石（Mg，Fe）$_5Al[Al_2Si_3O_{10}][OH]_8$）。磁铁矿 Fe_3O_4 和镍黄铁矿 $(Fe,Ni)_9S_8$ 作为副矿物。

Si 硅是石陨石和铁石陨石中的主要元素。多呈硅酸盐矿物橄榄石、辉石形式存在。在碳质球粒陨石中，Si/Mg 比值为1.11—1.16，普通陨石中为1.23—1.30，顽火辉石球粒陨石中为1.48—1.58。球粒陨石中 Si/Mg 比值之间的关系如图 3.6。

无球粒陨石中 Si 的丰度比球粒陨石高，因无球粒陨石中无

地信网论坛
BBS.35001.COM

表 3.5 陨石中元素的丰度

原子序数	元素	丰度(ppm)	原子序数	元素	丰度(ppm)
3	Li	3.2	47	Ag	0.5
4	Be	0.09	48	Cd	2
5	B	2.6	49	In	0.2
8	O	346000	50	Sn	20
9	F	40	51	Sb	0.4
11	Na	7000	52	Te	0.14
12	Mg	139000	53	I	1
13	Al	14000	55	Cs	0.08
14	Si	178000	56	Ba	7
15	P	1600	57	La	200
16	S	20000	58	Ce	2
17	Cl	800	59	Pr	0.8
19	K	900	60	Nd	3
20	Ca	16000	62	Sm	1
21	Sc	0.5	63	Eu	0.3
22	Ti	700	64	Gd	1.6
23	V	80	65	Tb	0.5
24	Cr	2500	66	Dy	2
25	Mn	2000	67	Ho	0.8
26	Fe	256000	68	Er	1.7
27	Co	900	69	Tm	0.3
28	Ni	14000	70	Yb	1.6
29	Cu	40	71	Lu	0.5
30	Zn	20	72	Hf	0.8
31	Ga	8	73	Ta	0.3
32	Ge	40	74	W	17
33	As	70	75	Re	0.0018
34	Se	9	76	Os	1.1
35	Bi	22	77	Zr	0.6
37	Rb	8	78	Pt	3
38	Sr	22	79	Au	0.26
39	Y	5	80	Hg	0.009
40	Zr	90	81	Tl	0.14
41	Nb	0.5	82	Pb	2

顶级地质论坛 http://bbs.35001.com/

地信网论坛
BBS.3S001.COM

续表

原子序数	元素	丰度(ppm)	原子序数	元素	丰度(ppm)
42	Mo	5	83	Bi	0.16
44	Ru	2	90	Th	0.2
45	Rh	0.6	92	U	0.05
46	Pd	0.5			

表 3.6 石陨石中氧的丰度

类 型	O% (重量)	
	范 围	
碳质球粒陨石	34.8—46.0	39.8
顽火辉石球粒陨石	27.0—36.0	31.5
古铜辉石球粒陨石	33.3—37.3	35.1
紫苏辉石球粒陨石	35.3—42.3	39.0
富钙无球粒陨石	—	42.4
贫钙无球粒陨石	42.6—48.0	45.4

金属相和亲铁元素。虽然 Si 是亲石元素，但在强还原条件下陨石中的 Si 可具亲铁性质。A.E.Ringwood (1961) 在顽火辉石球粒陨石的 Ni-Fe 相中检测出 2—5.6% (原子百分) 的 Si。顽火辉石球粒陨石的铁纹石中含 Si 1.3—3.3% (重量)。

铁陨石中 Si 低于 25×10^{-6} g/g。少数异常情况例外。

陨石中的 Si 同位素组成 δ^{30}Si 为—1.0% (与橄榄石标准对比)。S.Epstein 和 H.P.Taylor.(1970)指出，紫苏辉石无球粒陨石和顽火辉石无球粒陨石的 Si，一般比地球岩石及月岩中的 Si 轻。

Mg Mg 同样是石陨石和铁陨石中的主要元素，不同类型陨石中的 Mg 如表 3.7 所示。

从表 3.7 看出，橄榄陨铁中 Mg 的丰度最高，因其中主要矿物为橄榄石。贫钙无球粒陨石中 Mg 含量次之，其中顽火辉石无球粒陨石几乎完全由顽火辉石组成。纯橄无球粒陨石和橄辉无球粒陨石含有较高的橄榄石。紫苏辉石无球粒陨石中 Mg 较低，是由于 Fe^{2+} 部分地置换了辉石中的 Mg^{2+}。富钙无球粒陨石中的

地信网论坛
BBS.3S001.COM

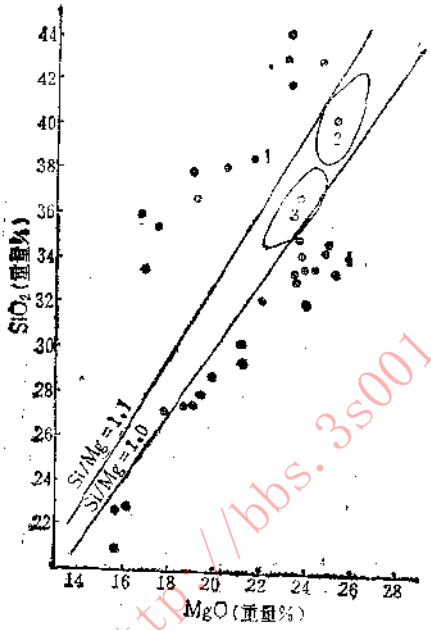


图 3.6 球粒陨石中SiO_2与MgO之间的关系

1. 顽火辉石球粒陨石；2. 68个紫苏辉石球粒陨石分析结果范围；
3. 36个古铜辉石球粒陨石分析结果范围；4. 碳质球粒陨石

Mg 明显低于球粒陨石。

Mg 通常被认为是典型的亲石元素。然而在强还原和富硫化物的顽火辉石球粒陨石中，Mg 呈固溶体存在于硫锰矿(Mn,Fe)S 中。在大部分陨石中 Mg 几乎完全结合在橄榄石和辉石中。Ⅰ型和Ⅱ型碳质球粒陨石是唯一的 Mg 呈含水镁铁硅酸盐蛇纹石（或绿泥石）形式存在。此外，Ⅰ型碳质球粒陨石中有一定数量的 Mg 呈含水硫酸盐存在。

S 相对上述四个元素来说，硫在陨石中是次要元素。各类陨石中 S 的丰度如表 3.8 所示。

S 是亲铜元素。在大多数陨石中 S 主要呈陨硫铁 FeS 形式存在，其它含 S 矿物有陨硫钙石 CaS 和陨硫铬铁矿 $FeCr_2S_4$。在Ⅰ

地信网论坛
BBS.3S001.COM

表 3.7 陨石中镁的丰度

类 型	Mg（重量%）	
	范 围	平均值
球粒陨石		
Ⅰ型碳质球粒陨石	9.44—9.70	9.56
Ⅱ型碳质球粒陨石	10.79—14.19	11.80
Ⅲ型碳质球粒陨石	13.31—14.66	14.56
古铜辉石球粒陨石	13.25—14.97	14.20
紫苏辉石球粒陨石	14.05—15.99	15.18
Ⅰ型顽火辉石	10.05—11.49	10.70
Ⅱ型顽火辉石	11.62—14.01	13.31
贫钙无球粒陨石		
顽火辉石	22.49—24.58	23.20
紫苏辉石	13.95—17.10	15.93
纯橄无球粒陨石	—	19.40
橄辉无球粒陨石	22.02—23.49	22.60
富钙无球粒陨石		
钛辉无球粒陨石	—	6.05
透辉橄无球粒陨石	—	7.25
古铜钙长无球粒陨石	7.25—12.35	9.40
钙长辉长陨石	3.86— 5.08	4.29
铁石陨石		
橄榄陨铁（橄榄石）	25.80—29.25	28.01
中铁陨石（硅酸盐）	7.35—13.61	8.95

型和Ⅱ型碳质粒陨石中 S 主要以游离 S、硫酸盐矿物和有机化合物形式存在。而在Ⅲ型碳质球粒陨石中 S 的矿物是镍黄铁矿$(Fe,Ni)_9S_8$。此外，石陨石中还发现有黄铁矿 FeS_2、闪锌矿 ZnS、方黄铜矿 $CuFe_2S_3$、黄铜矿 $CuFeS_2$ 和墨铜矿 $CuFeS_2$ 等硫化物。铁陨石中发现的硫化物有硫铜铬矿 $Cu_8Fe_3Cr_{11}S_{18}$、硫铬矿 Cr_3S_4。

Ca 钙是石陨石和铁石陨石中的次要元素，其丰度如表 3.9 所示。

从表 3.9 看出，除富钙无球粒陨石和中铁陨石中 Ca 丰度高和橄榄陨铁中 Ca 为微量外，在其它类型陨石中 Ca 含量约为 1%

高级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

地信网论坛
BBS.35001.COM

表 3.8 陨石中碳的丰度

类 型	S（重量%）	
	范 围	平均值
球粒陨石		
Ⅰ型碳质球粒陨石	5.06—6.70	5.90
Ⅱ型碳质球粒陨石	2.80—5.44	3.42
Ⅲ型碳质球粒陨石	1.31—2.86	2.19
古铜辉石球粒陨石	0.92—2.63	1.93
紫苏辉石球粒陨石	0.78—2.87	2.11
Ⅰ型顽火辉石	5.65—6.12	5.85
Ⅱ型顽火辉石	2.62—4.44	3.32
贫钙无球粒陨石		
顽火辉石	0.32—0.46	0.39
紫苏辉石	0.13—0.63	0.38
橄辉无球粒陨石	0.33—0.58	0.50
富钙无球粒陨石		
钛辉无球粒陨石	—	0.45
透辉橄无球粒陨石	—	0.06
古铜钙长无球粒陨石	0.10—0.48	0.27
钙长辉长陨石	0.02—0.51	0.20
铁石陨石		
橄榄陨铁	—	0.19
中铁陨石	0.22—4.64	1.10
铁陨石	0.007—0.63	

左右。而且在不同球粒陨石中 Ca 含量很近似，其中Ⅱ型碳质球粒陨石中 Ca 较高，这与存在富 Ca 矿物钙长石 $Ca[Al_2Si_2O_8]$ 和钙铝黄长石 $Ca_2Al_2SiO_7$ 有关。不同陨石中 Ca 含量的变化及其与 FeO 之间的关系，从图 3.7 可更明显地看出。

从图 3.7 明显看出，钛辉无球粒陨石和透辉橄无球粒陨石中 Ca 最富，Ca 主要以富钙辉石存在。而在其它富钙无球粒陨石中 Ca 以钙斜长石 $Ca[Al_2Si_2O_8]$ 存在．橄榄陨铁中的 Ca 呈固体溶液存在于橄榄石中。

Ca 是典型的亲石元素，然而在强还原和富硫化物的顽火辉石球粒陨石和顽火辉石无球粒陨石中有些 Ca 呈硫化物陨硫钙石

质论坛：http://bbs.35s001.com/

地信网论坛
BBS.3S001.COM

表 3.9 陨石中钙的丰度

类 型	Ca（重量%）	
	范 围	平均值
球粒陨石		
Ⅰ型碳质球粒陨石	0.87—1.34	1.06
Ⅱ型碳质球粒陨石	1.11—1.63	1.34
Ⅲ型碳质球粒陨石	1.40—1.87	1.70
古铜辉石球粒陨石	1.15—1.22	1.19
紫苏辉石球粒陨石	1.22—1.35	1.28
Ⅰ型顽火辉石	0.81—0.87	0.84
Ⅱ型顽火辉石	0.85—0.98	0.90
贫钙无球粒陨石		
顽火辉石	0.47—1.16	0.80
紫苏辉石	0.54—1.88	1.02
纯橄无球粒陨石	—	0.37
橄辉无球粒陨石	0.31—0.97	0.62
富钙无球粒陨石		
钛辉无球粒陨石	—	17.50
透辉橄无球粒陨石	—	10.85
古铜钙长无球粒陨石	2.87—5.78	4.47
钙长辉长陨石	7.15—8.20	7.65
铁石陨石		
橄榄陨铁（橄榄石）	0.002—0.0075	0.0046
中铁陨石（硅酸盐）	2.07—5.66	4.05

CaS 存在。在普通球粒陨石中，Ca 分布在许多矿物如氯磷灰石 $Ca_5[PO_4]_3Cl$、透辉石 $CaMg[Si_2O_6]$ 中，并呈固溶体分散在斜方辉石（包括顽火辉石和紫苏辉石）和钠斜长石 $Na[AlSi_3O_8]$ 中。

Al 铝同样是陨石中的次要成分。不同陨石中 Al 的丰度如表 3.10 所示。

从表 3.10 看出，富钙无球粒陨石（除透辉橄无球粒陨石）和中铁陨石中富 Al。因钛辉无球粒陨石中含有富铝辉石，而古铜钙长无球粒陨石、钙长辉长陨石和中铁陨石富含斜长石。在球粒陨石中，Ⅱ型碳质球粒陨石较富 Al。这主要与存在富铝矿物尖晶石 $MgAl_2O_4$、钙长石 $Ca[Al_2Si_2O_8]$ 和钙铝黄长石 $Ca_2Al_2SiO_7$

地信网论坛
BBS.35001.COM

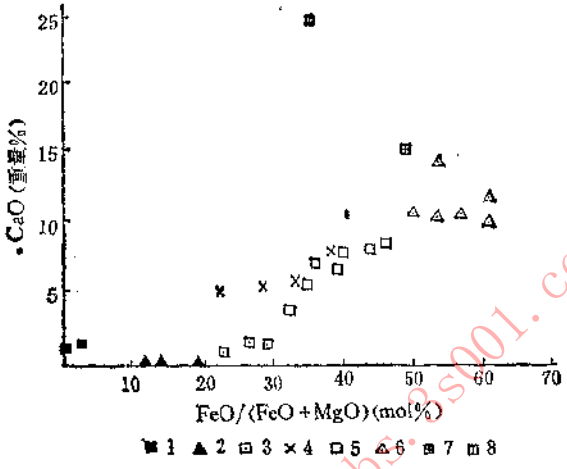


图 3.7　陨石中CaO与FeO/(FeO+MgO)之间的关系
1. 顽火辉石无球粒陨石；2. 橄榄陨铁；3. 紫苏辉石无球粒陨石；4. 中铁陨石；5. 古铜钙长无球粒陨石；6. 钙长辉长陨石；7. 透辉橄无球粒陨石；8. 钛辉无球粒陨石

有关。

Al 在陨石中是典型的亲石元素，不具亲铜性或亲铁性。在大多数陨石中 Al 几乎完全呈斜长石存在。

Ni　镍存在于所有陨石中。具有明显的亲铁性，所以绝大部分以 Ni-Fe 金属相形式存在。在没有金属相的碳质球粒陨石中，Ni 具亲铜性，以镍铁硫化物镍黄铁矿 $(Fe,Ni)_9S_8$ 形式存在。Ni大量富集在铁陨石中，其丰度介于 6—30%（重量）之间，在个别情况下，Ni>30%。铁陨石中 Ni 含量变化情况见图 3.1。其它陨石中的 Ni 含量如表 3.11 所示。

从表 3.11 看出，橄榄陨铁和中铁陨石富 Ni，这与 Ni 呈金属相存在有关。

陨石中元素的丰度变化趋势与太阳、地球大体上是一致的，即随原子序数的增加丰度减小，并且偶数元素大于奇数元素（图

地信网论坛
BBS.3S001.COM

表 3.10 陨石中铝的丰度

类 型	Al（重量%）	
	范 围	平均值
球粒陨石		
Ⅰ型碳质球粒陨石	0.80—0.87	0.85
Ⅱ型碳质球粒陨石	0.98—1.21	1.08
Ⅲ型碳质球粒陨石	1.27—1.64	1.37
古铜辉石球粒陨石	0.89—1.12	1.01
紫苏辉石球粒陨石	1.00—1.31	1.10
Ⅰ型顽火辉石	0.71—0.84	0.79
Ⅱ型顽火辉石	0.76—0.93	0.85
贫钙无球粒陨石		
顽火辉石	0.10—1.40	0.50
紫苏辉石	0.33—1.51	0.80
纯橄无球粒陨石	—	0.71
橄辉无球粒陨石	0.17—0.46	0.30
富钙无球粒陨石		
钛辉无球粒陨石	—	4.62
透辉橄无球粒陨石	—	0.92
古铜钙长无球粒陨石	2.70—5.02	4.20
钙长辉长陨石	6.09—8.28	6.50
铁石陨石		
橄榄陨铁	0.001—0.024	0.0095
中铁陨石	3.28—6.15	4.63

3.8)。因此推断，陨石来源于太阳物质。

一般来说，碳质球粒陨石中亲铜元素含量高。例如碳质球粒陨石中 Bi 和 Hg 的浓度比普通球粒陨石分别高 40 倍和 90倍。

3.2.3 氧同位素组成

氧由三种天然稳定同位素组成：^{16}O、^{17}O 和 ^{18}O。它们的丰度（%）变化范围分别为 99.7539—99.7771、0.035—0.0407 和 0.1879—0.2084；其平均值分别为 99.762、0.038 和 0.200 (N. E.Holden，1980)。稳定同位素组成以 δ 值来表示。δ 值是指样品与工作标准之间两同位素比值的千分偏差。如下式表示：

资源地质论坛：http://bbs.3s001.com/

地信网论坛
BBS.35001.COM

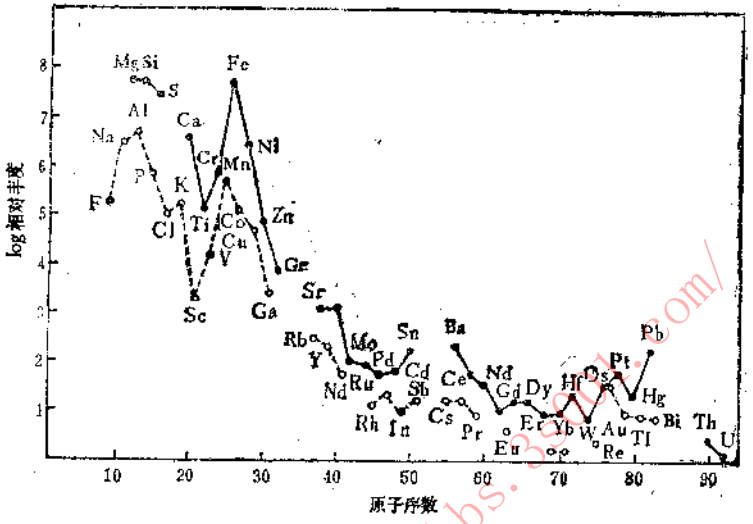


图 3.8 碳质球粒陨石中元素的丰度

$$\delta(‰) = \left(\frac{R_{样品} - R_{标准}}{R_{标准}}\right) \times 1000$$

R 通常代表高丰度的两同位素比值。对氧同位素组成来说，δ 值为

$$\delta^{18}O(‰) = \left\{\frac{(^{18}O/^{16}O)_{样品} - (^{18}O/^{16}O)_{标准}}{(^{18}O/^{16}O)_{标准}}\right\} \times 1000$$

1. 陨石矿物的氧同位素组成

陨石中氧同位素组成随某中主要矿物不同而异。石陨石中共生矿物的 $\delta^{18}O$ 按下列顺序增加：橄榄石、辉石、斜长石、游离硅，如图 3.9 所示。

从图 3.9 看出，石陨石中游离硅最富 ^{18}O，而橄榄石中 ^{18}O 最低。并且不同陨石中斜长石与辉石之间的分馏很近似，仅相差 0.2—1.0‰。

虽然陨石中共生矿物 $\delta^{18}O$ 有一定变化趋势，但同一矿物在不同陨石中，其 $\delta^{18}O$ 值有所差异。兹简述如下。

地信网论坛
BBS.35001.COM

表 3.11 陨石中镍的丰度

类 型		Ni（重量%） 范 围	平均值
球粒陨石			
Ⅰ型碳质球粒陨石		0.75—1.09	0.98
Ⅱ型碳质球粒陨石		1.17—1.34	1.23
Ⅲ型碳质球粒陨石		1.23—1.50	1.33
古铜辉石球粒陨石		1.21—1.93	1.63
紫苏辉石球粒陨石		0.39—1.48	1.10
Ⅰ型顽火辉石		1.66—1.95	1.81
Ⅱ型顽火辉石		1.11—1.96	1.53
贫钙无球粒陨石			
顽火辉石		0.0065—0.025	0.016
紫苏辉石		0.0013—0.014	0.0075
纯橄无球粒陨石		—	0.06
橄辉无球粒陨石		0.09—0.23	0.13
高钙无球粒陨石			
透辉橄无球粒陨石		—	0.099
古铜钙长无球粒陨石		—	0.0013
钙长辉长陨石		0.0009—0.002	0.0013
铁石陨石			
橄榄陨铁	橄榄石	0.004—0.007	0.0053
	金属相	7.9—16.14	10.5
	全分析	—	4.66
古铁陨石	金属相	7.6—8.8	8.2
	全分析	3.2—4.8	4.2

橄榄石 从图 3.9 看出，球粒陨石中 $\delta^{18}O$ 的平均值约为 +4.5‰。陨石的氧同位素研究资料表明，球粒陨石中橄榄石的 $\delta^{18}O$ 约在 +4.3—+5.1‰之间，而橄榄陨铁中橄榄石的 $\delta^{18}O$ 在 +3.4—+4.0‰之间。明显低于球粒陨石。

辉石 陨石中辉石的 $\delta^{18}O$ 分布如图 3.10。

如图 3.10 所示，除四个样品外，其余辉石样品的 $\delta^{18}O$ 值明显分为两组：(1) $\delta^{18}O$ 在 +3.7—+4.4‰之间；(2) $\delta^{18}O$ 在 +5.3—+6.3‰之间。这与其矿物及化学组分有关。所有玄武质无球

原始地质论坛：http://bbs.35001.com/

地信网论坛
BBS.35001.COM

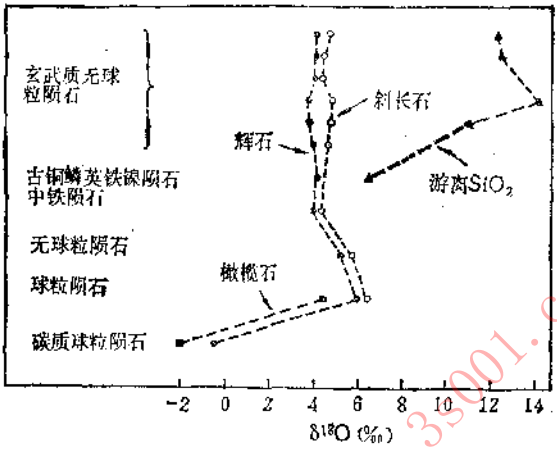


图 3.9 陨石中共生矿物的氧同位素组成

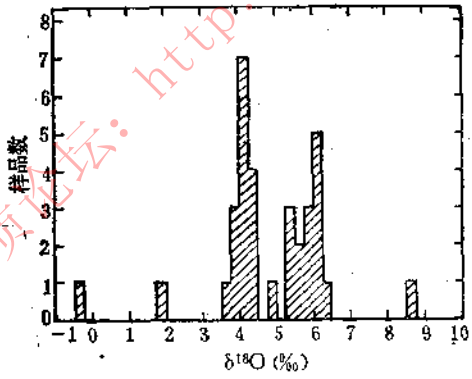


图 3.10 陨石中辉石的$\delta^{18}O$分布频率图

粒陨石、紫苏辉石无球粒陨石和中铁陨石中的辉石属低 ^{18}O 组；而古铜辉石-橄榄石球粒陨石和紫苏辉石-橄榄石球粒陨石以及顽火辉石球粒陨石和顽火辉石无球粒陨石中的辉石均属高 ^{18}O 组。不论低 ^{18}O 组或高 ^{18}O 组，它们与其不同化学组分均显出一定的

顶级地质论坛：http://bbs.35001.com/

地信网论坛
BBS.3S001.COM

关系。如图 3.11。

从图 3.11 看出，低 ^{18}O 组辉石的 Fe/(Fe+Mg)比值变化是连续的，而高 ^{18}O 组辉石的变化不连续。另外，低 ^{18}O 组和高 ^{18}O 组辉石在 Na、K 含量上也显出一定的特征（图 3.12）。低 ^{18}O 组

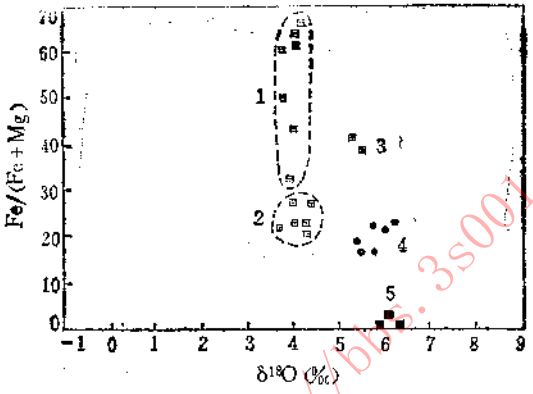


图 3.11 陨石辉石中 $\delta^{18}O$ 与 Fe/(Fe+Mg)之间的关系
1. 玄武质无球粒陨石；2. 紫苏辉石无球粒陨石；3. 透辉橄无球粒陨石；4. 球粒陨石；5. 顽火辉石无球粒陨石

辉石 Na 和 K 低，高 ^{18}O 组辉石 Na 和 K 高。从辉石中 $\delta^{18}O$ 与 Fe/(Fe+Mg)及 Na 和 K 之间关系可以推断，辉玻无球粒陨石和透辉橄无球粒陨石与球粒陨石的部分熔融或结晶分异作用有关，因为只有在这种情况下，Fe/(Fe+Mg)和 Na、K 才能比球粒陨石高。它们的 $\delta^{18}O$ 近似，被认为是形成辉玻无球粒陨石和透辉橄无球粒陨石的熔融体曾与球粒陨石物质进行了同位素平衡交换。

斜长石 从图 3.9 已知，斜长石中 $\delta^{18}O$ 的变化与辉石非常平行。低 ^{18}O 组陨石中斜长石的 $\delta^{18}O$ 为 +4.2—+4.9‰，高 ^{18}O 组斜长石的 $\delta^{18}O$ 为 +5.8—+6.5‰。并且高 ^{18}O 组陨石中斜长石的 Na 含量也较高（图 3.13）。

游离二氧化硅 据研究资料，玄武质无球粒陨石中的游离 SiO_2 富 ^{18}O，因为它结晶很晚，其 $\delta^{18}O$ 值为 +9—+13‰。玻

地信网论坛
BBS.3S001.COM

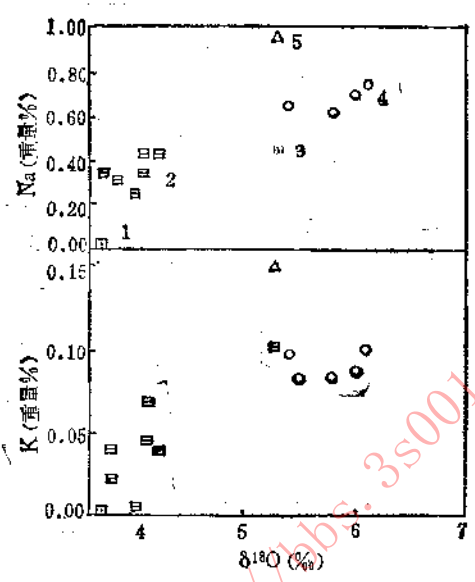


图 3.12 辉石中$\delta^{18}O$与Na和K之间的关系

1. 紫苏辉石无球粒陨石；2. 玄武质无球粒陨石；3 透辉橄无球粒陨石
4. 球粒陨石；5. 辉玻无球粒陨石

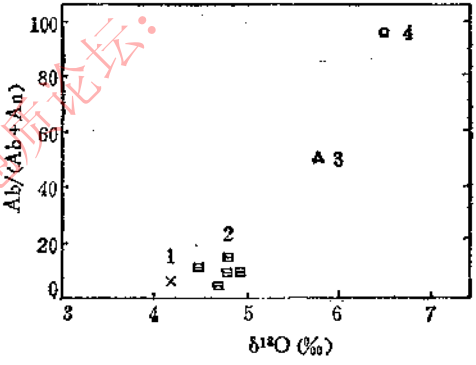


图 3.13 斜长石中$\delta^{18}O$与Ab/(Ab+An)之间的关系(Ab=钠长石，An=钙长石)

1. 中铁陨石；2. 玄武质无球粒陨石；3. 辉玻无球粒陨石；
4. Bruderheim(无中译名)

顶级地信论坛：http://bbs.3s001.com/

地信网论坛
BBS.3S001.COM

陨石的 $\delta^{18}O$ 为 + 9 —+ 11‰，认为其形成与玄武质无球粒陨石的部分熔融有关。玻陨石与从辉长岩岩浆分异形成的地球岩石花岗岩或花岗斑岩相比，富 Fe，贫 Na 和 K。

2．碳质球粒陨石的氧同位素组成

碳质球粒陨石的 $\delta^{18}O$ 变化范围大，而且从Ⅰ型碳质球粒陨石到Ⅱ型以至Ⅲ型，$\delta^{18}O$ 依次减少，如图 3.14。碳质球粒陨石

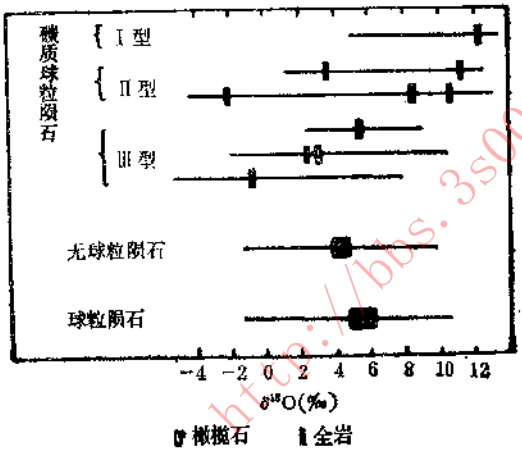


图 3.14 陨石全岩和碳质球粒陨石中橄榄石的 $\delta^{18}O$ 值

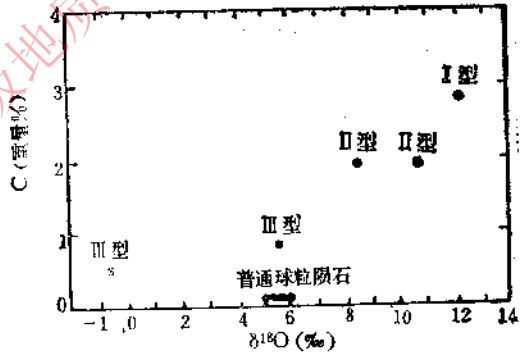


图 3.15 碳质球粒陨石的 $\delta^{18}O$ 与其C含量关系

顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

地信网论坛
BBS.35001.COM

的 $\delta^{18}O$ 变化范围为 -0.8—$+12.2‰$，比无球粒陨石和普通球陨石变化范围大 10—15 倍左右。另外，碳质球粒陨石的 $\delta^{18}O$ 与 C 含量有一定关系（图 3.15）。$\delta^{18}O$ 与 C 含量之间显出正相关关系。

碳质球粒陨石的 δD 变化范围为 -13.0—$+35.8‰$，$\delta^{13}C$ 为 -18.8—$-3.7‰$。

根据碳质球粒陨石和普通球粒陨石的 $\delta^{18}O$ 差别大，推断碳质球粒陨石不是由于橄榄石-紫苏辉石球粒陨石或橄榄石-古铜辉石球粒陨石的低温热水蚀变所产生，即不是普通球粒陨石的派生产物，而是陨石矿物的机械混合物。

3. 陨石与地球岩石的 $\delta^{18}O$ 对比

根据陨石与地球岩石中辉石的 $\delta^{18}O$ 对比，发现后者 $\delta^{18}O$ 更接近球粒陨石（图 3.16）。此外，地球辉长岩中斜长石比陨石斜长石富 ^{18}O 约 1.5—3.0‰。

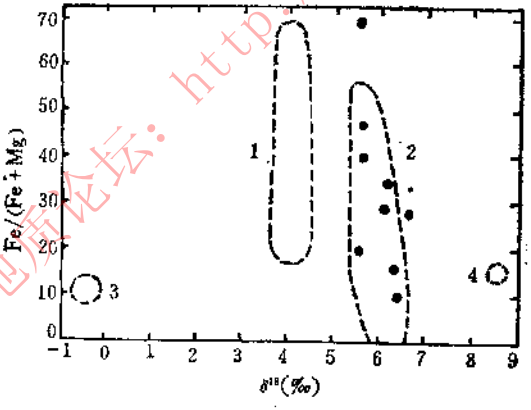


图 3.16 陨石和地球岩石中辉石的 $\delta^{18}O$ 对比
1,2 虚线分别表示无球粒陨石和球粒陨石；
3,4 虚线分别表示碳质球粒陨石和橄辉无球粒陨石。
黑圆点表示地球岩石中的辉石

从全岩来说，地球辉长岩和玄武岩的 $\delta^{18}O$ 相同，并与地质年代或地区无关，比地球超铁镁质岩石富 $\delta^{18}O$ 约 1—2‰；而玄

顶级地质论坛：http://bbs.35001.com

地信网论坛
BBS.35001.COM

武质无球粒陨石比球粒陨石或地球岩石的 ^{18}O 均低（图 3.17）。因此，有人认为，玄武质无球粒陨石不是由球粒陨石或与超铁镁质岩石成分相似的物质形成。M.B.Duke(1964) 提出，玄武质无球粒陨石可能来自月球表面。总之，这些不同观点有待于进一步深入探讨。

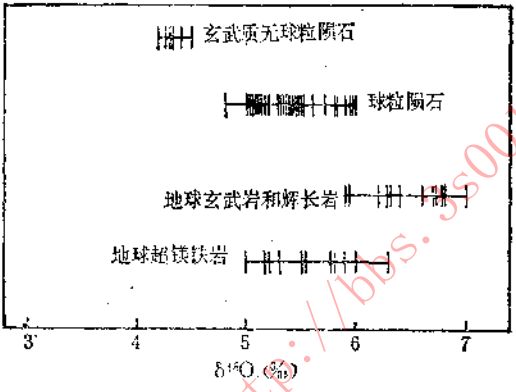


图 3.17 陨石与地球岩石的$\delta^{18}O$之对比

3.2.4 硫同位素组成

硫由四种天然稳定同位素组成：^{32}S、^{33}S、^{34}S 和 ^{36}S。它们的丰度（%）变化范围分别为 94.638—95.253、0.731—0.780、4.001—4.562 和 0.0153—0.0199；其平均值分别为95.02、0.75、4.21 和 0.02（N.E.Holden，1980）。硫同位素组成如下式表示：

$$\delta^{34}S(‰)=\left\{\frac{(^{34}S/^{32}S)_{样品}-(^{34}S/^{32}S)_{标准}}{(^{34}S/^{32}S)_{标准}}\right\}\times 1000$$

陨石中硫的丰度及其分布的广泛性次于氧，但硫也是陨石的重要组成元素之一，特别对陨硫铁来说更显重要。

通过大量实验研究，发现不同类型陨石的硫同位素组成比较恒定。因此 1962 年在美国召开的硫同位素生物地球化学讨论会

地信网论坛
BBS.35001.COM

上，确定以美国亚利桑那州（Arizona）的卡阳迪阿布洛（Canyon Diablo）陨石中陨硫铁的硫同位素组成作为统一标准；其中$^{32}S/^{34}S$—22.220，$^{34}S/^{32}S$—0.0450045，$\delta^{34}S$—0‰。

根据陨石中硫同位素的研究资料，球粒陨石中$\delta^{34}S$的变化范围为－1.6—＋1.1‰，碳质球粒陨石的$\delta^{34}S$为－0.8—＋3.0‰；无球粒陨石的$\delta^{34}S$为－5.7—0.0‰，铁陨石的$\delta^{34}S$为0.0—＋0.4‰。可以看出，无球粒陨石的个别样品的$\delta^{34}S$偏离较大。据推测这种偏离与陨石中矿物的分布不均匀有关。总的来讲，陨石中硫同位素组成的变化范围小，一般在－0.7—＋0.5‰之间。

为了进一步证实陨石中硫同位素组成的均一性，Soder等人（1965）测定了陨石中的微量同位素$\delta^{33}S$和$\delta^{36}S$的组成。除个别样品外，前者的变化范围为－0.8—＋0.5‰，后者为－0.1—＋2.9‰。并进一步计算出陨石中硫同位素之间的关系为$\delta^{34}S$–1.94$\delta^{33}S$，$\delta^{36}S$—1.90$\delta^{34}S$。由此得出结论：(1)核合成以后，形成太阳系物质的气体和尘埃发生了均一化作用。形成陨石的物质也未遭受强烈的中子照射，因为中子照射可以产生大量同位素^{33}S和^{36}S；(2)陨石中硫化物的硫同位素变化是，原始行星形成早期阶段所进行的化学和物理作用引起的。

我国吉林陨石的硫同位素组成变化范围同样也很小，$\delta^{34}S$为－1.58—－0.08‰（裘秀华等，1982）。表明陨石中硫同位素的分馏作用不明显，基本保持了原始的均一特征。

3.3 陨石成因[6,7]

陨石象地球一样，有其形成和演化的过程，虽然对陨石的成因观点不尽相同，但趋于公认的是，陨石和地球及月球同属一太阳系。陨石的形成和演化与下列过程有关。

1. 太阳星云物质的凝聚和分馏

太阳星云物质中元素大规模合成的时间距今约54亿年。星云物质温度逐渐降低，当冷却到约1300℃时，高温难熔元素凝

地信网论坛
BBS.35001.COM

聚，形成陨石中的难熔矿物，如碳硅石 SiC、石墨 C、刚玉Al_2O_3、钛铁矿 $FeTiO_3$ 和铬铁矿 $FeCr_2O_4$ 等。继续冷却到约1300—1100℃时，形成陨石中的金属相矿物铁纹石 α-(Fe,Ni)、镍纹石 γ-(Fe,Ni)。当温度约在1200—900℃范围时，镁、钙的硅酸盐产生凝聚，形成单斜辉石，斜方辉石和橄榄石等硅酸盐相的主要矿物，也是陨石中球粒和基质的主要形成阶段。根据对我国吉林陨石的研究，其中橄榄石和辉石的凝聚温度约在1200—1000℃范围内。

绝大部分星云物质凝聚后，碱金属和碱土金属硅酸盐矿物约在800—700℃范围凝聚，如长石、石英 SiO_2、钙铁榴石 $Ca_3Fe_2[SiO_4]_3$、白磷钙矿 $3CaO\cdot P_2O_5$ 和方钠石 $Na_8[AlSiO_4]_6Cl_2$ 等。当星云温度继续降低约到700—300℃时，星云内残余的大量 H_2S、H_2 和 H_2O 等气体，与星云中已凝聚的镍铁金属起反应形成硫化物，如黄铁矿、黄铜矿、陨硫铁、磁黄铁矿 FeS、磷铁镍矿和闪锌矿等。根据吉林陨石气液相包裹体的研究，这些硫化物的形成温度约为500℃。

星云中已凝聚的物质逐渐聚集形成团块，温度为300—100℃。当星云物质继续冷却，温度为100℃以下时，大量含水硅酸盐凝聚，形成透闪石 $Ca_2Mg_5[Si_4O_{11}]_2[OH]_2$、黑云母 $K(Mg,Fe)_3[AlSi_3O_{10}][OH,F]_2$、蛇纹石 $Mg_6[Si_4O_{10}][OH]_8$ 和方解石 $CaCO_3$、菱铁矿 $FeCO_3$、萤石 CaF 等，组成陨石的基质部分。

星云中残留的 CH_4、NH_3、H_2O、H_2、CO、H_2S 等气体，在磁铁矿、含水硅酸盐等催化组分的作用下可形成各种有机质。据测定，吉林陨石中C含量约为0.125%，氨基酸含量约为2.87 ppm。大量凝聚物的迅速聚集，最后形成陨石母体。陨石母体形成的时间距今大约45—46亿年。陨石母体形成时，可能由于 ^{235}U 的诱发裂变能、中等寿期核素的衰变能和重力能，使母体迅速加热，发生热变质。陨石母体热变质的最高温度接近800℃。经过热变质后，发生热扩散，温度降低，产生结晶分异。

2. 陨石母体的破裂

地信网论坛
BBS.3S001.COM

由于小行星的碰撞，使陨石母体破裂，形成碎片即为陨石。

3．陨石球粒的形成

陨石球粒和基质中均含有上述各个凝聚阶段的矿物，表明从金属硅酸盐分馏到较晚期硫化物凝聚的漫长过程中，即从1300—300℃温度范围内都有球粒的形成。

研究陨石是认识宇宙天体和行星的成分、性质及其演化的重要途径，并对了解地球物质组成和内部构造及其起源，也是十分必要的。目前认为陨石的物质组成是代表太阳星云的平均化学组成，也是形成地球的原始物质。

参 考 文 献

〔1〕 南京大学地质学系，《地球化学》，科学出版社，32—37（1977）。
〔2〕 G. J. McCall, "Meteorites and their Origens", David and Charles: Newton Abbot, 99—153 (1973)。
〔3〕 J. T. Wasson, "Meteorites", Springer-Verlag, 55—64 (1974)。
〔4〕 B. Mason (ed.), "Handbook of Elemented Abundances in Meteorites", Gordon and Breach, Science Publishers, Inc., 4—8, 100—138 (1971)。
〔5〕 Г.В.Войткевич, "Химическая эволюция солнечной системы", Наука, 22—26(1979).
〔6〕 H. P. Taylor, M. B. Duke, L. T. Silver, S. Spstein *Geochimica et Cosmochmica Acta*, 29 (5), 489 (1965)。
〔7〕 欧阳自远、谢先德、王道德，地球化学，（1），1（1978）。
〔8〕 В.А.Гриненко, Л.Н.Гриненко, "Геохимия цэотолы серы", Наука, 33—38(1974)。

顶级地质论坛 http://bbs.3s001.com/

地信网论坛
BBS.35001.COM

41.4 月球的化学组成

自 1969 年 7 月至 1972 年 12 月，美国“阿波罗”宇宙飞船先后 6 次在月球表面着陆，采集了月岩和月球土壤样品。1970年以后苏联“月球自动站”也相继在月球上着陆，并采回样品。从此以后，世界上许多国家对月球的岩石学、矿物学、地球化学、宇宙成因核素、稀有气体等进行了多方面的研究。这些研究成果有助于了解和探索月球的成因及其演化历史；同时对探索地球起源以及太阳系的演化都有重要意义。

月球是地球的卫星。月球与地球之间的平均距离为 384402 km，月球的直径 3476 km，相当于地球的 0.2723 倍；体积 $2.119\times10^{10}km^3$，相当于地球的 0.0203 倍；质量 $7.353\times10^{25}g$，相当于地球的 0.0123 倍；密度 $3.34\ g/cm^3$，相当于地球的 0.6 倍。月球表面高低不均，高者称为高（陆）地，低者称为月海。没有大气圈和水圈。具强还原环境。月球高地岩石的典型特征是残留有许多从前形成的气孔；而月海岩石中 S、Se、Te、F、Cl、Br 含量远比月球高地岩石高。月岩内发现有多种有机化合物和氨基酸，没有发现生命物质存在。月球年龄一般认为是 46 亿年，与地球年龄相同。

4.1 月岩的化学组成[1—3]

根据宇宙飞船从月球表面不同地点采回的样品，经矿物学和化学的研究，表明月球表面 95% 以上的物质是玄武岩，但其化学组分不完全相同，这与分离自围绕太阳的灰尘和气体原始物质各异有关。少数月岩样品特别富 SiO_2，类似花岗岩。有些样品或富斜长石，或富含钾、稀土和磷。富钾、稀土和磷的月岩，称之为克里普岩（KREEP)岩，但基本上还是玄武岩质物质。它们的平均化学组成分如表 4.1 所示。

地信网论坛
BBS.3S001.COM

表 4.1 月岩的主要化学组分（%）

组 分	月海玄武岩[1]	KREEP玄武岩[2]	富斜长石岩[3]	富SiO_2岩[4]
SiO_2	40.70	47.6	44.08	59.7
TiO_2	11.00	1.7	0.02	1.3
Al_2O_3	9.43	17.2	35.49	16.2
Cr_2O_3	0.32	0.17	0.20	0.2
FeO	17.42	9.4	0.23	10.7
MgO	7.34	9.1	0.09	—
CaO	10.52	10.2	19.68	7.1
Na_2O	0.49	1.0	0.34	1.0
K_2O	0.18	0.7	0.01	1.7
P_2O_5	0.12	1.0	—	—
MnO	0.23	—	—	0.16

1) 13个样品的平均值；
2) 29个样品的平均值；
3) 一个很纯的斜长石样品；
4) “阿波罗-12”岩石样品12013。

KREEP岩的化学组成类似地球海洋拉斑玄武岩（%）(SiO_2 49.15，TiO_2 2.09，Al_2O_3 15.09，FeO 7.58，Fe_2O_3 3.35，MgO 7.75，CaO 10.61，Na_2O 2.23，K_2O 0.3，P_2O_5 0.23，MnO 0.17）。

根据月球岩浆岩矿物成分的研究可得出三相图 Ol-An-Q（橄榄石-钙长石-石英），如图 4.1 所示（Opx——辉石，Sp——尖晶石）。

图 4.1 表明，辉长斜长岩的形成温度很高，其成分变化与钙长石的分馏和聚集有关。KREEP 玄武岩也是位于高温范围，但其成分移向 Ol-An 共结方向，其成分变化也取决于钙长石的分馏。

碱高 Ti 高的月海玄武岩反映了其岩浆分异作用温度低，所以它们的变化线趋向 An-Q-Opx共结线。许多高Al 玄武岩（TiO_2 含量中等，而碱高）属于高温月海玄武岩系列。

月球中超基性岩、酸性岩为数甚少，研究不多。因此未列出

地信网论坛
BBS.3S001.COM

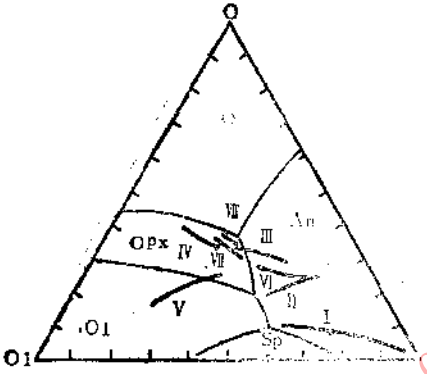


图 4.1 月球主要类型岩浆岩三相图 Ol-An-Q的变化曲线
Ⅰ. 辉长斜长岩；Ⅱ. KREEP玄武岩；Ⅲ—Ⅷ. 月海玄武岩，其间差别依次为碱和 Ti 低，Al 高；碱和 Ti 低，Si 高；碱和 Ti 低，Mg 高；Ti 低 Al 高；碱低 Ti 高；碱高 Ti 高

其化学组分。

表 4.1 中所列化学组分是月岩中分布最广的 11 种氧化物。SiO_2 分布更广，而且在许多样品中其含量稳定，约在 40—47% 左右。只有“阿波罗-12”一个岩石样品例外，其中 SiO_2 含量约 60%，成分类似花岗岩。从表 4.1 看出，TiO_2、Al_2O_3、FeO、MgO 的含量变化大。而且月球高地玄武岩中 CaO 含量增高。

若将月球玄武岩与玄武岩质无球粒陨石及地球玄武岩相比，可以看出它们在一些主要组分之间的相互关系。CaO 与 Al_2O_3 之间的关系如图 4.2 所示。

从图 4.2 看出，地球玄武岩和月球玄武岩主要分布在斜线的两侧，即地球上的海洋山脊玄武岩、冰岛玄武岩和月球上的非月海玄武岩富 Al_2O_3，Al_2O_3/CaO 比值比陨石高；而地球上的标准覆石玄武岩和月球上的月海玄武岩贫 Al_2O_3，Al_2O_3/CaO 比值比陨石低。

月球玄武岩、玄武质无球粒陨石和地球玄武岩的 FeO 与 MgO、FeO 与 TiO_2、K_2O 与 Na_2O 之间的关系分别如图 4.3 、图

地信网论坛
BBS.3S001.COM

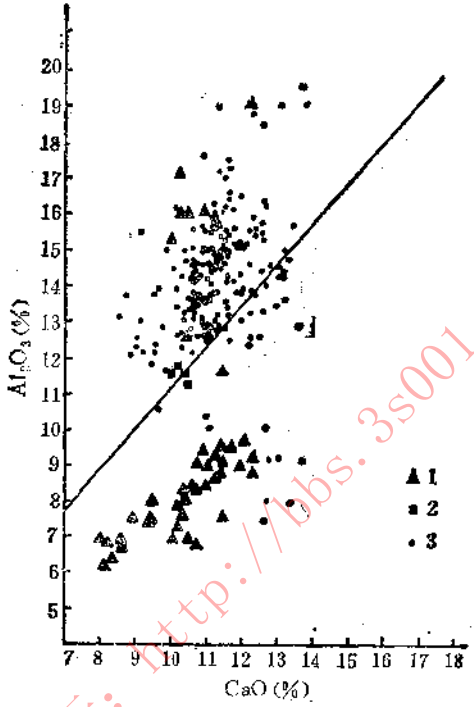


图 4.3 月球玄武岩、玄武质无球粒陨石和地球玄武岩中 CaO 和 Al_2O_3 的含量

1. 月球玄武岩；2. 玄武质无球粒陨石；3. 地球玄武岩，斜线表示球粒陨石和玄武质无球粒陨石的位置

4.4、图 4.5 所示。

从图 4.3 看出，月球玄武岩和地球玄武岩在 FeO 含量上具有一个明显的间断；而且前者的 FeO 高于后者。月球玄武岩中 MgO 含量的增高可能是橄榄石聚集的结果。

从图 4.4 看出，月球玄武岩相对地球玄武岩具有较高的 TiO_2；而“阿波罗-11”玄武岩的 TiO_2 具有最大值。玄武质无球粒陨石中 TiO_2 的含量最低。

从图 4.5 看出，月球玄武岩和陨石物质的 K_2O/Na_2O 比值是一致的；而比地球玄武岩的 K_2O/Na_2O 比值高。

地信网论坛
BBS.3S001.COM

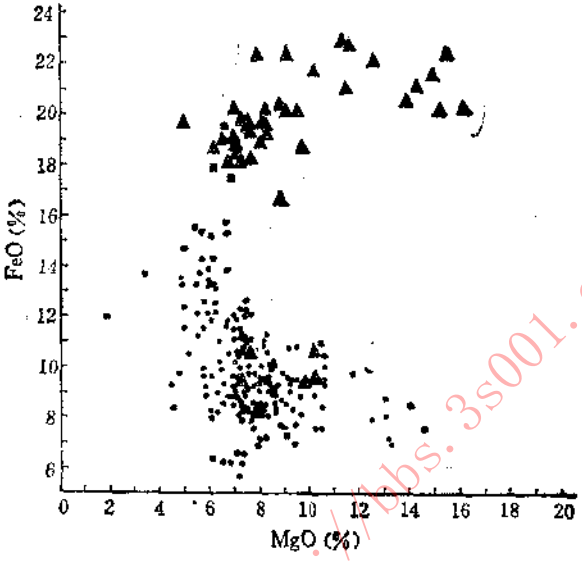


图 4.3 月球玄武岩、玄武质无球粒陨石和地球玄武岩中 FeO 与MgO 之间的关系（图例同图4.2）

总的看来，月球玄武岩的化学组分比地球玄武岩的变化大。因月球体积小，其演化历史比地球快得多。

除上述主要组分之外，一些微量元素对月球来说也表现出明显的特点。如 Co、Ni、Pt 族元素、稀土元素、U、Th 等。P. W. Gast(1972)将月球中的微量元素分为三类：

(1)亲铁元素，包括 Au、Ge、Ru、Rh、Pd、Re、Os、Ir、Pt、Ni、Co 等，常与 Fe 伴生在陨石中，这些元素在月球玄武岩中较地球贫，而地球较陨石贫（图 4.6）。这种情况证明月球内部的地球化学作用不同于地幔。月岩中最贫的元素之一 Au，比地球少 100 多倍。另一方面月球表土中 Au 显著增多，这是陨石物质带入月球表面的标志之一。

(2) 挥发性元素，这是一组低熔点的元素，熔点低于327℃。包括 Pb、Tl、In、Hg 以及近似的 Zn、Cd、Cl、Br。它们在

地信网论坛
BBS.3S001.COM

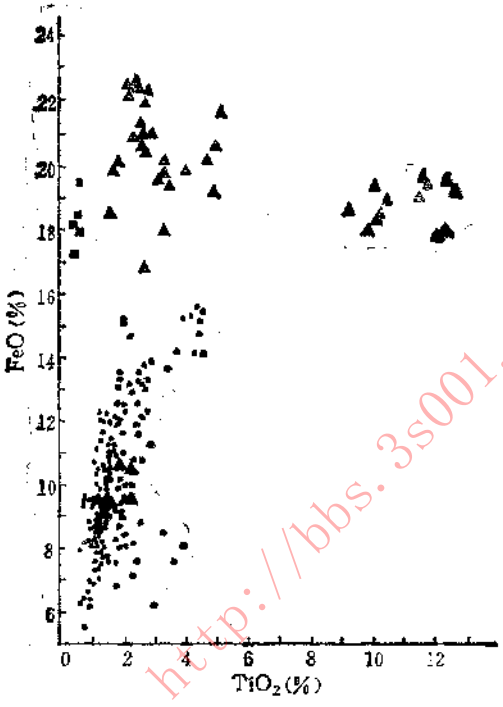


图 4.4 月球玄武岩、玄武质无球粒陨石和地球玄武岩中 FeO 和 TiO_2 的含量（图例同图4.1）

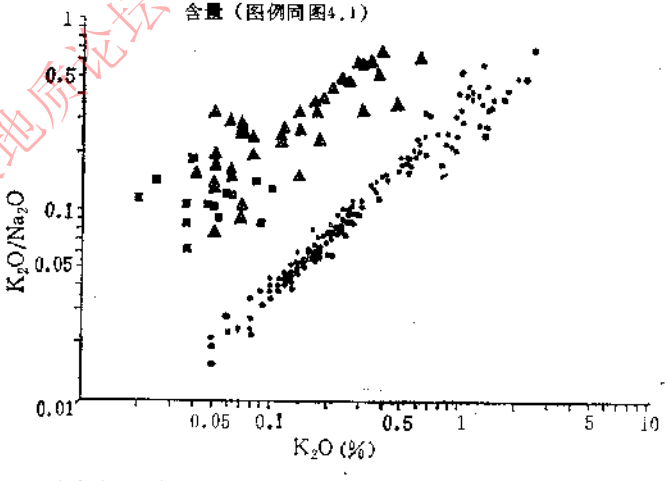


图 4.5 月球玄武岩、玄武质无球粒陨石和地球玄武岩中 K_2O 和 Na_2O 的含量（图例同图4.1）

顶级地质论坛 http://bbs.3s001.com/

地信网论坛
BBS.35001.COM

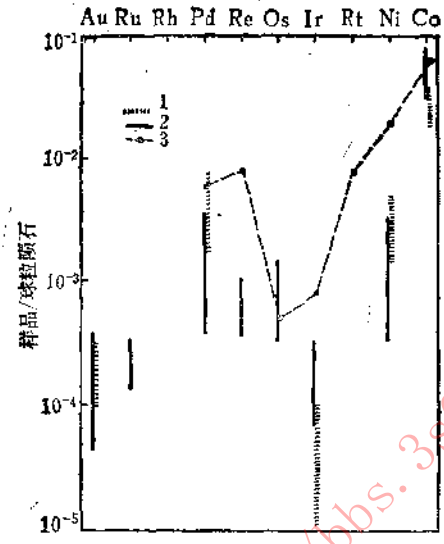


图 4.6 月球和地球玄武岩中亲铁元素的对比
1和2分别为“阿波罗-11和12”月球玄武岩；
3. 地球玄武岩

月球玄武岩和无球粒陨石中的富集程度远比地球低。只有 Hg 和亲铁元素 Au 在陨石中的丰度比地球高（图 4.7）。

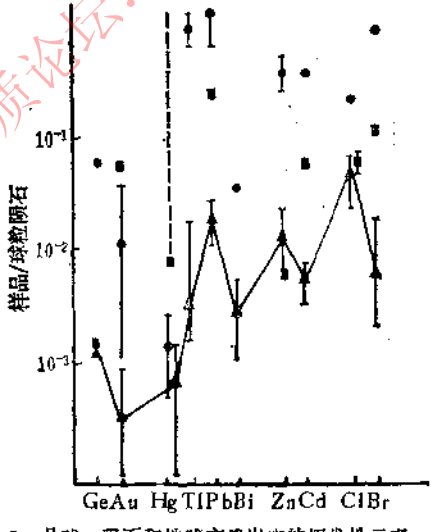


图 4.7 月球、陨石和地球玄武岩中的挥发性元素

顶级地质论坛: http://bbs.35001.com/

地信网论坛
BBS.35001.COM

月球玄武岩贫挥发性元素的同时，富含耐熔元素，如U、Th、Ba、稀土元素等。这种性质对理解月球的堆积作用具有重要意义。

K也是挥发性元素，月球中K含量比地球低几倍。

(3) 大离子半径的亲石元素，包括K、Rb、Cs、Ba、U、Th和稀土元素。这些元素多聚集在月球外壳中。富K、稀土和P的玄武岩即KREEP玄武岩中Er和Sr比其它元素显著减少。整个来说，大离子亲石元素的富集与富Al贫Fe相关，即与Al/Fe比值增加是正相关关系；相反Al/Fe比值小的月岩中K、稀土和P贫。

另外，月岩中K/U比值低于地球，然而月岩和地球中K/U比值的变化幅度均较陨石小（图4.8）。

从图4.8看出，陨石、月岩、地球岩石中K/U比值和K含量具有明显差别；就陨石本身来说，无球粒陨石的K低于球粒陨石。所有岩中K/U比值均低于地球。

对月岩中大离子半径的亲石元素稀土和Sr来说，其分布也具有明显特征。如图4.9，图4.10。

图4.9和图4.10表明：(1)大量月球玄武岩中Eu和Sr显著减少，而且Ba相对轻稀土Ce和Nd也是常常减少；(2)KREEP玄武岩中稀土丰度大大超过富铁玄武岩；(3)许多富铁贫铝玄武岩（月海玄武岩）中Sm和Gd具有最大值；(4)贫铁富铝玄武岩（KREEP玄武岩，非月海玄武岩）中轻稀土较重稀土富集。

月岩中Eu显著减少。据研究，认为形成少Eu玄武岩的溶液必须是分离自富集两价大半径离子的物相；而这种物相最适合于斜长石。富Ca斜长石碎片产在月壤中。据分析，这些斜长石通常富Eu。

月岩中的Eu多为Eu^{2+}。Eu^{2+}/Eu^{3+}比值可能超过5（J. Philpotts，1970）。而地球玄武岩中只是部分Eu还原为Eu^{2+}，$Eu^{2+}/Eu^{3+}\approx 0.2$。由于$Eu^{2+}$和$Sr^{2+}$具有很相似的离子性质，

地信网论坛
BBS.3S001.COM

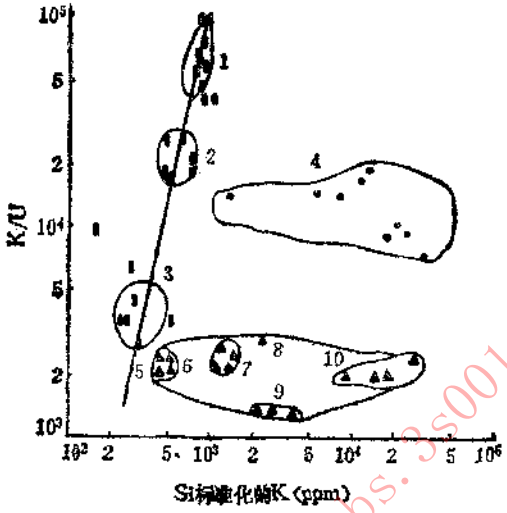


图 4.8 月岩、月壤和陨石及地球岩石中 K/U 比值的变化
1. 球粒陨石；2. 碳质球粒陨石；3. 钙长辉长无球粒陨石；4. 地球岩石；5. 阿波罗-11低钾样品；6. 阿波罗-12；7. 阿波罗-11细粒岩和角砾岩；8. 阿波罗-11高钾样品；9. 阿波罗-12细粒岩和角砾岩；10. 阿波罗-12岩石中12013号样品。横坐标K＝钾含量×18.5（SiO_2 浓度系数）

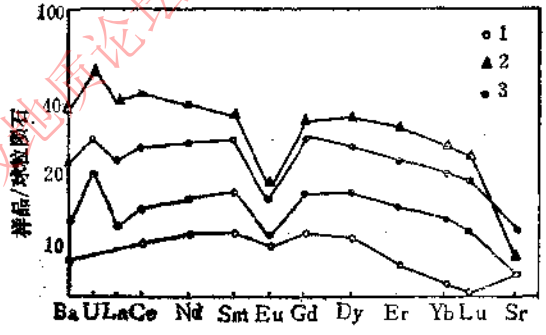


图 4.9 月球富铁玄武岩中稀土元素的分布
1. 阿波罗-15玄武岩；2. 阿波罗-14玄武岩；3. 阿波罗-12玄武岩。

地信网论坛
BBS.35001.COM

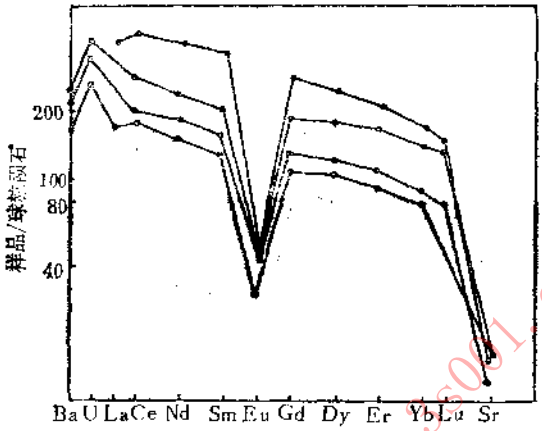


图 4.10 KREEP玄武岩中稀土元素的分布(样品采自阿波罗-12.14)

所以它们在月岩物质分异期间的行为很相似。

4.2 月球结构[43]

根据研究资料，月球内部结构如图 4.11 所示。

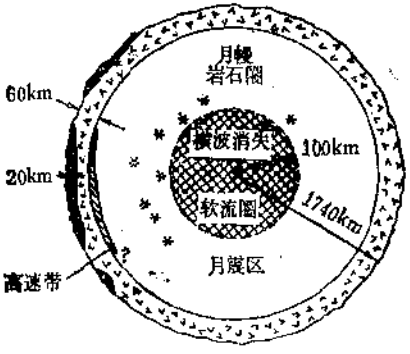


图 4.11 月球结构图（据月震资料）

顶级地质论坛 http://bbs.35001.com/

地信网论坛
BBS.35001.COM

月壳厚约 60 km，由斜长岩、月海玄武岩及其下面的辉长斜长岩组成。月壳的形成方式是化学分异和重力分异，随后冷凝。平均密度为 2.9 g/cm³，月壳斜长岩的化学组成如表 4.2 所示。

表 4.2 月壳斜长岩的化学组成（重量%）

化学组分	月壳斜长岩							地球斜长岩
	A-11[1]	A-14	A-15	A-16	A-17	月球-16	月球-20	
SiO_2	46.0	43.5	44.08	43.97	42.7	42.9	44.2	54.54
TiO_2	0.3	0.19	0.02	0.02	—	0.02	0.32	0.52
Al_2O_3	27.3	23.29	36.49	35.83	34.9	36.0	19.1	25.72
FeO	6.2	4.56	0.29	0.36	0.2	1.99	5.91	1.72
MnO	0.1	0.06	0.60	—	—	0.01	0.12	0.02
MgO	7.9	15.82	0.09	0.25	0.1	2.52	13.37	0.85
CaO	14.1	12.27	19.68	18.95	19.1	18.1	13.3	9.62
Na_2O	0.3	0.28	0.34	0.34	0.01	0.36	0.48	4.66
K_2O	痕迹	0.06	0.01	0.01	0.1	0.02	0.47	1.06
P_2O_5	—	0.03	0.01	—	0.2	0.03	0.17	0.11
Cr_2O_3	0.2	—	—	痕迹	痕迹	0.01	0.18	—

1) 月岩样品号。

总的说来，月壳的化学组分很不一致。从三种主要月岩来看，暗色的月海玄武岩富 Fe，KREEP 玄武岩和斜长岩富 U、Th 和 Al。对这些岩石来说，U、Th 和稀土的富集程度不一样，而且 Al 与 Fe 和 Mg 之间具有相反的关系。

根据对月岩组分和年龄的分析对比研究，认为月球沿深度原始化学组分也不一致。P.W.Gast 将月球分为两层，即上部 150 km和下月幔。如表 4.3 所示。

从表 4.3 看出，下月幔的化学组分类似玄武岩质无球粒陨石。了解月球内部沿深度化学组成的不一致性，对理解熔岩涌出的时间很有必要，即开始从上部涌出富 Al 和 Ca 的熔岩，随后从深部涌出富 Fe 和贫 Al 的月海玄武岩熔岩。当然这种推论包含月球的热史，即开始在上部达到熔点，随后在深部达到熔点。

根据月岩的导热性和放射性，月球深部温度为1000—1600℃。月核中心部位可能处于熔融状态。

地信网论坛
BBS.3S001.COM

表 4.3 月球内部氧化物的推算含量（重量%）

氧 化 物	下月幔	上部150km	玄武岩质无球粒陨石
SiO_2	49.1	48	49.48
TiO_2	0.45	0.8	0.46
Al_2O_3	6.0	16	5.10
FeO	18	9	17.39
Cr_2O_3	0.5	—	1.34
MgO	19.6	14	20.5
CaO	5.3	12	4.02
Na_2O	0.1	—	0.17
MnO	0.5	0.4	0.5

4.3 月球的成因和演化[4—6]

关于月球的成因主要有三种假说：

（1）在地球历史的早期从地球分出月球。如 O'Keefe(1970) 根据月球玄武岩和地球玄武岩中亲铁元素 Co、Ni、Pt 的相似性提出，月球是在地幔形成之后从地球分离出来的。这种假说引起争论，因为它不能解释月球和地球玄武岩中不同的 Fe/Mg 比值或 K/Na 比值。而且有一些元素特别是 Au 和 Ge 在月球玄武岩中比地球玄武岩中明显减少（见图 4.6）。

（2）月球和地球从同一气体尘埃云凝聚而成，即同源说。О.Ю.Шмидт 提出，月球和地球是由大量微小质点聚集和固结的方式形成。

（3）地球俘获月球假说，即俘获说。在远离地球处形成月球，如同一颗小行星，在其运行过程中接近地球，由于引力作用被地球俘获，并成为地球的卫星。

现代关于月球的成因问题与解决下列三个问题有关：(1)原始星云物质冷凝和聚集过程中月球物质的形成；(2)月球体中物质的堆积；(3)产生星云物质冷凝和堆积的地点，即月球的形成地点。

地信网论坛
BBS.35001.COM

从原始星云产生月球物质，使难熔的亲石元素富集；而挥发性元素及其它亲铜元素明显不足，因为难熔元素优先富集在太阳星云的最早凝结物中，正是由于这种凝结物而产生月球物质。最早凝结物呈白色，富 Ca 和 Al，呈包裹体存在于碳质球粒陨石中。这些高温包裹体的矿物成分如下（%）：斜长石 28.4，黄长石 $(Ca, Na)_2(Mg, Al)(Si, Al)_2O_7$ 39.7，尖晶石 $MgAl_2O_4$ 25.7，钙钛矿 $CaTiO_3$ 2.3，透辉石 $CaMg(Si_2O_6)$ 3.9。其中最难熔的是尖晶石和黄长石。因此当月球原始物质熔融时，尖晶石、黄长石下沉到月核。月核物质约占月球物质的 65%，所占体积约在 250 km 深度以下。残余熔体中富集斜长石（钙长石）和辉石，前者约占 80%，它们主要聚集在月球上部 250 km 范围内。玄武岩和斜长岩就是从此范围内形成月壳。这就是当今关于月球原始物质结晶分异模式的推论之一。

月球物质富含难熔的亲石元素，这本身就证明月球是由冷凝的太阳星云物质堆积而成。月球物质的快速堆积和大量放射性元素的出现，使得月球在其历史的最初 15 亿年期间急剧升温，使大部分月球物质发生熔融。所以月球早期的高温条件决定了它的化学分异作用。

关于月球的形成地点是有争议的。从热力学观点来看，月球的形成地点接近太阳。因此提出在水星轨道内形成月球，随后移向地球轨道范围。A.G.W.Cameron(1973)提出，月球在太阳附近形成，随后远离其形成地点，其解释是水星轨道的偏心率很高，为 0.206。在水星与月球之间产生重力相互作用，引起原始轨道的变化。在此相互作用过程中，月球的圆形轨道变为椭圆形，并达月球轨道，随后被地球俘获，成为地球的卫星。

月球的形成随时间进程和空间变化，表现出其演化史的过程。根据月球物质组分的研究资料，认为月球作为行星是在 46 亿年前形成的。开始形成不同的斜长岩壳。最初，46—38 亿年期间是月球高地阶段。在此期间由于月球受巨大陨石的轰击、重力挤压和太阳风的影响，使其表面温度升高，因而外层100—200

地信网论坛
BBS.35001.COM

km 发生熔融。随熔融层的冷却，开始结晶不同矿物，较轻者浮上表面，较重者降至深处，产生熔融体的结晶分异作用。

44 亿年前月球表面是固态，但随着表层熔融体中矿物的结晶析出，外壳成分不同于原始成分，产生了辉长岩-斜长岩成分的陆地（月球高地）。随后在几百万年时间内仍受有不同大小陨石的强烈轰击。在 40 亿年之际，轰击强度显著减弱。约在此时，在月球朝向地球的一面形成巨大洼地。

38—30 亿年前月球发生第二次最大的升温，因其内部聚集放射性热，从而有大量玄武岩流体溢出，淹没表面洼地，形成“月海”平原。这就是月球演化史的“海洋”阶段。

约 30 亿年或稍晚一些，月球进入现代演化阶段，深部的岩浆作用不明显；而较弱的陨石轰击、太阳风和宇宙射线成为月球表面变化的主要因素。在此阶段，月球表面逐渐由岩石碎片和矿物颗粒组成的松软浮土所覆盖。在太阳风的作用下，在近表层的岩石碎片带中发生 Fe、Ti 和 Si 的还原作用，以致到金属状态。

根据 Sm-Nd 地质年代法所测月岩年龄结果，表明月岩是在月球发展演化的不同阶段形成的（表 4.4）。

表 4.4 Sm-Nd等时线法确定的月岩年龄

月岩样品	年龄(亿年)
易变辉石玄武岩15065	33.4±0.9
高钛玄武岩75075	37.0±0.7
高钾玄武岩10072	35.7±0.3
低钾玄武岩10062	36.8±0.6
微晶辉长岩24170	33.0±0.5
橄长岩76535	42.6±0.6
苏长岩77215	43.7±0.7

由表 4.4 看出，月岩中最古老的年龄是 43.7±0.7 亿年。

G、W、Lugmair 和 K.Marti（1978）确定，在月球存在的最初阶段，均匀的月球原始物质分异为富轻稀土的月壳和贫轻稀土的月幔。据 Sm-Nd 法测定，这种分异作用至少延续了两亿

地信网论坛
BBS.35001.COM

年，而开始分异的时间是在 45 亿年前，即接近所有高钛月海玄武岩从原始均匀物质分出的时间。随后从月球不同地带产生各种月岩的结晶。KREEP 岩是从富轻稀土的月壳结晶分出，其分出时间（43.6 亿年）认为是，月球原始物质分为月壳和月幔的分异作用结束时间。月岩富集轻稀土的程度不同，有的轻稀土在含量之间相差近 3 倍。

高钛月海玄武岩富重稀土，而且富集程度的最大限度可达～30%。高钾玄武岩虽然从原始均匀物质分出的时间也是 45 亿年前，但其中重稀土的富集程度不高。

根据月海玄武岩化学组分的研究，可把它划分为高钛、低钛、高钾、低钾的月海玄武岩；表明其在化学组分上的差异性和多样性，同时也反映出月海玄武岩物质来源区的非均匀性。从表 4.1 看出，高钛月海玄武岩比其它玄武岩具有较高的 Cr_2O_3、FeO 和 MnO。说明高钛月海玄武岩是在更还原的条件下形成。

关于月海玄武岩的成因问题，特别是关于其来源区的性质问题，目前提出三种基本模式，即原始源区、堆积岩源区和同化作用或混合作用。原始源区观点认为所有月海玄武岩是由深度在 150—500 km 的橄榄石-辉石源区不同程度地部分熔融形成。但这种观点不能解释高钛及低钛月海玄武岩的地球化学特征，如稀土元素的丰度模式、Eu 的异常及 TiO_2 含量等。堆积岩源区观点认为，月海玄武岩是由在化学及矿物上不均匀的橄榄石和辉石及钛铁矿堆积岩的重熔而形成。这种堆积岩是在月球早期（46—44 亿年）分异过程中形成的。这种观点虽能解释 TiO_2 含量的差异，如认为低钛玄武岩是由早期阶段的橄榄石和辉石堆积岩（深度为 200—400 km）的部分熔融形成；高钛玄武岩是由晚期阶段的橄榄石和辉石及钛铁矿堆积岩（深度约为 100 km）的部分熔融形成。但仍存在有难以解释的现象，如高钛及低钛玄武岩均具有相似的 Cr 含量和 MgO/(MgO + FeO)比值。同化作用或混合作用观点，认为月海玄武岩是早期堆积岩（46—44亿年）与晚期（40—30 亿年）原始月球内部部分熔融产生的溶液之间相互作用而

地信网论坛
BBS.3S001.COM

形成的混合岩浆产物。因而认为高钛玄武岩是来自高度同化或混合作用的局部源区，而低钛玄武岩显示出更原始的性质。

S.R.Taylor（1974）等提出月海玄武岩的形成分两阶段：第一阶段即46亿年以前，月球外层1000 km发生过吸积熔融和广泛的岩浆分异；第二阶段即38—31亿年期间再次发生熔融，并形成各种类型玄武岩。根据实验岩石学的资料，月海玄武岩源区的深度下限为300—400 km，一般为100—300 km。

据上所述，明显看出，三种基本模式的观点都认为月海玄武岩是月球内部不同深度不同时间源区物质（堆积岩）部分熔融的产物；但在源区物质的性质上（深度、堆积岩的物质组分、部分熔融的程度或规模、熔浆的同化作用或混合作用等）认识有分歧，至今仍未统一。有待于进一步的探讨。

对月球和其它类地球行星的研究，对了解地球的起源和演化具有重要意义。行星特征的研究资料表明，所有类地球行星的演化早期阶段近似。也就是说，月球和其它行星演化未结束的早期历史可以作为地球早期演化的模式。这是当今认识地球早期历史的依据之一。

参 考 文 献

〔1〕 P. W. Gast, *The Moon*, 5 (1/2), 121 (1972).
〔2〕 Е.Л.Рускол, "Происхождение Луны", Наука, 12—23, 62—75(1973).
〔3〕 В.Л.Барсуков, Вестник АН СССР, (7), 62(1978).
〔4〕 Г.В.Войткевич, "Химическая эволюция солнечной системы", Наука, 109—115(1979).
〔5〕 С.В.Карпенко, Геохимия, (4), 595(1980).
〔6〕 王道德、欧阳自远，地球化学，(4)，365(1981)。

顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

地信网论坛
BBS.35001.COM

41.5 地球的化学演化

地球是太阳系九大行星中较小的一个。它的半径平均为6371 km，赤道周长为 40076 km，面积 $51\times10^7\ km^2$，其中陆地面积 $14.9\times10^7\ km^2$，约占整个地球面积的 29%，海洋面积为 36.1×10^7 km，约占整个地球面积的 71%。地球体积为 $1.08\times10^{12} km^3$，质量为 5.974×10^{27} g，平均密度 4.4（压力为零时）。地球沿轨道运动的平均速度为 29.76 km/sec。

地球在太阳系行星中是最独特的，它具有明显的连续不断的内力作用和外力作用的证据。正因为如此，才在地壳岩石中记录下了丰富的地球发展“史料”。关于地球究竟是怎样形成的？至今观点不一，存在不同成因假说。

5.1 地球成因假说[1—6]

5.1.1 均质聚集假说

近 20 多年来，大多数学者认为地球是由类似球粒陨石物质的硅酸盐和金属物质的混合物聚合而成，即**均质聚集假说**。根据这种假说，地球物质的聚合发生在一个相当长的时期内（10^7—10^8 年）。原始物质是冷体，处于非熔融状态。以后随聚合物质中放射性元素 U、Th、^{40}K 等的放射衰变，产生大量热。这种热对地球物质的熔融和地壳及地幔中不同岩石的分配起了重要作用。它们在一些岩石中的含量和所产生的热如表 5.1 所示。

据估算，3 km 长 1 cm^2 横断面的岩石柱重约 1 t。自然界钾含量中放射性同位素 ^{40}K 约占 0.012%。由于地壳中含钾矿物普遍，所以 ^{40}K 放射衰变所产生的影响是相当广泛的。同时放射性元素所产生的热与地质时代有关，即地质时代愈老，放射性热

地信网论坛
BBS.35001.COM

表 5.1　不同岩石中放射性元素的含量及其所产生的热

岩　石	U(ppm)	Th(ppm)	K(%)	地壳1km长1cm² 横断面的岩石热量 (cal/cm² sec)
花岗岩	4.0	18	3.6	2.3×10^{-7}
页　岩	3.7	12	2.7	1.8×10^{-7}
花岗闪长岩	2.0	8.5	2.5	1.2×10^{-7}
玄武岩	0.5	2.0	0.75	0.3×10^{-7}
橄榄岩	0.04	0.1	0.012	0.016×10^{-7}
产生的热 (cal/g sec)	2.3×10^{-8}	6.4×10^{-9}	8.7×10^{-13}	—

量愈高（图 5.1）。

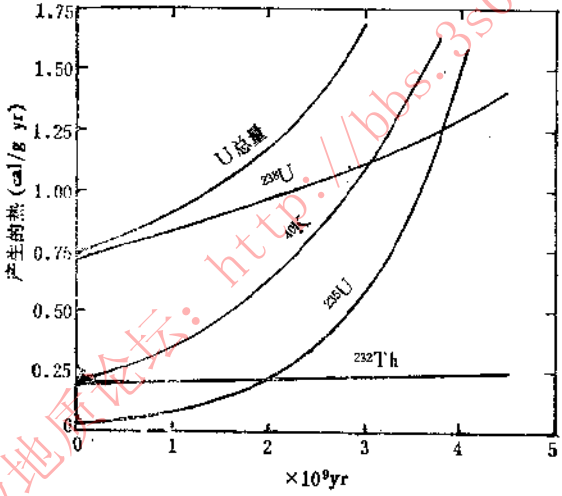


图 5.1　在不同地质时代放射性同位素所产生的热

当铁与硅酸盐的混合物热至1000℃以上时，发生熔融，使金属相呈析离体，并下沉形成地核。根据这种假说，认为地球不仅是由相对均匀的原始混合物质聚合，而且在相当长的时期内，地球物质处于均匀状态。该假说的地球形成过程如图 5.2 所示。

V.R.Murthy 和 H·Hall(1972) 对均质聚集假说进行了修正，提出地球是由 40% 碳质球粒陨石、45% 普通球粒陨石和

顶级地质论坛：http://bbs.35001.com/

地信网论坛
BBS.35001.COM

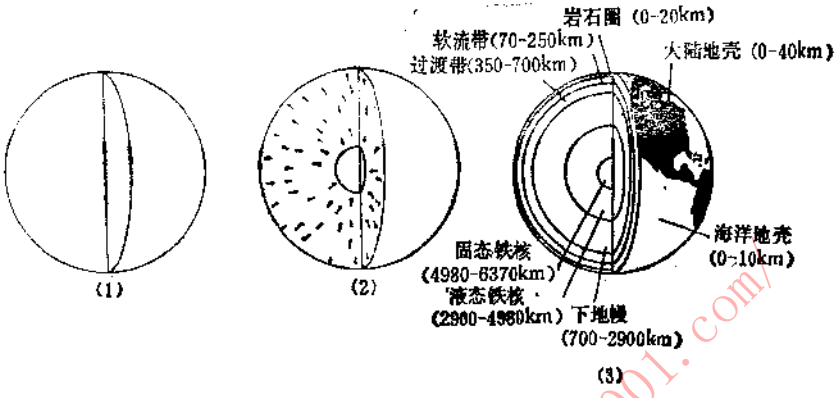


图 5.2 地球形成过程示意图

(1)早期地球是均匀的混合物，没有大陆或海洋；
(2)地球物质分异，金属铁下沉至中心，轻物质上漂形成地壳，
(3)地球分带，形成致密铁核和轻岩石的地壳，中间是地慢

15%铁陨石的混合物均匀地聚集而成。这种混合物中含有约 5 % 的S，它主要来自碳质球粒陨石。由于 Fe-FeS 系统的低共熔温度 (990℃)，地球物质的聚集和地核的分凝作用是在较低温度下进行。根据这种地球成因模式，地核中的轻元素主要是 S 。

5.1.2 非均质聚集假说

近年来，由于太阳系成因理论的研究，非均质聚集假说流行 (A.G.W.Cameron，1973)。根据这种假说，太阳系是由相当于两倍太阳系质量的循环盘状星云物质组成。星云的收缩是在高温 (1000—1700℃) 下进行的。星云物质的冷凝顺序如表 5.2 所示。

从表 5.2 可知，金属铁和硅酸盐在高温下冷凝，氧化铁、硫化铁和含水硅酸盐在低温下冷凝。CaO 和 Al_2O_3 在金属铁冷凝之前几乎完全冷凝沉淀，所以它们与下地幔镁硅酸盐明显分离。根据非均质聚集假说，地球的带状结构如图 5.3 所示。

迄今为止，关于地球的成因仍是一个有争议的重要问题；但对地球具有带状结构，观点却比较一致。

地信网论坛
BBS.35001.COM

表 5.2　　10^{-3} atm下太阳系星云物质冷凝的顺序

相	温度(℃)
$CaO, Al_2O_3, TiO_2, ZrO_2$	1500—1230
金属铁	1200—1030
橄榄石 (Mg_2SiO_4)，顽辉石 $(MgSiO_3)$	1170—1030
碱性长石 $[(Na,K)AlSi_3O_8]$	~730
陨硫铁(FeS)	430
FeO(橄榄石[$(Fe_{0.1}Mg_{0.9})_2SiO_4$]成分)	300
磁铁矿	130
碳质化合物	100—200
含水镁硅酸盐	0—100
冰	<0

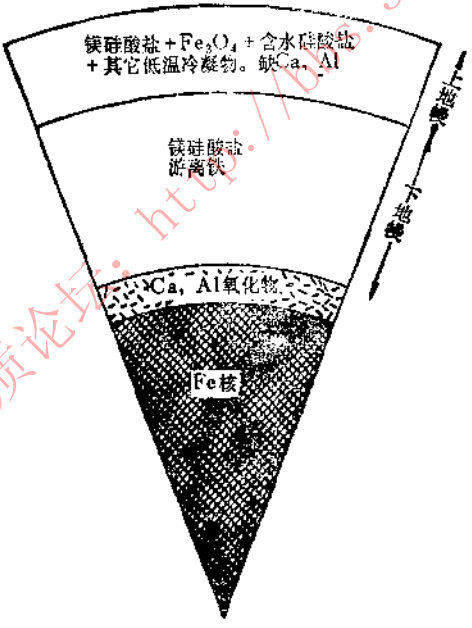


图 5.3　非均质聚集假说的地球带状结构

一些学者对地球的带状结构进行了类比和模拟实验。V.M. Goldschmidt 把地球的构成与冶金过程相比拟，即冶炼矿石时

地信网论坛
BBS.35001.COM

原始物质分馏成三层：重的金属在下面，硫化物和氧化物在上面，最上面是轻的炉渣物质。因此，他认为地球的带状结构与此类似，地球最外圈是由轻硅酸盐组成的岩石圈，中间层由硫化物和氧化物组成，中心圈是镍铁核心。又如 А.П.Виноградов 为了阐述地球的带状结构进行了相应的带状熔融实验。该实验基于地球冷源说，即均质聚集假说。将实验物质石陨石（相当于地幔物质）放在 12—18 cm 长，直径 1 cm 耐高温的石英管内（如图 5.4）。

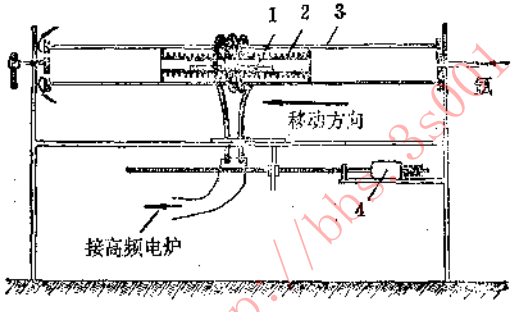


图 5.4 硅酸盐系统带状熔融实验装置
1. 装样品的钼槽；2. 石墨管；3. 石英管；4. 减速器

将物质加热到基本熔融（约 1500℃），然后沿石英管一个方向缓慢移动加热器。多次移动加热器之后，低熔点物质转为易熔液相，而高熔点物质仍为难熔固相，因此易熔相和难熔相之间发生了分离。易熔相凝结成玻璃状的玄武岩物质，残留的难熔相是纯橄榄岩，即陨石物质分离为相当于地壳和上地幔的物质成分。它们的化学组分如图 5.5。

А.П.Виноградов 认为，地幔物质在放射性热作用下，发生熔融和去气作用，形成了易熔相和难熔相。易熔相形成地壳，难熔相形成上地幔。据计算，从石陨石物质产生熔融分离和去气作用的数量最大限度不超过 15%。

去气作用使存在于地球原始物质中的挥发成分如 H_2O、CO_2 和 N_2 等挥发去气，聚集形成水圈和大气圈。

地信网论坛
BBS.35001.COM

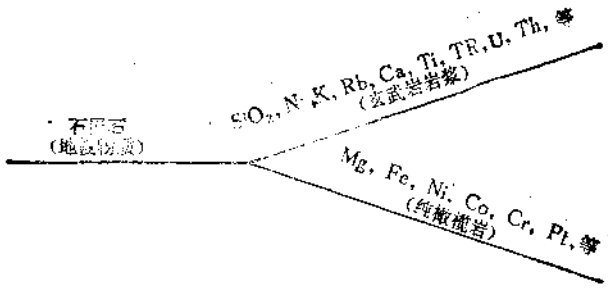


图 5.5 石陨石物质的分离示意图

另外根据地震波的研究，同样也确定地球具带状结构。地球内部是无法直接观察到的。因此研究地球深部的重要方法是地球物理方法。首先观察由于爆破或地震所引起的震波。震波分纵波和横波。纵波是沿波的分布方向，物质交替挤压和延伸；横波是在垂直纵波方向，交替移动。在固体物质中纵波速度快于横波。纵波分布在固体和液体物质中，横波只分布在固体物质中。所以横波不能通过的物质，可以认为是处于液态。如果两种波都能通过，则该物质处于固态。此外根据震波还可以判断物质密度。物质愈致密，愈重，则震波传播愈快。如果物质密度逐渐加大，则震波速度平稳增加。当物质密度发生显著变化时，震波则发生突变。因此，根据地震波研究得知，随地球内部深度增加，震波速度明显不同。第一个界限是纵波速度显著增加，由 6.5—7.2 到 8.1 km/sec，深度在大陆下面 25—70 km，洋底下面 4—13 km 处，即莫霍洛维奇间断面（以南斯拉夫学者 A.Mohorovicic 命名，1909 年发现），为地壳与地幔分界处。深度延至 2900 km 处，纵波速度增至 13.6 km/sec；与此相应，认为密度也逐渐增至 5.7 g/cm^3。纵波和横波均能通过地幔，表明地幔物质是固态。2900 km 以下，横波完全停止，纵波速度显著减小。据此认为，2900—4980 km 深处呈粘液态，5100—6370 km 处可能是固态，但此处纵波速度为 9—11 km/sec，明显小于下地幔。据计算，地核边部物质密度为 6000—9000 kg/m^3，而核中心部分密

地信网论坛
BBS.35001.COM

度为 11000—17900 kg/m³。关于地核物质密度如此之高的原因，具有不同解释：(1)电子壳层强烈压缩；(2)物质金属化；(3)Fe-Ni 成分使密度增高。

5.2 地球的化学分带[3,4,6—8]

地球是旋转的扁椭球体，表面凸凹不平，北极微凸，南极低平。根据地球物质组成，由外向内共分三带：地壳、地幔和地核（图 5.6）。地壳与地幔之间的分界称莫霍洛维奇间断面，简

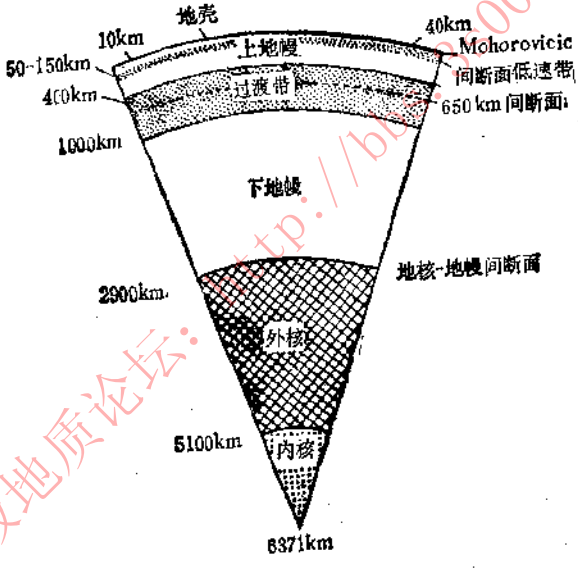


图 5.6 地球的化学分带

称**莫霍面**（Moho Discontinuity）。地幔与地核之间也是一个间断面，称为**古登堡界面**（Gutenberg Discontinuity，1914 年被 B·Gutenberg 发现）。地球各带的一些基本性质如表 5.3。现简述各带之特点如下。

地信网论坛
BBS.35001.COM

表 5.3 地球各带的一些基本性质

分 带	厚 度 (km)	密 度 (g/cm³)	体 积 (%)	质 量 (10^{25}g)	相对质量 (%)	相对地慢质量 (%)
地 壳	0—40	2.7—3.0	0.8	2.4	0.4	0.6
上地幔	40—400	3.3—3.7	16	62	10	15
过渡带	400—1000	3.7—4.7	22	100	17	24
下地幔	1000—2800	4.7—5.7	44	245	41	60
外 核	2900—5100	9.4—12	15.4	189	32	
内 核	5100—6371	12—12.3	0.8	189	32	

5.2.1 地壳

地壳是指地球外层由玄武岩和花岗岩组成的固体壳层，其上覆盖有沉积岩的岩石圈。它与水圈、大气圈和生物圈组成地球外圈地圈。地壳的特点是具有最大切割作用，最高处达 8848 m(喜马拉雅山脉的珠穆朗玛峰)，最低处至海平面以下 11022 m（太平洋中的马利亚纳凹陷，Marian deep trench)。因此地壳表面的地形变化幅度约 20 km 。地壳厚度也很不均匀，特别是大陆和大洋之间存在显著差异，故有大陆地壳和大洋地壳之分，见图 5.7 。

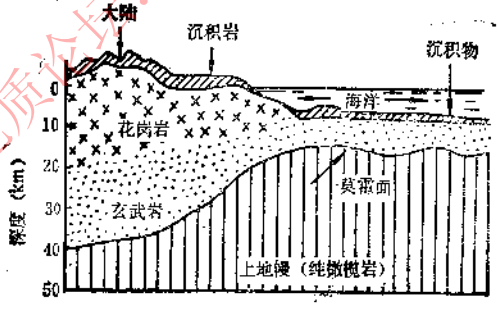


图 5.7 大陆地壳和大洋地壳剖面示意图

1. 大陆地壳

平均厚约 40 km 。在喜马拉雅褶皱带，地壳最大厚度达 60—70 km 。我国东部沿海地壳厚约 34 km ，而西部青藏高原则

顶级地质论坛：http://bbs.35001.com/

地信网论坛
BBS.35001.COM

厚达 70 km，显出西厚东薄，略呈楔形。苏联境内帕米尔高原地壳厚 75 km，是世界最厚地壳。大陆地壳表层是未固结或已固结的各种沉积岩，厚约 3.5 km。沉积岩的 75% 分布在大陆地壳，因在地壳发生巨大的凹陷即地槽，其中沉积有很厚的沉积岩层，其纵波速度为 1—3 km/sec。沉积岩下面是硅铝层，即花岗岩层，平均厚约 20 km，比重 2.7。纵波和横波速度分别为 5.5—6.5 km/sec 和 3.5 km/sec。再下面是硅镁层，即玄武岩层，最厚达 20 km，比重约 3.0，纵波和横波速度分别为 6.5—7.2 km/sec 和 3.8 km/sec。花岗岩层与玄武岩层之间的界面称康拉德间断面（Conrad Discontinuity，1925 年被 D. Conrad 发现）。

2．大洋地壳

厚度显著减小，厚约 5—10 km，最薄厚度只有 1.6 km（美国布朗大学和罗得岛大学科学家在南美洲离圭亚那海岸约 1600 km 处，在大西洋底沿大西洋中脊一条从北向南裂缝中测得的，1981 年）。

大洋地壳最上面一层是未固结的沉积物，厚约 0.5—2 km；下面是玄武岩，厚约 6—8 km，缺失花岗岩层；其原因有人认为，在洋底水柱压力下，从洋底溢出的花岗岩浆被海水溶解，不能形成花岗岩；另有人认为，洋底的花岗岩层由于产生大断裂而被破坏，并被玄武岩流所掩盖。

近代划分出过渡型地壳（次大陆），即大陆边缘的水下部分花岗岩层减少，被沉积层代替。大洋地壳与过渡地壳之间，海深 2—3 km。

大洋地壳虽然分布面积广，但由于厚度不大，所以只占地壳体积的 21%，而大陆地壳占 64%，过渡地壳占 15%。

大陆地壳和大洋地壳的岩石组成是不同的，因此它们的化学组分有所区别，如表 5.4。

从表 5.4 看出，大陆地壳中 SiO_2、Fe_2O_3、Na_2O、K_2O 的含量高于大洋地壳；而 Al_2O_3、FeO、MgO、CaO 低于大洋地

地信网论坛
BBS.35001.COM

表 5.4 大陆地壳和大洋地壳的平均化学组分(平均组分包括沉积岩、花岗岩和玄武岩层)

地壳	组分(%)							
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O
大陆	60.2	15.2	2.5	3.8	3.1	5.5	3.0	2.9
大洋	48.7	16.5	2.3	6.2	6.8	12.3	2.6	0.4

壳。前者是酸性岩组分的特点，后者是基性岩组分的特点。

5.2.2 地幔

指从莫霍面延深至 2900 km 深处的地球部分，占地球物质质量的 60 %以上、体积的 80 %以上。随深度增加而温度升高，由几百度到两千多度。压力也增高，达 10×10^{10} bar 。地幔分三个带：(1) B 带，由莫霍面到 400 km，即上地幔。在大陆下面深度为 100—200 km，大洋下面为 50—400 km ，温度约 1200℃。在此温度下地幔岩石发生熔融。在熔融状态下震波速度减小，物质的可塑性增强，因此一些地壳块段可能浸没其中。这部分地幔物质称为软流圈；(2) C 带，自 400—1000 km，震波速度显著增加。物质强烈致密化，密度达 4.7 g/cm^3 。据计算，此带矿物组合的密度较 B 带相应矿物组合的密度大 20% 。在 600 km 以下，大多数硅原子和氧原子呈六次配位。随深度增加，地幔岩的矿物中出现了较大的配位变化。有些学者认为，正是在此带产生超致密的晶体化学结构；(3) D带，自 1000—2900 km，即下地幔。有些学者根据地震波数据、有限应变原理和地震波状态方程的研究，提出地幔物质的主要组分模式可能是 0.32 MgO + 0.18 FeO + 0.5 SiO_2 (摩尔比)。该带岩性具有高压相纯橄榄岩性质，其底部可能含有约 20% 的铁橄榄石。

地幔的岩石组成主要是榴辉岩和二辉橄榄岩。矿物包括橄榄石$(Mg,Fe)_2SiO_4$、辉石 $Ca(Mg,Fe,Al)[(Si,Al)_2O_6]$、石榴石

地信网论坛
BBS.35001.COM

$A_3B_2[SiO_4]$ ($A=Mg^{2+}$, Fe^{2+}, Mn^{2+}, Ca^{2+}; $B=Al^{3+}$, Fe^{3+}, Mn^{3+} 等元素) 及次要矿物尖晶石$(Mg,Fe)(Cr,Al,Fe)_2O_4$、角闪石 $Ca_2(Mg,Fe)_5[Si_4O_{11}]_2[OH]_2$ 和金云母 $KMg_3[AlSi_3O_{10}]\cdot[OH,F]_2$ 等。地幔的化学组分如表 5.5。

表 5.5 地幔的化学组成（重量%）

作 者	SiO_2	MgO	FeO	Al_2O_3	CaO	Na_2O	Cr_2O_3	MnO	P_2O_5	K_2O	TiO_2	NiO
Ringwood (1966a)	45.2	37.5	8.0	3.5	3.1	0.57	0.43	0.14	0.06	0.13	0.17	—
Hutchison (1974)	45.0	39.0	8.0	3.5	3.25	0.28	0.41	0.11	—	0.04	0.09	0.25

从表 5.5 看出，SiO_2 含量介于超基性-基性岩范围内，MgO、FeO、Al_2O_3、CaO 高于其它组分。显出超基性-基性岩的特点。

就地幔研究程度来看，目前对上地幔研究较多。认为 Cr、Ni、Pt，尤其是金刚石均来自上地幔。现代全球构造的研究表明，地球处于强烈的对流移动状态。有大量热和物质移向地表。从上地幔到达地表的火成岩物质数量是巨大的，每年约有 $12km^3$。这些物质形成约占地表三分之二的大洋地壳。这就使人们有可能根据地表岩石去研究地幔物质组成及其演化。

根据实验资料和理论计算，把下列地表物质作为研究地幔的主要对象：

（1）中央海岭拉斑玄武岩，来自软流圈的部分（约15—40%）熔融产物。

（2）海岛与海山碱性玄武岩和拉斑玄武岩，是地幔深部物质的部分（约 5—10%）熔融产物。

（3）俯冲带岛弧与大陆边缘由低碱性拉斑玄武岩到碱性玄武岩的岩浆弧，代表地幔不同深度物质和俯冲板块物质的部分熔融及其与洋壳沉积物的混合。

（4）大陆玄武岩产出区和深大断裂处的岩浆活动，反映大陆

地信网论坛
BBS.3S001.COM

地幔特征。

（5）玄武岩和金伯利岩中的二辉橄榄岩包体和钛角闪石，基本上代表了不同深度的地幔物质。

（6）板块边界的蛇绿岩系，是地幔残留相再次部分熔融和受海水蚀变俯冲板块的混杂物。

（7）太古代（25亿年前）镁绿岩，为太古代地幔熔融产物，其中许多微量元素的比值与球粒陨石一致。

太古代的拉斑玄武岩与现代的相比，Fe/Mg比值较高，K含量较低。

近年来，在研究地幔物质方面，地球化学研究领域中的一个重大进展，就是根据同位素和微量元素的研究资料，进一步证实地幔物质组成的不均匀性。例如根据：

（1）锶同位素　海岭拉斑玄武岩的$^{87}Sr/^{86}Sr$比值为0.70266，而整个地球的$^{87}Sr/^{86}Sr$为0.7045，前者低于后者，表明海岭拉斑玄武岩的地幔源区在地史上发生过Rb的亏损（相对于Sr）。海岛玄武岩的$^{87}Sr/^{86}Sr$比值在0.7029—0.7058之间，比海岭拉斑玄武岩高；但其平均值接近地球的$^{87}Sr/^{86}Sr$比值，表明海岛玄武岩来自一个分异较弱的地幔源区。就地幔与地壳的$^{87}Sr/^{86}Sr$比值来说，二者也是不同的，地幔岩石包体的$^{87}Sr/^{86}Sr$比值（0.719）低。一般来说，如果$^{87}Sr/^{86}Sr$比值低，则反映地质体形成深度较大和基性火成岩形成时代古老。另外，从Rb-Sr等时线年龄来看，所有拉斑玄武岩的年龄约为15.7亿年，碱性玄武岩的年龄约为14.7亿年，太平洋地区海岛中一些未发生过结晶分异的玄武岩年龄为12亿年。这反映了地幔的演化。

（2）氧同位素　根据中央海岭和夏威夷岛的氧同位素资料，拉斑玄武岩的$\delta^{18}O$都高于+5.8‰，而碱性玄武岩的$\delta^{18}O$都低于+5.8‰。这表明拉斑玄武岩和碱性玄武岩可能不是来自同一地幔源区。

（3）氩同位素　海岛区枕状玄武岩的$^{40}Ar/^{36}Ar$比值一般低于1000；而中央海岭玄武岩的$^{40}Ar/^{36}Ar$比值高于1000，

地信网论坛
BBS.3S001.COM

$^3He/^4He$ 比值为 2×10^{-5}。另外，$^{40}Ar/^{36}Ar$ 和 $^3He/^4He$ 在地幔垂直深度上也表现出很大的不均匀性，它们随深度增加而减小。

(4) 微量元素和稀土模式　海岛岩石中 K、Rb、U、Th、Cs、Sr、Ba 等比中央海岭岩石高 10—100 倍。前者 K/Rb 和 Th/U 的比值分别为 400 和 4，后者 K/Rb 和 Th/U 的比值分别为 1052 和 2。另外海岛区的碱性玄武岩比海岛区的拉斑玄武岩富集轻稀土，二辉橄榄岩包体中轻稀土显著亏损，表明这些岩石来自不同化学组成的地幔源。另外古老的地幔物质及其派生物以含 Cs 高为特征；最古老的基性喷发物中稀土元素特别是 Eu 比较富集。

5.2.3 地核

地球深部自 2900—6371 km 的范围称为地核。厚度为 3471 km，约占地球质量的 32%。根据地震波资料，地核可划分为：

(1) 外核　深度为 2900—4980 km。在地幔与外核的界面处即 2900 km 深处，发现物质的密度和地震波速度突然变化，并且在界面以下纵波速度急剧下降，而横波不能穿过；因而推断外核呈液态。

(2) 过渡层　深度为 4980—5100 km。在此深度范围内，物质的密度变化是连续的，但纵波的速度随深度而明显增大。因此推测外核与内核之间可能是过渡的液态-固态物质。

(3) 内核　深度为 5100—6371 km。根据纵波速度的增加，认为内核是刚性的固体状态。

传统观点认为，地核是以 Fe 为主的 Fe-Ni 合金组成，并以铁陨石作为地核的代表组分。但近年来地球物理研究和地球化学模拟实验结果表明，纯铁或铁镍合金的密度比地核物质高，因而推断地核除 Fe-Ni 合金外，还含有一部分（约 10—20%）轻元素，最大可能是 S、Si 和 C。这些轻元素的存在导致铁镍合金的密度减小。

地信网论坛
BBS.35001.COM

5.3 地球的化学演化[3,9,10]

概括地讲地球的化学演化就是在地幔物质分异过程中，易熔组分的固相分异产物形成岩石圈，液相分异产物形成水圈，气相分异产物形成大气圈。

在地球形成过程中，由于放射性热的快速积累（^{235}U 的半衰期为 7.14×10^8 年，在地球形成早期约 30 亿年以前，就产生大量放射性热），使地球在一定地区产生选择局部熔融。在固态物质液化过程中必然有气相逸出。这就是地幔物质分异的具体表现形式。地幔的去气作用是很重要的一个地球化学作用。如果说液化作用是地壳中一切火成岩产生的主要方式，那么去气作用就是一切气化热液作用的主要方式。

形成地球时不存在原始大气。大气圈是地球由冷变热后逐渐产生的。因此大气圈相对地球来说是次生的。

在地球历史中最早的大气成分主要是 S、CH_4、NH_4Cl，没有 O_2。大约在 25 亿年后，当地表出现大量植物，经光合作用，才有大量游离氧产生。游离氧既可来自光合作用，又可来自光解作用，但后一过程进行太慢，又由于地球早期火山活动强烈，不断放出 NH_4Cl、S、及其它易氧化的成分，所以这部分氧很快消耗掉了。

在光合作用中释放出来的游离氧究竟来自 CO_2 还是 H_2O？实验证明来自 H_2O 的分解。如下式：

$$H_2{}^{16}O + C^{18}O_2 \longrightarrow (HCOH) + {}^{16}O_2$$

因此大气中的初始游离氧比 CO_2 的氧轻。据计算大约轻 2.3%。大气层高处紫外线对 CO_2 光解，析出重氧，动植物呼吸又优先吸收轻氧，故最后大气中重氧逐渐增多。

地幔分异出来的 S 主要固定在地壳以下的硫化物中，只有很少一部分到达地壳，地壳岩石中的 S 只有 0.05%。当光合作用大规模进行，形成大量游离氧后，原来的 S_2、H_2S 逐渐氧化，

地信网论坛
BBS.35001.COM

SO_4^{2-} 增多，开始形成石膏 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 和硬石膏 $CaSO_4$ 等硫酸盐。

地球中的 CO_2 也是次生的。它是岩石中的碳在高温高压条件下经过 H_2O 的氧化而形成：

$$C + H_2O \longrightarrow CO + H_2$$

$$H_2O + CO \longrightarrow CO_2 + H_2$$

岩石中的 C 还可以形成大量甲烷：

$$C + 2H_2 \longrightarrow CH_4$$

上述岩石中的 C 并不是指有机碳或植物残屑，而是指岩石中呈分散状态的无机元素 C，其含量约 0.01—0.1%。有时有显微石墨，越是超基性岩，其中 C 越多。在苏联乌拉尔、科拉半岛等地的基性岩和超基性岩裂隙中都发现有很高的 CO_2、CH_4 分压。地球形成初期，地幔向上析出的是 CH_4，以后 CH_4 逐渐氧化才形成 CO_2。

地壳中的 H 都是次生的，是由 H_2O 分解而成。那么地壳中的 H_2O 从何而来？据研究资料，岩石圈总质量是 2.4×10^{19} t，地表水体总质量是 1.5×10^{18} t。可以看出，岩石圈不可能是水圈的主要来源，因为二者质量大体相当。但地幔中含 H_2O 2×10^{20} t，约相当于整个水圈的 130 多倍。因此水的唯一来源是地幔。

海水中的 Na^+、K^+、Mg^{2+}、Ca^{2+}、Sr^{2+} 等来自岩石圈的破坏。但对许多酸性成分来说，如 Cl^-、SO_4^{2-}、Br^-、F^-、BO_3^{3-}、CO_2 等在岩石圈中的含量却很低，它们不可能以岩石圈为来源；而是在地球历史中发生的无数次大规模火山作用、侵入作用、气化热液作用、气泉作用过程中，由地幔带到水圈的。

据上所述，地壳是由地幔熔融产生的。在不同地质历史时期中，地壳形成特征也是不同的。根据同位素地质年龄（地球年龄为 45—46 亿年），大陆地壳的演化大体分四个时期[69]，如表 5.6。

从表 5.6 看出，从 37 亿年至现在，大陆面积不断增长。37 亿年以前，地壳最小厚度为 10 km，到现在为 40 km。40 km 的

地信网论坛
BBS.35001.COM

表 5.6 不同时期大陆地壳的特征

时 期	1	2	3	4
年龄(亿年)	37	37—27	27—20	20—现代
大陆面积($10^6 km^2$)	0.4	12	26	110
地壳厚度(km)	10	20	40	40
花岗岩/角闪岩	0.1	1	2	4

地壳在 20 亿年以前就已经形成。从那时起，地壳厚度没有显著增长。从地壳开始形成至现在，花岗岩愈来愈增多，表明花岗岩侵入作用显著增长。

在大陆地壳演化的不同时期，其主要化学组分发生有规律的变化（表 5.7）。

表 5.7 大陆地壳发展不同时期化学组分的变化

时期	化学组分(%)									
	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	P_2O_5
1	50.5	2.5	15.2	3.4	7.5	0.2	7.0	9.7	2.8	1.4	0.2
2	59.9	1.6	15.0	2.7	5.0	0.2	4.4	6.2	3.0	2.6	0.2
3	62.8	1.4	14.8	2.4	4.0	0.1	3.3	5.0	3.1	3.0	0.1
4	66.0	1.0	14.8	2.2	3.0	0.1	2.5	4.5	3.2	3.4	0.1

从表 5.7 看出，随地壳硅铝层的熔出，大陆地壳化学组分的演化有两种趋向：即 SiO_2、Na_2O、K_2O 逐渐增加；Fe_2O_3、FeO、MgO、CaO 趋向减少；Al_2O_3、MnO、P_2O_5 变化不大。以图 5.8 示之，变化趋势更明显可见。

这种变化趋势具有普遍规律性，因为对整个地壳来说，在20亿年以前，虽有花岗岩形成，但规模还不大，分布范围也不广。及至 20 亿年以后，花岗岩类大规模地形成，支配着地壳化学组分的分布。例如在我国花岗岩的出露面积达 $86\times10^5 km^2$ 以上，

地信网论坛
BBS.35001.COM

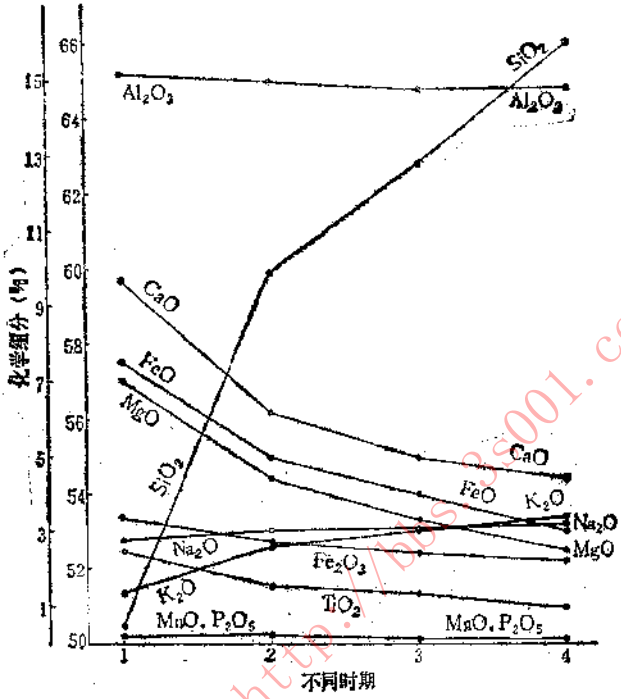


图 5.8　大陆地壳演化不同时期化学组分的变化趋势

但在20亿年以前形成的花岗岩出露面积仅占1/10左右，即前寒武纪花岗岩分布范围不广。到古生代特别是晚古生代（4.1—2.3亿年）和中生代（2.3—0.7亿年）形成大量花岗岩，约占整个花岗岩的80%以上，即绝大部分花岗岩的形成势必出现SiO_2、Na_2O、K_2O含量增加，FeO、MgO、CaO含量减少的分布特征。与此同时，还伴随有其它一些元素含量的变化，如表5.8所示。

表5.8说明，随地壳的演化，正两价元素Fe^{2+}、Mg^{2+}、Ca^{2+}、Co^{2+}、Ni^{2+}等减少，而正一价元素Li^{+}、Na^{+}、K^{+}、Rb^{+}、Cs^{+}等和高价元素Be^{2+}、TR^{3+}、U^{4+}、Th^{4+}、Zr^{4+}、Hf^{4+}、Nb^{5+}、Ta^{5+}等含量增高。这种规律性取决于电价的补偿。因为在地壳中按原子丰度氧约占63%，按体积氧约占92%。因此，实际上地壳可视为固化的、有序的氧圈，阴离子O^{2-}占绝对优势。为了

地信网论坛
BBS.35001.COM

表 5.8 地壳演化不同时期某些元素的含量变化

元 素[1]	不 同 时 期(亿年)		
	37	37—20	20—现代
Li	15	20	40
Be	0.4	1.8	5.5
Nb	20	20	20
Ta	0.5	0.7	3.5
W	1	1	1.5
Sn	1.5	1.5	3
Fe	8.6	5.9	2.7
Co	45	10	5
Ni	160	55	8
O	43.5	46	48.7
F	370	560	800

1) Fe、O为%，其余元素为ppm。

保持与 O^{2-} 的电荷平衡，就必须要求体系中全部阳离子的平均原分价等于或接近 2 。所以当地壳岩石中正两价元素含量减少时，势必出现正一价和高价元素含量的增加，以达到新的电价平衡。这种正两价元素减少的同时，正一价和高价元素增加，即发生原子价岐化的规律简称为价岐化[10]。

关于地壳硅酸盐岩石中阳离子平均原子价与 O^{2-} 达到电价平衡的问题，许多学者都曾进行过计算，如日本三宅太雄、我国郭承基、苏联 A.A.Беус 等，他们计算的结果都接近 2 。郭承基（1965）计算的超基性岩、基性岩、中性岩、酸性岩、碱性岩的阳离子平均原子价介于 1.83—2.20 之间。1979 年他计算的我国华南不同时代不同类型的 489 个花岗岩样品的平均原子价介于 1.95—2.08 之间。这都说明地壳硅酸盐岩石中阳离子的平均原子价与 O^{2-} 必然达到平衡。

在距今 35—26 亿年时期，最古老的铅矿化还没有形成具有工业价值的矿床，其特点是 $\mu=11$—12（$\mu=^{238}U/^{204}Pb$）。表明当时 U 与 Pb 的比值是高的；在 18 亿年前后形成大量具有经济

地信网论坛
BBS.35001.COM

价值的铅矿床，特点是 $\mu=9.5$，表明矿石物质来源U含量显著减少（图 5.9）。

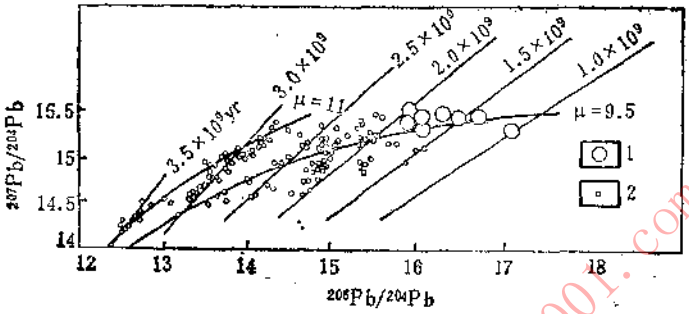


图 5.9 地壳演化过程中铅同位素组成的变化
1. 具工业价值的铅矿床；2. 无工业价值的铅矿化

这些具有经济价值的铅矿床，几乎同时在不同大陆上形成；如加拿大的 Sullivan，印度的 Zavar，澳大利亚的 Broken Hill 和 Mak Ardur，芬兰的 Ferhaty，苏联的 Korfskie 等矿床。这些大型铅矿床的出现，主要由于在该时期沉积厚层碳酸

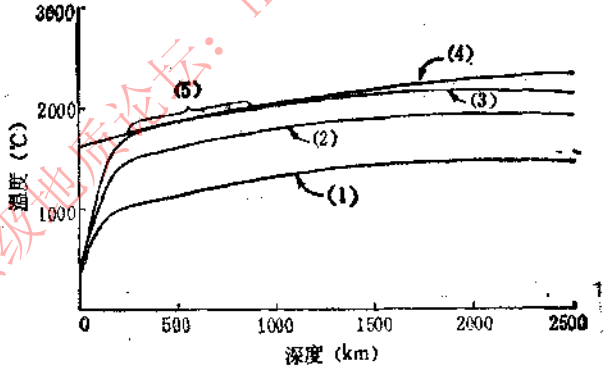


图 5.10 地球演化过程中温度的变化
(1) 原始地球温度；
(2) 5亿年时放射性热形成的温度；
(3) 10亿年时的温度；
(4) 10亿年以后铁熔融；
(5) 10亿年以后在400—800km深处铁开始熔融

地信网论坛
BBS.3S001.COM

盐，其中含有浸染状铅及其元素群。当铅矿石开始形成时，从熔体或岩石分出的铅应具有与母体物质相同的同位素组成。但随时间的推移，由于U、Th的放射衰变，使U、Th减少，Pb增加。所以从早元古代开始，不仅大陆地壳组分的分异作用强化，而且愈接近现代，形成的地球化学省（区域）在组分和结构上愈复杂。

另外，在地球形成和演化过程中，温度也随之发生变化（图5.10）。

图5.10表明，在地球早期阶段，随时间的推移，温度升高。

参 考 文 献

〔1〕 K. H. Wedepohl, "Geochemistry", Holt, Rinehart and Winston, Inc., 39—42 (1971)。
〔2〕 H. S. Yoder, Jr., "Generation Basaltic Magma", Washington, D. C., 96—101 (1976)。
〔3〕 W. H. Freeman, "Earth", San Francisco, 5—13 (1978)。
〔4〕 A. E. Ringwood, "Compsition and Petrology of the Earth's Mantle", McGraw-Hill, Inc., 6—7, 56, 554—584 (1975)。
〔5〕 V. M. 戈尔德斯密特，沈永直，郑廉乐译，《地球化学》，科学出版社，9—20(1959)。
〔6〕 А.П.Виноградов, Вестник *АН СССР*, (9), 14(1962)。
〔7〕 В.В.Добровольский, "Химия Земли", Просвещение, 5—35(1980)。
〔8〕 P Henderso, "Inorganic Geochemistry", Pergamon Press, 59—74 (1982)。
〔9〕 В.В.Щербина, (ред.), "РазделениеЭлементов и изотопов в геохимических процессах", Наука, 5—13(1979)。
〔10〕 杜乐天、黄志章，地球化学，(3)，273(1984)。

顶级地信论坛 http://bbs.3s001.com/

地信网论坛
BBS.3S001.COM

41.6 地壳中化学元素的分布

6.1 地壳中元素分布的规律性[1—8]

地壳中化学元素的分布是地球化学研究工作的重要内容之一。由于元素的分布是地球物质分异演化结果的反映，因此根据元素的分布不仅可以了解其富集特征，而且还可以进一步推论其在不同地史时期中的演化趋势。

地壳中元素的分布是指岩石圈中各个元素的不同含量，亦称为**元素丰度**，也有人称为**Clark值**。

在不同年代不同作者由于取样范围、分析技术、计算方法等不同，所得出的地壳中元素的分布不完全一致，如表6.1所示。

从表6.1看出，地壳中元素的分布具有一定的规律性，概括起来有以下几点。

（1）虽然不同作者得出的计算结果不同，但基本趋势是一致的，即地壳中丰度高的元素均指O、Si、Al、Fe、Ca、Mg、Na、K等。这些元素的含量约占地壳总量的98%以上，而其余所有元素仅占1%多。表明地壳中元素的分布具有明显的不均匀性。仅前三种元素O、Si、Al就约占地壳总量的84%（图6.1）。这种分布情况与地壳的原始物质组成有关。虽然我们谈的是地壳中元素的分布，但实际上地壳并不是由分离的单元素组成，而是由元素的化学化合物矿物组成。地壳主要由硅酸盐和铝硅酸盐矿物组成。矿物数目约有3000多种，但分布广的约400—500种。特别长石是地壳中分布最普遍的矿物（表6.2）。长石类矿物如钙长石、钠长石、钾长石$K[AlSi_3O_8]$等易熔融。当温度达700—1000℃时，它们开始熔融，熔融后是比较轻的。地壳物质迁移对流时，这些熔融早的化合物上升至地表，堆积于地壳上部，反映出O、Si、Al等元素的富集。因此从地壳中矿物的分布来看，形

地信网论坛
BBS.35001.COM

表 6.1 地壳中元素的分布(ppm)

原子序数	元素符号	А.П.Виноградов (1962)	S.R.Taylor (1964)	B.Mason (1966)	К.Г.Ведеполь (1967)	黎彤 (1976)
1	H	—	—	1400	700	1400
2	He	—	—	—	0.003	8.3×10^{-5}
3	Li	32	20	20	30	2[illegible]
4	Be	3.8	2.8	2.8	2	1.8
5	B	12	10	10	9	1[illegible]
6	C	230	200	200	320	2800
7	N	19	20	20	20	18
8	O	470000	464000	466000	472500	4.6×10^{5}
9	F	660	625	625	720	450
10	Ne	—	—	—	—	7×10^{-5}
11	Na	25000	23600	28300	24500	23000
12	Mg	18700	23300	20900	13900	2.8×10^{4}
13	Al	80500	82300	81300	78300	83000
14	Si	295000	281500	277200	305400	2.9×10^{5}
15	P	930	1050	1050	810	1200
16	S	470	260	260	310	400
17	Cl	170	130	130	320	280
18	Ar	—	—	—	0.04	0.04
19	K	25000	20900	25900	28200	17000
20	Ca	29600	41500	36300	28700	52000
21	Sc	10	22	22	14	18
22	Ti	4500	5700	4400	4700	6400
23	V	90	135	135	95	140
24	Cr	83	100	100	70	110
25	Mn	1000	950	950	690	1300
26	Fe	46500	56300	50000	35400	5.8×10^{4}
27	Co	18	25	25	12	25
28	Ni	58	75	75	44	89
29	Cu	47	55	55	30	63
30	Zn	83	70	70	80	94
31	Ga	19	15	15	17	18
32	Ge	1.4	1.5	1.5	1.3	1.4
33	As	1.7	1.8	1.8	1.7	2.2

质级地质论坛: http://bbs.35001.com/

地信网论坛
BBS.35001.COM

续表

原子序数	元素符号	А.П.Виноградов (1962)	S. R. Taylor (1964)	B. Mason (1966)	К.Г.Ведеполь (1967)	黎彤 (1976)
34	Se	0.05	0.05	0.05	0.09	0.08
35	Br	2.1	2.5	2.5	2.9	4.4
36	Kr	—	—	—	—	—
37	Rb	150	90	90	120	78
38	Sr	340	375	375	290	400
39	Y	29	33	33	34	24
40	Zr	170	165	165	160	130
41	Nb	20	20	20	20	19
42	Mo	1.1	1.5	1.5	1	1.3
43	Tc	—	—	—	—	—
44	Ru	—	—	0.01	0.001	0.001
45	Rh	—	—	0.005	0.001	0.001
46	Pd	0.013	—	0.01	0.01	0.01
47	Ag	0.07	0.07	0.07	0.07	0.08
48	Cd	0.13	0.2	0.2	0.2	0.2
49	In	0.25	0.1	0.1	0.1	0.1
50	Sn	25	2	2	2	1.7
51	Sb	0.5	0.2	0.2	0.2	0.6
52	Te	0.001	—	0.01	0.01	0.0008
53	I	0.4	0.5	0.5	—	0.6
54	Xe	—	—	—	—	—
55	Cs	3.7	3	3	2.7	1.4
56	Ba	652	425	425	590	390
57	La	29	30	30	44	39
58	Ce	70	60	60	75	43
59	Pr	9	8.2	8.2	7.6	5.7
60	Nd	37	28	28	30	26
61	Pm	—	—	—	—	—
62	Sm	8	6.0	6	8.6	6.7
63	Eu	1.3	1.2	1.2	1.4	1.2
64	Gd	8	5.4	5.4	8.8	6.7
65	Tb	4.3	0.9	0.9	1.4	1.1
66	Dy	5	3.0	3	6.1	4.1

顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

地信网论坛
BBS.3S001.COM

续表

原子序数	元素符号	A.П.Виноградов (1962)	S.R.Taylor (1964)	B.Mason (1966)	К.Г.Ведеполь (1967)	黎彤 (1976)
67	Ho	1.7	1.2	1.2	1.8	1.4
68	Er	3.3	2.8	2.8	3.4	2.7
69	Tm	0.27	0.48	0.5	—	0.25
70	Yb	0.33	3.0	3.4	3.4	2.7
71	Lu	0.8	0.50	0.5	1.1	0.8
72	Hf	1	3	3	3	1.5
73	Ta	2.5	2	2	3.4	1.8
74	W	1.3	1.5	1.5	1.3	1.1
75	Re	7×10^{-4}	—	0.001	0.001	5×10^{-4}
76	Os	—	—	0.005	0.001	0.001
77	Ir	—	—	0.001	0.001	0.001
78	Pt	—	—	0.01	0.005	0.05
79	Au	0.0043	0.004	0.004	0.004	0.004
80	Hg	0.083	0.08	0.08	0.08	0.08
81	Tl	1	0.045	0.5	1.3	0.4
82	Pb	16	12.5	13	15	12
83	Bi	0.009	0.17	0.2	0.2	0.004
84	Po	—	—	—	—	0.001
85	At	—	—	—	—	—
86	Rn	—	—	—	—	—
87	Fr	—	—	—	—	—
88	Ra	—	—	—	—	—
89	Ac	—	—	—	—	—
90	Th	13	9.6	9.6	11	5.8
91	Pa	—	—	—	—	—
92	U	2.5	2.7	2.7	3.5	1.7

成矿物目最多的元素依次有O、Si、Al、Fe、Ca、Mg、Na、K，也就是说，这些元素形成矿物的能力高于其余元素（图6.2）。

（2）地壳中元素的分布量随原子序数增加而减少(图6.3)。

从图6.3看出，周期表前半部的元素含量高。随原子序数增大，含量减少，曲线显出下降趋势。这在很大程度上与原子核的稳定性有关。因为原子核由质子和中子组成，其间既有核力又有

顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

地信网论坛
BBS.35001.COM

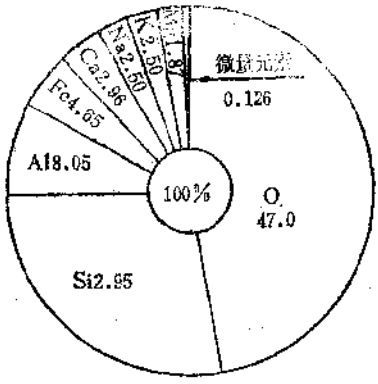


图 6.1 地壳中元素相对丰度示意图（据 A.П.Виноградов，1962）

表 6.2 地壳中矿物的丰度

矿 物	体积（%）
斜长石	42
钾长石	22
石 英	18
角闪石	5
辉 石	4
黑云母	4
磁铁矿、钛铁矿	2
橄榄石	1.5
磷灰石	0.5

斥力。当中子数与质子数比例适当时，核较稳定。如原子序数 $Z<20$ 的轻核子，中子 N 与质子 Z 的比值等于 1（即符合对称规则）时，则核最稳定（图 6.4）。所以 ${}^{16}_{8}O$、${}^{24}_{12}Mg$、${}^{28}_{14}Si$、${}^{40}_{20}Ca$ 等分布最广。原子序数大于 20 的稳定核中，N/Z 比值总是大于 1，偏离图 6.4 中的等分线。最重的稳定核，N/Z 的比值可达 1.5。因此这些元素在地壳中的分布远低于 $N/Z=1$ 的元素。随原子序数增高，核内质子间的斥力大于核力，为维持核的稳定性，中子比质子增加得更快，更偏离等分线。因此这些原子核

地信网论坛
BBS.35001.COM

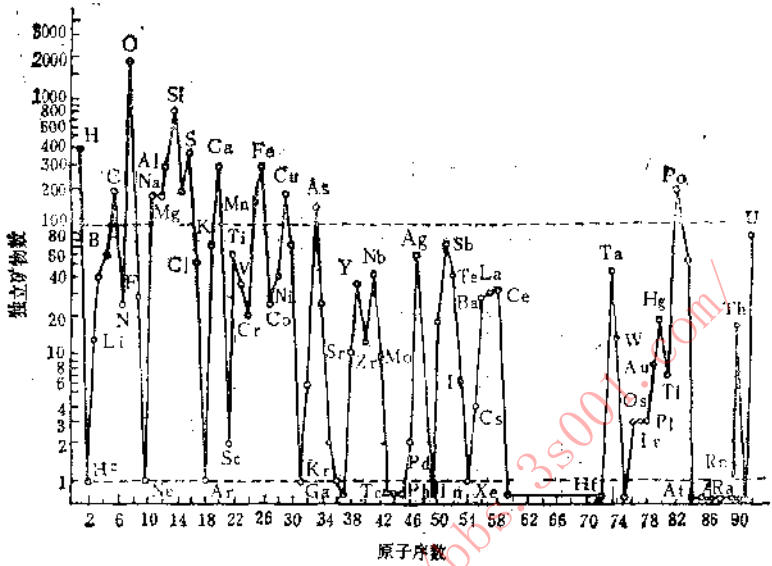


图 6.2 化学元素形成矿物的能力

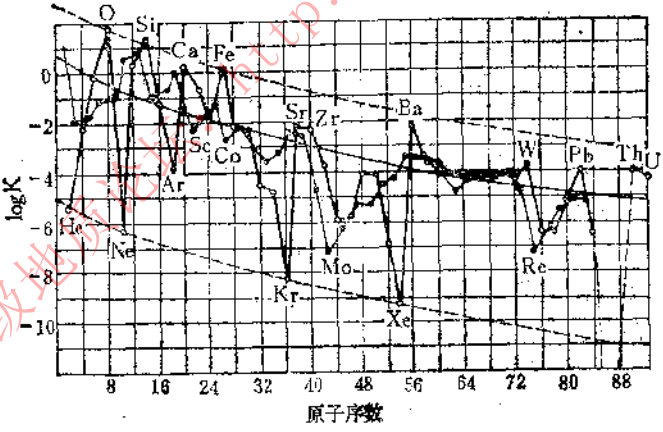


图 6.3 地壳中元素分布规律图

趋向于不稳定。它们在地壳中的含量更低。必须指出，周期表前半部的 Li、Be、B 显著亏损，这可能是由于早期星体内部热核反应所致。

地信网论坛
BBS.35001.COM

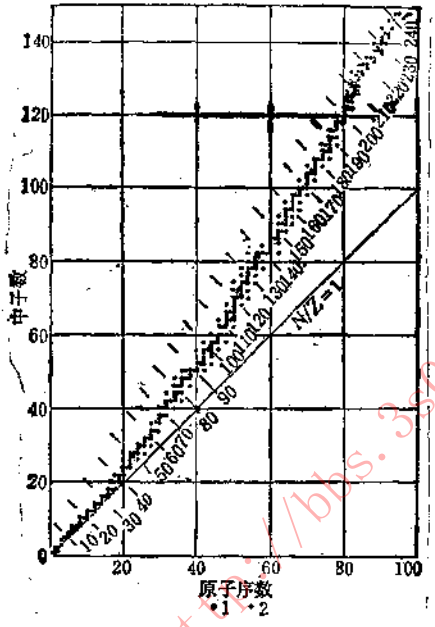


图 6.4 稳定核和不稳定核的 Z-N 图
1. 稳定核；2. 不稳定核

（3）惰性气体在地壳中的含量非常低，甚至有的惰性气体含量不易表示出。这种情况就难以用核稳定性的原理来解释。因为惰性气体的原子核是稳定的。它们的含量之所以低，主要与其化学稳定性高有关。惰性气体在自然界很难与其它原子结合，而呈气体存在。当地球物质分异时，容易逸散到大气中去。所以滞留在地壳中的惰性气体微乎其微。

（4）对大多数元素来说，原子序数为偶数的元素，分布量较其相邻奇数元素高。尤其对稀土元素来说，更是如此。这种分布规律称为偶数规则。偶数规则普遍符合于元素的宇宙、地球和地壳丰度，特别是元素的宇宙丰度表现得最完整，除 H、He、Li 和 Be 四种元素外，其它元素都遵循偶数规则，见图 2.2。但

地信网论坛
BBS.35001.COM

在地壳元素丰度中，偶数规则却发生例外，如原子序数为偶数的惰性气体的丰度均低于其相邻的卤族元素；又如$_{3}Li>_{4}Be<_{5}B$，$_{12}Mg<_{13}Al$，$_{15}P>_{16}S$，$_{23}V>_{24}Cr<_{25}Mn$，$_{31}Ga>_{32}Ge<_{33}As>_{34}Se<_{35}Br$，$_{40}Zr<_{41}Nb>_{42}Mo$，$_{51}Sb>_{52}Te<_{53}I$，$_{73}Ta>_{74}W$等（均指地球元素丰度）。

偶数规则虽有例外，但对同位素的分布来说也是适用的，即就同一元素而言，质量数为偶数的同位素丰度大于相邻奇数同位素。如氧有三个天然同位素^{16}O、^{17}O和O^{18}，其中^{16}O的丰度为99.762%，^{17}O为0.038%，O^{18}为0.200%。

总之，地壳中元素的分布是地球物质演化分异的结果，经历过多次重大变迁。每次变迁都导致元素丰度的变化。如宇宙尘埃的降落，使地壳中Fe、Ni、S、Si、Al、Mg、Ca的丰度增加；放射性元素衰变使地壳中U、Th减少，Pb增加。因此地壳中元素的丰度只能说是相对的，近似的。而不是绝对的，最终的。因为地球始终处于不断运动过程中。另外，随着研究范围的扩大和深入，有些元素的丰度也随之发生变化。如近年来由于对海洋地壳的深入研究，Mg的丰度明显增加，高达4%。而其余元素与以前资料相比，也有差异（图6.5）。

地壳中化学元素的分布不仅是地球化学的基本理论问题之一，而且在实际生产应用中也是很重要的。如果将某一地质体（如岩石、矿物、矿体）中某元素的含量与其在地壳中的丰度进行比较，常发现前者对后者有时偏高，有时偏低。偏高者称富集，偏低者称分散。研究元素在地质体中的富集和分散，可反映成岩和成矿过程中元素迁移的化学作用，则可阐明元素分布、富集和分散的规律，从而指导找矿、选矿、冶炼和矿产综合利用等生产实践。因此根据元素在地壳中的分布，可以解释元素的地球化学行为及判断元素富集程度等。

例如对铁（在地壳中的分布约为4.65%）来说，在天然水中为1×10^{-4} g/l，较其地壳分布量是低的，说明铁矿物溶解度小。但对铀（地壳分布量约为3×10^{-4}%）来说，在天然水中浓

地信网论坛
BBS.3S001.COM

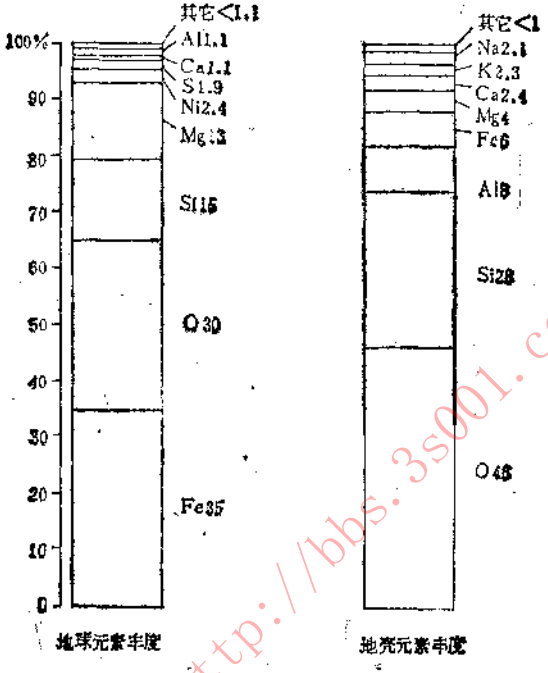


图 6.5 地球和地壳元素丰度对比

度若为 1×10^{-3}—1×10^{-4} g/l，则算高浓度，说明铀易从岩石转移到水中。所以地壳中分布广的元素，如 Al、Fe、Ti 等，在天然水中若含量低，说明它们的矿物难溶解；但分布不广的稀少元素在天然水中的低含量不仅取决于其矿物的溶解度，而且与它们在地壳中的分布量小有关。如 Ni、Co、Cu、Mo 在天然水中的含量为 $n\times10^{-6}$ g/l，反映它们在地壳中的分布量小；同样 Li、Rb、Cs、Se、Br 等元素在天然水中的含量低，也是与它们在地壳中的分布量小有关，而不能用其盐类溶解度小来解释。

另外，地壳中元素分布的差异在很大程度上决定其地球化学行为的不同。例如，Na 和 Cs 在化学性质上很近似，都是碱金属，然而它们的地球化学行为差别较大。Na 在天然水中含量很高，在局部地方可达饱和，以致形成 Na 的独立矿物，如食盐

地信网论坛
BBS.35001.COM

表 6.3 某些元素的浓集系数

元 素	地壳丰度 (%)	最低可采品位(%)	浓集系数(K)
Fe	5.8	30	~5
Co	2.5×10^{-3}	0.1	40
Ni	8.9×10^{-3}	0.6	~70
Cr	1.1×10^{-2}	~8	~70
Cu	6.3×10^{-3}	0.5	~80
Pb	1.2×10^{-3}	1	~830
Zn	9.4×10^{-3}	3	~320
As	2.2×10^{-4}	2	~9100
Sb	6×10^{-5}	1	~17000
Bi	4×10^{-7}	0.5	1250000
Ag	8×10^{-6}	0.02	2500
Au	4×10^{-7}	0.0003	750
Sn	1.7×10^{-4}	0.15	~8820
Mo	1.3×10^{-4}	0.04	~310

NaCl、芒硝 $Na_2SO_4\cdot10\ H_2O$ 等。而 Cs 在天然水中含量很低，更难达到饱和，很少形成独立矿物。这在很大程度上取决于 Na 和 Cs 在地壳中的分布，前者约为 2.5%，后者约为 3.0×10^{-4} %，二者相差甚大。

其次，根据地壳中元素的分布量可以判断该元素在某地质体中的富集程度，这可用**浓集系数**来表示（浓集系数是指某元素在地质体中的含量与其在地壳中含量之比）。根据浓集系数可以判断该矿能否开采利用。某些元素的浓集系数列在表 6.3 中。

从表 6.3 看出，许多成矿元素的浓集系数相差很大，说明它们达到可采品位时，富集程度不一样。例如 Fe、Co、Ni、Cu 的浓集系数 $K=5$—100，即这些成矿元素比它们在地壳中的丰度富集5—100倍时，即可达开采品位；Pb、Zn、Au、Mo 富集 100—1000 倍；As、Ag、Sn 等 1000—10000 倍；Sb、Bi 富集 10000—100000 倍，甚至更大才达到开采品位。

在地质历史时期中，一般来说，浓集系数小的元素比浓集系数大的元素在成矿时代上要早。因为浓集系数大的元素需要更长

地信网论坛
BBS.3S001.COM

的时间来富集。例如 Fe、Co、Ni等矿床多在前寒武纪（6亿年以前）形成；Cu、Zn 等要发展到古生代、中生代（距今 5 亿多年至 1 亿多年）才大量形成矿床；Sn、W、As 等要到中生代（距今 2.3 亿年—1.37 亿年）大量富集；Sb、Bi、Hg 等要到新生代（距今 6.7—1.5 百万年）才能大量富集。

综上所述，元素在地壳中的富集是需要较长的地质历史，并且是多次地质作用的结果。

6.2 地壳中元素的赋存特征[3,8—12]

6.2.1 主要（大量）元素

地壳的化学组分在本质上大体与火成岩（相对沉积岩而言）相似，因为火成岩在地壳物质组成中占优势，约占95%；沉积岩仅占 5%（其中页岩约 4%，砂岩 0.75%，石灰岩 0.25%），变质岩是由火成岩或沉积岩经变质作用而形成的。它们之间的关系如图 6.6。

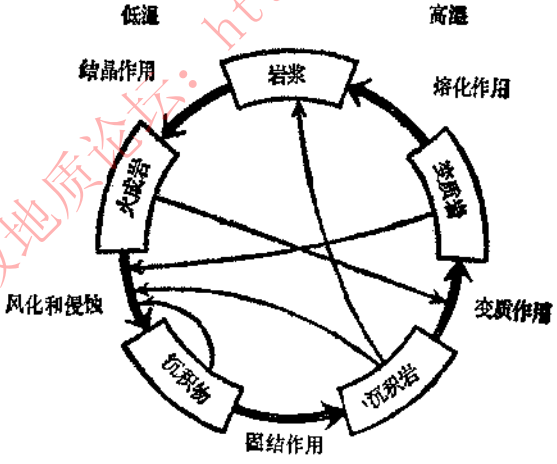


图 6.6 各类岩石之间相互关系示意图

从表 6.1 已知，O、Si、Al、Fe、Ca、Mg、Na、K 是地壳

地信网论坛
BBS.35001.COM

中最丰富的元素，在火成岩中的分布也是如此（如表 6.4）。那

表 6.4 大陆地壳上部火成岩中元素的丰度[1)]

主要元素(%)	微量元素(ppm)				
	1000—100	100—10	10—1	1—0.1	0.1—0.001
O 47.25	Ti 4700	V 95	B 9	Lu 0.6	Se 0.09
Si 30.54	P 810	Ce 75	Gd 8.8	Tm 0.6	In 0.07
Al 7.83	F 720	Cr 70	Pr 7.6	I 0.5	Ag 0.06
Fe 3.54	H 700	Zn 60	Sm 6.6	Bi 0.2	(Ar 0.04)
Ca 2.87	Mn 690	Ni 44	Dy 6.1	Sb 0.2	Hg 0.03
K 2.82	Ba 590	La 44	U 3.5	Cd 0.1	Pd 0.01
Na 2.45	C 320	Y 34	Ta 3.4		(Pt 0.005)
Mg 1.39	Cl 320	Cu 30	Yb 3.4		Au 0.004
	S 310	Nd 30	Er 3.4		(He 0.003)
	Sr 290	Li 30	Hf 3		(Te 0.002)
	Zr 160	N 20	Sn 3		(Re 0.001)
	Rb 120	Nb 20	Br 2.9		(Ir 0.001)
		Ga 17	Cs 2.7		(Rh 0.001)
		Pb 15	Be 2		(Os 0.001)
		Sc 14	Ho 1.8		(Ru 0.001)
		Co 12	As 1.7		
		Th 11	Eu 1.4		
			Tb 1.4		
			W 1.3		
			Tl 1.3		
			Ge 1.3		
			Mo 1		

1)括号中的值易变。

么它们在地壳中究竟是怎样存在的，如何变化的，兹分述如下：

O 氧是地壳和地幔物质的重要组成元素，约占整个岩石圈体积的 92%，而其它原子仅占 8 %。大部分氧原子以共价键与硅氧化合物中的 Si（Si—O 之间约 60%为共价键）及 OH^- 的 H 结合。硅氧化合物中与 Si 结合的氧和普通氧含量之间基本上呈正相关关系（图 6.7）。氧的共价键半径 0.66Å，比其离子半径（1.40Å）小两倍多。共价键结合的氧配位离子可以独立质

资源地质论坛：http://bbs.3s001.com/

地信网论坛
BBS.35001.COM

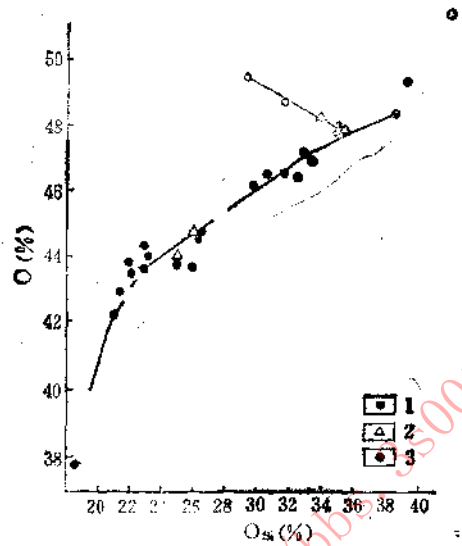


图 6.7 与 Si 结合的氧和普通氧之间的关系
1. 火成岩； 2. 变质岩； 3. 沉积岩

点在自然界中存在并迁移，因此确切地说，不是氧原子或氧离子而是含氧络离子构成地壳和地幔物质。

就火成岩(包括岩浆岩和喷发岩)中氧含量来说，酸性岩氧含量最高(见表 6.5)。阳离子总量与氧含量比值最低。如酸性喷发岩中比值为1.01，花岗岩中比值为1.05；而超基性岩的特点是氧含量最低，阳离子总量与氧含量比值最高，如纯橄榄岩中比值为1.25。

变质岩中的氧含量与火成岩相比较，则结晶片岩与英安岩近似，分别为 48.4%和 48.2%；片麻岩与花岗闪长岩相同，为 47.9%；角闪岩与玄武岩相同，为 44.8%。

沉积岩的氧含量除蒸发盐(6.73%)很低外，普遍增高(49.0—51.5%)，这与其在形成过程中，带入大量 H_2O 和 CO_2 以及带出易溶解的阳离子 Na^+、K^+、Ca^{2+}、Mg^{2+} 等有关。

在地壳中氧起着调节热力学平衡的作用。所以在近地表岩石圈中，贫氧的岩浆岩是不稳定的，经常发生蚀变作用。在蚀变过程中带入 H_2O 和 CO_2，其结果氧含量增加。如纯橄榄岩和角砾云

地信网论坛
BBS.35001.COM

表 6.5 岩石圈不同岩石中主要元素的分布(%)

岩 石	O	Si	Al	Fe	Mg	Ca	Na	K
岩浆岩								
花 岗 岩	48.7	34.0	7.4	1.85	0.33	1.12	2.70	3.60
花岗闪长岩	47.9	30.5	8.6	3.30	1.10	2.40	2.74	2.52
石英闪长岩	47.3	28.5	8.6	4.86	1.57	3.90	2.60	1.63
闪 长 岩	46.0	28.0	8.9	6.10	2.80	5.00	2.54	1.40
正 长 岩	46.5	28.2	9.4	3.90	0.84	2.18	3.85	4.23
霞石正长岩	46.6	25.7	11.9	3.40	0.36	1.60	6.15	4.50
辉 长 岩	44.6	22.8	9.1	7.85	4.20	7.60	1.80	0.75
橄 榄 岩	43.7	19.6	2.5	8.68	20.5	3.42	0.18	0.06
纯橄榄岩	43.5	18.1	0.7	8.90	26.0	0.57	0.06	0.014
平均值[2]	47.9	31.8	7.9	2.90	0.96	2.13	2.63	3.01
喷发岩								
玄 武 岩	44.8	23.0	8.4	8.70	3.90	7.05	1.92	0.77
安 山 岩	46.7	27.6	9.0	5.00	1.90	4.35	2.74	1.80
英 安 岩	48.2	30.6	8.5	3.34	1.10	2.56	2.70	2.24
酸性喷发岩	49.4	34.2	6.9	1.77	0.24	0.70	2.60	3.65
粗 面 岩	47.1	28.9	9.3	3.30	0.55	1.70	4.00	4.25
响 岩	46.8	26.6	10.7	3.00	0.28	1.27	6.16	4.52
平均值	46.6	27.3	8.40	5.60	2.28	4.55	2.42	1.83
变质岩								
片 麻 岩	47.9	30.6	8.4	3.90	1.25	2.98	2.40	2.40
结晶片岩	48.4	29.4	8.8	4.80	1.56	1.72	1.43	2.65
石 英 岩	51.5	36.7	3.8	1.90	1.15	2.30	0.34	0.83

顶级地质论坛 http://bbs.35001.com/

地信网论坛
BBS.3S001.COM

续表

岩　石	O	Si	Al	Fe	Mg	Ca	Na	K
变质岩								
角　闪　岩	44.8	22.8	8.3	8.80	4.30	7.10	1.85	0.70
碳　酸　盐	49.2	15.0	1.4	2.24	7.50	29.4	0.15	0.40
平　均　值	48.1	29.8	8.16	4.53	1.67	2.95	1.80	2.24
沉积岩								
粘土页岩	49.0	27.5	8.6	4.80	1.50	2.00	0.98	2.70
粘　　土	49.5	25.5	9.5	4.80	1.50	2.20	0.84	2.33
砂　　岩	51.5	34.7	2.9	2.80	0.75	2.68	0.92	1.24
碳　酸　盐	49.2	3.40	0.96	0.86	4.60	32.5	0.25	0.25
蒸　发　盐	6.73	0.035	0.03	0.29	0.33	28.25	31.2	0.35
平均值	49.5	23.6	5.78	3.44	1.94	8.78	1.08	1.73

1）平均值考虑了每种岩石的相对分布比例。

母橄榄岩的蛇纹石化和碳酸盐化均使其中氧含量增加(表 6.6)。

从表 6.6 看出，弱蛇纹石化的纯橄榄岩，氧含量近似玄武岩；而蛇纹石化增强，则氧含量近似闪长岩。角砾云母橄榄岩也

表 6.6　蛇纹石化和碳酸盐化作用中纯橄榄岩和角砾云母橄榄岩的氧含量变化

岩　　石	O(%)	阳离子总量 氧
新鲜纯橄榄岩（含0.5%H_2O^+）	43.9	1.27
弱蛇纹石化的纯橄榄岩（含3.5%H_2O^+）	44.9	1.23
蛇纹石化橄榄岩（含6%H_2O^+）	46.1	1.16
新鲜角砾云母橄榄岩（含0.5%H_2O）	42.2	1.38
碳酸盐化的角砾云母橄榄岩（含9%H_2O和3.5%CO_2）	47.2	1.10

顶级地质论坛 http://bbs.3s001.com/

地信网论坛
BBS.35001.COM

产生类似现象，碳酸盐化的角砾云母橄榄岩，氧含量增加，近似石英闪长岩。

此外，在地壳较深处沉积物的脱水作用，使氧含量减少。据估算当粘土沉积物转变为片麻岩时，每吨沉积物损失约 13 kg 氧（主要是 H_2O 中的氧）。因此氧在岩石圈不同岩石中的含量变化，与当时的介质条件密切有关。

Si 按其重要性在地壳中属第二位，仅次于氧。硅的特殊作用在于它与氧的紧密结合，形成大部分为共价键的硅氧四面体络合物，这是 Si 和 O 在地壳和地幔范围内共同迁移和再分布的主要原因之一。

岩石圈中 Si/O 比值为 0.58。由地表向地幔方向，随 O 含量减少 Si 也减少。因此上地幔超基性岩中 Si 含量最低，为 18.1%，而地壳花岗岩中 Si 含量高达 34.0%。

从火成岩到沉积岩，Si含量是减少趋势，即由29.5→23.6%，与 O 的变化趋势正好相反。因在沉积岩形成过程中，带入大量 H_2O 和 CO_2，其结果势必使沉积岩的 O 含量增加；而对 Si 来说，产生程度不同的去硅作用，因此 Si 相对含量减少。

就岩浆岩本身来说，Si 和 O 的含量变化是正消长关系（图 6.8）。从图 6.8 看出，Si 含量随 O 增加而增加，或随 O 减少而减少，只是 Si 的变化趋势曲线较 O 陡。这种变化关系与 Si 和 O 紧密结合形成硅氧四面体有关。而硅氧四面体是岩浆岩矿物的重要晶体结构单位。

Al Al在地壳中的丰度占第三位，是地球中典型的造岩元素。与地幔相比，Al 最大限度地富集在地壳中。因此来自地幔物质的橄榄岩和纯橄榄岩，Al 含量很低，见表 6.5。从岩浆岩到沉积岩，Al 含量是减少趋势。Al 在岩浆岩中的分布特点不同于 Si。Si 与 O 一起聚集在岩石圈上部的花岗岩层中；而 Al 主要富集在玄武岩层中。在玄武岩层中 Al 的主要载体是斜长石。已知，钙长石分子 $Ca[Al_2Si_2O_8]$ 中部分 Al 进入硅氧四面体，类质同象置换 Si 原子。长石中的这种置换，其结果降低氧含量，并减小基

地信网论坛
BBS.35001.COM

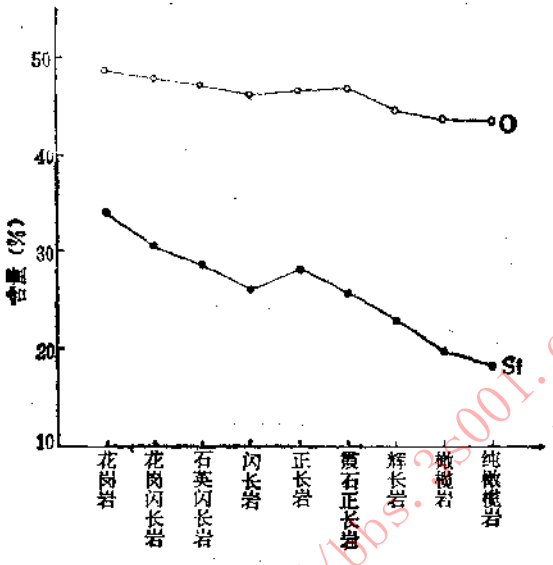


图 6.8 岩浆岩中 Si 和 O 的含量变化关系

本晶胞的体积，对每个氧离子来说约降低 3 %。

不同岩石中 Al 的分布比较特殊。如图 6.9 所示。图左下部

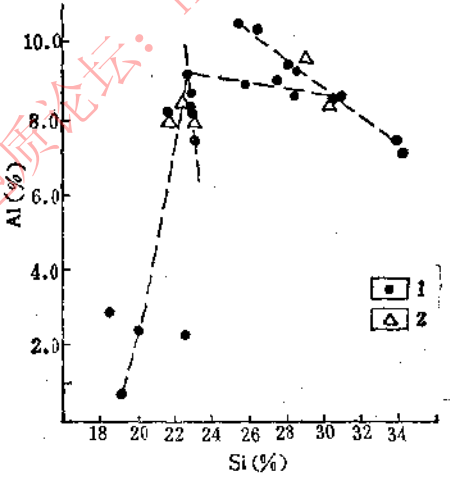


图 6.9 不同岩石中 Al 和 Si 的含量变化关系
1. 岩浆岩； 2. 变质岩

地信网论坛
BBS.35001.COM

超基性岩中贫 Al 低 Si，中上部基性岩中 Al 最高，Si 含量变化范围不大，及至右部酸性岩，Al 又重新降低，而 Si 含量增加。

变质岩中角闪岩的 Al 含量与玄武岩近似。片麻岩和结晶片岩的 Al 与花岗闪长岩近似。从结晶片岩到花岗岩 Al 分布的有序性增加，所以 Al 含量变化系数有规律地降低，从 0.14（结晶片岩）到 0.09（片麻岩）和 0.05（花岗闪长岩）。

沉积岩中粘土的 Al 含量最高，因为粘土是由富 Al 的铝硅酸盐矿物长石、辉石、角闪石、云母等经风化作用而后沉积形成的。粘土矿物中的 Al 经常是以六配位的阳离子形式出现，分配在硅氧格架之外，因为在低温条件下，Al 很难以类质同象置换硅氧四面体中的 Si。所以沉积岩中 Al 的赋存特点明显不同于火成岩。

Fe Fe在地球中的分布是很不均匀的，地壳中约占5.8%，上地幔 9.3%，下地幔 21%，地核主要由 Fe-Ni 组成，Fe 占 90%以上。显然由地壳向地深处，Fe 含量显著增加。

虽然地壳中 Fe 含量减少，但其赋存状态和含量变化具有重要意义。Fe 是造岩元素中具有最大原子量的元素，在原子容积曲线上位于最下部。造岩元素 Fe 是最典型的变价元素。Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 及其氧化物的出现，标志着介质条件的氧化还原程度不同。

火成岩和变质岩中，Fe 平均含量大致相当。而且不论在岩浆岩还是喷发岩中由超基性、基性到酸性岩，Fe 含量有规律地减少（见表 6.5）。但 Fe^{3+}/Fe^{2+} 比值依次增加，如纯橄榄岩中 Fe^{3+}/Fe^{2+} 比值平均约为 0.20，橄榄岩约为0.25，辉长岩约为 0.40，闪长岩和石英闪长岩约为 0.44，花岗闪长岩约为 0.50，英安岩约为0.52，花岗岩 0.60—0.70，酸性喷发岩约 1.5—1.6。Fe^{3+}/Fe^{2+} 比值的增加，反映氧含量增加。

另外，就岩浆岩与喷发岩相比，后者 Fe^{3+} 含量较前者增加（表 6.7）。

表 6.7 表明，喷发岩中铁的氧化作用较岩浆岩增强。

从 Fe 与 Al、Si、O 的相关关系分别如图 6.10，6.11 和 6.12

地信网论坛
BBS.35001.COM

表 6.7 岩浆岩与喷发岩的 Fe^{3+} 含量对比（相对系统）

	Fe^{3+} (%)		
岩浆岩		喷发岩	
花岗岩	45.1	流纹岩	60.7
石英闪长岩	37.6	英安岩	53.1
闪长岩	39.2	安山岩	48.6
石英辉长岩	28.7	石英玄武岩	78.1
辉长岩	42.0	玄武岩	43.2

所示。例如同是基性岩，但若为岩浆岩的辉长岩，则贫 Fe 富 Al；若为喷发岩的玄武岩，则富 Fe 贫 Al（图 6.10）。

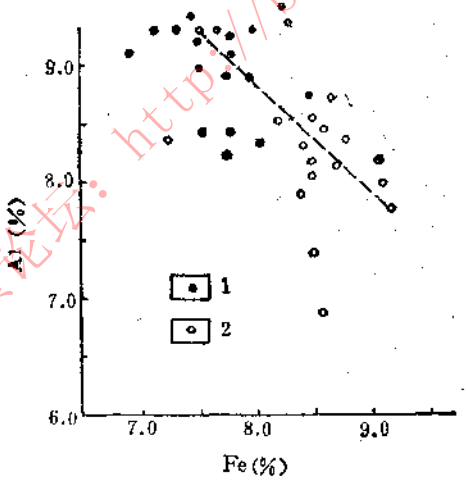


图 6.10 基性岩中 Fe 与 Al 的相关关系
1. 辉长岩；2. 玄武岩

不同岩石中 Fe 与 Si 是负相关关系（图 6.11）。同样 Fe 与 O 之间也是负相关关系（图 6.12）。因为 Si、O 含量增加，表

地信网论坛
BBS.35001.COM

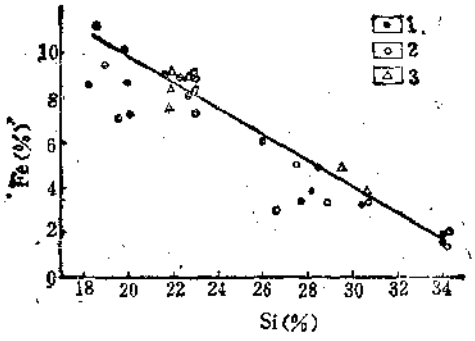


图 6.11 不同岩石中 Fe 与 Si 的相关关系
1. 岩浆岩； 2. 喷发岩； 3. 变质岩

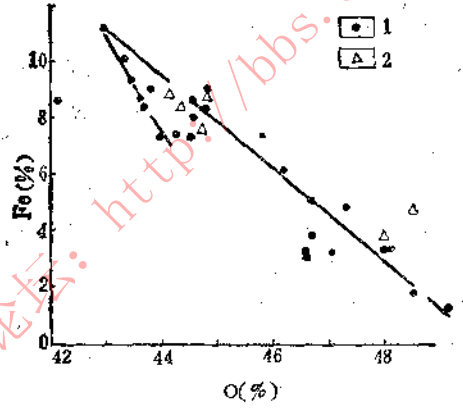


图 6.12 岩石中 Fe 与 O 的相关关系
1. 岩浆岩； 2. 变质岩

顶级地质论坛：http://bbs.35001.com/

明岩石由基性超基性向酸性转化，而Fe是富集在基性超基性岩中，在酸性岩石中逐渐减少。所以 Fe与 Si、O 之间显出负相关关系。

基性超基岩中的 Fe^{2+} 主要呈六配位存在，即呈八面体配位，因而Co^{2+}、Ni^{2+}与Fe^{2+} 广泛发生类质同象置换，进入Fe-Mg 硅酸盐矿物晶格中。

地信网论坛
BBS.35001.COM

在变质岩片麻岩中，Fe 含量较岩浆岩花岗闪长岩高，结晶片岩的 Fe 含量与石英闪长岩相当。从结晶片岩向片麻岩转化过程中，使 Fe 发生贫化，这是由于片麻岩遭受花岗岩化作用时，Fe 从其中带出所致。不论是片麻岩还是结晶片岩，Fe 含量分配系数均较高，分别为 0.45 和 0.55。这表明其中 Fe 的分配有序性较低。许多实际研究资料证明，结晶片岩进一步遭受变质作用，特别是经受花岗岩化作用形成片麻岩时，均有 Fe 带出。在强烈变质作用条件下，Fe^{3+}/Fe^{2+} 比值降低。

对沉积岩来说，粘土页岩和粘土 Fe 含量最高，砂岩次之，碳酸盐和蒸发盐最低。因为在粘土岩沉积过程中，胶体吸附作用、细菌还原作用以及有机质对 Fe 的搬运，都促使 Fe 富集；而砂岩是在比较动荡的环境中形成，在这种环境下细而轻的物质（包括粘土和有机质）易被溶液冲走，难与砂粒一起沉淀；此外，动荡的环境往往导致砂粒中细菌和其它有机质迅速消亡，因而砂岩相对贫 Fe；碳酸盐和蒸发盐更贫铁，这与海水以及卤水中贫铁有关。

从地质历史来说，前寒武纪沉积岩明显富 Fe，因为在太古代地槽区基性火山作用强烈发育。元古代开始，粘土沉积物中的 Fe 含量明显减少，表明太古代的基性喷发物逐渐减少，与此同时有大量酸性和中性岩石渗入沉积旋回。随着粘土和粘土页岩中 Fe 含量的减少，Fe^{3+}/Fe^{2+} 比值增加，反映出大气圈中氧含量增加。

Mg Mg 和 Fe 一样，是地幔物质的特征元素。从地幔向地壳过渡，Mg 的作用逐渐减小。在岩浆结晶作用早期，Mg 比 Fe 更活跃。首先从岩浆熔体结晶形成富 Mg 的矿物橄榄石和辉石，因此纯橄榄岩和橄榄岩中 Mg 含量最高，而花岗岩中最低，即由超基性-基性岩到酸性岩，Mg 含量是减少趋势，与 Si 呈负相关关系（图 6.13）。此外富集 Mg 的岩石还有喷发岩中的玄武岩，变质岩中的碳酸盐（如大理岩），沉积岩中的碳酸盐（如白云岩、菱镁矿）等。但随地质时代的不同，沉积碳酸盐中Mg 含量

地信网论坛
BBS.35001.COM

随之变化，即从前寒武纪到现代碳酸盐沉积物中，Mg平均含量是减少趋势(图 6.14)。

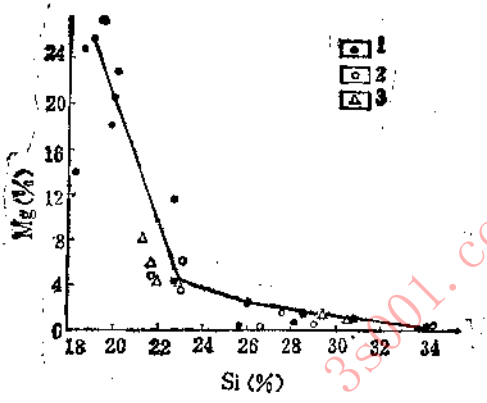


图 6.13 岩石中 Mg 与 Si 的相关关系
1. 岩浆岩， 2. 喷发岩； 3. 变质岩

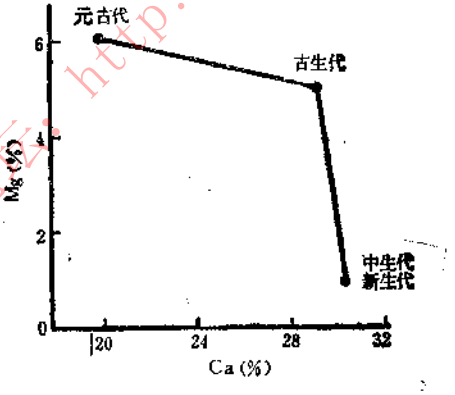


图 6.14 碳酸盐中 Mg/Ca 比值的变化与地质时代关系

Mg 除以独立矿物形式存在外，还经常与 Fe^{2+} 发生广泛的类质同象置换，形成许多铁镁矿物，如铁镁白云石(Mg，Fe)Ca·$[CO_3]_2$，镁铁闪石$(Mg，Fe)_7[Si_4O_{11}]_2[OH]_2$，黑云母K(Mg，Fe)$_3$·$[AlSi_3O_{10}][F，OH]_2$，绿泥石$(Mg，Fe)_5Al[AlSi_3O_{10}]$

顶级地质论坛：http://bbs.35001.com/

地信网论坛
BBS.35001.COM

$(OH)_8$等。由此看来，Mg 与 Fe 之间的关系是比较密切的。但它们在岩浆结晶过程中并不同时富集，而是发生分异，即当从岩浆结晶析出含 Mg 矿物橄榄石和辉石时，大部分 Fe 残留在岩浆熔体中。因此随岩浆结晶作用的继续进行，其结晶产物中Fe/Mg 比值是增加趋势。

Ca Ca 的丰度在地壳中占第五位。在地壳形成过程中，Ca的富集特征和Al相似，同样最大限度地富集在辉长岩-玄武岩熔体结晶的产物中，并且随着向花岗岩方向演化，Ca 含量减少(图6.15)。

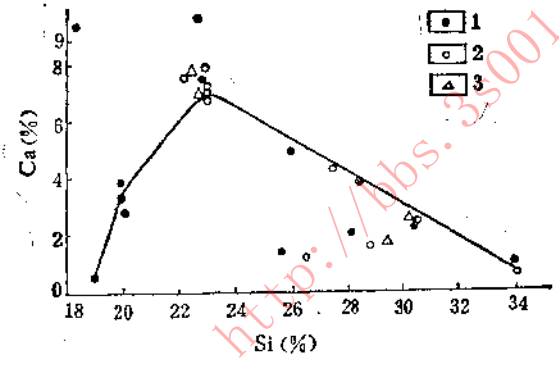


图 6.15 岩石中 Ca 与 Si 含量之间的相关关系
1. 岩浆岩； 2. 喷发岩； 3. 变质岩

图6.15中曲线最高处的火成岩是辉长岩和玄武岩，变质岩是角闪岩和辉榴岩；曲线左下端是橄榄岩和纯橄榄岩，右下端是花岗岩和酸性喷发岩。Ca 的这种变化，主要是由于岩浆开始结晶分异时，Mg 首先富集形成橄榄石。温度下降时，Ca 才形成辉石、闪石和钙斜长石。变质岩和沉积岩中最富集 Ca 的是碳酸盐和蒸发盐，如 $CaCO_3$ 是沉积岩中石灰岩的主要成分，硬石膏 $CaSO_4$是 Ca 在蒸发盐矿床中的主要赋存形式，常与食盐 NaCl、钾盐 KCl、光卤石 $MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$ 共生。此外，Ca^{2+} 与 Na^+、Mg^{2+}、Mn^{2+}、Ce^{3+} 发生类质同象置换，特别是 Ca^{2+} 与 Na^+ 的置换在岩浆中很典型，如斜长石系列中 Ca^{2+} 与 Na^+ 的置换。通

地信网论坛
BBS.35001.COM

常根据 Ca^{2+} 与 Na^{+} 的置换程度将斜长石分类，即按其中钙长石分子的百分含量将斜长石标以一定的号码，例如斜长石 No.72，是表示含钙长石 72%和钠长石 28%的类质同象混合物。根据斜长石号将其分为酸性长石（No.0—30）、中性长石(No.30—60)和基性长石（No.60—100）。在此所谓的酸性、中性和基性是指 SiO_2 含量的标志，与化学上的酸性、中性概念不同。酸性长石是指 SiO_2 含量为 68.81—62.43%的斜长石，中性长石的 SiO_2 为 56.05—49.67%，基性长石的为 49.67—43.28%。因而斜长石常作为划分岩石类型的标志之一。

Na Na 是地壳中最丰富的碱金属。在自然界 Na 多与氧或卤族元素结合。造岩矿物中大部分 Na 赋存在长石中，因此从地壳中不同火成岩来看，Na 主要富集在霞石正长岩和响岩中；在海相蒸发盐矿床中 Na 是主要成分，约占 31.2%，其存在形式为食盐（NaCl）。

从岩浆岩的 Na 含量来看，除霞石正长岩显著增高外，从基性超基性岩到酸性岩 Na 含量基本是增加趋势（图 6.16）。

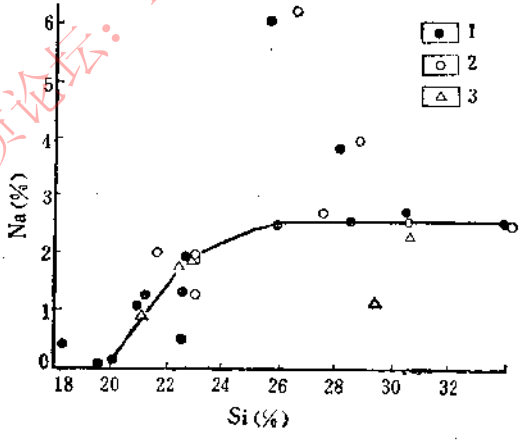


图 6.16 岩石中 Na 与 Si 含量之间的相互关系
1. 岩浆岩； 2. 喷发岩 3. 变质岩

顶级地质论坛：http://bbs.35001.com/

地信网论坛
BBS.3S001.COM

变质岩中角闪岩和片麻岩的 Na 含量与辉长岩和花岗闪长岩近似。在变质作用中 Na 是活动组分。Na 与 Ca 在斜长石、辉石和闪石中经常发生类质同象置换。

沉积岩中除 Na 为蒸发盐矿床的主要成分外，还常赋存于碎屑矿物长石中。碳酸盐中的少量 Na 来自一些骨骼和海盐物质。

K 地壳中大部分钾赋存在碱性长石中，因此霞石正长岩、正长岩、粗面岩、响岩比较富集 K。如图 6.17 中上部的 4 个点。但从超基性岩到酸性岩即随 Si 含量的增加，K 含量也是增加趋势。

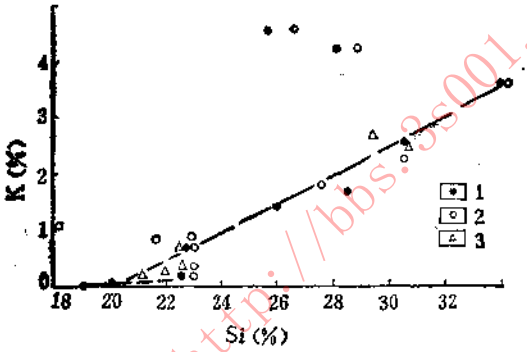


图 6.17 岩石中 K 与 Si 含量之间的相关关系
1. 岩浆岩； 2. 喷发岩； 3. 变质岩

变质岩从低级到高级变质条件下，即从碳酸盐到片麻岩，K 显出增加趋势，表明K的活动性增强。

沉积岩中 K 主要赋存于粘土矿物、碎屑长石、云母和海绿石中。蒸发盐矿床中的主要 K 矿物是钾盐 KCl。自然界的 K 与 Na 一样，多与氧或卤族元素结合在一起。K 易被 Rb 类质同象置换，因此许多 K 矿物中含有一定量 Rb。

自然界的钾有三种同位素 ^{39}K、^{40}K、和 ^{41}K，其中 ^{40}K 是放射性同位素，可衰变为 ^{40}Ca 和 ^{40}Ar。例如：

$$^{40}_{19}K \longrightarrow {}^{40}_{20}Ca + \beta^- + \nu$$

$$^{40}_{19}K + e \longrightarrow {}^{40}_{18}Ar + \nu$$

地信网论坛
BBS.35001.COM

ν是中微子。这种放射衰变是K-Ar地质年龄测定方法的基础。

综上所述，地壳中广泛分布的八种主要元素O、Si、Al、Fe、Mg、Ca、Na、K，在不同岩石中的分布变化趋势有所差异，如图6.18所示。

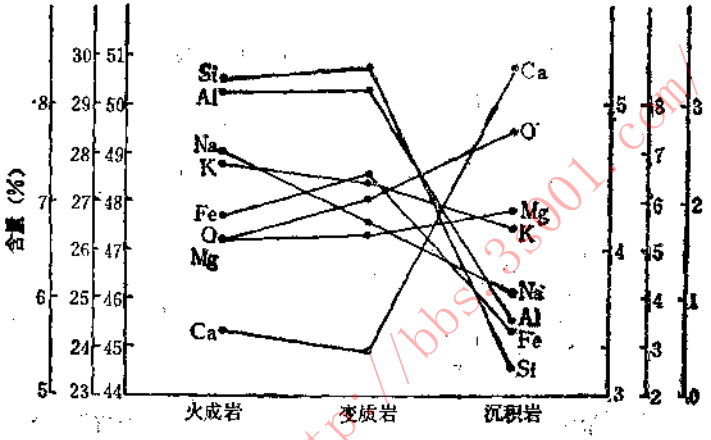


图 6.18 主要造岩元素在不同岩石中的分布变化趋势

从图6.18看出，由火成岩、变质岩到沉积岩O、Ca、Mg的平均含量是增加趋势；而Si、Al、Fe、Na、K是降低趋势。

6.2.2 微量元素

地壳中其它一些微量元素的分布和存在形式同样各具特征。兹简述如下：

H 在有H存在的一些矿物中，H常与O共价结合（有时与N）。以其它形式赋存的H除石油和煤等碳氢化合物外，地球化学意义不大。水分子H_2O和羟基OH^-是H在矿物中出现最普遍的形式，如云母（金云母$KMg_3[AlSi_3O_{10}][F,OH]_2$，黑云母$K(Mg,Fe)_3[AlSi_3O_{10}][OH,F]_2$，白云母$KAl_2[AlSi_3O_{10}]\cdot[OH]_2$等）、闪石（透闪石$Ca_2Mg_5[Si_4O_{11}]_2[OH]_2$，阳起石$Ca_2(Mg,Fe)_5[Si_4O_{11}]_2[OH]_2$、蓝闪石$Na_2(Mg,Fe)_3Al_2[Si_4O_{11}]_2$

地信网论坛
BBS.35001.COM

·〔OH,F〕$_2$ 等）和粘土矿物（高岭石 $Al_4[Si_4O_{10}][OH]_8$、多水高岭石 $Al_4[Si_4O_{10}][OH]_8\cdot 4H_2O$、蒙脱石 $Al_2[Si_4O_{10}][OH]_2$）等。在有些矿物中H以铵离子形式 NH_4^+ 存在。

Li Li是碱金属之一。由于Li的半径小（0.76 Å），比其它碱金属更容易置换碱土金属Mg。矿物中Li/Mg比值随分异作用增强而增加。通常斜方辉石、单斜辉石、闪石、云母系列中Li/Mg比值增加。在伟晶岩中Li富集，形成含F、Cl、P或Mn的独立矿物，如锂辉石 $LiAl[Si_2O_6]$、锂云母 $KLi_{1.5}Al_{1.5}\cdot[AlSi_3O_{10}][F,OH]_2$、透锂长石（叶长石）$(Li,Na)[AlSi_4O_{10}]$、锂电气石 $(Na,Ca)(Mg,Al)_6[B_3Al_3Si_6(O,OH)_{30}]$ 和锂磷铝石 $LiAl[PO_4]$ 下。Li在花岗岩中的含量平均约为30 ppm，辉长岩中约10 ppm，海相页岩中平均约76 ppm。

Rb 在自然界Rb很少形成自己的独立矿物，而是常以类质同象形式分散在含钾矿物云母 $K(Mg,Fe)_3[AlSi_3O_{10}][OH,F]_2$ 和钾长石 $K[AlSi_3O_8]$ 中。因此，Rb的分布与K含量密切有关，呈正比关系。Rb/K比值可用来表述岩石类型特征。由超基性、基性岩到酸性岩Rb/K比值是增加趋势，说明岩浆作用晚期富集Rb。如花岗岩中Rb平均为196 ppm，比超基性、基性岩增加两倍。Rb有两种天然同位素 ^{85}Rb 和 ^{87}Rb。^{87}Rb 经过一次 β^- 衰变形成稳定同位素 ^{87}Sr，即

$$^{87}Rb \longrightarrow {}^{87}Sr + \beta^-$$

上式是Rb-Sr地质年龄测定方法的基础。

Cs Cs是碱金属中最重的元素。它的大小与 Rb^+ 和 Tl^+ 近似。由于钾矿物分布广，Cs经常与K组合。因此云母和长石中常含有Cs。K/Cs比值随分异作用增强而减少。伟晶岩矿物特别是白云母和锂云母含有较高的Cs。大陆地壳中的Cs含量平均为3 ppm，花岗岩中3—6 ppm。Cs常被吸附在粘土矿物中，页岩中Cs的平均含量为5 ppm。

Be 矿物中的Be呈氧化态 Be^{2+}。Be^{2+} 与 Al^{3+} 虽然电价不同，但在化学上有些类似，二者是典型的亲石元素。Be只有一个稳

地信网论坛
BBS.35001.COM

定同位素 ^{9}Be。大部分造岩矿物中也含有微量 Be。此外，Be 形成自己的矿物，主要是硅酸盐，及一些硼酸盐、碳酸盐、磷酸盐和氧化物。最主要的铍矿物是绿柱石 $Al_2Be_3Si_6O_{18}$。玄武岩和辉长岩中 Be 含量一般为 0.3—0.2 ppm，平均约 0.6 ppm，花岗岩中为 1—30 ppm，伟晶岩中可达几百个 ppm，变质岩中平均 3.5 ppm，粘土沉积岩如铝土矿 Be 达 5 ppm。

Sr Sr 是地壳中最丰富的微量元素，它与 Ca 关系密切。如长石是 Sr 的主要载体矿物，还有辉石、磷灰石、闪石和云母。火成岩中 Sr 的独立矿物稀少，常以类质同象形式存在。Sr^{2+} 置换 K^{+} 和部分置换 Ba^{2+} 和 Pb^{2+}。火成岩中 Sr 含量达 150 ppm。Sr 的最主要矿物是菱锶矿 $SrCO_3$ 和天青石 $SrSO_4$，它们常在热液矿床和沉积矿床中产出。Sr 有四种稳定同位素 ^{84}Sr、^{86}Sr、^{87}Sr、^{88}Sr，其中 ^{87}Sr 是 ^{87}Rb 的蜕变产物，可用来测定地质年龄。

Ba Ba^{2+} 常常置换 Pb^{2+}、Sr^{2+}，有时置换 K^{+}、Ca^{2+} 和 Ra^{2+}。Ba 形成的矿物包括硅酸盐、氧化物、碳酸盐、硫酸盐和硝酸盐。在火成岩中 Ba 经常进入长石和云母。磷灰石和方解石也含 Ba。辉长岩和大陆拉斑玄武岩含 Ba 平均 246 ppm，碱性玄武岩含 613 ppm，海洋拉斑玄武岩含 14.5 ppm。Ca 高的花岗岩 Ba 也高，平均 800 到 900 ppm，普通花岗岩含 Ba 平均 732 ppm。变质岩中 Ba 的变化范围大。沉积物中 Ba 含量受控于 $BaSO_4$ 的形成和粘土、氢氧化物和有机质对 Ba^{2+} 的吸附。因此，页岩中 Ba 由 250 到 800 ppm，平均 600 ppm。碳酸盐含 Ba 由 1—10000 ppm，平均约 100 ppm。砂岩中 Ba 由 5—900ppm，平均 300 ppm。锰结核含 Ba 20000 ppm。

B B 一般呈正三价（B^{3+}），经常与氧结合形成阴离子 BO_3^{3-} 或 BO_4^{5-}。水合硼酸盐矿物如硼砂 $Na_2B_4O_7\cdot 10H_2O$ 和四水硼砂 $Na_2B_4O_7\cdot 4H_2O$ 是B产出的最普通形式。它们产生在干旱地区封闭盆地的盐矿床中。地壳中的 B 含量小于 10 ppm。岩浆分异作用晚期富集 B。有少量 B 进入早期的黑云母和闪石，但大部分出现在伟晶岩电气石中。火山喷气孔和喷气常常含硼酸

地信网论坛
BBS.35001.COM

或其它硼化合物。火成岩中含B 约 3 ppm。沉积岩中 B 主 要 混入粘土矿物或海相沉积物残留孔隙水中。海相蒸发岩也含 较 高的 B。

Sc Sc 首先分散在火成岩的铁镁矿物中。Sc 的 性 质与镧系元素有些相似，虽然不如 Y 那么密切。Sc^{3+} 一般 占 有 Fe^{3+}、Al^{3+}、Cr^{3+} 和 Ti^{4+} 的结构位置，主要存在于火成岩的 辉石、闪石 和黑云母火成岩和变质岩的锆石、钛榴石和独居石中。花岗岩含 Sc 2—10 ppm。沉积岩中的 Sc 主要被粘土矿物或铝水合物或铁 氧化物吸附。

Y 和镧系元素 这些元素称为稀土。实际上它们的地壳丰度比 Co、Pb、Sn 等还要高。约 200 多 种矿物含有微 量 稀 土；氟碳铈矿 (Ce, La)$[CO_3]F$、独居石 (Ce, La…) PO_4、铈 硅 石 (Ce, Y, Pr…)$_2$ $Si_2O_7 \cdot H_2O$ 等 含稀土最高。伟晶岩 中 的稀土 30 倍于火成岩中的平均含量。花岗岩中的稀土三倍于玄 武岩。关于变质岩中稀土的再分布知道的不多。沉积岩中有些磷酸盐在成岩作用中富集稀土。

C C 有两个稳定同位素 ^{12}C 和 ^{13}C。放射性 ^{14}C 用 来 测定有机质年龄。最重要的含 C 矿物是碳酸盐，其次有重碳酸盐、石墨和金刚石，在石油、煤、天然气矿床中有机 C 是很重要的。火成岩中 C 含量平均约 100—200 ppm。岩浆气体和热液流体 中挥发份 CO_2 和 CO 是两种重要成分。伟晶岩中碳酸盐稀少。花岗岩中作为碳酸盐 的 CO_2 为 600 ppm，基 本 C 为 200 ppm。变质作用中从碳酸盐可释放出 CO_2。一般高级变质岩比低级变质岩含 C 低。C 是 石灰岩和其它碳酸盐岩的主要成分。碎屑沉积物通常富有机 C。

Ti Ti 呈四价 (Ti^{4+})。Ti 的主要矿物是钛 铁 矿、钛磁铁矿、金 红 石 TiO_2 和 榍 石 $CaTiSiO_5$。矿 物 中 Ti^{4+} 可 以 置 换 Al^{3+}、Fe^{3+}、Nb^{5+}、Ta^{5+} 和 Mn^{3+}。当缺失 Al^{3+} 和 Fe^{3+} 时也可置换 Si^{4+}。岩 浆结晶作用中 Ti 随 Fe 富集在早期形成的矿物中如钛铁矿和钛磁铁 矿。大 部分 Ti 一般富集在碱性岩石中。风化作

地信网论坛
BBS.35001.COM

用中 Ti 残留下来并富集在沉积岩中。铝土矿和红土含 Ti 4 %。

Zr 和 Hf Zr 在矿物中呈 Zr^{4+}。具亲石性，并在许多方面类似 Si^{4+} 和 Ti^{4+}。Zr 趋向于形成自己的独立矿物锆石 $ZrSiO_4$，其大部分产于火成岩中。更复杂的含锆硅酸盐在伟晶岩中有所发现，如异性石 $(Na, Ca)_6ZrSi_6O_{17}(O, OH, Cl)$。岩浆分异作用中 Zr 不同于 Ti，它富集在晚期阶段花岗岩中。在化学风化和物理风化过程中，锆石很稳定，所以残余沉积物中最富集 Zr。Hf 和 Zr 很相似，具强烈亲石性。大部分锆石含 HfO_2 平均约1%。Hf 不形成自己的独立矿物，其丰度远低于Zr。大部分 Hf 赋存于 Zr 矿物中，所以 Hf 倾向随之于 Zr。

Th Th 只是四价 Th^{4+}。自然界 Th 只有一个同位素 ^{232}Th，它放射衰变最终形成 ^{208}Pb，其半衰期很长，为 1.39×10^{10} 年。U 和 Th 及其放射衰变产物 ^{206}Pb、^{207}Pb、^{208}Pb 被用来测定地质年龄，而且是较可靠的年龄测定方法之一。Th 矿物稀少，通常 Th 以微量成分赋存于一些矿物中，如地壳中的一部分 Th 赋存于锆石。花岗岩中 Th 可达 10—20 ppm，玄武岩中 0.5—2 ppm，变质岩中 Th 含量变化不定。页岩由于吸附作用富集 Th，高达 10—13 ppm，铝土矿和斑脱岩中 Th 分别为 49 ppm 和 24 ppm。

N 地壳矿物中 N 主要以 NH_4^+ 形式存在，如长石中的 Na^+ 和 K^+ 可被 NH_4^+ 置换。另外层状晶格硅酸盐如蒙脱石 $Al_2[Si_4O_{10}]\cdot[OH]_2$ 经常化学吸附或物理吸附 NH_4^+。沸石 $Na_2[Al_2Si_3O_{10}]\cdot2H_2O$ 中也有 NH_4^+ 存在。矿物气液包裹体中常发现有 N。火山气体也含N；火山岩的 N 含量平均约 37 ppm，比其它火成岩高，这可能与岩浆喷出很快冷却，排气不完全有关。花岗岩含 N 平均21ppm。变质作用中由于去气作用可以释放出 N。沉积岩中 N 的主要来源是有机质。干旱地区可形成硝酸盐，如钠硝石 $NaNO_3$。

P 自然界 P 的化合物是磷酸盐。由于在水中 P—O—P 的快速水解作用，天然磷酸盐是单磷酸盐。P 在硅酸盐特别是单硅酸盐中能够置换 Si，但火成岩中的大部分 P 形成独立的磷矿物，

地信网论坛
BBS.35001.COM

如磷灰石 $Ca_5[PO_4]_3[F, Cl, OH]$。在岩浆分异作用中 P 倾向随 Ti，但并不是由于它们化学上的近似，而是由于它们的独立矿物磷灰石、榍石 $CaTiSiO_5$、钛铁矿 $FeTiO_3$ 同时发生分异。沉积岩中大部分 P 富集在页岩和粘土中，其含量比火成岩高两倍半。

V 虽然 V 是多价的，但在岩浆中呈正三价，在地球化学性质上类似 Fe^{3+}，并经常以微量元素存在于磁铁矿、辉石、闪石和黑云母中。V 是比较丰富的微量元素之一。在火成岩中很少形成自己的独立矿物，它与 P、Ti 一起富集在含磷灰石的钛铁矿石中，含量可达 1400 ppm。在沉积岩中发现有许多稀有的次生钒矿物，它们常含有 Ca、Mn、Fe、Bi、U、Pb、Cu 和 Zn。风化作用中 V 进入粘土矿物。所以有机粘土和页岩一般较其它沉积岩含 V 高。红土和铝土矿也常常含 V 高。

Nb 和 Ta Nb 和 Ta 在地球化学性质上非常相似。在 Ti 的独立矿物和造岩矿物中，Nb 和 Ta 置换 Ti，锆石中置换 Zr。伟晶岩中存在 Nb 和 Ta 的一些独立矿物。Nb 和 Ta 是亲石元素，岩浆分异作用中富集在晚期阶段。当然 Nb 在更大范围上富集在正长岩和霞石正长岩中，而 Ta 富集在花岗岩中，二者在伟晶岩中均有富集。火成岩中 Nb 和 Ta 的平均含量分别为 24 ppm 和 2.1 ppm。Nb 和 Ta 的抗风化能力强，常形成砂矿床。有些 Nb 和 Ta 结合在粘土矿物特别是高岭石中。铝土矿也常常富 Nb 和 Ta。深海锰结核比火成岩富 Nb 好几倍。

Cr 自然界的 Cr 有两种价态 Cr^{3+} 和 Cr^{6+}。Cr^{3+} 可置换 Al^{3+}、Mn^{2+}、Fe^{3+}、Fe^{2+} 和 Ti^{4+}。如铬绿泥石 $(Mg, Fe)_5(Al, Cr)[AlSi_3O_{10}][OH]_8$、铬高岭石 $(Cr,Fe,Al)_4[Si_4O_{10}][OH]_8 \cdot 2H_2O$ 中 Cr^{3+} 的置换。Cr^{6+} 常赋存在含铬酸盐 CrO_4^{2-} 或重铬酸盐 $Cr_2O_7^{2-}$ 的矿物中，如铬酸铅矿 $PbCrO_4$。Cr 在上部地壳中强烈亲氧，并只存在于氧化物和硅酸盐中。Cr 的独立矿物稀少，铬铁矿 $FeCr_2O_4$ 是最重要的铬矿物。地壳中大部分 Cr 赋存在硅酸盐矿物中，如普通辉石、角闪石和镁橄榄石。在岩浆分异期间，Cr 随 Ti 和 P 较早地分离进入矿物晶格中。在

地信网论坛
BBS.35001.COM

较低岩浆温度下，Fe^{3+} 被 Cr^{3+} 取代。在 Al 呈八面体的矿物中 Cr^{3+} 置换 Al^{3+}，而在四面体配位中 Cr^{3+} 不置换 Al^{3+} 或 Si^{4+}。沉积岩中 Cr 很高，如铝土矿含 Cr 高达 2500 ppm。

W 火成岩中云母比其它造岩矿物更富 W。铁氧化物或钛矿物中均含有 W。在 Nb 和 Ta 的矿物中，W^{6+} 可置换 Nb^{5+} 和 Ta^{5+}。W 具亲石性质。花岗岩比超基性岩、基性岩富 W，前者平均 1.5 ppm，后者 0.5—1.0 ppm。几乎所有 W 的独立矿物是含氧化物，最普通的是白钨矿 $CaWO_4$ 和黑钨矿 $(Fe,Mn)WO_4$。在沉积岩中页岩和砂岩的 W 含量大致相等，平均 1—2 ppm。

Mo 具亲铜性和亲石性。岩浆结晶分异晚期富 Mo。花岗岩中含有一定量 Mo，呈辉钼矿 MoS_2 形式出现。辉钼矿和钼铅矿 $Pb(MoO_4)$ 是地壳中最重要的钼矿物。还原条件下的沉积物中也聚集 Mo。

Re 是稀有金属。在自然界很少形成 Re 的独立矿物，经常赋存于辉钼矿中，其中 Re 含量可高达 1.88%。火成岩中 Re 平均含量为 0.5 ppb。岩浆分异期间，Re 富集在较早形成的硫化物相中，含量可达 50—700 ppm。一些沉积岩如铀铜砂岩 Re 含量高。自然界 Re 有两种同位素 ^{185}Re 和 ^{187}Re。^{187}Re 是放射性同位素，是 Re-Os 地质年龄测定方法的基础。

Cu 在自然界有自然铜、Cu^+ 和 Cu^{2+}。地壳中大部分 Cu 赋存于含硫矿物中。硅酸盐中 Cu 可有限地置换 Fe^{2+} 和 Mg^{2+}。酸性火成岩中 Cu 可达 16 ppm，基性岩中达 150 ppm。沉积物中 Cu 结合在粘土矿物中，并可沉淀形成硫化物。深海锰结核常富 Cu。

Zn 只有正二价。形成的主要矿物是闪锌矿。自然界 Zn 有五种同位素 ^{64}Zn、^{66}Zn、^{67}Zn、^{68}Zn 和 ^{70}Zn。硅酸盐造岩矿物和氧化物中，Zn 倾向置换 Fe^{2+} 和 Mg^{2+}，Zn 达几百个 ppm。辉长岩、斜长岩中 Zn 达 80—120 ppm，而花岗岩中为 30—70 ppm。Zn 易被粘土矿物吸附，也富集在含有机质的沉积物中。因此黑色有机页岩中 Zn 较其它页岩高约 100 ppm。铝土矿中 Zn 达 100—

地信网论坛
BBS.35001.COM

300 ppm。

Pb Pb 的主要矿物是方铅矿 PbS。Pb 有四种同位素，^{204}Pb、^{206}Pb、^{207}Pb 和 ^{208}Pb。后三个同位素是 U、Th 放射衰变形成的。Pb^{2+} 可置换钾长石中的 K^+ 和一些矿物中的 Ca^{2+}，如磷灰石、微斜长石、辉石和文石 $CaCO_3$。地表的粘土矿物和沉积碳酸盐有时也富集Pb，主要是置换其中的 Ca^{2+} 和 Sr^{2+}。

Mn Mn 在矿物中的价态有 Mn^{2+}，Mn^{3+}、Mn^{4+}。Mn 是地壳中较丰富的一种微量元素，它具有强烈的亲石性。Mn 在许多方面与 Fe 有关。Fe^{2+}、Mn^{2+} 能够置换矿物中的 Mg^{2+}、Zn^{2+} 和 Ca^{2+}。大部分 Mn 矿物如软锰矿 MnO_2、硬锰矿 $mMnO\cdot MnO_2\cdot nH_2O$、褐锰矿 Mn_2O_3 等多产于沉积岩或变质岩中，而在火成岩中分布较少。岩浆分异过程中 Mn 多富集在晚期。深海锰结核中有高含量的 Mn。

6.2.3 阴离子

前面已对广泛而大量分布的阴离子氧进行了论述。本节所述阴离子远比氧的丰度低，而且在所涉及的范围方面也比氧小，但在一些情况下，它们同样具有重要意义。因为地壳物质成分是复杂的、相互联系的。许多阳离子元素除与氧密切有关外，还与其它一些阴离子具固有的从属关系。这些阴离子主要包括 S、F、Cl、Br 和 I。

S 地壳中分布的硫一般呈三类矿物形式出现：（1）简单硫化物，如方铅矿 PbS、闪锌矿 ZnS；（2）复杂硫化物，即 S 与第五族阳离子 As、Sb、Bi 以及 Cu、Pb、Ag、Zn、Hg 等结合形成复杂硫盐，如砷黝铜矿 Cu_3AsS_3、硫铜锑矿 $CuSbS_2$、硫铜铋矿 $CuBiS_2$、硫锑银矿 Ag_3SbS_3、辉锑铅矿 $PbSb_2S_4$、硫汞锑矿 $HgSb_4S_7$ 等；（3）硫酸盐，即 S 完全氧化为 S^{6+} 形成 SO_4^{2-}，如硬石膏 $CaSO_4$、重晶石 $BaSO_4$、芒硝 $Na_2SO_4\cdot 10\,H_2O$ 等。还原条件下的沉积物中，如海湾底部、内盆地等处，S 多形成硫化物。海相蒸发盐矿床中硫酸盐如硬石膏和石膏层发育。陆相蒸发

地信网论坛
BBS.3S001.COM

盐包括各种硫酸盐矿物。在岩浆熔体中硫化物与硅酸盐熔体只是部分混合。岩浆结晶分异过程中硫化物较早地分离，因此形成岩浆硫化物矿床。热液作用期间形成大量硫化物和硫盐。

F 地壳中含氟主要矿物是萤石 CaF_2、黄玉 $Al_2[SiO_4][F,OH]_2$、冰晶石 Na_3AlF_6、磷灰石 $Ca_5[PO_4]_3[F,Cl]$和氟盐 NaF。F 在许多矿物中占有 OH^- 的结构位置，如云母、闪石类矿物中的 F。大部分含 F 矿物与伟晶岩有关。热液矿床是含 F 矿物的另一来源。地壳岩中通常碱性岩和硅质岩的 F 含量高，可达 800—1000 ppm。变质岩中含 F 的主要矿物是云母、绿泥石和闪石。碎屑沉积岩中大部分 F 赋存于云母、粘土矿物和磷灰石。页岩中 F 含量大约是火成岩的二分之一，石灰岩中 F 更低。蒸发盐矿床中有 F 存在，它可以结合在 NaCl 结构中。F 也与有机磷酸盐有关。

Cl 自然界的氯多数是以一价阴离子 Cl^- 出现。地壳岩石圈中 Cl 主要富集在蒸发盐矿床中，以 NaCl 形式存在。火成岩中一般 Cl 含量都低，约为 320 ppm。氯磷灰石 $Ca_5[PO_4]_3Cl$ 和方钠石 $Na_8[AlSiO_4]_6Cl_2$ 是主要含氯矿物。火山喷发物中含有相当数量氯化物，如 HCl、$FeCl_3$、$PbCl_2$、NaCl 和 KCl 等。Cl 在某些硅酸盐矿物如方钠石、氯黄晶 $Al_{13}Si_5O_{20}[OH]_{18}Cl$、钠柱石 $Na_4Al_3Si_9O_{24}Cl$ 中，是以标准的氯离子状态出现。

Br 溴与氯一样，只有小部分结合在固体岩浆矿物中，而大部分 Br 残留在溶液和岩浆气体内。但 Br 的地壳丰度比 Cl 更低，火成岩中 Br 含量<3 ppm，沉积岩中 Br 平均 3ppm。因此在火成岩内很难找到 Br 的独立矿物。在金属矿床氧化带，如果有足够含量的银离子 Ag^+，则 Br 有可能形成难溶的溴银矿 AgBr。如果没有足够的 Ag^+ 时，则 Br 常赋存于角银矿 AgCl 中。Br 的主要来源是海水。每公斤海水含 Cl 19.3g，Br 0.066g，I 0.00005 g。此外，各种天然卤水和后期结晶的氯化物，尤其是蒸发沉积物中的光卤石 $MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$ 中均聚集有一定含量的 Br。

地信网论坛
BBS.3S001.COM

I 碘也是在海水中较富，但其含量比 Cl、Br 低许多。海水中 I 的平均含量为 0.05 ppm。海水沉积物中的 I，在多数情况下平均为 0.5 ppm，比岩浆岩的 I 平均含量要高一些，后者为 0.3 ppm。海水成因的蒸发岩石膏、硬石膏、岩盐、钾盐中含 I 0.005—0.2 ppm。这是由于在蒸发过程中，I 成为挥发性分子 HI 或 I_2 逸散到大气圈的结果。陆成蒸发岩由于所处环境氧化电位高(如智利的硝酸盐矿床)含有较高的 I，为 100—6000 ppm，因为在这种条件下，有机物质缺乏，I 成为碘酸络阴离子 IO_3^-，不易被还原为挥发性 I_2。因此在硝酸盐矿床中，I 可以下列矿物形式出现，如碘钙石 $Ca[IO_3]_2$、碘铬钙石 $Ca_2[IO_3]_2[CrO_4]$。

参 考 文 献

〔1〕 南京大学地质系，《地球化学》，科学出版社，78—90 (1979)。
〔2〕 武汉地质学院地球化学教研室，《地球化学》，地质出版社，9—38 (1979)。
〔3〕 F. R. Siegel (ed.), "Review of Research on Modern Problems in Geochemistry", Paris, Unesco, 13—37 (1979)。
〔4〕 В.В.Добровольский, "Химия Земли", Провещение, 36—40(1980)
〔5〕 А.А.Сауков, "Геохимия", Госгеолиздат, 59—58(1951)。
〔6〕 J. 霍夫斯，丁悌平译，《稳定同位素地球化学》，科学出版社，1—4(1976)。
〔7〕 A. H. Brownlow, "Geochemistry", Prentice-Hall, 14—30(1979)。
〔8〕 W. H. Freeman, "Earth", San Francisco, 13—14 (1978)。
〔9〕 R. W. Ojakangas, "The Earth: Past and Present", McGraw-Hill, 24—27 (1976)。
〔10〕 K. H. Wedepohl, "Geochemistry", Holt, Rinehart and Winston, Inc., 59—69 (1967)。
〔11〕 А.А.Беус, "Геохимиялитосферы", Недра, 42—195 (1972)。
〔12〕 V. M. 戈尔德施密特，沈永直、郑康乐译，《地球化学》，科学出版社，463—480 (1959)。

地信网论坛
BBS.35001.COM

41.7 地壳中元素的结合规律

地壳中广泛分布着岩石和矿物，而这些岩石和矿物均反映出在不同条件下元素的结合规律。从各类岩石和矿物的分布来看，地壳中分布最广的是与氧结合的矿物，其次是与硫结合的矿物，第三是自然金属。至于其它化合物除卤化物外，碳化物、氮化物、磷化物等都是非常稀少的。这样就会产生下列问题，为什么一些元素倾向与氧结合？而另一些元素倾向与硫结合？还有一些元素倾向呈自然状态存在呢？为什么与氧形成矿物的元素多选择与氟结合，而形成硫化物的元素多选择与氯、溴、碘结合？这些问题的回答，对了解地壳中化学元素共生组合的规律性具有重要意义。

7.1 元素的地球化学分类[1,2]

元素的地球化学分类是指在元素周期表基础上，结合原子结构和元素在天然作用中的地球化学行为及其自然组合将元素进行的分类。因此元素的地球化学分类在一定程度上反映了自然界元素的共生组合。不同学者各依不同原则将元素进行了分类。

7.1.1 Goldschmidt 的分类

分类的根据：

1. 原子和离子的电子结构

原子和离子的结构有下列几种类型：（1）惰性气体型离子，即外电子层具有 8 个电子的离子，如Na、Mg、Al、Si、Ca等；（2）外电子层具有 18 个电子的离子，如 Cu、Zn、Ga等；

地信网论坛
BBS.35001.COM

（3）具有上述二者之间过渡情况的，即电子层未被填满的离子，如Fe、Co、Ni等；（4）惰性气体型的原子，如He、Ne、Ar、Kr、Xe等。

2．化学元素在原子容积曲线上的位置

原子容积是指元素的原子量与其比重（固态）的比值。从图7.1看出，曲线有四个不同部位：最上部、最下部、曲线上升部位和下降部位。在这四个不同部位上有地球化学性质近似的元素分布着。

3．磁性的不同

逆磁性元素即被磁铁排斥的元素，如Cu、Ag、Au等；顺磁性元素，即能够被磁铁吸附的元素，如Ti、Be、B等；铁磁性元素，不仅能够强烈地被磁铁吸附，而且本身具有磁性，如Fe、Co、Pt等。

4．元素的不同亲合力

有些元素与O、F、Cl的亲合力强，另一些元素与S、Se、Te的亲合力强，还有一些元素与C、P、As、Sb的亲合力强。

V.M.Goldschmidt根据上述原则，将化学元素分为四类：

（1）亲气元素　指所有惰性气体及H和N。主要是最外电子层具有8个电子的原子。在大多数情况下处于原子或分子状态。分布在原子容积曲线开始部分的最上部。大多数亲气元素是逆磁性的，主要富集在大气圈中。

（2）亲石元素　最外电子层具有8个电子的离子。分布在原子容积曲线的下降部位。顺磁性，与O、F或Cl具有亲合力。主要富集在岩石圈中。亲石元素包括下列53种元素：Li、Be、B、C、O、F、Na、Mg、Al、Si、P、Cl、K、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Br、Rb、Sr、Y、Zr、Nb、I、Cs、Ba、Hf、

顶级地质论坛 http://bbs.35001.com

地信网论坛
BBS.35001.COM

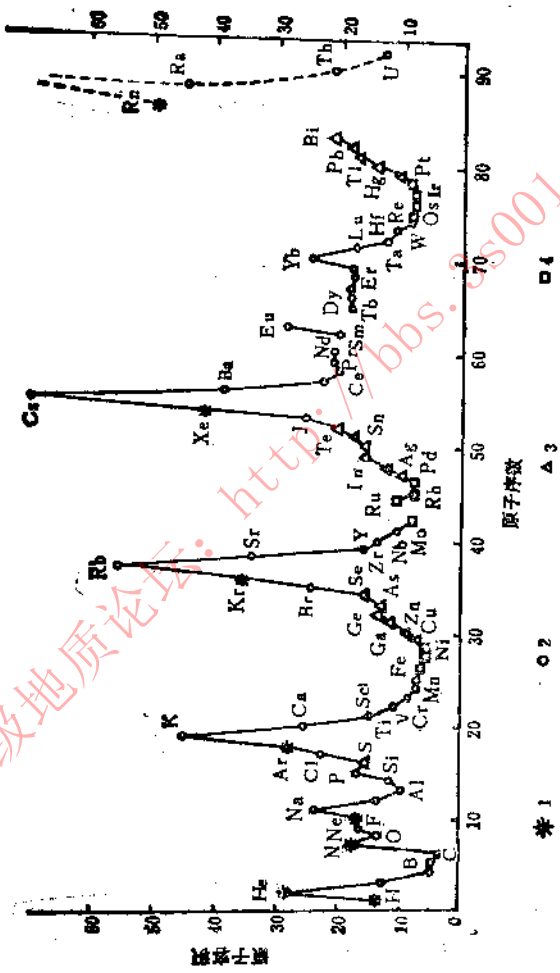


图 7.1 原子丰度曲线图

1. 亲气元素；2. 亲石元素；3. 亲铜元素；4. 亲铁元素

顶级地质论坛：http://bbs.cs001.com/

地信网论坛
BBS.35001.COM

Ta、W、At、Fr、Ra、Ac、Th、Pa、U和15种镧系元素。

（3）亲铜元素　最外电子层具有18个电子的离子（S例外），分布在原子容积曲线的上升部位，逆磁性。与S、Se、Te具有亲合力，其中一些元素特别是Au、Ag及部分Hg、Bi、As可呈自然状态存在。亲铜元素包括下列19种元素：S、Cu、Zn、Ga、Ge、As、Se、Ag、Cd、In、Sn、Sb、Te、Au、Hg、Tl、Pb、Bi、Po。

（4）亲铁元素　最外电子层没有被电子填满的离子，即电子数目介于8和18之间。分布在原子容积曲线的最下部，具铁磁性及顺磁性。与C、P、As、Sb具有亲合力。包括下列11种元素：Fe、Co、Ni、Mo、Ru、Rh、Pd、Re、Os、Ir、Pt。

结合元素在周期表中的位置，上述分类如图7.2所示。

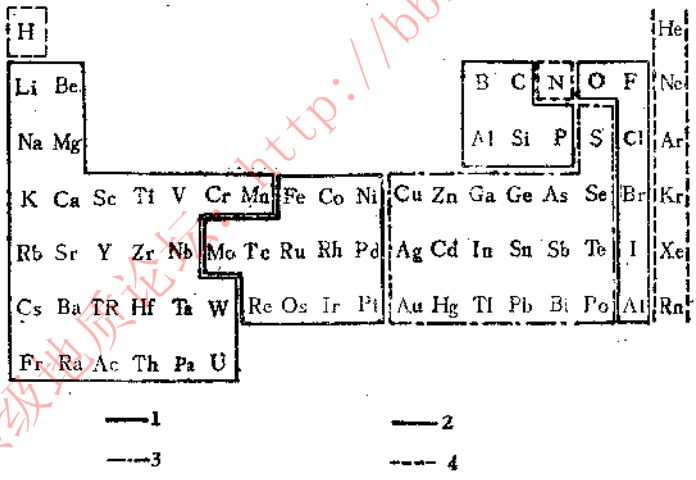


图 7.2　Goldschmidt的元素地球化学分类

1. 亲铁元素；2. 亲石元素；3. 亲铜元素；4. 亲气元素

上述分类使我们便于了解自然界元素的共生组合及其原因。另外须指出，有些元素在不同情况下，可分属于不同分类，例如当铁过剩时，象铁陨石中，Ni和Co是亲铁的，产于铁相中，而

地信网论坛
BBS.3S001.COM

Cr是亲铜的，形成硫化物相；在地壳情况下，Ni、Co是亲铜的，与硫结合，而Cr是亲石的，与氧结合。又如As，当起阳离子作用呈As_2S_3存在时，则具亲铜性。但当起阴离子作用呈$PtAs_2$（砷铂矿）、$CoAs_2$（砷钴矿）存在时，则As具亲铁性。此外，即使在同一分类中，原子或离子的电子结构也不尽相同，例如在PbS（方铅矿）、As_2S_3（雌黄）、Sb_2S_3（辉锑矿）、Bi_2S_3（辉铋矿）中，金属元素的电价分别为Pb^{2+}、As^{3+}、Sb^{3+}、Bi^{3+}，它们与S的亲合力强。在这种情况下，它们的离子电子结构并不属于18电子结构，而是还剩有两个未参与结合的s电子，成为惰性气体氦型的电子结构。相反，当这些元素与氧结合形成高价化合物PbO_2、Sb_2O_5、As_2O_5以及Sn呈SnO_2时，则这些金属元素具有18个电子的离子型结构。因此，Goldschmidt的分类并不一定都完全符合上述原则。而且在分类中没有考虑同一元素由于价态的不同，在自然界的结合规律也不同。但总的来说，一般亲石元素多与氧结合形成各种氧化物或含氧盐；亲铜元素多与硫结合形成各种硫化物或含硫盐；亲铁元素既可以与氧结合，也可以与硫结合。

7.1.2 Заварицкий的分类

在元素周期表基础上，结合元素的结晶化学特性及其在自然界的组合情况，将元素分为12类：

（1）氢　在强还原条件下呈原子状态的气体。在氧化条件下氢失去唯一的电子变为H^+；在晶体结构中常与氧结合形成$[OH]^-$，当两个H^+进入氧离子电子层内部时则形成H_2O。

（2）惰性气体　包括He、Ne、Ar、Kr、Xe、Rn。这些元素的原子结构具有稳定的8个电子的外层（He外层为两个电子）。

（3）矿化剂或挥发分元素　包括B、C、N、O、F、P、S、Cl。这些元素能形成络阴离子。在内生作用中它们常与阳离子形成易溶或易挥发的络合物进行迁移。因此，挥发性元素的增

地信网论坛
BBS.35001.COM

加，有利于成矿元素的迁移和富集。

（4）造岩元素　包括Li、Be、Na、Mg、Al、Si、K、Ca、Rb、Sr、Cs和Ba。主要分布在岩石中。Li、Be、Rb、Cs为残余岩浆中特征元素。在花岗伟晶岩中Li、Be可以富集形成稀有金属矿床。

（5）铁族元素　包括Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni。这些元素既可以以类质同象混入物存在于硅酸盐矿物中，又可以形成金属矿床。Co和Ni主要呈硫化物及其类似化合物形式出现，具有明显的亲铜性。Fe既可形成氧化物，又可形成硫化物，表现出亲石性和亲铜性的双重特点。

（6）稀有元素　包括Sc、Y、镧系(原子序数为57—71)、Zr、Hf、Nb、Ta诸元素。这些元素既可形成稀有元素矿物，又可呈类质同象混入物存在于其它有关矿物中。

（7）放射性元素　包括原子序数为87—92的元素，其中以Ra、Th、U为主。U^{4+}和Th^{4+}主要富集在内生作用中。既可形成独立矿物，构成矿床，又可呈类质同象混入物存在于其它矿物中。U^{6+}主要形成于外生作用的氧化环境中，可呈含氧盐类矿物出现，如钙铀云母$Ca(UO_2)_2[PO_4]_2 \cdot 10—12H_2O$。

（8）钼钨族　包括Mo、W、Tc和Re。在周期表中虽然Mo和W属同一族，且离子半径近似（Mo^{4+}为0.65Å，W^{4+}为0.66Å），但它们的地球化学性质明显不同。Mo具亲硫性，在内生作用中只以MoS_2形式存在。而W则相反，具强烈的亲氧性，几乎只以钨酸盐[黑钨矿（Fe,Mn）WO_4、白钨矿$CaWO_4$]形式存在。Re不形成独立矿物，经常呈类质同象混入物存在于辉钼矿MoS_2中。Tc在地壳中很少发现。

（9）铂族元素　包括Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt。在自然界常呈自然元素或金属互化物形式存在。但也可形成硫化物、砷化物。

（10）硫化物矿床成矿元素　包括Cu、Zn、Ga、Ge、Ag、Cd、In、Sn、Au、Hg、Tl、Pb。多属亲铜元素，具强亲硫性，

地信网论坛
BBS.35001.COM

是金属硫化物矿床的主要成矿元素。

（11）半金属和重矿化剂元素　包括As、Sb、Bi、Se、Te和Po。半金属As、Sb和Bi常以络阴离子与阳离子形成硫盐，如Na_3AsS_3、Na_3SbS_3。而在还原条件下则呈单质出现。Se、Te与S的性质近似，常可置换S。也可形成其独立矿物，如硒银矿Ag_2Se_2、碲银矿Ag_2Te等。

（12）重卤族元素　包括Br、I和At。

该分类较好地反映了地壳中元素的自然组合。但也有不完善之处，如Cu、Ag、Au在自然界常呈自然金属或与As、Se、Te形成化合物，因此在某些方面与铂族元素类似。

上述两种元素的地球化学分类即使存在某些不足之处，但目前仍然应用较广。在许多情况下反映了地壳中元素的结合规律。

7.2　元素的结合规律[3—5]

地壳中任何元素之间的结合服从于一定规律，即体系中力图最大限度地减小自由能或增加熵。因为地球处于一个较冷的宇宙空间，能够不断散出热能。因此除表生作用外，地壳中形成的矿物，其质点之间以最大能量结合。

为什么地壳中含氧矿物占优势，其次是硫化物，再有一些元素呈自然金属存在？这一方面取决于与氧、硫结合的元素性质，另方面与氧、硫本身性质有关。

7.2.1　与氧、硫结合及呈自然金属状态的元素性质

从元素在周期表中的位置及其原子和离子大小的变化来看，有下列特点：

周期表中每一周期从碱金属开始，电子充填新的量子轨道，即其后的元素增加了新电子层，但原子体积并未增加（图7.3）。长周期后半部的元素从Cu、Ag、Au开始，随原子序数增加，原子增大。同时，集中在封闭层的内部电子，在核电荷增加的情况下更接近核。碱金属和碱土金属的原子和离子大小差别较大，

地信网论坛
BBS.35001.COM

其后这种差别逐渐减小，而且原子比离子减小的快。Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg的原子和离子大小的差别不大，而其后元素的原子和离子大小差别增加，主要是离子减小，原子增大。

元素由原子转变成离子时，体积显著减小的元素，更倾向呈离子状态。这样与带负电荷的阴离子更容易接近，使其具有更大的静电键能。例如，两个不同电荷的离子相距1Å时，静电键能等于14.33eV。因此，碱金属和碱土金属及其后附近元素的第一电离能低，很明显这些元素倾向形成离子键化合物；而Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg等倾向形成原子键化合物。此外，Au、Ag、Cu、Hg除上述特征外，在自然界可以呈自然元素存在，如自然金、自然银等，这与它们的电离能（eV）高有关。如：

Li——5.39
Na——5.14
K——4.34　　Cu——7.73
Rb——4.18　　Ag——7.58
Cs——3.89　　Au——9.23　Hg——10.44

因为电离能高意味着电子被原子核牢固地吸引。不易与其它元素化合，易呈自然元素存在。

对某些元素来说，在具体地质条件下形成哪一种化合物，需视其在能量上是否有利。例如Hg、Cd、Zn在内生条件下形成硫化物；在外生条件下Hg也形成硫化物辰砂HgS，并几乎不被氧化；而Cd和Zn在外生条件下形成氧化物，特别是Zn还可形成更复杂的氧化物。因为Hg、Cd、Zn与S和O形成化合物的生成热不同，如表7.1。

表 7.1　Hg、Cd、Zn的硫化物和氧化物的生成热

硫化物	ΔH(kcal)	氧化物	ΔH(kcal)	差别
HgS	15.55	HgO	21.6	6.05
CdS	34.5	CdO	62.36	27.86
ZnS	48.4	ZnO	83.36	34.96

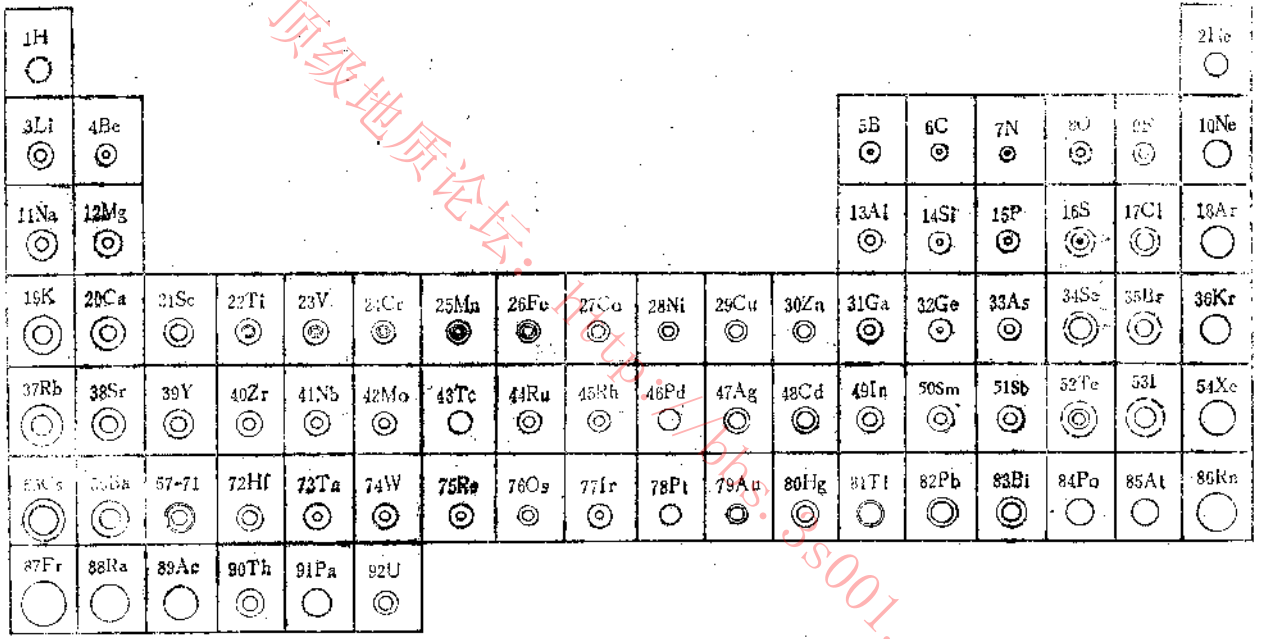


图 7.3 原子和离子大小示意图

细线圈表示原子，粗线圈表示阳离子，虚线圈表示阴离子

顶级地质论坛 http://bbs.35001.com/

地信网论坛 BBS.35001.COM

地信网论坛
BBS.35001.COM

从表 7.1 看出，氧化物的生成热均高，因此不仅Zn 和Cd，而且Hg 在地表游离氧出现情况下应该形成氧化物。但是这里也有熵的因素。天然作用是按熵增加的方向进行。如果氧由气态转变成固态化合物，则氧的熵显著减小。并且氧化物的生成热必须超过硫化物生成热 8kcal 。因为只有在这种情况下，体系 $RS+\frac{1}{2}O_2=RO+S$ 的能量减小（R代表金属元素）。

从生成热的差别来看，汞化合物不具上述条件，而镉特别是锌则具上述条件。因此在外生条件下，锌氧化物广泛分布，甚至在某些内生条件下也出现锌的氧化物。但是在某些高温内生条件下，氧的熵很快增加，氧化物的生成热显著减小，形成Zn 和Cd 的氧化物在能量上不是很有利。因此在内生条件下，Zn 和Cd主要形成硫化物。

在自然界虽然硫化物的分布次于氧化物，但形成硫化物的范围相当广泛，从岩浆冷凝、热液硫化物的结晶一直到还原环境的含H_2S盆地或后生煤层中都有硫化物形成，但其中热液硫化物占优势。

硫化物矿物的化学组分很不相同，但比氧化物矿物特别是硅酸盐组分简单。因为在氧化物矿物族中异质多元化合物比硫化物多得多。而不形成硫盐的独立硫化物（FeS_2、ZnS、PbS、Bi_2S_3、Sb_2S_3、HgS）却比独立氧化物（SiO_2、Al_2O_3、Fe_2O_3、TiO_2、SnO_2、MgO）分布广。

从硫化物矿物的共生组合、矿物置换及其产出地质特征的研究资料可以推断，硫化物矿物之间进行了许多化学反应。这些化学反应可归纳为化合反应、交换反应、氧化和还原反应等。共分下列几类：

（1）第一类反应与重金属氧化物有关。在一些矿床中经常可以观察到硫化物与氧化物的稳定共生组合。例如硫化物矿床中锡石 SnO_2 与磁黄铁矿 FeS 共生，锡的硫盐矿床中出现菱锰矿 $MnCO_3$ 或富锰方解石，含镍绿泥石的矿物共生组合中有闪锌矿

地信网论坛
BBS.3S001.COM

ZnS，方铅矿PbS与锌的硅酸盐矿物矽锌矿Zn_2SiO_4共生，矽铅矿$Pb_6Mn[Si_2O_7]_3$与辉铜矿Cu_2S共生等。从所有这类共生组合的对比中，可以确定化学元素系列：

V—Mn—Sn—Fe—Co—Ni—Zn—Cd—Cu—Ag—Hg

在该系列中，通常左边元素的氧化物与右边元素的硫化物共生。氧化物与硫化物之间的界限取决于硫的相对含量，即取决于S^{2-}或SH^-离子浓度，同时介质的pH大小也起有重要作用。因为pH不仅决定硫的存在形式，而且影响在该条件下形成的化合物多形变体。

随pH升高，S^{2-}浓度增加。因为H_2S在水溶液中的电离包括：

$$H_2S \rightleftharpoons H^+ + SH^-$$

$$SH^- \rightleftharpoons H^+ + S^{2-}$$

二者的电离常数分别为：

$$K_1 = \frac{[H^+][SH^-]}{[H_2S]}$$

$$K_2 = \frac{[H^+][S^{2-}]}{[SH^-]}$$

由上二式可得：

$$[S^{2-}] = \frac{[H_2S]}{[H^+]^2}$$

因此，S^{2-}浓度与溶解的H_2S浓度成正比，而与H^+浓度平方成反比。

随pH的不同，可形成不同的矿物变体。例如黄铁矿和白铁矿，它们的化学组分均为FeS_2，但在较低温及较酸性溶液中容易形成白铁矿；而黄铁矿比白铁矿在较高温及较碱性溶液中形成。闪锌矿和纤锌矿的成分均为ZnS，如果溶液是弱酸性或碱性，则形成闪锌矿；而纤锌矿一般是在温度压力较低条件下从酸性溶液中形成。

在高温水解作用（水蒸汽）条件下，发生硫化物转变为氧化物的反应。例如

原创地质论坛：http://bbs.3s001.com/

地信网论坛
BBS.35001.COM

$$PbS + 2H_2O \longrightarrow Pb(OH)_2 + H_2S$$

（2）第二类反应与S的作用有关，以至最后形成富硫化合物：

$$\underset{\text{砷黝铜矿}}{Cu_{10}^{+}Cu_2^{2+}As_4^{3+}S_{13}} + 3S \longrightarrow \underset{\text{硫砷铜矿}}{4Cu_3^{+}As^{5+}S_4}$$

$$\underset{\text{砷镍矿}}{NiAs} + S \longrightarrow \underset{\text{辉砷镍矿}}{NiAsS}$$

$$\underset{\text{红锑镍矿}}{NiSb} + S \longrightarrow \underset{\text{锑硫镍矿}}{NiSbS}$$

在表生条件下，硫代硫酸阴离子$S_2O_3^{2-}$起硫的作用。在含H_2S盆地中，$S_2O_3^{2-}$作用于含水硫铁矿，使其转变成黄铁矿，并形成亚硫酸阴离子SO_3^{2-}：

$$S_2O_3^{2-} + FeS \cdot nH_2O \longrightarrow FeS_2 + SO_3^{2-} + nH_2O$$

因此，在硫化作用中，不仅游离硫，而且其它富硫化合物也是硫的来源。换句话说，这类反应被看作是氧化-还原反应，而且游离硫起有氧化剂的作用，如砷黝铜矿（As^{3+}）向硫砷铜矿（As^{5+}）的转变很好地说明了这一点。

在硫不足情况下，不同元素或其化合物之间产生争夺硫的情况。例如在热液矿脉中常观察到砷镍矿和深红银矿Ag_3SbS_3的组合代替辉砷镍矿与锑银矿Ag_3Sb的组合。由此可以判断发生下列天然化学反应：

$$3NiAsS + Ag_3Sb \longrightarrow Ag_3SbS_3 + 3NiAs$$

因为Ag的锑化物比砷镍矿对S具有更高的化学亲合力。

同样，Ni的锑化物比其砷化物对S具有更强的亲合力，因此常可观察到锑硫镍矿NiSbS与砷镍矿共生：

$$NiAsS + NiSb \longrightarrow NiSbS + NiAs$$

（3）第三类反应是还原反应，在H_2S或单硫铁FeS还原剂作用下进行。以H_2S还原作用为例，虽然斑铜矿Cu_5FeS_4含S 25.56%（含Cu63.31%，Fe 11.13%），黄铜矿含S 34.92%（Cu34.56%，Fe30.52%），但斑铜矿比黄铜矿是更氧化的矿物，因为当温度为350—500℃时，S蒸气作用于黄铜矿，可形成斑铜矿：

地信网论坛
BBS.35001.COM

$$5CuFeS_2 + S_2 \longrightarrow Cu_5FeS_4 + 4FeS_2$$

当H_2S作用于斑铜矿和赤铁矿时，则形成黄铜矿：

$$Cu_5FeS_4 + 2Fe_2O_3 + 6H_2S \longrightarrow 5CuFeS_2 + 6H_2O$$

FeS还原作用的实例，如硫砷铜矿转变成毒砂的还原反应：

$$Cu_3AsS_4 + 5FeS \longrightarrow \underset{\text{毒砂}}{FeAsS} + 3CuFeS_2 + FeS_2$$

或者该反应可分两步进行：

$$4Cu_3AsS_4 + 3FeS \longrightarrow Cu_{12}As_4S_{13} + 3FeS_2$$

$$Cu_{12}As_4S_{13} + 17FeS \longrightarrow 12CuFeS_2 + 4FeAsS + FeS_2$$

作为还原剂的FeS，其作用的强度可根据硫砷铜矿的As^{5+}转变为毒砂中的As来判断。

同样，FeS可从辉砷镍矿夺去S。例如黄铁矿与砷镍矿的共生：

$$NiAsS + FeS \longrightarrow FeS_2 + NiAs$$

须指出，不能把含过剩S的磁黄铁矿的作用与单硫铁矿FeS的作用混为一谈。

（4）第四类反应是形成普通的简单硫盐。硫盐是低价硫化物（碱）Ag_2S、Cu_2S、CuS、PbS、Tl_2S、FeS、MnS与高价硫化物（酸）As_2S_3、As_2S_5、Sb_2S_3、Sb_2S_5、Bi_2S_3、SnS_2、GeS_2、V_2S_5之间形成的化合物。因此，下列矿物不可能形成稳定的组合，如辉铜矿Cu_2S与辉锑矿Sb_2S_3，方铅矿PbS与雌黄As_2S_3，辉银矿Ag_2S与辉铋矿Bi_2S_3等，因为在这种情况下相应地会形成硫铜锑矿$CuSbS_2$、脆硫砷铅矿$PbAs_2S_4$、硫银铋矿$AgBiS_2$等硫盐：

$$Cu_2S + Sb_2S_3 \longrightarrow 2CuSbS_2$$

$$PbS + As_2S_3 \longrightarrow PbAsS_4$$

$$Ag_2S + Bi_2S_3 \longrightarrow 2AgBiS_2$$

但须指出，硫化物之间的这种反应比氧化物之间的反应弱。而且在有些情况下，磺酸与磺碱并不起反应，如Sb_2S_3是磺酸，而HgS是磺碱，但它们之间很少形成硫盐，而是在广泛分布的汞锑矿床

地信网论坛
BBS.35001.COM

中，辉锑矿与辰砂经常共生组合在一起。

（5）第五类反应是交换反应。这类反应取决于参与反应的化合物溶解度，或在硫化物溶解度近似情况下，经典的化学规则起作用，即强碱与强酸结合，弱碱与弱酸结合。

在$AsS_3^{3-}>SbS_3^{3-}>BiS_3^{3-}$系列中，酸的作用依次减小；而在$Tl_2S>Ag_2S>Cu_2S>PbS$系列中，碱的作用依次减小。因此，对Tl来说，最特征的硫盐矿物是红铊矿（硫砷铊矿）$TlAsS_2$、细硫砷铅矿$TlAgPbAs_2S_5$、辉铊锑矿$Tl_4Hg_3As_8Sb_2S_{20}$等；对Ag来说，特征的硫盐是深红银矿Ag_3SbS_3，脆银矿Ag_5SbS_4；对Cu来说是黝铜矿Cu_3SbS_3；对Pb来说，是与Bi和Sb的硫盐，如辉铅铋矿$PbBi_2S_4$、辉锑铅矿$PbSb_2S_4$等。当然，在相应组分比例适当，物理化学条件适中的情况下，也可以形成其它任何磺碱和磺酸的化合物，如Ag形成硫银铋矿$AgBiS_2$，Pb形成脆硫砷铅矿$PbAs_2S_4$等。

交换反应可以形成更稳定的组合黄锡矿Cu_2FeSnS_4和硫银铋矿$AgBiS_2$：

$$\underset{\text{硫铜铋矿}}{2CuBiS_2} + Ag_2FeSnS_4 \longrightarrow Cu_2FeSnS_4 + 2AgBiS_2$$

（6）第六类反应是二元化合物与第三种组分之间的反应，其结果形成复盐。如辉锑银矿$AgSbS_2$与PbS之间的反应，形成辉硫锑铅银矿$AgPbSbS_3$：

$$AgSbS_2 + PbS \longrightarrow AgPbSbS_3$$

硫铜铋矿$CuBiS_2$与PbS反应，形成针硫铋铅矿$CuPbBiS_3$：

$$CuBiS_2 + PbS \longrightarrow CuPbBiS_3$$

Ag-Pb-Sb硫化物中复盐最频繁，其次是Cu-Pb-Bi硫化物复盐。

（7）第七类反应是由简单组分形成的两种矿物，以不同比例反应，形成多组分硫化物。如Cu-Fe-S体系中，方黄铜矿$CuFe_2S_3$与方辉铜矿Cu_9S_5反应，形成斑铜矿Cu_5FeS_4：

$$CuFe_2S_3 + Cu_9S_5 \longrightarrow 2Cu_5FeS_4$$

地信网论坛
BBS.35001.COM

Cu-Fe-Sn 硫化物体系中，黝锡矿（黄锡矿）与黄铜矿反应，形成六方黄锡矿 $Cu_3Fe_2SnS_4$：

$$Cu_2FeSnS_4 + CuFeS_2 \longrightarrow Cu_3Fe_2SnS_4$$

但在自然界黄锡矿与黄铜矿是经常共生的，说明该反应是在特殊条件下进行的。

（8）第八类反应是硫化物与碲化物和硒化物以及与砷化物和锑化物之间的反应。黄铁矿与硒铅矿 PbSe 的共生就与下列反应有关：

$$2PbS + FeSe_2 \longrightarrow FeS_2 + 2PbSe$$

Ag 对 Se 具有更强的亲合力，形成硒银矿 Ag_2Se 与方铅矿的共生：

$$PbSe + Ag_2S \longrightarrow Ag_2Se + PbS$$

同样，碲铜矿 Cu_2Te 与辉铋矿 Bi_2S_3 之间的反应形成辉碲铋矿与辉铜矿的共生：

$$2Cu_2Te + Bi_2S_3 \longrightarrow Bi_2Te_2S + 2Cu_2S$$

在下列元素顺序中，左边元素的硫化物与右边元素的碲化物处于稳定平衡：

Cu-Pb-Ni-Bi-Hg-Ag-Au

自然界 Cu 和 Ni 的砷化物比锑化物多见，而且辉砷镍矿比辉砷铜矿 CuAsS 多见。后者是在 As 较富的介质条件下形成。

须指出，在一些地质现象中所观察到的矿物之间的交代置换，并非都是化学反应的结果。如黄铜矿被闪锌矿交代，闪锌矿被方铅矿交代，方铅矿被辉银矿交代等。这种交代置换作用，基于在该条件下矿物的不同溶解度，而不是基于化学反应。

7.2.2 氧、硫的性质

氧、硫和碲的一些重要性质如表 7.2 所示。

由表7.2看出，氧原子的第一电离能和电子亲合能大于硫，而第二电子亲合能则相反，硫大于氧。因此，硫比氧更容易呈负两价状态。

地信网论坛
BBS.35001.COM

表 7.2 O、S和Te的一些重要性质

元素	eV					原子半径	离子半径	原子丰度
	I_1	E_1	E_2	E_1+E_2	I_1+E_1	(Å)	(Å)	(%)
O	13.62	3.80	−10.30	−7.21	16.66	0.60	1.40	53 03
S	10.36	2.06	−5.39	−3.30	12.51	1.27	1.84	0.05
Te	9.0	—	—	−4.30	~10	1.60	2.21	4.5×10^{-7}

I_1——电离能，E_1——电子亲合能。

氧离子半径比硫离子半径小，因此，氧更易与阳离子结合，并具有较大的静电键能。硫的原子半径较大，对外层价电子的连结较弱(S电离到S^{6+}需能量276.6eV，而O到O^{6+}需能量441.2eV)。因此，硫具有更大的可能成为电子的供给者。

无论从氧的高电负性或小离子半径来看，均可以说明，氧具有形成离子键和半离子键化合物的性质；而硫由于电负性小和离子半径大，具有形成原子键化合物性质。

综上所述，地壳中易呈离子状态的元素多形成氧化物，反之形成硫化物。电离能更大者，易呈自然元素。从元素的地球化学分类来看，亲石元素多形成氧化物，亲铜元素多形成硫化物，部分亲铜元素呈自然元素存在，如自然金、自然铜等。

另外，形成氧化物的元素多选择与F结合，而形成硫化物的元素多选择与Cl、Br、I结合。这主要与卤族元素性质有关。卤化物特别是氟化物具强离子键性质。F具有最大电负性(4.0)，常与Na、K、Mg、Ca、B、Al、Si、稀土元素等形成离子键化合物，例如氟盐NaF、萤石CaF_2、氟磷灰石$Ca_5[PO_4]_3F$、冰晶石Na_3AlF_6、氟镁石MgF_2、黄玉$Al_2[SiO_4][F,OH]_2$等。Cl具有过渡性。Cl比氧的电负性小(分别为3.0和3.5)，半径大(分别为1.81Å和1.40Å)；而比Br和I的电负性大(Br 2.8，I 2.5)，半径小(Br 1.96Å，I 2.20Å)。因此Cl既可形成离子键化合物，也可形成原子键化合物。当与某些电负性较低的亲石元素结合，则形成离子键化合物，例如Na、K、Mg、Ca等氯化物；反

地信网论坛
BBS.3S001.COM

之，当与电负性较高的亲铜元素结合，则形成以共价键为主的化合物，如角银矿AgCl、甘汞HgCl等。

溴化物和碘化物具强原子键性质。Br和I优先与Ag和Cu结合，如溴银矿AgBr、碘银矿AgI等。

与S形成化合物的一些元素，在一定条件下可形成硒化物和碲化物，因Se和Te与S同族，其结构和性质相似。但比S半径大（Se^{2-}1.98Å，Te^{2-}2.21Å，S^{2-}1.84Å），电负性小（Se2.4，Te2.1，S2.5）。因此，Se和Te与亲铜元素结合时共价键性增强，更倾向与Cu、Ag、Au、Pb、Bi等结合，如硒铜矿Cu_2Se、硒银矿Ag_2Se、硒铅矿PbSe、碲银矿Ag_2Te、碲铅矿PbTe、碲铋矿Bi_2Te_3等。

7.2.3 类质同象

地壳中化学元素因受内外因素的影响，除以独立矿物、自然元素形式存在外，还常以分散状态存在于其它矿物晶格中。后者在大多数情况下是受类质同象规律的制约。类质同象也是元素的结合形式之一。

类质同象是指矿物结晶时，晶体中部分结构位置上的元素被介质中化学性质相似的元素（原子、离子、络离子、分子）所置换，但并不引起晶体结构、化学键、正负电荷平衡的变化，而只引起晶格常数的微小变化。例如镁橄榄石$Mg_2[SiO_4]$的Mg^{2+}被Fe^{2+}置换后形成橄榄石$(Mg,Fe)_2[SiO_4]$，晶体结构并未被破坏，不论是镁橄榄石或橄榄石均为斜方晶系。原子相互置换的如自然Pt里常含有一定量的Pd，置换后具有面中心立方体结构的性质并不变。络离子的置换如斜长石系列的钙长石$Ca[Al_2Si_2O_8]$和钠长石中，当Ca^{2+}（1.00Å）置换Na^+（1.02Å）的同时，$[Al_2Si_2O_8]^{2-}$置换$[AlSi_3O_8]^-$。置换前后它们均为三斜晶系。自然界许多矿物中均有类质同象元素存在。

地信网论坛
BBS.35001.COM

1. 类质同象置换的条件和限度

矿物晶格中类质同象置换现象是比较普遍的，但并不是任意的，而是受元素性质、晶体构形和介质条件的制约，兹分述如下。

（1）原子或离子半径　当两种元素的半径相差不超过较小半径的15%时，就可以在晶体结构中相互置换。当电价和离子类型相同时，则元素之间的置换能力随离子半径差别增大而减小。若以 r_1 和 r_2 分别代表较大和较小离子半径，则有下列不同情况。

当 $(r_1-r_2)/r_2<10$—15%时，形成完全类质同象；

当 $(r_1-r_2)/r_2=10$ 到 20—40%时，高温下形成完全类质同象，低温时则较难；

当 $(r_1-r_2)/r_2>25$—40%时，即使在高温下也只能形成不完全类质同象。低温时，则不能形成类质同象。

但是离子大小并不是决定类质同象置换的唯一条件，如 Cl^-（1.81Å）和 S^{2-}（1.84Å）之间，虽然离子半径很相近，但并不能形成类质同象置换，因为它们的化合物键性不同；氯化物是离子键结构，而硫化物是共价键结构；另一方面，有的元素之间即使离子半径相差较大，但仍然可进行类质同象置换，如 Al^{3+}（0.54Å）和 Si^{4+}（0.40Å），它们的半径差为35%，但二者之间的类质同象却十分广泛。因为在硅酸盐矿物晶体结构中 Al—O（1.7Å）和 Si—O（1.6Å）的原子间距相近，仅相差6%，所以二者容易发生置换。

（2）极化性质　若极化性质相似，则容易发生类质同象置换，如钙钛矿 $CaTiO_3$ 中的 Ti^{4+}（0.61Å）可被 Zr^{4+}（0.72Å）置换，虽然它们的离子半径相差18%。

（3）配位数和化合物组分的复杂性　在高配位数晶格中类质同象置换不发育，而在低配位数晶格中类质同象置换普遍，如在方铅矿 PbS 中，Pb 的配位数为6，类质同象置换元素少，只

地信网论坛
BBS.35001.COM

有少量 Bi、Sn 混入；但在闪锌矿中ZnS 晶格中，Zn 的配位数为 4，其中常有许多元素如Cd、In、Ga、Ge、Fe、Mn 等以类质同象结合方式进入。

关于化合物组分对类质同象的影响，通常认为组分和晶格愈复杂，则有利于类质同象置换，如在很多硅酸盐矿物斜长石、黑云母、角闪石中，类质同象置换普遍。因为组分和晶格愈复杂，意味着晶体中存在多种化学特性、电价、半径和配位数不同的离子。这对进行补偿置换有利，因此元素之间置换的机会增多。但例外情况也有，如闪锌矿和绿柱石 $Be_3Al_2Si_6O_{18}$，不论从化学组成或晶格来看，前者较后者简单，但其类质同象置换较后者发育。

除上述内在因素影响类质同象置换外，外在因素也有一定影响。如：

（1）浓度　类质同象可以看作是受质量作用控制的置换反应，也就是说能否在矿物中形成某种元素的类质同象置换，在一定程度上受溶液或熔体中化学组分浓度的控制，如磷灰石 $Ca_5[PO_4]_3F$，当溶液或熔体中Ca过剩时，形成的磷灰石中一般很少有Ce^{3+}，Na^+与Ca^{2+}类质同象置换。相反，当Ca 不足而$[PO_4]^{3-}$过剩时，则磷灰石中含有一定数量的Ce^{3+}和Na^+；又如钒钛磁铁矿 $Fe^{2+}(Fe,V,Ti)_2^{3+}O_4$，当岩浆中 Fe_2O_3浓度很低，而V_2O_3、Ti_2O_3浓度高时，则有利于矾钛磁铁矿的形成。相反，则形成磁铁矿 Fe_3O_4。

（2）温度　增温促进类质同象置换，降温则不利于类质同象置换，并导致混晶分解，如 $(Fe,Ti)_2O_3$ 晶格中，Fe 和Ti 均位于氧八面体空隙中，增温使离子的活动性增强，Fe 和Ti 可以占据任意八面体空隙，即呈无序状态，形成混晶；降温使离子活动性减弱，Fe、Ti 只能占据一定的空隙位置，即由无序状态转变为有序状态，其结果混晶（无序构造）就分解为两个单晶（有序构造），如

$$(Fe,Ti)_2O_3 \longrightarrow Fe_2O_3 + FeTiO_3$$

地信网论坛
BBS.35001.COM

即产生固溶体熔离现象。

2. 类质同象置换类型

主要有两类：

（1）等价类质同象　指电价相同的离子进行置换。离子大小和极化性质越相似，则置换越完全。如Zr^{4+}（0.72Å）和Hf^{4+}（0.71Å），它们的化学性质很相似，容易发生置换。几乎在所有锆矿物中均有Hf存在，并且Hf/Zr比值约等于1:3。这说明Zr和Hf的置换是有规律的，而且进行的很完全，以致要分离它们是困难的。又如Re^{4+}(0.63Å）和Mo^{4+}(0.65Å）的置换，表现为辉钼矿MoS_2中经常有Re存在。还有Nb^{5+}(0.64Å）和Ta^{5+}（0.64Å），由于它们的化学性质非常相似，所以置换很完全。在铌钽酸盐中分布最广的是铌铁矿和钽铁矿，具有相同的化学分子式$(Fe,Mn)(Nb,Ta)_2O_6$，只是在铌铁矿中含Nb多，钽矿中含Ta多。

（2）异价类质同象　指电价不同的元素进行置换。为了保持晶体的电荷平衡，则需进行电价补偿，因此异价类质同象多以下列几种方式进行：①多数低价阳离子置换少数高价阳离子。例如当形成云母时，如果$3Mg^{2+}$置换$2Al^{3+}$，则由白云母$KAl_2[AlSi_3O_{10}][OH]_2$转而形成金云母$KMg_3[AlSi_3O_{10}][F,OH]_2$，二者均为单斜晶系。②高价阳离子置换低价阳离子的同时，低价阳离子置换高价阳离子。如在磷灰石$Ca_5[PO_4]_3F$中，Ce^{3+}置换Ca^{2+}的同时，Na^+也置换Ca^{2+}，即$2Ca^{2+}—Ce^{3+}+Na^+$电价补偿。富铈磷灰石的化学分子式为$(Ca,Ce,Na)[PO_4]_3F$。又如钠长石$Na[AlSi_3O_8]$，当Ca^{2+}置换Na^+时，Al^{3+}也置换Si^{4+}，即$Na^++Si^{4+}—Ca^{2+}+Al^{3+}$电价补偿，形成钙长石$Ca[Al_2Si_2O_8]$。③阴离子相互置换时，阴离子之间也进行置换，如磷灰石也可以下列方式进行电价补偿置换，即$Ca^{2+}+F^-—Ce^{3+}+O^{2-}$。

综上所述，地壳中元素因结合方式不同，所以存在形式也各异。对许多稀有分散元素来说，通常多以类质同象形式存在。

地信网论坛
BBS.3S001.COM

参 考 文 献

[1] В.В.Щербина, "Основы геохимия", Недра, 55—60 (1972).
[2] 南京大学地质学系,《地球化学》,科学出版社,120—125 (1979).
[3] В.И.Лебедев, "Основы энергетического анализа геохимических процессов", Издательство лу, 205—237(1957).
[4] В.В.Щербина, Геохимия, (9), 1283(1978).
[5] Y. Miyake, "Elements of Geochemistry", Maruzen Company, 97—103 (1965).

顶级地质论坛: http://bbs.3s001.com/

地信网论坛
BBS.35001.COM

41.8 元素的迁移

元素的迁移是指在地质作用中元素的运动及其变化规律。任一元素在自然界的存在形式反映了该元素由运动状态转变到相对静止状态的情况，即反映了在一定条件下元素迁移的结果。元素的迁移，既可以使元素富集成矿，又可以使元素分散不成矿。这取决于元素本身的浓度及其所处的介质条件。

元素的迁移在空间上是指从一地点到另一地点的位移，表现为元素在空间上的重新分布；在时间上包括从矿物、岩石的分解到元素的迁移和沉淀的整个过程，表现为元素的演化阶段性。通过元素的迁移，在地壳的不同部位发生重新分配、集中和分散。因此，查明元素在不同地质体中的分配、集中和分散，是研究元素迁移的事实根据；反之，研究元素迁移的化学机理及其物理化学条件，是阐明元素分配、集中和分散的理论基础。

在地质实际工作中，人们只能观察到地质作用的最后产物，如岩石和矿物；而不能观察到元素在地质作用中是如何形成岩石和矿物的过程，包括元素是以什么形式以及怎样进行迁移的。所以对元素迁移的研究同样只能是采取反序的分析研究方法来逆向推理。

目前研究较多的是热液矿床成矿过程中金属元素的迁移形式。

8.1 确定元素迁移形式的根据[1,2]

要想较正确地确定元素的迁移形式及获得相应的实验根据，必须在野外地质实际资料基础上来进行研究。其理由如下。

地信网论坛
BBS.35001.COM

8.1.1 矿物的共生组合

例如在钨矿床中经常观察到白钨矿$CaWO_4$与钠长石$Na[AlSi_3O_8]$共生。由此可以推断在白钨矿沉淀之前，W是以$NaWO_4$形式进行迁移的。因为白钨矿和钠长石的沉淀与下列化学反应有关：

$$Ca[Al_2Si_2O_8] + Na_2WO_4 + 4SiO_2 \longrightarrow CaWO_4 + 2Na[AlSi_3O_8]$$

这已被相应的实验所证实。

8.1.2 围岩蚀变的特点和强度

围岩蚀变常常可以反映介质的酸碱性和氧化或还原环境。例如绢云母化或碳酸盐化表明是碱性溶液；高岭土化($Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8$)或叶蜡石化($Al_2[Si_4O_{10}](OH)_2$)反应酸性溶液；磁铁矿的赤铁矿化表明是氧化环境，赤铁矿的穆磁铁矿化（由赤铁矿还原形成的磁铁矿叫穆磁铁矿）是还原环境。

另外，温度对围岩蚀变的特点和强度同样产生影响。例如温度较高时，热液中的B以$H[BF_3(OH)]$或$[B_3O_3F_4(OH)]^{2-}$形式与酸性岩浆以及含Al高的围岩发生化学反应，形成电气石化$(Na, Ca)(Mg, Al)_6[B_3Al_3Si_6(O, OH)_{30}]$。

8.1.3 共生矿物中气液包裹体的成分

研究矿物中气液包裹体成分的时候，很重要的一点是选用晶体生长过程中形成的原生包裹体，而不是晶体裂隙中充填的次生包裹体。因为只有原生包裹体才能代表原始溶液的成分。

经研究锡石-石英脉矿床中矿物的包裹体，证明其中含有Na、K、Ca、Cl、F、HCO_3^-等，而且锡石矿床分散晕中常出现高含量的F，并考虑到围岩蚀变的特点，如云英岩化、黄玉化、萤石化，认为Sn呈$Na_2Sn(F, OH)_5$形式迁移。当此配合物发生水解作用时，形成锡石和含F矿物。如下列化学反应：

地信网论坛
BBS.3S001.COM

$$Na_2Sn(OH)_4F_2 \longrightarrow SnO_2 + 2NaF + 2H_2O$$

实验证明，在碱性热液条件下F呈$[Sn(OH)_xF_{6-x}]^{2-}$型氟羟配位离子形式迁移。当溶液酸性增强时，配位阴离子水解，析出锡石SnO_2沉淀。随锡石的沉淀。F呈F^-离子形式分出，对围岩蚀变产生影响。因为F可以类质同象方式进入蚀变矿物绢云母$KAl_2[AlSi_3O_{10}][OH, F)_2$和绿泥石$(Mg, Fe)_5Al[AlSi_3O_{10}]\cdot[OH,F]_8$中。溶液中Sn的氟羟络离子浓度愈高，则水解析出的锡石和F^-离子也愈多。因此，可以利用氟原生晕来预测深部的锡矿。

8.1.4 元素和化合物的物理化学性质

具有大半径（>0.8Å）、低电价（一价和二价）的元素在热液中可呈简单离子形式迁移，如Na^+、K^+、Rb^+、Cs^+、Ba^{2+}、Sr^{2+}、Ca^{2+}等。在火山高温情况下可能产生卤素化合物的升华物NaCl、KCl等，呈气体状态迁移。

卤族元素可以简单阴离子形式迁移，如F^-、Cl^-、Br^-、I^-等。而且它们的迁移能力显著不同，其中F是较强的络合剂，所以许多金属元素以氟配合物形式迁移，如TiF_6^{2-}、ZrF_6^{2-}、NbF_7^{2-}、TaF_7^{2-}或$[NbOF_5]^{2-}$、$[TaOF_5]^{2-}$、$[WO_3F_3]^{3-}$、$[TiOF_4]^{2-}$等。

根据S元素的性质及其在热液中变化的特点，确定S在不同介质条件下呈气相H_2S、S_2和HS^-或S^{2-}（碱性溶液中）离子形式迁移。另外S与许多亲铜元素呈硫盐阴离子形式迁移，如$As_2S_2^-$、$As_2S_3^{3-}$、$As_2S_4^{3-}$、$Sb_2S_4^{2-}$、$S_nS_3^{2-}$、MoS_4^{2-}、HgS_2^{2-}等。这些阴离子的碱性盐是很易溶的化合物，如Na_3AsS_3，它们多在碱性介质和S富集的条件下进行迁移。

对许多亲铜、亲铁元素来说，很少以简单离子形式迁移，而主要以络合物形式迁移，如$[Cu(HS)_3]^-$、$[Fe(HS)_3]^-$、$AgCl_2^-$等。

根据野外地质观察提出元素的可能迁移形式。为了得到进一

地信网论坛
BBS.35001.COM

步的证实，进行相应的模拟实验研究是非常重要的。例如对气热溶液中 Nb、Ta 以氟配合物$[NbOF_5]^{2-}$、$[TaF_7]^{2-}$形式迁移的研究*。

首先根据下列事实说明 Nb、Ta 矿化与气热溶液在成因上有密切关系：(1) 典型气成热液矿床中的黑钨矿和锡石，含有一定数量的 Nb 和 Ta；(2) 在钠长石化花岗岩中常见有铌铁矿 (Fe, Mn) Nb_2O_6和富锰钽铁矿 (Fe,Mn)Ta_2O_6；(3) 与钠长石化花岗岩成因有关的一些高温石英脉中，存在 Nb、Ta 矿物；(4) 在花岗伟晶岩中，特别在交代作用带中产出 Nb 和 Ta 的矿物。其次，Nb、Ta 矿化的空间部位，往往位于岩体的顶部，而且 Ta 比 Nb 更富集在岩体边部。另外，在 Nb、Ta 矿物空间部位经常共生有萤石 CaF_2或黄玉 $Al_2[SiO_4][F, OH]_2$，有时二者同时出现。钠长石化、云英岩化、锂云母化($KLi_{1.5}Al_{1.5}[AlSi_3O_{10}][F,OH]_2$)在Nb、Ta 矿化地段比较发育。

上述事实说明，Nb、Ta 矿化的温度相当于高温范围。在气热溶液中 Nb、Ta 最可能与 F 形成易溶而又较稳定的络合物，在富Na、K 组分的气液中迁移。而且根据 Nb、Ta矿化的空间部位，Ta 的迁移能力相对比 Nb 强，而其矿化一般比 Nb 晚。这些推断是否正确，首先必须研究配合物在高温气热溶液中是否稳定以及稳定的条件是什么。

根据上述事实进行相应的实验。实验以 $K_2NbOF_5 \cdot H_2O$和 K_2TaF_7为原始物质，温度为 400±10℃。分别用 KHF_2、Na_2SiF_6、K_2SiF_6试验它们对 $K_2NbOF_5 \cdot H_2O$和K_2TaF_7产生水解的影响。实验结果表明，当加入一定量的 KHF_2、Na_2SiF_6、K_2SiF_6时，完全可以防止 Nb、Ta氟配合物$K_2NbOF_5 \cdot H_2O$、K_2TaF_7的水解。因为 KHF_2、Na_2SiF_6及 K_2SiF_6的平衡反应都可以产生 HF，如反应

$$KHF_2 \rightleftharpoons HF + KF$$

* 中国科学院贵阳地球化学研究所成矿实验研究组，地球化学，(3)，298 (1972)。

地信网论坛
BBS.35001.COM

$$Na_2SiF_6 + H_2O \rightleftharpoons Na_2SiOF_4 + 2HF$$

增加溶液的酸度，从而防止Nb、Ta 配合物的水解。

同时实验证明（温度520±10℃，恒温 4 小时），Nb、Ta 的迁移量随钾迁移量的增大而增加。它们之间的比值为 K/Nb≈4:1，K/Ta≈8:1，进一步说明 Nb、Ta以配位盐形式迁移。实验结果如表 8.1 所示。

表 8.1 气热溶液中铌、钽氟配合物迁移形式的实验结果

编号	高压釜中初始成分		反应后左反应室的成分 (mg-atoms)			原子比	
	右反应室	左反应室	K	Nb	Ta	K:Nb	K:Ta
1	$K_2NbOF_5 \cdot H_2O$ (46mg) HF (2.3%, 3.2 ml)	HF (2.3%, 3.2 ml)	2.4×10^{-3}	0.6×10^{-3}		~4:1	
2	$K_2NbOF_5 \cdot H_2O$ (120mg) HF (1.1N, 3.0 ml)	HF (1.1N, 3.0 ml)	350.2×10^{-3}	87.5×10^{-3}		~4:1	
3	K_2TaF_7 (40mg) HF (1.1N, 3.0 ml)	HF (1.1N, 3.0 ml)	59.4×10^{-3}		7.9×10^{-3}		~8:1
4	K_2TaF_7 (120mg) HF (1.1N, 3.0 ml)	HF (1.1N, 3.0 ml)	155.5×10^{-3}		19.9×10^{-3}		~8:1

就迁移能力来说，Ta 比 Nb 强。实验结果如表 8.2 所示。

从表 8.2 中的实验结果来看，含 HF 的热液更有利于 Nb、Ta 的迁移。

顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

地信网论坛
BBS.35001.COM

表8.2 HF、H_3PO_4对铌钽配合物迁移能力影响的实验

编号	高压釜中初始成分		反应后左反应室的成分(μg-atoms)		迁移速度(mg-atoms/h)	
	右反应室	左反应室	Nb	Ta	Nb	Ta
1	$K_2NbOF_5 \cdot H_2O$ (23mg) K_2TaF_7 (30mg) HF (1N, 3.25ml)	HF (1N, 1.25ml)	3.1×10^{-3}	4.1×10^{-3}	1.6×10^{-3}	2.1×10^{-3}
2	$K_2NbOF_5 \cdot H_2O$ (23mg) K_2TaF_7 (30mg) H_3PO_4 (1N, 1.25ml)	H_3PO_4 (1N, 1.25ml)	0.17×10^{-3}	0.2×10^{-3}	0.09×10^{-3}	0.1×10^{-3}

从野外地质产状来看，往往在岩体边部 Ta 比 Nb 更富集。反映了Ta比Nb迁移能力强的特点。

8.2 元素的迁移形式[1,3,4]

自然界条件很复杂，而且变化多端。因此，对元素的迁移形式来说，不可能固定不变，而是因条件不同各异。但就总体来说根据实验研究，比较普遍地认为元素在溶液中是以配合物形式进行迁移。因为对成矿元素来说，配合物与简单化合物相比，具有下列重要性质：显著增强元素从矿物或岩石中的萃取能力，在气相和液相中具有很大的溶解度，在溶液中的稳定性高。所有这些特点促进了金属元素的活动性，更有利于元素的迁移。据研究资料，一些主要成矿元素的配合物迁移形式如表 8.3 所示。

从表 8.3 看出，同一元素因介质条件不同，可具有不同的迁移形式，其中有的已经通过实验得到证明，有的是理论推断。下

地信网论坛
BBS.35001.COM

表 8.3 主要成矿元素的迁移形式

类型	配合物
硫氢化物	$[Cu(HS)_3]^-$, $[CuS(HS)_2]^{3-}$, $[Pb(HS)_3]^-$, $Pb(HS)_2$, $[Zn(HS)_3]^-$, $Zn(HS)_2$, $[Cd(HS)]^+$, $Cd(HS)_2$, $[Cd(HS)_4]^{2-}$, $[Hg(HS)_3]^-$, $Hg(HS)_2$, $[HgS(HS)_2]^{2-}$, $[Ag(HS)_2]^-$, $AgHS$, $HAsS_2$, $HSbS_2$, $[HSb_2S_4]^-$, $Fe(HS)_2$, $[Fe(HS)_3]^-$, $[Co(HS)]^+$, $Co(HS)_2$
硫化物	$[CuS_2]^{2-}$、$[HgS_2]^{2-}$, $[AgS]^-$, $[AuS]^-$, $[AuS_3]^{-3}$, $[AsS_3]^{3-}$, $[SbS_3]^{3-}$, $[MoS_4]^{2-}$,
氧化物	$[WO_4]^{2-}$, $[Si(W_3O_{10})_4]^{4-}$, $[SnO_3]^{2-}$, $[MoO_4]^{2-}$, $[NbO_3]^-$, $[TaO_3]^-$, $[BeO_4]^{6-}$, $[B_4O_7]^{2-}$, $[PO_4]^{3-}$, $[VO_4]^{3-}$
卤化物	WOF_4, $WOCl_4$, WO_2Cl_2, $[NbOF_5]^{2-}$, $[TaOF_5]^{2-}$ $[Sn(OH)_4F_2]^{2-}$, $[Sn(OH,F)_6]^{2-}$, $[BeF_4]^{2-}$, $[BeO_2(F,OH)_2]^{4-}$ $[FeCl_6]^{3-}$, $[PbCl_4]^{2-}$, $[CuCl_4]^{2-}$, $[AuCl_4]^{3-}$, $[AgCl_4]^{3-}$
碳酸盐	$[UO_2(CO_3)_3]^{2-}$, $[UO_2(CO_3)_2]^{4-}$, $[UO_2(HCO_3)_6]^{4-}$, $[UF_2(CO_3)_3]^{4-}$, $[TR(CO_3)_3]^{3-}$

面以 Fe 为例来说明因介质条件不同，Fe 的迁移形式也不同。

Fe 是变价元素，随氧化还原条件不同，可呈 Fe^{2+}或Fe^{3+}。Fe 具有亲氧性、亲硫性和亲铁性。在还原条件下 Fe^{2+}形成铁硅酸盐、碳酸盐、硫化物等；在氧化条件下 Fe^{3+}形成赤铁矿 Fe_2O_3、褐铁矿 $Fe(OH)_3$；而在过渡条件下形成磁铁矿 Fe_3O_4。Fe 的这些性质决定着它的迁移富集过程。

Fe 在溶液中可以呈简单离子、配合物和分子形式迁移，还可以呈胶体溶液进行迁移。在常温常压下，Fe 主要以简单铁离子 Fe^{2+}及其水合离子 $Fe(OH)^+$形式迁移，而以 Fe^{3+}形式迁移是极其有限的。Fe^{3+}只能存在于氧化条件下酸性溶液中，即使如此，Fe^{3+}的迁移能力也是不大的。在弱酸性和弱碱性溶液中，Fe^{3+}以 $Fe(OH)_3$形式沉淀。因此，对 Fe^{3+}来说，引起沉淀的主要因素是酸碱度的变化。当溶液由酸性变为弱酸性或弱碱性时，几乎溶液中所有的 Fe^{3+}均以 $Fe(OH)_3$沉淀出来。

在还原条件下，在较大的 pH 范围内（pH = 0—8），Fe^{2+}是稳定的，且迁移能力很强。例如接近水分解的下限 Eh 值（氧化电位）时，即还原条件下，在中酸性水溶液中 Fe^{2+}的浓度可从

地信网论坛
BBS.35001.COM

千分之几到百分之一。当氧化电位增高时，Fe^{2+}因氧化而沉淀。所以在 Fe-H_2O体系中，*Eh* 升高是 Fe^{2+}沉淀的主要条件。依据 *Eh* 的不同，溶液中的 Fe^{2+}分别以下式沉淀出 Fe_3O_4和 $Fe(OH)_3$：

$$3Fe^{2+} + 4H_2O \longrightarrow Fe_3O_4 + 8H^+ - 2e^-$$

$$Fe^{2+} + 3H_2O \longrightarrow Fe(OH)_3 + 3H^+ - e^-$$

当天然溶液中存在有机酸或硅酸时，Fe可以 $Fe(OH)_3$胶体形式迁移。因为有机酸或硅酸是 $Fe(OH)_3$胶体的稳定剂。实验证明，$Fe(OH)_3$胶体在酸性溶液中是稳定的。随 pH 的增加，$Fe(OH)_3$胶体沉淀。

在高温热液中，Fe 和其它许多金属主要以配合物形式迁移。根据对矿物中包裹体成分的研究，高温热液中含有大量 Cl^-、F^-、CO_2、Na^+、K^+等。这些组分的存在有利于Fe以配合物形式迁移。

实验证明，Fe在纯水中的溶解度很小。有人曾用一升 300℃的水作用于 390 g 黑云母，一昼夜仅溶解出 0.001 mg 的 Fe。但含卤化物和少量 HCl 的弱酸溶液能从含铁矿物及岩石中溶出大量 Fe。当用不同浓度的 NaCl + HCl溶液或 KCl + HCl 溶液，作用于黑云母、橄榄石、安山岩时，经过 30 小时，能溶解出 100—400mg Fe。这就表明，Fe 在弱酸性溶液中的溶解量比水大几百倍甚至几千倍。同时实验还表明，Fe 的萃取量与溶液中氯化物含量成正比（图 8.1）。

上述实验的实质在于，在较高温度下，配合物是 Fe 的主要迁移形式。溶液中含有大量 Cl^-、F^-、Na^+、K^+时，Fe主要以 $Na[FeCl_4]$、$Na_2[FeCl_4]$、$Na_3[FeCl_6]$、$K[FeCl_4]$、$Na_2[FeF_5]$、$Na_3[FeF_6]$等形式迁移。对 Fe 的这些含卤配合物来说，在 200℃温度范围内很稳定。实验表明，当溶液中有Cl^-、F^-、Na^+、K^+存在和温度为 132℃时，溶液中的 Fe 几乎全部形成 $Na[FeCl_4]$等配合物。当温度达 200℃时，这些配合物更稳定。配合物分解时，沉淀出 Fe，围岩发生碱性长石化、萤石化、方柱石化 $(Na, Ca)_4[(Si, Al)_4O_8]_3[Cl, SO_4, CO_3]$等。并且在有些铁矿床中可见

地信网论坛
BBS.3S001.COM

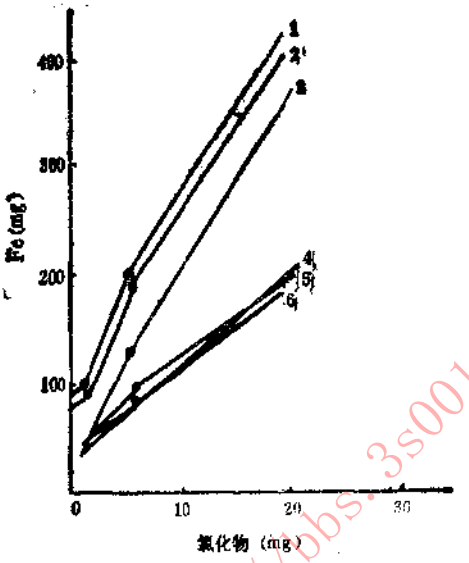


图 8.1 从岩石矿物中萃取的Fe含量与溶液中氯化物含量的关系（试样 50g、实验时间 36h）

1. 黑云母，2.6% NaCl+HCl；
2. 黑云母，2.6% KCl+HCl；
3. 安山岩，2% NaCl+HCl；
4. 黑云母，0.8% NaCl+HCl；
5. 橄榄石，2.6% NaCl+HCl；
6. 黑云母，0.8% KCl+HCl

有富铁钠闪石 $Na_2Fe_3Fe_2[Si_4O_{11}][O,OH]_2$，其中 Cl 含量可达3—4%。另外，很富的磁铁矿石中含 Cl 可达 1.18%。这些现象都进一步说明铁以卤化物配合物形式迁移的可能性。

Fe 的含卤配合物迁移形式在酸性溶液中是稳定的，而在较高温和碱性溶液中则不稳定。因此对碱性溶液中 Fe 的迁移形式有待深入研究。据一些热力学的近似计算，认为在较高温和碱性介质中 Fe 以铁羟基配位离子形式迁移是可能的，如 $Fe(OH)^{2+}$、$Fe(OH)_2^+$、$Fe(OH)_4^-$、$Fe(OH)^+$、$Fe(OH)_3^-$等。

从计算的 Fe_2O_3溶解度等温线可以看出，碱性热液中Fe_2O_3溶解度很高，而且随温度、pH的升高溶解度迅速增加(图8.2)。

地信网论坛
BBS.3S001.COM

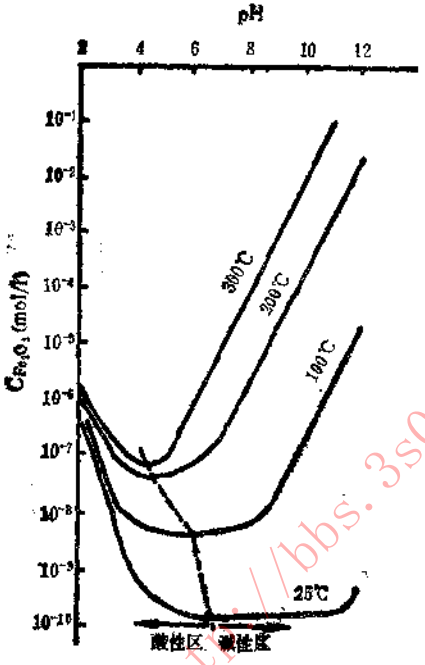


图 8.2 不同温度时Fe_2O_3溶解度与溶液pH的关系

在 800℃和 pH 6 — 9 时，Fe_2O_3溶解度达 10^{-6}—10^{-3}mol/l（相当 10^{-3}—10^{-5}Fe g/l)。从溶解度等温线的排列和氧化铁单晶热液生长的实践来看，温度更高时（300℃ 以上）Fe_2O_3在碱性溶液中的溶解度可能更高。这说明铁显羟基配合物在碱性热液中的迁移具有地质意义。

据计算，如果溶液中同时存在铁羟基配合物和铁氯配合物，那么根据介质条件的不同，二者之间具有一定的关系，如图 8.3。

从图 8.3 看出，在 lg〔Cl^-〕= 1（相当〔Cl^-〕= 10g-ion/l，这是很高的浓度）和 300℃、pH>6.7，200℃、pH>5.9，100℃、pH>5.1 时，溶液中铁羟基配合物占优势（相对于铁氯配合物）；而在 lg〔Cl^-〕= 0（相当〔Cl^-〕= lg-ion/l）和 300℃、pH>5.4，200℃、pH>4.7，100℃、pH>3.8 时，铁氯配合物占优势。这

地信网论坛
BBS.35001.COM

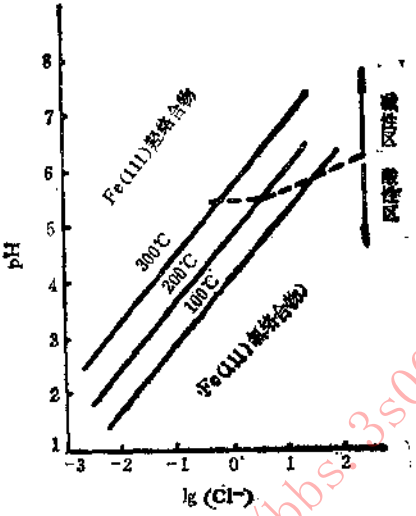


图 8.3 铁羟基配合物和铁氯配合物关系的pH–lg[Cl⁻]图

利关系同样说明，在碱性热液中 Fe 主要呈羟基配合物形式迁移，在酸性热液中主要呈铁氯配合物形式迁移。

8.3 溶液中元素迁移的化学规律[1]

许多元素的迁移过程总是包含着元素之间的化学反应。参与元素迁移过程的化学反应主要有离子交换反应、酸碱反应、氧化还原反应和胶体作用等。这些化学反应结果可以使有的元素沉淀析出，有的元素转入溶液，进一步进行迁移。

8.3.1 离子交换反应

反应物之间的离子交换反应又称为复分解反应。例如W呈Na_2WO_4形式进行迁移，在迁移过程中与围岩石灰岩相遇，就可能发生下列复分解反应：

$$Na_2WO_4 + CaCO_3 \longrightarrow CaWO_4 + Na_2CO_3$$

地信网论坛
BBS.35001.COM

其结果，形成白钨矿 $CaWO_4$的沉淀。

8.3.2 酸碱反应

酸碱反应的主要影响在于使介质 pH 发生变化，而 pH 的变化直接影响元素的沉淀和溶解。许多元素的某些化合物在一定 pH 时就发生沉淀，暂时停止迁移。如表 8.4 中所列的某些元素的氢氧化物在一定的 pH 条件下就开始沉淀。

表 8.4 一些元素的氢氧化物从溶液沉淀时的pH及其溶度积(25℃)

氢氧化物	pH	溶度积	氢氧化物	pH	溶度积
$Sn(OH)_4$	2	1×10^{-57}	$La(OH)_3$	8	1×10^{-20}
$Zr(OH)_4$	2	8×10^{-52}	$Be(OH)_2$	6.7	1×10^{-20}
$Th(OH)_4$	3.5	1×10^{-50}	$Ni(OH)_2$	6.7	8.7×10^{-18}
$Co(OH)_3$	—	2.5×10^{-43}	$Cu(OH)_2$	5.4	1.6×10^{-19}
$Sb(OH)_3$	0.9	4×10^{-42}	$Zn(OH)_2$	5.2	4.5×10^{-17}
$Fe(OH)_3$	2.48	4×10^{-38}	$Fe(OH)_2$	5.5	4.8×10^{-16}
$Ga(OH)_3$	3.5	5×10^{-37}	$Pb(OH)_2$	6.0	7×10^{-16}
$Al(OH)_3$	4.1	1.9×10^{-33}	$Co(OH)_3$	6.8	1.3×10^{-15}
$In(OH)_3$	3.7	1×10^{-33}	$Mn(OH)_2$	9.0	4.1×10^{-14}
$Cr(OH)_3$	5.3	7×10^{-31}	$Cd(OH)_2$	6.7	2.3×10^{-14}
$Ti(OH)_4$	1.4—1.6	1×10^{-30}	$Mg(OH)_2$	10.5	5×10^{-12}
$Bi(OH)_3$	4.5	1×10^{-30}	$Ag(OH)$	9.0	2×10^{-8}
$Sn(OH)_2$	3.5	1×10^{-27}	$Ce(OH)_3$	7.4	—
$Sc(OH)_3$	4.9	1×10^{-27}	$Nd(OH)_3$	7	—
$Hg(OH)_2$	7.0	3×10^{-26}	$UO_2(OH)_2$	4.5	—
$Y(OH)_3$	6.8	1×10^{-24}	$NbO_2(OH)$	0.4	—

溶液 pH 的变化对不同元素化合物产生不同影响。如 Al 和 Si 在溶液中的迁移或沉淀，直接受控于 pH 的大小，如图 8.4。

从图 8.4 看出，当 pH＜4 时，Al_2O_3的溶解度很大，而 SiO_2只有轻微的溶解。在这种情况下 Al转入溶液，进行迁移，而 Si则与原来物质残留下来。当 pH = 5—9 时，SiO_2的溶解度有很大增加，而 Al 几乎不溶解，这时 SiO_2进行迁移，而 Al_2O_3残留下来可形成红土和铝土矿。

顶级地质论坛：http://bbs.35001.com/

地信网论坛
BBS.3S001.COM

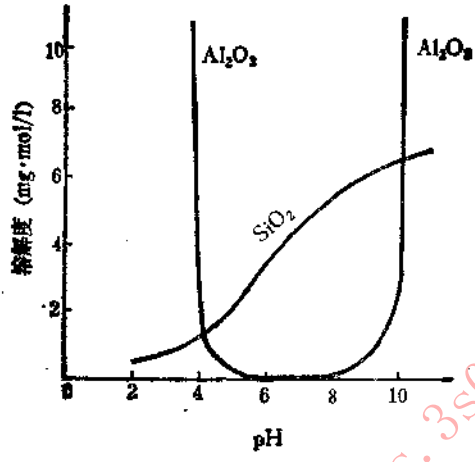


图 8.4 SiO_2和Al_2O_3的溶解度与 pH 的关系

8.3.3 氧化还原反应

氧化还原反应是元素迁移过程中的一类重要化学反应，其特点是在反应进行时总是伴随着电子的得失。例如，当 Fe^{2+}与V^{5+}在天然溶液中相遇时，就会发生如下氧化还原反应：

$$Fe^{2+} + V^{5+} \longrightarrow Fe^{3+} + V^{4+}$$

由于氧化还原反应可以改变离子的价态，因此它强烈影响着某些元素及其化合物的溶解度，从而改变着元素的迁移能力。对于多数变价元素来说，它们的高价离子化合物溶解度一般较小，而低价离子化合物则较易溶解，在溶液中又较为稳定，所以这些元素的低价离子比高价离子更易迁移，例如 Fe、Mn；而另一些元素如 U、V、Mo、Cr 等则相反，它们的高价离子易形成络离子，如$[UO_4]^{2-}$、$[VO_4]^{3-}$、$[MoO_4]^{2-}$、$[CrO_4]^{2-}$等，大大增强了它们在水溶液中的迁移能力，但遇到还原环境时，被还原为低价离子，并易水解发生沉淀。

此外，氧化还原反应对变价元素的共生也产生重要影响。例如当 V^{5+}或 Cr^{6+}与 Fe^{2+}在溶液中相遇时，则发生 V^{5+}、Cr^{6+}还原

地信网论坛
BBS.35001.COM

和 Fe^{3+}氧化：

$$V^{5+} + Fe^{2+} \longrightarrow V^{4+} + Fe^{3+}$$

$$Cr^{6+} + Fe^{2+} \longrightarrow Cr^{3+} + Fe^{3+}$$

因而有 Fe_2^+存在时，不可能形成 V^{5+}的矿物，（如钒铅矿 $Pb_2[VO_4]Cl$）和 Cr^{6+}的矿物（如铬酸铅矿 $PbCrO_4$），只有当 Fe^{2+}全部被氧化成 Fe^{3+}，而 V^{5+}和 Cr^{6+}没有被全部还原时，才有可能形成这两种矿物。所以钒铅矿和铬酸铅矿只与褐铁矿，赤铁矿共生，而不与磁铁矿共生。上述反应还指出 V^{4+}的矿物与 Fe^{3+}的矿物有可能共生。又如当 Ti^{3+}或 V^{3+}与 Fe^{3+}相遇时，发生 Ti^{3+}、V^{3+}的氧化和 Fe^{3+}的还原：

$$Fe^{3+} + Ti^{3+} \longrightarrow Fe^{2+} + Ti^{4+}$$

$$Fe^{3+} + V^{3+} \longrightarrow Fe^{2+} + V^{4+}$$

因而 Ti^{3+}、V^{3+}的矿物不可能与 Fe^{3+}的矿物共生，只有当 Fe^{3+}全部被还原为 Fe^{2+}，而 Ti^{3+}、V^{3+}没有全部被氧化时，才有可能形成 Ti^{3+}和 V^{3+}的矿物与 Fe^{2+}矿物共生。上述反应也说明 Ti^{4+}和 V^{4+}的矿物与 Fe^{2+}矿物共生的可能性。

Fe 是分布最广的变价元素，它普遍存在于各种含水介质中，所以利用 Fe 可以判断介质是氧化还是还原环境，并据此预测各种离子间的共生或不能共生，如表 8.5。

表 8.5　酸性介质中某些元素离子价态与铁离子价态的关系

铁离子	共生离子	不能共生的离子
Fe^{2+}	Ti^{4+}、Ti^{4+}、V^{3+}、V^{4+}、Cr^{3+}、Mo^{5+}、Mo^{6+}、Mn^{2+}、Co^{2+}、Ni^{2+}、U^{4+}、U^{6+}、W^{6+}、Pb^{2+}	V^{5+}、Cr^{6+}、Mn^{4+}、Co^{3+}、Ni^{3+}、IO_3^-、NO_3^-、SeO_3^{2-}、Pb^{4+}
Fe^{3+}	Ti^{4+}、V^{4+}、V^{5+}、Cr^{3+}、Cr^{6+}、Mo^{5+}、Mo^{6+}、Mn^{2+}、Mn^{4+}、Co^{2+}、Co^{3+}、Ni^{2+}、Ni^{3+}、U^{6+}、IO_3^-、NO_3^-、SeO_3^{2-}、Pb^{2+}、Pb^{4+}	Ti^{3+}、V^{3+}、U^{4+}

如果原始矿物或岩石中两种以上元素共生，则当氧化时就会发生分离。例如内生矿床中 Fe、Co、Ni 经常共生，但在地表氧化时就发生分离。因 Fe、Co、Ni的氧化电位不同。

地信网论坛
BBS.35001.COM

$Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + e$

$Eh^\circ = -0.56V$（碱性介质），$+0.77V$（酸性介质）

$Co^{2+} \longrightarrow Co^{3+} + e$

$Eh^\circ = +0.17V$（碱性介质），$+1.84V$（酸性介质）

$Ni^{2+} \longrightarrow Ni^{4+} + 2e$

$Eh^\circ = +0.49V$（碱性介质），$+1.75V$（酸性介质）因而在地表氧化环境中，Fe 最易被氧化为 Fe^{3+}，形成褐铁矿；Co 只在偏碱性或强氧化介质时，才能氧化为 Co^{3+}，形成水钴矿 $HCoO_2$。而 Ni 的 Eh° 无论是在酸性或碱性介质中都是较高的，因而在一般地表氧化环境中 Ni^{2+} 是难以氧化的。Ni^{4+} 的氧化物在自然界尚未发现。

又如内生矿物（如锰辉石 $(Mn,Fe)SiO_3$，磷酸铁锰矿 $(Fe,Mn)_3(PO_4)_2$ 等）中，Fe^{2+} 与 Mn^{2+} 经常类质同象质换，二者密切共生。在表生条件下二者分离，因为

$Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + e \quad Eh^\circ = +0.77V$

$Mn^{2+} \longrightarrow Mn^{4+} + 2e \quad Eh^\circ = +1.23V$

当内生矿物遭受氧化时，Fe^{2+} 易氧化，形成 $Fe(OH)_3$ 沉淀。而 Mn^{2+} 残留于溶液中，直到溶液进入强烈氧化环境或碱性时，Mn^{2+} 氧化，形成含水二氧化锰 $MnO_2 + nH_2O$，从溶液中沉淀析出。

氧化还原反应的方向取决于电位差。要了解两种离子间的电位差，首先必须确定每种离子的氧化还原电位，或叫氧化电位 Eh。一种离子的氧化电位可以表示为：

$$Eh = Eh^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{氧化态}}{C_{还原态}} \tag{8.1}$$

或者

$$Eh = Eh^\circ + \frac{2.303RT}{nF} \lg \frac{C_{氧化态}}{C_{还原态}} \tag{8.2}$$

Eh° 为标准条件下的氧化电位，R 为气体常数（1.98726 cal/deg·mol），T 为绝对温度，n 为参加反应的电子数，F 为 Faraday 数（23062.3 cal/v.equiv），$C_{氧化态}$ 和 $C_{还原态}$ 分别为氧化态离子（如

地信网论坛
BBS.35001.COM

Fe^{3+}）和还原态离子（如 Fe^{2+}）的浓度。将这些常数代入（8.2）式，则得：

$$Eh = Eh^\circ + \frac{0.059}{n} \lg \frac{C_{氧化态}}{C_{还原态}} \qquad (8.3)$$

各种反应的氧化电位都是相对的。为了进行比较，通常以氢极反应

$$\frac{1}{2}H_2 \longrightarrow H^+ + e$$

作为标准，并确定其 Eh° 为 0.00V。各种反应的氧化电位都排在 0.00V 的两侧。现将一些发生于酸性水溶液中的氧化反应的 Eh° 列于表 8.6。

表 8.6　酸性水溶液中氧化反应的 Eh°

氧化反应	Eh°(V)
$H_2Te \longrightarrow Te^0 + 2H^+ + 2e$	−0.72
$U^{3+} \longrightarrow U^{4+} + e$	−0.61
$Fe^0 \longrightarrow Fe^{2+} + 2e$	−0.44
$H_2Se \longrightarrow Se^0 + 2H^+ + 2e$	−0.40
$V^{2+} \longrightarrow V^{3+} + e$	−0.255
$Sn \longrightarrow Sn^{2+} + 2e$	−0.136
$Pb \longrightarrow Pb^{2+} + 2e$	−0.126
$H_2 \longrightarrow 2H^+ + 2e$	0.00
$Ti^{3+} + H_2O \longrightarrow TiO^{2+} + 2H^+ + 2e$	+0.1
$H_2S \longrightarrow S + 2H^+ + 2e$	+0.141
$Sn^{2+} \longrightarrow Sn^{4+} + 2e$	+0.15
$Cu^+ \longrightarrow Cu^{2+} + e$	+0.167
$H_2SO_4 + H_2O \longrightarrow SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e$	+0.17
$U^{4+} + 2H_2O \longrightarrow UO_2^{2+} + 4H^+ + 2e$	+0.334(在Cl介质中)
$Cu \longrightarrow Cu^{2+} + 2e$	+0.337
$V^{3+} + H_2O \longrightarrow VO^{2+} + 2H^+ + e$	+0.361
$U^{4+} + 2H_2O \longrightarrow UO_2^{2+} + 4H^+ + 2e$	+0.407(在SO_4^{2-}介质中)
$ReO_2 + 2H_2O \longrightarrow ReO_4^- + 4H^+ + 3e$	+0.51
$Mo^{5+} \longrightarrow Mo^{6+} + e$	+0.53
$Te + 2H_2O \longrightarrow TeO_2 + 4H^+ + 4e$	+0.53
$Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + e$	+0.771

地信网论坛：http://bbs.35001.com/

地信网论坛
BBS.3S001.COM

氧 化 反 应	Eh°(V)
$2Hg \longrightarrow Hg_2^{2+} + 2e$	+0.789
$Ag \longrightarrow Ag^+ + e$	+0.799
$VO_2 + 3H_2O \longrightarrow V(OH)_4^+ + 2H^+ + e$	+1.00
$TeO_2 + 4H_2O \longrightarrow H_6TeO_6 + 2H^+ + 2e$	+1.02
$2Br^- \longrightarrow Br_2 + 2e$	+1.07
$2H_2O \longrightarrow O_2 + 4H^+ + 4e$	+1.229
$Tl^+ \longrightarrow Tl^{3+} + 2e$	+1.25
$Mn^{2+} + 2H_2O \longrightarrow MnO_2 + 4H^+ + 2e$	+1.28
$2Cr^{3+} + 7H_2O \longrightarrow Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e$	+1.33
$2Cl^- \longrightarrow Cl_2 + 2e$	+1.36
$Pb^{2+} + 2H_2O \longrightarrow PbO_2 + 4H^+ + 2e$	+1.45
$Au \longrightarrow Au^{3+} + 3e$	+1.51
$Mn^{2+} + 4H_2O \longrightarrow MnO_4^- + 8H^+ + 5e$	+1.52
$Ce^{3+} \longrightarrow Ce^{4+} + e$	+1.61
$Pb^{2+} \longrightarrow Pb^{4+} + 2e$	+1.69
$Au \longrightarrow Au^+ + e$	+1.70
$Ni^{2+} + 2H_2O \longrightarrow NiO_2 + 4H^+ + 2e$	+1.75
$Co^{2+} \longrightarrow Co^{3+} + e$	+1.82
$O_2 + H_2O \longrightarrow O_3 + 2H^+ + 2e$	+2.07

表 8.6 中各反应是按氧化电位递增顺序排列的，即按氧化能力递增顺序排列的。在 Eh° 较高的反应中，高价离子使 Eh° 较低反应中的低价离子发生氧化，而自身被还原。并且两个反应的 Eh° 相差愈大，则反应愈强烈。上述各反应的氧化电位值都是指 25℃时，氧化态离子浓度与还原态离子浓度之比为 1:1 而言的。当温度升高时，氧化电位也增大。温度每增高 100℃，氧化电位约增大 0.2V。另外离子浓度的改变对氧化电位的影响也较大，例如，当 $Fe^{3+}:Fe^{2+}=1:1$ 时，$Eh^\circ = +0.771$ V；如果 $Fe^{3+}:Fe^{2+}=100:1$ 时，则 $Eh^\circ = +0.89$V；反之，若 $Fe^{3+}:Fe^{2+}=1:100$ 时，则 $Eh^\circ = +0.65$V。

溶液的 pH 值与 Eh 关系密切。它们之间存在下列关系：

$$Eh = Eh^\circ - 0.059\ pH$$

地信网论坛
BBS.3S001.COM

即 Eh 随 pH 的增大而降低。pH 每增大 1，Eh 下降约为 0.06V。因而当介质的氧化电位相同时，同一氧化反应在碱性溶液中比酸性溶液中容易进行。例如，酸性溶液中反应

$$Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + e \qquad Eh^\circ = +0.77V$$

而当 pH>8 时，反应

$$Fe(OH)_2 + [OH]^- \longrightarrow Fe(OH)_3 + e \qquad Eh^\circ = -0.56V$$

因而低价铁的盐类在酸性溶液中比较稳定，而在碱性溶液中则迅速被氧化成三价，并发生沉淀。

碱性溶液中发生氧化反应的 Eh° 列于表 8.7。

表 8.7　碱性水溶液中氧化反应的 Eh°

氧化反应	Eh°(V)
$Ca+2(OH)^- \longrightarrow Ca(OH)_2+2e$	−3.03
$U(OH)_3+(OH)^- \longrightarrow U(OH)_4+e$	−2.20
$Te^{2-} \longrightarrow Te+2e$	−1.14
$HPO_3^{2-}+3(OH)^- \longrightarrow PO_4^{3-}+2H_2O+2e$	−1.12
$SO_3^{2-}+2(OH)^- \longrightarrow SO_4^{2-}+2H_2O+2e$	−0.93
$Se^{2-} \longrightarrow Se+2e$	−0.92
$Sn(OH)_3^-+3(OH)^- \longrightarrow Sn(OH)_5^{2-}+2e$	−0.91
$H_2+2(OH)^- \longrightarrow 2H_2O+2e$	−0.828
$AsO_2^-+4(OH)^- \longrightarrow AsO_4^{3-}+2H_2O+2e$	−0.67
$Sb+4(OH)^- \longrightarrow Sb(OH)_4^-+3e$	−0.66
$VO(OH)_2+(OH)^- \longrightarrow VO_3^-+H_2O+e$	−0.64
$ReO_2+4(OH)^- \longrightarrow ReO_4^-+2H_2O+3e$	−0.594
$Te+6(OH)^- \longrightarrow TeO_3^{2-}+3H_2O+4e$	−0.57
$Fe(OH)_2+(OH)^- \longrightarrow Fe(OH)_3+e$	−0.56
$U(OH)_4+2(OH)^- \longrightarrow UO_2(OH)_2+2H_2O+2e$	−0.49
$S^{2-} \longrightarrow S+2e$	−0.48
$Se+6(OH)^- \longrightarrow SeO_3^{2-}+3H_2O+4e$	−0.37
$2Cu+2(OH)^- \longrightarrow Cu_2O+H_2O+2e$	−0.358
$Cr(OH)_3+5(OH)^- \longrightarrow CrO_4^{2-}+4H_2O+3e$	−0.13
$Cu_2O+2(OH)^-+H_2O \longrightarrow 2Cu(OH)_2+2e$	−0.08
$Mn(OH)_2+2(OH)^- \longrightarrow MnO_2+2H_2O+2e$	−0.05
$NO_2^-+2(OH)^- \longrightarrow NO_3^-+H_2O+2e$	+0.01
$SeO_3^{2-}+2(OH)^- \longrightarrow SeO_4^{2-}+H_2O+2e$	+0.05

http://bbs.3s001.com/

地信网论坛
BBS.35001.COM

续表

氧化反应	Eh°(V)
$Mn(OH)_2+(OH)^- \longrightarrow Mn(OH)_3+e$	+0.1
$Co(OH)_2+(OH)^- \longrightarrow Co(OH)_3+e$	+0.17
$PbO+2(OH)^- \longrightarrow PbO_2+H_2O+2e$	+0.248
$I^-+6(OH)^- \longrightarrow IO_3^-+3H_2O+5e$	+0.26
$TeO_3^{2-}+2(OH)^- \longrightarrow TeO_4^{2-}+H_2O+2e$	+0.4
$4(OH)^- \longrightarrow O_2+2H_2O+4e$	+0.401
$Ni(OH)_2+2(OH)^- \longrightarrow NiO_2+2H_2O+2e$	+0.49
$MnO_2+4(OH)^- \longrightarrow MnO_4^{2-}+2H_2O+2e$	+0.60
$O_2+2(OH)^- \longrightarrow O_3+H_2O+2e$	+1.24

自然环境能氧化或还原某种元素的能力可以用氧化还原电位来度量，可通过实验测定。如在某介质中插入一个铂的惰性电极，并测定铂电极与氢电极之间的电位差，就可得出该介质的氧化还原电位。知道了介质的 Eh 值，就可根据表 8.6 和表 8.7 中各种离子氧化反应的 Eh°，来判断在这种环境介质中该离子处于什么价态。例如，已知某天然水的 Eh 为 +0.5V，其中铁离子处于 Fe^{3+}还是 Fe^{2+}，如果溶液是酸性，则由 $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}+e$ 反应已知 $Eh^\circ = +0.77V$，它高于介质的 Eh，所以在该环境中不能使 Fe^{2+}氧化为 Fe^{3+}，Fe^{2+}应是被溶铁的主要存在形式。

天然介质的氧化电位值范围决定着可能发生的氧化还原反应。在理论上，纯水介质中发生的氧化还原反应限制在下列两个反应的氧化电位之间：

$$H_2O \longrightarrow \frac{1}{2}O_2+2H^++2e \qquad Eh^\circ = 1.23\,V \qquad (8.4)$$

$$2H^++2e \longrightarrow H_2 \longrightarrow Eh^\circ = 0.00V \qquad (8.5)$$

Eh°高于 (8.4) 式的任一氧化反应中的高价离子使水分解并放出氧；Eh°低于 (8.5) 式的任一氧化反应中的低价离子将使水分解并放出氢。上述 (8.4) (8.5) 反应的氧化电位控制着自然界许多氧化还原反应。pH = 7 时，(8.4) 式的 $Eh^\circ = +0.82V$，(8.5) 式的 $Eh^\circ = -0.41V$。因而在接近中性的纯水介质中可能发生的

地信网论坛
BBS.35001.COM

氧化还原反应的 Eh° 介于 -0.41—$+0.82$ 之间。

然而，天然水中总是溶解着各种物质，并非纯水。因此随溶解物质的不同，Eh° 各异。

8.3.4 胶体作用

胶体作用既可使某些元素迁移，又可使某些元素吸附使之沉淀，还可以交换离子。这些可交换的离子可被淋滤浸出。因此胶体作用对元素迁移具有重要影响。特别在表生作用带胶体物质特别发育，所以对元素呈胶体状态迁移具有更大的影响。元素之所以能呈胶体状态进行迁移，取决于胶体质点的两种特性：(1) 带有电荷，同一胶体的所有质点都带有同一电荷，因此质点之间彼此排斥，保持悬浮状态进行迁移。但当有不同电荷的质点相遇时，就会发生凝聚或吸附作用，导致沉淀；(2) 具有很大的比表面，增加了胶体质点下沉的阻力，促使质点保持悬浮状态。

胶体物质有的带正电荷，有的带负电荷，如表 8.8 所示。

表 8.8 带不同电荷的胶体质点

带正电荷	带负电荷
$Fe(OH)_3$、$Al(OH)_3$、$Cr(OH)_3$、$Cd(OH)_2$、$Ti(OH)_4$、$Zr(OH)_4$、$Ce(OH)_4$	粘土胶体、腐植质、SiO_2、MnO_2、SnO_2、V_2O_5、As_2S_3、Sb_2S_3、PbS及其它硫化物、S、Au、Ag、Pt

胶体物质由于带不同电荷，所以吸附现象很普遍，并且对物质的吸附具有选择性。如有机质胶体吸附 Be、Co、Ni、Zn、Ge、As、Cd、Sn、Pb、Ti、Ag、Au 等；粘土胶体常吸附K、Rb、Cs、Pt、Au、Ag、Hg、V 等；SiO_2水溶胶常吸附放射性元素，$Fe(OH)_3$；水溶胶吸附 As、V、P 等；MnO_2胶体常吸附 Ni、Co、Cu、Zn、Hg、Ba、K、Ag 等。因此，胶体对元素的迁移、富集、分散、共生组合都有重要影响。

地信网论坛
BBS.35001.COM

8.4 元素迁移介质条件的判断标志[1,6]

8.4.1 矿物和化学元素标志

1. 温度

根据矿物的熔点、同质多象转变温度、固溶体分解温度和标型特征等，可以判断介质温度。如自然铋的熔点为271℃，随压力的增高它并不升高，而是降低。所以如果在矿床中发现自然铋，则说明矿床的形成温度不超过271℃。矿物的同质多象转变都是在一定的温度下进行，如α石英转变为β石英（高温石英）的转变温度为573℃（1 atm下）。所以岩石中存在α石英，则说明岩石形成温度是在573℃以下；而当岩石中出现β石英（多为六方双锥晶形），则说明岩石的形成温度高于573℃。某些矿物的同质多象转变温度如表8.9。

表 8.9 矿物的同质多象转变温度

矿物	低温变体	高温变体	转变温度(℃)
辉银矿 Ag_2S	螺状硫银矿(斜方晶系)	辉银矿(等轴晶系)	176
辉铜矿 Cu_2S	斜方辉铜矿	六方辉铜矿	104
磁黄铁矿 FeS	α磁黄铁矿(单斜)	β磁黄铁矿(六方)	138
石英 SiO_2	α石英(三方)	β石英(六方)	573
钾长石 $K[AlSi_3O_8]$	钾微斜长石	透长石	700
顽火辉石 $(Mg,Fe)\cdot[SiO_3]$	单斜顽火辉石	斜方顽火辉石	830
硫 S	斜方硫	单斜硫	95

一般情况下，高温有利于固溶体的形成，而温度降低，则会使固溶体分解。例如在高温条件下，钛铁矿与磁铁矿形成固溶体钛磁铁矿（Ti置换磁铁矿中的Fe），但当温度下降至600—700℃时，固溶体就发生分解，可观察到磁铁矿晶体中有规律地排列着

地信网论坛
BBS.3S001.COM

钛铁矿条带。所以若在矿床中发现钛铁矿与磁铁矿的固溶体结构，则说明矿石的形成温度约在600—700℃之间。如果磁铁矿中没有固溶体分解的钛铁矿条带，则说明矿石的形成温度低于600—700℃。

某些矿物的固溶体分解温度如表8.10所示。

表 8.10 矿物固溶体的分解温度

主矿物	固溶体矿物	分解温度(℃)
辉铜矿	斑铜矿	170
斑铜矿	黝铜矿	275
闪锌矿	磁黄铁矿	<580
闪锌矿	黄铜矿	350—400
黄铜矿	辉铜矿	480
黄铜矿	斑铜矿	500
黄铜矿	黝锡矿	~500
黄铜矿	磁黄铁矿	~250
黄铜矿	黝铜矿	500
磁黄铁矿	镍黄铁矿	425—600
磁黄铁矿	黄铜矿	~600
方铅矿	辉银矿	200—300
磁铁矿	钛铁矿	600—700
辉镍矿	针镍矿	~280
磁铁矿	尖晶石	800
赤铁矿	钛铁矿	600—700
钾长石	钠长石	600

另外矿物的组分及其晶形也常常反映介质条件。如黑云母中Sc的含量随其形成温度的降低而增加；闪锌矿中Fe含量的增加与其形成温度升高有关；磷灰石$Ca_5[PO_4]_3F$中Ce^{3+}含量高时反映溶液中Ca^{2+}浓度不足等。又如萤石产于岩浆岩和伟晶岩时，多呈八面体；产于高温热液脉时常呈菱形十二面体；而中低温热液脉的萤石多为立方体。高温热液矿脉中的闪锌矿多呈四面体晶形，含Fe高，褐黑色；而中低温热液脉的闪锌矿常具有菱形十二面晶体，含Fe少，浅黄褐色。黑钨矿高温时为柱状，低温时为板状。

资源地信论坛：http://bbs.3s001.com/

地信网论坛
BBS.35001.COM

2. 压力

标志介质压力的指示性矿物不象温度的指示性矿物那样严格准确，这反映了许多矿物既能在较广的压力范围内稳定，又说明一种矿物稳定存在的影响因素是多种的，而且这些因素之间又往往互相影响。因此应用矿物标志指示压力条件时是比较粗略的。

根据经验总结，可以下列一些矿物标志反映压力条件：(1)在钙矽卡岩中，如果石榴石成分 $A_3B_2[SiO_4]_3$（A = Mg^{2+}、Fe^{2+}、Mn^{2+}、Ca^{2+}，B = Al^{3+}、Fe^{3+}、Mn^{3+}、Cr^{3+}）中 Ca^{2+} 占优势，则反映矽卡岩形成于较小的压力下（相当 0.5—1 km 深度）；如果 Fe^{2+}、Mn^{2+} 占有一定数量，则反映形成矽卡岩的压力稍大于前一种情况（相当 1—2 km 深度）；如果石榴石含有一定 Mg^{2+} 和 Fe^{2+}，则说明形成矽卡岩的深度更大一些（相当 2—3.5km）；(2) 在青磐岩中，如出现绿帘石 $Ca_2(Al,Fe)_3[Si_3O_{12}][OH]$ 和绿泥石 $(Mg,Fe)_5Al[AlSi_3O_{10}][OH]_8$，则其形成压力稍低（相当 1—2km 深度）；如出现黝帘石 $Ca_2Al_3Si_3O_{12}[OH]$，则说明其形成压力稍高（相当于 2—3.5 km 深度）；(3) 矿床中磁铁矿的 Mg^{2+} 含量随压力（或深度）的增大而增高；(4) 透辉石随压力的增大，其中 Mg^{2+} 和 Fe^{2+} 可部分地被 Al^{3+} 代替，所以透辉石中的 Al^{3+} 含量（其它条件相同）可指示形成压力或深度。

3. 酸碱性

根据矿物标志判断介质酸碱性有两种情况：(1) 应用已知成矿时酸碱度的矿物作为判断的依据，例如铝硅酸盐的最终风化产物中有高岭石存在，说明介质是酸性的；蒙脱石 $Al_2[Si_4O_{10}][OH]_2$ 的出现，说明介质为碱性。又如黄钾铁矾、黄玉、白铁矿、纤锌矿等的出现反映成矿介质是酸性；方解石（pH = 8.3）、白云石（pH = 7—8）、苏打（pH > 9）、黄铁矿等矿物的存在，反映成矿溶液是碱性或偏碱性；（2）根据矿物交代关系判断介质酸碱度变化趋势。这种判断方法是根据 Д.С.Коржинский 的“酸-碱相互作用”原理，即溶液酸性的增高有利于较强的碱被较弱的碱交代；反之，溶液酸性的降低或碱性的增强则引起较弱的碱被较

地信网论坛
BBS.3S001.COM

强的碱所交代。所以此法只是判断成矿过程中溶液酸性或碱性相对增高或降低的变化趋势，而不是提供成矿溶液的具体 pH 值。在矿物交代过程中，如果只是阳离子间发生交代或只是阴离子间发生交代，则较易确定矿物的酸碱性。如钾长石 $KAlSi_3O_8$被钠长石交代，因 K 的碱性大于 Na，所以可推断发生钠交代的溶液，其酸性相对增高。同样，橄榄石$Mg_2[SiO_4]$被蛇纹石 $Mg_6[Si_4O_{10}]\cdot(OH)_8$ 交代，也说明溶液酸性增强；因 $[SiO_4]^{4-}$ 的酸性弱于 $[Si_4O_{10}]^{4-}$。矿物中常见的一些络阴离子，其酸性依下列顺序增强：

$$[SiO_4]^{4-}—[Si_2O_7]^{5-}—[SiO_3]^{2-}—[Si_4O_{11}]^{6-}—[AlSi_3O_{11}]^{7-}—[AlSi_3O_{10}]^{5-}—[AlSi_3O_8]^{-}—[CO_3]^{2-}—[SO_4]^{2-}$$

在交代过程中，如果阳离子和阴离子同时发生变化，则判断溶液酸碱性的变化趋势就比较复杂。B.A.Жариков[5]提出利用近似电离能即矿物的酸-碱特征参数（y）来判断成矿溶液酸碱性的变化。y 的计算公式如下：

$$y=\frac{\sum N_kI_k+\sum N_aE_a}{\sum N_k+\sum N_a}$$

表示单位为 kcal/mol。N_k为阳离子数目，N_a为阴离子数目，I_k为阳离子的平均电离能，E_a为阴离子的平均电子亲合能。

矿物的近似电离能愈小，其碱性愈强。如方镁石的 $y=142$ kcal/mol，是常见矿物中 y 值最小的，因此它是碱性最强的矿物。而石英的 $y=227.3$kcal/mol，它是常见矿物中酸性最强的矿物。利用矿物的近似电离能可以计算矿物组合的近似电离能。如正长石被白云母和石英组合的交代：

$$\underset{\text{正长石}}{3KAlSi_3O_8}+H_2O\rightarrow\underset{\text{白云母}}{KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2}+\underset{\text{石英}}{6SiO_2}+K_2O$$

正长石的 $y=203.3$kcal/mol，白云母的 $y=201.6$kcal/mol。白云母和石英组合的 y 值为

$$y=\frac{201.6+6\times227.3}{1+6}=280.8\ \text{kcal/mol}$$

所以该反应是碱性较强的矿物被碱性较弱的矿物组合交代，反映该交代作用发生时溶液的酸性相对增强。据B.A.Жариков计

地信网论坛
BBS.3S001.COM

算，一些常见矿物的酸-碱特征参数如表 8.11 所示。

表 8.11　一些常见矿物的酸-碱特征参数

矿　物	计 算 分 子 式	y(kcal/mol)
镁橄榄石	Mg_2SiO_4	178.6
铁橄榄石	Fe_2SiO_4	188.9
锰橄榄石	Mn_2SiO_4	186.0
镁铝榴石	$Mg_3Al_2Si_3O_{12}$	192.4
铁铝榴石	$Fe_3Al_2Si_3O_{12}$	197.8
锰铝榴石	$Mn_3Al_2Si_3O_{12}$	196.3
钙铝榴石	$Ca_3Al_2Si_3O_{12}$	187.6
钙铁榴石	$Ca_3Fe_2Si_3O_{12}$	190.8
锆石	$ZrSiO_4$	203.7
榍石	$CaTiSiO_5$	193.6
斜黝帘石	$Ca_2Al_2Si_3O_{12}[OH]$	194.8
绿帘石	$Ca_2Al_{1.8}Fe_{1.2}Si_3O_{12}[OH]$	195.8
符山石	$Ca_{10}Mg_2Al_4Si_9O_{34}[OH]_4$	184.3
绿柱石	$Be_3Al_2Si_6O_{18}$	211.2
顽火辉石	$MgSiO_3$	193.2
紫苏辉石	$Mg_{0.7}Fe_{0.3}SiO_3$	195.4
透辉石	$CaMgSi_2O_6$	190.0
次透辉石	$CaMg_{0.5}Fe_{0.5}Si_2O_6$	191.3
钙铁辉石	$CaFeSi_2O_6$	193.6
硬玉	$NaAlSi_2O_6$	197.9
霓石	$NaFeSi_2O_6$	201.1
普通辉石	$CaMg_{0.5}Fe^{2+}_{0.4}Fe^{3+}_{0.1}Al_{0.5}Si_{1.5}O_6$	186.7
透闪石	$Ca_2Mg_5[Si_4O_{11}]_2[OH]_2$	198.2
阳起石	$Ca_2Mg_3Fe_2[Si_4O_{11}]_2[OH]_2$	197.1
镁铁闪石	$Mg_4Fe_3[Si_4O_{11}]_2[OH]_2$	199.7
蓝闪石	$Na_2Fe_3^{2+}Fe_2^{3+}[Si_4O_{11}]_2[OH]_2$	203.8
普通角闪石	$NaCa_2Mg_{2.5}Fe^{2+}_{1.5}Fe^{3+}_{0.5}Al_{2.5}Si_6O_{22}[OH]_2$	189.8
白云母	$KAl_2[AlSi_3O_{12}][OH]_2$	201.6
金云母	$KMg_3[AlSi_3O_{10}][OH]_2$	188.8
黑云母	$KMg_{1.5}Fe_{1.5}[AlSi_3O_{10}][OH]_2$	188.7
锂云母	$KLi_{1.5}Al_{2.5}Si_6O_{10}[OH]_2$	190.0
绿泥石	$Mg_5Fe_2Al_2Si_3O_{10}[OH]_8$	193.3
高岭石	$Al_4Si_4O_{10}[OH]_8$	214.9

http://bbs.3s001.com/
地质论坛

地信网论坛
BBS.3S001.COM

续表

矿　物	计 算 分 子 式	y(kcal/mol)
蛇纹石	$Mg_6Si_4O_{10}(OH)_8$	190.7
钙长石	$CaAl_2Si_2O_8$	197.4
钠长石	$NaAlSi_3O_8$	204.7
正长石	$KAlSi_3O_8$	203.3
钠柱石	$Na_4Al_3Si_9O_{24}Cl$	202.3
方镁石	MgO	142
尖晶石	$MgAl_2O_4$	176.3
镁铁矿	$MgFe_2O_4$	185.4
磁铁矿	$FeFe_2O_4$	190.9
铬铁矿	$FeCr_2O_4$	183.7
刚玉	Al_2O_3	190.0
赤铁矿	Fe_2O_3	202.8
钛铁矿	$FeTiO_3$	187.4
钙钛矿	$CaTiO_3$	173.8
石英	SiO_2	227.3
锡石	SnO_2	212.7
金红石	TiO_2	205.7
晶质铀矿	UO_2	186.0
方解石	$CaCO_3$	187.0
菱镁矿	$MgCO_3$	203.0
菱铁矿	$FeCO_3$	221.0
菱锰矿	$MnCO_3$	216.0
白云石	$CaMg(CO_3)_2$	195.0
铁白云石	$CaMg_{0.5}Fe_{0.5}(CO_3)_2$	199.5
硬石膏	$CaSO_4$	192.0
重晶石	$BaSO_4$	197.0
天青石	$SrSO_4$	184.0
明矾石	$KAl_3(SO_4)_2(OH)_3$	213.2
白钨矿	$CaWO_4$	192.0
锰钨矿	$MnWO_4$	201.5
黑钨矿	$Fe_{0.8}Mn_{0.2}WO_4$	203.0
钨铁矿	$FeWO_4$	203.3
氢氧磷灰石	$Ca_5(PO_4)_3(OH)$	197.2
氟磷灰石	$Ca_5(PO_4)_3F$	200.0

顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

地信网论坛
BBS.3S001.COM

续表

矿　物	计 算 分 子 式	y(kcal/mol)
萤石	CaF_2	190.0
闪锌矿	ZnS	208.0
黄铜矿	$CuFeS_2$	199.8
黝锡矿	$Cu_2^{2+}Fe^{2+}Sn^{2+}S_4$	198.3
磁黄铁矿	FeS	188.0
方铅矿	PbS	178.5
辉锑矿	Sb_2S_3	214.8
辉铋矿	Bi_2S_3	212.0
车轮矿	$Pb_2Cu_2Sb_2S_6$	187.0
黄铁矿	FeS_2	218.0
硫砷钴矿	$Co^{2+}As^{-}S^{-}$	211.0
毒砂	$Fe^{2+}As^{-}S^{-}$	205.5
辉钼矿	MoS_2	211.5

4．氧化还原条件

含有变价元素的矿物和矿物组合是判断氧化还原条件的良好标志。由于 Fe 和 S 的矿物在地壳中广泛分布，所以它们是常用的判断氧化还原条件的矿物标志。例如根据矿物和矿物组合中不同价态 Fe 的相对含量，可以划分出不同的氧化还原介质：

Fe^{2+}为主要组分，如菱铁矿 $FeCO_3$，鲕状绿泥石 $Fe_4Al[AlSi_3O_{10}](OH)_8\cdot nH_2O$，是还原环境；

$Fe^{2+}>Fe^{3+}$，如鳞绿泥石 $Fe^{2+}_{3.5}(Al,Fe^{3+})_{1.5}[Si_{2.5}Al_{1.5}O_{10}]\cdot(OH)_8\cdot nH_2O$，是弱还原环境；

$Fe^{2+}\approx Fe^{3+}$，是过渡环境；

$Fe^{3+}>Fe^{2+}$，如 $K_{<1}(Fe^{3+},Fe^{2+},Al,Mg)_{2-3}[Si_3(Si,Al)O_{10}](OH)_2\cdot nH_2O$，是弱氧化环境；

Fe^{3+}，如赤铁矿 Fe_2O_3，褐铁矿 $Fe(OH)_3$，是氧化环境。

同样，随 S 价态的变化也可以判断是氧化还是还原条件。在自然界 S 的价态变化有：

$$S^{2-}\rightarrow[S_2]^{2-}\rightarrow S^0\rightarrow S^{4+}\rightarrow S^{6+}$$

地信网论坛
BBS.3S001.COM

一般说来，S^{2-}的矿物如 FeS、Cu_2S 应在较二硫化物 FeS_2、NiS_2、CoS_2更为还原条件下形成。但是有些硫化物可以在相当大的氧化还原电位变化范围内稳定。例如，闪锌矿、方铅矿、黄铜矿、辉钼矿等不仅可以与硫化物，而且还能与磁铁矿，甚至赤铁矿密切共生。所以应用硫化物判断氧化还原条件时要十分注意与其共生的矿物组合。例如：

磁黄铁矿 FeS＋磁铁矿 Fe_3O_4＋菱铁矿，是还原环境；

黄铁矿 FeS_2＋磁铁矿，是弱还原环境；

自然 S＋磁铁矿，是过渡环境；

SO_2＋磁铁矿，是氧化环境；

重晶石 $BaSO_4$＋硫化物，是强氧化环境；

重晶石＋赤铁矿，是极强氧化环境。

5．溶液组分

根据矿物主要化学组分及其中所含微量元素来判断成矿溶液的组分，这种判断是粗略的和定性的。例如在许多钨和锡矿床中，除黑钨矿、白钨矿和锡石外，还共生有石英、萤石、黄玉$Al_2[SiO_4]\cdot[F,OH]_2$、绿柱石$Be_3Al_2[Si_6O_{18}]$、辉钼矿、白云石等，同时围岩蚀变有云英岩化、电气石化$(Na,Ca)(Mg,Al)_6[B_3Al_3Si_6\cdot(O,OH)_{30}]$、萤石化、黄玉化、钠长石化等，由此可推断成矿溶液的组分包含有Na、Li、Ca、Mg、W、Sn、Mo、Be、SiO_2、CO_2、F、S、B等。另外根据黑钨矿中含有Nb、Ta，可推测成矿溶液还含有微量 Nb、Ta 等元素。如果要进一步确定这些组分的来源，如来自围岩还是成矿溶液本身携带来的，那就还需要作进一步的研究工作。

8.4.2　气液包裹体标志

当矿物从成矿溶液结晶时，常常把一些热液小滴或气体成分包裹到晶体中，并封闭保存下来，形成矿物的气液包裹体。

气液包裹体在矿物中普遍存在。一般很小，直径小于 0.1mm，常为 2×10^{-3}mm 左右，大于 0.1mm 者比较少见。包裹体虽小，

地信网论坛
BBS.35001.COM

但其数量很大。据统计，有些矿床的石英中，每 1cm³体积内含有一百万至一千万个包裹体。所以利用显微镜在一般透明矿物中都能看到包裹体。包裹体分原生的和次生的。矿物从成矿溶液结晶生长时，晶体内部产生构造缺陷、孔穴，成矿溶液随即充填其中，晶体继续生长，将这部分母液封存于晶体内部。这类包裹体称为原生包裹体。它们在矿物中常平行晶面和晶体面生长排列，与矿物的结晶构造具有一定关系。当晶体形成后，由于外界压力和构造运动，使矿物晶体产生裂隙，当晚期成矿溶液沿这些裂隙充填时，便在其中形成次生包裹体，其形状不规则。因此原生包裹体反映矿物形成时的溶液组分和介质条件，而次生包裹体则不能反映。

根据对一些硫化物-锡石型矿床和锡石-石英型矿床中矿物原生包裹体的研究，确定其成矿溶液含有如表 8.12 所示的组分和相应的 pH 值。

表 8.12　气液包裹体的成分和pH值

矿床	含量 (g/l)								矿化度 (g/l)	pH
	Na^+	K^+	Li^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Cl^-	HCO_3^-	F^-		
硫化物-锡石型	3.66	1.46	0.72	0.32	0.04	2.63	6.15	1.55	16.46	6.00
锡石-石英型	7.16	2.60	0.2	2.22	0.13	7.89	12.20	2.32	34.54	6.51

另外，根据矿物包裹体还可测定成矿温度。测定温度的方法有均一法和爆裂法。当包裹体的气-液两相在加热过程中重新变为一相，即发生均一化时，记录下均一化时的温度，该温度相当包裹体被晶体俘获时成矿溶液的温度。这种测温法叫均一法，其准确度一般较高，但通常只代表成矿温度的下限。在均一化时，如果两相均一为液相，则说明成矿介质是水溶液；如果两相均一为气相，则说明成矿介质中存在气相（气成作用）。

对不透明的金属矿物来说，在显微镜下无法观察到气-液包裹体，故不能用均一法测温，而是用爆裂法测温。其原理是对矿

地信网论坛
BBS.35001.COM

物碎粒加热，达到均一状态后，继续升温，这时包裹体内部压力急剧升高，体积迅速扩大，对包裹体周围产生巨大作用力，当这一内压力超过矿物晶体的强度时，包裹体就涨破界面而爆裂，并伴以啪啪响声（可用专门仪器记录响声），这时的温度称为爆裂温度。它略高于均一化温度，一般当作成矿温度上限。

应用矿物气液包裹体还可测成矿压力和溶液盐度。测压力的方法是选择含 CO_2 的气液包裹体，测得均一化温度，按给定公式计算 CO_2 浓度。然后根据均一温度和浓度，在 H_2O–CO_2 体系的 P-V-T 及浓度关系图上，得出压力数值。测含盐度的方法是在一种特制的冷冻台上，在0℃以下测定气液包裹体的冰点（在显微镜下观察确定）。由于包裹体的含盐度不同，所以冰点（冷冻温度）不同。根据含盐度与冰点的函数关系，可以确定成矿溶液的盐度。

参考文献

〔1〕 武汉地质学院地球化学教研室，《地球化学》，地质出版社，120—188（1979）。
〔2〕 南京大学地质学系，《地球化学》，科学出版社，197—217（1979）。
〔3〕 曹荣龙等，《成岩与成矿实验》，地质出版社，135—143（1980）。
〔4〕 曾贻善，地质学报，(1)，44（1980）。
〔5〕 В.А.Жариков, Геология рудных месторождений, (6), 76(1967)。

顶级地质论坛 http://bbs.35001.com/

地信网论坛
BBS.35001.COM

41.9 化学元素、矿物和岩石的酸碱性

9.1 化学元素的酸碱性[1]

根据最初的酸碱概念，给出质子的物质称作酸，接受质子的物质称作碱。由此定义可以看出酸碱的相对性，因为同一种物质在一种介质中可能给出质子，显出酸性；而在另一种介质中可能接受质子，显出碱性。例如硝酸在水介质中是酸

$$HNO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + NO_3^-$$

而在硫酸介质中则为碱

$$HNO_3 + H_2SO_4 \rightleftharpoons H_2NO_3^+ + HSO_4^-$$

所以分析物质的酸碱性时需要考虑该物质所在介质的性质。

在地球化学作用中化学元素的酸碱性并不直接表现出，而是反映在原子与简单离子和配位离子及其化合物相互作用的复杂关系中。元素酸碱性的判断标志是电离能和电子亲合能，并且与氧化作用或电价有关。通常正价高，则元素的酸性增强，如Fe^{3+}比Fe^{2+}的酸性强。所以元素的酸碱性可认为是与其价态相适应的。

9.1.1 一价元素

从电子亲合能的大小来看，卤素具有很高的电子亲合能（如图9.1）。反映了这些元素具有很强的氧化性质。从图9.1看出，一价元素的电子亲合能按下列顺序降低：

F—Cl—Br—I—At—Au—Cu—Ag—Tl—In—Li—Na—K—Rb—Fr—Cs

由此序列可见，Tl和In更接近碱金属，这对Tl的一些地球化学性质来说很重要。Tl^+很稳定，常进入钾盐和碱性长石。而In^+不稳定。元素的电子亲合能愈高，反映该元素形成阴离子的趋势愈强，

地信网论坛
BBS.3S001.COM

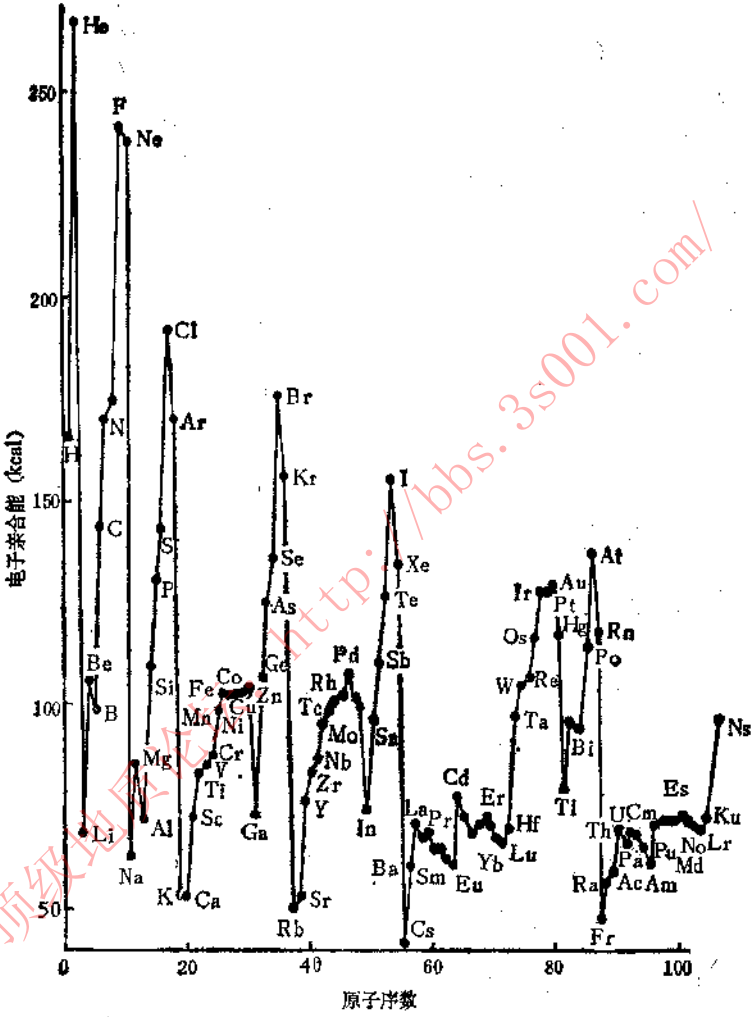


图 9.1 一价元素电子亲合能的周期性变化

顶级地质论坛 http://bbs.3s001.com/

地信网论坛
BBS.3S001.COM

而呈阳离子的趋势愈弱，相应地该元素的碱性降低。但是在实际地球化学作用中元素的酸碱性并不是元素本身独立地表现出，而是化合物电离的结果，特别是在水溶液中更是如此。这些化合物中简单氧化物很有意义，因为它们的性质最能直接说明化学元素的酸碱性。

物质的酸碱性因介质不同而具有相对性，因此介质的性质对判断物质的酸碱性很重要。在成岩和成矿地球化学作用中H_2O是普遍存在的，因此判断物质的性质时必须考虑到H_2O的作用。

根据对一个质子的化学亲合能，一价金属阳离子可按下式进行反应：

$$Me^+ + \frac{1}{2}H_2O \rightleftharpoons Me_2O + H^+$$

Me代表金属阳离子。

化合物的碱性愈高，则对质子的亲合能愈强，因而上述反应向左移动。自由能$\Delta G_T^{H_2O}$的增量则是这种移动的标度。$\Delta G_T^{H_2O}$的大小和与矿物处于平衡的溶液pH值直接有关。如

$$K^+ + \frac{1}{2}H_2O \rightleftharpoons \frac{1}{2}K_2O + H^+$$

$$\Delta G_T^{H_2O} = 2.303RT\,[\log a_{K^+} + pH]$$

根据这种关系式确定一价金属氧化物的碱性，如表9.1。

对负一价元素来说，常出现于氢化物。它们的碱性具有下列反应特征：

$$HF + OH^- = H_2O + F^- \qquad \Delta G_{298}^{H_2O} = -12.4\ kcal$$

$$HCl + OH^- = H_2O + Cl^- \qquad \Delta G_{298}^{H_2O} = -20.4\ kcal$$

地信网论坛
BBS.35001.COM

表 9.1 一价金属氧化物的碱性

氧化物	温度(K)	$\Delta G_T^{H_2O}$ (kcal)	$\log a_{Me^+}$		
			pH = 3	pH = 7	pH = 10
Ag_2O	298	7.634	2.6	−1.4	−4.4
	600	15.203	2.5	−1.5	−4.5
	1200	25.300	1.6	−2.4	−5.4
Cs_2O	298	61.928	42.4	38.4	35.4
	600	72.834	23.5	19.5	16.5
	1200	92.290	13.8	9.8	6.8
K_2O	298	56.388	38.3	34.3	31.3
	600	66.332	21.2	17.2	14.2
	1200	86.200	12.7	8.7	5.7
Au_2O	298	8.274	3.07	−0.93	−3.93
	600	16.250	2.9	−1.1	−4.1
	1200	26.400	1.8	−2.2	−5.2
Li_2O	298	30.094	19.0	15.0	12.0
	600	35.886	10.1	6.1	3.1
	1200	47.700	5.7	1.7	−1.3
Na_2O	298	44.910	29.9	25.9	22.9
	600	53.025	16.3	12.3	9.3
	1200	70.000	9.7	5.7	2.7
Rb_2O	298	60.002	41.0	37.0	34.0
	600	71.083	22.9	18.9	15.9
	1200	89.611	13.0	9.0	6.0
Cu_2O	298	−2.144	−4.6	−8.6	−11.6
	600	3.168	−1.6	−5.8	−8.8
	1200	10.700	−1.1	−5.1	−8.1
Fr_2O	298	62.774	43.0	39.0	36.0
	600	73.440	23.7	19.7	16.7
	1200	93.311	14.0	10.0	7.0
Tl_2O	298	17.568	9.9	5.9	2.9
	600	25.953	6.5	2.6	−0.5
	1200	34.936	3.4	−0.6	−3.6

顶级地质论坛: http://bbs.35001.com/

地信网论坛
BBS.3S001.COM

$$HBr + OH^- = H_2O + Br^- \qquad \Delta G^{H_2O}_{298} = -21.9 \text{ kcal}$$

$$HI + OH^- = H_2O + I^- \qquad \Delta G^{H_2O}_{298} = -23.4 \text{ kcal}$$

对一价金属氧化物来说，元素的电子亲合能与碱性呈负相关；对氢化物来说呈正相关（图9.2）。所以随元素电子亲合能的降低，

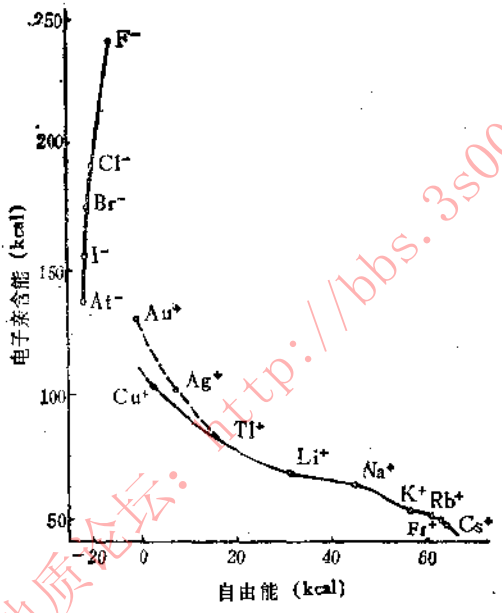


图9.2 一价元素的电子亲合能与其氧化物（正一价）及氢化物（负一价）碱性之间的相关关系

氧化物 Cu_2O—Li_2O—Na_2O—K_2O—Rb_2O—Fr_2O—Cs_2O 的碱性依次增强，而氢化物HF—HCl—HBr—HI—HAt的酸性依次增强。根据一价元素氧化物和氢化物的酸碱性可以认为，Li、Na、K、Rb、Cs、Fr的碱性最强，其次Tl^+、In^+、Ga、Cu、Ag、Au，而H、F、Cl、Br、I、At的碱性最弱。如表9.2和图9.3所示。

顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

地信网论坛
BBS.3S001.COM

表 9.2　一价元素氧化物和氢化物的碱性

原子序数	元　素	电子亲合能 (kcal)	氧化物和氢化物	$\Delta G_T^{H_2O}$(碱性) (kcal)
1	H^+	165	H_2O	0
2	He^+	266	—	—
3	Li^+	68	Li_2O	30.1
5	B^+	69	—	—
9	F^-	241	HF	−12.4
11	Na^+	63	Na_2O	44.9
13	Al^+	71	—	—
17	Cl^-	191	HCl	−20.4
19	K^+	53	K_2O	56.4
25	Mn^+	99	—	—
27	Co^+	102	—	—
29	Cu^+	103	Cu_2O	(2.8)
31	Ga^+	73	—	—
35	Br^-	175	HBr	−21.9
37	Rb^+	51	Rb_2O	60.0
43	Tc^+	99	—	—
45	Rh^+	102	—	—
47	Ag^+	102	Ag_2O	7.6
49	In^+	75	—	—
53	I^-	156	HI	−23.4
55	Cs^+	47	Cs_2O	61.9
75	Re^+	107	—	—
77	Ir^+	128	—	—
79	Au^+	130	Au_2O	(−1.5)
81	Tl^+	80	Tl_2O	17.6
85	At^-	138	HAt	(−24.0)
87	Fr^+	49	Fr_2O	62.8

9.1.2　二价元素

元素的酸碱性不太容易直接反映出，而且随着元素氧化程度的增高计算困难也增加。从变化趋势来看，随氧化程度增高，元素的酸性显著增加，如 Tl^+ 氧化成 Tl^{3+}，而 Tl^{3+} 的性质与 Al^{3+} 近似，因此在铝硅酸盐中 Al^{3+} 常被 Tl^{3+} 置换。

对二价以上的高价元素来说，V. M. Goldschmidt 和 Д. С.

顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

地信网论坛
BBS.35001.COM

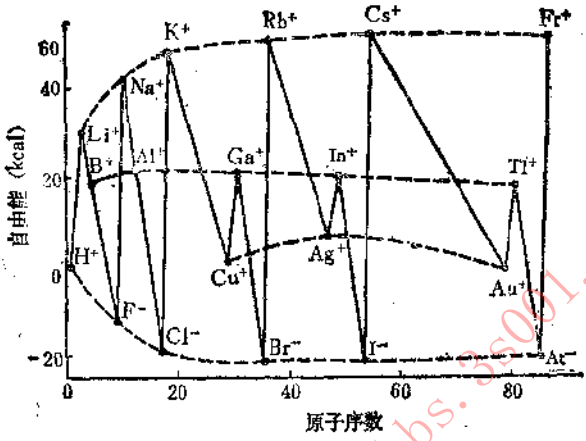


图 9.3 一价元素碱性的周期性变化

Коржинский采用了平均电离能来表示其酸碱性。但是这种平均电离能只计算了正电离能，而没考虑负电离能（电子亲合能）。实际上负电离能即电子亲合能对元素性质有重要影响，如图9.4。因此对二价以上的高价元素来说，既考虑了电离能又注意到电子亲合能。而电子亲合能只考虑了第一电子亲合能。其余第二、第三、第四电子亲合能因太小，可忽略不计。

据上述原则，二价元素的总电子亲合能的计算公式如下：

$$E^{K+A} = \frac{E_I{}^{K+A} + I_{II}{}^{K}}{2} \qquad (9.1)$$

$E_I{}^{K+A}$表示第一电子的总电子亲合能，$I_{II}{}^{K}$表示第二电离能。据（9.1）式计算，呈二价状态元素的电子亲合能和碱性如表9.3和图9.5所示。

从图9.5看出，Be—Mg—Ca—Sr—Ba—Ra的电子亲合能为最低值，位于最下部；其次是（C）—Si—Ge—Sn—Pb和 Zn—Cd—Hg。而惰性气体（He）—Ne—Ar—Kr—Xe—Rn 具有最

地信网论坛
BBS.3S001.COM

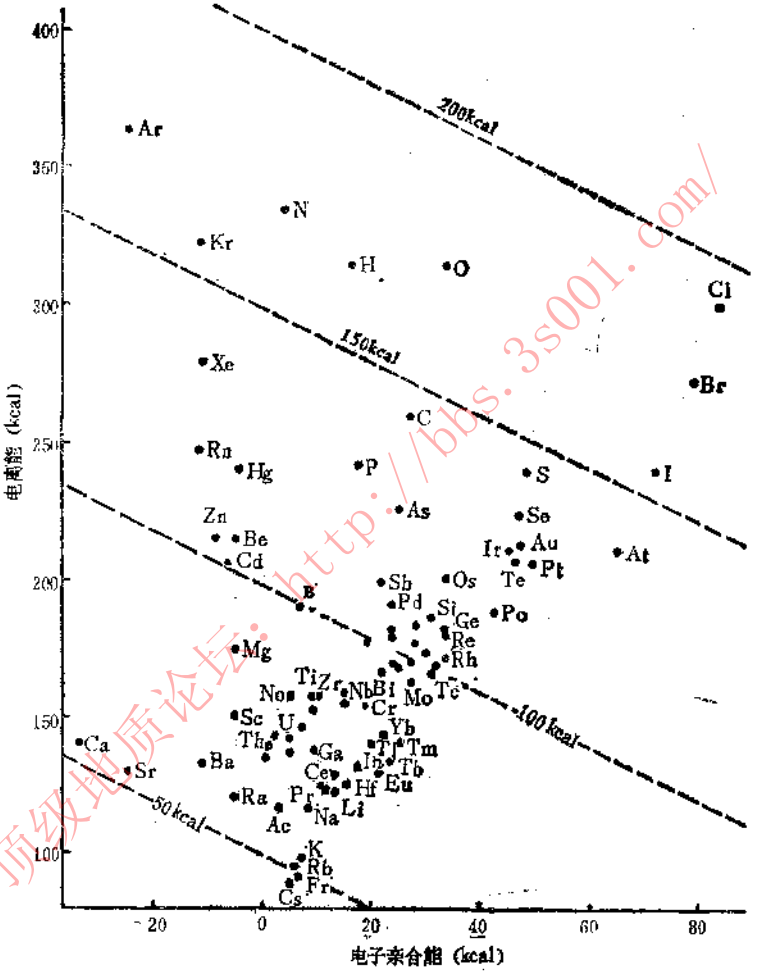


图 9.4 元素的电离能(I^K)、电子亲合能(E^A)和总电子亲合能(E^{K+A}，以虚线表示)的关系

顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

地信网论坛
BBS.3S001.COM

表 9.3　二价元素氧化物和氢化物的稳

原子序数	元　素	电子亲合能 (kcal)	氧化物和氢化物	$\Delta G_T^{H_2O}$(酸性) (kcal)
2	He^{2+}	760	—	—
4	Be^{2+}	262	BeO	4.8
6	C^{2+}	352	—	—
8	O^{2-}	492	H_2O	0
10	Ne^{2+}	592	—	—
12	Mg^{2+}	216	MgO	13.7
14	Si^{2+}	243	—	—
16	S^{2-}	341	H_2S	−2.8
18	Ar^{2+}	403	—	—
20	Ca^{2+}	163	CaO	21.2
21	Sc^{2+}	185	—	—
22	Ti^{2+}	198	TiO	(5.5)
23	V^{2+}	206	VO	(5.3)
24	Cr^{2+}	233	—	—
25	Mn^{2+}	230	—	—
26	Fe^{2+}	238	FeO	6.7
27	Co^{2+}	247	CoO	8.0
28	Ni^{2+}	261	NiO	7.5
29	Cu^{2+}	285	CuO	(4.0)
30	Zn^{2+}	259	ZnO	6.9
32	Ge^{2+}	237	GeO	6.4
34	Se^{2-}	316	H_2Se	−3.5
36	Kr^{2+}	361	—	—
38	Sr^{2+}	153	SrO	26.9
41	Nb^{2+}	203	—	—
42	Mo^{2+}	228	—	—
44	Ru^{2+}	242	—	—
45	Rh^{2+}	234	—	—
46	Pd^{2+}	278	PdO	−4.3

顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

地信网论坛
BBS.35001.COM

续表

原子序数	元　素	电子亲合能 (kcal)	氧化物和氢化物	$\Delta G_T^{H_2O}$(碱性) (kcal)
47	Ag^{2+}	298	AgO	−2.4
48	Cd^{2+}	234	CdO	9.5
50	Sn^{2+}	217	SnO	(−0.2)
52	Te^{2-}	280	H_2Te	−6.4
56	Ba^{2+}	148	BaO	28.3
63	Eu^{2+}	160	EuO	24.3
78	Pt^{2+}	278	PtO	−7.3
80	Hg^{2+}	275	HgO	0.6
82	Pb^{2+}	222	PbO	7.7
84	Po^{2-}	281	H_2Po	−6.4
88	Ra^{2+}	146	RaO	28.9

高值，位于最上部；其次是Cu—Ag—Au和Ga—In—Tl。位于非极限值位置的其余二价元素也可以反映出它们性质的特点，如位于Ca(最低值)和Cu（最高值)之间的元素有Si—Ti—V—Cr和Mn—Fe—Co—Ni,随电子亲合能的升高它们的亲铜性依次增强。前一组多富集在氧化物和硅酸盐中，后一组多富集在硫化物中。同样，位于Sr（最低值）和Ag（最高值）之间的Y—Zr—Nb—Mo和Tc—Ru及Rh—Pd—Ag系列元素也具有类似规律。在稀土元素中La和Gd位于最高位置，而Lu、Yb、Ho位于最低位置。

二价元素的氢化物在水汽参与下发生离解反应，这些反应的自由能可直接表示这些元素的碱性。如：

$$0.5H_2S + OH^- \rightleftharpoons H_2O + 0.5S^{2-} \quad \Delta G_{298}^{H_2O} = -2.8\text{kcal}$$

$$0.5H_2Se + OH^- \rightleftharpoons H_2O + 0.5Se^{2-} \Delta G_{298}^{H_2O} = -3.5\text{kcal}$$

$$0.5H_2Te + OH^- \rightleftharpoons H_2O + 0.5Te^{2-} \quad \Delta G_{298}^{H_2O} = -6.4\text{kcal}$$

若用图表示，二价元素的自由能（碱性）同样显示出周期性的变化（如图9.6)。

地信网论坛
BBS.3S001.COM

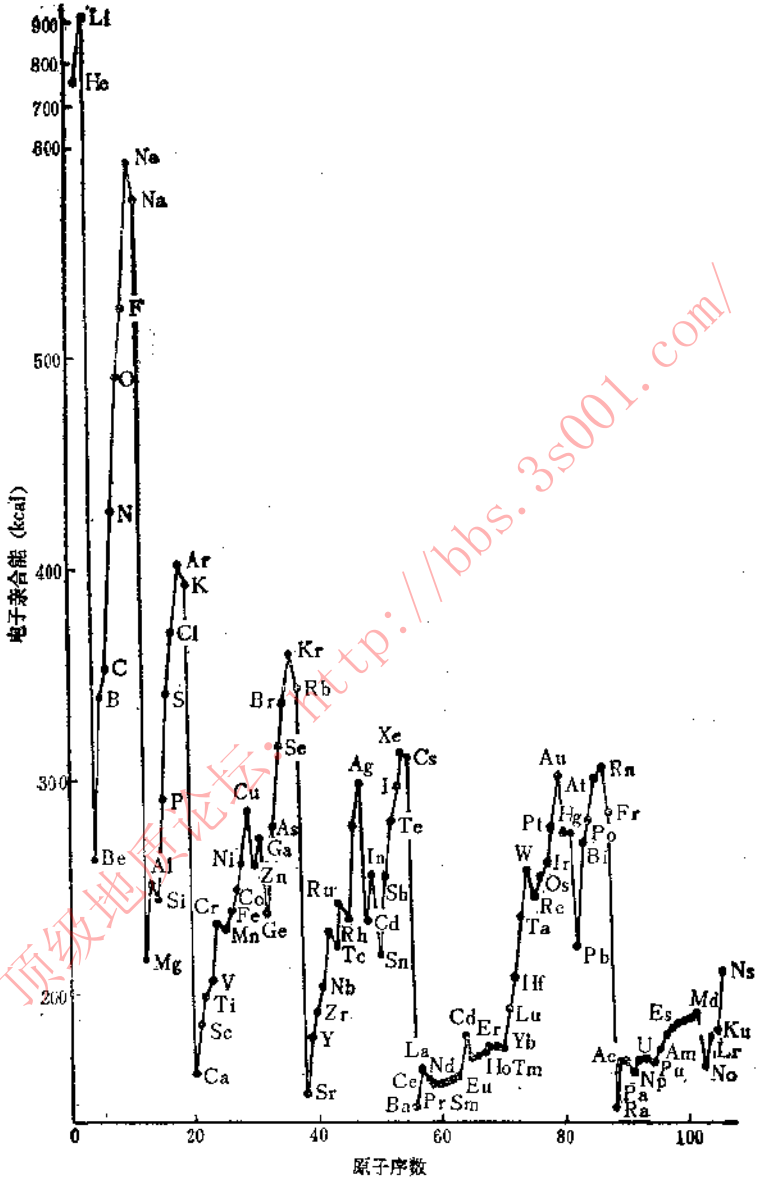


图 9.5 二价元素电子亲合能的周期性变化

顶级地质论坛 http://bbs.3s001.com/

地信网论坛
BBS.3S001.COM

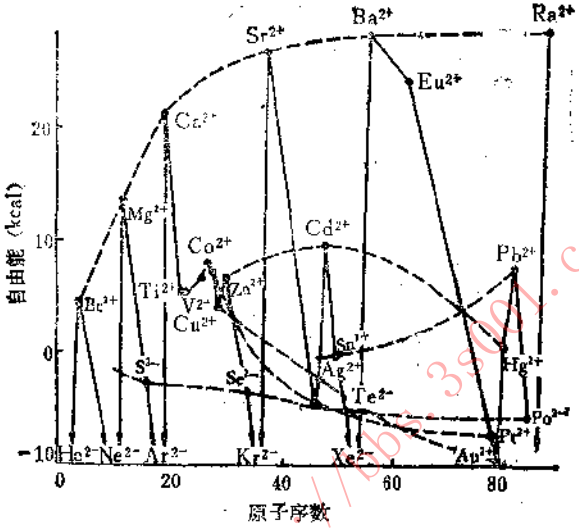


图 9.6 二价元素碱性的周期性变化

图 9.6 中碱性最高（电子亲合能最低）的元素是碱土元素 Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Ra和 Zn、Cd、Hg及Pb、Sn。而碱性最低的是Cu、Ag(Pd)、Au(Pt)和惰性气体He、Ne、Ar、Kr、Xe、Rn。位于极限值位置附近（图9.5最高值附近，图9.6 最低值附近）的O、S、Se、Te和 Po，其氢化物 H_2O、H_2S、H_2Se、H_2Te、He_2Po的酸性依次增加。

二价元素氧化物和氢化物的碱性与电子亲合能的相关关系如图9.7所示。

图9.7显示出，对氧化物来说是负相关，对氢化物来说是正相关。

9.1.3 三价元素

对三价元素来说，电子亲合能的计算公式如下：

地信网论坛
BBS.3S001.COM

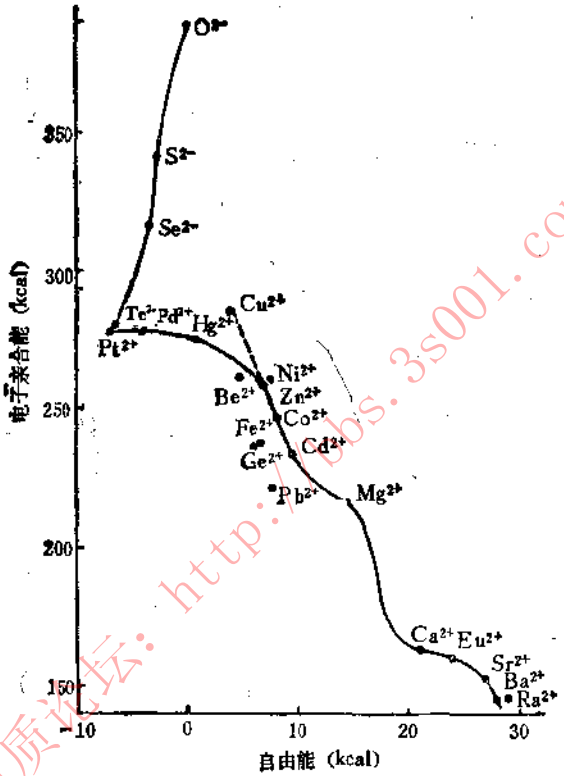


图 9.7 二价元素的电子亲合能与其氧化物和氢化物碱性之间的相关关系

$$E^{K+A} = \frac{E_I{}^{K+A} + I_{II}{}^{K} + I_{III}{}^{K}}{3} \qquad (9.2)$$

按（9.2）式计算的结果如表9.4所示。

电子亲合能与碱性的关系如图9.8所示。

由图9.8看出，电子亲合能与碱性之间同样是负相关关系。与低价元素相比，只是相关曲线上的一些点比较分散。

三价元素的电子亲合能随原子序数的变化具有规律性的变化（图9.9）。

顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

地信网论坛
BBS.3S001.COM

表 9.4　三价元素氧化物的碱性

原子序数	元　素	电子亲合能 (kcal)	氧化物	$\Delta G_T^{H_2O}$(碱性) (kcal)
5	B^{3+}	518	B_2O_3	−2.0
13	Al^{3+}	387	Al_2O_3	3.3
21	Sc^{3+}	314	Sc_2O_3	6.7
23	V^{3+}	366	V_2O_3	1.3
24	Cr^{3+}	394	Cr_2O_3	2.9
25	Mn^{3+}	(412)	Mn_2O_3	−1.3
26	Fe^{3+}	394	Fe_2O_3	−0.9
31	Ga^{3+}	418	Ga_2O_3	0.4
33	As^{3+}	403	As_2O_3	−2.0
39	Y^{3+}	277	Y_2O_3	9.8
42	Mo^{3+}	380	Mo_2O_3	−0.6
49	In^{3+}	385	In_2O_3	2.0
57	La^{3+}	259	La_2O_3	13.7
58	Ce^{3+}	259	Ce_2O_3	13.0
59	Pr^{3+}	249	Pr_2O_3	12.8
60	Nd^{3+}	263	Nd_2O_3	12.1
61	Pm^{3+}	280	Pm_2O_3	12.6
62	Sm^{3+}	(284)	Sm_2O_3	11.0
63	Eu^{3+}	(288)	Eu_2O_3	10.9
64	Gd^{3+}	(280)	Gd_2O_3	10.8
65	Tb^{3+}	271	Tb_2O_3	9.5
66	Dy^{3+}	(293)	Dy_2O_3	9.4
67	Ho^{3+}	285	Ho_2O_3	10.6
68	Er^{3+}	293	Er_2O_3	8.7
69	Tm^{3+}	299	Tm_2O_3	9.2
70	Yb^{3+}	(284)	Yb_2O_3	9.9
71	Lu^{3+}	(293)	Lu_2O_3	8.0
79	Au^{3+}	477	Au_2O_3	−1.5
81	Tl^{3+}	413	Tl_2O_3	−2.6
83	Bi^{3+}	377	Bi_2O_3	1.0
90	Th^{3+}	(338)	Th_2O_3	5.7
92	U^{3+}	(345)	U_2O_3	4.8

顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

地信网论坛
BBS.3S001.COM

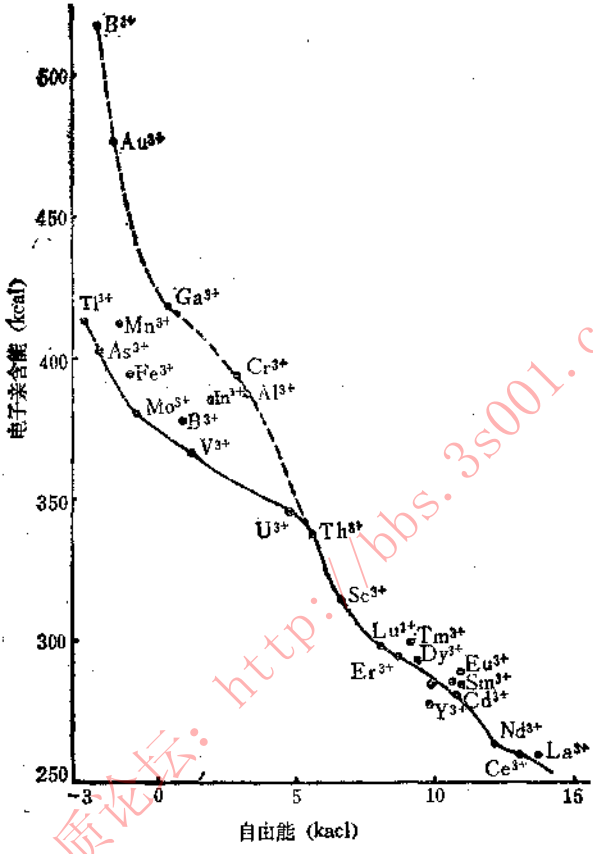


图 9.8 三价元素氧化物的电子亲合能与碱性的相关关系

图9.9表明，B—Al—Sc—Y—La—Ac位于最下部，其次是(N，P)—As—Sb—Bi；位于最上部的是碱金属Li—Na—K—Rb—Cs—Fr，其次是Zn (Cu)—Cd (Ag)—Hg (Au)。对位于最下部和最上部之间的元素系列Sc—Ti—V—Cr—Mn—Fe—Co—Ni—Cu来说，酸性依次增强。

9.1.4 四价以上的高价元素

四价元素电子亲合能的计算公式如下：

资源地质论坛：http://bbs.3s001.com/

地信网论坛
BBS.3S001.COM

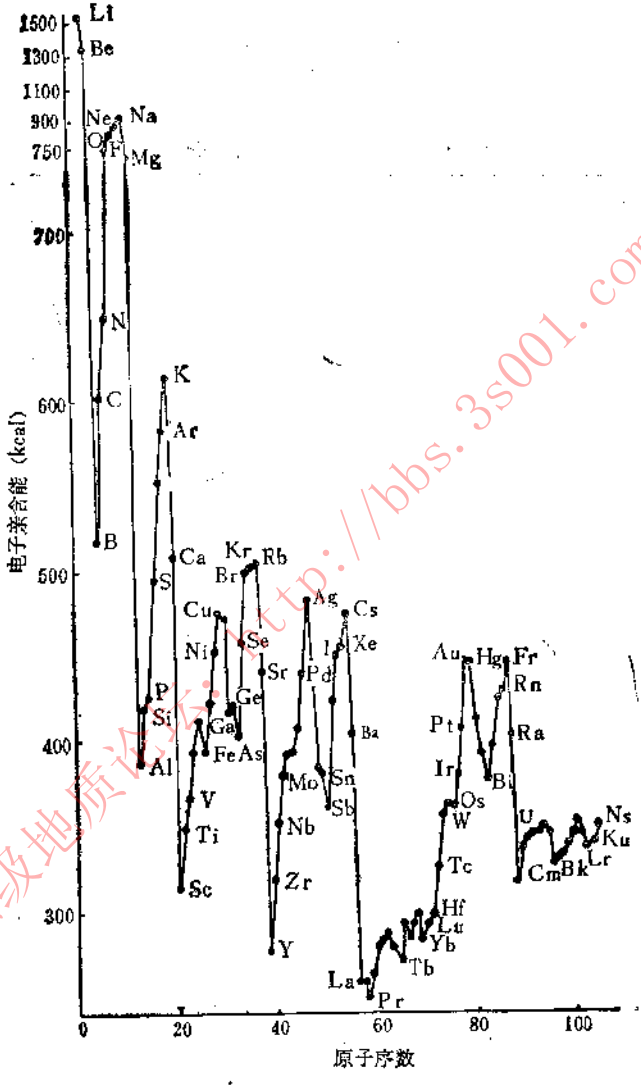


图 9.9 三价元素电子亲合能的周期性变化

顶级地质论坛 http://bbs.3s001.com/

地信网论坛
BBS.35001.COM

$$E^{K+A}=\frac{E_{\mathrm{I}}{}^{K+A}+I_{\mathrm{II}}{}^{K}+I_{\mathrm{III}}{}^{K}+I_{\mathrm{IV}}{}^{K}}{4} \qquad (9.3)$$

计算结果如表 9.5 所列。所有这些结果不论是电子亲合能还是氧化物的碱性都比较近似。其中大部分是以外推法求得，但它们的

表 9.5 高价元素氧化物的碱性

原子序数	元 素	电子亲合能 (kcal)	氧化物	$\Delta G_T^{H_2O}$(碱性) (kcal)
6	C^{4+}	824	CO_2	−2.9
14	Si^{4+}	575	SiO_2	−1.8
22	Ti^{4+}	511	TiO_2	−4.7
34	Se^{4+}	590	SeO_2	−6.7
40	Zr^{4+}	434	ZrO_2	−3.6
42	Mo^{4+}	552	MoO_2	(−3.8)
50	Sn^{4+}	551	SnO_2	−3.9
52	Te^{4+}	538	TeO_2	−3.9
58	Ce^{4+}	420	CeO_2	−3.7
72	Hf^{4+}	418	HfO_2	−2.7
74	W^{4+}	469	WO_2	−4.5
78	Pt^{4+}	543	PtO_2	−5.3
82	Pb^{4+}	520	PbO_2	−3.8
84	Po^{4+}	517	PoO_2	−1.7
90	Th^{4+}	470	ThO_2	0.5
92	U^{4+}	480	UO_2	−2.8
93	Np^{4+}	489	NpO_2	−4.0
94	Pu^{4+}	497	PuO_2	−4.1
95	Am^{4+}	504	AmO_2	−2.0
7	N^{5+}	1198	N_2O_5	−6.0
15	P^{5+}	792	P_2O_5	−4.5
23	V^{5+}	742	V_2O_5	−3.6
33	As^{5+}	763	AsO_5	−4.8
41	Nb^{5+}	618	NbO_5	−2.5
73	Ta^{5+}	555	Ta_2O_5	−2.3
24	Cr^{6+}	960	CrO_3	−5.7
42	Mo^{6+}	861	MoO_3	−4.6
74	W^{6+}	731	WO_3	(−5.1)
92	U^{6+}	760	UO_3	(−3.9)

顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

地信网论坛
BBS.35001.COM

周期性的变化规律是完全可以确定的。有关高价元素性质的资料较缺乏，因计算复杂，准确性较差，所以只能是概括性的进行推理。

对上述一、二、三价元素的电子亲合能和碱性相关关系进行对比之后，发现不同价态元素的极限位置（最低和最高位置）发生有规律的变化，即随原子序数的增加，相邻的较高原子序数的元素代替较低原子序数的元素，如Li—Be—B，F—Ne—Na，Na—Mg—Al，Al—Si—P，K—Ca—Sc，Rb—Sr—Y，In—Sn—Sb，Br—Kr—Rb，Tl—Pb—Bi等。但Cu、Ag、Au例外，如Cu（最高位置）—Zn（最低位置）—Ga（最低位置），Ag（最高）—Cd（最低）—In（最低），Au（最高）—Hg（最低）—Tl（最低）。

对稀土元素来说，不论在图9.1还是图9.5或图9.9中，所处位置均表明其性质变化幅度小，这与它们的电子结构和离子半径大小有关。稀土元素La^{3+}(57)1.03Å*、Ce^{3+}(58)1.01Å、Pr^{3+}(59)0.99Å、Nd^{3+}(60)0.98Å、Pm^{3+}(61)0.97Å、Sm^{3+}(62)0.96Å、Eu^{3+}(63)0.95Å、Gd^{3+}(64)0.94Å、Tb^{3+}(65)0.92Å、Dy^{3+}(66)0.91Å、Ho^{3+}(67)0.90Å、Er^{3+}(68)0.89Å、Tm^{3+}(69)0.88Å、Yb^{3+}(70)0.87Å、Lu^{3+}(71)0.86Å中，La^{3+}、Gd^{3+}、Lu^{3+}的电子结构为$5d^16s^2$，其余为$5d^06s^2$。从酸碱性来看，从La^{3+}至Ga^{3+}即轻稀土较碱性，从Tb^{3+}至Lu^{3+}即重稀土较酸性。有关稀土更详细深入的研究资料特别是电子亲合能和电离能方面的资料比较缺乏，所以就只能叙述其一般的规律性。

对二价稀土来说，Eu^{2+}和Yb^{2+}位于最低位置，Pm^{2+}和Er^{2+}位于最高位置。但Pm^{2+}和Er^{2+}不稳定，而Eu^{2+}和Yb^{2+}是稳定的两价状态。根据稀土元素还原电位的测定，稀土元素还原到两价的还原程度如下（%）：Eu=90，Yb=80，Sm=70，Gd=15，Ce、Pr、Nd、La=4—5。所以Eu和Yb最易还原，电子亲合能最小；其次为Sm和Gd。由于Eu^{2+}在稀土元素中最易还原为两价，

*括号中为原子序数，后面为离子半径。

地信网论坛
BBS.3S001.COM

所以在还原条件下的岩浆结晶分异过程中，Eu^{2+} 分馏析出，较其余稀土元素富集。

锕系元素的酸碱性变化幅度也不大，见图 9.9。Ac^{3+}、Cm^{3+}、Lr^{3+}位于最低位置，Pu^{3+}、Md^{3+}位于最高位置。

综上所述，电子亲合能可以作为衡量元素酸碱性的标度。而且电子亲合能与氧化物的碱性呈负相关，与无氧的氢化物 HF—HCl—HBr—HI—HAt，H_2O—H_2S—H_2Se—H_2Te—H_2Po呈正相关。

9.2 矿物和岩石的酸碱性[1,2]

矿物和岩石的酸碱性是根据其中元素的酸碱性计算的。利用矿物和岩石的酸碱性可以来研究成岩作用和成矿作用。对矿物来说最通常的是计算其“近似电子亲合能”（进入矿物的元素亲合能总和）和“近似电离能”。比较统一的方法是以矿物可能分解成的氧化物、氢化物和其它简单化合物的酸碱性总和来计算该矿物的酸碱性。但是这些计算方法的缺点是没有考虑氧化物和其它简单化合物相互作用形成成分复杂的矿物时所释放出的能量。这种能量可以度量氧化物相互结合时中和作用的程度。氧化物之间的碱性相差愈大，则这种能量也愈大。所以硅酸盐的碱性并不是组成硅酸盐的氧化物碱性的总和。从下列反应的自由能变化明显反映出这种氧化物之间的中和能量：

$$\frac{1}{6}Mg^{2+} + \frac{1}{6}Si^{4+} + \frac{1}{2}H_2O = \frac{1}{6}MgSiO_3$$

$$\Delta G_{298}^{H_2O} = 1.599\text{kcal}$$

$$\frac{1}{6}Mg^{2+} + \frac{1}{6}Si^{4+} + \frac{1}{2}H_2O = \frac{1}{6}(MgO + SiO_2) + H^+$$

$$\Delta G_{298}^{H_2O} = 3.042\text{kcal}$$

地信网论坛
BBS.35001.COM

由上二式得出：

$$\frac{1}{6}(MgO + SiO_2) = \frac{1}{6}MgSiO_3$$

$$\Delta G_{298}^{H_2O} = 1.443\text{kcal}$$

可以看出，由$MgO + SiO_2$转变为$MgSiO_3$时，自由能降低近一倍。

氧化物和矿物的碱性计算具有一定的假设性，因为溶液中参与反应的元素，其熵和热容的资料缺乏或不准确。计算结果如表9.6。

表9.6 不同温度下氧化物和硅酸盐的碱性标志

矿物和氧化物	$\Delta G_T^{H_2O}$(kcal)		
	298K	600K	1200K
Li_2O	30.094	35.886	49.400
$LiAlSiO_4$(锂霞石)	1.921	2.615	3.979
Na_2O	44.910	53.025	70.000
Na_4SiO_4	10.128	14.295	22.838
Na_2SiO_3	3.978	6.955	12.840
$NaAlSiO_4$(霞石)	2.058	3.069	5.146
$NaAlSi_2O_6$(硬玉)	0.500	1.595	3.578
$NaAlSi_3O_8$(钠长石)	−0.230	0.584	1.700
K_2O	66.388	66.332	86.200
K_4SiO_4	14.868	18.567	24.759
K_2SiO_3	6.132	9.706	15.834
$KAlSiO_4$(钾霞石)	2.463	3.667	5.851
$KAlSi_2O_6$(白榴石)	0.537	1.658	3.941
$KAlSi_3O_8$(正长石)	−0.470	0.468	1.761
BeO	4.808	5.276	6.880
Be_2SiO_4(硅铍石)	0.004	0.550	1.342
$BeSiO_3$	−0.843	−0.396	0.187
MgO	13.680	15.181	17.490
Mg_2SiO_4(镁橄榄石)	4.008	5.084	6.519
$MgSiO_3$(斜顽辉石)	1.858	2.798	3.981
CaO	21.192	23.119	26.600
Ca_2SiO_4(斜硅钙石)	5.818	7.045	7.967
$Ca_3MgSi_2O_8$(镁蔷薇辉石)	5.042	6.166	7.823
$Ca_2Al_2SiO_7$(弹性地墙)	4.582	5.027	6.041
$CaMgSiO_4$(钙镁橄榄石)	4.378	5.586	7.408

地级地信论坛：http://bbs.35001.com/

地信网论坛
BBS.35001.COM

续表

矿物和氧化物	$\Delta G_T^{H_2O}$ (kcal)		
	298K	600K	1200K
$Ca_2MgSi_2O_7$(镁黄长石)	3.696	4.835	6.179
$CaSiO_3$(硅灰石)	2.262	3.319	4.796
$Ca_3Al_2Si_3O_{12}$(钙铝榴石)	2.022	2.890	4.401
$CaMgSi_2O_6$(透辉石)	1.548	2.601	4.017
$CaAl_2Si_2O_8$(钙长石)	1.458	1.748	2.128
SrO	26.966	30.231	34.500
Sr_2SiO_4	6.263	8.245	10.773
$SrSiO_3$	2.511	4.054	5.979
BaO	28.320	31.519	36.046
Ba_2SiO_4	7.696	9.594	12.179
$BaSiO_3$	3.521	4.992	6.921
Mn_2SiO_4(锰橄榄石)	3.343	4.367	5.651
$MnSiO_3$(蔷薇辉石)	1.590	2.478	3.481
FeO	6.698	6.929	7.830
Fe_2SiO_4(铁橄榄石)	1.872	2.465	3.528
$FeSiO_3$(斜铁辉石)	0.582	1.150	1.933
NiO	7.476	8.084	8.644
ZnO	6.860	8.106	9.989
Zn_2SiO_4(硅锌矿)	1.588	2.534	3.478
$ZnSiO_3$	−0.025	0.784	1.562
CdO	9.548	11.300	14.100
PbO	7.712	9.500	13.100
Pb_2SiO_4	1.883	3.039	4.950
$PbSiO_3$(铅辉石)	0.617	1.639	3.210
Al_2O_3(刚玉)	3.326	2.946	2.833
Al_2SiO_5(硅线石)	1.153	1.154	1.220
Al_2SiO_5(蓝晶石)	1.113	1.204	1.420
Al_2SiO_5(红柱石)	1.100	1.121	1.209
Cr_2O_3	−0.008	0.533	0.900
Fe_2O_3	−1.958	−1.656	−1.462
SiO_2	−1.886	−1.250	−0.800
TiO_2	−4.659	−4.163	−3.783
ZrO_2	−3.633	−3.307	−2.907
$ZrSiO_4$	−2.537	−2.000	−1.500
P_2O_5	−4.536	−4.920	−5.400

原创地质论坛：http://bbs.35001.com/

地信网论坛
BBS.3S001.COM

岩石是矿物的集合体，所以岩石碱性的计算既考虑组成岩石的矿物成分，又考虑组成矿物的化学元素。如下列反应：

（阳离子总数）$+0.5H_2O=$（矿物总数）$+H^+$类似该反应的自由能与岩石的碱性呈正比，是岩石对质子亲合能的标志。

岩石的碱性标志在岩石学研究中具有重要意义。例如，在交代岩石系列中 $\Delta G_T^{H_2O}$的降低反映了酸性淋滤作用的一般强度；相反，$\Delta G_T^{H_2O}$的增加与碱性交代强烈有关。

另外$\Delta G_T^{H_2O}$的大小在分析成矿作用时也具有很大作用。金属矿物的沉淀与碱性或酸性热液和岩石发生的中和作用有关。在这种情况下岩石的碱性及其成分特点（含铁性、石灰质等）对矿石的沉淀具有特殊影响。例如热液金矿床中常出现按一定顺序结晶的矿物组合，开始是碱性长石（钠长石或冰长石即低温钾长石），其次是钾云母、绿泥石，有时有电气石。所有这些矿物均在铝硅酸盐岩石附近的洞穴中发育；如果岩石是碳酸盐，则常出现早期分出的碳酸盐。从矿物成分来看，在矿物结晶期间热液是碱性或弱碱性，根据矿物包裹体测定，pH约为8或稍高。金矿床中沉淀有大量脉状石英。实验证明，SiO_2既可以在酸性热液中迁移，也可以在碱性热液中迁移。从金矿所观察到的石英脉是在弱酸性热液中迁移沉淀的。据石英包裹体的测定，pH约为6.5或略低些。石英之后出现硫化物和自然Au，它们的沉淀在很大程度上与热液碱度的升高有关，而碱度的升高除其它一些因素外，在本质上与CO_2的散失有关。值得注意的是，在硫化物和自然Au聚集地段的石英带有被侵蚀的痕迹，表明是碱性热液侵蚀作用的结果。所以Au的迁移和沉淀在很多情况下取决于介质的酸碱性，这已被实验所证实（如表9.7）。

岩石酸碱性的计算比矿物复杂得多，因受制约的因素更多，如成岩元素、矿物成分、介质条件、温度、压力等等，所以只能是概括性的推算。

组成岩石的主要成岩组分因介质酸碱性的不同，它们的迁移

地信网论坛
BBS.35001.COM

表 9.7 热液酸碱性对Au存在形式的影响

介质	Au的相对稳定化合物
酸性	$AuCl_2^-$
弱酸性	AuS
中性	$Au(HS)^-$
弱碱性	AuS^-
碱性	$Au_2(HS)_2S^{2-}$

能力随之发生变化。如在酸性介质中Na、K迁移能力最强，其次是Ca、Mg、Fe，Si和Al最弱。碱性介质（pH = 11）中，Si和Al的迁移能力增强，而Ca、Mg、Fe的迁移能力显著下降。同样，在硅酸盐熔体（岩浆）中，因其酸碱性不同，K_2O和Na_2O的富集程度也发生变化。如基性熔体（玄武质岩浆）中K_2O的挥发性高于Na_2O，酸性熔体（花岗质岩浆）中Na_2O的挥发性高于K_2O，即随岩浆酸度的增加，K_2O的挥发性下降，而Na_2O的挥发性升高。因随酸度增加，K_2O和Na_2O的活度减小，而K_2O的活度（更强的碱）比Na_2O减小更快，所以K_2O的挥发性降低也快，使残余岩浆中K_2O比Na_2O聚集。这种变化趋势已被实践所证明，如花岗岩体中大量富集钾长石、云母等。

关于成矿作用介质酸碱度的判断是要通过溶液和熔体的酸度综合标志。它不仅取决于矿物的结晶化学特点，而且与矿物的溶解度、溶解或熔融形式、在溶液或熔体中的离解类型和程度或组合类型有关，即反映了矿物与成矿作用介质相互作用的所有形式。所以要定量地表示成矿作用介质的酸碱度更困难，主要问题在于缺乏许多矿物溶解度和多电荷离子的实验和热力学数据。

参 考 文 献

〔1〕 А.А.Маракушев(ред.), "Кислотно-основные свойства химических элементов, минералов, горных пород и природных растворов", Наука, 5—39, 63—91, 141—153 (1982).

〔2〕 武汉地质学院地球化学教研室，《地球化学》，地质出版社，177—183 (1979).

地信网论坛
BBS.3S001.COM

41.10 大气圈的地球化学

包围在地球最外面的空气层称大气圈，其物质组成的最大特点是，绝大部分元素呈气体状态，因此它们自由地分布在整个大气空间里。大气圈的上限难以确定，因为空气密度随高度而呈指数减少。下限与地表接触。大气圈的气体成分与岩石圈、水圈、生物圈的物质发生交换，这些交换可以引起某些重要的地球化学作用，如氧化作用、侵蚀风化作用等。

10.1 大气圈的分层结构[1,2]

根据高度和温度的变化，将大气圈自下而上分为对流层、同温层、中间层和热层（图 10.1）。

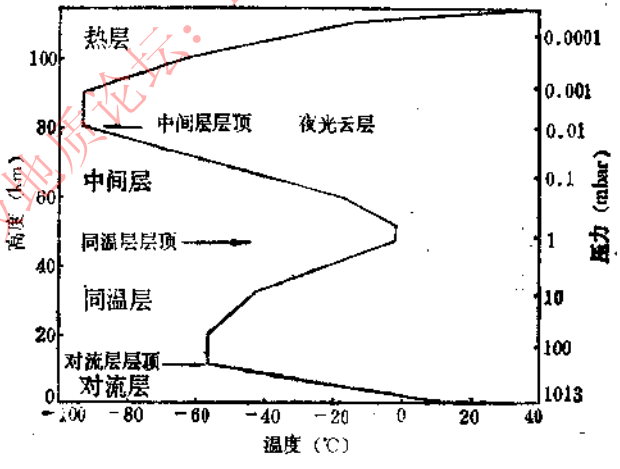


图10.1 大气圈的分层示意图

顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

地信网论坛
BBS.35001.COM

对流层最贴近地面，其层顶高度随所在地区的纬度不同而异，因为上升气流的高度不同。在赤道，为16—18 km，而在极地仅为8—12 km。在对流层中空气是对流的，这是由于地面吸收太阳辐射热，再返回大气所引起。因此这一层中的气体成分是相对均匀的。对流层的气体成分N_2和O_2占优势，其次是Ar、CO_2、惰性气体等（如表10.1）。

表10.1 对流层的平均化学组分（%）

元素	重量	体积	元素	重量	体积
N_2	75.31	78.80	He	7×10^{-5}	5×10^{-4}
O_2	23.01	20.93	Kr	3×10^{-4}	1×10^{-4}
Ar	1.286	0.933	Xe	4×10^{-6}	9×10^{-6}
CO_2	0.04	0.03	H_2	—	5×10^{-5}
Ne	1.2×10^{-3}	1.8×10^{-3}	Rn	—	6×10^{-18}

从表10.1看出，对流层几乎全部由N_2和O_2组成，体积占99%以上。在整个大气圈中，对流层的气体成分约占80%和包括几乎全部水汽。在对流层中气候现象和大气湍流显著。

同温层的对流现象不显著。该层中水汽含量少，空气尘埃也少，大气透明度高。在该层中臭氧O_3富集。太阳光波辐射的紫外光（$\lambda<2900$ Å）几乎完全被臭氧吸收，其结果太阳辐射能转变为热能，因此同温层的温度升高。同温层下部温度逐渐递增。当高度达20 km以上时，温度才增加较快。在50 km高度，温度增加到最高值。

中间层高度范围大致为50—85 km。温度下降至－90℃以下。在该层进行着强烈的光化学反应，并且夜光云聚集。

热层为85 km以上的大气层。在热层下部温度增加较快，以后温度增加越来越慢，至200 km以上温度近似等温。

就其大气圈的温度升降来看，可分五层：其中三层为较暖层，所处高度分别为近地表、50至60 km之间和120 km以上；有两层为较冷层，所处高度分别为10至30 km之间和80 km附

地信网论坛
BBS.3S001.COM

近（见图 1）。

大气圈与外部空间之间的过渡层是外逸层。高度约在 500 至 750km 之间。在此范围内中性原子氧、游离氧和氢原子形成稀薄的大气层，并且气体定律在此无效。

10.2 大气圈的化学组成[2-4]

大气圈的总质量为 5.27×10^{21}g。主要由各种气体混合物组成。这些气体组分如表 10.2 所示。

表 10.2 大气圈的化学组成

成　分	分子量(C = 12)	体积 (%)	总质量(g)
H_2O汽	18.02	易变	0.02×10^{21}
N_2	28.01	78.08	3.87×10^{21}
O_2	32.00	20.95	1.19×10^{21}
Ar	39.95	0.93	6.59×10^{19}
CO_2	44.01	0.03	2.45×10^{18}
Ne	20.18	1.82×10^{-3}	6.48×10^{16}
He	4.00	5.24×10^{-4}	3.71×10^{15}
Kr	83.80	1.14×10^{-4}	1.69×10^{15}
Xe	131.30	8.7×10^{-6}	2.02×10^{14}
CH_4	16.04	$\sim1.5\times10^{-4}$	$\sim4.3\times10^{14}$
H_2	2.02	$\sim5\times10^{-5}$	$\sim1.8\times10^{14}$
N_2O	44.01	$\sim3\times10^{-5}$	$\sim2.3\times10^{15}$
CO	28.01	$\sim1.2\times10^{-5}$	$\sim5.9\times10^{14}$
NH_3	17.03	$\sim1\times10^{-6}$	$\sim3\times10^{13}$
NO_2	46.00	$\sim1\times10^{-7}$	$\sim8.1\times10^{12}$
SO_2	64.06	$\sim2\times10^{-8}$	$\sim2.3\times10^{12}$
H_2S	34.08	$\sim2\times10^{-8}$	$\sim1.2\times10^{12}$
O_3	48.00	易变	$\sim3.3\times10^{19}$

从表 10.2 看出，大气圈的主要成分是 N_2、O_2、Ar、CO_2 和水蒸汽，它们占整个大气圈组分的 99.997%，而且主要富集在自地表 90km 范围之内。它们的特征分别简述如下：

N_2　N_2 在大气圈气体组分中体积约占 78.0%，质量为 3.87

顶级地质论坛 http://bbs.3s001.com/

地信网论坛
BBS.3S001.COM

$\times 10^{21}$g。地球化学资料表明，全部氮的80%分布于大气圈，而其余20%结合在沉积物或岩石中，或以生物成因的硝酸盐存在于土壤和大洋中。硝酸盐对所有植物和微生物来说是很重要的营养物，其形成和分解发生在半稳定状态的生物循环过程中。大气N_2是该循环的一部分（图10.2）。据计算，N_2在该循环过程中存留的时间为10^6年。

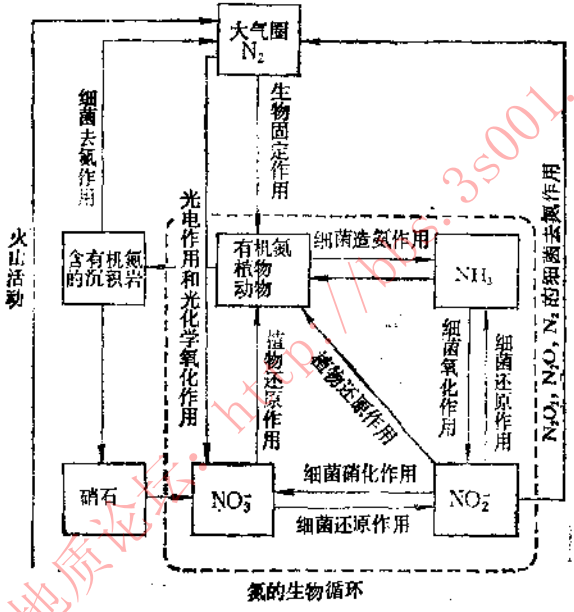


图 10.2 N_2循环示意图

从图10.2看出，N_2通过有机作用和无机作用进行循环。而且有机作用在氮循环过程中占有重要地位。它们固定大气N_2，氧化NH_3为NO_2^-和NO_3^-；还原NO_2^-和NO_3^-为N_2O和N_2。有机质包括生活在植物根瘤中的固定氮微生物和土壤中的微生物以及某些绿色藻类，它们从大气圈吸收N_2。有机质死亡腐烂以后，其中的N以不同氮化物形式又进入大气圈。

据计算，1 cm^2的陆地每年以生物方式固定0.008—0.07mg

地信网论坛
BBS.35001.COM

氮，而非生物方式固定的氮不超过 0.0035 mg。当有机物分解时，其中大部分氮进入大气圈，少部分残留原地，富集成矿，如智利硝石 $NaNO_3$。

有机质的埋藏作用和含有机质沉积岩的风化速度快慢，影响大气圈中氮含量；如果埋藏作用速度超过风化作用，则大气圈中氮减少，氧增加；反之，氮增加，氧减少。

火山气体中发现有 N_2和 NH_3，并且有时在火山喷发物中发现大量 NH_4Cl，表明原始地球物质中含有不同形式的氮。从陨石的化学组分来推断，原始地球物质含有金属氮化物。金属氮化

顶级地质论坛：http://bbs.35001.com/

地信网论坛
BBS.35001.COM

太空中去。

另外沉积物的碳水化合物转变为有机碳时，也释放出游离O_2；另一方面，岩石的风化作用，生物的呼吸和腐烂等又消耗大量O_2，于是构成现代大气圈O_2的平衡和循环（如图 10.3）。

O_2的循环对元素迁移具有重要影响，例如游离O_2出现，使介质的氧化电位增高；硫化物氧化为硫酸盐，更有利于一些金属元素如 Zn、Cu、Fe 等，呈其硫酸盐$ZnSO_4$、$CuSO_4$、$FeSO_4$等形式进行迁移。

大气圈中O_2的大量出现大约是在 22 亿年以后，这与大量植物的光合作用有关。

游离O_2既不产生于地球内部，也不产生在近地表岩石中。这从火山喷气中没有游离O_2和岩石处于低氧化态的事实可以得到说明。

大气圈中的游离氧O_2约占全部氧的 5%，其余 95%赋存于地壳中。

Ar 大气圈中 Ar 含量为 0.93%（体积），仅次于N_2和O_2。与其它惰性气体元素的原子比为 20 Ne:100000 Ar:1 Kr:0.1Xe。大气圈中 Ar 是最富集的惰性气体（如表 10.4）。

表 10.4 大气圈中的惰性气体

惰性气体	He	Ne	Ar	Kr	Xe
体积(10^{-4}%)	52	180	93000	10	0.8
地表(g/cm²)	0.00069	0.013	12.9	0.0029	0.00037

Ar 由三种稳定同位素组成（%）：^{36}Ar 0.337，^{38}Ar 0.063，^{40}Ar 99.6。所以大气 Ar 中^{40}Ar 占绝对优势。而大量^{40}Ar 是由钾同位素^{40}K 以K 层捕获伴随放出一个中微子而形成的稳定同位素：

$$^{40}_{19}\mathrm{K} + e^- \longrightarrow {}^{40}_{18}\mathrm{Ar} + \gamma$$

因此^{40}Ar 的物质来源是大量而普遍存在的钾元素。自然界钾由

地信网论坛
BBS.35001.COM

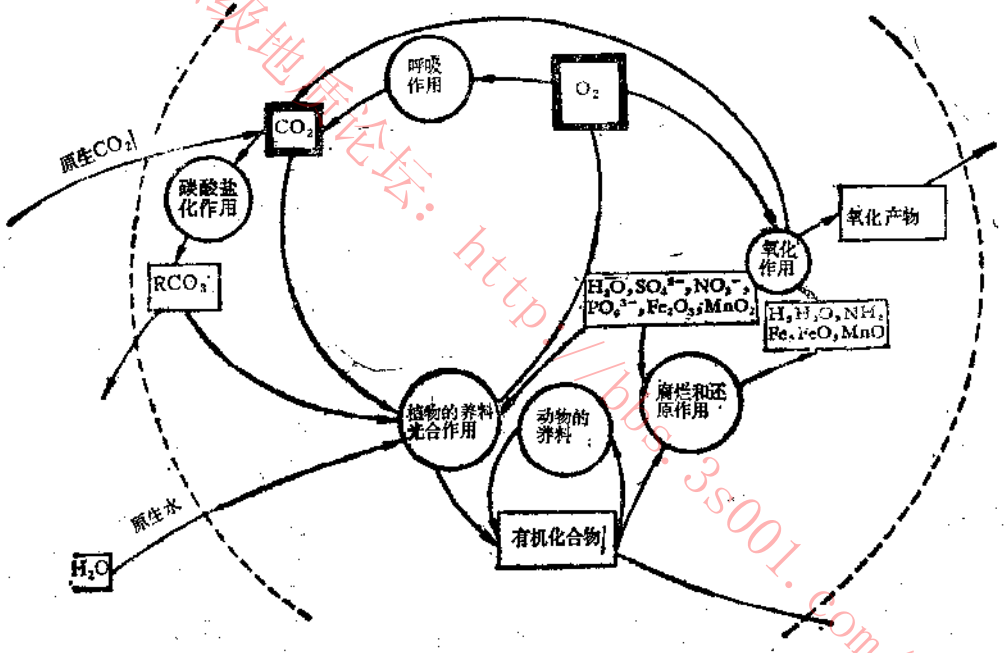


图10.3 O_2循环示意图

顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

地信网论坛
BBS.35001.COM

三种同位素组成（%）：^{39}K 93.2581，^{40}K 0.0117，^{41}K 6.7302；其中 ^{40}K 是放射性同位素，^{39}K 和 ^{41}K 是稳定同位素。

据计算，大气 ^{40}Ar 有 $0.66\times10^{20}g$，其中 66% 来自 ^{40}K 衰变。因此认为大气圈中的 Ar 主要是次生富集的。

CO_2 大气圈中含 CO_2 $2.5\times10^{18}g$，同其它气体一样，也在不断地进行迁移和循环（图 10.4）。

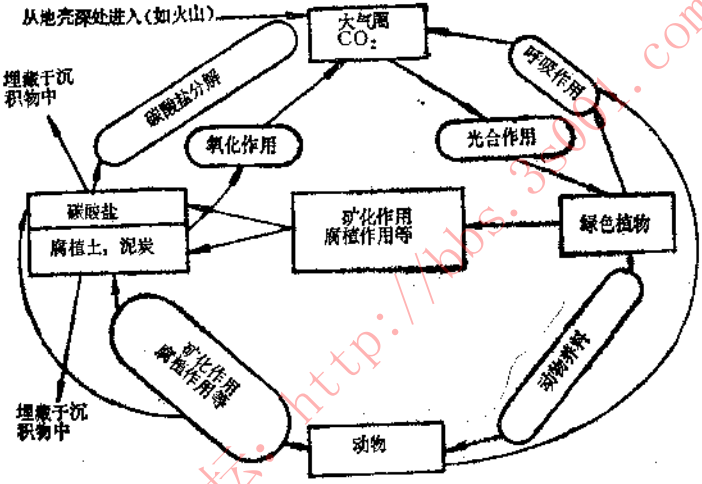


图 10.4 CO_2循环示意图

由图 10.4 看出，有机物的燃烧腐烂和生物呼吸作用产生的 CO_2 占优势，而其它作用形成的 CO_2 占次要地位。一方面有机物的燃烧腐烂和生物呼吸，火山喷发产生 CO_2，同时从水圈和土壤也可分离出 CO_2，不断进入大气圈；另一方面从大气圈可以各种方式消耗 CO_2，如被海水溶解、植物的光合作用、碳酸盐的形成等。此外，岩石矿物的风化作用也消耗一部分 CO_2，例如碳酸盐和硅酸盐矿物的风化等：

$$CaCO_3 + H_2O + CO_2 \longrightarrow Ca^{2+} + 2HCO_3^-$$

$$2NaAlSi_3O_8 + 2CO_2 + 3H_2O \longrightarrow$$

地信网论坛
BBS.35001.COM

$$2Na^+ + 2HCO_3^- + Al_2Si_2O_5(OH)_4 + 4SiO_2$$

这就使得大气圈中的 CO_2 得以平衡。控制大气圈中 CO_2 含量最主要因素是水圈，因在低温时，海洋从大气中吸收大量 CO_2；而在高温时 CO_2 从海洋中分出，这样就形成了 CO_2 的全球性循环。

CO_2 不仅是绿色植物的必需营养物及岩石风化的营力，而且由于 CO_2 的循环，对元素的迁移能力也有很大影响。例如前寒武纪形成的铁矿多为远离海岸的深海相沉积，而前寒武纪以后的铁矿多沉积在近海岸或大陆内部。这与在不同条件下 Fe 的迁移能力有关，而 Fe 的迁移能力与当时 CO_2 的富集程度有关。因为前寒武纪生物少，大气 CO_2 消耗少，同时海水中溶解有大量 CO_2。据计算在常温和 1atm 下 100 个体积水可溶解 88 个体积的 CO_2，因此当时海水中 $(HCO_3)^-$ 浓度高，使海水酸性增强，有利于 Fe^{2+} 的溶解和迁移，一直到深海相才沉积。前寒武纪以后，生物增多，植物光合作用消耗大量 CO_2，使海水中 CO_2、$(HCO_3)^-$ 减少，不利于 Fe^{2+} 的溶解和迁移，因此多沉积在近海岸。

除上述主要组分外，大气圈的某些次要组分同样具有重要意义，如臭氧 O_3。

O_3 在大气圈中是少量组分，但具有特殊作用。因为 O_3 可吸收大量紫外线，使许多有机物免遭紫外线的破坏作用。O_3 的最大含量是在 20—30 km 之间的大气层（图 10.5）。10—50 km 之间的大气层称为臭氧层。

从图 10.5 可见，O_3 在大气圈的分布特征不同于其它气体成分，在 20—40 km 高度，O_3 含量剧增，即在同温层比对流层显著增加，而其它气体组分基本上是随高度而递减。O_3 的形成主要与紫外射线的激发作用有关：

$$O_2 + h\nu\ (<2400\text{ Å}) \longrightarrow O + O$$

紧接着释放出的氧原子 O 再与氧分子 O_2 重新结合形成 O_3：

$$O_2 + O \longrightarrow O_3$$

另外，在光的作用下，一氧化碳 CO 遭受氧化，也可以形成 O_3：

地信网论坛
BBS.35001.COM

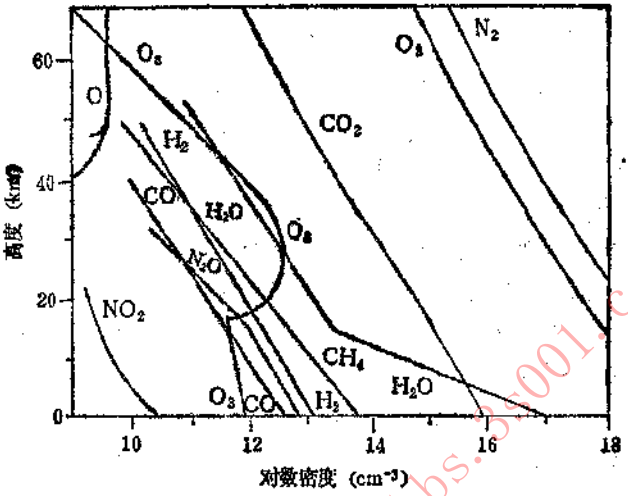


图 10.5 大气圈化学组分随高度变化趋势

$$CO + 2O_2 \xrightarrow{光} CO_2 + O_3$$

O_3按下列反应可以分解：

$$O_3 + h\nu \longrightarrow O_2 + O$$

$$O + O_3 \longrightarrow 2O_2$$

O_3主要发生在大气圈较高处。它大量吸收2000 Å—3000 Å波长紫外光，其结果太阳辐射能转变为热能，随之上部大气圈的温度上升。O_3不仅可以被射线、紫外光，可见光和红外光分解，而且大气圈的还原物质也可以分解O_3，所以近地表的O_3含量不超过10^{-6}%。

O_3是一种非常强的氧化剂。一般在O_2中不能完全进行或者进行得非常缓慢的氧化作用，在O_3中进行得非常快。如在普通条件下O_2对HgS不起作用，但在O_3中HgS很容易被氧化成$HgSO_4$。

地信网论坛
BBS.3S001.COM

10.3 影响大气圈化学组分的作用[4,5]

大气圈的主要气体组分处于不断循环过程中，既有带入又有带出，使其气体组分基本保持平衡状态。

10.3.1 带入气体组分的作用

（1）地幔去气作用、岩浆作用和火山作用 这些作用的结果，分离出气体 H_2、H_2O、CO、N_2、CO_2、H_2S、HCl、HF 等，进入大气圈。虽然大气圈中的大部分 N_2 与生物作用有关，但不可否认也有部分来自地壳深处，如火山喷发（图 10.6）。通常火成岩中 N_2 的平均含量为 0.04 cm^3/g 或 0.005%（重量）。

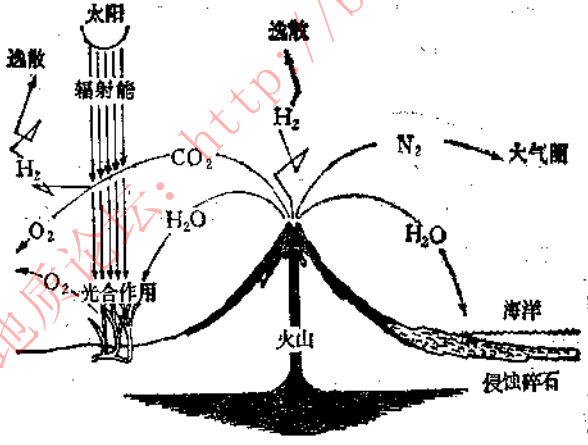


图 10.6 火山作用喷出气体示意图

（2）光合作用，光解作用、有机物固定作用 产生 O_2、N_2、CO_2 等。

（3）人类的生产技术活动 产生 CO_2、SO_2、H_2S、NO_x、pb、Zn、F、Br、I 等。

顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

地信网论坛
BBS.3S001.COM

10.3.2 带出气体组分的作用

（1）氧化作用　氢和氧形成水，低价铁氧化成高价铁，硫化物氧化成硫酸盐，低价锰化物氧化成二氧化锰化合物，大气圈中氮氧化物的形成，火山气体 CO，SO_2，H_2等分别氧化成 CO_2、SO_3、H_2O 等。均需消耗大量大气游离 O_2。

（2）碳酸盐、生物岩及其他沉积岩的形成　如煤、石油、天然气及钙、镁、铁碳酸盐的形成均使大气圈中 CO_2减少。

10.4　古大气圈特征及其演化[3,6]

前寒武纪（6亿年以前）及其后期古大气圈的特征可以从当时形成的含铁建造、碳酸盐、硫酸盐中得到反映，主要依据是这些岩石、矿物中 Fe^{3+}/Fe^{2+} 的比值。前寒武纪沉积变质岩中的铁是 Fe^{2+}，即它们形成于 O_2不足的还原环境。当时大气圈中的 O_2很少。据推算，氧分压低于 0.2 atm。洋底海水中实际上不存在 O_2。

大气圈的演化可分两个主要阶段：前寒武纪阶段（原生的、还原的）和前寒武纪以后阶段（次生的、氧化的）。在地球发展的最早阶段不存在大气圈。

在原生大气圈中 H 和 He 占优势。此外进入 H_2O、CO_2、CH_4、NH_3及少量 O_2、N_2、Ar 等。地壳发展初期阶段有火山气体 HCl、HF、SO_2、NO_2等，上升至地表。光化学作用使大气圈富 N_2 和 O_2。

从早太古代（35亿年以后）开始，大气圈向富 O_2的方向演化。至元古代初期（25—20亿年）大气圈富 N_2、O_2，变为较氧化的环境。随之其它成分也发生变化，主要原因是光合作用显著。于是化学元素及其化合物的风化、迁移，沉积矿和生物岩的形成，均发生了变化。

前寒武纪大气圈中 CO_2含量的变化，一方面取决于沉积作用

地信网论坛
BBS.3S001.COM

中的固定结合；另一方面与混合粘土碳酸盐沉积物的区域变质作用有关。其结果分出大量 CO_2，使大气圈中 CO_2含量增加，因而 CO_2分压升高（但不超过现代 100 倍）。这就决定了前寒武纪和早古生代沉积岩中大量聚集白云石，因当时沉积物中 Mg 含量比现代碳酸盐沉积物中高。

前寒武纪以后（6 亿年以后），大气圈和气候的变化与 CO_2及 O_2含量变化有关。据计算，寒武纪时（6 — 5 亿年）大气圈中 CO_2含量比现在多 13 倍。

大气圈中 O_2、CO_2和其它成分含量的变化取决许多因素，其中包括火山的周期性活动，温暖潮湿与寒冷干燥条件的交替，植物覆盖层的生长变化等。

参 考 文 献

〔1〕 S. Yariv, H. Cross, "Geochemistry of Colloid Systems", Springer-Verlag, 77—86 (1979).
〔2〕 К.И.Лукашев, "Геохимия зоны гипергенеза", Наука и техника, 15—25, 356—364(1976).
〔3〕 J. C. G. Walker, "Evolution of the Atmosphere", Macmillan Publishing, 15—30 (1977).
〔4〕 Y. Miyake, "Elements of Geochemistry", Maruzen Company, 152—155 (1965).
〔5〕 W. H. Freeman, "Earth", San Francisco, 17—19 (1974).
〔6〕 А.Э.Миклишанский, *Геохимия*, (1), 3 (1978).

顶级地质论坛 http://bbs.3s001.com/

地信网论坛
BBS.35001.COM

41.11 水圈的地球化学

水圈是指分布在地球表面的海洋、湖泊、河流、沼泽、冰川、雪山等水域。

地球表面的70.8%为海洋所覆盖。海洋面积为$361\times10^6km^2$，其平均深度为 3800 m。因此海水所占体积为 $1372\times10^6km^3$。若海水的平均密度以 1.03 计，则海水重量为 $1413\times10^{21}g$。海水占地球表面总水量的 98%以上（如表 11.1）。因此，海水是水圈的主体部分。

表 11.1 地球表面上的各种水量

不同类型水	单位面积的水量 (l/cm^2)	总水量(%)
海　水	268.45	98.3
淡　水	0.1	0.037
大陆水	4.5	1.65
水蒸汽	0.003	0.001

水圈中的水处于不断循环状态。既可蒸发呈水蒸汽进入到大气圈，又可渗滤到地壳以下或其岩石中，形成地下水或存在于不同岩石中（如表 11.2）。

表 11.2 地表水圈及其以下岩石中的水量 ($10^{21}g$)

水　圈	1413
岩石圈(堆积岩)	90
(花岗岩)	20
(玄武岩)	730

从表 11.2 看，地表水圈的水量约占地球总水量的 2/3，而其 1/3 分布在地表以下岩石中。

地信网论坛
BBS.35001.COM

水是地球物质和生命演化中最根本的因素。地球中大多数元素和化合物的迁移、富集和沉淀是由水或与其有关的反应所引起；天然水在地壳深部进行循环变热或与岩浆相互作用，都有可能使其成为成矿溶液，甚至也有可能形成卤水；火成岩和变质岩的形成都有水参与；沉积物和沉积岩从水溶液中发生沉淀；岩石的风化和侵蚀与水密切相关等。因此，水的地球化学性质不论对成岩作用或成矿作用均具有重要影响。

水分子具有倾向吸附离子的特点，因而水能溶解许多化合物。例如，当一种化合物如 NaCl 溶于水时，Na^+ 与 Cl^- 之间的吸引变弱，因水是较强的极性分子。当水的偶极子与溶解化合物的离子相靠近时，它们就会彼此产生吸引。因此每个 Na^+ 被周围的水分子负端吸引，而 Cl^- 被正端吸引。所以 NaCl 及其类似化合物易溶于水。许多有机化合物在水溶液中不形成离子，所以不易溶于水。

水的另一个重要性质是分解形成 H^+ 和 OH^-，其反应式为

$$H_2O \longrightarrow H^+ + OH^-$$

这种性质对天然水中进行的化学反应起有支配作用。

水分子是由两个氢原子和一个氧原子构成。它们的同位素组成如表 11.3 所示。

表 11.3 氢、氧和水分子的同位素组成（%）

元素及化合物	同位素组成	含量(%)
氢	^1H	99.985
	$^2H(D)$	0.015
	$^3H(T)$	$\sim 10^{-18}$
氧	^{16}O	99.762
	^{17}O	0.038
	^{18}O	0.200
水	$H_2{}^{16}O$	99.73
	$H_2{}^{18}O$	0.20
	$H_2{}^{17}O$	0.037
	$HD^{16}O$	0.03

顶级地质论坛 http://bbs.35001.com/

地信网论坛
BBS.35001.COM

由于 ^{3}H 主要是由宇宙射线与氮原子在高空碰撞而成，所以在地球中的分布微乎其微。自然界存在的水是由不同的氢、氧同位素构成。从表 11.3 看出，自然界的水主要是水分子 $H_2{}^{16}O$。

11.1 海水[1—6]

11.1.1 海水的化学组成

海水化学组分比较均一而且恒定。其中主要离子是 Na^+ 和 Cl^-。海水的化学组分及其存在形式如表 11.4 所示。

溶于海水中最丰富的元素按含量依次如下：Cl^-、Na^+、Mg^{2+}、SO_4^{2-}（硫酸盐）、Ca^{2+} 和 K^+，即海水成分的 99% 是由这六种成分组成（图 11.1）。

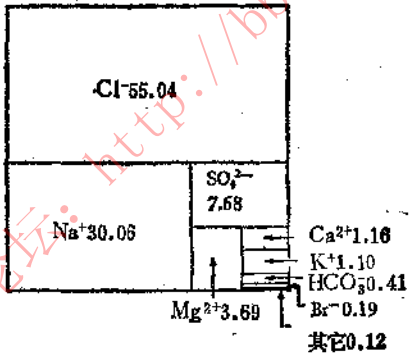


图 11.1 溶解在海水中的主要组分(%)

顶级地质论坛：http://bbs.35001.com/

就 Na/Cl 比值来看，介于 0.5476—0.5573 之间，可见海水中 Na 含量变化很小。而 K/Cl 比值变化范围在 0.0159—0.0213 之间，表明海水中 K 含量的变化比 Na 大。海水中的 K 与 Na 相比，K 更容易被悬浮物和粘土物质所吸附或进行离子交换。一般认为，K 在海底沉积物中较富集。因此，海水中 K 含量比 Na 低。

至于 Ca/Cl 比值，介于 0.02058—0.02120 之间，并且在海

地信网论坛
BBS.35001.COM

表 11.4 海水的化学组成及其存在形式

序 数	元素	mg/l	%	海水中元素存在形式
1	H	108000	10.8	H_2O
2	He	0.000005	5×10^{-10}	He
3	Li	0.15	1.5×10^{-5}	Li^+
4	Be	0.0000006	6×10^{-11}	$Be(OH)^+$, $Be(OH)_2$
5	B	4.6	4.6×10^{-4}	$B(OH)_3$, $B(OH)_2O^-$
6	C	28	2.8×10^{-3}	HCO_3^-, H_2CO_3, CO_3^{2-}和有机物
7	N	0.5	5×10^{-5}	NO_3^-, NO_2^-, NH_4^+, N_2和有机物
8	O	857000	85.7	H_2O, O_2, SO_4^{2-}
9	F	1.3	1.3×10^{-4}	F^-
10	Ne	0.0001	1×10^{-5}	Ne(气)
11	Na	10353	1.04	Na^+
12	Mg	1297	0.13	Mg^{2+}, $MgSO_4$
13	Al	0.01	1×10^{-6}	
14	Si	3.0	3×10^{-4}	$Si(OH)_4$, $Si(OH)_3O^-$
15	P	0.07	7×10^{-6}	HPO_4^{2-}, $H_2PO_4^-$, PO_4^{3-}, H_3PO_4
16	S	890	8.9×10^{-2}	SO_4^{2-}
17	Cl	19354	1.9	Cl^-
18	Ar	0.6	6×10^{-5}	Ar (气)
19	K	387	3.9×10^{-2}	K^+
20	Ca	408	4×10^{-2}	Ca^{2+}, $CaSO_4$
21	Sc	0.00004	4×10^{-9}	
22	Ti	0.001	1×10^{-7}	
23	V	0.003	3×10^{-7}	$VO_2(OH)_2^{2-}$
24	Cr	0.00002	2×10^{-9}	
25	Mn	0.002	2×10^{-7}	Mn^{2+}, $MnSO_4$
26	Fe	0.01	1×10^{-6}	$Fe(OH)_3$
27	Co	0.0005	5×10^{-8}	Co^{2+}, $CoSO_4$
28	Ni	0.002	2×10^{-7}	Ni^{2+}, $NiSO_4$
29	Cu	0.003	3×10^{-7}	Cu^{2+}, $CuSO_4$
30	Zn	0.01	1×10^{-6}	Zn^{2+}, $ZnSO_4$
31	Ga	0.00003	3×10^{-9}	
32	Ge	0.00006	6×10^{-9}	
33	As	0.003	3×10^{-7}	$HAsO_4^{2-}$, $H_2AsO_4^-$, H_3AsO_4, $H_4AsO_4^+$
34	Se	0.0001	1×10^{-8}	SeO_4^{2-}

顶级地质论坛: http://bbs.35001.com/

地信网论坛
BBS.3S001.COM

续表

序数	元素	mg/l	%	海水中元素存在形式
35	Br	66	6.6×10^{-3}	Br^-
36	Kr	0.0003	3×10^{-8}	Kr(气)
37	Rb	0.2	2×10^{-5}	Rb^+
38	Sr	8	8×10^{-4}	Sr^{2+}, $SrSO_4$
39	Y	0.0003	3×10^{-8}	
40	Zr	0.00005	5×10^{-9}	
41	Nb	0.00001	1×10^{-9}	
42	Mo	0.01	1×10^{-6}	MoO_4^{2-}
47	Ag	0.0003	3×10^{-8}	$AgCl_2^-$, $AgCl_3^{2-}$
48	Cd	0.0001	1×10^{-8}	Cd^{2+}, $CdSO_4$
49	In	0.00001	1×10^{-9}	
50	Sn	0.003	3×10^{-7}	
51	Sb	0.0005	5×10^{-8}	
53	I	0.05	5×10^{-6}	
55	Cs	0.00037	3.7×10^{-8}	Cs^+
56	Ba	0.02	2×10^{-6}	Ba^{2+}, $BaSO_4$
57	La	0.0000029	2.9×10^{-10}	
58	Ce	0.0000013	1.3×10^{-10}	
59	Pr	0.0000006	6×10^{-11}	
60	Nd	0.00000023	2.3×10^{-11}	
62	Sm	0.00000042	4.2×10^{-11}	
63	Eu	0.0000011	1.1×10^{-10}	
64	Gd	0.0000006	6×10^{-11}	
66	Dy	0.00000073	7.3×10^{-11}	
67	Ho	0.00000022	2.2×10^{-11}	
68	Er	0.0000006	6×10^{-11}	
69	Tm	0.0000001	1×10^{-11}	
70	Yb	0.00000052	5.2×10^{-11}	
71	Lu	0.0000012	1.2×10^{-10}	
74	W	0.1	1×10^{-5}	WO_4^{2-}
79	Au	0.000004	4×10^{-10}	
80	Hg	0.00003	3×10^{-9}	$HgCl_4^{2-}$, $HgCl_3^-$
81	Tl	0.00001	1×10^{-9}	
82	Pb	0.00003	3×10^{-9}	

顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

地信网论坛
BBS.35001.COM

续表

序 数	元 素	mg/l	%	海水中元素存在形式
83	Bi	0.0002	2×10^{-8}	
86	Rn	6×10^{-14}	6×10^{-16}	Rn(气)
88	Ra	1×10^{-10}	1×10^{-14}	
89	Ac	2×10^{-16}	2×10^{-20}	
90	Th	0.00001	1×10^{-9}	
91	Pa	5×10^{-11}	5×10^{-15}	
92	U	0.003	3×10^{-7}	$UO_2(CO_3)_3^{4-}$

洋深层水比表层水高约 0.3%。这种差别与生物作用有关，因为在深层水中随有机物的分解，Ca 又进入海水。

Mg/Cl 比值在 0.06627—0.06801 范围内变动。该比值是否随海水部位的不同而变化，有待进一步研究。

海水中的 S 全部以硫酸根离子 $SO^2_4{}^-$ 存在。SO_4^{2-}/Cl^- 比值在 0.1388—0.1400 之间，表明 SO_4^{2-} 浓度在一般海水中是恒定的。但在海湾处有时 SO_4^{2-}/Cl^- 比值高达 0.1640，这与河水的 SO_4^{2-}/Cl^- 比值比海水高约 1—10 倍有关。

海水中溶解的气体（结合成水分子的氢和氧除外）主要有 N_2、O_2、CO_2 和 H_2S，其含量与有机作用有关。海洋中沿水平和垂直方向生物活动强烈变化。大部分有机作用特别是光合作用集中在近海水表面，并含有 P 和 N。在深部有机物死亡腐烂，使这些元素转入海水。因此它们在海水中的含量与深度具有一定关系（图 11.2），即随深度增加而增加。

此外，海水中溶解的主要气体 O_2 和 CO_2，除来自大气圈外，植物的光合作用也形成大量 O_2 进入海洋。因此，在近海面 100—200 m 之间氧的含量最高（图 11.3）。

溶解于海水中的 CO_2 与水反应形成碳酸：

$$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^- \rightleftharpoons 2H^+ + CO_3^{2-}$$

所有这些反应，不论哪一部分都能够在海洋中进行，都趋向平

地信网论坛
BBS.35001.COM

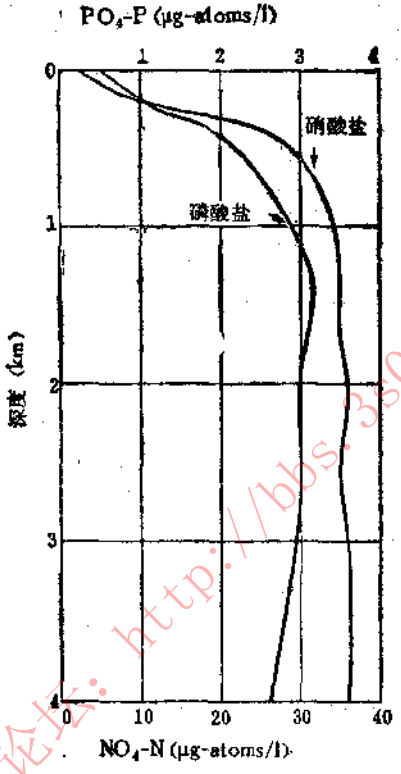


图 11.2 太平洋中磷酸盐和硝酸盐的垂直分布

衡状态，但很少完全达到平衡。就 CO_3^{2-} 离子来说，若海水过饱和，则由于有机作用引起碳酸钙的迁移；若不饱和，则引起这类沉积物的分解，碳酸钙的溶解度增大。

海水的交换作用有三类：（1）与大气圈的交换；（2）与海底沉积物的交换；（3）与有机物的交换。海水与海底沉积物的交换作用包括：沉积物的致密化和胶结作用、与粘土矿物的离子交换、沉积物孔隙水中元素的扩散、碎屑岩和矿物的化学蚀变以及酸钙和氧化锰等化合物的沉淀和溶解等。

地信网论坛
BBS.35001.COM

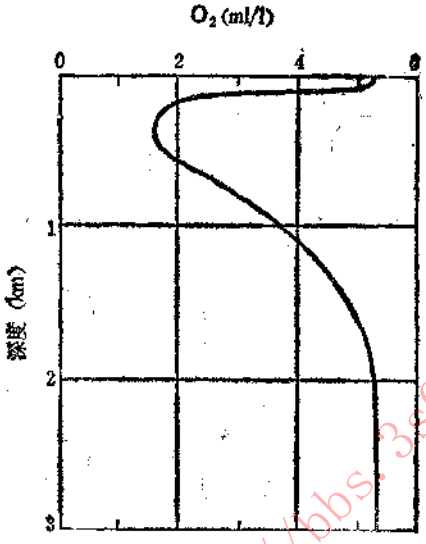


图 11.3 大西洋中氧的垂直分布

11.1.2 海水的盐度和氯度

由于海水主要组分的比例是恒定的，所以可以分析一种组分来确定其盐度和氯度。盐度就是指 1000 g 海水中所含氯化物的克数。氯度是指 1000g 海水中所含 F、Cl、Br、I 的总克数。海水的盐度一般为 35‰，氯度为 19‰。它们之间的关系：

$$S‰\text{（盐度）}=1.806\ Cl‰\text{（氯度）}$$

海水的盐度和氯度与其蒸发程度呈正比关系。大洋表面水的盐度在纬度 20°附近最大，而向高纬度和赤道附近则降低（图 11.4）。盐度最高的地区蒸发量超过降雨量。在高纬度处盐度具有季节性变化，因随季节不同可形成冰，也可融化冰。在海洋深处盐度变化很小。约在 2 km 以下，盐度在 34.5—35‰之间，几乎不变。

从地质历史来看，显生宙（6 亿年以后）时期内，世界大洋的含盐度不低于 32—34‰，并且最高也只能达到 40—45‰，经

地信网论坛
BBS.3S001.COM

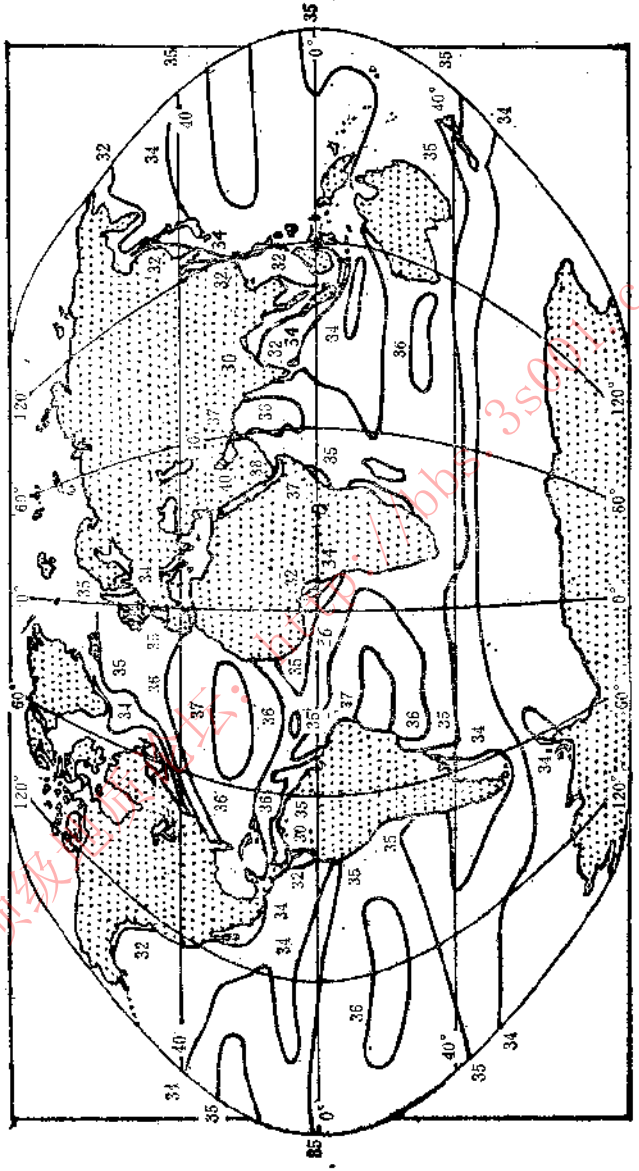


图 11.4 海洋表面盐度

地信网论坛
BBS.35001.COM

常保持在35—40‰左右。动物群是大洋水含盐度的最重要指示剂。动物群证明，自显生宙以来，大洋水含盐度变化甚微。

海洋水的盐度与其氢、氧同位素组成具有一定的关系。现代海洋水的氢、氧同位素组成变化很小，一般$\delta^{18}O=0$，$\delta D=0$。因此国际上通常用标准平均海洋水（SMOW）作为氢、氧同位素的标准。海洋水的氢、氧同位素组成的变化在表层海水中比较显著，因为海水蒸发时，轻同位素分子容易气化逸散。表层海水中δD与$\delta^{18}O$之间的关系如下式：

$$\delta D = M\delta^{18}O$$

系数M随蒸发量与降雨量比值的增加而减小。据统计，北太平洋M为7.5，北大西洋M为6.5，红海为6.0。

由于海水蒸发不仅使盐度发生变化，而且δD和$\delta^{18}O$也随之而异。蒸发使盐度增高，δD和$\delta^{18}O$也增高。图11.5是以红海

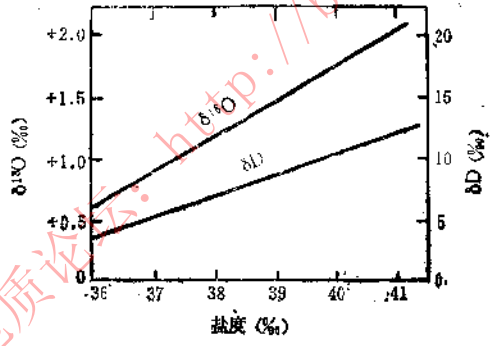


图 11.5　红海海水盐度与δD和$\delta^{18}O$之间的关系

海水为例表示盐度与δD和$\delta^{18}O$之间的关系。红海从深部水，中间水到表层水，含盐度的变化由+36‰到+41‰，相应地δD由+4‰到+10‰，$\delta^{18}O$由+0.6‰到+1.9‰。可以看出，由于蒸发作用，海洋表层水的δD和$\delta^{18}O$常比深层水高。

11.1.3　海水的起源和演化

水圈和大气圈一样，在地球形成的早期并不存在，而是随地

地信网论坛
BBS.35001.COM

球物质的熔融和结晶分异，以及去气作用分出大量水汽 H_2O 和其它气体组分 HCl、H_2S、H_2、CH_4、NH_3、Ar 等。当温度降低（100℃以下）就形成液态水和其它气体 NH_3、HCl 等溶于水，而有的气体如 H_2、Ar 等进入大气圈。这些挥发性物质之间的化学反应如下：

$$H_2O(g) \rightleftharpoons H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g)$$

$$CH_4(g) + 2H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + 4H_2(g)$$

$$CH_4(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO(g) + 3H_2(g)$$

$$CH_4(g) \rightleftharpoons C(s) + 2H_2(g)$$

$$NH_3(g) \rightleftharpoons \frac{1}{2}N_2(g) + \frac{3}{2}H_2(g)$$

$$2HCl(g) \rightleftharpoons H_2(g) + Cl_2(g)$$

$$H_2S(g) \rightleftharpoons S(s) + H_2(g)$$

式中(g)为气相，(s)为固相。

从反应式可看出，原始的挥发物中并没有大量 H_2O 和 CO_2、CO 等，而是在去气作用过程中经挥发物组分之间的化学反应后才形成的。

据计算，在地球物质熔融和去气过程中，逸出的气体以 H_2 和 H_2O 为主（如表 11.5）。

表 11.5 地球物质早期逸出的气体组分（体积%）

气体	含量
H_2	67.7
H_2O	29.4
CO	1.5
CO_2	0.25
CH_4	5×10^{-4}
HCl	1.0
N_2	0.068
H_2S	0.058
SO_2	7×10^{-5}

顶级地质论坛 http://bbs.35001.com/

地信网论坛
BBS.35001.COM

虽然地球物质中逸出的 H_2 占优势，但因其质量轻，均逸散到大气中去。

海水中的 Na^+、K^+、Mg^{2+}、Ca^{2+}、Sr^{2+} 等则来自岩石圈的破坏，被溶于海水中。因当水汽冷凝形成水之后，必然与各种岩石尤其是玄武岩接触，带出其中的金属元素。另外，在地质历史中的多次火山作用同样也带出上述金属元素。

约在距今 30 亿年左右，以水为主的气体挥发物大部分都已逸出地表。约在 20 亿年时，海水的量和其中溶解存在的大量组分已和现代海水大致近似。

11.2 河水和湖水[7]

河流和湖泊的大部分水来源于雨水。雨水的成分是多变的，其 pH 受控于大气圈中 CO_2 的平衡。雨水的 pH 约在 5—6 之间，略显酸性。如果雨水渗入岩石和土壤，则与其中的硅酸盐、碳酸盐、硫酸盐发生反应。例如雨水与顽火辉石的反应

$$MgSiO_3 + CO_2 + H_2O \longrightarrow Mg^{2+} + 2HCO_3^- + H_4SiO_4$$

雨水与方解石的反应

$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O \longrightarrow Ca^{2+} + 2HCO_3^-$$

雨水使石膏、石盐分解的反应

$$CaSO_4 \longrightarrow Ca^{2+} + SO_4^{2-}$$

$$NaCl \longrightarrow Na^+ + Cl^-$$

等等。这些反应的结果，使水中溶有很多离子，如 Na^+、K^+、Mg^{2+}、Ca^{2+}、Cl^-、SO_4^{2-} 和 $Si(OH)_4$ 等。

大部分河水属重碳酸盐型。其中溶解的主要化学组分含量依次如下 (mg/l)：HCO_3^- (58.4)、Ca^{2+} (15)、SiO_2 (13.1)、SO_4^{2-} (11.2)、Cl^- (7.8)、Na^+ (6.3)、Mg^{2+} (4.1)、K^+(2.3)。

对湖水来说，其化学组分比河水变化大。pH 值的变化除受控于 CO_2 外，还与生物作用密切有关。随光合作用的进行，CO_2 含量减少，pH 增加。由于光合作用主要发生在近地表，所以可

地信网论坛
BBS.35001.COM

预料湖水随深度增加，pH 减小的趋势。

11.3 地 下 水[5]

地下水的组分主要受控于与母岩的反应。来自长英质火成岩的水，其离子总量比来自石灰岩和盐岩的低。因后者是由易溶矿物组成。来自沉积岩的水通常离子总量高，因大多数沉积岩在含盐环境，并且沉积岩中的胶结物质和吸附离子趋向易溶。地下水中的主要阴离子是 HCO_3^-，对所有类型的母岩来说都是如此。主要的阳离子是 Na^+、Ca^{2+} 和 Mg^{2+}，其含量视母岩而定。地下水中 SiO_2 含量取决于母岩中硅酸盐矿物破坏的难易程度，不含硅酸盐矿物的岩石，其水中含 SiO_2 很少。来自碳酸盐和硫化物矿物含量易变的岩石（例如砂岩和页岩）中的水，其 pH 变化范围大，通常 pH 由 4.0 到 9.0 以上。来自组分比较恒定的岩石的水，其 pH 范围窄。例如来自火成岩和石灰岩的水，pH 为 6.5—8.0。因此，岩石类型不同，与其有关的水的特征也各异，如表 11.6 所示。

表 11.6 不同类型岩石中水的特征

岩石类型	水 的 特 征
花岗岩 流纹岩	离子总含量低，主要离子是 Na^+，HCO_3^-，PH6.3—7.9，SiO_2 含量由中等到高
辉长岩 玄武岩	离子总量中等，主要离子是 Ca^{2+}、Mg^{2+}、HCO_3^-，pH6.7—8.5，SiO_2 含量高
砂岩、长石砂岩 杂砂岩	离子总量高，主要离子是 Ca^{2+}、Mg^{2+}、Na^+、HCO_3^-，pH5.6—9.2，SiO_2 含量由低到中等
粉砂岩，粘土，页岩	离子总量高，主要离子是 Na^+、Ca^{2+}、HCO_3^-、SO_4^{2-}、Cl^-，pH 4.0—8.6，SiO_2 由低到中等
石灰岩，白云岩 大理岩	离子总量高，主要离子是 Ca^{2+}、Mg^{2+}、HCO_3^-，pH 7.0—8.2，SiO_2 含量低
板岩，片岩，片麻岩	离子总量由低到中等，主要离子是 HCO_3^-、Ca^{2+}、Na^+、pH 5.2—8.1，SiO_2 含量低

地信网论坛
BBS.35001.COM

与雨水相反，来自埋藏深处沉积岩的原生水（岩石形成期间捕获的），其中溶解物质含量高，离子总含量高达300000 mg/l。这种水通常称为矿物水或盐水，主要阳离子是Na^+、阴离子是Cl。泉水主要由雨水或原生水组成。在近代火山区或活火山区的地下水很热，形成地下热水。由于与母岩发生激烈反应，其中SiO_2含量很高。通常含有下列一种或几种成分：H_2S、B、硫盐、Li、氟化物和As。此外，常含有微量重金属，如Cu、Pb等。

根据氢、氧稳定同位素的研究，认为在大多数情况下，地热水来源于当地雨水，因为一些中性或略带碱性的地热水及其蒸汽的δD值与当地雨水相同，而$\delta^{18}O$比当地雨水高。雨水在地下循环过程中发生了氧同位素交换，往往使$\delta^{18}O$增高约+5.5‰。对一些酸性地热水来说，其$\delta^{18}O$和δD都高于当地雨水，这与浅部的不平衡蒸发有关。

雨水的δD平均值为-120 ± 50‰，而$\delta^{18}O$平均为-12 ± 10‰，且随地形、纬度等因素不同而变化。

世界不同地热区热水中$\delta^{18}O$和δD值的变化表明，绝大多数热泉水是地表雨水的派生物。

地下水的Eh变化范围大。在近地表，水的Eh趋向正值（氧化态），深部水趋向负值（还原态）。深部水由于各种消耗氧的反应如有机质的腐烂，溶解氧减少。因此，总的趋势是由表部到深部Eh减小，氧化剂被还原。

11.4 天然水的pH和Eh及其关系[6,7]

天然水溶液的pH和Eh受各种因素影响，变化范围较大。pH的变化在1.0—10.0之间，Eh在+0.8—−0.3 V之间（如表11.7）。

总的来讲，影响天然水pH和Eh的因素是：（1）有机物的光合作用，呼吸作用和腐烂作用；（2）包括铁、硫和碳的还原反应；（3）天然水中溶解的CO_2与$CaCO_3$之间的平衡。可以

地信网论坛
BBS.35001.COM

表 11.7　天然水的pH和*Eh*变化范围及其影响因素

不同类型水	pH	*Eh*(V)	影响因素
雨　水	4—8	+0.8—+0.3	溶解的CO_2、O_2的总量
地下水	5—9	+0.5——0.1	岩石环境、有机反应
矿山水			
氧化带	2—9	+0.8—+0.2	黄铁矿的氧化作用
原生带	6—9	+0.2——0.1	岩石环境
河流和湖泊	4—10	+0.6——0.1	溶解物质的总量和类型
沉积物淡水	4—9	+0.6——0.2	沉积物的组分(有机和无机)
海水	6—10	+0.5——0.2	藻类、溶解的CO_2与$CaCO_3$之间的平衡
地热水	0.85—9.5	+0.7——0.2	许多因素
原生水	5—8	+0.1——0.3	与空气的隔离、岩石环境

说光合作用趋向引起不平衡和高氧化电位，而呼吸和腐烂作用趋向恢复平衡和引起低氧化电位。

由于有机物的呼吸或腐烂而在天然水中产生的 CO_2，引起低pH。因为 CO_2与 H_2O 结合形成弱酸 H_2CO_3：

$$H_2O + CO_2 \rightleftharpoons H_2CO_3 \rightleftharpoons HCO_3^- + H$$

光合作用消耗 CO_2使 H_2CO_3量减少，相应地 H^+ 也减少，因此pH 增加。

海洋水中 CO_2与 $CaCO_3$之间的平衡：

$$H_2O + CO_2\ (g)$$
$$\Updownarrow$$
$$CaCO_3\ (S) + H_2CO_3 \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2HCO_3^-$$

CO_2增加时，随之也增加 H_2CO_3。按上式则引起 $CaCO_3$总量的减少。

含有 H_2CO_3和 HCO_3^-的水起有缓冲剂作用，即使水放出或吸收大量 H^+，pH 的变化也不很显著，如下列反应：

$$H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$$

平衡常数为：

$$\frac{K}{[H^+]} = \frac{[HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} \qquad K = 10^{-6.4}$$

地信网论坛
BBS.35001.COM

如果 HCO_3^- 和 H_2CO_3 的量相等，那么 $[H^+]=10^{-6.4}$ mol/l，pH = 6.4。当溶液中增加酸时，反应

$$H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$$

向左进行，形成更多的 H_2CO_3。增加过量酸，使 $[HCO_3^-]/[H_2CO_3]$ 比值为 1/3，则得下式：

$$\frac{10^{-6.4}}{[H^+]}=\frac{1}{3} \qquad [H^+]=3\times10^{-6.4}\approx10^{-5.9} \quad pH=5.9$$

所以即使增加比最初溶液中更多的 H^+，pH 的变化也是很小的。因增加的大部分 H^+ 形成 H_2CO_3，而呈 H^+ 的部分很小。

海水的化学性质比较复杂。溶解的 CO_2 与固体 $CaCO_3$ 之间的相互关系起有缓冲溶液的作用，使海水的 pH 一般在 8.0—8.4 之间。局部由于有机物的作用或其他原因，使 pH 短时可低至 6 和高至 10。近年来的研究表明，粘土矿物和硅酸盐矿物的反应对海水 pH 的变化有重要影响。但碳酸盐反应比硅酸盐反应快，因此对 pH 的变化具有直接影响。

在自然界 CO_2 不论在广泛性或重要性来说，是仅次于 H_2O 的流体，而且易溶解于 H_2O。其溶解反应是放热反应，所以水中 CO_2 的溶解度随温度升高而减小（图 11.6）。

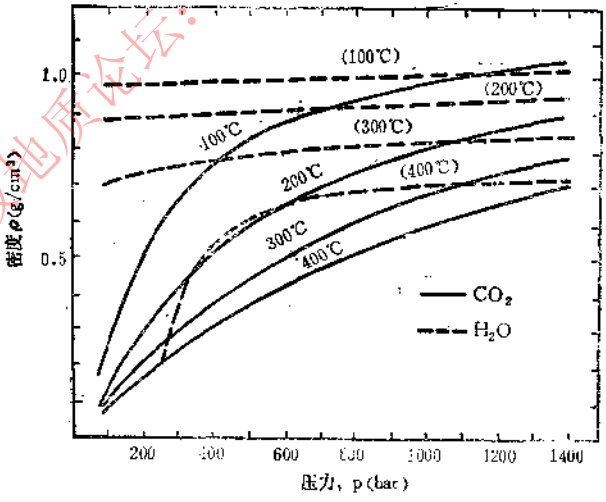


图 11.6 不同温度和压力下 H_2O 和 CO_2 的密度

地信网论坛
BBS.3S001.COM

对天然水来说，其中最重要的离子是 HCO_3^- 和 CO_3^{2-}。水中 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 含量的多少与 CO_2 的溶解度有关。而水中溶解的 CO_2 究竟以哪一种碳酸形式存在，则与水溶液的 pH 密切有关（表 11.8）。

表 11.8 不同形式的碳酸含量与pH的关系

碳酸 \ 含量(mol%) \ pH	4	5	6	7	8	9	10	11
H_2CO_3	99.7	97.0	76.7	24.99	3.22	0.32	0.02	—
HCO_3^-	0.3	3.0	23.3	74.98	96.70	95.84	71.73	20.0
CO_3^{2-}	—	—	—	0.03	0.08	3.84	28.55	80.0

若以图示之，则不同碳酸形式与 pH 之间的关系更明显（图 11.7）。

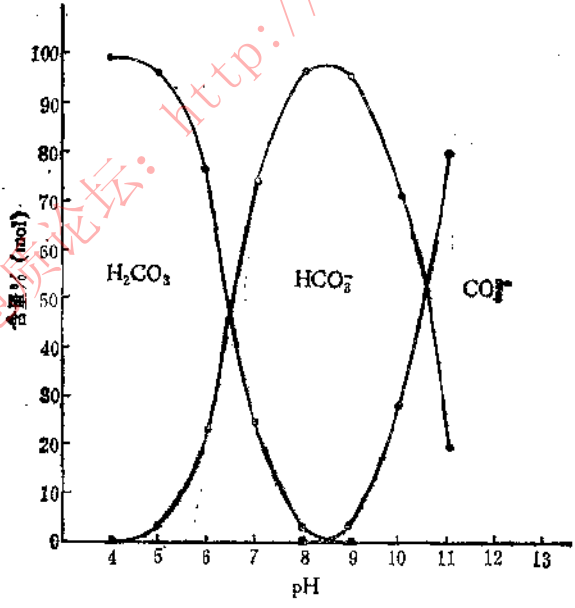


图 11.7 天然水溶液中不同形式的碳酸含量与pH的关系图

顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

地信网论坛
BBS.35001.COM

从表 11.8 和图 11.7 看出，水溶液的 pH = 4—5 时，溶解的 CO_2，95%以上呈 H_2CO_3形式存在，而 5 %以下呈 HCO_3^-；pH = 9 时，95%呈 HCO_3^-，约 4%呈 CO_3^{2-}；pH = 11 时，80%呈CO_3^{2-}，而 20%呈 HCO_3^-。因此，可以根据水溶液中 H_2CO_3或 HCO_3^-和 CO_3^{2-}离子浓度来判断其酸碱度。

在自然界，水的稳定范围受Eh 和 pH 大小的支配(图 11.8)。

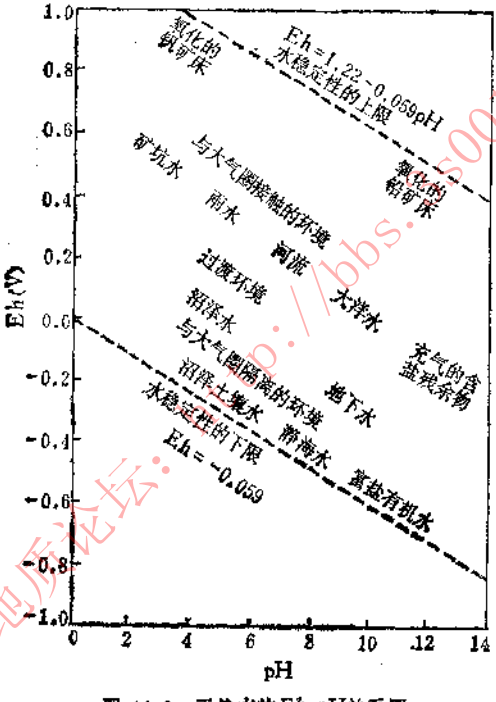


图 11.8　天然水的Eh-pH关系图

Eh的上部氧化界限以下列反应确定：

$$2H_2O \rightleftharpoons O_2(g) + 4H^+ + 4e^- \qquad E^\circ = +1.23V$$

因为自然界没有更强的氧化剂可以使水氧化形成氧气。如果把该反应的 Eh 称作天然电位，那么Eh 表示如下：

$$Eh = 1.23 + \frac{0.059}{4}\log[H^+]^4 P_{O_2} \qquad (11.1)$$

顶级地质论坛：http://bbs.35001.com/

地信网论坛
BBS.35001.COM

大气圈中氧的分压为 0.2 atm，因此：

$$Eh = 1.23 - 0.059\ \mathrm{pH} + 0.015\ \log 0.2 \qquad (11.2)$$

由（11.2）式可得出 Eh 和 pH 的关系式：

$$Eh = 1.22 - 0.059\ \mathrm{pH}$$

（11.3）式就是图 11.8 中的上限方程式。

Eh 的下限以下列半反应来确定：

$$H_2 \rightleftharpoons 2H^+ + 2e^- \qquad E^\circ = 0.00\ \mathrm{V} \qquad (11.3)$$

因为没有天然还原剂可以将水的 H^+ 还原为 H_2，所以

$$Eh = 0.00 + \frac{0.059}{2}\log\frac{[H^+]^2}{[H_2]}$$

$$= \frac{0.059}{2}\log[H^+]^2 - \frac{0.059}{2}\log[H_2]$$

$$= -0.059\ \mathrm{pH} - \frac{0.059}{2}\log P_{H_2} \qquad (11.4)$$

当 P_{H_2} 等于 1 atm 时，该 Eh 值可能为最低值。因此，图 11.8 中的下限方程式是：

$$Eh = -0.059\ \mathrm{pH} \qquad (11.5)$$

Eh 可以被看作是天然环境中电子丰度的反映。大量有效电子产生还原环境，而有效电子缺少时形成氧化环境。同理，大量有效质子产生酸性环境，而缺少有效质子时形成碱性环境。由于质子和电子具有相反电荷，可以预料到，其中之一大量存在时，则另一种质点缺乏。换言之，氧化环境（高 Eh）趋向酸性（低 pH），而还原环境（低 Eh）趋向碱性（高 pH）。由图 11.8 看出，上下两线均向右倾斜，因为当 pH 上升时，反应发生在低 Eh 环境中。

利用 Eh- pH 图可以表示自然界中三种不同类型的反应。以水与不同形式铁之间的反应为例来说明（图 11.9）。

第一类是溶解物质之间的反应，如下列半反应：

地信网论坛
BBS.35001.COM

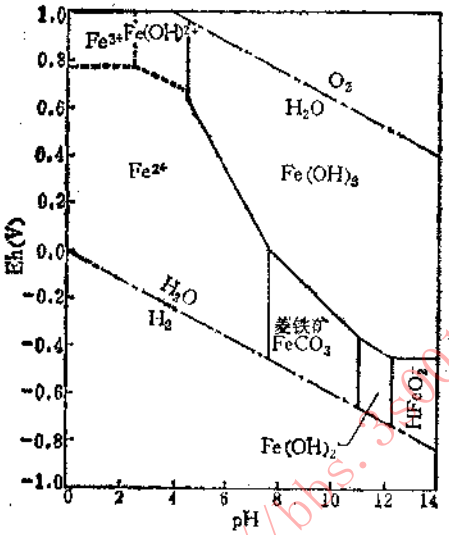


图 11.9 亚稳的$Fe(OH)_3$与$FeCO_3$之间的关系(25℃, 1atm)

$$Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + e^- \qquad E^\circ = +0.77\ V$$

$$Eh = E^\circ + \frac{0.059}{N} \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

$$= 0.77 + 0.059 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \qquad (11.6)$$

当两种铁离子的比值等于1时，则：$Eh = E^\circ = +0.77V$

这在图 11.9 中为一水平直线，因为这种反应不受 pH 的影响。将该直线画于最低 pH 范围内。从实验知道，在中等和高 pH 条件下，一般不形成大量 Fe^{3+}。把该水平直线上面部分划为 Fe^{3+} 的稳定场，因为当 $Fe_3^+/Fe^{2+}>1$ 时，按 (11.6)式所得的 $Eh>0.77$；同样，把该直线下面部分划为 Fe^{2+} 稳定场，因为当 $Fe^{3+}/Fe^{2+}<1$ 时，则 $Eh<0.77$。

不受 Eh 影响的反应实例如下：

$$Fe^{3+} + H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)^{2+} + H^+ \qquad K = 10^{-3.05}$$

在该反应中没有发生氧化或还原。平衡常数为：

地信网论坛
BBS.35001.COM

$$K = \frac{[H^+][Fe(OH)^{2+}]}{[Fe^{3+}]} = 10^{-3.05} \qquad (11.7)$$

当两种铁离子的比值等于 1 时，则：

$$[H^+] = 10^{-3.05}$$

或

$$\log[H^+] = -3.05 \quad 和 \quad pH = 3.05$$

因此，在图 11.9 中 pH = 3.05 处的垂直线将 Fe^{3+} 和 $Fe(OH)^{2+}$ 的稳定场分离开。当 Fe^{3+} 的量大于 $Fe(OH)^{2+}$ 时，则计算的 pH<3.05；$Fe(OH)^{2+}$ 的量大于 Fe^{3+} 时，则 pH>3.05。所以稳定场的划分随具体情况而定。

第二类 *Eh* 反应包括溶解的物质和固体物质（矿物和其他天然固体），方程式如下：

$$Fe^{2+} + 3H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_3(s) + 3H^+ + e^-$$

$$E^\circ = +1.06\ V$$

$$Eh = 1.06 + \frac{0.059}{N}\log\frac{[H^+]^3}{[Fe^{2+}]}$$

$$= 1.06 + 0.059 \times 3\log[H^+] - 0.059\log[Fe^{2+}]$$

如果假定 $[Fe^{2+}] = 10^{-6}$ mol/l，则：

$$Eh = 1.41 - 0.177\ pH \qquad (11.8)$$

该方程式所代表的线在图 11.9 中分隔 Fe^{2+} 和 $Fe(OH)_3$ 稳定场。自然界沉淀的 $Fe(OH)_3$ 是一个不稳定而且水含量不确定的含水矿物。随着时间它可以转变成赤铁矿或针铁矿。如果假定 Fe^{2+} 有不同的值，则所得方程式代表的直线平行上述直线。

根据反应方程式和 pH 及 *Eh*，可计算物质的浓度。如

$$Fe^{2+} + 3H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_3(s) + 3H^+ + e^-$$

假定沼泽地区沉淀有 $Fe(OH)_3$，测定 pH = 6，*Eh* = 0.2 V，则得出方程式：

$$Eh = 1.06 + \frac{0.059}{N}\log\frac{[H^+]^3}{[Fe^{2+}]}$$

$$= 1.06 - 0.177\ pH - 0.059\log[Fe^{2+}] \qquad (11.9)$$

地信网论坛
BBS.35001.COM

将 Eh 和 pH 的值代入（11.9）式，则得：

$$\log[Fe^{2+}] = -3.4 \quad 和 \quad [Fe^{2+}] \approx 10^{-3.4}\ mol/l$$

第三类反应包括两种或两种以上的固体，其方程式如下：

$$FeCO_3 + 3H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_3(s) + HCO_3^- + 2H^+ + e^-$$

菱铁矿

$$E^\circ = +1.08\ V$$

从实验已知，菱铁矿形成时的 pH 约在 7 —10 范围内，并且在此 pH 范围内溶液中溶解的大部分 CO_2 呈 HCO_3^-，而不呈 H_2CO_3 或 CO_3^{2-}。Eh 的方程式如下：

$$Eh = 1.08 + \frac{0.059}{N}\log\frac{[H^+]^2[HCO_3^-]}{1}$$

$$= 1.08 + 0.118\log[H^+] + 0.059\log[HCO_3^-]$$

$$= 1.08 - 0.118\ pH + 0.059\log[HCO_3^-] \quad (11.10)$$

如果假定 $[HCO_3^-] = 10^{-2}\ mol/l$，则

$$Eh = 0.96 - 0.118\ pH \quad (11.11)$$

该方程式代表的直线在图 11.9 中将 $Fe(OH)_3$ 和 $FeCO_3$ 稳定场分开。图 11.9 中的其它界线用上述实例的同样方法也可得出。

将 Eh-pH 的作图方法可引用到其它变数的作图。如气体活度（分压）或离子活度。如研究菱铁矿的形成，可以利用 Eh 对 CO_2 分压变数作图，如图 11.10。

图 11.10 中分隔磁铁矿和菱铁矿的直线按下式获得

$$3FeCO_3 + H_2O \rightleftharpoons Fe_3O_4 + 3CO_2 + 2H^+ + 2e^-$$

$$E^\circ = +0.319$$

$$Eh = 0.319 + \frac{0.059}{2}\log[H^+]^2[CO_2]^3$$

$$= 0.319 + 0.059\log[H^+] + \frac{3}{2}\times 0.059\log P_{CO_2}$$

$$= 0.319 - 0.059\ pH + 0.089\log P_{CO_2} \quad (11.12)$$

利用 Berner的方程式，得出：

顶级地质公示：http://bbs.35001.com/

地信网论坛
BBS.35001.COM

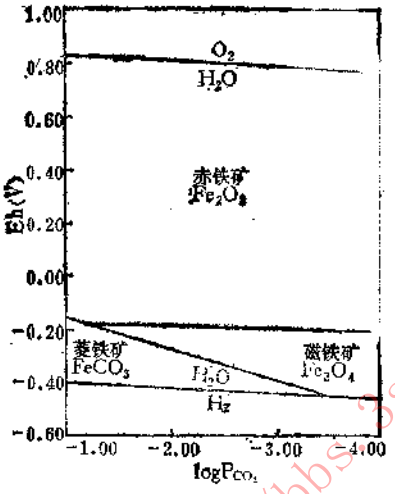


图11.10 海相沉积物中赤铁矿、磁铁矿、和菱铁矿的Eh-logP_{CO_2}关系图(T=25℃, P=1atm, $a_{Fe^{2+}}=10^{-2.68}$。假定与方解石平衡，硫化物离子很低，以致划不出黄铁矿和磁黄铁矿的稳定场)

$$pH = 6.17 - \frac{1}{2}\log P_{CO_2} \qquad (11.13)$$

该式表示出pH与P_{CO_2}之间的直接关系，将(11.13)代入(11.12)式，则得：

$$Eh = -0.046 + 0.118 \log P_{CO_2}$$

此式为图11.10中菱铁矿-磁铁矿稳定场的分界线。图11.10中的其他分界线用类似方式可获得。

图11.10表明，形成菱铁矿的条件比较特殊，即低Eh，高P_{CO_2}，可忽略硫化物离子的影响。这种条件只有在非海相环境中存在，菱铁矿常在非海相沉积岩中发现。

最后须指出，应用Eh-pH图和其它类似图时要慎重。因图中的亚稳定平衡是假定的（对天然系统来说，经常是难以准确假定）；并且假定矿物和其它化合物是纯的，而且已知其组分（对许多天然物质来说较困难）；计算时采用活度，而不是测定的浓

顶级地质论坛：http://bbs.35001.com/

地信网论坛
BBS.35001.COM

度。而活度和浓度常常不一致。因此所作的图往往是只考虑了部分因素。应用时视具体情况而定。

11.5 地球化学作用中的水[3,5,7]

水是主要的低密度流体，是自然界主要的化学运移剂，也是影响地壳中岩石和矿物形成及其分解的主要作用剂。因此不论在内生或外生地球化学作用中均具有重要意义。

11.5.1 内生作用中的水

通常所讨论的水是指在近地表或地表即20℃和1 atm下水的活动情况。而内生地球化学作用多在高温高压条件下进行。在高温高压条件下水的情况如图11.11所示。从图11.11看出，水的平衡蒸汽压随温度而变化。温度和压力超过临界点（374.15℃，221 bar）以上时，液态水和气态水之间显出连续性，即液态与气态之间没有明显的界限。这种水通常称为超临界流体，水的密度随温度升高而减小，直至温度升高到临界温度。当温度更高

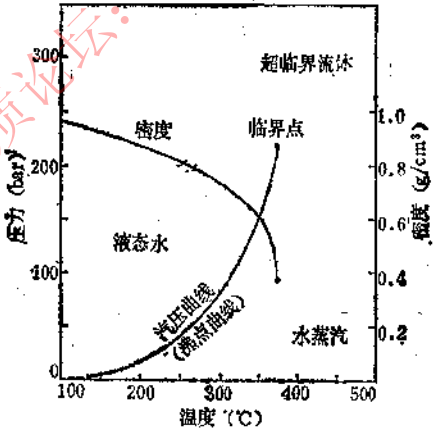


图 11.11 液态水的密度和蒸汽压的变化

顶级地质论坛 http://bbs.35001.com/

地信网论坛
BBS.35001.COM

时，水或者为水蒸汽，或者为超临界流体。这主要取决于压力。低压时为水蒸汽，高压时为超临界流体。

自然界许多水溶液的临界点和密度与纯水有类似情况。岩浆中的水可能呈两相或三相存在，这取决于温度和压力。温度和压力高时，水呈硅酸盐流体和从硅酸盐流体分离出的富水超临界流体；温度压力较低时即临界点以下，水可能呈三相：硅酸盐流体、富水的气体和富水的液体。如果原始岩浆含很少量水，则呈硅酸盐流体。在这种情况下，硅酸盐结晶时没有水分离出。

岩浆中水含量约为5%左右。据推测，玄武岩浆有点干燥，含水约0.1%，花岗岩浆含水1—4%。岩浆中即使存在少量水，也使岩浆的结晶温度降低，粘度减少，改变造岩矿物结晶场的范围，有选择地形成一定的岩浆气相化合物。

酸性岩浆岩的特点是含水矿物（黑云母 $K(Mg,Fe)_3[Si_3AlO_3][OH,F]_2$、角闪石 $Ca_2(Mg,Fe)_5[S_4O_{11}]_2[OH]_2$）普遍存在，因此通常认为花岗岩岩浆含 H_2O 高。在大多数情况下，原始花岗岩岩浆含水约2%左右（重量）。当压力不高时，黑云母和角闪石的稳定性相同。但压力高于25—30 kbar时，它们的稳定性则表现出很大的不同。角闪石是密度不大的矿物，因此高压时发生脱水作用，其脱水作用的产物是石榴石 $Ca_3Fe_2[SiO_4]_3$。而比角闪石致密的黑云母在较广的范围内是稳定的。

在深度大于80—100 km（30 kbar）时，水的可能存在状态是含水硅酸盐熔体。在这些条件下形成的岩浆完全可以溶解角闪石分解时所分出的水。因为根据实验资料，在压力大于30 kbar条件下，水的溶解度很高。深度小时，水优先进入闪石。由此得出结论，地幔中水流体是很少出现的。

水的存在使熔体冷凝缓慢，使更多的有效离子扩散，因此可以形成大晶体。伟晶岩的形成就是如此。

在热液作用中水具有特殊重要性。首先水是成矿溶液的基本组成部分。没有水，就无从谈起热液的存在。其次由于热液沿着裂隙和孔隙运动，经常与围岩发生强烈的物质交换，即发生围岩

地信网论坛
BBS.3S001.COM

蚀变，其结果常常形成含OH^-和其它挥发分为特征的矿物组合。例如绢云母$KAl_2[AlSi_3O_{10}][OH]_2$，绿泥石$(Mg,Fe)_5Al[AlSi_3O_{10}][OH]_8$、蛇纹石$Mg_6[Si_4O_{10}][OH]_8$、绿帘石$Ca_2(Al,Fe)_3Si_3O_{12}\cdot[OH]$、滑石$Mg_3[Si_4O_{10}][OH]_2$、高岭石$Al_4[Si_4O_{10}][OH]_8$、黄玉$Al_2[SiO_4][F,OH]_2$等。

在这些蚀变矿物形成过程中水解作用具有重要影响。如正长石的绢云母化：

$$\underset{\text{正长石}}{3KAlSi_3O_8} + H_2O \longrightarrow \underset{\text{绢云母}}{KAl_2[AlSi_3O_{10}][OH]_2} + K_2Si_4O_9 + 2SiO_2$$

黑云母的绿泥石化：

$$2K(Mg,Fe)_3[AlSi_3O_{10}][OH]_2 + 4H_2O \longrightarrow \underset{\text{黑云母}}{}(Mg,Fe)_5\cdot Al[AlSi_3O_{10}][OH]_8 + (Mg,Fe)[OH]_2 + 2KOH + 3SiO2$$

$$\text{绿泥石}$$

橄榄石的蛇纹石化：

$$\underset{\text{橄榄石}}{(Mg,Fe)_2SiO_4} + 6H_2O \longrightarrow \underset{\text{蛇纹石}}{Mg[Si_4O_{10}][OH]_8} + 2(Mg,Fe)[OH]_2$$

辉石的滑石化：

$$\underset{\text{辉石}}{4MgSiO_3} + 2H_2O \longrightarrow \underset{\text{滑石}}{Mg_3[Si_4O_{10}][OH]_2} + Mg[OH]_2$$

正长石的高岭石化：

$$\underset{\text{正长石}}{4KAlSi_3O_8} + 6H_2O \longrightarrow \underset{\text{高岭石}}{Al_4[Si_4O_{10}][OH]_8} + 8SiO_2 + 4KOH$$

水解作用的实质就是氢交代作用。H^+离子加入到围岩中去，而相应的碱金属阳离子从围岩中释放出来，并且溶液中OH^-与H^+的比值也随之改变。

11.5.2 外生作用中的水

在外生地球化学作用中，岩石的风化和侵蚀以及沉积岩的形成与水的作用更是密切相关。地表水的成分在很大程度上受溶解气体的支配。但气体溶解的量与其大气圈中的含量并不成正比，如CO_2比大气中含量高的N_2、O_2、Ar溶解的更多。因水是极性

地信网论坛
BBS.35001.COM

溶剂，CO_2为极性溶质，而极性溶质有助于分解极性水分子的键，因此CO_2在水中更易溶解。而N_2、O_2、Ar等为非极性气体，不易溶于水，而易溶于极性比水低的溶剂中，如有机溶剂中。

在外生作用中，水解作用、水合作用和脱水作用广泛而普遍地发生，这主要与水的大量存在密切有关。如镁橄榄石的风化：

$$Mg_2SiO_4 + 4H_2O \longrightarrow 2Mg(OH)_2 + H_2SiO_4$$

石膏向硬石膏的转化（脱水作用），硬石膏变为石膏（水合作用）的化学反应：

$$CaSO_4 \cdot 2H_2O \rightleftharpoons CaSO_4 + 2H_2O$$

实验结果与它们的地质产状很一致，表明这两个矿物的水合作用和脱水作用在自然界较易发生。

对三价铁氧化物及其氢氧化物的水合作用和脱水作用来说，其进程较石膏和硬石膏慢，如赤铁矿和褐铁矿：

$$\underset{\text{褐铁矿}}{2Fe(OH)_3} \longrightarrow \underset{\text{赤铁矿}}{Fe_2O_3} + 3H_2O$$

铁的无水氧化物和氢氧化物常常产在近似的环境中，这表明它们的稳定性差别不大，以及由一种矿物形成另一种矿物是非常缓慢的。

参 考 文 献

〔1〕 堀部纯男等(日)，崔清晨等译，《海水化学》，科学出版社，1—4，82—138，341—345(1983)。
〔2〕 И. А. 列扎诺夫，孙德佩译，《大洋的起源》，科学出版社，5—20(1982)。
〔3〕 R. M. Garrels, C. L. Christ, "Solutions, Minerals, and Equilibria", Harper and Row, 74—91 (1965)。
〔4〕 中国科学院贵阳地球化学研究所，《简明地球化学手册》，科学出版社，82—86(1977)。
〔5〕 J. G. Harvey, "Atmosphere and Ocean: Our Fluid Environments", Sussex, 30—35 (1976)。
〔6〕 丁悌平，《氢氧同位素地球化学》，地质出版社，57—66(1980)。
〔7〕 A. H. Brownlow, "Geochemistry", Prentice-Hall, 131—182 (1979)。

地信网论坛
BBS.35001.COM

41.12 岩浆作用的地球化学

岩浆作用是内生地质作用之一。其它还有热液作用、伟晶作用等。由于岩浆作用及其结晶产物岩浆岩在地壳中分布广泛，并且具有典型性，因此对岩浆作用地球化学的了解是十分重要的。

对岩浆和岩浆作用的认识如同对其它事物的认识过程一样，也经历由表及里，由浅入深。如对岩浆性质的认识，除直接观察火山喷发的熔岩流（指岩浆喷出地表后，其中大量挥发成分逸散后的铝硅酸盐熔融体）外，大量依据是通过占地壳岩石95%以上的岩浆岩，因为岩浆岩是岩浆冷凝、结晶、分异的产物。从岩浆结晶分异的空间位置来看，岩浆岩分为侵入岩和喷出岩，前者是指岩浆侵入地表以下形成的岩石，后者是指由于火山喷发，岩浆溢出地表后形成的火山岩。

现代火山喷出的大量熔岩流可直接观察到，但对地表以下的岩浆活动很难直接看到。因此对不同类型岩浆岩的研究是认识和了解岩浆作用的基础和依据。

12.1 岩浆岩的主要类型[1—3]

根据岩浆岩的SiO_2含量和矿物成分，将其分为四类：超基性岩、基性岩、中性岩和酸性岩。兹简述如下

12.1.1 超基性岩

SiO_2含量最低，小于45%，一般小于40%。硅酸不饱和，Al_2O_3为1—6%，富含FeO和MgO，$FeO+Fe_2O_3$达20%，MgO可达40%，Na_2O和K_2O小于3.5%，多数小于1%。矿物成分的特点是铁镁矿物占优势，其含量达75%以上。故超基性

地信网论坛
BBS.35001.COM

岩又有超镁铁岩之称，但超镁铁岩不一定都是超基性岩，如辉石岩，铁镁矿物含量在75%以上，属超镁铁岩，但其SiO_2含量高于45%（顽火辉石岩含Si_2O60%，透辉石岩含$SiO_2$55.6%），不是超基性岩。超基性岩的主要矿物是橄榄石$(Mg、Fe)_2SiO_4$、辉石$(Mg,Fe)_2[Si_2O_6]$，其次是角闪石$(Mg,Fe)_7[Si_4O_{11}]_2[OH]_2$、黑云母$K(Mg,Fe)_3[AlSi_3O_{10}][OH,F]_2$。金属矿物主要有铬铁矿$FeCr_2O_4$、磁铁矿$Fe_3O_4$、钛铁矿$FeTiO_3$等。代表性岩石有橄榄岩和辉石岩，多形成不大的岩体。在地表分布的面积很小，仅占岩浆岩总面积的0.4%。超基性喷出岩更少见，其代表性岩石是苦橄岩，角砾云母橄榄岩（又称金伯利岩，因首先发现于南非Kimber地区而得名，是世界著名的金刚石产地）。与超基性岩密切有关的矿产是Cr、Ni、Co、Pt、金刚石等。如我国甘肃、河北、内蒙、山东等地均有产出。

在漫长的地质历史过程中，超基性侵入岩往往发生一系列的化学反应，形成超基性岩特有的蚀变岩石（在热液作用下，岩石的矿物组成发生变化，这种现象称蚀变。如果是近矿的岩石发生变化，则叫围岩蚀变。由变化后的矿物组成的集合体叫蚀变岩石），如蛇纹石岩、滑石岩、碳酸岩和菱镁矿等。在蚀变过程中H_2O和CO_2起了重要作用。其反应如下：

$$\underset{\text{镁橄榄石}}{4Mg_2SiO_4} + 6H_2O \rightarrow \underset{\text{蛇纹石}}{Mg_6[Si_4O_{10}][OH]_8} + \underset{\text{水镁石}}{2Mg[OH]_2}$$

$$3Mg_2SiO_4 + 4H_2O + SiO_2 \longrightarrow Mg_6[Si_4O_{10}][OH]_8$$

$$4Mg_2SiO_4 + 4H_2O + 2CO_2 \longrightarrow Mg_6[Si_4O_{10}][OH]_8 + \underset{\text{菱镁矿}}{2MgCO_3}$$

当蛇纹石进一步与热液中的CO_2发生化学反应时，可形成滑石、菱镁矿：

$$Mg_6[Si_4O_{10}][OH]_8 + 3CO_2 \longrightarrow \underset{\text{滑石}}{Mg_3[Si_4O_{10}][OH]_2} + 3MgCO_3 + 3H_2O$$

$$Mg_6[si_4O_{10}][OH]_8 + 6CO_2 \longrightarrow 6MgCO_3 + 4SiO_2 + 4H_2O$$

蛇纹石呈纤维状产出时，则是石棉。因此与超基性岩有关的矿产

地信网论坛
BBS.35001.COM

除 Cr、Ni、Co、Pt 和金刚石外，蚀变后的超基性岩还形成石棉、菱镁矿、滑石等矿产。

12.1.2 基性岩

SiO_2含量为 45—52%。Al_2O_3 可达 15%；而 FeO 和 MgO 含量较低，各约 6%左右；CaO 为 10%。因此在矿物成分上多以辉石 $Ca(Mg,Fe,Al)[(Si,Al)_2O_6]$（普通辉石）和基性斜长石（指含 50—70%钙长石和 50—30%钠长石的类质同象混合物或 70—90%钙长石和 30—10%钠长石的类质同象混合物）为主，有时含有橄榄石、角闪石、黑云母等，钾长石 $K[AlSi_3O_8]$和石英 SiO_2 含量更少。金属矿物主要有磁铁矿、磁黄铁矿 FeS、钛铁矿，另外成矿的还有磷灰石 $Ca_5[PO_4]_3[F,Cl]$等。代表性岩石是辉长岩、辉绿岩和玄武岩，后者为火山喷出岩。辉长岩既可以形成独立的基性侵入岩体，也可以与橄榄岩和辉石岩构成基性－超基性杂岩体，常具有层状构造，故又称层状杂岩体。基性岩在地表的分布面积大于超基性岩；基性侵入岩约占岩浆岩总面积的 2%，而喷出岩（玄武岩）约占 35%。与基性岩有关的矿产有 Cr、Ni、Cu、Ti、Fe、V、P、冰州石（透明的方解石 $CaCO_3$）等。产地在我国有甘肃、河北、内蒙、东北、山东等地。

基性岩在热液作用下，同样发生化学反应，形成蚀变岩石。常见的有纤闪石化，即辉长岩中的辉石发生蚀变，形成纤维状角闪石（阳起石 $Ca_2(Mg,Fe)_5[Si_4O_{11}]_2[OH]_2$ 或透闪石 $Ca_2Mg_5\cdot[Si_4O_{11}]_2[OH]_2$）：

$$5\underset{\text{透辉石}}{Ca(Mg,Fe)[Si_2O_6]}+3CO_2+H_2O$$
$$\longrightarrow 3CaCO_3+Ca_2(Mg,Fe)_5[Si_4O_{11}]_2[OH]_2+2SiO_2$$

当辉石蚀变形成角闪石的同时，斜长石发生分解，形成黝帘石 $Ca_2Al_3Si_3O_{12}[OH]$和钠长石 $Na[AlSi_3O_8]$，即发生钠黝帘石化：

$$3Na[AlSi_3O_8]\cdot Ca[Al_2Si_2O_8]+Ca[OH]_2$$
$$\longrightarrow 2Ca_2Al_3Si_3O_{12}[OH]+3Na[AlSi_3O_8]$$

地信网论坛
BBS.35001.COM

如果周围介质中 Fe_2O_3 含量较高时，则 Fe^{3+} 可以与 Al^{3+} 发生置换形成绿帘石 $Ca_2(Al,Fe)_3Si_3O_{12}[OH]$。

12.1.3 中性岩

SiO_2 含量比基性岩增多，一般在52—65%之间。Al_2O_3 为16—17%，比基性岩略高。FeO、Fe_2O_3 和MgO约30%，CaO约6%，Na_2O 达3%，K_2O 约2%左右，比一般基性岩显著增多。在矿物成分上铁镁矿物减少，约占30%。主要为角闪石，其次是辉石和黑云母。硅铝矿物显著增多，主要为中性长石（指含30—50%钙长石和70—50%钠长石的类质同象混合物），有时出现少量钾长石和石英。金属矿物有磁铁矿、钛铁矿，另外还有磷灰石和榍石 $CaTiSiO_5$。代表性的岩石是闪长岩、闪长玢岩（指浅成相的具斑状结构的闪长岩，斑晶以斜长石和暗色矿物为主，基质是闪长岩）和安山岩。后者为火山喷出岩，与玄武岩一样，也是分布最广的火山岩之一。中性岩在地表分布的面积与基性岩类似。闪长岩占岩浆岩分布面积约2%，而安山岩则占23%左右。与中性岩有关的矿产有Fe、Cu、Au等金属矿床，如我国湖北大冶铁矿、安徽铜官山铜矿等。

中性岩在热液作用下，所发生的蚀变主要有钠长石化、绿帘石化、绿泥石化、阳起石化等。其化学反应类似上述基性岩。

12.1.4 酸性岩

SiO_2 含量高，达65—75%，属于硅酸过饱和。FeO、Fe_2O_3、MgO一般均低于2%，CaO比中性岩少，低于3%，Na_2O 和 K_2O 含量增多，约为6—8%。在矿物成分上铁镁矿物明显减少，含量在15%以下，一般在5—10%之间。主要有黑云母和角闪石，而辉石很少见。硅铝矿物含量大大超过铁镁矿物，除了酸性斜长石（指 SiO_2 含量在60%以上的斜长石）外，还出现大量钾长石和石英。石英含量约占20%以上。因此本类岩石的矿物成分约90%左右是由石英、钾长石和酸性斜长石组成，具有颜色浅、比

地信网论坛
BBS.35001.COM

重小的特征。酸性岩的代表性岩石是花岗岩、花岗斑岩（具斑状结构，斑晶以钾长石和石英为主）和流纹岩，后者为火山喷出岩。花岗岩的分布很广，特别在大陆地壳，几乎占所有岩浆岩分布面积的50%以上。由于花岗岩往往是多期、多阶段、多成因的若干个岩体复合在一起，组成复杂的复式岩体，因此它具有特殊的含矿性，成为Fe、Cu、W、Be、Nb、Ta等矿产的主要母岩，如我国广东、广西、江西、福建等地均有广泛分布。

与矿产关系密切的花岗岩往往蚀变作用强烈，发生一系列的化学反应，主要有斜长石的黝帘石化，黑云母的绿泥石化，如

$$2\underset{\text{黑云母}}{K(Mg,Fe)_3[AlSi_3O_{10}][OH]_2} + 4H^+ \longrightarrow \underset{\text{绿泥石}}{Al(Mg,Fe)_5[AlSi_3O_{10}][OH]_8} + (Mg,Fe)^{2+} + 2K^+ + 3SiO_2$$

这种反应实际上是H^+与其它阳离子交代反应的结果。还有正长石的绢云母化（具丝绢光泽的隐晶质白云母叫绢云母。二者的化学分子式相同，为$KAl_2[AlSi_3O_{10}][OH]_2$），是水解作用的结果：

$$3K[AlSi_3O_8] + H_2O \longrightarrow KAl_2[AlSi_3O_{10}][OH]_2 + K_2O + 6SiO_2$$

当花岗岩类遭受高温热液作用时，则钾长石分解形成白云母和石英的集合体，即产生云英岩化。同时，还可形成含挥发分的矿物，如黄玉$Al_2SiO_4F_2$，即黄玉化，因高温热液中经常含有挥发组分HF、F、Cl、B等。云英岩化、黄玉化的化学反应如下：

$$3K[AlSi_3O_8] + 2HF \longrightarrow KAl_2[AlSi_3O_{10}][OH]_2 + 2KF + 6SiO_2$$

$$2K[AlSi_3O_8] + 4HF \longrightarrow Al_2SiO_4F_2 + 2KF + 2H_2O + 5SiO_2$$

这些围岩蚀变常与W、Sn、Be、Nb、Ta等矿产密切有关。

12.1.5 碱性岩

SiO_2含量一般接近或低于中性岩，属SiO_2不饱和，Fe_2O_3、FeO的含量通常在2—4%左右，CaO和MgO的含量较低，一般约为1—2%左右。化学成分上的显著特点是富含碱质，Na_2O

地信网论坛
BBS.35001.COM

为5—10%，K_2O为4—6%左右，$Na_2O+K_2O>Al_2O_3$(分子数)。在矿物成分上不含石英，而以出现似长石（霞石、方钠石等）为主要特征，其含量达20%。此外，浅色矿物还有碱性长石，含量约60%左右。铁镁矿物有碱性辉石、碱性角闪石以及富铁云母，含量通常在15—20%。此类岩石中常富集稀有元素如Nb、Ta、Ti和稀土元素以及放射性元素等。

碱性岩的岩石颜色较浅，一般为浅灰色或淡红色。岩体一般较小。在地壳中碱性岩的分布也较稀少，出露面积还不及整个岩浆岩的1%。但岩性复杂，岩石种类之间差别也较大。

碱性岩的代表性岩石是霞石正长岩。

从岩浆岩在整个地壳中的分布来看，分布最广的是基性岩和酸性岩，即玄武岩和花岗岩。因此，它们的矿物组成和化学组分基本上可以反映整个岩浆岩的特点。

岩浆岩主要由橄榄石、辉石、角闪石、云母、长石和石英等六种矿物组成。它们之间的关系如图12.1所示。

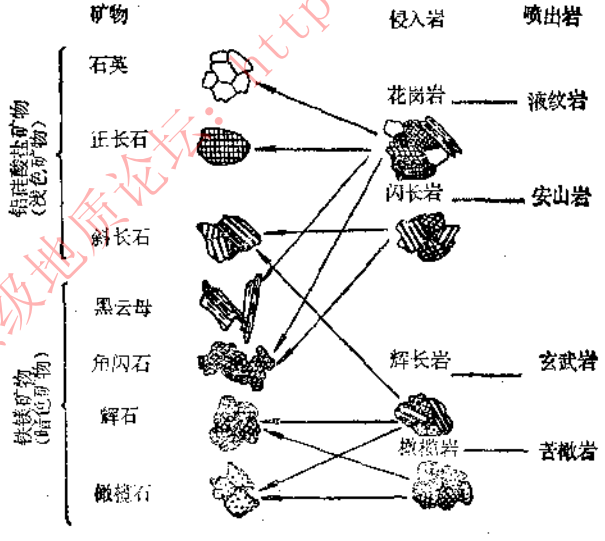


图 12.1 不同类型岩浆岩的主要矿物组成

顶级地质论坛 http://bbs.35001.com

地信网论坛
BBS.35001.COM

如果根据不同类型岩浆岩中钙长石和钠长石的相对含量，则它们之间的关系如图 12.2。

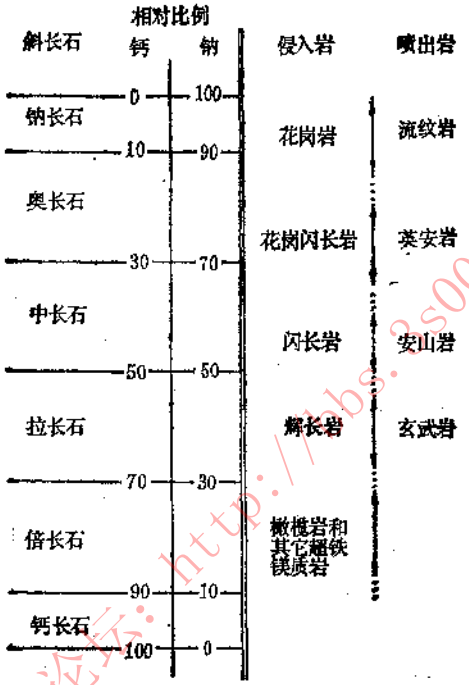


图 12.2 不同类型岩浆岩中钙长石和钠长石的相对含量

12.2 岩浆岩的化学组分[4]

岩浆岩的化学组分反映了岩浆的化学组分特点及其主要变化趋势，但它们之间并不完全等同。因为在岩浆结晶分异或火山喷发过程中，岩浆的挥发分不同程度地散失掉。

从岩浆岩的化学组分来看，下列八种元素 O、Si、Al、Fe、Ca、Na、K和 Mg 占优势。它们占整个岩浆岩化学组分的 98% 以上，而其余元素仅占 1%左右（表 12.1）。

顶级地质论坛：http://bbs.35001.com/

地信网论坛
BBS.35001.COM

表 12.1 岩浆岩的主要化学组分(重量%)

元 素	含 量	氧化物	含 量
O	46.59	SiO_2	59.12
Si	27.72	Al_2O_3	15.34
Al	8.13	Fe_2O_3	3.08
Fe	5.0	FeO	3.80
Ca	3.63	CaO	5.08
Na	2.85	Na_2O	3.84
K	2.60	K_2O	3.13
Mg	2.09	MgO	3.49

如果从不同类型岩浆岩的化学组分来看，这八种元素的分配如表 12.2 和图 12.3 所示。从表 12.2 图 12.3 可以看出，由超基

表 12.2 不同类型岩浆岩中的主要化学元素(%)

元素 / 岩石	O	Si	Al	Mg	Fe	Ca	Na	K
超基性岩	42.50	19.00	0.45	25.90	8.85	0.70	0.57	0.03
基性岩	43.50	24.00	8.76	4.50	8.56	6.72	1.94	0.83
中性岩	46.00	26.00	8.85	2.18	5.85	4.65	3.00	2.30
酸性岩	48.70	32.30	7.70	0.56	2.70	1.58	2.77	3.34

性岩——基性岩——中性岩——酸性岩，O、Si、Al、Na、K是增高趋势，而 Mg、Fe、Ca 则是降低趋势，因为超基性岩、基性岩主要由Mg、Fe、Ca 的硅酸盐矿物组成，而中酸性岩主要由含 Na、K 的铝硅酸盐矿物组成。

岩浆岩的化学组成如果以氧化物表示，则 SiO_2 含量最高，Al_2O_3 次之（见表 12.1）。随岩浆岩的酸性增强，SiO_2 与其它氧化物之间显出一定的相关关系。图 12.4，即 SiO_2 与 Al_2O_3、Na_2O、K_2O之间是正消长关系，而与 FeO、Fe_2O_3、CaO、MgO 之间是反消长关系，特别 MgO 的变化更明显。

地信网论坛
BBS.35001.COM

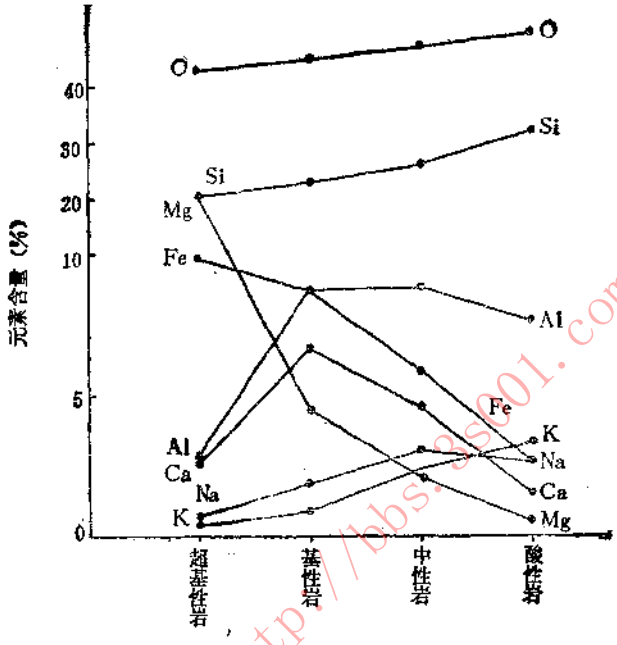


图 12.3 不同类型岩浆岩中主要化学元素的变化趋势

12.3 岩浆的性质[1,3--8,10,11]

根据对现代火山熔岩流的直接观察和对岩浆岩的分析对比，认为岩浆是在地壳深处产生的，含有一定数量挥发组分的高温粘稠硅酸盐熔融体。随岩石学研究的深入和成岩模拟实验的发展，并根据不同类型岩浆岩的天然分布，推断原始岩浆是多源的，是在地球不同圈层内，由于各种地质作用而形成的。原始岩浆有：

超基性岩浆 大多数超基性岩是由超基性岩浆结晶而成。当地幔软流层向上对流，上升到一定位置时，由于负荷压力降低，或由于溶解于体系中的水含量增加，便开始产生熔融形成超基性岩浆，其成分相当于二辉橄榄岩。

基性岩浆 在深约 75 km 的上地幔层内，温度高达 1300℃

地信网论坛
BBS.3S001.COM

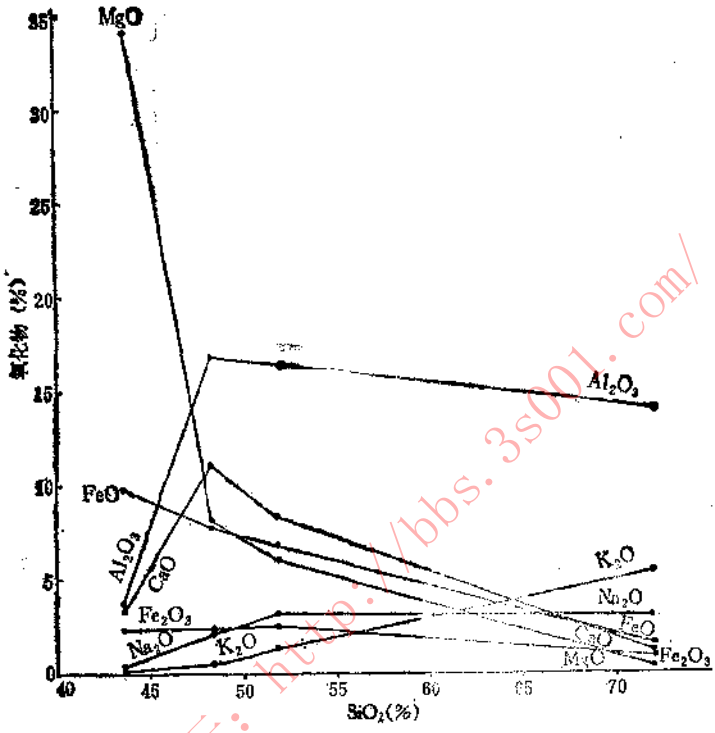


图 12.4 岩浆岩中 SiO_2 与其它氧化物之间的关系

时，地幔发生分融，其中易熔部分为玄武岩浆即基性岩浆，而难熔部分为纯橄榄岩，残留在上地幔中，或其部分碎块呈包体形式被已熔的玄武岩浆携带出来。

中性岩浆 大洋地壳及其上覆沉积物向下俯冲，深达约 90km 时，由于温度和压力的增高，玄武岩组合转变为在高压下稳定的榴辉岩组合，并使局部分熔，形成安山岩浆即中性岩浆，难熔部分为榴辉岩，继续向下俯冲。

酸性岩浆 大陆地壳中下部的岩石（约 10—20km 深处），当温度达 650℃以上时，开始熔融，形成酸性岩浆，具花岗岩组分。这种作用称为重熔作用或深熔作用。另外超基性、基性岩浆

地信网论坛
BBS.35001.COM

的结晶分异作用，使岩浆的MgO、FeO、CaO减少，而SiO_2、Al_2O_3、Na_2O和K_2O增加，也形成酸性岩浆。

无论超基性、基性岩浆，还是中酸性岩浆，它们的主要造岩元素是相同的，只是在数量上有差别。另外，它们的结构基本单位是相同的，均由硅氧四面体$[SiO_4]^{4-}$以不同方式结合。

岩浆的许多性质取决于其化学组分及其变化。

12.3.1 岩浆的化学组分

岩浆的化学组分大体上由三部分组成：

1．造岩元素

以O、Si、Al、Fe、Ca、Mg、Na、K为主，占整个岩浆组分的98%以上，这八种元素的迁移和富集直接影响岩浆的酸碱性，即Mg、Fe、Ca富集时为超基性、基性岩浆，O、Si、Al、Na、K富集时为中酸性岩浆，富集Na和K时为碱性岩浆。这种变化趋势与岩浆岩是一致的。正好说明主要不同类型的岩浆岩是由相应的岩浆结晶而成。

岩浆结晶分异作用（即随温度下降，岩浆中部分元素先结晶形成矿物，并与残余岩浆发生分离的现象）的方向主要是降温降压趋势。在此过程中有不同矿物先后晶出，因此相应地反映出主要造岩元素在不同阶段的富集和共生组合。从主要造岩矿物的结晶顺序来看，表现出两种结晶系列，一种是不连续反应系列，另一种是连续反应系列（图12.5）。

不连续反应系列是指在岩浆结晶过程中，先结晶的矿物再与岩浆相互作用，在一定温度范围内形成晶体结构不同的另一种矿物，例如Mg-Fe矿物的结晶。高温岩浆（1300℃以上）开始结晶时，首先晶出橄榄石$(Mg,Fe)_2SiO_4$。随温度降低，橄榄石变为不稳定，与岩浆相互作用形成斜方辉石：

$$(Mg,Fe)_2SiO_4+SiO_2\longrightarrow 2(Mg,Fe)SiO_3$$

随着富Mg、Fe矿物的结晶，残余岩浆中Ca的浓度相对增高，与斜方辉石起反应可形成单斜辉石：

地信网论坛
BBS.35001.COM

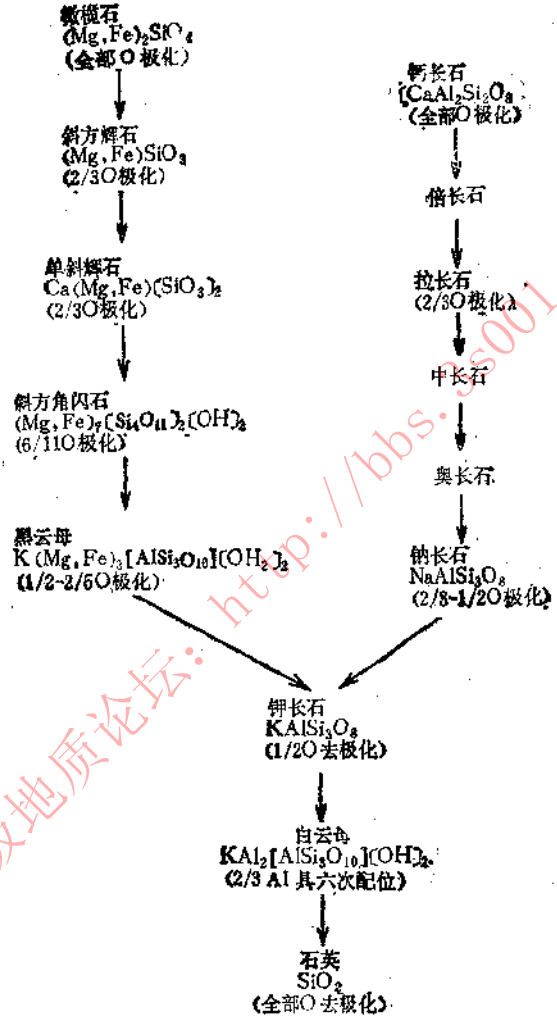


图 12.5 岩浆作用中的反应系列

$$2(Mg,Fe)SiO_3 + Ca_2SiO_4 + SiO_2 \longrightarrow 2Ca(Mg,Fe)(SiO_3)_2$$

岩浆继续分异，其中 Mg、Fe、Ca 含量减少，而 H_2O、Al、K、Na 相

顶级地质论坛：http://bbs.35001.com/

地信网论坛
BBS.35001.COM

对含量增加。当 Ca 含量很少时，则斜方辉石与岩浆反应形成斜方角闪石：

$$7(Mg,Fe)SiO_3 + SiO_2 + H_2O \longrightarrow (Mg,Fe)_7[Si_4O_{11}]_2[OH]_2$$

斜方角闪石与岩浆继续反应，则形成黑云母：

$$2(Mg,Fe)_7[Si_4O_{11}]_2[OH]_2 + 2K_2O + 2Al_2O_3 + 4H_2O \longrightarrow 4k(Mg,Fe)_3[AlSi_3O_{10}][OH]_2 + 2(Mg,Fe)[OH]_2 + 4SiO_2$$

岩浆温度继续下降，钾的相对含量进一步增高，此时钾长石开始晶出。但钾长石不是已晶出矿物与岩浆反应的产物，而是和黑云母、钠长石呈共结关系。钾长石水解可形成白云母和石英：

$$3KAlSi_3O_8 + H_2O \longrightarrow KAl_2[AlSi_3O_{10}][OH]_2 + 6SiO_2 + K_2O$$

从不连续反应的结晶矿物来看，只有角闪石和黑云母含有少量 H_2O，前者约含 2.8%，后者含 0.89—4.64%。其它矿物均不含 H_2O。它们的晶体结构互不相同，依次为：橄榄石是岛状 $[SiO_4]^{4-}$，辉石单链状 $[Si_2O_6]^{4-}$，角闪石双链状 $[Si_4O_{11}]^{6-}$，云母层状 $[AlSi_3O_{10}]^{5-}$，石英架状 SiO_2。

岩浆的结晶分异作用除不连续反应系列外，还有连续反应系列，如斜长石系列矿物钙长石和钠长石的结晶分异。钙长石和钠长石形成连续固溶体系列，即二者在液态或固态下均可无限混溶。下面以钙长石和钠长石系列的相图来说明，图 12.6。

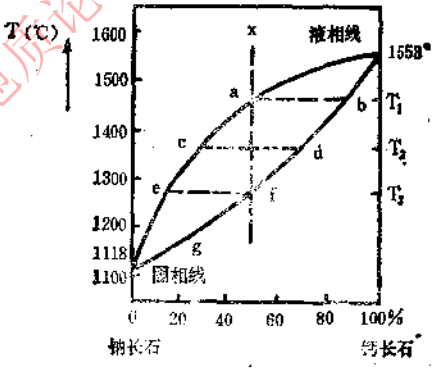


图 12.6 钙长石-钠长石相图

地信网论坛
BBS.35001.COM

相图的端元组分为钠长石和钙长石。在不含 H_2O 的情况下，钙长石的熔点为 1553℃，钠长石的熔点为 1118℃。由于二者可以任意比例相互混溶，所以图中的固相线和液相线均为连续曲线。液相线是指岩浆开始结晶的曲线，固相线是指固体物质开始熔融的曲线。液相线和固相线之间的范围为固相和液相共存。当岩浆温度下降至 T_1 时，开始结晶。岩浆的组成由 x 变为 a，晶体的组成为 b。由图 12.6 看出，a 的组成与 x 相同，即含钙长石 50%，钠长石 50%。b 的组成较熔体富含钙长石，约 80%，钠长石 20%。当温度继续下降至 T_2，液相组成改变至 c，与其平衡的晶体成为 d，是晶体 b 与岩浆不断反应沿固相线移动至 d，此时熔体和晶体的组成都向富含钠长石成分的方向变化，晶体与熔体之间的量比相应为 $cc' : c'd$。温度下降至 T_3 时，液相组成改变至 e，晶体组成改变至 f，此时晶体 f 的组成与原始熔体相同，熔体数量为无限小。温度再继续下降，则全部结晶为固相钠长石。

当压力增加时，钙长石-钠长石系列的液相线、固相线均向下移动，熔点降低（图 12.7）。

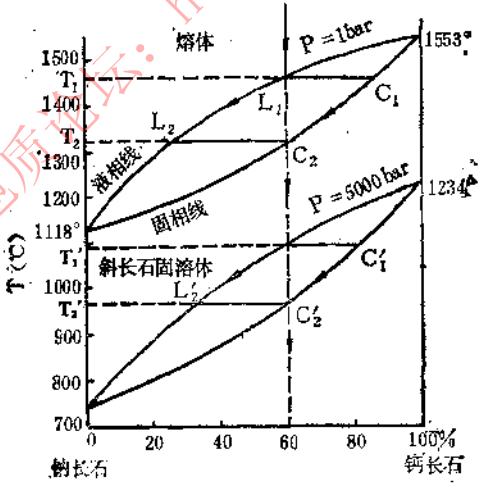


图 12.7 1 bar和5000bar时钙长石-钠长石系列相图

地信网论坛
BBS.35001.COM

图 12.7 说明，岩浆熔体组成为 x，压力 $P=1$ 时，液相线温度为 T_1，$P_{H_2O}=5000$ bar 时，温度由 T_1 下降至 T_1'。结晶结束的温度也由 T_2 降至 T_2'。同样，在水压作用下，固体熔融温度也会降低。

如果岩浆冷却速度较快，没有足够时间与先结晶的钙长石反应，结果钙长石保留有残余体，其外围结晶有钠长石，使斜长石形成里外不均一的环带结构，即内部相对基性（钙长石）外部相对酸性（钠长石）。图 12.8 这种环带结构在中性长石中最发育，因在这段组成范围内，液相线和固相线之间距离最大，也就是说，在此区间内晶体与熔体完全反应所需时间最长，因此最有利于形成明显的环带结构。如果岩浆温度迅速冷却，直接到达固相线，斜长石快速结晶，则环带结构不发育。

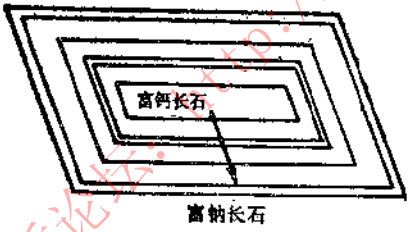


图 12.8 斜长石的环带结构示意图

由上述反应系列可以看出，主要造岩元素的析出顺序大体上是Mg—Fe—Ca—Na—K。这种顺序反映出一定的规律性，如表 12.3，即随 Mg—Fe—Ca—Na—K 的析出顺序，显出离子半径增大，电价降低，能量系数、离子电位、电负性均减小。

为什么岩浆开始结晶时，Mg 首先进入矿物晶格形成正硅酸盐 Mg_2SiO_4，而不是偏硅酸盐或其他元素的硅酸盐呢？根据晶体化学理论，在高温岩浆中（温度高于 1300℃）首先熔离析出 CaO（熔点 2580℃）和 MgO（熔点 2800℃）（Н.В.Белов,1963）。

地信网论坛
BBS.35001.COM

表 12.3 一些地球化学参数

元素	Mg	Fe	Ca	Na	K
半径(Å)	0.72	0.78	1.00	1.02	1.38
电价	2	2	2	1	1
能量系数	2.15	2.12	1.75	0.45	0.36
离子电位	2.77	2.56	2.00	0.98	0.72
电负性	1.23	1.64	1.04	1.01	0.91

它们的晶体结构是八面体，Mg 八面体中 O—O 之间棱长 2.9—3.0Å，Ca 八面体中棱长 3.5—3.8Å；另一方面，在高温岩浆中 Si 以正硅酸$〔SiO_4〕^{4-}$为主，其后随温度下降，$〔SiO_3〕^{2-}$才增加，但它们都是弱酸根，不与强碱性的Na^+、K^+结合，而趋向与碱土族的Mg^{2+}、Ca^{2+}结合。但是$〔SiO_4〕^{4-}$中 O—O 之间的棱长为 2.6—2.7Å，与 MgO 八面体的棱长较接近，而与 CaO 八面体的棱长相差较长，因此有利于与 MgO 首先结合，形成Mg_2SiO_4。其后，随岩浆演化分异，硅氧四面体之间共用的氧越来越多，使其聚合程度增高，出现相应的硅酸根$〔SiO_3〕^{2-}$、$〔Si_4O_{11}〕^{6-}$、$〔Si_2O_5〕^{2-}$，其酸性增强，除与Mg^{2+}、Fe^{2+}结合外，还与Ca^{2+}、Na^+、K结合，形成辉石、角闪石、云母等。

另外上述造岩元素的析出顺序与氧的极化和去极化作用也是密切有关的。在岩浆中氧的能量状态有一定数值，对每一氧原子来说，平均值一致。岩浆开始结晶时，由于氧与不同原子结合，这种一致状态就发生变化。按照极化理论，离子极化程度愈高，则离子带入晶格的能量也愈大。在硅酸盐晶格中氧的位置有三种形式：在两个硅原子之间 Si—O—Si，在硅和铝之间 Si—O—Al，在硅和三个镁或铁之间 Si—O—3(Mg,Fe)。它们的极化系数分别为$\beta_{Si^{4+}}=26$，$\beta_{Al^{3+}}=9.2$，$\beta_{Mg^{2+}}=3.3$。

对称地位于两个硅原子之间的氧，电子云显然不会向任何一边偏移，即不发生极化。位于硅和铝之间以及硅和三个镁或铁之

地信网论坛
BBS.35001.COM

间的氧，发生强烈的极化，并且其极化程度大体相近，因为 $\beta_{Al^{3+}} = 9.2$，$3\beta_{Mg^{2+}} = 9.9$。于是，在结晶的瞬息，氧就发生了不同程度的极化。由于极化离子带入晶格的能量大于非极化离子带入晶格的能量，显然在结晶时刻，离子的极化程度愈高，则极化离子所占百分数愈大，形成晶格的能量也愈大。因此，当晶格中大部分氧原子位于硅和镁或硅和铝之间时，大部分氧被极化，结晶也就愈早。如果氧的极化程度大致相同，则某结晶时间大体相同。所以随着上述反应系列进行的方向，极化氧离子数依次减少，而去极化氧离子数增加，见图 12.5。黑云母和白云母中去极化的氧相同，但往往白云母的结晶晚于黑云母和钾长石。这与白云母中有 2/3 铝的配位数为 6 有关。因为配位数的增加，使带入晶格的能量减少，相应就晚结晶。

从岩浆熔体结晶过程中组分之间酸碱相互作用的特点来看，同样也是 Mg、Fe 正硅酸盐比其它元素硅酸盐及偏硅酸盐先结晶。以玄武岩浆为例。从玄武岩浆最先结晶的非硅酸盐矿物相是磁铁矿。这已从夏威夷火山熔体形成的玄武岩熔融实验得到证明，见表 12.4。

表 12.4 夏威夷玄武岩熔融实验

熔体	温度(℃)
开始熔融	750—800
角闪石、斜长石、橄石、磁铁矿＋熔体	
角闪石、橄石、磁铁矿＋熔体	815
角闪石、磁铁矿＋熔体	875
辉石、角闪石、磁铁矿＋熔体	925
辉石、橄榄石、磁铁矿＋熔体	975
橄榄石、磁铁矿＋熔体	1090
完全熔融	1125

通常认为决定磁铁矿结晶的重要因素之一是氧分压。在深部条件下岩浆演化是在碱积极参与下进行的。碱能改变氧分压。岩浆中碱的富集使部分 Fe 由结合状态转变为游离金属氧化物。如

地信网论坛
BBS.3S001.COM

下列反应

$$2FeO+\frac{1}{2}O_2\rightleftharpoons Fe_2O_3$$

当氧分压更低时，磁铁矿开始结晶。弱碱特别是水，具有使氧分压降低的作用。水压的增大使磁铁矿先于橄榄石结晶。

橄榄石的结晶取决于下列因素。玄武岩熔体中 SiO_2 的含量介于 40—50%（mol）之间。当熔体中 $SiO_2>33.3\%$（mol）时，则硅酸盐熔体由不同聚合络合物组成，既有正硅酸盐，又有具 SiO_2 结构的集合体。当 $SiO_2=33.3\%$（mol）时，熔体中正硅酸盐的浓度达最大值。正硅酸盐是 SiO_2 中和作用的临界产物，因此可以把它看作是硅酸的中性盐。而其余硅酸盐都是酸性盐。可以根据硅酸络阴离子中桥氧原子数（O^0）与非桥氧原子数（O^-）的比值来判断这些酸性盐的酸度。比值高者酸性强，比值低者酸性弱。按照多组分熔体中酸碱相互作用的原则，具高 O^0/O^- 比值的复阴离子与更强的碱如 K_2O、Na_2O、CaO 结合，而正硅酸盐和具低 O^0/O^- 比值的阴离子与更弱的碱如 FeO、MgO 结合。因此在玄武岩熔体中 FeO 和 MgO 进入 $(Fe,Mg)_2SiO_4$ 分子中，而对 CaO 来说，则难以存在这种形式。因此才有可能结晶出橄榄石。须指出，橄榄石的含铁性也取决于熔体的酸碱性。碱含量高，明显使橄榄石中的 Fe 含量增加。

在岩浆结晶时，组分之间酸碱相互作用过程中 Al_2O_3 起有特殊作用。由于 Al 具有两性和类质同象置换 Si 的性能，因此硅酸盐熔体中的 Al 处于六次配位或四次配位，起有酸或碱的作用。从对硅酸盐中 Al_2O_3 的结构位置分析得出结论，AlO_4^{5-} 与 SiO_4^{4-} 的类质同象置换只有在架状结构中是可能的。在架状结构中这些四面体的结晶化学差异，由于它们在结构中的相互交换而被抵消。但是无论在链状或带状硅酸盐中这种类质同象置换就不会出现。因此在玄武岩浆结晶最初阶段，所有 Al_2O_3 处于游离的氧化物状态或尖晶石型集合体中。在这些集合体中 Al_2O_3 的弱酸性被弱碱 FeO 和 MgO 中和。从熔体中随橄榄石和部分辉石带出 Fe 和 Mg

地信网论坛
BBS.35001.COM

之后，熔体中强碱浓度首先是 CaO 显著增加。熔体中所增碱性，由于 Al^{3+} 转为四次配位而被抵消，因为四次配位 Al 显出更强酸性。Al^{3+} 转变为四次配位的判据是斜长石开始结晶。

斜长石的结晶主要取决于熔体中的 H_2O 含量。例如在无水条件下，斜长石作为最先的矿物相结晶。当 H_2O 含量为 2%（重量）时，与斜长石同时结晶辉石；而 H_2O 含量为 4%（重量）时，斜长石晚于辉石结晶。说明熔体中 H_2O 含量的增加，不利于斜长石的结晶。因为比 Al_2O_3 碱性强的 H_2O，使 Al_2O_3 转为六次配位，缩小了斜长石的结晶场。

实验证明，矿物自岩浆熔体中晶出的顺序不仅受相平衡和分异作用的简单原理所支配，而且还受质量作用定律和温度压力的制约。如果 FeO 的浓度大于 MgO，则镁橄榄石 Mg_2SiO_4 的结晶晚于铁橄榄石 Fe_2SiO_4。又如，同样的熔体。在 1000bar 的水蒸汽压力（相当于熔体含 3%左右的 H_2O）和高氧分压（利用赤铁矿-磁铁矿缓冲剂）下，矿物的结晶顺序是：磁铁矿（1200℃以上），辉石（1095℃）和斜长石（1065℃）。但在低氧分压条件（以铁橄榄石-磁铁矿-石英或者自然铁-磁铁矿为缓冲剂）下，则结晶顺序为：辉石(1040℃)，斜长石(1015℃)，磁铁矿(1010℃)。因此，根据自然界的矿物组合来分析判断主要造岩元素的析出顺序时，应结合具体的地质条件。

2．成矿元素

主要有 Pt 族元素、Cr、Ni、V、Ti、Co 等，与超基性、基性岩浆密切有关。另有 W、Sn、Nb、Ta、Zr、Hf、TR 等，与中酸性、碱性岩浆有关。此外还有其它一些成矿元素及微量元素均有不同程度地分布（表 12.5）。

Pt 族元素 Pt 族元素包括 Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt。从岩浆岩中 Pt族元素的分布来看，在基性岩中为 0.02ppm，超基性岩中 0.05ppm，中酸性岩中 0.005ppm，这表明 Pt 族元素的富集和成矿作用与基性、超基性岩浆有关。到目前为止，有经济价值的 Pt 族矿床多见于基性-超基性杂岩体中或其附近，且经

地信网论坛
BBS.35001.COM

表 12.5 不同类型岩浆岩中微量元素的分布(ppm)

元素	超基性岩	基性岩	中性岩	酸性岩	元素	超基性岩	基性岩	中性岩	酸性岩
Li	0.5	15	20	40	Y	—	20	—	34
Be	0.2	0.4	1.8	5.5	Zr	30	100	260	200
B	1	5	15	15	Nb	1	20	20	20
C	100	100	200	300	Mo	0.2	1.4	0.9	1
N	6	18	22	20	Pd	0.12	0.019	—	0.01
F	100	370	500	800	Ag	0.05	0.1	0.07	0.05
P	170	1400	1600	700	Cd	0.05	0.19	—	0.1
S	100	300	200	400	In	0.013	0.22	—	0.26
Cl	50	50	100	240	Sn	0.5	1.5	—	3
Sc	5	24	2.5	3	Sb	0.1	1	0.2	0.26
Ti	300	9000	8000	2300	Te	0.001	0.001	0.001	0.001
V	40	200	100	40	I	0.01	0.5	0.3	0.4
Cr	2000	200	50	25	Cs	0.1	1	—	5
Mn	1500	2000	1200	600	Ba	1	300	650	830
Co	200	45	10	5	La	—	27	—	60
Ni	2000	160	55	8	Ce	—	4.5	—	100
Cu	20	100	35	20	Pr	—	4	—	12
Zn	30	130	72	60	Nd	—	20	—	46
Ga	2	18	20	20	Sm	—	5	—	9
Ge	1	1.5	1.5	1.4	Eu	0.01	1	—	1.5
As	0.5	2	2.4	1.5	Gd	—	5	—	9
Se	0.05	0.05	0.05	0.05	Tb	—	0.8	—	2.5
Br	0.5	3	4.5	1.7	Dy	0.05	2	—	6.7
Rb	2	45	100	200	Ho	—	1	—	2
Sr	10	440	800	300	Er	—	2	—	4
Tu	—	0.2	—	0.3	Au	0.005	0.004	—	0.0045
Yb	—	2	—	4	Hg	0.01	0.09	—	0.08
Lu	—	0.6	—	1	Tl	0.01	0.2	0.5	1.5
Hf	0.1	1	1	1	Pb	0.1	8	15	20
Ta	0.018	0.48	0.7	3.5	B	0.001	0.007	0.01	0.01
W	0.1	1	1	1.5	Po	—	—	0.01	—
Re	—	0.00071	—	0.00067	Th	0.005	3	7	18
Ir	—	—	—	0.0063	U	0.003	0.5	1.8	3.5
Pt	0.2	0.1	—	—					

顶级地质论坛 http://bbs.35001.com/

地信网论坛
BBS.35001.COM

常与岩浆型硫化镍、铬铁矿矿床共生。

在纯橄榄岩、橄榄岩结晶后期，由于岩浆中 Fe 的富集，Pt 可形成粗铂矿（Pt,Fe），铁铂矿 PtFe，其中 Ir、Pd、Ru、Rh、Cu、Ni 以类质同象杂质存在。另外 Ir、Os 富集时，可形成铱锇矿(Ir,Os)，锇铱矿（Os,Ir），其中 Ru、Rh、Pt、Fe、呈类质同象存在。这些矿物多与铬铁矿 $FeCr_2O_4$ 伴生，但不一定是相互制约的。基性岩浆中当 S、As 富集时，Pd、Pt 可形成钯铂矿（Pt,Pd）、砷铂矿 $PtAs_2$ 和硫铂矿 PtS_2，其中有 Co、Ni、Cu 杂质混入。这些矿物常与磁黄铁矿 FeS、镍黄铁矿$(Fe,Ni)_9S_8$、黄铜矿 $CuFeS_2$ 共生，而很少与铬铁矿共生。

Cr 根据 Cr 在岩浆岩中的分布，可知 Cr 富集在超基性岩浆中（表 12.6）。随岩浆的结晶分异，Cr 含量逐渐下降。至酸性

表 12.6 岩浆岩中Cr的平均含量(ppm)

岩石类型	名 称	Cr
超基性岩	纯橄榄岩	3650
	橄榄岩	3100
	辉石岩	2600
基性岩	苏长岩	710
	辉长岩	370
中性岩	闪长岩	78
	石英闪长岩	33
	花岗闪长岩	50
酸性岩	花岗岩	10

岩浆中则仅有 Cr 的痕迹。Cr 既亲铁又亲氧，在岩浆中呈 Cr^{3+} 形式。当岩浆开始结晶，Fe、Mg 富集时，则 Cr^{3+} 形成铬尖晶石类矿物 $(Mg,Fe,Mn)(Cr,Al,Fe,Mn)_2O_4$，结晶时间近似橄榄石。铬铁矿 $FeCr_2O_4$ 是 Cr 的主要存在形式。随铬铁矿的结晶析出，岩浆中 Cr^{3+} 的浓度显著下降，难以形成自己的独立矿物，而是以痕量元素存在于橄榄石和辉石中。

顶级地质论坛：http://bbs.35001.com/

地信网论坛
BBS.35001.COM

Ni 在超基性岩浆中 Ni 的集中和分散与 S 密切有关。如果缺 S 或少 S 时，Ni^{2+} 与 Mg^{2+}、Fe^{2+} 类质同象置换呈分散状态存在于硅酸盐矿物中，如橄榄石、斜方辉石中均有 Ni 存在，前者含 NiO0.1—0.3%，后者含 NiO 达 0.2%。假如岩浆中 S 或 As 的含量高时，则 Ni 以硫化物、砷化物或硫砷化物形式存在，如针硫镍矿 NiS、红镍矿 NiAs，辉砷镍矿 NiAsS 等。Ni 含量低时，常类质同象置换硫化物中的 Fe^{2+}，如含镍黄铁矿 $(Fe,Ni)S_2$、辉镍铁矿 $(Ni,Fe)S_2$、镍黄铁矿 $(Fe,Ni)_9S_8$。另外还可形成辉铁镍矿 $Fe(Ni,Fe)_2S_4$ 及其变种淡红铁镍矿 $FeNi_2S_4$。

V V^{3+} 常与 Fe^{3+} 类质同象置换形成钒钛磁铁矿 $Fe(Fe,V,Ti)_2O_4$。V^{3+}/Fe^{3+} 比值在基性岩浆中最高。随钒钛磁铁矿的结晶，V^{3+} 愈来愈少，V^{3+}/Fe^{3+} 比值减小，因此愈后期形成的磁铁矿中 V^{3+} 愈少。当 V^{3+} 在岩浆中的含量很低时，只能类质同象置换六次配位的 Al^{3+}，而 Fe^{3+} 分散在单斜辉石、角闪石、磁铁矿和石榴石 $Ca_3(Al,Fe,Cr)_2[SiO_4]_3$ 中。

Ti 呈四价 Ti^{4+}。在自然界没有其自然元素。既不呈砷化物，也不呈硫化物。亲氧性很强，但形成的独立硅酸盐矿物很少，因 Ti^{4+} 为六次配位，不利于置换四次配位的 Si^{4+}，而是常与 Fe^{2+}、Fe^{3+}、V^{3+} 形成氧化物，如钒钛磁铁矿 $Fe(Fe,V,Ti)_2O_4$、钛磁铁矿 $Fe(Fe,Ti,V)_2O_4$、钛铁矿 $FeTiO_3$ 或金红石 TiO_2。至于究竟以何种氧化物形式存在，则取决于 Fe^{2+}、Fe^{3+} 含量的多少。当 Fe^{2+} 含量高，Fe^{3+} 含量不足时，多以 $FeTiO_3$ 形式出现。Fe^{2+} 较少，Fe^{3+} 较多时形钛磁铁矿或钒钛磁铁矿。Fe^{2+} 很少而 Fe^{3+} 和 Ti^{4+} 含量高时则形成 TiO_2，并与磁铁矿 Fe_3O_4 共生。当岩浆中 Ti^{4+} 很低，Fe^{3+} 又少时，Ti^{4+} 常以微量元素分散在单斜辉石中。另外 Ti^{4+} 可置换六次配位的 Al^{3+}，因此在辉石、角闪石和黑云母中 Ti^{4+} 呈分散状态存在。但在白云母中 Ti 很少甚至没有，这是由于在富硅质的岩石中，Ti 转移形成榍石 $CaTiSiO_5$。橄榄岩和纯橄榄岩通常不含 Ti，因为在其熔体中 Ti 化合物的溶解度小。而且金红石、榍石很少与镁橄榄石或橄榄石共生。因为它们

地信网论坛
BBS.35001.COM

之间常发生如下化学反应：

$$\underset{\text{镁橄榄石}}{Mg_2SiO_4} + \underset{\text{金红石}}{TiO_2} \rightarrow \underset{\text{顽火辉石}}{MgSiO_3} + \underset{\text{镁钛矿}}{MgTiO_3}$$

$$\underset{\text{橄榄石}}{MgFeSiO_4} + \underset{\text{榍石}}{CaTiSiO_5} \rightarrow \underset{\text{钛铁矿}}{FeTiO_3} + \underset{\text{透辉石}}{CaMgSi_2O_6}$$

因此，在自然界常遇到反应右端的矿物共生组合。另外在高铝介质中也很少有榍石出现，主要由于榍石与高铝物质反应，形成钙长石和金红石的共生：

$$CaTiSiO_5 + Al_2SiO_5 \rightarrow CaAl_2SiO_8 + TiO_2$$

榍石不可能与少见的含镁铁铝榴石共生：

$$CaTiSiO_5 + Fe_3MgAl_2Si_3O_{12} \rightarrow FeTiO_3 + CaAl_2Si_2O_8 + MgFeSi_2O_6$$

TiO_2不仅能够从镁铁硅酸盐中夺取 Fe，而且能从牢固的化合物磁铁矿中夺取 Fe 形成钛铁矿

$$Fe_3O_4 + TiO_2 \rightarrow FeTiO_3 + Fe_2O_3$$

铁尖晶石被 TiO_2 分解也可以形成钛铁矿：

$$FeAl_2O_4 + TiO_2 \rightarrow FeTiO_3 + Al_2O_3$$

由上面叙述可知，在不同条件下可形成不同的含 Ti 矿物组合，同时在某种条件下，又不能形成 Ti 的某种矿物组合。另一方面在不同介质条件下，Ti 的主要矿物之一钛铁矿可以发生分解：

（1）含矽灰石的矽卡岩中出现铁氧化物时，形成新的稳定矿物组合榍石-磁铁矿

$$FeTiO_3 + CaSiO_3 + Fe_2O_3 \rightarrow CaTiSiO_5 + Fe_3O_4$$

这在云霞正长岩及其伟晶岩中经常出现。类似的共生组合也可以下列反应完成：

$$3FeTiO_3 + Ca_3Fe_2Si_3O_{12} + 2Fe_2O_3 \rightarrow 3CaTiSiO_5 + 3Fe_3O_4$$

（2）没有 Fe_2O_3 参与反应，而是 SiO_2 参与反应：

$$FeTiO_3 + CaSiO_3 + SiO_2 \rightarrow CaTiSiO_5 + CaFeSi_2O_6$$

形成榍石和钙铁辉石的组合。

（3）当 Cr_2O_3 含量高时，由于低铁氧化物对 Cr_2O_3 的亲合力比对 TiO_2 强，进行下列反应：

http://bbs.35001.com/

地信网论坛
BBS.35001.COM

$$FeTiO_3 + Cr_2O_3 \rightarrow FeCr_2O_4 + TiO_2$$

因此，铬铁矿床中可观察到铬铁矿和金红石的共生。

（4）钛铁矿被硫化物分解

$$FeTiO_3 + H_2S \rightarrow FeS + TiO_2 + H_2O$$

从自然界观察到的 Ti 主要矿物来看，推断岩浆中的 Ti 可以下列形式存在：Ti^{4+}、TiO^{2+}、TiO_3^{2-} 和 TiO_4^{4-}。如：

Ti^{4+}——金红石、板钛矿、锐钛矿 TiO_2

TiO^{2+}——榍石 $Ca(TiO)SiO_4$

TiO_3^{2-}——钛铁矿 $FeTiO_3$

TiO_4^{4-}——方钛铁矿 Fe_2TiO_4。

TiO^{2+} 和 TiO^{2-} 在能量上比 Ti^{4+} 和 TiO_4^{4-} 稳定，因为前者电荷比后者低。Ti^{4+} 只是在富 SiO_2 和贫碱的熔体中稳定，并形成金红石和石英的组合。如反应：

$$Si_3O_8^{4-} + Ti^{4+} \rightarrow TiO_2 + 3SiO_2$$

TiO_4^{4-} 在碱性强或基性介质中稳定，而在偏硅酸盐熔体中不稳定：

$$TiO_4^{4-} + SiO_3^{2-} \rightarrow TiO_3^{2-} + SiO_4^{4-}$$

以上所述是 Ti 的分布最广和成分较简单的矿物。此外还有几十种碱性钛硅酸盐，钛铌酸盐等稀有矿物，如硅酸钠钛矿 $Na_2Ti_2Si_2O_9$、黑稀金矿 $(Y, Ce, Ca)(Nb,Ta,Ti)_2O_6$ 等。

不论 Ti 分散在造岩矿物中，还是形成其独立矿物，都决定了 Ti 的富集方式，这对寻找工业钛矿床具有重要意义。

Co Co 与 Ni 类似，富集在基性岩浆中，多呈硫砷化物形式存在，如辉砷钴矿 CoAsS、铁硫砷钴矿 $(Co,Fe)AsS$ 等。而在超基性岩浆中，常分散于镁铁硅酸盐中，但比 Ni^{2+} 更分散，因 Ni^{2+} 与 Mg^{2+}、Fe^{2+} 的置换能力较强，如在橄榄石中 Ni:Co = 30:1，而在硫化物中 Ni:Co = 15:1。

Nb 和 Ta 是典型的亲石元素。由于它们具有近似的物理化学和晶体化学性质，所以在地质作用中总是共生在一起的。很多含 Nb 矿物都含有 Ta，同样，含 Ta 矿物中也都含有 Nb。因

地信网论坛
BBS.35001.COM

此 Nb 和 Ta 成为紧密共生的元素对指示剂。在各类岩浆岩中 Nb 的含量比 Ta 高，见表 12.5。而且 Nb、Ta 含量的变化趋势是，自超基性岩向酸性岩尤其碱性岩的方向增加。Nb 在碱性岩中含量最高，而 Ta 在酸性岩中最高。因此可根据 Nb/Ta 比值的变化来判断岩浆分异阶段和岩石的酸碱程度。

在岩浆演化过程中，如果 Nb 和 Ta 的浓度高，则可形成其独立矿物，如铌铁矿 $(Fe,Mn)Nb_2O_6$、钽铁矿 $(Fe,Mn)Ta_2O_6$、铌钇矿 $YNbO_4$ 等。当 Nb、Ta 浓度低不足以形成独立矿物时，常分散存在于 Ti 和 Zr 的矿物中。Nb^{5+} 倾向置换 Ti^{4+}，Ta^{5+} 倾向置换 Zr^{4+}。如在钙钛矿 $CaTiO_3$ 和榍石 $CaTiSiO_5$ 中常有 Nb，因 Nb 与 Ti 进行补偿置换：

$$Nb^{5+} + Na^{+} \longrightarrow Ti^{4+} + Ca^{2+}$$

而在锆石 $ZrSiO_4$ 中常有较多的 Ta，同样 Ta^{5+} 与 Zr^{4+} 进行补偿置换：

$$(Ta,Nb)^{5+} + Fe^{3+} \longrightarrow 2Zr^{4+}$$

$$(Ta,Nb)^{5+} + TR^{3+} \longrightarrow 2Zr^{4+}$$

此外，Nb^{5+} 和 Ta^{5+} 还可与 Fe^{2+}、Mg^{2+}、Al^{3+}、Fe^{3+} 类质同象置换，如：

$$(Nb,Ta)^{5+} + 2Mg^{2+} \longrightarrow 2Fe^{3+} + Al^{3+}$$

因此，在辉石、角闪石、黑云母等矿物中也含有一定量的 Nb 和 Ta。

近年来的成矿实验研究表明，Nb 和 Ta 在岩浆中多呈氟络合物形式迁移，因为在 Nb 和 Ta 的卤素络合物中氟络合物是最稳定的。当 F 离子浓度低时，Nb 和 Ta 还可以氟氧络合物和羟基络合物形式迁移。这些络合物是：$Me_2[(Nb,Ta)F_7]$、$Me[(Nb,Ta)F_6]$、$Me_2[(Nb,Ta)OF_5]$、$Me[(Nb,Ta)OF_4]$、$Me[(Nb,Ta)(F,OH)_6]$、$Me_2[(Nb,Ta)O(OH,F_5)]$等 (Me 代表K、Na、Li、Rb、Cs 等)。

从岩浆岩中 Nb、Ta 的分布来看，主要与酸性岩花岗岩密切有关，也就是说在酸性岩浆中富集。但是随酸性岩浆的分异演化，

地信网论坛
BBS.3S001.COM

在不同阶段 Nb 和 Ta 的富集程度也不同。从我国华南花岗岩的研究资料来看，花岗岩岩浆演化从早期到晚期，Nb 和 Ta 的含量是增加趋势，而 Nb_2O_5/Ta_2O_5 比值是减少趋势（图 12.9）。因

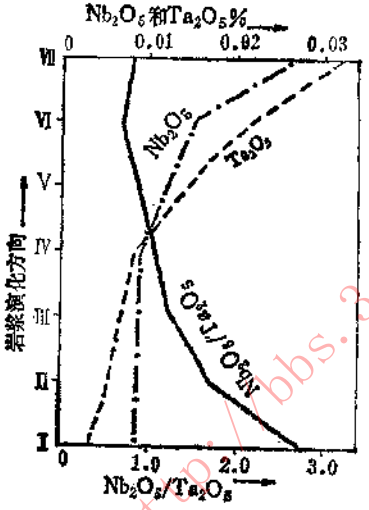


图 12.9　花岗岩浆不同演化阶段 Nb_2O_5 和 Ta_2O_5 及其比值的变化趋势

在早期阶段，花岗岩浆较碱性，而在晚期较酸性，氟等挥发分大量富集，结晶温度也下降。同时实验表明，在酸性介质中钽的氟配合物迁移能力和速度较铌氟配合物大，Nb 为 1.6×10^{-3}mg·atm/h，Ta 为 2.1×10^{-3}mg·atm/h。因此，在晚期花岗岩浆中 Ta 含量较 Nb 高，所以往往在岩体边部 Ta 比 Nb 更富。

3. 挥发组分

根据火山气体和岩浆岩中气液包裹体成分的测定，得知岩浆中的挥发组分有 H_2O、CO_2、HF、HCl、SO_3、H_2S、$B(OH)_3$、NH_3、NH_4、N_2 等。这些挥发分的总量不超过 6%，其中 H_2O 约占 60—90%。根据实验资料，在花岗岩和玄武岩熔体中挥发分的溶解度是不同的，H_2O、HF、SO_3、P_2O_5 的溶解度较大，而 CO_2、HCl、NH_3、N_2、Ar 的溶解度较小。但就总的来说，在地壳深处岩浆

地信网论坛
BBS.3S001.COM

中挥发分的溶解度随压力增加而增大（图 12.10）。

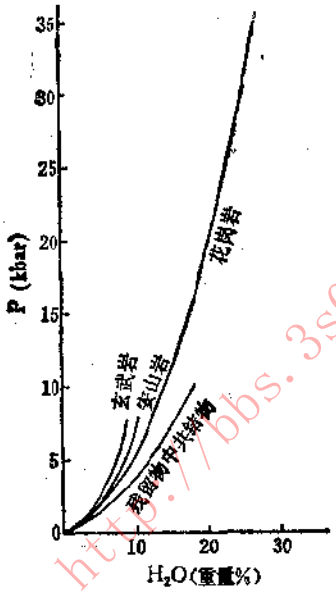


图 12.10 在水饱和的液相线温度下岩石熔体中水的溶解度

如果岩浆上升接近地表时，则其中挥发分的溶解度明显降低，由液相转为气相，使岩浆开始沸腾，产生大量气体，形成使岩浆上升的强大蒸气压力。如果蒸气压力大于上覆岩层的负荷压力，岩浆就能冲出地表，形成火山喷发。

从岩浆的结晶分异来看，由早期到晚期挥发组分愈益富集。它们对一些金属元素（如W、Sn、Mo）和稀有元素（Li、Be、Nb、Ta）的迁移和富集起有重要作用，特别是F、Cl，其影响更显著。

岩浆中的F以HF形式存在。HF像H_2O一样，在岩浆中具有较大溶解度，同样产生了两种很重要的影响，一是使岩浆结晶温度降低，即降低始熔温度，二是使岩浆粘度降低。根据花岗

地信网论坛
BBS.3S001.COM

岩-H_2O-HF 体系的实验资料，在 2.75 kbar 时，在纯水中花岗岩的始熔温度为 665℃，加入 5%的HF 后，始熔温度为 603℃，即始熔温度降低了 62℃。当再增加 HF 时，始熔温度继续下降，但下降速度缓慢（图 12.11）。

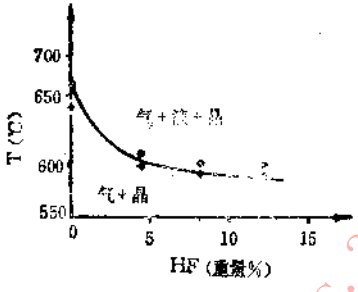


图 12.11 HF 对花岗岩始熔温度的影响

在岩浆结晶分异过程中，晚期花岗岩浆 F 含量高，因而粘度减小，结晶温度降低，速度缓慢，其结果使岩浆结晶分异作用进行充分，岩体分相清楚。而早期花岗岩浆挥发分含量低，结晶分异作用不如晚期明显，因而岩体分相一般不太清楚。

实验证明，在岩浆熔体中 F 是许多成矿元素的搬运剂，以络合物形式进行迁移。如$[BeF_4]^{2-}$、$[NbOF_5]^{2-}$、WF_6、WOF_4、WO_2F_2、$[Sn(F,OH)_6]^{2-}$ 等都是易挥发、易溶解的。因此，随岩浆结晶分异作用的进行，挥发分富集，使残余岩浆中大量富集呈络合物形式迁移的金属元素。当介质条件发生变化时，络合物发生分解，形成这些元素的富集矿化或矿床。例如当岩浆中 Fe^{2+}、Mn^{2+} 相对浓度增高时，呈氟化物或氟氧化物形式迁移的W 发生沉淀，形成黑钨矿和黄玉：

$$WOF_4 + (Fe,Mn)O + 2K[AlSi_3O_8] \longrightarrow$$
$$\underset{\text{黑钨矿}}{(Mn,Fe)WO_4} + \underset{\text{黄玉}}{Al_2SiO_4F_2} + 5SiO_2 + 2KF$$

由于氟化物或氟氧化物的易挥发、易溶解特征，常在岩浆岩体周围出现与矿化有关的氟分散晕（在矿床周围岩石中富集了某

地信网论坛
BBS.35001.COM

种与矿有关的特征性元素的地区叫分散晕）成为一种有效的找矿标志。尤其对稀有元素 Nb、Ta、Be，这种分散晕常常是很稳定的。通常含矿岩体中 F 含量明显升高。如我国华南某含W、Ta、Be 花岗岩体，无论在水平方向或垂直方向，F 含量一般都稳定在 0.03—0.06%之间，局部可达 0.355%。当 F 高含量连续出现时，表明已接近隐伏矿体，这已被许多找矿实践所证明。

岩浆作用中的 CO_2 同样具有重要影响。根据矿物气液包裹体的研究和火山气体分析，以及与天然矿物组合平衡的溶液成分计算，表明以 CO_2 为主的碳化合物是深部流体的重要组成部分。

岩浆阶段的主要含碳结晶相是方解石 $CaCO_3$、白云石 $CaMg\cdot[CO_3]_2$、石墨 C 和金刚石 C 等。石墨和金刚石是碳的同质异象体。石墨是六方晶系，黑色，不透明，良导电体，是最软的矿物之一。自然界的石墨是在高温条件下的还原作用中形成。金刚石是斜方晶系，透明矿物，不导电，是最硬的矿物。与超基性火成岩有关，是在高温高压条件下形成。

硅酸盐熔体中四价碳的存在形式完全取决于它们的结构。实验证明，在高聚合的酸性熔体中（花岗岩型熔体）、二氧化碳只是以 CO_2 分子形式溶解；而在含有大量碱和碱金属的低聚合熔体中，则以 CO_3^{2-} 离子为主要形式。当压力高于 20kbar，存在大量地幔矿物橄榄石$(Mg,Fe)_2SiO_4$和辉石$CaMg[Si_2O_6]$时，CO_2气体变为不稳定。CO_2与这些矿物相互作用，使这些矿物产生部分碳酸盐化。压力高于 20kbar 时，形成白云石，压力更高时形成菱镁矿$MgCO_3$：

$$\underset{\text{辉石}}{CaMg[Si_2O_6]} + 2CO_2 \longrightarrow \underset{\text{白云石}}{CaMg[CO_3]_2} + \underset{\text{石英}}{SiO_2}$$

$$\underset{\text{镁橄榄石}}{Mg_2SiO_4} + 2CO_2 \longrightarrow \underset{\text{菱镁矿}}{2MgCO_3} + \underset{\text{石英}}{SiO_2}$$

这些碳酸盐相是地幔物质中碳的主要存在形式。但对地幔本身来说，其特征是还原环境，因此，碳的最简单形式石墨和金刚石起有重要作用。进行的反应如下：

$$CaMg[CO_3]_2 + 4MgSiO_3$$

地信网论坛
BBS.3S001.COM

$$\longrightarrow 2Mg_2SiO_4 + CaMg[Si_2O_6] + 2C + 2O_2$$

计算表明，相当该平衡反应的 fo_2，对地幔岩石来说是上限。当 fo_2（氧逸度）低于此上限值时，与典型地幔矿物橄榄石、辉石组合的碳酸盐变为不稳定，还原到石墨或金刚石。

上述情况表明，在地幔的大部分范围内，不存在 CO_2 流体相。当压力为 20—30kbar 时，地幔矿物组合中的碳呈白云石或石墨固相出现；而在更深部压力更大时，碳主要进入间隙熔体中，并可能呈残余结晶相出现。只是在地幔的最上部，压力小于 20kbar 时，白云石不稳定，可能出现少量碳酸流体。

硅酸盐熔体中的 CO_3^{2-} 起有酸性矿化剂作用，从共生的固相中萃取大量碱和钙。因此，当 CO_3^{2-} 存在时，地幔物质的部分熔融可以形成高碱和 SiO_2 不饱和的霞石岩型岩浆。

含挥发组分很高的岩浆，很少以不变的速度达到地表。如果这些岩浆上升到低速带界限以上，但仍滞留在地幔范围内，则这些岩浆由于围岩的闪石化和金云母化而失去大量水和钾。在地深处岩浆的结晶分异作用，使残余岩浆中聚集钙和碱，并滞留大部分 CO_2（呈 CO_3^{2-} 形式）于岩浆中。因此，岩浆作用的晚期，可能出现碳酸盐岩浆。这种情况或者是由于硅酸盐岩浆的熔离作用，或者是由于硅酸盐岩浆向碳酸盐熔体过渡。所以在高压下，CO_3^{2-} 与钙及碱的结合一直保持到岩浆作用的晚期。

由于硅酸盐熔体中 CO_2 的溶解度低，在地壳范围内富碳酸钙流体的稳定范围小，所以不可能形成大规模的碳酸盐岩浆。在自然界碳酸岩很少与钠质霞石正长岩岩体共生组合在一起。而对碱性适中的杂岩体来说，碳酸岩具有特征性。

上述事实可用压力对含碳酸岩浆的影响来解释，即高压下过剩的碱和钙被分出的含碳酸熔体获取；而在低压下 CO_2 从岩浆分出，碱有可能在岩浆结晶分异过程中聚集，一直到钠质火成岩岩性显著为止。

酸性岩浆中 CO_2 的溶解度比碱性和基性岩浆低。酸性岩浆作用局限于地壳深度范围内，在此深度通常熔体中 CO_2 的溶解度

地信网论坛
BBS.35001.COM

低。所以 CO_2 对花岗岩类岩浆作用演化的影响不显著。酸性岩浆中 CO_2 的主要作用在于当水明显不足时，扩大了流体相的稳定范围。

挥发组分 CO_2 在熔体酸碱相互作用中也具有重要影响。根据相对 SiO_2 的关系，CO_2 是比 H_2O 更弱的碱。在氧化物碱性系列中，CO_2 处于 Al_2O_3 和 TiO_2 之间。当 CO_2 溶于硅酸盐熔体，压力为 3kbar 时，不发生任何明显的再分配，而是以分子形式进入熔体结构。在更高压力条件下，交换反应的平衡发生变动，形成碳酸盐络合物，而且 CO_2 的溶解度显著增加。碳酸盐络合物形成的同时，发生熔体的聚合作用，因为部分碱性阳离子由硅酸盐形式转为碳酸盐形式。如果 CO_2 呈碳酸盐形式进入熔体，则 CO_2 的溶解度增加，甚至在压力 1kbar，温度 1000℃时，CO_2 在钠长石熔体中的溶解度达 7.9%（重量）。但是在这种情况下 CO_2 不进入硅酸盐聚合物结构中，而在熔体中呈 CO_3^{2-} 形式分布于金属阳离子周围。实验证明，向钠长石熔体加入 H_2O 时，不影响 CO_2 的溶解度。H_2O 过剩时碳酸盐如 Na_2CO_3 水解形成 NaOH 和 H_2CO_3：

$$Na_2CO_3 + 2H_2O \rightleftharpoons 2Na^+ + 2OH^- + H_2CO_3$$

由于水解作用形成的碱使硅酸盐熔体发生去聚合作用：

$$2Na^+ + 2OH^- + \equiv Si{-}O{-}Si\equiv \rightleftharpoons 2Na{-}O{-}Si\equiv + H_2O$$

把上面两个反应式综合为：

$$Na_2CO_3 + H_2O + \equiv Si{-}O{-}Si\equiv \rightleftharpoons 2Na{-}O{-}Si\equiv + H_2CO_3$$

因此，H_2O 将 Na_2CO_3 形式中的碳酸转入 H_2CO_3，没有改变熔体中 CO_2 的溶解度。向熔体加入 H_2O 使酸碱平衡发生变动，强碱 Na_2O 中和强酸 SiO_2，而弱碱与弱酸 CO_2 结合。从这个角度可以解释当部分钠长石代替钙长石时，CO_2 的溶解度增加。与此同时，Na_2O 代替硅酸盐络合物中的弱碱 CaO，此时熔体中 Al_2O_3 浓度恒定时，可形成霞石 $NaAlSiO_4$：

$$Na_2CO_3 + CaAl_2Si_2O_8 \rightleftharpoons CaCO_3 + 2NaAlSiO_4$$

地信网论坛
BBS.35001.COM

在这种情况下熔体发生去聚合作用，碳酸盐的溶解度增加。此外，碳酸钙具有小的摩尔体积，这也促使它在硅酸盐熔体中的溶解度大。

12.3.2 岩浆的结构

根据对硅酸盐熔融体的研究，认为岩浆主要是由硅氧四面体$[SiO_4]^{4-}$及其相互聚合而成的络阴离子团组成。根据硅氧四面体$[SiO_4]^{4-}$聚合情况不同，有岛状$[SiO_4]^{4-}$、哑铃状$[Si_2O_7]^{6-}$、环状$[Si_3O_9]^{6-}$、$[Si_4O_{12}]^{8-}$、$[Si_6O_{18}]^{12-}$、链状$[SiO_3]^{2-}$、带状$[Si_4O_{11}]^{6-}$、层状$[Si_2O_5]^{2-}$和架状SiO_2。分别如图12.12和图12.13所示。

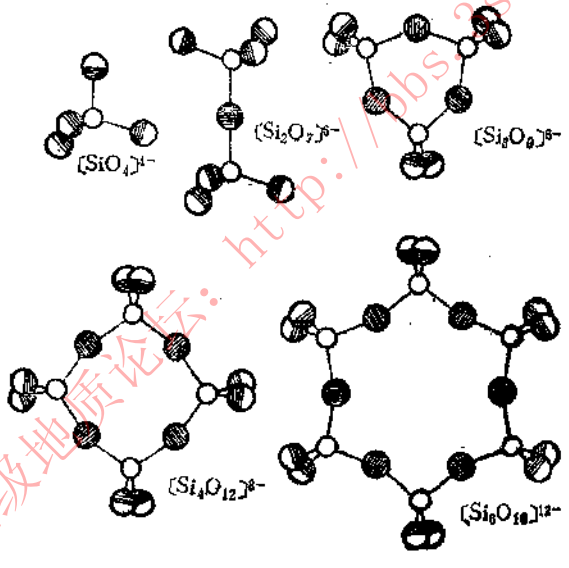


图 12.12 硅氧四面体及其聚合而成的哑铃状、环状结构
（图例同图12.13）

由岛状到架状反映了硅氧四面体的聚合程度愈来愈复杂，也就是说硅氧四面体所共用的氧离子数目愈来愈多。而且是只能以

顶级地质论坛：http://bbs.35001.com/

地信网论坛
BBS.35001.COM

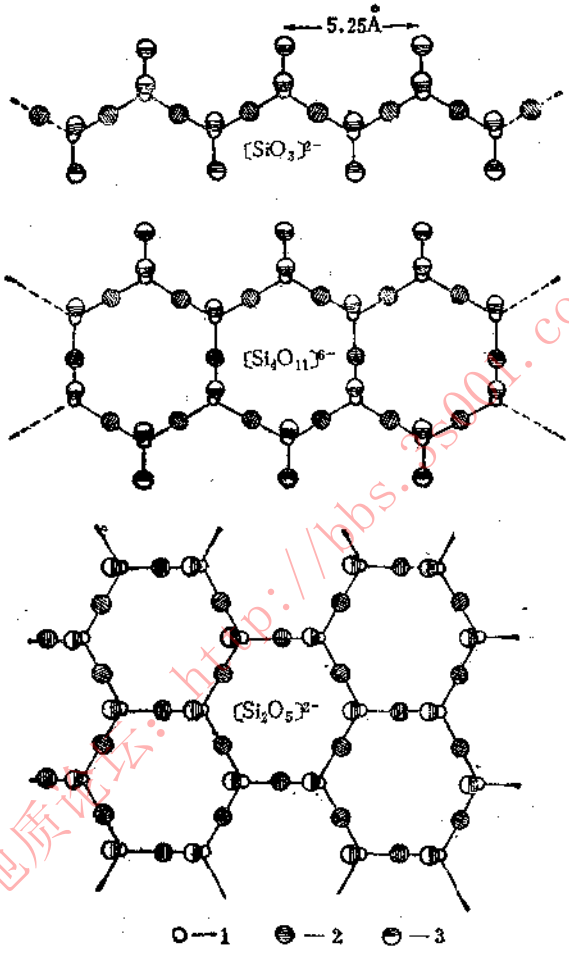


图 12.13 硅氧四面体及其聚合而成的链状、带状和层状结构

1. 硅原子； 2. 属于两个四面体的氧原子，无自由电价；
3. 属一个四面体的氧原子，具有一个自由电价

角顶共用的方式聚合。对硅氧四面体来说，它具有四个角顶，六条棱和四个面。从理论上讲，似乎每个硅氧四面体的角顶、棱或面分别能与另一个硅氧四面体所共有，聚合成不同类型的硅氧络阴

顶级地质论坛：http://bbs.35001.com/

地信网论坛
BBS.35001.COM

离子。但以棱或面的共有的聚合方式在岩浆作用中是不存在的，因为棱或面的共有，使硅氧四面体之间 Si 的斥力增加，稳定的络阴离子团难以存在。因此，硅氧四面体只能是，或者以孤立岛状存在，或者以角顶共有的方式聚合。

岛状即硅氧四面体$[SiO_4]^{4-}$孤立存在，每个四面体没有共有的角顶与其它四面体相连接，而是四面体之间以金属阳离子连结。例如橄榄石$(Mg,Fe)_2SiO_4$、锆石$ZrSiO_4$、石榴石$Ca_3Al_2[SiO_4]_3$等。

哑铃状即两个硅氧四面体共用一个角顶，形成双四面体负离子$[Si_2O_7]^{6-}$。如钪钇矿$Sc_2[Si_2O_7]$。

环状即硅氧四面体形成环状结构，如三环、四环、六环等。含有三环硅氧四面体的矿物如钡钛矿$BaTiSi_3O_9$、钠锆石$Na_2ZrSi_3O_9\cdot 2H_2O$。四环的如斧石$Ca_2Al_2(Fe,Mn)BO_3[Si_4O_{12}]\cdot[OH]$。六环的如绿柱石$Be_3Al_2[Si_6O_{18}]$等。

链状即硅氧四面体只在一度空间上相连接。每个硅氧四面体以两个角顶与其相邻硅氧四面体连接，位于这两个角顶的氧在电性上呈中性。而每个硅氧四面体的其余两个角顶的氧各具有一个单位的自由电价，用以与存在于链之间的阳离子相连结。如透辉石$CaMg[SiO_3]_2$。

带状或叫双链，即由两个单链经四面体角顶平行连接而成。两个链之间既可以通过所有四面体相连接，也可以通过其中部分四面体相连接。如角闪石$Ca_2(Mg,Fe)_5[Si_4O_{11}]_2[OH]_2$。

层状即硅氧四面体在两度空间以角顶连接。每个硅氧四面体以三个共用角顶相互连接，因而每个硅氧四面体只剩下一个氧具有自由电价，以此可与金属阳离子相连接，继而再与硅氧层连接。如黑云母$K(Mg,Fe)_3[AlSi_3O_{10}][OH]_2$、高岭石$Al_2[Si_2O_5]\cdot[OH]_4$、叶蜡石$Al_2[Si_2O_5]_2[OH]_2$等。

架状即硅氧四面体在三度空间以角顶相连接。每个硅氧四面体的四个角顶都与相邻四面体连接，因而每个氧属于两个四面体，在电性上呈中性，无需再与其它阳离子相连接。如石英SiO_2，是最单纯的三维硅氧格架。但是架状往往并不完全表现为都由硅氧

地信网论坛
BBS.3S001.COM

四面体所连接，而是部分硅氧四面体被铝氧四面体所置换。由于Al^{3+}和Si^{4+}电价不等，因而电荷不平衡，促使其它金属阳离子进行补偿。例如长石类矿物中部分硅氧四面体被铝氧四面体置换后的络阴离子团为$[AlSi_3O_8]^-$，$[Al_2Si_2O_8]^{2-}$。补偿的阳离子有K^+、Na^+、Ca^{2+}、Ba^{2+}等。

岩浆中硅氧四面体聚合而成的络阴离子团远远不止于上述类型，因为岩浆是复杂的，多组分的。各种硅氧四面体络阴离子团的稳定程度不同，并受岩浆中其它阳离子的制约。所以在岩浆演化过程中，有的硅氧四面体类型容易存在，有的不易存在。上述各类型硅氧四面体是稳定存在的，并且与其它金属阳离子结合，形成广泛分布的硅酸盐矿物。

岩浆和硅酸盐矿物的结构一样，基本组成单位是硅氧四面体$[SiO_4]^{4-}$及其聚合而成的络阴离子团。而所不同的是，岩浆中近程相邻距离之内，硅氧四面体的排列是有序的，而从岩浆整体来看，其排列是无序的，因岩浆处于不断的迁移活动中，Si与O无时不在结合，同时又有分离。因此，$[SiO_4]^{4-}$一面在形成，同时一面又在拆散，致使$[SiO_4]^{4-}$的排列无序(图12.14)。

为什么硅氧四面体$[SiO_4]^{4-}$能够成为岩浆结构的基本单位呢?这主要取决于Si和O在岩浆中所占有的位置和它们所具有的性质。一方面Si和O在岩浆中占绝对优势;另一方面Si本身具有比其它造岩元素Al、Fe、Mg、Ca、Na、K等更容易与氧离子O^{2-}结合的特点。因为氧原子的电子结构是$1s^22s^22p^4$，它最容易获得两个电子而呈氧离子O^{2-}，而且在岩浆作用中氧是唯一作为主要造岩元素的阴离子。因此氧容易与那些半径小、电价高、极化力强、离子电位高的元素结合，形成配价键络阴离子。对硅来说，它在数量上既占优势，又具有与氧结合的这些特性，半径小(0.26Å，四次配位；0.40Å，六次配位)，电价高(Si^{4+})，极化力强，离子电位高(15.38)。所以岩浆结构的基本单位是$[SiO_4]^{4-}$。

在$[SiO_4]^{4-}$中，Si—O键长约为1.60—1.64Å。其中Si可以被Al置换，Al—O键长约为1.72—1.77Å。键角O—Si—O为109.5°。

地信网论坛
BBS.35001.COM

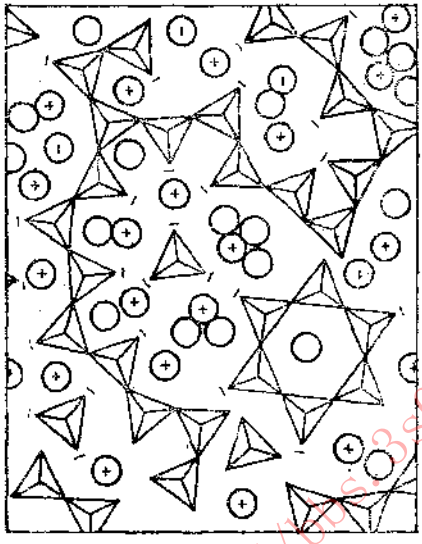


图 12.14 岩浆结构示意图
+号代表阳离子，一号代表阴离子，空心圆代表中性原子，四面体代表$[SiO_4]^{4-}$

$[SiO_4]^{4-}$四面体中每个角顶的O^{2-}，至多只能共用于两个四面体。随硅氧四面体聚合程度的增强，Si—O之间的键长略有减少，从岛状的平均1.62Å到架状的1.603Å。

岩浆中的其它一些阳离子，如Mg^{2+}、Fe^{2+}、Ca^{2+}等，也与O结合，形成各种配位多面体。如：

$$Mg^{2+} + O^{2-} \rightleftharpoons MgO$$

这样，岩浆中既存在着$[Si_xO_y]^{2-}$配位阴离子，同时也存在着MeO(Me代表Mg、Fe、Ca等)分子类型，致使岩浆在各个部分均具有微小的差异性和不均匀性。

此外，岩浆中也有单独离子存在，如Na^+、K^+等。因为根据对硅酸盐熔融体的实验，表明其具有导电性，即其中有离子存在。岩浆中含有大量SiO_2，并介电常数较高(4.5)，因此增强了硅酸盐的电离作用。而且溶剂的介电常数愈高，则溶于其中盐类化合物

地信网论坛
BBS.35001.COM

的电离愈强。特别是那些离子半径大、电荷小，而且离子具有八电子外壳层的元素，容易呈单独离子存在。如Na^+、K^+等：

$$Na^+ + K[AlSi_3O_8] \longrightarrow Na[AlSi_3O_8] + K^+$$

因此，综上所述，岩浆是一种成分复杂，以硅氧四面体及其聚合态为主体，同时含有相当数量金属阳离子氧化物多面体的熔融体。此外，其中也含有被溶解的金属原子和金属硫化物。所以岩浆具有微观上非常不均一的结构。这种不均一性在很大程度上决定着岩浆的分异过程。

12.3.3 岩浆的温度

岩浆是高温熔融体。目前测得岩浆温度的主要手段是：（1）应用遥控技术直接测得火山熔岩流的温度；（2）测定固结熔岩的熔融温度及其熔融体的固结温度。测定结果表明，岩浆的温度通常在700℃—1200℃之间，并随岩浆组分的变化而有所差异。基性岩浆温度较高，为1000℃—1200℃，中性岩浆次之，为900℃—1000℃，酸性岩浆最低，为700℃—800℃。

地下深处的岩浆温度是无法直接测定的。据近代物理化学实验表明，随体系内水压增加，硅酸盐矿物熔融温度明显下降（图12.15）。

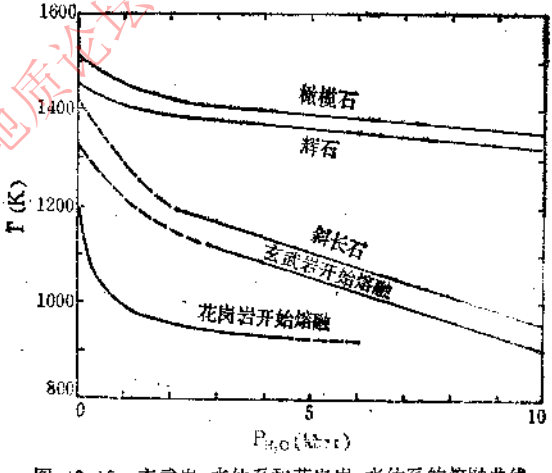


图 12.15 玄武岩-水体系和花岗岩-水体系的熔融曲线

顶级地质论坛：http://bbs.35001.com/

地信网论坛
BBS.3S001.COM

12.3.4 岩浆的粘度

粘度也称内摩擦，是液态介质对其质点分离所加的阻力。粘度单位是泊 η。岩浆的粘度取决于熔融体中硅氧四面体的聚合程度，随聚合程度增加，粘度增高。所以超基性、基性岩浆的粘度较中酸性岩浆粘度低。在酸性岩浆中，SiO_2含量高，硅氧四面体聚合程度高，因此，酸性岩浆的粘度高（图12.16）。

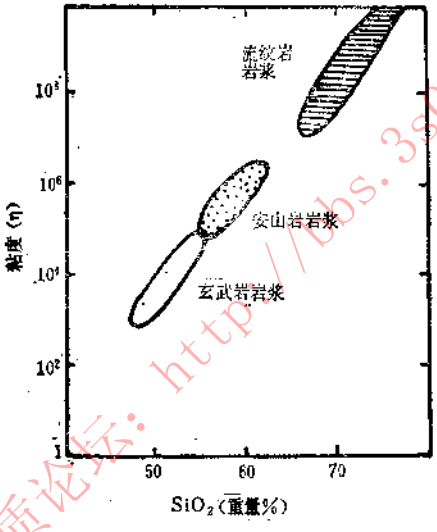


图 12.16 岩浆粘度与SiO_2含量关系

此外，其它一些因素同样对岩浆粘度产生影响：(1)H_2O和F、Cl等挥发分的增加使岩浆粘度减小。H_2O使硅氧四面体的聚合能力减弱，因硅氧四面体由于H_2O的参与而成为中性的$Si(OH)_4$，失去聚合能力，随之大大降低岩浆粘度。实验结果表明，酸性硅酸盐熔体中加入6.4%（重量）H_2O时，粘度降低$10^5\eta$；(2)温度增高，岩浆粘度降低。如对夏威夷火山玄武岩熔岩流的测定结果表明，近火山口的粘度为$3\times10^3\eta$，而远离火山口为$3\times10^4\eta$；(3)压力增加，岩浆粘度增大。计算表明，压力增加17kbar

原创地质论坛：http://bbs.3s001.com/

地信网论坛
BBS.35001.COM

(相当50km深度)，岩浆粘度增大 10^4 倍。由此，可以推测，在上地幔深度，有高粘度的玄武岩浆。

粘度是岩浆的重要性质之一。因粘度决定岩浆流动性，而流动性影响岩浆的侵入能力、岩浆岩的产状、结构、构造等特征。还影响岩浆的分异能力。粘度大使岩浆分异能力减弱。

12.3.5 岩浆的氧化-还原环境

岩浆的氧化-还原环境主要是根据岩浆岩矿物中元素的价态来判断。岩浆岩矿物中 Fe^{2+} 多于 Fe^{3+}，其它金属离子的电价都较低，如 Co^{2+}、Ni^{2+}、V^{3+}、Cr^{3+}、Mn^{2+} 等，并且未见有岩浆成因的硫酸盐。因此认为，岩浆和岩浆作用是在还原环境下进行迁移和结晶分异的。

Fe 是岩浆中含量最大的变价元素。Fe^{2+} 起还原剂作用，Fe^{3+} 起氧化剂作用。因此，利用 Fe^{2+}/Fe^{3+} 比值的变化，可以判断岩浆所处的氧化或还原环境的相对程度。

另外，根据挥发分的相对含量，也可以判断氧化-还原环境。如CO、CH_4和H_2在岩浆中起还原剂作用：

$$3Fe_2O_3 + CO \rightleftharpoons 2Fe_3O_4 + CO_2$$

$$3Fe_2O_3 + H_2 \rightleftharpoons 2Fe_3O_4 + H_2O$$

反之，H_2O和CO_2起氧化剂作用：

$$Fe + H_2O \rightleftharpoons FeO + H_2$$

$$3FeO + CO_2 \rightleftharpoons Fe_3O_4 + CO$$

因此，岩浆富含 CO、CH_4和 H_2时，则还原性较强；富含 CO_2 和 H_2O时，则氧化性较强。

12.4 岩浆的演化 [6,8,9]

岩浆的演化是指岩浆在运动过程中所发生的地球化学作用。主要包括以下几种。

地信网论坛
BBS.3S001.COM

12.4.1 结晶分异作用

自然界岩浆岩的种类繁多，但并非每一种岩石类型都有其相应的原始岩浆。而岩浆岩的多样性，其重要原因之一是岩浆结晶分异作用。

前已述及主要造岩元素的析出顺序及其反应系列，大体上反映了岩浆结晶分异作用的过程。但必须指出，反应系列相对自然现象来说，是比较理想化了的。因为自然界的岩浆作用是极其复杂和多变的，而且影响因素也很多。因此反应系列是有一定的局限性，但其矿物晶出顺序和分异方向与自然现象大体上是一致的。

12.4.2 熔离作用

在一定的温度和压力条件下，从同一种岩浆形成两种不混溶的岩浆熔体。这种现象称为熔离作用。简言之，熔离作用是指两种熔体在熔融状态下相互分离的过程。根据对地质体的研究，认为熔离作用的现象在自然界还是比较普遍的，如玄武岩浆的熔离作用可以形成辉石橄榄岩成分和安山岩-英安岩成分的两种不混溶熔体。碱性的磷灰石-霞石矿床以及铜镍硫化物矿床等均属熔离作用的产物。其中铜镍硫化物矿床更具有典型性。其模式是，来自上地幔的基性-超基性岩浆中含有一定量的Fe、Ni、Cu硫化物，随岩浆结晶分异作用的进行，由于温度下降，岩浆中的硫化物和硅酸盐形成互不相溶的两种熔体。最初熔离出来的硫化物熔体形成小颗粒，分散在硅酸盐熔体中，由于其比重较大，向岩浆底部下沉。与此同时，这些硫化物熔体小颗粒聚合，并在岩浆渊的底部集中，形成底部铜镍硫化物矿床。如我国四川的某铜镍硫化物矿床就具有此特征。如果岩浆冷凝速度较快或熔离过程较短，则硫化物不易下沉到岩浆底部，其结果是在岩体内部形成浸染状矿石。

实验表明，含硫化物的硅酸盐熔体温度在1600℃时，硫化物

地信网论坛
BBS.35001.COM

熔体和硅酸盐熔体不相混溶。当温度下降至1200℃时，硅酸盐熔体开始晶出橄榄石和斜长石；硫化物晶出含镍磁黄铁矿或镍黄铁矿（$(Fe,Ni)_9S_8$。温度继续下降至1000℃时，硫化物熔体晶出黄铜矿 $CuFeS_2$。随温度下降，黄铜矿中Ni含量减少，至860—900℃时，晶出的黄铜矿贫Ni。

岩浆铜镍硫化物熔离矿床的形成，主要取决于岩浆中硫和亲硫元素Fe、Cu、Ni、Co的浓度。只有当硫浓度较高，使岩浆中硫离子和金属离子的浓度积超过硫化物溶度积时，才有可能形成不混溶的硫化物熔体，进而形成熔离矿床。如果岩浆中缺S，则Ni与Mg发生类质同象置换进入橄榄石、斜方辉石等硅酸盐矿物中，这就不利于铜镍硫化物矿床的形成。

铜镍硫化物矿床通常与基性、超基性岩体有关。这与S在基性、超基性岩浆中具有最大的溶解度有关。岩浆中S的溶解度取决于金属氧化物的活度，而金属氧化物的活度则取决于岩浆的酸度和阳离子组分。就基性和超基性岩浆的最典型阳离子 Fe^{2+}、Mg^{2+}、Ca^{2+}而言，金属氧化物的活度以FeO最高，而CaO最低。因此铁镁熔体与钙熔体相比，前者具有最大的硫化物容量（Альмухамедов，1974）。由此可以引出金属氧化物活度降低的序列：$FeO>MgO>CaO>Li_2O>Na_2O>K_2O$。因此在富含 Na_2O、K_2O的碱性岩浆或花岗岩岩浆中就难以产生硫化物熔体的熔离现象。

与铜镍硫化物矿床有关的超基性岩体对Cu、Ni、Co、S的富集程度明显不同于无矿的超基性岩体，如表12.7。

表 12.7 加拿大地盾超基性岩体中
Cu、Ni、Co、S的平均含量（ppm）

岩　体	Cu	Ni	Co	S	样品数
无矿超基性岩	25.9	579	43.9	590	816
含矿超基性岩	439	1875	83.7	5820	372

地信网论坛
BBS.3S001.COM

12.4.3 同化混染作用

岩浆在运动过程中熔化或溶解与其接触的围岩，致使岩浆组分发生改变，这种作用称为**同化作用**。不完全的同化作用称为混染作用。

由于围岩类型不同，随之岩浆组分发生的变化也各异：

(1)当岩浆与石灰岩、白云岩、泥灰岩等碳酸盐接触时，使岩浆中 Ca 增加，相应地 Mg^{2+}、Fe^{2+}、Fe^{3+} 也增加，而 Si、Na、K 相对减少。此时形成的矿物中 Ca 含量增加，如斜长石则趋向钙长石一端，石榴石多为钙石榴石 $Ca_3(Al,Fe,Cr)_2[SiO_4]_3$。在压力大的情况下，$CO_2$ 进入岩浆，使 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+}，有利于磁铁矿和赤铁矿的形成，如

$$CO_2 + 3FeO \longrightarrow Fe_3O_4 + CO$$

$$CO_2 + 2FeO \longrightarrow Fe_2O_3 + CO$$

(2)当岩浆与 Fe、Mg 含量高的厚层火山凝灰岩及基性侵入岩接触时，使岩浆中的 Fe、Mg 增加，同时也相应地增加了 Ca。在这种情况下，有利于形成斜方辉石（顽火辉石 $Mg_2[Si_2O_6]$、紫苏辉石 $(Mg,Fe)_2[Si_2O_6]$和角闪石 $(Mg,Fe)_7[Si_4O_{11}]_2[OH]_2$）。

(3)当岩浆与粘土质岩石和硅质岩石如片岩、千枚岩、火山凝灰岩接触时，使岩浆中 Al 含量增高。在这种情况下往往形成高铝矿物，如红柱石 Al_2SiO_5、硅线石 Al_2SiO_5（二者均为接触变质矿物，化学分子式相同。不同之处在于前者晶格中 Al 离子的一半配位数为 6，另一半配位数为 5，晶体具有近于正方形断面的柱状体，比重 3.1—3.2。后者 Al 离子的一半配位数为 6，另一半配位数为 4，晶体为针状体，呈致密放射状、纤维状集合体，比重3.23—3.25）和尖晶石 $MgAl_2O_4$ 等。

此外，同化混染作用还可以使某些组分在岩浆期后热液中富集。如同化混染铝硅酸盐围岩的岩浆期后热液富含 B、Be、W、Mo、Sn 等；而同化混染碳酸盐的热液中往往富含 Fe、Cu、Pb、Zn、Ca、Mg、Mn、Cr、Co、Ni、Ti 等。因此常形成含碳酸盐

地信网论坛
BBS.3S001.COM

的 Cu、Pb、Zn、Fe 等多金属矿床。

12.5 岩浆作用的氧同位素组成[12]

根据岩浆岩单矿物中氧同位素组成资料，可以推断，岩浆的氧同位素组成在其结晶过程中是发生变化的，在每一时刻结晶的矿物中含有比熔体较高的轻氧同位素 ^{16}O，而在矿物结晶和沉淀分异过程中残余熔体则较富重氧同位素 ^{18}O。因此岩浆作用早期结晶的矿物（岩石）比晚期的贫 ^{18}O。由超基性岩到酸性岩 ^{18}O 具有明显增加的趋势（图12.17）。

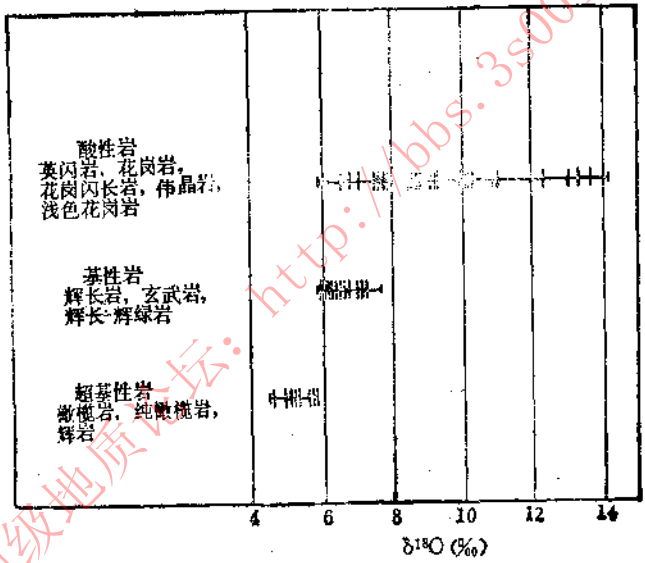


图 12.17 岩浆岩的氧同位素组成

超基性岩的 $\delta^{18}O$ 一般为 5.4—6.6‰，平均变化范围很窄，约为 ±1.2—±1.5‰。基性岩的 $\delta^{18}O$ 为5.5—7.4‰，变化范围稍大于超基性岩，约为 ±2.0‰。中酸性岩的 $\delta^{18}O$ 为7—13‰，变化范围最大，约为±3—±6‰。

根据氧同位素资料认为，超基性岩和基性岩是上地幔玄武岩

地信网论坛
BBS.35001.COM

浆在较高温度下结晶分异的产物。推测原始玄武浆的 $\delta^{18}O$ 约为 5.9‰。而中酸性岩除由玄武岩浆演化而成的中酸性岩浆形成外，还由富 ^{18}O 的硅铝质地壳，经部分熔融或同化作用形成的花岗岩浆，在较低温度下结晶而成。

岩浆岩主要造岩矿物的 $\delta^{18}O$，同样也反映出由超基性岩到酸性岩递增的规律（图12.18和图12.19）。

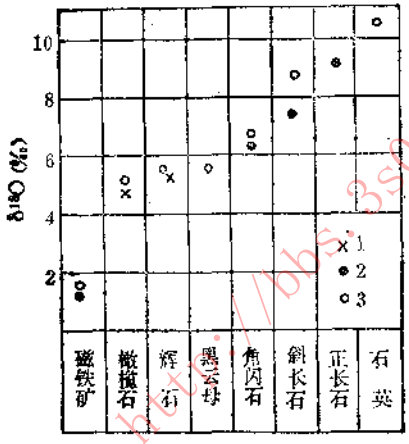


图 12.18 岩浆岩单矿物的氧同位素组成
1.超基性岩； 2.基性岩； 3.酸性岩

从图 12.18 和图 12.19 看出，由孤立岛状四面体的橄榄石到链状辉石、层状云母，以至架状长石、石英，$\delta^{18}O$ 依次升高。对这种现象的解释有三：(1)认为与温度有关。因为超基性、基性的原始岩浆处于很高温度状态时，同位素分馏作用消失。随岩浆温度降低，分馏作用显著，^{18}O 含量相对增高；(2)认为与矿物的晶体化学性质有关。从同位素分馏理论来讲，富含具有振动频率最高的氧原子的硅酸盐富 ^{18}O，而硅酸盐中阳离子与氧结合的键力以及阳离子的质量控制着振动频率。一般来说，键的长度愈短，则键力愈大，并且振动频率愈高。所以富 ^{18}O 的矿物应具有与氧结合的键力最强及与氧结合的阳离子原子量最小。由此可

地信网论坛
BBS.35001.COM

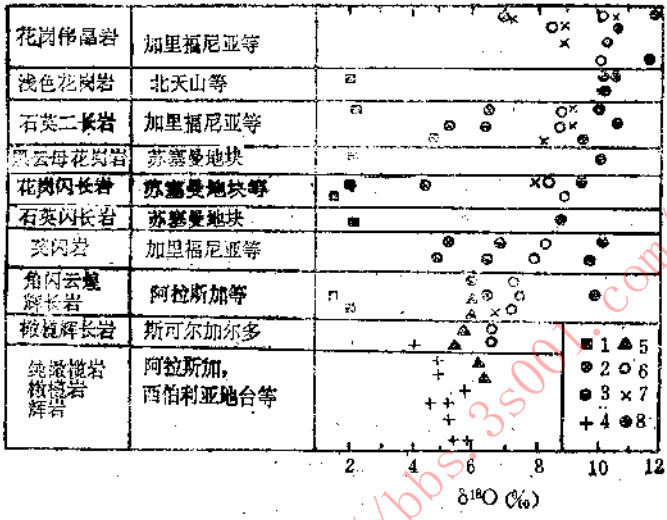


图 12.19 不同地区岩浆岩中共生矿物的氧同位素组成

1.磁铁矿； 2.黑云母； 3.角闪石； 4.橄榄石；
5.辉石； 6.斜长石； 7.正长石； 8.石英

以了解，为什么石英要比其它硅酸盐矿物富 ^{18}O。石英中每个氧原子与两个硅原子之间的(Si—O—Si)的结合力很强，Si—O键在硅酸盐结构中是最强的。在其它硅酸盐矿物中有一部分氧与其它阳离子结合，如 Si—O—Mg，Si—O—Fe，Si—O—Al。而且氧与这些阳离子的结合力减弱，因此 ^{18}O 的含量减少。Al—O 键比 Si—O 键长并弱。石英中 Si—O键长 1.607 Å，碱性长石中 (Si, Al)—O 键长 1.642—1.645 Å，钙长石中为 1.68 Å；而且 Al 的原子量(27)与 Si相近。所以在同位素平衡时，石英比其它硅酸盐矿物要富 ^{18}O。同理，磁铁矿和赤铁矿中 ^{18}O 最低，因为 Fe—O 键要比 Si—O 键弱得多，并且 Fe 的原子量(56)比 Si大一倍。

矿物和岩石中 $^{18}O/^{16}O$ 比值的变化，主要看作是体系中达到同位素交换平衡的结果。对岩浆岩来说，结晶温度高，作用进行的时间长，这对达到同位素平衡是有保证的。

地信网论坛
BBS.35001.COM

根据碳酸盐、氧化物、硅酸盐与水、碳酸、气态氧之间氧同位素交换的实验研究，进一步确定同位素交换的一些普遍规律，如元素的金属性质及其形成不同价态化合物的性能愈强，则氧化物矿物的同位素交换能力愈大。例如铬氧化物，其氧化程度最高的氧化物具有最大的交换能力；硅酸盐、铝硅酸盐矿物的氧同位素交换能力随阴离子电荷增加而增强，随由具活性氧原子结构向硅氧四面体结构转变的程度而减弱。如果矿物中具有未进入硅氧四面体的氧原子时，如榍石 $CaTiO[SiO_4]$，则氧同位素的交换能力增强。

岩浆结晶分异过程中，$\delta^{18}O$ 的变化与岩浆化学组分之间有一定关系，这反映在岩浆岩的氧同位素组成与岩石类型密切有关。大多数酸性岩具有最高的 $^{18}O/^{16}O$，其中矿物的 ^{18}O 含量也高，如石英和长石；相反，大多数超基性岩和基性岩 $^{18}O/^{16}O$ 低，其中矿物的 ^{18}O 含量也低，如橄榄石和辉石。即使分布在不同地区的岩浆岩同样具有这种恒定关系。这与岩浆来自具有相同同位素组成的地壳和地幔有关。因为假定地壳和地幔在最初形成过程中氧同位素组成应该是平衡的。

12.6 岩浆成因 [1,7,8,13]

地壳上的岩石 95%以上是由岩浆岩组成。而岩浆岩中广泛分布的是基性岩和酸性岩。因此认为形成岩浆岩的原始岩浆主要是两大类：基性岩浆即玄武岩浆和酸性岩浆即花岗岩浆。而其它的岩浆岩是由这两大类岩浆分异或同化混染等复杂过程而导致形成的产物。

12.6.1 玄武岩浆成因

玄武岩是由橄榄石、辉石和长石所组成。从地壳中玄武岩的分布来看有三类：(1)拉斑玄武岩(所含长石为拉长石，具拉斑玄武结构，即在杂乱排列的拉长石长条状晶体所形成的间隙中，充填有

地信网论坛
BBS.35001.COM

粒状辉石、磁铁矿和其它隐晶质物质的结构。在化学组分上是基性岩类中含 SiO_2 较高的一类岩石，平均约为 49—51%，含 K_2O+Na_2O 较低，共约为2—4%)；(2)高铝玄武岩(Al_2O_3含量高于16%，SiO_2 含量略低于拉斑玄武岩。长石斑晶以拉长石、倍长石为主)；(3)碱性玄武岩（与拉斑玄武岩的区别在于贫硅富碱，SiO_2 含量为 44—48%，K_2O+Na_2O 含量一般>5%)。其中以拉斑玄武岩和碱性玄武岩分布最广。不论哪一种玄武岩都是由原始玄武岩浆形成。

玄武岩浆是由上地幔物质局部熔融而形成的，主要依据如下。

（1）现代活火山地区地球物理测量表明，喷出地表的玄武岩质熔岩来自地下 50—70km 深处，即上地幔。

（2）喷出地表的玄武岩质熔岩的温度至少在 1100℃ 左右，在地深处其熔点更高。这样高的温度只有在大于 40km 的深度才能达到。

（3）玄武岩特别是碱性玄武岩中常见有尖晶石二辉橄榄岩包体。这类包体已证明是上地幔物质。

（4）玄武岩的 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 比值很低（0.701—0.705）。这表明玄武岩浆具有地幔物质特征。因为上地幔是由二辉橄榄岩组成，在这些岩石中元素 K 和 Rb 是很低的。因此 ^{87}Rb 放射衰变形成的 ^{87}Sr 也是极少的，这就决定了地幔物质及其派生的岩石具有很低的 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 比值。

许多学者认为，玄武岩浆形成的温度为1000—1300℃，压力为 30—80kbar，深度为 40—150km。

12.6.2 花岗岩浆成因

关于花岗岩浆成因的观点不一：

（1）由原始玄武岩浆结晶分异作用派生的，即从玄武岩浆中首先结晶出更为基性的物质组分，而残余岩浆愈来愈富 SiO_2，最后过渡为花岗岩浆。

（2）原始玄武岩浆被早先存在的硅铝物质大规模同化混杂

地信网论坛
BBS.35001.COM

而形成花岗岩浆。

（3）早先存在的岩石在固态下通过交代作用即花岗岩化而形成的。

（4）花岗岩浆是地壳或上地幔物质深部重熔作用的产物。

上述观点在自然界均有其广泛的地质现象作为依据，根据对花岗岩 Sr 同位素的研究，同样说明花岗岩浆的成因不是单一的，而是多种成因，如图 12.20所示。

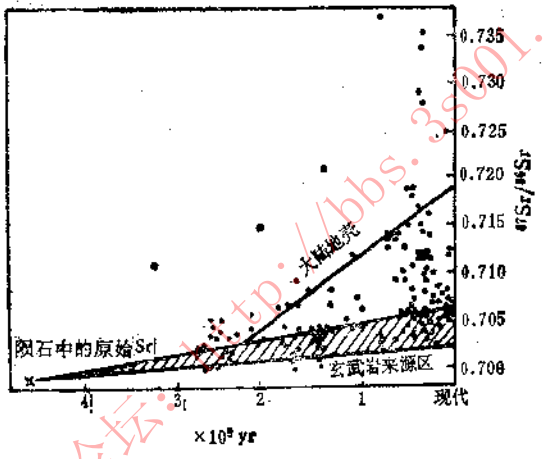


图 12.20 花岗质岩石的 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 比值与地质年龄关系图

从图 12.20 看出，地质时代由老到新则 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 比值随之增加。另外约有 50% 的投影点落在玄武岩来源区及其上下0.001个单位的 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 比值范围内，表明这些花岗质岩石的Sr 同位素组成没有或很少受地壳硅铝物质的混杂，其物质来源不是来自大陆硅铝层，而是与基性岩浆有关。因此，可以认为形成这些花岗质岩石的花岗岩浆是基性岩浆结晶分异的产物。

另有约 20% 的投影点落在大陆地壳线之上及其上下 0.001个单位的 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 比值范围内，说明这些花岗质岩石是由大陆硅铝层物质熔融形成的。在造山带中，硅铝层物质完全有可能因造山

地信网论坛
BBS.35001.COM

作用而产生的摩擦热而发生重熔，或因褶皱而被挤入更高温的上地幔层中，或在高温地幔的射气作用影响下发生重熔，形成花岗质岩浆。

还有约30%的投影点落在大陆地壳和玄武岩来源区之间的$^{87}Sr/^{86}Sr$比值范围内。这些花岗质岩石具有中等的$^{87}Sr/^{86}Sr$比值，比硅铝层物质的$^{87}Sr/^{86}Sr$比值低，而比地幔物质的$^{87}Sr/^{86}Sr$比值高。因此推断花岗岩浆是由地幔物质和硅铝层物质混合形成的。其混合而成的方式有三：(1)花岗质熔体来自下地壳和上地幔物质的分异或部分熔融，后来被地壳上部的放射成因Sr混染了；(2)花岗质岩石由具有适中Rb/Sr比值的地壳岩石部分熔融而成；(3)花岗质熔体是由优地槽（有强烈火山活动的坳陷活动带）中幔源火山碎屑岩-杂砂岩(具有低$^{87}Sr/^{86}Sr$值)与陆源沉积物（具有高$^{87}Sr/^{86}Sr$比值）混合熔融而形成。

从对我国花岗岩的研究来看，同样也说明花岗岩是多成因的，用单一的成因观点，无论是玄武岩浆分异论、花岗岩化论或重熔花岗岩浆论，都难于正确地解释不同地质时代的花岗岩成因问题。华南是我国花岗岩类最为发育的地区之一，出露面积达19万km^2，占全国花岗岩类出露面积的22%。这些花岗岩类岩体中既有基性岩浆结晶分异形成的，也有重熔或交代形成的。如安徽南部的伏川-白杨杂岩体，前者由超基性-基性-中性侵入杂岩组成，后者由花岗闪长岩组成，二者之间接触关系不明，但从总的岩石组合来看，是从超基性、基性岩浆结晶分异形成的。

重熔或交代形成的花岗岩在华南是广泛分布的，约占华南花岗岩出露面积的95%以上。重熔花岗岩的同义语是再熔、再生或部分熔融等，指硅铝层的某些部位因高温而熔融，一般是选择性熔融或部分熔融，产生花岗岩岩浆。交代花岗岩的同义语是混合岩化、花岗岩化、变质交代或超变质花岗岩等，指岩石在固态状况下经过溶液交代而形成花岗岩。这种交代作用也是在硅铝层中进行的，但溶液可能来源于硅铝层，也可能来源于地壳深部或上地幔。

地信网论坛
BBS.35001.COM

在华南重熔和交代花岗岩的形成与地质时代及大地构造背景有着密切联系。从总体看，早期（主要是雪峰期和加里东早期，即距今5.40亿年前左右）形成的花岗岩类多是交代成因的；加里东晚期即距今4亿年左右，重熔花岗岩逐渐占优势。至燕山期（距今1.90—0.65亿年）除少数岩体是交代成因外，大多数花岗岩体都是重熔形成的。因此可以说，我国华南花岗岩的形成方式是逐渐演化的，在地质历史早期是交代成因，而晚期特别在中生代（距今2.25—0.65亿年）主要是重熔成因。

随花岗岩浆的产生方式不同，其矿化程度也有差异，这已被不同花岗岩的含矿性所证明。许多稀有金属矿产与花岗岩密切有关，如Li、Rb、Cs、Be、W、Sn、Nb、Ta、等，这类富含稀有元素的花岗岩，在大多数情况下是重熔花岗岩，如表12.8。

表 12.8 不同成因花岗岩中稀有元素平均含量对比(ppm)

元素	重熔花岗岩	交代花岗岩	基性岩浆分异花岗岩
Li	40	24.7	5.3
Rb	200	178.4	37.1
Cs	5	2.2	2.0
Pb	20	21	7.7
Zn	60	25.1	34.7
Cu	20	16.4	62.7
Be	5.5	1.6	0.9
Zr	200	238.8	138
Nb	20	14.7	13.2
Ta	3.5	0.83	0.36
W	1.5	0.7	0.7
Sn	3	—	1.5
Mo	1	0.8	1.3

从表12.8看出，交代花岗岩富含Zr。而基性岩浆分异花岗岩富含Cu、Mo等。

顶级地质论坛：http://bbs.35001.com/

地信网论坛
BBS.35001.COM

参 考 文 献

〔1〕 武汉地质学院岩石教研室，《岩浆岩石学》（上册），地质出版社，50—121，194—196（1980）。

〔2〕 从柏林，《岩浆活动与火成岩组合》，地质出版社，78—95（1979）。

〔3〕 W. H. Freeman, "Earth", San Francisco, 500—550 (1974).

〔4〕 А.П.Виноградов, Геохимия, (7), 555 (1962).

〔5〕 А.П.Виноградов(ред.), "Химия Земной Коры", Т.1., Издательство АН СССР, 13—19 (1963).

〔6〕 В.В.Щербина, Геохимия, (3), 302 (1971).

〔7〕 中国科学院地球化学研究所，《华南花岗岩类的地球化学》，科学出版社，338—354（1979）。

〔8〕 R. F. Mueller, S. K. Saxena, "Chemical Petrology", Springer-Verlag, 251—265 (1977).

〔9〕 В.Н.Анфилогов, И.Б.Бобылев, Г.И.Брагина, "Флюиды в магматических процессах", Наука, 228—241 (1982).

〔10〕 В.Соболев, "Введение в минералогию силикатов", Издание Львовского Государственного Университета"17—19 (1949).

〔11〕 南京大学地质系矿物岩石教研室，《火成岩岩石学》，地质出版社，6—8（1980）。

〔12〕 В.В.Щербина(ред.), "Разделение элементов и изотопов в геохимических процессах", Наука, 94—111 (1979).

〔13〕 G. Faure, J. L. Powell, "Strontium Isotope Geology", Springer-Verlag, 44—46 (1972).

顶级地质论坛：http://bbs.35001.com/

地信网论坛
BBS.35001.COM

41.13 化学风化作用

风化作用是外生地质作用之一。其它还有沉积作用等。风化作用包括物理风化和化学风化。物理风化作用引起岩石、矿物的机械破坏、磨损，使矿物颗粒比表面积增大，但并不直接引起矿物化学组分及其结构的改变。化学风化作用是指原来岩石、矿物在地表条件下发生破坏分解，主要在 H_2O、CO_2、游离氧的作用下发生化学反应，形成化学组分和结构与原岩不同的新矿物，建立体系的新平衡。

化学风化过程中发生的化学反应主要包括溶解作用、水解作用、水合作用、氧化作用、碳酸盐化作用等。不同的岩石和矿物经过化学风化作用之后，形成具有不同地球化学特征的产物。

13.1 影响化学风化作用的主要因素[1,3]

在表生带为什么能够广泛地发生化学风化作用呢？其原因在于环境发生了变化。原来在内生条件下形成的许多岩石、矿物，在表生条件下就要发生破坏和分解。其影响因素主要有以下几方面。

13.1.1 H_2O、CO_2 和 O_2

H_2O 是风化作用过程中最重要的因素。主要表现在对岩石和矿物发生溶解、水解、水合等作用，并进行搬运。由于水解、水合等作用，使溶液的 pH 和 Eh 值也发生相应的变化。水分子是极性分子，其正负静电中心相距 0.39Å，故极易发生离解作用，即 $H_2O \longrightarrow H^+ + [OH]^-$。水解质可以形成强大的电场，介电常数很高，25℃时可达 79.45。这么高的介电性，对很多具有

地信网论坛
BBS.35001.COM

离子键的化合物有很强的破坏能力，使之分解并溶于水。水的离解随温度的增高而加大。如果以0℃时 $H_2O \longrightarrow H^+ + [OH]^-$ 为标准，则10℃时离解速度为1.7倍，18℃时为2.4倍，50℃时为8倍等。

CO_2 易溶解于水。空气中 CO_2 含量为0.03%（体积），雨水中达2.14%，为大气 CO_2 的几十倍。河水和地下水中 CO_2 含量更高，为几千倍。当水中溶解有 CO_2 时，则对岩石的破坏性比纯水大得多，这对 SiO_2 的淋滤作用很重要。水中 CO_2 含量较高时，SiO_2 的溶解度增大。CO_2 可以使硅酸盐矿物分解为最简单的氧化物。如

$$3Fe_2SiO_4 + 2CO_2 \longrightarrow 2Fe_3O_4 + 3SiO_2 + 2CO$$

铁橄榄石

在此反应过程中 CO_2 起有氧化剂的作用。

当 CO_2 分压增高时，可出现菱铁矿 $FeCO_3$（图13.1）。而

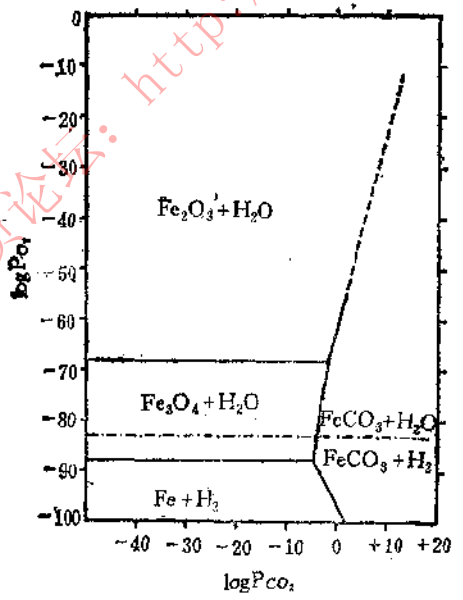


图 13.1 Pco_2 和 P_{O_2} 与铁化合物稳定范围之间的关系（标准状态下）

地信网论坛
BBS.35001.COM

且氧分压P_{O_2}增高时，只有在P_{CO_2}更高条件下菱铁矿才稳定，否则，菱铁矿将转变为赤铁矿或磁铁矿。

氧是表生作用的主要因素。参与化学风化的氧主要有：(1)大气中的游离氧，其含量约为21%（体积）(大气压＝1 atm时，氧分压$P_{O_2}=0.21$ atm)；(2)溶于水的空气氧，随温度增高氧的相对含量增大。0℃时为33.88%，20℃时可增至34.17%。

氧是强氧化剂。氧分压愈高，氧化作用愈强。氧化作用使变价元素由低价转变为高价离子，从而使低价氧化物转变为高价氧化物。特别对Fe来说更明显（见图13.1）。图13.1中H_2O的稳定范围在$P_{O_2}=1$ atm和$P_{H_2}=1$ atm之间。随P_{O_2}的增高，铁矿物的变化为

自然铁（Fe）⟶磁铁矿（$Fe^{2+}Fe_2^{3+}O_4$）⟶

赤铁矿（$Fe_2^{3+}O_3$）

其中自然铁只能在$P_{H_2}>1$atm条件下产生，并与磁铁矿共生。如此强烈的还原环境在表生带显然是难以存在的，因此自然铁极为罕见。磁铁矿变为赤铁矿的$P_{O_2}=10^{-68.2}$ atm。现代大气圈的P_{O_2}远远高于磁铁矿变为赤铁矿所需的氧化条件，因此在自然界常见有磁铁矿产生假象赤铁矿化的现象。

13.1.2 pH值

通常在表生带，天然溶液的pH变化约在4—9之间，但在硫化矿床氧化带或矿坑酸性水的pH达3，甚至小于2。火山地区的强酸性水，pH甚至达到1，而沙漠、半沙漠地区或碱湖等强碱性环境中，水的pH可达10或10以上。河水的pH为7，接近中性。雨水pH为6，呈弱酸性。海水pH为8.5，呈弱碱性。

水溶液的pH主要取决于其中溶解物质的数量、矿物的水解作用、温度及生物作用等。同时溶液的稀释、溶液与围岩之间的相互作用，均对pH的变化产生影响。

水溶液pH的大小决定化学元素的迁移能力。在酸性介质中Ca、S、P、Mn^{2+}、Cu、Zn及Cr^{3+}具有较强迁移能力；在碱性

地信网论坛
BBS.35001.COM

介质中 V^{5+}、As^{5+}、Cr^{6+}、Se^{6+}、Mo^{6+} 等能强烈迁移；另外有许多元素如 Na、K、Cs、Cl、F、B、I、Br 等，既能在酸性溶液中迁移，也能在碱性溶液中迁移。

13.1.3 *Eh* 值

表生带天然水的 *Eh* 通常为 −0.5—+0.7V。含游离氧的地表水和地下水的 *Eh* 变化幅度为 +0.15—+0.70V，例如河水的 pH≈6—7，*Eh* 在 +0.4—+0.5V之间。雨水的 pH≈5—6，*Eh* 为 +0.5—+0.6 V。地下水的 pH = 7—8，*Eh*≈+0.1V。由此看来，在岩石、矿物的化学风化过程中，天然水起着氧化作用。

在内生条件下共生的元素，在地表条件下往往发生分离，如内生矿床中 Fe、Co、Ni 常紧密共生，但在地表氧化作用过程中则发生分离，因为它们的 *Eh* 值不同：

	碱性介质	酸性介质
$Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + e$	−0.56 V	+0.77 V
$Co^{2+} \longrightarrow Co^{3+} + e$	+0.20 V	+1.84 V
$Ni^{2+} \longrightarrow Ni^{3+} + e$	+0.49 V	+1.75 V

因而在地表条件下，Fe^{2+} 最易氧化为 Fe^{3+}，形成褐铁矿，与 Co、Ni 发生分离。由于 Fe 对氧化还原电位很灵敏，而且自然界铁矿物分布又广，所以常用 Fe^{2+} 与 Fe^{3+} 的比例，作为判断氧化环境或还原环境的标志（表 13.1）。

表13.1 定性判断氧化或还原环境的标志

标志	环境	代表性矿物
Fe^{2+}	还原环境	菱铁矿、鲕绿泥石
$Fe^{2+} > Fe^{3+}$	弱还原环境	鲕绿泥石
$Fe^{2+} = Fe^{3+}$	过渡环境	
$Fe^{2+} < Fe^{3+}$	弱氧化环境	海绿石
Fe^{3+}	氧化环境	赤铁矿

顶级地质论坛：http://bbs.35001.com/

地信网论坛
BBS.35001.COM

13.2 硅酸盐矿物的化学风化[2—4]

13.2.1 硅酸盐矿物的风化顺序及其化学组分变化

主要硅酸盐矿物风化的难易程度与其结晶顺序大致相反，即高温条件下结晶的含水少的矿物比低温条件下结晶的含水多的矿物易风化（如图 13.2）。

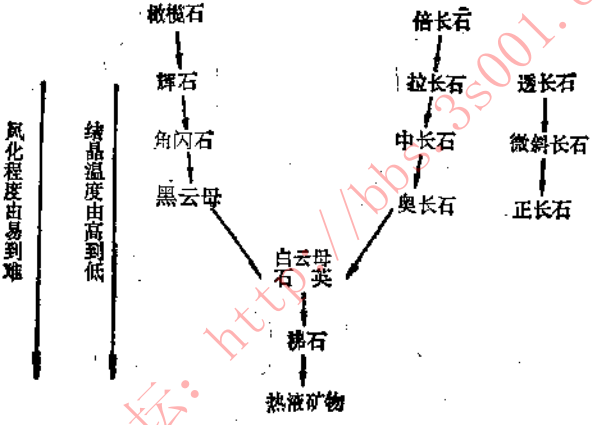


图 13.2 主要造岩矿物结晶顺序与其风化难易程度之间的关系

图 13.2 说明，在地表条件下通常镁铁质矿物比长英质矿物分解的快。在长石系列中斜长石比正长石、钙斜长石比钠斜长石风化的快。这与它们的化学成分有关，因为在化学风化过程中往往是 Na、Ca、Mg 从原生矿物中减少的快，K、Si 减少的慢，而大部分 Fe^{2+} 氧化为不溶解的 Fe_2O_3（表 13.2）。

当阳离子从原始硅酸盐矿物中释放出来时，矿物的 Al—Si—O 格架破坏，重新组成粘土矿物的格架，所以溶液中 Si 和 Al 很少。另一方面从硅酸盐矿物中释放出的化学组分，在水溶液中的溶解度与介质条件有关，如 pH 的变化就对组分的溶解度有较大

地信网论坛
BBS.35001.COM

表13.2 石英-长石-黑云母片麻岩及其风化产物的化学组成(%)

成 分	1[1]	2	3	4
SiO_2	71.54	68.09	70.30	55.07
Al_2O_3	14.62	17.31	13.34	26.14
Fe_2O_3	0.69	3.86	1.55	3.72
FeO	1.64	0.36	0.22	2.53
MgO	0.77	0.46	0.21	0.33
CaO	2.08	0.06	0.10	0.16
Na_2O	3.84	0.12	0.09	0.05
K_2O	3.92	3.48	2.47	0.14
H_2O	0.32	5.61	5.88	10.39
其 它	0.65	0.56	0.54	0.58
总 计	100.07	99.91	99.70	100.11

1)1为新鲜岩石，2、3、4为风化岩石。由2至4风化程度依次增强。

影响。当 pH = 2—9 范围时，SiO_2的溶解度是比较恒定的。pH>9时，则其溶解度显著增加（图13.3）。

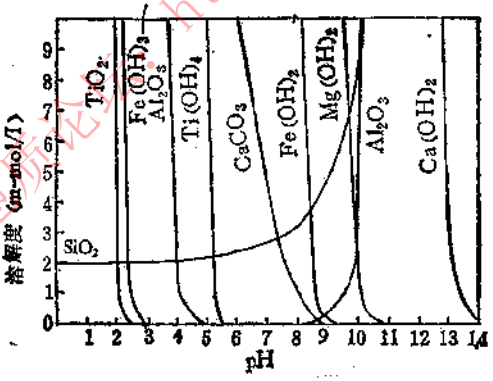


图 13.3 化学风化过程中一些组分的溶解度与 pH 之间的关系

图13.3还表明，pH<7时，$CaCO_3$溶解。随pH增加，$CaCO_3$的溶解度减小。及至pH接近8.9时，$CaCO_3$不再溶解。

地信网论坛
BBS.3S001.COM

对 Al_2O_3 来说，pH＝4—10 范围内，几乎不溶解。另外，当 pH＞3 时，$Fe(OH)_3$ 几乎不溶解，但 pH＜3 时，则显著溶解。另一方面，pH＞9 时，$Fe(OH)_2$ 不溶解，pH＜9.4 时，则显著溶解。

如果结晶形式不同，即使同一成分，其溶解度也不同。例如当 pH＜9 时，非晶质蛋白石的溶解度比石英大约 20 倍；但 pH＞9 时，它们的溶解度近似（图 13.4）。

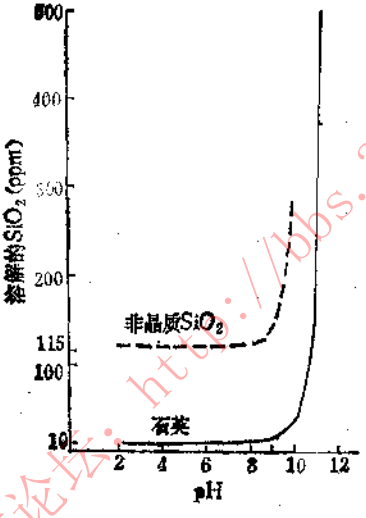


图13.4 晶质和非晶质SiO_2的溶解度与pH之间的关系(25℃)

13.2.2 硅酸盐风化过程中的化学反应

硅酸盐风化过程中的化学反应，以水解作用最为普遍。因为在地表条件下，水是大量普遍存在的。H_2O 离解为 H^+ 和 OH^-，与硅酸盐矿物发生交换反应。

硅酸盐的化学风化产物主要是含水硅酸盐，包括高岭石 $Al_4[Si_4O_{10}][OH]_8$、胶岭石 $Al_2[Si_4O_{10}][OH]_2 \cdot nH_2O$、绿高岭石 $(Fe,Al)_2[Si_4O_{10}][OH]_2 \cdot nH_2O$、多水高岭石 $Al_4[Si_4O_{10}][OH]_8 \cdot 4H_2O$、水铝英石 $Al_2SiO_5 \cdot 5H_2O$ 和水合云母等。

顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

地信网论坛
BBS.35001.COM

高岭石是长石和云母的化学风化产物。是在 pH = 5—6 的介质条件下形成。主要化学反应为水解作用：

$$4KAlSi_3O_8 + 22H_2O \longrightarrow 4KOH + Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8 + 8H_4SiO_4$$

胶岭石的形成与碱性介质有关，pH = 7—8.5。当胶岭石中的 Al_2O_3 被 Fe_2O_3 取代时，则形成铁胶岭石、绿高岭石。它们是在碱性介质中，当辉长岩、辉岩、蛇纹岩等含 Fe 和 Mg 的硅酸盐风化时形成。pH 减小时，绿高岭石转变为含铁多水高岭石 $(Fe, Al)_4[Si_4O_{10}](OH)_8 \cdot 4H_2O$，而含铁多水高岭石可转变为铁的氢氧化物。

含 Mg 高的胶岭石称为皂石 $Mg_3[Si_4O_{10}](OH)_2 \cdot nH_2O$，其中的 Al 几乎全部被 Mg 置换。据化学成分，皂石是含水镁硅酸盐。

多水高岭石是当辉长岩-角闪岩、辉长岩、辉绿岩和硅质页岩在潮湿条件下风化时形成的。如同高岭石一样，是在酸性条件下形成。它的成分很复杂，包括一系列不同变种，其中多水高岭石分布最广。

水铝英石的形成与硅酸 H_4SiO_4 和氧化铝溶胶从酸性水溶液及土壤溶液同时沉淀有关。在地表当酸性硫酸盐溶液作用于硅酸盐矿物时，释放出 H_2SiO_3。H_2SiO_3 中和酸性硫酸盐溶液，形成溶胶或凝胶 $Al(OH)_3$。而 $Al(OH)_3$ 的存在对形成水铝英石是必不可少的。

水合云母的形成主要与云母类矿物的水合作用有关。白云母水合作用结果形成依利水云母 $K(Al, Mg, Fe)_2[(Al,Si)_4O_{10}] \cdot [OH]_2 \cdot nH_2O$、水热水白云母(在差热曲线上只有一个吸热谷的水白云母)。依利水云母普遍被认为是成分复杂的类似云母的粘土矿物。

黑云母 $K(Mg, Fe)_3[AlSi_3O_{10}](OH,F)_2$ 和金云母 $KMg_3 \cdot [AlSi_3O_{10}](OH, F)_2$ 水合作用的产物是蛭石 $(Mg, Fe)_3[(Si, Al)_4O_{10}](OH)_2 \cdot 4H_2O$。蛭石具有阳离子交换性能。

地信网论坛
BBS.35001.COM

上述含水硅酸盐是地表广泛分布的硅酸盐化学风化产物粘土矿物或粘土岩相。它们占硅酸盐风化产物分布量的50%以上（体积）。

硅酸盐的化学风化除形成含水硅酸盐外，还形成氢氧化物、碳酸盐等。如镁橄榄石的水解作用：

$$Mg_2SiO_4 + 4H_2O \longrightarrow 2Mg(OH)_2 + H_4SiO_4$$

另外，地表水中的 H_2CO_3 同样可以使镁橄榄石风化分解：

$$Mg_2SiO_4 + 4H_2CO_3 \longrightarrow 2Mg(HCO_3)_2 + H_4SiO_4$$

从上述反应可以看出，硅酸盐化学风化释放出的 SiO_2 与水分出的 H^+ 形成很弱的硅酸 H_4SiO_4，它成为地表水中 SiO_2 的主要存在形式。在局部情况下，SiO_2 呈胶体或非晶质 SiO_2 形式存在。

从闪石族和辉石族分出的部分 SiO_2 并不完全溶解，而是呈非晶质残留下来。这些 SiO_2 部分与 Al 结合形成粘土矿，部分重结晶形成细粒石英。

硅酸盐水解作用后的溶液，常常比开始时显碱性，或者至少酸度降低。如果纯水是风化作用剂，则通常 pH>7。

在地表除上述水解作用和水合作用外，长石类矿物所发生的水合作用也是比较普遍。如下列反应：

$$\underset{\text{钠长石}}{NaAlSi_3O_8} + H_2O \longrightarrow \underset{\text{方沸石}}{NaAlSi_2O_6 \cdot H_2O} + SiO_2$$

$$\underset{\text{钙长石}}{CaAl_2Si_2O_8} + 3H_2O \longrightarrow \underset{\text{橄沸石}}{CaAl_2Si_2O_8 \cdot 3H_2O}$$

$$\underset{\text{钙长石}}{CaAl_2Si_2O_8} + 2SiO_2 + 4H_2O \longrightarrow \underset{\text{浊沸石}}{CaAl_2Si_4O_{12} \cdot 4H_2O}$$

因在近地表低温（10—200℃）的地方，可以形成沸石集合体的矿物，往往斜长石被沸石集合体代替。

由于形成沸石矿物相的反应发生在低温环境下，所以进行的

顶级地质论坛 http://bbs.35001.com/

地信网论坛
BBS.3S001.COM

不完全。有的沸石矿物逐渐发生脱水作用。如：

$$\underset{\text{浊沸石}}{CaAl_2Si_4O_{12}\cdot 4H_2O} \longrightarrow \underset{\text{斜钙沸石}}{CaAl_2Si_4O_{12}\cdot 2H_2O} + 2H_2O$$

或形成葡萄石、硬柱石：

$$\underset{\text{斜钙沸石}}{2CaAl_2Si_4O_{12}\cdot 2H_2O} \longrightarrow \underset{\text{葡萄石}}{Ca_2Al_2Si_3O_{10}(OH)_2} + \underset{\text{高岭石}}{Al_2Si_2O_5(OH)_4} + \underset{\text{石英}}{3SiO_2} + H_2O$$

沸石族矿物具有一系列特有性质。它们的由硅铝氧四面体组成的结晶格架中，空隙更宽阔，孔隙中含有水分子。当加热时水分子可以徐徐逸散，但完全不损害其结晶构造。有趣的是，这样失去的水分子可以重新被吸收，并达原来含水限度，晶体仍保持其均一性，只是光学性质有变化。因此沸石族矿物中的含水量是一个变值，并由外部条件（温度和外围水汽压力）所决定。沸石水与结晶水的不同之处，在于加热时不是在某一温度下突变式的析出，而是逐渐的脱水。

13.3 硫化物的化学风化[3,4—7]

硫化物的化学风化过程主要是氧化作用和溶解作用，使原生矿物破坏，形成表生矿物。氧化作用的结果，金属离子析出，S形成分子化合物SO_2，在溶液中形成配位阴离子SO_3^{2-}，在强氧化介质中形成SO_4^{2-}。这些配位阴离子与金属离子形成硫酸盐。因此硫酸盐是硫化物化学风化产物中分布最广的矿物。

由于硫化物性质不同，所以在化学风化过程中显出不同特征。

方铅矿PbS、闪锌矿ZnS氧化后形成硫酸盐铅矾$PbSO_4$、皓矾$ZnSO_4\cdot 7H_2O$：

$$PbS + 2O_2 \longrightarrow PbSO_4$$

$$ZnS + 2O_2 + 7H_2O \longrightarrow ZnSO_4\cdot 7H_2O$$

地信网论坛
BBS.35001.COM

黄铁矿 FeS_2 氧化时，同时形成硫酸 H_2SO_4 和低价铁硫酸盐 $FeSO_4$：

$$FeS_2 + 3\frac{1}{2}O_2 + H_2O \longrightarrow FeSO_4 + H_2SO_4$$

$FeSO_4$ 进一步氧化形成高价铁硫酸盐 $Fe_2[SO_4]_3$

$$4\,FeSO_4 + 2H_2SO_4 + O_2 \longrightarrow 2\,Fe_2[SO_4]_3 + 2H_2O$$

地表水中 $Fe_2[SO_4]_3$ 的存在，促使介质保持酸性，pH≈2。随水溶液 pH 的升高，$Fe_2[SO_4]_3$ 开始变得不稳定，以至发生水解作用：

$$Fe_2[SO_4]_3 + 6H_2O \longrightarrow \underset{\text{褐铁矿}}{2Fe[OH]_3} + 3H_2SO_4$$

据实验，0.1 N 的 $Fe_2[SO_4]_3$ 溶液在 pH = 2.48 时，则发生水解。pH = 4.5 左右时，可形成黄钾铁矾，它是铁硫化物在氧化带的主要硫酸盐矿物。

黄钾铁矾可由下列反应形成

$$3[FeSO_4]^+ + K^+ + 6H_2O \longrightarrow \underset{\text{黄钾铁矾}}{KFe_3[SO_4]_2[OH]_6} + SO_4^{2-} + 6H^+$$

当 pH = 5—6 时，则形成褐铁矿 $Fe[OH]_3$。

根据实验黄铜矿 $CuFeS_2$ 的氧化具有下列反应：

pH＜3 时

$$CuFeS_2 + 3.25\,O_2 + 7.5\,H_2O \longrightarrow [CuHSO_4]^+ + Fe(H_2O)_6^{2+} + H^+ + HSO_4^- + 3\bar{e}$$

pH = 7 时

$$CuFeS_2 + 4\,O_2 + 6H_2O \longrightarrow [FeSO_4]^+ + Cu(H_2O)_6^{2+} + SO_4^{2-} + \bar{e}$$

pH＞7 时

$$CuFeS_2 + 3.9\,O_2 + 6.2\,H_2O \longrightarrow [FeSO_4]^+ + Cu(H_2O)_6^{2+} + SO_4^{2-} + 0.4\,H^+ + 1.4\,\bar{e}$$

如图 13.5 所示，黄铜矿所在部位有三部分：

地信网论坛
BBS.35001.COM

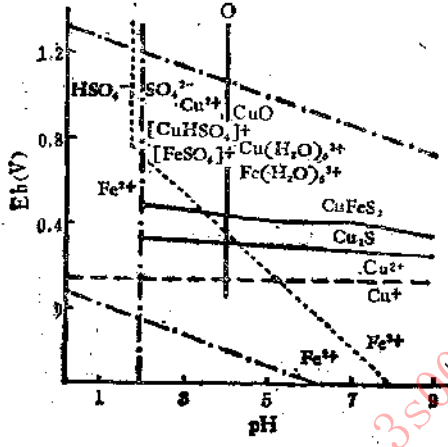


图13.5 黄铜矿和辉铜矿的 Eh-pH 关系图(25℃)[6](图中垂直粗线代表溶液中只有富集Cu^{2+}时形成黑铜矿的反应线)

辉铜矿的氧化作用在 pH = 1—10 介质条件下无 H^+ 参加，而电位要求不低于 0.3 V（见图 13.5）。其化学反应有：

pH＜4 时

$$Cu_2S + 1.75\,O_2 + 6.5\,H_2O \longrightarrow [CuHSO_4]^+ + Cu(H_2O)_6^{2+} + 3e$$

pH＞4 时

$$Cu_2S + 2O_2 + 12\,H_2O \longrightarrow 2\,Cu(H_2O)_6^{2+} + SO_4^{2-} + 2e$$

根据 Cu 在硫酸水溶液中的状态，表明当 pH＜4 时，硫酸配位离子 $[CuHSO_4]^+$ 起有重要作用；随介质碱性增加，该离子转变为 $Cu(H_2O)_6^{2+}$（见图 13.5）。

据实验，辉铜矿溶于 pH＜4 的硫酸介质时，溶液的 pH 明显升高（从 1—2 到6），表明溶液的 H^+ 结合到 $Cu(H_2O)_6^{2+}$ 配位离子中。

此外，其它一些硫化物如毒砂 FeAsS、辉砷钴矿 CoAsS、斜方硫砷铜矿 Cu_3AsS_4 等氧化后，不仅形成硫酸盐，而且还形成

地信网论坛
BBS.3S001.COM

砷酸盐和游离硫酸：

$$2Cu_3AsS_4 + 17\frac{1}{2}O_2 + 5H_2O$$

$$\longrightarrow Cu_3[AsO_4]_2 + 3CuSO_4 + 5H_2SO_4$$

$$FeAsS + H_2O + 3\frac{1}{2}O_2$$

$$\longrightarrow FeAsO_4 + H_2SO_4$$

Cu、Fe、Zn 的硫酸盐易溶，因此经常淋滤带出。而 $PbSO_4$、$FeAsO_4$ 为较难溶的化合物，多堆积在原地。

溶解的氧化产物与原生矿物反应，或与脉石矿物及围岩反应，形成一些典型的硫化矿床氧化带矿物，如

$$11\,CuSO_4 + 9\,CuFeS_2 + 8\,H_2O$$

$$\longrightarrow 4\,\underset{\text{斑铜矿}}{Cu_5FeS_4} + 5FeSO_4 + 8H_2SO_4$$

$$2CuSO_4 + 2CaCO_3 + H_2O$$

$$\longrightarrow \underset{\text{孔雀石}}{Cu_2[CO_3][OH]_2} + 2CaSO_4 + CO_2$$

硫化矿床氧化带中氧化产物与矿井水反应，或者两种以上氧化产物相互反应，可形成一些难溶化合物：

$$PbSO_4 + Ca[HCO_3]_2$$

$$\longrightarrow \underset{\text{白铅矿}}{PbCO_3} + CaSO_4 + CO_2 + H_2O$$

$$4\underset{\text{矽孔雀石}}{CuSiO_3 \cdot 6H_2O} + 4ZnCO_3$$

$$\longrightarrow 2\,Cu_2[CO_3][OH]_2 + 2H_2SiO_3 + \underset{\text{异极矿}}{Zn_4Si_2O_7(OH)_2 \cdot H_2O}$$

$$+ 2CO_2$$

除上述反应外，还有在重碳酸盐水作用下，许多硫酸盐或砷酸盐矿物变为不稳定，如下列化学反应：

$$\underset{\text{砷硫铅铁矿}}{PbFe_3[AsO_4][SO_4][OH]_6} + Ca[HCO_3]_2 + H_2O$$

$$\longrightarrow \underset{\text{白铅矿}}{PbCO_3} + \underset{\text{臭葱石}}{FeAsO_4 \cdot 2H_2O} + \underset{\text{针铁矿}}{HFeO_2} + \underset{\text{石膏}}{CaSO_4 \cdot 2H_2O} + CO_2$$

顶级地质论坛 http://bbs.3s001.com/

地信网论坛
BBS.3S001.COM

$$Zn_2[AsO_4][OH] + Ca[HCO_3]_2$$
水砷锌矿
$$\longrightarrow ZnCa[AsO_4][OH] + Zn[HCO_3]_2$$
砷钙锌矿

在硫化矿床氧化带不仅重碳酸钙水溶液与氧化产物发生反应，而且硫酸钙水溶液也参与反应：

$$Cu_4[SO_4][OH]_6 + CaSO_4 + 3H_2O$$
水胆矾
$$\longrightarrow CaCu_4[SO_4]_2[OH]_6 \cdot 3H_2O$$
钙铜矿

因此在硫化物氧化过程中，Ca 起有重要作用。Ca 不是来自硫化物本身，而是来自硫化物矿脉中的方解石脉或来自围岩石灰岩和白云岩。所以富含 $Ca[HCO_3]_2$的水溶液渗入氧化带时，强烈改造氧化带矿物成分。

另外，硫化物氧化产生的 H_2SO_4与围岩（石灰岩或方解石）反应，可形成石膏：

$$CaCO_3 + H_2SO_4 + 2H_2O$$
$$\longrightarrow CaSO_4 \cdot 2H_2O + H_2CO_3$$

在温和潮湿气候条件下，石膏易被地表水淋滤带出。

在干燥气候条件下，碳酸盐围岩使碱性反应发育，不仅形成方解石，而且形成 Pb、Cu、Zn 的碳酸盐，如白铅矿 $PbCO_3$、孔雀石 $Cu_2[CO_3][OH]_2$、蓝铜矿 $Cu_3[CO_3]_2[OH]_2$、菱锌矿 $ZnCO_3$等。

据 R. M. Garrels（1965）计算，硫化矿床氧化带中阳离子的活度如下：

$$a_{Pb^{2+}} = \frac{K_{PbSO_4}}{a_{SO_4^{2-}}} = 10^{-6.75}$$

$$a_{Pb^{2+}} = \frac{K_{PbCO_3}}{a_{CO_3^{2-}}} = 10^{4.3}$$

$$a_{Pb^{2+}} = \frac{K_{PbS}}{a_{S^{2-}}} = 10^{14.6}$$

由上面各式可见，与 $PbSO_4$有关的 Pb^{2+} 活度最小，与 PbS 有关

地信网论坛
BBS.3S001.COM

的 Pb^{2+} 活度最大。因此在表生条件下 $PbSO_4$ 最稳定，而PbS最不稳定。所以在硫化矿床氧化带 PbS 要氧化溶解，而 $PbSO_4$ 却常见于氧化带。

对于 Cu^{2+} 和 Cu^{+} 来说，其活度为：

$$a_{Cu^{2+}} = \frac{K_{CuS}}{a_{S^{2-}}} = 10^{30.4}$$

$$a_{Cu^{+}} = \frac{K_{Cu_2S}}{a_{S^{2-}}} = 10^{18.2}$$

与 Pb 的硫化物相比，Cu 的硫化物很不稳定。因此在氧化带很少见到 Cu 的硫化物。但常见有 Cu 的含水碳酸盐，因为其活度很小：

$$a^2_{Cu^{2+}} = \frac{K_{Cu_2(CO_3)(OH)_2}}{a_{CO_3^{2-}} a^2_{OH^-}} = 10^{-14}$$

所以在硫化矿床氧化带经常见到孔雀石。

Zn^{2+} 的活度为：

$$a_{Zn^{2+}} = \frac{K_{ZnS}}{a_{S^{2-}}} = 10^{20.3}$$

$$a_{Zn^{2+}} = \frac{K_{ZnCO_3}}{a_{CO_3^{2-}}} = 10^{6.3}$$

可见 $ZnCO_3$ 比 ZnS 稳定，常见于氧化带。而 ZnS 则氧化溶解，所以很少看到闪锌矿。ZnS 与 PbS 相比，$a_{Zn^{2+}} > a_{Pb^{2+}}$，因此 Zn 比 Pb 更容易迁移。

在硫化物氧化过程中，介质的 Eh 和 pH 因素起有重要影响。随 Eh 和 pH 的变化，形成不同的矿物组合。如图 13.6 所示。

图 13.6 表示了 Eh 和 pH 不同范围内，各矿物组合的稳定区。C 点表示原生硫化物方铅矿、闪锌矿、黄铜矿等处于还原中性环境，这时它们是稳定的。当这些硫化物出露于地表氧化酸性环境即 B 点，则被氧化，方铅矿变为难溶解的铅矾，闪锌矿、黄铜矿氧化后，Zn、Cu、Fe 呈硫酸盐在溶液中被迁移。若围岩为

地信网论坛
BBS.35001.COM

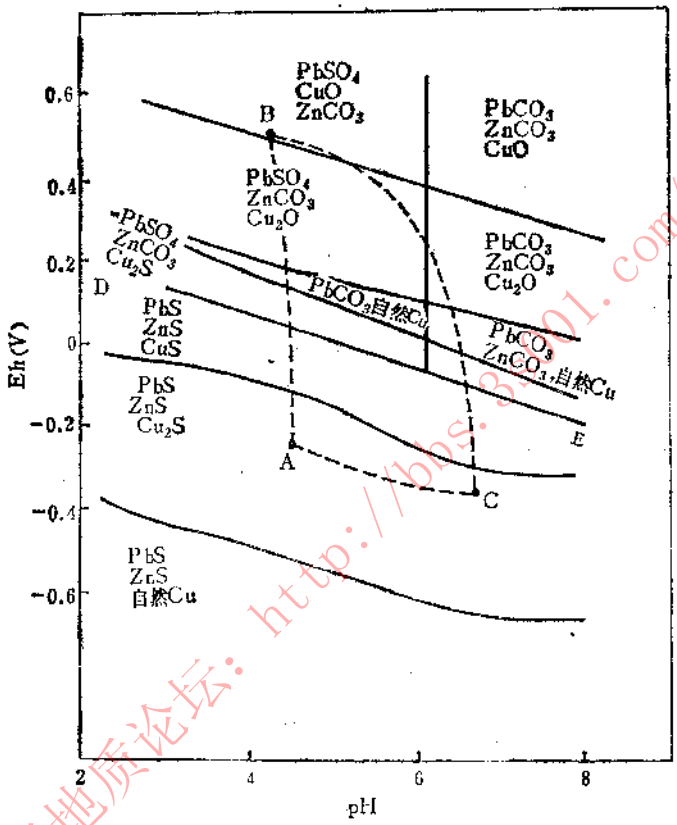


图 13.6 Cu、Pb、Zn 的矿物组合与 *Eh*-pH 的关系[4]

石灰岩（沿 BC 线），随 $CaCO_3$的中和作用，矿物组合也随之相应变化，铅矾被白铅矿代替，易溶的 $ZnSO_4$ 转变为较难溶的菱锌矿 $ZnCO_3$。而 Cu 除形成碱式碳酸盐孔雀石 $Cu_2[CO_3][OH]_2$、蓝铜矿 $Cu_3[CO_3]_2[OH]_2$外，还形成黑铜矿 CuO、赤铜矿 Cu_2O、自然铜等。未中和的部分 Cu、Zn 随溶液继续向下渗透至潜水面下，发生次生富集作用。若围岩为岩浆岩，由于其对酸性溶液的中和能力较弱，则 *Eh* 变化显著，而 pH 变化甚小（BA线），

地信网论坛
BBS.3S001.COM

直至溶液下渗到潜水面下与原生硫化物发生作用后才迅速中和（AC线），pH升高。因此围岩为铝硅酸盐岩石时，含Cu溶液主要渗滤到潜水面下形成次生硫化物铜蓝CuS、辉铜矿Cu_2S等。图13.6中DE线（由pH=2，$Eh=0.2$和pH=10，$Eh=-0.2$引出的直线）是氧化带和次生富集带的界线。

不论是硅酸盐矿物还是硫化物经过化学风化作用，必然使其中一些阳离子转入水溶液。这些阳离子在水溶液中的存在形式因其离子电位不同而异。

离子电位是指该元素的离子电荷与离子半径的比值，即w/r。一些常见元素的离子电位列在表13.3中。

表13.3 一些元素的离子电位

元素	离子电位	元素	离子电位
Cs^+	0.60	Th^{4+}	3.9
Rb^+	0.66	Ce^{4+}	4.3
K^+	0.75	Fe^{3+}	4.7
Na^+	1.0	Zr^{4+}	5.1
Li^+	1.5	Be^{2+}	5.7
Ba^{2+}	1.5	Al^{3+}	5.9
Sr^{2+}	1.8	Ti^{4+}	5.9
Ca^{2+}	2.0	Mn^{4+}	6.7
Mn^{2+}	2.5	Nb^{5+}	7.5
La^{3+}	2.6	Si^{4+}	9.5
Fe^{2+}	2.7	Mo^{6+}	9.7
Co^{2+}	2.8	B^{3+}	13
Mg^{2+}	3.0	P^{5+}	14
Y^{3+}	3.3	S^{6+}	20
Lu^{3+}	3.5	C^{4+}	25
Sc^{3+}	3.7	N^{5+}	38

如果以电价为横坐标，离子半径为纵坐标作图，即得离子电位图，如图13.7所示。

从图13.7中不同元素所处位置来看，自左上部至右下部可分四部分：

顶级地质论坛 http://bbs.3s001.com/

地信网论坛
BBS.35001.COM

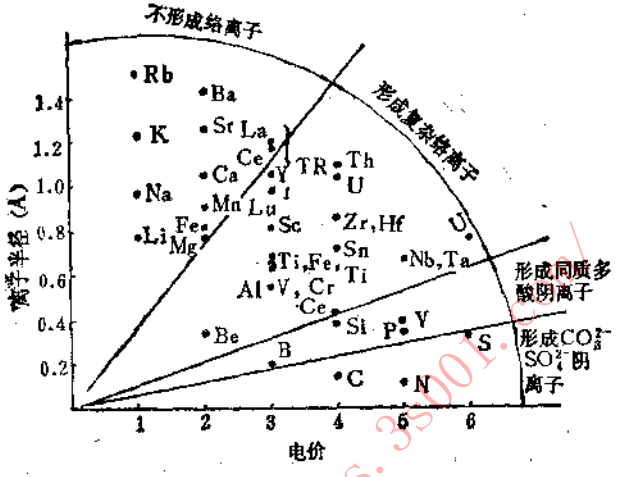


图13.7 元素离子电位图

（1）离子电位小于3的元素，即电价低半径大的一价碱金属和二价碱土金属，与OH^-的结合力弱，而且离子愈大结合力愈弱（同一电价元素系列中），OH^-离子愈易脱离。因此这些元素在水溶液中主要呈离子形式存在，而不形成络离子。

（2）离子电位介于3—12之间的元素，倾向与OH^-以及水解产物结合，多呈氢氧化物和复杂络离子形式存在，如$Al(OH)_3$、$[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$等。

（3）离子电位12—20之间的元素，电价高，半径小，争夺氧的能力较H^+强，经常从OH^-中夺取氧，并与之结合，形成BO_3^{3-}、PO_4^{3-}等。

（4）离子电位大于20的元素，电价更高，半径更小，它们与氧的结合力更弱，形成酸根络离子，如CO_3^{2-}、SO_4^{2-}、PO_4^{3-}等。

从元素离子电位大小不仅可以判断它们在水溶液中的存在形式，而且还可以反映它们的沉积顺序。具有低离子电位的元素如Na、K、Ca、Mg等，当进行风化作用和迁移作用时，保留在溶

地信网论坛
BBS.35001.COM

液中。具有中等离子电位的元素，与水溶液中的OH^-结合，故在水解时发生沉淀。而离子电位更高的元素则形成络阴离子，它们常常溶解于水溶液中。另外离子电位还可以说明不同元素的相似行为，例如Be^{2+}、Al^{3+}、Ti^{4+}、Ga^{3+}、Zr^{4+}、Nb^{5+}等，在沉积作用中可共同沉淀于铝土矿中，以及TR^{3+}、Co^{2+}、Sc^{3+}、Th^{4+}等与Fe^{3+}的共同沉淀等。

参 考 文 献

〔1〕 南京大学地质学系，《地球化学》，科学出版社，315—338(1979)。
〔2〕 F. R. Siegel, "Applied Geochemistry", John Wiley and Sons, Inc., 59—101 (1974)。
〔3〕 K. B. Krauskopf, "Introuduction to Geochemistry", McGraw-Hill, 80—83 (1979)。
〔4〕 В.В.Щербина (ред.), "Геохимия, Минералогия, Петрология", Наука, 37—43(1976)。
〔5〕 А.А.Маракушев (ред.), "Кислотно-основные свойства химических элементов, минералов, горных пород и природных растворов", Наука,154—157(1982)。
〔6〕 武汉地质学院地球化学教研室，《地球化学》，地质出版社，327—329 (1979)。
〔7〕 В.В.Щербина, "Основы геохимии", Наука, 88—95 (1972)。

顶级地质论坛：http://bbs.35001.com/

地信网论坛
BBS.35001.COM

41.14 地球化学中的某些热力学问题

应用化学热力学的理论与方法讨论地球化学规律，是目前地球化学研究中发展较快的一个分支。由于它比传统地质学方法，可更深入地了解地球化学体系的性质及其稳定存在的条件等，从而可进一步揭示地球化学现象之间的内在联系，因此它越来越受到重视。

应用化学热力学的理论与方法研究地球化学规律的基础是地球化学中的局部平衡理论。

通常，把一指定范围的、其中已进行过或正进行着某种地球化学作用的地质体叫做地球化学体系。在这种体系中，由于自然条件的变化，将不断进行着各种天然过程。因此，天然地球化学体系就整体来看是非平衡体系。但一地球化学体系可划分为无数单元部分，而多数地球化学作用又经常是很缓慢的过程。因此，在过程的某一瞬间内，地球化学体系的某一单元部分，就可相对地看作是处于平衡状态。换句话说，一地球化学体系，整体来看是不平衡的，但局部可看作是平衡的。这样，就可应用平衡热力学的理论和方法来研究地球化学体系及其中所进行的作用。

应当指出，应用平衡热力学所得到的结果，常具有某种近似性，而且用平衡热力学无法了解地球化学过程的机理和演化历史。这方面的问题有赖于地球化学作用的非平衡热力学研究和动力学研究来解决。近年来这方面的研究工作发展很快，无论是关于外生的还是内生的地球化学作用，都有大量的研究报导。本章只简要介绍关于地球化学中平衡热力学研究的某些问题。

14.1 矿物和矿物组合的平衡条件[1—5]

一地球化学体系常由矿物和其它相所组成。例如矿物-矿物

地信网论坛
BBS.35001.COM

体系、矿物-水溶液体系、矿物-水溶液-气体体系、矿物-熔体体系等等。如果这些体系中各相间不平衡，则体系中就要进行地球化学作用，如矿物的相变、蚀变作用，矿物在溶液或熔体中的结晶作用等。因此，研究矿物或矿物组合的平衡条件，有助于了解这些地球化学作用的条件。此外，某体系在一定条件下平衡时，就会出现一定的矿物组合。因此，研究体系的平衡条件，又可判断体系中可能出现何种矿物组合。

体系各相间必须满足一定的条件才能处于平衡，即体系平衡时，描述体系性质的各热力学参数之间应满足一定的关系。这种关系，可以状态方程的形式出现，也可以相律的形式出现。不满足这些关系，体系在宏观上就要发生变化，即要进行某种作用。因此，可依状态方程或相律来研究体系的平衡条件和判断可能出现的矿物组合。例如由相律可判断体系平衡时共生（平衡共存）的最大相数。

若在指定温度压力下体系达到平衡，这时相律为

$$F = K - \phi,$$

F是自由度数，K是独立组分数，ϕ是相数。已知无变平衡（$F=0$）时共生的相数最多，则这时有

$$\phi = K$$

即体系中共生的相数最多等于独立组分数。把这种关系应用到地球化学上，就是Goldschmidt矿物相律。它的表述是：**在一定温度、压力条件下，封闭的地球化学体系中共生矿物的数目最多等于其独立组分数。**Д.С.Коржинский又把矿物相律推广到开放的地球化学体系。据Д.С.Коржинский的研究结果，对于开放的地球化学体系，若其体积不能独立变化，则其中共生矿物的数目最多等于惰性组分数；若体系的体积可独立变化（例如交代收缩作用使体系中出现空洞），则共生矿物的数目比惰性组分数大1。此多出的矿物是由活性组分组成的，如热液矿床晶洞中的石英或方解石的形成，就可用Коржинский矿物相律来解释。

地信网论坛
BBS.35001.COM

相律对平衡条件的研究是定性的，得不到具体的数据。定量地研究平衡条件，有赖于从热力学第二定律得到的体系状态方程。以下举例说明之。

14.1.1 体系平衡时的温度（T）-压力（P）条件

这常以表示体系平衡时温度压力关系的Clapeyron方程进行研究。例如铜镍硫化物矿床中常见黄铜矿（$CuFeS_2$）、磁黄铁矿（FeS）和铜蓝（CuS）共生，对这些矿物间平衡时的温度-压力关系讨论如下。

此三矿物间的平衡可写作

$$CuFeS_2 \rightleftharpoons CuS + FeS \qquad (14.1)$$

磁黄铁矿随温度升高要发生相变

$$FeS(\alpha) \overset{411K}{\rightleftharpoons} FeS(\beta) \qquad \Delta H^{\alpha-\beta}_{相变} = 570 cal/mol$$

$$FeS(\beta) \overset{598K}{\rightleftharpoons} FeS(\gamma) \qquad \Delta H^{\beta-\gamma}_{相变} = 120 cal/mol$$

式中ΔH是焓变。

体系中各矿物的基本热力学数据如表14.1所示。

表 14.1 矿物的基本热力学数据

矿物	V(cm³/mol)	$\Delta H^\circ_{f,298}$ (kcal/mol)	$\Delta G^\circ_{f,298}$ (kcal/mol)	S°_{298} (cal/mol·deg)	$C_p^\circ = a + b\times10^{-3}T - c\times10^{5}T^{-2}$		
					a	b	c
$CuFeS_2$	43.7	−42.3	−41.89	28.3	24	0	0
CuS	24.81	−12.7	−12.8	15.9	10.6	2.64	0
$FeS(\alpha)$	20.43	−23.82	−24.02	14.42	5.19	26.4	0
$FeS(\beta)$					17.40	0	0
$FeS(\gamma)$					12.20	2.58	0

反应(14.1)的体积变化为

$$\Delta V = V_{CuS} + V_{FeS} - V_{CuFeS_2} = 1.54 cm^3/mol \qquad (14.2)$$

地信网论坛
BBS.3S001.COM

因体系中各相均为固体，故体积随压力的变化可忽略不计。1atm下从298K到平衡温度TK时反应（14.1）的熵变（考虑到相变熵）为

$$\Delta S_T^0 = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^{T} \frac{\Delta C_p dT}{T} + \Delta S_{411}^{\alpha-\beta} + \Delta S_{598}^{\beta-\gamma} \qquad (14.3)$$

式中

$$\int_{298}^{T} \frac{\Delta C_p dT}{T} = \int_{298}^{411} \frac{\Delta C_p^{\alpha} dT}{T} + \int_{411}^{598} \frac{\Delta C_p^{\beta} dT}{T} + \int_{598}^{T} \frac{\Delta C_p^{\gamma} dT}{T}$$

已知

$$\Delta S_{298}^0 = 2.02\text{cal/mol.deg}$$

$$\Delta S_{411}^{\alpha-\beta} = 1.39\text{cal/mol.deg}$$

$$\Delta S_{598}^{\beta-\gamma} = 0.20\text{cal/mol.deg}$$

$$\Delta C_p^{\alpha} = C_p^{0,\mathrm{CuS}} + C_p^{0,\mathrm{FeS}(\alpha)} - C_p^{0,\mathrm{CuFeS_2}} = 8.21 + 29.04\times10^{-3}T$$

$$\Delta C_p^{\beta} = C_p^{0,\mathrm{CuS}} + C_p^{0,\mathrm{FeS}(\beta)} - C_p^{0,\mathrm{CuFeS_2}} = 4 + 2.64\times10^{-3}T$$

$$\Delta C_p^{\gamma} = C_p^{0,\mathrm{CuS}} + C_p^{0,\mathrm{FeS}(\gamma)} - C_p^{0,\mathrm{CuFeS_2}} = -1.2 + 5.02\times10^{-3}T$$

将这些已知值代入式（14.3），积分后得

$$\Delta S_T^0 = 10.91 - 1.2\ln T + 5.02\times10^{-3}T \qquad (14.4)$$

只要知道了平衡温度T，就可得到ΔS_T^0。

现按

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0$$

计算平衡温度。当平衡时$\Delta G_T^0 = 0$，于是

$$T = \Delta H_T^0 / \Delta S_T^0 \qquad (14.5)$$

而

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^{411} \Delta C_p^{\alpha} dT + \Delta H_{411}^{\alpha-\beta} + \int_{411}^{598} \Delta C_p^{\beta} dT$$

$$+ \Delta H_{598}^{\beta-\gamma} + \int_{598}^{T} \Delta C_p^{\gamma} dT$$

由已知值算得

$$\Delta H_T^0 = 7606.22 - 1.2T + 0.0025T^2$$

顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

地信网论坛
BBS.3S001.COM

再利用式（14.4）和（14.5）得

$$7606.22-1.2T+0.0025T^2=(10.91-1.2\ln T+5.02\times10^{-3}T)T$$

解此式就得到平衡温度

$$T=1162\text{K}$$

即在1 atm下体系的平衡温度是1162K，于是，按式（14.4）计算，这时的熵变为

$$\Delta S^{\circ}_{T}=8.27\text{cal/mol}\cdot\text{deg}=341.55\text{cm}^3\cdot\text{atm}$$

将ΔS°_{T}和式（14.2）的ΔV值代入Clapeyron方程

$$\frac{dP}{dT}=\frac{\Delta S}{\Delta V}$$

得到

$$\frac{dP}{dT}=211.79\ \text{atm/K}$$

已知1 atm下平衡温度是1162K，则取1—Patm积分之，温度区间是1162K—TK，得到

$$P=221.79T-257720$$

或

$$T=0.0045P+1162$$

由此可作出体系平衡时的P-T关系图，如图14.1。

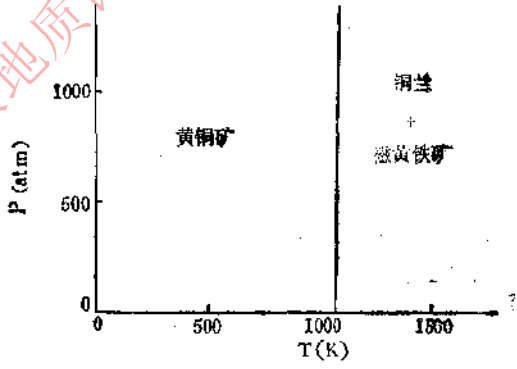


图 14.1 黄铜矿-铜蓝-磁黄铁矿平衡时的P-T关系图

顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

地信网论坛
BBS.35001.COM

从图14.1可判断黄铜矿、铜蓝和磁黄铁矿三相平衡时（以图中直线代表）的P-T关系，并可判断在不同温度压力下可能出现的矿物组合。例如，三相平衡时对温度的变化非常敏感，而压力的影响甚微。当温度较低时，只出现黄铜矿；而温度较高时，黄铜矿消失，出现铜蓝和磁黄铁矿组合。

根据上述类似方法对其他体系平衡时的P-T关系均可进行讨论，例如含有气体、水溶液或熔体的体系。

14.1.2 体系平衡时的P-T-x（组分）关系

上述体系是由纯矿物组成的，其矿物本身的组分不能改变。还有一些体系，其中含有组分可变的矿物，对于这种体系，除了了解体系平衡时的温度压力条件外，还需了解其矿物本身成分的变化。含有固溶体的体系就属这种情况。

例如云母的脱水反应：

$$(K,Na)Al_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2 \rightleftharpoons (K,Na)[AlSi_3O_8] + Al_2SiO_5 + H_2O$$

其中石英和红柱石（Al_2SiO_5）是纯矿物，而云母和碱性长石是固溶体。若讨论该体系的平衡，则不仅要考虑温度和压力，而且还需要了解云母和碱性长石组分的变化。

这种含固溶体体系的反应，可写作端员矿物间的反应，如

$$KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2(白云母) + SiO_2 \rightleftharpoons K[AlSi_3O_8](钾长石) + Al_2SiO_5 + H_2O \quad (14.6)$$

$$NaAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2(钠云母) + SiO_2 \rightleftharpoons Na[AlSi_3O_8](钠长石) + Al_2SiO_5 + H_2O \quad (14.7)$$

此两反应的平衡常数分别为

$$\ln K = \ln a_{Or}^{Af} - \ln a_{mus}^{mi} + \ln f_{H_2O}$$

$$\ln K = \ln a_{Ab}^{Af} - \ln a_{pg}^{mi} + \ln f_{H_2O}$$

式中a代表活度，f代表逸度，Af是长石固溶体，mi是云母固溶体，Or是钾长石，Ab是钠长石，mus是白云母，pg是钠云母，a_{Or}^{Af}和a_{Ab}^{Af}表示长石固溶体中钾长石和钠长石的活度，a_{mus}^{mi}和

地信网论坛
BBS.3S001.COM

a^{ml}_{pg}表示云母固溶体中白云母和钠云母的活度。

因反应（14.6）和（14.7）含挥发分，所以要考虑压力对平衡常数的影响。此影响可表示如下：

$$\frac{\partial \Delta G^\circ}{\partial P} = -RT\frac{\partial \ln K}{\partial P} \tag{14.8}$$

式（14.8）中$\Delta G^\circ = \Delta G^\circ_s + \Delta G^\circ_g$，脚标 s 表示固相，g表示气相。因改变体系中固相或液相的压力，其蒸汽压可保持不变，所以

$$\frac{\partial \Delta G^\circ_s}{\partial P} = \Delta V^\circ_s, \qquad \frac{\partial \Delta G^\circ_g}{\partial P} = 0$$

则式（14.8）变为

$$\Delta V^\circ_s dP = -RT d\ln K$$

取1—Patm积分时，

$$\Delta G^\circ = -RT\ln K - \Delta V^\circ_s(P-1) \tag{14.9}$$

因此，利用式(14.9)，对反应（14.6）和（14.7）分别有

$$\Delta G^\circ = -RT(\ln a^{Af}_{Or} - \ln a^{ml}_{mus} + \ln f_{H_2O}) - \Delta V^\circ_s(P-1)$$

$$\Delta G^\circ = -RT(\ln a^{Af}_{Ab} - \ln a^{ml}_{pg} + \ln f_{H_2O}) - \Delta V^\circ_s(P-1)$$

将$a_i = r_i x_i$（r_i是组分 i 的活度系数，x_i是组分i的摩尔分数）代入此两式，并考虑到二元溶液$x_1 = 1 - x_2$，则此两式可写为

$$\Delta G^\circ = -RT[\ln x^{Af}_{Or} + \ln r^{Af}_{Or} - \ln x^{ml}_{mus} - \ln r^{ml}_{mus}] - RT\ln f_{H_2O} - \Delta V^\circ_s(P-1) \tag{14.10}$$

$$\Delta G^\circ = -RT[\ln x^{Af}_{Ab} + \ln r^{Af}_{Ab} - \ln x^{ml}_{pg} - \ln r^{ml}_{pg}] - RT\ln f_{H_2O} - \Delta V^\circ_s(P-1) \tag{14.11}$$

对于固溶体，其活度系数常按正规溶液模型进行计算。按此模型，对于二元固溶体，可有

$$RT\ln\gamma_2 = (2W_1 - W_2)x_1^2 + 2(W_1 - W_2)x_1^3 \tag{14.12}$$

$$RT\ln\gamma_1 = (2W_2 - W_1)x_2^2 + 2(W_2 - W_1)x_2^3 \tag{14.13}$$

于是，把式(14.12)和(14.13)的脚标换成相应的矿物，并代入式(14.10)和(14.11)，则

$$\Delta G^\circ = -RT\ln x^{Af}_{Or} - [(2W_{Ab} - W_{Or})(1 - x^{Af}_{Or})^2 + 2(W_{Or} - W_{Ab})$$

顶级地质论坛 http://bbs.3s001.com/

地信网论坛
BBS.35001.COM

$$(1-x_{Or}^{Ab})^3]+RT\ln x_{mus}^{mi}+[(2W_{pg}-W_{mus})(1-x_{mus}^{mi})^3+2(W_{mus}-W_{pg})(1-x_{mus}^{mi})^3]-RT\ln f_{H_2O}-\Delta V^{\circ}_{r,(14.6)}(P-1) \quad (14.14)$$

$$\Delta G^{\circ}=-RT\ln(1-x_{Or}^{Ab})-[(2W_{Or}-W_{Ab})(x_{Or}^{Ab})^2+2(W_{Ab}-W_{Or})(x_{Or}^{Ab})^3]+RT]n(1-x_{mus}^{mi})+[(2W_{mus}-W_{pg})(x_{mus}^{mi})^2+2(W_{pg}-W_{mus})(x_{mus}^{mi})^3]-RT\ln f_{H_2O}-\Delta V^{\circ}_{r,(14.7)}(P-1)。 \quad (14.15)$$

式中W是交换能。只要知道ΔV°_{r}、f_{H_2O}、ΔG°和W的值，就可由式(14.14)和(14.15)得到在一定温度和压力下云母和长石固溶体的组分。式中的ΔV_r°值可从热力学手册中矿物的摩尔体积由反应(14.6)和(14.7)算得，f_{H_2O}值令为纯水时可得到它与P、T的关系，ΔG°也可由反应(14.6)和(14.7)算出。现将含Al_2SiO_5不同变种的各反应的ΔG°值以及交换能与温度、压力的关系列入表14.2，把用式(14.14)和(14.15)计算得到的结果列入表14.3。

表 14.2 反应的ΔG°和W

反应	ΔG°(cal/mol)
mus+Q(石英)⇌Or+And(红柱石)+H_2O	$-37.789T+21091$
mus+Q ⇌Or+Sil(硅线石)+H_2O	$-38.797T+22156$
mus+Q ⇌Or+Ky(蓝晶石)+H_2O	$-35.906T+20371$
pg +Q ⇌Ab+And+H_2O	$-39.876T+21226$
pg +Q ⇌Ab+Ky+H_2O	$-37.993T+20505$
pg +Q ⇌Ab+Sil+H_2O	$-40.826T+2229.$

$W_{Ab}=6326.7-4.6321T+0.0925P$
$W_{Or}=7671.8-3.8565T+0.1121P$
$W_{pg}=2923.1+0.1590P+0.1698T$
$W_{mus}=4650.1-0.1090P+0.3954T$

从表(14.3)可见，温度不变时，随压力增大，固溶体中钾长石、白云母含量减少；压力不变时，随温度增高，固溶体中钾长石、白云母含量增加。上述脱水反应，常见于某些变质作用中。因此，根据云母和长石的组分，按上述方法计算，又可判断变质

地信网论坛
BBS.35001.COM

表 14.3 白云母脱水反应的计算结果

P(kbar)	T(℃)	x_{Qtz}	x_{mus}	Al_2SiO_5的稳定相
4	575	0.0129	0.0468	And
4	580	0.0259	0.8132	And
4	590	0.0328	0.8496	And
4	600	0.0416	0.8738	And
4	610	0.0535	0.8918	And
4	620	0.0702	0.9060	And
4	630	0.0972	0.9179	And
4	635	0.1197	0.9232	And
4	640	0.6611	0.9326	And
4	645	0.7572	0.9480	And
4	650	0.8242	0.9630	And
4	660	0.9466	0.9896	And
7	635	0.0107	0.0447	Ky
7	640	0.0253	0.1296	Ky
7	645	0.0344	0.8134	Ky
7	650	0.0389	0.8338	Ky
7	660	0.0453	0.8618	Ky
7	670	0.0581	0.8815	Ky
7	675	0.0627	0.8895	Ky
7	680	0.0705	0.8966	Ky
7	685	0.0771	0.9001	Sil
7	690	0.0893	0.9072	Sil
7	695	0.1054	0.9138	Sil
7	700	0.1283	0.9197	Sil
7	705	0.1742	0.9254	Sil
7	705	0.5029[1)]	0.9249[1)]	Sil
7	710	0.6491	0.9374	Sil
7	715	0.7293	0.9505	Sil
7	720	0.7940	0.9627	Sil
7	730	0.9049	0.9841	Sil
7	735	0.9565	0.9932	Sil

1）为介稳平衡时的成分。

顶级地质论坛：http://bbs.35001.com/

地信网论坛
BBS.3S001.COM

作用的条件。也可把计算结果作成图，使其相互之间关系更明显。

14.1.3 体系平衡时的G（自由能）$-x$关系

根据体系平衡时的$G-x$关系，可判断稳定相的组分。

自然界常见有钠长石化作用，为讨论此种交代作用的条件，P.M.Orville曾研究过碱性长石和浓度为2mol/l的碱金属氯化物溶液间的平衡。实验是在2kbar和500—700℃之间进行的。J.B.Thompson,Jr.和D.R.Waldbaum(1968)曾利用P.M.Orville的实验资料，按似晶格模型计算过碱性长石的自由能(G)-组分(x)关系，计算结果和实验很一致。

根据实验，可写出下列离子交换反应：

$$K[AlSi_3O_8](s)+Na^+(l)\rightleftharpoons Na[AlSi_3O_8](s)+K^+(l) \qquad (14.16)$$

此反应平衡时，

$$\mu^s_{Ab}-\mu^s_{Or}=\mu^l_{Na^+}-\mu^l_{K^+} \qquad (14.17)$$

式中μ表示化学势，s表示固相，l表示液相。对于二元非理想溶液

$$\overline{G}=\overline{G}^{超}+\overline{G}^{理}=RT(x_1\ln\gamma_1+x_2\ln\gamma_2)+\overline{G}^{理}$$

$\overline{G}$表示摩尔自由能。按零次近似模型

$$\ln\gamma_1=Wx_1^2/RT,\quad \ln\gamma_2=Wx_1^2/RT$$

于是，反应(14.16)中固相的摩尔自由能为

$$\begin{aligned}\overline{G}^s&=x_{Or}\mu_{Or}+x_{Ab}\mu_{Ab}+\overline{G}^{超}\\&=x_{Or}\mu^0_{Or}+x_{Ab}\mu^0_{Ab}+RT(x_{Or}\ln x_{Or}+x_{Ab}\ln x_{Ab})+W_{Or}x_{Or}x^2_{Ab}\\&\quad+W_{Ab}x_{Ab}x^2_{Or}\end{aligned} \qquad (14.18)$$

如果有一无限小量的$K[AlSi_3O_8]$被$Na[AlSi_3O_8]$置换，则摩尔自由能的变化为

$$\Delta\overline{G}^s=\left(\frac{\partial G^s}{\partial x_{Ab}}\right)_{T,P}$$

于是

地信网论坛
BBS.35001.COM

$$\mu_{Ab}-\mu_{Or}=\left(\frac{\partial \overline{G}^{E}}{\partial x_{Ab}}\right)_{T,p}$$

将式（14.18）代入，有

$$\mu_{Ab}-\mu_{Or}=\mu^{0}_{Ab}-\mu^{0}_{Or}+RT\ln\frac{x_{Ab}}{x_{Or}}+W_{Ab}+(2W_{Or}-4W_{Ab})\cdot x_{Ab}+3(W_{Ab}-W_{Or})x^{2}_{Ab} \qquad (14.19)$$

此为进行置换时固相自由能的变化。置换时液相自由能的变化为

$$\mu_{Na^+}-\mu^{l}_{K^+}=\mu^{*}_{Na^+}-\mu^{*}_{K^+}+RT\ln m_{Na^+}\gamma_{Na^+}-RT\ln m_{K^+}\gamma_{K^+} \qquad (14.20)$$

μ^{*}是指定温度压力下纯组分的化学势。根据式（14.17），合并式（14.19）和（14.20），则得到

$$RT\ln\frac{x_{Or}m_{Na^+}}{x_{Ab}m_{K^+}}=(\mu^{0}_{Ab}-\mu^{0}_{Or}-\mu^{*}_{Na^+}+\mu^{*}_{K^+})+RT\ln\frac{\gamma_{K^+}}{\gamma_{Na^+}}+W_{Ab}+(2W_{Or}-4W_{Ab})x_{Ab}+3(W_{Ab}-W_{Or})x^{2}_{Ab}$$

可见此式是x_{Ab}的二次方程，可写作

$$y=a_0+a_1x_{Ab}+a_2x_{Ab}$$

式中

$$y=RT\ln\frac{x_{Or}m_{Na^+}}{x_{Ab}m_{K^+}}$$

$$a_0=(\mu^{*}_{Ab}-\mu^{0}_{Or}-\mu^{*}_{Na^+}+\mu^{*}_{K^+})+RT\ln\frac{\gamma_{K^+}}{\gamma_{Na^+}}+W_{Ab}$$

$$a_1=2(W_{Or}-4W_{Ab})$$

$$a_2=3(W_{Ab}-W_{Or})$$

根据不同温度下的实验数据，可得到y值，并可以回归分析算出a_0、a_1和a_2，只要知道了a_1和a_2，就可得到W_{Ab}和W_{Or}，由此就可得到自由能-组分关系。

所得到的一定温度下的W值，可方便地推广到任一温度压力。可以证明，按零次近似模型，$\overline{V}^{超}$、$\overline{S}^{超}$和$\overline{E}^{超}$（分别是超额体积、超额熵和超额内能）均不随温度压力而改变，于是与它们

顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

地信网论坛
BBS.3S001.COM

有关的交换能 $W_{\bar{V}}$、$W_{\bar{S}}$和 $W_{\bar{E}}$ 也不随温度压力而改变，只有 $W_{\bar{H}}$ 和$W_{\bar{G}}$随温度压力而不同。这样，按定义

$$\bar{H}^{超} = \bar{E}^{超} + P\bar{V}^{超}$$

可得到

$$W_{\bar{H}} = W_{\bar{E}} + PW_{\bar{V}}$$

即与焓有关的交换能只与压力有关。而由定义

$$\bar{G}^{超} = \bar{E}^{超} + P\bar{V}^{超} - T\bar{S}^{超}$$

可得到

$$W_{\bar{G}} = W_{\bar{E}} + PW_{\bar{V}} - TW_{\bar{S}}$$

即与自由能有关的交换能是温度和压力两者的函数。

将交换能值代入式(14.18)，则

$$\begin{aligned}\bar{G}' = {} & x_{Or}\mu^0_{Or} + x_{Ab}\mu^0_{Ab} + RT(x_{Or}\ln x_{Or} + x_{Ab}\ln x_{Ab}) \\ & + (W_{\bar{E},Ab} + PW_{\bar{V},Ab} - TW_{\bar{S},Ab})x_{Ab}x^2_{Or} \\ & + (W_{\bar{E},Or} + PW_{\bar{V},Or} - TW_{\bar{S},Or})x_{Or}x^2_{Ab} \qquad (14.21)\end{aligned}$$

式(14.21)表示出任一温度压力下碱性长石的自由能-组分关系。J.B.Thompson, Jr.，和D.R.Waldbaum(1969)根据实验资料算得的碱性长石的交换能值如表14.4所示

表 14.4 碱性长石的交换能

交换能 (cal/bar·mol)	微斜长石	低钠长石	透长石	高钠长石
$W_{\bar{V}}$	0.0888	0.1114	0.0787	0.0787
$W_{\bar{H}}$	8426	6244	8426[1)]	6244[1)]
$W_{\bar{E}}$	8426	6244	8426[1)]	6244[1)]
$W_{\bar{S}}$	—	—	4.484	3.702

1) 间接得到的数据。

按式(14.21)可作出 $\bar{G}^{s}-x$的图。例如在压力为2 k bar 和不同温度下的$\bar{G}^{s}-x$图，图14.2。

因在一定温度压力下自由能最小的相是稳定相，由图 14.2 可见，多数曲线都有两个最小值。通过此两最小值可作出该曲线的

地信网论坛
BBS.35001.COM

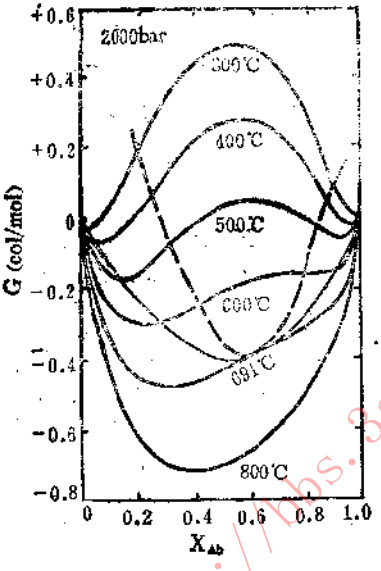


图 14.2 在压力2kbar和不同温度下碱性长石的自由能-组分图。图中细实曲线是双节线，虚曲线是旋节线

共切线，两切点在横轴上对应的x_{Ab}值就是曲线所指温度压力下碱性长石的两个稳定相，即这时有两种组分不同的碱性长石共生，这就是碱性长石中出现条纹构造的情形。在温度大于700℃时，曲线上$\overline{G}$的最小值只有一个，即这时碱性长石中条纹构造消失，成为均匀的固溶体。此最小值在横轴上对应的x_{Ab}值，即为这时碱性长石的稳定组分。

14.1.4 体系平衡时的pH-Eh关系

如果某种地球化学过程，是在水溶液中进行的氧化还原反应，那么这时可以体系的酸碱度(pH)和氧化还原电位(Eh)之间的关系来讨论该体系的平衡。例如自然铁在水中被氧化成磁铁矿、磁铁矿再被氧化成赤铁矿的过程，铁及其氧化物在水中的稳定性就可用pH-Eh关系来说明。它们的氧化还原反应式如下：

地信网论坛
BBS.35001.COM

$$3Fe(s) + 4H_2O \rightleftharpoons Fe_3O_4(s) + 8H^+ + 8e \qquad (14.22)$$

$$2Fe_3O_4(s) + H_2O \rightleftharpoons 3Fe_2O_3(s) + 2H^+ + 2e \qquad (14.23)$$

现求反应（14.22)和(14.23)的pH-Eh关系。对于反应(14.22)，已求得$\Delta G^0_{298,反应} = -15.6$ k cal，E^0（标准氧化还原电位）$= -0.084$V(伏)，令纯水纯固体活度为1，则反应(14.22)的平衡常数是

$$K = a_{H^+}^8$$

a_{H^+}是H^+的活度。常温常压下任一反应的氧化还原电位为

$$Eh = E^0 + \frac{0.059}{n}\log K$$

n是参与反应的物质的当量数，实际上它等于交换的电子数。则反应(14.22)的氧化还原电位与pH的关系是

$$Eh = -0.084 - 0.059\text{pH} \qquad (14.24)$$

对于反应(14.23)，同法可得

$$Eh = 0.221 - 0.059\text{pH} \qquad (14.25)$$

式(14.24)和(14.25)就是Fe-Fe_3O_4和Fe_3O_4-Fe_2O_3在常温常压下平衡时的pH-Eh关系。根据此两式，可作出pH-Eh图，如图14.3。图上还表示出水的稳定区。

从图14.3可见，Fe-Fe_3O_4的平衡线位于水的稳定区下限（点线）以下，因为这里水是不稳定的，所以Fe-Fe_3O_4之间也不可能平衡，即水分解的产物要对Fe_3O_4起作用，因而Fe-Fe_3O_4是亚稳的。

R.M.Garrels和C.L.Christ(1965)曾以pH-Eh图解方法研究过自然界同一元素不同化合物出现的条件、物质的溶解度与pH-Eh的关系，并分析了铁锰沉积矿床的矿物组合和硫化矿床氧化带等。

关于体系平衡条件的研究，是地球化学中热力学研究的重要内容，它不仅有助于了解矿物或矿物组合出现的条件，而且可预示在某种条件下可能出现的矿物和矿物组合。这就是所谓的矿物或矿物组合稳定范围的研究。矿物或矿物组合的稳定范围可以各

地信网论坛
BBS.35001.COM

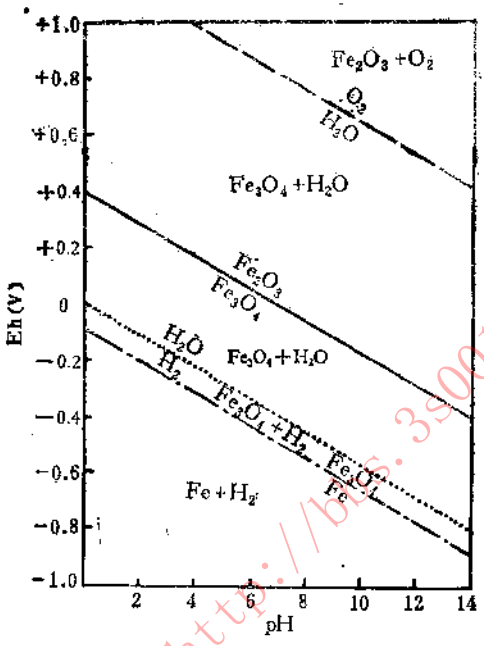


图 14.3 Fe–Fe_3O_4和Fe_3O_4–Fe_2O_3的pH—Eh图

种条件来表示，如温度、压力、组分、活度、逸度、自由能或化学势、酸碱度及氧化还原电位等，这应视地质情况和研究目的选择其中某些相应的条件。

14.2 矿物地温计和地压计方法[4,8—11]

上述研究平衡条件的例子，当给定其它因素时，就可得到平衡时的温度和压力值。有时不需对体系的平衡条件作全面考察，只希望通过矿物或矿物组合（矿物对）以得到地质体所处的温度或压力条件，这就是所谓的矿物地温计和地压计方法。

矿物地温计和地压计方法一般是通过矿物或矿物组合的组分计算出平衡时的温度和压力值，这要求用于计算的矿物或矿物组

地信网论坛
BBS.35001.COM

合在地质体中是处于平衡的，它们的组分应随温度和压力而呈现有规律的变化，且组分的变化对温度和压力应相当灵敏。其次，应选择组分的分析精度较高、基本热力学数据精度较高的矿物或矿物对作矿物地温计和地压计。

以下举例说明矿物地温计和地压计方法。

14.2.1 矿物中微量元素地温计和地压计方法

已知闪锌矿中常含有铁，故闪锌矿常写作(Zn,Fe)S。可认为其中Fe是以磁黄铁的形式存在的。M.Rarmond和M.A.Weisbrod(1964)曾引用过闪锌矿中磁黄铁矿的含量与温度、压力关系的实验数据，其如表14.5所示。

表 14.5 闪锌矿中FeS的含量与温度、压力的关系

T(℃) \ P(atm) / FeS(Wt%)	1	1000	2000	3000	4000	5000
200	6.17	5.25	4.48	3.79	3.22	2.75
300	9.35	8.17	7.17	6.26	5.47	4.80
400	13.14	11.70	10.49	9.35	8.35	7.45
500	14.48	16.80	14.30	12.95	11.75	10.64
600	22.35	20.49	18.73	17.15	15.73	14.40
700	27.93	25.80	23.82	22.07	20.36	18.84
800	34.25	31.82	29.70	27.66	25.80	23.95

从表14.5可见，闪锌矿中FeS的含量随温度压力而呈现有规律的变化。

若在一定温度压力下闪锌矿中的FeS与单独存在的FeS成平衡，则闪锌矿中Fes的化学势$\mu_{FeS}^{闪}$应与单独存在的FeS的化学势$\mu_{FeS}^{单}$相等，即

$$\mu_{FeS}^{闪}=\mu_{FeS}^{单}$$

于是

$$d\mu_{FeS}^{闪}=d\mu_{FeS}^{单} \tag{14.26}$$

今若令温度不变，则$\mu_{FeS}^{单}$只是压力的函数，而$\mu_{FeS}^{闪}$是压力和闪

地信网论坛
BBS.35001.COM

锌矿中 FeS 的摩尔分数(x)两者的函数，即

$$d\mu_{FeS}^{单} = \left(\frac{\partial \mu_{FeS}^{单}}{\partial P}\right)_T dP$$

$$d\mu_{FeS}^{闪} = \left(\frac{\partial \mu_{FeS}^{闪}}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial \mu_{FeS}^{闪}}{\partial x}\right) dx$$

而$(\partial\mu/\partial P)_T = \overline{V}$，$(\partial\mu/\partial x)_T = RT\frac{1}{x}$，所以

$$d\mu_{FeS}^{单} = \overline{V}_{FeS}^{单} dP \tag{14.27}$$

$$d\mu_{FeS}^{闪} = \overline{V}_{FeS}^{闪} dP + RT d\ln x \tag{14.28}$$

考虑到式(14.26)，合并式(14.27)和(14.28)，得到

$$\left(\frac{\partial \ln x}{\partial P}\right)_T = -\frac{\overline{V}_{FeS}^{闪} - \overline{V}_{FeS}^{单}}{RT} = -\frac{\Delta \overline{V}}{RT} \tag{14.29}$$

式(14.29)即为温度不变时闪锌矿中 FeS 的含量与压力的关系，其中$\Delta\overline{V}$是 FeS 从单独存在到溶于闪锌矿中的摩尔体积变化。因为溶于闪锌矿中的 FeS 在闪锌矿中要均匀分布，其体积要扩大到与闪锌矿有相同的体积。已知闪锌矿的摩尔体积是23.83cm³，FeS 的摩尔体积是17.58cm³。于是此溶解过程的体积变化

$$\Delta\overline{V} = 6.25\text{cm}^3。$$

实际计算时，将式 (14.29)变成

$$d\ln x = -\frac{\Delta\overline{V}}{RT} dP$$

从$1 \longrightarrow P$，$x_0 \longrightarrow x$ 积分之，得

$$\ln\frac{x}{x_0} = -\frac{\Delta\overline{V}}{RT}(P-1)$$

若$P \gg 1$，则

$$\ln\frac{x}{x_0} = -\frac{\Delta\overline{V}}{RT}P \tag{14.30}$$

顶级地质论坛 http://bbs.35001.com/

地信网论坛
BBS.3S001.COM

式(14.30)中的 $\frac{x}{x_0}$ 可直接以重量百分比的比值代替。由式(14.30)计算的结果与表(14.5)中的实验值很一致，故此式可用来计算地质体中闪锌矿的平衡温度和压力。需指出，由式(14.30)可见，要使计算有足够的精度，式中的ΔV值必须足够大，即两种矿物的摩尔体积要相差足够大，否则将可能出现较大的计算误差。

许多矿物，都含有一定的微量元素，因此这种方法用途很广。例如在某些岩石中的橄榄石和辉石内都含有Ni，利用此两矿物中Ni的含量也可计算此岩石的平衡温度和压力。

已知，若含Ni的两相α和β平衡时，应

$$d\mu^{\alpha}_{Ni} = d\mu^{\beta}_{Ni},$$

于是有

$$\left(\frac{\partial \mu^{\alpha}_{Ni}}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial \mu^{\alpha}_{Ni}}{\partial x^{\alpha}_{Ni}}\right) dx^{\alpha}_{Ni} = \left(\frac{\partial \mu^{\beta}_{Ni}}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial \mu^{\beta}_{Ni}}{\partial x^{\beta}_{Ni}}\right) dx^{\beta}_{Ni} \qquad (14.31)$$

而$\partial\mu/\partial T = -\overline{S}$，$\partial\mu/\partial x = RT\frac{1}{x}$，将其代入式(14.31)，则有

$$\Delta \overline{S}\, dT = RT \ln \frac{x^{\beta}_{Ni}}{x^{\alpha}_{Ni}} \qquad (14.32)$$

因平衡时$\Delta \overline{S} = \Delta \overline{H}/T$，$x^{\beta}_{Ni}/x^{\alpha}_{Ni} = K_D$（分配系数），将其代入式(14.32)中，则

$$\left(\frac{\partial \ln K_D}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta \overline{H}}{RT^2} \qquad (14.33)$$

式(14.33)可积分成

$$\ln K_D = -\frac{\Delta \overline{H}}{RT} + B \qquad (14.34)$$

式(14.34)中B是积分常数。T.A.Häkli和T.L.Wright(1967)曾

顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

地信网论坛
BBS.3S001.COM

研究过美国夏威夷某熔岩湖中的橄榄石和辉石内Ni的分布，得到分配系数随温度呈现有规律的变化。于是以回归分析方法计算出Ni溶于橄榄石和辉石中的焓变$\Delta\overline{H}=16800$ cal/mol，$B=7.65$。这样，就可由地质体中橄榄石和辉石内Ni的含量计算出平衡温度。需要注意的是，这种由已知温度外推到未知温度的计算，必须谨慎，因为，第一，$\Delta\overline{H}$值随温度不同而异；第二，随地质体深度的增大，压力的影响也逐渐明显。

此外，根据同一原理，Ti-Fe氧化物也可作为地质温度计和压力计。

14.2.2 平衡矿物对地温计和地压计方法

第一节列举的讨论体系平衡条件的某些实例，也可作为平衡矿物对地温计和地压计，其中既包括纯矿物的平衡，又包括含固溶体的平衡，也包括含流体相的平衡。本节拟进一步讨论用含固溶体的平衡作为地温计和地压计的方法。将分两种情况叙述，一是端员矿物间平衡的方法，二是离子交换平衡的方法。

在地质体中常见辉石、尖晶石、橄榄石共生。它们之间的平衡反应为

$$\underset{\text{(透辉石)}}{CaMg[Si_2O_6]}+\underset{\text{(尖晶石)}}{MgAl_2O_4}\rightleftharpoons\underset{\text{(钙铝辉石)}}{CaAl_2SiO_6}+\underset{\text{(镁橄榄石)}}{Mg_2SiO_4}。\qquad(14.35)$$

此平衡是固溶体端员矿物间的平衡，其中钙铝辉石并不是独立存在的矿物，而是含于单斜辉石固溶体中，其他矿物也是固溶体的一个端员。

对于反应（14.35），有

$$\Delta\overline{G}^{\circ}_{反应}=-RT\ln\frac{a_{Tc}^{Cpx}\,a_{Fo}^{Ol}}{a_{Di}^{Cpx}\,a_{Mg-Sp}^{Sp}}\qquad(14.36)$$

式中Cpx——单斜辉石、Ol——橄榄石、Sp——尖晶石，它们都是固溶体；Tc——钙铝辉石、Fo——镁橄榄石、Di——透辉石、Ms-Sp镁尖晶石，它们都是端员矿物。若晶体中结点上离子是理想混合，则活度可按下式计算：

地信网论坛
BBS.35001.COM

$$a_{Di}^{Cpx} = x_{Ca}^{M2} x_{Mg}^{M1} \tag{14.37}$$

$$a_{Tc}^{Cpx} = x_{Ca}^{M2} (x_{Al}^{M1})^2 \tag{14.38}$$

$$a_{Fo}^{Ol} = (x_{Mg}^{Ol})^2 \tag{14.39}$$

$$a_{Mg-Sp}^{Sp} = x_{Mg}^{S1} (x_{Al}^{S2})^2 \tag{14.40}$$

M1和M2是单斜辉石中的两种非等效结点，S1和S2是尖晶石中的两种非等效结点。

平衡反应(14.35)的自由能变化根据实验为

$$(\Delta \overline{G})_{16kbar} = -9231/T + 4.45 \tag{14.41}$$

$$(\Delta \overline{G})_{12kbar} = -8540/T + 4.06 \tag{14.42}$$

式(14.36)——(14.42)就可用来计算反应(14.35)的平衡温度。

长石地温计也可作为端员矿物平衡地温计方法的实例。

T.F.W.Barth(1962)曾指出，当钠长石和钾长石、钠长石和钙长石分别构成理想固溶体时，对于碱性长石(Ab，钠长石-钾长石)-斜长石(Pl，钠长石-钙长石)平衡来说，碱性长石中钠长石的摩尔分数与斜长石中钠长石的摩尔分数之比的对数同温度的倒数成直线关系，即

$$\ln \frac{x_{Ab}^{Af}}{x_{Ab}^{Pl}} = -\frac{1400}{T} + 0.8$$

此关系式可用来计算碱性长石和斜长石的平衡温度。

但有时长石并非理想固溶体，特别是碱性长石，已证明，甚至在高温下它也不是理想的。因此，为了得到精度较高的地温计，需应用非理想混合的模型。J.C.Stormer,Jr.(1975)提出了一种实用的非理想混合的二长石地温计。

他把两种长石都当作二元的。当碱性长石和斜长石平衡时，必

$$\mu_{Ab}^{Af} = \mu_{Ab}^{Pl}$$

于是

$$\mu_{Ab}^{0,Af} - \mu_{Ab}^{0,Pl} = RT\ln \frac{a_{Ab}^{Af}}{a_{Ab}^{Pl}} = 0$$

地信网论坛
BBS.35001.COM

由此得

$$\frac{x_{Ab}^{Af}}{x_{Ab}^{Pl}} = \frac{\gamma_{Ab}^{Pl}}{\gamma_{Ab}^{Af}} = K_D$$

K_D是分配系数。已知高温下（一般>700℃）斜长石是理想固溶体，因此这时有

$$K_D = \frac{1}{\gamma_{Ab}^{Af}}$$

$$\ln K_D = \ln \frac{x_{Ab}^{Al}}{x\gamma_{Ab}^{Al}} = -\ln \gamma_{Ab}^{Al} \qquad (14.43)$$

按正规溶液计算活度系数时，式(14.43) 可写作

$$\ln \frac{x_{Ab}^{Al}}{x_{Ab}^{Pl}} = -\left(\frac{1}{RT}\right)(1-x_{Ab}^{Af})^2 \left\{W_{Ab} - 2x_{Ab}^{Af}(W_{Or} - W_{Ab})\right\} \qquad (14.44)$$

式 (14.44)中的交换能，按实验资料，为

$$W_{Ab} = 6326.7 + 0.0925P - 4.6321T$$

$$W_{Or} = 7671.8 + 0.1121P - 3.8586T$$

这样，式(14.44) 可整理成

$$T(K) = \left\{6326.7 - 9963.2x_{Ab}^{Af} + 943.3(x_{Ab}^{Af})^2 + 2690.2(x_{Ab}^{Af})^3 + \left[0.0925 - 0.1458x_{Ab}^{Af} + 0.0141(x_{Ab}^{Af})^2 + 0.0392(x_{Ab}^{Af})^3\right]P\right\} \Big/ \left[-1.9872\ln \frac{x_{Ab}^{Af}}{x_{Ab}^{Pl}} + 4.6321 - 10.815x_{Ab}^{Af} + 7.7345(x_{Ab}^{Af})^2 - 1.5512(x_{Ab}^{Af})^2\right]$$

于是，只要知道了长石的组分，就可算出平衡温度和压力。

顶级地质论坛：http://bbs.35001.com/

地信网论坛
BBS.3S001.COM

在含有固溶体的体系中，还常以离子交换平衡计算温度。例如斜方辉石$Mg_2Si_2O_6$-$FeSi_2O_6$间的平衡，可写出它们结点间的离子交换反应，如

$$Fe^{2+}_{M2} + Mg^{2+}_{M1} \rightleftharpoons Fe^{2+}_{M1} + Mg^{2+}_{M2} \qquad (14.45)$$

对于此反应，有

$$\Delta \overline{G}^{\circ}_{反应} = -RT\ln K \qquad (14.46)$$

K是平衡常数，

$$K = \frac{a^{M1}_{Fe^{2+}} a^{M2}_{Mg^{2+}}}{a^{M1}_{Mg^{2+}} a^{M2}_{Fe^{2+}}} = \frac{x^{M1}_{Fe^{2+}} x^{M2}_{Mg^{2+}} \gamma^{M1}_{Fe^{2+}} \gamma^{M2}_{Mg^{2+}}}{x^{M1}_{Mg^{2+}} x^{M2}_{Fe^{2+}} \gamma^{M2}_{Fe^{2+}} \gamma^{M1}_{Mg^{2+}}}$$

若按简单混合物模型处理，对于二元溶液，组分的活度系数是

$$RT\ln\gamma_{1M1} = W_{M1}(1-x_1^{M1})^2$$

$$RT\ln\gamma_2{}^{M1} = W_{M1}(x_1^{M1})^2$$

按此两式，把上标Mi换成相应的结点，把脚标1、2换成相应的离子，则平衡常数可写作

$$\ln K = \ln\frac{x^{M1}_{Fe^{2+}} x^{M1}_{Mg^{2+}}}{x^{M1}_{Mg^{2+}} x^{M2}_{Fe^{2+}}} + \frac{W_{M1}}{RT}(1-2x^{M1}_{Fe^{2+}}) - \frac{W_{M2}}{RT}(1-2x^{M2}_{Fe^{2+}}) \qquad (14.47)$$

目前实验已得到离子交换反应(14.45)的$\overline{G}^{\circ}_{反应}$和结点的交换能，为

$$\Delta G^{\circ}_{反应} = 4478 - 1948(10^3/T) \qquad (14.48)$$

$$W_{M1} = 3525(10^3/T) - 1667 \qquad (14.49)$$

$$W_{M2} = 2458(10^3/T) - 1261 \qquad (14.50)$$

由式(14.46)——(14.50)就可算出斜方辉石的平衡温度。计算时结点配分x^{Mi}_j（Mi=M1，M2；j=Fe^{2+}，Mg^{2+}）可由实验得到或按矿物晶体的结构特点由其组分的分析数据计算得到。一般说来实验费时但精度高；计算方便但精度低。

单斜辉石和斜方辉石间的平衡也可作为离子交换平衡地温计方法的实例。

上述各种计算温度和压力的公式，也可作成T-x或P-x图

地信网论坛
BBS.35001.COM

表，这样应用起来甚为方便。

综合上述，矿物地温计和地压计方法，都是通过矿物的组分，按热力学方法进行计算。这样，若要保证计算精度，首先所应用的组分数据要精确。这除了要求提高分析方法的精度外，还要求对所用矿物或矿物组合进行详细的地质研究。例如如何保证样品组分不受污染，如何排除其他组分对计算的干扰等等。对于计算得到的结果，还应以其它方法进行核对，并与实际地质条件进行对比，以此来检验其可靠程度。

14.3 微量元素的分馏[12—16]

在地球化学工作中，对微量元素的研究常常比较重视，因为它不仅有助于判断某些地球化学作用的条件，而且还可进一步了解某些地质体的演化情况。例如岩浆作用中微量元素的分布，常用来研究岩浆的演化过程；矿物中微量元素的分布，可用来了解矿物的生长过程等等。微量元素，因其含量低，在体系中的分布将遵从理想溶液定律，因此可用 Nernst 分配定律(在温度一定时，某微量元素在两平衡相之间的分配系数为常数）来研究其分布规律；由其分布规律，又可了解体系的某些地球化学特征。以下主要讨论岩浆作用中微量元素的分馏。

目前，关于岩浆作用中微量元素的分馏，研究较多的是结晶分馏和部分熔融时的分馏。这两种情况下的分馏，都有平衡分馏和非平衡分馏的不同。平衡分馏又可有表面平衡分馏和完全平衡分馏。例如结晶分馏，若熔体中刚形成的晶体就下沉了，晶体内部因扩散缓慢，元素的分布来不及与其周围熔体达到平衡，只有晶体表面与熔体处于平衡，这就是表面平衡。对于这种情形，微量元素的分布可由Rayleigh定律来描述。

设有一岩浆房，其中岩浆各组分的总质量设为n，岩浆中某微量元素 i 的质量设为y，则此岩浆房的岩浆中微量元素 i的质量分数是$x_i = y/n$。今若有一含i的晶体结晶，设此晶体与熔体处于表

地信网论坛
BBS.3S001.COM

面平衡。在某一瞬间内，由晶体的结晶作用可使岩浆的总质量n发生dn的变化，岩浆中微量元素i的质量y发生dy的变化，则这时熔体的质量从n变到$n-dn$，微量元素i的质量从y变到$y-dy$。显然dn是某一瞬间晶出的固体的质量，dy为该瞬间晶出的晶体中微量元素i的质量，因此，某晶体晶出后，残余熔体中微量元素i的质量分数是

$$x_i^m = \frac{y-dy}{n-dn} \tag{14.51}$$

m表示熔体。又，因为这种微量元素浓度很低，可用Nernst分配定律讨论其分布。它在晶体和熔体间的分配系数是

$$\frac{x_i^s}{x_i^m} = K_D$$

或写作

$$x_i^s = \frac{dy}{dn} = K_D x_i^m \tag{14.52}$$

当dy和dn相对于y和n极小时，可忽略式（14.51）中的dy和dn，于是得

$$x_i^m = \frac{y}{n}$$

或

$$y = nx_i^m \tag{14.53}$$

关于n微分式（14.53），得

$$\frac{dy}{dn} = n\frac{dx_i^m}{dn} + x_i^m \tag{14.54}$$

把式（14.54）和(14.52)合并，可得到

$$\frac{dx_i^m}{(K_D-1)x_i^m} = \frac{dn}{n} \tag{14.55}$$

若令结晶开始和结束时的熔体总质量分别是n^0和n，相应地微量元素i的质量分数分别是$x_i^{0,m}$和x_i^m，则从结晶开始到结束，熔体

顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

地信网论坛
BBS.3S001.COM

中微量元素的浓度变化可由式(14.55)的积分得到，积分结果是

$$\frac{x_i^m}{x_i^{0,m}} = \left(\frac{n}{n^0}\right)^{K_D-1} \tag{14.56}$$

式（14.56)中n/n^0叫做**残余熔体分数**，若以F表示之，则有

$$x_i^m = x_i^{0,m} F^{K_D-1} \tag{14.57}$$

式（14.57）即为Rayleigh分馏定律。它表示残余熔体中某微量元素的质量分数与原始熔体中该微量元素的质量分数和结晶度（$1-F$）之间的关系。

式（14.57)与某些实际地质体系中微量元素的分布很一致，如图14.4所示。图14.4中斯卡尔嘎德（Skaergaad）岩体中微量元素的分布曲线是以该元素的实际分配系数作出的。由图14.4可见，理论曲线与实际曲线是很一致的。

以上是单矿物岩石的情形。若从熔体中晶出多种晶体，形成多矿物岩石，则只需改变一下分配系数的形式即可。这时的分配

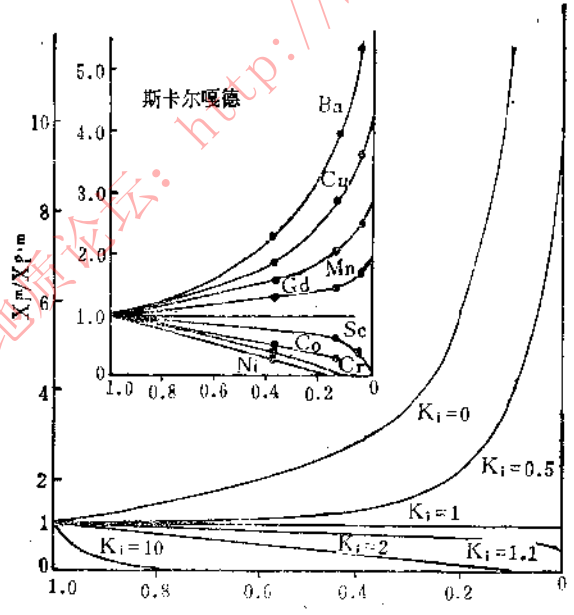


图 14.4　在Rayleigh分馏过程中微量元素浓度随分配系数和残余熔体分数的变化

地信网论坛
BBS.35001.COM

系数若以D_i表示，则

$$D_i = \frac{x_i'}{x_i^m} = \frac{\sum x_i^\phi x_\phi}{x_i^m} \qquad (14.58)$$

式（14.58）中$\phi = \alpha, \beta, \cdots, \gamma$是不同的矿物，$x_i^\phi$是矿物$\phi$中i的质量分数，$x_\phi$是体系中矿物$\phi$的质量分数。

如果晶体晶出后不下沉，且体系冷却速度较慢，扩散速度较快，以致使整个晶体中（包括晶体内部）元素的分布与熔体处于平衡，这时的平衡就叫完全平衡。对于完全平衡时的结晶分馏，以上述类似的方法，可得出微量元素i的分布为

$$\frac{x_i^m}{x_i^{0,m}} = \frac{1}{K_D(1-F)+F} \qquad (14.59)$$

若是多矿物岩石，式（14.59）中的K_D应以D_i代替。

结晶作用的方式是多种多样的，以上讨论的是熔体一次结晶的情形。有时熔体可多次结晶；同时在结晶过程中还常要析出气体或液体；有时在岩浆结晶过程中还伴随有对流作用等。这些因素对微量元素的分布都有影响。目前有关这方面的研究都有较详细的报导。

至于部分熔融条件下的分馏，也可有平衡分馏和非平衡分馏。若每次熔出的少量熔体不与原固体分离，这时熔体和残余固体间微量元素的分布可达平衡，其分布规律也遵从Nernst分配定律。若连续熔出的无限小量熔体迅速与原固体分离，这时熔体与固体间微量元素的分布还来不及达到平衡，这就是非平衡分馏的情形。

单矿物岩石平衡部分熔融时微量元素的分馏公式是：

$$\frac{x_i^m}{x_i^{0,s}} = \frac{1}{K_D(1-F')+F'} \qquad (14.60)$$

式（14.60）中$F' = n/n^{0,s}$叫熔融分数，$n^{0,s}$是原始固体的质量，$x_i^{0,s}$是原始固体中微量元素i的质量分数。

计算多矿物岩石平衡部分熔融时微量元素的分馏，需把式（14.60）中的分配系数换成多矿物岩石中的分配系数。

对于单矿物岩石非平衡部分熔融时微量元素的分馏由下式描

地信网论坛
BBS.3S001.COM

述：

$$\frac{x_i^m}{x_i^{0,s}} = \frac{1}{K_D}(1-F')^{\frac{1}{K_D}-1} \qquad (14.61)$$

若讨论多矿物岩石，则需把式（14.61）中的K_D换成D_i。

此外，有时连续熔出的无限小量熔体，不断地向岩浆房中聚集，最后可使岩浆房中岩浆内微量元素的质量分数达到一平均值。若以$\bar{x}_i^m$表示此平均值，则单矿物岩石部分熔融时微量元素的分馏公式是

$$\frac{\bar{x}_i^m}{x_i^{0,s}} = \frac{1}{F'}[1-(1-F')^{\frac{1}{K_D}}] \qquad (14.62)$$

对于多矿物岩石，仍需以D_i代替K_D。

以上的讨论，前提是分配系数和熔融比例不变。但有时在岩浆演化过程中分配系数和熔融比例都要发生变化，这时应考虑此两者的变化对微量元素分馏的影响。关于这方面的研究，目前也有较详细的报导。

研究微量元素的分馏模式，在地球化学上的意义在于它既可从理论上了解微量元素在地球化学体系中的分布规律，又可利用这种规律去解决某些实际的地球化学问题。例如，利用上述分馏模式可研究某些岩石的成因、杂岩体中各岩相的演化次序，以及判断某些岩浆矿床的成矿母岩和预测此类矿床的可能规模等。其基本方法是，在地质研究的基础上，按不同分馏模式去拟合实际分馏曲线和理论分馏曲线。所需要的基本资料是各岩体或岩相带及其中各矿物内微量元素的分布数据。在讨论实际问题时，应利用多种微量元素，并结合其它工作，才有可能得出较正确的判断。

14.4 水溶液中物质的溶解度[2,7,17]

研究水溶液中物质的溶解度，不仅有助于了解物质以什么形式沉淀出来，而且有助于了解它将以什么形式迁移。因此，这种

地信网论坛
BBS.3S001.COM

研究对地球化学有很重要的意义。目前关于低温低压下的研究工作较多，而在高温高压条件下，由于溶液性质及其中物质的性质了解不多，因此研究工作受到了一定限制。

14.4.1 配位作用与物质的溶解度

以硫化物为例，如方铅矿，它的溶解过程可写作

$$PbS(s) + H^+ \rightleftharpoons Pb^{2+} + HS^- \tag{14.63}$$

$$PbS(s) + 2H^+ \rightleftharpoons Pb^{2+} + H_2S(l) \tag{14.64}$$

而H_2S与HS^-之间可有如下关系：

$$H_2S(l) \rightleftharpoons H^+ + HS^- \tag{14.65}$$

已知（14.63）（14.64）（14.64）式的平衡常数分别为

$$\log K = -12.71 \tag{14.66}$$

$$\log K = -6.04 \tag{14.67}$$

$$\log K = -6.67 \tag{14.68}$$

按反应（14.64）可得到

$$\log m_{\pm Pb^{2+}} + \log a_{\pm H_2S} + 2pH = -6.04 - \log \gamma_{\pm Pb^{2+}} - \log \gamma_{\pm H_2S} \tag{14.69}$$

式（14.69）中的平均活度系数由Debye-Hückel公式计算，已算得$\gamma_{\pm Pb^{2+}} = 0.11$，$\gamma_{\pm H_2S} = 1.77$，于是式（14.69）变为

$$\log m_{\pm Pb^{2+}} + \log m_{\pm H_2S} = -2pH - 5.33 \tag{14.70}$$

由反应（14.65）可见，若pH＜6.67，则$a_{H_2O} > a_{HS^-}$，若溶液中H_2S的浓度远大于HS^-的浓度，可认为溶液中不存在铅的络合物，于是

$$m_{\pm Pb^{2+}} = m_{\pm H_2S}$$

因此式（14.70）变为

$$\log m_{\pm Pb^{2+}} = -pH - 2.66 \tag{14.71}$$

此即酸性溶液中pb^{2+}的浓度（或方铅矿的溶解度）与pH的关系式。式（14.66）—（14.68）的平衡常数是在80℃时计算的，因此式（14.71）适用于80℃的条件。

目前根据硫化物矿床的规模和成矿作用延续的时间，一般认

顶级地质论坛 http://bbs.3s001.com/

地信网论坛
BBS.35001.COM

为沉淀金属硫化物所需的溶液浓度应大于10^{-5}mol/l，按式（14.71）计算，若要从溶液中沉淀方铅矿，则应pH＜3。而这样的酸碱度，在自然界极少见。在铅锌矿床出现的石灰岩地区，据现代研究，在100℃条件下，pH＞4，这也不能满足沉淀硫化物的条件。也就是说，按上述计算，自然界溶液中的铅很难达到成矿所需的浓度。

现在一般认为增大金属溶解度的唯一途径是形成金属配合物。这样溶液浓度增大了，自然界的pH条件就可满足沉淀金属矿物的需要。

至于金属形成何种配合物，主要取决于溶液中存在的阴离子。如果成矿溶液中含有氯离子和硫离子，则金属可形成此两者的各种配合物。以下只考虑Pb^{2+}与Cl^-的配合物。例如，在NaCl溶液中，Pb^{2+}与Cl^-可逐级形成络合物，即

$$Pb^{2+} + Cl^- \rightleftharpoons PbCl^+$$
$$PbCl^+ + Cl^- \rightleftharpoons PbCl_2^0$$
$$PbCl_2^0 + Cl^- \rightleftharpoons PbCl_3^-$$
$$PbCl_3^- + Cl^- \rightleftharpoons PbCl_4^{2-}$$

这时溶液中铅的总量M为

$$M = m_{\pm Pb^{2+}} + m_{\pm PbCl^+} + m_{\pm PbCl_2^0} + m_{\pm PbCl_3^-} + m_{\pm PbCl_4^{2-}}$$

计算得到，在1m（重量摩尔浓度）NaCl溶液中，

$$\log M = -2pH - \log m_{\pm H_2S} - 3.777 \qquad (14.72)$$

在3mNaCl溶液中，

$$\log M = -2pH - \log m_{\pm H_2S} - 2.104 \qquad (14.73)$$

按式（14.72）计算的结果与实验值一致，式（14.73）的计算值比实验值高0.6对数单位。

由式（14.72）和（14.73）可见，若溶液中$m_{H_2S} = 10^{-5}$，pH＝4时，则由式(14.72）得到溶液中铅的总量（浓度）＞10^{-5}，而由式(14.73）得到的接近10^{-5}。计算表明，在100—150℃时，溶液的pH≈4，因此，认为石灰岩地区在100—150℃下就有可能形成方铅矿。铅的络合作用大大增加了它在溶液中的浓度，因此

地信网论坛
BBS.35001.COM

铅的配合物是Pb在溶液中的重要迁移形式。

14.4.2 pH-*Eh*与物质的溶解度

前述例子中已包括 pH 对溶解度的影响。以下再以铁的氧化物在天然水中的溶解度为例，来说明pH-*Eh*的作用。

由公式

$$Eh = E^0 + \frac{0.059}{n}\log K$$

可见，如果在 K 值的计算中包括离解的金属和 H^+，当溶液极稀（$\gamma \approx 1$）时，则a（活度）$\approx m$（浓度），因此，可求出m与 pH和Eh的关系，即可求出一定条件下固体物质的溶解度与 pH-Eh 的关系。

例如赤铁矿，它在水溶液中的溶解过程可写作

$$Fe_2O_3\text{（赤铁矿）} + 6H^+ \rightleftharpoons 2Fe^{3+} + 3H_2O$$

当溶液极稀时，则

$$\log m_{Fe}{}^{3+} = -0.72 - 3\text{pH} \qquad (14.74)$$

此即赤铁矿在常温常压下在水溶液中的溶解度与pH的关系。可见赤铁矿在碱性溶液中比在酸性溶液中稳定。

又如磁铁矿，它在水中的溶解过程可写作

$$Fe_3O_4\text{（磁铁矿）} + 8H^+ \rightleftharpoons 3Fe^{3+} + 4H_2O + e$$

当溶液极稀时，则

$$\log m_{Fe}{}^{3+} = 5.65Eh - 2.67\text{pH} - 1.90 \qquad (14.75)$$

此即磁铁矿在常温常压下在水溶液中的溶解度与 pH 和 Eh 的关系。如果海平面水的pH≈7.5—8.4，Eh≈0.2—0.4V，则由式（14.75）得到

$$m_{Fe}{}^{3+} \approx 10^{-20.8} — 10^{-22}$$

由式（14.74）得到

$$m_{Fe}{}^{3+} \approx 10^{-23.2} — 10^{-25.9}$$

可见，在天然水溶液中，Fe_3O_4比Fe_2O_3溶解度大，稳定性小。

地信网论坛
BBS.3S001.COM

14.4.3 高温高压下物质溶解度的计算

现以石英的溶解度为例来说明这个问题。

目前，基于石英溶解度的实验，提出了水溶液中SiO_2结构的各种理论模式。如

$$SiO_2(\alpha\text{石英}) + 2H_2O \rightleftharpoons H_4SiO_4(aq)$$

$$SiO_2(\alpha\text{石英}) + 2H_2O \rightleftharpoons Si(OH)_4(aq)$$

$$SiO_2(\alpha\text{石英}) + 2H_2O \rightleftharpoons SiO_2 \cdot 2H_2O(aq)$$

这些模式都认为SiO_2在水溶液中是作为单体存在的。但有些实验测定的溶解度数据与上述反应不一致，因此，还应考虑水溶液中SiO_2的聚合作用和水化作用，它可写作

$$\chi SiO_2(s) + \lambda H_2O = (SiO_2)\chi \cdot \lambda H_2O$$

式中(s)表示固相，χ和λ是计量系数。研究表明，在pH<8的溶液中，聚合作用和水化作用均很弱。

为避免由水化及聚合作用引起的矛盾，J.V.Walther，H.C.Helgeson(1977)以反应

$$SiO_2(s) \rightleftharpoons SiO_2(aq) \qquad (14.76)$$

来讨论SiO_2溶液的热力学性质。反应(14.76)的质量作用公式是

$$\log a_{SiO_2(aq)} = \log[m_{SiO_2(aq)} \gamma_{SiO_2(aq)}] = \log K$$

实验证明，溶液中$\gamma_{SiO_2(aq)} \approx 1$，于是

$$\log a_{SiO_2(aq)} = \log m_{SiO_2(ap)} = \log K$$

由此可得到

$$\Delta \overline{G}_{P,T,SiO_2(aq)} = \Delta \overline{G}_{P,T,SiO_2(s)} - 2.303RT \log m_{SiO_2(ap)} \qquad (14.77)$$

对于$SiO_{2(aq)}$的标准摩尔体积，可写作

$$\overline{V}^0_{P,T} = a_1 + a_2 P + \frac{(a_3 + a_4 P)T}{T - \theta} - \omega \hat{Q}_{P,T} \qquad (14.78)$$

式(14.78)右边第一项是$SiO_{2(aq)}$的固有体积，第二项和第三

地信网论坛
BBS.3S001.COM

项之和是电缩变化项，第四项是溶剂化项。a_1、a_2、a_3 和 a_4 均与温度压力无关。式（14.78）中，

$$\omega=\frac{NZ^2e^2}{2r}$$

N是Avogadro数，Z是离子电价，e是质子电荷，r是与中心离子的间距。式（14.78）中θ是与温度无关的系数，

$$\hat{Q}=\frac{1}{\varepsilon}\left(\frac{\partial\ln\varepsilon}{\partial P}\right)_T$$

ε是水的介电常数。

电解质的恒电热容可写作

$$c^0_{P_r,T}=c_1+\frac{c_2T}{T-\theta}+\omega T\,\hat{\chi}_{P_r,T} \qquad (14.79)$$

P_r 是参考压力。式（14.79）右边第一项为物质的固有热容，第二项是电缩变化项，第三项是溶剂化项，c_1和c_2与温度压力无关，

$$\hat{\chi}=\frac{1}{\varepsilon}\left[\left(\frac{\partial^2\ln\varepsilon}{\partial T^2}\right)_P-\left(\frac{\partial\ln\varepsilon}{\partial T}\right)^2_P\right]$$

由式（14.78）和（14.76）可求出电解质的其他热力学性质，然后就可按式（14.77）讨论石英的溶解度。

J.V.Walther和H.C.Helgeson根据已有SiO_2溶解度的实验数据，以回归分析方法，得出的计算系数如下：

$$a_1=2.1394\times10^{-2}\text{cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$$
$$a_2=4.9341\times10^{-5}\text{cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{bar}^{-2}$$
$$a_3=6.8289\times10^{-2}\text{cal}\cdot\text{mol}\cdot\text{bar}^{-2}$$
$$a_4=2.6786\times10^{-6}\text{cal}\cdot\text{mol}\cdot\text{bar}^{-2}$$
$$\theta=233.0K$$
$$\omega=1.2908\times10^4\text{cal}\cdot\text{mol}^{-1}$$
$$c_1=48.517\text{cal}\cdot\text{mol}\cdot\text{bar}^{-2}$$
$$c_2=-15.789\text{cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot{}^0K^{-1}$$

顶级地质论坛 http://bbs.3s001.com/

地信网论坛
BBS.35001.COM

$$\overline{S}_{P_r,T_r,SiO_{2\ (aq)}} = 14.8 cal \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$$

$$\Delta\overline{G}_{P_r,T_r,SiO_{2\ (aq)}} = -199.190 Kcal \cdot mol^{-1}$$

$$\Delta\overline{H}_{P_r,T_r,SiO_{2\ (aq)}} = -210.726 Kcal \cdot mol^{-1}$$

T_r是参考温度。

由前述可见，按热力学方法讨论地球化学规律除了需要详细的地质观察之外，还必须获得精度较高的基本热力学数据。但目前，地球化学体系中所出现的一些物质，有的还没有这种数据，有的虽有数据，但精度不高。因此，这在很大程度上限制了地球化学中热力学的研究。这样，一些研究者就十分关注物质基本热力学性质的研究工作。他们或者进行实验研究，或者提出各种理论计算方法。这项基础工作，也是目前地球化学中热力学研究的重要内容。

此外，有些热力学参数，如活度、逸度，它不仅是某些热力学计算中所需要的基本数据，而且常常可直接指示地球化学体系的性质，因此不少人还致力于研究地球化学体系中活度、逸度等的计算方法。

参 考 文 献

〔1〕 Л.С.Коржинский, "Физико-Химические основы анализа парагенезиссов минералов", Госсеоите-хиздат, Москва (1957).

〔2〕 H.J.Greenwood (td.), "Short Course in Application of Thermodynamics to Petrology and Ore Deposits", Vancouver (1977).

〔3〕 D.G.Fraser (ed.), "Thermodynamics in Geology", D.Reidel Publishing Company (1977).

〔4〕 W.S.Broecker, V.M.Oversby, "Chemical Equilibria in The Earth", McGraw-Hill Book Company (1971).

〔5〕 J. B. Thompson, Jr, D. R. Waldbaum, *Amer. Mineral.*, 53 (11-12), 1965 (1968).

〔6〕 J. B. Thompson, Jr., D. R. Waldbaum, *Amer. Mineral.*, 54 (5-6), 811(1969)

地信网论坛
BBS.35001.COM

〔7〕 R. M. Garrels, C. L. Christ, "Solutions, Minerals, and Equilibria" ,Harper & Row Publishers New York (1965)。
〔8〕 M. Rarmond, M. A. Weisbrod, Пере: К. М. Феодотьева, "Основы термодинамики для Минералогов, Петротрафов и Геологов" ,Издателство "Мир" , Москва (1964)。
〔9〕 C. T. Herzberg, *Amer. Mineral.*, 61 (7-8), 626 (1976)。
〔10〕 J. C. Stormer, *Amer. Mineral.*, 60 (7-8), 667 (1975)。
〔11〕 S. K. Saxena, "Thermodynamics of Rock-Forming Crystalline Solutions" , Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York (1973)。
〔12〕 B. J. 伍德, D. G. 弗雷泽, 张昌明译, 《地质热力学基础》, 地质出版社 (1981)。
〔13〕 P.W. Gast, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 32 (10), 1057 (1968)。
〔14〕 D. M. Shaw, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 34 (2), 237 (1970)。
〔15〕 J. Hertogen, R. Gijbels, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 40 (3), 313 (1976)。
〔16〕 C. J. Allègre, J. F. Minster, *Earth and Planetary Science Letters*, 38 (1), 1 (1978)。
〔17〕 J. V. Walther, H. C. Helgeson, *Amer. J. Sci.*, 277 (10), 1315 (1977)。

顶级地质论坛: http://bbs.35001.com/

地信网论坛
BBS.35001.COM

有效离子半径表[1)]

离子	配位数	半径(Å)	离子	配位数	半径(Å)	离子	配位数	半径(Å)
Ac^{3+}	6	1.12	Ba^{2+}	9	1.47		8	1.143
Ag^{+}	2	0.67		10	1.52		9	1.196
	4	1.00		11	1.57	Ce^{3+}	10	1.25
	4(Sq)	1.02		12	1.61		12	1.34
	5	1.09	Be^{2+}	3	0.16	Ce^{4+}	6	0.87
	6	1.15		4	0.27		8	0.97
	7	1.22		6	0.45		10	1.07
	8	1.28	Bi^{3+}	6	0.96		12	1.14
Ag^{2+}	4(Sq)	0.79		5	1.03	Cf^{3+}	6	0.95
	6	0.94		8	1.17	Cf^{4+}	6	0.821
Ag^{3+}	4(Sq)	0.67	Bi^{5+}	6	0.76		8	0.92
	6	0.75	Bk^{3+}	6	0.96	Cl^{-}	6	1.81
Al^{3+}	4	0.39	Bk^{4+}	6	0.83	Cl^{7+}	3(Py)	0.12
	5	0.48		8	0.93	Cl^{7+}	4	0.08
	6	0.535	Br^{-}	6	1.96		6	0.27
Am^{2+}	7	1.21	Br^{3+}	4(Sq)	0.59	Cm^{3+}	6	0.97
	8	1.26	Br^{5+}	3(Py)	0.31	Cm^{4+}	6	0.85
	9	1.31	Br^{7+}	4	0.25		8	0.95
Am^{3+}	6	0.975	Br^{7+}	6	0.39	Co^{2+}	4(HS)	0.58
	8	1.09	C^{4+}	3	−0.08		5	0.67
Am^{4+}	6	0.85		4	0.15		6(LS)	0.65
	8	0.95		6	0.16		6(HS)	0.745
As^{3+}	6	0.58	Ca^{2+}	6	1.00		8	0.90
As^{5+}	4	0.335		7	1.06	Co^{3+}	6(LS)	0.545
	6	0.46		8	1.12		6(HS)	0.61
At^{7+}	6	0.62		9	1.18	Co^{4+}	4	0.40
Au^{+}	6	1.37		10	1.23		6(HS)	0.53
Au^{3+}	4(Sq)	0.68		11	1.34	Cr^{2+}	6(LS)	0.73
	6	0.85	Cd^{2+}	4	0.78		6(HS)	0.80
Au^{5+}	6	0.57		5	0.87	Cr^{3+}	6	0.615
B^{3+}	3	0.01		6	0.95	Cr^{4+}	4	0.41
	4	0.11		7	1.03		6	0.55
	6	0.27		8	1.10	Cr^{5+}	4	0.345
Ba^{2+}	6	1.35		12	1.31		6	0.49
	7	1.38	Ce^{3+}	6	1.01		8	0.57
	8	1.42		7	1.07	Cr^{6+}	4	0.26

顶级地质论坛: http://bbs.35001.com/

地信网论坛
BBS.3S001.COM

（续表）

离子	配位数	半径(Å)	离子	配位数	半径(Å)	离子	配位数	半径(Å)
	6	0.44	F^-	2	1.285	Hg^{2+}	2	0.69
Cs^+	6	1.67		3	1.30		4	0.96
	8	1.74		4	1.31		6	1.02
	9	1.78		6	1.33		8	1.14
	10	1.81	F^{7+}	6	0.08	Ho^{3+}	6	0.901
	11	1.85	Fe^{2+}	4(HS)	0.63		8	1.015
	12	1.88		4(Sq,HS)	0.64		9	1.072
Cu^+	2	0.46		6(LS)	0.61		10	1.12
	4	0.60		6(HS)	0.780	I^-	6	2.20
	6	0.77		8(HS)	0.92	I^{5+}	3(Py)	0.44
Cu^{2+}	4	0.57	Fe^{3+}	4(HS)	0.49		6	0.95
	4(Sq)	0.57		5	0.58	I^{7+}	3	0.42
	5	0.65		6(LS)	0.55		6	0.53
	6	0.73		6(HS)	0.645	In^{3+}	4	0.62
Cu^{3+}	6(LS)	0.54		8(HS)	0.78		6	0.800
D^+	2	−0.10	Fe^{4+}	6	0.585		8	0.92
Dy^{2+}	6	1.07	Fe^{6+}	4	0.25	Ir^{3+}	6	0.68
	7	1.13	Fr^+	6	1.80	Ir^{4+}	6	0.625
	8	1.19	Ga^{3+}	4	0.47	Ir^{5+}	6	0.57
Dy^{3+}	6	0.912		5	0.55	K^+	4	1.37
	7	0.97		6	0.620		6	1.38
	8	1.027	Gd^{3+}	6	0.938		7	1.46
	9	1.083		7	1.00		9	1.51
Er^{3+}	6	0.890		8	1.053		8	1.55
	7	0.945		9	1.107		10	1.59
	8	1.004	Ge^{2+}	6	0.73		12	1.64
	9	1.062	Ge^{4+}	4	0.390	La^{3+}	6	1.032
Eu^{2+}	6	1.17		6	0.530		7	1.10
	7	1.20	H^+	1	−0.38		8	1.160
	8	1.25		2	−0.18		9	1.216
	9	1.30	Hf^{4+}	4	0.58		10	1.27
	10	1.35		6	0.71		12	1.36
Eu^{3+}	6	0.947		7	0.76	Li^+	4	0.590
	7	1.01		8	0.83		6	0.76
	8	1.066	Hg^+	3	0.97	Li^+	8	0.92
	9	1.120		6	1.19	Lu^{3+}	6	0.861

顶级地质论坛 http://bbs.3s001.com/

地信网论坛
BBS.35001.COM

（续表）

离子	配位数	半径(Å)	离子	配位数	半径(Å)	离子	配位数	半径(Å)
	8	0.977		7	1.12		8	1.42
	9	1.032		8	1.18	OH^-	2	1.32
Mg^{2+}	4	0.57		9	1.24		3	1.34
	5	0.66		12	1.39		4	1.35
	6	0.720	Nb^{3+}	6	0.72		6	1.37
	8	0.89	Nb^{4+}	6	0.68	Os^{4+}	6	0.630
Mn^{2+}	4(HS)	0.66		8	0.79	Os^{5+}	6	0.575
	5(HS)	0.75	Nb^{5+}	4	0.48	Os^{6+}	5	0.49
	6(LS)	0.67		6	0.64		6	0.545
	6(HS)	0.830		7	0.69	Os^{7+}	6	0.525
	7(HS)	0.90		8	0.74	Os^{8+}	4	0.39
	8	0.96	Nd^{2+}	8	1.29	P^{3+}	6	0.44
Mn^{3+}	5	0.58		9	1.35	P^{5+}	4	0.17
	6(LS)	0.58	Nd^{3+}	6	0.983		5	0.29
	6(HS)	0.645		8	1.109		6	0.38
Mn^{4+}	4	0.39		9	1.163	Pa^{3+}	6	1.04
	6	0.530		12	1.27	Pa^{4+}	6	0.90
Mn^{5+}	4	0.33	Ni^{2+}	4	0.55		8	1.01
Mn^{6+}	4	0.255		4(Sq)	0.49	Pa^{5+}	6	0.78
Mn^{7+}	4	0.25		5	0.63		8	0.91
	6	0.46		6	0.690		9	0.95
Mo^{3+}	6	0.69	Ni^{3+}	6(LS)	0.56	Pb^{2+}	4(Py)	0.98
Mo^{4+}	6	0.650		6(HS)	0.60		6	1.19
Mo^{5+}	4	0.46	Ni^{4+}	6(LS)	0.48		7	1.23
	6	0.61	No^{2+}	6	1.1		8	1.29
Mo^{5+}	4	0.41	Np^{2+}	6	1.10		9	1.35
	5	0.50	Np^{3+}	6	1.01		10	1.40
	6	0.59	Np^{4+}	6	0.87		11	1.45
	7	0.73		8	0.98		12	1.49
N^{3-}	4	1.46	Np^{5+}	6	0.75	Pb^{4+}	4	0.65
N^{3+}	6	0.16	Np^{6+}	6	0.72		5	0.73
N^{5+}	3	~0.104	Np^{7+}	6	0.71		6	0.775
	6	0.13	O^{2-}	2	1.35		2	0.94
Na^+	4	0.99		3	1.36	Pd^+	8	0.59
	5	1.00		4	1.38	Pd^{2+}	4(Sq)	0.64
	6	1.02		6	1.40		6	0.86

顶级地质论坛 http://bbs.35001.com/

地信网论坛
BBS.3S001.COM

（续表）

离子	配位数	半径(Å)	离子	配位数	半径(Å)	离子	配位数	半径(Å)
Pd^{3+}	6	0.76		6	0.53		7	0.75
Pd^{4+}	6	0.615	Rh^{3+}	6	0.665		8	0.81
Pm^{3+}	6	0.97	Rh^{4+}	6	0.60	Sr^{2+}	6	1.18
	8	1.093	Rh^{5+}	6	0.55		7	1.21
	9	1.144	Ru^{3+}	6	0.68		8	1.26
Po^{4+}	6	0.94	Ru^{4+}	6	0.620		9	1.31
	8	1.08	Ru^{5+}	6	0.565		10	1.36
Po^{6+}	6	0.67	Ru^{7+}	4	0.38		12	1.44
Pr^{3+}	6	0.99	Ru^{8+}	4	0.36	Ta^{5+}	6	0.72
	8	1.126	S^{2-}	6	1.84	Ta^{4+}	6	0.68
	9	1.179	S^{4+}	6	0.37	Ta^{3+}	6	0.64
Pr^{4+}	6	0.85	S^{6+}	4	0.12		7	0.69
	6	0.96		6	0.29		8	0.74
Pt^{2+}	4(Sb)	0.60	Sb^{3+}	4(Py)	0.76	Tb^{3+}	6	0.923
	6	0.80		5	0.80		7	0.98
Pt^{4+}	6	0.625		6	0.76		8	1.040
Pt^{5+}	6	0.57	Sb^{5+}	6	0.60		9	1.095
Pu^{3+}	6	1.00	Sc^{3+}	6	0.745	Tb^{4+}	6	0.76
Pu^{4+}	6	0.86		8	0.870		8	0.88
	8	0.96	Se^{2-}	6	1.98	Tc^{4+}	6	0.645
Pu^{5+}	6	0.74	Se^{4+}	6	0.50	Tc^{5+}	6	0.60
Pu^{6+}	6	0.71	Se^{6+}	4	0.28	Tc^{7+}	4	0.37
Ra^{2+}	8	1.48		6	0.42		6	0.56
	12	1.70	Si^{4+}	4	0.26	Te^{2-}	6	2.21
Rb^{+}	6	1.52		6	0.400	Te^{4+}	3	0.52
	7	1.56	Sm^{2+}	7	1.22		4	0.66
	8	1.61		8	1.27		6	0.97
	9	1.63		9	1.32	Te^{6+}	4	0.43
	10	1.66	Sm^{3+}	6	0.958		6	0.56
	11	1.69		7	1.02	Th^{4+}	6	0.94
	12	1.72		8	1.079		8	1.05
	14	1.83		9	1.132		9	1.09
Re^{4+}	6	0.63		12	1.24		10	1.18
Re^{5+}	6	0.58	Sn^{4+}	4	0.55		11	1.18
Re^{6+}	6	0.55		5	0.62		12	1.21
Re^{7+}	4	0.38		6	0.690	Tl^{3+}	6	0.86

顶级地质论坛 http://bbs.3s001.com/

地信网论坛
BBS.35001.COM

（续表）

离子	配位数	半径(Å)	离子	配位数	半径(Å)	离子	配位数	半径(Å)
Ti^{3+}	6	0.670	U^{5+}	6	0.76	Y^{3+}	6	0.900
Ti^{4+}	4	0.42		7	0.84		7	0.96
	5	0.51	U^{4+}	2	0.45		8	1.019
	6	0.605		4	1.52		9	1.075
	8	0.74		6	0.73	Yb^{2+}	6	1.02
Tl^{+}	6	1.50		7	0.81		7	1.08
	8	1.59		8	0.86		8	1.14
	12	1.70	V^{2+}	6	0.79	Yb^{3+}	6	0.868
Tl^{3+}	4	0.75	V^{3+}	6	0.640		7	0.925
	6	0.885	V^{4+}	5	0.53		8	0.985
	8	0.98		6	0.58		9	1.042
Tm^{2+}	6	1.03		8	0.72	Zn^{2+}	4	0.60
	7	1.09	V^{5+}	4	0.355		5	0.68
Tm^{3+}	6	0.880		5	0.46		6	0.740
	8	0.994		6	0.54		8	0.90
	9	1.052	W^{4+}	6	0.66	Zr^{4+}	4	0.59
U^{3+}	6	1.025	W^{5+}	6	0.62		5	0.66
U^{4+}	6	0.89	W^{6+}	4	0.42		6	0.72
	7	0.95		5	0.51		7	0.78
	8	1.00		6	0.60		8	0.84
	9	1.05	Xe^{3+}	4	0.40		9	0.89
	12	1.17		6	0.48			

1）本表数据引自：R. D. Shannon, *Acta Cryst*, *A*32, 751 (1976).

顶级地质论坛：http://bbs.35001.com/

地信网论坛
BBS.35001.COM

矿物索引

四 画

文石 $CaCO_3$ 132
方沸石 $NaAlSi_2O_6 \cdot H_2O$ 308
方钠石 $Na_8[AlSiO_4]_6Cl_2$ 62
方铅矿 PbS 309,346
方黄铜矿 $CuFe_2S_3$ 48
方解石 $CaCO_3$ 62
水胆矾 $Cu_4(SO_4)(OH)_6$ 313
水钴矿 $HCoO_2$ 170
水砷锌矿 $Zn_2(AsO_4)(OH)$ 313
水铝英石 $Al_2SiO_5 \cdot 5H_2O$ 306
水镁石 $Mg(OH)_2$ 250
孔雀石 $Cu_2(CO_3)(OH)_2$ 313

五 画

白云石 $CaMg(CO_3)_2$ 277
白云母 $KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2$ 264
白钨矿 $CaWO_4$ 157
白铅矿 $PbCO_3$ 313
白榴石 $KAlSi_2O_6$ 205
白磷钙矿 $3CaO \cdot P_2O_5$ 62
闪锌矿 ZnS 48
正长石 $K[AlSi_3O_8]$ 250
石英 SiO_2 43
石盐 NaCl 108
石膏 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 313
石榴石 $Ca_3(Al,Fe,Cr)_2[SiO_4]_3$ 270
石墨 C 46
古铜辉石 $Mg_2[Si_2O_6]$ 48
叶蜡石 $Al_2[Si_2O_5]_2(OH)$ 283

六 画

冰州石 $CaCO_3$ 251
尖晶石 $MgAl_2O_4$ 50
光卤石 $MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$ 133
阳起石 $Ca_2(Mg,Fe)_5[Si_4O_{11}]_2(OH)_2$ 251
芒硝 $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ 109
异极矿 $Zn_4Si_2O_7(OH)_2 \cdot H_2O$ 313
异性石 $(Na,Ca)_6ZrSi_6O_{17}(O,OH,Cl)$ 129
刚玉 Al_2O_3 62
多水高岭石 $Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8 \cdot 4H_2O$ 306
红柱石 Al_2SiO_5 206
红锑镍矿 NiSb 146
红镍矿 NiAs 270

七 画

赤铁矿 Fe_2O_3 302
角闪石 $Ca_2(Mg,Fe)_5[Si_4O_{11}]_2(OH)_2$ 282
角银矿 AgCl 133
针铁矿 $HFeO_2$ 312
针硫镍矿 NiS 270

八 画

沸石 $Na_2[Al_2Si_3O_{10}] \cdot 2H_2O$ 129
斧石 $Ca_2Al_2(Fe,Mn)BO_3[Si_4O_{12}](OH)$ 282
矽孔雀石 $CuSiO_3 \cdot 6H_2O$ 312
软锰矿 MnO_2 132
易变辉石 $(Ca,Mg,Fe)_2[Si_2O_6]$ 43
依利水云母 $K(Al,Mg,Fe)_2[(Al,$

地信网论坛
BBS.35001.COM

$Si)_4O_{10}][OH)_2\cdot nH_2O$ 307
金云母 $KMg_3[AlSi_3O_{10}]\cdot(OH,F)_2$ 307
金刚石 C 43
金红石 TiO_2 270
钒钛磁铁矿 $Fe(Fe,V,Ti)_2O_4$ 270
钒铅矿 $Pb_5[VO_4]Cl$ 169

九 画

陨氯石 $FeCl_2$ 43
陨硫钙石 CaS 49
陨硫铁 FeS 36
陨辉铬铁矿 $FeCr_2S_4$ 40
浊沸石 $CaAl_2Si_4O_{12}\cdot4H_2O$ 308
独居石 $(Ce,La\cdots)PO_4$ 128
氟碳铈矿 $(Ce,La)[CO_3]F$ 128
毒砂 FeAsS 147
钙钛矿 $CaTiO_3$ 76
钙铁榴石 $Ca_3Fe_2[SiO_4]_3$ 62
钙长石 $Ca[Al_2Si_2O_8]$ 49
钙铜矿 $CaCu_4[SO_4]_2[OH]_6\cdot3H_2O$ 313
钙铝黄长石 $Ca_2Al_2SiO_7$ 49
钙铝榴石 $Ca_3Al_2[SiO_4]_3$ 206
钙镁橄榄石 $CaMgSiO_4$ 205
钠柱石 $Na_4Al_3Si_9O_{24}Cl$ 133
钠长石 $Na[AlSi_3O_8]$ 50,157
钠锆石 $Na_2ZrSi_3O_9\cdot2H_2O$ 282
钛铁矿 $FeTiO_3$ 44
钡钛矿 $BaTiSi_3O_9$ 282
钯铂矿 (Pt,Pd) 269
重晶石 $BaSO_4$ 183

十 画

高岭石 $Al_2[Si_2O_5][OH]_4$ 282
透闪石 $Ca_2Mg_5[Si_4O_{11}]_2\cdot(OH)_2$ 28,251
透辉石 $CaMgSi_2O_6$ 43,251
透锂长石 $(Li,Na)[AlSi_4O_{10}]$ 126
绢云母 $KAl_2[AlSi_3O_{10}]\cdot(OH,F)_2$ 158
胶岭石 $Al_2[Si_4O_{10}][OH)_2$ 306
脆银矿 Ag_5SbS_4 148
脆硫砷铅矿 $PbAs_2S_4$ 147
砷钙锌矿 $ZnCa[AsO_4][OH]$ 313
砷铂矿 $PtAs_2$ 139
砷钴矿 $CoAs_2$ 139
砷硫铅铁矿 $PbFe_3[AsO_4][SO_4]\cdot(OH)_6$ 312
砷镍矿 NiAs 146
砷黝铜矿 Cu_3AsS_3 146
铈硅石 $(Ce,Y,Pr\cdots)_2Si_2O_7\cdot H_2O$ 128
铁纹石 α-(Fe,Ni) 38
铁铂矿 PtFe 269
铁橄榄石 Fe_2SiO_4 206
钾长石 $K[AlSi_3O_8]$ 126
钾霞石 $KAlSiO_4$ 205
钼铅矿 $Pb[MoO_4]$ 131
钽铁矿 $(Fe,Mn)Ta_2O_6$ 159
铌铁矿 $(Fe,Mn)Nb_2O_6$ 159
铅辉石 $PbSiO_3$ 206
顽火辉石 $Mg_2[Si_2O_6]$ 38
臭葱石 $FeAsO_4\cdot2H_2O$ 312

十一画

绿泥石 $(Mg,Fe)_5Al[Al_2Si_3O_{10}]\cdot(OH)_8$ 44,158
绿帘石 $Ca_2(Al,Fe)_3[Si_3O_{12}]\cdot(OH)$ 178

地信网论坛
BBS.35001.COM

绿柱石 $Be_3Al_2[Si_6O_{18}]$ 183
绿高岭石 $(Fe,Al)_2[Si_4O_{10}][OH]_2 \cdot nH_2O$ 305
菱铁矿 $FeCO_3$ 62
菱锌矿 $ZnCO_3$ 313
萤石 CaF 62
黄玉 $Al_2SiO_4F_2$ 183
黄长石 $(Ca,Na)_2(Mg,Al)(Si,Al)_2O_7$ 76
黄铁矿 FeS_2 48
黄钾铁矾 $KFe_3[SO_4]_2[OH]_6$ 310
黄铜矿 $CuFeS_2$ 48
硅灰石 $CaSiO_3$ 206
硅铍石 Be_2SiO_4 205
硅锌矿 Zn_2SiO_4 206
硅线石 Al_2SiO_5 206,326
硅酸钠钛矿 $Na_2Ti_2Si_2O_9$ 272
硒铅矿 $PbSe$ 149
硒银矿 Ag_2Se 149
硒铜矿 Cu_2Se 151
铱锇矿 (Ir,Os) 269
铬铁矿 $FeCr_2O_4$ 44
铬酸铅矿 $PbCrO_4$ 169
铜蓝 CuS 316
弹性地蜡 $Ca_2Al_2SiO_7$ 205
蛇纹石 $Mg_6[Si_4O_{10}][OH]_8$ 28
粗铂矿 (Pt,Fe) 269
斜方角闪石 $(Mg,Fe)_7[Si_4O_{11}]_2[OH]_2$ 281
斜方辉石 $(Mg,Fe)SiO_3$ 259
斜顽辉石 $MgSiO_3$ 205
斜铁辉石 $FeSiO_3$ 206
斜硅钙石 Ca_2SiO_4 205

十二画

滑石 $Mg_3[Si_4O_{10}][OH]_2$ 28
葡萄石 $Ca_2Al_2Si_3O_{10}[OH]_2$ 309
斑铜矿 Cu_5FeS_4 312
氯磷灰石 $Ca_5[PO_4]Cl$ 50
富铁钠闪石 $Na_2Fe_3Fe_2[Si_4O_{11}]_2[O,OH]_2$ 164
硫汞锑矿 $HgSb_4S_7$ 132
硫铂矿 PtS_2 260
硫砷铊矿 $TlAsS_2$ 148
硫砷铜矿 Cu_3AsS_4 146
硫铬矿 Cr_3S_4 48
硫铜铋矿 $CuBiS_2$ 132
硫银铋矿 $AgBiS_2$ 147
硫铜铬矿 $Cu_3Fe_3Cr_{11}S_{18}$ 48
硫铜锑矿 $CuSbS_2$ 132
硫锑银矿 Ag_3SbS_3 132
硫锰矿 $(Mn,Fe)S$ 47
硬玉 $NaAl[Si_2O_6]$ 43
硬锰矿 $mMnO \cdot MnO_2 \cdot nH_2O$ 132
锂云母 $KLi_{1.5}Al_{1.5}[AlSi_3O_{10}][F,OH]_2$ 126
锂辉石 $LiAl[Si_2O_6]$ 126
锂磷铝石 $LiAl[PO_4]F$ 126
锆石 $ZrSiO_4$ 129
锇铱矿 (Os,Ir) 269
锑硫镍矿 $NiSbS$ 146
蛭石 $(Mg,Fe)_3[(Si,Al)_4O_{10}][OH]_2 \cdot 4H_2O$ 307
辉石 $(Ca,Mg,Fe)_2[Si_2O_6]$ 36
辉钼矿 MOS_2 183
辉铋矿 Bi_2S_3 149
辉砷钴矿 $CoAsS$ 272,311
辉砷镍矿 $NiAsS$ 146
辉银矿 Ag_2S 176
辉铜矿 Cu_2S 316

地质论坛：http://bbs.35001.com/

地信网论坛
BBS.35001.COM

辉锑矿 Sb_2S_3 139
辉锑铅矿 $PbSb_2S_4$ 132
辉镍铁矿 $(Ni,Fe)S_2$ 270
紫苏辉石 $(Mg,Fe)_2[Si_2O_6]$ 38
黑云母 $K(Mg,Fe)_3[AlSi_3O_{10}](OH,F)_2$ 307
黑钨矿 $(Mn,Fe)WO_4$ 159
黑稀金矿 $(Y,Ce,Ca)(Nb,Ta,Ti)_2O_6$ 272

十三画

溴银矿 AgBr 133
蓝闪石 $Na_2(Mg,Fe)_3Al_2(Si_4O_{11})_2(OH,F)_2$ 125
蓝铜矿 $Cu_3[CO_3]_2[OH]_2$ 315
蓝晶石 Al_2SiO_5 206;326
蒙脱石 $Al_2[Si_4O_{10}][OH]_2$ 178
硼砂 $Na_2B_4O_7\cdot10H_2O$ 127
碘钙石 $Ca[IO_3]_2$ 134
锡石 SnO_2 158
锥纹石 (Fe,Ni) 36
锰辉石 $(Mn,Fe)SiO_3$ 170
锰橄榄石 Mn_2SiO_4 206

十四画

蔷薇辉石 $MnSiO_3$ 206
榍石 $CaTiSiO_5$ 272
碲铅矿 PbTe 151
碲铋矿 Bi_2Te_3 151
碲银矿 Ag_2Te 151
磁铁矿 Fe_3O_4 44,331
磁黄铁矿 FeS 62
碳硅石 SiC 43
镁黄长石 $Ca_2MgSi_2O_7$ 206
镁铝榴石 $Mg_3Al_2[SiO_4]_3$ 43
镁蔷薇辉石 $Ca_3MgSi_2O_8$ 205
镁橄榄石 Mg_2SiO_4 206
褐铁矿 $Fe(OH)_3$ 310
褐硫钙石 CaS 43
褐锰矿 Mn_2O_3 132
雌黄 As_2S_3 139
鲕状绿泥石 $Fe_4Al[AlSi_3O_{10}](OH)_8\cdot nH_2O$ 182

十五画

橄沸石 $CaAl_2Si_2O_8\cdot3H_2O$ 308
橄榄石 $(Mg,Fe)_2SiO_4$ 43
镍纹石 γ-(Fe,Ni) 43
镍铁矿 (Fe,Ni) 38
镍黄铁矿 $(Fe,Ni)_9S_8$ 44,269
墨铜矿 $CuFeS_2$ 48

十七画

磷灰石 $Ca_5[PO_4]_3F$ 133
磷钙钠石 $NaO\cdot3CaO\cdot P_2O_5$ 43
磷铁镍矿 $(Fe,Ni,Co)_3P$ 43
磷酸铁锰矿 $(Fe,Mn)_3[PO_4]_2$ 170
霞石 $NaAlSiO_4$ 205
黝帘石 $Ca_2Al_3Si_3O_{12}[OH]$ 178

二十画

鳞绿泥石 $Fe_{3.5}(Al,Fe)_{1.5}[Si_{2.5}Al_{1.5}O_{10}][OH]\cdot nH_2O$ 182

地质论坛：http://bbs.35001.com/

地信网论坛
BBS.35001.COM

内容索引

二 画

二长石地温计 338
八面石 37

三 画

土星 16,21
千分偏差 52

四 画

火星 16,21
方柱石化 163
方硫铁 36
天王星 16,21
太阳系 16,21
不连续反应系列 259
不混溶熔体 288
木星 16,20
元素丰度 100
元素地球化学 6
元素的迁移 156
元素的挥发性 13
云英岩化 157
无球粒陨石 41
月亮 74
月海 64
月核 74
月球高地 64
月幔 74
中间层 210
中铁陨石 42
水合作用 300
水星 16,18
水解作用 300
化学风化 300
幻数 23

五 画

正规溶液 325
平衡分馏 341
平衡条件 319
石陨石 38
古登堡界面 86
去气作用 84
去聚合作用 279
电气石化 157
包裹体 157
对流层 209

六 画

交换能 326
地压计 333
地球化学 1
地温计 333
共生序数 6
同化作用 290
同位素地质年龄 6
同质多象 176
同温层 209
似长石 254
价键化 97
价能量系数 6
光合作用 93

浙江地质论坛：http://bbs.3s001.com/

地信网论坛
BBS.35001.COM

七 画

完全平衡 344
连续反应系列 259
均一法 184
赤铁矿化 157
花岗岩化 297
围岩蚀变 157
局部平衡 319
纵波 85

八 画

沸石水 309
实验地球化学 6
岩石的碱性标志 207
环境地球化学 7
易熔相 84
固溶体 176
矿物相律 320
表面平衡分馏 341
金伯利岩 250
金星 14,19
非平衡分馏 341
物理风化 300

九 画

亲气元素 5,13,136
亲石元素 5,13,136
亲生物元素 6
亲铁元素 5,13,138
亲铜元素 5,13,138
浓集系数 109
逆磁性 136
挥发性元素 68
致癌石 56
耐熔元素 71
临界点 245
俘获说 75
复分解反应 66
顺磁性 136
氢燃烧 23
结晶分异作用 259
结晶分馏 341

十 画

高岭土化 157
离子电位 316
原子容积 136
配位作用 346
盐度 229
热层 209
冥王星 22
海王星 21
莫霍面 86
难熔相 84
绢云母化 157
氧同位素组成 52
氦燃烧 23
铁石陨石 42
铁陨石 36
铁羟基配位离子 164
铁氯配合物 165
铁磁性 136
臭氧层 217
能量系数 6

十一画

康拉德间断面 88
混合岩化 297
混染作用 290

环境地质论坛：http://bbs.3s001.com/

地信网论坛
BBS.35001.COM

萤石化 157
黄玉化 157
球粒陨石 38
理想溶液定律 341
硅氧四面体 280
岛状 280,282
哑玲状 280,282
环状 280,282
链状 280,282
带状 280,282
层状 280,282
架状 280,282
硅铝四面体 283
蛇纹石化 114
偶数元素 11
偶数规则 106
脱水作用 309
粘度 286

十二画

硫同位素组成 60
超临界流体 245
晶体化学第一定律 6
氯度 229
锂云母化 159

十三画

溶解度 345
零次近似模型 328
微量元素分馏 341

十四画

熔离矿床 289
碳质球粒陨石 41
碳酸盐化 157
酸性长石 123
酸碱性 186
酸-碱相互作用 178
酸碱特征参数 179
稳定同位素地球化学 6

十五画

横波 85
橄榄陨铁 42

十六画

磺酸 147
磺碱 147
磷磁铁矿化 157

十九画

爆烈法 184

其他

Clapeyron 方程 321
Clark 值 4
CO_2 循环 216
Eh 235,303
Goldschmidt 矿物相律 320
KREEP 玄武岩 64
N_2 循环 212
Nernst 分配定律 341
Neumann 结构 36
O_2 循环 214
pH 235,302
Rayleigh 定律 341
Widmanstätten 结构 37
α 石英 176
β 石英 176
δ 值 52

顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/