

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

地球化学

——多媒体课件

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

第三章 自然体系中元素的地球化学迁移

地球化学

本章内容

- ◆ 元素地球化学迁移的概念及形式
- ◆ 水溶液中元素的迁移
- ◆ 元素迁移过程中的热力学规律
- ◆ 元素迁移过程介质性质和条件的判断标志



第三章 自然体系中元素的地球化学迁移

自然界的物质是不断运动的！元素也必然包含其中！

地壳中的元素互相结合组成各种矿物、岩石等，对于其元素的整个历史来看，只是一个**暂时的片断**，它是在某个物理化学条件下，元素**相对稳定、相对静止**的一个**暂时形式**。随着地壳物质的不断运动和物理化学环境的改变，这种相对稳定性将遭到破坏，元素将以各种方式发**生活化转移**，并以一种新的形式再相对稳定下来。

元素在自然界（地壳）的这种作用就称为**元素的地球化学迁移**。



前苏联远东地区锡石—石英脉



请以此图为例分析Sn元素地球化学迁移前后的变化。



一、元素地球化学迁移的概念及形式

- ◆ 元素地球化学迁移的概念
- ◆ 元素在水溶液中迁移的形式



(一) 元素地球化学迁移的概念

伴随着元素组合和分布上的变化及空间上的位移即元素从一种赋存状态转变为另一种赋存状态，并经常从这个概念我们对元素在自然界的迁移可以更深入理解：

- ① 空间上的位移表现为元素发生了重新分配、元素的分散和集中的分带性；
- ② 时间上变化应涉及到从元素形成、演化发展到目前阶段的整个历史，也包含某个时期元素活化、搬运和沉淀的阶段性的；
- ③ 寓于各种作用之中，为其有机的组成部分，元素的迁移（量和质的变化）记录着作用的过程；



地球化学

④ “量”、“质”和“动”的关系：从定义的深入理解，我们可以将自然界元素的丰度(量)和元素赋存形式(质)与元素迁移(动)的关系，一是事实基础，另一是理论指导。

查明元素在不同地区、地质体、岩石和矿物的分布、分配、集中、分散及赋存形式的实际情况，是研究元素地球化学迁移的事实基础；而搞清楚元素迁移的途径、机制和物理化学条件，则又是阐明元素分布、分配、集中、分散规律的理论指导。



⑤ 自然界元素迁移的主要特点是有流体相参加(气相、水溶液相、熔体相及生物相)。水溶液相在自然界对元素的迁移具有极其重要的意义：

- a. H_2O 在各地球化学体系中普遍存在，为过剩组份；
- b. H_2O 有控制环境性质的作用；
- c. 元素与 H_2O 反应表现出复杂的行为，影响着元素的迁移和沉淀。



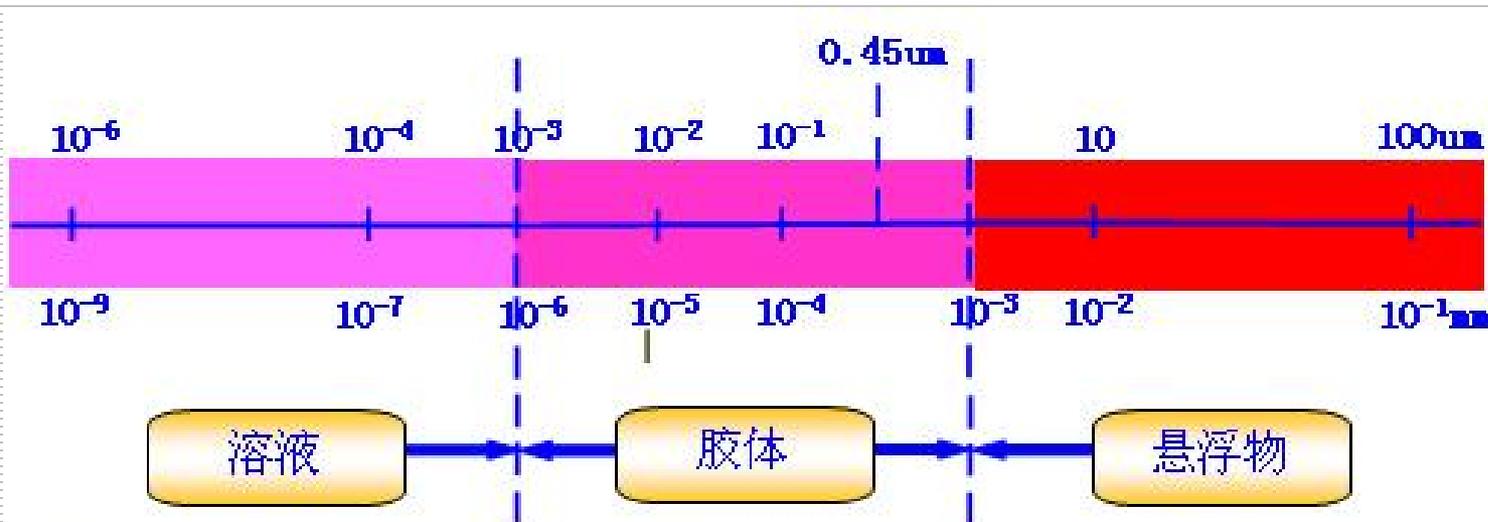
(二) 元素在水溶液中迁移的形式

根据水中分散质点的大小，可分为：

溶液：以单分子或离子状态存在 ($D < 10^{-6} \text{mm}$)

胶体：分子或微粒子 ($D: 10^{-3} \sim 10^{-6} \text{mm}$)

悬浮物： $D > 10^{-3} \text{mm}$



(二) 元素在水溶液中迁移的形式

(1) 溶液：

溶于水中的化合物，根据其化学键性质的不同，在水中的存在状态是不同的：

离子化合物：在水中电离为离子

分子晶体化合物：受极性分子的吸引，分解为极性分子

原子晶体化合物：具共价性键，只能分解为分子

下面重点讨论离子化合物在水溶液中存在形式。溶于水中的阳离子的存在形式取决于这些离子的基本性质。如何来衡量这些离子的基本性质？



离子化合物在水溶液中的存在形式

这里需要引出**离子电位**的概念。

离子电位的实质是：阳离子与 H^+ 对氧(O^{2-})的争夺能力的不同。

这可以用阳离子的离子电位 (π) 来定性表示：

$$\pi = W / R \quad (W: \text{离子电价}, R: \text{离子半径})$$

从静电观点来看，离子电位 (π) 是离子表面正电荷的一个度量。

根据离子电位的大小，分以下**三种情况**：（下图）

第一种情况：电价低半径大的离子，其离子电位小 ($\pi < 2.5$)，如碱金属、碱土金属元素，它们同 H^+ 争夺 O^{2-} 的能力弱，在水中常呈离子或水合离子形式存在



地球化学

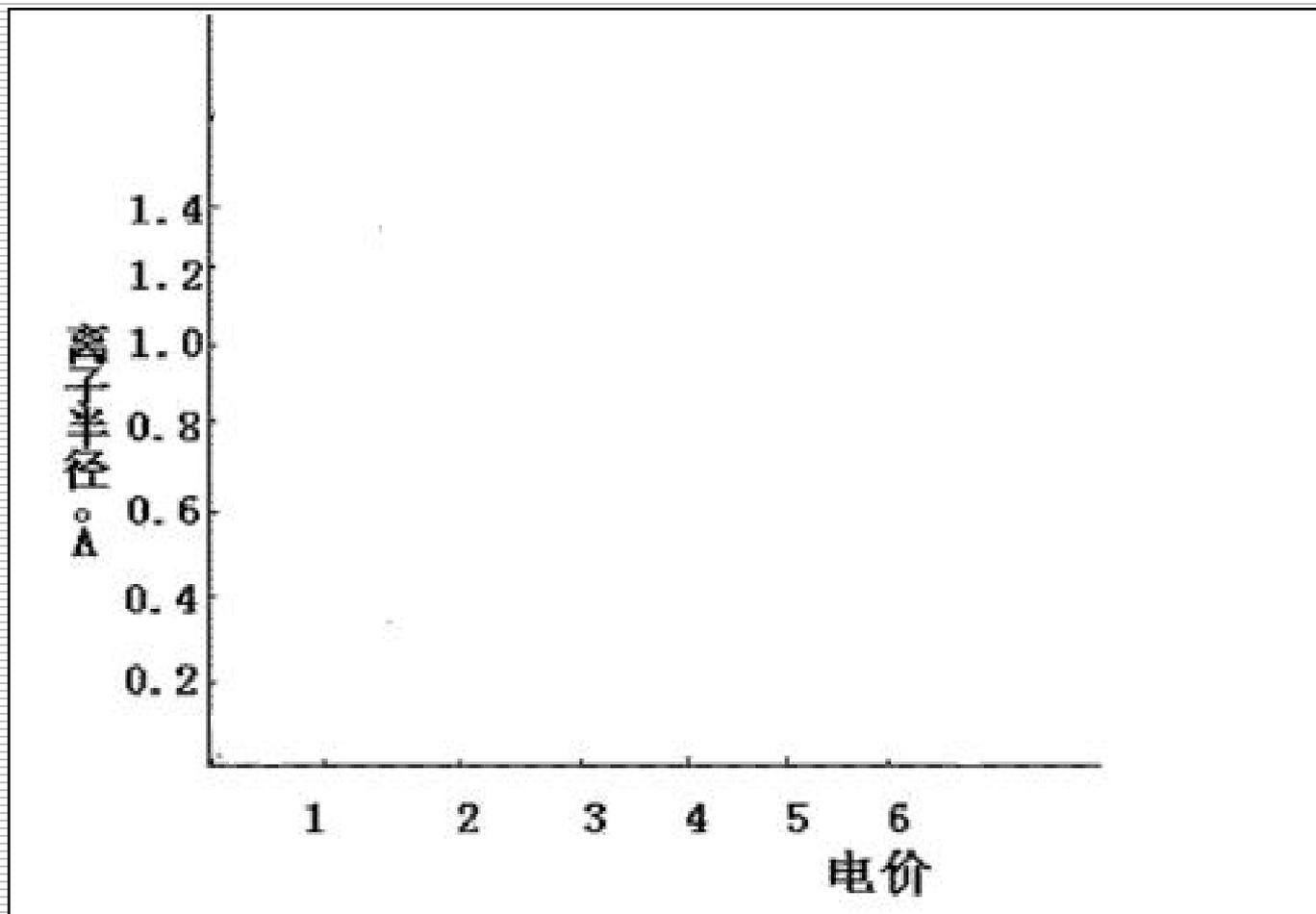


图 3-4 离子电位图解



离子化合物在水溶液中的存在形式

第二种情况：电价高半径小的离子，其离子电位大($\pi > 8$)，如 B^{3+} 、 C^{4+} 、 Si^{4+} 、 N^{5+} 、 P^{5+} 、 S^{6+} 等，它们争夺 O^{2-} 的能力较 H^+ 强，因此经常从(OH)-根中夺出 O^{2-} ，并与之结合成含氧酸形成 $[BO_3]^{3-}$ 、 $[CO_3]^{2-}$ 、 $[PO_4]^{3-}$ 、 $[SO_4]^{2-}$ 等；

第三种情况：离子电位居中 ($\pi: 2.5 \sim 8$) 的一些阳离子，它们往往是一些两性元素(Be^{2+} 、 Ti^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 V^{3+})，在水中的形式随溶液中酸碱度不同而变化：

在**碱性溶液**中： $(OH)^-$ 浓度大， H^+ 浓度小，才能与 O^{2-} 结合成含氧酸 $[BeO_4]^{6-}$ ；

在**酸性溶液**中： H^+ 浓度大大高于 $(OH)^-$ 浓度，则呈氢氧化物分子 $Me^{x+}(OH)_x$ 或自由离子 Me^{x+} 形式。

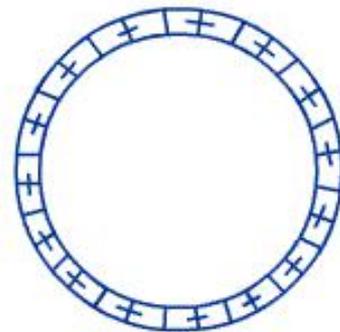


(2) 胶体:

胶体的质点大小界于 $10^{-3}\sim 10^{-6}$ mm之间, 它有两个**基本特点**:

① 胶体是一种多相体系, 质点很细, 因此具有很大的**比表面积** (单位体积所具有的表面积)。为此具有很大的**表面能**, 致使它们具有很强的**吸附作用**;

② 胶体质点**带有一定电荷**。相同胶体质点, 由于带有同种电荷, 互相排斥, 而使其保持悬浮状态。为平衡胶粒电荷发生胶体对离子的吸附及离子交换作用。



胶体分类：自然界胶体分为正、负两类，负胶体相对分布更广泛。

正胶体		负胶体	
Al(OH) ₃	Cd(OH) ₄	SiO ₂	V ₂ O ₅
Fe(OH) ₃	Ge(OH) ₄	泥质胶体	SnO ₂
Cr(OH) ₃	Ga(OH) ₂	MnO ₂	Pb、Cu、Cd、As
Ti(OH) ₄	MgCO ₃	S	Sb的硫化物
Zr(OH) ₄	CaCO ₃ 等	有机酸	粘土质、腐殖质等

负胶体吸附溶液中的正离子，如：MnO₂胶体吸附Cu、Pb、Zn、Co、Ni、Li、K、Ba、Tl等多种阳离子（沉积锰矿石中元素组合特征）；Fe₂O₃ⁿ⁺胶体则主要吸附呈酸根阴离子存在元素，如HVO₄²⁻、H₂VO₄⁻、CrO₄²⁻、PO₄³⁻、AsO₄³⁻、GeO₄⁴⁻等。



二、水溶液中元素的迁移

- 溶度积原则
- 元素易溶络合物及其稳定性
- 水溶液pH值对元素迁移的控制
- 水溶液中氧化还原反应对元素迁移的影响



(一) 溶度积原则

什么是溶度积?

对于一个难溶化合物来说，它们的饱和溶液中固态物质与溶液中的化合物离子之间存在着多相平衡。

例如:CaF₂(萤石)是难溶化合物



根据质量作用定律，其平衡常数：

$$K = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{F}^-]^2 / [\text{CaF}_2]_{\text{固}} \quad (\text{CaF}_2 \text{是固体，其浓度为常数})$$

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

从这个关系式可见，难溶化合物中该化合物的离子浓度乘积在一定温度下是一个常数，这个常数称为活度积。下表中列出了某些化合物的溶度积。



某些化合物的溶度积 (25°C) (引自 A.И.别列尔曼, 1968)

硫		酸	盐		
$\text{BaSO}_4 - 1.1 \times 10^{-10}$		$\text{SrSO}_4 - 2.8 \times 10^{-7}$			
$\text{PbSO}_4 - 2 \times 10^{-8}$		$\text{Ag}_2\text{SO}_4 - 7.7 \times 10^{-5}$			
$\text{HgSO}_4 - 5 \times 10^{-7}$		$\text{CaSO}_4 - 6.1 \times 10^{-5}$			
碳		酸	盐		
$\text{Hg}_2\text{CO}_3 - 9 \times 10^{-17}$		$\text{CuCO}_3 - 1.4 \times 10^{-10}$			
$\text{PbCO}_3 - 1.5 \times 10^{-13}$		$\text{SrCO}_3 - 1 \times 10^{-9}$			
$\text{CdCO}_3 - 2.5 \times 10^{-14}$		$\text{CaCO}_3 - 4.8 \times 10^{-9}$			
$\text{Ag}_2\text{CO}_3 - 6.2 \times 10^{-12}$		$\text{BaCO}_3 - 8 \times 10^{-9}$			
$\text{CoCO}_3 - 1 \times 10^{-12}$		$\text{NiCO}_3 - 1.4 \times 10^{-7}$			
$\text{ZnCO}_3 - 6 \times 10^{-11}$		$\text{MgCO}_3 - 1 \times 10^{-5}$			
$\text{FeCO}_3^* - 2.5 \times 10^{-11}$		$\text{Li}_2\text{CO}_3 - 1.7 \times 10^{-3}$			
$\text{MnCO}_3 - 1 \times 10^{-10}$					
磷	酸	盐、	砷	酸	盐
$\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2 - 8.2 \times 10^{-43}$			$\text{PbHPO}_4 - 1 \times 10^{-11}$		
$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 - 9.1 \times 10^{-33}$			$\text{FeHPO}_4 - 4 \times 10^{-10}$		
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 - 3.5 \times 10^{-33}$			$\text{CaHPO}_4 - 5 \times 10^{-6}$		
$\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2 - 1.3 \times 10^{-29}$			$\text{AlPO}_4 - 1 \times 10^{-6}$		
$\text{Ag}_3\text{PO}_4 - 1.3 \times 10^{-20}$			$\text{Ag}_2\text{AsO}_4 - 1 \times 10^{-22}$		
$\text{FePO}_4 - 1.3 \times 10^{-22}$					

18—20°C时的溶度积



(续上表)

硫	化	物
$\text{Bi}_2\text{S}_3 - 1.6 \times 10^{-72}$	$\text{Sb}_2\text{S}_5 - 1 \times 10^{-30}$	
$\text{HgS} - 4 \times 10^{-58}$	$\text{NiS}^* - 1.4 \times 10^{-24}$	
$\text{CuS} - 8 \times 10^{-37}$	$\text{CdS} - 1 \times 10^{-29}$	
$\text{Cu}_2\text{S} - 2.5 \times 10^{-50}$	$\text{CoS}^* - 2 \times 10^{-27}$	
$\text{Ag}_2\text{S} - 1 \times 10^{-51}$	$\text{FeS} - 4 \times 10^{-19}$	
$\text{PbS} - 1 \times 10^{-29}$	$\text{MnS}^* - 1.4 \times 10^{-15}$	
$\text{Sb}_2\text{S}_3 - 4 \times 10^{-29}$	$\text{ZnS}^* - 8 \times 10^{-26}$	

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



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



溶度积原则的应用：

例1. 硫化物矿床的氧化带经常见到白铅矿 (PbCO_3)、铅矾 (PbSO_4)，其它地方少见；而在炭质页岩、煤层中黄铁矿和方铅矿等硫化物常见。为什么呢？

硫化物矿床氧化带由于原生硫化物的氧化，地下水中 Pb^{2+} 浓度很高，很容易达到沉淀 PbCO_3 (1.5×10^{-13})、 PbSO_4 (2×10^{-8}) 的 K_{sp} ，因此，在合适的条件下很容易形成白铅矿和铅矾。

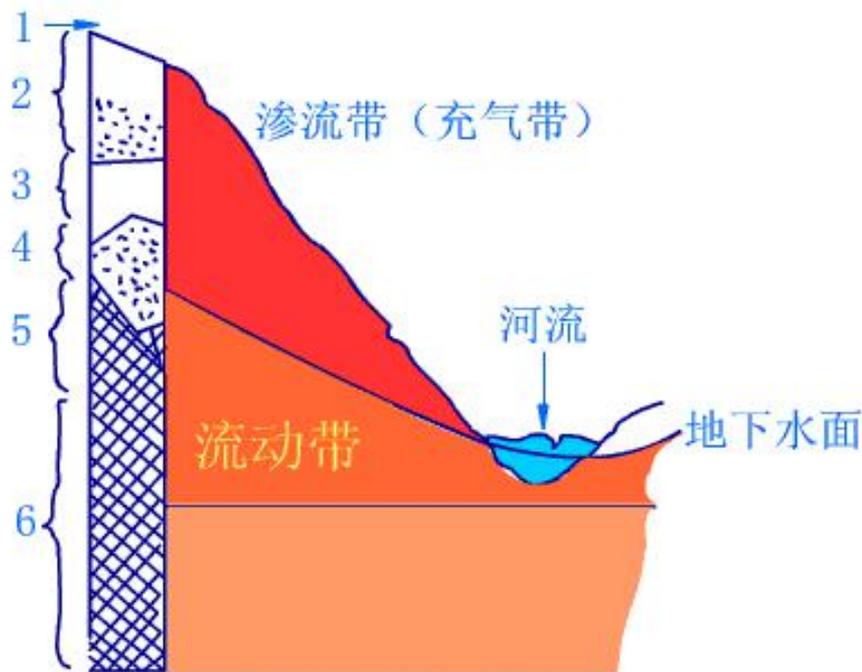
而在自然界中，由于硫化物的 K_{sp} 很小 (PbS (1×10^{-29})、 FeS_2 (1×10^{-19}))，凡是只要有 S^{2-} 离子的存在，一般情况都能形成黄铁矿、方铅矿等硫化物。可见在成岩水中 Pb^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Zn^{2+} 离子浓度是很低的。



溶度积原则的应用：

例1.图解

碳质页岩



硫化物矿床氧化带分带示意图(据Smirnov, 1965)

1. 地表层 2. 氧化矿石亚带 3. 淋滤矿石亚带 4. 氧化富集矿石亚带；5. 次生硫化物富集亚带 6. 原生矿石带



例2. 用溶度积原理产生的同离子效应解释矿物的交代作用

原溶液中： $\text{SrSO}_4(\text{固}) \rightleftharpoons \text{Sr}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$

当水溶液体系中出现 CO_3^{2-} 络阴离子时，



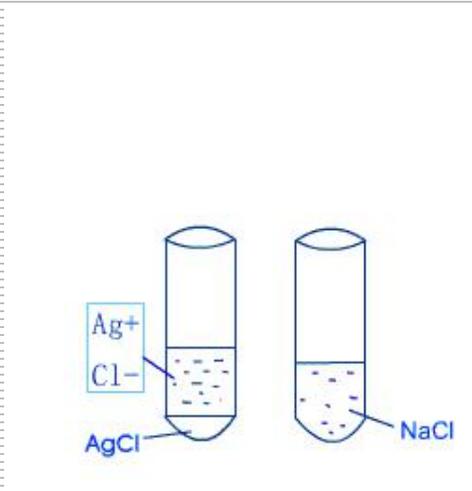
则发生了 SrCO_3 交代 SrSO_4 的现象。其原因是： SrSO_4 的 K_{sp} (2.8×10^{-7}) $>$ SrCO_3 的 K_{sp} (1.6×10^{-9})，亦称**同离子效应**：根据溶度积原则，当向某种难溶盐类化合物的饱和溶液中加入一种和它具有共同离子的、能形成更低溶度积的化合物离子时，则原矿物溶解，溶度积更低的矿物沉淀(SrCO_3)，交代了原矿物(SrSO_4)。

交代作用的方向和程度取决于溶液中沉淀剂的活度比 ($\text{SO}_4^{2-} / \text{CO}_3^{2-}$)。



(二) 元素易溶络合物及其稳定性

实验:



a. 在含Cl⁻的水溶液中，Ag⁺是极不稳定的，会很快形成难溶的AgCl白色沉淀:



当溶液中再加入少量的NaCl时，白色沉淀立即消失。其原因是:



Na[AgCl₂]的溶解度大，从而大大增强了Ag在溶液中的迁移能力。

研究表明: 在自然界的水溶液中，许多重金属元素是在一定的条件下形成易溶的，具有一定稳定性的络合物的形式进行迁移的。

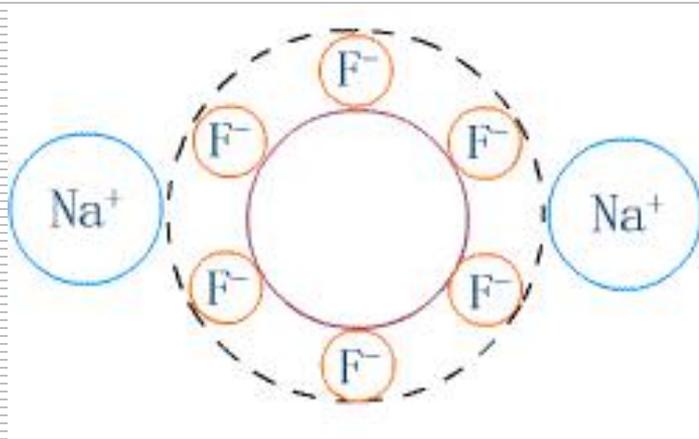


1. 络合物的类型

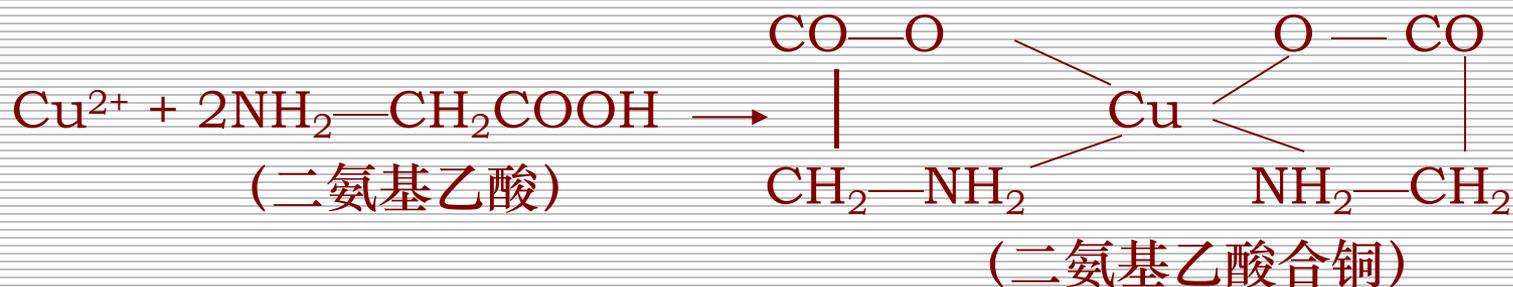
对于地球化学来说，在自然界重要的络合物有**两类**：

(1) **无机络合物**：由一个中心阳离子和若干个配位体（可以是离子、络离子和分子）组成，每个配位体中只有一个原子与中心阳离子形成配价键。在自然界这类配位体有： Cl^- 、 F^- 、 O^{2-} 、 S^{2-} 、 OH^- 、 HS^- 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 H_2O 、 NH_3 、 Br^- 、 I^- 、 CN^- 等。

例如：Sn元素在自然界内生成矿作用中常以 $\text{Na}_2[\text{SnF}_6]$ 的形式迁移：



(2) 有机络合物（螯合物）：是具有环状结构的配位化合物，配位体大多是有有机物质： $-\text{COO}^-$ ， $-\text{NH}_2$ ， RS^- ， ROH ， RO^- ，胶状高分子有机酸、腐殖酸等（R是有机分子团）。有机络合物的特征是：一个配位体至少提供两个配位原子与中心离子成键，使每个配位体与中心离子形成环状结构。例如：

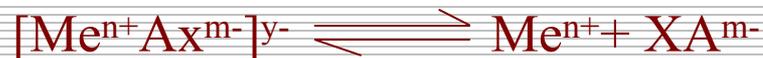


在自然界，具环状结构的有机络合物一般比较稳定，在表生作用中有机络合物是一些重金属元素迁移的主要形式。



2. 络离子的稳定性—不稳定常数($K_{\text{不}}$)

化学中学过：络离子在水溶液中的稳定性取决于它的电离能力的大小，这种电离可以表示为下面的一般形式：



Me:中心离子

A:配位体

当电离达到平衡时，离子浓度(严格地说是离子活度)之间存在着以下关系：

$$K_{\text{不}} = [\text{Me}^{n+}][\text{A}^{m-}]^x / [\text{MeAx}]^{y-}$$

络合物的平衡常数称为络合物离解常数，亦称络合物的不稳定常数，用 $K_{\text{不}}$ 来表示。

$K_{\text{不}}$ 表示了络合物稳定性的大小，对于相同配位体的络合物， $K_{\text{不}}$ 值越大，络合物在溶液中越不稳定（易离解），迁移越近； $K_{\text{不}}$ 值越小，络合物越稳定，搬运得越远。



3. 自然界络合物形成的环境

(1) 由于络合物必须要在高浓度配位体环境中才能形成，因此在地壳中最发育络合反应的环境有：**岩浆期后富含挥发份的热液、热卤水溶液……**

(2) 富含高电负性的配位体环境；如： F^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 等，高电负性配位体的化学性质活泼，可以取代化合物中弱电负性的阴离子或弱配位体，形成较稳定的络离子。

(3) 高浓度碱性阳离子的存在 (Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} ……) 有利于络合作用的发生。碱性阳离子具有双重作用：

① 使介质呈碱性：具两性的成矿元素形成络阴离子的 $[(BeO_4)^{6-}]$ 形式；

② 作为阳离子，与络阴离子结合成溶解度大的络合物，如： $K_2[WO_2F_4]$



4. 研究络合物稳定性的意义

(1) 确定元素沉淀的分离和空间上的分带性。

天然水中存在各种元素的络合物，由于其稳定性不同，其迁移能力就有差异，这就导致元素迁移时被搬运的距离和沉淀先后的不同，为此，可造成元素沉淀的分离和空间上的分带性。

日本学者秋林用实验的方法研究重金属络合物 $[Me^{x+}(HS^-)_n]^{x-n}$ 的搬运，根据这些络合物的不稳定常数 $K_{不}$ 确定其活动性的顺序：



$K_{不}$: 大  小

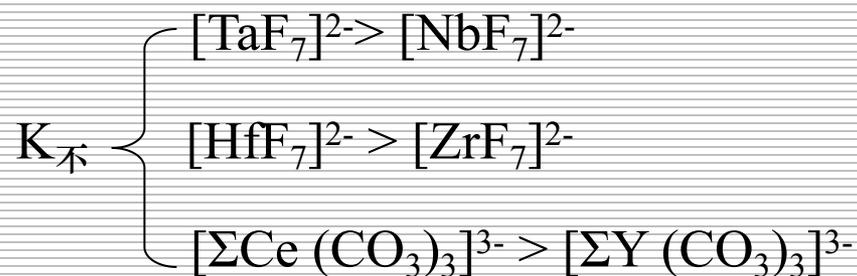
这一顺序与一般热液矿中所观察到的元素从热液中析出的顺序以及它们在矿床和原生晕中的分带规律大致相似。



(2) 致使地壳中某些性质相似元素的分离

地壳中某些性质相似的元素紧密共生，但当它们形成络合物时，由于络合物不稳定常数的差别，导致它们彼此分离。

例如：Ta和 Nb，Hf 和 Zr， ΣCe 和 ΣY 与 F^- ， CO_3^{2-} 形成络阴离子，它们的 $K_{\text{不}}$ 常数各不相同！



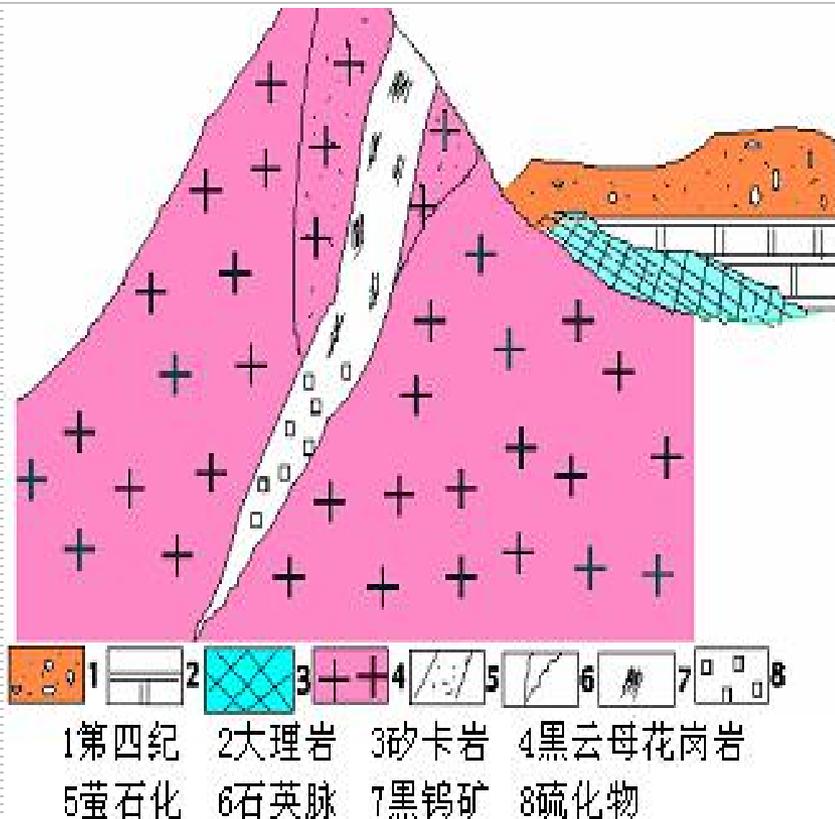
这就使得Nb较Ta，Zr较Hf和 ΣCe 较 ΣY 的迁移能力大，从而造成了性质相似的Nb—Ta、Zr—Hf、 ΣCe — ΣY 的分离。



地球化学思维实例分析：

江西修水香炉山钨矿

- ① 石英—黑钨矿脉产在花岗岩裂隙带中；
- ② 工程揭露表明，石英脉下部密集硫化物(PbS、FeS₂...)等，而在石英脉上部黑钨矿(Fe.Mn)WO₄明显富集；
- ③ 黑钨矿富集处两侧围岩中具萤石化和含氟电气石化。



请讨论：

- ① W元素可能的迁移形式；
- ② 为什么会形成下部硫化物和上部黑钨矿空间分带？
- ③ 在与灰岩的接触带还可能形成什么岩石和矿化？

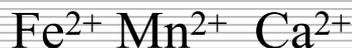
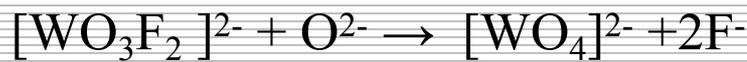
分析：

- 1) 从黑钨矿富集处两侧围岩中蚀变矿物 (CaF_2 ，含氟电气石) 成分推测， W^{6+} 在热液中迁移形式： $(\text{K.Na})_2[\text{WO}_3\text{F}_2]$ 或 $(\text{K, Na})_2[\text{WO}_3\text{Cl}_2]$. 而它们的沉淀环境是需要较富氧的环境才能形成 $[\text{WO}_4]^{2-}$ 化合物的沉淀.
- 2) 早期，深部裂隙中含矿热液中有较多量的 S^{2-} 存在 (H_2S)，这时 O^{2-} 是不足的，由于硫化物的溶度积很低



溶液中 Pb^{2+} ， Zn^{2+} ， Cu^{2+} 只需很低的浓度就能形成硫化物沉淀；而钨仍呈络合物形式在溶液中迁移。

3) 晚期，溶液运移到浅部裂隙带，游离氧的浓度大大增加，促使络合物离解：



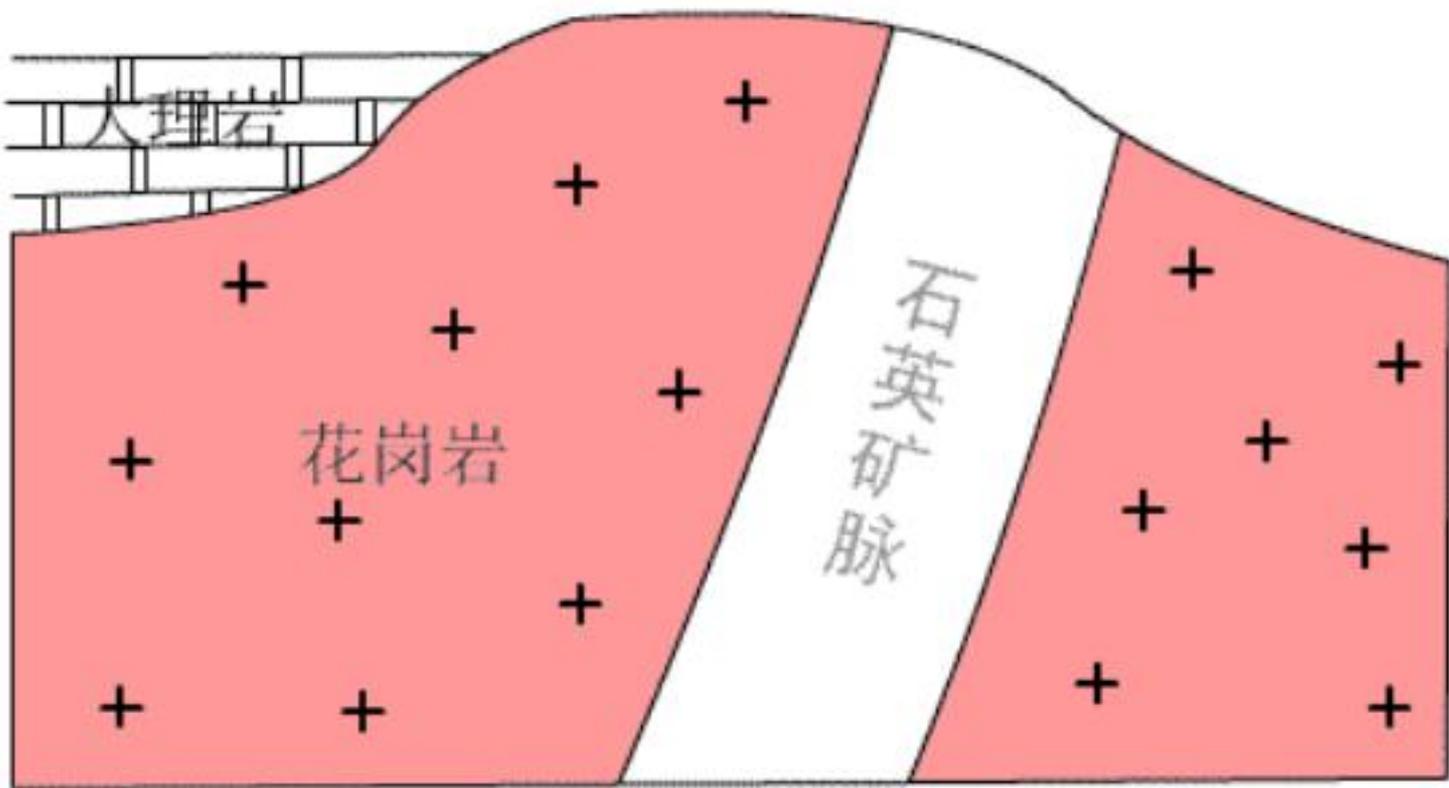
黑钨矿 萤石

将它的同伴 F^- ， Cl^- 离子配位体全部撤换成 O^{2-} ，形成钨酸根 $[\text{WO}_4]^{2-}$ ，与溶液中 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ca^{2+} 结合而发生沉淀（黑钨矿、白钨矿），配位体 F^- 形成萤石，含氟电气石。



实例图解

地球化学



(三) 水溶液pH值对元素迁移的控制

在自然界中引起溶液酸碱变化的原因有两个：

① 溶液的稀释；② 溶液和矿物、岩石之间发生中和反应。

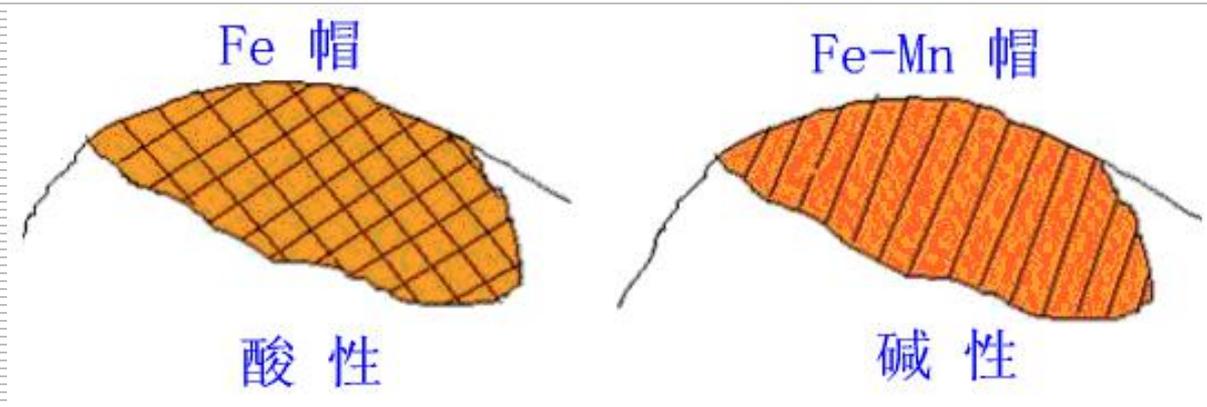
1. 水溶液pH值影响化合物的溶解和沉淀，对于 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 来说它们的氢氧化物的pH值要求不同：



Fe^{3+} 只能在强酸性($\text{pH}<2.48$)水溶液中迁移，一旦pH值增高， $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 将会很快沉淀下来。

2. pH值的作用能使得自然界某些元素共生或分离





自然界有两种Fe帽类型：**纯铁帽**和**铁锰帽**.它们是在什么样的酸碱度水溶液条件下形成的？

$Mn(OH)_2$ 沉淀pH值为9，是碱性条件，因此：

①在表生作用过程中，当水介质为偏酸性时，Mn大部分淋失，而 $Fe(OH)_2$ 、 $Fe(OH)_3$ 是稳定的，形成纯铁帽；

②而当水介质呈弱碱性时，Fe、Mn氢氧化物都沉淀，而形成Fe-Mn帽。



③. 天然水中酸碱度（pH值）取决于什么？

取决于溶解于水中的物质其总的电离平衡关系中 $[H^+][OH^-]$ 浓度，一般情况下地表pH值变化范围在4-9。

少数特殊情况下：

酸性水：火山口湖水，海底热卤水，硫化物矿床氧化带水；

碱性水：干旱地区碱性土壤水。



地球化学思维实例分析

风化淋滤型富铁矿形成的地球化学机制：

原生矿床是前寒武纪铁、硅建造（条带状磁铁石英岩），矿层矿物组合：

一类是不含硅酸盐矿物或少含硅酸盐矿物的磁铁石英岩；

另一类是含硅酸盐矿物的磁铁、赤铁石英岩。

化学成分：

Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 和 Fe、Al、Ca、K、Mg 等硅酸盐类。

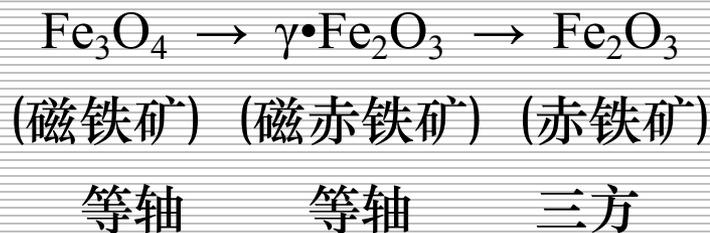
有利条件：

湿润热带、亚热带气候，水、热条件充足，生物活动旺盛，化学风化和生物风化剧烈，矿物破坏强度大，形成几十到几百米风化壳，准平原地形有利于淋滤及风化壳的保存。



地球化学机制

首先，矿源层中不稳定、易分解的角闪石，方解石发生分解；
然后，磁铁矿被赤铁矿所交代，形成假象赤铁矿：



随之进行的是铁硅酸盐（绿泥石）分解： $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和高岭土等粘土矿物

最后，在风化过程中，未被分解的矿物只剩下石英和氧化铁了。当溶液为碱性或弱碱性时，最有利于 SiO_2 淋失，从而铁质不断富集逐渐由贫变富(Fe提高了1.5—1.9倍)，形成大型富铁矿。



转变为氧化富铁矿的地球化学实质

经强烈风化，在弱碱性或碱性条件下，碱金属，碱土金属和 SiO_2 的大量淋滤流失，Fe、Al、Ti等组分残留富集。



(四) 水溶液中氧化还原反应对元素迁移的影响

1. 环境的氧化还原电位

自然环境是一个有多种元素不同价态离子共存的复杂的氧化还原反应的平衡状态。根据能斯特方程，在某个平衡状态下，有着一个电位，即环境中各种离子间氧化还原反应达到平衡时的电位，称之为环境的氧化还原电位。

自然界氧化还原环境的极限是由水的稳定场来确定：

水稳定上限：



$$E_{\text{h}_0} = 1.23\text{V} \quad E_{\text{h}_0} = 1.23 - 0.059\text{pH}$$

其意义是一旦地壳中 $E_{\text{h}_0} > 1.23\text{V}$ 的半反应氧化态物出现，如果氧 O_3 ：



将水分解放出 O_2 ，而地壳中 H_2O 是大量的，其结果是把 O_3 (强氧化剂)耗尽，为此，水控制了地壳中氧化条件的上限，水对氧化态物质(O_3)是还原剂。



地球化学

水稳定的下限:



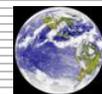
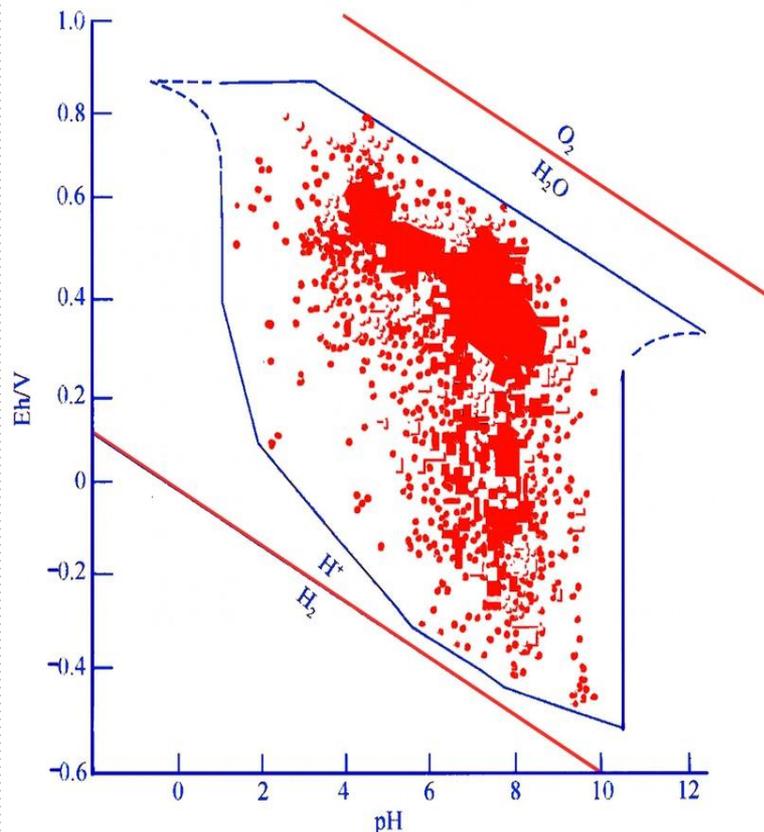
$$Eh_0 = 0V, Eh_0 = -0.59pH$$

其意义是，当地壳中出现 Eh_0 低于 $0.00V$ 的半反应还原态物质时，如 FeO 则与水反应:



使之氧化为 Fe^{2+} ，其结果是 Fe 耗尽。因此，水对还原态物质 (Fe) 是氧化剂。

H_2O 的稳定范围控制了地壳中元素可能的价态。



2. 氧化还原反应研究的地球化学意义

自然界氧化还原反应对变价元素的迁移、共生和沉淀有重要的控制作用。

1) 氧化障、还原障:

自然界氧化还原反应使元素变价，造成元素性质截然改变，导致元素原有的迁移状态在短距离内发生沉淀，这种现象称为氧化障或还原障。

例如：煌斑岩中大量低价离子 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Mg^{2+} ，它是一个良好的还原障。



2) 环境氧化还原电位的高低, 决定溶液中氧化还原进行的方向。

例如: 某体系的 $E_{h环}=0.5V$, 且溶液为酸性,

有 $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e$,

$V^{3+} \rightarrow V^{4+} + e$,

反应进行的方向如何?



查表得知:

$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e$, $E_{h_0}=0.77$ 比 $E_{h环}$ 高, 反应向左进行,

$V^{3+} \rightarrow V^{4+} + e$, $E_{h_0}=0.36$ 比 $E_{h环}$ 低, 反应向右进行,

$Fe^{3+} + V^{3+} \rightarrow V^{4+} + Fe^{2+}$, 为此, 在以上的体系的 $E_{h环}$ 中, Fe^{2+} 和 V^{4+} 共存, 其反应的速度和完全程度取决于 E_{h_0} 和 $E_{h环}$ 的绝对值大小。



3) 根据氧化态还原态比值定量估算作用的氧化还原条件

根据能斯特方程，可计算溶液中氧化态离子和还原态离子的比例。

$$E_h = E_{h_0} + 0.059/n \lg ([\text{氧化态}]/[\text{还原态}])$$
 (n是参加反应的离子数)

4) 根据矿物共生组合，推断作用的氧化还原条件。
(见后)



三、元素迁移过程中的热力学规律

- ◆ 地球化学过程的方向和限度
- ◆ 地球化学过程的热力学条件



三、元素迁移过程中的热力学规律

自然界元素的迁移都是处在某一地质环境的物体内进行的，这样就构成了一个**热力学体系**，其周围物体称为体系的环境。

自然界地球化学热力学体系的**特点**：

是一个热力学体系，它处于地壳（岩石圈）的热力学条件下，由于地壳（岩石圈）各个部分的热力学条件差异而不断地变化。

多数地球化学体系是开放体系，少数接近封闭体系。

地球化学体系的不可逆性和不平衡性是绝对的。但在自然界不少作用过程往往又是有向着平衡方向进行的趋势，也可以局部地，暂时地达到动态平衡，在形式上呈现相对稳定状态：

多数变质作用过程；

缓慢的岩浆结晶过程，基本上是平衡体系或接近平衡体系；

火山岩的冷却结晶过程。



(一) 地球化学过程的方向和限度

一、经典热力学基础知识概述

由经典物理化学热力学三大定律导出的五个热力学体系的状态函数：**U内能、S熵、F功焯、H热焯、G自由能**

归纳以下与讲课有关的几个要点：

1. 这五个热力学体系状态函数的变化值(增量)，只是由体系的始态和终态决定的，而与转变过程的途径无关。为此，它们可以作为判断过程进行方向和限度的准则。

2. 这五个状态函数作为判断准则时，其适用条件是不同的：

$(\Delta S)_{U, V} > 0$ (内能与体积固定的体系)

$(\Delta H)_{S, P} < 0$ (熵与压力固定的体系)

$(\Delta G)_{T, P} < 0$ (温度与压力固定的体系)



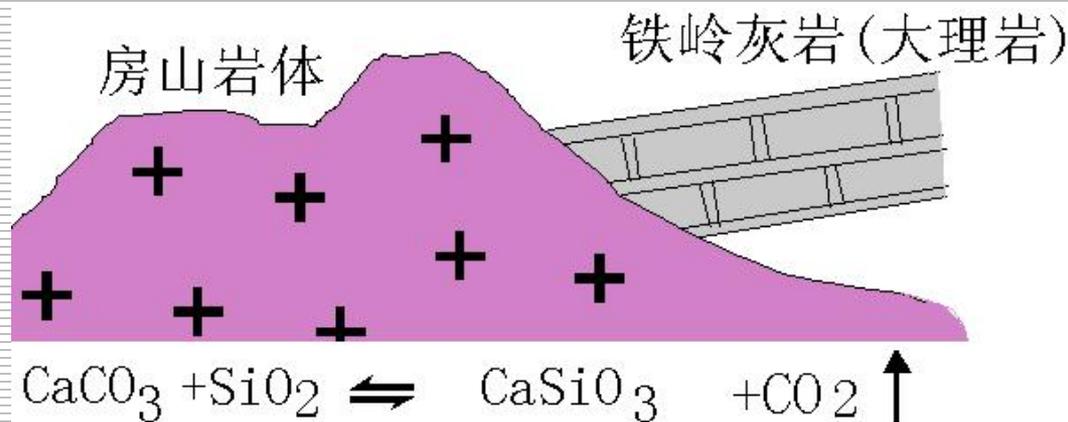
3. 熵值的增大和能的减少这两个准则是等效的

能的减少 \Rightarrow 平衡态和可逆过程;

熵值的增大 \Rightarrow 非平衡态和不可逆过程.

4. 多数地球化学过程是在恒温、恒压条件下进行的, 为此自由能 (ΔG) 的减少是最常用的判断准则。

在恒温、恒压条件下, 地球化学过程向着自由能减少的方向进行。



二、地球化学过程的方向判断

周口店的硅灰石是在什么样的温度下形成的? (假设压力为1大气压 10^5 帕)



地球化学

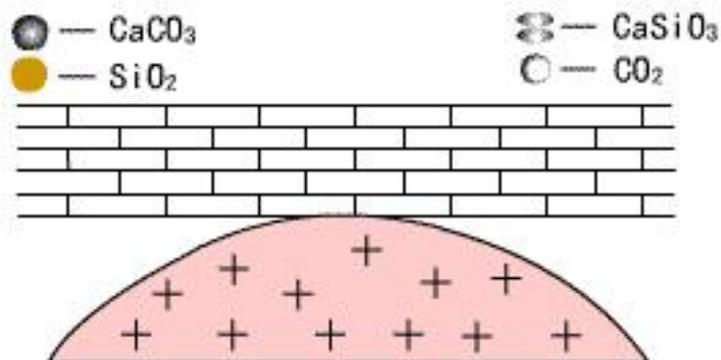
① 1大气压、25°C(298K), 通过热力学计算:

反应的自由能 $\Delta G_r = +40.987 \text{ KJ}$, $\Delta G_r > 0$, 反应不能向右进行

② 1大气压, 527°C(800K), 通过热力学计算:

$\Delta G_r = -39.892 \text{ KJ}$, $\Delta G_r < 0$, 反应向右进行

计算结果表明, 只能在高温 (527°C) 时, $\Delta G < 0$, 可生成硅灰石.(假设压力为1 大气压).



三、地球化学过程进行的限度

1.平衡态：从热力学的讨论中获知：自然过程是向着隔离体系(体系环境)的熵值增大，或体系自由能和其他特征函数减少的方向进行的。当熵值达到极大值，或者自由能和其他特征函数达到极小值时，过程进行就达到了极限，而体系处于平衡态。

$(\Delta S)_{U,V} = 0$ 熵值极大

$(\Delta H)_{S,P} = 0$ } 自由能和其他特征函数极小

$(\Delta G)_{T,P} = 0$ }

} 过程达到平衡态的标志

} 也是过程能够进行的限度

在自然界，平衡态是热力学状态中的一种特殊现象。也就是在没有外界影响的条件下，体系的各部分在长时间内，在宏观上不发生任何变化。体系的各部分的温度、压力、化学位均相等。

那末，自然界有那些事实可以作为自然体系是平衡态的证据与标志呢？



① 矿物共生组合在时间上,空间上的重复出现:

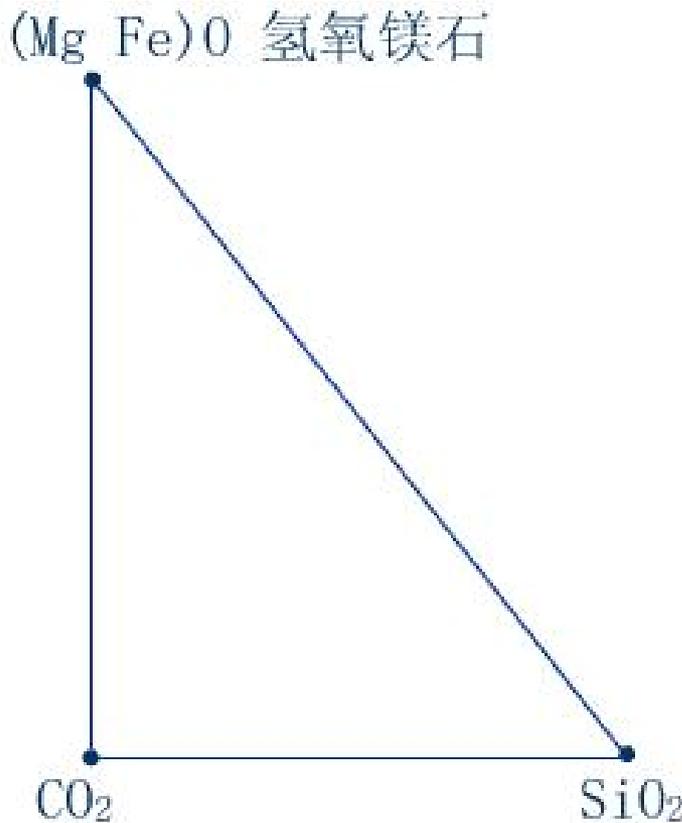
世界上不同地区,各个不同时代形成的花岗岩其主要的造岩矿物总是石英、长石和云母。而世界各地的砂卡岩的主要造岩矿物总是石榴石和辉石。

② 一定化学成分的矿物共生组合,随其形成条件而改变。

以橄榄石热液变质为例,假设温度、压力基本保持不变,只考虑热液中 CO_2 浓度的变化。



地球化学



从图上可见：随着热液中CO₂浓度的增大(a—a'), 矿物共生组合将会发生不断变化, 其**总趋势**：硅酸盐→含水硅酸盐→石英+碳酸盐；

图上每个圆点所代表的矿物组合都反映着热液变质的一定阶段。也就是在相应的外界条件下, 受变质的橄榄岩所处的平衡状态；

图点1-7则反应着CO₂浓度的变化, 平衡态的持续移动。



③ 常见岩石(矿石)中主要矿物的种数有限

这是受相律制约的原因，而相律只有当体系达到平衡时才有效。

为此，据以上事实可以认为：

在自然条件变化十分缓慢，体系各部分的条件相当均匀的情况下，自然体系有可能建立平衡，并保持一定时间。但是必须认识到：自然界条件的变化又是十分频繁的，体系各部分条件常极不均匀，因而，自然体系即使能建立平衡，其平衡也是暂时的、相对的和动态的。

2. 相律

平衡态下，体系中相、组分和变量间的关系就是相律，地球化学应用相律两个方面：

- 一是推测某种岩石、矿石是否达到平衡；
- 二是利用相律绘制和解释地球化学相图。



① 吉布斯相律:

吉布斯相律: $F=K+2-\Phi$ (自由度=独立组分数+2-相数);

② 戈尔斯密特矿物相律:

$F \geq 2$, $\Phi \leq K$ (矿物数 \leq 组分数, 平衡因素自由度至少有T、P两个, $n \geq 2$, 代入吉布斯公式);

③ 柯尔仁斯基相律

$\Phi \leq K_n$ (惰性组分数), 在一定温度、压力、一定活性组分化学位的条件下, 相互平衡的矿物数不超过惰性组分数。柯尔仁斯基相律的意义在于可以将具有活性组分的开放系统当作只有惰性组分的封闭系统。



3. 化学反应制动原理的宏观解释

- ΔG 值最大的反应对于- ΔG 稍小于它的反应起控制作用，这就是化学反应控制原理的宏观解释。



若反应向左 $\Delta G_r > 0$

为此，在硫不足的情况下，反应只能向右进行，形成铁的硫化物和锰的硅酸盐组合。



(二) 地球化学过程的热力学条件

地球化学热力学稳定场：在地球化学体系的热力学环境中，每种矿物或矿物组合都有一定的热力学稳定范围（T、P、C、pH、Eh等）这个范围就称地球化学热力学稳定场。为了要求得稳定场，需要进行地球化学热力学稳定场计算。

指导思想：地质现象 \Rightarrow (翻译) 地球化学的语言。

方法要点：

首先是进行详细的岩石学和矿物学观察，确定有代表性的平衡共生的矿物组合或矿物间的反应关系；

其次是建立地球化学作用的化学模型，导出化学反应方程，在此基础上进行热力学计算。



计算步骤：

- 1) 根据化学反应方程式中出现的相，按其物态和多形变体查阅有关的热力学数据： ΔH_2^{098} 、 ΔS_2^{098} 、 ΔG_2^{098} 、 V_2^{098} 、 C_p 等；
- 2) 计算标准状态下($T=298K$, $P=1 \times 10^5$ 帕)的反应的熵变 ΔS^0 反应和 ΔH^0 反应；
- 3) 依据计算的精度要求，可以引入一些必要的假设条件，如： ΔC_p (等压真分子热容的变量) =0或定值，活度=1 (固相： $a=1$) ；
- 4) 以吉布斯自由能公式作为基本公式，计算任意温度、压力下的化学反应自由能值，界入假设条件，给予简化，列出任意温度、压力条件下的化学反应自由能值 (ΔG_T^P) 与 P 、 T 、 a 变量的关系式。当反应达到平衡时， $\Delta G_T^P=0$ ，代入已知的焓变、熵变等值，即可获得共生矿物组合平衡时 T - P 之间关系式或 T - P - a 之间关系式。
- 5) 根据所获得的 T - P 或 T - P - a 关系式，给出一组数据即可编制各种相图。



四、元素迁移过程介质性质和条件的判断标志

- ◆ 成岩成矿温度的确定
- ◆ 成岩、成矿压力的测定
- ◆ 成矿介质酸碱性的确定
- ◆ 介质的氧化还原环境的确定
- ◆ 介质成分的确定



地球化学

许多地球化学过程都是在地质历史较早时期形成的，而且大都发生在地壳深处，反应的速度如此缓慢，以致人们无法直接进行观察。这就需要通过过程产物研究，来获得过程进行时的物理化学条件（T、P、C、pH、Eh等）

（一）成岩成矿温度的确定

1. 矿物对地质温度的指示

某些矿物形成的同质多相转变、固熔体分解、矿物晶形的变化等都是发生在一定的物理化学条件下，为此这些矿物学上的现象可以作为地球化学过程物化条件的反映。

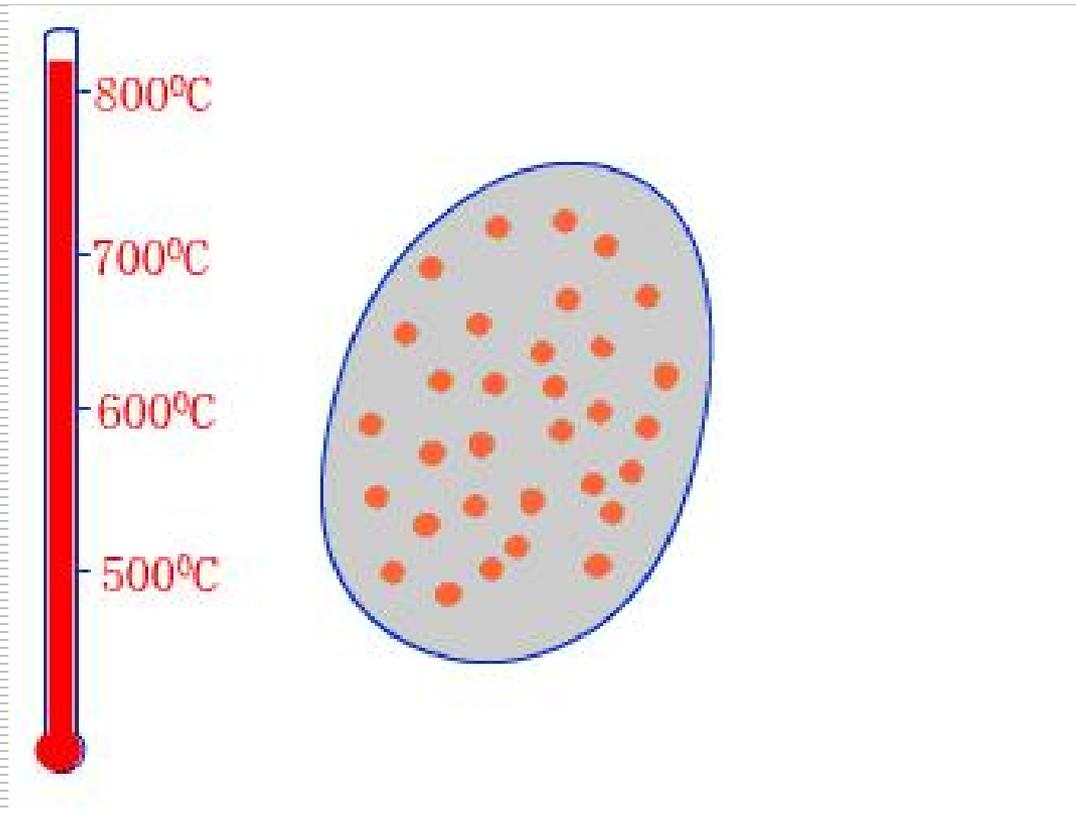
① 矿物同质多相转变是在一定温度（压力）下进行的，

573°C

α 石英 $\rightarrow 1 \times 10^5 \text{pa} \rightarrow \beta$ 石英

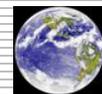


② 矿物固熔体分解也指示一定的温度（见下图）



600-700°C 固熔体分离

地球化学

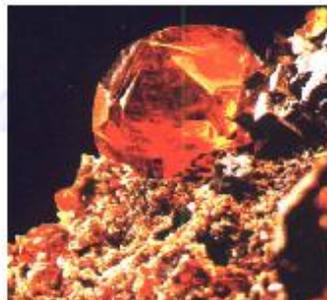


③ 矿物晶形也常常反映形成时的温度和成分

闪锌矿四面体晶型形成于高温，含 Fe^{2+} 高、色深；菱形十二面体晶型形成于中低温，含 Fe^{2+} 低、色浅。



闪锌矿 四面体



闪锌矿 菱形十二面体



萤石八面体晶型形成于岩浆岩、伟晶岩中；菱形十二面体晶型形成于高温条件；立方体晶型则形成于中低温条件。



萤石八面体



萤石十二面体



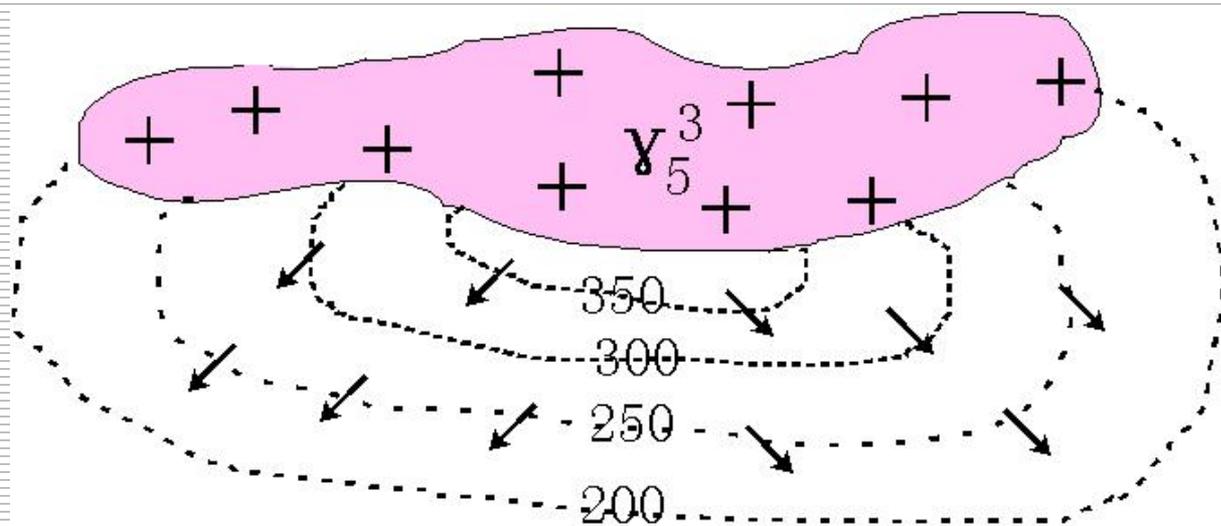
萤石立方体



2. 矿物气液包裹体测温：均一法测温

爆裂法测温

3. 矿物测温研究的意义：矿液运移方向确定：含金石英脉中石英气液包裹体的均一法温度系统测定，成矿温度由接触带向外逐渐下降，推测其成矿溶液运移方向由接触带往外。



研究元素富集机制

某斑岩钼矿床，矿化带主要分布在离接触带200—300米范围内，原因是什么？

选择相同标高对主要成矿期石英-钾长石-辉钼矿脉进行包裹体均一法测温，圈出等温线 $350\sim 300^{\circ}\text{C}$ 等值线范围是细脉浸染状钼矿化的富集带。

做钼元素富集模拟实验表明在 $290\sim 370^{\circ}\text{C}$ 是辉钼矿沉淀最佳温度(压力、成分固定)。

4. 矿物对微量元素分配系数温度计(第四章)

5. 矿物对同位素分馏系数温度计(第五章)

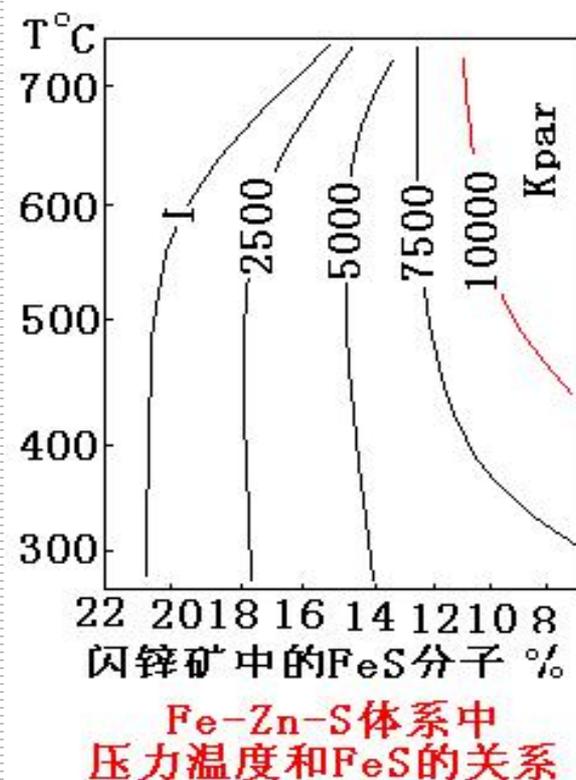


(二) 成岩、成矿压力的测定

1. 气液包裹体测压
2. 微量元素地质压力计

实验表明：在300~700°C范围内，闪锌矿中FeS的含量为压力的函数，压力越高，FeS的含量越低，由图可见，测得闪锌矿中FeS的含量后，就可在图上查出闪锌矿形成的压力。

3. T-P 之间的热力学计算



(三) 成矿介质酸碱性的确定

1. 应用某些已知矿物形成时介质酸碱度范围作指示，例如：
铝硅酸盐风化最终产物 高岭石—酸性和弱酸性介质中
蒙托石—碱性环境中

2. 根据矿物交代关系判断介质酸碱度变化趋势：

柯尔仁斯基原理：溶液酸性的增高，将有利于较强的碱被较弱的碱所交代，反之，溶液酸性降低，则引起较弱的碱被较强的碱所交代。

方法：根据一种矿物被另一种矿物交代的事实，对比交代和被交代矿物酸碱性强弱；

根据柯氏原理来判断，当矿物发生交代时，溶液酸碱性的变化？确定矿物酸碱性强弱的方法：



一是周期表元素的周期律

二是矿物中常见络阴离子的酸性强弱：

$[\text{SiO}_4]^{4-}$, $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$, $[\text{SiO}_3]^{2-}$, $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{6-}(\text{OH})_2$, $[\text{AlSi}_3\text{O}_{11}]^{7-}(\text{OH})_2$,
 $[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]^{5-}(\text{OH})_2$, $[\text{AlSi}_3\text{O}_8]^-$, $[\text{CO}_3]^{2-}$, $[\text{SO}_4]^{2-} \leftarrow \rightleftharpoons$ 酸性增强

例：钾长石 (KAlSi_3O_8) 被钠长石 ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) 交代，（阳离子发生交代，阴离子不变），橄榄石 $\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$ 被蛇纹石

$\text{Mg}_6[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$ 交代（阴离子发生交代，阳离子不变）

根据以上原理和方法，请判断发生这两种矿物交代作用时，溶液酸碱性变化趋势。



3. 通过热力学计算来编制pH-Eh图解

由热力学可知： $Eh_0 = \Delta G^0 / nF$

$$Eh = Eh_0 + RT/nF \ln K_a \text{ (能斯特方程式)}$$

其中， ΔG^0 ：标准反应自由能的变化值；

n：反应中得失电子数目；

F：法拉第常数；

R：气体常数；

K_a ：反应的平衡常数；

T：绝对温度

自然界不少反应中， $K_a = (B)(H^+) / (A)(H_2O)$ (A, B是固体和水的活度为1个单位)

所以， K_a 实际上就等于氢离子的活度或浓度。

$$\ln K_a \Leftrightarrow 2.303 \lg K_a \quad pH = -\lg[H^+]$$



在常温25°C条件下： $RT/F = 0.059$ 代入能斯特方程式：

$$E_h = E_{h_0} - 0.059/n \text{ pH}$$

这就是反应的 E_h 与 pH关系式 (式中n是参加反应电子数)

4. 矿物包裹体测定pH值 (略)



(四) 介质的氧化还原环境的确定

1. 利用含有变价元素的矿物及矿物组合来判断介质的氧化还原环境。Fe和S在地壳中广泛分布，它们是最常用判断氧化还原条件的

示踪元素：

矿物和矿物组合中Fe

离子价态和比例，

划分介质的氧化还原

环境等级：

Fe^{2+} 还原 菱铁矿 鲕绿泥石

$Fe^{2+} > Fe^{3+}$ 弱还原 磷绿泥石

$Fe^{2+} \approx Fe^{3+}$ 过渡

$Fe^{2+} < Fe^{3+}$ 弱氧化 海绿石

Fe^{3+} 氧化 赤铁矿 褐铁矿



S 随介质环境由强还原逐渐变至强氧化



还原

氧化

对硫化合物(陨硫铁，磁黄铁矿 $Fe_{1-x}S$)均在还原条件下形成。

硫酸盐显然是在强氧化条件下形成。

注意：某些硫化物可在相当大的范围内稳定，如闪锌矿、方铅矿，黄铜矿等，既能与磁铁矿，甚至与赤铁矿紧密共生，需综合分析。

2. 通过热力学计算编制pH—Eh图解。



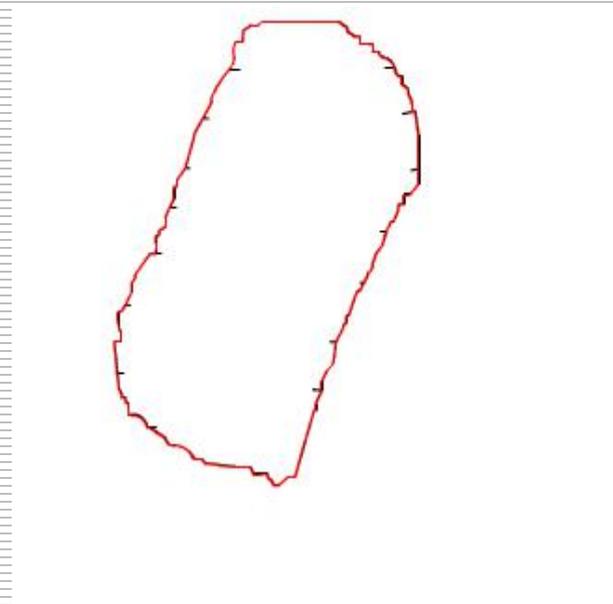
地球化学思维实例

现象：

1. 早世代赤铁矿 (Fe_2O_3) 完好的晶形边缘被赤磁铁矿交代（保持赤铁矿晶形的磁铁矿）；
2. 晚世代赤铁矿切穿了赤磁铁矿。

讨论：

从早到晚介质的氧化还原条件变化。



分析：早期 Fe^{3+} （赤铁矿）形成时，环境氧化；赤磁铁矿（ Fe^{2+} 、 Fe^{3+} ）交代时，介质趋于较还原；晚期环境又变得氧化了 Fe^{3+} 的赤铁矿。



(五) 介质成分的确定

1. 根据矿物及其组合的化学成分推测成矿溶液的成分。(定性)

从围岩的成分特征推测哪些是围岩提供成分，哪些是热液携带来的组分；

矿石矿物成分 + 脉石矿物成分；

围岩蚀变矿物的成分

2. 矿物气液包裹体成分测定：(液相成分, 气相成分)

区域变质石英流体包裹体成分

液相成分

样品	液相成分 (10 ⁻⁶)									
	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Li ⁺	F ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	pH
1	0.73	5.19	1.66	1.09	/	0.50	6.12	2.50	3.30	6.70
2	0.95	9.66	0.68	0.20	0.005	0.55	12.81	/	/	6.80

气相成分

样品	气相成分 (10 ⁻⁶)				
	H ₂ O	CO ₂	CO	CH ₄	H ₂
1	1100	398	0.78	9.28	0.15
2	509	21.4	0.20	0.52	0.08



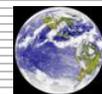
地球化学思维实例

某地含金石英脉蚀变围岩岩石化学成分表(%)

	闪长岩	弱蚀变闪长岩	中等蚀变闪长岩	强蚀变闪长岩
K_2O	2.49	3.43	3.36	5.01
FeO	6.03	5.47	3.67	0.83
MgO	7.28	4.97	3.08	1.27
CO_2	3.73	2.38	2.85	0.84

讨论:

1. 从蚀变围岩化学成分变化, 分析蚀变热液成分的变化(注: 围岩+热液为封闭系统);
2. 讨论蚀变热液介质性质。



分析：

1. 从原岩→强蚀变岩 K^+ 含量增加，显示了成矿热液中 K^+ 大量析出，致使溶液碱度降低，向着弱酸性转变(pH:5.14~5.03)

2. 而 Fe^{2+} 、 Mg^{2+} 从原岩到强蚀变岩急剧减少， Fe^{2+} (Mg^{2+}) 转入热液，从而增强了溶液的还原能力，同时为金的主要载体黄铁矿的形成提供了充足的 Fe^{2+} ，促使金络合物的急剧分解及金的沉淀：



3. 随着减压沸腾， CO_2 等挥发分大量进入溶液，可迅速减低各种络合物的溶解度，有利于金等元素的沉淀。

