

高等学校试用教材

环境地球化学

戎秋涛 翁焕新 编

IA										
H	IIA									
Li	Be									
Na	Mg	IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	VIII		IB	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	
Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	
Fr	Ra									

地质出版社

X142

5323

916767

X142
5323

高等学校试用教材

环境地球化学

戎秋涛 翁焕新 编

地质出版社

3
3
2
3
8
8
14
15
31
83
81
76
66
53
136
116
896
166

34

内 容 简 介

环境地球化学是地球化学与环境科学之间的一门新兴分支学科。本书除绪论外,共分八章。第一章介绍地球环境的演化和环境背景值的基础知识;第二至第五章运用地球化学、物理化学、环境化学和生态学的基础理论结合环境科学的内容深入浅出地介绍了岩石圈表层、水体、大气和生物圈的环境地球化学特征。在叙述中强调有关元素在环境中的含量、迁移、污染、富集规律和特点。第六章着重叙述元素的环境地球化学分类和若干元素在环境中的形态、性质以及与人体健康的关系。书中最后两章以具体实例分别介绍了环境地球化学的应用和研究方法。

本书按教学要求,在叙述上力求体系清楚,理论、应用、方法并重,重视环境地球化学领域中的调查研究实例。它不仅反映了当前国内的研究状况,而且还选用了国外一些有代表性的研究成果。

本书是国内出版的第一本环境地球化学教材,除供地球化学专业使用外,也可作为地质学、自然地理学、环境化学、土壤化学、海洋学等专业的本科生和研究生的教学和参考用书。对环境科学、地质地理学等方面的科技工作者及有关院校师生也有较好的参考价值。

* * *

本书由赵伦山主审,经地质矿产部地球化学专业课程教学指导委员会于1988年11月召开的第三次全体会议审稿,同意作为高等学校试用教材出版。

高等学校试用教材

环境地球化学

戎秋涛 翁焕新 编

责任编辑:刘汉元 张荣昌

*

地质出版社出版

(北京和平里)

地质出版社印刷厂印刷

(北京海淀区学院路29号)

新华书店总店科技发行所发行

*

开本: 787×1092¹/₁₆ 印张: 22 插页: 4页 字数: 524,000

1990年6月北京第一版·1990年6月北京第一次印刷

印数: 1—2970册 定价: 4.40 元

ISBN 7-116-00582-X/P·494

前 言

本书是根据地质矿产部地球化学专业课程指导委员会于1986年制定的“七五”期间教材建设计划而编写的，适用于高等院校地球化学专业和地质学专业，学时为50—60学时；亦可作为自然地理、环境化学、土壤化学等相邻专业本科生和研究生的教学参考书。

本书除前言和绪论外，共分八章。绪论和第一、六章重点介绍环境地球化学的基本知识和基础理论，提出了元素的环境地球化学初步分类。第二、三、四、五章以元素在地球表面圈层中的迁移、转化规律为重点，分别介绍了元素在岩石圈表层、水圈、大气圈和生物圈中的环境地球化学特点和行为。第七、八两章分别介绍了环境地球化学的应用和某些研究方法。

全书共分八章，其中前言、绪论、第一、二、六章由戎秋涛执笔，第三、四、五、七、八章由翁焕新执笔，最后由戎秋涛统一整理定稿。

本教材初稿于1988年11月经地矿部地球化学专业课程指导委员会会议上审查通过，并根据会上提出的意见作了修改、补充。中国地质大学赵伦山教授仔细地审定了原稿并提出了许多宝贵的修改意见和建议。在书稿完成过程中还得到於崇文、张本仁、陈德兴、刘成湛、戚长谋、刘汉元、陈静生、章申以及其它兄弟院校不少老师的鼓励和帮助。在此，谨向他们致以诚挚的谢意。

环境地球化学是环境科学和地球化学之间的边缘学科，是一门正在发展中的新兴分支学科。该学科在研究对象、任务、内容和学科体系诸方面都尚未完全定型，目前国内外尚无这方面的适用教材，在这种情况下，编写这本教材，困难是显而易见的。由于我们的学识所限，书中难免存在差错和不当之处，恳切希望读者给予指正。

编 者

1989年4月于浙江大学

FAE16102

目 录

绪 论	(1)
第一章 地球环境的演化和特征	(6)
第一节 地球环境的化学演化	(6)
第二节 地球环境中的能量系统	(17)
第三节 元素的环境背景值	(23)
第二章 岩石圈表层环境地球化学	(38)
第一节 岩石圈的化学成分及元素的迁移	(38)
第二节 土壤的环境地球化学特征	(59)
第三章 水环境地球化学	(77)
第一节 天然水的化学平衡	(78)
第二节 地下水的环境地球化学作用	(97)
第三节 现代沉积的环境地球化学作用	(112)
第四章 大气环境地球化学	(124)
第一节 大气圈的结构和气体平衡	(124)
第二节 大气化学及其环境效应	(129)
第三节 大气污染与危害	(136)
第五章 生物圈环境地球化学	(154)
第一节 自然生态系统和元素的循环	(154)
第二节 元素的生物地球化学迁移	(161)
第三节 环境中的有机物质	(171)
第四节 人类活动的环境效应	(186)
第六章 元素的环境地球化学	(193)
第一节 元素的环境地球化学分类	(193)
第二节 元素的存在形态	(199)
第三节 某些元素的环境地球化学性质	(213)
第四节 微量元素与健康	(230)
第七章 环境地球化学的应用	(234)
第一节 环境调查与环境质量评价	(234)
第二节 地球化学环境与地方性疾病	(243)
第三节 自然保健资源的开发利用	(265)
第四节 环境地球化学与农业	(271)
第八章 环境地球化学的研究方法	(277)
第一节 环境地球化学的研究特点与环境背景值	(277)
第二节 环境分析样品的采集和处理	(282)

第三节 环境地球化学研究的数理统计方法和数学模型	(290)
第四节 环境地球化学的图示方法	(303)
第五节 其它方法.....	(307)
主要参考文献	(318)
附 录	(321)

绪 论

— 环境地球化学的定义和基本任务

环境地球化学 (Environmental Geochemistry) 是环境科学与地球化学之间的一门新兴的边缘学科。它与其它多种学科关系密切, 是一门综合性较强的学科。

目前, 对于什么是环境地球化学, 不同的学者有着不同的理解。

在我国, 最早提出“环境地球化学”的是涂光炽。1973年, 他在《七十年代自然科学领域中一个新生长点——环境科学》一文中写道: “环境科学与地球化学的互相渗透, 产生了新的边缘分支学科——环境地球化学。”他指出: “所谓环境污染从地球化学的角度去看, 无非是一些人为的金属和非金属元素及各种无机和有机化合物叠加在自然界的物质基础之上而已。因此, 一些地球化学的指导思想、工作方法 (如元素在地壳分散和富集的规律; 地球化学区划的概念等) 也可以用于环境科学问题。这就必然促使环境科学与地球化学相结合, 从而导致了环境地球化学这一门新的分支学科的产生。”

我国学者陈静生 (1980)、洪业汤 (1984) 和刘培桐、关伯仁 (1984) 等也对环境地球化学研究的基本内容作过论述。

A. 别乌斯 (Беус) 等 (1976) 著有《环境地球化学》(Геохимия Окружающей Среды)。在该书中作者没有明确地提出环境地球化学的定义, 但是指出了“人类环境这个概念包括四个地圈——生物圈、大气圈、水圈和岩石圈表面部分互相联系和互相作用的诸因素的综合”。他们把人类环境分为四个地球化学系统, 即大气系统、水系统、土壤系统和岩石圈表面的岩石系统。在其书中以这四个系统为研究范围。同时, 作者强调“只有了解大气圈、水圈和岩石圈中形成人为地球化学异常的途径和规律, 及其在时间和空间上的进化特点, 才能揭示环境中化学组成的变化与生物圈中不良生态变化之间的复杂关系。”

而 John A. C. Fortescue (1980) 在他所著的《环球地球化学》(Environmental Geochemistry) 一书中则认为环境地球化学包括环境中的化学、地球化学或生物化学某些方面的所有领域。

根据环境地球化学的形成历史和当前国内外的发展现状, 我们认为环境地球化学是研究与人类的生存和发展密切相关的元素在地球外圈层环境中的含量、分布、形态以及迁移和循环规律的科学。同时, 它还研究人类生产和消费活动造成对自然环境影响的上述地球化学规律。

环境地球化学作为一门独立的学科, 在目前研究阶段具有下列一些特点:

1. 研究地壳和地球中元素的含量和迁移演化规律是地球化学的基本任务, 而环境地球化学着重于那些对人类的健康、生存和发展 (人类居住环境的改善, 人类素质的提高) 有密切关系的元素作为研究的主要对象, 并随着学科的发展不断探索其它元素的规律;

2. 目前多数地球化学家倾向于以整个地球为地球化学的研究范围, 而环境地球化学

家则着重于与人类的生存密切相关的区域，即地球的外圈层为其主要研究范围；

3. 环境地球化学还把人类活动造成对自然环境影响的某些方面，以及为改善人类生存自然条件的有关问题作为自己的重要研究内容。

具体来说，环境地球化学的主要任务有：

1. 研究元素在地球外圈层的各部分，特别是岩石、土壤、水体和大气中的含量和分布，阐明其分配规律，评价原生环境质量，为改造原生环境提供依据；

2. 研究个别元素和元素对的环境地球化学行为，即研究对人类有益或有害元素以及生命元素的赋存规律、结合形态及其对人类健康的影响；

3. 研究区域环境地球化学特征，揭示与原生环境有关的地方性疾病的发生原因，探讨人类长寿的环境地球化学因素；

4. 为了解和改善自然环境而进行的环境地球化学基础研究，如原始地球的环境及其演化、元素的环境地球化学分类、元素演化过程中能量的作用、元素环境背景值的确定、原生环境质量评价以及人类活动对自然环境的影响和预测等。

二 环境地球化学与其它学科的关系

环境地球化学在环境科学体系中，从属于环境地学（图 I）。在了解环境地球化学与相邻学科的从属关系时，要注意各学科之间的区别，尤其是在研究对象、内容、方法等方面的区别。

例如，环境化学也“是环境科学的一个分支学科，它主要是运用化学的理论和方法，鉴定和测量化学污染物在大气圈、水圈、土壤-岩石圈以及生物圈中的含量，研究它们在环境中的存在形态及其迁移、转化和归宿的规律。”（摘自《环境科学基础知识》1984，P. 448）●。显然，它的主要研究对象是化学污染物。此外它还研究污染物的生物效应（如致畸、致突变、致癌等的生物化学机理）。它虽也研究原生环境（即第一环境）中的环境化学问题，但它更重视次生环境（即第二环境）中的环境化学问题。从它目前的两个主要

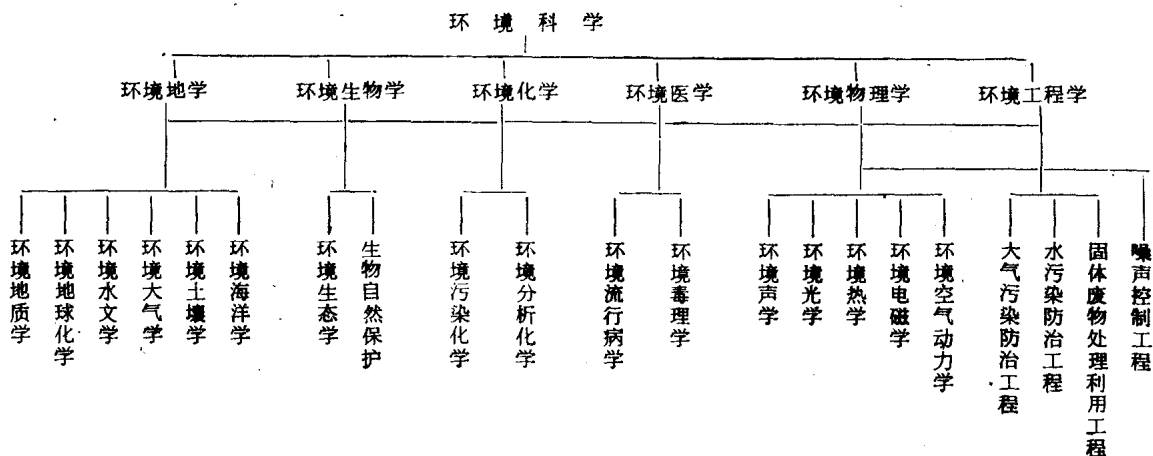
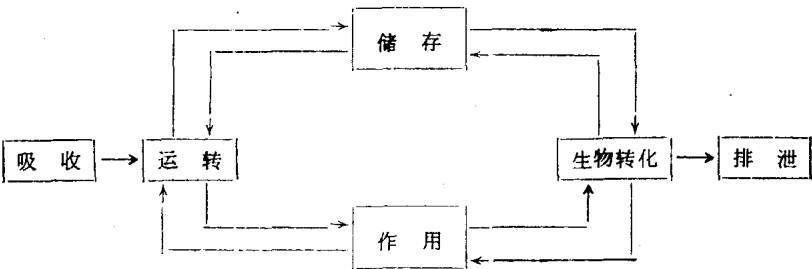


图 I 环境科学的分支概况
（引自《环境工程概论》，1986，有删改）

● 该书系指《中国大百科全书环境科学卷选编：环境科学基础知识》，下同。

研究领域——环境污染化学和环境分析化学，以及环境监测来看，均与环境地球化学体现出不同的学科特点。

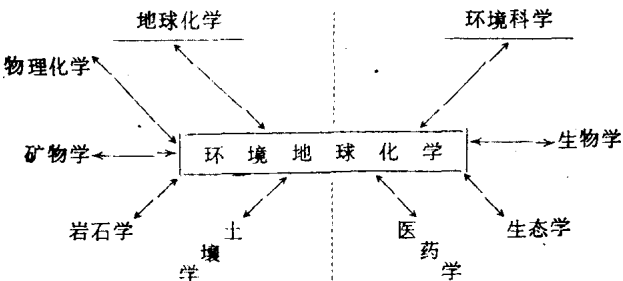
又如环境医学“是研究与人群健康的关系，特别是研究环境污染对人群健康的有害影响及其预防的一门科学，是环境科学也是预防医学的一个重要组成部分”(摘自《环境科学基础知识》，p.458)。诚然，环境地球化学要研究元素与人类健康的关系，但是它不直接以人体为研究对象，亦不研究环境化学污染物在人体内的转归(图Ⅱ)。同时也不研究人体对环境污染物的反应过程和人群接触环境污染物引起的生物学效应。从而构成了环境医学自己独特的研究内容和方向。



图Ⅱ 环境化学污染物在人体内的转归
(据胡汉升, 1984)

生态学与环境地球化学有一定的关系。生态学(Ecology)一词首先由德国生物学家E.海克尔(Haeckel)于1866年提出。他把生态学解释为研究生物有机体和无机环境相互关系的科学。不难看出，生态学既包括生物科学的内容，又涉及到地学和环境科学，也是一门综合性的学科。生态学的核心问题之一是生态系统(Ecosystem)，该名词首先于1935年由英国生态学家A.G.坦斯利(Tansly)提出，此后生态学的发展进入了一个新的阶段。所谓生态系统可用一个简明的公式，即生态系统=生物群落+环境条件来表达。这就表明环境地球化学的研究范围、对象及内容上与生态学有明显的区别，即环境地球化学不以某一生态系统(例如一块草地、一片森林乃至一座城市、一片农田等)来划分它的研究范围，而是以生命圈层为其研究范围。而且环境地球化学并不笼统地研究“生物群落”，而是以人类的健康和环境条件的改善为目标。

从下图(图Ⅲ)可以看出环境地球化学与其它相关学科之间的关系。由于环境地球化学是一门综合性较强的边缘学科，上述相邻学科的发展亦会对环境地球化学的发展起促进作用。



图Ⅲ 环境地球化学与其它学科的关系

三 环境地球化学的发展简史和研究现状

环境地球化学是随着环境科学和地球化学的发展而产生的。环境地球化学的发展历史实际上就是上述两门学科日益结合的历史。同时环境地球化学的发展又促进了环境科学和地球化学的发展。

环境地球化学作为独立的学科形成于20世纪70年代,但是环境地球化学思想,即自然元素与人体健康关系的论述早在两千多年以前即有记载。在我国《黄帝内经》一书里就曾提出“人与天地相应”的概念。“素问”里的异法方宜论中也有这样的记载:“东方之域……鱼盐之地,海滨傍水,其民食鱼而嗜咸……其病皆为痼疡,其治宜砭石。……而西方者,金玉之域,砂石之处……水土刚强……其民华食而脂肥,故邪不能伤其形体……其病生于内,其治宜毒药。”公元前约460—377年,希腊著名医师希波克拉底斯著有《论空气、水与土地》一书,指出环境因素与人体疾病的因果关系。

近代环境地球化学的形成是环境科学和地球化学发展到一定阶段的产物。由于近代工业的发展伴随着污染的危害日益加剧,威胁着人类的生存,因而,环境科学的发展日益受到人们的关注。如1873年12月、1880年1月、1891年12月、1892年2月英国伦敦曾多次发生可怕的有毒烟雾事件;19世纪后期日本足尾铜矿区排出的废水毁坏了大片农田。特别是第二次世界大战后随着社会生产力的突飞猛进,许多工业发达国家普遍发生现代工业发展带来的范围更大、情况更加严重的环境污染问题。美国洛杉矶市随着汽车数量的日益增多,自40年代以来经常在夏季出现光化学烟雾。1952年12月英国伦敦由于烟雾事件在短短四天内比常年同期死亡人数多4000人。日本接连查明水俣病、痛痛病、四日市哮喘等震惊世界的公害事件都源出于工业污染。就是在荒无人烟的南北极冰层中也可以监测到有害物质不断增加。近年来,在北欧、北美等许多地区,降酸雨,这是由于大气中二氧化碳含量不断增加而造成的,它说明环境问题已发展成为全球性的问题。60年代在工业发达国家兴起了“环境运动”,要求政府采取有效措施解决环境问题。到了70年代人们又进一步认识到除了环境污染问题外,地球上人类生存环境所必需的生态条件正在日趋恶化。促使生态条件恶化的因素还有人口的大幅度增长;森林的过度采伐;沙漠面积的扩大;水土流失的加剧;以及大量不可再生资源的过度消耗等……。由于生态条件的恶化给人类带来严重的灾害和疾病,向当代社会提出了严重的挑战。

随着全球性环境问题的加剧,医学、化学、生物学、地学和一些工程技术学者分别从本学科角度开始对环境问题进行探索和研究。从20世纪60年代初期开始,地球化学家对由于人类的活动使天然地球化学平衡遭到破坏这样的课题纷纷进行探索。具有代表性的有苏联彼列尔曼(1967)的《景观地球化学》, (Ландшафтная Геохимия) 以及现代生物地球化学的奠基人——维诺格拉多夫(1963)写的《生物地球化学省及其在有机质发展中的规律》等著作都涉及到环境地球化学领域的研究。与此同时,1963年11月美国地质学会在纽约召开了第一次“地质学和微量元素与营养的关系”讨论会,会后发表了专报,并于次年又连续两次召开了这样的会议。1968年12月在美国的达拉斯召开了“环境地球化学与健康 and 疾病”的学术讨论会,在这次会上来自地球化学、化学、土壤学、地理学、流行病学、病理学、生物化学、营养学和牙科医学的科学家们极力主张建立一个发展环境地球化学的学术团体。1972年6月13日,美国成立了“环境地球化学与健康”协会,并创刊了该

协会国际性的正式刊物——《全环境科学》。与此同时，美国科学院地学部于1969年也成立了一个“地球化学环境与健康疾病”委员会，隶属于美国全国地球化学委员会之下。英国于1979年4月英国皇家学会正式批准在皇家学会内成立了一个叫做“环境地球化学与健康”的组织，负责审查、考虑英国环境地球化学与健康研究的状况，制定有关政策，团结环境地球化学工作者等。

我国于1975年在中国科学院地球化学研究所成立了环境地质地球化学研究室，1981年10月在中国矿物岩石地球化学学会下，成立了环境地质地球化学委员会，自1981年至1987年先后召开过三次全国性的“环境地球化学与健康”学术讨论会，来自全国的地学、医学、环境科学的百余名代表参加了会议并出版了论文集。在此期间中国科学院环境化学研究所内亦建立了环境地球化学研究室。1981年11月在中国环境科学学会下也成立了环境地球化学及污染化学地理专业委员会。目前，在中国科学院系统、国家环境科学院和环境监测总站以及各省市环境保护科学研究所与环境监测站内大多有从事环境地球化学研究的人员。在北京大学、北京师范大学、中国地质大学、长春地质学院、中南工业大学和浙江大学等十余所高等院校中均开展了环境地球化学、环境地学方面的教学和科研工作。

从70年代以来，我国主要开展了环境地球化学与健康为主题的科学研究，对于地方性氟过多或硒过低等造成的克山病、大骨节病、地方性甲状腺肿大及地方性氟中毒、砷中毒、钡中毒、汞中毒和与区域环境有关的癌症，乃至牲畜地方性疾病等方面的问题均开展了不同程度的研究，在有些方面还取得了显著的成果。不少省市均开展了为改善自然环境促进人类健康为目的的环境地球化学工作和环境质量综合评价的研究。特别是从“六五”计划起，一些全国范围内的基础性的包括环境地球化学在内的综合性环境科学研究列入国家攻关项目，例如全国土壤背景值和长江流域水体背景值的调查，正在有组织地进行。总之，在短短的十余年来，我国在环境地球化学方面的工作已取得了显著的进展。但是也要看到，我国幅员辽阔、生态环境复杂，全国除少数省份外大多数省份至少有两种以上的地方性疾病，当前正在开展的大型水利资源的开发、核电站的建立、以及城乡企业迅速发展等，不可避免地会带给自然界以更多的污染物。因此我国环境地球化学工作者面临着更为光荣和艰巨的任务。

第一章 地球环境的演化和特征

在环境科学中，“环境”一般是指围绕着人群的空间以及可以直接或间接影响人类生活和发展的各种自然因素的总体。尽管有的环境学家认为环境除包括自然因素外，还应包括社会因素，即把环境分为自然环境和社会环境。但是环境地球化学的研究范围仅限于自然环境，亦可称地球环境。

地球环境是一个复杂的系统，它由大气圈、水圈、土壤-岩石圈和生物圈所组成。在各圈层的内部以及圈层之间化学元素在不断地演化、迁移和循环，特别是在这些圈层的交界面上，元素之间的相互迁移和转化表现得更为明显。为了叙述的方便，我们把组成地球环境的上述诸圈层的总体称作生命圈层，环境地球化学所论及的范围即生命圈层的范围。

在地球环境系统中，人类与地球环境是组成该系统中的一对相互统一而又对立的矛盾双方。自然环境决定包括人类在内的一切生物的发生和发展，同时生物特别是人类的生存和发展又不断地影响着自然环境。因此，环境地球化学既要重视基本上未受人类活动影响的原生环境又要重视经过人类活动改造了的次生环境。

第一节 地球环境的化学演化

地球环境是一个复杂的动态平衡系统，地球环境系统的化学演化是环境地球化学基础理论研究的一个任务。然而，迄今为止，我们对于4.5Ga以来地球环境的化学演化还了解得不够充分。本节只介绍与人类的生存关系最密切的大气圈、水圈和岩石圈(地壳)的化学演化，以及有机物质的产生和生命起源的某些假说和模式。

一、大气(圈)的演化

现今地球大气圈的成分在太阳系中是独一无二的(表1-1)。许多学者认为，地球的原始大气成分与我们邻近行星大气的成分没有很大差别，而现在的大气则是4.5Ga以来随着地球的形成而不断地演变的结果。这种演变在初期主要取决于地球内部不断释放出的气体(地球的排气作用)，尔后则主要取决于地球生物圈的发展。

表 1-1 地球、火星和金星大气圈主要成分(体积%)的比较

(转引自黎彤等《普通地球化学》，1985)

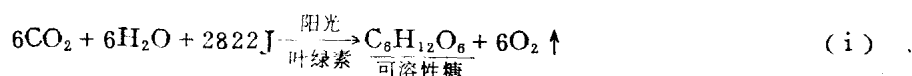
成 分	火 星 (Owen, 1977)	金 星 (Oyama, 1979)	地 球 (Mason, 1982)
N ₂	2.7	13.5	78.08
O ₂	0.13	0.006	20.95
Ar	1.6	0.002	0.93
CO ₂	95.32	91.6	0.03

因为地球上的惰性气体比宇宙中的惰性气体贫 10^{-7} 到 10^{-11} 倍,所以推测当时原始大气似乎被炽热的地球驱散了。因此,现在谈的原始大气实际上是一种次生大气,其成分来自地球内部,由地球形成初期火山活动释放出来的气体所组成,主要有 H_2 、水蒸汽(H_2O)、 CO 、 CO_2 、 H_2S 、 N_2 、 CH_4 、 NH_3 、 HF 、 HCl 、 Ar 等。这种原始大气是一种还原的大气,据推测,这种还原状态很可能在地球历史的最初2.5Ga期间一直保持着;在此期间,像黄铁矿和沥青铀矿(在氧化环境中它们在热动力条件下是不稳定的)等矿物富集在古代碎屑中。由于宇宙中充满氢元素,如果该元素在原始地球上没有大量衰竭的话,碳可能以 CH_4 而不是以 CO_2 的形态存在。(在室温下,若有过量的 H_2 的话,碳的稳定形态是 CH_4 而不是 CO , $CO + 3H_2 \rightleftharpoons CH_4 + H_2O$ (液态),平衡常数 $k = 2.5 \times 10^{26}$)。大约到3.5Ga由甲烷组成的原始大气已为二氧化碳所取代。此时的沉积物中存在有碳酸盐。

因此,地球演化初期大气成分主要来自地球内部,例如碳是埋藏在沉积物中的碳酸盐,氯则以氯化物($NaCl$)的形式存在于原始海水中,硫以 FeS_2 的形式存在,而 N_2 和惰性气体主要聚集在大气中并随着时间的推移聚集起来。 He 和 H_2 以一定速度逃逸到外层空间(Jeans曾计算过 H_2 的逃逸速度,当地球的表面温度降到现代地面温度,即大约300K以后,大多数气体才能被禁锢在地球引力场中而形成气圈)。另一方面,氦和氩则又可通过钾、铀和钍的放射性裂变进入大气,不同的是氦只在大气中聚集,氩则因分子量很小而足以逸向空间。

在了解大气的演化时,必须注意含氧大气的成因和演化,即由还原大气向氧化大气的转化。因为它对地球上生命物质的发生和发展起着决定性作用。由于岩石圈中明显缺氧,地壳和地幔的排气作用不可能为大气-海洋体系提供分子氧。因此,必须寻求非地质作用的氧源——气态氧化物。太阳辐射可以为这一作用提供最方便的能源。大气中 O_2 的出现终究是光化学作用的结果,其中虽然有人认为无机光化学作用也可以生成 O_2 ,但其所生成的 O_2 量太少。这一作用是由波长为150—210nm的太阳高能辐射对大气上层中的水蒸汽和 CO_2 的光解反应,其分解产物即为氧和氢。由于较轻的氢可以摆脱地球引力场而逸入太空,所以这一过程将导致氧在大气圈中的聚集,但是其数量甚少,每年约为200Gg,与目前氢向宇宙空间的逸失率相当,此数值与氧在生物循环中的转换率 $10^{17}g/a$ 相比是微乎其微的。在4.5Ga的地球历史中,无机来源的氧总共有 $9 \times 10^{20}g$,此量相当于由光合作用所产生氧总量的3%弱。尽管为数甚少,但这一过程肯定是地球上游离氧的最早来源。Berkner和Marshall(1967)认为在生物出现之前,水的光解作用所产生的大气圈中的氧分压为当前水平的千分之一。但是,得出这一数值的前提是光解作用速率与氢逃逸速率相等,由于已裂解的水分子能强烈地再化合,因而氢逃逸速率可能很不准确。所以,从所得之数值看来会比实际情况要高出几个数量级。

由于无机造氧作用如此微弱,所以大量游离氧的发生一定是与有机光化学作用的存在有关;在有机光化学作用中,生物介质将 CO_2 还原为碳氢化合物。其方式是通过绿色植物和某些蓝绿藻(Cyanophyte)的光合作用。这些生物能利用 CO_2 和水合成出有机物质,同时将分子氧当作新陈代谢的副产物释放出来。



从数量效果来看,这一过程是地球上所发生的最重要的一种生物化学反应。完全有理由作

这样的假设,即地球大气中的氧主要由光合作用所产生。从下面的介绍可以认为,这种形式的光合作用早在3.7Ga以前已开始发生。最古老的氧气制造者是蓝绿藻。

以下对氧的演化作一介绍:

1. 光合作用氧量的演化

将上述光合作用反应式(i)与地球碳同位素质量平衡计算结合起来,并考虑到有关地质时代沉积物质稳态积累这一概念,可以建立起地球光合作用氧定量演化的研究模型。现将建立这一模型的基本前提简述如下:

(1) 光合作用的化学计算法 假定地球游离氧来自蓝绿藻或绿色植物的光合作用,则反应式(i)必定反映出有机物中碳量与相应释放出的氧量之间的定量关系。从式(i)明显地看出,对结合在有机物质中的每一碳原子来说,都可以放出一个 O_2 。由地球碳循环统计数值可知,最大的有机碳贮藏在地球的沉积地层中,其有机碳平均含量为0.5%。已知沉积物总量约为 $2.4 \times 10^{24}g$,可算得沉积态有机碳总量为 $1.2 \times 10^{22}g$,高于活的生物总体中所含碳量(约 $10^{18}g$)约四个数量级。因此,如果能够追索出地质时期中沉积态有机碳的储存量,就能计算出光合作用所产生的氧量。为此要采取下列——(2)和(3)中所讲的方法。

(2) 地球碳同位素质量平衡法 碳以两种不同形式贮存于沉积地层中,即:

(A) 有机碳(以“油母质”组分均匀地分散在页岩中,但在煤和石油中很少);

(B) 碳酸盐碳(在石灰岩和白云岩中)。

^{13}C 平衡法可以测定总沉积碳中有机碳和碳酸盐碳含量间的比例。由深成碳(金刚石、碳酸盐岩)的同位素组成,通常可以推断原始地幔中碳的 $\delta^{13}C$ 平均值接近于-5‰ [PDB] (PDB系碳同位素世界通用标准)。由于没有理由去假设地幔碳(以 CO_2 形式存在)在向地壳迁移的过程中发生过同位素分馏,因此对地壳碳(即沉积碳)的平均样来说, $\delta^{13}C$ 值应是-5‰。动力分馏作用控制着生物固碳过程,在此分馏作用下,沉积碳作为一个整体已发生了同位素比例的再分配,其结果导致一部分沉积态碳的同位素低于平均地壳碳(有机碳 $\delta^{13}C = -25 \pm 5\%$),而另一部分沉积碳高于平均地壳碳(碳酸盐碳 $\delta^{13}C = 0.0 \pm 2.5\%$)。

业已证明,自从有沉积历史(3.7Ga)以来,沉积态碳酸盐碳和有机碳间的同位素分馏作用总是接近于25‰。由于这一分馏作用值固定不变,并且对来自地幔的所有沉积态碳酸盐来说其平均 $\delta^{13}C$ 值为-5‰,有机碳量和碳酸盐碳量的相对比例必将与它们各自的平均 $\delta^{13}C$ 值相关联,如下列质量平衡式所示:

$$\bar{\delta}^{13}C_{\text{原始}} = R\bar{\delta}^{13}C_{\text{有机}} + (1+R)\bar{\delta}^{13}C_{\text{碳酸盐}} \quad (\text{ii})$$

式中, $C_{\text{原始}}$ 代表地幔碳, R 代表有机碳在总沉积碳中所占的比例 $[C_{\text{有机}} / (C_{\text{有机}} + C_{\text{碳酸盐}})]$, $\bar{\delta}$ 代表各种碳量的 δ 平均值。由于式(1-2)所示的制约条件,由沉积态有机碳和碳酸盐碳中同位素的组成可导出一个定值 R ,而此 R 值恰是有机碳在总沉积碳中所占的相对比例。由于 $\bar{\delta}^{13}C_{\text{原始}} = -5\%$, $\bar{\delta}^{13}C_{\text{有机}} = -25\%$, $\bar{\delta}^{13}C_{\text{碳酸盐}} = 0\%$,并且 $C_{\text{原始组}} = 1$,解式(ii)可得 $R = 0.2$,即是说有机碳大约占全部沉积碳量的1/5。由于 $\bar{\delta}^{13}C_{\text{有机}}$ 和 $\bar{\delta}^{13}C_{\text{碳酸盐}}$ 的值几乎不随地质时间变化而变化,所以有机碳在总沉积碳中的比例应当自有沉积历史以来(3.7Ga)始终保持在20%左右。

(3) 地质时期中沉积物总量的变化 为了由 $C_{\text{有机}}/C_{\text{碳酸盐}}$ 这一基本稳定的比值换算出沉积态有机碳的绝对量, 可利用一个模型, 这个模型认为已固定下来的沉积物总量的增长是时间的函数(可参看Li, Y. H, Amer, J. Sci. 272, 119, 1972)。稳定沉积物总量 M 与时间 t 的关系可近似写为:

$$Mt \cong Mtp(1 - e^{-\lambda t}) \quad (\text{单位为g}) \quad (\text{iii})$$

式中 $M_{tp} = 2.4 \times 10^{24} \text{g}$ 是现代沉积物总量 ($tp = 4.5 \text{Ga}$, 即地球年龄), $\lambda = 1.16 \times 10^{-9} / \text{a}$ 是地球平均脱气常数, t 为地球聚合成形后的时间(即地球脱气过程开始以后的时间)。根据在整个风化平衡制约下所导出的“地球化学均匀化原则”, M_t 应当始终代表大约3%的总碳量($\Sigma(C_{\text{有机}} + C_{\text{碳酸盐}})$), 而现代沉积物的 Mt 值也是如此。已知有机碳始终占总碳量的20%左右, 所以可由式(i)和(iii)算出光合作用所产生的氧在时间 t 时的总量“(O_2) $_t$ ”为:

$$(O_2)_t \cong 0.53 \varepsilon M_{tp} (1 - e^{-\lambda t}) \quad (\text{单位为g}) \quad (\text{iv})$$

由于 $\varepsilon = 0.03$ 为总碳量在沉积地层中的比例, 0.53是化学计算转换因子。据此可绘出光合作用产生的氧随时间增长的图式(图1-1)。(O₂) $_t$ 表示古代氧量在现代氧量中所占的比例, 现代氧量(O₂) $_{tp} = 0.53 \varepsilon M_{tp}$, 我们令其等于1。

以下对图1-1作一说明, 图中 t 代表在(O₂) $_t / (O_2)_{tp}$ 的函数, T 代表常规的地质时

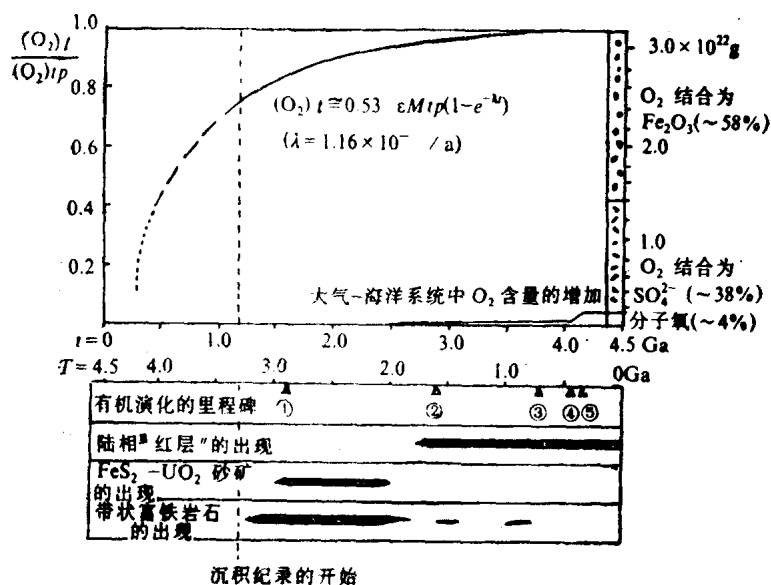


图 1-1 根据式(1-4)得出光合作用生氧过程的演化曲线
(据M. Schidlowski, 1980)
(说明见正文)

代界限。图右一栏代表结合态氧和自由态氧量在现代氧量中的分配情况。自由态的 $3.2 \times 10^{22} \text{g}$ 氧与 $1.2 \times 10^{22} \text{g}$ 有机碳结合在地球沉积岩层中。大气圈中所含 $1.19 \times 10^{21} \text{g}$ 自由态氧仅说明了氧总量的4%左右, 大部分光合作用生成的氧与现在以硫酸盐(SO_4^{2-})或三价铁的氧化物(Fe_2O_3)结合。假如大量的氧被原始大气圈还原气体的氧化作用所消耗, 那么铁中氧的储量会比图中表示的少一些(由约58%减少到39%)。

图中的小曲线代表从下面所示的古生物与地质数据而推断的“自由态”氧的累积历

史。

下面图中有机演化的里程碑为：①潜在蓝藻的最古老化石生物岩礁（叠层混合岩）；②真核生物的产生；③多细胞真核生物的出现；④大陆上生命的出现（上志留世）；⑤多种大陆植物区系出现（上石炭世）。

2. 氧模型的含意

根据图1—1所示的氧演化曲线推算，在地球沉积作用开始之时，光合作用所产生的氧量应当已经达到当前含量的50—60%，并在大约2Ga以前或稍晚些时期上升到95%或更多一些。如果“结合态”和“自由态”氧量间的比例从古到今都保持不变的话（即总量的4%以游离氧存在于大气圈中），那么古代大气中 O_2 含量也应按比例增加。然而，这一推论是与在图的下部所示的古生物和地质证据不相容的，地质证据表明在2 Ga以前，地球实际是一个缺氧环境。这可能意味着古代的氧循环实际上发生了“短路”，其原因可能是地壳中的还原组分将光合作用所产生的氧很快耗尽。有理由假定，在前寒武纪特有的条带状铁矿石的形成过程中，氧极为有效地被禁锢在岩石里，这样就使得2Ga以前大气中的氧分压很小。

二、水圈的演化

原始水圈的形成和原始大气圈一样，其物质都来自地球内部。在地球演化的早期，大量火山作用把岩浆水（原生水）由地球内部带至地表。例如，当玄武岩浆溢出地表发生脱气作用可把含有7%的岩浆水呈水蒸气的形式被释放到大气圈中。至今，对深海测量表明，地球内部的排气作用（排出 H_2O 以及 CO_2 、S、N、Cl、Ar、F、H、Br、He等）仍在大洋中脊顶部进行着，并可根椐排出的 3H_2 估算地球内部挥发性物质排出的速度。

由于物质主要来自地球内部，原始的大气具有很强的还原特征，原始水则具有强的酸性（ $pH < 7$ ）。但是并不能说原始海洋水具有强酸性质。因为目前的洋盆都具有比较年青的地壳特征，几乎所有洋盆的年龄都小于二亿五千万年，仅为地质时期的5%。地球形成时很少甚或没有海洋，现在地球表面的水和其它挥发物质则是呈均匀程度不同地包含在整个地球内部，它们约占全部地球物质的0.25%（重量计）。因此，推断聚积成地球的物质平均含水量至少应有250ppm。实际上，目前掉落到地球的陨石（小行星物体的碎片）大约就会有这么多的水。

由地球内部排出的原始大气（含有 H_2O ）在炽热的地球表面无法凝聚成水体，只有当地球表面温度下降到大约100℃时，在两极附近开始凝聚成原始大洋。太阳辐射主宰着地表条件，大气开始发生分层循环。假定那时地表高差不大，水会汇集于较浅的凹地之中，由于溶滤可溶性卤化物、硫酸盐、碳酸盐、硝酸盐和硼酸盐等，逐渐变成咸水。因为没有氧气，太阳紫外线穿至地表，水发生光解产生臭氧带，它借助于热水的温度促进着氧化风化作用。这个时期大约在3.9Ga前就已进行。

由原始大气凝结并与地壳作用造成原始海洋中含有某些元素过程如图1—2所示。

在冥古代和太古代期间，连续不断的凝结作用，使海水的体积增加到现在 $1.42 \times 10^{24} \text{ cm}^3$ 这个数值，大部分地壳（表面面积为 $5.101 \times 10^{18} \text{ cm}^2$ ）逐渐为海水所淹没，平均深度为2.8km。这种看法已为3.7Ga前广泛存在的含硅铁矿层沉积所证实。同时早期海水比现在更富于盐类，它们是从最初的岩石中溶滤出来的，这可从太古界广泛分布的有经济价值

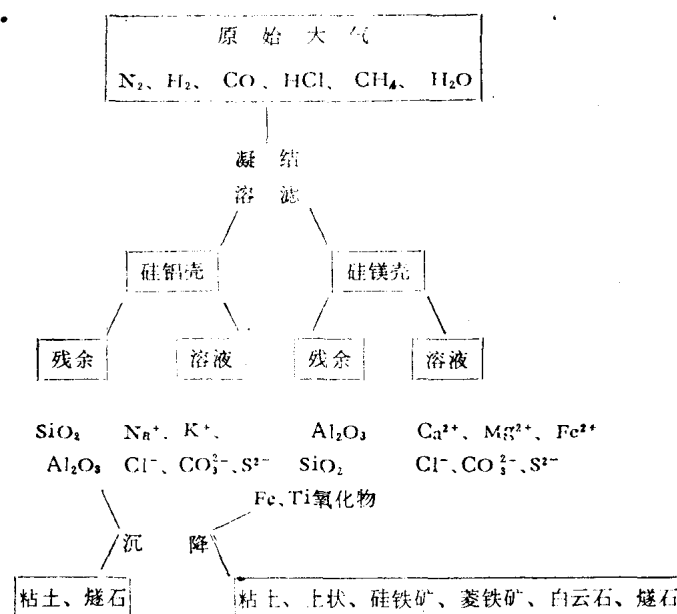


图 1—2 原始大气在地面岩石上凝结的结果

(据D. W. Shaw, 1976)

的金、铜、锌、铝矿床得到证实。

对于海水的化学演化现在所知甚少，至今没有发现过古代海水的样品，如果有一天真的遇到这种样品，我们也很难证明这个就是我们要找的东西。所以，对海水历史的认识是以对大气海洋岩石圈系统的了解，由古代沉积物及其变质产物的性质所作的推断为基础的。

河流把溶解盐输送到海洋的速度，现在了解得很清楚。要使现在海水中各种离子的浓度增加1倍（假设它们没有从海水中散失）所需时间，经反复的计算（Garrels 和 Perry, 1974）表明，某些元素小于 10^3a （Be, Al），而另一些元素（Cl, Br）可高达 10^8a ，大多数元素所需时间小于 10^7a ，远比地球年龄为小。所以，可以说海洋是一种系统，经过它溶解的盐比今天海洋所赋存的要多得多。但是海洋的盐度的波动既缓慢又不会太长。即使现在，如果把已知存在于沉积物中所有的NaCl和CaSO₄都溶于海洋中，大洋的盐度也仅增加1倍多一点而已。氯和硫在沉积物和海洋之间的循环时间很长，根据该过程在近代的速率，有人估计（W. S. Broecker, 1974）Cl⁻离子被正在沉积NaCl的海盆“捕获”之前，或许要在海洋中呆上0.2Ga。Cl⁻离子在返回大洋之前，可能要在如此形成的沉积物中再滞留0.2Ga。另一方面，硫则以大部分时期在沉积物中度过，典型的S原子在它被固定在CaSO₄或FeS₂中之前，在大洋约停留50Ma。该S原子在它被溶解析出并返回大洋之前要在沉积物中滞留约0.2Ga之久。因此，大洋的盐度仅取决于两个元素，即由地球内部释放出的挥发性物质中元素氢、氯和硫的比值；以及影响硫和氯在大洋和沉积物之间的分配。

组成海水的主要阴离子Cl⁻、SO₄²⁻以及少量的HCO₃⁻，在火成岩中没有它们的位置，因此当岩浆从地球内部溢出地表而结晶时就把含有氯、硫和碳的大部分以挥发分的形式释放到大气或以溶解形式进入地面水域（原始海洋）中。这样这三种元素，在地球表面或溶