

国家自然科学基金资助项目

地球化学： 历史、现状和发展趋势

主编 欧阳自远 倪集众 项仁杰



原子能出版社

国家自然科学基金资助

地球化学： 历史、现状和发展趋势

主编：欧阳自远（中国科学院地球化学研究所）
倪集众（中国科学院地球化学研究所）
项仁杰（中国地质矿产信息研究院）

原子能出版社

内 容 提 要

本书是中国地球化学学科发展战略研究的成果之一。

全书从地球化学主要分支学科和专题评述两个方面，论述了地球化学的历史、现状和发展趋势。通过学科发展与专题分析，探讨了地球化学在发挥社会功能与社会经济可持续发展战略中的地位和作用，论述了 20 世纪末和 21 世纪初的学科前沿，提出了中国发展地球化学及其各分支学科的战略与中、长期重点研究课题，为科研人员与科技管理人员提供大视野、多角度选择地球化学课题、方向的可能性。

本书既适宜大专院校师生了解地球化学的发展概貌，也适合科研人员和科技管理人员选择地球化学科研项目与制订地球化学中、长期科研规划时参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

地球化学：历史、现状和发展趋势/欧阳白远等著。—北京：原子能出版社，1996.12
ISBN 7-5022-1058-X

I. 地... II. 欧... III. 地球化学—概论 IV. P59

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (96) 第 25605 号

© 原子能出版社，1996

责任编辑：崔庭荣

社址：北京市海淀区阜成路 43 号 邮政编码：100037

北京红星黄佳印刷厂印刷 新华书店经销

开本：787 × 1092 mm 1/16 印张 17.5 字数 44.8 千字

1996 年 11 月北京第 1 版 1996 年 11 月北京第 1 次印刷

印数 1-500

定价：30 元

前 言

自从1988年6月国家自然科学基金委员会决定进行所属各学部的有关56个学科发展战略研究以来,地球科学部已先后出版了地质学、土壤学、地球化学、地球物理学、大气科学等地球科学的学科发展战略研究报告。

地球化学学科的发展战略研究在国家自然科学基金委员会地球科学部地球化学学科组组长王永法教授领导下,于1993年启动。由倪集众、项仁杰、王兴理三人组成的课题组承担,并以他们为骨干,组成以欧阳自远院士为组长、倪集众与王永法为副组长的学科发展战略研究组,成员(按姓氏笔画排列)有:万国江、王先彬、王兴理、孙大中、李任伟、安芷生、朱炳泉、张本仁、张哲儒、周新民、项仁杰、赵一阳、赵振华、郭进义、章申、曾贻善、储雪蕾和谢鸿森。研究工作结合地球化学学科自身的特点,汲取其他学科发展战略研究的经验和长处,拟订了研究方略和大纲,立即投入了研究工作:组织文献调研和实际调查,研究组成员围绕研究大纲调查各分支学科的发展状况,写出分支学科的调研报告。经过一年多的工作,以倪集众和项仁杰为主要执笔者,完成了《自然科学学科发展战略研究报告·地球化学》一书,1994年4月中旬通过了以涂光炽院士为组长的评审组的评审。根据评审组的意见,对报告进行加工后遂将其付梓。

《自然科学学科发展战略研究报告·地球化学》一书不仅是课题组的研究成果,也是整个研究组集体智慧的结晶。书中的一些材料和观点来自研究组成员所提供的分支学科的调研报告。但是一本书的容量毕竟有限,不可能反映所有分支学科的历史、现状和发展趋势;鉴于这些分支学科调研报告的权威性和丰富的内涵,考虑到地球化学各分支学科的系统性与该研究领域的重要意义,又邀请了一些分支学科的学科带头人或颇有造诣的专家,增加了一些新的章节和对某些专题的评述。国家自然科学基金委员会地球科学部特意资助出版一部经专家审核、补充的由调研报告组成的专著——《地球化学:历史、现状和发展趋势》。

因此,从某种意义上说,《自然科学学科发展战略研究报告·地球化学》是中国地球化学学科发展战略的“总论”,而《地球化学:历史、现状和发展趋势》是其“分论”;相信这种百花齐放、各抒己见的做法将有助于引起科技决策、管理人员的关注,有助于研究人员的选题。

正如国家自然科学基金委员会《自然科学学科发展战略研究报告》编辑委员会在《研究报告》的序言中指出的:自然科学学科发展战略研究的“内容和任务是:认清各学科发展的国际动态、趋势和前沿,调查国内研究状况、条件和需求,明确各有关学科领域在学科发展和科技、经济、社会发展中的地位、作用和相互影响关系,从而把握学科发展全局,确定学科发展的中、近期战略目标、重点和优先发展

领域,并对必要采取的重大步骤和措施提出建议”。本书对地球化学学科发展战略的研究正是这样做的。

概括起来,本书有三个特点:(1)抹去历史的尘封,探搭学科发展的脉搏。既承认它与地质学、化学的“亲缘”关系,更强调它汲取这两大学科和物理学、数学、天文学、海洋科学、空间科学、环境科学、医学、农学等学科各个阶段的新成就、新营养,形成了自己“枝繁叶茂”的分支学科体系;同时指出,地球化学作为一门独立学科的时机已经到来,在20世纪七八十年代已经成为固体地球科学的四大支柱学科之一。这一历史的定位是很有必要的。研究学科发展史可以帮助我们探索学科发展规律,总结盛衰得失,探讨发展水平,比较国内外发展的特点和差距,以便找准“有所为”与“有所不为”的目标。(2)论述各个分支学科的发展实况,有“血”有“肉”,广泛收集实际资料,既研究地球化学学科国际上的进展,也探讨国内的发展;既有概括性的叙述,也结合重大领域的研究论述各项成果,避免空洞泛泛的言论,为研究者和管理、决策人员能共同接受。(3)在拟订中、近期战略目标时,实事求是地分析我国地球化学目前的研究水平,在综合国力和研究人员专业素质分析的基础上,强调通过地球化学学科理论体系的建立和完善,发挥其社会功能,瞄准学科前沿领域,寻求新的突破口。这样的发展战略目标体现了基础学科和应用基础学科兼而有之的特点,展现了边缘交叉学科的发展前景。

需要说明的是,因本书侧重点的不同,作为地球化学学科的一个重要组成部分勘查地球化学未能专门论述。

参加本书撰写的专家、教授有四十余人。4年来经过反复审阅、讨论,修改编写提纲和全书结构,终于完成了这本专著。参加撰写的人员除上述中国地球化学学科发展战略研究组成员外,还有涂光炽、於崇文、刘若新、樊祺诚、王世杰、李悦、李永植、李正华、刘永谟、周杰、张小曳、王明远、傅家谟、盛国英、吴学益、施俊法、侯渭、周新华、从柏林、张旗、王清晨、叶凯、李双林、顾爱良等;各章撰稿人见各章题头标注。全书由倪集众、项仁杰负责统稿、编辑和校改工作。乔宇和项萍完成版面编辑。黄万才清绘了大部分图件。

感谢研究组成员的辛勤劳动。

感谢国家自然科学基金委员会地球科学部和各位专家教授的大力支持。

我相信开卷有益,也许读者能从中引发出一些思考和问题,对您和您的同事们今后的科研与管理工工作有所裨益;如此,我们出版这本专著的目的也就达到了。

欧阳自远

1996年7月22日

序

90年代的中国地球化学呈现出根深、枝挺和叶茂的兴旺景象,它与地质学、地球物理学共同构成了固体地球科学的三大支柱学科。

《地球化学:历史、现状和发展趋势》一书汇集了地球化学各主要分支学科——地球化学热力学、地球化学动力学、天体化学、元素地球化学、放射性同位素体系(同位素年代学和同位素地球化学示踪)、稳定同位素地球化学、有机地球化学、气体地球化学、生物地球化学、沉积地球化学、海洋地球化学、岩石地球化学、矿床地球化学、第四纪地球化学、前寒武纪地球化学、环境地球化学、区域地球化学、构造地球化学、深部物质科学、实验地球化学等的历史回顾与现状分析,提出了本世纪末下世纪初的发展趋势、新增长点与学科前沿。

地球化学各分支学科根植于中国幅员辽阔、丰富多彩的地质背景之中,随着国民经济和社会发展的需要和学科自身发展的规律,取得了令人鼓舞的成就。地球化学发展的生命力还来源于数学、物理学、化学、天文学、生物学和地学相邻学科的相互渗透与交叉,以及新技术发展的支撑与推动,地球化学也为其他科学的发展作出了贡献。

回顾反思,瞻前顾后,相互切磋,集思广益,在迈向科技大发展的新世纪之际,作者和编者奉献给读者的,是一份诚挚的心意和热情的希望,以在地球科学发展的征途中共同奋斗。

本世纪末与下世纪初中国地球化学的发展趋势,是紧密结合我国经济与社会发展的实际,以及地球化学自身发展的规律,扬长避短、以我为主,提出众多的新兴领域与前沿课题,如:非线性地球化学、全球变化地球化学、地球内部化学与行星化学、分子有机地球化学与纳米微区地球化学等等,但也只能反映一部分学者的意见,难免挂一漏万,概而不全,甚至可能主观误导,仅供分析与探讨。但我坚信《地球化学:历史、现状和发展趋势》的出版,终将有利于推动我国地球化学事业的进一步发展。

马福臣

1996年8月20日

目 次

序

一、分支学科的历史、现状与发展趋势

量子地球化学	(1)
地球化学热力学	(11)
地球化学动力学	(17)
流体地球化学	(27)
实验地球化学	(33)
天体化学	(39)
元素地球化学	(48)
同位素地球化学	(56)
气体地球化学	(67)
岩石地球化学	(75)
沉积地球化学	(86)
海洋地球化学	(97)
第四纪地球化学	(103)
生物地球化学	(118)
有机地球化学	(129)
环境地球化学	(139)
构造地球化学	(148)
区域地球化学	(153)
矿床地球化学	(164)
前寒武纪地球化学	(175)
地球深部物质研究	(181)

二、地球化学研究若干问题述评

地球化学和“中国 21 世纪议程”	(187)
迈向 21 世纪的地球化学	(192)
全球地学断面(GGT)的地球化学研究	(199)
全球变化与地球化学	(204)
造山带地球化学研究	(211)
大陆地幔地球化学和岩石圈研究	(217)
大陆与海洋科学钻探的地质-地球化学成果	(223)
地球化学与健康	(233)
分析地球化学与现代分析测试若干问题	(239)
各国地球化学学科发展评述	(245)

参考文献

量子地球化学

於崇文

在物质研究的科学发展史上,地质科学和基础自然科学相辅相成,相互促进。矿物学家和结晶学家对于化学的早期发展曾作出过重要贡献;反之,化学家和物理学家则用现代自然科学理论和方法促进了现代矿物学、岩石学和地球化学的迅速发展。本世纪20年代地球化学家戈尔德施密特与一些化学家一起,在晶体结构早期工作成果的基础上,参与晶体化学研究,并于30年代将它应用于诠释矿物之间或矿物与其形成环境之间化学元素的分布和分配规律,从而为地球化学奠定了晶体化学基础。自20年代开始,量子力学被应用于化学系统,深化了晶体结构、固相的稳定性、反应性和物理性质的解释和推断,逐渐形成了化学的一个新分支学科,称之为“量子化学”。70年代初,量子力学又被应用于矿物学和地球化学系统,并迅速发展,现在已经形成了地球化学的一个新的分支学科,称之为“量子地球化学”。“量子地球化学”、“地球化学热力学”、“地球化学动力学”构成了现代地球化学的理论基础,合称之为“理论地球化学”。

1 量子地球化学的发展简史和现状

1.1 矿物中化学键性探讨

化学键对于晶体结构的形成和化学元素的结合具有十分重要的意义,因此化学键理论历来是矿物学和地球化学的一个重要组成部分。在固体科学中,离子键是最早被定量地识别的,也最早利用离子键模型来解释矿物的性质。在本世纪二三十年代,一直将晶体看作是可以特定大小(离子半径)的球体来代表的荷电原子或离子以最紧密堆积的方式而构成的。离子键模型以其简单易行和据以制定的规则在应用上获得成功而被矿物学家和地球化学家所广泛采用。Pauling 规则^[1]用来解释和部分地预测硅酸盐类矿物族这样复杂的晶体结构。戈尔德施密特规则^[2]则在一定程度上被成功地用来解释和预测矿物相之间或矿物与岩浆熔体之间化学元素的分布和分配。确实,某些矿物的结构和性质可以用离子键模型得到恰当的解释。但许多实验事实指出,离子键模型并不能妥善地解释许多矿物的性质。人们逐渐发现这些矿物性质之偏离离子模型正是因为矿物中的化学键带有共价键的成分,而后者则与电离势及电子亲和性等纯属原子的性质有关。因此50年代早期,许多学者^[3~6]尝试用某种原子性质来解释矿物的结构和能量学性质。但他们的目的只是将大量的实验资料系统化,而并不在于识别矿物中化学键的性质。事实上,50年代量子力学理论、计算机技术和实验方法(谱学方法)的发展水平还不足以对矿物中的化学键作定量的研究。这个问题直到70年代初才逐步得到解决。

1.2 晶体场理论和过渡金属元素的地球化学

50年代,晶体场理论^[9,10]对于过渡金属元素的应用使过渡元素的地球化学获得了长足的发展。过渡元素原子中部分充填的d电子层是导致其异常的地球化学、晶体化学、热力学、磁学和光谱学性质的主要原因。因此晶体场理论提供了一种将过渡金属化合物的许多不同的结构、能量、光谱和磁学等性质联系起来的理论系统。晶体场迅速和广泛地被应用于过渡金属的化学

和地球化学问题^[11,12],其中包括晶体中不同结构位置之间过渡金属元素的分配,硅酸盐矿物和岩浆之间过渡元素的分配,地幔的性质以及其他行星表层的化学成分等。在这些研究中晶体场稳定能(CFSE)是核心问题,它依赖于 3d 电子层中的电子数和晶格中配位位置的对称性等因素。为了深入了解晶体中紧密相关的结构位置之间过渡元素的分配,就必须有晶格位置的尺度和 d 轨道的能量分裂方面的详细资料。这种能量分裂资料可得自矿物的电子吸收光谱的实验数据。但最基本原理的量子力学计算可以给出简单分子和分子配合物的过渡金属 d-轨道能的十分准确的数值。

1.3 量子化学和固态量子物理的进展

1929 年 Dirac^[13]指出,量子力学运动方程(即 Schrödinger 方程)十分复杂,难以求解。因此有必要发展近似的应用量子力学的实用方法,以便不必进行大量计算就可以解释复杂原子系统的主要特征。1972 年 Schaefer^[14]给出了气相原子和小分子的近似的量子力学计算结果,说明对于这一类简单的物种,Dirac 的目标已经基本达到。与此同时人们认识到也可以用量子力学理论对许多更复杂的化学系统进行定性的研究,从而在认识此类复杂物质的结构和反应性方面取得了实质性的进展。这是量子化学发展的第一阶段。量子化学的第二阶段是研究分子的电子结构的实验方法的发展。近年来开始进入量子化学的第三阶段^[15]。其标志是对于许多化合物的分子,量子力学“计算机实验”结果的准确度可以和实验室实验结果相媲美。

量子化学第三阶段开始的同时,在计算固态物理方面也出现了类似的进展。“伪势”(pseudopotentials)方法的发展导致对于只有价电子的系统的基态平衡结构进行准确的计算,从而开拓了准确的能带理论(band theory)的迅速而广泛的应用。同时,以原子轨道为基础的定性或半定量方法也取得了实质性的进展。这一类方法可以初步确定复杂物质的电子结构并且提供了一种基础,据以就轨道相互作用对结构稳定性的影响作定性的讨论。

1.4 量子地球化学

在五六十年代研究工作的基础上,于 70 年代初在矿物学、化学和固态物理学的边界上产生了一个新的分支领域,称之为“量子地球化学”^[16]。它利用并发展了分子量子化学和理论固态物理学中对复杂物质的量子力学运动方程准确求解所取得的最新进展。

量子地球化学研究矿物中的化学键或“电子结构”,矿物的晶体结构及其稳定性,矿物的物理和化学性质,化学元素的地球化学分布,相平衡和元素的分配,晶体结构随温度、压力和成分的改变(“比较晶体化学”),矿物能量学以及矿物的谱学性质。量子地球化学的核心问题是用量子力学理论和各种谱学方法研究矿物中的化学键或“电子结构”。

量子地球化学研究包括理论和实验两方面。理论研究就是将量子力学理论应用于地球化学系统,其核心则是进行量子力学计算,即为所研究的地球化学物种对量子力学运动方程(Schrödinger 方程)求(近似)解。为此首先必须选择物理模型和合适的计算方法。物理模型可分为非局域(delocalized)和局域(localized)两大类;前者是将周期性结构的固体作为整体处理,并用离子晶格(点阵)理论和能带理论进行研究;局域模型则是将结晶固体视为由许多分子簇群(molecular clusters)所组成,并将其整个空间划分为若干区,进行分区研究。通常较多采用后一模型。物理模型选定后,就必须选择一种特定的量子力学计算方法以求得 Schrödinger 方程的近似解。较常用的是“独立电子近似”(independent electron approximation)法,它假定每一个电子是在原子核和其他电子的平均电荷密度所产生的势场中运动,然后用 Hartree-Fock-Roothaan 法计算体系的能量,以 Muffin-tin 平均法对各个分子簇群分区分别求解 Schrödinger

方程。最后在满足实验准确度的范围内求出分子簇群的键长和键角。

实验研究就是要用各种谱学方法(如电子和 X 射线光谱学、光谱学、振动光谱学、核谱学等)来确定某物种的电子结构。这些方法中有的涉及某种形式的电磁辐射和固体中电子之间的相互作用并提供有关电子的能量和分布的信息(如 X 射线光谱学和电子谱学),有的则涉及辐射和矿物中原子核之间的相互作用(如穆斯堡尔谱学的核磁共振)。这些方法都能直接或间接地揭示固体中的电子结构。

量子地球化学研究具有双重目的:一是解释,即对已被充分鉴别的物质之已知性质作合理的说明;二是预测,就是用量子力学计算,或称“计算机实验”,对未曾充分被鉴别的物质之未检测性质进行预测。

值得指出的是,量子力学产生于 20 年代,至今已经历了半个多世纪的漫长时间,其发展缓慢的主要原因一是量子力学方程的极端复杂性,二是这些方程的求解需要很高的计算速度和很大的信息存储能力。现在高速计算机和完善的量子力学计算软件问题已经得到解决,量子力学理论和技术对地球科学和固态科学的广泛应用已经具备良好的条件。但在我国地球化学学科的发展中,地球物质的基础研究长期以来并未受到应有的重视,一直是一个异常薄弱的环节,既远远落后于国外的发展水平,也滞后于其他分支学科的发展;量子地球化学的研究尚未起步,和现代地球化学的先进水平相比显得极不相称,必须急起直追,迎头赶上。

2 量子地球化学的科学意义

2.1 矿物物理学和矿物化学

量子力学方法与适当的实验相结合可以增进对矿物及一般固体的晶体结构、稳定性及物理和化学性质的了解和预测。以下两个主要领域可以代表其理论和实验方法对于矿物化学和晶体化学、矿物物理学和地球物理学方面的重要应用。

2.1.1 晶体结构、化学键性和立体化学

(1)评估固体中化学键的共价性和离子性。利用量子力学中的 Hartree-Fock-Roothaan 计算方法可以获得原子轨道总数、净原子电荷和键重叠总数等电荷分布参数。这些参数可以用来评估固体中化学键的相对共价性和离子性。

(2)预测特定化学成分的固体(如 SiO_2 同质多晶)的晶体结构及其相间关系。

(3)重新厘定支配晶体结构的规则和原理。Pauling(1929)制定了支配“离子”晶体的晶体结构 5 条规则,作为用实验方法阐明复杂晶体结构的一般指导原则。这 5 条规则就是离子半径和半径比规则、静电价之和规则、多面体要素共有规则和集约规则,称之为“Pauling 规则”。这些以离子模型为基础的规则提出以来的半个多世纪里,量子力学方法应用于矿物学研究取得了重要进展,有必要对其进行重新评价。1984 年 Burdett 和 McLarnan^[17]利用分子轨道理论及其相应的计算方法对其重新作了解释。

2.1.2 高压下矿物行为的研究增进了对地球内部物理学和化学的了解

地震资料证实地球具有分层结构,首先可以粗分为地壳、地幔和地核;地幔又可以进一步细分为上地幔和下地幔,其间被一过渡带分开。地核也可以进一步分为液态的外核和固态的内核。各层之间的密度和弹性截然不同。由此可以认为分层是由于晶体结构(可能还有电子结构)和总体成分的改变所致。根据地球物理资料对压力、温度和密度随地球中深度而改变的推测及用高压实验研究地幔和地核中可能发生的晶体结构与相的物理性质方面的变化,可以推

测:400 km 处的不连续(上地幔和过渡带的分界)是由于富镁橄榄石 $[(Mg,Fe)_2SiO_4]$ 向尖晶石(β)相变种再向尖晶石结构转变所引起的。700~720 km 附近的不连续(下地幔和过渡带的分界)可能是尖晶石相向以富 $MgSiO_3$ 的钙钛矿结构相为主的氧化物组合转变所致。此时可能出现在橄榄石和尖晶石相中的铁将形成独立的 $(Mg,Fe)O$ 相(镁方铁矿)。铝和少量的铁及其他元素也可能呈镁-铝成分的石榴子石存在于下地幔。所有地球物理和地球化学资料都表明,地核的成分以铁为主,可能与少量的镍形成合金,但其密度估计值则表明可能还存在某些轻元素(首先是S,还可能有O,H和K)。必须强调指出,对于地球内部的了解,除了来自地球物理的证据、太阳系物质的地球化学和超高压实验之外,利用量子力学方法计算压力对物质的晶体结构和电子结构的影响,也是一种重要的信息来源。

2.2 地球化学

以下略述现代电子结构模型(或化学键模型)对于一般地球化学问题——化学元素在各地圈中的分布以及支配元素分布、分配的规律的应用。

2.2.1 硅酸盐熔体的性质和晶体—熔体平衡

很多矿物和岩石由硅酸盐熔体结晶而成。因此硅酸盐熔体对于地球化学有极重要的意义,而对熔体结构的认识则是揭示岩浆及相关的液-固系统物理、化学和热学性质的前提。

(1)硅酸盐熔体有关的结构和化学键:通常人们将硅酸盐熔体中的金属阳离子划分为两种:一种是“成网络阳离子”(network-forming cations),它们在构成熔体的聚合单位(polymeric units)内出现在四次配位中;另一种是“变网络阳离子”(network modifiers),它们将上述单位连接在一起^[18]。近年来许多学者已经对铝、碱金属、碱土金属、过渡金属和挥发性物种在硅酸盐熔体中的作用进行过广泛的研究。

(2)晶体—熔体平衡:对于硅酸盐熔体中的结构和化学键的进一步了解将可深入揭示和预测岩浆结晶作用的化学过程及熔体与晶体之间化学元素的分配。已经积累了大量的实验资料;较重要的理论研究则主要集中在两个方面:化学键理论对于简单离子模型的应用及晶体场理论对于过渡金属的应用。鲍文反应系列:鲍文^[19]的经典研究揭示了形成主要类型火成岩的硅酸盐熔体中的造岩矿物结晶顺序和晶体—熔体的反应关系,即所谓的“鲍文反应系列”。为阐明固体—熔体平衡所必须的相图的最基本原理计算还刚刚开始,而且仅应用于 Au-Cu, Fe-Ni 等冶金系统,研究结果能否推广应用于更复杂的硅酸盐结构,尚有待进一步工作。

硅酸盐熔体和结晶固相之间化学元素的分配:关于特定化学元素结合于特定矿物结构的解释至今仍然主要是根据以离子模型为基础而制定的“戈尔德斯密特规则”(1937)。这些规则有待于用现代电子结构理论进行重新评价。至于晶体—熔体之间过渡金属元素的分配则可用晶体场理论进行解释——熔体中结构位置具有比晶体中结构位置较小的晶体场稳定能。

2.2.2 水溶液

水溶液是地球表层中化学元素迁移和再分配、矿物和岩石形成的最重要的介质。

(1)水溶液的分子和电子结构:自由气相 H_2O 分子的基态、激发态和响应性质(如极化性)是一个极精确的量子力学计算课题。对于水分子群及与少数水分子相互作用的简单阳离子或阴离子也已获得精确的计算结果。对于阳离子 M^{n+} ,曾进行过 $M^{n+}-H_2O$ 距离($M-O$ 键长)、 $M^{n+}-H_2O$ 键能和 $M^{n+}(H_2O)_m$ 水化能计算。这类研究原则上可以推广到阳离子 M^{n+} 和存在于成矿溶液中的 Cl^- 、 H_2S 、 HS^- 和 CO_3^{2-} 或硅酸盐溶体中的 SiO_4^{4-} 等阴离子物种之间的相互作用。值得指出的是,从溶液中析出的矿物通常并非单一金属阳离子的物种,而是涉及一族相互

紧密连结的阳离子。虽然单一金属阳离子可以结合于矿物表面,但是具有若干金属阳离子的齐聚物种(oligomeric species)显然在成矿作用中更为重要。无论是氧化物物种(如金属的碱氧化物)或硫化物物种(如金属的聚硫化物)都表现出齐聚物的行为,其中M—O键或M—S和M—M键都是主导的。

(2)溶液中配合物的形成及其稳定性:大多数金属矿床是在相对较高温度下从水溶液(热液)中沉淀而成的,其中配位离子是多数热液中金属迁移的重要载体。因此研究水溶液中金属配合物在一定的温度和压力范围内的形成及其稳定性,对于热液中金属的迁移、反应和沉淀机理,即热液矿床的成因,具有关键性的意义。

热液矿床中比较重要的金属包括第一过渡系列元素,特别是Mn、Fe、Cu、Zn及其后的过渡系列中的Mo、Ag、Cd、Au、Hg,此外还有Sn、Pb、As、Sb、Bi等非过渡金属。配合物中最重要的配合基有 Cl^- 、 OH^- 和 HS^- 以及 H_2O ,还可能包括有机酸、 NH_3 、 F^- 、 S_2^{2-} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 和 HCO_3^- 。这些配位离子都是确定的分子实体,具有特定的几何构形和配位结构。配合物中的化学键最好用分子轨道理论描述。利用光谱技术和MO的量子力学计算即可将现代的电子结构理论应用于金属配合物的研究。目前,这一方面的工作,特别是高温高压条件下的研究尚相对较少。

首先,热液中阳离子的行为可以根据电子构形进行分类^[20],再利用硬-软酸-碱理论^[21]、配位场效应^[22]和相对论效应(relativistic effects)^[23,24]作进一步研究。此外还必须考虑温、压效应^[25]的影响。金属—配合基之间的相互作用可以粗略地看作酸—碱反应:配合基是电子的供体,而金属则是电子的受体。在多种供体和受体竞争的情况下,软酸优先与软碱相结合,而硬酸则优先与硬碱相结合。例如软配合基 HS^- 和 H_2S 与Hg、Au、Ag、Cu、Sb形成相对较强的配合物,与Pb、Zn形成较弱的配合物,与Fe、Sn形成极弱的配合物,但与W、Mo几乎不形成配合物。

配位场稳定能(LFSE)对于过渡金属(特别是第一过渡系列)配合物的稳定性起重要的控制作用。除配位场效应外,另一种重要的效应就是所谓的“相对论效应”。Pt、Au、Pb、Bi、Hg等较重金属原子的电子结构中较里面的s和p轨道由于相对论效应而向原子核靠近并收缩,从而使其中电子的速度趋近于光速。s和p轨道的收缩使d和f轨道的屏蔽作用增强,从而更趋向于形成共价键。在热液中,较重过渡金属的配位离子中化学键的共价性较强。例如,金的二硫化物配合物强于银的二硫化物配合物,Bi优先选择氯配合基,而Sb优先选择二硫化物配合基也可能是相对论效应所致。硬-软酸-碱理论、配位场效应和相对论效应可以较深入地解释许多配合物在常温常压(25℃,1 atm)下的稳定性。但在热液中温、压变化对于配合物稳定性的效应显然十分重要。温度效应主要是影响水的介电常数与饱和蒸汽压,温度升高也使配位数减小。压力增大可使溶解度增大,使配合物分解为离子。

2.2.3 矿物表面

最近几十年来,主要由于来自半导体物理、化学催化作用和金属腐蚀等不同领域的技术需求,固体表面的研究发展异常迅速。矿物(或其他结晶固体)的表面在晶体结构和电子结构方面均和整体物质有所不同。现在许多实验新技术,如多种光谱方法、电子衍射、扫描电子显微镜和扫描隧道显微镜等均已用于固体表面的研究。虽然目前对于矿物表面进行专门的研究尚相对较少,但自然界中的许多反应现象都发生于矿物表面,因此矿物表面反应性(reactivity)的研究对于许多地球化学现象的发生具有重要意义,并且有广阔的发展前景。

2.2.4 化学元素的地球化学分布

研究化学元素(及其同位素)在地球各部分——大气圈、水圈、生物圈、岩石圈、地幔和地核中的分布是地球化学的基本任务之一。地球是一个高度分异的巨大物体。可能只有3种元素(Fe、Ni、S,或许还有O)构成地核的主体,9种元素(O、Si、Al、Fe、Mg、Ca、Na、K和Ti)构成地幔和地壳的99%以上(不包括水)。地幔中的物质对流、壳-幔相互作用及各地圈之间的物质输运与交流的综合结果导致地球中化学元素分布的高度不均匀性。

(1)元素的地球化学分类:戈尔德斯密特^[24]根据对陨石中的矿物和鼓风炉炉渣中的相研究,认为地球形成过程中在金属地核、地幔和硅酸盐地壳之间曾发生化学元素的分离,并形成了元素的原始分布。以此为依据,他将化学元素进行地球化学分类。这就是著名的戈尔德斯密特分类:将化学元素分为亲石、亲铜、亲铁、亲气和亲生物等5大类。

化学元素的原始分布显然应以不同地球化学系统中化学键的性质为基础。但戈尔德斯密特的思想则源自简单的离子模型和离子半径概念。他将离子键和离子半径作为晶体化学的控制因素显然是将问题简单化了。尔后许多学者从不同角度对离子模型的偏离进行了修正, Ringwood^[7]与 Ramberg^[27]、Ahrens^[3,4]、Jensen^[28]分别根据电负性、阳离子的电子亲和力及硬-软酸-碱原理,先后提出了修正。其他学者又根据金属-氧和金属-硫之间化学键性质的差异深入探讨了化学元素亲石性和亲铜性的行为差异,使戈尔德斯密特的分类更臻完善。

(2)地壳中过渡金属元素的分布:1937年戈尔德斯密特曾以阳离子的大小(半径)和电荷为基础提出了支配微量元素分布的3条规则。这就是著名的戈尔德斯密特规则。但这是一种以离子键模型为依据的经验规则。事实上,在同一配位位置上和硅酸盐矿物晶体结构中的不同晶格位置之间,金属-氧间的距离有很大变化,因此戈尔德斯密特规则常偏离实际。这就要求对矿物晶格中的化学键性质作如上的进一步精确化。此外,还应将矿物中离子间的化学键和该矿物从其结晶的介质中的化学键进行对比研究。对于过渡金属元素而言,就必须考虑共存的矿物、硅酸盐熔体、水溶液和热液流体中阳离子的相对晶体场稳定能(CFSE)大小。例如,岩浆作用中阳离子出现在硅酸盐熔体的6次、5次和4次配位的位置上,但在岩浆岩的造岩矿物中则占据八面体位置。因此就必须用八面体择位能和其他反映CFSE_(晶体-溶液)差的参数来度量过渡金属离子对于硅酸盐矿物的亲和力。在表生作用中,过渡金属离子对于因风化、淋滤、搬运等所导致的化学作用的反应则依赖于溶液中水化离子和配位离子,以及晶体结构中键合阳离子的相对稳定性。矿物的分解和离子的淋滤通过替换反应而发生,后者则取决于化学动力学和力学因素。晶体场理论和反应速率的过渡态理论指出,具有3d³、3d⁶和低自旋3d⁶电子构形的阳离子最难发生替换反应,因此导致Cr³⁺、Ni²⁺和Co³⁺等离子在红土矿床中的富集。

(3)地幔中过渡元素的分布:地幔的体积和重量占整个地球的1/2以上。近年来对于地幔的研究涉及许多方面,包括化学成分、矿物学、相转变、元素的分配等地球化学性质,以及地震强度、热辐射、电导率和地球磁性等地球物理性质。地球内部的上述许多性质受高温高压下地幔矿物中过渡金属离子电子结构的影响。

压力引起的CFSE、配位数、键型和氧化状态的改变都影响着地幔矿物中过渡金属离子的分布和稳定性。其中特别值得指出的是CFSE对地幔的相平衡和地幔矿物中元素分配的影响。尖晶石中Fe²⁺和Ni²⁺比其在橄榄石中的相对较高CFSE使橄榄石向尖晶石转变的转变压力下降,从而使上地幔和下地幔间过渡带的上部边界比不含Fe²⁺时浅约15 km;不含Fe²⁺时上部边界约在365 km处,含Fe²⁺时约在350 km处。在下地幔的上部边界(约650 km)处,由于方镁石结构中Fe²⁺的CFSE相对高于钙钛矿,从而使Fe强烈地进入镁方铁矿之中。

通过辐射方式的热传输对处高温高压下地幔中的热流作出重要的贡献。高温高压下的光谱学研究指出,地幔矿物中的 Fe^{2+} 含量影响地球内部的有效辐射热导率。镁橄榄石的辐射热导率随温度升高而增大,因而对上地幔中的热流作出贡献。然而下地幔中含 Fe^{2+} 的镁方铁矿和钙钛矿相则对地球内部的辐射热传输起负面影响,但增大了下地幔的电导率。

(4) 行星表面的化学成分

Apollo 和 Luna 月球飞行采回的月岩样品分析资料、航天飞船载往火星和金星上的仪器的就地分析,以及地球上搜集到的陨石分析资料表明,过渡金属元素的丰度有相当大的变化,这可能是类地行星的不同演化历史所致。金星表面具有和地球相似的 Fe、Ni 地壳丰度,火星表面则较富铁。某些月海玄武岩富钛。这些类地行星的风化层的氧化状态表现为 $\text{Fe}(\text{II})$, 以及月球上的 $\text{Ti}(\text{IV})$, 火星可能还有金星上的 $\text{Fe}(\text{II})$ 。

近年来发现,测定太阳光从行星表面透入风化层物质而反射(体反射或漫反射)的光谱,并与造岩矿物的可见光谱及近红外光谱相比较,即可对类地行星表面风化层的化学成分和矿物成分进行遥感分析。根据遥感光谱测定结果,已将月球高地中的苏长岩、撞击月坑(Copernicus 坑)中心高峰中的橄长岩,以及高钛和低钛月海玄武岩的分布绘制在月球表面图上。与小行星的反射光谱进行对比指出,灶神星是玄武岩质无球粒陨石之源。

3 量子地球化学的发展方向和主要研究领域

量子地球化学的学科性质、研究对象和目的,及其发展历史和科学意义,已经展示出这一学科的今后发展方向和主要研究领域。为避免内容上的重复(请参阅第二节),仅作一扼要的陈述。

3.1 晶体结构

(1) 局域分子簇群模型:利用 Hartree-Fock-Roothaan(SCF)簇群结合构形相互作用(CI)进行计算,对于只包含主族元素的矿物(如 Mg_2SiO_4 等)已经获得和实验吻合较好的局部结构特征。在这一领域中最迫切需要的是发展和制定簇群选择和嵌埋(cluster selection and embedding)的系统步骤,借以对所得结果作更好的定性解释,更广泛和有效地应用最新的量子化学研究成果。

(2) 非局域模型:近年来在应用非局域电子模型于固体方面也取得了重要进展。利用很准确的能带理论的方法(如伪势法等)即使对于复杂的固体也可得到准确的晶体结构。今后这些方法肯定也可应用于较简单的硅酸盐和硫化物矿物。利用分子动力学—密度—函数相结合的方法也可以有效地计算复杂固体的晶体结构并研究其结构性质。采用原子球体近似的处理方法可以很好地模拟高度对称和紧密堆积的固体。利用改进的电子气模型(MEG)可以获得准确的晶体结构,确定以 Mg—O 和 Al—O 键为主的矿物的体积弹性模量。

(3) 含过渡金属元素的矿物:这类矿物的量子力学研究程度还不高,为了计算其结构和谱学性质就必须确定 Hartree-Fock-Roothaan 等方法的准确度和效率。

3.2 化学元素的地球化学分布和分配

通过近年来的量子力学研究,关于化学元素的地球化学分布和分配方面的许多根本问题已接近于解决。现在已逐渐了解到元素不同分布的根本原因,在于固体中化学键键型的差异(比如 Fe—S 键不同于 Fe—O 键,Fe—O 键又不同于 Mg—O 键等等)。此外,通过量子力学计算确定了定量的能量差异之后就可以进一步研究并确定分配系数,从而在理论上解决了化学

元素在不同相之间的分配问题。在这一方面今后有待解决的主要问题是找出一些理论性的方法,它们在处理不同键型或结构类型时具有相同的准确度。这一问题的解决对物理学上不同相(例如结晶固体和熔体)的对比尤为重要。

在上述理论研究取得重大进展的基础上,今后就要应用其成果进一步开展地壳、地幔、地核中元素的分布分配研究及行星表层化学成分遥感检测。

3.3 含矿水热流体中金属物种的形成(speciation)及其稳定性研究

在一定的温、压范围内,热水溶液中广义金属物种的形成、结构及其稳定性对于成矿热液中金属的运移、反应和沉淀机理,即热液矿床的成因具有关键性的意义。为此首先必须对金属阳离子 M^{n+} 进行 $M^{n+}-H_2O$ 距离($M-O$ 键长)、 $M^{n+}-H_2O$ 键能和 $M^{n+}(H_2O)_m$ 水化能的量子力学计算,并将其推广到 M^{n+} 和水溶液 Cl^- 、 H_2S 、 HS^- 和 CO_3^{2-} 或硅酸盐熔体中的 SiO_4^{4-} 等其他阴离子物种间的相互作用。此外,由于若干种金属阳离子的齐聚物物种(如金属的氧化物和硫化物物种)在成矿溶液中比单一金属阳离子物种更为重要,因此对于这类齐聚物物种的研究也是必不可少的。

配合物中的化学键最好用分子轨道理论进行研究。利用光谱技术和 MO 的量子力学计算可将现代的电子结构理论应用于金属配合物,并综合利用硬-软酸-碱理论、配位场效应和相对论效应作进一步研究;此外还必须考虑温、压效应的影响。

3.4 矿物表面

矿物表面在晶体结构和电子结构方面均和整体物质有所不同。自然界中的许多反应现象都发生于矿物表面;矿物表面反应性的研究对于许多地球化学现象的发生具有重要意义。矿物表面的研究领域和化学家对于催化、离子交换及吸附作用的研究有许多共同点,因此两方面的研究可以相互促进。这些研究还可以密切矿物学、地球化学和材料科学间的联系。开展这一领域的工作必须将量子力学计算和多种光谱方法、电子衍射、扫描电子显微镜和扫描隧道显微镜等实验新技术相结合。最近几十年来已在半导体物理、化学催化和金属腐蚀等领域广泛开展固体表面研究,但目前对于矿物表面尚缺乏专门的研究,而固体表面研究在地球化学中有广阔的发展前景。

3.5 比较晶体化学和能量学研究

1912年劳埃发现晶体产生 X 射线的衍射现象,这一发现使固态科学发生一场革命。他指出,晶体具有一种以 X 射线波长的数量级为单位而重复的周期性结构。此后不久就发明了利用衍射 X 射线的位置和强度来推断晶体结构的方法。40年来许多 X 射线结晶学家应用这些方法来研究和解决新的晶体结构(即确定未知的原子拓扑学)。大约到 50 年代中期,大多数常见的无机结构类型获得了解决;出现了 X 射线结晶学。

随着愈来愈多晶体结构的揭示,许多结晶学家逐渐转移了他们的研究目标。原子拓扑学研究被化学键和电子结构的详细研究所代替,其中对于类质同像置换所引起的微小结构差异引起了普遍的关注。在许多固溶体中某种特定晶体结构的晶格参数的细微改变与置换原子及被置换原子间的电子结构差异有关。这种“比较”结晶学导致晶体化学思想的产生,涉及离子半径的周期性、离子半径之比对于配位数的影响,以及某些原子拓扑的几何极限等。嗣后这种思想的演变在结晶学中逐渐形成了另一个分支学科——晶体化学。

近二三十年来,对非常温、常压条件下结晶状态的了解引起了固态科学研究工作者的广泛兴趣。材料科学、固态物理学、固态化学和固态地球科学全都面临着超常温、压条件下结晶物质

的性质和行为问题。现有的研究工作已经发现热膨胀和压缩都能引起结晶物质内部原子位置和晶格的微细改变。这就要求对某种特定类型的晶体结构随温度、压力和成分而改变进行比较研究。比较结晶学的这一新发展导致“比较晶体化学”^[29]的诞生。概括说来,它主要研究晶体结构随温度、压力和成分的改变。

晶体结构随温度、压力和成分的改变可以预测固体物质在高温高压条件(例如地幔条件)下的性质和行为。前者如摩尔体积、压缩性和晶体场能等。后者则如固-固相平衡的预测。如果已知某种相转变受结构参数控制,则根据指定的温度、压力和成分下的预测结构即可推演相平衡。应该指出,固-固相平衡的预测是对固态科学的严峻挑战。虽然数千个相转变研究已经有成功的实验记载,但结晶物质的稳定性研究却十分困难。然而运用比较晶体化学的原理和方法就可以预测具有几何上有限结构的某些结晶物质的稳定性。当连续改变温度、压力或成分,使毗邻的结构要素(如多面体)达到临界的极限大小时,这种结晶物质就可能发生相转变。固-固相转变对于研究地球内部固体的物性和行为具有十分重要的意义。

比较晶体化学研究的难度很大。它是高温结晶学、高压结晶学和晶体化学的高度综合。首先,温、压和成分改变将引起晶格参数的变化,为此必须对晶格的微细改变作三维空间的系列对比研究。其次,温、压和成分改变将导致化学键和电子结构的相应改变及能量学的变化。因此,比较晶体化学研究必须将实验研究和理论研究紧密结合起来。实验研究的进展与近年来实验装置和设备的发明与完善分不开的。首先是小型和稳定的电阻加热装置和钻石砧压力室的研制。这些装置能使单晶在进行一次X射线实验的数日内、在恒定的高温、高压下保持稳定的位向。自动化的晶体衍射仪系统和结晶学软件及高速计算机相结合就可以快速而自动化完成以往需要数月时间才能完成的任务。在理论研究方面,首先必须采用适当的簇群模型与非局域模型下的量子力学计算和模拟高温、高压矿物相的结构变化。此外还必须进行必要的能量学研究。矿物的热容和振动光谱有关,利用振动光谱可以准确地计算热容,从而将矿物的微观性质和宏观性质联系起来。此外,还可以利用量子力学计算获得系统的焓和自由能。这些研究对揭示地球深部的地球物理学和地球化学过程具有重要的意义。

3.6 矿物谱学研究

迄今对于矿物的电子结构的许多方面已进行过研究,然而在矿物谱学研究方面还有很多尚待进一步补充的工作。目前,方法技术较完善的可见和紫外吸收光谱、穆斯鲍尔谱和红外喇曼光谱都已有相当完整的资料。折射率等“经典”的矿物光学性质也已经用量子力学理论开展研究。但矿物的电子吸收谱学性质的计算还非常困难。许多矿物的光电子谱资料还非常稀少,X射线发射和吸收光谱资料也不完整。今后必须加强矿物的光电子谱学、声子谱(phonon spectra)学以及高压下过渡金属系统的可见和紫外光谱学等方面研究,以进一步完善矿物的化学键和电子结构研究,扩大量子地球化学的应用范围。

3.7 太阳星云的凝聚过程研究

虽然多年来高水准的理论已被用来预测星际气相分子(主要是烃类)的结构和谱学性质,但至今很少有人注意应用量子力学方法研究太阳星云的凝聚过程。这一领域的空缺有待填补。

3.8 “计算机实验”研究

随着量子化学和理论固态物理的深入发展,量子力学计算的方式也不断改变,近年来逐渐向“计算机实验”的方向发展。计算机实验是现有矿物谱学和结构方法的重要补充和延伸,它们可以提供一个完整的框架,借以解释固体物质的一系列性质,并且还可以揭示实验所无法模拟

和验证的物质性质,随着高速计算机和量子化学软件的更新和完善,计算机实验的成本将不断降低,为其推广提供良好的条件。

4 结束语

数十年来改善人类的生存的生活环境、缓解矿物燃料和矿产资源需求及防止和减轻自然灾害的发生,成为地球科学愈来愈迫切的重大问题。这些问题将在很大程度上和世界范围内支配着人类社会,直至跨入 21 世纪。为了及时妥善地解决这些问题,就要求人们更加深入地了解人类居住着的地球,更确切地说就是要加深对于构成地球的物质以及在地球上所进行着的各种自然过程的了解。量子地球化学的理论研究和实验(主要是谱学)研究相结合,将可提供不断改进的模型,借以解释和预测地球物质的组成、结构和性质以及地球系统的行为(物理学、化学、生物学和工艺学等过程)。由于这些问题的复杂性,近年来出现一种将地球作为一个整体,打破物理学、化学、数学、生物学和地球科学之间传统的界限进行多学科综合研究的可喜趋势,其中量子地球化学在加深人们对地球的了解中将起着愈来愈重要的作用。