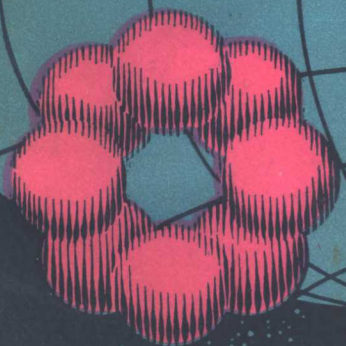
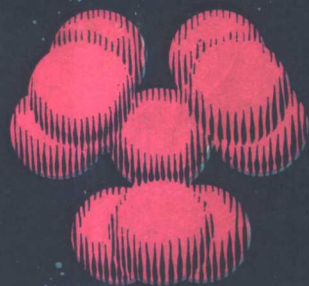
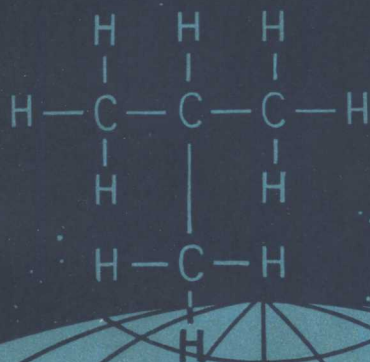


地球化学

(美) A.H.布朗洛 著



地质出版社

地球化学

〔美〕 A.H.布朗洛 著

地质出版社

1978年5月第1版

内 容 简 介

本书简明扼要地讲述了整个地球化学领域的基本知识,内容主要包括元素、同位素地质学、热力学、水化学、晶体化学、有机地球化学,以及近年来应用地球化学的原理和方法研究沉积岩、火成岩和变质岩的新成果。为便于读者掌握书中内容,每章末尾均配备了适当的习题,书后并附有全部问题的答案。

本书可供选修地球化学专业的大学生和研究生阅读,亦可作为有关科研人员的参考读物。

GEOCHEMISTRY

Arthur H. Brownlow

Boston University

Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs

地 球 化 学

〔美〕 A. H. 布朗洛 著

地质矿产部书刊编辑室编辑

责任编辑 唐静轩

地质出版社出版

(北京西四)

地质出版社印刷厂印刷

(北京海淀区学院路29号)

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

开本: $850 \times 1168^{1/32}$ · 印张: $15^{3/4}$ · 字数: 417,000

1982年10月北京第一版·1982年10月北京第一次印刷

印数1—4,006册·定价2.90元

统一书号: 15038·新839

译 者 的 话

本书前言、第一章元素、第二章同位素地质学、第三章热力学由张瑚译，第四章水化学由关绍义译，第五章晶体化学由关士英、张瑚合译，第六章有机地球化学由关士英译，第七章沉积岩由杨珊珊译，第八章岩浆岩、第九章变质岩由赫祥安译。答案由张瑚、赫祥安合译。田曰灵、张良彩和赫祥安同志分别担任了书中各章的校对工作。对于译文中的不当之处，敬请读者批评指正。

译者

1981年5月

前 言

本书是准备提供给选修地球化学基础的大学生和研究生使用的，也可以作为专业科学工作者的一本参考教材。书中涉及到整个地球化学领域。我设想读者和地质学、矿物学、化学和微积分学有过一些接触。即使如此，我也只在第三章中引用了很少的一点化学基础知识和较多的微积分学。

在介绍元素的一章之后，每一章都用来探讨地球化学的一个专门领域。书中复习了有关的化学定律和原理，概述了一些基本资料并举出了它们在地质学问题上实际应用的例证。第二章和第三章分别论述了同位素地质学和热力学，这两个重要课题也被结合到本书的其余部分。最后三章则把前几章讲述的内容全部应用到有关沉积岩、火成岩和变质岩的研究方面去了。

充分讲授本书所提出的全部材料，需要两学期的时间。但本教材也可用于一学期的“软岩石”地球化学课程或一学期的“硬岩石”地球化学课程（前者需涉及第一、二、三、四、六、七章；后者需涉及第一、二、三、五、八、九章）。我要强调一下每章末尾习题的重要性。我们的经验是，在要求学生们把地球化学原理应用于解决具体问题之前，他们并不真正懂得这些原理。全部习题的答案均列于本书结尾。我在全书中使用的是 cgs 制（厘米克秒制）单位，而没有使用国际单位制中的 mks 制（米公斤秒制）单位。表3—1概述了旧的单位制并与国际单位制进行了对比。

本书的编著工作开始于波士顿大学给予我的一次休假期。我任教的地球化学班的学生们为改进原稿提出过许多建议。我的一些朋友和同事分别审阅了各章，他们的意见很有助益。在此谨向他们致以衷心的感谢。

A. H. 布朗洛

于马萨诸塞州，波士顿

目 录

第一章 元 素.....	1
原子的电子结构.....	1
原子的激发.....	7
周期表.....	13
元素的丰度.....	15
元素的地球化学分类.....	32
小 结.....	34
问 题.....	34
第二章、同位素地质学.....	39
同位素和周期表.....	39
放射性和地质年代学.....	40
铷-锶系统	46
铀-钍-铅系统.....	50
钾-氩系统	60
放射性碳 (^{14}C) 系统.....	64
稳定同位素和地质学.....	66
氧的同位素.....	72
硫的同位素.....	75
碳的同位素.....	77
小 结.....	78
问 题.....	80
第三章 热力学.....	85
发展史.....	85
基本概念和术语.....	87

热力学第一定律.....	91
熵和热力学第二定律.....	96
吉布斯函数.....	102
平衡和平衡常数.....	106
化学势、逸度和活度.....	112
相 律.....	119
相 图.....	123
小 结.....	129
问 题.....	131
第四章 水化学	138
水的性质.....	138
溶液和溶解度.....	140
pH	149
氧化和还原(Eh)	150
自然环境的 Eh和pH.....	161
Eh-pH 曲线	164
高温和高压下的水.....	171
水反应动力学.....	174
水分析的评价.....	175
天然水的特性.....	183
小 结.....	190
问 题.....	192
第五章 晶体化学	198
固体的性质.....	198
键合力.....	200
共价半径和离子半径.....	204
晶体结构.....	215
晶胞组成.....	226
固溶体.....	229
晶质溶液的热力学.....	231

有序—无序性.....	234
多形现象.....	237
矿物中的痕量元素.....	240
小 结.....	245
问 题.....	247
第六章 有机地球化学	253
有机化学.....	253
自然界存在的有机物质.....	254
碳的循环.....	261
痕量元素的循环.....	263
海水及海洋沉积物的有机化学.....	266
淡水和非海洋沉积物的有机化学.....	270
生命的起源.....	271
沉积岩石.....	277
煤.....	280
石 油.....	284
小 结.....	290
问 题.....	292
第七章 沉积岩	300
岩石成分和矿物学.....	300
化学风化.....	310
风化作用引起的成分变化.....	317
粘土矿物.....	323
土壤和沉积物.....	329
碳酸盐沉积物.....	331
成岩作用.....	335
蒸发岩.....	343
现代沉积环境.....	347
问 题.....	360
第八章 岩浆岩	369

产状和成分.....	369
微量元素和同位素.....	375
分类和地球化学术语.....	378
硅酸岩熔体的结晶作用.....	383
岩浆岩的化学研究.....	397
岩浆的起源.....	413
问 题.....	420
第九章 变质岩	428
成因和分类.....	428
变质作用的变量.....	430
变质岩的性质和反应.....	434
变质带和变质相.....	437
区域变质作用和板块构造.....	442
矿物组合的图解表示法.....	445
常见岩石类型的变质作用.....	448
接触变质岩实例.....	453
区域变质岩石实例.....	458
问 题.....	467
答案	475

第一章 元素

地球化学涉及元素的丰度和分布。元素是由原子核具有一定正电荷的某种特定原子所代表的物质。各种元素的丰度和分布情况取决于其物理性质和化学性质。这些性质又取决于原子的电子结构，并随着原子的核电荷数（即原子序数）而有规则地变化着。随着原子序数的递增，元素特性周期性地重复出现，元素周期表即反映了这种周期性（图1—1）。对周期表的充分了解是地球化学各个方面的基础。

原子的电子结构

原子由包含质子和中子的原子核以及围绕原子核的电子构成。根据广泛的实验资料，根据近代原子核概念，人们把电子看作是可能存在于原子核周围的任一距离上，但最可能存在于某些低能级的轨道上或电子层中。在这些电子层中，电子存在于不同的亚层内。隶属于同一个亚层内不同轨道的电子通常具有不同的特性。

在原子结构的这个模型中，应用了量子力学原理。量子力学原理的应用之一是，为原子吸收和发射辐射能的方式提供了解释。当一个原子吸收或发射辐射能时，它所吸收或发射的能量相当于一个电子变到不同能级时所涉及的能量。量子力学的一个基本方程式（Schrödinger 波动方程式）把原子的能量与其电子的所在位置和能级联系了起来。可以根据波动方程把这些电子的最稳定能态（可能的能级）计算出来。所得到的答案主要说明了原子在稳态（即不发射或吸收辐射能）的条件下，其电子的分布情况和空间位置。当一个电子从一个亚层跳到另一个亚层时，如果这个电子到达的是一个能级较低的亚层，则以电磁辐射的形式释放出能量；如果这个电子到达的是一个能级较高的亚层，则以电

图 1-1 元素周期表

图 1-1-1 元素周期表

磁辐射的形式吸收能量。用光栅或棱镜使这种辐射色散，就构成由谱线组成的光谱（图1—2）。可以把这些谱线的特性和位置与原子中各个不同的电子层、亚层及轨道联系起来。

根据量子理论，我们用四个量子数描述一个电子的状态：

（1）主量子数 n ，它决定电子所在的电子层；（2）次量子数 l ；它决定相应电子层内的亚层；（3）磁量子数 m ，它决定相应亚层内的轨道；（4）自旋量子数 s ，它规定电子自旋所可能采取的两种方式之一。Neils Bohr在1913年提出的氢原子理论假设电子具有圆形的轨道，他原来的量子数 n （即主量子数）反映了一个圆形轨道的半径。在进行了更多的光谱测定后，事情搞清楚了。原来，还可能存在着椭圆形轨道，原子核就位于它的一个焦点上。随后引入了一个副量子数或次量子数（ l ），以描述给定的椭圆的形状。这样，与某一特定主量子数有关的各个亚层，就具有彼此稍稍不同的形状和能量。在外加磁场的作用下，圆形或椭圆形轨道的平面在空间只能具有一定的方位（由于每一个运动着的电子所产生的磁场）。每个方位不同的轨道平面所代表的能态稍有差异。磁量子数 m 就标志着这些可能存在的不同轨道。最后，电子在围绕原子核转动时，也绕着它自己的轴自旋。自旋量子数 s 即标志着电子的自旋方式。上述不同类型的电子运动被用来说明最初通过高分辨力光谱仪用实验方法鉴别出来的不同能态。换句话说，元素的光谱可解释为，只容许（量子化的）某些类型的运动。

量子理论的某些原理被用于描述元素的电子结构。结构原理（或填充原理）表明，按照亚层能量增长的顺序，电子被分配到不同的轨道上去。在图1—3中列出了四种可能亚层的相对能量的表示方法。它们被标记为 s, p, d 和 f 。应用波动方程式，结合原子光谱的实验室研究结果，已经确定了每个电子层（1、2、3，等等）中这些亚层的能级的相互关系。泡利不相容原理表明，一个轨道最多只能由两个电子所占据，而且这两个电子必定按照相反的方向自旋。泡利原理的另外一种表达方式就是：不可能有两个

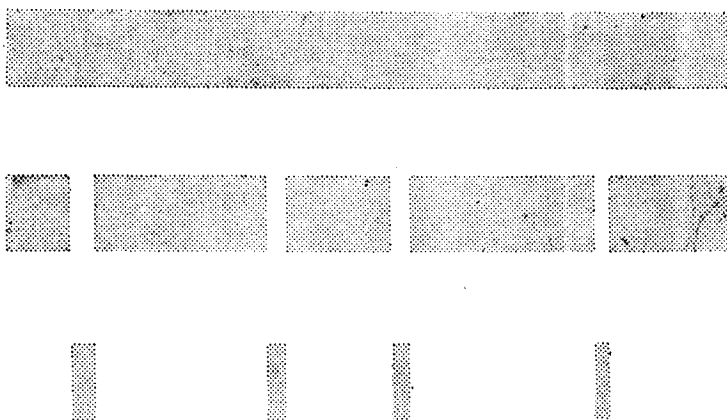


图 1—2 不同类型的光谱。上端的连续光谱是光线所通过的光谱仪狭缝的一系列不间断的影像。这种光谱来自热的固态或液态物体。在固体或液体中，原子实际上是互相接触的，它们不能独立地活动。因此，辐射固体或液体能够发射出各种波长的电磁波。与此相反，气体中的原子彼此之间有较大的距离，因而能够独立地辐射和吸收，发出只包含少数波长的光谱。所以气体原子所产生的线光谱反映了这些原子的特征。每一条谱线都是光谱仪狭缝的一个影像。图中间的吸收谱线是白光射过冷的气体时形成的。这些谱线比它们任何一边的连续光谱的强度都小。来自太阳主体的光线发出一种连续光谱，当后者穿透太阳表面上空一层较冷的气体时，气体中的原子就吸收它们的特征谱线。利用这种现象可以确定太阳大气层的组成。据信，太阳大气层代表太阳的外部物质。图下部的发射谱线是通过激发气体的原子而产生的。这种谱线比背景的程度大。谱线的位置取决于原子外层电子的数目和排列方式。以上光谱被表示为负像（根据密执安大学P. W. Merrill 所著“Space Chemistry”，1963年版，24页）

或更多的电子在同一时间以同一状态存在。如果，正象在矿物和其它固体中的那样，用一个外加磁场作用在个别原子的电子上，那么其轨道就以略微相异的能级和不同的空间位置存在（图 1—4）。这样就存在着三种不同的 p 轨道，每个 p 轨道具有两个电子，而每个 p 轨道又具有不同的空间位置。（ s 亚层只具有一个轨道，而 d 亚层具有五个轨道， f 亚层具有七个轨道。）洪特规则陈述，在这些轨道的每一个轨道中都有一个电子进入以后，它们中的任何一个轨道才能拥有两个电子。这条规则还要求，单独占据各个轨道的诸电子以同一方向自旋。

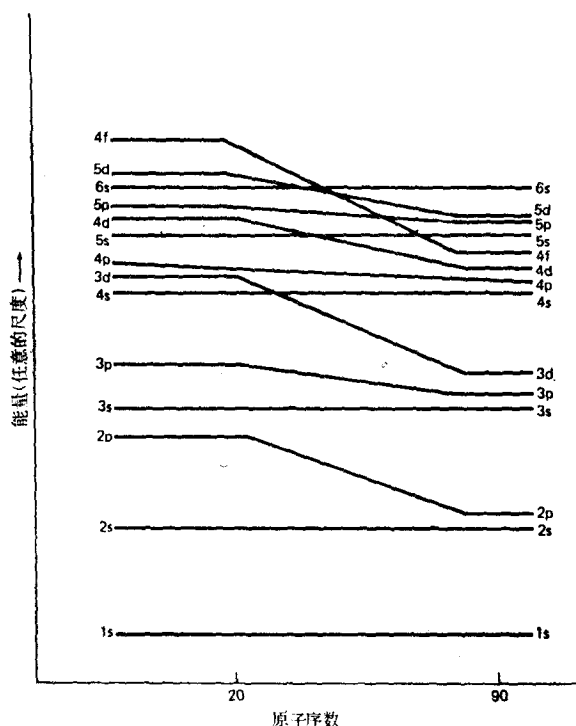


图 1—3 作为原子序数函数的亚层能级的变化
(根据剑桥大学R. C. Evans所著“Crystal Chemistry”, 1964年第二版, 19页)

能量的相互关系使得任何一个电子层内可容纳的最多电子数等于 $2n^2$ 。因而最里面的，即第一个电子层，可以拥有 2 个电子；第二层 8 个电子；第三层 18 个电子；第四层 32 个电子；第五层 50 个电子，等等。从原子核向外，各电子层的编号为 1、2、3、4、5、6、7，或用英文字母 K、L、M、N、O、P 和 Q 表示。按照亚层能量递增的次序，不同亚层的电子被标示为 s、p、d 和 f 电子。任一特定的电子可用表示其所占据的主电子层的数字、表示其亚层类型的字母以及表示其轨道的下角标来标明。举例来说， $3p_x$ 电子处于从原子核向外数的第三电子层（M 层）内，在 p 亚层的 p_x 轨道上。从原子核向外，每个电子层中轨道的数目逐步增加。K

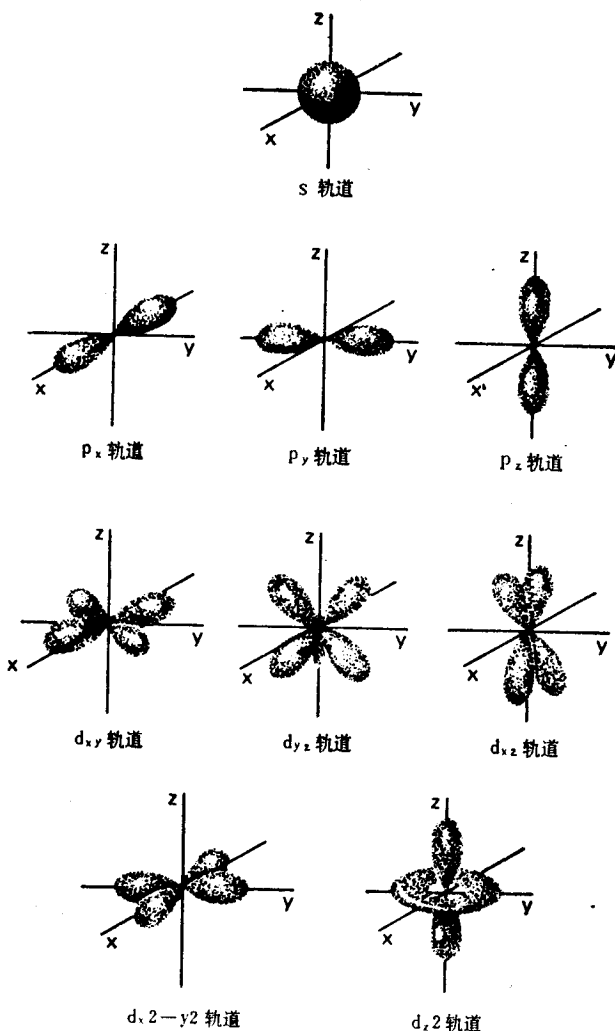


图 1—4 各类原子轨道的电子云的“形态”
 (根据 W. S. Fyfe 所著“Geochemistry of Solids”, 1946, Mc Graw-Hill
 图书公司出版)

电子层只具有一个 s 轨道, 而 M 电子层具有一个 s 、三个 p 和五个 d 轨道。其中每一个轨道能容纳两个电子。当没有外加磁场作

用于单个原子时，在同一特定电子层内，已知亚层 (s 、 p 、 d 、 f) 的所有轨道都具有相同的能量。

需要强调的是，每一个亚层代表一个不同的能级，而且这些能级可以随着原子序数改变。原子序数 15 与原子序数 90 对比， $2p$ 亚层的能级是不相同的 (图1—3)。在给定的电子层中，各亚层间的能量差可以相当大。一个电子层的亚层可能比离原子核再远些的另一电子层的某一亚层具有较高的能级。例如，当原子序数较低时，电子在进入 $3d$ 亚层前会先进入 $4s$ 亚层。这种能级交错的一个重要结果就是，原子的最外电子层永远不能包含 8 个以上的电子。电子随着原子序数的增加而填入各亚层，其一般顺序是 $1s$ 、 $2s$ 、 $2p$ 、 $3s$ 、 $3p$ 、 $4s$ 、 $3d$ 、 $4p$ 、 $5s$ 、 $4d$ 、 $5p$ 、 $6s$ 、 $5d$ 、 $4f$ 、 $6p$ 、 $7s$ 、 $6d$ 、 $5f$ 。

元素基态 (最低能量状态) 的电子结构列于表1—1中。这张表说明，在各元素的外电子层中，相似电子分布周期性地重复出现。锂、钠、钾、铷、铯、钫系列就是一例。这几种元素的最外电子层中都有一个电子，而且除了锂以外 (它只有三个电子)，这几种元素的两个外部电子层都是类似的。元素的许多性质只取决于单个原子的电子结构。一个重要的例子就是原子键合的特征，这种特征通常取决于最外层电子。电子结构相似的元素，它们所形成的化合物在物理-化学性质方面也显示出相似性有关成键规律对决定固体特性的作用，将在第五章中进一步讨论。

原子的激发

如上节所述，原子能够以最低能量的基态存在，也能够以一系列的激发态存在。激发态系由增加原子中电子能量的方法产生。产生激发态的一个方法就是用电子、分子、离子或其它粒子去碰撞原子。应用这种方法，可以测量从气态元素的原子中分离出一个电子所需的能量。这一原子被称为离子化原子，其所需要的能量叫做电离势 (第一电离势和第一个电子的分离有关，第二

表 1—1 元素基态的电子排列

周 期	元 素	原 子 序 数	K		L		M			N				O				P			Q
			1 s	2 s	2 p	3 s	3 p	3 d	4 s	4 p	4 d	4 f	5 s	5 p	5 d	5 f	6 s	6 p	6 d	7 s	
1	H He	1 2	1 2																		
2	Li Be B C N O F Ne	3 4 5 6 7 8 9 10	2 2 2 2 2 2 2 2	1 2 2 2 2 2 2 2																	
3	Na Mg Al Si P S Cl Ar	11 12 13 14 15 16 17 18	2 2 2 2 2 2 2 2	2 2 2 2 2 2 2 2	6 6 6 6 6 6 6 6	1 2 2 2 2 2 2 2															
4	K Ca Sc Ti V Cr Mn Fe Co Ni Cu Zn Ga Ge	19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32	2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2	2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2	6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6	2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2	6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6	1 2 1 2 3 5 6 7 8 10 10 10 10	2 2 2 2 2 1 2 2 1 2 2 2 2												