

YUANSUBIAOSHENGDIQIUHUAXUEZHENGLILUNJICHU
元素表生地球化学特征及理论基础

张虎才 编著
兰州大学出版社

元素表生地球化学特征 及 理 论 基 础

张虎才 编著

兰州大学出版社

内 容 简 介

本书是在系统总结国内外研究成果基础上编写而成的。其内容以元素表生地球化学作用为主,探讨了元素在地球表生环境系统中的分布特征、迁移行为、赋存状态和演化规律,阐述、分析了元素表生地球化学的应用基础及基本问题。全书共九章,前四章系统、全面而又自成体系地介绍一般元素的表生地球化学特征,以及微量元素、稀土元素、稳定同位素的理论基础、研究方法、研究结果和存在问题;后五章系统地介绍风化作用、沉积作用过程中的地球化学及环境地球化学。最后二章,重点介绍了常见粘土矿物地球化学和铁及铁(磁)矿物地球化学。书中选取了大量的代表性图表和丰富的原始数据,并在每章之后附有一定数量的《思考问题》。

本书可作为从事表生地球化学特别是第四纪研究工作者及科研、教学人员的工具书或参考书,亦可作为地质院校第四纪地质与自然地理专业高年级本科生和研究生的教材或参考书。

责任编辑:杨惠玲

封面设计:张友乾

元素表生地球化学特征及理论基础

张虎才 编著

兰州大学出版社出版发行

(兰州市天水路 308 号 电话:8617156 邮编:730000)

兰州大学印刷厂印刷

开本:787×1092 毫米 1/16 印张:29

1997 年 7 月第 1 版 1997 年 7 月第 1 次印刷
字数:706 千字 印数 1—1500 册

ISBN 7-311-01035-7/P · 17 定价:29.00 元

前　　言

基础理论、分析仪器与技术和思维方式的提高与发展，是现代科学技术进步的动力源泉和综合标志。纵观地球科学的发展，更是如此。

随着社会的发展、人类的进步、知识的积累、技术的提高，地球科学终于在本世纪中晚期知识爆炸的波浪中得到迅速发展。板块构造、深海钻探、极地研究、中低纬度冰川考察、黄土与沙漠研究、米兰柯维奇天文气候变化理论的复苏……，真是成果纷纷，重大发现及研究进展彼此起伏；诸子百家、五洲争鸣。瞬间，似乎一切重大问题已经都解决了，人们需要探讨全新的 Frontier 了。

然而，以高分辨率气候信息的获取为主导的深入研究，和以探讨全球气候变化过程与机理为目的的对比分析，构造（如青藏高原隆起）—气候旋回、海陆过程与能量交换及地气系统相关研究的最新结果，促使人们走向综合的时代。当我们回过头来认真的审视已有的成果时，发现其中有不少结果是那样的矛盾，存在的问题也还是相当的繁多与复杂，获得重大突破还需解决大量的关键性问题。然而，这并不否定科学研究已取得的成果，可以说我们所取得研究成就的意义不仅在于解决了需要解决的问题，更重要的是提出了更多、更深入、更复杂、更综合的问题与新的研究领域与探讨方向。这是一个面临挑战的时代，一个困境与机遇并存的时代，是一个混沌的时代。而这个混沌的时代，也正是走向高级有序——实现研究突破而进入一个新的、更高的研究层次所必须经历的时代，为达到这一目的，需要研究的问题要求地球科学工作者不但要回到那广阔无比、充满奇妙的天然实验室——野外去，上高山、走川原、下湖海，也要求人们进入用高科技武装起来的实验室中去，观九天、察人地、究古今。

同时，也必不可少的要求人们更进一步地走进理论与思维的王国，阔概宇宙方圆、微察原子径迹，“穷天人之理，通古今之变”。而要达到这个目的，我们就要做到“制万变者在于专；察万微者在于定”。从这个方面讲，研究者对于基础理论知识的掌握和持之以恒的艰苦探索便成为其所必备的基本素质。同时，我们认识到，在攀登科学高峰的道路上，没有可以达到极点的珠穆朗玛，而只有群峰迭峦的喜玛拉雅，求知、思考与探索将是我们永恒的主题。

地球作为一个完整的系统，在内外地质动力作用下各子系统不断地发生着变化和相互影响，在发展变化过程中建立着自身及相互之间的平衡并成为进一步发展的基础。地球系统发展变化的连续性、各子系统之间的相关性及变化过程中的相对平衡性为我们研究地球各子系统的物质组成、性质及特征，探讨它们的变化过程和机理提供了理论保障和物质前提。

表生环境作为地球系统中固体岩石圈、气体大气圈、液体水圈和生物圈的交合部位，是地球表层最活跃、现象最丰富，也是受影响因素最多，因而也就必然的成为最复杂的一个

特殊系统。探讨构成这个系统、记录这个系统变化历史载体之一的元素地球化学，是认识这个系统形成原因，变化过程与机理、预测变化趋势的基础，这便是我们编写《元素表生地球化学特征及理论基础》一书的原因。

本书共九章。首先，我们以常见的38种元素的表生地球化学作为第一章，目的是对这些元素的地球化学特性及其在表生环境下的地球化学行为、分布、分配、赋存、迁移规律做一系统介绍，为后面各章节深入地讨论打下基础。为了对微量元素的地球化学性质及应用研究做一全面的了解，编写了第二章；对稀土元素的讨论，构成了第三章；稳定同位素地球化学的总结与讨论形成了第四章的基本内容。在第五、六、七章中，我们以风化作用地球化学（第五章）、沉积作用地球化学（第六章）、环境地球化学（第七章）为主要内容，试图给出一个由元素迁移（平衡的打破）至沉积（稳定态的出现）到新平衡态建立（环境背景的形成）及其对人类影响的一个综合、系统过程，分析、探讨元素在地质作用大循环过程中的变化；第八章和第九章，对常见粘土矿物和铁及铁（磁）矿物进行了系统的叙述，目的是充分的体现它们在表生地球化学研究中的重要性并为对其它矿物的研究提供范例。同时，本书的一个显著特点是各章之间既相互联系又独立成章，自成体系。除此之外，对于本书编者认为有必要进行深入研究或具重要研究价值的内容和因本书编写目的、应用范围及篇幅限制而未加讨论的内容，在每章后做为《思考问题》提出，以期达到使学生在掌握了每章的基础理论之后，对具体问题开展独立思考并启发研究的目的。

《元素表生地球化学特征及理论基础》是在总结了前人大量研究成果的基础上编写而成的，这点，从主要参考文献中可见一斑。但使编者遗憾的是，在多年资料积累及编写思路的形成过程中，由于各种原因，被引用资料的作者虽然文中有所提及，但在参考文献中很多未被列出。但我想，科学家辛勤研究的成果，通过以教科书形式传授给学生，造就和启发他们的研究能力和水平、培养更多的人才，实现研究成果的传播、增值和再认识，才是科学的研究的崇高目的。

本书编写过程中，得到中科院北京地质研究所、中科院西安黄土与第四纪研究室、中科院广州地球化学研究所、中科院兰州沙漠研究所、冰川研究所、地质研究所老师及同行的鼓励与支持，兰州大学地理科学系领导给予关怀，资料室、系办公室为资料的收集、复印、整理提供了便利，兰州大学科研处、兰州大学出版社给予大力支持，施雅风先生、刘东生先生、李吉均先生、安芷生先生、王先彬先生、文启忠先生、王苏民先生、张林源先生及李嘉林教授、李万茂教授、赵希璋教授、余素华研究员、马玉贞副教授等老师、同事给予指导，审阅全部或部分稿件。在此，仅向他们表示衷心的感谢。

张虎才

1996年12月30日 兰州

目 录

前 言

第一章 一般元素表生地球化学

第一节 一般造岩元素	(1)
硅(Si)	(1)
铝(Al)	(2)
镁(Mg)	(3)
钙(Ca)	(6)
钠(Na)	(8)
钾(K)	(10)
钛(Ti)	(11)
钒(V)	(12)
铬(Cr)	(14)
锰(Mn)	(15)
第二节 铁族元素	(18)
铁(Fe)	(18)
钴(Co)	(23)
镍(Ni)	(26)
第三节 放射性元素铀、钍	(27)
铀(U)	(27)
钍(Th)	(32)
第四节 一般亲铜元素	(34)
铜(Cu)	(34)
铅(Pb)	(37)
锌(Zn)	(39)
金(Au)	(41)
银(Ag)	(42)
第五节 常见分散元素	(43)
锶(Sr)	(43)
钡(Ba)	(45)
镉(Cd)	(46)

镓(Ga)	(48)
铟(In)	(49)
铊(Tl)	(50)
锗(Ge)	(51)
第六节 卤族元素、生物元素及氢.....	(52)
硼(B)	(52)
碳(C)	(54)
氮(N)	(57)
磷(P)	(59)
氧(O)	(60)
硫(S)	(63)
氟(F)	(67)
氯(Cl)	(69)
溴(Br)	(71)
碘(I)	(74)
氢(H)	(76)
思考问题	(79)

第二章 微量元素地球化学

第一节 微量元素的概念	(80)
第二节 表生作用下微量元素的溶解、迁移和再分配.....	(81)
一、表生作用残余堆积和水成沉积物中的微量元素	(81)
二、疏松再沉积风化物中的微量元素	(83)
第三节 水圈和大气圈中的微量元素	(87)
一、世界海洋克拉克值	(87)
二、微量元素和水迁移问题及其在河水中的地球化学行为	(89)
三、河水流向海洋过程中可溶性元素的变化	(92)
四、关于溶解性微量元素从海洋中迁出的过程	(94)
五、对流层地球化学	(98)
六、微量元素在全球迁移循环中的相关联系	(102)
第四节 微量元素在沉积学中的应用	(104)
一、微量元素在古地理和古环境研究中的应用	(105)
二、微量元素在成岩作用研究中的应用	(109)
第五节 典型第四沉积物中的微量元素及其意义	(111)
一、黄土中的微量元素	(112)
二、冰碛沉积物中的微量元素	(116)
思考问题.....	(117)

第三章 稀土元素地球化学

第一节 稀土元素的一般地球化学特征	(118)
第二节 稀土元素地球化学研究方法	(121)
一、稀土元素的测试方法	(121)
二、稀土元素迁移形式的实验研究	(126)
三、分析数据的整理	(127)
四、关于常用稀土元素特征值的计算	(130)
第三节 表生作用中稀土元素地球化学	(131)
第四节 河水及海水中的稀土元素	(136)
一、REE 对海洋的补给	(137)
二、海水和河水中 REE 的存在形式	(138)
三、海水中 REE 的迁移过程	(142)
四、海洋 REE 的质量平衡	(145)
第五节 海洋沉积物中的稀土元素	(146)
一、REE 在海洋生物相中的分布	(146)
二、海洋自生成因组分中的 REE	(147)
第六节 生物圈中的稀土元素	(150)
一、REE 在植物中的分布	(150)
二、煤中的 REE	(151)
三、海洋生物相中的 REE	(152)
第七节 土壤中的稀土元素	(153)
一、土壤中的 REE 分布	(154)
二、土壤中的 REE 分布模式	(155)
第八节 黄土稀土元素地球化学	(157)
一、黄土中稀土元素的含量与分布	(157)
二、黄土中 REE 的分布模式与特点	(158)
第九节 冰碛物中稀土地球化学	(165)
一、达里加垭口末次冰期冰碛 REE 特征	(165)
二、玉龙山冰碛 REE 特征	(168)
第十节 稀土元素的经济意义及用途	(170)
一、稀土元素在地壳中的丰度和矿物	(171)
二、稀土矿床的地质特征	(171)
三、REE 的世界储量和资源	(175)
四、稀土元素的用途	(176)
思考问题	(183)

第四章 稳定同位素地球化学

第一节 基础理论、概念及分析方法	(184)
------------------	-------

一、概念	(184)
二、质谱分析方法及基本原理	(186)
三、同位素稀释分析方法	(188)
四、氢、氧、碳、硫的同位素分馏机理	(189)
第二节 氢、氧稳定同位素	(191)
一、大气圈中的氢、氧同位素组成	(191)
二、水与水蒸汽中的氢和氧	(192)
三、雪与冰的稳定同位素研究	(195)
四、大洋水中的稳定同位素组成	(199)
五、古温度测定法	(201)
六、沉积岩中的氢、氧稳定同位素	(208)
第三节 碳稳定同位素	(210)
一、大气中降水的碳同位素组成	(211)
二、现代生物圈中的碳同位素	(211)
三、海水的碳同位素组成	(212)
四、海相与非海相碳酸盐碳同位素组成	(213)
第四节 碳、氧稳定同位素在地学研究中的应用问题	(214)
一、碳酸盐(岩)的稳定同位素	(214)
二、碳氧稳定同位素在碳酸盐沉积环境研究中的应用	(216)
三、碳氧同位素在碳酸盐成岩环境研究中的应用	(219)
四、氢氧稳定同位素在白云岩研究中的应用	(221)
五、氧稳定同位素在硅质岩研究中的应用	(226)
六、稳定同位素在磷质岩研究中的应用	(228)
七、稳定同位素在粘土岩研究中的应用	(230)
八、稳定同位素在古环境研究中的应用问题	(233)
第五节 硫同位素	(236)
一、大气降水的硫同位素组成	(237)
二、硫同位素的生物成因分馏作用	(237)
三、现代沉积物中硫同位素组成	(238)
四、化石燃料的硫同位素组成	(239)
五、自然硫矿床及其硫同位素组成	(240)
六、海相硫酸盐的同位素演化	(241)
思考问题	(242)

第五章 风化作用地球化学

第一节 风化作用的类型	(244)
一、物理风化作用	(244)
二、化学风化作用	(246)
三、生物风化作用	(250)

四、指示介质环境氧化或还原的某些矿物学标志	(253)
第二节 元素的风化分异和风化作用的阶段性及分带性	(254)
一、元素的风化分异	(254)
二、风化作用的阶段性	(254)
三、风化作用的分带性	(255)
第三节 主要造岩矿物在风化带中的稳定性	(256)
第四节 风化产物和母岩在风化过程中的变化	(258)
一、风化产物	(258)
二、母岩在风化过程中的变化	(260)
三、影响风化作用的因素	(260)
第五节 岩石风化壳及风化壳地球化学	(263)
一、风化壳的类型	(264)
二、风化壳发育的阶段性和平带性	(268)
第六节 土壤地球化学	(270)
一、土壤的形成和土壤剖面的发育	(270)
二、几种主要类型土壤的地球化学特征	(272)
思考问题	(277)

第六章 沉积作用地球化学

第一节 现代气候分带及表生条件下元素的分布特征	(278)
第二节 物质搬运和沉积过程地球化学	(284)
一、水的机械搬运与沉积作用	(285)
二、风的搬运作用	(296)
三、冰的搬运与沉积作用	(299)
四、浊流的搬运与沉积作用	(299)
五、生物的搬运与沉积作用	(302)
六、搬运过程中碎屑物质的变化	(303)
第三节 物质搬运和沉积过程中的地球化学行为	(304)
一、风化产物的搬运形式及与元素迁移的关系	(304)
二、溶解物质的搬运与沉积作用	(307)
三、沉积过程的一般规律和元素迁移分异	(313)
第四节 沉岩作用的地球化学过程	(316)
第五节 沉积地球化学相的概念	(319)
第六节 沉积岩中元素的一般分配规律	(319)
思考问题	(324)

第七章 环境地球化学

第一节 环境地球化学研究的发展及现状	(325)
--------------------	-------

第二节 环境、微量元素与人体健康	(326)
一、环境	(326)
二、元素的分类	(327)
三、缺乏和过量供给	(328)
四、环境地球化学食物链	(329)
五、化学元素之间的相互作用——元素对	(330)
六、生物体中微量元素与土壤及基岩的关系	(330)
第三节 环境中元素的含量与分布	(331)
一、环境背景值的研究	(331)
二、元素区域分布(背景值)的研究	(337)
三、元素的垂直分布及随时间的变化	(346)
四、环境中元素存在形态的研究	(349)
第四节 环境地球化学与地方性疾病	(353)
一、主要的地方病类型及与地质、地球的化学关系	(354)
二、黄土区地方性疾病的研究意义	(366)
三、环境地球化学的应用实例	(367)
思考问题	(368)

第八章 常见粘土矿物地球化学

第一节 粘土及粘土矿物的一般特征	(369)
第二节 粘土矿物的成份及分类	(371)
一、粘土矿物的晶体结构与分类	(371)
二、主要粘土矿物的特征	(373)
第三节 粘土矿物分析方法	(384)
一、X射线衍射分析	(384)
二、热分析	(385)
三、穆斯堡尔谱分析法	(386)
四、电子显微镜研究	(387)
五、粘土矿物的光性测定	(387)
六、染色法	(388)
第四节 粘土矿物的演化及矿物组合的意义	(388)
一、粘土矿物的演化	(388)
二、粘土矿物组合及其意义	(388)
三、粘土积累指数及其应用	(389)
第五节 关于黄土中粘土矿物研究	(389)
一、黄土中粘土矿物的来源	(389)
二、成岩作用对黄土粘土矿物的影响	(391)
三、粘土矿物所揭示的黄土与古土壤形成的环境	(393)
思考问题	(394)

第九章 铁及铁(磁)矿物地球化学

第一节 铁的表生地球化学特征	(395)
一、铁在风化作用中的地球化学行为	(395)
二、铁在沉积作用及沉积物中的地球化学特征	(403)
三、铁在天然水中的存在与搬运形式及分布规律	(410)
四、铁的表生地表化学环境及 Eh、pH 图解	(422)
五、铁的表生地球化学循环及在不同地质时代中的演变	(426)
第二节 铁的生物地球化学	(427)
一、铁在陆生植物中的地球化学	(427)
二、铁在海洋生物中的地球化学	(428)
三、铁在生物软组织及骨质硬组织中的产出及其生理作用	(428)
四、微生物在铁的氧化与还原中的作用	(429)
五、铁细菌及其对铁的溶解与沉积作用	(430)
六、趋磁菌(Magnetotactic Bacteria)的一般特征、研究现状及应用前景	(434)
第三节 铁(磁)矿物的主要类型及其地球化学性质	(437)
一、磁铁矿	(437)
二、磁赤铁矿	(439)
三、赤铁矿	(440)
四、菱铁矿	(442)
五、针铁矿	(443)
六、纤铁矿	(444)
七、钛铁矿	(445)
第四节 铁磁矿物分析方法	(445)
一、光性分析	(446)
二、铁磁矿物的穆斯堡尔分析法	(446)
三、几种铁磁矿物的穆斯堡尔参数	(453)
思考问题	(454)
主要参考资料	(455)

后记

第一章 一般元素表生地球化学

元素地球化学不但是地球化学这门独立的学科的重要组成部分和地球化学传统研究方向之一,也是利用地球化学研究方法进行具体实际问题分析研究的基础。只有比较深入、系统、全面地了解了单个元素的地球化学特性及其在表生环境下的地球化学行为——分布、分配、赋存、迁移规律,才能根据元素分析结果探讨它们的演化规律及其代表的地质意义。基于以上基本思想,我们把表生条件下的元素地球化学特征作为第一章。根据本书编写的目的及应用范围,我们并没有包括所有元素,因而本章称为“一般元素表生地球化学”。

第一节 一般造岩元素

硅(Si)

硅位于元素周期表第三周期第四主族,它有3个稳定的同位素,其相对丰度分别是 Si^{28} —92.18%, Si^{29} —4.71%, Si^{30} —3.12%,有一个放射性同位素 Si^{32} 。硅的地球化学参数列于表1—1。

表1—1 硅的地球化学参数

元素	原 子 序 数	原原子量	原子体积 ($\times 10^{-6}\text{m}^3/\text{mol}$)	原子密度 (g/cm^3)	电负性	电子 构型	熔点 ($^\circ\text{C}$)	沸点 ($^\circ\text{C}$)	地壳丰度 ($\mu\text{g/g}$)
Si	14	28.09	12.1	2.33	1.9	$3s^23p^2$	1 410	2 355	281 500
地球化 学电价	原子半径 [\AA (12配位)]	共价半径 (\AA)	离子半径 [\AA (6配位)]	电离势 (eV)	离子 电位		还原电位 (V)		EK值
-4,+4, (+2)	1.176	1.126	0.42(+4) 2.71(-4)	8.149	9.5 (+4)	$\text{SiF}_6^{2-} \longrightarrow \text{Si} + 6\text{F}^-$, -1.2;			8.60 (+4)

一般来讲,根据在风化作用过程中的行为,二氧化硅和硅酸盐矿物可划分为以下三种不同的类型:1)易于溶解的硅酸盐(如橄榄石、辉石和角闪石等),在土壤剖面中将首先被分解。2)不易分解而易转变为粘土矿物的硅酸盐(如长石和云母),其抗风化能力以钾长石比斜长石强,钠长石比富钙长石的变种强。3)轻度溶解的矿物(如石英),这类矿物在所有其它矿物分解或转变为粘土以后,由于它的溶解度很低,分解得极其缓慢仍可保留在土壤剖面中。

表生带中的水、氧和碳酸都是促使硅酸盐矿物和石英分解的重要因素。当硅酸盐的结晶

格架被破坏时,最初分解出来是硅氧的水溶胶,也就是说在自然水中硅主要是以未离解的硅氧分子形式存在,只有在碱性的水中才能出现硅酸根 HSiO^- 的离子。

在自然界中水溶胶因含有各种杂质元素而形成具有黄、褐、红、绿、黑等各种颜色的蛋白石变种。在 $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 型的蛋白石中,虽然凝胶的质点与石英相似,但它的特性与石英晶体不同。所以蛋白石与石英比较,更接近玉髓的特点。

各种自然水几乎都是可溶性 SiO_2 的不饱和水。据测定,在河水中 SiO_2 的含量从 $2 \sim 3 \mu\text{g/g}$ 到超过 $80 \mu\text{g/g}$,而世界河水的平均含量大约是 $13 \mu\text{g/g}$ 。至于在土壤水,其中可溶性 SiO_2 含量比河水大得多,但雨水的稀释作用及蒸发作用对土壤水 SiO_2 含量影响很大。地下水中的 SiO_2 含量变化很大,基本上是含水层岩石性质的函数。

湖水中 SiO_2 含量的平均值为 $2 \sim 10 \mu\text{g/g}$,含量比较低而且会产生季节性的变化。在藻类繁殖的暖季,表层水中 SiO_2 的浓度会有所减少。在干旱地区的湖水中可溶性 SiO_2 浓度一般比较高,有时可达到 $700 \mu\text{g/g}$ 。极端干燥地区的湖水可被碱化,湖水中有含钠的硅酸盐,其 pH 值可达 10 以上, SiO_2 含量达到几百 $\mu\text{g/g}$ 。

海水中的硅氧分布表明, SiO_2 含量无论是在水平方向还是垂直方向上变化都很大。如在许多地方海水表层的 SiO_2 含量只有 $1 \mu\text{g/g}$,甚至不到 $1 \mu\text{g/g}$,而在较深的海水中就很快上升到大约 $6 \sim 9 \mu\text{g/g}$ 。一般认为海水中 SiO_2 含量的变化主要是生物作用的结果,因为它与海水中的硅藻、放射虫、含硅质海绵和珊瑚等有机体从海水中吸收 SiO_2 有关。当这些生物死亡后其遗体集中到海底,经过分解 SiO_2 又重新进入到海水中。已知太平洋的可溶性 SiO_2 含量就比大西洋高,在太平洋地区很大范围内,还覆盖有硅藻和放射虫软泥,这似乎是因为太平洋中铁镁火山岩物质与陆源碎屑物质的石英质比值高于大西洋,太平洋蒙脱石类及沸石类粘土的丰度亦高于大西洋,可能正是这些因素造成了这两个地区可溶性 SiO_2 含量的差别。

在碎屑沉积物中多数砂岩和砾岩的分析结果表明, SiO_2 含量都在 $65\% \sim 95\%$ 左右,大多数硅质岩石是石英砂岩、石英砾岩,其中有些几乎全都由石英组成。自然界多数岩石往往含有少量粘土和其它矿物,有时可使砂岩中 SiO_2 的含量降到不足 50% 。

在页岩中 SiO_2 含量变化也很大,页岩中一般都含有较细的粉砂质,许多页岩,实际上是粉砂岩,这种粉砂岩的特征是含有许多石英粉砂,所以 SiO_2 含量较高。当然如果是钙质、磷酸盐、铁质的页岩, SiO_2 含量也会有相应的下降。

化学成因沉积物中 SiO_2 含量最高的是燧石、硅土和硅华及与之有关的岩石,这些岩石的 SiO_2 含量有时可达到 100% 。当岩石中含有非硅质矿物时,硅氧含量可下降至 64% 。

石灰岩中含有一些 SiO_2 是正常现象,硅在其中存在的形式有石英粉砂、砂粒、次生石英晶体或燧石结核。

铝(A1)

铝位于元素周期表第三周期第三主族。在自然界中铝以形成氧化物为主,据统计,有 250 种矿物晶格中含铝,其中有 100 种以上(约占 40%)是属于铝硅酸盐矿物。若按重量计,铝硅酸盐矿物占全部含铝矿物的 99% 以上,从这方面讲,铝硅酸盐矿物是地壳中最重要的含铝矿物。铝的地球化学参数列于表 1—2。

自然界中各种铝硅酸盐矿物(如长石、似长石类、辉石、角闪石、云母等)分布十分广泛,它们在风化作用下都可以转变为粘土矿物,因此是表生带中最常见的含铝矿物。重要的粘土矿物有伊利石(含铝 13.5%)、高岭石(含铝达 21%)、蒙脱石(含铝 11%)。

除此而外,在表生带的风化作用中,各种原生铝硅酸盐矿物除形成大量的粘土矿物外,在某种特定的条件下也可以形成三水铝石水铝石族的矿物(例如在热带地区常见的红土,就是富含氢氧化铝和铁、锰氧化物的残余土壤)。一般认为,在热带、亚热带湿润炎热的气候条件下,经风化作用形成的粘土矿物还要进一步发生红土化作用。这种作用主要是使粘土矿物再分解,使其中的铝和硅分离,硅氧被地下水带走,而铝则在 pH 值约为 5~9,即弱酸性到弱碱性的溶液中产生氢氧化铝沉淀,形成所谓红土或红土型的铝土矿床。发生红土化作用的必要条件,是要有使粘土充分分解的热力学条件和使 SiO_2 被带走或稀释的充足雨量,否则粘土是不能充分分解的,甚至分解后也会重新聚合为粘土沉淀。

表 1—2 铝的地球化学参数

元素	原子序数	原子量	原子体积 ($\times 10^{-6}\text{m}^3/\text{mol}$)	原子密度 (g/cm^3)	电负性	电子构型	熔点 ($^\circ\text{C}$)	沸点 ($^\circ\text{C}$)	地壳丰度 ($\mu\text{g/g}$)
Al	13	26.98	10.0	2.702	1.5	$3s^23p^1$	660.1	2 467	82 300
地球化学电价	原子半径 [\AA (12 配位)]	共价半径 (\AA)	离子半径 [\AA (6 配位)]	电离势 (eV)	电子电位		还原电位 (V)		EK 值
+3,(+1)	1.432	1.18	0.51(+3)	5.984	5.88	$\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Al}, -1.662$	4.95(+3)		

沉积岩中铝的分布特征表明,真正残余沉积物中铝的含量很低,例如石英岩中铝含量为 0.7%,砂岩中为 2.5%,石灰岩中也只有 0.4%。铝含量比较高的都是富含粘土矿物的泥岩和页岩等,如页岩中铝含量为 11%,它比火成岩中铝的平均含量 8.13% 要高。

就铝的生物地球化学行为而言,已知动植物中均含铝,且植物中铝的含量比动物中铝的含量高得多。据 G. E. Hutchinson(1945)的统计,在陆生植物中铝的平均含量为 20 $\mu\text{g/g}$,在陆生动物中为 0.5 $\mu\text{g/g}$ 。另一方面,由于铝在酸性溶液中有较高的溶解度,故生长在酸性土壤上的植物,估计其树液的 pH 值也较低,这种植物中的铝含量应当比一般植物要高。在这方面,E. M. Chereny(1948)曾对世界植物的铝含量进行过系统地研究,他发现有 1 821 种能聚积铝的植物,这些植物叶子的含铝量都超过 0.1%(干重),树液都显酸性,其 pH 值范围是 3.9~5.2。H. T. Shacklette(1965)指出,苔藓中的铝含量比一般高等植物高,其灰分中铝含量达到 4.2%,进而推测在促进岩石风化分解的反应中,苔藓起着重要的作用。

镁(Mg)

镁是元素周期表第二周期第二主族的元素,它与钙、锶、钡一起,称为碱土金属。镁的地球化学参数列于表 1—3。

火成岩中含镁的硅酸盐矿物在风化作用过程中,最易发生水解形成次生的含水镁硅酸盐矿物。众所周知,镁橄榄石可风化形成蛇纹石,斜方辉石风化形成滑石、镁云母,含铝辉石

风化形成绿泥石。

表 1—3 镁的地球化学参数

元素	原子序数	原子量	原子体积 ($\times 10^{-6} \text{m}^3/\text{mol}$)	原子密度 (g/cm^3)	电负性	电子构型	熔点 ($^\circ\text{C}$)	沸点 ($^\circ\text{C}$)	地壳丰度 ($\mu\text{g/g}$)
Mg	12	24.305	14.0	1.74	1.2	$3s^2$	651	1 107	23 300
地球化学电价	原子半径 [\AA (12 配位)]	共价半径 (\AA)	离子半径 [\AA (6 配位)]	电离势 (eV)	离子电位	还原电位 (V)			EK 值
+2	1.599	1.36	0.66	7.644	3.03	$\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Mg}$, -2.375			2.10

然而,在数量上比含水镁硅酸盐更重要的是,镁作为溶质溶解在水溶液中。据 D. A. Livingstone(1963)测定,河水中镁的含量可自 $<1 \mu\text{g/g}$ 到 $50 \mu\text{g/g}$, 平均值为 $4 \mu\text{g/g}$ 。据推算目前每年进入海洋的水量为 $3.2 \times 10^{13} \text{t}$, 这样每年被河水带入海洋中的镁达到 $1.86 \times 10^{15} \text{t}$ 。

在水中镁的迁移形式主要是形成可溶性的氯化物 MgCl_2 和硫酸盐 MgSO_4 , 其次是化学上不分解的含镁矿物微粒(如粘土矿物的质点以悬浮物形式进行迁移)。

在残余沉积物中,大部分镁都是以绿泥石碎屑的形式出现。电气石是不溶解且耐机械磨蚀的含镁矿物,它可成为小颗粒的残余晶体作为重砂矿物分散在砂岩及有关的沉积岩中。

在水解沉积物中镁的含量也很低(如铝土矿以及较高品位的高岭石及耐火粘土,其中 MgO 的含量只有 0. n%)。

在普通的土壤、海洋现代沉积物及页岩中, MgO 含量一般在 1.5%~2.5% 之间, 通常镁作为黑云母(大部分已强烈分解)、白云母(通常变为水白云母)、蛇纹石与滑石等矿物的碎屑残余物出现。

因镁的行为既与钙密切相关,但又有明显区别,所以在碳酸盐沉积物中镁的沉淀是很有地球化学意义的。一般来讲,河水中的阳离子以钙含量为最高,但在海水中绝大部分钙均已析出,形成广泛分布的碳酸盐沉积物,这样海水中钙的含量就显得很低,而镁在海水中的含量却与它在河水中含量非常接近,这样就导致了海水中镁的含量仅次于氯和钠,因而可以讲镁在海水中的富集作用比钙强而比钠弱。虽然海水的一部分镁要产生碳酸盐沉淀,但由于河水不断地把镁补给到海洋中,因此镁在海水中的丰度相对比较稳定,大部分镁象钠一样还是被保留在海水中,而表生作用中镁的特点则位于钙与钠之间,其迁移的途径仍与钙有密切的关系。

在深海沉积物中常见有少量自生的白云石,它是镁碳酸盐和钙碳酸盐共同沉淀的产物,是钙和镁的复盐。这些盐在水中的溶解度,实际上是由水解作用所决定,这是由于镁氢氧化物的碱性比钙氢氧化物弱(虽然溶解在海水中镁的数量是钙的三倍,但是海水并未为镁碳酸盐所饱和,反而沉淀比钙碳酸盐更困难)。因此在碳酸盐沉积物中更常见的是含镁方解石而不是白云石。在现代和古代沉积物中都曾观察到有泻湖白云石,在大陆海岸和暗礁的内潮区能形成白云石也是事实。但无论如何,这两种环境中白云石形成过程相同,即主要与海水的

蒸发作用密切相关。白云岩与海相石灰岩的互层是海水浓度周期性变化的结果,这种变化是由来自外海的水流汇集与蒸发作用交替发生所引起。在深海中白云岩的现代成因与海底火山活动有关,因为 $MgCO_3$ 的溶解度是随着温度的上升而下降,所以海水随着海底火山活动被加热,促使 $MgCO_3$ 沉淀而形成了白云岩。

在浅海中未见现代白云岩的形成。此区促使镁固定下来的,只有与有机体运动有关的镁方解石沉积作用。

古老的碳酸盐岩石在成岩作用过程中,其孔隙溶液中的镁可使石灰岩转变为白云岩。它形成的机会一般是随着岩石年代的增加而上升,而且古老沉积物埋藏的深度较大,这可能意味着当它具有比较高的温度时,有利于白云岩形成。

在蒸发沉积物中形成的镁矿物种类很多,主要有光卤石、水镁矾、钾盐镁矾、杂卤石等。

另一方面,镁的生物地球化学作用也相当重要,它是低等植物中固定的微量组分,是高等植物中叶绿素的基本组分,是光合作用的催化金属。某些海相有机体非常富含镁,如海藻的钙质部分含 $MgCO_3$ 达 25%,而有孔虫、棘皮动物的甲壳和骨骼中镁的含量则比较低。

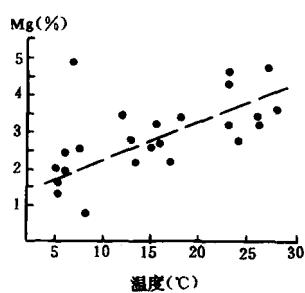


图 1—1 海胆的方解石部分中
Mg 含量与温度(℃)的关系
(据 Chave, 1954)

M. C. Clark(克拉克)早在 1922 年就指出,在温暖海水中的有机体与冷海水中的有机体相比较,前者镁的含量有

规律地高于后者。K. E. Chave(1954)的研究亦证实了上述的规律(图 1—1),他还发现有机体中镁的含量还与有机体的物系种类有关,例如在表 1—4 中列举的各种有机体,以藻类镁的含量最高,而种类级别高的螺蛳镁的含量却比较低,同时从表还可以看出单位温度镁的含量变化与有机体物系种类的复杂性有关。

镁离子能促进蛋白质的合成,具有一定的抗癌作用。当人体镁的浓度过低时,蛋白质的合成就会中断,人体健康就受到威胁。此外,镁象钾、钙一样是保持心脏正常功能的必须元素;镁同时还参与核酸的合成,激活脱氧核糖核酸,对遗传过程具有重要作用;镁能促进血管舒张,使高血压者血压下降。含镁的食物有:豆类、小米、玉米、大米、萝卜、玉兰片、白菜、雪里红、苋菜、芹菜、芥菜、榨菜、冬菜、冬菇、黄花菜、栗子、菠萝等。

表 1—4 有机体分泌的硬质部分——方解石中
镁的含量(%) (据 Chave, 1954)

有机体 种 类	镁的含量 (20℃时)	镁含量/℃	温度范围 (℃)
海藻	5.0	0.167	5~28
有孔虫	3.4	0.127	0~28
海绵	3.0	0.156	13~26
鱼狗珊瑚	3.7	0.098	0~25
海胆	3.2	0.089	5~28
海星	4.2	0.075	3~26
蛇尾纲	4.2	0.072	0~26
海百合	3.7	0.055	-2~28
介形虫	2.2	0.095	0~26
十足目	3.1	0.055	2~23
螺蛳	0.9	0.028	5~28