



地球化学动力学

Geochemical Kinetics

原著作者

Youxue Zhang (张有学)

翻译

倪怀玮 王皓越 刘 洋

陈 杨 惠鹤九 王李平

审校

张有学



高等教育出版社
HIGHER EDUCATION PRESS

地球化学动力学

DIQIU HUAXUE DONGLIXUE

Geochemical Kinetics

原著作者 Youxue Zhang (张有学)

翻译 倪怀玮 王皓越 刘 洋



高等教育出版社 · 北京
HIGHER EDUCATION PRESS BEIJING

图书在版编目(CIP)数据

地球化学动力学/张有学著;倪怀玮等译. —北京:高等教育出版社,2010.1

书名原文:Geochemical Kinetics

ISBN 978 - 7 - 04 - 028197 - 2

I. 地… II. ①张… ②倪… III. 地球化学 - 化学动力学
IV. P59

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 198391 号

策划编辑 陈正雄 责任编辑 谭 燕 封面设计 张申申 责任绘图 尹 莉
版式设计 马敬茹 责任校对 王 超 责任印制 毛斯璐

出版发行	高等教育出版社	购书热线	010 - 58581118
社 址	北京市西城区德外大街 4 号	咨询电话	400 - 810 - 0598
邮政编码	100120	网 址	http://www.hep.edu.cn
总 机	010 - 58581000		http://www.hep.com.cn
经 销	蓝色畅想图书发行有限公司	网上订购	http://www.landracom.com
印 刷	唐山市润丰印务有限公司		http://www.landracom.com.cn
		畅想教育	http://www.widedu.com
开 本	787 × 1092 1/16	版 次	2010 年 1 月第 1 版
印 张	34.75	印 次	2010 年 1 月第 1 次印刷
字 数	700 000	定 价	55.00 元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

物料号 28197 - 00

译者的话

地球化学研究元素和同位素在地球或天体中的分布、演化和迁移;其中分布是相对静态的概念,演化与时间有关,而迁移与时间和空间都有联系。热力学只能解决化学反应的方向和程度,研究各种组分随时空的变化及其机制则必须依赖于动力学。化学动力学的教学一般是在大学的物理化学课程中;然而根据译者自身的经验,由于地质体系在相、组分和温度等方面的复杂性,地球化学专业的学生会发现很难将化学动力学直接应用于地质问题的研究。地球化学专业课程则常专注于组分分布、热力学和年代学,而很少系统地讲述地质反应和物质迁移的动力学;地球化学动力学的教学仍有待改进的部分原因是缺乏合适的教材。此外,地球化学工作者也常深感迫切需要一本全面介绍地球化学动力学的参考书。

Lasaga(1998)所著的 *Kinetic Theory in the Earth Sciences* (《地球科学中的动力学理论》)虽然系统地介绍了地球化学动力学,惜乎仍侧重其化学面向,而对它的地质应用有所欠缺。我们欣喜地看到普林斯顿大学出版社最近出版了 Youxue Zhang(张有学)教授的专著 *Geochemical Kinetics*。该书从非常高的深度和非常宽的广度介绍了地球化学动力学,以地质研究的实际应用为导向,并涵盖了新近的研究进展。作者深入浅出、由易及难地讨论了均相反应动力学、物质迁移动力学、多相反应动力学和反演问题,书中的大量例题和习题有助于读者快速掌握有关概念并实际应用之。该书的体例和写法充分考虑了读者的教学需求和参考需求。

为方便国内读者了解地球化学动力学的全貌,也应高等教育出版社之约,我们决定将 *Geochemical Kinetics* 译成中文(《地球化学动力学》)。译者都是张有学教授的学生,从他在密歇根大学教授的动力学课程和指导的动力学课题研究中获益匪浅。该书中文版的付梓,既寓我们对张有学教授的谢忱之意,更蕴我们希望推动国内地球化学动力学发展的热忱之心。

第1章由王李平和倪怀玮翻译;第2章由惠鹤九翻译;第3章由王皓越翻译;第4章由刘洋和陈杨翻译;第5章由倪怀玮翻译;附录由陈杨翻译。倪怀玮负责最终定稿。由于译者水平所限,翻译过程中的错误疏漏之处在所难免。我们谨就中文版中可能出现的错误向原著者和读者致歉,并欢迎读者批评指正。

地球化学动力学方兴未艾,它势必在地球科学研究中发挥越来越重要的作用。

倪怀玮、王皓越、刘洋、陈杨、惠鹤九、王李平

2009年5月

英文版前言

《地球化学动力学》是一本为研究生和高年级本科生撰写的教科书。本书以我在密歇根大学执教的“地球化学动力学”课程为基础,其目的是全面介绍地球化学动力学的原理和理论。地球化学工作者也可以将本书作为标准参考文献。

地球化学动力学起源于化学动力学,因此前人常仅视之为化学动力学在地质研究中的应用。然而,恰似地球化学源于化学但又有别于化学,过去数十年来地球化学动力学也开始有别于化学动力学,具体表现在三个方面:① 化学动力学只研究正演问题,而地球化学动力学还着眼于反演问题,如通过地质年代学、热年代学和地质速率计测定岩石年龄和热演化史。② 化学动力学一般只研究等温反应动力学,而地球化学动力学常常需要处理变温条件下的动力学,如冷却过程中的反应和扩散。③ 化学动力学强调均相反应动力学,而地球化学动力学家更多地研究多相反应动力学。

应地球化学动力学的需求已经产出了众多的论文、专集和著作。华盛顿卡内基学院曾举办了一次关于地球化学迁移和动力学的会议(Hofmann, et al, 1974)。美国矿物学会组织了关于地球化学动力学的短期课程(Lasaga and Kirkpatrick, 1981)。然而这些早期相关著作未能系统地涵盖本学科的主题。其后 Lasaga(1998)发表了首部地球化学动力学的系统专著 *Kinetic Theory in the Earth Sciences* (《地球科学中的动力学理论》)。相较之下本书着重于地球化学动力学的“地球”面向,而淡化了某些化学面向。例如,本书详尽阐释了地球化学反演问题,包括了地质年代学、热年代学(一种越来越重要的地球化学工具)和地质速率计(例如基于均相反应动力学的地质速率计,包括有序-无序反应)。反之,本书对过渡态理论只作了扼要介绍。本书和 Lasaga 的著作(1998)在涵盖范围和组织架构方面还有许多不同之处(例如本书章末附有习题,在书后还有部分习题的参考答案)。此外,本书包括了 Lasaga 的著作(1998)出版之后的研究进展。

本书力图涵盖地球化学动力学的所有基本理论。尽管本书含有若干天文和常温反应的实例,但大部分的深入阐述来自高温地球化学范畴。这种不对称是由于我的主要研究方向为高温地球化学动力学。

本书架构如下:地球化学动力学综述、均相反应、物质迁移(包括扩散和对流)、多相反应和反演问题。均相反应动力学在概念上和数学处理上比较简单,只需要解常微分方程。扩散和流体流动的物质迁移动力学较复杂,需要解偏微

分方程。多相反应动力学最为复杂,常涉及很多如界面反应和物质迁移的分过程。故本书从简易逐步推进至繁难。考虑到本书的地学面向,动力学最重要的地质应用(即反演问题)自成一章(第5章)。

几经斟酌之后,本书第1章不单是一般地简介这门学科及其发展历史,它还初步细述了整个领域的内容,可视作本科水平上的地球化学动力学。因此读者将从本书中两次了解地球化学动力学:先是在第1章的初级水平,后是在第2至5章的高级水平。第1章有三点作用:首先它使学生在短时间内获知地球化学动力学整个领域的总体背景知识;其次它可单独被用作本科生教学的教材;再者,虽然动力学可从易到难分为均相反应、物质迁移和多相反应,但是动力学的理论并非如此直线前进,而是各部分互有交叉。例如在某些均相反应中扩散也可能起一定作用,所以在首章简要介绍扩散很有必要。为了方便读者阅读,各章节基本独立,每一节都尽量独立,从而避免不停地引用另一节的推导(尤其是相隔较远的章节),因此各章节之间略有重复。

热力学是理解动力学的前提。本书预期读者已具备一定的热力学基础,略相当于本科生物理化学课程的水平。理解本书必备的热力学概念包括化学平衡、热力学函数(如焓、熵、自由能),以及吉布斯自由能与平衡常数的关系。当某一热力学主题对动力学概念的引入非常重要时,前者会被简要地回顾。在数学背景方面,本书预期读者知晓常微分方程和线性代数。读者若具备偏微分方程知识则更佳,但这并非必须,因为本书将介绍如何求解关键的偏微分方程问题。

本书中的一些推导过程列在“框”内,它们可被视作穿插在正文中的“附录”。本书同时提供例题,用以展示如何运用各种概念和方程。每章章末另备有习题。书的结尾列有附录和大量的参考文献。

本书倾注了作者两年多的努力,包括学术假期(2005年)在加利福尼亚州理工学院的访问,和2005—2007年在北京大学任讲座教授的时间。本书的完成离不开我的家庭、朋友和同事的帮助。我衷心感谢以下学者:加利福尼亚州理工学院的Ed Stolper与北京大学的潘懋、张立飞、关平和郑海飞在我访问期间给予接待;亚利桑那大学的Jibamitra Ganguly、中国台湾“中央研究院”的扈治安和加利福尼亚州大学Irvine分校的徐小梅提供了数据和例题;密歇根大学的Chuck Cowley帮助了我理解氢的核燃烧反应动力学;密歇根大学的Jim Walker提供了臭氧层空洞的一些信息;宾夕法尼亚州立大学的Jim Kubicki、密歇根大学的Eric Essene和一位匿名评审者提出了建设性的专业评审意见;密歇根大学的Dale Austin协助处理了一些图片;Olivet Nazarene大学的Charles W. Carrigan惠赠了钻石环带的BSE图像;我的学生倪怀玮、王皓越、陈杨和惠鹤九提供了建议和帮助。本书中的错误当然是作者自己的责任,欢迎发函到 youxue@umich.edu 批评指正。感谢普林斯顿大学出版社的编辑Ingrid Gnerlich。最后,我感谢我的妻子徐政久和孩子们(张聃和张睿)对本书的贡献和对我的支持。

张有学

2006年12月31日于 Ann Arbor

符 号 表

A,B,C,D:	化学组分 A,B,C,D
[A]:	A 组分的浓度
A:	指前因子;吸收度;放射性;表面面积;质量数;常数
a:	半径;常数
a,b,c:	晶格方向
C:	浓度
C_p :	热容
c:	比热容
D:	扩散系数(常为互扩散或化学扩散系数);子核素
D_0 :	起始温度 T_0 或起始浓度 C_0 时的扩散系数
$\mathcal{D}$:	自扩散系数;示踪扩散系数;内在(intrinsic)扩散系数
d:	厚度
E:	能量(常为活化能);电动势
e:	自然对数的底 2.7182818...
e:	质子电荷,电子的电量
F:	法拉第常数;流通量(如扩散流通量);部分熔融程度;分数(如质量丢失分数,同位素分数等)
f:	逸度;摩擦系数
G:	吉布斯自由能;形状因子;弹性模量
H:	焓
h:	普朗克常量;深度
J:	流通量矢量
J:	流通量矢量的模
K:	平衡常数;分配系数
K_{ac} :	表观平衡常数
k:	反应速率常数;渗透率;热传导系数
k_B :	玻耳兹曼常数
k_f, k_b :	正反应和逆反应的反应速率常数
L:	溶解或生长距离;半厚度
l:	厚度;临时参数
M:	摩尔质量;无水流纹岩浆的摩尔(氧)质量(32.49 g/mol);总质量
N:	组分数
N_{av} :	阿伏加德罗常数
n:	一般 $n=N-1$

P :	压力;放射性母核素
p :	生成速率;临时参数
Q :	熔融热
q :	冷却速率;临时参数
R :	摩尔气体常数[8.314 472 J/(mol·K)];若改以 J/(kg·K)为单位,其值则依赖于具体组分
r :	极坐标;反应速率
S :	熵
T :	温度;量纲为一的时间
T_{ac} :	表观平衡温度
T_c :	封闭温度
t :	时间
U :	流速
u :	速度矢量
u :	生长或溶解速率;边界移动速率;流动速率
V :	体积;生长或溶解速率
w :	质量分数;饱和度;过饱和度;临时变量
X :	摩尔分数
x :	距离坐标(特别是对一维情形)
Z :	原子序数(或质子数)
z :	离子的电荷数;深度
α :	同位素分馏系数; $\int k dt$;各种临时参数
β :	各种临时参数
γ :	系数(如活度系数)
δ :	边界层厚度;稳定同位素组成; δ 函数
ε :	临时常数
η :	黏度;积分里的名义变量
θ :	角度(如接触角)
κ :	摩尔吸收系数;热扩散系数;过渡态理论中的传输系数
Λ :	电解质的总摩尔电导率
λ :	离子摩尔电导率
μ :	化学势
ν :	基频($k_B T/h$);化学反应中反应物和产物的系数
ξ :	反应进度参数
ρ :	密度;
σ :	表面张力;碰撞截面;标准偏差;熵的生成速率
τ :	时间尺度;时间常数

符 号 表

τ_c : 冷却时间尺度

τ_r : 反应时间尺度

Φ : 孔隙度

ϕ : 迁移率

如未注明,则单位为国际标准单位(SI),常见例外如下:体积单位可能为升(L);浓度单位可能为 mol/L;压力和逸度单位可能为 bar 或标准大气压。

物 理 常 数

真空光速	c	$2.997\,924\,58 \times 10^8 \text{ m/s}$
阿伏加德罗常数	N_{av}	$6.022\,141\,79 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
普朗克常量	h	$6.626\,068\,96 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$
引力常量	G	$6.674\,28 \times 10^{-11} \text{ N} \cdot \text{m}^2/\text{kg}^2$
斯特藩-玻耳兹曼常数	σ	$5.670\,400 \times 10^{-8} \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K}^4)$
质子电荷	e	$1.602\,176\,487 \times 10^{-19} \text{ C}$
法拉第常数	$F = N_{\text{av}} e$	$96\,485.339\,9 \text{ C/mol}$
玻耳兹曼常数	k_{B}	$1.380\,650\,4 \times 10^{-23} \text{ J/K}$
摩尔气体常数	$R = N_{\text{av}} k_{\text{B}}$	$8.314\,472 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$
真空介电常数	ϵ_0	$8.854\,187\,817 \times 10^{-12} \text{ F/m}$
原子质量常量	m_{u}	$1.660\,538\,782 \times 10^{-27} \text{ kg}$

目 录

插图一览	I
表格一览	I
符号表	I
物理常数	I
 第 1 章 简介和综述	1
1.1 热力学与动力学	3
1.2 化学动力学与地球化学动力学	4
1.3 均相反应动力学	6
1.3.1 反应进度参数 ξ	9
1.3.2 基元反应与总反应	10
1.3.3 反应的分子数	11
1.3.4 反应速率定律、反应速率常数和反应级数	11
1.3.5 不同级数反应的浓度演化	15
1.3.6 反应速率常数随温度的变化:阿伦尼乌斯方程	20
1.3.7 变温反应动力学	23
1.3.8 更复杂的均相反应	25
1.3.9 确定反应速率定律、反应速率常数和反应机制	26
1.4 物质迁移和热传递	29
1.4.1 扩散	29
1.4.2 对流	37
1.5 多相反应动力学	37
1.5.1 控制因素和“反应定律”	38
1.5.2 多相反应中的步骤	43
1.6 反应速率常数与扩散系数的温度和压力效应	46
1.6.1 碰撞理论	47
1.6.2 过渡态理论	48
1.7 反演问题	52
1.7.1 冷却过程中的反应和扩散	52

1.7.2 地质年代学、封闭年龄和热年代学	55
1.7.3 地质温度计、表观平衡温度和地质速率计	60
1.7.4 两相或多相交换反应的地质速率计	63
1.7.5 小结	64
1.8 附注	65
1.8.1 动力学问题中所需要的数学	65
1.8.2 揭开一些似乎违反热力学的反应之谜	65
1.8.3 其他“似是而非”之谜	67
1.8.4 对未来研究的展望	67
习题	68
第2章 均相反应动力学	73
2.1 可逆反应	74
2.1.1 一级可逆反应的浓度演化	75
2.1.2 二级可逆反应的浓度演化	76
2.1.3 冷却过程中的可逆反应	81
2.1.4 斜方辉石中的 Fe-Mg 有序-无序反应	88
2.1.5 流纹岩浆中水的种型反应	97
2.2 链式反应	102
2.2.1 放射性衰变系列	103
2.2.2 链式反应导致的负活化能	115
2.2.3 臭氧的热分解	116
2.3 平行反应	117
2.3.1 水溶液中 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 之间的电子转移	117
2.3.2 溶解的 CO_2 形成碳酸氢根	118
2.3.3 氢的核燃烧	120
2.4 特殊主题	124
2.4.1 臭氧的光化学合成和分解与臭氧层空洞	124
2.4.2 受扩散控制的均相反应	125
2.4.3 玻化转变	127
习题	134
第3章 物质迁移:扩散和对流	138
3.1 基础理论和概念	140
3.1.1 物质守恒和迁移	140
3.1.2 能量守恒	146
3.1.3 动量守恒	146
3.1.4 扩散的类型	146
3.2 二元体系中的扩散	151
3.2.1 扩散方程	151

3.2.2	初始条件和边界条件	152
3.2.3	稳态下扩散方程的简单解	153
3.2.4	扩散系数恒定时一维无限或半无限介质中的扩散	155
3.2.5	瞬时平面源、线源或点源	164
3.2.6	叠加原理	165
3.2.7	扩散系数恒定时一维有限介质中的扩散:分离变量法	168
3.2.8	可变动的扩散系数	170
3.2.9	二元体系中的上坡扩散和不稳分解	178
3.2.10	三维扩散;不同坐标系	181
3.2.11	各向异性介质中的扩散;扩散张量	184
3.2.12	求扩散方程解析解方法总结	187
3.2.13	数值解	187
3.3	多种型组分的扩散	191
3.3.1	水在硅酸岩浆中的扩散	193
3.3.2	CO ₂ 在硅酸岩浆中的扩散	200
3.3.3	氧在岩浆和矿物中的扩散	202
3.4	多组分体系中的扩散	205
3.4.1	有效二元方法	205
3.4.2	改进的有效二元方法	207
3.4.3	基于浓度的多组分扩散系数矩阵	207
3.4.4	基于活度的多组分扩散系数矩阵	214
3.4.5	结语	214
3.5	一些特殊的扩散问题	215
3.5.1	放射性组分的扩散	215
3.5.2	放射成因组分的扩散和热年代学	216
3.5.3	里策刚环(Liesegang rings)	219
3.5.4	同位素比值扩散曲线与元素浓度扩散曲线	220
3.5.5	移动边界问题	221
3.5.6	扩散和流动	227
3.6	扩散系数	230
3.6.1	实验测定扩散系数	231
3.6.2	关于扩散系数的关系和模型	243
	习题	260
第4章	多相反应动力学	265
4.1	多相反应的基元过程和特殊问题	269
4.1.1	成核	269
4.1.2	界面反应	278
4.1.3	物质迁移和热传递的作用	286

4.1.4 枝晶生长	294
4.1.5 多个晶体的成核和生长	296
4.1.6 颗粒粗化	298
4.1.7 形成新相的动力学控制	302
4.1.8 备注	304
4.2 由物质迁移或热传递控制的单个晶体、气泡或液滴的溶解、 熔融和生长	304
4.2.1 参照系	305
4.2.2 无限熔体介质中晶体的扩散溶解	308
4.2.3 无限流体介质中下沉或上浮晶体的对流溶解	320
4.2.4 晶体的扩散生长和对流生长	331
4.2.5 气泡的扩散生长/溶解和对流生长/溶解	337
4.2.6 其他可作类似处理的问题	340
4.2.7 界面反应和扩散的相互影响	340
4.3 其他多相反应	342
4.3.1 啤酒和香槟中气泡生长的化学动力学和物理动力学	342
4.3.2 爆发式火山喷发的动力学	346
4.3.3 两种接触晶相之间的组分交换	349
4.3.4 熔体包裹体或流体包裹体与宿主矿物的扩散再平衡	352
4.3.5 两种晶相的熔融或相互反应	355
4.4 未来研究的方向	359
习题	360
第5章 反演问题:地质年代学、热年代学和地质速率计	363
5.1 地质年代学	364
5.1.1 定年方法 1:可以推测最初母核素数目	366
5.1.2 定年方法 2:可以推测最初子核素数目	376
5.1.3 定年方法 3:等时线法	382
5.1.4 定年方法 4:用已绝灭核素测相对年龄	393
5.1.5 准确定年的若干条件	396
5.2 热年代学	397
5.2.1 封闭温度和封闭年龄	398
5.2.2 扩散丢失与放射成因增长的数学分析	400
5.2.3 封闭温度概念的拓展	415
5.2.4 应用	420
5.3 地质速率计	424
5.3.1 基于均相反应的定量地质速率计	424
5.3.2 测量无水玻璃的热容以估计冷却历史	435
5.3.3 单晶内基于扩散和环带结构的地质速率计	436

5.3.4 基于两相或多相之间扩散的地质速率计	445
5.3.5 用其他多相反应估计冷却历史	450
5.3.6 各种地质速率计评述	454
习题	456
附录	460
A1 熵的不守恒和扩散矩阵	460
A2 误差函数及其相关函数	462
A3 若干扩散问题的解	466
A4 扩散系数	475
习题答案	480
参考文献	484
索引	528

插图 一 览

图 1-1	若干基元反应的组分浓度演化	15
图 1-2	作为温度的函数的反应速率常数	21
图 1-3	最小方差拟合	23
图 1-4	不同化合物中 ⁷ Be 活度随时间的变化	27
图 1-5	确定某一假想反应的级数	28
图 1-6	粒子随机运动的实例	29
图 1-7	点源浓度分布的演化	33
图 1-8	半无限介质中的热量与物质扩散	33
图 1-9	扩散偶曲线	34
图 1-10	交替环带晶体的均匀化	35
图 1-11	由界面反应或由迁移控制的晶体生长	40
图 1-12	晶体溶解的控制机制	42
图 1-13	反应速率的抛物线生长律和线性生长律	43
图 1-14	晶体的成核速率和生长速率对比	44
图 1-15	正在生长的晶体之间的相互作用和颗粒粗化	45
图 1-16	过渡态和活化能	48
图 1-17	反应的速率常数(阿伦尼乌斯型和非阿伦尼乌斯型)	50
图 1-18	温度-压力历史的示意图(火山岩、深成岩和变质岩)	53
图 1-19	冷却过程中 K_D 的变化	55
图 1-20	封闭温度和封闭年龄	58
图 1-21	两块花岗岩的冷却历史	59
图 1-22	表观平衡温度	62
图 1-23	光合反应的能量学	66
图 2-1	可逆反应的组分浓度演化	77
图 2-2	二级可逆反应的冷却-加热结果	87
图 2-3	斜方辉石的穆斯堡尔谱图	89
图 2-4	斜方辉石中 K_D 与温度的关系	91
图 2-5	斜方辉石中 Fe(M1)浓度随时间的演化	93
图 2-6	含水流纹岩玻璃的红外光谱	98
图 2-7	红外标定摩尔吸收系数	100
图 2-8	水的种型反应的 K 与温度的关系	101
图 2-9	水的种型反应中种型摩尔分数商随时间的演化	102
图 2-10	核素活度随时间的演化	110
图 2-11	中间产物导致 ²⁰⁶ Pb 亏损	111