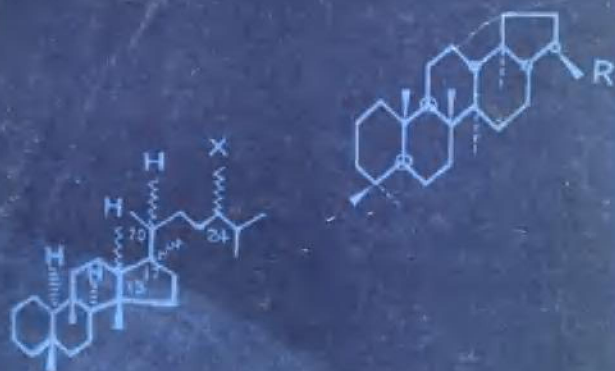
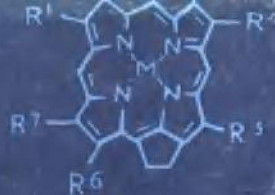




JDHXCS

近代化学丛书



地球化学

涂光炽等 编著

上海科学技术出版社

15531

近代化学丛书

地球化学

涂光炽等 编著

6428/20

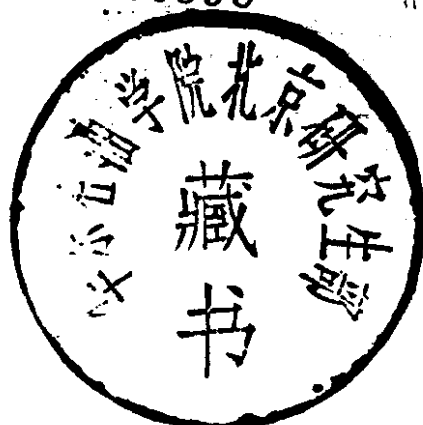
册次/卷

册次/卷



00314596

中国科学院图书馆
地质研究所
地质研究所
地质研究所



200810514

上海科学技术出版社

近代化学丛书

地球化学

涂光炽等 编著

上海科学技术出版社出版

(上海瑞金二路 450 号)

总发行所上海发行所发行 江苏扬中印刷厂印刷

开本 850×1168 1/32 印张 14.375 字数 378,000

1984 年 5 月第 1 版 1984 年 5 月第 1 次印刷

印数: 1-5200

统一书号: 13119·1119 定价: (科五) 2.35 元

内 容 简 介

本书着重从化学的角度介绍和论述近代地球化学发展的一些重要领域,并努力反映我国在这些领域的若干成果。

近十年来地球化学领域中所取得的最重要成就有许多都是与同位素计时,用同位素及微量元素作为一种示踪剂定量地研究太阳系和地球的形成与演化;探索成矿物质的来源与矿床形成过程;研究天然产出有机质的组成、结构、性质、分布富集规律及其在矿产形成中的作用;阐明人类与环境的关系是分不开的。全书用七章的篇幅介绍了这方面的内容。

本书最后两章是介绍用实验方法模拟和用热力学理论解释地球化学作用的最新成果。

全书在内容选择和编著过程中突出的是“新”,在“新”的基础上求“全”。它是教学和科研的重要参考资料。

《近代化学丛书》编辑委员会

主任委员 唐敖庆

副主任委员 卢嘉锡 蔡启瑞 徐光宪 黄耀曾

委 员 王葆仁 顾翼东 戴安邦 高怡生
吴征铠 金松寿 高 鸿 高小霞
刘铸晋 陈念贻

序

化学是自然科学的主要基础学科之一。因此,化学科学在国民经济和科学技术领域中占有极其重要的地位,是农业、能源工业、材料科学、计算机工业、激光技术、空间技术、高能物理和遗传工程等不可缺少的基础。由于学科之间的相互渗透和交叉,以及新的实验手段和计算机的广泛应用,大大推动了近代化学的发展,产生了许多分支学科和边缘学科,如计算机化学及其应用、激光化学、量子有机化学等等,所以,化学科学正处在一个崭新的发展时代。

建设社会主义四个现代化和化学学科赶超世界先进技术水平,需要千千万万个有才干的化学工作者为之共同努力。为了更好地进行工作,并取得成果,必须具有渊博的知识,了解化学科学的发展现状和动态,善于吸取相邻学科的新成就,牢固地掌握近代化学的基础理论。因此,对青年化学工作者的造就和培养,就显得十分紧迫和重要。为此目的,我和卢嘉锡等十五位同志应上海科学技术出版社的要求,组织编写了《近代化学丛书》。

该《丛书》按专题比较系统地、深入地论述某一领域的基础理论,是一套具有较高理论水平的著作。

该《丛书》注意理论联系实际,在论述基础理论的同时,注重结合教学和科研工作,反映近代化学发展的最新成果,以供高等院校有关专业高年级学生、研究生、教师及有关科研和工程技术人员参考。

该《丛书》包括近代无机化学、理论有机化学、量子有机化学、稀土物理化学、界面及胶体化学、原子簇化合物、计算机化学及其应用、表面化学、半导体物理化学、金属有机在有机合成中的应用、

有机催化、激光化学、海洋化学、地球化学等内容,分册陆续出版.

还应说明,该《丛书》的著作者,虽有良好的写作愿望和积极性,并在教学和科研方面具有丰富经验,但由于阅历和理论水平不同,各分册之内容深浅、繁简取舍等很难取得统一.同时,还有可能存在一些不妥,甚至错误之处,敬希读者谅解并予以指正.倘若该《丛书》能成为广大化学工作者确有参考价值的基础理论读物,对四个现代化建设有所贡献的话,那么,我们组织编写这套《丛书》的目的就算达到了.

唐敖庆

一九八二年十二月于长春

序 言

地球化学是地球科学的重要分支之一,是化学与地学渗透、杂交而产生的一门边缘学科。它的研究范围和研究课题不断扩大,不仅对于成矿规律的探讨、矿产资源的寻找与开拓、地学基础理论的研究与应用、人类生活与健康起着越来越大的作用,而且对于当代自然科学的重大基础理论课题——生命起源、天体与地球演化也有着重大意义。建国以来,地球化学在我国的教学、科研、生产等方面都获得了迅速发展;建立了一些地球化学的研究机构,在一些大学设置了地球化学专业,开设了地球化学课程,编写了一些地球化学教科书和专著,开展了地球化学探矿工作。本书作为《近代化学丛书》之一,着重从化学的角度介绍和论述近代地球化学发展的一些重要领域,并努力反映我国在这些领域的若干成果。地球化学的一般基本原理和各种地球化学作用就不在书中讨论。

全书内容提纲由涂光炽教授等拟定后,分别由下列同志执笔:第一章:涂光炽;第二章:欧阳自远;第三章:朱炳泉;第四章:范嗣昆、钟富道;第五章:于津生;第六章:赵振华;第七章:傅家谟;第八章:洪业汤;第九章:卢家烂、王玉荣;第十章:郭其梯。全书由涂光炽教授最后定稿。

由于笔者水平有限,错误与不足之处难免,敬希批评指正。

编 者

1982年4月

目 录

第一章 绪论	1
参考文献	13
第二章 天体化学	14
§ 2.1 元素的丰度与起源	17
§ 2.2 宇宙演化的时间序列	25
§ 2.3 太阳系化学	31
§ 2.4 行星化学	41
§ 2.5 太阳系小天体化学	63
§ 2.6 宇宙线化学	73
§ 2.7 星际有机分子与陨石中的有机质	77
参考文献	80
第三章 地壳与上地幔的化学演化	83
§ 3.1 地球的层圈构造及其成因	83
§ 3.2 地壳与地幔的物质交换	87
§ 3.3 地幔的不均一性与地幔演化	93
§ 3.4 地壳的增生与重熔再造	103
参考文献	108
第四章 同位素地质年代学	110
§ 4.1 铀-钍-铅法	112
§ 4.2 钾-氩法	115
§ 4.3 铷-锶法	118
§ 4.4 钐-钕法	122
§ 4.5 若干带探索性的新方法	123
§ 4.6 C^{14} 法	125
§ 4.7 铀系法和沉降核类法	126
§ 4.8 裂变径迹法	127
§ 4.9 年龄数据解释中的问题	128

§ 4.10 地质年代学的主要成就	130
§ 4.11 Pb、Sr 及 Nd 同位素在岩石成因及地球演化方面的应用 ...	36
参考文献	148
第五章 稳定同位素地球化学	150
§ 5.1 同位素地质测温法	153
§ 5.2 水循环及其同位素分馏	155
§ 5.3 稳定同位素与成岩作用	163
§ 5.4 石化燃料中的稳定同位素组成	178
§ 5.5 热液成矿与稳定同位素	181
参考文献	188
第六章 微量元素地球化学	190
§ 6.1 微量元素的概念	190
§ 6.2 稀溶液定律	190
§ 6.3 微量元素的地球化学分类	192
§ 6.4 岩浆过程中微量元素的定量模型	193
§ 6.5 晶体场理论对过渡族元素地球化学性质的解释	197
§ 6.6 微量元素地球化学的研究方法	200
§ 6.7 微量元素地球化学指示剂	208
§ 6.8 稀土元素地球化学	243
参考文献	266
第七章 有机地球化学	268
§ 7.1 地质体中的有机质	270
§ 7.2 生物标志化合物	275
§ 7.3 石油有机地球化学	298
§ 7.4 煤的有机地球化学	306
§ 7.5 金属矿床的有机地球化学	316
§ 7.6 前生期化学演化	321
参考文献	325
第八章 环境地球化学	326
§ 8.1 环境、微量物质与人体健康	326
§ 8.2 环境中元素的含量和分布	332
§ 8.3 环境中元素存在形态的研究	346

§ 8.4 元素环境地球化学行为的模拟研究	352
§ 8.5 环境地球化学的应用实例	354
参考文献	357
第九章 实验地球化学	359
§ 9.1 实验设备	360
§ 9.2 高压容器的防腐及实验样品的选择	366
§ 9.3 实验体系中挥发份分压的控制及酸碱的缓冲技术	368
§ 9.4 平衡的确定	378
§ 9.5 实验结果的估价与应用	384
参考文献	395
第十章 热力学的应用	397
§ 10.1 P - T - X 相图的计算	397
§ 10.2 Schreinemakers 方法	414
参考文献	446

第一章 绪 论

大致在本世纪四十年代末期,地球化学就成为一门独立成型的学科了。这里,作为独立成型的标志是:以学科命名的课程在一些大专院校开办,以学科命名的科研单位和系开始出现,以学科命名的刊物开始问世等。但如果追本求源,则早在前一世纪四十年代,就有单独的地球化学著作出版了。

顾名思义,地球化学就是地球的化学,它是研究地球(也包括部分天体)的化学组成、化学作用及化学演化的学科。它是地学和化学边缘杂交的产物。它更多的是地学的,但也可以是化学的分支学科。在我国和苏联,许多地球化学工作者是地质出身的,这就使地球化学带上浓厚的地学色彩,但在美国和西欧,地球化学工作者部分始源于地质,更多的则出身于化学,这就使他们的地球化学更带化学味。尽管研究角度和着重点有所不同,各种地球化学流派总是以地球(也包括部分天体)或地球的不同部位为对象,以化学的理论、方法和手段(实质上也包括物理的)来进行研究的。当然,这样的概括也嫌过于简单。因为在不少情况下,除化学的、物理的理论和方法外,地学的理论和方法也是很重要的。

地球化学的范围、含义、概念是发展的,并不是一成不变的。在早期,它更多地侧重上述的第一个任务,即化学组成的研究。本世纪二十至四十年代,是地球化学打基础的时期,积累资料的时期,这个时期大量的工作是关于地壳和地壳不同部位、不同地质体中各种元素含量和分布的研究;在理论上则采用了晶体化学的成就来探讨矿物中元素的分配与结合规律。这个时期的代表性著作,如 F. W. Clarke 的《地球化学资料》和《地壳的平均化学成分》两本专著,直到今天仍有重要的参考价值。同样重要的有 B. H.

Вернадский、А. Е. Ферсман、V. M. Goldschmidt 等学者的著作。这些著作在地球化学发展史上具有奠基的作用，并使地球化学成为一门独立学科，屹立于学科之林。但是，由于历史条件的限制，这个时期的地球化学主要侧重地壳的化学组成与某些化学作用，还很难涉及地球深部与太阳系的化学组成和化学作用。另外，有关化学演化的讨论才不过刚刚出现一些萌芽。

第二次世界大战以后，首先是大量新的能源和矿产开拓事业的需要，及地球科学本身的发展使地球化学迈进了一个新的阶段。这时，如果仍只局限于进行地壳及其不同部位元素含量与分布的研究，便显得很不够了。借助于五十年代及以后高温高压实验技术、同位素理论和方法、热力学新进展，地球科学，特别是地球物理和地质学的新发展，地球化学便从早期偏重地壳化学组成和某些化学作用跨进了对地球及某些天体进行化学组成、化学作用与化学演化等领域全面研究的时期。与此同时，微粒微量快速精确分析测试技术在五十年代后的迅猛发展也推动了化学组成的研究向纵深发展，同时还促进了化学作用及化学演化的深入研究。

关于研究地球及某些天体的化学组成问题，化学界的同志们是很容易理解的，在本书后面的一些章节中还将有更多的说明。但是，有关地球的化学作用与化学演化，特别是后一问题，对非地学界可能比较生疏。这里，将对二者作些说明。

地球化学的第二个任务是研究地球表面及深部和某些天体中千变万化、丰富多彩的化学作用。地球和天体的诸组成部分都不是静止不动的，它们经常激烈地或缓慢地，以可觉察或难以觉察的速度运动着。火山爆发、地震、山崩地裂等常是激烈的、易于觉察的运动。但岩石的风化、高原的隆起、盆地的下沉、岩浆的分异，自然界同位素的分馏就进行得很慢，难以觉察。不管是激烈的或缓慢的运动都包括了化学作用。这里，举些例子说明。

譬如，地球表面分布着不少火成岩，如花岗岩、玄武岩等。这些岩石是怎样形成的？多年来岩石学家和地球化学家进行了热烈的讨论。在本世纪二十至三十年代流行着岩浆岩的单一成因观点，

即认为诸如花岗岩、闪长岩、正长岩等岩浆岩都是不同时代的、原始的、单一的玄武岩浆经过地下深处的结晶分异作用产生的。这一论点的代表人物便是 N. L. Bowen. N. L. Bowen 是个化学家，他作了大量室内高温条件下的模拟实验，论证玄武岩浆经过结晶分异可以产生一系列不同成分的岩浆岩，包括花岗岩、闪长岩等。他还详细讨论了岩浆结晶分异的化学过程。

时至今日，尽管 N. L. Bowen 的初始的单一的玄武岩浆学说已不再成立，因为野外观察、地球物理测深、模拟实验等都可以证实自然界存在花岗岩浆、玄武岩浆、安山岩浆、超基性岩浆等不同岩浆，而决不是单一的玄武岩浆。这些岩浆都可以进行各自的结晶分异。而且，很难在野外看到玄武岩浆经过结晶分异产生花岗岩的事实。但是，N. L. Bowen 的实验工作本身并未丧失其全部意义，它展示了玄武岩浆分异的全部过程，即怎样从一个贫硅、富铁镁的熔体结晶出一个富硅、贫铁镁岩石的结晶分异全过程。它对于从上地幔演化出地壳这一过程的阐明也有帮助。

又譬如，在不少沉积矿床中都存在着或多或少的硫化物。显然，这些硫化物不可能象泥、砂那样，后者是从大陆搬到水盆地中沉积的，或是海底火山爆发后在不远处沉积的。硫化物易氧化，即或被流水搬走了，很快就要被氧化掉，因而难于设想硫化物在水盆地的直接沉淀。看来，沉积矿床中大量硫化物都是成岩阶段，即沉积之后到岩石完全固结这一阶段的产物。但成岩阶段如何形成硫化物？硫是从哪里来的？又是怎样来的？金属又是从哪里来的？怎样来的？二者如何结合成硫化物？目前的看法是：硫化物形成机制和物质来源很可能随矿床的不同而有差异。由于许多化学作用发生在遥远的地质年代，我们现在看到的不过是结果。要恢复过去的历史，需要以野外的详尽观察为基础，加上细致的室内工作，才能逐步加以解决。因此，在地球化学中的化学作用决不仅是室内实验的研究课题。

地球化学的第三个任务是研究地球和某些天体的各种化学演化问题。生物是演化的，这在 C. R. 达尔文(Darwen)以后已经不

再引起争论了。但地球的无机各个组成部分是否从开天辟地以来铁板一块、一成不变的呢？唯物论者认为，无机世界和有机世界一样，也是演化的，不同的是演化的速度很慢，或者演化的方向不十分明朗，不象生命世界的演化那样明显，容易察觉。实际上，地球的无机世界，如地壳、大气、水圈、岩石、矿产等都在演化。

譬如地壳是演化的，这已经得到公认，尽管演化的模式说法不一。这里，我们只介绍少数几种有较多依据的演化模式。

1974 年，A. E. Engel^[1]等提出，从全球构造出发，地壳的化学演化可分为三个时期：

- 太古代(26 亿年前)——绿岩带岩浆活动；
- 元古-古生代(26~2 亿年间)——大陆壳增生；
- 中生-新生代(2 亿年前到现在)——陆壳开张，地幔物质上升。

1979 年，A. И. Тугаринов 提出了地壳发育的下列模式^[2] (表 1-1)。

表 1-1 不同时期大陆的特点

阶 段	I	II	III	IV
年龄(10 ⁶ 年)	>3700	3700~2100	2100~2000	2000~0
大 陆 面 积 (百万平方公里)	0.4	12.0	26.0	110.0
地壳厚度 (公里)	10	20	40	40
花岗岩/角闪岩	0.1	1	2	4

据 A. И. Тугаринов

A. И. Тугаринов 还给出了这四个不同发展阶段大陆壳的平均成份(表 1-2)。

在 1980 年举行的 26 届国际地质大会上，提出了内行星(水星、金星、地球、月球和火星)的壳层演化模式，它们大致都经历了三—四个阶段。以地壳为例，这四个阶段是：

表 1-2 不同阶段大陆壳平均化学成份

	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅
I	50.5	7.5	15.2	3.4	7.5	0.2	7.0	9.7	2.8	1.4	0.2
II	59.9	1.6	15.0	2.7	5.0	0.2	4.4	6.2	3.0	2.6	0.2
III	62.8	1.4	14.8	2.4	4.0	0.1	3.3	5.0	3.1	3.0	0.1
IV	66.0	1.0	14.8	2.2	3.0	0.1	2.5	4.5	3.2	3.4	0.1

据 A. И. Тугаринов 1979

I 阶段, 地球起始和广泛的熔化;

II 阶段(40~46 亿年前), 第一次分异, 形成了全球性地壳, 很象目前月球上的高地, 其主要组成为安山岩、钙质斜长岩和玄武岩, SiO₂ 含量平均 60%。继之, 在 40 亿年前发生大规模冲击, 使原始地壳的 2/3 受到破坏;

III 阶段(25~40 亿年前), 第二次分异, 多次的玄武岩浆喷溢;

IV 阶段(25 亿年前到现在), 地壳分解并逐渐稳定, 现代板块运动的开始。

根据这一假说, 大陆不是在逐渐增生, 而是经过反复变动, 多次分异的原始全球性地壳的残余。另外, 水星和月球大致处在 III 阶段之末, 而金星和火星则已达到 IV 阶段。

如果说, 现阶段的地壳演化理论还较模糊, 争论也较多的话, 则大气圈的化学演化趋势就明显得多。现已公认, 今天地球表面大气圈的组成和二十几亿年前有很大差别。太古时代, 剧烈的火山喷气作用使大气中二氧化碳、甲烷等的浓度增大, 而氧的浓度却很低, 大致只相当今天大气中氧浓度的千分之一左右。如果说, 那时的大气是窒息的, 也决不过分。实际上, 当时的生物很少, 只出现一些简单的单细胞生物。但在以后漫长的地质历史中, 火山喷气剧烈程度大大降低, 生物逐渐旺盛起来, 植物的光合作用使大气中的二氧化碳转化为氧, 大气中的氧才逐渐多起来, 二氧化碳则慢慢减少, 演化成今天的大气。所以, 大气是演化的, 并不是一成不变的。

岩石也是演化的,但速度十分缓慢,不象大气圈的演化那样明显。就拿花岗岩来说,它给人们的印象是顽固不化,我们说有些人是花岗岩的头脑,就是这个意思。但这是对花岗岩的委曲,因为它并非顽固不化,而是以不慌不忙、难以觉察的步子在那里演化。譬如,在我国南方广泛出露不同时代的花岗岩。根据一些单位的研究^[3,4],随着时代的变新,花岗岩的 SiO_2 、碱和挥发份有增加趋势,而 Fe、Mg、Ca 等有减少趋势。在英国和法国,有古生代早期和晚期的花岗岩,二者在成份上似乎也有类似的演化趋势。

矿产也是演化的。总的矿产世界在演化,单一矿种也在演化,这方面的工作还很少,演化趋势还较朦胧,但今天的和晚近地质历史的成矿作用要比古老地质历史成矿作用复杂和多样化。譬如,二十多亿年前,形成了大量铁矿、锰矿、金矿及一些有色金属矿等,但种类不多。当时不仅没有煤矿、油气矿床,也几乎没有钨、锡、汞、锑等矿床的形成。

有工业意义的膏盐矿床的出现大约在十亿年前。煤矿约在三亿年前才开始崭露头角,而石油的工业矿床则是最近两亿年间才大量形成。钨、锡、汞、锑等矿产在地质历史上的出现也是近三亿年的事。看来,随着时间的推移,地壳的加厚,岩浆作用、沉积和变质作用的多次重演,空气中游离氧的增多,生物的出现和大量繁殖,成矿作用就愈来愈复杂多样化^[5]。

单一的矿种也在演化。譬如铁矿,它大约是世界上最早形成的矿产;在格陵兰岛西部发现了世界上已知最古老的岩石(约三十八亿年前形成),和这种岩石同时出现的便是铁矿。三十八至十八亿年,是铁矿的全盛时代;大量火山喷发带来铁,从大陆流到海洋的河流也携带了许多铁(请注意:当时的大气是缺氧的、还原的,所以铁有可能以易溶的 Fe^{2+} 形式进入河流,这在今天是不可设想的),因而,在一些大盆地发生了铁的大量堆积,形成条带状铁矿石。但在十八亿年以后,由于火山喷发急剧减少,大气中的氧加多,条带状铁矿便很少出现,代之而起的是所谓鲕状赤铁矿矿床,如我国北方的宣龙式铁矿和南方的宁乡式铁矿。这种类型的矿今