

根据沉积矿物的共生组合恢复大气 CO₂ 气分压值的演化

陈 福 朱 笑 青

(中国科学院地球化学研究所, 贵阳)

摘 要

本文依据海水 pH 值演化和海气平衡理论, 讨论了根据地层中沉积矿物共生组合恢复大气 CO₂ 气分压值的理论和方法, 研究了海水 pH 值的演化与碳酸岩层沉淀的关系, 计算了地层中一系列与碳酸盐矿物伴生的沉积矿物组合生成的 pH 值范围及其所对应的大气 CO₂ 气分压值。指出太古代沉积碳酸岩层虽然很少, 但大气 CO₂ 气含量却很高, 且逐渐增多, 直至形成稠密 CO₂ 气圈。26 × 10² Ma 前后, CO₂ 气分压曾达 10—50 atm。从早元古代至现代表现为碳酸岩层沉积层位逐渐升高, 最后超越硫化物层和硅酸盐粘土矿物层的总趋势, 与此相应大气 CO₂ 气分压值逐渐降低, 由稠密 CO₂ 气圈降为现在的 0.03%, 按 CO₂ 气分压值的范围和波动特点可将其历史演变划分为三个历史阶段。

关键词: 沉积矿物组合, 碳酸岩生成条件, 大气 P_{CO₂} 的演化, CO₂ 向沉晶圈转移

研究各地质时代大气 CO₂ 气分压值及其历史演变的规律对人类认识大气圈的演化, 认识海水和大陆的成矿规律, 认识生物发生发展的地球化学环境背景, 认识表生地球化学环境的平衡等许多方面都有重要意义。根据地层中沉积矿物共生组合来恢复大气 CO₂ 气分压值及其历史演变的工作是建立在海水 pH 值演化和海-气平衡两个基本理论之上的。

一、海水 pH 值演化与碳酸岩层沉淀的关系

关于海水 pH 值演化问题作者已在《太古代海水 pH 值的演化及其和成矿作用的关系》^[1]一文中做了较充分的阐述。总的来说, 地史早期海水是强酸性的, 其原始海水 pH 值约为 0.3。随着地壳火山除气作用强度逐渐减弱, 火山间歇期逐渐延长, 风化淋滤作用将使强酸性海水逐渐向弱碱性海水演化, 并在不同 pH 值阶段上形成了不同的矿物组合。

碳酸岩是弱酸盐, 但也不是“只有在碱性海水中才能生成”。沉淀碳酸岩的海水 pH 值还与大气 CO₂ 气分压值 (P_{CO₂}) 有关, P_{CO₂} 越高, 沉淀碳酸岩的海水 pH 值就越低。理论上讲, 沉淀碳酸盐的反应与海水中阳离子 Fe²⁺, Mg²⁺, Ca²⁺ 等的活度和阴离子 CO₃²⁻ 的活度都有关系。但地史早期海水是强酸性的, 雨水也为强酸性^[2]。在强酸性雨水风化淋滤条件下, 岩石风化分

解速度很快,海解作用也很强,再加上强酸性海水被中和的速度比较慢,地表气温高,以及每次火山喷发旋迴海水 pH 值都是从低向高演化等原因,当火山间歇期的晚期沉淀碳酸盐时海水中的阳离子浓度已经很高, Mg^{+2} , Ca^{+2} , (Fe^{+2}) 等阳离子比现代海水要高很多倍,能不能沉淀碳酸盐主要不是海水中阳离子的来源多寡问题,而是与海水中 CO_3^{2-} 的活度有关。海水中 CO_3^{2-} 的活度 $a_{CO_3^{2-}}$ 与海水酸度和大气 CO_2 气分压值有下列关系式:

$$a_{CO_3^{2-}} = \frac{K}{a^2H^+} \cdot P_{CO_2},$$

其中 K 在温度不变时为一常数。该式表明, CO_3^{2-} 的活度与 H^+ 离子活度的平方呈反比,与大气 CO_2 气分压呈正比。因此,如果把能够生成碳酸盐沉淀的 CO_3^{2-} 的活度视为一常数时,大气 CO_2 气分压值越高,沉淀碳酸盐的海水 pH 值就越低。我们用 Garrels 的方法^[2] 计算的不同大气 CO_2 气分压值条件下沉淀碳酸盐矿物的 pH 值见表 1。

表 1 水溶液中碳酸盐矿物和大气 P_{CO_2} 平衡的 pH 值

P_{CO_2} (大气压)	菱铁矿	菱锰矿	白云石	方解石
0	9.0—9.1	9.4	9.4	9.9—10.0
$10^{-3.5}$	7.5	7.7	7.8—7.9	8.4
1	5.2	5.3	5.5—5.6	6.0
5	4.7—4.8	4.9	5.1	5.5
10	4.6	4.7	4.9	5.3
20	4.4	4.5	4.6—4.7	5.2
50	4.1	4.3	4.5	4.8—4.9

二、关于地史中的海-气平衡

关于海-气平衡问题,一些人基于现代海洋的平衡状态认为“现代海水至少能代表 $26 \times 10^2 Ma$ 以来海水的平均化学成分”^[3],我们不同意这种观点。我们认为,在火山除气作用期间是强酸性气体的含量控制着海水的 pH 值,在火山间歇期由于岩石的风化淋滤作用使海水 pH 值逐渐上升,当 pH 值上升到一定值以后,即海水中开始沉淀碳酸盐时才真正过渡到由大气 CO_2 气分压值控制海水 pH 值的阶段。正因为这样,碳酸岩层总是在火山间歇期甚至火山间歇期晚期沉淀。火山除气作用使海水 pH 值重新降低时,先前沉积的碳酸岩也要溶解,但这个阶段也是火山碎屑岩和非晶二氧化硅胶体沉积速度最快的时期,因此可有相当数量的碳酸岩层被迅速埋藏和保存下来。每次火山除气作用都不同程度地打破了先前的“平衡状态”,然后在火山作用间歇期又由不平衡向“平衡状态”演化,这就是海气关系的历史。

三、根据沉积矿物组合计算大气 CO_2 分压值的方法

确定地层中碳酸盐层沉积时的海水 pH 值主要是根据与碳酸盐矿物伴生的,一般不具挥发性的其他矿物或元素沉淀的 pH 值来加以限定。元素沉淀或矿物相变受 pH 值影响越敏感

的对海水 pH 值的指示性就越强。在确定一个时代海水 pH 值的演化范围时, 在很多情况下不是只利用一种矿物或一种元素沉淀的 pH 值条件, 而是同时利用几种元素或多种矿物沉淀的 pH 值范围来加以限定。我们用实验确定的部分沉积矿物形成的 pH 值范围见图 1。

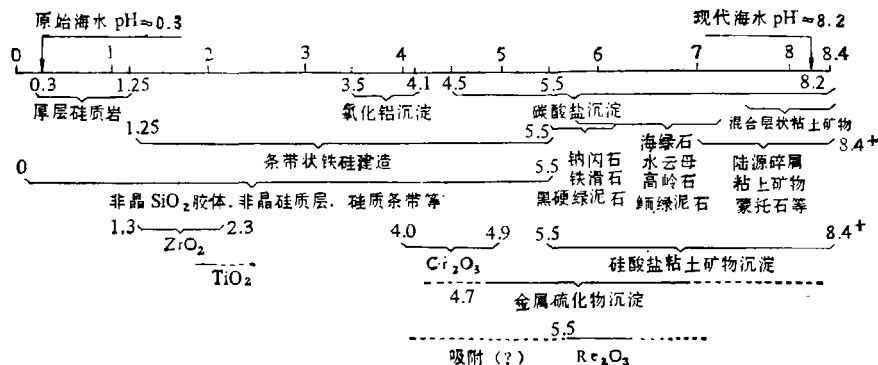


图 1 沉积矿物沉淀的 pH 值范围和共生关系

因为与火山喷发旋迴相对应, 从火山喷发到火山间歇期海水 pH 值总是从低向高演化的, 一系列沉积矿物只有当海水 pH 值上升到一定值以上时才开始沉淀, 因此确定海水 pH 值在不同火山喷发旋迴中上升的上限具有重要意义, 它决定了哪些元素可以沉淀, 哪些则不能沉淀, 即决定了沉积矿物的共生组合。另一方面, 在研究沉积矿物生成的 pH 值条件时, 又要着重限定沉积矿物组合形成的 pH 值下限, 只有海水 pH 值上升到该界限以上时才能生成该矿物组合。

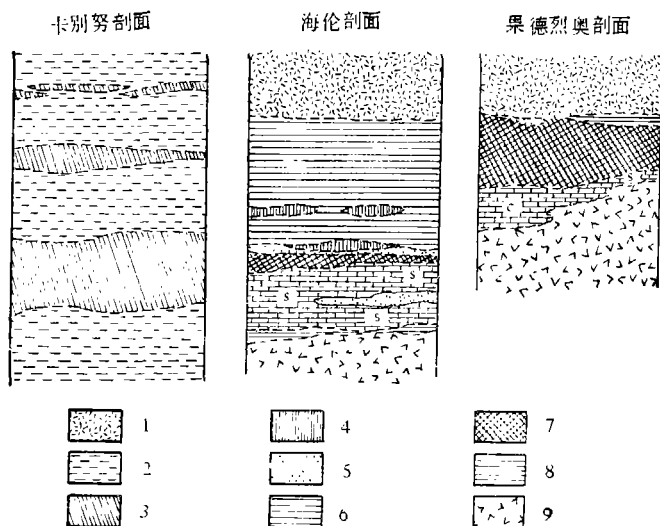


图 2 加拿大米契皮科坦地区的沉积剖面

(据 Goodwin, A. M., 1973)

(1——安山岩流, 2——页岩-杂砂岩, 3——条带状磁铁矿, 4——含炭燧石层, 5——粉状燧石层, 6——条带状燧石层, 7——黄铁矿层, 8——碳酸岩层 (s——菱铁矿, c——石灰岩), 9——流纹岩-英安岩质, 凝灰岩, 角砾岩, 熔岩流)

确定了碳酸岩层(或其他岩层中沉积碳酸盐矿物)沉淀的海水 pH 值以后,就可以根据海-气平衡原理计算与其平衡的大气 CO_2 分压值了。

1. 加拿大海伦剖面所对应的大气 CO_2 分压值

首先讨论早元古代初(年龄大于 $2.5 \times 10^3 \text{Ma}$) 的加拿大米契皮科坦地区海伦,果德烈奥剖面中碳酸岩层沉积时的大气 CO_2 气分压值。Goodwin 给出的剖面图(图 2)^[4],其中海伦剖面中为菱铁矿层,而果德烈奥剖面中为石灰岩层。它们位于流纹岩-英安岩凝灰岩和熔岩流之上,或间隔不厚的条带状燧石层。碳酸岩层之上连续沉积了黄铁矿层,再上又是燧石层。剖面顶部由安山岩流覆盖。模拟实验^[9]表明,海水中非晶二氧化硅沉淀的 pH 值范围是小于 5.5,当海水 pH 值高于 5.5 时硅酸将与阳离子化合生成铁镁硅酸盐。因此可以确定,在上下火山岩层之间形成的化学沉积产物均是在 $\text{pH} < 5.5$ 的酸性海水中生成的。因为剖面从下往上是连续沉积的,剖面下部对应的海水 pH 值较低,向上则升高。因此碳酸岩层沉积时的海水 pH 值不但低于 5.5,而且还低于黄铁矿层沉积的 pH 值下限。和 CO_2 气相似, H_2S 也是弱酸性气体,在强酸性海水中也不能生成硫化物沉淀, H_2S 气体亦可能富集在大气中。 H_2S 气体分压值越高,沉淀硫化物的 pH 值越低。与 CO_2 气不同, H_2S 易于氧化生成 SO_4^{2-} , 其氧化电位比 Fe^{+2} 的氧化电位还低。实验中往酸性溶液通 H_2S 气体时,三价铁迅速被还原,因此地史早期尽管以还原性大气为主,光解反应生成的游离氧还是可以使 H_2S 氧化。 $32 \times 10^3 \text{Ma}$ 前古老地盾区形成的富氧化铝变质地层中见有重晶石也证明有 H_2S 氧化生成 SO_4^{2-} 根的证据。条带状铁矿从 $38 \times 10^3 \text{Ma}$ 开始发育表明 $38 \times 10^3 \text{Ma}$ 以后的大气中没有高含量的 H_2S 气体。因此推断加拿大海伦剖面中黄铁矿层形成的 pH 值下限与实验中往酸性溶液中通 H_2S 气体形成硫化物的 pH 值下限大体相当。我们往玄武岩风化淋滤生成的酸性含矿溶液中徐徐通 H_2S , 同时逐渐升高溶液的 pH 值,测得黄铁矿生成的 pH 值下限约在 4.5—4.7 之间。因此认为加拿大海伦剖面中碳酸盐层沉积的 pH 值可能在 4.5 以下,把这一数值代入公式进行平衡计算得出,与此对应的大气 CO_2 气分压值约为 10—50 个大气压之间(见表 1)。

另外,从理论计算来看,假如大气 CO_2 气分压值比这一范围高得多,如高至 100 个大气压以上,那么菱铁矿沉积的 pH 值应降至 4.05 以下,地层中应出现高氧化铝层与菱铁矿共生的情况。因为目前没有见到关于此共生组合的报道,因此推断 CO_2 气分压值可能没有达到过 100 个大气压以上。反过来,假如 CO_2 气分压值那时没有高过一个大气压,那么碳酸岩矿物应主要与粘土矿物共生,而不会与厚层硅质层共生,更不会有在硫化物层沉淀前先沉淀碳酸岩层的情况了。

对于 $26 \times 10^3 \text{Ma}$ 前大气 CO_2 气分压值我们还可以用另外的途径来估算。大家知道,一些科学家已经计算了地表“过剩挥发份”总量(见表 2)^[6],它们是火山除气作用释放出来的。Виноградов 认为,放射性核能的产率比地球其他能量总和约高一个数量级。如果假定火山除气量大致与释放的核能总量成正比,那么就可以根据放射性核能产率随地质时代的演化曲线进行积分运算,求出 $26 \times 10^3 \text{Ma}$ 前火山除气量占地表过剩挥发份总量的百分比。因为 $26 \times 10^3 \text{Ma}$ 以前的太古代海水为强酸性,碳酸岩沉积量非常少,可以忽略不计,因此火山除气放出的 CO_2 气都将积聚在大气圈中,用该百分比乘以地表 CO_2 气总量的积就代表了大气 CO_2 气分压值,计算结果列于表 3 中。从表中可以看出, Goldschmidt (1933) 计算的地表过剩挥发份总量可能过于偏低,按其他人给出的数据计算,均落在 10—50 个大气压的范围之内。

表 2 地表过剩挥发份总量^[1](单位 10²⁰g)

过剩挥发份	Goldschmidt (1933)	Rubey (1951)	Nicholls (1965)	Horn (1966)
H ₂ O	13500	16600	16300	16700
C + CO ₂	362	910	2490	1110
S	13	22	24	31
N	39	42	44	39
Cl	2 63	300	335	560
H	7	10	} 13	} 16
B, Br, Ar, F		4		

2. 中国五台群上部含铁建造所对应的大气 CO₂ 分压值

现在研究五台群上部含铁建造沉积时期所对应的大气 CO₂ 气分压值。五台群上部含铁建造含少量碳酸盐矿物: 菱铁矿和铁白云石, 它们分散在铁质、硅质条带中或形成单独的碳酸盐条带。根据模拟实验^[5], 碳酸盐矿物与条带铁矿紧密共生表明海水 pH 值小于 5.5。五台群下部含铁建造中含蓝晶石片岩, 而中部和上部铁建造中无且铝的含量极低^{[7]1)}, 说明上部铁建造沉积时海水 pH 值已高于 Al(OH)₃ 沉淀的 pH 值范围 (3.5—4.1)。磁铁矿电子探针的分析表明, 上部铁建造的磁铁矿中不含铝, 不含钛而含微量的铬, 中部铁建造中的磁铁矿铬含量明显增高¹⁾。条带铁矿中磁铁矿 Cr 含量高可能是沉积时海水中 Cr⁺³ 含量高并随磁铁矿共沉

表 3 按放射性核能产率曲线计算的 26×10²Ma 前大气 CO₂ 气分压值

给出地表“过剩挥发份”的作者和年代	CO ₂ 总量 (atm) (按过剩挥发份计算)	按不同放射性核能产率曲线计算的 26×10 ² Ma 释放的核能%					
		Г. Б 沃伊特 克维奇 (1961) 69.83%	Dickinson and Luth (1971)			侯德封、欧阳 自远、于津生 (1974) 58.5%	Windley (1979) 64.18%
			球陨石模型 79.95%	碳质球陨石 模型 79.52%	Wasserburg 模型 84.21%		
Goldschmidt (1933)	6.90	4.82	5.52	5.49	5.81	4.01	4.43
Rubey (1951)	17.35	12.12	13.87	13.80	14.61	10.15	11.14
Nicholls (1965)	47.47	33.15	37.95	37.75	39.97	27.79	30.47
Horn (1966)	21.16	14.78	16.92	16.83	17.82	12.88	13.58
(四人平均值)	23.22	16.21	18.56	18.46	19.55	13.59	14.90
ПОНОВ* (1967)	61.69	43.08	49.32	49.06	51.95	36.09	39.59

* 给出的是碳酸岩质量 0.51×10²⁴g (其中包括盐岩)。

1) 骆辉、李增慧, 全国第三届矿床会议论文 (1984, 4)。

淀的结果。 Cr^{+3} 以 Cr_2O_3 形式沉淀的pH值范围为4.0—4.9,因此推断上部铁建造沉积的海水pH值可能接近于4.7—5.0,与此对应的大气 CO_2 气分压值为20—5个大气压。

3. 澳大利亚哈默斯利条带铁矿所对应的大气 CO_2 分压值

$20 \times 10^2\text{Ma}$ 至 $19 \times 10^2\text{Ma}$ 前形成的澳大利亚哈默斯利条带铁矿和美国上湖地区的互比克含铁建造中,菱铁矿、铁白云石除了和石英(非晶 SiO_2 成岩变质产物)共生以外,还与大量铁硅酸盐矿物:黑硬绿泥石、铁滑石和铁蛇纹石共生^[7]。它们形成的海水pH值约为5.5^[4],与其对应的大气 CO_2 气分压值应为一个大气压左右。

4. 中国昆阳群落雪铜矿所对应的大气 CO_2 分压值

中国南方昆阳群落雪组白云岩层的主要特点是:下部为乳白色微晶-泥晶含硅质高的白云岩,63个岩样分析结果平均含 SiO_2 高达22.70%。铜的硫化物含量高,顺薄细层纹产出,是东川铜矿的主要含矿层位,铜矿物主要有辉铜矿,斑铜矿和黄铜矿。向上变为青灰色含叠层石的微晶白云岩,铜品位降低。上部为灰白色微晶-亮晶白云岩,不含铜,硅质含量低,为较纯的白云岩。值得注意的是,白云岩中的 SiO_2 是以非晶二氧化硅胶体形式与白云岩共沉淀的, Mg^{+2} 不与硅酸结合生成硅酸盐粘土矿物而进入白云岩晶格中表明海水pH值低于粘土矿物生成的pH值下限5.5。碳酸盐与硫化物同时沉淀,说明它们沉淀的pH值范围相当,即白云岩沉淀的pH值下限为4.7以上,与此对应的大气 CO_2 气分压值应为20—1个大气压之间。显然,如果能够找到适当的矿物组合更准确地限定碳酸岩层沉积时的海水pH值,就能更精确地计算当时大气的 CO_2 气分压值。

5. 大气 CO_2 分压值的历史演化

根据地层中的沉积矿物共生组合可以逐个恢复不同时代、不同地层所对应的大气 CO_2 气

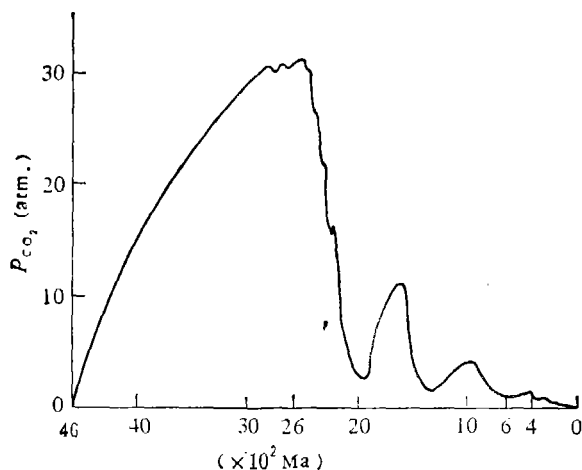


图3 大气 CO_2 气分压值随时代的演化

分压值,对恢复的各地区、各时代大气 CO_2 气分压值也可进行全球性对比,互相验证和补充,因此能逐渐揭示出大气 CO_2 分压值演化的较详尽过程。

我们用类似的方法恢复的不同时代海水pH值和大气 CO_2 气分压值见表4和图3。

表4 各地层剖面中的沉积矿物组合及其对应的海水 pH 值和大气 CO₂ 气分压值

年 龄 (100Ma)	地区和地层剖面	沉积矿物的共生组合	沉积时的海水 pH 值	所对应的大气 CO ₂ 分压值
46—27	中国北方下部—中部鞍山群等	火山岩和火山碎屑岩建造, 硅质岩, 高氧化铝片岩、条带状铁建造, 基本无碳酸岩	原始海水 pH = 0.3 pH < 4.5	P _{CO₂} 逐渐升高形成稠密 CO ₂ 气圈
26—25	加拿大海伦、果德烈奥菱铁-黄铁矿层	非晶 SiO ₂ ↑ 黄铁矿层 ↑ 菱铁矿层(或 CaCO ₃ 层) ↑ 火山碎屑岩 + 非晶 SiO ₂	pH ≤ 4.5	10—50atm
24—22	中国北方五台群上部含铁建造	条带状铁建造的磁铁矿条带和硅质条带中含分散的 Mg-菱铁矿和铁白云石, 也含碳酸岩条带	pH = 4.7—5.0	20—5atm
20	澳大利亚哈墨斯利 BIF 含铁建造	SiO ₂ 磁铁矿、菱铁矿、铁白云石、铁硅酸盐矿物(黑硬绿泥石、铁滑石、铁蛇纹石等)	pH ≤ 5.5±	≥ 1atm
19	美国上湖地区 Biwabik 铁建造	SiO ₂ 、磁铁矿、菱铁矿、铁白云石铁硅酸盐矿物: 铁蛇纹石、铁滑石、黑硬绿泥石	pH ≈ 5.5±	≈ 1atm
20—19	中国北方宣龙鲕状赤铁矿建造	鲕粒由赤铁矿、鲕绿泥石、菱铁矿等组成	pH ≈ 5.5+	≈ 1atm
17.06—17.94	中国南方下昆阳群落雪组东川铜矿	白云岩、SiO ₂ 、铜的硫化物(辉铜矿、斑铜矿、黄铜矿)	pH = 4.7—5.5	20—1atm
15—14	中国北方白云鄂博群 H ₂ 白云岩层	白云岩含 SiO ₂ 和硅质条带, 中部和下部有 Fe、Nb、TR 矿化, 顶部有钠闪石、钠辉石等硅酸盐矿物	? — 5.5	? — 1atm
14—11	中国北方高于庄组高板河铅锌黄铁矿床	白云岩和硫化物共生、硫化物产在白云岩层下部	4.7—?	20—?atm
9.5 8.5	中国北方震旦纪南芬组粉砂质页岩	碳酸盐与硫化物共沉淀产在页岩层下部; 向上出现泥灰岩, 再上桥头组有海绿石	pH = 5.0—6.0	5—0.1atm
10.59 9.80	中国南方上昆阳群大龙口组鲁山菱铁矿矿床	白云质灰岩与泥质灰岩互层, 菱铁矿层产在条带状灰岩中, 含细分散黄铁矿	pH = 5.5—6.0	5—0.1atm
5.7	中国南方寒武纪、遵义上磷矿层	磷块岩和硫化物层在黑色页岩层下部, 碳酸盐在黑色页岩层的上部(部分重叠)	pH ≈ 6.0±	1—0.1atm
4.	中国南方泥盆纪、广东大宝山多金属矿床	多金属硫化物矿层产在东岗岭组下段, 菱铁矿层产在东岗岭组上段、二者明显分离	pH ≤ 7.0	1—0.01atm
4.	中国陕西泥盆纪大西沟菱铁矿床	顶部: 泥灰岩(灰岩 + 粘土矿物) 中部: 菱铁矿 + 绢云母 下部: 含鲕绿泥石 菱铁矿和铅锌矿化层明显分离, 形成“姊妹矿”	pH ≤ 7.0	1—0.01atm
4.	中国南京石炭纪栖霞山铅锌矿床	铅锌硫化物矿层产在 C ₁ (砂页岩层)和 C ₂ (白云岩层)之间的过渡层段上。即硫化物在白云岩层之下	pH ≈ 7.0±	0.01atm±
2.	中国滇西北三叠纪建基式菱铁矿床	含矿层从下往上按岩性分 4: 1. 砂质泥岩夹砾岩层; 2. 黑色泥砂质、含黄铁矿; 3. 菱铁矿层; 4. 含石膏层	pH > 7.0	0.01atm 以下
2.	南斯拉夫三叠纪 T ₂ 瓦雷什菱铁矿床	含矿层从下往上分 4: 1. 黄铁矿层; 2. 菱铁矿层; 3. 灰岩层; 4. 含燧石的赤铁矿层	pH > 7.0	0.01atm 以下
0	近代海洋沉积物	灰岩 + 陆源粘土矿物碎屑	pH = 8.2±	P _{CO₂} = 0.03%

四、碳酸岩层沉积层位历史演变的地质证据

从表 4 可以看出,与碳酸岩共生的沉积矿物组合随地史时代发生了一系列规律性的演化。这至少表现在两方面:

(1) 碳酸岩和硫化物的关系方面: 太古代末至早元古代初 ($26 \times 10^3\text{Ma}$ 前后)碳酸岩层产在硫化物矿层之下,二者分层明显,即碳酸岩层先沉积,硫化物后沉积;中、晚元古代硫化物层产在碳酸岩层中或碳酸岩层含硫化物,二者分层不明显,表明是大体同时沉积的。寒武纪以后碳酸岩层和硫化物又开始有分层沉积的趋势,但硫化物层在下而碳酸岩层在上,说明硫化物先沉淀,碳酸岩后沉淀了! 表现为碳酸盐沉积层位越来越高,逐渐超越硫化物层的历史演变。

(2) 碳酸岩和二氧化硅、硅酸盐矿物的关系方面: 太古代和早元古代碳酸盐矿物主要与硅质层、条带铁矿共生。中、晚元古代碳酸盐除与条带铁矿、硅质层共生外,有时还与硅酸盐矿物共生。碳酸岩层本身也常含大量硅质条带和二氧化硅,形成曲型的硅质白云质大理岩、硅质白云岩和硅质灰岩等。显生代以后碳酸岩与页岩明显分层,且位于页岩层之上,有时碳酸岩也含一定量的碎屑粘土矿物,形成典型的泥灰岩和泥质白云岩。碳酸岩从与硅质共生到与硅酸盐矿物共生,最后又超越硅酸盐沉积层位的演变同样证明了碳酸岩沉积层位逐渐升高的规律。碳酸岩沉积层位的升高表明沉淀碳酸岩的海水 pH 值不断升高,因此是大气 CO_2 气分压值渐次降低的地质证据。

五、结 论

根据沉积矿物共生组合恢复大气 CO_2 气分压值的结果表明,大气 CO_2 气的历史演化可以大体划分为三个大的历史阶段:

1. 从地球形成以后至 $26 \times 10^3\text{Ma}$ 前。这个阶段海水为强酸性, CO_2 气不能通过水圈形成碳酸岩,几乎全部 CO_2 气都积聚在大气中,并随着火山除气作用的进行越积越多,直至形成稠密的 CO_2 气圈。太古代末至早元古代初,大气 CO_2 气分压值达到最高值,约为 10—50 个大气压之间。这个阶段对应着地史上火山除气作用最强烈、最频繁的时期,而且火山间歇期相对很短。

2. $26 \times 10^3\text{Ma}$ 至前寒武纪末。这个阶段大气 CO_2 气分压值有随着全球性大的火山喷发旋迴剧烈波动的特点,但总的趋势是逐渐下降的。如 $26 \times 10^3\text{Ma}$ 前和 $(22-24) \times 10^3\text{Ma}$ 的五台群时期大气 CO_2 气为几十个大气压,到 $(20-19) \times 10^3\text{Ma}$ 前迅速降至一个大气压左右。随后到昆阳群落雪组和绿汁江组时期大气 CO_2 气又上升到 10—几个大气压,而且直至震旦纪末还有硅质灰岩层的沉积,表明整个前寒武纪大气 CO_2 气分压值主要波动在一个大气压以上。元古代大气 CO_2 气分压值的剧烈波动表明火山除气作用仍然比较强烈和频繁。火山除气作用期间,一方面从地球内部又释放出大量 CO_2 气,另一方面火山作用释放出来的强酸性气体使雨水、海水 pH 值降低,又导致部分碳酸岩溶解,使大气 CO_2 气猛增;而在火山作用间歇期大气 CO_2 气分压值又随着碳酸岩的沉积过程逐渐降低。大气 CO_2 气分压值随地质时代显示为逐渐下降的总趋势,显然是与火山除气作用总强度逐渐下降,火山间歇期逐渐延长有关。

3. 寒武纪以后的显生代。这个阶段大气 CO_2 气分压值继续下降,并趋向于某种低值条件

下的、稳定的动态平衡。我们从沉积矿物共生组合和风化壳产物两方面限定的大气 CO₂ 气分压值是, 寒武纪降至 1—1/10 个大气压, 泥盆纪又下降到 1/100 个大气压以下, 现在已降为 0.03%。在火山除气作用最强的时期也没有升高到一个大气压以上, 且影响的时间相对很短, 表明从寒武纪以后火山除气作用已变得比较微弱和和缓, 地壳已进入全面走向稳定的阶段。

参 考 文 献

- [1] 陈福、朱笑青, 沉积学报, 1985, 4: 1—15.
- [2] Garrels, R. M. and Christ, C. L., *Solution, Minerals and Equilibria*. Harper & Row, Publishers New York, 1965.
- [3] Krauskopf, K. B., *Introduction to geochemistry*, 2nd edition, McGraw-Hill Book Company, 1979.
- [4] Goodwin, A. M., *Econ. Geology*, 68(1973), 915—930.
- [5] 陈福、朱笑青, 地球化学, 1984, 4: 341—349
- [6] Гаррелс, Р. и Маккензи, Ф., *Эволюция осадочных пород*, Изд. Мир, Москва, 1974.
- [7] Ayres, D. E., *Econ. Geology*, 67(1972), 1214—1233.