

论原始海洋水的酸碱度

郑大中, 郑若锋

(成都综合岩矿测试中心, 四川 成都 610081)

摘要: 通过对地球各圈层岩性、流体演化特征及类地行星岩石、大气特征的考察, 对产生酸碱机理及生物生存繁衍进化基本条件的研究, 认为古地球强还原性原始海水偏碱性。强还原性的古地球无 Cl_2 、 F_2 等强氧化剂物质存在, 无由它们直接产生 HCl 、 HF 的可能; 氮主要以 N_2 、 NH_3 形式存在, 硫呈 S^{2-} 、 S_2^{2-} 、 S^0 形式存在, 碳主要呈碳氢化合物、碳的低价氧化物、 C^0 等还原态存在, 游离氧将它们氧化成高价而产酸。而大量基性、超基性岩浆喷溢地表使原始海洋水呈碱性, 由于碱金属、碱土金属及其合金氢化物与硅的氢化物一同迁移至地表, 即使含硅很高的酸性岩其热液流体也呈碱性。

关键词: 原始海洋水; 酸碱度; 酸碱形成机理; 偏碱性

中图分类号: P731. 文献标识码: A 文章编号: 1008-858X(2002)03-0050-10

原始海洋的酸碱度涉及太阳系的形成、演化、涉及地球圈层的形成、演化, 涉及生物的诞生、进化, 涉及成岩成矿和环境保护。由于其时空尺度很大, 又受众多因素制约, 且无法复制重演, 迄今仍是一个难解之谜。因此对它进行多学科、多途径、多角度的研讨探索, 显然是必要和有益的。

1 问题的提出

目前广泛流行原始海洋水为强酸性^[1~3], 46~38 亿年前, 为地球内能最高、去气作用最强烈的阶段。火山气体充满整个地球引力场, 过剩组分不断逸散到宇宙。按现代火山气体平均成分推算, 气圈中主要是 H_2O , 其次是 CO_2 , 再次为 HCl 、 HF 、 H_2S 、 SO_2 、 SO_3 、 H_2SO_4 、 H_3PO_4 、 NH_3 、 H_3BO_3 、 H_2 、 CO 、 COS 、 CH_4 、 C_2N_2 、 PH_3 、 S 及一些易挥发的金属氯化物、砷化物、惰性气体等。38~26 亿年前, 为稠密 CO_2 气圈和强酸性还原性水圈阶段。随着地表气温下降和地球去气作用的继续进行, 气圈中易溶酸性气体和还原性

组分迅速转入水圈, 形成了强酸性还原性海洋水, 其 $\text{pH} \leq 0.3$ ^[5]。既然喷出地表的火山气体冷凝后都形成了强酸性溶液, 那么, 未喷出地表, 而在地壳深处冷凝的岩浆气液也一定形成强酸性溶液^[9]。正是强酸溶液溶解围岩金属矿物和造岩矿物才形成了金属含矿溶液和高卤水成分^[6]。

地球与太阳系其它行星同时诞生后, 分别在不同轨迹进行不断运动和演化, 影响地球演化的天文地理环境在不断变化, 现代地球与古地球的体积、各圈层成分、太阳的影响、地外行星、陨石等宇宙体撞击频度、强度不同, 且古地球无生物、人类的影响。现代地球对古地球虽有继承性, 亦有显著差异性。现代火山气由于氧化性大气长期的影响, 其中 H_2 大部分氧化为 H_2O , 碳及碳氢化物相当部分已氧化至最高价形成 CO_2 , 硫及硫化物部分氧化成 SO_2 、 H_2SO_4 , 氢化物大部分被氧化和水解, 一些高硫火山气液呈现强酸性。而古地球是强还原性的, 不可能有 Cl_2 、 F_2 等强氧化性物质存在, 含 O_2 量也很低, 不能将上述有关物质氧化成酸。因此, 用现

代火山气成分算出几十亿年前古海洋水的 pH 值,可能与实际不符。

2 原始海洋水偏碱性的依据

2.1 早期地球是强还原状态的

地球内核由铁、镍等固态构成,外核由液态铁、镍等氢化物构成,地核是极强还原状态的。地幔主要由超基性岩构成,含有相当量的单质、氢化物、碳化物、磷化物、砷化物、硫化物、低价氧化物等,地幔是强还原状态的。早期地球原

始大气主要由 CH₄、NH₃、H₂O、H₂、CO 等组成,是高度还原状态^[2,7],地壳也是还原状态,碳、硫呈低价,因而难有碳酸盐、硫酸盐沉积。原始地壳的岩石组合是“原始玄武岩”,类似月球表面的玄武岩^[8]。

2.2 矿石流体包裹体成分研究

矿物岩石包裹体是古地球长期演化的产物,其成分与古地球原始气液成分有很大差异性,也具有继承性。若干矿物岩石包裹体成分列于表 1,幔源包裹体气相成分列于表 2。

表 1 矿物岩石流体包裹体气相成分*

Table 1 Gaseous components of some fluid wrappages

矿床名称	编号或成矿阶段	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	H ₂ O	资料来源
弓长岭铁矿	F ₁	5.0	1.55	10.50	0.60	0.087	[9]
弓长岭铁矿	F ₂	2.4	8.20	45.50	2.50	0.182	[9]
弓长岭铁矿	F ₃	18.0	5°80	34.40	1.55	0.186	[9]
弓长岭铁矿	F ₄	2.0	9.65	42.25	2.95	0.154	[9]
弓长岭铁矿	F ₅	12.0	3.90	23.50	1.55	0.158	[9]
胡家峪铜矿	N490—13	9.67	13.48			23.94	[10]
胡家峪铜矿		2.81	24.25			10.10	[10]
金山金矿	成矿阶段 1	14.34	171.93		0.56	55.19	[11]
金山金矿	成矿阶段 2	19.19	52.73		1.06	53.66	[11]
淘金冲金矿	矿化早期	31.3	52.10		12.33	668.5	[12]
淘金冲金矿	矿化中期	32.0	3.44		1.14	677.2	[12]
淘金冲金矿	矿化晚期	58.7	33.20		14.3	856.5	[12]
铁热克金矿		26.0	49.5		1.0	1980	[13]
		~	~		~	~	
		42.0	87.5		5.0	3160	
塔斯特金矿		24.2	32.5		0.7	2540	[13]
		~	~		~	~	
		32.1	54.7		0.8	4000	
阿克塔斯金矿		40.3	208.3			920	[13]
多拉纳萨依金矿		14.6	63.3		1.5		
		~	~		~	16296	[13]
		104.7	430.0	58.6			
阿克提什坎金矿		65.6	1063.0		53.7	309.2	[13]
闹枝金矿	NB119	3.62	15.64			98.06	[14]
闹枝金矿	NB123	9.64	41.06		1.03	139.21	[14]
闹枝金矿	NB124—1	4.63	23.09		1.57	295.40	[14]
胶东台上金矿	花岗岩	5.94	45.14			62.96	[15]
胶东台上金矿	花岗质碎裂岩	3.63	22.74			65.08	[15]
胶东台上金矿	碎裂状花岗岩	5.03	41.68		2.42	67.36	[15]
庞西洞银矿	石英	4.46	37.14		0.82	120.14	[16]

* 气相成分单位,文献[9—13]为 10⁻⁶,[14~16]为 mL/100g.

表 2 幔源包裹体气相成分($w_B/\%$)^[17]

Table 2 Gaseous components of some earth—curtain wrappages

产地	测试矿物	CO	H ₂	CH ₄	H ₂ S	N ₂	O ₂	SO ₂
河北大麻坪	橄榄石	67. 18	0. 76	0. 068	0. 016	2. 54	29. 37	0. 065
河北大麻坪	斜方辉石	81. 96	0. 60	0. 095	0. 030	2. 78	8. 20	0. 014
河北大麻坪	单斜辉石	69. 96	22. 90	0. 103	0. 400	3. 26	3. 30	0. 005
河北大麻坪	黑色辉石岩	76. 95	3. 67	0. 058	0. 110	3. 76	15. 30	0. 064
山东大方山	橄榄岩	38. 50	0. 60	0. 138	0. 034	1. 87	58. 25	1. 06
山东大方山	黑色辉石岩	8. 08	0. 41		0. 045	2. 25	41. 39	46. 49

来自岩石圈地幔的金伯利岩中的地幔捕虏体和金刚石中的流体组分含较高的 H₂, 而来自下地幔或核幔边界的超深流体和外地核的氢气圈含有更高的 H₂, 流体中 CH₄ 和 H₂ 约占气体总量的 97. 8%, $w(H)/w(O)$ 比值高达 1330^[18]。

地球上许多岩浆岩中含有很多还原性气体 (mL/kg): 俄罗斯洛沃泽尔碱性岩含 H₂ 2. 01, CH₄ 14. 5, C₂H₆ 0. 68, CO 0. 78, CO₂0. 04; 希宾碱性岩含 H₂ 1. 28, CH₄ 51. 19, C₂H₆0. 85, CO 0. 49, CO₂ 0. 12^[19]。

地壳内部的气体种类多样、复杂, 大体可分

为: 烃类: 包括烷类、烯类、炔类等; 氢及氢化物类: 包括分子氢、原子氢、重氢等, 还包括在高温高压下易挥发的金属、非金属氢化物, 特别是碱金属的氢化物、氰化物; 硫族: 包括硫、砷、硒、碲、也包括其挥发性碳化物、氧化物, 如 CS₂、COS 等; 碳氧化物: CO、CO₂; 惰性气体: He、Ne、Ar、Kr、Xe、Rn; 水及 N₂ 等, 其中氢起决定性作用, 其次为烃类。其余各类属少量、派生、从属成分^[20]。

若干矿物岩石流体包裹体液相成分列于表 3。

表 3 矿物岩石流体包裹体液相成分 *

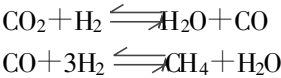
Table 3 Liquid components of some fluid wrappages of mineral rocks

样品编号	矿化阶段	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	F ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	pH	ΔpH	资料来源
NB119		3. 13	0. 42	4. 14	1. 68	0. 062	0. 078	15. 22	8. 59	7. 16		[14]
NB123		0. 93	0. 79	10. 05	1. 43	0. 066	0. 076	25. 78	21. 40	7. 68		[14]
NB124—1		8. 29	1. 94	9. 37	0. 84	0. 034	0. 039	30. 87	12. 51	7. 79		[14]
L—12		12. 7	27. 3	8. 15	2. 02	2. 73	23. 10	47. 5		6. 27		[21]
L—95		20. 7	17. 6	24. 9	9. 20	3. 80	33. 63	13. 1		7. 59		[21]
L—62		37. 4	11. 0	49. 6	36. 20	5. 64	11. 90	17. 8		7. 46	[21]	
L—55		21. 6	27. 5	18. 2	6. 18	2. 12	44. 60	18. 0		7. 75		[21]
L—47		12. 3	38. 6	8. 9	1. 17	1. 99	49. 70	32. 3		7. 16		[21]
H—35		26. 8	24. 4	17. 2	6. 79	13. 10	23. 20	38. 2		8. 85		[21]
L—56		40. 8	26. 6	36. 0	15. 50	4. 39	52. 60	19. 4		9. 97	[21]	
TJC—1—4	早期	0. 05	0. 35	1. 81	1. 96	0. 08	0. 58	0. 64	9. 61		1. 75	[12]
TJC—5	早期	0. 06	0. 29	1. 74	2. 01	0. 07	0. 50	0. 53	8. 83		1. 56	[12]
TJC—3—1	早期	0. 07	0. 27	1. 69	1. 85	0. 07	0. 53	0. 59	7. 59		1. 48	[12]
TJC—15	中期	0. 09	0. 17	2. 16	1. 52	0. 06	0. 18	0. 97	5. 68		1. 25	[12]
TJC—1—3	晚期	0. 09	0. 12	1. 55	0. 81	0. 05	0. 26	1. 07	2. 62		0. 77	[12]

* 液相成分浓度单位: 文献[12] 为 mol/kg 石英脉包裹体, [14] 为质量分数 w_B [21] 为 g/L。ΔpH 为高于相应温度下中性溶液的 pH 值两者差值。

有趣的是, 石英含 SiO_2 达 98.70% ~ 99.35%, 其包裹体液相为碱性, pH 值为 8.70 ~ 9.37^[22]。

从表 1~3 看出, 矿物岩石流体包体的酸碱度与气液相的化学成分特别是碱金属氢化物、硫及硫化物含量有关, 还与氧逸度, 特别是硫及硫化物的氧化程度, 氧化成 S^{6+} 的量有关。硫及硫化物氧化成 S^{6+} 的量, 除考虑液相中 SO_4^{2-} 浓度外, 还须考虑难溶碱土金属硫酸盐的生成量。有的矿物岩石流体包裹体中 CO 浓度显著大于 CO_2 浓度, 据此推测在古地球强还原环境, 碳主要呈单质、 CO 、 CH_4 、 SiC 、 Fe_3C 、 WC 等形式存在。值得注意的是古地球的原始大气以 H_2 为主, 温度较高, 它可抑制 CO_2 生成的速率和浓度。



许多热液矿床的矿化早期热液的 pH 值较高, 但因处于强还原环境, 体系中 CO_2 浓度相当低, 因而无碳酸盐沉淀析出; 成矿中、晚期虽然因 S 、 S_2^{2-} 、 S^{2-} 、 H_2S 、 HS^- 及 CO 等的氧化, 导致热液的 pH 值有所下降, 但由于 CO 大部分均氧化成 CO_2 , 常能出现碳酸盐化^[23~29]。这可能是 38 亿年前地球上难有碳酸盐沉积的重要原因。

2.3 温泉水的酸碱度的演化特征

地热区温泉常与地壳深部岩浆活动紧密相关, 如西藏、云南地热温泉区均位于印度板块与欧亚板块接触带上, 由于强烈的构造活动, 导致中生代以来大规模多次岩浆侵入, 形成了中、基性火山岩的广泛分布, 高温热泉沿断裂带成群分布^[27~32], 曾多次发生过较大规模的水热爆炸^[27, 28, 33~35]。这些温泉的酸碱度大多为碱性, 其 pH 值最高可达 9.7。西藏岗巴县塔杰热泉还产出碱华^[27]。只有羊八井 4 区无水外流的温泉坑, 水色乳浊, 呈酸性, 另一些 45℃ 温泉的 pH 为 4.5^[27]。温泉化学成分以含碱金属、硅、硼、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 高, 硫相对较低为特征。最具代表性的西藏拉萨市羊八井地热田、曲松县布雄朗古沸泉、杀嘎朗嘎沸泉、昂仁县打加间歇喷泉主喷泉及云南腾冲热海热田主要温泉平均化学成分列于表 4。地热温泉区泉华以硅华(蛋白石、玉髓、石英集合体)为主, 硫华(自然硫呈针状晶体、薄膜状、皮壳状集合体充填于裂隙和孔洞中或环染泉口)为次。酸性温泉有石膏、明矾石等硫酸盐盐华产出, 这是硫及硫化物充分氧化的结果。西藏热泉区古硅华与现代硅华主要化学成分列于表 5。

表 4 热田、温泉化学成分(mg/L)及有关参数
Table 4 Chemical components (in mg/L) of some hot fields and hot springs

热田、温泉名称	t/℃	pH	TDS	Na	K	Ca	Mg	Li	Rb	Cs
羊八井地热田	80.38	8.43	1.74	440.3	51.31	6.49	2.95	13.73	1.60	8.88
布雄朗古沸泉	85.0	8.4	2.84	658	100	0.15	0.40	23.2	2.80	15.50
杀嘎朗嘎沸泉	85.5	8.9	2.40	560	78	2.60	0.20	21.1	1.50	5.60
打加间歇喷泉	85.0	8.7	1.60	350	39	0.0	0.0	12.3	0.0	0.0
腾冲热海热田	91.6	8.02	1.68	528.3	85.17	3.4	0.39	4.93	nd	nd
	NH_4	CO_3	HCO_3	SO_4	H_2S	As	SiO_2	HBO_2	Cl	F
羊八井地热田	0.49	101.3	322.0	53.07	7.14	4.87	173.9	253.3	524.0	13.63
布雄朗古沸泉	2.45	6.2	577	152	2.28	2.01	425	420	729	13.4
杀嘎朗嘎沸泉	2.10	143	257	165	0.10	2.80	220	430	628	14.2
打加间歇喷泉	nd	101	447	77.8	nd	5.50	120	318	152	27.5
腾冲热海热田	nd	106.7	697	29.7	nd	nd	238.8	27.0	293.0	11.13

资料来源: 据文献^[27, 28, 35] 整理; 羊八井地热田含 1~3, 5~7、9、16 区化学成分的算术平均值; 热海热田含 3、6、10、12、13、15 号泉的化学成分的算术平均值; TDS 单位为 g/L; nd 为未测。

表 5 硅华主要化学成分($w_B/\%$)

Table 5 Major components of some silica flowers

温泉名称	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	MnO	TiO ₂	P ₂ O ₅
布雄朗古沸泉	89.77	1.06	0.91	0.55	0.12	< 0.2	0.31	0.022	0.054	< 0.03
杀嘎朗嘎沸泉	94.20	1.59	0.57	0.24	0.096	< 0.2	0.081	0.022	0.077	< 0.03
打加间歇泉										
新硅华外壳	74.90	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
新硅华内部	88.23	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
温泉名称	B ₂ O ₃	H ₂ O ⁺	H ₂ O ⁻	F	Cl	SO ₃	CO ₂	Li	Rb	Cs
布雄朗古沸泉	0.0012	4.03	2.11	0.037	0.016	0.45	0.19	0.0046	0.0076	0.1886
杀嘎朗嘎沸泉	0.0010	1.90	0.88	0.018	0.007	0.00	0.00	0.0026	0.0118	0.1050
打加间歇泉										
新硅华外壳	0.264	9.90	nd	nd	nd	nd	nd	0.0096	0.056	1.547
新硅化内部	0.510	7.95	nd	nd	nd	nd	nd	0.0030	0.011	0.3999

资料来源: 据文献^[27] 整理。

从表 4.5 看出, 碱性温泉可产出以游离二氧化硅为主的酸性矿石——硅华; 新硅华 SiO₂ 含量明显较老硅华 SiO₂ 含量低, 而结晶水、碱质、硼等新硅华则较老硅华高, 新硅华随着陈化时间的增长, 其 SiO₂ 含量递增而结晶水、碱质、硼等递减。显然是矿物结晶程度逐渐提高, 蛋白石逐渐向玉髓、石英方向转化, 排除了部分水、碱、硼等。

2.4 天然碱矿床特征

科拉半岛希宾霞石正长岩岩体产出以碳酸钠石为主的天然碱矿床, 其储量可能超过特大型希宾矿床中的磷灰石储量^[36,37]。原生碳酸钠石外观一般是些透明如水、无色的、粉红色的, 偶尔是橙黄色的颗粒和致密粒状物^[37], 与表生碳酸钠石截然不同。该矿床与橄榄岩、碱性辉石岩等超基性、基性岩墙有成因联系。

土耳其安卡拉省贝帕扎勒超大型天然碱矿床, 天然碱估计储量为 1.69 亿吨, 其中 0.87 亿吨已为钻探钻孔资料证实^[38]。其物质来源与安山岩、玄武岩等火山岩有关。

这两大内生碱矿床的事实表明, 地球深处确实有相当多的成碱物质, 且存在这些物质迁移至地壳浅部成碱的条件。

2.5 生物诞生进化的环境

生物的诞生、生存、繁殖需要一定的环境条

件(水分、温度、pH 值、Eh 值、压力等)。一般说来, 强酸性环境不利于许多生物的诞生、生存、繁殖, 强酸还将岩石矿物中对生物有毒害作用的金属离子(As³⁺、Sb³⁺、Bi³⁺、Al³⁺、Pb²⁺、Cd²⁺、Ag⁺、Hg⁺等)引入环境。现代工业污染产生的酸雨常使大量生物死亡, 已为人所共知。偏碱性环境, 这些对生物有毒害作用的金属离子或呈氢氧化物、氧化物, 或呈难溶盐沉淀, 从而为生物的诞生、生存、繁殖创造了条件。

约 30 亿年前就已出现以蓝藻为代表的微生物^[3,39], 它们的出现是地球生命史上最重大、最有意义的事件之一。蓝藻的一种能在 pH 13 的强碱性环境中生存^[39], 这从生物学的角度证明原始海洋水应是碱性的。据岩型(型)碳酸岩同位素年龄数据显示, 从太古宙至今都有碳酸岩产出, 其中最古老的碳酸岩距今约 30 亿年^[40]。这亦说明蓝藻产出的古海洋水不是强酸性的, 因为强酸性环境不能生成碳酸盐, 更不可能积累成岩。

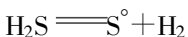
2.6 类地行星及彗星现况

由于地球早期活动的痕迹大都已消失, 从地球本身难以找到其起源与早期演化的直接证据。地球是太阳系的一员, 它与类地行星的成因、化学组成、各圈层演化有着内在的联系。慧星宇宙尘是太阳系原始化学成分“古标本”。

将地质现象置于统一的宇宙系统中来考虑^[41], 有利于我们从更大的时空尺度、更准确有效认识地球演化的全过程, 尤其是地球早期演化的实况。

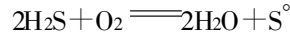
月球是地球的自然卫星, 距地球最近, 由于没有雨水、生物、游离氧参与其演化, 因而能保持其较原始的状态, 这对研究早期地球的状况最具参考价值。据多次登月取回的月岩、月壤样品观测结果表明, 月球的岩石主要有: ①高地斜长岩, 主要由斜长岩、辉长岩、斜长苏长岩及克利普(KREEP, 即含 K、REE 和 P) 玄武岩组成, 是月球残留的最古老的岩石; ②月海玄武岩, 富含铁, 有的富钛玄武岩充填月海盆地; ③富含 KREEP 的岩石, 常为苏长岩。月壤是由长期陨石撞击及其溅射堆积所形成的岩石碎屑、粉末、角砾、冲击熔融玻璃及火山玻璃组成^[42]。月海玄武岩具有很强的还原性, 气相中含 CO 达 $(500 \pm 250) \times 10^{-6}$ 。月海玄武岩中铬, 90% 的为 Cr^{2+} , 其中之铕, 70% 为 Eu^{2+} , 其中之钛, 仅 4% 为 Ti^{4+} ^[2]。月球矿物学非常接近地球的超基性—基性岩和陨石的矿物学^[43]。主要造岩矿物为斜长石、普通辉石、易变辉石、斜方辉石、橄榄石; 次要造岩矿物为钛铁矿、钛铁晶石、铬尖晶石等; 副矿物有铁纹石 d-(Fe, Ni)、镍纹石 r-(Fe, Ni)、陨硫铁 FeS、磷铁镍矿 (Fe, Ni)₃P、镍碳铁矿 (Fe, Ni)₃C 等; 稀有矿物有自然铜 Cu、黄铜 a-(Cu, Zn)、自然锡 β -Sn、石墨 C、马基诺矿 (Fe, Ni)S、镍黄铁矿 (Fe, Ni)₉S₈、黄铜矿 CuFeS₂、方黄铜矿 CuFeS₃、尼宁格矿 (Mg, Fe)S、闪锌矿 ZnS 等。

水星、木星、土星、海王星、冥王星的大气成分, 以 H₂、He、CH₄ 为主, 有的还含有少量 NH₃^[4], 为强还原性大气。金星、火星的大气成分, 以 CO₂ 为主, 并含少量 O₂、CO, 应为弱还原性大气。有报导“金属的云层呈黄色, 主要由硫酸液滴组成, 10⁴μm 大小的硫酸液滴存在于 45~60km 高度”。笔者认为 SO₃ 是白色烟雾, 硫酸是无色的。考虑到金星表面的温度高达 480℃^[4], 可将 H₂S 热解成单质硫和氢。



太阳光亦可将 H₂S 光解成单质硫和氢。金星大

气中少量 O₂ 亦可将 H₂S 氧化成单质硫和水。



而单质硫则是黄色气体或黄色液体或黄色固体。此外, 金星大气中 O₂ 的浓度(体积分数)仅 69.3×10^{-6} ^[2], 难以将单质硫进一步氧化成硫酸。金星 45~60km 高度的黄色云层系单质硫造成的。

慧星的慧核主要由 H₂O、CO₂、CO、NH₃、CH₄、Cs 等冰物质及多孔硅酸盐、自然铁等尘粒组成^[44], 处于强还原环境。

2.7 宇宙矿物学提供的信息

宇宙矿物学对探索地球的形成和演化有重要意义。宇宙矿物——陨石, 是太阳系早期物质演化的产物^[45]。原生陨石矿物可分为: ①自然元素及合金矿物, 自然碳、自然镍、自然硫、自然钼、自然铌、自然铂等; 铁镍矿 Ni₃Fe、铁钴矿 Co-Fe、铁纹石 a-(Fe, Ni)、镍纹石 r-(Fe, Ni)、等轴锡铂矿 (Pt, Pd)₃Sn、金为主的合金 (Au, Ag, Fe, Ni, Pt)、铂为主的合金 (Pt, Os, Ir, Ru, Re, Rh, Mo, Nb, Ta, Zr, Ge, W, V, Pb, Cr, Fe, Ni, Co) 等。②碳化物, 碳化硅 SiC、碳化铁 Fe₂5C、碳化钼 MoC、碳化钛 TiC、碳化锆 ZrC、陨碳铁 (Fe, Ni)₃C、碳铁矿 (Fe, Ni)₂₃C₆ 等。③氮化物和氮氧化物, 氮铬矿 CrN、陨氮钛石 TiN、陨氮镍铁矿 (Fe, Ni)₄N、氮化硅 β -Si₃N₄、氧氮硅石 Si₂N₂O 等。④磷化物, 磷铁镍矿 (Fe, Ni)₂P、陨磷铁镍石 (Fe, Ni)₃P 等。⑤硅化物, 硅磷镍矿 (Fe, Ni)₅(Si, P)₂、硅三铁矿 Fe₃Si 等。⑥硫化物和含水硫化物, 陨硫铬矿 Cr₃S₄、硫钠铬矿 NaCrS₂、根特钠矿 Cu₈Fe₃Cr₁₁S₁₈、尼宁格矿 (Mg, Fe)S、陨硫钙石 CaS、硫钨矿 WS₂ 等; Schöllhornite Na₃(H₂O)[CrS₂]、羟镁硫铁矿 2[(Fe, Mg, Cu, Ni)S]·1.57~1.85[(Mg, Fe, Ni, Al, Ca)(OH)₂]、叠羟镁硫镍矿 4(Fe, Ni)S·3(Mg, Fe)(OH)₂ 等。⑦氧化物, 氧化钙 CaO、绿镍矿 NiO、绿铬矿 Cr₂O₃·M₂gneli phases Ti₅O₉·2nd Ti₈O₁₅、方镁铁矿 (Mg, Fe)O、方铁矿 FeO、富钒磁铁矿 (Fe, Mg)(Al, V)₂O₄ 等。⑧氢氧化物, 羟铁矿 (Fe, Mg)(OH)₂、水镁石 Mg(OH)₂、羟钙石 Ca(OH)₂、翠镍矿 Ni₃CO₃(OH)₄·4H₂O 等。⑨碳酸盐, 方解

石 CaCO_3 、菱铁矿 FeCO_3 、菱锰矿 MnCO_3 、菱镁矿 $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{CO}_3$ 、铁白云石 $\text{Ca}(\text{Fe}, \text{Mg}, \text{Mn})(\text{CO}_3)_2$ 、锰白云石 $\text{Ca}(\text{Mn}, \text{Mg}, \text{Fe})(\text{CO}_3)_2$ 、尼碳钠钙石 $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ 、水菱镁石 $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、碳氢镁石 $\text{Mg}(\text{HCO}_3)(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、水碳铁镍矿 $\text{Ni}_6\text{Fe}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{14} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、水碳镁石 $\text{Mg}-\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、白云石 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 等。⑩磷酸盐, 磷镁钙钠石 $\text{Na}_2\text{CaMg}(\text{PO}_4)_2$ 、磷钠钙石 NaCaPO_4 、钾钠铁磷酸盐 $(\text{K}, \text{Na})\text{Fe}_4(\text{PO}_4)_3$ 、羟磷灰石 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ 、磷铁钠石 NaFePO_4 、蓝铁矿 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ 等。⑪硅酸盐, 铁橄榄石 Fe_2SiO_4 、镁橄榄石 Mg_2SiO_4 、钙铁橄榄石 CaFeSiO_4 、钙镁橄榄石 CaMgSiO_4 、钙钒榴石 $\text{Ca}_3\text{V}_2(\text{SiO}_4)_3$ 、普通辉石 $\text{Mg}(\text{Fe}, \text{Ca})\text{Si}_2\text{O}_6$ 、单斜辉石 $(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Fe})\text{SiO}_3$ 、透辉石 $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ 、钙铁辉石 $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$ 、斜方辉石 $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{SiO}_3$ 、易变辉石 $(\text{Fe}, \text{Mg}, \text{Ca})\text{SiO}_3$ 、三斜铁辉石 $(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ca})\text{SiO}_3$ 、钠铬辉石 $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ 、硅灰石 CaSiO_3 、镍纤蛇纹石 $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ 、叶蛇纹石 $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ 、钠长石 $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ 、钙长石 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 、斜长石 $(\text{Na}, \text{Ca})(\text{Si}, \text{Al})_3\text{O}_8$ 、正长石 KAlSi_3O_8 、霞石 $(\text{Na}, \text{K})\text{AlSiO}_4$ 、黑云母 $\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe})_3(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH}, \text{F})_2$ 、石英 SiO_2 、蛋白石 $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 等。⑫碲化物、砷化物、硫砷化物、卤化物、硫酸盐、钼酸盐、钨酸盐等。

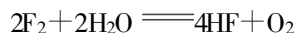
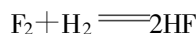
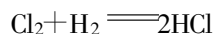
众多金属、合金、碳化物、氮化物、磷化物、硅化物、硫化物、碲化物及 Fe^{2+} 、 Cr^{2+} 、 Ti^{3+} 、 V^{3+} 等低价矿物寓示地球早期为强还原环境, 且未产生酸。氧化钙、羟铁矿、羟钙石、水镁石、尼碳钠钙石、方解石、菱铁矿、菱锰矿等矿物寓示, 地球早期无酸产生, 为偏碱性环境, 碱性矿物能吸收 CO_2 生成碳酸盐。大量基性超基性岩石及碱质。碱性矿物能与酸、酸性矿物作用, 即使大气引入酸也会被立即中和。

2.8 产生酸碱机理及其条件

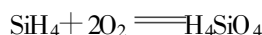
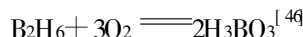
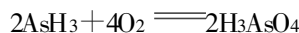
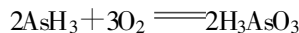
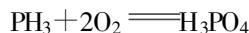
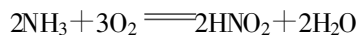
2.8.1 产生酸的机理及条件

单质氯、氟与单质氢或水作用可分别生成

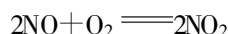
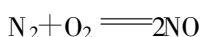
盐酸、氢氟酸。



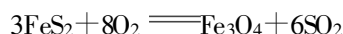
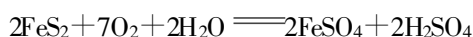
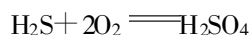
一些氢化物被氧化, 可生成酸。



C、CO、 CH_4 可氧化生成碳酸。雷电过程使空气中 O_2 与 N_2 化合、氧化生成硝酸。



硫及硫化物可氧化生成硫酸。

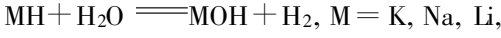


形成酸的基本条件为: 有能形成酸的物质基础; 有氧化性相当强的氧化剂和氧化环境; 有积累、储存酸的空间。现代火山喷出酸气, 主要是硫、硫化物氧化成硫酸, 有关矿物与硫酸作用生成 HCl 、 HF 、 H_2S 。

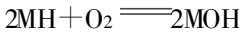


2.8.2 产生碱的机理及条件

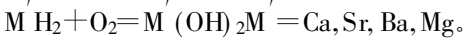
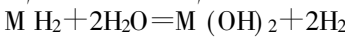
碱金属氢化物遇水或氧化均可产生碱。



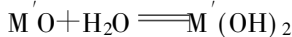
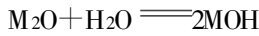
Rb, Cs.



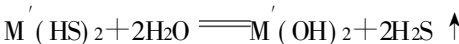
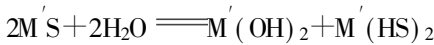
碱土金属氢化物遇水或氧化亦可产生碱。



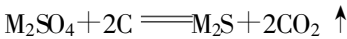
碱金属、碱土金属氧化物溶于水均可产生碱。



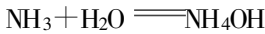
碱金属、碱土金属硫化物水解时亦可产生碱。



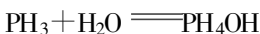
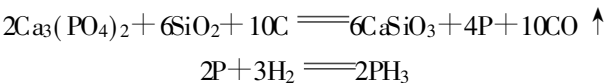
碱金属硫酸盐及钙、锶、钡的硫酸盐在高温还原环境,用碳能将它们还原成硫化物,然后转化成碱。



在一定温压和触媒的还原环境, N_2 与 H_2 化合成 NH_3 , 在高温高压的还原环境, CH_4 与 N_2 反应亦能形成 NH_3 , 它是一种弱碱。



磷酸钙、石英砂、碳粉混合物经高温烧融可生成单质磷,单质磷与氢反应,生成磷化氢,也是一种弱碱。



形成碱的基本条件为:有能形成碱的物质基础;有还原性相当强的还原剂和还原环境;有积累、储存碱的空间,但碱的积累、储存条件不苛。

3 结 语

(1) 从地球及类地行星的运动和演化的事实出发,早期地球为强还原环境,无形成酸的条件,而有形成碱的条件,大量基性、超基性岩几乎遍布全球,因此,原始海洋水偏碱性;

(2) 有的现代火山喷气呈强酸性,是硫及硫化物等在氧化性大气和含游离氧天水作用下生成硫酸,其中部分转化成挥发性 HCl 、 HF 所致;

(3) 基性岩、超基性岩、碳酸盐对酸具有中和缓冲能力,即使有现代火山喷酸,大量工业酸雨,有机物降解产酸,将某些硅酸盐溶解生成硅酸,但它是溶解度较小的弱酸,且易于聚合沉淀,故不能改变海洋水的偏碱性;

(4) 硅的氧化物可与碱金属氢化物一同迁移至地壳浅部,当含这些氢化物的岩浆期后,热液与断裂带向下渗透的大气降水,冰雪消融水混合,氢化物被氧化或水解,形成偏碱性温泉,其中硅酸聚合形成蛋白石、玉髓、石英等硅质矿物^[33]。石英为一典型的酸性矿物,但其包裹体液相常可为碱性;

(5) 金属、非金属元素迁移形式,成矿机制,可用氢化物、羰基化合物、羰基氢化物等形式迁移成矿^[23, 35, 46, 48~56] 机制进行解释。

参考文献:

- [1] 刘朝晖, 欧阳自远. 地球环境演化的阶段性及其形成机制探讨[J]. 地质地球化学, 1995, (5): 81—89.
- [2] 欧阳自远. 天体化学[M]. 北京: 科学出版社, 1988. 1—360.
- [3] 柴之芳, 祝汉民. 微量元素化学概论[M]. 北京: 原子能出版社, 1994. 80—200.
- [4] 王彤. 漫话古地球[J]. 地球, 1998, (6): 2—6.
- [5] 陈福. 海水大气化学演化对动物起源和进化方向的制约[J]. 地质地球化学, 2000, 28(2): 67—75.
- [6] 陈福. 酸性含矿热液的成因及成矿演化模式[J]. 地质地球化学, 2000, 28(1): 48—52.
- [7] 马宏通. 地球初期演变史的新观点[J]. 地球, 1997, (11): 6—4.
- [8] 夏之秋. 地球岩浆活动演变史[J]. 地球, (3): 2—3.
- [9] 陈光远, 黎美华, 汪雪芳, 等. 弓长岭铁矿成因矿物学[J]. 矿物岩石, 1984, 4(2): 36.
- [10] 黄崇轲, 白治, 朱裕生, 等. 中国铜矿下册[M]. 北京: 地质出版社, 2001: 624—628.

[11] 杨卫明, 李昌存, 韩秀丽. 金山金矿床流体包裹体研究[J]. 黄金, 2000, 21(6): 9—11.

[12] 阎明, 马东升, 刘英俊. 淘金冲金矿成矿流体地球化学和矿床成因研究[J]. 矿床地质, 1994, 13(2): 156—162.

[13] 周涛发, 袁峰, 岳书仓, 等. 新疆诺尔特地区岩浆活动与成矿作用[M]. 北京: 地质出版社, 2000: 1—129.

[14] 黄圭成. 闹枝金矿床与中生代火山岩系的成因关系探讨[J]. 矿产与地质, 1999, 11(1): 32—38.

[15] 周凤英, 李兆麟. 胶东台上金矿床矿物中包裹体研究[J]. 矿物学报, 1991, 11(4): 403—412.

[16] 王鹤年, 杨建文, 陈辉琪. 广东庞西洞银矿床的地球化学研究[J]. 矿床地质, 1992, 11(2): 171—187.

[17] 王先彬, 刘刚, 陈践发, 等. 地球内部流体研究若干关键问题[J]. 地学前缘, 1996, 3(3—4): 105—118.

[18] 刘丛强, 黄智龙, 李和平, 等. 地幔流体及其成矿作用[J]. 地学前缘, 2001, 8(4): 231—243.

[19] 杜乐天, 陈安福, 王驹, 等. 地球的排氢作用[J]. 矿物岩石地球化学通报, 1995, (3): 193—195.

[20] 杜乐天, 王驹, 黄树桃. 地球的排烃作用[J]. 矿物岩石地球化学通报, 1995, (1): 45—47.

[21] 冯建忠, 艾霞, 王书来. 陕西小秦岭高山河地区金矿流体包裹体特征及成矿物理化学条件[J]. 地质地球化学, 1998, (1): 1—5.

[22] 银剑钊, 史红云. 冀西北张全庄金矿石英的矿物学特征[J]. 现代地质, 1994, 8(4): 459—465.

[23] 郑大中, 郑若锋. 大水沟独立碲矿床形成机理研究[J]. 地质找矿论丛, 2000, 15(3): 230—237.

[24] 何明友, 胡瑞忠. 袁牢山金矿带深源流体及其成矿作用[J]. 成都理工学院学报, 1997, 24(1): 73—77.

[25] 金利勇, 郝秀云. 刺猬沟金矿成因特征[J]. 黄金, 2000, 21(10): 8—11.

[26] 牛贺才, 马东升. 湘西层控金矿床成因机制的研究[J]. 矿床地质, 1992, 11(1): 65—75.

[27] 佟伟, 廖志杰, 刘时彬, 等. 西藏温泉志[M]. 北京: 科学出版社, 2000: 1—252.

[28] 廖志杰, 沈敏子, 过帽颖. 云南腾冲热海热田的热储特征[J]. 地质学报, 1991, 65(1): 73—85.

[29] 侯宗林, 郭光裕. 云南腾冲—梁河地热系统与现代热泉型金矿化作用[J]. 地质论评, 1991, 37(5): 234—249.

[30] 赵平, 张海政. 西藏羊八井地热田热水的化学组成[J]. 地质科学, 1998, 33(1): 61—71.

[31] 廖志杰, 赵平, 多吉, 等. 滇藏地热带[M]. 北京: 科学出版社, 1999: 61—129.

[32] 张锡根. 西藏羊八井现代地下热水系统硫矿的成矿作用[J]. 化工矿产地质, 1998, 20(1): 1—10.

[33] 鲁连仲. 记西藏羊八井地热田的一次水热爆炸[J]. 地质论评, 1980, 26(4): 292—292.

[34] 张兆兴. 腾冲火山地热区之水热爆炸[J]. 地球, 2001, (1): 14.

[35] 郑大中. 水热爆炸归因浅析[J]. 盐湖研究, 2001, 9(4): 1—7.

[36] О. И. 斯尼亚特科娃, 等. 希宾岩体的碳酸岩杂岩体中发现天然碱工业矿藏的远景[J]. 国外地质科技, 1985, (4): 10—13.

[37] А. И. 霍米雅科夫. 碳酸钠石 Na_2CO_3 —新矿物[J]. 国外地质科技, 1985, (4): 14—18.

[38] О. 欧兹科查克. 土耳其安卡拉省贝帕扎勒天然碱矿床[J]. 国外地质科技, 1985, (4): 19—23.

[39] 阎葆瑞, 张锡根. 微生物成矿学[M]. 北京: 科学出版社, 2000: 1—171.

[40] 秦朝建, 袁愉卓. 岩型(型) 碳酸岩研究进展[J]. 地球科学进展, 2001, 16(4): 501—507.

[41] 吴智勇, 姜衍文, 郑秀才. 天文地质学的发展与展望[J]. 地球科学进展, 1996, 11(1): 24—27.

[42] 欧阳自远. 月球地质学[J]. 地球科学进展, 1994, 9(2): 80—81.

[43] В. И. Багрянков, 等. 月球矿物学[J]. 地质地球化学, 1979, (12): 35—41.

[44] 欧阳自远. 天体化学[J]. 地球科学进展, 1994, 9(2): 70—74.

[45] 侯渭, 谢鸿森. 陨石矿物种类的研究进展和矿物表[J]. 地球科学进展, 2000, 15(2): 228—236.

[46] 郑大中. 硼氢化物是形成硼矿床的重要迁移形式[J]. 四川地质学报, 2000, 8(4): 1—7.

[47] 郑大中, 郑若锋. 论湖南柿竹园多金属矿床成岩成矿的化学模式—与毛景文先生等商榷[J]. 四川地质学报, 1997, 17(4): 268—277.

[48] 郑大中. 硅迁移的重要形式—硅氢化物[J]. 地质科技情报, 2001, 20(2): 45—50.

[49] 郑大中, 郑若锋. 小秦岭金矿床金的迁移富集机理新探[J]. 黄金, 1999, 20(8): 1—5.

[50] 郑大中. 宁芜地区铁磷矿床形成机理探索[J]. 安徽地质, 2000, 10(4): 265—271, 282.

[51] 郑大中. 硅金矿的形成机理初探[J]. 江西地质, 2001, 15(3): 192—196.

[52] 郑大中, 郑若锋. 块金成因新见及其分级[J]. 江西地质, 2000, 14(4): 300—305.

[53] 郑大中. 磷氢化物是磷的主要迁移形式[J]. 化工矿产地质, 2001, 23(1): 1—7.

[54] 郑大中, 郑若锋. 论氢化物迁移成矿机制—兼论钽铌磁铁矿成矿的化学模式[J]. 四川地质学报, 1998, 18(4): 271—279.

[55] 郑大中, 郑若锋. 铜镍硫化物矿床的成矿机理新探[J]. 四川地质学报, 1999, 19(1): 38—45.

[56] 郑大中, 郑若锋. 锡氢化物是锡的重要迁移形式[J]. 四川地质学报, 2001, 21(4): 215—222.

On the Acidity and Alkalinity of the Primitive Seawater

ZHENG Da-zhong, ZHENG Ruo-feng

(Chengdu Comprehensive Mineral Deposit Testing Center, Sichuan 610081, China)

Abstract: Through investigation of the lithology of the earth's spheres, evolution features of their fluids and the rocket and atmosphere features of planets similar to the earth, the author elaborately discussed the formation mechanisms of acids and bases, as well as the basic conditions for the survival, propagation and evolution of living beings. Followed was the determination that the primitive and reductive seawater shows some meta-alkalinity.

Key words: Primitive seawater; Acidity and alkalinity; Meta-alkalinity

中国化工学会无机酸碱盐专业委员会无机盐学组

2002 年西部无机盐工业发展专题研讨会及成果发布会 即将在桂林市隆重召开

中国化工学会无机酸碱盐专业委员会无机盐学组 2002 年年会暨“西部无机盐工业发展专题研讨会及科技成果发布会”定于 9 月 23—26 日在桂林市召开。为加速我国西部无机盐工业的发展,会议诚邀无机盐行业的权威专家学者到会出谋划策,同时邀请国内大专院校、科研院所到会发布可供转让的科技成果,此次会议必将推动我国无机盐行业的发展。为此,会议诚邀国内广大企事业单位、大专院校、科研院所及社会团体踊跃参加。内容涉及到无机矿物加工、无机合成、无机精细化工、无机材料、综合利用、三废治理等新技术、新工艺、新产品、新用途、新设备等方面。

本次会议将采取各种方式(专题研讨会、成果发布会、项目洽谈会等),为与会者提供各种机会,实现地区之间、单位之间的大力合作,达到共同发展的目的。

主办单位:中国化工学会无机酸碱盐专业委员会 《无机盐工业》杂志社
联系地址:300131 天津市(红)丁字沽三号路 85 号(天津化工研究设计院内) 中国化工学会无机酸碱盐专业委员会

联系人:赵世忠 杨玉梅 电话(兼传真):022—2651704

E-mail: aais@chinainorgchem.com

注:欲参会者,请与主办单位联系