

太古代海水pH值的演化及其 和成矿作用的关系

陈 福 朱笑青

(中国科学院地球化学研究所)

海水pH值(即通常说的酸碱度)是控制沉积岩和沉积矿产形成的重要因素之一。探讨地史早期海水pH值的演化规律有助于认识古海水沉积环境的特征及其成矿的条件,对理解矿床的形成环境、成矿机制、矿物共生组合特征、成矿序列以及预测找矿等很多方面的问题都有一定的指导意义。

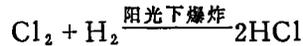
笔者在进行《玄武岩古风化淋滤生成条带状铁硅建造的模拟实验》基础上,提出了太古代主要是受火山气体污染的强酸性雨水和富含CO₂气的雨水交替的风化淋滤条件;如地史早期特征的条带状铁硅建造就是在酸性海水阶段上形成的,其形成的pH值范围约在1.25—6.0之间^[1]。

本文着重讨论太古代海水pH值的控制因素、演变机制、酸性海水被中和的速度、酸性海水中元素的化学分异和沉积成矿的序列以及太古代海水pH值演化的进程问题等。

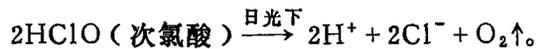
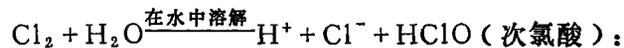
一、关于原始海水的pH值

目前已知最老的岩石年龄是37—38亿年,我们假定水圈形成的时间还要早一些,大约在40亿年前形成。水圈的出现是火山气体冷凝水形成的,并且随着火山除气作用的进行水量不断增加。原始海水pH值是多少?这取决于火山气体的组成。现代火山气体的研究资料表明,火山气体主要包括水蒸汽、CO₂、HCl、HF、H₂S、SO₂、SO₃、H₂、S₂、Cl₂、N₂、B(OH)₃、NH₃、CH₄等,还有金属的氯化物和氟化物、砷的硫化物以及Ar、He等惰性气体。其中水蒸汽约占80—90%,其次是CO₂气。从它们的地球化学作用来看,水蒸汽形成水圈,其他组份可以大致归并为两大类:酸性气体和还原性组份。据B.A.Соволов(1971)从火山溶岩湖、火山喷气孔和热泉的气体组成资料计算的进入大气的气体组成中H₂S+SO₂约为1.52%,HCl+HF为0.74%^[12]。如果按水蒸汽占火山气体总量90%计算,不算硫,仅HCl+HF的含量造成的冷凝水酸度值其pH=0.34。据Giggenbach等人(1976)对ErtaAle火山喷气孔的研究资料得出的结论,尽管火山成份变化很大,未被污染的高温火山喷气孔喷出的气体都具有大致相同的气体组成,即H₂O占80%,CO₂—10%,SO₂—7%,H₂—1—2%,HCl—0.5%,CO—0.5%(Mole%)^[9]。此火山气体冷凝水由盐酸造成的酸度值是pH=0.46。有些地球化学

家计算了地表的过剩挥发份(表1)。所谓过剩挥发份就是它们的含量比地表岩石的风化淋滤作用能够给出的量高得多,显然它们应具有别的来源,这个来源就是从地下通过火山除气作用释放到地面上来的挥发份。从表中可以看出,地表过剩挥发份间的含量关系和现代火山气体的组成很相近。A. B. 维诺格拉多夫(1962)基于对陨石中气体组份的计算,认为在地球的50亿年历史中,从地幔放出的挥发份总量只占地幔全部挥发份的百分之几。如水占7.5%, N₂占5%, C占2.5%, Cl占7.5%, S占5.10⁻³%, Ar占0.1%等^[23]。这可能表明在整个地质历史中地壳除气作用总的气体组成没有发生重大改变,因此可以把地表过剩挥发份间的比例关系近似地看成地史早期火山气体中相应组份的平均含量关系,并大体推断出原始海水的pH值。根据热力学原理, Cl₂在地表低温条件下几乎全部迅速和H₂化合生成HCl,其反应式如下:



反应常数接近于无穷大。另外,即使有过剩的Cl₂溶解在海水中也将迅速反应转变成HCl:



因此在计算中可以把Cl全部换算成HCl,然后根据克分子数比例计算冷凝水中HCl的含量和pH,值计算结果见表2。从表中可以看出原始海水pH值还小于0.3,为强酸性水。

表1 不同作者计算的地表过剩挥发份总量(单位10²⁰克)

Table 1 Excessed volatiles in hypergene zone given by some authors ($\times 10^{20}\text{g}$) [10]

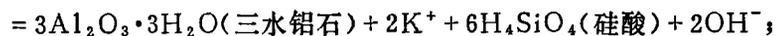
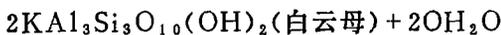
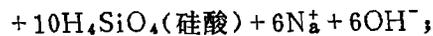
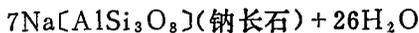
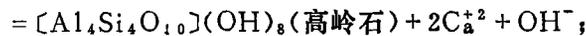
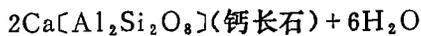
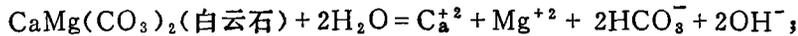
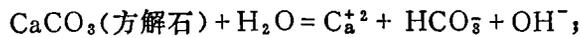
过剩挥发份	Goldschmidt (1933)	Rubey (1951)	Nicholls (1965)	Horn (1966)
H ₂ O	13500	16600	16300	16700
C + CO ₂	362	910	2490	1110
S	13	22	24	31
N	39	42	44	39
Cl	263	300	335	560
H	7	10	} 13	} 16
B, Br, Ar, F等		4		

二、风化淋滤作用使海水pH值上升

现代海水pH值为8.2±,为弱碱性水。是什么原因使海水pH值从强酸性升高到弱碱性的?只能是岩石的风化淋滤作用。岩石的风化淋滤作用在这里做广义的理解,其中包括大陆雨水的风化淋滤作用和岩石在海水中的水解作用。其反应方程式如下:

表 2 根据不同作者给出的地表过剩挥发份含量计算的原始海水pH值
 Table 2 Calculated pH of primary seawater according to the excessed volatiles in hypergene zone given by some authors

不 同 作 者	据 Goldschmidt	据 Rubey	据 Nicholls	据 Horn
冷凝水中HCl含量	0.5566Mole/l	0.5164Mole/l	0.5372Mole/l	0.9581Mole/l
冷凝水pH	0.25	0.287	0.23	0.02



...

...

实际上组成地壳的岩石主要是弱酸盐即硅酸盐、碳酸盐、磷酸盐等。它们都可以看成是由弱酸的阴离子和强碱的阳离子组成的，因此它们的水解都要游离出 OH^- ，使溶液pH值上升。这样，火山除气作用使海水pH值下降，变酸性；岩石的风化淋滤作用又使海水pH值上升，变碱性。这就组成了一对矛盾，正是这一对矛盾控制着海水的pH值及其演化。地史早期火山除气作用强烈，海水的pH值低，地史晚期火山除气作用减弱，地壳趋于稳定，风化淋滤作用占主导地位，海水pH值变碱性，随着地壳由活动到稳定，海水pH值一定要上升，这是一个不可逆的演变过程。笔者的模拟实验和大量的地质资料都证明了这一点。

三、关于强酸性海水被中和的速度问题

为了探讨强酸性海水被中和的速度，笔者做了玄武岩风化淋滤中和强酸性海水的模拟实验。模拟实验是采用笔者设计的一套玻璃仪器进行的（图1），它分为雨水合成、玄武岩岩块的风化淋滤以及玄武岩滤液的蒸发循环等几部分。风化淋滤柱中放入玄武岩岩

块300克,块径为2.5—10mm。淋滤柱分上、下两部分:上半部的岩块从来不浸泡在雨水溶液中,称做“雨水渗透带”;下半部的岩块一直浸泡在溶液中,称为“地下水淋滤带”。岩样采自贵州省织金县二叠纪玄武岩层。烧瓶中水蒸汽蒸发后在雨水合成器中和空气混合,冷凝后生成雨水,一滴滴地滴入风化淋滤筒中,雨量为八小时2000—24000毫升,大致相当现代热带一年的降雨量。淋滤温度为30—40℃。

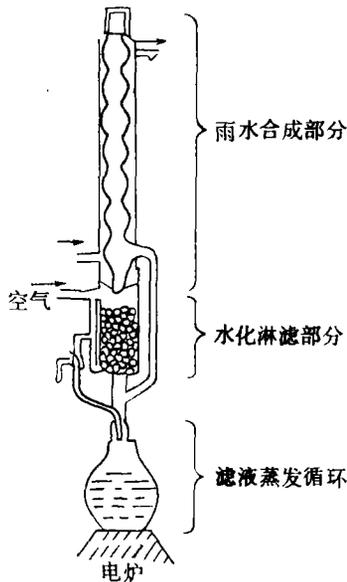


图1 风化淋滤模拟实验装置

Fig. 1 Experiment device for simulating leaching weathering process

风化淋滤实验分两套平行进行,烧瓶溶液均为400毫升稀盐酸溶液,其中之一 $\text{pH} = 0.35$,另一个为2.00,相应雨水 pH 值分别为2.5和3.0。它们比自然界大气雨水 pH 值(5.7)低,这是因为溶液加热蒸发时,一部分 HCl 分子同蒸气一起挥发的缘故。玄武岩风化淋滤实验连续进行了29个昼夜,烧瓶中的滤液各循环了400次,结果 $\text{pH} = 0.35$ 的滤液 pH 升到0.44;原来 $\text{pH} = 2.00$ 的烧瓶滤液 pH 上升到4.05。根据R.M. Garrels的研究,现代大洋水平平均每40000年更新一次,即40000年河水的流入量等于大洋水的总体积^[10]。各烧瓶滤液循环了400次,各相当于1600万年的时间!照这种速度计算, $\text{pH} = 0.3$ 的原始海水要中和到中性,大约要经过几亿年的时间。就是把这个数字缩小1至2个数量级,强酸性海水要中和到中性至少也要几百万年至几千万年以上的风化淋滤时间。

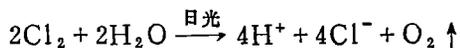
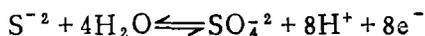
这样说可能会引起疑义,因为(1)地史早期地表气温高,化学分解速度快,海水被中和的速度也应加快;(2)气温高可能导致地表水循环量增大;(3)地史早期水圈的水量少,多为内陆海,海水也比较浅;(4)那时主要为强酸性雨水和饱和 CO_2 气雨水的风化淋滤条件(后文详细讨论),大陆岩石的水解速度和酸性海水的海解速度都比现今弱酸性雨水和弱碱性海水的水解速度快的多;(5)实验中是用玻璃器皿盛装酸性溶液的,而自然界是岩石盆地,在那样漫长的时期一直保持酸性的性质似乎是难于想像的等等。

但从另一方面来看,地史早期火山作用仍然比较频繁而强烈,它还经常向大气和海水中释放酸性气体。它在短期内放出的酸性组份需要漫长的风化淋滤时期才能够中和它。如我们将过量的玄武岩粉末放入 $\text{pH} = 0.4$ 的盐酸水溶液中,经常摇动,七个月后 pH 仍为1.0左右。

第二,火山作用时期通常形成强酸性雨水的风化淋滤条件,如火山气体冷凝水在纯水中稀释几十倍至几百倍后的 pH 值大约在1.25—2.20之间。这样的风化淋滤条件,特别是火山作用频繁而强烈的时期很容易形成 Fe^{+2} 、 Al^{+3} 等含量高的海水溶液。这样的溶液是 pH 值稳定的酸性体系,在化学上叫做 pH 值的缓冲体系。海水中 Fe^{+2} 随着气温的波动发生的周期性氧化沉淀生成条带状铁硅建造的过程可以长期抵消海水 pH 值升高的效

应,使海水停留在强酸性的阶段上。而且在 Fe^{+2} 没有大部氧化和沉淀完以前,海水pH值是不可能升高的。当海水中 Fe^{+2} 由于其消耗而失去对海水pH值的控制作用以后,又让位于 Al^{+3} 。 Al^{+3} 以 $\text{Al}(\text{OH})^3$ 形式的沉淀,同样要消耗大量的 OH^- 根而使海水停留在酸性阶段上。除了 Fe^{+2} 、 Al^{+3} 之外,非晶硅胶体的沉淀、碳酸盐的沉淀、硫化物的沉淀、磷酸盐的沉淀、硅酸盐和粘土矿物的沉淀以及其他弱酸盐的沉淀都不同程度地抵消海水pH值上升的效应,只是各化合物的沉淀有各自的pH值范围罢了。这样,火山作用期间强酸性雨水的风化淋滤作用造成的酸性海水体系不是简单的酸性溶液,而是由多种金属离子所组成的复杂的酸性稳定体系。离子浓度越高pH值就越稳定,风化淋滤作用中和它就需要越长的时间。海水pH值只有伴随这些金属离子以氢氧化物形式或各种弱酸盐的形式从溶液中一步步沉淀出去的过程而逐步上升,因此一定是漫长而缓慢的过程。

第三、地史早期大气和海水还原条件占优势,海水中很多离子都是以低价态形式存在。随着地史时代的发展而发生的越来越强的氧化作用多数都是使海水pH值降低的反应。如 Fe^{+2} 氧化后生成 Fe^{+3} ,后者与 OH^- 结合生成 $[\text{Fe}(\text{OH})]^{+2}$ 、 $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^{+}$ 、 $[\text{Fe}(\text{OH})_3]^0$ 络合物,从而降低海水的pH值。 H_2S 氧化后生成硫酸根 $[\text{SO}_4]^{-2}$,也放出大量的 H^+ 、氯气溶解在水中生成 HCl 和游离氧等等。



因此地史早期伴随强酸性海水被中和的过程,还有大量的低价态元素和化合物发生氧化,同时生成大量 H^+ 使海水维持酸性环境。

第四,在酸性海水被中和的过程中又随时有可能被新的火山作用所中断,海水pH值重又下降,海水中成矿物质又重新得到富集,风化淋滤作用使海水pH值升高的效应又需要再次消耗在相应化合物的沉淀和氧化上面,这就大大延缓了海水pH值上升的进程。实际上,在地史早期火山作用频繁而强烈的时期,与其说海水的pH值和风化淋滤作用的时间长短有关,还不如说它是火山除气作用总强度的一个函数。而火山除气作用的强度和表生作用过程无关,它是地壳或地幔物质熔融分异的产物,是地壳或地幔内部能量的一个函数。从这个意义上看,火山除气作用强度的减弱不是短期内完结的事情,海水pH值的演化进程也不可能超越地球内部物质演化阶段而迅速上升到中性和碱性阶段,归根结底海水pH值也是地球内部物质演化阶段的一个反映。

这样,太古代各海盆尽管受局部因素的影响,海水pH值被中和的速度有快有慢,pH值有高有低,但总的看来,绝大多数海水都是强酸性至酸性阶段,相差不会很大。尤其是还有大气在某中程度上的均衡作用使各海水pH值趋于一致。由此看来,强酸性海水被中和到中性至少要经过几千万年甚至更长的时间。这就为海水中富集足够的成矿物质,进行充分的化学分异和形成巨大的沉积矿床创造了有利的条件。

四、太古代风化淋滤作用的基本特征

前文已经谈到火山气体冷凝水为强酸性,其pH值约为0.3,而且太古代火山作用很

强烈。火山气体进入大气圈以后形成火山气体污染的二氧化碳气圈和酸性雨水。雨水的pH值和火山气体污染的程度有关,笔者做了这样的实验:将pH=0.41的盐酸水溶液用蒸馏水稀释10倍,测得pH=0.61;稀释100倍pH=1.95;稀释1000倍pH=2.88;稀释10000倍pH=3.80。这显示出火山气体对雨水pH值的影响很大,火山作用期间一定要形成强酸性雨水的风化淋滤条件。

其二,当海水为酸性时,由海水蒸发形成的雨水也是偏酸性的。实验测得,当盐酸水溶液pH=0.35时,蒸发形成的水蒸汽冷凝水pH值为2.51;当水溶液pH=1.05时,其水蒸汽冷凝水的pH=3.20(图2)。这是因为海水蒸发时部分HCl分子也一起挥发出来的缘故。

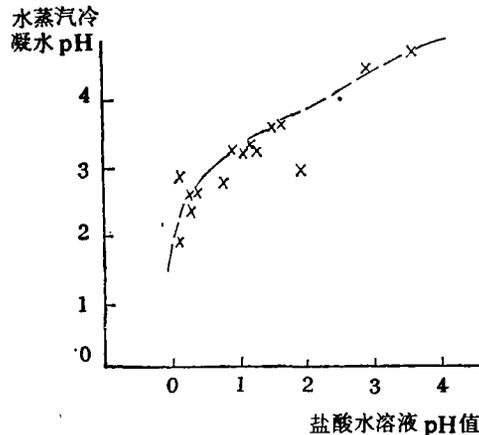


图2 盐酸水溶液和其水蒸汽冷凝水pH值间的关系

Fig.2 Relationship between pH of water condensed from vapour and that of HCl-bearing solutions

其三、当海水为强酸性时,弱酸性气体如CO₂气、H₂S等基本上不溶解于海水中而主要积聚在大气中。这和现代弱碱性海水的情况几乎刚好相反,在现代98.5%的CO₂气是溶解在海水中的,而大气中的CO₂气只占总量的1.5%。在火山作用间歇期雨水pH值主要受大气中弱酸性气体分压值的控制。根据初步计算,26亿年前大气中CO₂气分压值最高,约等于10—50个大气压(计算方法待发表)。与此平衡的雨水pH值小于3.5。也就是说,在26亿年以前雨水pH值最高为3.5左右,火山作用期间雨水的pH值更低,在26亿年以后随着火山除气作用的减弱和CO₂气转入碳酸岩的越来越多以及绿色植物光合作用的增长,大气中CO₂气分压值才逐步降下来,与其相应的雨水pH值才逐渐上升,一直到现在大气中CO₂气分压值降到了万分之三,与其平衡的雨水pH值上升到5.7。

一般说来,太古代火山除气作用期间主要形成强酸性雨水的风化淋滤条件,雨水pH值可能低于2。火山作用平息以后,在地表水的循环过程中,雨水将对大气中的强酸性组份进行洗涤,风化淋滤作用也逐渐变为弱酸性气体——CO₂气雨水的风化淋滤条件了,雨水的pH值随之升高,化学风化强度也跟着减弱。

酸性雨水有两个作用:其一是抑制低价Fe⁺²等金属离子的氧化;其二是增强岩石

化学风化作用的强度。另一方面火山除气作用还同时放出还原性气体： CO 、 CH_4 、 NH_3 、 H_2S 等。这些组份的氧化将大大消耗大气和海水中的游离氧，因此太古代的大气是以还原性为主的。玄武岩风化淋滤作用的模拟实验^[1]显示出，在强酸性和还原性雨水的风化淋滤条件下， Fe^{+2} 、 Mn^{+2} 、 Al^{+3} 、 SiO_2 等很多元素都变为容易带出和强烈带出的元素了。其带出强度比现代空气雨水作用下元素的带出强度高3—4个数量级（图3）。这种风化淋滤条件无疑对形成沉积矿床是极为有利的。

雨水条件	I 强烈带出		II 容易带出		III 弱带出		IV 难带出
	$10^4 \sim 10^3$	$10^3 \sim 10^2$	$10^2 \sim 10$	$10 \sim 1$	$1 \sim 0.1$	< 0.1	
空气雨水			Ca	Mg	Mn, K, Na	Fe, Al	
CO_2 雨水			Ca	Mg	Mn, K, Na	Fe, Al	
含HCl气的 CO_2 气雨水	Fe, Mn, Mg	Ca, K, Al	Na				

图3 玄武岩在不同雨水条件下的元素带出强度

Fig.3 Comparison of translation intensity of elements in weathering-leaching basalts under different rainfall conditions

五、关于太古代铁的氧化作用问题

关于太古代海水中的氧化-还原作用问题也是研究得最少的一个领域，本文只根据某些理论做一点分析。

根据热力学计算，菱铁矿在水溶液中氧化成赤铁矿所需氧气的分压值为 $P_{\text{O}_2} \geq 10^{-82.07}$ 大气压，或者相当于现代大气圈氧含量的 10^6 分之一^[5]。根据现在多数人的见解，太古代绿色植物的光合作用不重要，但存在着水的光解反应。地史早期的光解作用是否比现代强烈还没有见到讨论这一问题的文章，一般给出的是现代光解速度值 4×10^{11} 克/年^[2]。现在的大气圈总质量为 5×10^{21} 克，算做一个大气压，我们可以计算出一天由光解作用生成的游离氧的量： $\frac{4 \times 10^{11}}{365} = 1.1 \times 10^9$ 克/天，它相当于 $\frac{1.1 \times 10^9}{5 \times 10^{21}} = 2 \times 10^{13}$ 大气压，远比 $10^{-82.07}$ 大气压高！这就是说，只一天由水的光解反应生成的游离氧就可以使 Fe^{+2} 氧化成 Fe^{+3} 。

通常火山除气作用同时放出酸性气体和还原性气体，因此在酸性气体被消耗的同时还原性组份也逐渐被氧化而不断减少，这两个过程是同步进行的。因此当强酸性海水被中和的过程中或者快被中和完的时候，有可能还原性气体也已经或将要消耗完并开始积

聚游离氧了,而且从还原性气体被消耗完时开始,只要一天由光解反应生成的游离氧就足以保证 Fe^{+2} 氧化作用的发生和高价铁氧化物的稳定。当然地史早期游离氧的含量仍然很低,光解作用一年积聚的游离氧只相当于一个大气压的八十亿分之一。毫无疑问,火山作用间歇期越长,大气中积聚的游离氧越多,越有利于铁的氧化。

六、海水的成岩成矿作用受海水pH值的控制

前面已经谈到,强酸性和还原性雨水的风化淋滤条件使得 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{+2} 、 Mg^{+2} 、 Fe^{+2} 、 Mn^{+2} 、 Al^{+3} 、 SiO_2 等很多元素都变为容易带出和强烈带出的元素了。它们大量汇集于海水之中。但是它们进入海水之后能不能沉淀,以什么形式沉淀以及沉淀的先后顺序如何,这要受海水pH值及其演化的控制。玄武岩古风化淋滤生成条带状铁硅建造的模拟实验^[1]显示出,当海水pH值小于1.25(在地史早期这一界限可能略高)时, Fe^{+2} 不能氧化因此也不沉淀,尽管溶液中 Fe^{+2} 的浓度很高(20—30克/升),且和现代含氧大气没有隔绝,又在加热的条件下, Fe^{+2} 还是不能氧化。海水pH值从0.3被中和到1.25以前只沉淀非晶二氧化硅胶体。这是因为非晶二氧化硅在强酸性水溶液中的溶解度比较低,而它在火成岩中的含量又很高,酸性雨水风化淋滤作用的结果很快就使硅酸达到过饱和而以非晶硅胶体形式聚合沉淀。其沉淀物 SiO_2 含量在95%以上(沉淀物含的水份未计算在内),杂质含量很少,铁只有1%左右,锰和铝都低于克拉克值,钾、钠、钙、镁含量均很低(表3)。推测海水pH值从0.3被中和到1.25以前至少经历了几千万年甚至上亿年的风化淋滤时间,这期间可能形成很厚的硅质岩层。

随着海水pH值的升高, Fe^{+2} 的氧化强度迅速增大。当海水pH值升到1.25以上时,伴随地表气温周期性波动,将发生 Fe^{+2} 的周期性氧化,生成铁、硅条带相间的条带状铁硅建造^[1]。其生成的pH值范围在1.25到6.0之间, $\text{pH} \geq 6$ 时 Fe^{+2} 和硅酸不再分别单独沉淀而要化合生成铁硅酸盐沉淀了。

当海水pH从强酸性升高到3.5—4.5时, Al^{+3} 将以 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和硅酸铝的形式沉淀,经过变质后很可能变成刚玉和矽线石、红柱石、堇青石和蓝晶石之类的矿物。在32亿年前后各古老地盾上广泛发育的高氧化铝片岩、刚玉层和含红柱石、矽线石、堇青石、蓝晶石的结晶片岩以及条带状铁硅建造中经常出现的高铝层位很可能就是海水pH值演变到这个阶段的沉积产物。我们做的《玄武岩古风化淋滤生成条带状铁硅建造的模拟实验》中,玄武岩风化淋滤液在 $\text{pH} = 3.6—4.15$ 的范围内沉淀的产物中 Al_2O_3 的含量达47.16%(表3)。不过这一问题还没有详细研究。

海水pH值对碳酸岩矿床的控制作用更是明显的。在强酸性海水(如 $\text{pH} < 4$)中不能生成碳酸盐矿物,包括菱铁矿、菱锰矿、白云石和方解石等。正因为这样,在早太古代以及火山除气作用强烈的时期没有碳酸岩的沉积,甚至整个太古代(26亿年以前)碳酸岩的沉积都不多。26亿年前后大气中 CO_2 气分压值最高,为10—50个大气压。据初步计算,与此相应生成碳酸盐矿物的pH值下限大约在4.5左右。随着大气中 CO_2 气分压值的降低,沉淀碳酸盐矿物的pH值下限逐渐升高,到现在沉淀碳酸盐矿物的pH值已升高到弱碱性范围了。

表 3 玄武岩古风化淋滤模拟实验生成的系列产物 (部分)
Table 3 Serial products precipitated in a solution of simulating hypergene weathering-leaching process of basalt

PH	<1→	<1.25→	1.61→	1.5—2.5→	2.42→	3.42→	3.6—4.15
样品号	硅质建造 83—001	硅质建造 83—002	铁条带 83—005	铁条带 83—007	铁硅混合条带 84—006	Fe+Al条带 84—003	Al+Fe条带 84—007
SiO ₂	96.26	95.31	2.08	6.43	52.59	23—39	11.10
TiO ₂	/	0.18	0.14	0.85	0.47	0.14	0.03
Al ₂ O ₃	0.63	0.50	1.91	2.75	2.08	24.49	47.16
Fe ₂ O ₃	1.15	1.83	83.31	70.27	29.33	38.34	27.07
CaO	0.07	0.26	0.13	0.24	0.03	0.20	0.28
MgO	0.06	0.25	0.13	0.34	0.34	0.23	0.35
K ₂ O	0.01	0.05	0.01	/	0.08	0.03	0.04
Na ₂ O	0.76	0.88	6.52	6.98	7.12	5.56	10.01
MnO	0.01	0.04	0.76	0.32	0.30	0.20	0.34
P ₂ O ₅	0.11	0.14	0.10	9.71	5.46	3.58	0.07
挥发份	0.94	0.58	4.92	2.21	2.20	3.85	3.53
总 计	100.00	100.02	100.01	100.01	100.00	96.20	99.98

*水份没计算在内。

硫化物也是弱酸盐，在强酸性的海水中硫化物也不能沉淀。初步的实验表明，硫化物沉淀的pH值下限大约为4.0左右。

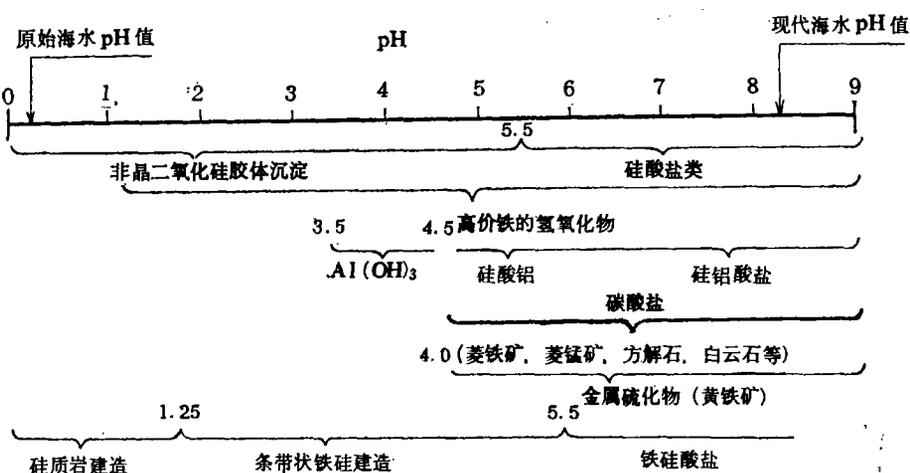


图 4 部分沉积物形成的pH值范围

Fig.4 Precipitation pH-limits for some deposits

上述沉积物形成的pH值(下限)按海水pH值上升的顺序归纳成图4。

实际上,海水pH值对所有弱酸盐的成矿作用都有控制作用。除上述谈到的以外,还包括磷酸盐、硼酸盐、砷酸盐、矾酸盐、钼酸盐、钨酸盐、铋钼酸盐以及硒碲化物,很多金属的氧化物等等。因此有必要讨论一下太古代海水pH值演变的进程问题。

七、关于太古代海水pH值演变的进程

在讨论太古代海水pH值演变的进程以前,首先注意到太古代多为内陆海,盆地比较浅,各盆地的发育史先后不同,各处地壳的活动性和火山除气作用强度也不均匀,各盆地海水pH值演化的进程可能会有先后快慢的区别,本应对具体的海盆具体情况具体分析,但为了从大的方面或者从统计的观点出发,看一看太古代海水pH值演变的趋势和一般进程对很多矿床成矿时代的研究可能有一定参考意义。笔者收集了部分沉积岩和沉积矿床形成时代的地质资料,它们都具有鲜明的时代特征,规律性也比较强。

如条带状铁硅建造出现的时代最早可追溯到37—38亿年^[7],在地史早期,它是很典型的,分布广泛,一直延续到17—18亿年,以后世界各地趋于消失。条带铁矿形成最盛的时期大约是25—19亿年(Г.Л.Джеймс П.К.Симс 1975; Clrud 1968)。

大约在32亿年前后很多古老地盾(如苏联阿尔丹地盾和阿纳巴尔地盾早太古代因格尔群和多尔登亚群的下层,南非地盾太古代早晚凯因群以及印度地盾等)上沉积了高氧化铝片岩和刚玉层^[20, 6]。但有些人把它们看成是风化壳的剥蚀产物,在此笔者把它们看成是海相沉积产物。

碳酸盐建造主要出现在早元古代以后的地层中,26亿年以前沉积的碳酸盐岩层很少^[2, 18, 21][涂光炽1977]。

金属硫化物的情况比较复杂,因为 S^{-2} 容易氧化成 SO_4^{2-} , S^{-2} 沉淀时的分压值除了和硫化物的沉淀有关以外,还与氧化作用有关,不过根据部分地质资料来看,形成的时代主要还是元古代以后^[16]。

地史早期硅质层(包括石英岩和隐晶碧玉质的硅质层)是非常发育的,各古老地盾中都有丰富的硅质岩层,它们常与火山岩层伴生,在条带状铁硅建造的底部、下部和中部也常有很厚的硅质层,在沉积旋回中硅质层多出现在底部和下部。它们出现的时代很早(早于条带状铁矿),但至今还没有见到系统论述这一问题的有关文献。

当笔者把上述太古代沉积岩或沉积矿床出现的时代划在pH—年代图表上时,使我们很吃惊的是得到了相当好的平滑曲线(图5)。应该强调指出,这条曲线只是表示太古代海水pH值演化的一般进程或总的趋势,决不能代表相应时代每个具体海盆实际的pH值,更不能认为所有海水pH值都像图上曲线那样连续而稳定地上升。相反,一般情况下每个海水pH值都会受火山喷发旋回的影响而波动。

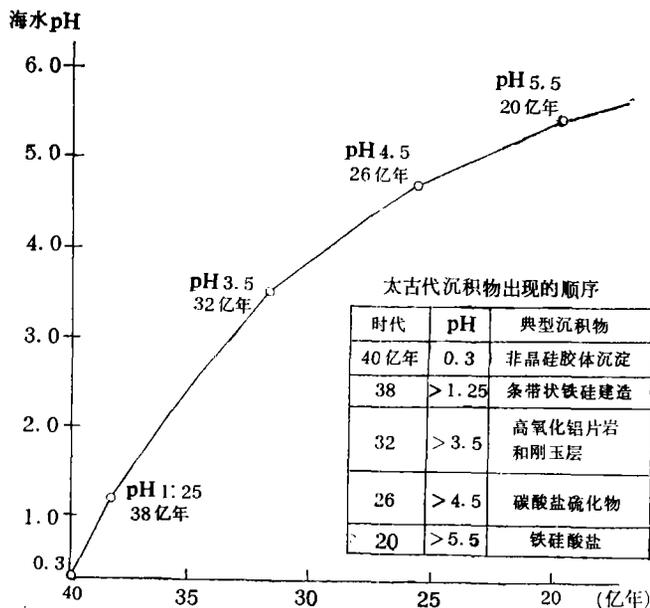


图 5 太古代海水pH值的演化

Fig.5 A general course of pH-evolution in Archaean seawater

八、结 论

1. 太古代对应着海水从强酸性向弱酸性演化的历史阶段，海水中的成矿作用受海水pH值演化规律的控制。太古代早期的海水不利于碳酸盐、硫化物和表生硅酸盐矿物的生成，它们应是太古代晚期以后的产物。太古代的碳酸盐、硫化物、铁硅酸盐层以及条带状铁矿和铝土矿层形成的环境不是碱性的海水而是酸性或弱酸性条件下生成的。

2. 太古代是化学风化作用很强的历史时期，在强酸性和还原条件下活化和运移的那些元素一定会在海水中达到很高程度的富集。其中包括稀有和微量元素。它们将在海水中由强酸性向中性和碱性，从还原条件向氧化条件演化的过程中逐步分异和沉积成矿。这些元素究竟在那个时期那个阶段上成矿，元素沉淀的顺序和矿物共生组合如何，既决定于元素本身的地球化学性质，也决定于表生带的地球化学环境其中也包括海水的pH值。

3. 太古代（也包括部分早元古代）酸性雨水的风化淋滤条件占优势，海水中成矿元素来源丰富，海水中的成矿物质富集时代长，化学分异充分，不但对形成巨厚的条带状铁矿、氧化铝矿床以及部分碳酸盐矿床（菱铁矿、白云岩、菱锰矿、菱镁矿等）很有利，而且对稀有和微量元素在海水中的长期富集，并在以后海水pH值演变到一定阶段时沉积成矿也有着重要意义。中国地壳比较活动，陆块稳定的时间比较晚，可能对形成

某些稀有和微量元素的矿床是个有利因素。

4. 太古代对形成铁矿风化壳、铝土矿风化壳和锰矿风化壳等残积型风化壳矿床是不太有利的。

5. 地史早期的岩石层序中出现pH值较高条件下生成的矿物组合是地壳稳定程度的标志,或者说火山作用间歇期长的标志,其中尤以碳酸盐层的代表性最强。硅酸盐层虽然也可做为类似的标志之一,但因其成因复杂,变质、低温热液蚀变或地下水的后生改造均可生成层状硅酸盐类,有时难与海水中沉积的相区别。

6. 成矿元素多在海水由强酸性向中性演化的阶段上沉积成矿、相反水溶液由碱性、中性向酸性变化的过程中一般不能形成沉积矿床。酸性海水主要和火山除气作用强烈的时期有关,并在火山间歇期由于风化淋滤作用的进行而向中性和碱性阶段演化,因此在找矿时要特别注意火山作用后形成的沉积岩序上。一般来说,在一个火山沉积旋回中,火山除气作用越强烈,延续时代越长,在海水中富集的成矿元素就越多,后来形成的沉积矿床也应该越厚大。但这一规律性对太古代,特别是早期并不完全适用,因为中和强酸性海水往往需要漫长的风化淋滤时间,海水pH值甚至还远没有演化到中性以前,又被新的火山除气作用所中断,海水pH值重又下降。因此在太古代早期海水pH值多波动在强酸性阶段上,一些成矿元素并不能沉淀。这样在地史早期,每一次火山作用间歇期不一定都能将海水中的成矿元素沉淀完。部分成矿元素要在海水中继续积累和富集,直到地壳的稳定程度提高以后(或火山作用间歇期增长以后)海水的pH值升高到一定值以后方能陆续沉积下来形成矿床。这就表现出海水的分异和演化的作用。从化学上看,沉积物沉淀的顺序主要是和含矿溶液的pH值从低到高的演化方向相一致的。在地质上就表现为从火山除气作用开始到火山作用间歇期结束的海水周期性成矿作用,在地史早期每一周期的成矿作用并不完全,后来才逐渐地完全起来。

(收稿日期1984年7月19日)

参 考 文 献

- [1] 陈福、朱笑青,玄武岩古风化淋滤生成条带状铁硅建造的模拟实验,地球化学,1984,第4期。
- [2] 南京大学地质系,地球化学(修订本),1979科学出版。
- [3] 陈先沛、高计元,中国碳酸岩中层控矿床的沉积环境,中国科学,1983,第12期。
- [4] J.Eichler,1976,层控矿床和层状矿床,第七卷P116—151,地质出版社,1981。
- [5] Н.А.Корнилов,1971,前寒武纪含铁硅质建造富铁矿的形成条件和主要分布规律,《国外地质科技动态》1973,第九期。
- [6] А.М.Цехомский 1974,风化壳矿产的分布规律,《国外前寒武纪含铁硅质岩建造富铁矿床地质特征和堪查方法》(专辑),1975,6、地质科学院情报所。
- [7] McCall,G.J.H. Progress in Research into the Early History of the Earth. Archaean Geology. Second International Symposium, Perth, 1980. Geological Society of Australia Incorporated, 1981.
- [8] William W. Rubey,1951, Geologic History of Seawater. The Origin and Evolution of Atmospheres and Oceans. John Wiley & Sons.Inc., New York.London

- Sydney. 1964.
- [9] Konrad B. Krauskopf 1979, Introduction to Geochemistry, Second Edition, McGraw-Hill Book Company.
- [10] Р.Гаррелс И Ф.Маккензи, Эволюция осадочных пород. Изд.Мир, Москва, 1974.
- [11] А.И.Перельман, Геохимия элементов в зоне гипергенеза. Иед./Недра/Москва, 1972.
- [12] В.А.Соволов, Геохимия природных газов. Изд./Недра/Москва, 1971.
- [13] Н.М.Страхов, Типы литогенеза и их эволюция в истории.Гостеоолтехиздат, Москва, 1963.
- [14] В. А. Теняков, 1977, Экзогенно-метаморфогенные циклы, геохимическая судьба CO_2 и рудогенные процессы в докембрии. В кн./Геохронология и проблемы рудообразования/Изд./Наука/Москва.
- [15] А. Б. Ронов, 1973, Эволюция состава пород и геохимических процессов в осадочно обложке Земли. 1 Международный геохимический конгресс, СССР, Доклады 4, кн. 1, Москва, 1973.
- [16] Р. Е. Фолинсби, 1971, Докембрийские металлогенетические эпохи; атмосферные или глубинные. 1 Международный геохимический конгресс, СССР Том 4, кн. 1; москва, 1973.
- [17] С.С.Голдич, Возраст докембрийских полосчатых железорудных формаций. в кн./Докембрийские железорудные формации Мир/Изд./Мир/Москва, 1975.
- [18] Л.Н.Формозова, Формационные типы железных руд докембрия и их эволюция.Изд./Недра/, Москва, 1973.
- [19] А.М.Гудвин, 1973, Архейские железорудные формации и тектонические бассейны канадского щита. в кн. / Докембрийские железорудные формации Мир/, Изд./Мир/Москва, 1975.
- [20] В.А.Теняков, Геохимия бокситообразовательного процесса. 1 международный геохимический конгресс. Доклады 4, кн. 1, 1973.
- [21] Е.М.Камерон и А.Бауман,Карбонатное осадконакопление в Архее. 1международный геохимический конгресс, Доклады 4, кн. 1 Москва, 1973.
- [22] А.А.Ярошевский, Динамическая модель осадочного цикла. 1 международный геохимический конгресс. Том 4, кн. 1, Москва, 1973.
- [23] Г.В.Войткевич, А.Е.Мирошников, А.С.Поваренных, В.Г.Прохоров, Краткий справочник по геохимии: Издание второе, /недра/Москва, 1977.

pH-EVOLUTION OF ARCHAEOAN SEAWATER AND ITS RELATIONS TO ORE DEPOSITION

Chen Fu Zhu Xiaoqing

(Institute of Geochemistry, Academia Sinica)

Abstract

Based on the simulating experiments on the formation mechanism of banded iron-silica formation in the solution from weathering-leaching basalts, the authors have come to the conclusion that Archaeoan seawater was an acid solution evolving from strong acid to weak acid, in which a series of sedimentary rocks and ores bodies were formed. For example, banded iron-silica formations found in the ancient shields of the world, according to the simulating experiments (1), had been formed at the strong acid stage of seawater in early geological history.

The authors pointed out that primary seawater was a strong acid solution formed by condensation of volcanic gases, with pH of about 0.3. Volcanic degassing reduced the pH value of the seawater and afterwards in the stage of inactivity, pH would be raised as hypergene weathering-leaching went on. Volcanic degassing is in contradiction with hypergene weathering-leaching and it is just the couple of contradictions controlling the pH of the seawater and its evolution. When volcanic degassing was intensive in early geologic history, the pH of seawater was quite acid, but later, when the crust became more stable, and hypergene weathering-leaching gradually occupied a dominant position, the pH of the seawater rose and at last became alkaline.

The velocity, at which strong acid seawater was neutralized, was also discussed. The authors pointed out that Archaeoan strong acid seawater was pH-stable "buffer", even in the intermitent period of volcanic activity, it is most likely to take millions and tens of millions years for its neutralization. The long-term acid condition and slow neutralization process were much favourable for the enrichment of ore-forming elements in the seawater and their chemical differentiation and forming sedimentary ores.

The characteristics of hypergene weathering-leaching in Archaeoan were also discussed. The authors suggested that there had been weathering-leaching conditions of alternative strong acid meteoric water polluted by volcanic gases or rain saturated with CO₂ gas. During the first period formed acid ore-bearing seawater and during the second differentiating and precipitating ore-bearing seawater was neutralized by weathering. So the Archaeoan weathering-leaching conditions were disadvantageous

factors for the formation of the ore deposit of weathering crust, but supplied sedimentary deposits with more ore-forming materials.

In the discussion on the problem of minerogenesis in seawater controlled by pH the authors lined up the chemical analyses of sequent products precipitated in the weathering-leaching basalt solutions, in which pH gradually rose from strong acid by adding NaOH. As the simulating experiments showed when pH varied below 1.25, there had precipitated in the solution only amorphous silica; when the pH of the solution ranged among 1.25-6.0, there had dropped the banded iron-silica formation following the temperatures fluctuating periodically from room temperature to 100°C; when the pH of the solution reached 3.5-4.2 from strong acid, there had precipitated sediments containing much hydroxides of aluminium; According to the author's calculation the partial pressure of CO₂ in the atmosphere reached about 10-20 atm 2600 million years ago. The equilibrium pH with the atmospheric CO₂ at which carbonates were formed is about 4.5; when the pH of the solution exceeded 5.5, there would precipitate iron silicates instead of amorphous silica. The comparison between these lower limits of pH in which corresponding compounds were precipitated and the earliest minerogenetic ages of corresponding ores shows a general course of pH-evolution of Archaean seawater. The pH was 0.3 about 4000 million years ago when primary seawater had been formed; 3800 million years ago, when the banded iron-silica formations had appeared the seawater's pH exceeded 1.25; about 3200 million years ago old schists covering some old shields contained appreciable hydroxide of aluminium and corundolite. That means the pH of seawater at that time had reached over 3.5. When the carbonate formation came into the seas about 2600 million years ago, we can consider the seawater pH is over 4.5. The emerging of large amounts of iron-silicate minerals in old sedimentary rocks between 2000-1700 million years hints us that the seawater's pH had again risen to more than 5.5-6.0. Moving these figures onto the pH-ages diagram we have got a good flat curve of the pH-evolution of Archaean seawater.

Authors emphasized that Archaean long-term acid seawater had a significance not only to the metallogenesis of major elements but also to long-term enrichment of the rare and trace elements as well as their final ore formation.