

前寒武纪游离氧的生成和大气氧的积累

中国科学技术大学 黎 彤

我国北方的许多地区,分布着鞍山式铁矿的厚大矿源层。它们是晚太古代(35~36亿年)或早元古代(25~17亿年)的沉积变质或火山沉积变质产物。这些矿源层,有的被寒武系不整合覆盖着,有的则被震旦亚界不整合覆盖着。这些不整合构造和古侵蚀面的存在,对古风化壳型富铁矿的形成,无疑是有利的条件。

但当人们在局部地区看到这些古侵蚀面上缺乏化学风化产物(即所谓“干净”或“很干净”)或风化淋滤较弱时,就常提出这样的疑问:在寒武纪之前,甚至在震旦亚代之前,究竟有否足够的游离氧使当时出露地面的矿源层发生化学风化与淋滤作用,并发育成风化壳型富铁矿?

这种疑问的产生,与传统的地质观念有关。自1856年丹麦人Koene提出游离氧可由绿色植物光合作用产生以来,许多人就一直将光合作用看成是游离氧唯一的生成方式。有些人甚至认为,只有高等植物,尤其是陆生高等植物,才能进行光合作用。而地史学则确实查明,最早的高等陆生植物化石是在寒武纪以后才发现的。于是,前寒武纪缺乏游离氧,就成了“理所当然”的结论。

从找古风化类型富铁矿出发,探讨一下游离氧怎样产生,氧化作用怎样开始,大气氧怎样积累,氧化环境怎样形成,以及它们在地球发展史中的演变诸问题,也许有些益处。

一 氧的存在状态和分布以及对游离氧总产量的估计

氧的地球丰度为29.06%,仅次于铁(32.49%)。氧在地球物质中的总质量为 17.3×10^6 地克(1地克= 10^{20} 克)。除地核外,氧广泛分布于地幔、地壳、水圈、大气圈和生物圈。

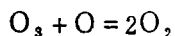
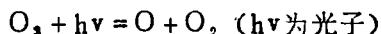
(一)氧的存在状态和分布 地球物质中的氧有两种存在状态:

1.化合氧:氧呈负二价阴离子(O^{2-})存在于各种氧化物、含氧盐、有机碳氢化合物等中。

2.单质氧:氧呈原子或分子存在。由两个氧原子组成的游离氧(O_2),广泛分布于大气圈、水圈和生物圈。由三个氧原子组成的臭氧(O_3)主要分布在高空大气,构成臭氧层(最大浓度在23公里高空),地球上的臭氧仅 3.1×10^{18} 克。

游离氧和化合氧在一定条件下,可以相互转化。例如,通过一定的氧化作用,游离氧转变为化合氧,而通过一定的还原作用,化合氧转变为游离氧。

游离氧和臭氧在一定条件下,也可以相互转化。例如:



按照游离氧存在的场所,可分为大气氧和溶解氧。前者是存在于大气的游离氧,后者是溶解在水圈中的游离氧。按照游离氧的分压和溶解度,大气氧和海洋的溶解氧保持着一定的动态平衡。

表1列出现代各地圈中大气氧、溶解氧和化合氧的含量分布状况。

地球上部各地圈中氧的分布 (地克)

表 1

	大气氧	溶解氧	化合氧	主要含氧化合物
生物圈 (质量 0.11 地克)	—	—	0.075	有机化合物
大气圈 (质量 51.17 地克)	11.841	—	0.017	CO ₂ 、H ₂ O、N ₂ O、O ₃ 等
水圈 (质量 1.43×10^4 地克)	—	0.12	1.8×10^4	H ₂ O、SO ₄ ²⁻ 、CO ₃ ²⁻ 、BO ₃ ³⁻ 等
地壳 (质量 2.4×10^6 地克)	—	—	7.7×10^6	硅酸盐、碳酸盐等
上地幔 (质量 11.3×10^6 地克)	—	—	4.9×10^6	硅酸盐

表 1 说明:

1. 绝大部分氧是化合氧, 游离氧只占很少的数量, 大气氧和溶解氧合计也只有 12 地克。

2. 地壳、水圈、大气圈和生物圈, 都是上地幔物质化学演化的直接或间接衍生物。它们的化合氧的来源, 完全可以由上地幔来提供, 而游离氧却并非来自上地幔。

游离氧不是来自上地幔, 已由下列两点得到证实: 1) 对石陨石进行气体分析, 没有发现游离氧, 说明地幔的除气作用不会排出游离氧; 2) 对火山喷出气体进行分析, 也没有发现游离氧, 说明火山喷发作用也不会排出游离氧。以上两点, 正是原始大气中没有游离氧存在, 或存在量微不足道的最主要原因。有些人 (包括国外著名地球化学家戈尔德斯密特等) 曾以此为论据, 得出前寒武纪必然缺乏游离氧的结论, 这显然是不正确的。现已查明, 游离氧是在大气圈自身的化学演化过程中发生的 (见后面论述), 并非原始大气所固有。

游离氧虽然不是直接来自上地幔, 但由于化合氧在一定条件下可以转化为游离氧, 上地幔提供的某些化合氧, 如 H₂O、CO₂、NO₂ 等气体中的氧, 却是产生游离氧的物质基础。

(二) 对游离氧总产量的估计 地壳内的化合氧大部分来自上地幔, 还有一部分来自地壳自身的物质循环。在地壳物质循环过程中, 由于游离氧具有化学活泼性, 易与其他元素化合成各种含氧化合物, 转变为化合氧。这一部分化合氧通过沉积作用而退出了大气-海洋系统, 埋藏在沉积岩中, 故称之为化石氧。

研究化石氧的含量, 可以查明整个地质年代中有多少游离氧已经转变为化合氧, 从而估计出游离氧在地质历史中的总产量。

上面已指出过, 现代大气圈和水圈中的游离氧只有 12 地克。我们运用 Rubey (1951) 对化石氧估算的资料, 求得自地质时代以来产生的游离氧总量共达 262 地克, 其中:

1. 存在于化石氧中的共 223 地克:

碳酸盐	163 地克
有机物	25 地克
SO ₂	21 地克
Fe ₂ O ₃	14 地克

2. 存在于现代海洋中 (SO₄²⁻、CO₃²⁻、BO₃³⁻ 等) 的共 27 地克。

3. 现代大气氧和溶解氧共 12 地克。

由此可以看出, 自地质时代以来, 已经有 250 地克的游离氧转变为化合氧, 比现代的游离氧含量约多 20 倍。

这就说明, 在整个地质历程中, 游离氧是不断地产生和不断地消灭的。这是氧的地球化学循环的结果。

二 游离氧的生成方式和年 产率

目前已知产生游离氧的主要方式有下列两种:

1. 生物成因——绿色植物的光合作用;
2. 无机成因——高空水蒸气 and CO₂ 等的光化学分解作用。

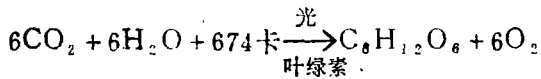
此外, 在无机成因中尚有高空水蒸气的高温热分解作用 ($2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{1500^\circ\text{C}} 2\text{H}_2 + \text{O}_2$) 以及氯的水解作用 ($2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{HCl} + \text{O}_2$) 等等。

(一) 绿色植物光合作用产生的游离氧

绿色植物的光合作用, 是现代游离氧产生的

主要方式。现代的大气氧主要是靠光合作用产生的游离氧来维持其平衡的。

光合作用是一个十分复杂的有机过程。它的化学反应式只能简略表示如下：



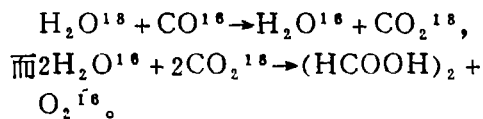
光合作用使 CO_2 和 H_2O 在叶绿素中合成为可溶性糖($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$)，并将放出的 O_2 排入周围介质(大气或水)中。完成这一过程所需要的能量(674卡)，由太阳辐射来供给。

通过示踪同位素研究后得知：

1. 光合作用除产生糖外，还产生蛋白质。太阳的红光和黄光，主要用来合成糖；而蓝光则促进蛋白质的生成。

2. 光合作用所需的 CO_2 ，不但来自大气，有一部分来自土壤中的空气。土壤中的 CO_2 ，被植物根吸收后，通过茎转送到绿叶中。

3. 光合作用产生的 O_2 ，不是来自 CO_2 ，而是来自 H_2O 。其同位素交换反应为：

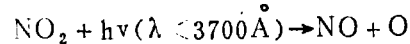
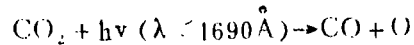
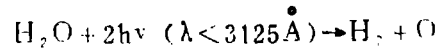


因此，光合作用是 H_2O 的去氢过程，而不是 CO_2 的还原过程。

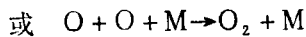
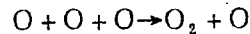
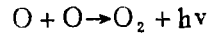
Rabinowitch (1945) 曾计算过现代植物通过光合作用造成的固定碳的年速率：海生植物为 15.5×10^{16} 克/年，陆生植物为 1.9×10^{16} 克/年，合计为 17.4×10^{16} 克/年。据此推算，现代光合作用的产氧率为 23.1×10^{16} 克/年，其中约有90%的游离氧由海生植物所提供。

Rubey (1951) 曾根据沉积岩中有机碳总量(250地克)，估计出在整个地质年代中，由光合作用放出的 O_2 共达182地克。

(二) 高空大气光化学作用产生的游离氧 在对流层(13±3公里)以上的高空大气中，在太阳辐射下，广泛地发生着各种光化学作用和化学反应。对游离氧的产生来说，最重要的是 H_2O 、 CO_2 、 NO_2 等的光化学分解作用。例如：



由光解作用产生的氧，经化学反应或三体碰撞，可产生游离氧。例如：



上式中的 $h\nu$ 代表光子(或能的量子)， h 为普朗克常数(6.625×10^{-27} 尔格·秒)， ν 为振动的量子数； λ 代表光波长，以Å为单位； M 代表参与三体碰撞的任何原子或分子。

据Kuiper (1952) 研究， H_2O 的光解作用主要发生在30~50公里的高空。他根据分子扩散理论公式和40公里高空的实测资料，求得 H_2O 光解作用产生的游离氧，其年产率为 1.94×10^{12} 克。Mason (1958) 据此推算45亿年来由这种方式产生的游离氧共达89地克。

除了 H_2O 的光解作用外，早在1910年，Arrhenius就曾提出 CO_2 的光解作用是游离氧的一个来源。后来Виноградов则用 CO_2 的光解作用和同位素交换反应($\text{H}_2\text{O}^{18} + \text{CO}_2^{16} \rightarrow \text{H}_2\text{O}^{16} + \text{CO}_2^{18}$)来说明大气氧比纯由光合作用产生的 O_2^{16} 重2.3%的原因。但 CO_2 光解作用产生游离氧的产率，目前尚不清楚。

总计上述生物成因和无机成因产生的游离氧，自地质时代以来的总产量约等于271地克。这同上一节我们估计的262地克是十分接近的，相差只有3.3%，可认为属于计算误差范围之内。

由上述可知：1) 光合作用不是产生游离氧的唯一方式，只根据光合作用来推断前寒武纪游离氧不足的论证，是不够全面的；2) 光合作用不是陆生植物独有的机能，在陆生植物发育之前，海洋是光合作用的唯一的场所，直到现代，仍然有80~90%的光合作用发生在海洋。可见海生植物是游离氧的重要生产者，只根据发现陆生植物化石的地质

年代,来推断前寒武纪缺乏游离氧的论据,也是不够全面的。

(三) 游离氧两种成因在地质年代中所起作用的变化 从游离氧的现代年 产率 来看,生物成因比无机成因大12万倍。所以说,现代大气氧主要是靠光合作用来维持其平衡的。但从地质发展的历史观点来看,这种比率曾发生过根本性的变化。

早在光合作用出现之前(27亿年),由于大规模强烈的火山活动,喷出大量的 H_2O 和 CO_2 等气体,不但为生命的起源提供了物质基础,同时也为游离氧的产生提供了物质基础。当时无机成因是产生游离氧的唯一方式。这种方式几乎是与地质时代同时开始的。当时有利于这种方式产生游离氧的因素是:1)大气中有大量的 CO_2 存在,它占大气体积的90%,可供光解作用;2)由于大气 CO_2 的保温作用,当时地面上的气温较高。据Виноградов估计,太古代时可高达 $100^\circ C$ 左右。这有利于 H_2O 的蒸发、扩散与光解;3)当时大气中尚缺少臭氧,或臭氧层尚未形成。太阳辐射的强烈紫外线,全部或大部分可直射地面和海面,有利于 CO_2 和 H_2O 在低空发生光解。

在45~27亿年期间,由大气本身进行光化学作用产生的游离氧共约37地克。这些游离氧一产生出来,很快就消耗于氧化作用,不足以积累于当时的大气中。在这种边生产边消耗的情况下,氧化作用和游离氧的无机成因几乎是同时开始的,而且氧化作用往往进行得不完全。只有当游离氧的产量超过其消耗量时,大气氧的积累才有可能。也只有大气氧出现以后,地面上才会形成一个比较稳定的氧化环境,氧化作用才能进行得完全而持久,这是27亿年以后的事情。

此间,大量消耗游离氧的主要原因是:

1.地幔除气作用和大规模强烈火山喷发作用排出的 H_2 、 CH_4 、 CO 、 H_2S 等气体,氧化为 H_2O 、 CO_2 、 SO_2 、 SO_4^{2-} 等时,要消耗大量的游离氧。

2.火山喷出的基性和超基性岩石,含铁

量较高, Fe^{2+}/Fe^{3+} 的比值较大, FeO 氧化为 Fe_2O_3 时,需要消耗较多的游离氧。

3.有一部分游离氧转变为臭氧,还有一部分游离氧溶解于水圈中,供海洋生物的生长与繁殖。

绿色植物光合作用出现之后,游离氧的产生就有了无机成因与生物成因两种并行的方式。生物的进化是由简单到复杂,由低级到高级。生物的繁殖是由海洋到陆地。由光合作用产生的游离氧,其年产率随绿色植物的进化和繁殖而增长。开始时,生物成因的产氧率,同无机成因相比,也许不占重要地位,但是菌类和藻类的繁殖是以几何级数增长的,不需要太长的时间就可以赶上和超过无机成因的产氧率,使游离氧的总产量有较大的增长。当产氧量大于耗氧量时,大气氧就会出现。

大气氧出现和逐渐积累的主要条件是:

1.绿色植物光合作用的增长,使产氧量增加。

2.硅铝质地壳的形成和发展,使地面岩石含铁量减少, Fe^{2+}/Fe^{3+} 比值降低,从而减少耗氧量。

3.火山活动的减弱和岩浆从基性向酸性演化,减少了火山气体和熔岩的耗氧量。

这样,在地质进程中,由于产氧量的逐渐增加和耗氧量的逐渐减少,当达到产氧量大于耗氧量时,便有剩余的游离氧积存在大气中,成为大气氧。随着大气氧的积累,地面上便逐渐形成一个比较稳定的氧化环境。

(四) 几个起始时间问题的地质论证

1.氧化作用开始的时间,可以追溯到距今35亿年前。因为广泛发育于世界各大陆的条带状铁硅岩(鞍山式铁矿),其成矿时代的上限年龄为35亿年。铁的大规模迁移和沉淀,是一个 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} 的过程,它是氧化作用的良好标志,尽管这种氧化过程在很大程度上是在海洋中进行的。

对一些太古代铁硅岩矿床中的黄铁矿进行同位素测定,发现其 $\delta S^{34}\%$ 值变化范围宽广,证明硫曾氧化为硫酸盐,并发生同位

素分馏作用。另外,在南非的斯威士兰系(>30亿年)中,发现了沉积成因的重晶石(BaSO_4)。这些事实说明,如果当时没有强烈的氧化作用,就不可能使硫呈那样高的氧化态。

世界上最古老的红层已确定是在距今25亿年前生成的。这种红层含有赤铁矿(Fe_2O_3),它是在炎热干旱气候条件下,由褐铁矿($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)经脱水作用生成的。而褐铁矿又是由角闪石、黑云母等含铁硅酸盐矿物氧化而成的。

2.绿色植物光合作用出现的时间,一般估计为30~27亿年。目前已知最早的迭层石,是在非洲布拉瓦扬系(30亿年)中发现的。组成这些迭层石的有机体,可能与现代具有光合作用功能的蓝丝藻相似。最原始的藻类化石可以追索到34亿年前炭质燧石层中的微体构造。这说明生命的起源早于34亿年。

3.大气氧开始积累的时间,大致介于27~25亿年期间,因为到了25亿年,最古老的红层已经出现。红层的形成过程,是大陆岩石遭受氧化作用($\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$)比较完全的过程,无疑是在大气氧出现之后,在比较稳定的氧化环境下完成的。当时由于绿色植物的光合作用已显著增加,硅铝质古陆核已扩大为古大陆,火山活动已逐渐减弱,这都有利于大气氧的出现和积累。

近年来有人常举南非维特瓦兰特岩系(22亿年左右)中的含金、铀变质砾岩矿床为例,论证当时缺乏大气氧。理由是沥青铀矿和黄铁矿都是易氧化的矿物,它们能搬运沉积,说明当时大气中缺乏游离氧。但这种论据是值得怀疑的,因为:1)该矿床的黄铁矿与许多其他硫化矿物共生,可能是热液成因的;2)该矿床的沥青铀矿,可能是晶质铀矿的蚀变产物。此外,这种论据也同上述各种地质事实相矛盾。

4.高空大气中臭氧层最终形成的时间大致介于4.2~4.5亿年。因为只有当臭氧层足以遮挡住对生物有害的紫外线时,陆生植物

才能开始生长。古生物学查明,陆生植物是在奥陶纪或志留纪期间开始生长起来的。如果臭氧层在寒武纪之前就早已形成,那末,陆生植物的出现就不会延至寒武纪之后。因此,不应过低估计臭氧层形成之前,由无机成因提供的游离氧产量。

三 前寒武纪大气氧含量的估计及若干问题的讨论

根据上面的讨论,我们可以对前寒武纪的大气氧含量,作出概略的估计。

大气圈的总质量是随地质进程而增加的,大气氧自开始出现后,其含量的积累也是随地质进程而增加的(表2)。

大气氧含量的变化 表2

	30亿年前	20亿年前	10亿年前	现代
大气圈总质量(地克)	20.5	30.7	40.9	51.17
大气氧(重量%)	—	7.6	15.5	23.15
大气氧质量(地克)	—	2.4	6.4	11.84

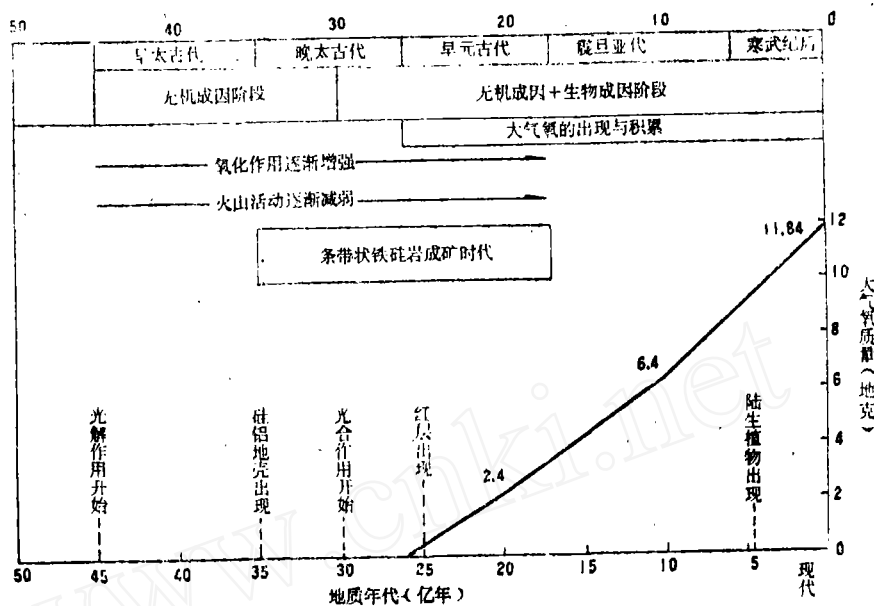
下图表明大气氧含量的演变总趋势与有关地质现象的联系。图中的大气氧含量曲线以26亿年为起点,即大致介于从太古代过渡到元古代之间。这里表示的只是演变总趋势,而忽略其中可能存在的起伏变化。

该图清楚地表明,晚太古代形成的鞍山式铁矿,是在缺乏大气氧的条件下生成的,而早元古代形成的鞍山式铁矿,则是在大气氧存在的条件下生成的。

这里,我们将红层的出现及其以后的广泛发育,作为大气氧出现和积累的一个重要标志,而不仅仅是一个干旱气候的良好标志。

既然在25亿年及其以后,就有足够的大气氧使地面岩石中的 Fe^{2+} 比较完全地氧化为 Fe^{3+} ,形成了红层。那么,我们就有理由认为,在前寒武纪(>6亿年),甚至古震旦亚代(17亿年),也必定有足够的大气氧使当时出露地面的矿源层中的 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} ,为古风化壳型富铁矿的形成提供一个必要的条件。

鞍山地区的含铁石英岩产于鞍山群中,其成矿年龄大于24亿年,其中的磁铁矿富矿的



大气氧含量演变总趋势及有关地质现象示意图

成矿年龄约18亿年。如果鞍山运动，尤其是我国最强烈的地壳运动之一——吕梁运动，将矿源层从深部翻到地面上来的话，则它们必定暴露在大气氧作用之下。这对风化壳型富铁矿的生成，应当是有利的。

当然，大气氧的存在并非风化壳型富铁矿形成的唯一条件，而需要有多种有利条件的综合，如矿源层、古地貌、古气候、古水文、古构造等等。而且，在富铁矿形成之后，还要有能够保存到现在的条件，例如，在鞍山地区的矿源层为震旦亚代的钓鱼台石英岩不整合覆盖着，这种石英岩为浅海甚至近岸的沉积物，在矿源层遭受海侵期间，盖层沉积之前，如果矿源层有化学风化和淋滤产物的话，它可局部地或全部受到海水的冲蚀作用或波浪作用所破坏而消失。因此，我们不能仅仅依据在局部地区看到一些古侵蚀面上缺少化学风化和淋滤现象，就断定前震旦亚代一定缺乏大气氧。

至于震旦亚界下面的古侵蚀面“干净”或“不干净”的问题，主要是风化与剥蚀速度的关系问题，并非大气氧含量多少的问题。引起岩石和矿石发生化学风化的因素是多种多样的， CO_2 、 H_2O 等均可导致岩石

产生化学风化。当风化、剥蚀作用进行时，如剥蚀速度大于风化速度，侵蚀面就会“干净”，相反，如风化速度大于剥蚀速度，侵蚀面就会“不干净”，因此，古侵蚀面的“干净”与“不干净”，同大气氧的存在和含量，没有必然的联系。

值得注意的是，在大气和降水作用下发生的风化作用，往往是在较大面积的区域范围内发生的。它受古气候带分布的控制和影响。而剥蚀作用，如河水和海水的冲蚀作用，则往往是局部地发生的，多呈线状分布。由此我们可以根据局部的“不干净”古侵蚀面，判断整个地区曾发生过风化作用。但却不能根据局部的“干净”古侵蚀面，判断整个地区没有发生过风化作用，因为它可能局部地被剥蚀掉了。无论这种剥蚀作用是和风化作用同时发生，抑或是发生在风化作用之后，结果都一样，不同的是，前者是风化与剥蚀速度关系问题，后者则是保存条件问题。

所以，当我们寻找古风化壳型富铁矿时，从大区域普查找矿的角度去全面地观察和思考问题，运用区域对比和综合分析方法，对古侵蚀面进行系统的调查研究，显然是十分重要的。