

萬有文庫

第二集七百七種

王雲五主編

地球化學

(一)

弗那斯基著

譚勤餘任夢雲譯

商務印書館發行

卷之三 學術雜著



W. J. Vernadsky

## 味那茲基略傳

味那茲基 (W. J. Verndsky) 爲俄國有名之學者，其任舊俄帝國莫斯科大學礦

物學教授時，曾以研究矽酸礦聞名於世。一八九一年，首倡高嶺土說。然因政治關係，其礦

物學名著未嘗完成，卽離祖國赴巴黎任職。其後雖被推爲俄國聖彼得堡學士院會員，聲

譽日隆；然當革命時，僅任巴黎索爾本大學講師，綜合歷來研究，始著「地球化學」一書。

書雖成而研究仍無止境，至今猶孜孜不息。彼現已爲列寧學士院會員，主持放射能研究

所及生物地球化學 (Biogen-chemistry) 研究室等。其鴻論卓見，常在該學士院報、德國結

晶學時報、礦物岩石學報等發表。

# 目次

第一章 地球化學之概念	一
一 二十世紀之新科學——地球化學	一
二 地球化學之發達史	五
第二章 化學元素在殼中之產出狀態	一三二
三 由地球化學論化學元素之分類	二二三
四 化學元素之出產狀態	四二
五 碘及溴之歷史	四五
六 地殼上之生物	五〇
七 游離氧素之歷史	五四
八 生物質	五七

九	分散狀態之物質·····	六四
十	地殼之層圈·····	六七
第三章	錳之地球化學·····	八一
十一	錳之分布及錳礦·····	八二
十二	表成錳礦及其生成·····	八六
十三	變成礦之錳及錳元素循環系·····	一〇八
第四章	地球化學循環之能力·····	一一二
十四	地球化學循環現象中所有之能量·····	一一二
第五章	地殼之矽素及矽酸鹽·····	一二三
十五	地殼中有豐富之矽素·····	一二三
十六	重要的無水矽酸·····	一二五
十七	矽酸及矽酸鹽·····	一二七

十八	地殼中之鋁及鐵·····	一三一
十九	無水礬土及鐵之矽酸鹽·····	一三四
二十	地殼中之水·····	一三八
二十一	地殼中之膠質·····	一四六
二十二	水與矽酸·····	一四九
二十三	水與鐵鋁之氧化物·····	一五二
二十四	鋁矽酸水合物——黏土·····	一五五
二十五	高嶺土核及高嶺土性鋁矽酸鹽·····	一六二
二十六	高嶺土核之存在範圍·····	一七一
二十七	鎂與矽——地殼中之苦土·····	一七五
二十八	矽酸及鋁矽酸之鎂鹽 其表成及變成礦物 矽及鋁之循環素·····	一七九
二十九	生物質中之矽素·····	一八八

三十	矽酸鹽高嶺土核之分解與生物質之關係	一九三
三十一	矽素之主要地球化學循環	二〇一
三十二	結晶結構與化學反應	二〇三
三十三	鋁矽酸之化學定說	二一二
三十四	綠泥石類	二二三
三十五	高嶺土核鋁矽酸礦與其發色團機能	二三〇
<b>第六章 地殼中之碳素及生物質</b>		
三十六	碳素之重要及其分布狀況	二四九
三十七	碳素礦物之穩定度	二五三
三十八	碳素化合物之擴散	二五六
三十九	碳素之初成化合物	二六三
四十	石油及其生成 煤及煙煤之成因	二七五



四十一	碳素之主要循環·····	二九九
四十二	地球氣體與生物質之關係·····	三〇二
四十三	生物質與碳素之歷史·····	三〇四
四十四	生物質之分布及其生殖與地球化學之重要關係·····	三〇六
四十五	生物質中之碳素量·····	三一七
四十六	生物質量爲一定不變之常數·····	三二四
四十七	生物質之化學成分·····	三二七
四十八	生物質爲化學元素之集中物·····	三三六
四十九	生物質所有唯一碳素之根源——二氧化碳·····	三三九
五十	大氣中二氧化碳之力學平衡·····	三四四
五十一	生命循環·····	三五三
五十二	生命循環非完全爲可逆性·····	三五五

五十三	碳酸鈣之生命循環·····	三六〇
五十四	勒狄原則·····	三七一
五十五	卡諾原則與生物之能·····	三七三
五十六	生物圈及生物質之自由能·····	三七八
五十七	人類之地球化學活動·····	三八〇
第七章	地殼中之放射性元素·····	三八五
五十八	鐳 鈾 錒之放射系·····	三八五
五十九	地殼中之放射性元素·····	三九九
六十	鈾礦及鈾礦之化學性·····	四一一
六十一	地殼中之鈾·····	四一五
六十二	鈾之分布·····	四二一
六十三	鈾及鈾有三種出產狀態·····	四二四

六十四	放射性元素之分散狀態·····	四四〇
六十五	地殼中之氦·····	四四五
六十六	地殼與放射性元素·····	四五三

# 地球化學

## 第一章 地球化學之概念

### 一 二十世紀之新科學——地球化學

人類自有史以來，所遭遇之變化，未有如二十世紀之甚者。其變化之重大深刻，既非政治變遷，亦非社會革命，乃思想界之大改革是也。

自十八世紀至十九世紀前半期，科學界所討論之宇宙觀——即對於大自然及宇宙萬象所有之觀念，在今日之思想上，實呈空前之急劇大變化。過渡時期中精神的產物，如各種學說及科學的綜合說，固不待論，縱令已確定之新事實，認為有絕大價值之事項，今亦有檢舉更正之必要；曾經數代學者及思想家判定之大自然現象，亦不得不完全從新改正。

新宇宙觀對於傳統而來之宗教的及哲學的文化遺產——即「人類與環境」——雖不無隔膜，然其改革舊觀念，使吾人日浸潤於新觀念之雰圍氣中，且各種科學亦受其大影響，乃極重要之事實。

此新觀念不僅包含自然的環境，且影響及於生命之現象，對於人生最密切之生命科學，亦創新見解。其對於自然萬象之思想、感情及觀察所得科學上之因果關係，徹底明瞭，精細正確，實呈空前異彩。然就其革變之內容而言，去最終之目的尙遠，惟知今後應進行之方針而已。

化學元素及原子之解說，亦受此改革之影響而起變化，所有以前之概念完全革新，而形成新宇宙觀之基礎。

據吾人之見解，各化學元素，各由構造相異之一定原子以構成。二十世紀之原子說，與古代希臘、印度中世紀之回教，以及過去四世紀歐洲人所論之原子（*atom*）不同，不過在新觀念中採用此舊名而已。就內容而言，現代所論之原子，實可任意創立新名，決無妨礙。

吾人所論之原子與其構成之物質，全無相似性；支配原子之定律，亦不適用於物質。物質所有

之理化性，不過觀察所得該物質中諸原子之綜合現象，而原子之構造及性狀等，亦不過在最小限度內，表現其極複雜混亂之狀態而已。僅就原子自身而言，不能謂之爲物質。

原子更非無形態無構造之力點。此種力點說，乃十八世紀色爾波克洛亞（攸哥斯拉維亞）之大思想家波斯可威奇（R. Bosovich）所首倡，蓋彼根據宇宙力學之觀念以論物質之構造故也。

現代科學所論原子之新觀念，不在前世紀之物理學及化學範圍內。從前由統計的間接研究法，認物質爲原子之複合物；今則須創新原則以研究之。蓋原子自身之直接研究，原子物理學、放射能學、放射能化學及新出現之地球化學（Geochemie）等，實爲現代科學之精華。

地球化學，乃研究地殼及地球上所有一切元素之學科，而以研究其經歷、空間及時間的分佈等爲目的。其與礦物學相異者，蓋礦物學僅研究同一空間、同一時間之化合物、結晶體及分子之經歷是也。

綜合天空宇宙間之各定律，以適用於狹小範圍內，而證明之者，實爲地球化學。查化學元素分

布於天空之集合體，如星雲、恆星、行星及星塵等，皆甚有規則。何故成此種有規則之分布？其定律尙不明；例如事實上雖知氮素星、氫素星在銀河系中佔特殊之位置，然其原因如何？則成問題。蓋大宇宙間實有原子分布之幾何學存在也。

按大小之觀念，不過人爲的尺度，宇宙間實無其存在。自廣大無邊之天體以至物質之微小分子，更進至原子之空間，無論何時，其所受力學定律之支配，莫不相同。

兩世紀以前，荷蘭大學者惠更斯（Chr. Huyghens, 1629-1695），據其深奧之宇宙觀，首倡天空間一切物性皆同，且皆有生命云。物性皆同一點，由同時代學者牛頓（I. Newton）發明之引力定律，亦可推而知之，然此推定，約在其後一五〇年，英人希金斯（W. Huggins）用光譜分析法（spectrum analyse）以研究天體時，始得證明。

此種根本原則，不獨未受現代思想革變之影響，且更加以肯定。即物質之基本構造皆同出一轍，一切元素皆由電子（electron）與質子（proton）構成；又原子之構造雖極複雜，然有一定之生成關係。

吾人研究此最小空間——與宇宙之大空間有不可分離之聯帶關係——又知地球上化學元素之歷史有一定規則，因而可得一種定律。蓋大小懸殊之兩空間，其性質甚相類似，寧可謂其相同也。

## 二 地球化學之發達史

由地球上一切化學元素之歷史以論地球化學，須先確定元素及原子之新觀念，始得成立。故地球化學，須至現代始有出現之可能。然其胚胎實遠在古代，迴顧過渡時期之科學，不難知其來源。蓋近代科學之發達，實受過去數代多數學者之惠。惜科學思想之變遷，及地球化學之起源，尙乏歷史的研究，今不能詳述其經過之狀況，殊爲憾事。

地球化學之研究，早見於十七世紀。當時對於元素之觀念，僅少數學者知之；十八、十九世紀而後，世人始知地球化學爲何物。創立元素原則之波義耳（R. Boyle, 1627-1691）可稱爲地球化學之先覺者。



當時所行之研究，今雖已大半遺忘，不可稽考，然事實上近代科學思想中不乏其遺留之印象。地球化學之初期研究，上溯十七世紀至十八世紀，化學元素之概念尙未明瞭，故成績不彰；十九、二十世紀，此問題始引起科學界之興趣。

魯厄爾 (G. F. Rouelle) 及同時代之青年學者拉瓦節 (A. Lavoisier) 等，已正式研究地球化學問題。倘拉瓦節不受革命所犧牲，則其後之貢獻更大，不難推而知之。其所研究之水及呼吸生理等問題，已與地球化學之基礎問題甚接近矣。

魯厄爾氏雖不過僅有少數遺稿留傳後人，然其在巴黎王立植物園公開演講之化學實驗，使當時之人受影響不小。其演講不惟號召巴黎之全知識界，且外國學者亦多遠來聽講；故其人雖沒，其學說則留存於全歐人之腦中。

拉瓦節所研究地殼上之氣態元素及水，其說明法與現代科學語甚相似，可稱爲研究地球化學之嚆矢。其所及於近代化學之影響甚大，使學界對於地球化學問題喚起注意，而此類問題之出現於化學中者遂日見增加。

同時代之年長學者布封 (Leclercque de Buffon) 氏對於化學元素之觀念，雖與現代所見者大不同，然其在礦物誌中遺留之知識甚多，且與地球化學相關之問題亦不少。如在游離金屬之產狀一章中，可見其例；又在其所著大自然時代 (Les époques de la Nature, 1780) 與博物通論及各論 (Histoire naturelle, générale et particulière, 1749) 中，亦可見之。布封氏不僅為有名之著述家，且為稀世之自然科學者，彼由科學上之見地，認世界為完整之一體。

十九世紀初葉，化學元素在短時期頗呈異觀，比拉瓦節時代更進步，似已預兆地球化學勃興之機。然事實上遲之又久而未實現；蓋當時蒐集之材料既不充分，且化學元素自身之見解亦未明瞭故也。

近代化學及地質學之形成時期，地球化學的思想及興趣勃興，乃當然之結果；觀當時之文獻，不乏地球化學問題。化學元素在地殼中之循環史，及種種天然作用，尤其在生物界所呈之效用，百年前已有各方學者加以研究。十九世紀初期，研究地球化學之諸學者中，嶄然露頭角者，為英人斐 (J. Humphrey Davy, 1778-1829)、德人萊爾 (J. Reil, 1759-1813) 及洪保德 (Alex. V.

Humboldt, 1769-1859) 三氏。但洪氏之事業，大半成於外遊期間，當十九世紀初葉，彼完全生活於巴黎的精神霧圍氣中。

德斐爲優秀之化學及物理學實驗家，對於當時之全般科學既完全了解，且其思想循獨創之軌道而進，尤其對於生命問題，有獨到之見解；由是可窺其學識之精深。彼既深理解大自然諸現象，又始終在科學中渡其生涯，實十九世紀科學界之一偉大人傑。

德斐發表之演講集、論文、著述及實驗，當時學界感受莫大之影響。其在科學界之功績，尤以元素在地殼中之循環史爲顯著；由此等見解而言，雖魯厄爾及拉瓦節所開拓之途徑，亦被革新；後世綜合而成之新化學觀念——元素之性質常與地球化學有密切關係——，亦可視爲德斐氏之功。後世杜馬、柏濟柳斯、利比喜、門得雷葉夫等及其他多數學者之研究中，亦屬發見地球化學之觀念。前世紀中雖亦有相同之研究，然至德斐以後，有機化學中實構成一部分之地球化學。此處所謂地球化學問題，如各化學元素，卽其一例。

萊爾之功績則與上異，彼雖爲名醫，然終生在科學界活動。彼以醫師、解剖學者、生物學者之地

位，對於地球化學固直接不感興趣，然當時之醫師，皆欲探求自然科學之途徑，以尋真理，萊氏自不能例外，故彼又爲哲學思想家。其哲學思想富有自然科學之傾向，似與薛林（Schelling）相近，但亦有其獨到之見。其所貢獻於地球化學者，實存於生物化學中，世人不知生物化學之重要得氏之提倡，而其思想及興趣，實超越乎醫療化學中之傳統觀念。考醫藥及醫療之注重化學，當十七、八世紀醫學（iatrochemie）時代，已爲世人所公認，而其發端，似尙在帕拉塞爾薩斯（Paracelsus）時代。及萊爾時代醫學與化學之關係愈密切，彼特主張生物化學須注重實驗的研究，竟欲由此以解決生命之謎。其新樹立之方針，遠傳於後世數代。

十九世紀前半期，研究方針雖與此相同，然非抄襲萊氏之故智者，則爲大科學家洪保德氏。其青年時所著之「Florae Freibergensis specimen, 1793」及其旅行熱帶美洲等之記事，屢論及地球化學問題。其後彙集年青時之研究、年壯時旅行之記錄，以及觀察所得之結果等，創編科學知識書，名曰 Cosmos。是書第五卷專論生物之影響，與地球化學有密切關係；惜彼未睹斯學之完成，竟與世長辭。

洪氏自一七九三年以來，卽由化學元素以研究生物，同時又因其爲有名之礦物學者及地質學者，故以爲此等元素之來源，爲生物周圍之無生界。此種見解，當時尙無人過問，及其沒後數十年，始漸爲世人注目。又其對於生物地理之研究法，頗足以爲後世之模範，因而此方面之研究始有進步。且其研究方式，比新成立之地理學更進步，頗與現代地球化學之思想相似。依其見解，則生物爲地球外殼之連續成分，構成地球之化學元素，實與此有密切關係。

考現代化學之發達史，在十九世紀中之進步，可分二途。第一、贊成宇宙內化學元素之根源相同者，與日俱增。先確定隕星之根源，由實驗以證明其組成與地球上之元素相同。而確定隕星之根源說者，克拉德尼（E. F. Chladni, 1756-1827）之功特多，彼雖非大學教授，然獨創研究法，可稱自然科學之天才。且彼亦非化學家，故隕石之化學組成與地球上之物質相同一點，荷瓦德（Howard）氏始證明之。同時證明隕石亦爲一種礦物，其組成與地球上之礦物有同有異者，則爲布爾弄（J. L. de Bournon）氏。此二事實之證明，雖暫時得學界公認，然地球化學之結論，直至後世始告完成。

構成生物體之化學元素，與無生物相同；然前世紀中葉，此種見解尚乏充分之根據；雖如大學者杜馬（J. B. Dumas）亦未能肯定之。至十九世紀中葉，回憶德斐之學說，始漸了解植物營養之原理。由此等研究而言，地球化學之觀念，早為學者所了解，而其端則肇自拉瓦節、杜馬、布西略（J. Bousingault）、斯普倫革爾（K. Sprengel）、利比希（J. Liebig）及其他多數學者，對於綠色植物與地球化學之關係，均各有所闡明；此即成為後世所謂生物圈（biosphere）之重要部分。地球上大氣之循環與綠色植物之關係，闡明之者應歸功於杜馬、布西略及利比希，尤以布西略之見解最正確，已明瞭地球化學之性質。彼不獨在實驗室中研究此項問題，且旅行熱帶，又研究火山及礦物學等，欲由此以窺知大自然之祕密。其所蒐集之材料，今日尚頗有價值，實不失為十九世紀之大思想家。斯普倫革爾及利比希之研究頗為精確，已明瞭植物燃燒後遺留灰分之意義；尤以利比希之結論大有影響，將肥料之舊觀念完全革新。同時除植物體中之磷已被布西略證明其存在外，鉀元素及其他必要元素之循環，對於植物之功用，利比希又窺知其奧妙，而得一重要結論。

礦物、岩石、地中之氣體及水分，在當時雖由礦物學者及地質學者等專門研究，然化學者亦間

接有所貢獻。當時一般人及化學者多認礦物學爲地殼化學，與柏濟柳斯之主張相同。時代愈演進，礦物之研究愈精密，而蒐集之材料愈豐富，由岩石、礦物或各種水之分析結果，至前世紀中葉，已得充分的實驗根據。一八四七至一八四九年時代，有特殊貢獻者惟三人，其研究雖各不相謀，然各有特長，恰能互相補救，且其遺留之材料亦有重要意義，實奠新研究之基礎。彼等雖未欲完成地球化學之研究，然觀其發表之論文，實已完成新地球化學之準備工作。惜當時無人知其價值，不過由外觀上指摘其矛盾之點，而未深加注意。

此三學者蓋即著理化學的地質學 (C. Bischof: *Lehrbuch der chemischen und physikalischen Geologie*) 之德人比勺夫，在巴黎地質學報發表火山放散現象 (Élie de Beaumont: "Émanations Volcaniques" Bulletin de la Société de Paris) 之保孟教授，及著礦物共生學 (J. Breithaupt: *Paragenesis der Mineralien*) 之布來特豪特是也。彼等之研究，雖已具備地球化學之重要原則，其包含之材料，雖已形成地球化學之基礎，然地球化學至二十世紀始成立，可爲當時之人惜。

當時不能建樹此新科學之原因，蓋對於地質學之研究，有特殊關係存焉；即十八、九世紀水成學派（Neptunist）與火成學派（Plutonist）對立，至當時雖近於末期，然未全脫出其羈絆故也。水成學派主張自然現象之根源在水蘊蓄之力；一切現象皆成立於常溫常壓之下；生物之生存對於外界之進化有絕大關係云。依其見解，謂生物界為地球上動能之要素，非僅地殼上之偶然現象而已。

反之，火成學派主張地表之變化，對於地球無重要意義，地球內部有熔融狀態之岩石存在，其發生之力，實支配自然界之進化云。依其說，則生物界之現象雖千差萬別，要不過為地球發達之副產物；溫泉、間隙泉、火山、地震等現象，即地球內蘊藏力之表現，是即成為山脈、岩石、海洋及大氣變化等之生成主因云。

此兩學派對峙之影響，致當時學者所有之宇宙觀成相反之二結論，其影響且及於精神的生命與生命之意義等問題。此等問題，至今日猶令人惑疑難解，則當時一般人視之如何重要，試讀自然科學家兼思想家之哥德（Goethe）平生著述，即可知其大概。哥德確信水成學說，其對於人類



存在之目的及未來之世界，別有見解，即足以表現當時精神上之鬭爭。

比勺夫 (C. G. Christoph Bischof) 少壯時崇信火成說，然其後積多年之經驗，竟一變而爲水成學派。其思想之變遷，觀其研究著述，不難得其端倪。當其改訂上述地質學時，雖未敢刪去過渡時期之見解及說明，然其主要方針，則顯示水之作用甚重要，故廣集材料，且作成多數元素之歷史圖。其從事著述之初期，以爲元素循環之現象，僅爲生物界之特徵；及其末期，遂認無生物界亦有此現象。按構成有機物之元素有循環作用一點，已被杜馬、布西略及利比喜等發見；故比勺夫之功，惟證明生物界之現象與地球化學相關聯一點而已。其所著之書，不僅風行於歐洲大陸，即英國之知識階級，亦大受其影響。蓋彼與英國之科學界既有連絡，而其改訂之書，又被譯成英文故也。

保孟則爲火成學派。曾研究多種化學元素與地殼之關係，而發表其相關定律；且謂其生成原因爲岩漿及火山之作用云。然當時歐洲各國，以水成學派最佔優勢，且保孟氏又因研究造山作用而犧牲，故其學說久未出法國境以外。其沒後甚久，經諸學者之周詳觀察與研究，始加以肯定，而地質學之發達，亦大受其賜；遂形成今日地球化學之一部。

布來特豪特 (J. F. Aug. Breithaupt) 爲傑出之實驗家，其研究與上述二人無關係。所有著作，皆以採礦學的經驗爲基礎；對於同時產出之元素，特究其互相關係，而其方針既不偏於極端之水成學派，亦不以極端之火成學派爲依歸。保孟及比勺夫所不置一顧之事物，或單被一方說明之現象，布氏皆列舉論之，以喚起學者之注意。

當時礦床學者多採布氏之方針，有兩派同時並進之勢；如杜羅社 (J. Durocher)、弗爾涅 (J. Fournet)、亨武德 (W. Henwood) 等卽其例也。由彼等研究，更證明水之新性質及其在高溫之狀態，尤以金屬產狀之研究，其目的雖在礦床學，然結果竟不期而探明化學元素之歷史。

前世紀後半期，諸學者之研究方針已如上述，同時火成及水成兩學派之爭論亦漸歸消滅；於是地質學大改舊觀，一變從來狹礙之方針，而用多方面之見解，以說明自然界之複雜現象。然而當時化學者之興趣去地球化學尙遠，地球上所起諸現象，似無何種根本原因，而以研究元素自身之性質爲主旨，所謂化學元素，竟有成爲抽象理想之傾向。所以化學與地質學之間，似相隔鴻溝，有分道而馳之景況；致當時學者之精神，尙不利於地球化學之出現。惟門得雷葉夫 (N. D. Mendele-

Joel) 綜合魯厄爾、拉瓦節或德斐等傳統之化學概念，歸納成一定學說，以公布於世，則爲例外。觀其所著化學原理一書，常以地球化學及宇宙化學爲主要問題，而加以討論。彼不視已知之化學範圍爲滿足，常抱偉大之精神，對於地球化學之新領域，可謂已着先鞭。

然概括言之，無論地質學問題、化學問題或地球化學問題，皆未至獨立發達之地步，蓋耕耘既缺，焉得豐收，故其發達尙在二三十年後。

所可注意者，當時自然科學的見解，有三種重要變化，遂形成二十世紀之新科學基礎。第一、由光譜分析以決定星界之化學組成；第二、確立地質學上之地殼概念；第三、新原子構造說及新原子概念之成立是也。

先宜注意者，十九世紀後半期，宇宙化學有新發展。蓋十七世紀時代，惠更斯已想像星體亦由化學元素以組成；其後分析隕石，證明不誣；及克希荷夫 (G. Kirchhoff) 本生 (R. Bunsen) 等發明光譜分析法，遂得確實之結論。自此法發明以來，人類之視線大爲擴張，且一般物質之研究，亦有長足之進步，一切天體皆有相同之化學構造，事實上可直接用光譜分析法證實之。雖星之光譜中

尙有種種特殊線存在，爲地球上所未見，然此種信念毫不受其影響。克希荷夫及本生證明星中某種化學元素，實普遍存在於地球上；而頭腦敏銳之觀察者如德斐等，竟早已推知此種事實。蓋天體中之元素，經長年月間種種研究，漸知其存在，且普通認其非分子狀態，而爲原子狀態云。

於是地球化學問題遂與宇宙化學不可分離；蓋地球化學不過爲星化學之一章，而地球化學所論之元素，與其就化合物（即礦物）或結晶狀態之分子以從事研究，勿寧深入物質之本質，較爲徹底。

地質學及地球化學之研究範圍，同時亦發生根本的大變化，然其得一般人之公認，則尙需多年之時日。據十九世紀前半期之觀念，以爲研究地質學之個別現象，即足以推及於地球全體；彼水成學派與火成學派之爭論，即根據此種見解所使然。殊不知生物所佔之地殼，即所謂生物圈（biosphere），不過極薄之地殼表皮，決不能與巨大之地球全體相提並論；而地球內部之變化，直接認爲與地表之地質現象相對應，皆彼等之誤解。

此等誤解漸被改正，經數代學者之努力研究，始知地質現象與地殼表層內所起之作用雖相

關連，然與地球內心實無關係。於是從前認爲起因在地球內心之各種現象，至是悉歸於地殼現象中以論之。

地殼表層之厚度，經各時代多數學者推測，漸知其未超過一千公里（即一〇〇〇仟米）。此種研究，以測地學者之功特多。一八八五年，英國牧師普拉特（J. H. Pratt）倡地殼均衡說（isostasy），謂地殼非連續的大球圈，與地球內心全異，縱如造山現象之大作用，亦與地球內部無關，不過僅爲地殼現象而已云。此說得英國天文學者愛理（G. Airy, 1855）氏爲之建立基礎，謂地殼各部對於內心常有靜壓作用，以保持均衡之勢。然此種觀念，直至十九世紀末期，美國地質學者達通（C. E. Dutton）氏竭力推重後，科學界始漸採用之。

他一方面地質學者由個別之見解，殊途同歸，亦得相同之結論，於是地質學之概念遂生大變化，而認火山噴出物與海地沈積物皆與生物相同，實同屬於地殼之表層。因而知生物界對於地球化學佔重要之位置，遂得用新意義以解釋之。

對於此種深刻之大變化，最後尙不得不更進一言。即道爾頓（J. Dalton）與窩拉斯通（W.

H. Wollaston) 假說之原子論，竟證實其非空想；原子與化學元素同質，研究元素即足以知原子，即原子初雖僅爲一種假想物，至是竟證實其存在。此種結果雖完成於二十世紀，然不能不歸功於前世紀末之預備研究。當時對於構成物質之原子觀大有動搖，幾被力點說所征服，已如前述。即原子說雖一時有逸出常軌之勢，但其結果反證明其真實性，且大改舊觀，與古代哲學者及舊物理學者之觀念大相徑庭，終認原子與化學元素之本質相當。

上述根本原理大變之後，地球化學始發見新領域，漸有形成一種自然科學之可能性。此新科學之目標，在研究地球上化學元素（即原子）之歷史。而現時研究範圍中之地球，實限於地球外皮之地殼。

此新科學在文明各國，幾同時應運而生。美國地質調查所化學者克拉克（F. W. Clarke）畢生研究地質學，曾著地球化學考證（Data of Geochemistry, 1908, 1st Edition），不惟新開研究之領域，且初定地球化學一名稱。此書貢獻多數研究材料，廣集事實，以作化學元素歷史之研究基礎。當其青年時代（一八七二年）欲應用甲元素蛻變成乙元素之可能性，以科學方法解決

元素在地球上之經歷（即元素之循環變化）問題；然其後經過五十三年，復歸於最初之思想。地球化學考證一書，概以假設或理想為對象，對於地殼上所有化學元素之歷史，僅在蒐集多數之精確證據。又海水之組成，河水之平均成分，及地殼全部之平均組成等，亦多有記載；且全體以新數字表之，而舊時之評判亦不偏廢；實殿地球化學之永久基礎。

克拉克集成地球化學之基本材料，將比勺夫之結論表現於現代。其所著書為多年之蒐集事業，及一八八二年，竟發表地殼平均組成之計算值，然其後隨新材料之發見而屢加更正，最後一九二四年，與瓦辛通（H. Washington）共同發表新結果。然此計算之結果，久未得學界之公認，反從而非議之。及最近十年，始知其價值而漸被重視，將來天體之研究，若能證明其外皮與地球相同，則其價值更有增無已。

克拉克之研究方針，雖與前世紀初期斐利普（W. Phillips）所採者相同，然對於近似值不甚滿足，必欲求得精細之一定數值。

在莫斯科大學方面，自一八九〇年至一九一一年有長期研究（即著者自身之研究），與克

拉克雖無關係，然目標則正同，蓋該大學之礦物學教育方針與此研究有密切關係，除普通礦物學之方法而外，並以礦物之歷史、礦物之生成及變質等為研究之主旨。此種研究方針，比一般大學教育所行之有機化學更進一步，其效果竟不期而深入地球化學之領域。於是莫斯科大學之礦物學研究，及其後聖彼得堡（今之列寧都）科學院附屬礦物學研究室之各項研究，愈向地球化學方面前進。蓋克拉克所播之種子，遇俄國學界之耕耘培養，遂致欣欣向榮。俄國學者對於生命現象及水成堆積物與原子特性有關係一層，大加注意。一九一四年香雅斯啓（Schanjajewsky）大學之斐斯曼（A. Fersmann）始開講此新興學科。斐氏及薩莫伊洛夫（J. W. Samoiloff）等更繼續研究，遂致地球化學愈進入光明之路。

十九世紀之礦床學研究，對於地球化學之進步有大貢獻，實堪注意。有用礦物之出產與地球化學有密切關係，自比勺夫、布來特蒙特、愛理、保孟等以來，已成明顯之事實。至於近代，化學發達，工業技術進步，尤以金屬之興趣大增，相輔而行，更增加其關連之程度。洛內（L. de Launay）、斯忒爾次涅（Stölzner）、服格特（J. H. L. Vogt）及美國礦床學者（此處僅舉凡亥司（C. Van Hise）



林得命(V. Lindgren)之名)等之研究,使礦床學與地球化學之關係愈趨密接,且使地球化學之實用價值大增。此等研究,又增加地球化學之多數研究材料,對於問題之解決,遂顯示一種新方向。近代地球化學勃興,各處有此新科學之研究組織。如挪威大學之礦物學教室;在某程度以內,竟形成研究地球化學之中心,可為最近十年間地球化學發展之一例。該校由哥爾德士密特(V. M. Goldschmidt) (近年已赴德國之革廷根)繼續十九世紀中葉挪威礦物學者之傳統研究,在研究礦物時,漸重視地球化學之問題。

德國之許勒(K. Th. Scheerer)、挪威之達爾(T. Hjortdahl)、布勒略(W. C. Brögger)、福格特等多年之努力,其貢獻亦不少。

一九二八年,俄國設立生物地球化學研究所於列寧都,其目的在用地球化學之見解,以研究生物現象。此可視為最近新科學研究組織之嚆矢。

將來可與地球化學共同研究者,尙可由宇宙觀及生命觀等觀念以求解決此等問題,則斯學之發展,正方興未艾也。

## 第二章 化學元素在地殼中之產出狀態

### 三 由地球化學論化學元素之分類

研究地球化學之第一問題，即地球上究竟有若干種化學元素存在，亦即構造不同之原子有若干種是也。在現代科學之範圍內，所謂地球，不過單指表層中存在之元素而已。

僅就地球表層即地殼而言，人類所知者，已達相當精確之程度。現今已知之同位素(isotope)，除僅有存在之可能性而未確定者外，已有二百種之多，是即為摩茲黎 (Moseley) 所定之九十二種原子，或與門德雷葉夫及邁爾 (Lothar Meyer) 週期表上之號數相當(第一表)。

週期律定原子序數(atomic number)有九十二，與此序數相當之九十二種元素，概屬已知，如第一表所示者即是也。此等元素，或已單獨取得，或僅證明其存於地球上。然宇宙間或地球上尚

第一表 元素週期表

符號上之數字表原子序數其下方者表原子量

	0	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
1 H 1.008	2 He 4.0	3 Li 6.94	4 Be 9.02	5 B 10.9	6 C 12.0	7 N 14.0008	8 O 16.0	9 F 19.0	
	10 Ne 20.2	11 Na 23.0	12 Mg 24.32	13 Al 27.1	14 Si 28.1	15 P 31.04	16 S 32.07	17 Cl 35.46	
	18 Ar 39.88	19 K 39.10	20 Ca 40.07	21 Sc 45.1	22 Ti 48.1	23 V 51.0	24 Cr 52.0	25 Mn 54.93	26 Fe 55.84
		29 Cu 63.57	30 Zn 65.37	31 Ga 69.7	32 Ge 72.6	33 As 74.96	34 Se 79.2	35 Br 79.92	
	36 Kr 82.92	37 Rb 85.45	38 Sr 87.63	39 Y 88.7	40 Zr 91.2	41 Nb 93.5	42 Mo 96.0	43 Ms	44 Ru 101.7
		47 Ag 107.88	48 Cd 112.40	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.5	53 I 126.92	45 Rh 102.9
									46 Pd 106.7

54 Xe 130.2	55 Cs 132.81	56 Ba 137.37	57 La 139.0	58 Ce 140.25	59 Pr 140.9	60 Nd 144.3	61 Pm 11			
	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.0	65 Tb 159.2	66 Dy 162.5	67 Ho 163.2	68 Er 167.7			
	69 Tm 169.44	70 Yb 173.5	71 Lu 175.0	72 Hf 178.6	73 Ta 181.5	74 W 184.0	75 Re 186.2	76 Os 190.9	77 Ir 193.1	78 Pt 195.2
	79 Au 197.2	80 Hg 200.6	81 Tl 204.0	82 Pb 207.2	83 Bi 209.2	84 Po 210.0	85			
86 Rn 222.0	87	88 Ra 226.0	89 Ac (230)	90 Th 232.15	91 Pa (234)	92 U 238.18				

有週期律以外之元素存在，例如比原子序一之氫更輕，或比原子序九十二之鈾更重之新元素，亦有存在之可能性。其可能性非僅在理論上成立，且可用光譜分析法以證實之。如發見太陽上有輕氣體名曰日冠素或稱氦（Coronium）即其一例；又星雲或某種星上，將有地球上不曾見之元素

被發見亦未可知。故九十二種元素及二〇一種同位素之數字，非已決定之總數，不過在今日之科學上為過渡的數字而已。

吾人可得研究之元素，僅存在於地球之外皮部分。此外皮可視為地殼之上層，其厚不出十六至二十公里之範圍。實則地殼之厚約為六十至一百公里，容後章再述之。

地殼之外部被大氣圈所包圍。其與地殼起化學作用之部分，僅為下層九至十三公里厚之氣圈，此稱曰對流圈 (toroposphere)。氣圈全部之厚度，即受地球自轉影響之界限，約在七百公里以上。

地殼及對流氣圈中所有化學元素之分布狀態，甚不平均，所含各化學元素（以至內部構造相異之原子）之比率，有時相差甚大。例如分布最廣之氧素，其存在於地殼中之量與鎘素之數百億倍 ( $1 \times 10^{11}$ ) 相當；然鎘素決不能謂為最稀少之元素（觀第二表可知）。

第二表乃用公噸 (metric ton) 及地殼總重量之百分比，以表示氣圈及地殼中存在各元素之量。此表雖根據克拉克氏四十年以上之研究而作成，然著者曾加以少數之改良及補充。又此表

## 第二表 地殼中化學元素之存在量

設地殼之厚為 20 公里則最大之質量為  $3.25 \times 10^{19}$  公噸，以此為對象每 10% 所存元素之量

I	% (重量)	公噸數	化學元素
I	> 10	> $10^{18}$	O (49.5%), Si (25.7%)
II	10—1	$10^{17}$ — $10^{18}$	Al (7.5%), Fe (4.7%), Ca (3.4%), Na (2.6%), K (2.4%), Mg (2.0%), H (1.0%)
III	$10^{-1}$ — $10^0$	$10^{16}$ — $10^{17}$	Ti (0.5%), C (0.4%), Mn (0.1%), Cl (0.2%), S (0.15%), P (0.1%)
IV	$10^{-2}$ — $10^{-1}$	$10^{15}$ — $10^{16}$	N, La, B, V, Li, Ni, Sr, Cr, Zr, Br, Ce, Cu, F,
V	$10^{-3}$ — $10^{-2}$	$10^{14}$ — $10^{15}$	Be, I, Sn, Co, Th, U, Zn, Pb, Mo, Rb, Y,
VI	$10^{-4}$ — $10^{-3}$	$10^{13}$ — $10^{14}$	A, W, Ta, Cs, Bi, Cd, Hg, Hf,
VII	$10^{-5}$ — $10^{-4}$	$10^{12}$ — $10^{13}$	Ia, As, Nd, V, Sb, Ag, Se, Sc,
VIII	$10^{-6}$ — $10^{-5}$	$10^{11}$ — $10^{12}$	Tl, Pr, Au, Pt,
IX	$10^{-7}$ — $10^{-6}$	$10^{10}$ — $10^{11}$	Ga, In, He, Pd, Er, Sm,
X	$10^{-8}$ 以下	$10^9$ 以下	Gd, Ge, Yb, Ir, Kr, Ne, N <sub>2</sub> , Os, Rb, Ru, Tb, Tl, U, Eu, Ra, Py; Ho, Po, Pa, Ac, Rn, Lu, Ms, II, Re, 85, 87 號元素

之基礎，乃建於多數事實及數千化學分析之結果上，僅就克拉克及瓦辛通之計算而言，已於最近三十年間，行五五〇八個岩石之化學分析。此種計算，在百餘年以前，英國礦物學者菲利普 W. (W. Phillips) 曾就十種元素行之（一八一五年）。其後菲利普 J. (J. Phillips) 及柏社 (H. de la Bèche) 雖亦行同樣之計算，然未被科學界採用。此種問題，學者間稍加注意者，惟保孟及道布勒 (A. Daubrée) 等而已。嗣後數十年（一八八二年），始由克拉克加以系統之研究；及十九世紀末，挪威之服格特 (J. H. L. Vogt) 始就全部化學元素研究之。其研究綿亙四十年，實有充分實驗之價值，故克拉克之表，雖不無修正之餘地，然不至大加變更也。

詳查第二表，可知地殼上所存元素之量，與原子構造有一定關係。此種關係極有規則，但極其複雜，今尚難得完全之說明。數年前帕非亞 (Pavia) 之俄多 (G. Oddo) 曾言化學元素中，其原子序居偶數，含有氦核，而原子量可被四除盡者，存於地殼中之量甚多，約達 86.5% 云。

芝加哥之哈琴斯 (W. Harkins) 更詳加研究，證明隕星中亦有此種現象，原子序居偶數之元素，隕鐵中有 92.22% 隕石中有 97.69% 云。隕星之根源，來自太空之宇宙，其所起化學作用，不

必與地球上所起者同，然竟有相同之原則；且此原則所示者，乃原子序爲偶數之元素，即原子之帶有偶數電性核者，佔其最大部分，亦可謂奇事矣。

此種現象，初視之似爲極簡單之事實，然實爲重要之問題。第一可注意者，地殼比較薄，固不足以代表全地球，然其化學組成決非偶然，實與原子之內部構造有密切關係。

同時，地殼之其他特徵，亦與天體有連關性。即太陽、恆星等天體外皮之構成，與地殼相同，恰如服從某種規律，其謀交換某種物質之狀。

此種外皮之組成，固尙未得純地質學之說明，然僅地質學尙不能認爲充分。欲解決此問題，須就全宇宙着想，除由原子性狀以求之而外，別無良法。

若俄多及哈琴斯之觀察結果，非屬偶然，則原子之構造，與地殼上一切元素皆有關係。此種影響，可於十八及十九世紀學者所謂自然系統中見之。自然系統者，乃觀察科學之基礎，即研究對象之分類也。

地球化學亦屬於觀察化學；故其研究對象之化學元素，亦有分類之必要。欲行此分類，則非考



慮地殼上之顯著現象不可。

此種分類法之先決條件，即不應含有任何假設。所謂自然系統，乃以科學之證明為基礎，而建於經驗所得之事實上者也。

按元素週期律產生時，學者不知地球化學為何物，未加考慮，故不能用地球化學的分類法。就地球化學而言，則不問各元素之個別性質如何，惟以地殼中所有元素之一般現象為基礎，而為之分類。所謂一般現象，歸納之不過如次述根本事實耳。

- (1) 該元素在地球歷史之過程中，有無化學的變化或放射能的變化？
- (2) 有無上述變化之可逆性及非可逆性？
- (3) 地殼上有無該元素之化合物或多數原子所成之分子？

凡自然科學之分類，每不免有重複之弊；元素之分類亦然，甲類或乙類元素，有時似可屬於丙類或丁類；大有仁者見仁，智者見智之概。欲避免此種困難，惟有根據該元素之主要性狀，或由其在地球化學上之特殊性質，而定分類上之系統。

例如就強放射性之鐳素而言，就其形成化合物觀之，須歸入可逆化學反應，就原子論觀之，則常起非可逆的放射蛻變。此時應從其最顯著之性質，歸入非可逆變化類之元素羣中。如是，則上述困難可以避免矣。要之，所謂分類，不過將吾人周圍難分難解之自然物，依吾人心理使之簡單化而已。

吾人現在所有之知識，尙難詳知地殼之歷史，故如釷 (Th)、鈾 (U)、釷 (Pa)、鈾 (Hf)、錳 (Zr) 四元素，尙不能定其屬於何類，須避去不正確之假定，俟新事實發見後，始能定其在分類上之位置。又在分類上稍有疑問者，則爲金 (Au)、鍳 (Ge)、鈹 (Be) 三元素；而最近發見之第四十三號鐳 (Ma)、第六十一號釷 (Th) 或鈳 (Thorium)、第七十五號錳 (Re)、第八十五號新碘 (ekajod)、第八十七號新銻 (ekacäsium) 等，則特性均不甚明。其餘八十種元素，則不依何假定，完全由經驗以決定其分類上之位置。今述化學元素在地球化學上之分類如次：

第三表 地球化學的元素分類

分 類	元 素 (數 字 表 原 子 序)	元 素 數	對 92 種元 素之百分比
I 貴 氣 體 類	He <sub>2</sub> , Ne <sub>10</sub> , Ar <sub>18</sub> , Kr <sub>36</sub> , Xe <sub>54</sub>	5	5.44
II 貴 金 屬 類	Ru <sub>44</sub> , Rh <sub>45</sub> , Pd <sub>46</sub> , Os <sub>76</sub> , Ir <sub>77</sub> , Pt <sub>78</sub>	6	6.52
III 循 環 元 素 類	H <sub>1</sub> , Be <sub>4</sub> ? , Li <sub>3</sub> , C <sub>6</sub> , N <sub>7</sub> , O <sub>8</sub> , b, F <sub>9</sub> , Na <sub>11</sub> , Mg <sub>12</sub> , Al <sub>13</sub> , Si <sub>14</sub> , P <sub>15</sub> , S <sub>16</sub> , Cl <sub>17</sub> , K <sub>19</sub> , Ca <sub>20</sub> , Ti <sub>22</sub> , V <sub>23</sub> , Cr <sub>24</sub> , Mn <sub>25</sub> , Fe <sub>26</sub> , Co <sub>27</sub> , Ni <sub>28</sub> , Cu <sub>29</sub> , Zn <sub>30</sub> , Ge <sub>32</sub> ?, As <sub>33</sub> , Se <sub>34</sub> , Sr <sub>38</sub> , Mo <sub>42</sub> , Ag <sub>47</sub> , Cd <sub>48</sub> , Sn <sub>50</sub> , Sb <sub>51</sub> , Te <sub>52</sub> , Ba <sub>56</sub> , W <sub>74</sub> , Au <sub>79</sub> , Pt <sub>78</sub> , U <sub>92</sub> , Th <sub>91</sub> , Pb <sub>82</sub> , Bi <sub>83</sub>	42	45.65
IV 分 散 元 素 類	Li <sub>3</sub> , Sc <sub>21</sub> , Ga <sub>31</sub> , Br <sub>35</sub> , Rb <sub>37</sub> , Y <sub>39</sub> , In <sub>49</sub> , Cs <sub>55</sub>	9	9.78
V 強 放 射 性 元 素 類	Po <sub>84</sub> , Rn <sub>86</sub> , Ra <sub>88</sub> , Ac <sub>89</sub> , Th <sub>90</sub> , Pa <sub>91</sub> , U <sub>92</sub>	7	7.60
VI 稀 土 元 素 類	La <sub>57</sub> , Ce <sub>58</sub> , Pr <sub>59</sub> , Nd <sub>60</sub> (La <sub>61</sub> ), Sm <sub>62</sub> , Eu <sub>63</sub> , Gd <sub>64</sub> , Tb <sub>65</sub> , Dy <sub>66</sub> , Ho <sub>67</sub> , Er <sub>68</sub> , Tm <sub>69</sub> , Y <sub>70</sub> , Lu <sub>71</sub>	14 (15)	15.22

I. Ede'gase; II. Edelmetalle; III. Zyklische Elemente; IV. Disperse Elemente;

V. Stark radio-aktive Elemente; VI. Elemente der seltenen Erden.

觀上表可見各類最顯著之通性，為原子序偶數之原子與奇數之原子大有關係。此種關係，尤

以第一類、第三類及第四類爲明顯，可以相當正確之數字表示之。

第 四 表

元 素 類	偶數元素之%	奇數元素之%	重 量 之 %		各 類 元 素 全 重 量 之 對 %
			偶 數 元 素	奇 數 元 素	
I	100	0	100	0	$1 \times 10^{-3}$
III	54.76	43.21	85.4	14.6	$> 10^{-7}$
IV	0	100	0	100	$> 1 \times 10^{-1}$

第 五 表

元 素 類	偶數元素之%	奇數元素之%	重 量 之 %		各 類 元 素 全 重 量 之 對 %
			偶 數 元 素	奇 數 元 素	
II	66.66	33.33	$\sim 98.2$	$\sim 1.8$	$1 \times 10^{-6}$
V	71.4	28.6	$> 99.9$	$< 10^{-1}$	$> 1 \times 10^{-3}$
VI	50.0	50.0	$\sim 99.0$	$< 1.0$	$> 1 \times 10^{-1}$

第一類及第四類元素，各由偶數及奇數之原子以成，有明顯之規則；而數及量最多之第三類元素，其存在於地殼上之百分比，以偶數原子佔其大部分；觀第四表可知之。

第五表所列之數字，稍欠正確，然吾人考察原子序數之先，就前述克拉克表（第二表）觀之，其分布比較廣者，亦與原子序爲偶數之各元素相當。

如是則偶數原子雖不存在於第四類，然在其他五類中，則佔絕對多量之地位，不言而喻也。

第一類即貴氣體元素，在地球上不呈化學作用，且與其他各元素皆不結合。蓋此類元素爲電中性，無化學活動力，無論經何地質時代，縱令如莫魯（Moureu）所想像之宇宙時代，恐亦毫無變化。然其對於地球化學史，決非不足輕重之物；例如氦素在天體中分布甚廣，其詳情雖不明，然必有重要之作用。又地殼上有數種元素之原子核起放射現象而蛻變時，不絕生出氦素，故其在地殼上之存在最常有變化。

將來科學進步，吾人對於此類元素之見解，將與前不同，其理至明。例如此類元素雖無化合物存在，但非正確不移之論。氮素可成不穩固之化合物，氫等亦有形成水化物之說。然而將來吾人之

見解雖有變化，竟謂此等貴氣體與其他各元素之關係亦將改變，則殊難置信。

第二類元素在地殼上爲中性元素，屬於門得雷葉夫週期表第八族之最後二列。此等元素與第一類不同，在實驗室中雖可生成無限量之穩固化合物，然在地殼中則無如是之化合物存在，且地殼之深層，由特殊熱力學的關係，生成此等元素之礦物，永久未受何變化。但其穩固性亦與貴氣體同，非絕對不變，亦起極緩之化學作用，經各地質時代而有極微量之變質焉。

關於此類元素之研究材料雖甚缺乏，然近表面之地層有鈹之氧化物存在，而鈹及鉑礦變其組成以再結晶於地表，則屬事實。惟此種局部的化學變化，不至影響於此類元素之化學通性及其在地殼中之穩固性也。

第三類爲循環元素 (Cyclic or organogenic elements) 或稱有機根源之元素，由質量言之，最爲重要。此類元素，不僅所含之種類最多，且幾構成地殼之全部。其特徵在能起可逆的化學反應，有循環式之地球化學史，各元素常可形成新化合物，循環不絕。

此種化學反應之特徵，至十八世紀後半期，已由氧素認識之；當時發見此等元素，而究明其性

質之諸學者，皆已想及特殊的化學循環現象。一七七三年倫敦皇家學會會長普林格爾 (J. Priestley) 講述普利斯特利之研究時，曾發表當時流行之想像概念，可稱爲此種研究論文之濫觴。

其要點乃就氧素與二氧化碳在動植物間之平衡關係，而成立一種概括的見解。及十九世紀，法國之杜馬及布西略等，就生物之循環現象，成立具體的研究；德國之比勺夫、利比喜及其後之摩亞 (C. Mohr) 等，亦發表相同之見解；尤其如摩亞氏，竟推廣之以及於生物源以外之元素。

然查科學之結論，須以多數實例爲根據；而此等學者之研究材料，缺乏組織，尙完全呈混亂之狀態。惟此種循環現象，對於生物體甚爲重要，確已得到認識；除氧、碳、氫、氮、磷、硫、氯等生物源之元素外，他如鐵、銅、鋅、鈣、錳等金屬元素，亦知其有循環作用，即凡屬此類之元素，皆有相同現象，觀下文可知。

此類元素之特徵，皆能形成分子式結晶之化合物，且呈可逆的循環作用。然此類元素中有一部分原子之地球化學史，往往與他類原子之經歷相同，即不成分子或結晶狀化合物，常呈游離狀態，永久脫出循環之軌道者亦不少。又其化學反應之可逆性，表面上似亦有欠完全之觀。

然假定今後有新發見，吾人之見解有多少改變；而構成地殼大部分之物質，以化合物為主，皆有可逆的化學反應，實為其特徵，乃決不至動搖之結論。

所宜注意者，事實上此類元素或單獨成元素狀態以產出，或成純粹之同位素以出現是也。如與生物化學有重要關係之碳、氫、氧及磷，即屬於此類；而氮、氟及砷，亦可加入此類中。

第四類分散元素亦呈循環現象，然其循環作用常有改變，且不必限於化合物或分子，即游離之原子亦呈此狀態。其化合物在循環進程中，有時完全解離，有時在新熱力學的條件下，更變成新物。此等化合物中；有僅存在於一部分之地殼中者，有全地殼無其存在者，蓋在地殼中之產量極少，為此類元素之特徵。

此類元素之存在狀態，顯分為二種。例如鋰、鈦、鈷、鉍及鎳，僅在深地殼中形成化合物，而此等化合物在地表及生物圈內則分解，不生成新化合物（即新礦物），換言之，即不生表成礦物（*Tabletose mineral*）。蓋此類元素分散於周圍之岩石地層，且其分布不成為岩石地層之化學成分，故分析表上僅能認其有微痕存在。



他一種則與此相反，僅在生物圈與他元素結合成成礦物，如碘及溴等是也。欲知碘及溴之地球化學史，須探索其所由來之根源，是則應歸於稀淡之水溶液及生物體。至於地殼深部，此二元素非火成或變成岩石礦物之化學成分，不過有微痕存在而已。

鎘之地球化學史，現尙不詳知。然其在生物圈，則集中成氧化物；在深地層則呈分散狀態，全無氧化物存在。其歷史或與碘、溴二元相類似。

蓋此類元素之循環現象爲副作用，乃游離狀態與化合狀態互相交換，反覆變遷，以至於無窮。然其大部分概不成化合物，常分散於其周圍之物質中——恐皆爲游離狀態之原子——且在含有此等元素之化合物之地殼中，亦竟分散而存在。此種分散狀態之原子，既無可逆作用，亦無化學反應。

此種原子有特殊之構造，觀其原子序常爲奇數之事實——其存在於地殼、隕石及自然物之化學成分中，爲量甚少——，可以想見。此種事實極重要，對於俄多及哈琴斯所主張之規律性——地殼及隕石中原子序爲偶數之元素最多——，實爲一種傍證。

第五類爲強放射性元素，包含鐳及釷等，其在循環系中，有一部分顯然呈不可逆性。鐳及釷雖有可逆循環作用，與其他循環元素同，然其一部分原子在循環進程中蛻變散失，不能再復原狀。蓋此等元素分解變化，蛻變成他種新元素；此時生成氦及鉛之同素體，各歸入貴氣體類及循環元素類中，遂全變成相異之地球化學分類矣。

他種化學元素，例如鉀（循環元素類）或鈷（分散元素類）等，亦有放射作用之可能性。然此非嚴密觀察而得之事實，不過爲一種推論而已。蓋鉀或鈷等，縱令有此種作用，其速度必極緩，且必限於原子中之最小限部分。

凡元素皆有多少類似之性狀；固不能加以否認。然如上述之可能性，雖經科學證明，但決不至改變強放射性元素類之地位，此類元素之強放射性，決非他類元素所能比擬也。

最後第六類爲稀土元素，與循環元素相同，形成特殊之集團。自原子序五十七至七十一，連續十五種元素，即屬於此類。釷及鈾二元素，雖往往列入此類中，然本書則歸入分散元素類。

就釷而言，其歸入分散類者，乃以化學見解爲根據，幾無疑問；至於鈾亦根據純化學的考察，始

有此結論，如服革爾 (B. R. Vogel) 卽其主張之一人。

由地球化學見地而言，稀土元素最顯著之特徵，乃在表成礦物，卽生物圈內，絕對無其化合物存在。然此類元素在生物圈之歷史，今尙未明，就中有若干元素，例如鈮、鈇、鈳、鈳、鈳等，有呈分散狀態之傾向。鈳、鈳二元素，雖亦發見其存於生物體中，然其歷史終未明。惟其主要礦物如獨居石 (monazite)、磷鈳礦 (xenotime)、褐簾石 (orthite) 等，雖在高溫高壓之下生成，但在熱力學條件全異之地表，竟甚穩定，幾無變化。由是觀之，其原子大部分保持不活潑之狀態，或竟完全無變化也。

同時此類元素之成因，亦有某種暗示此種暗示雖尙在未得公認，然確爲觀察所得之事實。卽此類元素特稱爲化學的星雲，常同時集合而出現於各種礦物中，且與大部分他種元素不相化合，乃其顯著之類似點。蓋稀土族元素，實形成獨立之自然分類也。

上述六類元素存在於地殼中之量，顯有差異。今比較之如第六表所示；表中數字爲推論計算之結果，非正確不變，固不待言，然供概略之比較，已可認爲充分。

第六表 各類元素在地殼中之質量比較表

第一類	貴重氣體	10 <sup>14</sup> 公噸
第二類	中性元素	10 <sup>12</sup> 公噸
第三類	循環元素	10 <sup>18</sup> —10 <sup>19</sup> 約 2×10 <sup>19</sup> 公噸
第四類	分散元素	10 <sup>16</sup> 公噸
第五類	放射元素	10 <sup>15</sup> 公噸
第六類	稀土元素	10 <sup>15</sup> 公噸

尤可注意者，循環元素類佔地殼之99.7%以上，其餘五類元素合計，不過僅佔0.3%，其相差可謂至鉅。然所謂0.3%，決非少量，實達千兆噸以上。

此小量之百分比，殊有重大意義，即地殼上所有一切活性物，皆含於其中。所謂活性物，即有游離之能(energy)，可作功(work)之意；事實上有活性之物質，在地殼之種種條件下，常作功而未嘗停止。

此等活性物可大別為二部分：其一為放射性元素，其他則為集中於生物體之元素是也。

具有此種能之物質，其總量最多不過  $10^{16}$  公噸，與地殼全部之質量比較；雖不過僅佔甚小之百分比，然為地球上化學現象之原動力，其作用實偉大。

此等活性物質在地球化學史上甚為重要，決不亞於鉅量之不活性物質。且以極小之百分比，而支配自然界之偉大現象，其重要之程度，殊出人意料以外。

#### 四 化學元素之出產狀態

化學元素在地殼上之發達史，不外各元素之種種移動，或交換種種位置，即地球化學上所謂元素之移動 (migration) 是也。

所謂移動，例如化合物之生成，或由液態、氣態等流動媒質之傳遞作用，或由生物之呼吸、營養、死生等現象，致原子交換位置之意。

此種移動之結果，在地殼上成立複雜之化學平衡；而此平衡系，實為地球化學之主要問題。就中最有興趣者，莫如原子之平衡狀態，即原子在靜態系或動態系中之平衡，常可用機構法說明之。

至於均質系及非均質系物質間之平衡定律，則以美國傾學吉布斯（W. Gibbs）之解說為有名，而吉氏之主張，經其後杜赫姆（P. Duhem）、勒沙忒利（H. Le Chatelier）、魯則朋（H. W. Bakhuis Rooseboom）、布牢恩（K. Braun）、坦曼（G. Tamman）等學者為之完成，遂致學界之視線一新，其學說乃普及於地球化學全部。

化學元素在地球上之發達史，可分為多數平衡系。就時間之觀念而言，此等平衡系幾保有無限長之時間。而各平衡系間幾互相缺乏關係，各系元素所受支配之物理化學定律，皆大相懸殊。

地球化學所研究之問題，乃以各元素在各平衡系中之歷史及各系間之互相關係為基礎。蓋元素在地球史上之特徵，乃經各地質時代，不絕由一平衡系移至他系故也。

此等平衡狀態之系羣，即為化學元素之出產狀態，亦即所謂礦床是也。就出產之可能性而言，則礦床之種類至夥，此處不能詳述。且吾人所知之種類，不過僅限於地球上之一部分（即地殼）；若離去地球，就宇宙空間而言，則元素尙有新出產狀態。例如日冕（corona）為電子所成之氣體，彗星、星雲等之物質狀態，以至某恆星之重氣體等皆是也。

各種出產狀態，完全由經驗而發見，但各原子亦隨各出產狀態而呈特殊之現象。故根本問題，須就各種環境而研究各原子之複雜性狀。

元素在地殼中之出產狀態，可分為四種：

- (1) 礦物（岩石、水溶液、大氣成分等）中之分子及化合物。
- (2) 生物體及有機體中之原子化合狀態。
- (3) 岩漿中之出產狀態。

岩漿為不絕變化之液態矽酸化合物，稍有黏性，在高溫高壓之下，溶解有鉅量之氣體。岩漿之化學作用，及岩漿內熱力學條件下之原子，今日尚無明白之解說。

(4) 分散狀態之元素，與化合物分子中之原子、離子（亦稱游子）(ion) 等有關係，即與離化 (ionized) 物質之一部分相當。分散體隨元素之種種移動，而有明顯之效應，有如前述之特徵，形成一定之地球化學分類。

研究上述四種出產狀態中化學元素之歷史，即知各元素在地殼中之經歷，當不至有遺漏，可

以斷言。

礦物學或岩石學所研究之化學作用，以該礦物或岩石之自身為主，對於生物問題，雖偶然論及，然甚不完全；至於分散狀態，則全未加注意。地球化學則不然，固不待論。

僅就岩石、礦物、岩漿及生物界而研究元素之歷史，尙不能認爲完全，此外尙有大部分存在於分散狀態中，已如前述。

## 五 碘及溴之歷史

上述各元素之出產狀態，今舉碘及溴爲例以說明之。在實驗室中，此兩元素與他元素結合成多數化合物，且多呈穩固狀態，但自然界之產量則極少。即天然產出之碘化物不過十二種，溴化物僅三四種而已。但全地殼中溴素之總量不下  $10^{16}$  公噸，碘素則達  $10^{15}$  公噸以上。此二元素之總量約爲砷、銻、銀等之數百倍乃至千倍，其分布亦比較甚廣。然此等少量之元素，竟能成百餘種以上之化合物；而碘、溴二元素則反是，其所有化合物，合計不出十六種。



觀第七表可知有五種礦物尙屬疑問，而此等礦物之產量皆不甚多。

第七表 碘及溴之天然產礦物

元素	礦物名稱	式	礦物名稱	式
碘	1. 碘銀礦 (iodyrite)	AgI	7. 碘汞礦 (eocinite)	HgI <sub>2</sub>
	2. 碘四銀銅礦 (miersite)	Cu <sub>4</sub> AgI <sub>2</sub> ?	8. 碘液礦 (iodammonium)?	NH <sub>4</sub> I
	3. 溴碘氣連礦 (iodobromite)	Ag(BrCl)	9. 碘酸鈣礦 (Lauriac)	CaI <sub>2</sub> O <sub>6</sub>
	4. 碘銀銅礦 (cuprojodargyrite)?	((CuAg)I <sub>2</sub> )?	10. 碘酸鈣礦 (natriumiodate)?	NaI <sub>3</sub> ?
	5. 碘銀汞礦 (tocornalite)?	(AgHg)I	11. 碘氣礦 (schwarzembergite)	PbI <sub>8</sub> O <sub>6</sub> 3Pb <sub>3</sub> O <sub>8</sub> Cl <sub>2</sub>
	6. 碘銅礦 (narshite)	CuI?	12. 碘鉍酸鈣礦 (distzeit)	7CaI <sub>2</sub> O <sub>6</sub> 8CaCl <sub>2</sub>
	1. 溴銀礦 (thrombolgyrite)	AgBr	3. 溴氣銀礦 (embolite)	Ag(BrCl)
	2. 溴碘氣銀礦 (jodembolite)	Ag(BrCl)	4. 溴液礦 (bromammonium)	NH <sub>4</sub> Br
		(溴化碘)		

多量之碘素成爲碘酸鈣或碘酸鈉者，恐有數百萬公噸；然此等礦物之產狀尙未甚明。其中常供研究者，則爲碘酸鈣；此物多存於南美洲之硝石及石膏礦床中。

碘化銀及溴化銀之量雖不多，然在生物圈下層富於氧素之部分，不如在下方更爲穩定。其他碘化物及溴化物，則屬於稀少礦物，其產量有時不過數千克。要之，礦物中存在之碘素總量，不出數百萬公噸，已無疑義；至於非碘化物之礦中混存之碘量則更少。故礦物中存在之碘量，與地殼總量相比較，實不足道也。

碘化物概屬表成礦物，其生成及存在，皆在生物圈內，卽不出地殼百分之四之範圍。而深地層之變質圈乃至岩漿圈，則毫無碘及溴之礦物存在。反之，有機物及生物中存在之碘及溴，據庫爾托 (B. Courtois) 等研究，知其總量甚多。生物吸收此等元素之事實，亦甚顯著。依高提爾 (A. Gautier) 之見解，謂海洋表面八百米 (Beter) 以上之水層、地面、氣圈等生物圈中，一切生物皆有吸收碘素之傾向云。

然水溶液中存在之碘離子 ( $I^-$ ) 及碘酸根離子 ( $IO_3^-$ )，其量亦不少，實與生物中碘 (及溴) 之根源相當。如海洋、湖沼、礦泉、地下水及一切淡水，均屬此種水溶液。

礦泉中之碘及溴，由地殼之變質層而來，固無疑問；然礦水非由深地層湧出，故變質層中所有

之碘及溴，不過小部分被送於地表而已。

蓋有數十億公噸之碘素，不僅或成礦物，或成生物，或成水溶液，且亦有微量存在岩石中。據高提爾研究，謂原岩百分中約有碘  $1.25 \times 10^{-4} \sim 1.7 \times 10^{-5}$ （約千萬分之一），但據斐倫堡（T. V. Fellenberg）之新研究，則其量更少，約有  $1.9 \times 10^{-5} \sim 8.1 \times 10^{-6}$  云。此微量之碘，無論水成岩、變成岩、火成岩中，皆可發見之。即其分布狀態，與放射性元素相同，一切礦物皆有其存在，而無例外。斐氏就多數礦物研究之結果，知碘素之量，大約百分中有  $3.8 \times 10^{-3}$ （斑銅礦）乃至  $5 \times 10^{-6}$ （方解石）分云。

如此量極微而分布極廣之狀態，實為碘素之特徵；但其量之多少與各礦物之化學成分無一定關係。此種現象，與其謂為碘原子（或碘離子？）之化學作用，勿寧謂為碘原子間之某種物理作用，遂致成稀淡狀態，以分布於地殼全部。

溴素之分布狀態，不若碘素之明顯。然其地球化學史，則完全與碘素同，幾無置疑之餘地。

吾人於此，可認識一種新循環系。即碘素及溴素分布於地面全體，其原子（或離子？）被生

物吸收，成某種化合狀態，以集中於有機物中。例如某種海綿，即含有  $\text{CaCO}_3$  或以上之碘素。

又碘素之一部分，應歸入地面之化學變化中，遂形成成礦物。然此種化學反應，直接間接與生物有關係，大概極近於事實。故此種表成礦物，常發見於有機物適宜生存之處所，洵非無因。碘及溴之有機化合物及表成礦物，隨時間之經過而分解，復成最初之游離原子或離子，更開始其循環現象。然能行此種循環作用之溴及碘，其量不過為地殼中含此二元素之總量之一小部分。即此等元素，大部分成分散狀態，而其循環作用，不過為副現象耳。

觀上述碘溴及一般分散元素類之例，可知欲研究地殼上化學元素之歷史，僅岩石及礦物學方面之根據，實不充分。而循環元素類之大部分，亦正與此相同。蓋化學元素之歷史，由分布狀態及有機物中之產出狀態等，詳加研究，則對於礦物學與地質學所表現之推論，竟有完全改變者。

尤其是生物與有機物之影響，比分散作用更為主要。蓋元素變化之歷史，須就生物之影響加以考慮，始達完全了解之境域。

## 六 地殼上之生物

由地球化學之見地而言，生物對於地殼化學之構成，決非無關係，實爲重要不可缺之成分。蓋生物與無生物——岩石礦物——之關係甚密切也。

按生物學者之研究生物，對於周圍自然界與生物之關係，多棄而不顧。其研究不過爲學者之抽象理想，非由柏那德（C. Bernard）所云宇宙環境以研究之。抽象的理想，固爲科學的研究法，然亦須有相當程度。用科學方法，可將自然界之複雜現象化爲簡單，由實驗以發見之事實與結論，亦可成爲有規律之理想。故生物學者所論之動植物，非真正之自然體（即生物）；亦猶三角形物質非幾何學之三角，又如物理學者所論之空氣，非包圍吾人之氣圈也。

然而偉大之生物學者，亦早認識生物與自然環境之密切關係。如十八世紀末期，威克達吉（F. Vicq d'Azyr）在巴黎公開演講時，欲由科學上之理論構成生命之定義，其見解已與上述者相同。蓋彼對於歷代學者或哲學者成爲中心問題之生命，欲由科學方法，以理論解決之。又一八〇

八年拿破崙革命後，屈費爾 (G. Cuvier) 在法國科學界之有名報告中，亦有同樣之見解。其後屢加修正補充，成相當之結論；今略舉其要點如次：「生命爲相當迅速之複雜渦動，其進行方向常一定不變；其渦動常保持同種之分子，而各分子出入於渦動中循環不絕；恰如生物體之最主要部分爲其渦動之形體，而構成此形體之物質，則常出入交換，有非其本質之觀。此種運動之繼續極限，成爲活動之行爲，是卽生物，具有生命。其運動停止時，卽爲死亡」。

此種見解，卽生物之形體比物質更重要一層，支配十九世紀生物學之根本觀念，其結果不獨輕視物質之研究，且對於生物在自然界之作用，及屈費爾所視爲生物主要現象之分子運動，亦竟置之度外。然至現代，科學進步，見解廣大；豪賽 (B. F. Housay) 氏曾以正確之觀念，指明生物學者所論之生物，與實在自然體之生物非全一致。卽實在之生物，與其周圍之環境不可分離，其得分離者，惟吾人之思想耳。然此新思想尙未成爲生物學之指導原則，不過爲學者所發表之個人私見。蓋生物及有機物對於其生存或存在之宇宙環境，其影響如何，尙未集中生物學者之注意，而科學界對於此問題之研究，尙未勃興。如生物對於周圍之主要作用——呼吸及營養問題——可由周

聞自然界得化學元素之供給，復還出於自然界等，互相之關係，竟不加考察，而研究生物與周圍無關係之主要作用，不可不謂爲憾事。

然讀自然科學史，亦有值得注意之見解存焉。十八世紀末之科學者，對於自然之見解，尙不如後世學者受思想狹礙之影響，又不受考察規律之限制。在新化學未成立以前，視宇宙如一元整體，由此以探求支配全世界之原動力，遂至以牛頓之萬有引力爲其歸宿，不僅生物受其支配，卽凡宇宙間之物體，自蘋果落地，以至日月星辰之運行，一切森羅萬象，皆視其受同一宇宙力之支配焉。

然此種見解之發生，實在牛頓發見萬有引力以後，據一般研究之結果，遂發見新定律，並由此以說明種種複雜之自然作用。然同時有一種傾向，以爲此種新定律之基礎，在重力以外之一種力，故十八世紀庫侖 (C. Coulomb) 謂帶電體之互相吸拒，亦服從牛頓之定律，蓋只求皮相一致而已耳。

普拉斯 (P. de La Place) 亦同樣決定毛細管現象之學說，然此實與重力完全不同。又化學作用，尤其是化學的親和力，初亦欲用萬有引力以說明之，然研究之結果，發見多數新定律及知識，

遂知化學作用與牛頓定律無關係。

生物學方面，一七八二年，聖彼得堡學士院曾出懸獎問題，徵求解答。其題旨謂動物之營養及呼吸現象，與萬有引力有何關係？又生物之生活及生長，以何力攝取外界之材料？經各方研究辯論之後，該院會員卡斯帕爾爾夫（Casper Wolf）——即主持此問題之人，同時為發生學（embryology）之創立學者，又為偉大的生命探險家——遂出版此種問題解答錄，其結論謂營養及呼吸之力與引力不同云。

此種懸獎問題所宜注意者，不在解答而在問題之本身。蓋此問題應包含所有生物之全體，且應包含生物周圍環境之一切科學研究。即營養及呼吸現象，不僅限於生物界，應就全地球現象考察之。

當十八世紀末至十九世紀之初期，有波蘭名醫斯尼亞得基（A. Sniadecki）者，再發表相同之見解。彼將萬有引力與生物之營養呼吸作用所有物質之吸引力相比較，欲證明前者之引力與質量成正比例，後者之引力與質量成反比例云。



此種現象，在人眼不能見之微生物界特別顯著。而生物學方面對於此種研究，已有暫時中止之勢；但其根本觀念，至今日之地球化學成立，又告再生。即地殼上化學元素之歷史所受生物之影響，大部分由營養及吸呼作用而起。地球化學所論之生物，以生理作用為基礎，僅表現其全體的綜合效應，且以此效應為研究之對象。

## 七 游離氧素之歷史

氧素在地球上佔極重要之位置，殆與地球化學之其他一切現象相埒。研究游離氧素之歷史，即可了解地球化學現象，實非過言。氧素以 $O_2$ 之形態，成為氣體以存在於大氣中，或溶解於水中，地面上所起之一切化學作用，以氧素之功用為最大。地上之化學作用，實常受氧素所支配。

地面上存在之氧素量甚多，其量亦比較正確。對流圈及成層圈下層之大氣圈中所有氧素之量，據阿勒紐斯研究，最低有 $1.2 \times 10^{16}$ 噸，最多有 $2.1 \times 10^{16}$ 噸。與其他化學元素之總量比較，乃為其數百倍以至數千倍。

然游離之氧素，不僅存在於大氣中，大海洋之鹹水中，亦有一部分存在。水中溶解之氧素量，不能與大氣中存在之量相比，大約不出  $1.5 \times 10^{12}$  公噸。陸地上的淡水及冰雪中，亦有氧素存在。據哈爾法斯 (W. Halbfass) 研究，其總容量不過與大氣總容量之  $3.6/1000$  ( $3.6 \times 10^{-1}\%$ ) 相當。即與海水容量  $1.3 \times 10^9$  立方千米，冰雪容量  $3.5 \times 10^6$  立方千米，川河湖沼及地下水之極大容量  $7.5 \times 10^5$  立方千米相當。故大氣以外之氧素總量，縱令加入水成岩中所含之氧素，亦不過  $1.5 \times 10^{15}$  公噸，與地殼全部所有氧素之總量比較，大約爲其萬分之一。游離氧素，僅存在於地球表面及表層，而不存於地殼之深部。深地層中無氧素存在，十八世紀末，英國醫師匹亞孫 (G. Pearson) 已證實之。火成岩或變質岩所發之氣體中，亦幾無氧素之痕跡存在。

游離氧素之總量，乃地球之一種化學常數，且爲吾人所知範圍中最要之常數。惟此常數，足以表現生物及有機物在地球化學上之作用，由此可了解生物在化學元素史上之重要地位。

游離氧素，乃地殼上化學變化之最大要素。多數化合物遇氧素則被氧化而變質，又不絕轉移，常起化合作用；蓋與氧素有關係之化學反應實無窮。就中最重要者，爲與生物有關係之碳、硫等非

金屬化合物之氧化，以及鐵、錳等金屬化合物之氧化是也。又地殼上循環元素之歷史，皆與游離氧素有密切關係。據最近研究，氧素對於火山現象亦極有影響，白熱狀態之熔岩與大氣中之氧素接觸，生成種種氧化物（例如水及各種氧化硫）；此時發生之熱，對於熔岩之熱效應，亦有重要之影響。

然游離氧素之總量，幾永久不變，就地球全體觀之，幾為完全一定之數值。故一方面因氧化作用而消耗氧素，以形成穩定之化合物，他方面又發出新氧素以補充之。

此種補充功能，在生物圈內，僅為生物之化學作用；是即綠色植物中葉綠素所放出之氧素。此種反應，乃十八世紀末，普里斯特利（J. Priestley）所發見，更由同時之著名學者研究之；十九世紀初期，日內瓦大學之索修爾（Th. de Saussure）證實此作用為普遍現象，且闡明其基本觀念以來，至於今日，其說不變。即吾人所認定之事實，乃地表之化學作用以氧素為主要原因，而保持氧素之平衡者，實為生物。

深地層中亦有氧素放出之事實，今亦得其明證。即地表所見之多數含氧化合物，至地層深處，

之氧素存在。此種事實之根據，乃在火成岩或變質岩所含之氣體中，發見氧素之微痕，但一般學者則謂此種氧素，乃岩石由空氣中吸收而來云。

惟此種說明不必完全適合，例如拉姆則 (W. Ramsay) 發見天然鉑所發氣體中富有氧素，即與此說不一致。然此例不多見，且尚有研究之必要。

假定火成岩或變質岩分解，能發生氧素以供給於生物圈，然其量甚少，實不能用以說明現在之平衡。惟含葉綠素之植物所放游離氧氣，實爲保持平衡之最主要根源，故生物對於地球化學如何重要，可以知之；而生物爲化學元素之一種生產機關，亦可以想見。

## 八 生物質

由地球化學見地所論之生物觀念，與生物學所論之生物觀念，大相徑庭。就地球化學而言，其對於生物現象之觀念如下：

第一、生物保存之能 (energy) 及質量組織等，與地表作用有關係；第二、某種特殊生物，即各個生物之研究，在地球化學上不甚重要，地球化學所注意者，乃生物全體之效應，其範圍至為廣大。故地球化學所表現之生命，與生物學者之所見大異；即與百年前屈費兒所下生物之定義——當時科學界之代表的見解——亦不一致。據地球化學之觀察，凡表現於生物現象者，乃物質及組成分子之移動，換言之，即生物之能；屈費兒所論生物之外形，幾不成為問題。此種觀察，實與歷來生物學者專門研究之形態學現象，及生理作用等，有相同之意義。由此種新見解以觀察生物時，則生物界從來所不知之新現象及形態，皆大有展拓焉。

生物學者歷來用作研究對象之各個生物，在地質學的大現象中，完全無存在之餘地；同時在生物學研究中所有一切細微現象，即全體所收之效應，反甚為重要，殊出人意料之外。蓋地球化學所論之生物，乃綜合萬億個生物之活動而言，僅以支配生物之定律及其統計為研究之對象，且不過論及全體生物之若干特性而已。

地球化學所研究之生物，亦與礦物、岩石、岩漿及分散狀態等化學元素之產狀相同，既須受同

樣之管理法，且須服從同樣之推論規律。即全體生物，非以其量組成元素及能等以表之不可。

生物學者以研究生物之形態或生理機能等為基礎，而分生物成若干類，且列為種、屬、科、目等項；地球化學則不然，惟全體以量組成元素及能等以表之。生物學方面，依形態之差異而分類；同樣地球化學方面，則依生物之機能，而分為均勻有機質及不均勻有機質二大類。前者乃集合生物全體、同種或同類生物之總稱；後者則集合異種或異類生物而言也。

地球上生物之全體，即形成生物界。生物界即為不均勻有機質，然依大陸表面或海洋中之島嶼、淡水及鹹水體等，又起分化，而生顯然不同之種種均勻或不均勻有機物集團。蓋以量組成元素及能以表示生物，則生物與礦物或岩石完全相同，得以同法研究之。

均質生物，譬如單一之礦物或岩石；不均質生物，可視為均質生物亦混在其中，猶如含有種種岩石之地層。就此意義而言，生物與岩石完全互相類似矣。

由單一植物而成之寒帶林，某種乾性或寒帶草地，或移動性之同一動物羣，皆為均勻生物質之集合體。包含各種植物之熱帶林，種種動物之共生團，河流中繁殖之生物羣，及其他雜生於同一

區域之生物羣落，皆爲不均勻的生物質。蓋生物與岩石相同，分布於地球表面，謂其形成一種生物岩類，亦無不可。

然而生物質與岩石類比較，其形態顯有差異。生物質之單位，即各個生物體，有相當的自由性，可與其他單體隔離而生存；但岩石單位之礦物，幾常結合成一體，而位置不變。砂礫或其他碎岩之單位，雖亦可分離而存在，然其間之距離甚小，仍保持互相接觸之狀態。至於生物之單位，既可完全隔離，且可相離至極遠之位置；然就地球化學言之，仍視如一體。即生物質全體之量、化學元素及能等，與周圍之自然界實有判然之區別。

依此種原則而研究生物，其研究固尙不充分，然就生物質與岩石觀察所得之現象，其規模幾相等。組成岩石及生物質之元素，容後比較論之，然生物質之化學成分，不如岩石之有各種差異，不待特別研究，亦可知之。例如矽藻、浮游生物與珊瑚之化學成分差異，不如大理石與砂岩之差異大。生物質之量亦然。其總量與地殼表層之岩石量相等。此種事實，屢置之度外，即生物與地殼之化學機能有不可分離之事實，每不加以注意。試觀下例，即足以說明之：

前世紀末（一八八九年）英國博物學者卡魯沙（G. Carruther）氏，在紅海觀察極奇特的生物學現象。即大羣之直翅類，由北非洲越紅海而移入阿拉伯，每年有數次。每次移動，昆蟲（飛蝗類）滿天如雲霞，卡氏由大羣之蟲類以推算一日（十一月二十五日）間移動之總數，其所觀察之蟲雲，曾遮蔽 2907.33 平方千米之面積，事實上恐真正佔據之面積或比此更大。而其重量則與  $4.40 \times 10^7$  公噸相當。欲了解此數字之意義，可與其他物質比較即知之。

此數量實與前世紀百年間探礦精鍊而得之銅、鉛、鋅之總量相等。昆蟲學大家霞普（D. Sharp）及庫斯涅左夫（N. Kuznetsov）等，對於卡魯沙之計算，雖有所議論，然決不視其為誇大，反主張採用其最大量  $4.23 \times 10^{10}$  公噸乃當然之結果云。

如此大量之直翅類飛雲，由重量及組成元素觀之，恰與地殼表面之岩石相似，可視其為移動性之岩石。但以之與龐大的生物界比較，則不過九牛一毛耳。生物界中規模比此更大之現象，尚不可勝計；如珊瑚礁、石灰藻礁、大西洋中浮游生物之大連續層、薩加索（Sargasso）海之海藻、西伯利亞西部之寒帶原始林、阿非利加洲之熱帶原始林等，皆其例也。此等生物集團之量，與多種岩石類



之量相埒。但岩石中如花崗岩之底磐深入地層，又如結晶片岩佔極大之面積等，其量之大，不特非上述生物集團所能比擬，且比生物界全體猶有過之；不過其大部分乃在生物界之存在區域以外，不能相提並論。即就地殼表面之生物圈而言，生物界之量實與岩石之量相等。

由生物界以研究地球化學，第一步堪注意者有二種現象。第一種現象，為生物之複雜性，每一種動物或植物，雖各形成特殊之均勻生物質，然該生物之種類已達七十萬種以上。一九一一年，普拉特(H. Pratt)謂動物有522,400種；一九一八年空斯坦丁(Ed. Constantin)補正梯林姆(P. van Tieghem)之研究，決定有176,300種植物。但生物之種類，年年有數千以上之新發見。其總數實難確定。單就昆蟲而言，其種類之總數已達數百萬。蓋所謂均勻生物質之種類甚多，各有不同之分子構造，而其化學組成亦未十分明瞭。

至於礦物，不過2,500種，每年新發見者亦不出十種。又礦物界之化合物，雖為構成地殼之原料，然其種類亦不過2~3,000左右。

生物界與礦物界比較，相差如此其大，是誠為極重要之關係。由此種關係，可知兩者間之化學

現象大不相同。無生物界之化學作用，惟火山現象差堪與生物界比較，是可作爲例外。以凝固之岩石與均勻生物質比較，可視其無化學活動性。

生物質之有複雜性及變化性，不過爲其化學活動性之一種表現。屈費兒謂一切生物質之變化，乃全體表現化學分子之活動，其言可謂巧妙。一切生物，皆吸收太陽之輻射熱，而變之成化學能及游離能。蓋地面上所受太陽之輻射能，大部分被生物吸收，發生變化；地球化學之極大效應，其在斯乎。

生物在地面上有特殊之分布狀態，故對於此種效應更爲增大。此種事實，雖自古知之，然未加以重視。生物在地面上之分布，大致可認爲平均，吸收太陽之化學能而蓄積之，以形成一種連續層。此層雖不甚厚，然亦爲地球之一層表皮。在五十餘年前，奧地利之大地質學者修斯 (Ed. Suess) 稱之爲生物圈 (biosphere)，在地殼中有最特殊之性狀存焉。

此種表皮之特徵爲生物質，由此可知化學元素之特殊產出狀態。

## 九 分散狀態之物質

生物圈之外，形成特殊之地殼表皮者，爲岩石礦物岩漿、及分散系之化學元素等。就中分散系之產出狀態，一般尙未明瞭，茲再述化學元素之分散如次：

化學元素之分散，雖知之已久，然至今日，猶未引起學者之充分注意。此誠爲科學界未開闢之新領域，依將來之研究，吾人對於此種元素之產狀，必有新見解，可爲預卜。

高層氣圈，卽成層圈或成層圈以上之部分，乃爲游離原子、離子及電子等之空間。此種稀薄層，卽爲克魯克斯 (W. Crookes) 之放射物質層，爲特殊能之來源，已漸引起學者之注意。卽在前世紀末，俄國大化學家門得雷葉夫及多數大學者，亦曾注意研究高層氣圈，欲說明地球化學上之多數啞謎。是皆有賴於科學將來之發展，而後能確定者也。

此層表皮與生物圈相同，具有特殊能，其作用高及於地球上方之宇宙空間。地殼之其他部分，亦有與此相同之現象，如碘素、溴素等分散元素，分散而存在於周圍之其他物質中是也。

此種元素之存在狀態果如何？一滴海洋之鹹水中，有三十乃至三十二種元素之痕跡；純白之大理石細片，雖一見如純粹之物質，然其中亦有三十餘種元素存在。勒那德 (P. Lenard) 及克拉特 (V. Klat) 二氏，由各種石灰岩之鈣素以製硫化鈣，外觀上其原料似極純粹，然用光析法檢查之，知其尚含鉍、錳、銅、鋅等元素；又或在吾人周圍之大氣中，每一立方釐米內，含有一原子之鐳射氣，且陸續變成更細微之粒子。則此等元素，果成何種狀態存在耶？

不幸吾人今日之知識，對此問題尚毫無所知。然此種事實，自古如斯，雖將上層氣圈之現象置諸度外，但亦可查知其關係重要。惟此種問題，俟放射元素史一章再述之。

十八世紀末，巴黎之魯厄爾及達爾色 (J. d'Arce) 二氏，曾公布金之分散現象。此與十七世紀末瑞典學者赫倫 (U. Hjörne) 等之預料一致，而此種思想，實由鍊金學者研究之結果所產生。十九世紀初，德斐發見鈉之分散，又認鉀亦有同樣之事實，惜無充分之理解；嗣經克希荷夫及本生等之研究，始確定鉀、鋰、鈣等皆有分散現象。惟此種現象，多謂其為機械的混合，而以不純雜質之狀態說明之。然就此種現象觀之，由機械作用混合鈉之塵埃與分散鈉之間，不能不有連續的移轉階

段。十九世紀中葉，福罕麥 (J. Forchhammer) 氏又發見海水中之元素亦有同樣現象。

十九世紀末，科學界大告成功，既發明分光器，又闡明稀薄氣體中之離子及熾光等現象，柏刻勒爾 (A. C. Becquerel) 及居禮夫人 (Mme P. Curie) 又發見強放射性元素，於是分散現象不期而居於重要之位置。

分散現象之說明，雖尙嫌不充分，然其在地球化學上之價值，決不可忽視。此現象確屬事實，毫無疑義，地殼中到處皆可得而觀察，且在地殼表皮之特殊部分，即高層氣圈中，尤見其特爲顯著。

分散狀態中存在之分子，據普通之分析法，其百分率僅在小數以下，即所謂只有痕跡存在之意。其數值依元素而不同，自小數下一位（碘、鋰？）乃至十八位（海水中之鐳射氣）。濃度雖如此其小，然就他方面而言，決非可以放棄之數值。例如將此數值換算成原子數，假定每立方釐米之海水中有  $10^{18}$  重量之鐳，則其原子數爲  $2.8 \times 10^7$  個，不可謂非大數值。又就他種分散元素之例而言，每立方釐米中之原子，有達  $10^{10}$  個者。

氣態或液態媒質中存在之分散元素，有如許多量之原子，繼續不絕運動，而在運動中之同種

原子，甚少有互相結合之機會。又在固體或結晶體中，此種元素之原子，對於結晶格子毫無關係。

分散原子之狀態及其運動，欲加說明，尙有待於將來之研究。蓋此現象恐與游離原子——不構成分子之原子——有關係，其所帶之電，可自由變化，就中尤其爲變化狀態（或繼續不動態）之原子，亦未可知；且有時明明與原子之蛻變有關係。要之，分散元素之能，蓋爲原子能也。

## 十 地殼之層圈

依物理學、化學及生物學的特徵，地殼可分爲若干層，具有相當規則的公共球心。一九一〇年，馬雷（J. Murray）稱此種層爲地圈（或地球分圈）（geosphere）。本書亦用此名稱，且視地球之剖面爲此種共心圈相重疊而成。

研究構成地殼之地圈，在地球化學上亦甚重要。所謂化學元素之歷史，要不過循一定規則，由此一圈移至他一圈而運動不息，換言之，永久反復循環運動而已耳。

此等地圈中，例如氣圈（atmosphere），在數世紀以前即知之。十八世紀末葉，法國學者弗琉

伊 (Claret Conte de Flewien) 氏，據其大航海之知識，綜合大洋與海灣等而稱之曰「世界洋」(ocean universelle)。此種見解，就實質言，即爲吾人所謂之水圈。然其見解非突如其來，希臘時代之科學已有相當蘊釀，文藝復興期之地圖學者及地理學者，亦有相同之思想，惟古時之見解不甚確實，故未引起學界之注意。

地球分圈之見解，至現世紀始行確定。一八七五年，修斯擴充弗琉伊之世界洋觀念，認地球有一層液態表皮圈，稱之爲水圈 (hydrosphere)；同時，地殼之固態部分，稱爲岩石圈 (或陸圈) (lithosphere)；生物佔有之空間，稱爲生物圈 (biosphere)。

就地球化學觀之，構成地殼之各地圈，各有一定之物理的或化學的平衡空間。此平衡空間，以地心爲公共之球心，而構成若干球層，各球層有一定規則之境界（實極複雜），乃由觀察而得知之事實。此種事實，對於地球之構造，雖爲極顯著之特徵，然至今日，尙不能與以充分之說明。就地圈與平衡層一致之事實而言，與上述各現象有關係，有時可適用一種完全的相律 (phase rule) 以說明之。

地球化學所包含之地球上層圈，不僅可用熱力學的平衡說，且有採用某種簡約之可能。卽在此等空間，熱與壓力共同向一方而變化，兩者均愈近地心而愈增。惟宜注意者，此種事實，若距離地面至大，則不能成立。

地圈之複雜的平衡關係，乃以溫度及壓力爲兩基軸，而以化學成分及物理狀態爲變量以表示之。吉布斯對於此種熱力學的平衡，發爲巧妙之理論，而加以說明；但自然現象之一般研究，實可以之爲基礎。

但自然現象甚形複雜，平衡理論，不過概括言之而已。欲擴充此理論以解說一切，是乃科學之目的。

地球化學所論之化合物，不問其結合狀態如何，可與化學元素自身相交換。故普通之平衡論，雖可適用，然普通之變量則不充分。

同樣，就生物圈而言，由地球化學觀之，固完全與其他地圈居同等之地位，然後者雖包含吉布斯相律之變量，而後者則須以普通平衡論中所不見之新變量爲基礎。



所謂生物圈之新變量，即爲生物。地球化學所論之生物，可視其如一種化學元素之產出狀態，已如前述。蓋地球上各種元素之產狀，其變量在某程度內，各具一種特殊力學的平衡，可得而知之。元素之各種產出狀態，例如岩漿、分散狀態、分子狀態、結晶狀態（礦物）、及生物等，與普通之理化學平衡變量不相當，即與物質之相（Phase）及化學組成皆不相當。各產出狀態呈顯各種地球之特徵，例如生物圈自成爲一種力學的平衡區域，可由種種觀察以證明之。

各地球圈各有一種力學的平衡，然後自然界之化學作用始有化學的基礎。假定以化學元素之各種產出狀態，而計算力學平衡之變量，此非僅顯示新假說之意義，乃完全爲科學的確實觀察。故元素產出狀態相異之各種地球圈，特稱爲共生的地球圈（*paragenetic geosphere*）。

同樣，其他變量如能（*energy*）在地球上之分布，亦形成同心層圈，而爲一種特殊的力學平衡系。根據此原理，則地球可分爲一定之輻射地球圈（*Strahlungsgeosphäre*）。在此等圈中，可特別注意者爲高層氣圈，其中有紫外線存在，與他圈不同，特稱之爲紫外線地球圈（*Geosphäre der*

ultraviolethen Strahlen)。

地球物理學之電磁性現象，現未列入吾人之考察範圍以內。其對於地球化學，恐甚重要，但其關係如何，現尙未明。然而以電磁性現象爲基礎，以分地球圈，事屬可能，殆無疑義。例如極光所起之電磁性地球圈，即可屬之。

據上述一切，吾人將地殼分爲若干層圈，如第八表所示。

此表完全由研究證實而來，未合理論的考察，蓋表示觀察所得之事實也。此表固有特長，然同時亦難免有缺點存在，不過此缺點存在之時間當不久；吾人之知識進步，定可加以更切實之改良。其最重要者，表中不含觀察以外之事物，而稍有疑義者，蓋因事實材料不足所致。因材料不足，故難免稍有假說潛入其中，其結果或由個人之觀念不同，或因觀察事實時注意之點各異，故可用不同的表示法；就確實的總括而言，頗有材料不充分之感。因有此種理由，故表中屢加疑問符號，以留研究餘地。

由地球圈之研究，同時可得探究各種力學平衡系。此種平衡系之特性，隨地心之遠近而繼續

變化，吾人無論根據何種變量，均不得其境界關係；此種平衡圈，實排列成互相連接之同心地皮殼。由此種同心地皮殼之存在，可知各力學平衡系之特徵，乃佔有地球上極廣大之區域，且同時呈顯同樣之變化。以任意變量為特徵之地球圈，或包圍地球之全部，或包圍其大部分；前者即氣圈，後者為水圈是也。

此等地球圈，或包圍地球之全體，或殘留一部分未包圍等問題，對於地球化學現象，甚有影響。其殘留之部分，與地球皮殼之構造不對稱有關係。此種不對稱現象，在化學的地球分圈及相的地球分圈，亦甚顯著。

試展地圖觀之，大陸分布之狀態，即為二種地球分圈。

地球圈之呈此種性狀者，非依地質時代而不同，亦非僅就地面可得而觀察之。大洋之出現，至少從古生代前期以來，即有其存在，毫無疑義；而大陸在當時亦無佔有大洋區域之痕跡（但水陸分界之各處海岸，則有此種變化之象）。據著者之意見，以為根據此等材料，可得廣汎的結論，但其價值，則不屬於本書之範圍。蓋大洋自原始代以來，經過所有地質時代，大致無變化，仍保存其大洋

要之，現在水陸之分布，形成二種狀態之同心地球圈。現在水圈之底部，至少數億年以來，決不見有成層岩圈（水成岩層）(stratosphere) 乃至變質岩圈或花崗岩圈之發達，其與地球化學作用有關係之水圈底部，惟玄武岩圈而已。

就種種事實觀察，可決定地殼特殊之構造，其對於化學元素之地球化學史，發生如何重要之結果，不待贅言。

惜此等現象，不能一一詳述。為容易了解起見，今就岩層圈（水成岩圈）略述一二重要論據如次。

水陸兩地圈之接觸面，一般非球面，僅形成近似的球面而已。此蓋為各種複雜地質作用之結果，隨地質時代之演進而變遷。各地球圈之境界面，呈顯不規則之起伏形狀，其原因皆同，例如氣圈下底陸面之山岳，水圈下底大洋底之起伏皆是也。

第八表 地殼之分圈

I. 熱力學的分圈 (Thermodynamische Geosphären)	II. 相的分圈 (Phasengeosphären)	III. 化學的分圈 (Chemische Geosphären)	IV. 共生的分圈 (Paragenetische Geosphären)	V. 輻射的分圈 (Strahlungs-geosphären)
<p>1. 最外圈 高度 15—600 千米 (100—600 千米似為特殊圈)(低壓低溫)。</p>	<p>1. 游離氣圈 (高層氣圈) (“Freie” Atmosphäre)(Obere Stratosphäre) 稀薄氣體, 微塵狀離子, 電子。高度 80—100 千米以上。 2. 成層氣圈 (Stratosphäre) 稀薄氣體(分子)。上方漸移於高層氣圈。高度 10—15 千米以上。 3. 對流氣圈 (Troposphäre) 普通氣體狀態。高度 0 千米以上, 10—15 千米以下。 4. 水圈 5. 水帶</p>	<p>1. 富有氫素的氣圈? 高度 200 千米以上, 絕素遂成分散狀態。</p>	<p>1. 原子圈 分散的元素帶, 游離原子之穩定帶。 2. 氣體分子圈 (亦有原子存在?)</p>	<p>1. 電子帶 2. 紫外線帶 從透紫外線及其他輻射線。</p>
<p>II. 2. 地表圈 壓力 1 氣壓前後氣溫 +50°C. 至 -50°C.</p>	<p>3. 富有氮素的氣圈 高度 70 千米以上。 4. 氮素及氧素混合氣圈(即普通之空氣)</p>	<p>3. 普通光線帶 普通可視光線, 熱線, 放射元素之射質。</p>		

<p>III. 3. 上部變質帶 (膠結帶) (Zon der Zementation)</p>	<p>5. 岩石圈 (Lithosphäre) 同態, 結晶狀物質。 (a) 上部膠狀體穩定,</p>	<p>1. 風化帶 游離氧素及水分, 有二氧化矽存在, 為其特徵。 7. 水成岩帶 (成層岩圈) (Stratipläre) 變成風化成分 (深度 5 千米以上)。</p>	<p>4. 牙子及結晶帶</p>	<p>1. 熱線及放射線帶 下方放射線衰弱。</p>
<p>4. 下部變質帶 (昇變帶)(再變帶) (Zone d. Anamorphismus) 溫度在水之臨界點以上。</p>	<p>(c) 玻璃質岩石圈 (glasige Lithosphäre) 固體結晶狀態之玻璃在, 為多氣泡之流動狀態, 含水, 漸移入飽和氣泡之物質。</p>	<p>8. 花園岩帶 (正及薄片麻岩) 下方漸移入玻璃狀乃至強韌性之物質。</p>	<p>5. 岩漿帶 解離, 飽和氣體。</p>	<p>5. 熱線帶 (無放射線?)</p>
<p>5. 岩漿帶? (Magnosphären) 深度 16—20 千米以上。</p>		<p>9. 玄武岩帶 下方似為 Jmnite 帶。</p>		

成層岩圈 (第八表 II 列水成岩帶) 之厚度未確定, 其水平分布之空隙亦多。例如北美合衆國, 其表面有三分之一為水成岩, 其餘大部分為火成岩及特殊之結晶岩。就總面積之厚度言, 有一

半約爲一五〇〇米，其餘半部爲一五〇〇至三五〇〇米，其最厚之面積，不過爲全體之八分之七。其他大陸則調查不充分，但大概相同，可推而知之。

海底之成層岩圈，與大陸上比較，大致相同。但大洋底則完全無之。此種成層岩圈，在地球上之分布，非全體一樣，到處有繼續部分，各處之厚薄又不同，且有完全無其存在之地點。其生成之原因，則與古時湖海之分布，及地殼之變動等有關係。

水成岩帶之生成，乃長年累月地質作用之結果。既受長期變質作用，且由化學成分相異之部分以組成，例如砂岩層及石灰岩層等即是。但水成岩帶又與風化帶或變質岩帶大有區別，是不可不注意。

如此詳加研究，則凡其他地球圈，亦莫不有複雜之構造，可推而知之。

又在說明地球分圈之先，對於常用之地殼 (Erdrinde; l'écorce terrestre; earth crust) 一語，其意義有先說明之必要。此處所言之地殼與十七、八世紀流行之地球發達史之觀念完全無關係。彼時一般人以爲地球之外殼，乃由熔融狀態變成之凝固皮層，完全爲一種假說，而現今地質學

所謂之地殼，則未含此種意義。要之，吾人之地殼觀念，非以假設的凝固皮殼為前提，不過僅沿用古時傳來之名詞而已。

吾人所論之地殼，乃指現在地球之外帶而言，其內部構造及發達史極形複雜，其下底達於均衡面 (isostatische oberfläche; surface isopiestique) (參考第三章十二項)，厚度達六〇至一〇〇千米。

今就地殼之剖面而排列構成地殼之地球分圈，如次表所示（由表面起順次至地心為止）：

- |     |  |                      |
|-----|--|----------------------|
|     | 1. 電 子 圈 (Elektronenreosphäre)         |                      |
|     | 2. 成層氣圈 (層圈) (Stratosphäre)            | } 對流氣圈 (Troposphäre) |
| I   | 3. 生 物 圈 (Biosphäre)                   | } 水圈 (Hydrosphäre)   |
|     | 4. 成層岩石圈 (水成岩) (Stratosphäre)          |                      |
| II  | 5. 變質岩圈 (變質圈) (Metamorphe Geosphäre)   | } 岩石圈 (Lithosphäre)  |
|     | 6. 花崗岩圈 (酸性岩圈) (Granitische Geosphäre) |                      |
| III | 7. 玄武岩圈 (鹼性岩圈) (Basaltschale)          | } 岩漿圈 (Magnosphäre)  |



就全體層圈而言，溫度及壓力，皆由上而下，順次增加，但壓力雖有增無減（因重力關係），然溫度則不必以壓力為準。

關於地球特有之地殼機構及性狀，應屬於地質學之範圍，非本書詳細研究之目的。然其中有數種機構，對於後述諸節，有重要之意義，特略記之如次。

由地球化學見地觀之，其重要者有三點：

- (1) 化學元素之存在，隨各分圈而各保持相異的力學平衡狀態。
- (2) 化學元素隨地質時代之演進，由一圈向他圈移動。
- (3) 化學元素移動時，原來之平衡狀態亦起變化。此變化之起，雖或徐或急，但經長期間充分之考察，知其常起於同一方向，且常在同一過程中反復變化。

如前所述，地殼中所有之大部化學元素，即循環元素全部、分散元素及強放散性元素之大半，甚而至於一部分稀土元素，莫不營循環作用。此種循環作用，與各分圈隨地質時代所起元素平衡狀態之變化相當；構成地殼之化學元素，至少有  $99.99\%$  行循環作用，惟其餘極微量之元素，無此種

可逆變化。然此極微量之原子羣，其量雖少，其效應在地殼之機構上則甚重要。

此種循環作用，爲生物圈至玄武岩圈間所起之現象，然更高之地球圈（包含成層氣圈）或在更深之地圈（包含岩漿圈），亦均有關係，幾不知其止境。而與循環作用有密切關係者，爲熱力與壓力，故第一步須注意此二種原因。換言之，欲研究地球化學現象，常須考慮熱力學地球圈之存在。熱力學地球分圈，其圈數以三爲適當。岩漿圈及上下兩種變質圈之物質，現在不至有區別，故熱力學上合稱之爲一圏。

地球化學對於礦物及其他天然物以及其作用等，依熱力學的見解，尙不得分爲三帶。此三帶之名稱，仿照坡色尼（F. Posepny）用以區別天然氣體及水之名詞，特定名如次：（1）生物圈與成層岩圈上部之元素、礦物及其作用等之區帶，稱曰表成（*vados*; *varlose*）；（2）成層岩圈下部及變質圈上部之各種現象，稱曰變成（*phréatique*; *phréatische*）；（3）花崗岩帶及玄武岩帶之各種現象，稱曰初成（*juvenile*）。

有時變成及初成之礦物與元素，殊難區別，但其區別亦非不可能，而事實上之應用亦少有障

礙。

又循環之種類，可分別如次：

(1) 普及於多數熱力學分圈之循環。

(2) 僅限於一種熱力學分圈內所起之循環。

上述二種循環中，第一種較為重要，且為根本的原因，不言而喻。故前者可稱為初次或主要循環，後者可稱為副循環或次要循環。

第九表 氣圈及其他最近之知識

高度	現象	概要	要點	高度	概要	要點
100 千米	流星極光	幾為真空狀態但隕星因受摩擦而成白熱狀態	受	20 千米		16300 米 匹卡德氣球 (1932年)
90	吸收太陽熱之帶	夜間反射無線電波之層， 電波之良導體		18		
80	氣溫不明			16		15781 米 同上 (1931年)
70				14		
60				12		成層氣圈

50	..... 發音流星 (溫度與地上同) 溫度上昇	畫間無線電波反射層 Heavy side	10	氣流圈 8880米 喜馬拉雅山最高峯 卷層雲 卷積雲
40	..... 溫度一定 36°C .....	成層氣圈之上界 英國氣球 匹卡德(Picard)氣球 氣流圈上界	6 4	4810米 白朗山最高峯 積亂雲 高積雲
10	上方氣溫減少	美國海軍飛機 (43166英尺)	2	積雲 亂層雲 層雲
0千米-20	下方氣溫增加	生成結晶片岩 (邊-10千米)	0千米-2	地球平均表面(-2600米)
-40	放射性元素減少(40~ 50千米以下)	地殼均衡面	-4	最深井-3千米
-60			-6	平均海深(-3680米)
-80			-8	
-100	恆溫		-10	最大海深-10793米

### 第三章 錳之地球化學

#### 十一 錳之分布及錳礦

前章所述之簡單概念，綜合多數地球化學之研究，可明瞭大部分化學元素史之概況。

本書主旨，僅以考察數種示範元素為限，故詳述錳之歷史作普通金屬元素之代表，而以砒素及碲素代表非金屬元素，此外不過略述強放射性元素中之鐳及釷在地球化學上之研究而已。

據研究知錳量佔地殼之千分之一，然其實在量尙不止此，每次發表新研究時，均有增加之傾向。錳之出產狀態，或成礦物，或成分散狀態；又分布於生物體內，其含錳最多之化合物，約有錳 $Mn_2O_3$ （氧化錳  $MnO$ ）。他一方面，在極純粹之鈣化合物中，錳亦成極端之分散狀態而存在，用一種極敏感的方法，所謂熾光現象，可以知其存在之痕跡；此種例頗多，有時不過佔百萬分之一而已。（所

謂磷光現象。乃物質被強光照射後，放置暗處，自能發光之性質。利用此性質，或加熱，或放電，觀其光譜，可知某物質之存在。又凡一切生物，莫不含有微量之錳，即微生物亦含有之。其存在最多之處，則集中於地殼，約有數百萬噸。

深地層少有含錳之礦物，僅見微量之錳原子分散而存在。

火成岩中分布之錳，亦極有限度，不過限於酸性岩中之花崗岩、某種岩脈岩及岩漿中之分漿帶而已。此等岩石所含之錳量，普通不到百分之十，但有時形成鈦、鉭、鎢等酸之鹽，成爲重要之錳礦床。此等礦物（鎢鐵礦(wolframite,  $\text{FeWO}_4$ )；鎢錳礦(hubnerite,  $\text{MnWO}_4$ )；鈦鐵礦(columbite,  $\text{FeTi}_2\text{O}_7$ )；鉭鐵礦(tantalite,  $\text{FeTa}_2\text{O}_7$ )）就他方面而言，對於鎢、鈦、鉭等元素之地球化學史，又居甚重要之地位。鎢及鈦之大部分礦物，似與錳有密切關係。試觀某種鎢錳礦，幾成爲純粹之鎢酸錳，可以知之。此等礦物在地面上極其穩固，非經某種變質作用，不起變化。

有時他種錳礦亦發見有如上述之關係。即磷酸礦、鈦酸礦、矽鋁化合物（例如錳石榴石）、尖晶石類(spinnell,  $\text{MgOAl}_2\text{O}_3$ )、鈦矽酸礦(astrophyllite)及錳礦自身等屬之。然嚴格言之，此等礦

物多不屬於初成礦物 (juvenile mineral)，既可為變質作用所生之變成礦物 (pneumatitic mineral)，又屢成接觸礦物之產出狀態。

在火山放射物中，錳又為初成礦物以產出，惟其量不大（例如氯化錳 (scaphite  $MnCl_2$ )）。所宜注意者，火成岩自身中，未曾發見單純之錳礦。大部分之初成錳礦，集中於同相混合礦物 (isomorphe Mischung)，而廣布於矽酸鹽、鋁矽酸鹽、鋁硼矽酸鹽、鐵矽酸鹽、鐵化合物、鋁鎂化合物、磷酸鹽、鈦礦及複雜之鈦矽酸鹽等。（所謂同相混合礦物，例如鈉長石 ( $Ab = NaAlSi_3O_8$ ) 與鈣長石 ( $An = CaAl_2Si_2O_8$ )，以任意比例混合成固溶態 (solid solution) 而生一種混合礦，可以  $(Ab)_p + (An)_q$  式表之，此時，其結晶形仍不變）。

大部分之錳素，恰如以前得威爾 (Ch. Sainte-Claire Deville) 所主張，不與鋁素結合，而與矽素化合成正矽酸鹽，或亞矽酸鹽。其餘一部分，則如尖晶石之鋁鎂化合物、及雲母、電氣石、或如長石之鋁鎂矽酸鹽而存在。火成岩中之錳，與鐵有密切關係，兩者之比量，依鹼性岩及酸性岩而不同。

鹼性岩 (basische Gesteine)      1 Mn : 100 Fe

酸性岩 (saure Gesteine) 1 Mn : 30 Fe

酸性岩中亦有含鐵較多者，其兩者之比量 (Mn:Fe) 在 5~20 之間變化。

錳之初成礦物中，僅有二價之錳存在，絕對未發見二氧化錳 ( $MnO_2$ )，三價之錳化合物 ( $Mn_2O_3$ ) 似存在於某種石榴石中 (如貴石榴石 (Almandine))，但亦不多見。

初成礦物中所有錳素之最穩固且最特殊之狀態，乃其固溶態之二價化合物，即同相混合之狀態。純粹錳之化合物，在初成帶 (第八表第四熱力圈) 中不甚穩固，殆無疑義；縱令偶然存在，亦必受新分子組成之影響，而變成比較缺乏錳素之新礦物。

各種火成岩中雖含有錳，然據瓦辛通 (H. Washington) 之研究，其含量不超過 0.23% 以上。其對於一切火成岩之平均含量，約與 0.124% 相當，但其量實依產地而不同。如歐洲之平均量為 0.061%，北美合衆國則為 0.076%，即其例也。

然有時亦發見錳素集中之火成岩。據瓦辛通及克拉克之研究，巴伊亞 (Bahia) 馬拉卡斯 (Maracas) 產之變質火成岩，含有最多量之錳，約有 1.90% 云。惟此百分比亦不過暫定之數值，大



概必難達 2% 以上，無庸置疑。

火成岩中固溶態之礦物，尤其為錳集中之部分（此種礦物中錳多取代鐵之位置），其含量比含此等礦物之岩石中所含者更多，不言而喻。然確實分析之數值尚不充分，故可略分為二類：（1）最普通者含量約為千分之一，為缺乏錳之同相混合礦物；（2）他一類為含量百分之一以上，富有錳之同相混合礦物是也。第二類礦物，原可視如錳礦之亞種，如含錳角閃石、含錳輝石（blanfordite）等屬之。此種含錳造岩礦物，與吾人預料者相反，似普通均有其存在亦未可知。

火成岩礦物中含錳最多者為鈦矽酸礦。此乃複雜之鈦矽酸鹽，約含 9% 之錳（為 3.48-12.68% 之氧化錳  $MnO$ ）。此種礦物，普通在花崗岩脈及分漿帶發見之，有時亦為霞石閃長岩（nephelin syenite）之成分。

## 十二 表成錳礦及其生成

錳之表成礦物與初成礦物全異其狀態。蓋不僅有含錳之礦物存在，且此等礦物在表皮圍

(第八表第一行之2)最爲穩定。分布於地面附近之錳礦，不過數十種，其中分布最廣而最穩定者，爲初成帶中絕無之二氧化錳(軟錳礦(Pyrolusite or polianite,  $MnO_2$ ) )。

凡一切表成錳礦及其他錳礦，在水中或生物體中，若其分解物之環境無多變遷，則均變成將近純粹之軟錳礦，可存在於地面之風化帶(第八表第三行之6)。此種特殊狀態之軟錳礦，不甚穩固，徐徐變成含有多量鐵之含水錳礦。其最著者，如錳土(wad)及硬錳礦(psilomerane)，皆非單純之含水錳，前者多爲膠狀物或非晶質，後者屢成結晶體，而其化學成分，則依自然地理之條件，在一定範圍內變化。

錳之氧化物，其化學性各不相同。而地殼中存在之氧化錳，僅限於 $MnO$ 、 $MnO_2$ 、 $Mn_2O_3$ 三態。純粹時各呈特殊之色：一氧化錳之鹽類呈粉紅色；三氧化二錳之化合物呈黃色或紅褐色；二氧化錳之化合物呈褐黑色。一氧化錳在地球圈中，其作用常呈鹼性，與一氧化鐵( $FeO$ )、一氧化鋅( $ZnO$ )、一氧化鎂( $MgO$ )等同。此等氧化物之化學式及結晶構造，皆相類似，且屬同像，互相混合成固溶態，而形成同像混合之結晶。

二氧化錳和三氧化二錳之無水物，則與此相反，乃為無水之酸酐，與其他氧化物結合成複合無水物或鹽，此等化合物又自作成複鹽。例如二氧化錳可生亞錳酸鹽（ $\text{BaMnO}_8$ ），其酸根與亞錳酸  $\text{MnO}(\text{OH})_2$  相當。他一方面，又形成複合無水物，如  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{MnO}_2$  即  $\text{Fe}_2\text{MnO}_5$ ，此等錳鹽之化學式雖不定，但常可由錳土及硬錳礦中發見之。

由此等事實，遂致地殼中所有錳之歷史，頗呈混亂狀態。蓋同一礦物內，有原子價及化學性大異之錳原子共存故也。有時多量集中而為變成礦物，如錳礦石中之褐錳礦（braunite），其分子式與  $\text{Mn}_2\text{O}_8$  相當，一見猶如三價之氧化物。然其實非  $\text{Mn}_2\text{O}_8$ ，乃與四價錳酐  $\text{MnO}_2$  相當之亞錳酸  $\text{H}_2\text{Mn}^{\text{IV}}\text{O}_3$  中， $\text{H}_2$  被  $\text{Mn}$  取代而生之鹽類；即其化學式應為  $\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{IV}}\text{O}_3$  也。例如硝酸與褐錳礦作用，即足以證明此化學式之不謬：



即在褐錳礦中加硝酸，除生黑色沈澱之二氧化錳外，又生粉紅色之硝酸錳溶液。

又輝錳礦（hausmannite）為含有  $\text{Mn}_2\text{O}_4$  成分之變成礦物；此亦為正錳酸  $\text{H}_4\text{Mn}^{\text{IV}}\text{O}_4$  之

鹽，其分子式應為  $Mn_2^{II}Mn^{IV}O_4$  也。

此等錳酸與矽酸相類似，褐錳礦等常成爲  $MnMnO_2$  與  $MnSiO_2$  及  $FeSiO_3$  與  $FeMnO_2$  之同像混合物。

錳土及硬錳礦，可互相轉移變化。在天然水中，硬錳礦漸漸變成錳土。即錳土爲溼潤地方最穩固之表成錳礦；反之，缺少水分之地方，最穩固之表成錳礦，乃前述之軟錳礦。

所謂錳土，乃錳酸、錳酸錳、錳酸鐵等之水合物。多數錳土中含有錳酸鐵、錳鈣、錳鎂等之鹽類，又有一種性狀，能吸收磷、矽、銅、鋇、鈷等化合物。而其組成，則由環境之地理條件及生物條件等，頗有差異。

就錳土中之錳而言，屢與鐵同時存在。故鐵可作爲錳土之一種成分，同時，可用化學方法分離之，而爲含水氧化鐵（褐鐵礦、針鐵礦（limonite, goethite））。即此等氫氧化鐵，混合存在於錳土中者也。在錳土及含水氧化鐵（屢含有錳）中，錳及鐵之化合物，互相結合不完全，不形成連續的同像混合礦物，乃爲明顯之特徵。事實上，錳土中缺少鐵；褐鐵礦中之錳量亦甚微，與兩者中間成

分相當之礦物，實不存在。即令在兩者混合所成含鐵之錳土中，或含錳之褐鐵礦中，亦有此種傾向，僅有一種成爲主成分，乃屬常事。

含錳之錳土與缺錳之褐鐵礦，其生成條件不同，例如在同一湖沼之底，兩者決不共存。若環境之條件有變動時，已生成之錳土或褐鐵礦，互相變化，褐鐵礦可變爲錳土，錳土又可變爲褐鐵礦。即二者之間，有次列之平衡關係：

#### 含錳褐鐵礦 $\rightleftharpoons$ 含鐵錳土

地表之風化帶及生物圈，與鐵錳兩元素之主要氧化帶相當，兩者均取氧化物之狀態而存在。鐵常成爲含水氧化物，錳在缺少水分之地方，亦成爲缺少水分之氧化物，遂成二氧化錳。其生成後隨年月之增加，而兩者之性狀亦漸穩定，遂至互相分離而存在。

現在有多量之錳土，沈澱於大洋底或近陸之各處海底。在印度洋、大西洋、太平洋底，有錳土成爲結瘤，常多少含有鐵分，而其量則達數百萬噸以上。結瘤之分布，雖有斷有續，不相連成一片，而其面積互數萬平方千米；且在太平洋方面，屢見錳土結瘤與火山性堆積物共存於最深之洋底。錳土

之產出狀態，或成大瘤塊，或成小球，或在貝殼、骨片、岩屑等之表面結成薄皮。此等結塊，約含10%之錳；又據察楞澤 (Challenger) 探險隊之報告，謂海底之「紅黏土」富有錳，太平洋底之紅黏土中，平均含 0.76% 之錳云。

錳土不僅分布於大洋之深海底，即淺海底亦有其存在。然淺海底之錳土多含有鐵，有時鐵分比錳分更多，且其分布區域之面積不大。黑海底即有此種錳土；又北方之海洋，如巴倫次 (Barentz) 海、卡拉 (Kara) 海等，亦發見此種錳土之量頗多。其他海底，或亦有同樣之現象，惟今日之研究尚不充分，故不詳知。

錳之沈澱堆積，不必限於鹹水底。即在大冰原遺跡之多數淡水湖及沼澤底，亦發見錳之沈積物，例如英國之蘇格蘭斯干的那維亞 (Scandinavia)、芬蘭、俄國之西北部及加拿大等，皆與大冰原之分布有密切關係。然錳之沈積現象，無論現在或過去皆有之。如此沈積之錳，經過長年累月，其量已達數十萬噸以上。此種沈積物富於鐵分，例如就芬蘭觀之，全地平均不過含 9.7% 之錳。然一般所含之錳，不僅達 20%，有時竟達 50% 左右。此種鐵化合物，隨年月之增加，而錳之成分亦漸增，

經過長遠之年月，遂由副作用變成錳土。

又在溫帶之湖底、河流之漂土或沖積土、沼澤地之堆積物、大河谷之停滯水底等，亦起同樣之現象。如亞馬孫河谷，每年在氾濫地帶，繼續生成錳土及硬錳礦，經過相當時期，即形成可以耕種之礦床。

地面上由雨水及泉水之作用，亦有錳沈積而出。如地面之土壤、多雨帶之地下層、凍土地方之表土、南俄及羅馬尼亞之黑土帶、西歐之低溼地、熱帶（回歸線帶）之赭土區域（laterite）等，常有錳礦（錳土、硬錳礦、軟錳礦），有時其沈澱粒細微，遂成爲土狀，然其總量頗大，是即爲一般土壤中增加錳之由來。火成岩所含之錳量，不出2%，已如前述，而一般土壤中則比較多，竟含7%之錳。例如夏威夷有所謂火山性之黑色土壤，平均所含之錳，約與1%相當；多溼之熱帶及亞熱帶地方之土壤，少有含錳量達1%以上者。

如上所述，錳土之沈澱粒廣布於生物圈中。其粒之大，有直徑達十五釐米者，如深海底之錳瘤；是有細微至肉眼幾難認識者，如海洋底之泥土、俄國之黑土等是也。

錳土、硬錳礦、軟錳礦等表成礦物，形成大規模之錳集團。地球上有時在狹小區域內，竟集中  $2 \times 10^6$  千仟克之錳，蓋由此等表成礦物之富化作用所致。現在吾人所觀察之事實，在過去地質時代亦正同；在湖海之底，由此等錳礦漸漸沈積，以至形成水成岩層。其次漸脫離水圈，在水成岩內起繼續作用，即水成岩之硬化變質作用 (diagenesis)，成爲化學變化。漸達地表，錳土變爲軟錳礦，在第二熱力學分圈之深層中，漸失去氧素及水分，而生新礦物，遂出現結晶硬錳礦 (psilomelane) 碳酸錳 (rhodochrosite,  $MnCO_3$ )、水錳礦 (manganite,  $Mn_2O_3 \cdot H_2O$ ) 以及含二價錳之矽酸化合物等。同時，三價之氧化鐵被還元成二價之氧化鐵；氧化鋇 ( $BaO$ )、氧化鋅 ( $ZnO$ )、氧化鈣 ( $CaO$ )、氧化銅 ( $CuO$ ) 等，則成爲新生礦物之成分。在此種熱力學之環境中，溫度較高，又缺少氧素及水，故不適於生物之生存。

上述現象，在一切錳之表成礦物大集團中，有起於下部之傾向。此種礦床，往往含數百萬噸之純錳，且多在海成層中發見之。

錳之礦床，分布於各地質時代，其地質時代最新者，與現在湖、海、洋底之沈積物相似。外高加索



地方佐治亞之洽托里 (Tchiatouri, Georgia) 其第三紀中新統中部所有之礦床，因多少曾受變質之作用，故比較富於軟錳礦。又俄國南部尼可波爾第三紀漸新統之礦床，亦屬於此例。洽托里之礦床，有 1.5 米厚之錳礦層，佔 100 平方仟米之面積，即有數百萬噸之礦量。

古地質時代所產之礦床，一般曾受變質作用，往往難與現在所起之作用相比較。紐芬蘭之寒武紀礦床中，大部分之錳土塊瘤，由菱錳礦 (rhodochrosite,  $MnCO_3$ ) 變成，然在古代礦床，仍與現在生成進行中之礦床相類似。此種礦床，原生於淺海底，其後起大變質，發生矽酸礦，往往有碧玉狀之礦物存於其間。北美華盛頓奧林匹克山 (Mt. Olympic) 之侏羅紀礦床中，亦有同樣之矽化現象，二價錳成爲特殊矽酸礦，即黃矽錳礦 (bementite)。變質之程度更進步，則成爲富有鐵雲母（雲母狀赤鐵礦）之結晶片岩；挪威及巴西，即有其實例。此等片岩尙含有 8.8% 之錳，又由副作用，變成不含鐵之錳礦。

上述一切錳之礦床，皆含有鐵。寧謂錳之集中，常有起於同樣成因之鐵礦（褐鐵礦）中者。

法國洛林 (Lorraine) 及刻楚 (Kertsch) 之褐鐵礦（一部分爲綠泥石），爲鐵集中最顯著

之地。其中亦含有錳，如刻楚鐵礦內約含有1-2%錳；多時達6-7%，甚至有含26%者。由此計算而觀之，刻楚鐵礦床所含之全錳量，當在數千萬噸以上。

錳之表成礦物，不限於結核狀之錳土及硬錳礦。在地球表面之生物圈內，或成皮殼，或成斑點，所在皆是；又常見有呈薄膜狀之樹枝狀錳土，實為缺水之硬錳礦及軟錳礦。此等現象，極為普通，欲探索之，極易入手。然此種樹枝狀物（*dendrite*）實非結晶，其生成恐與生物化學作用有關係，由毛細管現象，遂成此種形態。而其結晶形態，則為副作用所致。在沙漠地方，由細塵、風砂、結露等之複雜作用，致砂礫片表面，屢屢包被一層褐色乃至黑色薄膜，頗富於錳分。此乃所謂沙漠漆（*wusten-lack*），蓋細塵及其中所含之錳被風吹動，遇砂礫表面之露，又被吸收，即生此物。

在潤溼之亞熱帶地方，亦有同樣之現象；如美洲、印度、澳洲等之河流中，砂礫吸收流水中之錳，亦成含錳之皮膜。又在熱帶之半乾半溼地方，當生成赭土之際，表土富於氫氧化鐵，其中亦含有硬錳礦及軟錳礦。

如上所述，在露天生成之氧化錳，地球上各處皆見之，有成為數十萬噸之錳礦床者。此種礦床，

多與含碳酸錳之石灰岩之風化作用有關係，或由水溶液以集中碳酸錳，其規模一般雖小，然其分布則頗廣。例如北美洲最普通之錳礦，即屬於此。

然此種礦床，不僅與石灰岩有關係。同樣之副作用風化現象，在黏土及砂層中亦見之。此等礦床，原來係海底之沈積物，因受其後之地質變動，又受風化作用，故第二次再集中而成。例如北美阿肯色省，有隨細砂岩 (novaculite) 而生之錳礦床是也。

在生物圈中，水圈及陸圈之風化帶等，其理化學條件相異之熱力學分圈內，錳之產出狀態亦與上述者同。即無論何時，皆起集中作用，其純粹之組成，無論就量或就質而言，為深地層中決不見之現象。其最後生成之礦物，仍為錳土及硬錳礦，前者生於水中或水分多而生物質豐富之環境中，後者則生於水分及生物質不過多之陸地上。

但此種自然地理之條件，決非一定不變，實刻刻有變化。其變化之結果，遂使錳在吾人之周圍，又開始第二次循環。已失水分之錳土變成軟錳礦；反之，浸入水中之軟錳礦，又復變成錳土，其關係如次：

## MnO<sub>2</sub> → 錳土

此種變化之途徑究如何？風化帶及水底之集中錳，究爲何力？其與他種礦物分離而成純錳礦，究因何而起？

此等疑問，尙無一定之解答。科學上之見解雖尙不足道，各家之學說雖尙見未一致，然對於集中錳之地球化學作用，其影響最顯著者，實爲生物及水二要素，已彰彰明也。

水之作用，就一方面言之，與錳離子及氧化物之化學作用有關係，就他一方面言之，溶解有游離氧素之地表水（淡水及鹹水），實有重要之意義。所宜注意者，地球圈（生物圈即岩石圈之表面、氣圈之下底、水圈）內之天然水，常時充滿生物質，故在此圈內所起之化學作用，事實上大部分受生物之化學性所支配。

錳土之生成，例如水底或陸上溼地所生之結核錳礦，多認爲生物化學作用之結果，然亦有否認之者。莫利徐（H. Molisch）、勺勒（Scholer）、查克孫（D. Jackson）、拜葉林克（M. Beijerinck）、培菲里夫（B. Perffjeff）、布刻威次（W. Butkewisch）等生物學者及化學者，布卡南（J. Bu-

chanan) 索可洛夫 (N. Sokoloff) 馬雷 (J. Murray) 菲里比 (E. Phillippi) 薩莫洛夫 (J. Samoiloff) 替托夫 (A. Titoff) 等礦物學者及海洋學者，所行之觀察及實驗，皆證明上述見解有可能性。除生物質之外，任用何種說明，均難與觀察之事實一致。倘更加精細之研究，所得結論，當可適用於大規模之作用云。

就某種意義而言，微生物實為能之中心。蓋微生物吸收太陽之輻射能，由生命作用，使其變形而蓄積於體中。此等微生物在地球上，呈現最大規模之地球化學作用。在錳之地球化學史上，發生根本變化者，其原因亦在此等微生物。

錳在生物界佔有重要之位置，又為不可缺之物，其關係經多年之大研究始漸明。十八世紀末葉，瑞典化學者社勒 (C. Scheele) 發見植物體中有錳存在；至十九世紀，俄刻林 (Vauquelin) 在人體中發見之；又符次 (F. Wurzer) 及其他學者，則發見動物體中有錳。然此種長年累月研究之結果，加入科學之領域，則至現世紀始告成功。蓋當時對於生物化學成分之概念，以為僅由少數特殊之所謂有機元素以構成，縱令經過數次之觀察研究，然因此種概念先入為主，對於觀察所得之

結果，竟未一加顧盼。及十九世紀始漸打破此種先入觀念，而其功則端賴次述諸學者之實驗觀察焉。

即十九世紀有索修爾、卡拉多立 (G. Carradori)、符次薩左 (Sarzeau)、薩爾姆福斯特馬 (Salm-Forstmar, Fürst zu)、福罕麥、柏薩涅 (E. Gorup von Besanez)、勒克勒克 (D. Leclerc)、但寧頓 (F. Dunnington)、莫斯孟 (E. Mausmené)、格利菲司 (A. Griffith)、匹恰德 (P. Pichard) 等學者；現世紀有柏特蘭 G. (G. Bertrand)、賈丁 (F. Jadin)、阿斯特拉克 (Astrac)、布拉得里 (H. Bradley)、烏斯賓斯啓 (E. Uspensky)、菲利普斯 M. A. (M. A. Phillips)、衛斯忒 (D. Wester) 等學者，皆為研究此問題之主要人物。最近尤其以柏特蘭 G. 之研究甚深，致錳在生物界之效用，有別開新生面之觀。即在今日，錳有數百萬噸之量，在生物圈生物質中出入不息，演成生物化學的移動現象云。

生物質所含之錳量，據今日為止之推定，平均最低限度有  $10^{-3}\%$ ，或已達  $10^{-2}\%$ ，亦未可知。

植物質固常含有錳，而其含量平均為千分乃至萬分之一（ $n \times 10^{-1} \sim n \times 10^{-2}\%$ ）；動物質之含量，則僅十萬乃至百萬分之一（ $n \times 10^{-8} \sim n \times 10^{-4}\%$ ）而已。然此種平均值，不足以示錳對於生物之重要關係，惟對於分布甚廣、影響較均、之某種生物，則含量較大。此種生物之研究，雖尚不充分，然含錳量達1%之實例亦不少。如 *Zostera maritima* 即屬於此例，其對於海灣之經濟關係及新陳代謝機能，往往甚大。此外地衣、蘚苔類、菌類及其他陸生植物，亦不乏同樣之例（如細菌類即是）。

某種生物，如西歐所產之菌類，即攝取錳作營養物。

然亦有更富於錳分之生物。如 *Crenothrix* 及 *Leptothrix* 等生物羣，恐含有6~7%以上之錳。此等生物之研究，雖尚不甚充分，然地面淡水中生成錳土時，實有重要之功用。

以前有人主張謂海洋底鹹水中生成錳土時，亦受微生物之影響，近來海洋學及地質學進步，已確認其不謬。此種微生物，據威諾拉茲基（M. S. Winogradsky）研究，知其與鐵細菌近似，為無機營養（autotroph）之生物云。其生活所需之能，乃在使二價錳氧化成三價錳而得之。其他尚有

拜厄林克之錳菌 (*bacterium manganicum*) 等生物，在其體內，有使碳酸錳氧化之能力，但其研究亦尚不充分。此等生物生息於土壤中，對於表成錳礦之生成，有大影響無疑也。

上述事實，即在高等植物中，所謂錳生物，亦不能加以否定。例如 *Carex hirta*，若使其在富於錳之土壤中生育，則可含比較多量之錳（灰分中有 7.9% Mn）。

然錳菌之作用，已受多數人之注意，故如初成含水錳礦之成分有差異，含鐵錳土及含錳褐鐵礦之生成等，其原因皆謂析出之微生物有差異所致。鐵細菌可利用錳以代鐵，同樣錳細菌亦可利用鐵以代錳。

上述細菌所起生物化學的反應，在錳之地球化學史上，甚為重要。微生物使一氧化錳 ( $MnO$ ) 氧化，生成氧素更多之二氧化錳 ( $MnO_2$ ) 及三氧化二錳 ( $Mn_2O_3$ ) 等。至於其他天然作用所起錳之氧化現象，雖頗顯著，然亦常與生物質有關係。假定大氣中之氧素溶解於水，在常溫時，是否可使二價之錳再氧化，尚屬疑問。然如臭氧及過氧化氫，為強氧化劑；此二種氧化劑，乃常利用生物製出之游離氧素而生成，且常屬於廣義的表成礦物。而其生成之原因，則在特殊條件下，如紫外線、放電



作用、放射能作用及生物化學作用等，皆與有力焉。尤其是過氧化氫，由生物化學作用而生成，乃確定不誣之事實。

此種地球化學之氧化作用，與錳之生理作用，有極密切之關係，觀下述事項可知之。

曩時柏特蘭G.證明生物中氧化酵素(oxidase)之構成、氧化作用、及傳遞氧素等，錳實有重要之使命。同樣，地殼上生成表成錳礦時，常吸收氧素。此等礦物，反復循環演變，漸入於地殼深部，常將地表之氧素帶至深地層中，遂失其氧而還元成二價之錳。

鐵亦如錳，呈同樣之現象。且鐵不僅在生物體中有種種作用，即對於地殼之機構，亦負有傳遞氧素之使命。

地殼上最重要之氧化作用，僅由生物體及放射現象行之。其氧化度惟生物圈最高，極富於氧素之物質，僅存在於生物圈內。過氧化物之存在，亦限於生物圈。蓋生物質所含之氧，較岩石爲多，可謂之爲氧化物。

生物質對於錳之地球化學史，負有重要之使命，使其全變成錳礦，生成富於氧素之礦物。所謂

錳生物，尤其是細菌，其使命實甚重要，全地球上多數地球化學作用皆賴之。

錳之變化經過，雖屢次有人欲利用其鹽類及化合物之可溶性差以說明之，然此種觀念實不充分。不過水對於錳之歷史，其作用甚為重要，故研究此種問題時，不可等閑視之。

二價錳之鹽類，可溶於水；反之，富有氧素之氧化錳，幾不可溶，此乃極重要之事實。故錳之化合物隨氧化進行之程度，其在地殼中之移動性亦漸受限制；反之，還元作用愈進行，則移動性愈增加。凡化學元素在生物圈內移動，其重要原因有二：一種原因即生物，他一種原因即天然水。生物所需要之化學元素，仰給於其他生物、空中或土中之細塵、擬溶液 (pseudo-solution) 及水溶液等，就中最重要者，為水溶液及擬溶液。

地上一切水中，雖皆有二價錳離子 ( $Mn^{2+}$ ) 存在，然海水中存在之量則極微。海水中所含錳之定量法，尙未成功；據馬雷及愛凡 (R. Ivin) 之實驗，謂錳之存在，似以濾紙上殘留之部分及懸濁液中為主，彼等蓋未考慮生物之關係。然海洋底泥土內之水中，實溶有錳。

河流水中所含之錳量，大略一定。據馬雷計算，河流每年運至海洋之錳 ( $Mn^{2+}$ )，其總量達  $7.8 \times$

10° 仟克。據克拉克之新計算，其量縱令比馬雷之結果減半，而運入海洋中之錳量仍甚大。照此比例，經過數世紀之後，海水中所含錳之濃度顯有增加，固不言而喻；然至今日，此種錳之集中形跡，尚難認識。蓋此種離子，一部分常被生物吸收，他一部分常成錳土以沈積於海底故也。同樣，淡水地方、湖沼及地下等處，亦反復起相同之現象。

此種現象之根源，尙未明瞭。在河流及湖水中，錳似成爲腐植酸鹽（humate）溶液，卽爲溶解狀態之複雜有機化合物而存在。然此種腐植酸鹽，非真正之溶液，乃膠狀溶液之一種；故錳化物之沈澱，可視爲由膠溶液變成不溶性之凝膠體（gel）。芬蘭之學者阿尼俄（B. Arnio）、阿相（O. Aschan）等，曾研究可溶性腐植酸，說明湖沼中所生之含鐵錳土及含錳褐鐵礦，卽由此種凝結作用而成云。卽其生成原因不必在生物，惟生物能生必要之腐植酸，卽足以達目的。蓋生物以變相之方法，使錳成凝膠體，而凝膠體則常集中於生物體之周圍。在熱帶河底，亦可見同樣之現象，其砂礫表面所包之錳皮，亦由此種關係以生成。澳洲苦因士蘭地方，在水中使錳集中者，卽地衣類及藻類是也。

然據著者之意見，則上述芬蘭學者之說，無普遍的重要性。蓋錳土及褐鐵礦之生成，細菌之影響最大，已毫無疑意。所謂「腐植酸」自身之化學結構尚不明，其可承認者，惟其根源在生物一點而已。

無論表成水、變成水、或初成水中，皆常含錳原子。其根源蓋由礦物分解或生物破壞而來。礦泉又將深地層之水運出於地面。

就此等現象而言，有最顯著之二特徵：

(1) 天然水中所含錳之濃度，比生息於水中之生物體所含者小。

(2) 天然水中溶解之錳量比鐵量多，其比例常較地殼中所含錳鐵之比例大。

礦泉中之最富於錳者，如美國密蘇里省 (Missouri) 之厄克色爾 (Excelsior) 泉，即其一例。據馬孫 (W. Mason) 之研究，此泉水中，含有  $4.5 \times 10^{-4}\%$  之錳。河流中所含之錳量，雖比此甚小；然如堪薩斯省之某淡水泉中，據揚格 (C. Young) 氏研究，其所含錳量達  $4 \times 10^{-4}\%$  云。至於湖沼之沈積含錳氫氧化鐵及錳土者，其水中所含之錳，則比此更多；如荷蘭厄得汶之水中，則含錳達

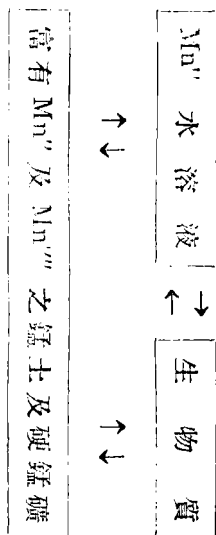
$1.14 \times 10^{-3}\%$ ，即其一例。然普通天然水中所含之錳量則甚少，大約在  $n \times 10^{-5} \sim n \times 10^{-6}\%$  以下。植物體中所含錳之濃度，約有  $n \times 10^{-1} \sim n \times 10^{-2}\%$ ，已如前述。動物體中所含錳之最小濃度，與天然水中之最小量相近似。要之，生物所含錳之濃度，常比原料的天然水大。

淡水中所含之錳，大部成酸性碳酸鹽而存在。按二氧化碳（俗稱無水碳酸）幾常與生物有直接關係，可視為生命之產物，故上述事實，頗有重要之意義。但天然水中的錳，除此種酸性碳酸鹽而外，其餘部分，似與  $\text{SO}_4^{2-}$  及  $\text{PO}_4^{3-}$  或腐植酸等結合而存在。

天然水中，即淡水、鹹水湖、礦泉中所有鐵與錳之比例，與地殼中所有者不同。天然水中所含之錳量，有時特多，例如西伯利亞特蘭斯貝加爾州及北美之礦泉等，其所含錳量常超過鐵之量。縱令此等礦泉可視作例外，但天然水中鐵與錳之比重，若與水通過之岩石中所含者比較，一般仍以天然水所含之錳量較多。蓋天然水能溶解岩石中之錳與鐵，而錳較易溶解，故有此結果；要之，地面上所見鐵錳之分解現象，其預備工作，實由天然水任之。

錳之表成礦物，非全不溶性，已屬明瞭之事實，故一部分之錳土及硬錳礦，成水溶液而存在，固

無疑義。其作用之機構雖尙未明，然與高價錳之還元有關係，而此種還元作用，則常在富於有機物之環境中發生。此爲生物化學的還元作用，恐與硫化物、氮化物、或鐵之還元現象相同，亦未可知。觀上述一切，可知錳與表成礦床之互相關係，得以第二次地球化學循環表示之。



結局，大部分之錳原子，在生物圈內及水成岩內，集中成爲局部分離的錳礦床。其結果母岩自身所含之錳量寧有減少，據克拉克研究，石灰岩中僅含  $4 \times 10^{-2}\%$ ，砂岩及黏板岩（含黏土及泥灰岩）中則更少。此種事實，與初成岩（火成岩）中錳之分布狀態正相反對，在初成岩中，錳之集中成礦床者甚鮮，然其岩石全體之總量則比較大。

## 十三 變成礦之錳及錳元素循環系

地殼之變成帶，爲表成及初成兩極端之中間漸移帶。故錳之變成礦物，亦位於表成及初成二者之間。此等礦物，前已述之；今僅述少數概念如次。變成礦物之數甚多，熱力學第三圈之上層，雖尙有  $Mn_2O_3$  及  $MnO_2$  礦存在，然其一部已還元成一氧化錳 ( $MnO$ )。此帶之下層，幾完全還元，已無二氧化錳存在，不過有少量之三價錳 ( $Mn_2O_3$ ) 成爲複雜礦物，在某種尖晶石及矽鋁化物（綠簾石及石榴石類）中可見之，然其量甚稀。

此種變成礦物之根源，爲海中之沈積物，已如前述，而以集中於表成礦床之底部者最爲普通。變質岩內，往往有鐵雲母片岩（含有雲母狀赤鐵礦之結晶片岩），形成大規模之礦床；據服格特研究，謂其成因，乃爲湖沼或海底沈積之鐵礦及錳之變質物，其見解可謂至當。

錳之變成礦物，種類甚多，觀此等礦物有易變質之性能，實爲富有興趣之問題。此種礦物變成碳酸鹽、單矽酸鹽、複矽酸鹽、單水錳礦、複水錳礦、三價鐵化合物、磷酸鹽、砷酸鹽、鈎鹼鹽、鈦酸鹽等新礦

物，每年皆有人發表研究報告。凡此等變成礦物，非在極特殊之條件下，則皆不穩定。

由造山作用，地質構造的變動，或剝削的變化等地質現象之影響，此等變成礦物上達地面時，早不能保存其原形，已變成硬錳礦、錳土、軟錳礦等表成礦物，同時一部分錳溶解成水溶液，以至入於生物體內。

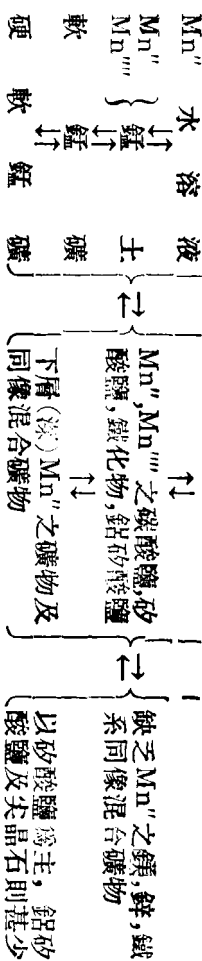
反之，又由造山作用及地質變動所生之變成礦物，埋入深地層之岩漿圈內時，此等礦物亦不能保存原形，遂改造其分子構造，而錳原子非溶解於他種礦物中，則不穩定，於是遂生成同像混合礦物，其所含錳量，比變成或表成礦所含者甚少。

此種事實，與歷來礦山工人所觀察之結果一致，即錳之礦床，隨深度而減少。綜合此等錳之地球化學史，則主要地球化學的循環，可表之如次：

### 錳 之 循 環







錳原子在深地層（即初成帶）、中地層（即變質帶）及生物圈（即表成帶）三地帶間，反復循環移動，互數百萬年而不息。此種原子之移動，乃由地質現象所生；而錳原子在地殼上熱力學各分圈內，常形成分子之新集團。

地殼之全部物質，大約有 39.98% 以上，其一切化學元素之分布，幾皆呈上述第一次化學循環；錳不過其中之一例而已。

然此種循環作用，亦未必支配各化學元素之全量。即就錳而言，其一部分游離原子，與鈣、鐵、矽等其他元素結合，不起錳之循環化學作用。此種部分之錳，即分散狀態之原子是也。

勒那德及克拉特研究磷光體及其光譜，不問原料如何，任從何種礦物精製分離之鈣分中，知

其有與鈣之  $n \times 10^{-3}\%$  以上相當之錳，與其他金屬元素共同存在。彼等之研究，雖尚有再行檢驗之必要，然假定今後之研究，果確定彼等之結論，則天然鈣化物中所含分散狀態之錳原子總量，可達  $n \times 10^{14} \sim n \times 10^{16}$  公噸，實不可忽視。此種結果，縱令將來之研究有所改訂，但天然碳酸鈣中所含分散狀態之錳量，事實上甚大，當不至有大更改。且分散狀態之原子，不限於上述之錳，如鐵之初成礦物、某種表成矽酸鹽、初成之鋁矽酸鹽等，皆可見之。近年來據瓦特孫（T. Watson）、俾耳德（R. Beard）及斯太革（G. Steiger）等研究，凡紫水晶、紅水晶皆含有  $8.6 \times 10^{-5} \sim 4.1 \times 10^{-4}\%$  之錳，其量與天然水中所含者堪相比擬。

分散狀態之錳原子，似常與地球化學之主要循環無關係，亙萬古而不變。即此等原子追隨鈣、鐵、矽素等之地球化學史，非普通之化學所能使其分離，即用實驗室之分析法，亦不能達分離之目的。分散原子之歷史，如大部分錳所起之可逆化學反應，不能用以說明之。

此等分散原子之地球化學史，極為特別；地球上所有元素之歷史，與此種分散現象之關係，甚為重要，以下所述事項，亦往往論及之。

## 第四章 地球化學循環之能量

### 十四 地球化學循環現象中所有之能量

如前所述，主要循環現象中最值注意者，爲化學元素之移動，即化學元素在各地球分圈內變遷，其進行雖緩，而循環作用則永無止境。其移動之原因，以地質現象爲基礎，而各種能之作用爲其根源。

欲研究此問題，當先決定元素移動之界限。究竟元素是否常留存於地球分圈之範圍內？地球分圈之境界又如何？皆爲應研究之問題。察化學元素在可逆現象之範圍內，常欲回復其最初之狀態，已屬明瞭之事實。故化學元素決非消滅，實常留存於可逆現象所發生之區域內。

此種區域之界限，固難精確決定。然就實際之目的而言，在相當精確之程度內，欲決定其境界，

亦非難事。尤其是上方之界限，比下方深地層之界限甚為明顯。

法國氣象學者泰色朗多波爾(L. Teisserenc de Bort)在現世紀初期，始分氣圈為對流圈(troposphere)及成層圈(stratosphere)即在大氣中達某高度(海面上約二仟米)以上，則大氣不起對流現象，而有等溫氣層存在。上方成層圈中之大氣，與地球表面上物質之移動幾無關係；此氣圈與地球表面間，雖不致絕無物質之移動，然其交換作用實極緩。當考察各地質時代時，此種徐緩現象，雖不可漠視；然現在吾人僅論化學元素之主量移動，則此種交換作用之影響極微。故吾人現以對流圈為地球化學作用之上方境界，亦無不可。據近年來之測定，對流圈之厚度，赤道與兩極不同，大陸上又與海洋上異，似難認其為一定不變，但大概為 9-13 仟米。

主要循環之下方境界，則比比更不精確。

所謂地殼之下境界，即測地學者所主張之重力補償面或地殼均衡面(*la surface de compensation; surface isopiestique; surface isostatique*)是也。此表面以重力分地球為二部分，在此面上方，同一水準線內物質之比重，雖有多種多樣，而在此面下方之深部，則比重幾皆相同；換

言之同一深度內所有物質之比重，幾無大差。除比重 1.031 之水圈外，試比較岩石圈內岩石之平均比重，其差普通未超過 5%，間或有少數與平均值比較，不過偶差 10% 而已。

觀上述事實，地殼深層中之現象，愈可簡單化，凡同一水準面（與地心成等距離之地圈）之地質，有相同之比重；換言之，深度愈增，同心層圈愈有規則，各層圈之物質愈有相同之比重。

據最近推斷，地殼均衡面之深度，大約有 50 乃至 80 千米云。

但就吾人之研究而言，此種下方境界尙嫌過深。任何地質現象，不獨不能將此境界下之物質移至地面，以入吾人之眼，即比此更淺之地層中各物質，亦不能使吾人得而見之。如探礦所鑿之坑，或採石油所鑿之井，在海而下未超過 2 千米（現在最深之油井有達 3,071 米者）。火山或地震現象之根源，據推定亦不過地面下 150,000 千米之範圍；溫泉或放射出之氣態物質，亦由同樣之深度而來。岩石中所有之空隙，在 10,000 千米以上之深度，即不存在。惟此種深度之推定，尙大有疑問。即就造山作用而言，謂其根源甚深，殊難認其必然也。

近來此方面之見解，大有變動。他一方面，地殼中各性狀急變之深度，即花崗岩圈下限界之深

度，比歷來所推定者甚淺，大約爲 16-20 仟米。所謂花崗岩圈，不類似球面，其下境界，恰如地球表面所起不規則之起伏狀態。即在大洋底部，花崗岩之下境界甚淺，或大洋底無花崗岩存在，亦未可知；反之，在大陸底部，則其深度頗大。

又據地震學之研究，地震之根源，大約多在地面下 8 仟米之深處，此乃一九二六年俄爾德罕 (R. Oldham) 之推定，至於有人推定之 34 仟米，則甚罕見。然所謂深層地震，或忒那重圈地震 (Bariseismen, H. Turner)，則爲地下深層所發之地震，其中心深在 200 仟米，震動之上下範圍約爲 100 仟米云。

地震根源之深度，對於地殼之構造問題，固屬重要，然對於上述地質之交換移動問題，在比上述範圍更深之部分，由現在科學論之，難認其與化學元素之循環有關係。

蓋化學元素所起交換現象之下方境界，實存於花崗岩圈，其下部之玄武岩圈，僅大洋底及大洋附近之陸地，與此現象有關係。

玄武岩圈之黏稠性固甚強，但亦微有流動性，其中所有物質雖亦參與化學元素之移動，然不

過限於某時期。自此以下更深之層，則已無交換作用之形跡。

玄武岩圈之下帶，據推定有橄欖岩帶 (peridotite) 或輝榴岩帶 (eclogite) 存在；該圈之溫度甚高，約有  $1000^{\circ}\text{C}$ ，且恐其尚在此種程度以上。

由是觀之，化學元素之移動及循環作用，其範圍僅限於地殼之表面部分，其深度未超過 10 仟米。

試離現在之狀態，就過去各地質時代而觀其發生之造山作用、褶曲作用、地塊衝動等，在地下甚深之部分，亦難見有化學元素移動之象徵。而此等地質現象及元素循環作用，皆起於同深度之範圍內。

要之，地球化學的循環，為地球表面之現象。地球內部，一般似無此等作用存在。

此種結論，不僅元素自身之循環如此，即隨各地質時代所生之能量 (energy)，亦有同樣之關係。蓋大部分之能，或全部能之移動循環，亦限於地殼表面也。

地質現象所有能之根源，種類甚多。其根源雖可大別為三，然與其就一般考察而區分之，不如

謂其互相之關係甚深。第一爲宇宙的能 (l'énergie cosmique) 卽太陽能；乃地球化學現象中最顯著之原動力。第二爲行星的能 (l'énergie planétaire) 此與地球史及其構造有關係，稱爲地球的內力；第三卽構成地殼物質所有之內力 (l'énergie intérieure de la matière) 是也。

近年來吾人對於此等原動力之見解，大有變化。就中如地球內力（行星的能），在前世紀科學界之假說及概念中，雖佔甚主要之位置；然其對於地殼現象之影響，則有漸被輕視之傾向（如造山現象及火山現象等，近來多用放射能或其他原動力說明之）。

地球內力又可大別爲二。卽（1）爲地球之重力；（2）爲地球創造時所餘存之宇宙能。

據拉普拉斯之假說，地球初呈白熱狀態，漸漸變冷以至於現狀。當其變冷之際，表面漸生凝固之皮殼；而彼時之地球，則較現在之地球甚大。地球變冷放熱，溫度降低，其中心核隨之收縮，則最初凝固之皮殼，起破壞及曲褶現象，乃當然之結果。根據此假說，則凡各種地質現象，如地殼表面溫度甚高，火山現象，熔岩流動，結晶片岩到處生成，地殼愈深溫度愈上昇，造山期間地層曲褶以及山脈之生成等，皆可得而說明之。



然此等現象，漸由他種說明爲之佐證。十八世紀科學界風行之見解，例如美蘭（J. d'Ortois de Mairan）布封（G. de Buffon）柏利（T. S. Bailly）等說明氣象現象及氣候現象時，認地熱甚爲重要；而此種見解，至十九世紀初葉，尙見流行。如法國者學認夏季之太陽熱，與地球深部所來之熱之  $1/29$  相當，冬季則與其  $1/400$  相當等，卽其一例。及法國物理學者兼數學者傅立葉（C. Fourier）出，始指示當時流行假說之謬誤，綜合多數事實，然後確立理論上之推定。

由地球深部傳至地表之熱甚微弱，對於氣象的現象，難認其有關係；其主要原因，實爲太陽之輻射熱。火山現象，非由吾人所知之深地層所發出；熔岩之根源，在大洋底下數仟米之深部；要皆不過爲地殼表層之現象而已。又結晶片岩非地球最初之假定凝固皮殼，乃與水成岩或火成岩之變質物相當。

地殼之大規模變形，及其運動之原因；又此等現象與地皮地心收縮之關係，以及地下增溫率之關係等，尙成疑問；然要之此等關係，與其稱爲地球現象，寧謂其爲表層所起之地殼現象，較爲恰當。地下增溫率，愈深愈顯著，在地下  $10-22$  仟米深度，已達  $100^{\circ}\text{C}$  以上；據推定，在某條件下，可達

矽酸礦（構成地殼之成分）之熔點而上述各現象，應與此種增溫率有關係。

誘起此等地質現象之熱，謂其來源為創造地球時所殘留之宇宙熱，殊鮮根據。反之，此種熱源之起因，恐大部分與地球之化學構造及原子性狀有關係。

前世紀末葉，柏克勒爾（A. H. Becquerel）發見物質之放射能，至現世紀因而發見能之根源。蓋其根源即為原子能，而游離狀態之放射能，廣布於吾人之周圍，其影響所及，足以說明已知之地質現象，且無向創造地球時以推球力源之必要。

自此發見之後，遂使地質學者有變更基本概念之必要。據對那（J. D. Dana）、亥姆（A. Heim）、修斯（E. Suess）及其後諸學者之研究，在長久期間，認地質現象之原動力，乃為地球心核冷卻收縮之作用，及由此作用所誘起之地表側壓（tangential or lateral pressure）。地殼之曲褶、斷層、山脈、斜地（Geosyncline）等之生成，大陸、大洋、盆地之構成等，皆可用上述概念以巧妙說明之。然事實上地殼中所起某種放射元素之蛻變，發生極大之熱量，認其為上述各大規模地質現象之原動力，已甚充分；而歷來主張之地球徐緩冷卻收縮說，或主張地球曾為熔融狀態之假說等，皆

無必要，故此種概念，完全可以廢棄矣。

吾人身處今日，亦猶百年前古人際遇科學轉機之狀，蓋氣象學及氣候學的現象，古時以爲其起因在地熱，至當時始確知太陽熱爲真正之來源，而廢棄地熱說，與今日廢棄地質現象起因於地熱之情形相似。更可注意者，太陽熱自身之根源，亦在放射現象之原子性狀，實爲重要之問題。

如上所述，地球內確實存在之力，僅有重力而已。就水成岩之堆積現象，材料之移動，氣水之運動，地殼之滑動及衝上運動等而言，重力亦與地球化學有關係，然對於地球化學的循環作用，時時變新之現象，殊非根本重要之原動力。

地球化學的循環現象，其原因何在，無人由重力以求之，要之，與原子放射能及宇宙力（太陽能）有密切關係，不待言也。原子能不僅表現成爲地熱，且在深地殼中，事實上有熱至  $1000^{\circ}\text{C}$ . 之矽酸礦岩漿存在。此種能蘊藏於岩漿、深層初成礦物及深層變成礦物中，而此等礦物分解成爲表層變成礦物乃至表成礦，遂放出其蘊藏之熱。如是放出之熱，變成運動力，遂生地球化學的循環現象。此等原動力，除鈾、釷、鐳 (ionium)、鐳 (protactinium)、鉀、銣 (rubidium) 等之外，恐尚因某種元

素（與上述各元素無關係）之繼續蛻變所由來也。

宇宙之能，普及於宇宙空間、星辰、星雲、隕石、宇宙塵，又由太陽以達於地球。就中太陽之能最爲重要，其餘之宇宙能，幾可不必加以考慮。然太陽以外之宇宙能，在地質時代，或有意外之重要作用，亦未可知，太陽自身之能，似亦與其他星體有關係。現今所當考慮者，惟有太陽之能，其他天體之能，不過假說而已。

就地球化學之見地而言，太陽能可分爲三種：即紫外線能、熱線能及生物所吸收之能是也。在地球化學之循環現象中，最重要者爲生物所吸收之能。

生物質可視爲活性狀態之物質，不外爲太陽熱之蓄積體。生物質吸收太陽之光熱，變成化學能，遂成爲分子移動之主要原因。

故地殼非僅爲死物質之大集塊，又由活性狀態之物質作媒介，使地殼中之原子繼續移動不息，以營循環作用，實爲極複雜之機構體。

