

地震流体地球化学

SEISMIC FLUID GEOCHEMISTRY

◎ 杜建国 李 营 崔月菊 孙凤霞 著

Jianguo Du Ying Li Yueju Cui Fengxia Sun



地震出版社

地震流体地球化学

SEISMIC FLUID GEOCHEMISTRY

杜建国 李 营 崔月菊 孙凤霞 著

Jianguo Du Ying Li Yueju Cui Fengxia Sun



地震出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

地震流体地球化学/杜建国等著. —北京:地震出版社, 2018. 9

ISBN 978-7-5028-4981-8

I. ①地… II. ①杜… III. ①地震-地球化学-地震观测-研究
IV. ①P315.73 ②P59

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2018) 第 214045 号

地震版 XM3605

地震流体地球化学

杜建国 李 营 崔月菊 孙凤霞 著

责任编辑: 张友联

责任校对: 凌 樱

出版发行: 地震出版社

北京市海淀区民族大学南路 9 号

邮编: 100081

发行部: 68423031 68467993

传真: 88421706

门市部: 68467991

传真: 68467991

总编室: 68462709 68423029

传真: 68455221

专业图书事业部: 68467982 68721991

<http://www.dzpress.com.cn>

经销: 全国各地新华书店

印刷: 北京地大彩印有限公司

版 (印) 次: 2018 年 9 月第一版 2018 年 9 月第一次印刷

开本: 889×1194 1/16

字数: 475 千字

印张: 17.75

书号: ISBN 978-7-5028-4981-8/P (5684)

定价: 120.00 元

版权所有 翻印必究

(图书出现印装问题, 本社负责调换)

序 言

流体地球科学是研究地球流体的来源、性质、分布、赋存状态、运移及其对固体和环境影响的学科。流体地球科学的研究对象包括大气圈、水圈和固体地球内部的流体，从粘滞系数为零的高空大气到流变的固体岩层。狭义流体地球科学的研究对象主要是固体地球内部的流体。地震流体地球化学主要研究地震孕育发生过程中伴生的各种流体地球化学变化以及流体与地震活动的关系。

流体来源涉及地球元素起源。地球起源的一种假说是“宇宙膨胀”，该学说认为 150 亿年前，自然界的物质都集中在一个很小的区域内，后来在一次称之为“大爆炸”的事件中炸开。爆炸后瞬间的温度可能高达 10^9 K 。大爆炸产生的基本粒子动能太大，以致于不能以现在的物质形式相结合。宇宙的温度随着它的膨胀而下降，运动速度减慢了粒子在各种力的影响下很快“粘结”在一起。“强力”，即一种存在于质子之间、中子之间以及它们相互之间的短程强吸引力，将粒子结合起来形成原子核，而电磁力（一种存在于电荷之间的长程作用力）则将电子束缚在核周围形成原子。发生大爆炸大约 2 h 后，温度的下降使大多数物质结合成氢元素（89%）和氦元素（11%）。这两种元素在内部的高温和高密度下发生核聚变反应，产生各种化学元素。元素化合形成各种化合物，包括矿物和流体。

地球是一个含流体的行星。流体赋存于地球的各个圈层，在大气圈和水圈比较集中。流体不断自地核向外逸散，一直持续至今。在地球形成初期的 10 亿年内，物质凝聚，强烈的脱流体作用形成了固体地球、大气层和海洋，但是早期的大气和海洋化学成分与现代大气和海洋的差异很大。迄今为止，地球上水的来源尚无定论，有几种假说：

行星冷凝说：行星起源目前尚无定论。星云假说是关于太阳系起源于原始星云的各种假说的总称。自 18 世纪中叶康德提出星云说，随着科学的发展，已有 10 多种星云假说问世。大体可分为两类，一类为共同形成说：太阳系内的所有天体都源于同一团原始星云，其中央部分形成太阳，外围部分形成行星、卫星等天体；另一类为俘获说：太阳

形成后从恒星际空间俘获弥漫物质形成原行星云，再由原行星云形成行星和卫星。地球是星云聚集形成的，初期地球冷凝过程中形成了水，44 亿年以前就存在液态水，出现了大气圈；地球早期冷凝持续时间大约在 40 亿~44 亿年。

根据行星冷凝说，地球的气圈和水圈是地球内部物质通过熔融和结晶分异以及排气作用将大量 H_2O 和其他气体组分 HCl 、 H_2S 、 H_2 、 CH_4 、 NH_3 、 Ar 等带出固体地球而形成的。地球排出气体后随温度的降低而形成液态水，一些气体，如 NH_3 、 HCl 等溶于水中；另一些气体，如 H_2 、 Ar 等则形成大气圈。

外行星来源说：地球整体的 D/H 值 $(149 \pm 3) \times 10^{-6}$ 与太阳的初始 D/H 值 $(20 \pm 4) \times 10^{-6}$ 的不同表明，地球上的水可能来源于外行星的 H_2O 。

水化矿物说：地球上的水来源于地球内含水矿物脱水产生的水。

火山活动说：海洋的水主要源于火山喷发出的水。

地球内部高温高压条件下的流体不仅具有很强的化学活性，而且还起着传输热能的作用。在地壳、海洋和大气之间还存在物质交换。在地球形成和演化过程中，流体在各个圈层之间不断运移。在各种地质过程中，诸如地球内部结构演化、成矿过程、岩浆起源和活动、地震活动、构造运动、环境变化、人类活动等等，流体均起着重要的作用。因此，流体受到各方面科研人员的关注。

南非 28 亿年前的建造中的震积岩、河北柳江盆地 25 亿年前的条带状混合花岗岩中发现的隐爆角砾岩以及古生代以来大量的隐爆角砾岩都表明，地震是地质历史中常发生的事件，并且古地震的发生与流体有密切关系（杜建国等，2018）。人类早已认识到地震与流体密切相关。公元前 23 世纪，《太平御览》墨子卷之七记载“三苗欲灭时，地震坼泉涌”。西周《国语·周语》记载阳伯甫解释地震成因：“天地之气，不失其序……阳伏而不能出，阴迫而不能蒸，于是有地震”。20 世纪 60 年代以来，中国、日本、苏联、美国等开展了大量地震监测研究工作，取得了丰富的成果。自 1980 年蔡祖煌和石慧馨编著的《地震流体地质学概论》问世，地震领域出版的有关地下流体的中文书籍就有 20 余部，涉及基本理论、观测技术、异常识别和地震预测等等。国外的英文出版物也有若干，较早的是日本学者力武常次（Rikitake, 1976; 1983）著的《Earthquake Prediction》和《Earthquake Forecasting and Warning》，以及 Karola（1985）著的《Earthquake Prediction》。全世界发表的相关论文数以万计，特别是 2008 年汶川大地震后，发表的地震流体方面的

文章数量剧增。但是,上述工作的主要研究范围属于水文地质学的研究范畴。

虽然目前有多种大地测量、地球物理和地球化学监测项目,获得许多异常信息,但是从众多异常中确定未来地震的前兆绝非易事。因此,至今人们谈到短临地震预测,都会感到茫然。日本从1965年开始实施“日本地震预测国家计划”,至今未果。1995年阪神 $M_w7.3$ 地震后,日本国家地震研究项目中取消了短临地震预测,主要投资在建立高密度地震台,忽略了地震前兆的研究。2011年3月11日日本东北部 $M_w9.0$ 地震发生前没有地震学方面的预测,地震前私人依据前兆提出的短临预测意见也被官方当作谣言不予采纳(Uyeda, 2013, B89(9): 391-401)。美国科学家在假定的潜在震源区进行多种手段的监测,进行地震预测实验研究。科学家曾预测20多年前可能在美国西部帕克菲尔德地震实验场发生的强地震至今迟迟未到。中国科学家在1966年3月8日邢台隆尧县 $M_s6.8$ 地震后,成功地预测了3月22日的宁晋县 $M_s7.2$ 地震;对1975年2月4日19点36分发生的海城 $M_s7.3$ 地震做了成功预测,大大减少了伤亡,取得了巨大的社会效益。四川省地震局对1976年8月16日松潘、平武7.2级地震也曾作出了成功预报。但是,令人十分尴尬的是在此之后中国大陆发生的若干大地震几乎没有得到准确的短临预测,甚至2008年5月12日 $M_s8.0$ 地震后预测的5月21日可能发生的强余震也未发生。因此,悲观论者认为准确的短临地震预测现阶段是实现不了的。乐观主义者认为根据观测到的各种地震异常(尽管多数是震后总结的)可以进行短临地震预测,因为企业、医院、学校等人口密集的地方需要短临地震预测。客观地讲,如同人类研究癌症,寻求治愈癌症的良药良方一样,地震预测也应该不断地研究地震和探索预测方法。多年的地震监测表明地震常伴有包括流体物理、化学在内的多种异常变化现象。因此,科学家应该继续深入研究各种地震前兆的形成机理,寻求短临地震预测指标和方法。近年来,可喜的是应用卫星遥感地球化学探测新技术为捕获地震中短期异常信息增添了新的手段。据统计,在震例总结的地震前兆中一半以上是流体异常。因此,研究地震与流体的关系,特别是地震流体异常形成的机理和流体在地震孕育发生过程中的作用、如何判识和捕获真正的地震前兆信息等,对探索新的地震监测预报方法、减轻地震灾害是十分必要的。

在20世纪后半叶,中国地震地下流体监测台网主要测量水井和温泉的水位、水温、水中离子组分以及氦、汞等气体组分。但是,随着社会发展,地下水开采量和地热水的开发日益增加,使得许多观测井、泉干涸或断流受到严重干扰。这致使北方的地下流体

观测网基本瘫痪，同时常出现地震监测与地方经济发展争夺资源和场地的难堪局面。因此，我们必须寻找新的监测指标和方法。地球在不断地向外排气，特别是在地震断裂带排气更为强烈。进入 21 世纪，作者所在的研究团队，根据构造地球化学和遥感地球化学原理，探索了新的监测地震的地球化学方法，获得了较理想的成果。

本书就是在十几年地震监测研究工作的基础上，结合相关领域研究进展撰写的，主要聚焦在流体地球化学在地震监测和预测方面的新进展。第一章、第二章和第三章主要论述了地球流体的来源、物理化学性质和地球脱气。第四章介绍了流体样品的采集方法与保存的相关内容。第五章论述了遥感气体地球化学及其在地震监测预测中的应用。第六章论述了土壤气体地球化学及其在地震监测预测中的应用。第七章论述了地下水地球化学及其在地震监测预测中的应用。第八章主要论述了流体在地震孕育发生过程中的作用。

本书是在国家自然科学基金委员会和中国地震局资助下，中国地震局地震预测研究所地震流体研究室全体职工和三十多名博士和硕士研究生十多年辛勤劳动取得的成果，同时包含了十几名国内外的客座教授和二十几名交流访问学者的贡献。本书的第一、二、三、七章由杜建国执笔，孙凤霞整理了初稿和参考文献；第四章由杜建国和孙凤霞执笔；第五章由崔月菊执笔；第六章由李营和陈其峰执笔；第八章由杜建国、孙凤霞、仵柯田执笔；全书由杜建国统稿。在撰写过程中仵柯田、姜莉、石宏宇、王万丽绘制了部分插图，校对了部分章节的初稿，在此表示感谢！

由于作者的水平所限和撰写时间短促，书中难免存在不足之处甚至错误的地方，恳请读者批评指正。

杜建国

2018.7.28 于北京

目 录

第一章 地球中的流体	1
第一节 大气圈的化学成分	2
第二节 地壳中的流体	6
一、流体的成分	6
二、流体的分类	11
第三节 地幔中的流体	17
一、流体的来源	17
二、流体的成分	18
第四节 地核中的氢	23
参考文献	24
第二章 流体的物理化学性质与相态	30
第一节 流体的物理化学性质	30
一、溶液的酸碱性	30
二、氧化还原	30
三、溶解度	36
四、黏滞性	40
五、浑浊度	40
六、密度	41
七、颜色	42
八、味	42
九、扩散	42
十、导电性	43
第二节 系统中的相平衡	43
一、化学势与活度	43
二、化学势与吉布斯自由能的关系	45
三、多相体系的表示	45
第三节 超临界流体的性质	49
参考文献	53

第三章 地球脱气	55
第一节 基本概念	57
一、稀有气体	57
二、分配与扩散	57
三、初始稀有气体	60
四、放射性成因稀有气体	62
五、大气中的稀有气体	63
六、地幔中的稀有气体	64
第二节 地幔脱气	66
第三节 陆地典型区域的脱气	68
一、火山区脱气	68
二、地热区脱气	71
三、地震带脱气	74
四、泥火山排气	77
五、烃类气体逸散	80
参考文献	83
第四章 采样和分析方法	91
第一节 气体样品	91
一、天然气样品采集	91
二、水井和温泉气体样品采集	92
三、火山气体样品采集	95
四、小分子气体样品采集	96
五、自流井(泉)气体分离集气	99
六、土壤气样品采集	100
第二节 水样品采集	104
一、水样采集技术要求	104
二、采样容器及设备	106
三、样品的保存	107
四、野外记录	111
第三节 流体包裹体分析方法	112
一、流体包裹体及其应用	112
二、流体包裹体测定	113
三、地幔流体的测定方法	113
参考文献	114

第五章 遥感地球化学	117
第一节 遥感探测气体原理	117
一、地球排气与地震	117
二、高光谱遥感的概念和基础	118
三、大气组分探测仪	119
四、卫星高光谱反演气体的方法	120
第二节 气体地球化学背景场	122
一、基于地基观测的大气 CO_2 、 CH_4 、 CO 背景	122
二、基于遥感观测的大气 CO_2 、 CH_4 、 CO 背景	124
三、背景场研究的意义	126
第三节 地震相关的卫星高光谱气体地球化学异常	131
一、气体地球化学异常与地震活动的关系	131
二、异常提取算法和地震异常判断	131
三、典型震例相关的气体异常	133
四、气体源探测	143
五、多参数耦合	148
第四节 地震断裂带排气及其对大气的含碳气体贡献	150
一、断裂带排气的遥感监测	150
二、地震活动断裂带排气对大气含碳气体的贡献	151
三、断裂带排气与应力场的关系	155
第五节 异常形成机理	157
一、地球放气说	158
二、岩石破裂释放气体	158
三、大气化学反应	159
参考文献	160
第六章 土壤气体地球化学	172
第一节 土壤气的成分及其成因	172
一、地下气体的成因与来源	173
二、地下气体的物理和化学性质	174
第二节 土壤气测量方法	178
一、土壤气通量观测方法	178
二、土壤气浓度测量方法	179
三、主要测量仪器	180
第三节 断裂带土壤气体地球化学	182
一、正断层带上气体空间异常特征	182
二、逆断层上气体空间异常特征	183

三、走滑断层上气体空间异常特征	186
四、气体异常与构造应力和活动性的关系	188
第四节 土壤气体地球化学地震监测	190
一、气体地球化学背景与地球化学基准	190
二、地下气体地震前兆异常及异常特征	190
三、地下气体地震典型震例	191
参考文献	197
 第七章 地震地下水地球化学	201
第一节 地震地下水地球化学概述	204
第二节 与地震有关的地下水地球化学异常	205
一、地下水化学组分背景值及其影响因素	205
二、影响地震地下水化学组成的因素	214
三、地下水的化学变化	217
第三节 地下水地球化学异常的形成机理	220
一、水化学异常形成机理	220
二、水化异常与地震活动的关系	228
第四节 深穿透地球化学探测	233
一、深穿透地球化学方法概述	233
二、深穿透地球化学判断断层产状	237
参考文献	241
 第八章 流体在地震孕育中的作用	245
第一节 隐爆角砾岩	245
第二节 隐爆作用	252
第三节 地震成因机理	255
一、历史回顾	255
二、非双力偶地震、震群和双震	257
三、大地震后没有观测到“发震断层”位移	258
四、地球深部不可能发生脆性断裂和“弹性回跳”	259
五、地震的空间分布	261
第四节 地震的能量来源	264
第五节 流体隐爆产生地震的模型	265
参考文献	266

第一章 地球中的流体

在太阳系，到处都有水。火星也是富水的星球，火星的卫星探测发现，南部永久冰盖是 CO_2 和 H_2O 组成的，冰盖的面积约 $1.44 \times 10^6 \text{km}^2$ ，体积约为 $(2 \sim 3) \times 10^6 \text{km}^3$ (Titus, 2004)。2018 年 8 月又报道了用雷达探测到火星极地冰冠下存在直径约 20km 的液态水湖。地球是个含水体系，从地球表面到地核都存在“水”。地表的海洋、湖泊、河流、冰川，上地壳内的地下水、高温高压实验表明下地幔存在水 (Murakami et al., 2002; Hu et al., 2017; Zhu et al., 2017)，在地核富含氢 (“水”) (Rumyantsev, 2016; Hu et al., 2016)。

流体的定义在不同学术领域有所不同。一般的流体是指分子间力小、分子运动强烈、分子排列松散，不能保持一定的形状，具有很大流动性的物质。流体包括气体、液体以及液态高密度浊流 (例如，泥石流、液化的砂层等)。气体的可压缩性强，液体的可压缩性很小。在流变学中，流体定义为：若一个体系在应力或外力作用下能发生流动或变形，并且与周围物质处于相对平衡，则谓之流体。根据变形特点分为牛顿流体和非牛顿流体。牛顿流体指受力后极易变形，其剪切应力与变形率 (应变) 成正比的低黏性流体；其他的流体为非牛顿流体。在地震领域监测地震主要利用地下的液体或气体，因此，用地下流体一词。地下流体是指地表以下的流体，有别于地表水和大气，如大气、海洋、湖泊和河流等。随着空对地观测技术的发展，地震监测领域对大气层物理化学参量的监测也快速发展，比如高光谱气体组分及其浓度、电离层电子浓度和近地表亮温观测等。

地球内的流体是指在该行星中可以流动的物质。地球内的流体，犹如人体内的血液，使地球生机勃勃、不断演化。流体不仅存在于大气圈和水圈内，而且普遍存在于固体地球内部。流体的种类繁多，诸如岩浆、热液、地下水、石油和天然气、岩浆挥发分、变质水、地表水、气体等等。由于流体具有化学活性强、易运移等特性，所以流体在内生作用和外生作用过程中具有重要作用。地球圈层演化及圈层间能量和物质交换、成矿物质搬运聚集、岩浆火山活动、地震活动都与流体有密切关系。因此，流体吸引了众多科学家的注意。杜乐天 (1993) 认为地球至少存在 5 个气圈：

(1) 地上气圈，即大气圈，由 N_2 、 O_2 、 CO_2 、Ar 等气体组成。

(2) 上地壳气圈，不连续的，非均匀分布于地面下到 6000~7000m 深的范围内，成分包括天然气、石油、煤成气、天然气水合物以及各种地下水中的溶解气体。

(3) 中地壳气圈，分布于地下大约 8000m 到下地壳，纵向横向分布都不连续，重要成分是 CH_4 及部分 H_2 。

(4) 上地幔气圈，岩石圈下的软流层，气体主要是 H_2 、 CH_4 和碱金属，可能还有热分解产物 CH 、 CH_2 、 CH_3 以及 NH_3 、 CO 、 CO_2 、 ^3He 等。

(5) 地核气圈，主要组分是氢 (杜乐天, 1996; 2017)。

在过去的半个世纪中，除水文地质学和海洋学方面的书之外，还出版了许多有关地球流体的专著

(例如, Fyfe et al., 1978; 蔡祖煌, 石慧馨, 1981; 蒋凤亮等, 1989; 杜乐天, 1996; 2017; 卢焕章, 1997; 2011; Mazor, 2004; 卢焕章等, 2010; 张炜, 占巴扎布, 2014; Worch, 2015)。因此, 本章对地球中的流体不作详细论述, 扼要地介绍不同圈层中流体的主要组分及其在地震研究中的应用。

第一节 大气圈的化学成分

在利用气体地球化学方法监测地震方面, 涉及到大气物理和化学过程。在测量过程中需要排除大气的物理和化学干扰或污染, 有时利用大气中微量组分变化推断地下的物质和应力变化。高光谱卫星遥感直接测量大气层中的化学成分时空变化。因此, 这里简单介绍大气的化学组分和物理化学特征。

大气圈是地球陆地和海洋表面以上的气态物质为主的圈层。大气圈的总质量大约为 $5.15 \times 10^{15} \text{t}$, 其中约 90% 分布在近地表的 16km 高度范围内。大气圈的物理性质和化学组分随高程变化而变化。轻原子气体组分随高程增加其相对含量增加, 因此, 密度随高程增加而降低。根据元素丰度和太阳系元素丰度以及地球、火星和金星大气的化学成分对比, 一般认为地球的大气圈是地球演化过程中脱气作用的产物。根据高度和温度的变化, 自下而上将大气圈分为对流层、同温层、中间层与热层 (郑海飞, 郝瑞霞, 2007)。图 1-1 为根据大气温度、成分、电磁性质划分的分层结构 (www.pmume.com/hjbk/nnoai.shtml)。

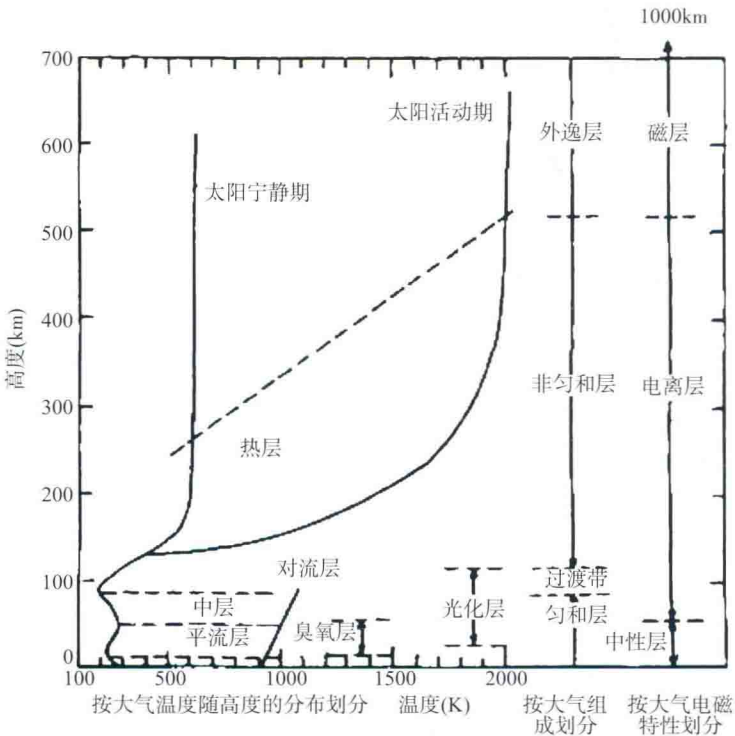


图 1-1 大气圈的垂向分层结构

大气层的上界不好确定，在 500km 以上轨道运行的人造卫星还受稀薄空气的影响。因此，大气的化学成分一般是指对流层内的气态组分的平均相对含量。根据含量分为主要组分、微量组分。主要气态组分为 N₂、O₂、Ar，占大气体积分数的 99.97%；微量组分包括 H₂O、CO₂、稀有气体和碳、氮、硫等的化合物。各种气体组分的体积分数和大气圈中居留的时间相差较大（表 1-1）。大气主要组分的浓度比和稀有气体同位素比值是判识气体是否来源于空气或是否受到空气污染的主要判据。大气的 N₂/O₂ 和 O₂/Ar 值分别是 3.728 和 22.426，²⁰Ne/²¹Ne，²⁰Ne/²²Ne 值分别为 337.686 和 9.805，²⁰Ne/⁴He 值为 3.14。随着工业化发展，大气中不仅 CO₂ 的浓度增加，而且微量的含碳、含硫和含氮化合物的浓度都有增加的趋势。20 世纪 80 年代文献资料中 CO₂ 的浓度为 320×10⁶，到 21 世纪，大气中 CO₂ 的浓度升到 400×10⁶。值得指出的是大地震发生和火山喷发排放的温室气体和有毒气体量相当大。Gerlach（1991）依据大洋中脊和海底火山喷发估计火山每年释放的 CO₂ 大约 0.15×10⁹t，比 Leavitt（1982）估计火山每年释放的 CO₂ 量（>150×10⁹t）低 3~4 个数量级。全世界人类活动排放 CO₂ 的总量在 1998 年为 6.32×10⁹t，1990 年为 15×10⁹t（Boden et al., 1990），2009 年为 34×10⁹t。

表 1-1 大气对流层气态组分的浓度与居留时间

组分	体积分数	居留时间	组分	体积分数	居留时间
主要组分（%）			微量组分（10 ⁻⁶ ）		
N ₂	78.084%	4×10 ⁸ a（沉积循环）	CFCl ₃	130	45~68a
O ₂	20.946%	6×10 ³ a（生物循环）	CF ₂ Cl ₂	230	45~68a
Ar	0.934%	大部分聚集	CCl ₄	100~250	
微量组分（10 ⁻⁶ ）			CH ₃ Cl	500	
H ₂ O	40~50000	10d	O ₃	0.01~0.03	
CO ₂	380	15a	H ₂	0.55	10a
Ne	18.18	大部分聚集	HNO ₃	0.001~10	1d
He	5.24	6×10 ⁶ a（逃逸）	N ₂ O	0.33	5~50a
CH ₄	1.75	2.6~8a	NO	<0.001	1d
Kr	1.14	大部分聚集	NO ₂	2.0	<1Mon
Xe	0.087	大部分聚集	NH ₃	0.006~0.020	20d
CO	0.06~0.2	65d	SO ₂	0.001~0.004	40d
CH ₂ O	0~0.01		H ₂ S	<0.0002	<1d

注：数据引自 Holland（1984）；秦瑜、赵春生（2003）。

尽管现在不能给出准确的火山释放的 CO₂ 量，但是火山排放的 CO₂ 量远大于人们以前估计的量。地震带、泥火山和火山区测量表明，地球陆地向大气排放大量的气体（Uysal et al., 2009；Zhang et al., 2016；崔月菊等，2017；周晓成等，2017a、b；Sun et al., 2017a、b；Sciarra et al., 2017；Zhang et al., 2017a、b）。现有资料似乎说明每年输入到大气圈天然来源的 CO₂ 量应该比人类活动排放的 CO₂

量大得多。地球深部气体的排放是利用地球化学方法监测地震、探测矿藏的依据。通过测量地下各种气体排放速率（通量）或浓度的变化，可以捕获与地震活动有关的信息。

大气中除气体组分外，还有以悬浮状态存在的颗粒物，即各种固态和液态颗粒状物质。大气颗粒物的化学成分复杂，X-荧光光谱分析出 50 多种元素和多种化合物，包括无机物、有机物和有生命物质。从地质学的角度讲，一个重要的事实是：在人类出现以前，大气中就存在颗粒物，而且在有些地质时期，比如第四纪黄土沉积时期，空气中颗粒物含量比现在的高。虽然大气中颗粒物含量的变化受自然和人为因素的影响，但是颗粒物的主要来源是地球排气注入的物质和风力搬运的粉尘，人类活动主要影响颗粒物的化学成分，特别是一些有机化合物。地壳不断向大气圈散发低能量中子和带电粒子，在地应力作用发生改变时，中子和带电粒子的通量会发生改变（Maksudov & Zufarov, 2017）。卫星遥感资料分析表明，大气中气溶胶含量在大地震发生前会出现高浓度异常（Qin et al., 2014）。

稀有气体同位素地球化学方法是研究地球演化、大气成因、成矿物质来源、地球脱气等的重要手段。在研究地球外层大气时，大气层定义为固体地球之外的大气圈层；空气定义为近地表大气部分（对流层部分）。空气的样品容易得到，随着测量技术的提高，空气中的稀有气体研究程度大大提高。Ozima & Podosek（2002）给出了空气中稀有气体同位素的原子丰度分数、同位素组成比值及其在地球中的丰度（表 1-2）。国际理论和应用化学联合会（International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC）推荐了空气中以体积分数表示的稀有气体同位素含量（表 1-3；Laeter et al., 2003；Burnard, 2013）。空气中稀有气体的含量是确定流体样品采集、分离方法的重要参照系，也是稀有气体地球化学研究的基础资料。

表 1-2 近地表空气中稀有气体同位素组成（Ozima & Podosek, 2002）

同位素	同位素比值	同位素比值	原子丰度分数	地球中的丰度
		（变换）	（%）	（cm ³ STP/g）
³ He	0.000001399±13		0.00014	
⁴ He	=1		100	3.473×10 ⁻⁹
²⁰ Ne	=1	9.8	90.5	1.091×10 ⁻⁸
²¹ Ne	0.00296±2	0.029	0.268	
²² Ne	0.1020±8	=1	9.23	
³⁶ Ar	0.003378±6	=1	0.3364	2.083×10 ⁻⁸
³⁸ Ar	0.000635±1	0.188	0.0632	
⁴⁰ Ar	=1	295.5	99.6	
⁷⁸ Kr	0.006087±20	0.0199	0.347	
⁸⁰ Kr	0.03960±2	0.1297	2.257	
⁸² Kr	0.20217±4	0.6623	11.52	
⁸³ Kr	0.20136±21	0.6597	11.48	

续表

同位素	同位素比值	同位素比值	原子丰度分数 (%)	地球中的丰度
		(变换)		(cm ³ STP/g)
⁸⁴ Kr	=1	3.276	57.00	4.307×10 ⁻¹⁰
⁸⁶ Kr	0.30524±25	=1	17.40	
¹²⁴ Xe	0.003537±11	0.02337	0.0951	
¹²⁶ Xe	0.003300±17	0.02180	0.0887	
¹²⁸ Xe	0.07136±9	0.4715	1.919	
¹²⁹ Xe	0.9832±12	6.496	26.44	2.437×10 ⁻¹²
¹³⁰ Xe	0.15136±12	=1	4.070	
¹³¹ Xe	0.7890±11	5.213	21.22	
¹³² Xe	=1	6.607	26.89	
¹³⁴ Xe	0.3879±6	2.563	10.430	
¹³⁶ Xe	0.3294±4	2.176	8.857	

表 1-3 IUPAC 推荐的空气中的稀有气体分子和同位素含量 (Laeter et al., 2003)

元素	干空气中丰度 (ppmv)	同位素	IUPAC	代替值
He	5.24	³ He	0.00000134 (3)	0.000001382 (5)
		⁴ He	0.99999866 (3)	0.99999862 (36)
Ne	18.18	²⁰ Ne	0.9048 (3)	0.90472 (14)
		²¹ Ne	0.0027 (1)	0.00266 (26)
		²² Ne	0.0925 (3)	0.09262 (26)
Ar	9340	³⁶ Ar	0.003365 (30)	0.003336 (4)
		³⁸ Ar	0.000632 (5)	0.000629 (1)
		⁴⁰ Ar	0.996003 (30)	0.996035 (40)
Kr	1.14	⁷⁸ Kr	0.00355 (3)	
		⁸⁰ Kr	0.02286 (10)	
		⁸² Kr	0.11593 (31)	
		⁸³ Kr	0.11500 (19)	
		⁸⁴ Kr	0.56987 (15)	
		⁸⁶ Kr	0.17279 (41)	

续表

元素	干空气中丰度 (ppmv)	同位素	IUPAC	代替值
Xe	0.09	¹²⁴ Xe	0.000952 (3)	
		¹²⁶ Xe	0.000890 (2)	
		¹²⁸ Xe	0.019102 (8)	
		¹²⁹ Xe	0.264006 (82)	
		¹³⁰ Xe	0.040710 (13)	
		¹³¹ Xe	0.212324 (30)	
		¹³² Xe	0.269086 (33)	

ppmv 是 10⁻⁶ 体积分数, 约等于 10⁻⁶ 摩尔分数; He 同位素数据源于 Sano et al. (1988; 2008; 2010, 2013); 替换值是平均值; Ne 的数据源于 Bottomley et al. (1984) 和 Valkiers et al. (1994); Ar 的数据源于 Lee et al. (2006) 和 Mark et al. (2011); Xe 的数据源于 Valkiers et al. (1998)。

第二节 地壳中的流体

地壳近地表层与生物圈、水圈构成了生态环境中最重要的一個帶。近年來，環境科學領域把這個帶謂之“關鍵帶”(critical zone)。相對固體地球的其他圈層，對地殼中流體的瞭解比較多。水是生命之源。人們從利用水的需求出發，研究水資源，逐步形成水文地質學。水文地質學的研究內容主要包括地下水的形成及運動、分布規律，如何合理利用地下水與有效地消除地下水危害。目前，對地殼流體的研究已經超出了水文地質學和石油地質學的研究範圍。

一、流體的成分

科學研究觀的三要素是物質、空間、時間。因此，流體地球化學研究的主要對象是流體的化學成分及其在時間、空間上的分布與變化。隨著分析測試技術的發展，儀器的靈敏度不斷提高，從樣品中檢測出的同位素、元素和化合物數量越來越多。

地殼中的流體成分很複雜。隨著地殼內深度變化，溫度和壓力發生變化。因此，流體的組成、相態隨深度變化而變化。在地殼深部流體以超臨界狀態存在（蘇根利等，1998；王傳遠等，2005）。天然水實際上不是純水，即使大氣降水也不是只有H₂O。天然水在其循環過程中，不斷地與周圍介質相互作用，溶解各類礦物、可溶氣體、有機質，並含有微生物、懸浮物等，從而成為複雜的溶液。在地下水中已檢測出80多種元素。

按照物質性質和賦存狀態，一般將流體化學成分歸類為無機組分、有機組分氣體組分和微生物成分。

1. 無機組分

根據化學組分的含量和存在形式，流體的無機化學成分可以分為以下4組：常量組分、微量組分、