



普通高等教育
“九五”国家级重点教材



中国科学院研究生教学丛书

高等地球化学

中国科学院地球化学研究所 编

科学出版社



中国科学院研究生教学丛书

高等地球化学

中国科学院地球化学研究所 编

科学出版社

2000

内 容 简 介

本书是《中国科学院研究生教学丛书》之一,是中国科学院地球化学研究所、广州地球化学研究所和兰州地质研究所多年科研工作的总结,反映了国内外20年来地球化学主要领域的研究成果和进展。本书是在原为研究生授课的讲义基础上编写的,为教学需要,对地球化学的原理和方法也做了适当介绍。

本书是培养地球科学研究生的一本重要教材,也可供有关科技人员阅读参考。

图书在版编目(CIP)数据

高等地球化学/中国科学院地球化学研究所编-北京:科学出版社
1998.11

(中国科学院研究生教学丛书)

ISBN 7-03-006596-4

I. 高… II. 中… III. 地球化学 N. P59

中国版本图书馆CIP数据核字(98)第05739号

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号
邮政编码:100717

源海印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

1998年11月第 一 版 开本:787×1092 1/16

2000年11月第二次印刷 印张:31 3/4

印数:1 401—2 900 字数:730 000

定 价:59.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换(北燕))

《中国科学院研究生教学丛书》总编委会

主 任:

白春礼

副主任:

余翔林 师昌绪 杨 乐 汪尔康 沈允钢

黄荣辉 叶朝辉 李 佩

委 员:

朱清时 匡廷云 叶大年 王 水 冯克勤

冯玉琳 刘政凯 龚 立 侯建勤

《中国科学院研究生教学丛书》地学学科编委会

主 编:

黄荣辉

副主编:

叶大年

编 委:

章 申 王鸿祯 秦蕴珊 郑永飞 石耀霖

《中国科学院研究生教学丛书》序

在 21 世纪曙光初露,中国科技、教育面临重大改革和蓬勃发展之际,《中国科学院研究生教学丛书》——这套凝聚了中国科学院新老科学家、研究生导师们多年心血的研究生教材面世了。相信这套丛书的出版,会在一定程度上缓解研究生教材不足的困难,对提高研究生教育质量起着积极的推动作用。

21 世纪将是科学技术日新月异,迅猛发展的新世纪,科学技术将成为经济发展的最重要的资源和不竭的动力,成为经济和社会发展的首要推动力量。世界各国之间综合国力的竞争,实质上是科技实力的竞争。而一个国家科技实力的决定因素是它所拥有的科技人才的数量和质量。我国要想在 21 世纪顺利地实施“科教兴国”和“可持续发展”战略,实现小平同志规划的第三步战略目标——把我国建设成中等发达国家,关键在于培养造就一支数量宏大、素质优良、结构合理,有能力参与国际竞争与合作的科技大军。这是摆在我国高等教育面前的一项十分繁重而光荣的战略任务。

中国科学院作为我国自然科学与高新技术的综合研究与发展中心,在建院之初就明确了出成果出人才并举的办院宗旨,长期坚持走科研与教育相结合的道路,发挥了高级科技专家多,科研条件好,科研水平高的优势,结合科研工作,积极培养研究生;在出成果的同时,为国家培养了数以万计的研究生。当前,中国科学院正在按照江泽民同志关于中国科学院要努力建设好“三个基地”的指示,在建设具有国际先进水平的科学研究基地和促进高新技术产业发展基地的同时,加强研究生教育,努力建设好高级人才培养基地,在肩负起发展我国科学技术及促进高新技术产业发展重任的同时,为国家源源不断地培养输送大批高级科技人才。

质量是研究生教育的生命,全面提高研究生培养质量是当前我国研究生教育的首要任务。研究生教材建设是提高研究生培养质量的一项重要基础性工作。由于各种原因,目前我国研究生教材的建设滞后于研究生教育的发展。为了改变这种情况,中国科学院组织了一批在科学前沿工作,同时又具有相当教学经验的科学家撰写研究生教材,并以专项资金资助优秀的研究生教材的出版。希望通过数年努力,出版一套面向 21 世纪科技发展,体现中国科学院特色的高水平的研究生教学丛书。本丛书内容力求具有科学性、系统性和

基础性,同时也兼顾前沿性,使阅读者不仅能获得相关学科的比较系统的科学基础知识,也能被引导进入当代科学研究的前沿。这套研究生教学丛书,不仅适合于在校研究生学习使用,也可以作为高校教师和专业研究人员工作和学习的参考书。

“桃李不言,下自成蹊。”我相信,通过中国科学院一批科学家的辛勤耕耘,《中国科学院研究生教学丛书》将成为我国研究生教育园地的一丛鲜花,也将似润物春雨,滋养莘莘学子的心田,把他们引向科学的殿堂,不仅为科学院,也为全国研究生教育的发展作出重要贡献。

钱亦祥

前 言

本书是《中国科学院研究生教学丛书》之一。

地球化学是地球科学的重要分支学科之一，顾名思义，地球化学就是地球的化学，它是研究地球（包括部分天体）的化学组成、化学作用及化学演化的学科，是地学和化学边缘杂交的产物。

随着社会和科学技术的迅速发展，当代地球化学的研究范围和研究课题不断扩大，在矿产资源和能源的寻找与开拓，人类生活、生存环境与健康，自然灾害的研究与防治，以及地球科学基础理论的研究与应用等各方面起着越来越大的作用。地球化学的理论和方法不仅在地球科学各分支领域方面，而且在有关学科（如环境科学和材料科学）都得到了广泛的应用。因此，近年来地球化学发展迅速。

本书是基于中国科学院地球化学研究所、广州地球化学研究所和兰州地质研究所多年科研和研究生教学的实践，在原为研究生讲授地球化学课程讲义的基础上编写，力图总结这三个研究所和国内在地球化学各主要领域的研究成果和国际近 20 年来地球化学的发展及重要成果，同时考虑到教学的需要，对地球化学的基本原理和方法也做了适当的介绍。

本书的编写提纲由涂光炽教授审定。书稿各章分别由下列同志执笔：绪论：涂光炽；第一章和第五章：赵振华；第二章：欧阳自远；第三章：郑海飞；第四章：张哲儒；第六章：朱炳泉；第七章：卢焕章；第八章：胡瑞忠、张乾、陈福、杨卫东和刘晓春；第九章：傅家谟和盛国英；第十章：洪业汤；第十一章：王先彬。全书由张哲儒、彭汝明统编和终审。

由于笔者水平有限，故错误与不足之处难免，敬希读者批评指正。

编者

目 录

《中国科学院研究生教学丛书》序

前言

绪论——兼论地球化学领域近十余年来的若干重要进展	1
第一节 陨石冲击坑的较多发现及研究	2
第二节 对地球深部物质组成的了解逐渐深化	4
第三节 某些岩石类型和矿床类型的时控性及突变性特征在期待更深入的研究	5
第四节 低温地球化学	6
第五节 围绕 CO ₂ 的讨论	7
第六节 各种成矿作用之间的有机联系日益受到重视	10
第七节 超大型矿床形成机制中的地球化学制约	11
第八节 地球表层热状态及热水沉积成岩成矿作用	12
第九节 地球化学能为日益开拓的环境事业作些什么?	13
参考文献	14
第一章 元素的丰度与分布	16
第一节 元素的宇宙丰度	16
第二节 元素在地球中的分布	37
一、地壳元素丰度的计算	37
二、地球的元素丰度	47
三、地壳元素丰度规律	49
四、元素在地壳各类岩石中的分布	49
第三节 元素丰度的应用	50
参考文献	52
第二章 天体化学	54
第一节 概述	54
第二节 元素的丰度和元素的起源	54
一、元素丰度	54
二、元素的起源	55
第三节 太阳星云的化学演化	59
一、太阳系的物质来源	59
二、太阳星云的凝聚模式	60
第四节 行星、卫星及彗星化学	60
一、起源及其化学组成	61

二、大气的化学组成	62
三、地质构造与演化特征	63
四、行星地质演化史	65
五、彗星与小行星化学	65
第五节 陨石、星际气体与尘埃	66
一、概述	66
二、球粒陨石与无球粒陨石	67
三、铁陨石与石-铁陨石	68
四、陨石中的有机质	68
五、星际气体与尘埃	69
第六节 宇宙演化的时间序列	70
第七节 地外物体撞击与生物灭绝事件	71
一、撞击坑与玻璃陨石	71
二、诱发生态环境灾变与生物灭绝	72
三、白垩纪-第三纪 (K-R) 的生物灭绝	74
四、其它地质界线的生物灭绝	75
参考文献	76
第三章 地球的圈层及组成	82
第一节 地球的圈层构造及成因	82
第二节 地球各圈层的结构及基本组成	83
一、大陆地壳的结构和组成	83
二、大洋地壳的结构和组成	85
三、地幔的结构和组成	86
第三节 地幔的化学不均一性	91
一、研究方法	92
二、地幔化学不均一性的证据	96
三、地幔与地壳的物质交换	99
四、地幔的化学演化	103
第四节 岩石圈演化的主要化学特征	105
参考文献	108
第四章 地球化学热力学与地球化学动力学	111
第一节 自然流体的化学平衡	112
一、高温高压下水的性质	113
二、自然流体的化学类型	113
三、自然流体的化学平衡计算	114
四、活度系数	116
五、溶液相与气相的分离	119
第二节 矿物溶解度及元素在流体中存在形式的热力学	120
第三节 矿物相平衡	123

一、自由能曲面及其在空间中的相交——相图及相界面的实质	124
二、质量作用定律	124
第四节 矿物固溶体	131
一、固溶体的热力学关系式	132
二、理想固溶体模型	133
三、正规溶液模型	133
第五节 非平衡态热力学基础	134
一、基本概念	134
二、不可逆过程热力学的守恒方程	136
三、平衡热力学的线性现象定理	136
四、非线性非平衡态热力学	138
第六节 地球化学动力学	140
一、化学动力学基础知识	140
二、矿物-水反应的化学动力学	144
三、表面化学过渡态理论	148
第七节 地球化学流体动力学	152
一、孔隙介质中的地球化学流体动力学	152
二、断裂裂隙介质中的流体动力学	154
第八节 化学反应与流体流动耦合动力学模型	155
参考文献	156
第五章 微量元素地球化学基本概念及有关理论问题	159
第一节 微量元素的概念及分类	159
一、以微量元素在固相-液相（气相）间的分配特征分类	160
二、以熔融过程中挥发与难熔程度分类	161
三、以元素在地球（地壳）形成和演化过程中分散与富集特点分类	162
第二节 稀溶液与亨利定律	163
第三节 能斯特定律和分配系数	168
一、分配系数	169
二、分配系数的测定	170
第四节 岩浆形成和演化过程的微量元素地球化学模型	174
一、部分熔融模型	174
二、结晶作用模型	176
三、混合作用模型	178
第五节 岩浆岩成岩过程的鉴别	184
一、部分熔融和分离结晶	184
二、混合作用与过程	186
第六节 岩浆岩成岩定量模型中地球化学参数的确定方法	188
第七节 岩浆岩成岩模型计算实例	194
参考文献	201

第六章 同位素地质年代学与同位素示踪理论	203
第一节 应用放射性衰变、裂变与核反应计时的基本原理	204
一、直接确定 P_0 的方法	204
二、测定现代母子体比值的方法	205
三、测定初始和现在子体同位素组成以及母子体含量的方法	205
四、应用参考体系消去 D_0 的方法	206
五、等时线方法	206
第二节 U-Th-Pb 同位素体系	207
一、Pb-Pb 等时线年龄	207
二、不一致线模式	208
三、三阶段模式	210
四、矿石铅模式年龄计算	211
第三节 冷却年龄与封闭温度	214
第四节 典型的测量技术与方法	216
一、放射性活度测定	216
二、超净化学实验室技术	216
三、高精度同位素质谱微区离子探针质谱测定技术	217
四、同位素稀释法	217
五、将母体活化成子体元素同位素的质谱测量方法	218
六、阶段加热与阶段淋洗技术	218
第五节 参考系与示踪同位素表示方法	219
第六节 同位素体系的混合模式	221
第七节 部分熔融理论与同位素体系	223
一、平衡部分熔融	223
二、分异部分熔融	224
第八节 结晶分异同化混染模式	225
第九节 壳幔体系同位素演化模式	228
一、体系的划分	228
二、质量平衡 (budget) 方程	228
三、质量流方程	229
四、物质流方程	230
五、Zartman 的铅构造模式	231
第十节 同位素体系多维空间拓扑结构研究	232
一、建立多维同位素空间数据矩阵	233
二、数据集合的惯量矩阵分析法	233
三、最大展布平面投影	234
四、超平面投影	235
五、多维空间点集图象性质判别	236
第十一节 模式年龄计算及其地质意义	237

一、模式年龄的参数选择	237
二、模式年龄计算	238
三、混合模式年龄的意义与计算	239
参考文献	241
第七章 流体地球化学	243
第一节 地壳中的流体	243
一、流体的定义	243
二、地球中的流体	243
三、地壳的去流体作用——流体的形成	244
四、地壳中流体的分类	247
第二节 流体和岩石的相互作用	250
一、太古宙绿岩带成矿流体与岩石的相互作用简述	250
二、海水-玄武岩的相互作用	252
三、花岗岩与地下水的相互作用	255
第三节 流体的物理化学性质表征	257
一、流体的状态方程	257
二、体系及相图	257
第四节 成矿流体	267
一、岩浆热液及其成矿作用	267
二、变质流体	271
三、热卤水	274
参考文献	282
第八章 地质作用地球化学	284
第一节 岩浆作用	284
一、岩浆起源与演化过程中元素的活动规律	284
二、主要岩类的地球化学特性	287
三、火山作用地球化学	290
第二节 沉积作用	293
一、母岩风化地球化学	293
二、搬运沉积地球化学	295
三、埋藏成岩地球化学	298
四、沉积环境的地球化学标志	300
第三节 变质作用	301
一、变质相、变质相系及变质作用 PTt 轨迹	302
二、变质岩恢复原岩的地球化学方法	307
三、变质作用过程中元素活动的一般规律	308
第四节 改造作用	311
一、改造作用的定义、类型及主要特点	311
二、改造作用中元素的活动规律	313

三、改造成矿作用研究中一些问题的讨论	318
第五节 表生作用	319
一、关于大气圈和水圈的形成和演化	319
二、大气的组成控制着表生风化淋滤作用及其历史演化	321
三、海水的化学演化对成矿作用的制约	323
参考文献	326
第九章 有机地球化学	329
第一节 概述	329
一、有机地球化学的基础研究领域	329
二、有机地球化学应用研究领域	330
三、我国有机地球化学发展概况	331
第二节 分子有机地球化学	332
一、类异戊二烯烷烃化合物	333
二、甾烷	336
三、萜类化合物	336
四、新的卟啉类化合物	340
五、有机含硫化合物	340
六、异常生物标志化合物	344
第三节 石油有机地球化学	345
一、我国陆相石油地球化学研究	345
二、我国海相石油地球化学研究	346
三、我国煤成烃地球化学研究	348
第四节 金属成矿有机地球化学	352
一、矿源层有机质以腐泥型为主	353
二、容矿层有机质主要是石油沥青	354
三、石油沥青演化与成矿温度窗	355
四、成矿流体有机质的性质及元素的活化、迁移与沉淀	357
五、层控矿床与古油藏的共生关系	360
第五节 环境有机地球化学	361
一、生物标志化合物与古生物输入	361
二、生物标志化合物与沉积环境	363
三、生物标志化合物与大气飘尘的成因	367
参考文献	371
第十章 环境地球化学	379
第一节 环境地球化学的出现与发展	379
一、环境地球化学与生物地球化学	379
二、环境地球化学的三个发展阶段	380
第二节 碳循环与全球变化	385
一、全球地球化学和生物地球化学循环	385

二、碳循环	387
第三节 硫循环与全球变化	401
一、硫地球化学循环简化模型	401
二、中国大陆上的两个硫循环系统	403
第四节 陆地生态系统与大气间物质的交换	414
一、微量气体的地-气交换	414
二、陆地生态系统中微量气体甲烷的释放源及释放通量	415
三、控制微量气体甲烷释放的因素	423
四、地-气交换过程的同位素地球化学	427
参考文献	432
第十一章 气体地球化学	434
第一节 气体地球化学发展简史	434
第二节 气体地球化学学科特点和研究范围	435
第三节 天然气地球化学	438
一、未来能源的选择	438
二、天然气的化学组成	439
三、天然气成因类型	442
四、有机质成气的地球化学特征	445
五、天然气的地球化学特征	448
第四节 非生物成因天然气	452
一、非生物成因天然气理论的宇宙化学依据	453
二、甲烷的热力学稳定性	455
三、地球原始甲烷	456
四、地球深部气体的地球化学特征	457
五、甲烷同系物碳同位素组成与排序	462
第五节 稀有气体同位素地球化学	465
一、自然界稀有气体同位素	466
二、自然界稀有气体的成因	467
三、稀有气体地球化学研究	472
四、海洋玄武岩稀有气体研究	474
五、捕虏体稀有气体研究	475
六、弧后盆地稀有气体研究	475
七、金刚石稀有气体研究	476
八、岩浆岩和矿物稀有气体研究	477
九、结语	478
第六节 温泉气体地球化学	479
一、岩浆活动与火山	480
二、现代构造活动与地震	482
第七节 深源岩气体地球化学	485

第八节 气体地球化学发展态势·····	487
一、天然气地质地球化学研究 ·····	488
二、稀有气体同位素地球化学研究·····	489
三、地震、火山活动的气体地球化学研究 ·····	490
参考文献·····	491

绪 论

——兼论地球化学领域近十余年来的若干重要进展

地球化学是研究地球及有关天体化学组成、化学作用及化学演化的学科。它与地质学、地球物理及大地测量一起,组成固体地球科学的四个支柱。它大致成型于本世纪 30 年代,主要在二次世界大战后,特别是 60 年代后获得了快速而重要的发展。这里我们先试图讨论一下地球化学的作用及使命,再进而剖析近十余年来在这一领域所取得的若干主要成就。

地球化学的理论与方法在找矿、矿床评价、矿石组成研究及综合利用等方面的应用等在地学工作者中已是人所共知,这里不再阐述。但在文献与教材中对地球化学的示踪作用却强调不够。在地球及其各圈层发育与演化的历史长河中,对人类来说,过去的 45 亿年是既看不见也摸不着的。但目前我们对地球及其演化所掌握的情况,所获得的知识,所认识的规律等较二、三十年前已丰富很多,应当说,这得益于地球化学研究及其所起到的示踪作用。这里且举例说明这种示踪作用。

人们都承认,60 年代后期板块构造理论的兴起是固体地球科学发展中的重要里程碑。板块运动假说起源于洋底扩张的发现,而洋底扩张之所以被认识和肯定下来主要归功于扩张两侧磁极倒转及洋底玄武岩同位素年龄逐渐偏老两项重要观察测试结果。可以说,洋底扩张的确立是地球物理与地球化学密切结合的产物,而地球化学主要发挥了示踪作用,即追踪了太平洋底从现在一直到约 2 亿年前这一段时间的演化。

又如稀土元素由于它们较大的化学稳定性可以从一个侧面起示踪作用。在风化运移过程中,REE 溶解度很低,如它们在海水中的浓度仅为 10^{-12} 数量级 (Haskin and Pasten, 1979)^[17],REE 大量保存于碎屑矿物中。另外,沉积成岩和低级变质作用中,REE 的分馏作用不强,因此,某一地质时代沉积物中 REE 含量与分布大致可以反映源区上地壳的 REE 含量与分布。根据 Taylor 等 (1981)^[28]的工作,太古宙和太古宙后沉积岩 REE 含量与分布存在显著差别,这说明太古宙及之后的上地壳在物质组成上存在区别。

铂族元素也可以起示踪作用。Alvarez 等 (1980)^[6]提出,在白垩纪-第三纪交界时期,即相当于 6500 万年前,曾发生小天体撞击地球事件,并导致恐龙消失。他的主要依据是 K-T 过渡层数毫米厚的粘土层中 Ir 含量与球粒陨石 Ir 含量相当,大大超过了地壳的 Ir 含量。这种 Ir 异常在世界不少地方的 K-T 交界处都被发现,很难用区域事件(如基性火山喷发)来解释。这种全球范围 K-T 边界的 Ir 异常示踪了一种可波及全球地表的事件。

人们利用碳同位素和生物标志化合物等手段对比石油和生油岩,实质上,这也是有机地球化学领域中的一项示踪研究,即从现在探明的储油层中的石油追溯到生油岩中的分散有机质。

一些古海洋生物贝壳的氧、碳同位素组成可以示踪古海水温度,成为研究古环境、古气候的重要手段。

上述几个实例清楚地说明了地球化学的示踪意义,即主要借助于微量元素、稀土元素和同位素等手段探索过去的世界。可以说,这是通过微观方法解决宏观问题的重大尝试及探索。尽管无论在理论、方法、技术上都存在不完备之处,有待充实、完善和改进,但应当承认,这些地球化学示踪是难以用其它示踪取代的。

下面作者试图剖析十余年来在地球化学领域所取得的若干重要成就。需要着重指出的是,这里只能就若干而不是许多重要成就作出评述,原因一是篇幅所限,二是受作者的接触面所制约。从一个侧面看,若干重要进展既反映了地球化学若干前缘,也是目前国内外一些学者所关注的问题。

第一节 陨石冲击坑的较多发现及研究

自 Alvarez 等 (1980)^[6] 提出 K-T 边界陨石冲击事件后,寻找 K-T 边界陨石坑及其它陨石坑在世界范围内掀起了热潮。这从下述小统计可以看出: Grieve 和 Robertson^[15] (1987) 给出的全球已知陨石坑总数是 116 个,而 8 年之后,即 1995 年, Grieve 等 (1995)^[16] 的统计是 150 个 (包括若干由密集小陨石坑组成的陨石坑群)。Grieve 等认为这只能代表可以被发现的陨石坑中的少数。Grieve 等的统计表明,北欧、西澳和加拿大东部发现较多,这些地区研究程度较高,另外,也属稳定古老克拉通,后期地壳活动较少,陨石坑较易保存。据 Grieve 等, 150 个陨石坑中,约 40% 已有同位素年代学研究,但精确程度不一,多数陨石坑 < 200Ma,说明较老的陨石坑可能部分已被后期地质作用改造、覆盖或摧毁,寻找难度大。另外, < 20km 直径的陨石坑也较少,与较小陨石坑更易受后期地质作用影响有关。由于地球表面陨石坑的形态面貌易被改造摧毁,不像月球及其它行星的陨石坑可长期保存其形貌特征,故 Grieve 等建议用冲击构造 (impact structure) 代替陨石坑或冲击坑 (impact crater)。

据 Grieve 等,近年来新的冲击构造被发现的频率是 3~5 个/年,这是一个引人注目的频率。十分遗憾的是,在 Grieve 等编制的全球冲击构造分布图上,加拿大含 24 个,美国 23 个,俄罗斯 19 个,而中国则一个冲击构造也没有 (绪图 1)。原因不外是:一些国家重视冲击构造的基础研究,因而发现也较多;我国学者比较强调从形态地貌特征出发,以发现和研究陨石坑,而对冲击作用本身研究重视不够;我国中新生代构造岩浆活动频繁剧烈,不利于冲击构造的保存等。

在地球和行星演化过程中,来自外部的冲击及冲击产物无疑会起一定作用,但作用有多大,影响有多广,尚待更深入细致地研究。目前较多的兴趣会聚在下述两个问题上:

一是十多年前 Alvarez 提出的,导致全球大范围 K-T 边界出现 Ir 异常的冲击构造是否存在? 存在于何处?

目前,倾向性的意见指向墨西哥的浅海 Chicxulub 盆地,它的直径 200~300km,被 300~1000m 厚的沉积物覆盖。早在 50 年代这个盆地的重磁异常就吸引了石油公司的注意。三个钻孔曾钻到具火山岩结构的岩石,另一些钻孔遇到了数百米厚的角砾堆积。1980 年,石油公司的一位地球物理学家已认识到 Chicxulub 盆地可能是冲击构造,但不排除火