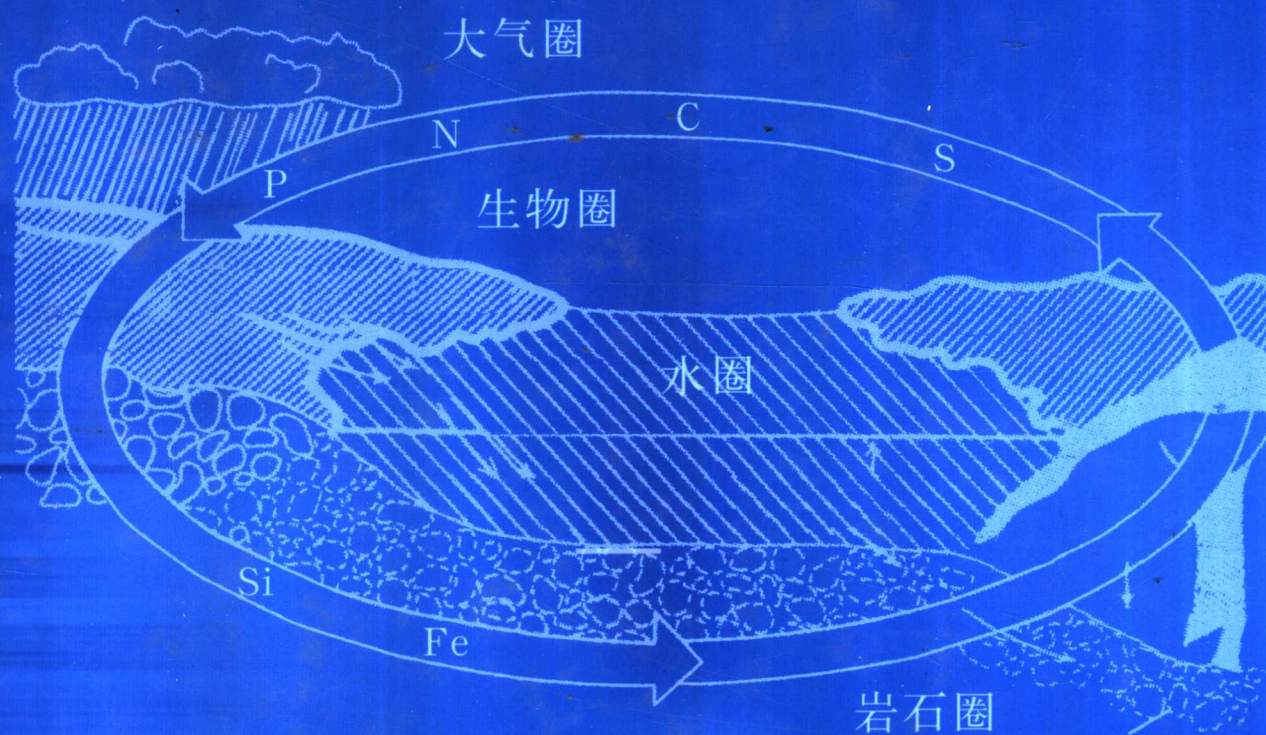




地球化学

陈 骏 王鹤年 主编



科学出版社
www.sciencep.com

地球化学

主 编 陈 骏 王鹤年

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书是一部地球化学方面的基础理论教材,力图反映近年来本学科取得的最新进展,提供国内外有关地球化学研究的最新资料 and 成果。

全书除绪论外,共分十三章,大致可分为三个组成部分。第一部分阐述地球化学的基本理论。其中包括宇宙地球化学的基本问题;地球各个层圈的结构与组成;晶体化学和热力学基本原理;稳定同位素地球化学与同位素地质年代学;有机地球化学以及水溶液中元素的地球化学行为。第二部分详细地论述了各种地质作用过程中的地球化学问题。重点讨论了在风化、沉积、成岩、变质和岩浆作用过程中元素的分布、迁移、集中和分散的规律,以及元素和同位素对示踪各种地球化学过程的应用。第三部分介绍了与全球变化有关的元素地球化学循环问题。每章均附有习题和参考文献,书末列有地球化学名词索引,以便读者自学或进一步研究之用。

本书可作为高等院校本科生和研究生的教材,也适用于在资源、能源、生态、环境和灾害领域从事地球化学教学和研究的教师、科研人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

地球化学/陈骏,王鹤年主编. —北京:科学出版社,2004

ISBN 7-03-014218-7

I. 地… II. ①陈… ②王… III. IV. F

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 037813 号

责任编辑:谢洪源 刘 萍 / 责任校对:宋玲玲

责任印制:钱玉芬 / 封面设计:王 浩

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

中国科学院印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2004 年 9 月第 一 版 开本:889×1194 1/16

2004 年 9 月第一次印刷 印张:27

印数:1—1 700 字数:878 000

定价:80.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈科印〉)

前 言

1961年我系编写出版了《地球化学》一书,作为我国高等院校首批自编的《地球化学》教材之一。本教材从1961年到1965年重印7次,广为使用参考,为推动我国地球化学学科的建立与发展发挥了重要作用。18年后,为了适应当时教学和科研工作的需要,我系地球化学教研室重新修订了这本教材,并于1979年在科学出版社再版。此后该书重印3次,发行2万余册。作为一本地球科学专业教材,这样的发行量是可观的。现在25年又过去了,由于学科的迅速发展,尤其是我国地球化学在生产实践和理论研究方面所取得的巨大成就,原书的许多内容已不能反映当前科学发展的新水平。为了能够跟上学科前进的步伐,满足教学和科研的需要,我们经过充分的酝酿和准备,决定第二次修订《地球化学》教材。

在此次修订过程中,我们注意把握四点。一是尽量更新内容。重点反映近20多年来国内外地球化学的研究成果。由于原书是在特定的时代背景下写成的,受资料、数据和参考文献等条件的限制,书中许多内容都已陈旧。为此,我们一方面对原书的结构做了调整,将原来的十七章整合为十三章;另一方面对各章内容做了大幅度的更新和重写,尤其注意介绍与板块构造理论和全球变化科学有关的地球化学概念、术语和研究成果,使学生逐步树立起地球系统科学的观念。二是突出基础理论。欧美的各种地球化学教材均十分重视基础理论和基本概念的系统阐述,借鉴他们的经验,我们在修订中注意加强地球化学基本原理的介绍,把同位素地球化学扩充为两章就是基于这样的考虑。三是强调定量化。地球化学发展的重要趋势之一就是走向数字化、定量化。定量地认识地球是整体地、系统地认识地球的前提。为了引导学生定量地思考问题,书中尽量采用地球化学计算的方法阐述问题,同时在每一章结束时都附有习题,希望学生通过解题加深对课文的理解,提高解决实际问题的能力。四是有利于自学。设想本书的阅读对象为高年级本科生、研究生和教学科研人员,已有相当的数理化基础和地球科学知识背景,写作时尽量考虑使他们能够自学本教材。书中各章列有较多的参考文献,就是为了满足读者进一步学习和研究的需要,书末列出地球化学名词索引也是出于同样的考虑。

参加本书编写人员均有较长期的从事地球化学教学和研究的经验,其中许多章节都是作者在长期教授一门地球化学分支课程的基础上总结而成的。参加编写人员如下:前言、绪论和第一章由陈骏编写;第二章由王鹤年编写;第三章由王汝成编写;第四章由徐士进编写;第五章由蒋少涌和凌洪飞编写;第六章由凌洪飞和蒋少涌编写;第七章由朱金初编写;第八章由姚素平和胡凯编写;第九章由季峻峰编写;第十章和第十一章由马东升编写;第十二章由王鹤年编写;第十三章由陈骏编写。全部初稿编写完成后,由陈骏、王鹤年负责统一阅改和整理。

本书的修订得到校系两级领导的关心和支持,南京大学将本教材列为“面向21世纪教材”给予部分出版资助。张本仁院士和王德滋院士对本书的关注给予作者巨大的鼓舞;南京大学化学化工学院沈文霞教授热情地为地球化学热力学的阐述提供修改和帮助;地球科学系地球化学教研室孙承轶老师对初稿进行了耐心的编辑,教研室的其他老师和研究生为本书制图、打印、校对付出了辛勤劳动,我们深表谢意。

在《地球化学》第3版即将问世之际,我们特别怀念刘英俊教授,十分感谢地球化学教研室的前辈。老师们的创业,为地球化学事业在南京大学及全国的发展打下了基础,我们将不懈地把这项事业进行下去。

陈 骏

2004.7.26

目 录

前言

绪论	1
第一节 地球化学的定义和研究任务	1
一、地球化学的定义	1
二、地球化学的研究任务	2
第二节 地球化学的研究方法	2
一、野外地质研究方法	3
二、实验室研究方法	3
三、地球化学的资料分析	5
四、地球化学文献阅读	6
第三节 地球化学的发展历史和研究现状	7
一、美国的地球化学	7
二、俄罗斯的地球化学	8
三、欧洲的地球化学	9
四、中国的地球化学	10
主要参考文献	11
第一章 宇宙和地球的成因及组成	12
第一节 宇宙的成因	12
一、现代宇宙成因假说	12
二、化学元素的起源	14
三、元素在宇宙中的丰度	16
第二节 地球的演化	20
一、太阳及行星的性质	20
二、地球的成因	20
三、地球的内部结构	21
四、地球的化学元素丰度	22
第三节 月球的组成	23
一、月球的主要岩石类型	23
二、月球的化学组成	24
三、月球和地球的若干特征对比	25
四、月球的开发和利用	26
第四节 陨石的化学成分及其分类	27
一、陨石的类型	27

二、陨石的平均化学成分	29
三、陨石的演化历史	30
四、陨石研究实例：吉林陨石雨	31
小结	32
习题	33
主要参考文献	33
第二章 地壳及地幔中化学元素的分布	35
第一节 地壳中化学元素的分布	35
一、地壳中化学元素的分布与分配	35
二、地壳中化学元素的丰度——克拉克值及其研究意义	37
三、地壳中化学元素丰度研究发展简况	38
第二节 地壳的结构与岩石组成	40
一、大陆地壳结构及岩石组成的研究方法	41
二、大陆地壳的结构	42
三、大洋地壳的结构模型	43
第三节 地壳的化学组成	43
一、地壳的化学成分估测方法	43
二、大陆地壳化学组成安山岩模式	44
三、大陆地壳化学组成英云闪长岩模式	48
四、大洋地壳的化学组成	50
五、地壳中化学元素的分布特点	50
第四节 地幔的结构及组成	53
一、地幔的结构	53
二、地幔的化学组成	55
三、地幔的端元组成	57
第五节 地壳与地幔的相互作用及物质交换	58
一、岩石圈物质的循环	58
二、地幔柱-岩石圈的相互作用	59
三、壳-幔物质交换的几种理论模式	60
小结	62
习题	63
主要参考文献	63
第三章 晶体化学	67
第一节 原子的电子层结构	67
一、原子	67
二、化学元素周期表	67
三、原子的玻尔理论	69
四、原子的薛定谔模型	69

五、原子的电子层结构	70
六、元素的地球化学分类	70
第二节 晶体结构	73
一、离子和离子半径	73
二、离子配位	75
三、化学键	76
四、典型晶体结构	77
第三节 晶体中的离子置换——类质同象	77
一、类质同象和同质多象	77
二、戈尔德斯密特元素置换定律	78
三、出溶	78
四、同质多象	79
第四节 晶体场理论	79
一、晶体场理论概述	80
二、晶体场理论的应用	81
小结	81
习题	81
主要参考文献	82
第四章 地球化学热力学	83
第一节 概述	83
第二节 热力学第一定律	84
一、能量守恒	84
二、功和热	84
三、第一定律的数学表达	85
第三节 热力学第二定律	86
一、第二定律	86
二、熵和熵增原理	87
三、热力学函数与基本方程	89
第四节 多组分系统的热力学	92
一、化学势、逸度和活度	92
二、平衡和平衡常数	95
三、相律和相图	98
小结	103
习题	104
主要参考文献	105
第五章 稳定同位素地球化学	106
第一节 稳定同位素基本概念和分馏机理	106
一、基本概念	106

二、稳定同位素分馏机理	108
第二节 同位素地质温度计	110
一、基本原理	110
二、同位素分馏方程的建立	111
三、同位素平衡的判别	112
四、同位素测温方法及常用的测温方程	113
第三节 氢、氧同位素地球化学	115
一、氢、氧同位素组成和分馏	115
二、不同地质储库的氢、氧同位素组成	116
三、氢、氧同位素地质应用	120
第四节 碳同位素地球化学	124
一、碳同位素组成和分馏	124
二、不同地质储库的碳同位素组成	125
三、碳同位素地质应用	127
第五节 硫同位素地球化学	129
一、硫同位素组成和分馏	129
二、不同地质储库的硫同位素组成	131
三、硫同位素地质应用	133
小结	135
习题	136
主要参考文献	137
第六章 放射性同位素地球化学	141
第一节 放射性同位素衰变原理	141
一、放射性衰变方式	141
二、放射性衰变定律	142
三、放射性同位素年龄测定原理、条件及地质含义	143
第二节 Rb-Sr 年代学及 Sr 同位素地球化学	145
一、Rb 和 Sr 的地球化学	145
二、Rb-Sr 同位素年代学	145
三、Sr 同位素地球化学示踪	148
第三节 Sm-Nd 同位素年代学及 Nd 同位素地球化学	150
一、Sm 和 Nd 的地球化学	150
二、Sm-Nd 同位素年代学	151
三、Nd 同位素地球化学示踪	152
第四节 U-Th-Pb 年代学及 Pb 同位素地球化学	155
一、U、Th、Pb 的地球化学	155
二、U-Th-Pb 同位素年代学	156
三、Pb 同位素地球化学演化和示踪	160

第五节 大洋火山岩和大陆火成岩的 Sr-Nd-Pb 同位素示踪	161
一、大洋火山岩 Sr-Nd-Pb 同位素示踪	161
二、大陆火成岩 Sr-Nd-Pb 同位素示踪	166
第六节 K-Ar 和 Ar-Ar 同位素年代学	169
一、K 和 Ar 的地球化学性质	169
二、K-Ar 法定年和 K-Ar 等时线	169
三、 ^{40}Ar - ^{39}Ar 定年	171
小结	173
习题	173
主要参考文献	174
第七章 水溶液地球化学	179
第一节 水和水圈	179
一、水的分子结构和键合特征	179
二、水的性质	180
三、高温高压下的水	180
四、水圈的组成	182
五、天然水的类型、特征和分布	183
第二节 水溶液和络合作用	183
一、酸和碱	183
二、水的离解和 pH 值	184
三、 CO_2 在水中的溶解和酸的离解	185
四、水解作用	187
五、海水的 pH 缓冲	188
六、水溶物种和离子的水合	189
七、络合作用和络合物	190
第三节 矿物在水中的溶解和沉淀	191
一、溶解和溶解度	191
二、碳酸盐矿物和硫酸盐矿物的溶解和沉淀	193
三、 SiO_2 矿物的溶解和沉淀	195
四、卤水和蒸发岩	196
第四节 氧化和还原	196
一、氧化还原反应	196
二、电极电势和电子活度	197
三、氧化还原电位	198
四、Eh-pH 图解	199
第五节 水溶液-矿物界面	201
一、界面的性质	201
二、吸附作用	203

三、离子交换	204
四、胶体	205
第六节 热液成矿作用	206
一、成矿热水溶液	206
二、热液围岩蚀变和水岩反应	208
三、热水溶液中金属物质的存在和迁移形式	209
四、金属矿物从热水溶液中的沉淀	212
小结	213
习题	214
主要参考文献	214
第八章 有机地球化学	217
第一节 生物圈	217
一、生物圈中化学元素的分布	217
二、光合作用和有机质的形成	220
三、生物圈的演化	223
第二节 地质体中的有机质	225
一、生物的化学组成及其特征	226
二、地质体中的有机质	230
三、生物标志化合物	232
四、干酪根	236
第三节 沉积有机质的演化	239
一、沉积有机质演化过程中重要的有机化学反应	239
二、有机质演化阶段	241
三、沉积有机质演化的化学动力学	243
第四节 沉积有机质的稳定同位素地球化学	245
一、光合作用和稳定碳同位素	245
二、沉积有机质演化过程中的同位素分馏	246
三、碳的单体分子同位素研究及其意义	248
第五节 有机地球化学的应用	250
一、可燃有机矿产地球化学	250
二、金属和非金属元素的有机地球化学	257
三、环境有机地球化学	260
小结	265
习题	266
主要参考文献	266
第九章 风化作用地球化学	269
第一节 大气圈	269
一、大气圈的分层和组成	269

二、温室气体和全球气候	271
三、大气酸沉降(酸雨)	272
四、大气颗粒物(大气气溶胶)	273
第二节 化学风化作用	273
一、风化作用的化学反应	274
二、影响化学风化的介质因素	277
三、矿物对化学风化的敏感度	278
四、化学风化引起的成分变化	280
第三节 黏土矿物	283
一、晶体结构	283
二、分类和化学组成	285
三、黏土的胶体性质和离子交换能力	289
第四节 土壤	292
一、土壤剖面和土壤分类	292
二、土壤化学性质	294
三、土壤发育过程	296
小结	298
习题	298
主要参考文献	299
第十章 沉积-成岩作用地球化学	301
第一节 沉积作用地球化学	301
一、沉积作用的主要搬运介质	301
二、元素的表生迁移形式	302
三、元素的表生地球化学活动性及其度量	307
第二节 成岩作用地球化学	311
一、成岩作用的概念和定义	311
二、成岩作用系统及其演化阶段	312
三、成岩作用中的流体释放和自生矿物	314
第三节 沉积-成岩作用的地球化学分异	319
一、机械分异	319
二、化学分异	320
三、生物分异	321
第四节 沉积岩的组成和地球化学特征	323
一、沉积旋回的元素分布特征	323
二、沉积岩中的微量元素分布特征	324
三、元素的沉积组合和表生地球化学障	326
小结	327
习题	328

主要参考文献	329
第十一章 岩浆作用地球化学	331
第一节 岩浆的组成及其主要物理化学性质	331
一、岩浆的化学组成和火成岩化学分类	331
二、硅酸盐熔体的结构	334
第二节 岩浆的地球化学分异	336
一、鲍温反应系列和岩浆结晶作用	336
二、部分熔融	338
三、造成岩浆成分变化的其他作用	340
第三节 分配系数理论和微量元素地球化学模型	342
一、亨利定律和分配系数	343
二、分配系数的选择	345
三、微量元素地球化学模型	347
第四节 岩浆作用过程的微量元素示踪	349
一、元素对比值和元素分配系数的关系	349
二、标准化多元素图解	350
三、主要造岩矿物和副矿物对岩浆微量元素含量的影响	353
第五节 岩浆的成因	355
一、大洋玄武岩	355
二、大陆边缘岩浆作用	357
三、大陆花岗岩岩浆作用	360
小结	364
习题	365
主要参考文献	365
第十二章 变质作用地球化学	369
第一节 变质作用及其类型	369
一、变质作用	369
二、变质作用的类型	369
三、影响变质作用的主要因素	370
第二节 变质相及变质相系	371
一、变质相的类型	371
二、变质相系	372
三、变质相系与板块构造	373
第三节 地质温度计与地质压力计——确定 P, T 的变质相平衡计算	373
一、地质温度计与地质压力计基本原理	373
二、地质温度计、地质压力计主要类型	376
第四节 $P-T-t$ 轨迹:变质带地壳演化历史的再造	378
一、俯冲带变质作用 $P-T-t$ 轨迹	378

二、大陆碰撞变质作用 P - T - t 轨迹	379
三、我国中部大别山地区超高压榴辉岩带的 P - T - t 轨迹	379
第五节 变质岩原岩恢复及形成构造环境的判别	380
一、利用岩石的稀土元素判别岩石成因	381
二、运用岩石地球化学数据判别大地构造环境	381
第六节 变质流体地球化学	385
一、区域变质中的流体	385
二、俯冲带的流体	386
小结	387
习题	387
主要参考文献	387
第十三章 元素地球化学循环	390
第一节 地球化学平衡体系	390
一、地球化学储库	390
二、质量平衡原理	391
三、海洋中主要元素的质量平衡	392
四、海洋中微量元素的质量平衡	393
第二节 全球碳循环	394
一、碳的地球化学特征	394
二、主要的碳库	396
三、碳通量	398
四、碳循环模型	400
第三节 氮和水的地球化学循环	401
一、氮的地球化学特征	401
二、氮的生物地球化学循环	404
三、全球水循环	406
小结	407
习题	407
主要参考文献	408
名词索引	410

绪 论

何为地球化学，初次接触这门学科的学生常常会提出这样的问题。从字面上看地球化学是关于地球的化学，是研究地球中物质的化学运动形式的科学。然而，这样解释是远远不够的，这门科学有其明确的研究任务，特定的研究方法和独立的研究历史。为了学好这门科学，我们应该对地球化学的发展过程和研究现状有一较为详细的了解。

第一节 地球化学的定义和研究任务

一、地球化学的定义

地球化学这一名词是在 1838 年由瑞士化学家许拜恩 (Schonbein C F) 首先提出的，70 年后产生了关于地球化学的第一项系统的研究成果——美国地质调查所总化学师克拉克发表的专著《地球化学资料》(Clarke, 1908)。如果把这本巨著的问世看成为地球化学成型的标志，那么这门学科已经有了将近 100 年的独立发展历史。当地球化学成为一门独立的学科以后，不同时期的研究者都曾根据当时的认识水平，对其下过各种不同的定义。

俄罗斯杰出的地球化学家维尔纳茨基 (1922) 给地球化学下的定义是：“地球化学科学地研究化学元素，即研究地壳的原子，在可能的范围内也研究整个地球的原子。它研究原子的历史，原子在空间及时间上分配与运动的情形，以及它们在地球上的相互成因关系”。俄罗斯另一位杰出的地球化学家费尔斯曼 (1922) 提出了类似的定义“地球化学研究地壳中化学元素-原子的历史，及其在自然界的各种不同的热力学与物理化学条件下的行为”。欧洲杰出的地球化学家戈尔德斯密特 (1933) 给出的地球化学定义是“地球化学是根据原子和离子的性质，研究化学元素在矿物、矿石、岩石、土壤、水及大气圈中的分布和含量以及这些元素在自然界中的迁移”。

从这些经典地球化学家给出的定义可以看出，20 世纪初是地球化学打基础的时期，处在积累资料的阶段。这个时期大量的工作是关于地壳和地壳不同部位，不同地质体中各种元素含量和分布的研究，在理论上则采用了晶体化学的成就和热力学原理来探讨矿物中元素的分配与结合规律 (涂光炽等, 1984)。因此这一时期地球化学的研究范围基本局限在人类可以直接观察的地壳内，而研究任务主要侧重于地壳中的原子和元素的化学行为。

第二次世界大战以后，地球科学得到突飞猛进的发展。随着登月计划的实施，人们对地球以外的星体化学的研究工作不断积累；随着深海钻探计划的进行，一批高新技术得到了迅速发展，尤其是高温高压实验技术，微区微量测试技术和同位素分析技术的开发大大的提高了地球化学的研究能力，使得地球化学家可以把研究范围扩大到地球深部和地球以外的星体。

地球化学的这一显著发展可以从 20 世纪中叶以后发表的关于地球化学定义中看出端倪。1969 年魏德波尔发表了当时最完整的地球化学资料的书籍《地球化学手册》，在书中他提出地球化学应研究整个地球中化学元素及其同位素分布的规律性 (Wedepohl, 1969)。1973 年美国全国地球化学委员会地球化学发展方向小组委员会提出“地球化学是关于地球与太阳系的化学成分及化学演化的一门科学，它包括了与它有关的一切科学的化学方面”。1982 年美国地球化学家马逊指出“地球化学是研究地球整体及其各组成部分的科学的科学”，同时他强调“地球化学阐述在地球范围内元素在空间和时间上的分配和迁移问题” (Mason, 1982)。1984 年我国著名地球化学家涂光炽提出了关于地球化学的更加完整和简洁的定义：“地球化学是研究地球 (包括部分天体) 的化学组成、化学作用和化学演化的科学”。这一定义便于理解，易于记忆，是本书推荐的关于地球化学的定义。

上述定义表明，现代地球化学已经从早期偏重于地壳化学组成和某些化学作用的研究跨进到对地球以及与地球有成因联系的陨石、行星、太阳和其他星体进行化学组成、化学作用和化学演化的全面研究时

期,地球化学的研究目的已经发展为寻求地球上以及宇宙间原子的分布及其运动的一般规律性。从这一意义上说,地球化学可以看成是宇宙化学的一部分。

应该说明的是,尽管现代地球化学的研究范围有了明显的扩大,然而现阶段地球化学的研究对象主要还是人类赖以生存的地球,尤其是人类可以直接观察的地壳。一方面这是由人类现阶段的研究条件和研究能力决定的,另一方面地球化学也可以通过对地壳(或地球)中元素和同位素的分布分配、共生组合、集中分散规律的研究,探讨整个地球乃至宇宙的演化历史。

二、地球化学的研究任务

从定义上可以看出,地球化学的研究对象主要是地球各个层圈特别是地壳中的元素和同位素。我们知道在元素周期表中排列有 105 种元素,其中有些是属于原子核不稳定的放射性元素,在自然界中不能稳定存在。因此自然界实际上是由 90 种元素组成的,这些元素以原子,离子和分子等各种形态运动着。地球化学的主要任务就是研究自然界中这些元素及其同位素的化学运动,并以此来恢复各种地质体和天体的形成历史,其研究内容主要包括以下几个方面:

(1) 自然界中元素和同位素的组成与分布 研究元素和同位素在可观察到的宇宙、天体、陨石和地球中的丰度,以及在地壳中的分布和在不同地质体中的分配是地球化学最基本的研究任务,也是早期地球化学家们最主要的科研活动。这项工作可以揭示许多关于自然界的本质,例如,大量的分析资料表明太阳系化学组成具有统一性特征,即太阳系的各部分都是由元素周期表中所列的 90 种元素组成的;同时太阳系的化学组成又具有高度的不均匀性,其中太阳、类地行星以及远离太阳的外部行星其元素的相对含量存在极大的差别。这种组成特征为揭开太阳系起源和演化之谜提供了一条重要线索。

(2) 地质作用中元素迁移和共生组合规律 探讨元素和同位素在地质作用中的迁移方式及其化学反应过程是地球化学研究的又一项重要任务。元素的迁移一方面受元素的原子构造和晶体化学性质的控制,另一方面还要受元素所处的地球化学环境的影响,即常说的热力学条件控制,因此研究元素迁移需要具备多种地球化学的基本知识。元素迁移的结果表现为元素按照共生组合规律在空间上的重新分布,造成元素的相对分散或集中。显然,元素共生组合规律的研究也是了解元素地球化学行为的一个重要方面。

(3) 地质运动过程中元素的演化和循环历史 地球和天体的组成部分都不是静止不动的,它们经常激烈的或缓慢的、以可觉察或难以觉察的速度运动着。火山爆发、地震、山崩地裂等常是激烈的、易于觉察的运动,但岩石的风化、高原的隆起、盆地的下沉、岩浆的分异、自然界同位素的分馏就进行得很慢而难以觉察,不管是激烈的或缓慢的运动都包括了化学作用(涂光炽,1984)。地球化学的一项重要任务就是研究元素在各种地质运动中表现的行为特征,并将之串联起来构成元素的自然演化历史。在掌握了元素的分布分配规律、共生组合规律和自然演化规律的基础上,就可以对不同时间、空间尺度的地质运动过程中元素的循环历史做出定量解释,从而达到地球化学研究的最终目标。

(4) 地球化学的基础理论研究 科学的发展离不开科学理论的支撑,理论创新是促使学科不断发展的根本保证。在地球化学发展早期,热力学、晶体化学和分析化学构成了地球化学的三大理论基础,带动了地球化学的快速发展。近 30 年来,现代地球化学又建立起以地球化学热力学,地球化学动力学和量子地球化学为基础的地球化学理论框架(於崇文,1996)。毫无疑问,从事这些理论地球化学的研究是地球化学工作者的重要使命。

(5) 应用地球化学研究 地球化学的使命,除了要解决人类尚未解决的一些基础科学问题,例如地球的演化、生命的起源、全球气候的变迁、岩石和矿床的成因等等问题之外,更重要的是运用地球化学的研究成果为社会可持续发展服务。在矿产资源普查、矿石综合利用、绿色农业生产和环境保护治理等等关系到人类生存和发展的应用领域,地球化学方法和技术具有特殊重要的意义。

第二节 地球化学的研究方法

为了完成地球化学的研究任务,应该努力学会和掌握地球化学的研究方法。由于地球化学主要是地质学和化学交叉的产物,因此地球化学的研究方法往往兼有这两门学科的特点。此外,随着高新技术的渗透

和计算机技术的广泛应用以及学科本身理论体系的发展,地球化学的研究方法还具有不断更新的特点。地球化学研究中常用的和专门的研究方法有如下一些。

一、野外地质研究方法

1. 地质考察

地球化学的研究对象通常是我们能够直接用肉眼观察到的地质体,对这些地质体进行系统细致的野外地质调查往往是开展一项地球化学研究的十分重要的一步。调查活动经常包括研究对象所处的地质位置及其周围环境、地质体的产状测量和特征记录、地质体宏观现象(肉眼可辨识)的考查和描述,必要时还需进行简要的地质填图。应该记住的是只有地质背景清楚的地质体才有研究意义。

2. 样品采集

地球化学的研究目的往往是追踪组成地质体的元素或同位素的地球化学行为,因此采集地球化学样品供实验室研究是野外地球化学工作的不可缺少的一部分。然而,值得注意的是,对地球化学研究来说取样方法的选择显得十分重要。特别是对微量元素和同位素研究而言,由于其在岩石和矿物中的含量低微,在取样、样品处理和实验室工作中所造成的误差都会使我们对所研究的地质体以及所得到的地球化学规律性的认识产生偏差。因此,取样的严格性、代表性和统计性是样品采集过程中应注意的问题。

取样的严格性应该体现在样品采集和加工的全过程中。首先在采样现场应对样品进行编号、登记和记录,注明采样位置、采样目的和样品特征,以便日后查询。采样时应根据研究目的采用不同的采样方法,如刻槽法、刻线法、方格法、剥层法、拣块法等等(闵茂中,白南静,1990),以满足研究工作的需要。对样品加工时更要严格按照操作规程办事,防止二次污染,例如用于测试微量金属元素的岩石和土壤样品必须在玛瑙研钵中磨细,以免金属研钵中金属元素对样品造成污染。

采样的代表性可以通过野外观察、现场确定采样位置来保证,例如研究原岩的地球化学性质需排除围岩蚀变和后期叠加作用的影响,专门采集新鲜样品;也可通过选择有效的采样方法来实现,例如可以采用方格采样方法来研究某个地质体的平均化学组成。此外,由于化学分析的需样量仅为数毫克至数克,为了提高样品的代表性常常采用缩分法。所谓缩分法指从野外采集数百克至数千克的样品,回到实验室破碎到1mm左右的粒径后按四分之一法进行缩分,直至从其中取出与化学分析所需相应的样品量后再加工备用,这样的样品被认为大大地提高了代表性。

样品的统计性特征也是科学取样应考虑的问题。严格地讲地球化学研究也是一种统计性研究——通过抽样检查的方法探讨母体的特征。样品抽取不足达不到代表性;样品抽取过多则会造成无端的浪费,因此应处理好样品的代表性和统计性之间的关系。也就是说采样的数量应根据研究的需要、地质体规模的大小以及测试的难易程度而定。样品数量越少采样的代表性要求越高,分析测定的精度要求也相应提高(赵伦山,张本仁,1988)

二、实验室研究方法

1. 岩矿鉴定

这是地球化学实验室研究的基本方法之一,对于岩矿地球化学研究具有特别重要的意义。通过光、薄片的显微镜鉴定,查明样品中矿物的共生组合关系和先后生成次序,围岩蚀变程度和次生变化现象等等,是开展其他地球化学研究工作的基础。在此基础上可以进一步研究地质体形成的物理化学环境、元素的分布、迁移和集中分散规律等等。所以决不能把地球化学实验室工作仅仅理解为化学分析测试,而忽略了经典的岩矿测试,否则将很难或直接影响得出符合客观实际的结论。

2. 分析测试

地质体即地球化学反应的产物,本质上是由一定数量化学元素构成的化合物的集合体。通过对地球化学样品精确的化学和仪器分析,可以了解到地球化学体系的化学组成和化学反应的特点,也就是说可以取

得元素或同位素在样品中的分布量及其存在形式的资料,为阐明地质作用过程中化学元素的活动历史及变化规律提供可靠的科学依据,显然这是地球化学最重要的研究内容之一。

应用于地球化学样品中化学组成分析的方法有很多。20世纪60年代前各种化学分析方法如重量法(Gravimetric Analysis)、体积法(Volumetric Analysis)、离子交换层析(Ion-Exchange Chromatography)和比色法(Colorimetry)等在确定岩石和矿物的化学组成方面发挥了重要的作用(Wainerdi et al., 1971)。20世纪70~80年代分析技术的快速发展使得各种仪器分析技术异军突起,并逐步取代传统的化学分析技术而成为现今地球化学样品组成测试的主角。例如,X射线荧光光谱(X-Ray Fluorescence Spectrometry, XRF)已经成为地球化学样品中主要和微量元素分析的最重要手段之一(Van Grieken et al., 1993),XRF不仅具有分析精度、准确度和自动化程度高的特点,而且还是一种环境友好的“洁净”分析技术(王毅民等,2003)。电感耦合等离子体发射光谱(Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry, ICP-AES)分析元素种类多,被测元素含量跨度大,而且有效地解决了地球化学分析中的一大难题——稀土元素(REE)含量测定(Walsh, 1997),从而深受地球化学分析工作者的喜爱,是实验室中利用率最高的多元素分析仪器之一。电感耦合等离子体质谱(Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, ICP-MS)分析灵敏度高,特征谱线相对简单,是分析地质样品中微量和超微量元素(包括REE)最强有力的工具,被称为20世纪元素分析技术最重要的进展(Van Loon, 1989)。此外,原子吸收光谱(Atomic Absorption Spectrometry, AAS)和中子活化分析(Neutron Activation Analysis, NAA)等也是目前实验室中常用的仪器分析方法。

地球化学的研究除了需要查明物质的化学组成,有时还需要了解物质中元素的结合形式或赋存状态。过去只能采用物相分析和X射线衍射分析等手段进行有关物质结构和存在形式的定性和半定量探讨,近20年来随着微区原位分析技术特别是以电子探针(Electron Microprobe Analysis, EMPA)为代表的电子微束技术的成功开发和应用,这方面的研究取得了突破性进展。EMPA具有纳米级的空间分辨率和完善的扫描功能,能获得关于样品中元素含量、分布和结合状态等方面的信息(Reed, 1993)。这类技术还包括分析电子显微镜(Analytical Electron Microscopy, AEM)、扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscopy, SEM)和透射电子显微镜(Transmitted Electron Microscopy, TEM),其中EMPA和SEM是地球化学分析中应用最普遍的微区分析、观察技术。EMPA和AEM以成分分析为主,具有完善的波谱和能谱两种元素分析系统,TEM和AEM具有较高的空间分辨率和较全面的分析性能,在许多基础研究中具有不可替代的作用(王毅民等,2003)。

同位素分析是现代地球化学分析的最重要组成部分之一,传统的方法称之为热离子质谱技术(Thermal Ionization Mass Spectrometry, TIMS)。近年来,同位素分析技术又取得了新进展,表现为从常量分析向微量和微区分析发展。最引人注目的一项技术是激光探针(Laserprobe),采用激光束燃烧样品表面,使特定微区内的样品气化并与反应剂(如 BrF_5)反应,将气体纯化并收集起来,供质谱同位素分析用(郑永飞,陈江峰,2000)。这是一种很有吸引力的同位素微区分析方法。另一项技术是二次离子质谱(Second-Ion Mass Spectrometry, SIMS),利用离子束轰击样品表面,收集并分析所生成的二次离子,可得到物质微区的同位素组成(McKeegan, 1987)。

毫无疑问,不断研究和改进元素和同位素的分析测试方法,将可以发现有关元素和同位素在自然界分布的新现象、新规律,而最新和最有效的分析测试方法的广泛应用,将导致地球化学学科的快速发展。

3. 模拟实验

在实验室条件下模拟自然作用过程,通过实验结果检验地质地球化学假说的正确性,是近年来快速发展起来的一项地球化学研究方法。一项地球化学实验通常包括(曾贻善,2003):①根据化学和热力学(动力学)原理将地质地球化学研究提出的科学问题转化为能在实验室中研究的化学问题,也就是建立实验模型;②根据实验模型确定实验中需要控制的条件和测量的变量,选用或创建符合实验要求的设备和相应的分析测试仪器;③进行实验、收集数据、数据处理和分析;④应用实验成果。模拟实验是理论地球化学研究和地球化学定量研究不可缺少的方法,是认识地质地球化学作用过程的本质和内在规律的最重要手段之一。