



普通高等教育“十一五”国家级规划教材

CHEMISTRY

地球化学



● 主编 张宏飞 高山

地质出版社



普通高等教育“十一五”国家级规划教材

地球化学

张宏飞 高山 主编

地质出版社

· 北 京 ·

内 容 简 介

本教材主要针对地质学专业本科教学而编写,重点阐述了地球化学的基本理论、基本概念和基本研究方法,并吸收了当代地球化学研究的新进展和新成果。主要内容包括地球化学的基本思想和方法论、自然体系(太阳系、地球和地壳)中元素的丰度、自然体系中元素的结合规律、微量元素地球化学、同位素(放射成因和稳定同位素)地球化学、环境地球化学、生物和有机地球化学,并简要介绍了地球化学中的样品分析技术。各章内容力求做到通俗易懂,并附有思考题和主要参考文献,供进一步学习深化。

本教材供地质学专业本科教学之用,也可供相关专业本科生和研究生及科研人员学习参考。

图书在版编目(CIP)数据

地球化学 / 张宏飞等主编. —北京:地质出版社,
2012.8 (2014.7重印)

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

ISBN 978-7-116-07710-2

I. ①地… II. ①张… III. ①地球化学-高等学校-
教材 IV. ①P59

中国版本图书馆CIP数据核字(2012)第149753号

DIQIU HUAXUE

责任编辑:罗军燕

责任校对:关风云

出版发行:地质出版社

社址邮编:北京海淀区学院路31号,100083

咨询电话:(010)82324508(邮购部);(010)82324514(编辑室)

网 址:<http://www.gph.com.cn>

传 真:(010)82324340

印 刷:北京纪元彩艺印刷有限公司

开 本:787mm×1092mm 1/16

印 张:26.5

字 数:650千字

印 数:8001—15000册

版 次:2012年8月北京第1版

印 次:2014年7月北京第3次印刷

审图号:CS(2012)390号

定 价:39.00元

书 号:ISBN 978-7-116-07710-2



(如对本书有建议或意见,敬请致电本社;如本书有印装问题,本社负责调换)

前 言

地球化学成为支撑地球科学的主要学科之一，也是发展较为迅速的学科之一，并应用到地球科学的各个研究领域。为了适应当今地球化学课程教学需要，中国地质大学（武汉）地球化学国家教学团队在韩吟文主编的《地球化学》教材（2003）的基础上进行了教材修编。教材针对当今地球化学本科教学现状和地球化学学科的发展趋势，对前版教材内容进行了增删。本教材加强了元素在太阳系和地球系统中丰度的教学内容；微量元素地球化学章节突出了基础理论及其应用；同位素地球化学章节补充了 Lu-Hf 同位素体系、Re-Os 同位素体系、年轻地质体系的同位素和非传统同位素的地质应用；补充了环境地球化学章节；增加了生物和有机地球化学的教学内容；考虑到地球化学学科涉及样品的分析测试技术与数据质量，因此，教材又增加分析地球化学章节。本教材删除了前版教材中元素的迁移、地球化学热力学和动力学、岩浆作用地球化学等章节，相关内容已融合到本教材的其他章节中。

本教材具有如下特点：①强调基础性，注重地球化学的基本概念、基础理论和基本方法，对有关地球化学的理论和方法作适当的延拓，并列出主要参考文献，供读者进一步学习和查阅；②地球化学经典理论与当代地球化学的发展相结合，并基本反映了当今地球化学学科的发展现状，体现了地球化学发展的时代性，使读者从整体上了解地球化学学科的发展状况；③改变传统地球化学教材具有浓厚的“化学味”。尽管地球化学是地质学和化学相结合的一门边缘学科，但从真正意义上讲，地球化学是一门地质类学科。本教材删除了传统地球化学教材中化学类基础理论作为一个章节的教学内容，这些化学类学科的基本理论属于地球化学学科的化学基础，是学习地球化学的先前课程，因此，不在本教材中作专门介绍；④地球化学的基本理论与实际应用相结合，使读者通过地球化学课程的学习，了解到地球化学在解决地球科学重大问题上的作用，提高分析问题和解决问题的能力；⑤教材力求简明，通俗易懂，便于读者学习。

教材编写分工如下：绪论由张本仁编写，第一章由肖龙和徐为彪编写，

第二章由高山编写，第三章由凌其聪编写，第四章由刘勇胜编写，第五章由张宏飞、吴元保、凌文黎编写，第六章由黄俊华和周炼编写，第七章由向武、闭向阳和乔胜英编写，第八章由谢树成编写，第九章由胡圣虹和胡兆初编写。书稿完成后，由张宏飞和高山负责整理与审阅，并组织全体参编人员进行了多次校核。

本教材编写过程中得到中国地质大学（武汉）地球化学系全体教师的支持，特别是李方林和贾先巧进行了日常事务的管理，在此谨表谢意。感谢地质出版社地质教材编辑室对本教材出版的大力支持。

编 者

2012年2月于武汉

目 录

前 言

绪 论	(1)
0.1 地球化学及其主要研究内容和任务	(1)
0.1.1 地球化学学科的性质	(1)
0.1.2 地球化学的基本思想及主要研究内容和任务	(2)
0.2 地球化学发展简史	(3)
0.2.1 地球化学开创时期	(3)
0.2.2 现阶段的地球化学	(6)
0.2.3 我国地球化学发展的概况	(9)
0.3 地球化学的基本观点、方法论和方法学	(10)
0.3.1 地球化学基本观点和方法论	(10)
0.3.2 地球化学的研究方法	(11)
复习思考题	(14)
主要参考文献	(14)
第1章 太阳系的元素丰度和元素起源	(15)
1.1 太阳系的组成和元素丰度	(15)
1.1.1 太阳系的组成	(15)
1.1.2 太阳系的元素丰度	(17)
1.1.3 陨石类型及其化学组成	(19)
1.2 太阳系元素丰度的起源	(25)
1.3 行星和月球的化学成分	(26)
1.3.1 行星的化学成分	(26)
1.3.2 火星的成分	(28)
1.3.3 月球的化学成分	(30)
复习思考题	(33)
主要参考文献	(33)
第2章 地球的化学组成	(35)
2.1 大陆地壳的化学组成	(35)
2.1.1 大陆上地壳	(36)

2.1.2 大陆深部地壳	(44)
2.1.3 大陆地壳组成	(52)
2.1.4 大陆地壳组成对壳幔交换作用的指示	(56)
2.2 大洋地壳的化学组成	(60)
2.3 地幔的化学组成	(62)
2.3.1 原始地幔的化学组成	(63)
2.3.2 亏损地幔的化学组成	(68)
2.4 地核的化学组成	(70)
2.5 地球的化学组成	(72)
复习思考题	(74)
主要参考文献	(74)

第3章 元素的晶体化学性质与元素结合规律 (80)

3.1 自然体系特征	(80)
3.1.1 基本特征	(80)
3.1.2 自然体系中元素的赋存形式	(82)
3.1.3 元素的地球化学分类	(86)
3.2 自然界元素结合的主要规律	(88)
3.2.1 元素结合规律的微观控制因素——晶体化学	(88)
3.2.2 硫化物类矿物中的化学键及元素行为	(96)
3.3 元素结合的基本规律——地球化学亲和性	(97)
3.3.1 元素的地球化学亲和性的概念及其分类	(97)
3.3.2 亲氧性元素和亲硫性元素	(97)
3.3.3 亲铁性元素	(98)
3.4 微量元素结合的主要规律——类质同像	(100)
3.4.1 类质同像的基本概念	(100)
3.4.2 类质同像置换的条件	(101)
3.4.3 类质同像置换法则	(102)
3.4.4 类质同像的研究意义	(103)
3.5 过渡族元素的行为特征——晶体场理论解释	(107)
3.5.1 晶体场理论概要	(107)
3.5.2 晶体场理论对过渡族元素行为的解释	(111)

复习思考题 (113)

主要参考文献 (113)

第4章 微量元素地球化学 (115)

4.1 微量元素的概念	(115)
4.2 分配系数	(116)
4.2.1 稀溶液与亨利定律	(116)

4.2.2	能斯特分配定律和分配系数	(117)
4.2.3	影响分配系数的因素	(118)
4.2.4	分配系数的确定	(121)
4.3	岩浆形成和演化过程中的微量元素地球化学模型	(122)
4.3.1	部分熔融作用	(122)
4.3.2	岩浆结晶过程	(124)
4.3.3	同化混染-分离结晶作用	(124)
4.4	流体作用中的微量元素地球化学行为	(126)
4.4.1	高温流体作用中的微量元素行为	(126)
4.4.2	低温流体作用中的微量元素行为	(128)
4.5	变质作用中的微量元素地球化学行为	(128)
4.5.1	封闭体系变质作用的微量元素行为	(128)
4.5.2	开放体系变质作用的微量元素行为	(129)
4.6	稀土元素地球化学	(130)
4.6.1	稀土元素的化学性质	(131)
4.6.2	稀土元素的分配系数	(132)
4.6.3	影响稀土元素在自然界分馏的主要因素	(134)
4.6.4	稀土元素数据表示	(134)
4.7	微量元素数据的表示及其地球化学示踪作用	(136)
4.7.1	微量元素数据表示	(136)
4.7.2	微量元素的地球化学示踪作用	(138)
复习思考题		(147)
主要参考文献		(148)
第5章	放射成因同位素地球化学	(152)
5.1	自然界同位素成分变化的机理	(152)
5.1.1	同位素的基本性质	(152)
5.1.2	放射性同位素	(153)
5.2	放射性同位素衰变定律及同位素地质年代学基础	(154)
5.3	Rb-Sr 法年龄测定及 Sr 同位素地球化学	(157)
5.3.1	Rb-Sr 法年龄测定的基本原理	(157)
5.3.2	Sr 同位素地球化学	(159)
5.4	Sm-Nd 法年龄测定及 Nd 同位素地球化学	(161)
5.4.1	Sm-Nd 法年龄测定的基本原理	(161)
5.4.2	Sm-Nd 同位素模式年龄	(162)
5.4.3	Nd 同位素地球化学	(163)
5.5	U-Th-Pb 法年龄测定及 Pb 同位素地球化学	(166)
5.5.1	U-Th-Pb 法年龄测定	(166)
5.5.2	Pb 同位素地球化学	(169)

5.6 K-Ar 法及 ⁴⁰ Ar- ³⁹ Ar 法年龄测定	(174)
5.6.1 K-Ar 法	(174)
5.6.2 ⁴⁰ Ar- ³⁹ Ar 法	(175)
5.7 Lu-Hf 法年龄测定及 Hf 同位素地球化学	(178)
5.7.1 Lu-Hf 法定年	(178)
5.7.2 Hf 同位素地球化学	(179)
5.8 Re-Os 同位素体系	(180)
5.8.1 Re-Os 地球化学	(180)
5.8.2 Re-Os 体系同位素组成	(181)
5.8.3 Re-Os 同位素体系参数	(182)
5.8.4 Re-Os 同位素体系的地质应用	(183)
5.9 年轻地质体同位素年代学	(184)
5.9.1 不平衡 U 系	(185)
5.9.2 宇宙成因核素	(189)
5.9.3 原位宇宙成因同位素和暴露年龄	(192)
5.9.4 裂变径迹	(193)
5.10 同位素封闭温度及冷却年龄	(196)
复习思考题	(198)
主要参考文献	(198)
 第 6 章 稳定同位素地球化学	 (202)
6.1 稳定同位素地球化学基础	(202)
6.1.1 稳定同位素分类	(202)
6.1.2 同位素丰度	(202)
6.1.3 同位素组成的表达方法	(203)
6.1.4 稳定同位素标准物质	(203)
6.1.5 同位素分馏	(204)
6.2 稳定同位素地质温度计	(209)
6.2.1 基本原理	(209)
6.2.2 同位素平衡的判别	(209)
6.2.3 稳定同位素温度计	(210)
6.3 氢、氧同位素	(212)
6.3.1 氢、氧元素的地球化学特征	(212)
6.3.2 氢、氧同位素分馏机理	(213)
6.3.3 主要地质体中氢、氧同位素组成及应用	(219)
6.4 碳同位素	(225)
6.4.1 碳元素的地球化学性质	(225)
6.4.2 碳同位素分馏机理	(225)
6.4.3 碳同位素在地质体中的分布与应用	(228)

6.5 硫稳定同位素	(232)
6.5.1 硫元素的地球化学性质	(232)
6.5.2 硫同位素分馏机理	(233)
6.5.3 硫同位素在地质体中的分布与应用	(235)
6.6 氮同位素地球化学	(239)
6.7 非传统稳定同位素	(241)
6.7.1 非传统稳定同位素特征	(241)
6.7.2 非传统稳定同位素表示方法和标准物质	(245)
6.7.3 锂同位素	(246)
6.7.4 铜同位素	(247)
6.7.5 锌同位素	(248)
6.7.6 铁同位素	(249)
6.7.7 钼同位素	(251)
6.7.8 钙同位素	(253)
复习思考题	(254)
主要参考文献	(254)
 第7章 环境地球化学	 (266)
7.1 环境地球化学的基本原理和研究方法	(266)
7.1.1 环境地球化学基本原理	(266)
7.1.2 环境地球化学的研究方法	(269)
7.2 原生地球化学环境与人体健康	(269)
7.2.1 元素与人体健康	(269)
7.2.2 原生地球化学环境元素丰缺与地方病	(272)
7.2.3 几类典型原生地球化学环境问题	(275)
7.3 现代污染物环境地球化学	(283)
7.3.1 现代污染物的主要类型和来源	(283)
7.3.2 持久性有机污染物和重金属污染物	(285)
7.3.3 典型污染物在环境中的迁移转化过程	(288)
7.3.4 典型污染物的源解析	(298)
7.4 全球变化环境地球化学	(301)
7.4.1 地球系统和全球变化	(301)
7.4.2 全球变化的主要过程和驱动力	(302)
7.4.3 过去全球变化的地球化学重建	(308)
7.5 环境工程地球化学	(317)
7.5.1 环境工程地球化学的概念和特点	(317)
7.5.2 环境工程地球化学基本原理和方法	(318)
7.5.3 环境工程地球化学的应用	(322)
复习思考题	(326)

主要参考文献.....	(326)
第 8 章 生物与有机地球化学.....	(331)
8.1 元素生物地球化学循环	(331)
8.1.1 碳循环	(332)
8.1.2 氮循环	(336)
8.1.3 硫循环	(338)
8.1.4 磷循环	(340)
8.2 油气地球化学	(341)
8.2.1 生物标志物	(341)
8.2.2 油气生成	(344)
8.2.3 原油的微生物降解	(347)
8.2.4 油气地球化学分析技术	(348)
8.3 微生物与矿物相互作用	(350)
8.3.1 微生物风化作用	(350)
8.3.2 微生物矿化	(352)
8.3.3 微生物成岩作用	(353)
8.4 极端环境生物地球化学	(354)
8.4.1 海底热液喷口	(354)
8.4.2 海底冷泉喷口	(356)
8.4.3 陆地热泉	(357)
8.4.4 酸性环境	(357)
复习思考题.....	(358)
主要参考文献.....	(358)
第 9 章 分析地球化学.....	(360)
9.1 基本概念和术语	(360)
9.2 地球化学样品采集及前处理	(363)
9.2.1 地球化学样品的采集	(363)
9.2.2 地质样品前处理技术	(367)
9.2.3 分离和预富集	(373)
9.3 整体分析	(375)
9.3.1 X 射线光谱法	(375)
9.3.2 原子吸收光谱法	(377)
9.3.3 原子荧光光谱法	(378)
9.3.4 原子发射光谱法	(379)
9.3.5 电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS)	(381)
9.3.6 不同分析技术的性能比较	(382)
9.4 微区分析	(383)

9.4.1	电子探针 (Electron Probe Microanalyzer, EPMA)	(384)
9.4.2	离子探针 (Ion Microprobe Mass Analyzer)	(385)
9.4.3	激光诱导击穿光谱仪 (Laser Induced Breakdown Spectroscopy, LIBS)	(386)
9.4.4	激光剥蚀联用技术 (Laser Ablation ICP-MS/ICP-AES/MC-ICP-MS)	(387)
9.4.5	辉光放电质谱 (Glow Discharge Mass Spectrometry, GD-MS)	(389)
9.4.6	微钻取样溶液分析	(390)
9.5	地球化学分析数据处理	(391)
9.5.1	基本概念	(391)
9.5.2	误差的来源、分类及测试结果的评价	(393)
9.5.3	分析数据的处理	(394)
9.5.4	分析质量的监控	(405)
复习思考题		(405)
主要参考文献		(406)
附表		(410)

绪 论

地球化学，顾名思义，就是地球的化学，它于 20 世纪 30~40 年代才成为一门独立的学科。经过短短 70 多年的发展，尤其是近 50 年的迅猛发展，到 20 世纪末，地球化学在地球科学中的地位已经上升为与地质学、地球物理学等并列的二级学科，并在地球科学前沿领域多学科的研究中成为不可或缺的主要支撑学科之一。地球化学究竟是什么样的学科，它主要探索的任务和特长又是什么？是什么原因使这个在地学中相对年轻的学科成长得如此快速？为什么它会成为地球科学的主要支撑学科之一呢？下面将从不同角度回答这些问题。

0.1 地球化学及其主要研究内容和任务

0.1.1 地球化学学科的性质

每门学科的性质都是由其所研究的物质运动的形式和特征决定的，例如：力学研究物质的力学运动，物理学研究物质的声、光、电、磁、热等物理运动，化学则专门研究物质的化学运动——各种物质的组成、结构、性质，以及物质分解和化合的变化。只有从物质运动特性来认识一门学科才易于把握该学科的本质。地球化学属于地球科学，它的研究对象是地球，那么地球系统中的物质运动（包括固体地球子系统内的地质运动）究竟属于什么样的运动？这一问题在过去由于受学科总体，尤其地质学的发展水平的限制，长期是模糊不清的，而现在已经逐步明朗。

现今科学界的共识是地球系统的物质运动（含地质运动），以及太阳系的物质运动均为高级综合的物质运动，其中包含着相互作用和相互制约的力学、化学和物理学形式的运动，在地球表层系统中还有生物学形式运动的参与。例如，力学运动表现为星体的轨道运动、板块的移动、地形的隆升与凹陷，岩层的变形、海洋和大气环流等；化学运动表现为太阳星云自中心向外随温度压力变化而发生的物质化学分异，地球早期核、幔和壳分离形成过程中的物质随化学性质的分异，岩浆、风化、沉积和变质等作用过程中伴随着的熔融、结晶、溶解、沉淀、蒸发、凝聚、吸附、离子交换等机制所导致的原物相（矿物及岩石）的消失与新物相的形成等过程；地球中的热、电、地震波等的传导、物质密度和重力的分布、磁场的变化等则属于地球物质的物理运动；生物通过光合作用消耗大气圈中的二氧化碳同时向其中输入氧，从而促使大气圈的成分变化，则属于典型生物对地球施加影响的生物学形式的运动。这里需要特别强调的是，寓于地球物质运动（含地质运动）中的这些不同形式的基础运动总是相互依存、相互影响和相互制约的，有着不可割裂的联系。例如，板块俯冲作用可将俯冲盘岩石（自然化合物的组合）带入地壳深部（力学运动），使

岩石所处环境的温度和压力增高（物理场的变化），而导致原始岩石矿物组合的失稳消失和新矿物组合（岩石）的形成（变质作用），并伴有化学元素的重组合和再分配（化学运动）。

既然地球物质运动和地质运动本身均始终包含着相互联系的不同形式的基础运动，因此现在为了更全面地认识地球形成和演化等地学问题，就特别强调要从力学、物理学、化学和生物学等角度进行综合研究，即多学科综合研究；然而另一方面，为了更深入地了解寓于地球物质运动中的力学、化学、物理学、生物学形式运动及其规律，以便能在更深层次上进行综合，在地球科学中除了主要由宏观地质体在时间和空间上的相互关系探讨固体地球发展动力学的地质学外，地球科学还必须要处理海洋和大气动力学的学科（现在的海洋动力学和大气动力学），处理地球系统物质物理运动的学科（地球物理学）及处理地球系统物质化学运动的学科（地球化学）。虽然目前专门研究寓于地球物质运动中的生物学运动的独立学科尚未形成，但是这方面的许多研究内容已包含在现在地球化学的生物地球化学分支中，煤田形成与石油、天然气成藏研究中，以及金属矿床学的生物成矿研究中。

以上分析表明：①地球系统及其子系统（地圈、地体、岩层、岩石，甚至小到矿物）中的物质运动均为包含多种形式基础运动的综合运动。因此，以地球及其各级子系统为直接研究对象的地质类学科（大地构造学、地层学、岩石学、矿床学、矿物学等）均应考虑多种形式运动的因素，从而需要寓于地球系统物质运动中的某种形式基础运动的学科作为支撑。所以，地球化学，就同地球物理学和地质学（广义的固体地球动力学）同为地球科学支撑学科；②地球化学实质是研究地球物质化学运动的学科，这正是以地球系统物质运动和地质运动中客观存在的化学运动形式为根据，地学需要与化学结合而产生出边缘学科地球化学的原因也在于此。地球化学的产生与发展也是应地球科学为了实现自身的现代化、精确化而重视吸收现代自然基础科学（化学、物理学和数学）成果的表现之一。

0.1.2 地球化学的基本思想及主要研究内容和任务

每门学科的发展都会受到所处时代科学和技术总体水平的制约及社会需求的拉动，因而在其发展的不同阶段学科的主导思想、主要任务、研究内容和范围，甚至定义均不是一成不变的。对于地球化学来说情况尤其如此，因为它是在地球科学中形成较晚但发展迅速的学科。现根据不同发展阶段地球化学家给出的地球化学定义，或关于地球化学主题和任务的描绘，来把握地球化学的基本学术思想、研究内容、范围和任务及其发展趋势。

地球化学奠基人之一，苏联维尔纳斯基（В. И. Вернадский）于1922年给出的地球化学定义：“地球化学科学地研究地壳中的化学元素，即地壳的原子，在可能范围内也研究整个地球的原子。地球化学研究原子的历史，它们在空间和时间上的分配和运动，以及它们在地球上的成因”。同年该学派另一代表人物，费尔斯曼（А. Е. Ферсман）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和物理化学条件下的行为”。

地球化学的又一重要奠基人（北欧学派），戈尔德施密特（V. M. Goldschmidt）于1933年给出的地球化学定义：“地球化学的主要目的，一方面是要定量地确定地球及其各部分的成分，另一方面是要发现控制各种元素分配的规律”。在他逝世后1954年出版的《地球化学》书中，他对地球化学学科作出如下的描述：“地球化学的主要目标是，一方面

定量地确定地球及其各部分的成分,另一方面发现控制各种元素分配的规律。要解决这些问题,地球化学家就需要综合收集地球物质,诸如岩石、水和大气等的分析测试数据,还需要进行陨石分析,以及应用其他宇宙体成分方面的天体物理学数据和有关地球内部物质性质方面的地球物理学数据。许多有价值的信息还来自一些矿物的合成实验,以及对合成矿物形成方式和稳定条件的研究”。

二次世界大战后,地球化学迅猛发展,美国国家科学院于1973年委托地球科学部地球化学委员会组成小组,专门研究当时地球化学发展状况并指出地球化学未来的发展方向。最后该小组发表了《地球化学发展方向》(*Orientations in Geochemistry*)一书。该书对当时地球化学主要领域的重要进展作了总结,并根据那时地球化学发展的特征给出了新的地球化学定义:“地球化学是关于地球和太阳系的化学成分及化学演化的一门科学,它包括了所有对它做出贡献的科学的化学方面(编者注:这里所指的对地球化学做出贡献的学科包括化学、生物学、物理学、天文学、医学、大气科学、环境科学等,因这些学科的数据和成果为地球化学所引用和借鉴)”。同时该书还补充指出:“地球化学包括太阳系由之形成的宇宙尘化学,增生着的地球、月球和行星的化学,地壳、地幔和地核的化学,岩石循环的化学(包括侵蚀、搬运、沉积和隆起),海洋和大气圈的化学演化,岩石中有机物质的化学。于是,一切包容于地球和行星演化范畴中的化学就是地球化学”。

1982年在我国著名地球化学家涂光炽院士等编著的《地球化学》中,又将地球化学的定义简化概括为:“地球化学是研究地球(也包括部分天体)的化学组成、化学作用及化学演化的学科”。

由上述地球化学定义和内涵随时代的发展,可以看出,在不到百年的发展过程中有关地球化学基本思想、主要研究对象、内容、任务和范围均发生了难以想象的重大变化。表现为:早期与现阶段相比,地球化学的研究对象已由强调地球的元素(原子)的地球化学行为扩展到强调地球及其子系统的化学;地球化学的学术思想已由地球中元素原子分配、迁移的历史观提升到地球系统及其子系统化学演化的历史观;地球化学主要的研究内容和任务已由确定地球的化学成分或元素丰度及阐明元素分配规律转变为强调研究地球的化学组成、化学作用及化学演化;而地球化学的研究范围则由早期实际仅限于地壳已发展到现今研究地球的各个层圈及众多的天体。因此,如何能从思想认识上理清和把握地球化学思想和内涵演变的脉络,协调处理地球化学早阶段和现阶段思想、对象、内容和任务的相互关系,跟上现代地球化学研究发展的趋势和前沿,显然成了关系我国地球化学能否顺利快速发展及赶超国际水平的重要因素和必要条件。

要全面地解决上面提出的问题,必须联系学科整体(尤其化学)和地球科学发展历史以及社会需求的发展,从地球化学发展历史中寻求答案。

0.2 地球化学发展简史

0.2.1 地球化学开创时期

人类诞生和发展于地球之上,对于地球上的万物总想知道它们是由什么组成的,无论

我国和外国的古代人都会在这方面提出一些朦胧的见解。例如，我国和希腊的古籍均有这类的记载，我国西周时期的“五行说”就将地球上的自然物质划分为水、火、金、木、土；希腊的亚里士多德则把地球物质运动视为四元素（火、气、土、水）与四性（热、冷、干、湿）相结合的变换转化。这些均反映人类的有关万物是由少数元素组成的原始萌芽思想。但是在现代化学元素概念提出，原子分子学说建立，周期系中的元素均被发现之前，真正意义上的地球化学是不可能形成的。正是由于 18 世纪后半叶（1777 年）拉瓦西通过物质的燃烧实验研究否定了“燃素”的存在，从而建立了化学元素的科学概念，才促进自然界元素的辨认和发现，并为原子、分子论和现代化学奠定了基础。在科学这样发展的刺激下，地质学当然会竭力查明各类地质体及其组成矿物、岩石等究竟是由何种元素组成的，进而为了阐明各类地质体元素成分规律必然会导致理论地球化学的建立。

“地球化学”这个名称早在 1838 年就由瑞士化学家许拜因（Schönbein）首次提出，而后他在 1842 年就预言：“一定要有了地球化学，才能有真正的地质科学”，并断言：“未来地质学家不会永远追随现在那些学者所走的路。地质学需要扩大范围。一旦化石不能满足需要，势必另找新的辅助手段。毫无疑问，那时必然要将矿物学、化学的研究方法引入地质学中，这已经为期不远了”。然而，整个 19 世纪地球化学还是处于资料数据的积累阶段，即主要收集一般地质学和矿物学研究过程中分析得出的各类地质体——矿物、岩石、自然水体和大气等的化学成分数据。那时地质体化学组成的分析和研究，许多年来都限于在欧洲的一些实验室进行，但自美国组成地质调查机构并于 1884 年任命克拉克（F. W. Clarke）为首席化学师时起，一个从事地球的化学调查的中心就在美洲大陆建立了。

克拉克任首席化学师达 41 年，他负责处理巨量和不断增长的野外地质工作人员采集的矿物、岩石和矿石分析数据，研究这些数据的意义。1889 年，他首次发表了经典论文《化学元素的相对丰度》，该文代表了应用已积累的岩石分析数据来确定地壳的平均成分与元素相对丰度的首次尝试。1908 年克拉克撰写的《地球化学资料》（*Data of Geochemistry*）一书问世。该书首次发表了关于地壳中 50 种元素的平均含量或丰度的总结资料。此后的近 20 年中该书五次再版，1924 年发行的最后版本至今仍不失为有重要价值的地球化学的参考资料。其中十分值得注意的是，尽管研究应用的是那时并不够精确的数据，克拉克却能从中得出某些重要的科学预见，例如，把地壳中元素的丰缺与元素起源和原子的稳定性联系起来的设想等。

1900 年左右，门捷列夫周期表中预测的元素基本被发现。在 20 世纪最初的 20 年内，原子结构和组成，分子结构和化学键学说均先后在化学中建立，而热力学已广泛应用于化学。这为地球化学由资料积累向理论学科发展奠定了必要基础，因此，20 世纪 20~40 年代为地球化学成为一门独立成型学科的奠基和形成阶段。由于克拉克开拓了地壳化学组成研究的方向，他被认为是地球化学最早的在此领域的奠基人。

1904 年在美国华盛顿卡内基研究所（Carnegie Institute）建立了地球物理实验室，从此开辟了地球化学发展的新方向。该实验室的方针是，在有控制的条件下进行仔细的实验研究和将物理化学原理应用于地质过程，这大大推动了地球化学的发展。例如，N. L. 鲍温（1928）关于岩浆反应序列的实验结果至今仍具有意义，它展示了玄武岩浆分异的全过程，即如何从一种贫硅、富镁铁的熔体通过结晶分异演化出一种富硅、贫镁铁的岩石的整

个过程。这对于由上地幔演化出地壳这一过程的阐明也有帮助。

在同一时期，北欧挪威也发展出一个地球化学学派。这个学派由沃格特(J. H. L. Vogt)和布罗格(W. C. Brogger)创立。后来由于戈尔德施密特及其同事的卓越研究成果而驰名于世界。戈尔德施密特1911年毕业于奥斯陆大学，他的博士学位论文《克利斯提阿尼阿地区(奥斯陆旧称)的接触变质作用》就是对地球化学基础理论的一个贡献。该文应用相律来研究页岩、泥灰岩和石灰岩由于接触变质作用所引起的矿物组成或组合变化，从而证明了可以应用化学相平衡原理来阐明这些变化。

1912年可以认为是地球化学发展的重要的一年。在那年中劳埃(von Laue)证明了，晶体中原子的规律排列对于X射线能起着衍射光栅的作用，从而导致发现能确定固体物质原子排列结构的方法。自那以后，地球化学家就大量开展固体物质化学的研究，并做出丰硕成果。在这方面的发展中，戈尔德施密特是功不可没的。他的远见卓识使他不仅为地球化学完成了大量矿物(自然化合物)晶体结构的测定，而且还拟订一个研究计划保证了他和他的同事能在最短的时间内获得最丰硕的成果。从1922~1926年的短短5年内，在奥斯陆大学，他领导着的研究集体研究出许多化合物(矿物)的晶体结构，测定了元素的离子半径，从而建立起一个广泛坚实的基础，使他能据之确立控制元素在结晶物质中分配的一般规律。此后他应用自己创立的晶体化学原理，结合定量光谱分析方法，开展了个别元素地球化学的研究。1933年他总结提出了晶体化学第一定律，成功地运用原子和离子半径及极化效应等阐明了元素的共生组合和类质同像替代关系，并拟订了元素的地球化学分类。残酷的第二次世界大战打断了戈尔德施密特高效率的研究工作，并摧毁了他的健康，使他于1947年过早地逝世(享年59岁)。戈尔德施密特去世后由缪尔(A. Muir)于1954年编辑他的部分研究成果，并撰写成《地球化学》专著，这是戈尔德施密特留给世人的重要的遗产——地球化学经典之著。

在20世纪20~30年代，一个重要地球化学学派还在苏联发展起来(1917年前已开始工作)，维尔纳斯基(1886—1945)及其年轻同事费尔斯曼(1883—1945)就是这个学派的核心和创始人。

维尔纳斯基发展了矿物成因及其历史的研究方向，他认为研究矿物学必须具有地壳中元素分布和迁移的知识。他对自然界元素共生、迁移等问题作了许多研究；并创立了生物地球化学和放射性元素地球化学等分支。1924年出版了专著《地球化学概论》。

费尔斯曼在20世纪30年代，对当时已积累的大量地球化学资料进行了系统全面的理论综合。他创立了地球化学作用过程能量分析的原理和方法，很好地开展了有关伟晶作用的地球化学研究，并开创了区域地球化学的研究方向。他注意广泛应用地球化学知识来研究矿物原料工艺；他最早提倡地球化学找矿方法，于1940年出版了《地球化学及矿物学找矿方法》。1934~1939年间，费尔斯曼写成了巨著《地球化学》四卷集。

关于1950年之前的地球化学的研究状况在戈尔德施密特(1954)的《地球化学》专著中曾有这样的概述：“近代的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、水及气圈中的分布和含量，以及这些元素在自然界的迁移。这门科学不仅限于研究用来区别物质的最根本单元的化学元素，还包括研究各种同位素(或原子的种类；注：现称核素)的分布和丰度，并包括核子在宇宙中的出现率及稳定性等问题。”

总之，综合分析上世纪前半叶地球化学发展的情况，可以指出：①地球化学的孕育和